

紅外光遙測技術應用於空氣污染物之監控

張寶額¹、楊人芝²、宋隆佑²、陳新友²、莊凱安²

1 工業技術研究院環境與安全衛生技術發展中心研究員

2 工業技術研究院環境與安全衛生技術發展中心副研究員

摘要

環境的臭異味污染問題，在公害陳情事件中，一直佔有非常高的比例。本研究以長光徑的遙測技術(OP-FTIR)，針對石化工業區鄰近的環境敏感點進行 162 小時的連續監測，每 5 分鐘收集一個紅外光吸收光譜(量測數據)，量測期間總共收集 1900 個以上的吸收光譜(數據)；調查期間並在監測現場同步收集當地的風速、風向和溫濕度等氣象資料。現場收集之紅外光譜經軟體分析污染物成分和濃度，分析結果再結合當地的風向資料，據以解析污染物的來源方向，藉以評估受點之可能的臭異味成分。最後再針對工業區內工廠的排放源，以 CC-FTIR 量測其排放管道的排放量，配合現場量測的氣象資料(風速、風向、溫度、穩定度)，以高斯擴散模式模擬煙囪擴散的結果，比較 OP-FTIR 的監測結果，追查工廠內的逸散來源。

OP-FTIR 監測結果顯示在順行風向的條件下，現場持續偵測到高濃度的 DMF 和丁酮，最高濃度分別達 155 ppm-m 和 104 ppm-m，亦即最大的量測光徑平均(path-averaged)濃度分別為 822 ppb 和 550 ppb，均已超過 AIHA 文獻的最低嗅覺閾值(470 ppb 和 250 ppb)；因此可以推論 DMF 和丁酮為學校內的主要異味污染物。同時高斯擴散模式的計算結果也顯示排放管道的下風擴散濃度和 OP-FTIR 的監測結果之間有相當好的一致性，顯示下風處監測的 DMF 和丁酮，主要來自廠內的煙囪排放。

關鍵字：紅外光遙測、光徑平均濃度

一、前言

隨著經濟發展和生活水準提升，民眾對生活品質的要求，已由單純的物質生活要求提升到居家環境品質的要求，也因此造成民眾對空氣品質，尤其是臭異味的陳情居高不下。在各項空氣污染的調查工作中，臭異味的調查無疑地是環保機關最困擾的一向工作，原因無他，臭異味的認定無法以客觀的採樣分析方式進行，通常只能憑藉主觀的感官感受而加以判定。臭味污染受污染物種類和濃度，及大氣條件如風向、風速、大氣穩定度、溫濕度等客觀條件影響，甚至「人」的主觀因素，都會影響臭味的認定。目前「聞臭」是最常用的臭味調查方式，即依賴「聞臭師」主觀地以感官判定；然而即使是經採樣後再以儀器如 GC/MS 分析，也常會發生採樣時間和臭味發生時間無法吻合，再加上各種污染物的嗅覺閾值並沒有一個大家認可的值，也因此執行臭異味調查時常引發質疑和爭議。

PU 合成皮生產過程中使用大量的有機溶劑如二甲基甲醯胺 (N,N-dimethyl formamide, DMF)、丁酮 (methyl ethyl ketone, MEK) 和甲苯 (toluene)，這些有機溶劑經由製程逸散或由收集處理後由排放管道排放到大氣中，均可能造成工廠附近區域的臭異味污染。本研究即以高雄縣境內一家大型 PU 合成皮業的排放管道為調查對象，經由 OP-FTIR 的連續量測和現場的氣象條件觀測，由量測結果對照文獻的嗅覺閾值，以評估工廠周界村落的臭異味污染。最後以工廠排放管道的量測結果，結合高斯擴散模式的下風擴散濃度計算，以搜尋下風處的臭味污染的廠內來源。

一、研究方法及技術原理

根據工研院化工所在民國 86 年的研究調查顯示，國內 PU 合成皮業者因製程逸散和管道排放的有機溶劑每年高達 16 萬噸，其中估計約有 11 萬噸的 DMF、2.9 萬噸的丁酮和甲苯 1.8 萬噸 [1]。這些有機溶劑的逸散，除了加劇臭氧的生成而影響空氣品質之外，更因為其低嗅覺閾值而造成工廠周圍民眾的臭味陳情。根據 AIHA 文獻統計，DMF 的嗅覺閾值為 0.47–100 ppm，丁酮為 0.25–85 ppm，甲苯為 0.021–69 ppm [2]，本研究的嗅覺閾值採用各污染物的最低閾值，作為監測結果的比較基準。

目標工廠位於高雄仁大工業區內，西北邊隔一家 PU 樹脂接著劑生產工廠和高速公路，其他各方向均與石化工廠相鄰。工廠產品以 PU 合成皮為主，為世界最大的運動鞋人工皮革製造商，其生產製程原以乾式製程為主，今年來積極引入有機溶劑用量較少的濕式製程，為國內第一家採用濕式製程生產 PU 合成皮的廠商。工廠製程大部分採用密閉式生產，將製程製程廢氣經由中央集氣系統收集後，集中送到濕式洗滌塔處理至符合法規標準的濃度在排放到大氣中，排放的廢氣成分以 DMF 和丁酮為主。

本研究以長光徑遙測技術 (OP-FTIR) 進行空氣中污染物的定性定量分析，調查區域選定工廠西北方的學校操場，距離工業區西北邊周界 290 公尺，量測方式以一部 OP-FTIR，分別在 5 月上旬和 8 月上旬各進行連續一週的監測，監測高度距地面 2 公尺，OP-FTIR 量測距離分別為 189 公尺和 192 公尺，光徑長 (path length) 則分別為 378 公尺和 384 公尺，調查位置如圖 1。由於空氣污染物的擴散和氣候條件，尤其是風向有密切的關連性，因此 OP-FTIR 量測的同時，現場也同步觀測當地的風速風向資料，以分析污染物和風向的關係，進而沿盛行風向追查污染物的來源。OP-FTIR 和氣象資料的監測頻率均為每 5 分鐘一筆數據，兩次量測總計分別收集 1,943 和 2,497 筆有效數據。

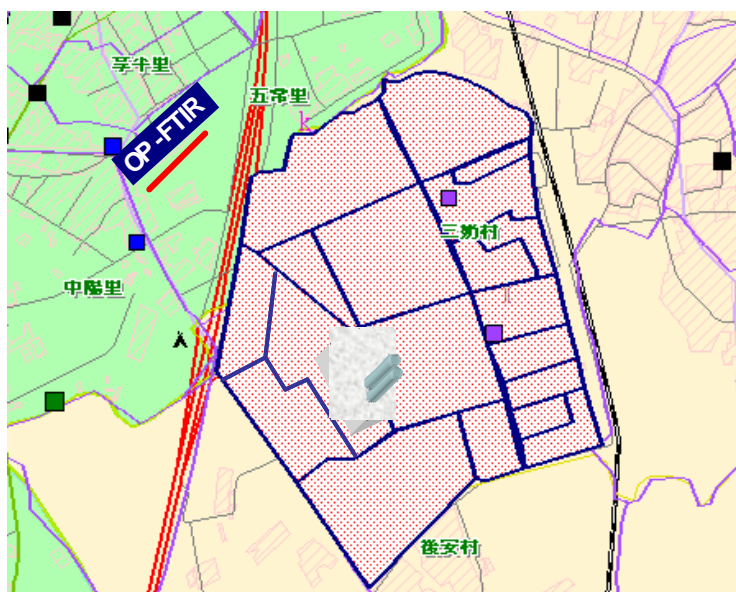


圖 1 調查研究區域位置圖

傳統上，空氣中揮發性污染物的量測分析方法，以不同吸附介質如吸附管(sorbent trap)、採樣袋(tedlar bag)、真空不銹鋼筒(SUMMA canister)等採集空氣樣本後，再送回實驗室以 GC/FID 或 GC/MS 分析，表為 OP-FTIR 和 canister-GC/MS 兩種 VOC 監測方法的適用範圍比較。

表 1 不同 VOC 採樣分析方法的差異

監測技術	OP-FTIR	GC/MS-Canister
相關標準	USEPA TO-16	環保署 NIEA- A715.10A USEPA TO-14
適用化合物	NH ₃ 、HCN、無機酸及多種 VOCs (依標準圖譜之數量而定)	碳數 4 至碳數 10 的有機化合物
優點	1. 量測涵蓋範圍大 2. 長期而連續的即時監測污染物 3. 可同時監測多種化合物 4. 可監測低濃度(10 ppb)	1. 可快速採樣 2. 可多點同時監測 3. 監測極限低(次 ppb) 4. 可量測之污染物種類多
缺點	1. 監測濃度為光徑的平均值,無法確實量測定點的污染濃度 2. 無法判定確實的污染來源,只能推論大約的位置及方位 3. 受限於標準光譜的數量,可監測的物種有限 4. 儀器設備及量測分析費用昂貴	1. 只知瞬間濃度或一段時間的平均濃度,無法判定濃度隨時間的變化趨勢 2. 單點量測 3. 只能分析有機物 4. 儀器設備及量測分析費用昂貴

紅外光遙測技術 (FTIR) 運用在大氣環境的監測開始於 1980 年代，其監測分析原理主要是藉觀察待測物質與電磁波的交互作用；當分子運動進行能階交換，而通過該物質的電磁波能量和分子能階吻合時，則特定波長的光可被該物質吸收，使電磁波強度發生變化，每一種化合物在紅外光區段 (波長 $25\mu\text{m}$ - $2.5\mu\text{m}$ 之間的中紅外光) 的吸收特性不盡相同，因而形成一特殊的干涉光譜，再經傅立葉數學運算後轉換成常見的吸收光譜[3]。化合物在紅外光的辨識過程就如同身份辨識的“指紋”比對一般，圖 2 為本研究中目標化合物的紅外光標準圖譜。

目前 FTIR 普遍用於大氣環境的空氣品質監測，主要是 FTIR 具傳統分析方法所沒有的優點：1. 可連續定性定量分析空氣污染物；2. 可同時分析多種包含有機和無機的空氣污染物；3. 可涵蓋大範圍的區域 (量測距離可達數百公尺)；及 4. 不需要經採樣、運送和前處理等程序。Thornton and Bowmar [4] 以 OP-FTIR 偵測垃圾掩埋場的逸散氣體，在研究中，OP-FTIR 測線的規劃為上下風同步進行量測，依據兩條測線的量測結果判定可能的氣體逸散“熱點(hot spot)”；重複前述的上下風量測後，綜合所有量測資料，即可找出掩埋場的甲烷排放熱點。North Carolina State University、Iowa State University 和 Purdue University 的研究人員[5,6]以 FTIR 作為預測臭味感受的「光學鼻」，分析畜牧臭味物質的成分，提供一較為客觀的養豬臭味的評估方法。

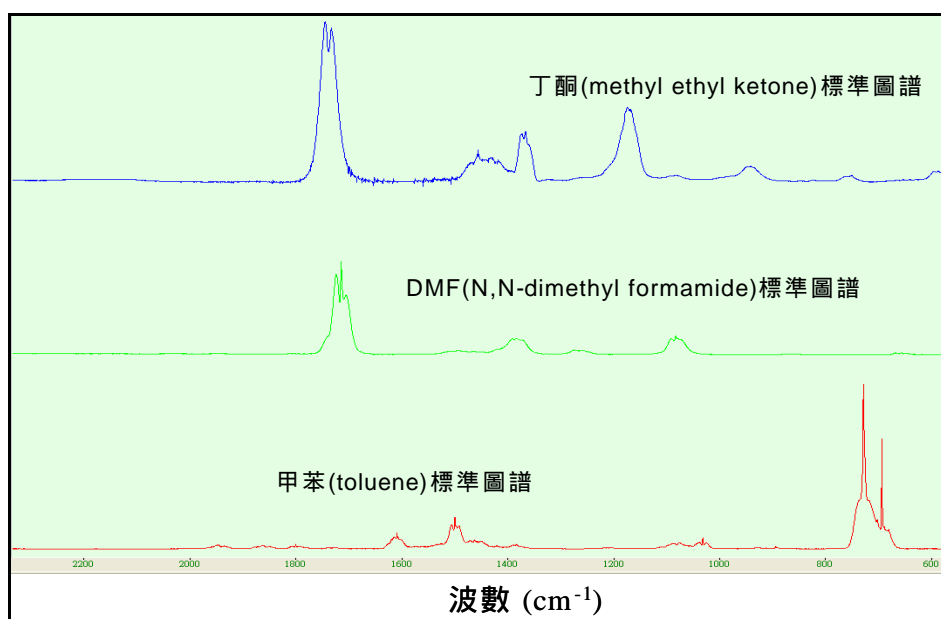


圖 2 數種有機溶劑的紅外光標準圖譜

FTIR 的定量原理則依據 Beer-Lambert 定律：

$$\log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \sigma \times L \times C$$

式中：

I_0 = 入射光強度

I = 反射光強度

σ = 化合物在紅外光區段的吸收係數

L = 量測光徑長 (m)

C = 化合物濃度

因此，藉由比較入射光能量被待測物質所吸收後的強度，和該化合物的標準圖譜，就可以計算出化合物的濃度。OP-FTIR 之儀器架構主要分為四大部份：第一部份包括由光源、干涉儀 (interferometer)、偵測器(detector)等組成的主機部份，其功能主要為產生並偵測紅外光訊號；第二部份為望遠鏡，主要作用在聚焦發射與接收的紅外光；第三部份為反射鏡(retroreflector)，反射並集中紅外光束；其餘部份則為訊號收集及處理系統，OP-FTIR 量測空氣中污染物的方式如圖 3[7]。

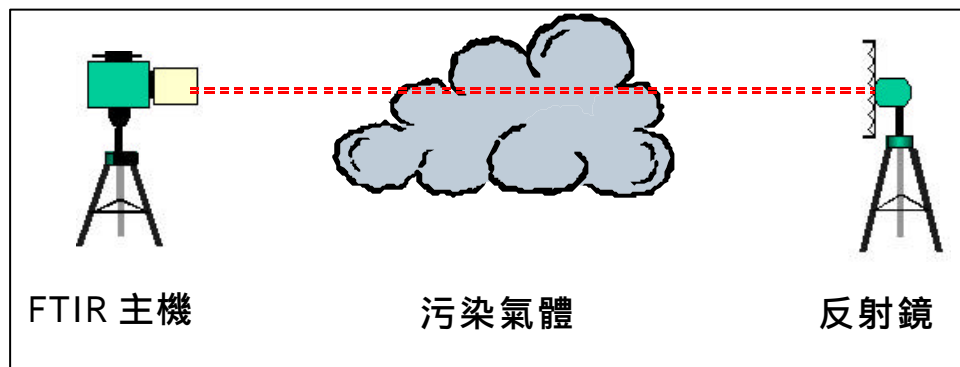


圖 3 OP-FTIR 監測方式示意圖[4]

二、結果與討論

量測期間，當地的風速風向資料如圖 4。第一次量測時(5 月上旬)，當地盛行風向以東北、東北東和西風為主，平均風速約為 2 m/sec；第二次量測時(8 月上旬)，盛行風向為西風和西北西風，平均風速約為 1.5 m/sec；兩次量測期間，靜風的比例分別為 19.81% 和 55.15%。由於研究目標工廠位於量測位置的東南風(圖 1)，因此僅有一部分的時間可以偵測到 DMF 和丁酮。

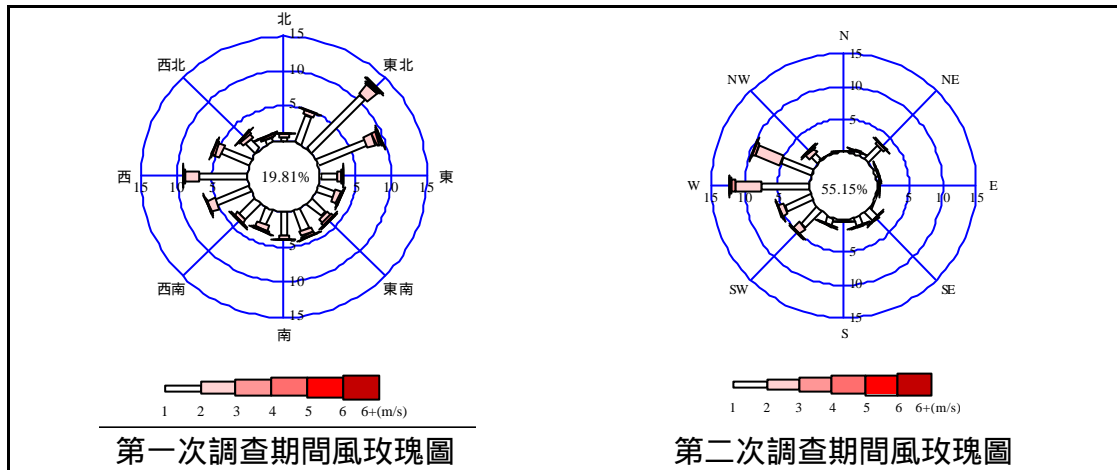


圖 4 調查期間風玫瑰圖

表為兩次 OP-FTIR 監測的結果。第一次量測結果顯示污染物以乙烯的濃度最高，達 1,848 ppb，其次是 DMF(822 ppb)、丁酮(550 ppb)、正戊烷(258 ppb)、丁二烯(238 ppb)、氨(135 ppb)及醋酸乙烯酯(123 ppb)等化合物。第二次量測結果仍然以乙烯的濃度最高(982 ppb)，其次依序為 DMF(529 ppb)、丁酮(380 ppb)、正戊烷(367 ppb)、氨(139 ppb)、丁二烯(128 ppb)、甲醇(107 ppb)和數種濃度低於 100 ppb 的化合物。兩次的監測結果顯示 DMF、丁酮、氨、丁二烯和醋酸乙烯酯等化合物的濃度超過問線的最低嗅覺閾值。由於氨的來源除了工廠逸散之外，農業和畜牧業均有貢獻，而醋酸乙烯酯的濃度超過最低嗅覺閾值的出現機率不高，因此在本研究中將不探討其臭味對環境空氣品質的影響。

表 2 OP-FTIR 量測結果

化合物	最大濃度(ppb)		偵測下限 (ppb)*	嗅覺閾值 (ppb)[2]
	5 月下旬	8 月下旬		
乙烯 (ethylene)	1,848	982	3.2	17,000
二甲基甲醯胺 (N,N-dimethyl formamide, DMF)	822	529	—	470
丁酮 (methyl ethyl ketone)	550	380	17	250
正戊烷 (n-pentane)	258	367	4.25	119,000
丁二烯 (1,3-butadiene)	238	128	4.65	99
氨 (ammonia)	135	139	1.0	43
醋酸乙烯酯 (vinyl acetate)	123	85	3.75	110
甲醇 (methanol)	ND	107	2.05	3,300
乙醛 (acetaldehyde)	79	ND	3.0	67
丙烯 (propylene)	79	ND	7	10,000
環己烷 (cyclohexane)	78	57	1	520
正己烷 (n-hexane)	ND	58	2.25	65,000
環己烷 (cyclohexane)	78	57	1	520

*儀器偵測下限：USEPA 標準圖譜，光徑長 100 公尺

ND：低於偵測下限

根據污染物濃度的時間變化趨勢(圖 5)，兩次量測的 DMF 和丁酮都出現相同的濃度變化趨勢，顯示這兩種污染物來自同一污染源。至於丁二烯，雖然部分時間的濃度超過最低嗅覺閾值，但出現超過最低嗅覺閾值的頻率不高，且來源和 DMF 和丁酮不同，因此不在本文中討論。在 5 月上旬的量測，DMF、丁酮和丁二烯的濃度超過其最低嗅覺閾值的數據數分別有 40 筆、40 筆和 3 筆，第二次量測時出現的數據明顯地低於第一次；圖 5 中的紅色線為各化合物的最低嗅覺閾值。由 DMF/丁酮的濃度和風向的分佈(圖 6)可知，這兩種污染物的來源風向主要為東到南方 90° 夾角的風向，測線上風處的 PU 合成皮工廠使用大量的 DMF、丁酮和甲苯等有機溶劑，因此在來源追查時以該 PU 合成皮工廠為目標。

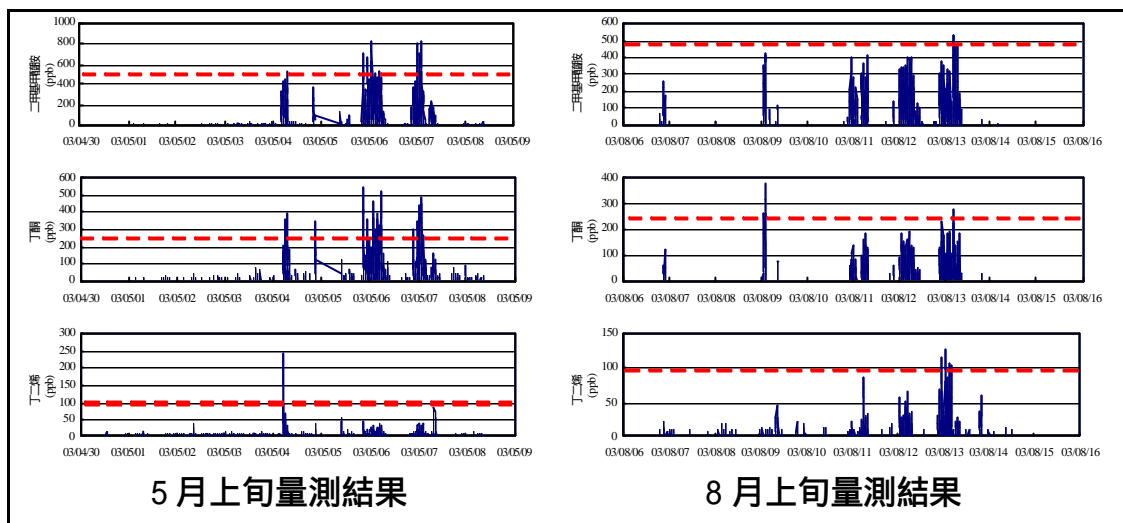


圖 5 主要臭味物質的濃度時間變化趨勢

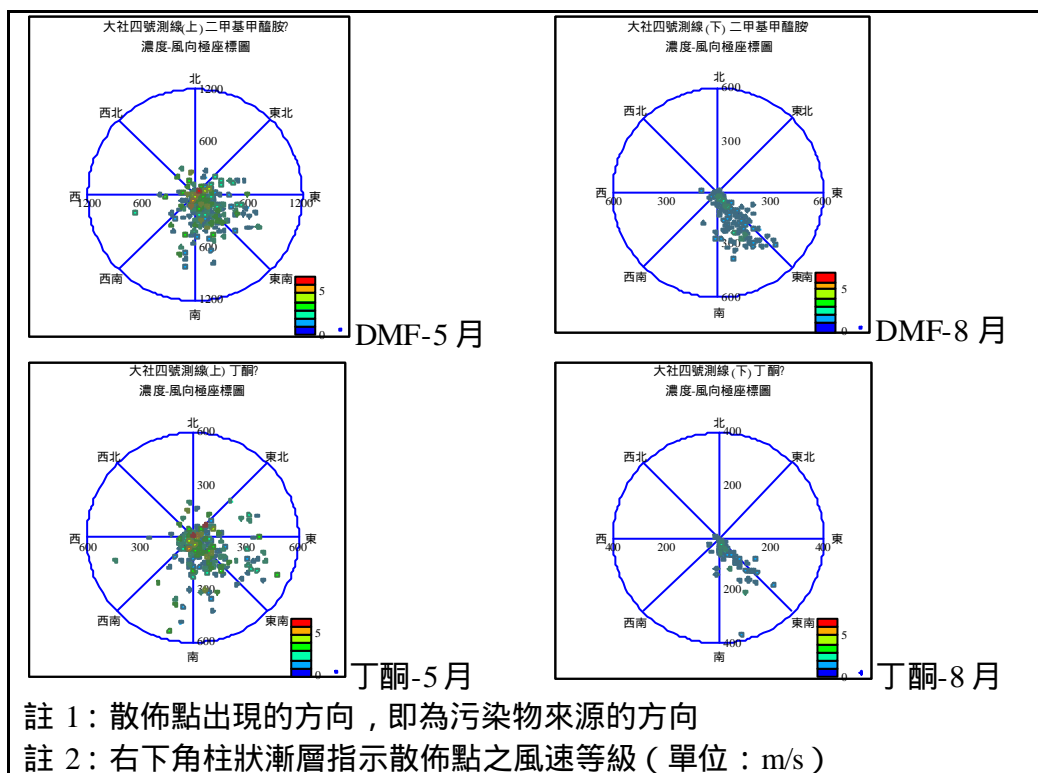


圖 6 DMF/丁酮濃度風向分佈

由於量測位置和工廠之間的距離超過 800 公尺，加上工廠和量測地點之間隔著其他工廠和地勢較高的高速公路，因此初步研判廠外的 DMF 和丁酮應來自廠內較高的排放源。以高斯擴散模式推估工廠煙囪排放的下風濃度，計算結果和 OP-FTIR 量測的高濃度測值比較，以驗證下風處的臭味污染物來源。

表為工廠內兩之排放管道的參數，煙囪排放

濃度為抽氣式 FTIR(Close-Cell FTIR, CC-FTIR)的量測結果。排放管道位置距離下風量測地點為 830 公尺，量測時大氣穩定度為 A~B 級，風速由靜風到 4 m/sec，計算結果如圖 7 所示。OP-FTIR 在下風處量測到最大濃度為 822 ppb，應用量測地點恰向觀測資料套入高斯模式計算，下風 800 公尺處的濃度為 890 ppb，兩個結果相當一致，顯示最初的推論“下風處的 DMF 來自廠內煙囪的排放”和實際情形吻合。

表 3 PU 合成皮工廠煙囪參數

參數	Stack #1	Stack #2
煙囪高度(m)	18.3	18.1
煙囪內徑(m)	0.788	0.638
煙囪流速(m/s)	16.74	14.02
煙囪口溫度(K)	303	303
排放口平均濃度 (ppm)	DMF-45.1/丁酮-77.7	DMF-45.0/丁酮-78.0
排放速率(g/s)	DMF-1.1/丁酮-1.87	DMF-0.6/丁酮-1.026

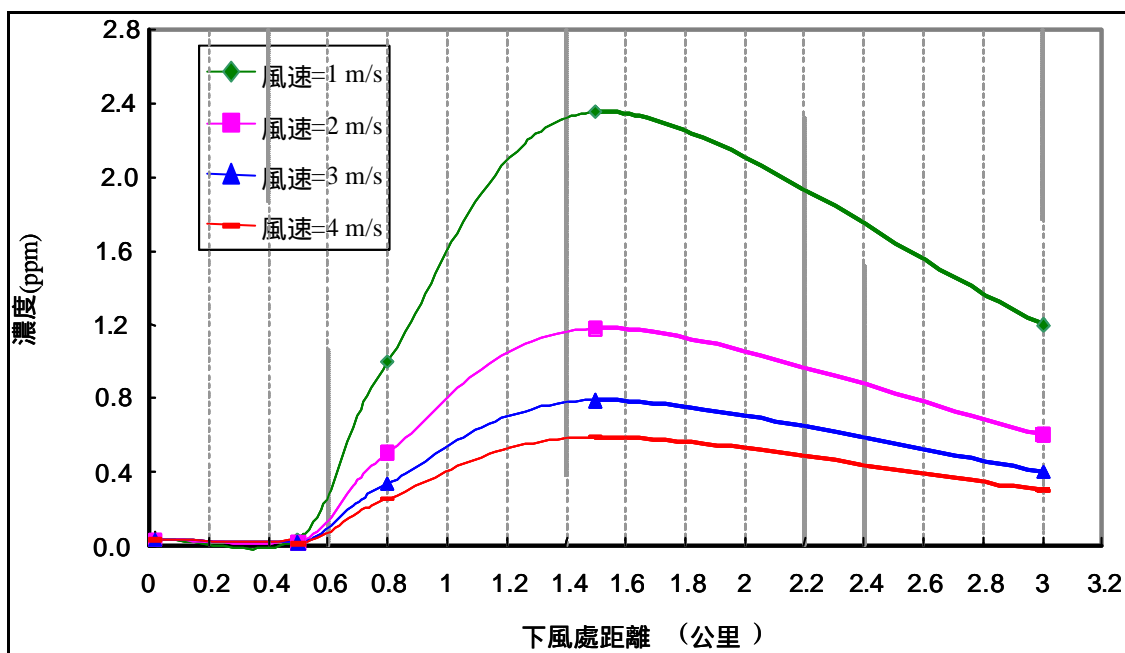


圖 7 高斯擴散模式計算結果

三、結論

FTIR 技術提供連續量測的資料，以長光徑(Open-Path)的方式監測一個區域的空氣品質，可以隨時掌握當地空氣品質的時間變化，由量測結果參照文獻的嗅覺閾值資料，將可以將臭味的調查由被動化為主動的模式。然而 OP-FTIR 的濃度計算是假設量測光徑之間的污染物濃度分佈均勻一致，也就是光徑平均濃度(path average concentration)的概念，和高斯模式的理論不盡相同，同時也會造成低估下風的中心線濃度(centerline concentration)，而高估下風中心線兩邊的濃度。因此，在使用 OP-FTIR 作為調查臭味物質的監測時，必須要有“實際濃度可能遠高於 OP-FTIR 的監測濃度”，因此當 OP-FTIR 量測的濃度低於文獻的嗅覺閾值時，並不表示現場沒有臭味污染的問題。

以 OP-FTIR 作為臭味污染的調查工具，主要是基於 FTIR 可以同時量測分析有機和無機化合物，調查範圍為線(面)而非單點的監測，再加上可以連續量測，因此配合同步的氣象資料觀測，將可更有效地瞭解發生的時間和污染物的來源方向。然而臭味的判定仍依賴個人主觀的感受，各種化合物的嗅覺閾值仍缺乏大家一致認可的標準，加上 OP-FTIR 的監測值在某種程度上會低估，因此，以 OP-FTIR 作為臭味調查的工具，仍需要其他技術的搭配，和更多的研究。至於應用高斯模式反推污染來源，本研究的初步結果呈現其可行性，目前國外相當多的研究則以 FTIR 量測和追蹤氣體(tracer gas)如 SF₆ 或 CF₄ 的釋放，在整合擴散模式的應用，以推估開放空間的污染物排放量，例如垃圾掩埋場和廢水處理廠，甚至以 OP-FTIR 作為石化製程區的洩漏偵測，都有相當正面的研究成果。

四、參考文獻

1. 沈克鵬、賴慶智、吳信賢、黃俊傑、王耀銘 “PU 合成皮揮發性有機物空氣污染最佳控制技術”，化工資訊月刊，第十二卷，第五期，第 38-51 頁 (1998)。
2. Odor Thresholds for Chemicals with Established Occupational Health Standards, American Industrial Hygiene Association, Ohio, pp.12-30(1989).
3. 王守芃 “開放光徑霍式紅外光儀應用技術手冊”，工業技術研究院工安衛中心，新竹，第 4-11 頁 (1989)。
4. Thornton, E. and N. Bowmar, “The Application of a Laser Based Open-Path Spectrometer for the Measurement of Fugitive Emissions and Process Control”, Paper Presented at the A&WM Association Conference, 1999, Raleigh, North Carolina, USA.
5. Kempen, T. van, W.J. Powers and A.L. Sutton, “Technical note: Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy as an optical nose for predicting odor sensation”, J. Animal Science, 80:1524-1527, 2002.
6. Powers, W.J., T. van Kempen, D.S. Bundy, A. Sutton and S.J. Hoff, “Objective Measurement of Odors Using Gas Chromatography/Mass Spectrometry and Instrumental Technologies”, Paper Presented at the Second International Conference on Air Pollution from Agricultural Operations., October 2000, Des Moines, Iowa, USA.
7. 行政院環境保護署 “運用紅外光遙測技術執行石化工業區污染監測計畫”，期末報告，第 52-72 頁 (2003)。