

追蹤試驗與空氣污染鑑定

梁文傑* 陳王琨**

摘要

一、前言

近年來，由於臺灣地區的工業程度大幅提昇，工廠數目大量增加，使得公害案件不但在數量上較前增加許多，且其性質也較前更為複雜。一個公害案件，常常就是許多污染來源連鎖反應所共同造成的結果。因此就法律觀點而言，實有必要找出公害案件的主要原因與次要原因。而以工程觀點而言，尤應就每一污染源對於週遭環境的影響，給予確認，從而根據此一結果，擬定出最恰當的控制策略，以免造成在污染防治設備上盲目的投資。

追蹤試驗 (tracer experiment) 是近年來經常被使用於污染防治上的一項新的技術，它的原理是在我們所選定的污染源中施放追蹤劑，使追蹤劑在外界自然環境中逐漸擴散，由於所選用的追蹤劑在自然界中的含量極低，因此我們只要量測追蹤劑在其週圍的擴散濃度，便可以知道此一污染源若有污染物排放時，對於週圍環境所造成的影響究竟如何，如此對於公害案件的責任確定以及公害糾紛的解決，提供了一極為有利的工具。此一技術目前正引進於本省火力發電廠的空氣污染評估之用，爰就其原理與方法，分別述之如后。

二、追蹤試驗的原理及其應用

自從追蹤試驗首先被應用於污染之鑑定，已有許多人曾就不同的追蹤劑做過了許多實驗。表一是前人統計他們所使用的追蹤劑及其年代⁽¹⁾。

在做實驗時，必須考慮幾個因素，例如：追蹤劑是否會在擴散過程中受到沉降、反射，或雨水沖刷的影響？真實的擴散狀況與使用氣體或不同粒徑分佈的顆粒物質做為追蹤劑的擴散狀況有何不同？選用的追蹤劑對採樣儀器之需求為何？在大氣中的一些自然因素是否會影響到追蹤劑的結果？（例如：若使用螢光劑時，其活性是否會在傳送過程中逐漸遞減？若使用顆粒物質時，是否會因太陽輻射關係而形成轉變？）採樣時是否會產生人為上的誤差？以及在做大量樣品採集時，所花的時間與經費是否可行？

基於以上的考慮，後來的試驗有逐漸採用氣體做為追蹤劑的趨向。且其應用也愈來愈廣，截至目前為止，已有許多人做過研究，將追蹤試驗應用於以下的各個領域之中：

- 大氣追蹤實驗與污染擴散的研究。（Turk, et al,⁽¹⁶⁾ Saltzman, et al⁽¹⁷⁾.....）
- 將某一污染源個別排放後在週圍環境中所造成的污染分佈從衆多污染來源之中分離出來。

* 中央研究院物理研究所研究員，臺灣大學機械系及研究所教授，本小組委員

**中央研究院物理研究所助理研究員

表一

年 代	實 驗 者	使 用 之 追 踤 劑	參 考 文 獻
1957	Hilst	smoke plume	2
1954	Barad, Shor	oil fog	3
1957	Hay, Pasquill	spores	4
1959	Robinson, et al.	dye (uranine)	5
1958	Haines, et al.	antimony dioxide	6
1961	Eggleton, Thompson	inorganic fluorescent particles	7
1965	Leighton, et al.	inorganic fluorescent particles	8
1965	Leighton, et al	NH ₃ , SO ₂	8
1961	Eggleton	radioactive Xenon-133	7
1965	Collins, et al.	SF ₆	9
1968	Turk, et al.	SF ₆	10
1957	Schulz et al.	Freons	11
1976	Elias et al.	Freons	12
1975	Hester	Freons	13
1978	Crawford, et al.	Heavy methane	14
1978	Air Resources Laboratory-NOAA	Perfluorocarbons	15
1957	Schultz	Halogenated gases	11

(Dietz, et al.⁽¹⁸⁾ Giroux, et al⁽¹⁹⁾.....)

- 對於長距離的煙流擴散所造成的環境影響之評估。(Cchen, et al⁽²⁰⁾ Newman et al⁽²¹⁾....)
- 確定污染物在某一區域擴散及傳送之後所造成的結果，用以瞭解某一項新的工程設施在設立之後，將會對於週圍的環境空氣品質，造成什麼程度的破壞。(S-cubed⁽²²⁾)
- 檢定各種污染物系的擴散、消耗與轉換情形。(Manowitz, et al⁽²³⁾)
- 評估核能發電廠排放氣體之特性。(Johnson, et al⁽²⁴⁾)
- 計算高速公路污染物的排放係數 (Emission factor)，尤指在都市市區之內的高速公路。(Shair, et al.⁽²⁵⁾)
- 研究在某一封閉環境內的通風情形時，在此一封閉環境內的氣體流動狀況。(Manowitz, et al,⁽²⁶⁾ Drivas, et al.....)⁽²⁷⁾
- 評估在礦場內氣體流動的情形。(Thimons, et al;⁽²⁸⁾ Kissel, et al⁽²⁹⁾)
- 預測焚化爐的排烟傳送情形。(Fung)⁽³⁰⁾
- 其它污染研究。(Peterson, et al.)⁽³¹⁾

三、追蹤劑的選擇

在做一項追蹤試驗時，首先必須就所做的實驗選擇恰當的追蹤劑，不同的試驗使用不同的追蹤劑，表二是幾種目前常用的追蹤劑。

表二 常用的幾種追蹤劑

名稱	符號	商業名稱
Sulfur hexafluoride	SF ₆	—
Dibromo-difluoromethane	CF ₂ Br ₂	Freon 12B2
Trichloro-fluoromethane	CFCI ₃	Freon 11
1, 1, 2-Trichloro-trifluoromethane	C ₂ Cl ₃ F ₈	Freon 113
Bromo-trifluoromethane	CF ₃ Br	Freon 13B1
Octafluoro-cyclobutane	C ₄ F ₈	Freon C-318
Dichloro difluoromethane	CCl ₂ F ₂	Freon 12
1, 2-Dichloro tetrafluoroethane	C ₂ Cl ₂ F ₄	Freon 114
Chloro difluoromethane	CHClF ₂	Freon 22

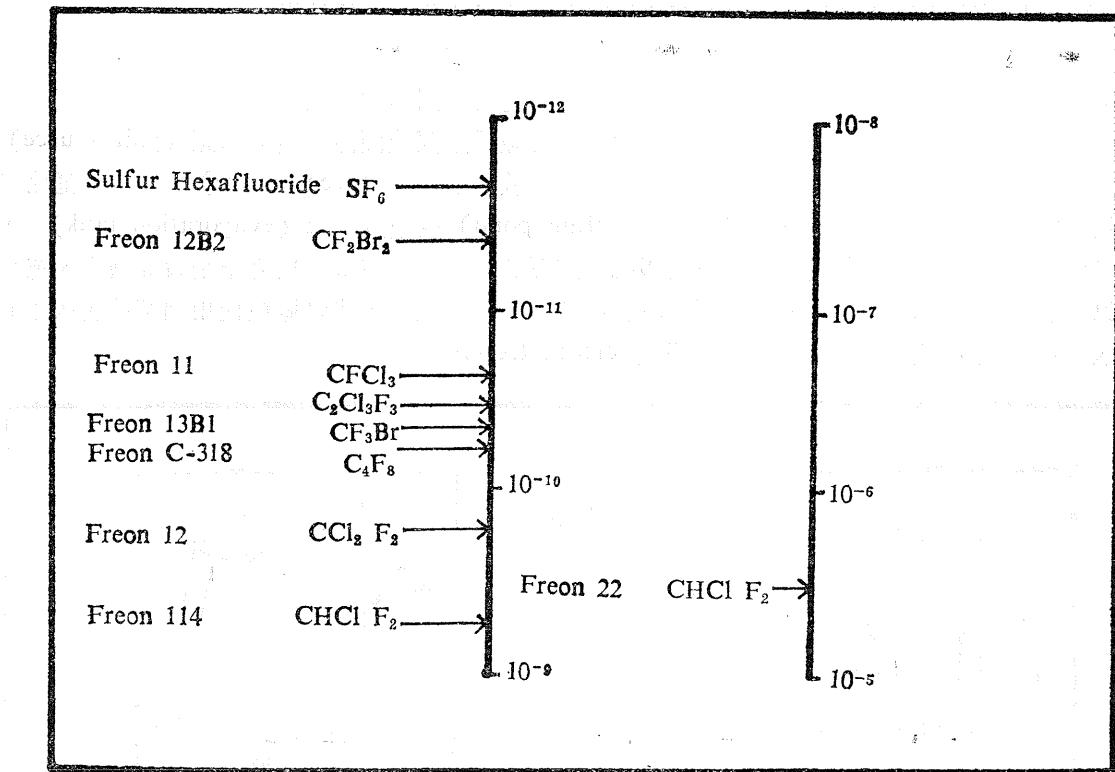
表中幾種氣體，它們的共同特性都是無色、無嗅、無味，不可燃燒，無腐蝕性，且化學性質非常安定。除此之外，它們都可以利用 ECD-GC (electron-capture detector gas chromatography) 偵測與分析達一相當高的精確度。

利用 ECD-EC 分析以上之氣體可達的精確度，在以上九者之間各個不同，圖一是它們所可達到的精確度，以對數座標表示之，由圖可看出，SF₆ 擁有最高之精確度，可以達到 1ppb 左右（即 10^{-12} ）。

若是 SF₆ 在其它各方面都能滿足我們對於追蹤劑的要求，則應為一十分理想的追蹤劑。Moissan 及 Lebean⁽³²⁾ 曾經做過研究，證實 SF₆ 為一無色、無嗅、無味，不可燃燒的氣體，其化學性質非常安定，即令是在玻璃熔點之溫度亦不會與水起作用。因此做為大氣污染的追蹤劑便無虞它會在擴散的過程中有自身衰減 (decay) 的情形發生。此外，它擁有極低的背景濃度 (background concentration)⁽³³⁾，是所有的追蹤劑中的最低者。

綜合前人所做的各項研究，SF₆ 具有以下的各項特性，使它成為一個相當理想的追蹤劑。

- 無色、無嗅、無毒，無放射性，不具過敏與刺激性。
- 在常溫下為氣體狀態。
- 化學性非常安定且在熱力學上非常穩定。尤其應用於大氣擴散研究之時。
- 在做點污染源 (point source) 或面污染源 (area source) 的追蹤時，可以有效地控制其排放速度。
- 用傳統式的採樣方法即可收集樣品。



圖一 不同追蹤氣體所可測得的濃度

- 已有現成的商業成品可供使用。

有兩項原因可能會造成了追蹤劑背景濃度的變動，其一是在電源開關附近，可能會用到 SF_6 (或者使用 Freon C-318) 做為絕緣物質，這是利用 SF_6 本身所具有的高度絕緣特性。另一是自 1979 年起，某些網球之中會加入 $SF_6^{(34)}$ 。因此在做追蹤劑的施放或偵測之研究之時，必須特別小心，避免這些污染造成了背景濃度的變動而干擾到實驗結果。

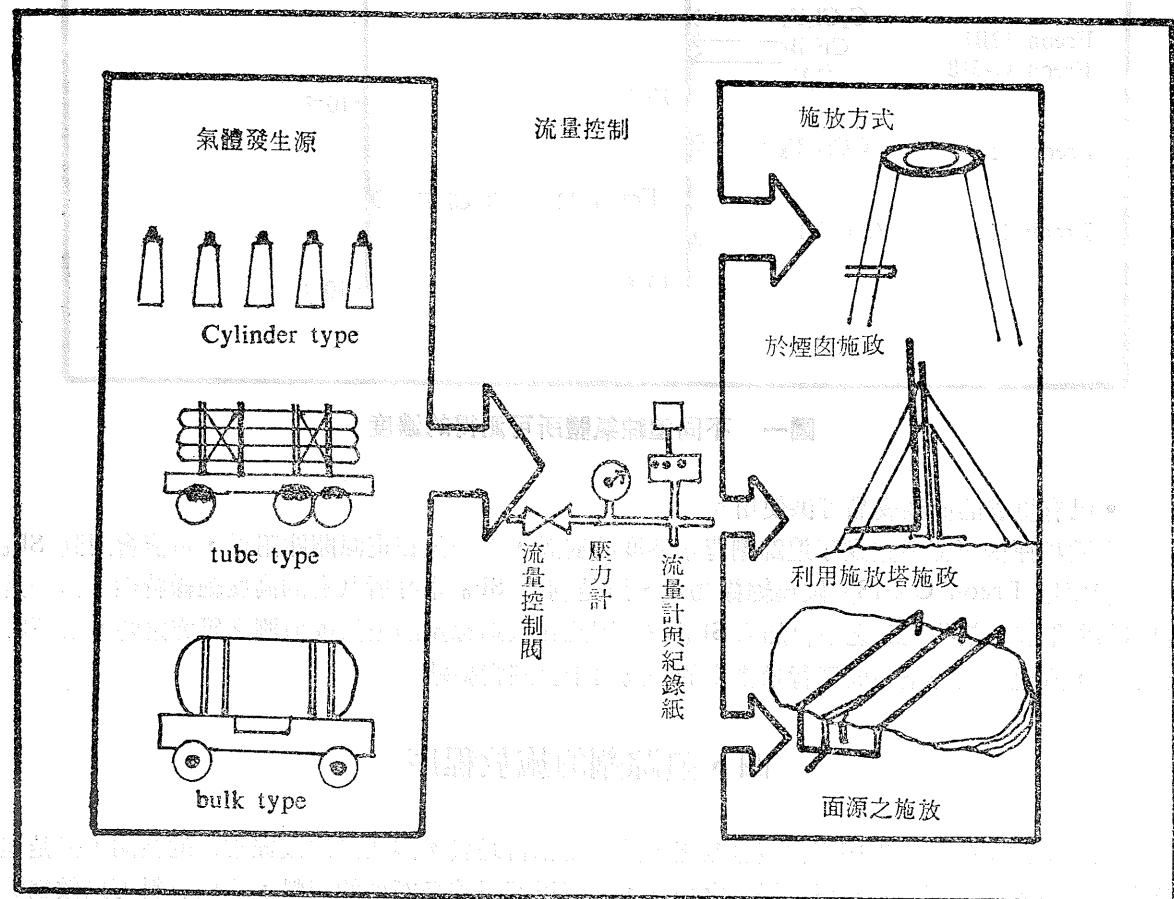
四、追蹤劑的施放程序

由於追蹤劑的施放程序相當複雜且施放的費用相當昂貴，因此無法做經常性的施測，但是追蹤劑的施放，除了可以做為污染鑑定之用外，尚可以獲得許多額外的資料，這些資料可以做為我們在以下各方面問題的解決之用，所以在做施放程序的設計時，我們通常一併將這些目標考慮進去。

- 點污染源對於附近環境空氣品質影響的直接量測。
- 將某一污染源對於環境的衝擊從其它污染源的干擾中分離。
- 量測某一區域的擴散特性 (決定擴散係數 σ 's 或紊流係數 (Eddy diffusivities))。
- 研究污染物在大氣中的化學變化 (例如 SO_2 的轉換與 NO_x 的破壞過程)。

- 研究較為複雜的風場藉以確定主要的氣流方向及污染物傳送的結果。
- 研究在特殊地形（例如經過一座山丘）時，氣流的傳送情形。
- 追蹤點污染源或面污染源在經過長距離的傳送之後所到達的位置。

一般來說，施放追蹤劑的方式有兩種，端視污染源為點源或面源而定。點源 (point source) 的施放，通常是選在煙囪、通風口，或是利用管路施放。而面源 (area source) 的施放，通常是指一較大區域的污染源，例如一個沉降池 (settling pond) 或是蒸發池 (evaporation tank) 等，如圖二所示，有三種可能型式可用以施放 SF₆。選擇那一種方式來施放則完全是看經濟上、操作上，以及試驗程序上的安排而定。在選用施放系統時要特別注意，儘量避免使用到某些會吸附到追蹤氣體的物質，例如鹵化氟系列物質等 (Teflon, Kel-F等)。



圖二 SF₆ 施放方法選擇

在施放時，必須對氣體的流量做一精確的控制，才能與污染源下游的氣體濃度得到一合理的質量平衡關係。流量控制係藉着一流量控制閥而達成，並以一流量計用記錄紙記錄下流量。各時間的瞬時流量皆顯示於此一記錄紙之上。

由於各時間的瞬時流量皆為時間的函數，因此我們很容易可以由記錄紙上的記錄推算得某一

時段內施放出去的追蹤劑總質量。除了這方法之外，尚有一簡單方法可以得知所流出的總質量為多少，此即將施放之前磅秤上的讀數，減去施放之後磅秤上的讀數，所得的結果便是在這一段時間內的排放量。

通常追蹤劑的施放都是間歇性的。在某一段時間內，有某一定量的追蹤劑以一定的速率排放，而在這同時，於污染源的下游做濃度的量測。

五、追蹤劑的採樣方式

在進行追蹤試驗時，通常於發生源的下游採取樣本以供分析之用。採樣的方式有許多種，以下是幾種較為常用的方式。⁽¹⁾

- 攝取 (Grab) 樣品 (利用注射器 Syringe) (Grab samples)。
- 連續即時取樣 (Sequential instantaneous samples)。
- 手提袋式取樣 (取某一時間內之平均值) (Portable bagged samples)。
- 固定地點的連續袋式取樣 (取某一時間內之平均值) (Sequential bagged samples at fixed sites)。
- 移動測站的空間平均袋式取樣 (利用汽車、帆船、飛機等) (Spatially-averaged bagged samples from mobil platforms)。
- 有限度的半連續取樣 (Limited Semicontinuous sampling)。
- 連續偵測取樣 (Contiuous detector sampling)。
- 時間平均樣品 (利用容器) (Time-averaged samples)。

就目前已做過的試驗而言，大致上有三種取樣方式是常被用到的。(一)利用飛機及一些附屬設施所做的半連續取樣。(二)一小時內平均值的連續取樣。(三)瞬時的攝取採樣 (利用 Syringe)。

利用飛機偵測的技術是用來求知最初空中的濃度及其它有關煙流的狀況 (例如煙流的高度、寬度及中心線所在位置)。這種技術，我們稱之為「正前色層分析」 (Frontal chromatograph)，在飛機上，操作者攜帶着 ECD-GC 以及連接着的 ECD-GC 探針，飛機在煙流的各個區域經過，並同時經由探針傳到 ECD-GC 而將濃度顯示出來，所記錄的濃度為半連續性的樣品。當濃度記錄於記錄紙後，儀器內電腦所存的資料會自動洗去以做下一次分析之用。

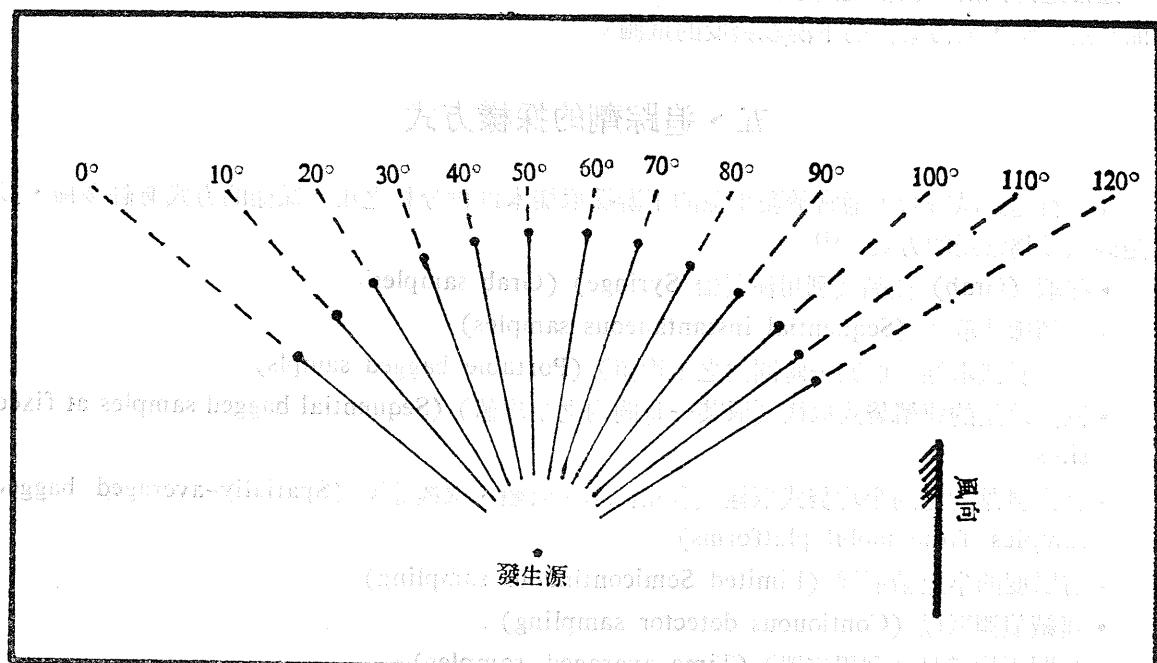
其次，是利用移動偵測車來偵測。這必須在事先先預估煙流可能的着地點，然後再到這可能着陸處量測。倘若所預估的煙流着地點與實際情況不吻合，則所量測的結果不會十分良好。通常，以這種方式採取樣品時，車上必須要有三個人，即一個駕駛，一個做採樣工作，另外一個則做記錄。當每取了一個「攝取樣本」 (Grab sample) 時，便記下取樣的時間、地點，以及其他任何有關資料。

除了上二者之外，還有固定的量測站點，專做固位置的資料取得之用。一般所設的測站數目大約是在10站到30站左右。所收集的資料，多為15分鐘至一小時平均值的連續資料。此量測站的設置，必須在追蹤劑施放的前一天完成。而在施放的前一時間先行測定，一直到所有的施放工作完全結束為止。

所有的攝取樣本及連續平均值的樣本，都必須在採樣回來的當天即行分析完畢，以避免產生

誤差。分析時，攫取樣本優先分析，而連續平均值的樣本較後再分析。若是分析儀器足夠的話，更可以同時做分析，以得更準確的結果。

圖三是典型的固定測站採樣點之選取方法⁽³⁵⁾，選取的測站範圍大致上是在排放源下游大約120°的範圍內，在這範圍外，因為擴散後的濃度已極低，故不予以設置。



圖三 典型的固定測站採樣點之選取

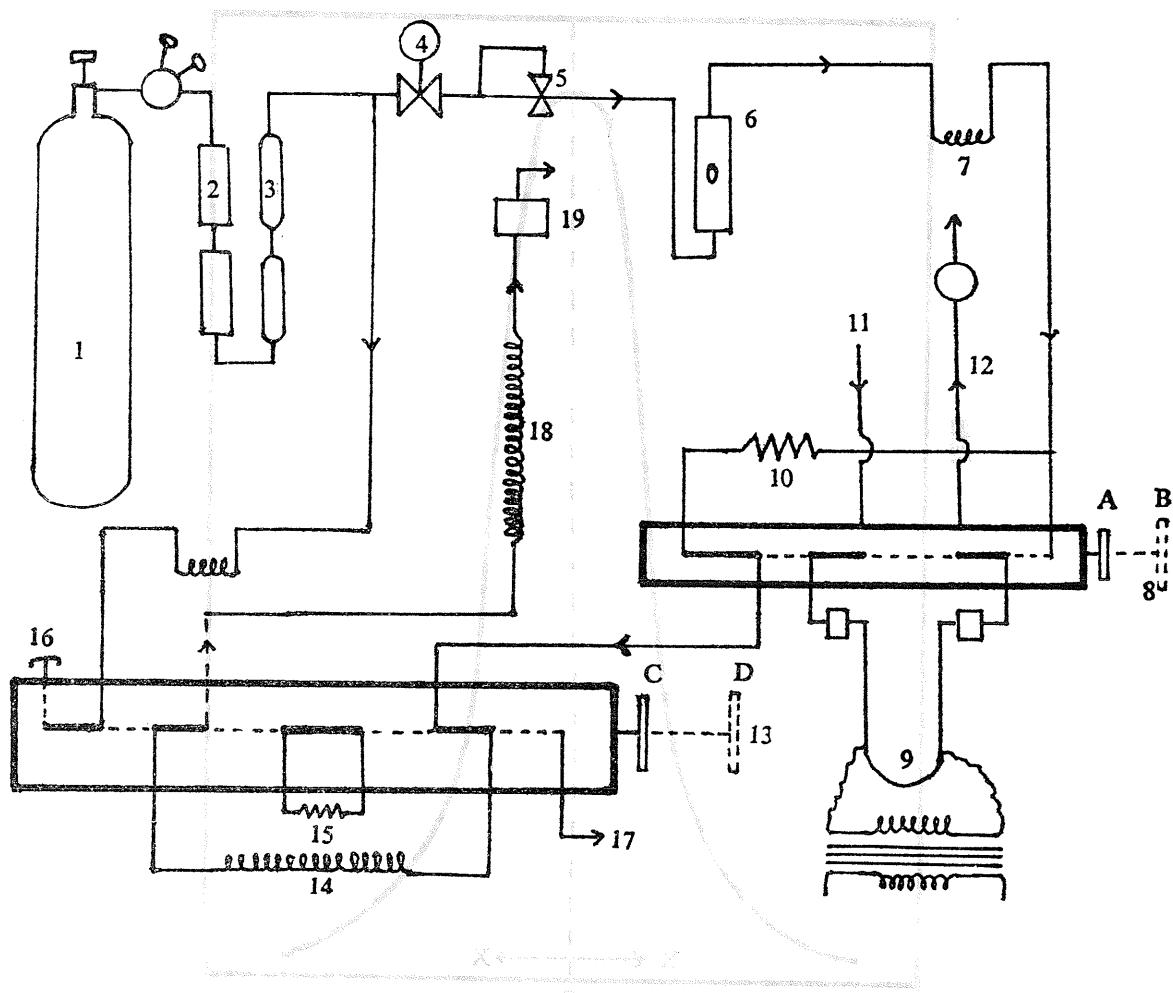
六、追蹤劑濃度的分析

一般用來分析追蹤劑濃度皆使用氣體色層分析儀 (G.C.)。如以普通的採樣與分析方法，其精確度可達 1 ppt (10^{-12})，根據最近所做的研究，只要樣品經過適當的處理程序，再利用 ECD-GC 分析，可以達到 10^{-2} ppt 精確度，這個濃度，已經是自然界 SF_6 的背景濃度之下⁽²⁶⁾。

利用 ECD-G.C. 分析 SF_6 的方法，示如圖四。在分析時，必須將氣體中所不需要的雜質去除，因此首先要將攜帶氣體 (Carrier gas) 純化，為達到這目的，使用了兩個裝置，即圖中第3處的分子篩 (molecular sieve) 及第14及18處的氣柱 (column)。所使用的攜帶氣體為含有 5% 氢氣的氬氣。其流量則控制在 75 毫升／分。在第 2 處則以一個 BTS 催化劑加上還原態 CuO 將其中的 O_2 去除。最後經過分析柱 (analytical-column) 而以偵測器 (detector) 分析。

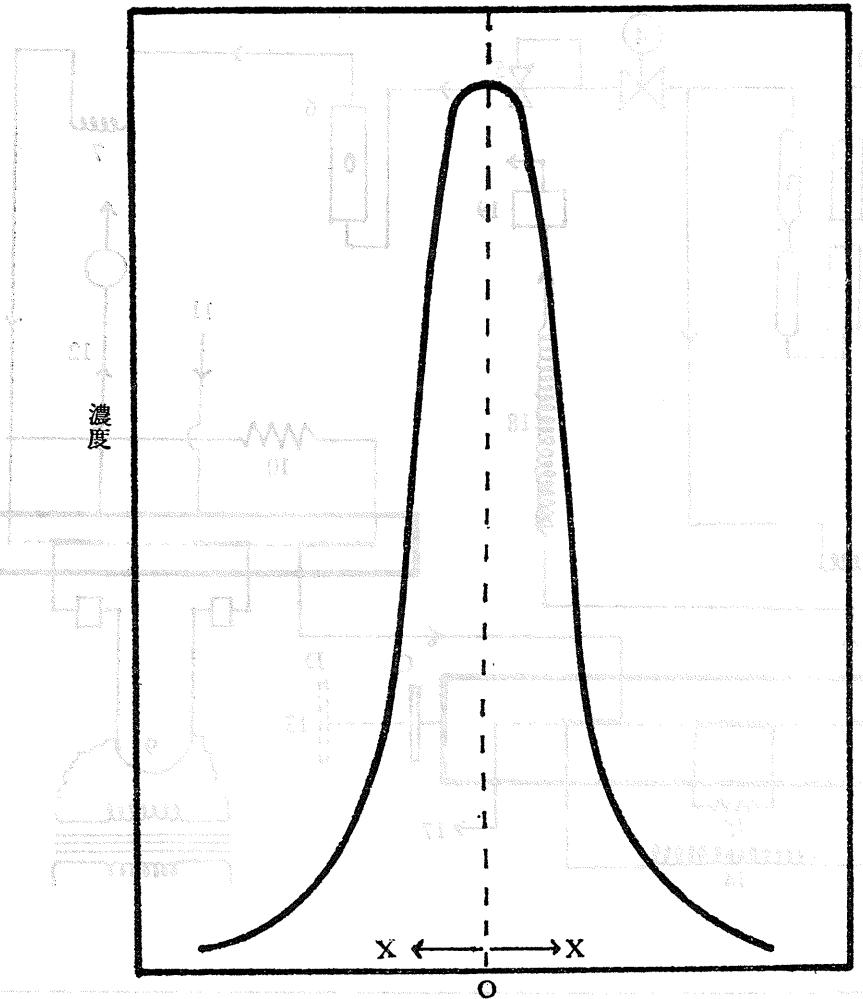
七、試驗結果的整理與鑑定

量測得的追蹤劑濃度，依據高斯模式，在一定下風距離X之下，其水平方向濃度與垂直方向濃度應成一標準高斯型態分佈 (如圖五)。



1	Carrier gas	11	Sample entry
2	Canisters of BTS catalyst	12	Exit to vacuum source through needle valve control
3	Canisters of molecular sieve 5A	13	Nine-port valve
4,5	Flow controls	14	Cutter column cuttercolumn
6	Flow meter	15	Flow resistancematch to
7,7	Charcoal traps for purification of carrier	16	Capped port
8	Seven-port valve	17	Exit for backflush
9	Sample trap with heater	18	Analytical column
10	Matched flow resistance	19	Detector

圖四 利用 ECD-GC 分析 SF₆ 之流程圖



圖五 高斯分佈圖

根據 Briggs 所做的結果，垂直及水平方向的擴散係數，可以下式表之。⁽³⁷⁾

水平擴散係數：

$$\sigma_y = aX(1+bX)^{-\frac{1}{2}}$$

垂直擴散係數：

$$\sigma_z = 0.8LX/(1+X^{\frac{1}{2}}) \quad (\text{穩定狀態時})$$

$$\text{或} \quad \sigma_z = 0.8LX/(1+5X^{\frac{1}{2}}) \quad (\text{不穩定狀態時})$$

式中， σ_y 與 σ_z 為水平及垂直之擴散係數， X 為下風距離， a 與 b 則為常數。

由追蹤試驗所測的結果，可以得到某一區域在各氣候狀況下的擴散係數，由這個係數代入高斯模式，則可以求得某一污染源在某一排放量之下，對於附近環境所造成的確實影響。由於擴散係數係依據該地的實際擴散情況而求得，因此應與實際的污染結果吻合，對於瞭解該地污染的真實情形，提供了一個十分有利的工具。

二、追蹤試驗的原理與其在污染防治上的用途

本文中概括地介紹了追蹤試驗的原理與其在污染防治上的用途，由於這項技術剛在臺灣開始應用，且其操作十分昂貴，因此試驗前，必須先有完善的計畫及週密的配合，以免興師動衆而徒勞無功。參與作業的人員，尤應對於作業的程序與試驗目的有相當地瞭解，如此才能避免人爲的誤差，得到最佳的結果，對污染的情況做最佳的判定。

參 考 文 獻

1. Systems, Science and Software (1979), "Atmospheric Tracer Gas Technology, Techniques and Applications," Technical Bulletin, 79~5.
2. Hilst, G.G. (1957), J. Air Poll. Control Assn., 7, 205.
3. Barad, M.L. and B. Shor (1954), Amer. Indust. Hyg. Assn. Qtly., 15, 136.
4. Hay, J.S. and F. Pasquill (1957), J. Fluid Mech., 2, 299.
5. Robinson, E., J.A. McLeod and E.E. Lapple (1959), J. Appl. Meteor., 16, 63.
6. Haines, C.F., W.C.L. Hemeon, and H. Ceinber (1958), J. Air Poll. Control Assn., 8, 262.
7. Eggleton, A.E.J. and N. Thompson (1961), Nature, 192, 935.
8. Leighton, P.A., W.A. Perkins, S. W. Grinnell and F. W. Webster (1965), J. Appl. Meteor., 4, 334.
9. Collins, G.F., F.E. Bartlett, A. Turk, S.M. Edmonds and H.L. Mark (1965), "A Preliminary Evaluation of Gas Air Tracers," J. Air Poll. Control Assn., 15, 3, 109-112.
10. Turk, A., S.M. Edmonds, H. Mark, G.F. Collins and F. Bartlett, (1965), "Use of Gas Tracers for Micrometeorological Studies," Preprints of Papers-Division of Water, Air and Waste Chemistry, 149th American Chemical Society Meeting, Detroit, MI.
11. Schulz, H.A. (1957), Anal. Chem., 29, 1840.
12. Elias, L., M. McCooeye and G. Gardner (1976), Geophys. Res. Ltr., 3, 17.
13. Hester, N.E., H.R. Stephens and O.C. Taylor (1975), "Fluorocarbon Air Pollutants II," Atmos. Environ., 9, (6/7), 602-606.
14. Crawford, T. V., et al. (1978), "Heavy Methane-SF₆ Tracer Test Conducted at the Savannah River Plant, December, 10, 1975," DP-1469, U. S. Department of Commerce, Washington, D. C.
15. Air Resources Laboratory (1978), "Field Test of the Perfluorocarbon Atmospheric Tracer System," NOAA-Environmental Research Laboratories, U.S. Department of Commerce, Silver Spring, MD.

16. Turk, A., S.M. Edmonds, H.L. Mark and G.F. Collins (1968), "Sulfur Hexafluoride as a Gas-Air Tracer," *Environ. Sci. and Technol.*, 2, 44-48.
17. Saltzman, B.E., A.I. Coleman and C.A. Clemons (1966), "Halogenated Compounds as Gaseous Meteorological Tracers: Stability and Ultrasensitive Analysis by Gas Chromatography," *Anal. Chem.*, 38, 753-758.
18. Dietz, R.N., F.A. Cote and R.M. Brown (1972b), "A Portable Electron Capture GC for Tracing Air Pollutants," *Preprints of Papers-Division of Water, Air and Waste Chemistry*, 12, (1), 29-35, 163rd American Chemical Society Meeting, Boston, MA.
19. Giroux, H.D., L.E. Hausner, L.H. Teuscher, and P. Testerman (1974), "Power Plant Plume Tracing in the Southern California Marine Layer," *Proceedings of the Symposium on Atmospheric Diffusion and Air Pollution*, 238-245, Amer. Meteor. Soc., Boston, MA.
20. Coben, L. A., et al. (1969), "Simultaneous Sampling for Sulfur Hexafluoride in Plumes," *Proceedings of Symposium on Advances in Instrumentation for Air Pollution Control*, National Air Pollution Control Administration, Cincinnati, OH.
21. Newman, L., B. Manowitz and W.D. Tucker (1972). *Trans. Amer. Nucl. Soc.*, 15, 69.
22. Systems, Science and Software (1974a), "Air Quality Consequences of a Proposed Synthetic Natural Gas Plant," R-74-2026, La Jolla, CA.
23. Manowitz, B. et al. (1971), "The Atmospheric Diagnostic Program at Brookhaven National Laboratory: Second Status Report," BNL 50206, Upton, NY.
24. Johnson, W.B., E. Shelar, R.E. Ruff, H.B. Singh and L. Salas (1975), "Gas Tracer Study of Roof-Vent Effluent Diffusion at Millstone Nuclear Power Station," AIF/NESP-0076, Atomic Industrial Forum, Inc., New York, NY.
25. Shair, F.H., B.K. Lamb and A. Lorenzen (1977), "Tracer Study of Power Plant Emission Transport and Dispersion from the Oxnard/Ventura Plain," ARB-R-5-306-75-60, Calif. Inst. Of Tech., Pasadena, CA.
26. Manowitz, B. et al. (1972), "The Atmospheric Diagnostic Program at Brookhaven National Laboratory: Fourth Status Report," BNL 50361, Upton, NY.
27. Drivas, P.J., P.J. Simmonds and F.H. Shair (1972), "Experimental Characterization of Ventilation Systems in Buildings," *Environ. Sci. and Technol.*, 6, 609.
28. Thimons, E. D. and F. N. Kissell (1974), "Tracer Gas as an Aid in Mine Ventilation Analysis," BuMines R17917, U.S. Department of Interior, Washington, D.C.
29. Kissell, F. N. and R.J. Bielicki (1974), "Ventilation Eddy Zones at a Model Coal Mine Working Face," BuMines RI 7991, U.S. Department of Interior, Washington,

D.C.

30. Fung, H. (1973), "Quantitative Evaluation of a Pressurized Stairwell Smoke Control for a 12-Storey Building," National Bureau of Standards Interagency Report 73-277, U.S. Department of Commerce, Washington, D.C.
31. Peterson E.W. and P.L. Lagus(1978). "Post Hydrofracture Tracer Gas Pressurization Studies of In Situ Shale Retort Volume," R-78-3730, Vol. II, Systems, Science and Software, La Jolla, CA.
32. Moissan, L. and H. Lebeau (1900), Compt. Rend., 130, 865.
33. Dietz, R.N., E.A. Cote and B.W. Goodrich (1976), "Development and Application of Sulfur Hexafluoride Measurement Capabilities at Brookhaven," BNL-21087, Brookhaven National Laboratory, Upton, NY.
34. Modesitt, D. (1978), Private communication (Matheson Gas Products).
35. Walter F. Dabberdt, et al. (1982), "Atmospheric Dispersion over Water and in the Shoreline Transition Zone Vol I: Analysis and Results", SRI International Final Report.
36. C.A. Clemons, A.I. Coleman, and B. E. Saltzman (1968), "Concentration and Ultrasensitive Chromatographic Determination of Sulfur Hexafluoride for Application to Meteorological Tracing." Environ. Sci. and Technol, 2, 551-556.
37. F.A. Gifford, (1979), "Recent Studies of Diffusion Parameters for Air Pollution Applications." Presented at the International Conference on Air Pollution, Pretoria, South Africa, Oct 22-25, 1979.