

空氣中半揮發性多環芳族化合物的行為模式

陳宏瑜*

摘要

國內目前對於大氣中有機污染物的研究是以揮發性和顆粒性有機化合物為主；而物理性質介於兩者的半揮發性有機化合物，因採樣和分析上的困難，所以這些物質在大氣中的總量和相態分佈之相關研究較為少見。因此，本文將就一典型半揮發性化合物(多環芳族化合物)的發生和相態分佈的行為作一簡介，再以氣、固相分佈之行為模式來討論這些物質在台灣的可能分佈和相態變化。

【關鍵字】

1. 半揮發性有機化合物(semi-volatile organic compounds)
2. 多環芳族化合物(polycyclic aromatic compounds)
3. 多環芳香烴化合物(polycyclic aromatic hydrocarbons)
4. 氮代雜環芳族化合物(azaarenes)
5. 相態分佈(phase partition)

*亞太環境科技股份有限公司檢驗室主任

一、簡介

近來因工業污染造成的空氣品質日趨惡化。在諸多空氣污染物中，以有機性的多環芳族化合物(polycyclic aromatic compounds; PACs)最受到環境及公衛學者的重視，因為這些物質屬於生物累積性物質(bioaccumulatable materials)，一旦進入生物體內是無法被分解且會在生物體的組織中累積，進而造成細胞的突變和惡性腫瘤轉移(cell mutation and malignant transformation)。由於其對人體有高度的致癌性，所以探討這些化合物的成因、分佈形態、在大氣中的傳輸路徑已成為空污的研究的焦點。

所謂多環芳族化合物，顧名思義即為多個苯環聚集的化學衍生物(見圖 1)。又可由苯環的結構分為兩族群，即：僅含碳原子與氫原子的多環芳香烴化合物(polycyclic aromatic hydrocarbons; PAHs)⁽¹⁾及含有氮、氧、氯和硫等原子(取代苯環中碳原子)的雜環芳族化合物(heterocyclic aromatic hydrocarbons)。目前被研究最多的化合物為2至5個環的多環芳香烴和氮代雜環芳族化合物(一般簡稱為azaarenes；見圖 2)⁽²⁾。

表 1 氮代雜環芳族和多環芳香烴化合物 $\log \frac{F/TSP}{A}$ 對 $\frac{1}{T}$ 作線性

迴歸所得的斜率(mp)和截距(bp)

Compound(s)	<i>m_p</i>	<i>b_p</i>
PAHs (Pankow and Bidleman ⁽¹⁾)		
PHE ¹ /ANTH ²	4095	-18.38
methylated PHE ¹ /ANTH ²	3359	-15.44
FLU ³	4402	-18.44
PYR ⁴	4167	-17.50
benzo(<i>a</i>)fluorene/benzo(<i>b</i>)fluorene	4538	-18.44
CHRY ⁵ /BaA ⁶ /triphenylene	5806	-21.83
BbF ⁷ /BkF ⁸	5677	-20.19
BaP ⁹ /BbP ¹⁰	4867	-17.00
Azaarenes (Chen and Preston ⁽¹⁰⁾)		
C ₁ Q ¹¹	2294	-9.885
C ₂ Q ¹²	2800	-11.364
BBAP ¹³	3512	-13.877
MA ¹⁴	3914	-15.047
Azapy ¹⁵	5613	-20.588
Azachry ¹⁶	5694	-20.351

Abbreviations: 1 phenanthrene; 2 anthracene; 3 fluorene; 4 pyrene; 5 chrysene; 6 benzo(*a*)anthracene; 7 benzo(*b*)fluoranthene;
 8 benzo(*k*)fluoranthene; 9 benzo(*a*)pyrene; 10 benzo(*b*)pyrene; 11 methylquinolines; 12 dimethylquinolines;
 13 benzo(*a*)quinoline, benzo(*h*)quinoline, acridine and phenanthridine; 14 methylated 3-ring azaarenes;
 15 azapyrenes and 16 azachrysene

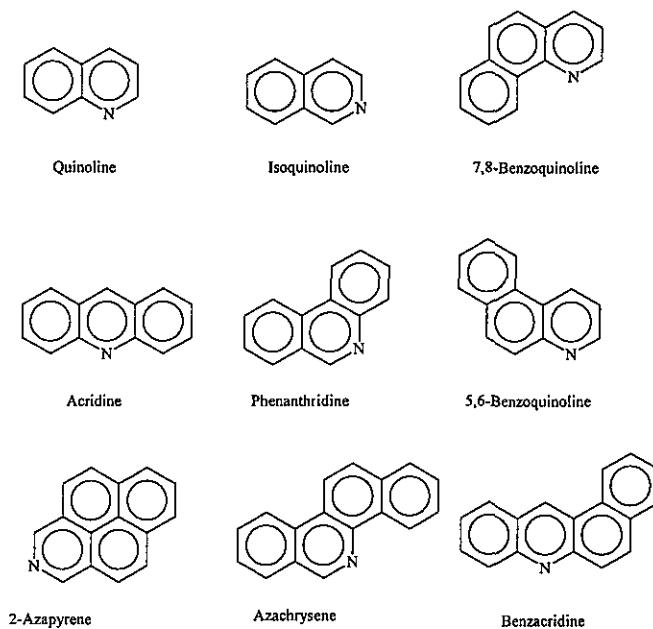


圖 2 2、3 及 4 環氮代雜環芳族化合物之結構圖

二、多環芳族化合物的來源與特性

空氣中的多環芳族化合物主要來自人類燃燒石化燃料。石化燃料包括汽油、柴油、煤等都具有某些含苯環的大分子有機成份，當燃料不能完成燃燒時，這些物質會進行熱解作用(pyrolysis)，而多環芳族化合物大致是在 600-900°C 溫度範圍下的熱解產物。主要來源為一般汽機車排放氣、石化工廠和火力電廠的廢氣，故在大氣中的含量與總石化燃料的使用量有非常密切的關係。

多環芳族化合物的沸點不高，因此具有半揮發性(semi-volatile)的特性。一旦進入大氣後，其相態(phase)與溫度、顆粒都有密切的關係。因為源頭屬於高溫環境(600°C 以上)，排放之初都以氣相為主；當熱氣碰到周圍的冷空氣時，這些物質將

吸附在大氣中的懸浮顆粒上⁽³⁾。由於粒徑小的懸浮微粒有較高之吸附表面積，因此多環芳族物質的另一個特性是在次微米(sub-micron)直徑的顆粒有富集現象(enrichment)。這種現象將造成兩種影響，其一，人體無法過濾如此細微的顆粒，這些化合物將直接經由呼吸系統進入人體；其二，次微米顆粒漂浮性高停滯時間(residence time)長，在大氣中屬於長距離輸送(long-range transport)，即使在人煙稀少的地區(如：高山等及兩極區域)也可偵測出這些物質⁽⁴⁾。

三、影響濃度的地域及季節因子

目前已知的研究結果顯示，都市大氣中多環芳族化合物之分佈主要受到來源強度(source strength)的影響；即愈靠近來源的地區(如都市、工廠)其空氣中含多環芳族的濃度愈高。就目前的研究顯示，多環芳族的分佈除了來源強度外，季節也是很重要的因子。在北半球溫帶工業地區中，冬季因家庭暖氣的使用率使火力電廠的燃料消耗劇增，因此冬季空氣中的多環芳族較高，且大部份以顆粒相存在(圖 3)。夏季的濃度較低，但以氣態存在的比率較高。

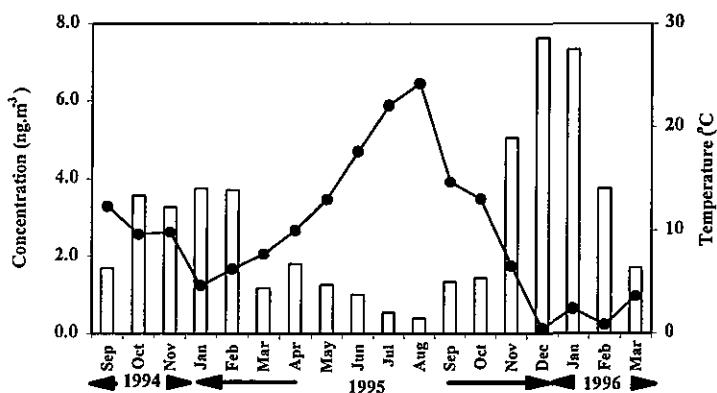


圖 3 溫帶地區大氣中總顆粒相氮代雜環芳族化合物的月平均濃度和溫度的關係

圖(地點：英國利物浦；摘自 Chen and Preston⁽⁵⁾)

這些存在於空氣中的多環芳族最後的宿命如何，頗令人好奇。就目前所知，與大氣的流動(垂直對流、季風等)的搬運有密切的關係；如果這些物質吸附在次微米顆粒被輸送至高空氣流層，則可在大氣中漂流數年之久，而擴散至全球各地。另一方面又與氣候因素如降水(包括雨、雪、冰雹)等有關。如果降落至地面，則會滲入土壤，或經由河川運送，最後沉積於河口。如果落至海洋，則隨洋流搬運最後沉積於海底。其輸送的途徑也許和其他的有機污染物(如 PCBs、DDT)類似，但因其揮發性高，擴散的層面只有更廣。由於吾人目前對多環芳族化合物在自然環境中的分解速率不清楚，還不能評估其對自然界的影響；但至少最近在極區的沉積物中可以測到微量的多環芳族化合物，顯示其已屬於全球性的污染物(world-wide contaminants)。

四、分佈模式

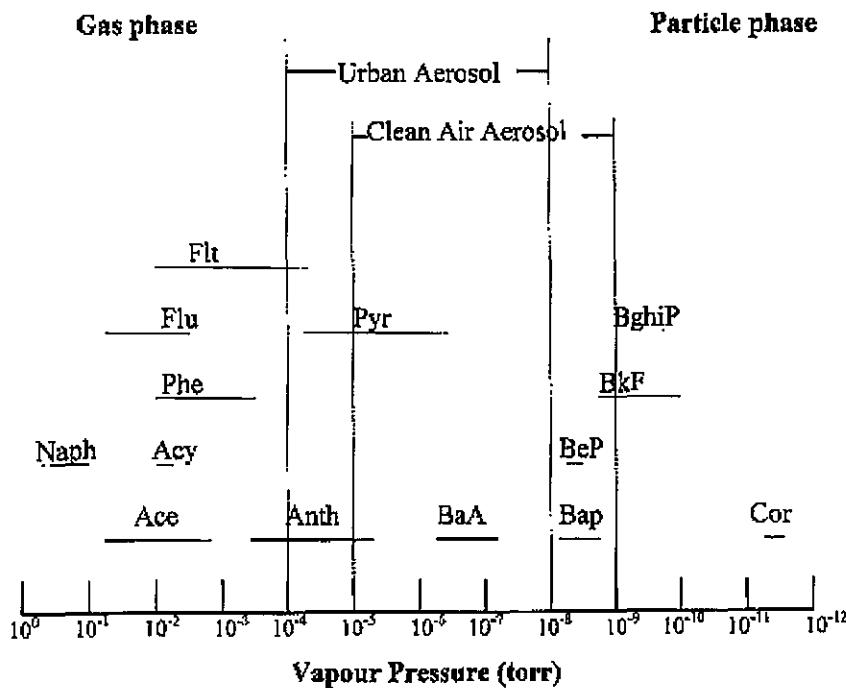
大氣中有機污染物一般是以存在相態來分類，大致可區分為：揮發性有機化合物(volatile organic compounds; VOCs)、半揮發性有機化合物(semi-volatile organic compounds; SVOCs)和粒狀性有機化合物(particulate organic compounds; POCs)。揮發性和粒狀性有機化合物是指在周遭溫度下(ambient temperature)完全呈氣相(vapor phase)或顆粒相(particulate phase)，而半揮發性有機化合物在大氣中的分佈則是介於兩相之間。

半揮發性有機化合物的蒸氣壓(p_L^0 ; atm)可以 Kistiakowsk 方程式來預測(6)：

$$\ln p_L^0 \approx -K_F(4.4 + \ln T_b)[1.8(\frac{T_b}{T} - 1) - 0.81 \ln(\frac{T_b}{T})] \quad (1)$$

其中， K_F 為 Kistiakowsky 係數(2 個環的多環芳香烴化合物為 1.02; 3 和 4 個環為 1.00)， T_b (K)是化合物的沸點溫度， T (K)為環境之周遭溫度。

圖 4 顯示不同的蒸氣壓範圍內，多環芳香烴化合物在氣相與顆粒相態間的分佈狀況。通常分子量較低的化合物有較高的蒸氣壓，因此容易以氣相存在大氣中；反之分子量高的化合物蒸氣壓低，易吸附在顆粒表面。



Abbreviations: Ace (acenaphthene); Acy (acenaphthylene); Anth (anthracene); BaA (benz[a]anthracene); BaP (benzo[a]pyrene); BeP (benzo[e]pyrene); BghiP (benzo[ghi]perylene); BkF (benzo[k]fluoranthene); Cor (coronene); Flt (fluoranthene); Flu (fluorene); Naph (napthalene); Phe (phenanthrene); Pyr (pyrene).

圖 4 多環芳香烴化合物在都市中和未受污染區域大氣中氣、固相間的分佈圖(摘自 Lane⁽³⁾)

除了，以蒸氣壓來簡單的預估這些物質在大氣中的相態分佈(phase partition)外，溫度和大氣中總懸浮顆粒濃度(total suspended particles; TSP; 濃度單位為 $\mu\text{g m}^{-3}$)也是兩個重要的控制因素。Yamasaki et al.⁽⁷⁾於監測日本東京大氣中氣、固相的多環芳香烴化合物時發現，氣相的濃度(A; ng m^{-3})除以去掉顆粒對固相濃度(F; ng m^{-3})的影響取對數和周遭溫度(絕對溫度)之倒數成正相關，可以方程式表為：

68 空氣中半揮發性多環芳族化合物的行為模式

$$\log \frac{A}{F/TSP} = \frac{m_Y}{T} + b_Y \quad (2)$$

當中 m_Y 與 b_Y 分別是 $\log \frac{A}{F/TSP}$ 對 $\frac{1}{T}$ 作線性迴歸圖所得到的斜率和截距。氣、固相濃度之量測主要是藉由空氣採樣器過濾空氣，以濾紙取得顆粒相濃度，通過濾紙的空氣再用吸附劑(absorbent materials)將有機化合物吸附。

在此發現與架構下，Pankow⁽⁸⁾發展出一系列有關於半揮發性有機化合物在都市大氣中氣、固相間分佈的理論。Pankow 為了方便計算，將 Yamasaki 的方程式改為：

$$\log K_p = \log \frac{F/TSP}{A} = \frac{m_p}{T} + b_p \quad (3)$$

其中， K_p 是 Pankow 常數，為一個溫度函數的分佈係數； m_p 和 b_p 是 $\log \frac{F/TSP}{A}$ 對 $\frac{1}{T}$ 作線性迴歸所得的斜率和截距。Pankow⁽⁹⁾指出在特定溫度下對於一個已知的半揮發性有機化合物， K_p 將維持一定的數值並不會隨著採樣地點而改變。Chen and Preston⁽¹⁰⁾也發現大氣中氮代雜環芳族化合物也存有相同之分佈關係，且分佈係數和 Pankow and Bidleman⁽¹¹⁾的報告值相近(表 1)。

Chen and Preston⁽¹⁰⁾依據 Pankow 的氣、固相分佈方程式，將其進一步推導。若假設都市裡的多環芳族化合物僅以氣相或顆粒相存在大氣中，則：

$$f+a=100\% \quad (4)$$

及(3)式可以改寫為：

$$\log \frac{F/TSP}{A} = \log \frac{f/TSP}{a} = \frac{m_p}{T} + b_p \quad (5)$$

f 和 a 分別是顆粒相與氣相多環芳族化合物所佔之百分比，再將(4)式代入(5)

式可以得到：

$$a(\%) = \frac{m_p + b_p}{([TSP] \times 10^{\frac{m_p}{T}} + b_p)} + 1 \quad (6)$$

方程式(6)因此可用來預測在不同總懸浮顆粒濃度和周圍溫度下，氣相(或固相)氮代雜環芳族化合物的濃度百分率。圖 5 為 chrysene、benz(a)anthracene 和 triphenylene (分子量為 228)的氣相濃度百分率預測模式圖。如果溫度固定於 25°C (298K)，且大氣中總懸浮顆粒濃度為 $10 \mu\text{g m}^{-3}$ 時，約有超過 90%是以氣相存在；若大氣中總懸浮顆粒濃度為 $200 \mu\text{g m}^{-3}$ 時，則有 50%是以顆粒相存在。所以，半揮發性有機化合物在大氣中相態間分佈的行為，主要是受到周圍溫度和總懸浮顆粒濃度兩大因素的控制，和其總量並無明顯的關係。

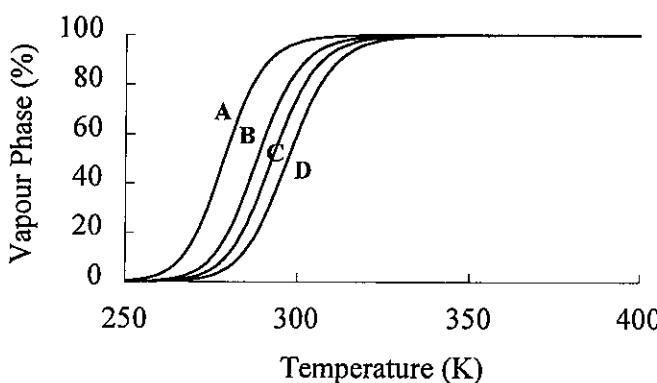


圖 5 分子量 228 多環芳香烴化合物在不同室溫下，氣相濃度百分率的數值模擬
(A= $10 \mu\text{g m}^{-3}$; B= $50 \mu\text{g m}^{-3}$; C= $100 \mu\text{g m}^{-3}$; D= $200 \mu\text{g m}^{-3}$)

五、台灣的可能情形

我國對空氣污染物質的監測尚在起步階段，對多環芳族化合物的瞭解不多，各有關單位正展開進行方法建立的工作，還缺乏野外實測經驗與數據。以其他伴隨的空污指標來看(酸雨、落塵、廢氣等)，空氣中的多環芳族物質濃度一定很高。本文僅就多環芳族化合物的特性，來推估台灣地區可能的分佈情形。

臺灣處於亞熱帶，石化燃料的消耗與季節的關係與溫帶國家不同。台灣夏季用電量最大，理論上夏季來自本島的污染量最大；特別是都會區、石化工業區、火力電廠附近。但台灣夏季受到海洋性西南氣流的影響，強勁的季風(颱風)對這些污染物有些許的稀釋作用；且南部地區夏季雨量較大，對空氣中的污染物有清除作用(scavenging)。至於冬季，北部的溫度低，降水機率也高，理論上應該比夏季容易清除。但是吾人也可推測由於多環芳族化合物屬於長距離輸送，冬季將因夾帶大量污染物質的東北季風，自北半球輸送至臺灣。因此究竟台灣地區多環芳族化合物的濃度如何隨季節變化，尚須學界人士經過一段時間的摸索與研究才能下定論。

六、結論

監測空氣中的多環芳族物質是我國未來環境保護、公共衛生學門必要的工作。筆者謹就曾參與國外研究的一些經驗，提出幾點淺見：

1. 由於有機污染物質所包含的種類繁多，且在偵測上常會造成彼此的干擾，故無法將其一一定性和定量。目前的普遍作法是以物理和化學的步驟將所須的化合物分離出來，再以儀器測定。因此對於有機污染物質的監測宜先由學者評估最方便而準確的分析方法。
2. 對於那些屬於半揮發性的有機污染物質，若僅收集單一相態的樣品，將會造成總量上的嚴重低估。應該先建立這些物質在台灣都會區、工業區大氣中的相態分佈模式。

- 3.空氣中有機污染物的監測是屬於長週期和大範圍的調查，故須建立全省測站及監測網，長期蒐集數據。項目同時涵蓋”氣相”及”顆粒相”的多環芳族，包括多環芳香烴及氮代雜環芳族化合物。
- 4.另外在大氣中有機污染物質和其他的物理參數有著非常密切的關係，因此在監測這些化合物的同時也須同步取得溫度、懸浮物、氣候等資料。
- 5.由環境學者就以上取得的數據建立模式。為台灣地區多環芳族建立經驗係數，如此爾後只要取的氣相或顆粒相任一測值，即可由溫度、懸浮物量推算出大氣中的總量。
- 6.長期累積的資料庫可供學者據以研究台灣地區大氣中多環芳族化合物的來源、傳輸、宿命。對於政府有關單位進一步減少污染源，發布空污警報等政策執行上得有所憑據。

七、誌謝

作者感謝臺灣大學海洋研究所白書禎教授與亞太環境科技股份有限公司總經理馮嘉琪先生於本文寫作期間的協助。

參考文獻

- 1.Vo-Dinh, T., Chemical analysis of polycyclic aromatic compounds, John Wiley & Sons, New York, pp. 1-30, 1989.
- 2.Chen, H.Y., Azaarenes as contaminants of the urban atmosphere, Ph.D. thesis, The University of Liverpool, pp.14-19, 1997.
- 3.Lane, D.A., Chemical analysis of polycyclic aromatic compounds, John Wiley & Sons, New York, pp. 31-58, 1989.
- 4.Kennicutt, M.C., T.J. McDonald, G.J. Denoux and S.J. McDonald, Hydrocarbon contaminantion on the Antarctic Peninsula: I. Arthur Harbor-subtidal sediments, Marine Pollution Bulletin, 24, 499-506, 1992.

- 5.Chen, H.Y. and M.R. Preston, Azaarenes in the aerosol of an urban atmosphere, Environmental Science & Technology, 32, 577-583, 1998.
- 6.Schwarzenbach, R.P., P.M. Gschwend and D.M. Imboden, Environmental organic chemistry, John Wiley & Sons, New York, pp. 56-75, 1993.
- 7.Yamasaki, H., K. Kuwata and H. Miyamoto, Effects of ambient temperature on aspects of airborne polycyclic aromatic hydrocarbons, Environmental Science & Technology, 16, 189-194, 1982.
- 8.Pankow, J.F., Review and comparative analysis of the theories on partitioning between the gas and aerosol particulate phases in the atmosphere, Atmospheric Environment, 21, 2275-2283, 1987.
- 9.Pankow, J.F., An absorption model of gas/particle partitioning of organic compounds in the atmosphere, Atmospheric Environment, 28, 185-188, 1994.
- 10.Chen, H.Y. and M.R. Preston, Gas/particle partitioning behaviour of azaarenes in an urban atmosphere, Environmental Pollution, 97, 169-174, 1997.
- 11.Pankow, J.F. and T.F. Bidleman, Effects of the temperature, TSP and per cent non-exchangeable material in determining the gas-particle partitioning of organic compounds, Atmospheric Environment, 25, 2241-2249, 1991.