植物表面燃油火力電廠黑煙微粒之顯微鏡鑑定

Microscopic Identification and EDX Analysis of Smoke Particles Deposited on Vegetation Surface Originated from an Oil-fired Power Plant

孫 岩 章

En-Jang Sun

國立台灣大學植物病蟲害學系

Department of Plant Pathology and Entomology,
National Taiwan University, Taipei , Taiwan, R.O.C.

摘 要

台北縣萬里鄉大坪村海芋、芥菜及甘藍菜表面，及基隆市瑪西里一帶之文旦、甘藍表面上之黑煙，經以光學顯微鏡觀察，發現皆以小於1微米之粉狀黑煙及1至3微米，平均2微米之反光球狀黑煙爲主要成員，而此2種典型黑煙與萬里鄉東方10公里一座燃油火力電廠之排煙具有相同之形態及組成。利用掃描式電子顯微境加以觀測，亦能得到相同的結果，而X光微量分析的結果，發現花葉表面2微米之黑煙主含Si及Al二元素，與電廠排煙中2微米者相同，而與3微米以止或蜂窩狀黑煙者不同。而基隆市附近5家其他工廠之排煙發現皆與花葉上所見者完全不同。1991年4月1日至5月12日於萬鄉大坪村設站採集到31批共60個樣品中發現皆含有上述典型顆粒，此與採樣期間每日皆有東風吹龍有關。綜合研判可知燃油火力電廠之排煙確實可以傳送沈降於10公里外之花葉表面，唯其與地形之關係，及沈降詳細途徑皆尙待學界繼續研究。

關鍵詞：黑煙，火力發電廠，X光微量分析

1.本研究承蒙行政院國家科學委員會之補助，計畫編號爲NSC-82-0409-B-002-084。

2.本文於1993年3月18日發表於「台灣地區空氣污染與農業氣象對作物生產影響研討會」，並爲論文集之一部份。

ABSTRACT

The black smoke particles heavily deposited on the surfaces of calla flowers, mustard and cabbage leaves collected from Ta-Pin hill area of Wanli, Taipei County, and those on the wentan and cabbage leaves at Ma-Shi hill area of Keelung City were found to consist of 1-3 μ light-reflecting black spheres and many submicron amorphous particulates when observed under a metallurgical microscope. The composition of deposited particles on vegetation surface was found to be similar to that emitted from an oil-fired power plant located about 10 km east from Ta-Pin hill of Wanli, but differed to those from two heavy oilfired boilers from nearby textile factories, one fertilizer factory, one steel refinery and exhausts from various vehicles. Scanning electron microscopy of the deposited 1-3 u particles also showed the same appearance as those collected from the stack of the oil-fired power plant. Further analysis with an energy-dispersive X-ray microanalyzer showed that both particles mostly contained Si and Al, although larger particles collected from electrostatic precipitator of the power plant might contain more S and V other than Si and Al. Sixty petridish samplers from two particle collection stations collected daily from April 1 to May 12, 1991 in the farms at Ta-Pin hill showed that typical 1-3 μ particles deposited on this area everyday, while simultaneous meteorological data indicated that east wind dominated or existed during each collecting day in this period. These evidences revealed that the heavily deposited particles on the vegetation surface were from the upwind power plant 10 km away.

Key words: Smoke, particulate, power plant, X-ray microanalyzer

前　　言

台灣地區的空氣污染除了氣態物質傷害到植物之外，由於粒狀物質的污染一直十分嚴重，故亦有不少公害糾紛係牽涉到粒狀污染物的污染。爲此，本研究乃係利用顯微鏡及X光微量分析儀的技術，希望建立微粒污染來源的鑑定技術，其目的一方面可以讓污染者了解其污染危害到環境品質的實情，另一方面也可以做爲公害鑑定的科學根據，以求公平合理地解決公害造成的糾紛。

理論上，由受體(Receptor)上著手探討污染物流布之來龍去脈者，是謂「受體模式」(Receptor model)，而此一科技大體上可以分成化學分析法及顯微鏡鑑定法兩大類(Cooper and Watson 1980)，前者一般係利用濾紙上採集到的大量微粒樣品，進行詳細的成份分析，再與已知背景微粒之成份相比對，統計，而定出其不同來源權分(Source apportionment)；而後者則是利用顯微鏡，直接依賴微粒之色澤、形態、大小等等，與已估者相互比對，達成鑑別的目的。

而所謂之鑑別(Differentiation)或鑑定(Identification)，事實上並未限定於一定要使用那一種設備或科技，唯一般是在人類可以用肉眼，不能用肉眼時，就得依賴光學顯微境，電子顯微鏡，或甚至其他之化學分析技術。在國外，以往利用顯微鏡技術或利用X光微量分析儀(X-ray microanalyzer)進行微粒之鑑定分析者已有不短的歷史(Cheng *et al.* 1976；Farmer & Linton 1984；Shen *et al.* 1977)。例如對於燃油與燃煤火力電廠之飛灰或微粒，即有甚多文獻加以探討(Cheng *et al.* 1976; Kaufherr and Lichtman 1984; Shen *et al.* 1977)。唯其一般並未用於直接由葉片上加以鑑定分析。而在國內，作者過去亦曾對大氣中重油燃燒產生之黑煙加以探討過(Sun 1993a)，另外亦曾在行政院環境保護署的支持下，針對北部及中部地區沈降性微粒來源加以鑑定與權分分析(Apportionment)(Sun 1993b)。但亦皆僅止於針對大氣中某一時段之樣品，對於葉片上者，亦未曾仔細研析過。另一方面，促成本研究之進行者，則是自從1990年7月起，接獲自農民之陳情，那是由台北縣萬里鄉李姓農民種植海芋及蔬菜多年普遍受害後，輾轉經農會、縣政府、桃園改良場等等而引發本研究室參與鑑定之興趣與行動。

由於本系及研究所現階段已備有光學顯微鏡、掃描式電子顯微鏡及能量分散性X光微量分析儀(Energy dispersive X-ray microanalyzer, 簡稱EDX)，故本研究乃係利用此三項設備，對於台北縣萬里鄉及基隆瑪西里的受害案加以多方面的鑑定、分析與探討，希望能讓各界藉以獲得更客觀的資訊。

材料與方法

一、田間受害情況之觀察

於1990年起即經常往台北縣萬里鄉大坪村一帶，調查海芋花卉、芥菜、甘藍等植物受害之情形。而後於1992年底又因基隆市環境保護局之請託，而前基隆市瑪西里一帶調查文旦及甘藍等植物上受到污染的情況。

二、植物表面微粒之顯微鏡鑑定

上述之海芋花卉、芥菜、甘藍、文旦葉片等植物材料帶回實驗室後，即以刀片切取受污染部位，置於玻璃載玻片上，再利用Olympus BH2- UMA型之垂直光源顯微鏡加以觀察，並在200倍及500倍下與已知來源之微粒相互比較，鑑定之。

而爲進行電子顯微鏡觀察及X水光微量分析，則係將花卉或葉片標本切取小片，置於導電之碳帶(Carbon tape)上，再置於銅質載物台上。乾燥後取一部份鍍金，另一些鍍碳，再利用JEOL-T330A型掃描式電子顯微鏡先行觀測，先確定觀測到典型顆粒後，再利用LINK QX-2000型X光微量分析儀，進行微量成份分析，並攝取掃描影像。

三、田間大氣微粒之採樣與氣象資料分析

爲了瞭解典型微粒沈降於萬里鄉大坪村一帶之情形，乃於1991年4月1日至5月12日，於種植海芋花卉之李姓農民田中，以及種植芥菜之菜田上，分別架設木質遮雨採樣器一組，其

詳細構造如作者另一篇文獻(Sun 1993b)所述。基本上遮雨成效係由上大下小兩片圓形木板組成，其上爲直徑21公分者，下爲直徑12公分者，下片中央再放置一個9公分之無菌塑膠培養皿，使其遮雨角度達45度角。塑膠培養皿內則可黏放玻璃載玻片以供光學顯微鏡之觀察，或放置銅質載物台，以供掃描式電子顯微鏡之觀測。採樣週期以1至2日爲主，即每隔1日或最多2日，更換新的採樣皿，並將採到之樣品送回實驗室，進行鑑定分析。

爲了解上述採樣期間之風向及降雨情形，乃向中央氣象局調取基隆站之同期間氣象資料，並統計其東風時數資料，以供有關擴散情況之研析。

四、燃油火力電廠所排黑煙微粒之採樣與鑑定

由於經初步鑑定研判，認爲位於萬里鄉東方約10公里遠之一座燃油火力發電廠最有可能是花卉及蔬菜上黑煙之排放者，故於1991年12月2日，在環保局人員之協助下，針對該火力電廠之四部鍋爐廢氣進行採樣，採樣時係以塑膠培養皿附著玻璃載玻片及銅質載物台，對準廢氣支管採樣數秒至數分鐘，並即封蓋，帶回實驗室進行光學及掃描電子顯微鏡之觀測。

另外，由於該座火力電廠於1991年起加裝靜電集塵器，故亦將環保局所移送之靜電集塵煙粒納入比對，並取此部份之黑煙進行EDX分析。

五、其他可能污染源排煙之採樣與鑑定比對

爲多方面了解基隆市一帶之其他污染源排煙之情形，乃於1993年2月初，在環保局人員協助下，針對基隆市六堵工業區一家具重油鍋爐之工廠，一家製造電池碳棒之工廠，瑪西里一家具重油鍋爐之工廠，大武崙工業區一家鋼鐵工廠，基隆港附近一家磷肥工廠等，進行排煙之採樣，其方法如同前述燃油電廠排煙之採樣。採樣後再進行顯微鏡觀測與鑑定。

六、X光微量分析

不論銅質載物台或葉片上之微粒，其若鍍金時，金薄膜的厚度一方面會使低原子序元素之X光無法被測出，另一方面會使金X光光譜變成背景光譜，故在本研究中一般以鍍300埃(Å)之金膜爲準，並於分析時注意檢視金光譜，予以扣除。

又不同之顆粒粒徑，可能會有不同之成份，故本研究中EDX之電子束掃射方式皆選用單點掃射方式。另因EDX分析只能測出含量較多元素，故對於波峰不夠高或未穩定出現之光譜皆暫時不予納入。

結果與討論

一、田間植物受污染情況之觀察

在台北縣萬里鄉及基隆市瑪西里觀察的結果，發現植物表面受到黑煙之污染情況，乃隨著品種之不同而有所差異，其於海芋花卉上一般皆污染花苞外表，待花苞展開時再污染花冠內部，由於海芋植物係種於水田中，花梗由莖基長出到花苞開放只需2至5日，在此2至5日內花冠即常受到污染，因此可見污染程度之嚴重。

至於芥菜與甘藍菜，則黑煙皆會沈積於特定部位，尤其是芥菜的葉柄基部以及甘藍菜凹積水葉表，典型芥菜葉柄受污染後之情形如圖(1)所示。文旦方面則係整片葉片皆會附著黑煙，尤其以上表面爲多，由於文旦葉片係多年生，故葉上黑煙可能係多年來附著的結果，此可由越年幼之葉片黑煙越少之現象証實之。

而田間受污染之季節分佈係以秋冬春三季污染較多，夏季則污染較少。



Fig. 1. Smoke-polluted mustard leaves found at Ta-Pin hill of Wan-Li, Taipei County, showing black appearance on the petiole surface.

二、植物表面微粒之顯微鏡觀測

將海芋花冠上受污染的表面切下，置於垂直光源顯微鑓下觀察，一般可在表皮細胞突起上看到甚多粉狀黑煙，屬不定形，粒經多小於1微米，而在突起基部可看到1至3微米之球形黑煙，其中央因反光而發亮，此兩類黑煙在甘藍葉表亦皆可以看到，而在芥菜葉柄基部，則因沈積時間較久而使兩類黑煙混雜，且球狀黑煙數量相對地減少。至於在文旦葉上，則因黑煙沈積量更多，只有在剝除部份黑煙後，方可清楚看到上述兩類黑煙。基本上上述植物表面皆可看到1至3微米之反光球形黑煙，其在垂直光源顯微鏡下之形態如圖(2)所示，而在掃描式電子顯微鏡下之形態則如圖(3)所示。由圖(2)及(3)可知其表面十分光滑。

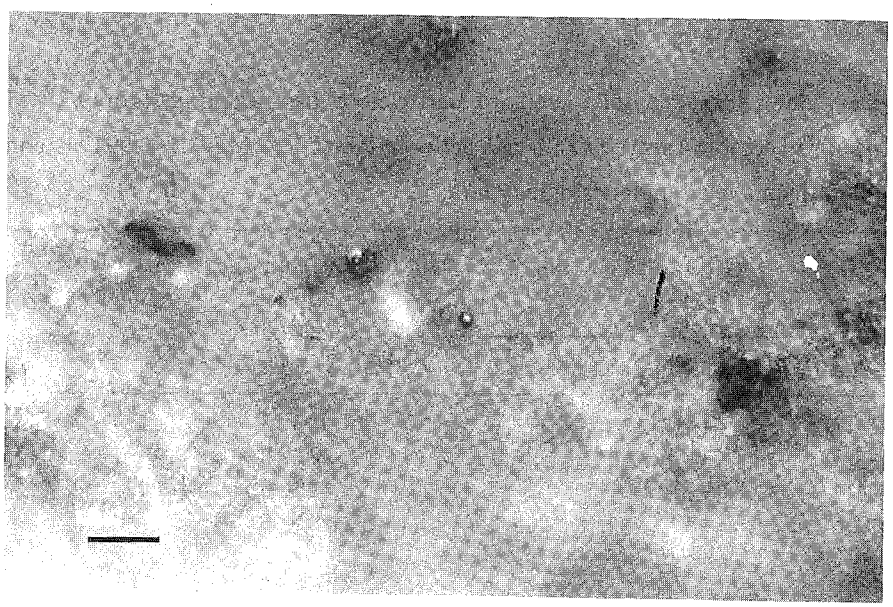


Fig. 2. Typical 2-μ black particle with light-reflecting appearance found on leaf or flower surfaces at Wan-Li, Taipei and Ma-Shi, Keelung areas. (Bar=10 μ)

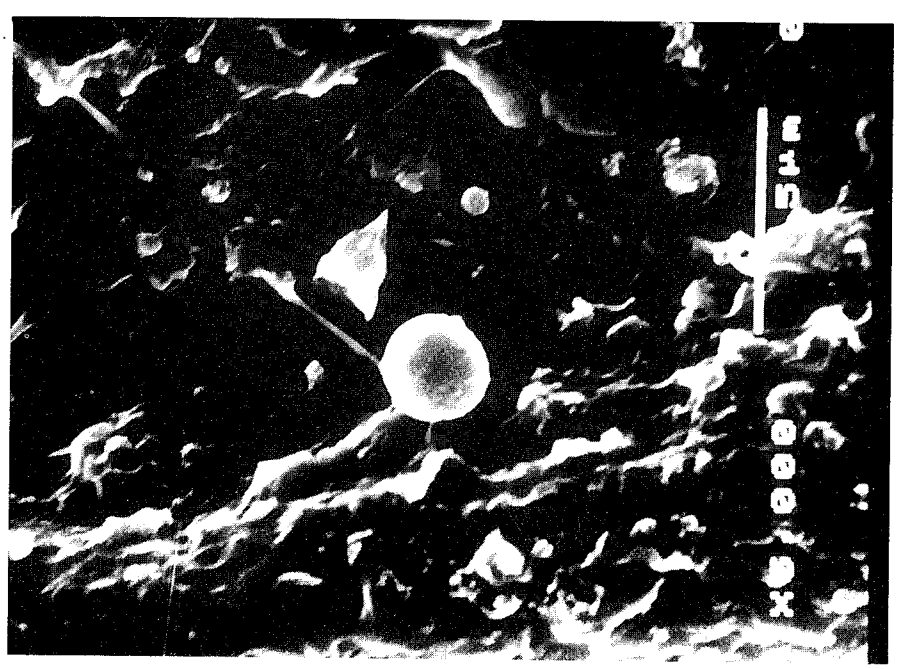


Fig. 3. Two-micron spherical particles with smoothy surface observed on leaf or flower surfaces with scanning electron microscope.

三、田間大氣微粒之採樣與氣象資料分析

於1991年4月1日至5月12日於萬里鄉大坪村設立2個微粒沈降採樣站測定之結果，發現前後共31批採樣所得的60個樣品中，皆可在玻璃載玻片上發現如同上述1-3微米之反光球形黑煙粒子，此顯示在該採樣期間，污染幾乎不斷地發生。

Table 1. Deposition frequency of typical 1-3 particles on two sampling stations (lst on calla farm, 2nd on vegetable farm) established between April 1 to May 12, 1991 as compared to the simultaneous local meteorological data.

Sampling date	Deposition of 1-3 μ typical particle@		Total hour with E wind	Total raining hour	Rainfall (mm)
	lst station	2nd station			
0401-0402	+	+	13.5	0	0
0402-0403	+	+	22.5	2	0
0403-0404	+	+	12.0	0	0
0404-0405	+	+	6.0	0	0
0405-0406	+	+	7.5	7	9.3
0406-0407	+	+	4.5	18	31.0
0407-0408	+	+	6.0	6	4.5
0408-0409	+	+	3.0	0	0
0409-0410	+	+	1.5	0	0
0410-0411	+	+	4.5	0	0
0411-0412	+	+	7.5	0	0
0412-0413	+	+	24.5	18	3.4
0413-0414	+	+	18.5	10	7.6
0414-0415	+	+	15.5	0	0
0415-0417	+	+	28.5	18	14.8
0417-0419	+	+	34.5	3	3.0
0419-0421	+	+	21.0	0	0
0421-0422	+	+	7.5	0	0
0422-0423	+	+	1.5	0	0
0423-0424	+	+	13.5	2	0.1
0424-0425	+		4.5	0	0
0425-0426	+		12.0	22	49.4
0430-0501	+	+	18.0	19	72.3
0501-0502	+	+	24.0	6	4.9
0502-0503	+	+	15.0	11	6.8
0503-0504	+	+	4.5	5	2.6
0504-0505	+	+	7.5	0	0
0505-0506	+	+	19.5	12	1.6
0508-0509	+	+	13.5	11	2.0
0509-0511	+	+	22.5	15	1.9
0511-0512	+	+	3.0	0	0

@ ＋=positive result, －=negative result.

再調查此一期間之氣象資料，結果如表(1)所示，由表中可知與採樣時間同步的每一次，皆有吹東風的時刻，此段時間不中斷的東風吹襲，相信是使污染不斷發生的原因所在。

四、燃油火力電廠所排黑煙微粒之比對

於1991年12月2日前往萬里鄉東方10公里一家燃油火力發電廠，採取四部鍋爐排煙樣品共29個，結果發現每個培養皿上之載玻片，皆附有二型黑煙，其一爲小於1微米之粉狀煙塵，另一爲1至3微米之反光球狀黑煙，此一典型之反光球狀黑煙與在花卉及蔬菜上所見者完全相同，由於此一典型2微米之黑煙爲其他污染源排煙者(Sun 1993a; 1993b)所未見，故可做爲燃油火力電廠之代表性黑煙微粒。另外檢視該火力電廠靜電集塵器收集下來的微粒，發現則多以大型蜂窩狀黑煙，如作者另一篇報告者(Sun 1993a)爲主，但亦夾雜有少量的小型反光球狀黑煙，粒徑以1微米至3微米爲最多，如圖(4)所示。由以上型態學之比較，可初步得到一結論，即該火力電廠之排煙中，確實有此1-3微米之反光球形黑煙，其形態與葉片上所見者全屬相同。

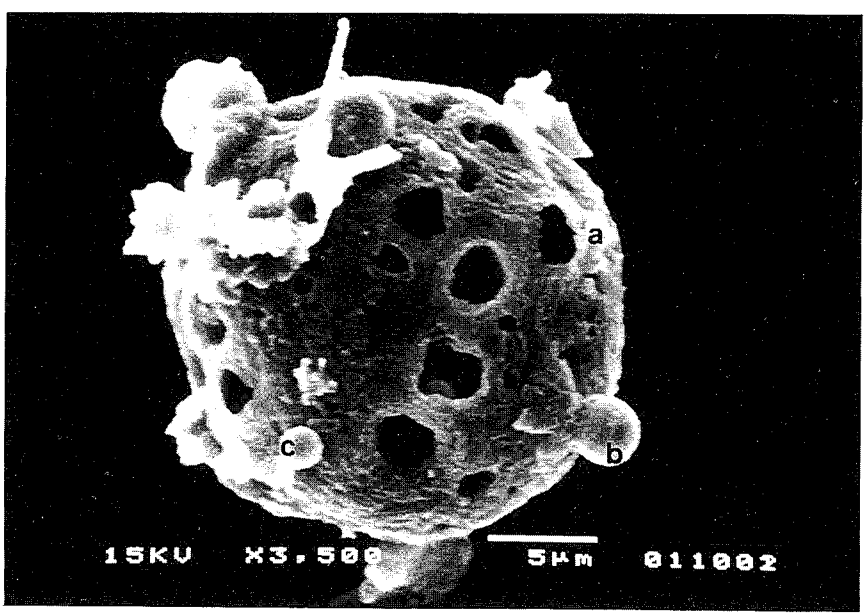


Fig. 4. Smoke particles with different shape collected from the electrostatic precipitator of an oil-fired power plant located at 10 km east of Wan-Li, Taipei, containing (a) large honeycomb-shaped particle, (b) spherical particle larger than 3 μ, and (c) spherical particle of 1-2 μ with appearance similar to those found on the vegetation surfaces.

五、其他可能污染源排煙之鑑定比對

於1993年2月初採取基隆市六堵工業區，大武崙工業區及瑪西里一家具重油鍋爐工廠排煙並檢測所排微粒之結果，發現二家小型重油鍋爐排出的煙粒，皆以大型蜂窩狀黑煙爲主要

顆粒，而未見有小於2微米之黑色煙塵。而另外一家鋼鐵廠，一家磷肥工廠，及一家碳棒工廠之排煙，也皆不含典型2微米之黑煙。

有關其他污染源排煙之鑑定，一部份可參考作者前二篇報告(Sun 1993a, 1993b)，即由以往建立起之形態學資料庫，可讓吾人了解，至目前爲止，尚無其他工廠可產生與燃油火力電廠排煙相同的黑煙，換言之，由於其他污染源包括各種車輛排煙都未能產生此型黑煙，更使吾人可以確信，花葉上的典型黑煙，是由於此一火力電廠之排煙所造成。

六、EDX分析結果

由於初步分析發現材料鍍碳與鍍金，分析結果有所不同，故吾人取甘藍菜葉片材料，比較其上典型2微米顆粒之EDX分析結果，發現鍍碳者可測知含有Si, Al及可能來自植物之K等，如圖(5)所示，而鍍金者則除了背景之Au外，亦可測出含有Si及Al，如圖(6)所示，因此可以肯定典型2微米微粒主要含有Si及Al，另一方面亦可肯定鍍金者尚不致造成重大干擾。

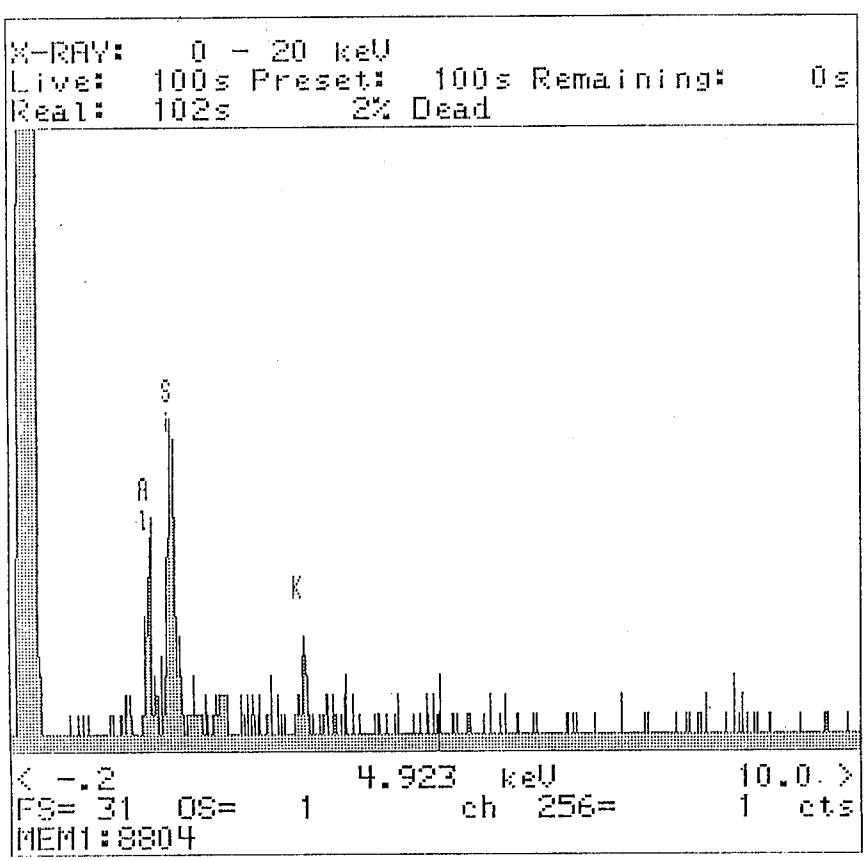


Fig. 5. EDX spectrum of 1-3 μ typical particles deposited on cabbage leaf surface showing higher content of Si and Al in addition to K from the background leaf tissue when the specimen was coated with carbon.

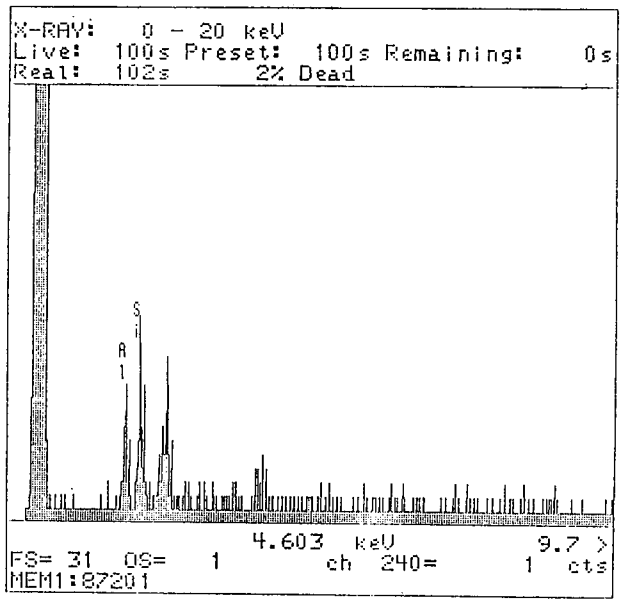


Fig. 6. EDX spectrum of 1-3 μ typical particles deposited on cabbage leaf surface showing higher content of Si and Al in addition to the background Au when the specimen was coated with Au.

至於燃油火力電廠之黑煙，吾人係取由靜電集塵器集取下之樣品，發現其屬蜂窩球狀者主要含有S及V等，如圖(7)所示，而在3微米以上者則含有Si及S，如圖(8)所示；只有在1至2微米之典型粒子，方含有Si及Al，如圖(9)所示。

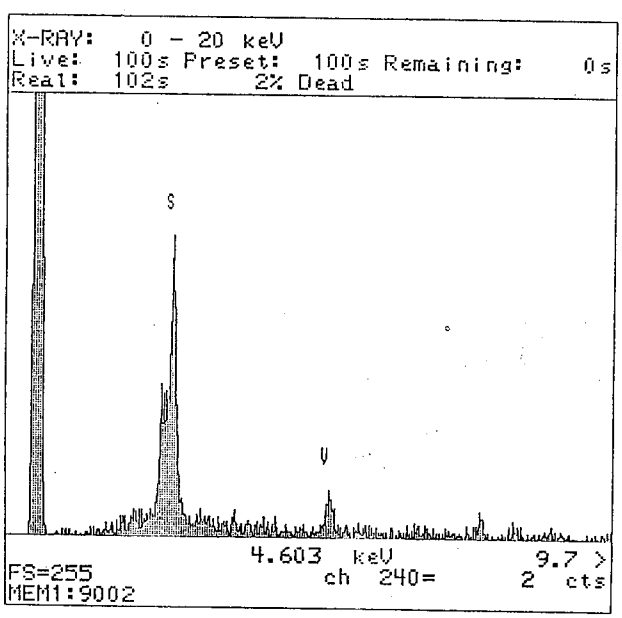


Fig. 7. EDX spectrum of the honeycomb-shaped particle of the oilfired power plant as that shown on Fig. 4(a), expressing the higher content of S and V in addition to the background Au from the coating.

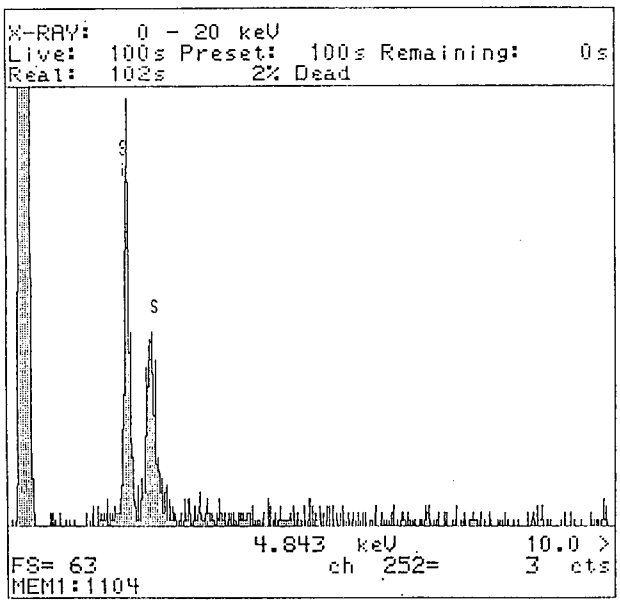


Fig. 8. EDX spectrum of the spherical particle larger than 3 u of the oil-fired power plant as that shown on Fig. 4(b), expressing the higher content of Si and S in addition to the background Au from the coating.

由以上EDX分析，可再進一步證實，花葉上之2微米粒子與該燃油火力電廠之2微米粒子有相同的化學組成。

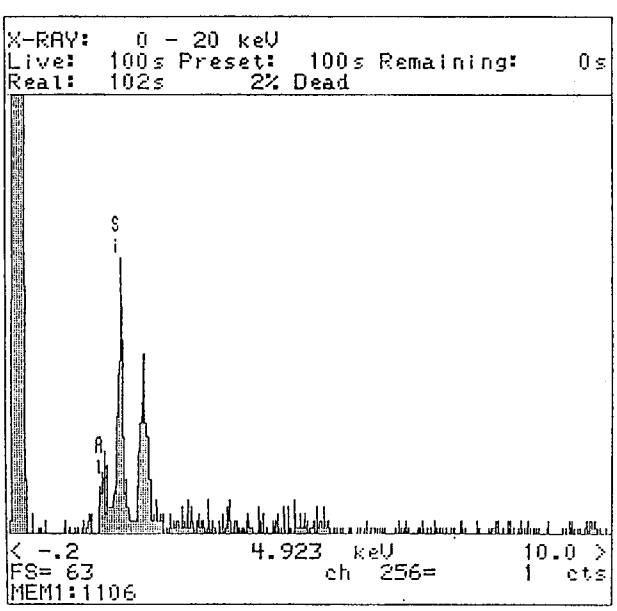


Fig. 9. EDX spectrum of the 1-3 spherical particle of the oilfired power plant as that shown on Fig. 4(c), expressing the higher content of Si and Al in addition to the background Au from the coating.

綜合結論

由以上光學顯微鏡之比對，電子顯微鏡之比對，EDX之比對，可以證實火力電廠之排煙，應可沈降於10公里外之萬里鄉地區，以及7公里外之瑪西地區。由於萬里鄉大坪村海拔高達300公尺，而火力電廠煙囪高度只有200公尺，是否因爲此地形因素而加重沈降量，尙待學界證實之。

另一方面，由於過去之報告(Sun 1993a, 1993b)，皆證實其他類的污染源皆不會產生此2微米典型黑煙，在本次調查的5家工廠亦再度證實此一現象，則益發可以證實花卉及果菜葉片上之黑煙係來自火力電廠。

由於大氣中污染微粒不惟影響到身體健康，亦是生活環境中極大的干擾來源，包括會污損材料、衣物、影響能見度及觀瞻等。另一方面亦會大量沈降於植物葉表，影響植物光合作用及生長(Ernst 1982)，是以國內今後在此一方面的研究仍有予以加强的必要性。

誌　　謝

本研究部份承行政院環保署之贊助，另一部份承行政院國家科學委員會之支持，研究計畫編號NSC-82-0409-B-002-084，謹表謝忱，又研究採樣承林文龍、謝進修、陳泰安等之幫忙甚多，在此深表謝意。

引文用獻

Cheng, R. J., V. A. Mohnen, T. T. Shen, M. Current and J. B Hudson. 1976. Characterization of particulates from power plants. J. Air Pollut. Contl. Assn. 26:78 7-790.

Cooper, J. A. and J. G. J. Watson 1980. Receptor oriented method of air particulate source apportionment. J. Air Pollut. Contl. Assn. 30:1116-1125.

Ernst, W. H. O. 1982. Monitoring of particulate pollutants. p. 121-128. In : Monitoring of Air Pollution by Plants. (L. Steubing and H. J. Jager, eds) Dr. W. Junk Publishers. The Hague.

Farmer, M. E. and R. W. Linton. 1984. Correlative surface analysis studies of environmental particles. Environ. Sci. Technol. 18:319-326.

Kaufherr, N. and D. Lichtman 1984. Comparison of micron and submicron fly ash particles using scanning electron microscopy and X-ray elemental analysis. Environ. Sci. Technol. 18:544-547.

Shen, T. T., R. J. Cheng, V. A. Mohnen, M. Current and J. B. Hudson. 1977. Characterization of differences between oilfired and coal-fired power plant emissions. In: Proceedings of the 4 th International Clean Air Congress, May 16-20, 1977, Tokyo. p.386-391.

Sun, E. J. 1933a. Microscopic identification of atmospheric black smoke particles from heavy oil combustion. J. Environ. Protection Soc. R.O.C. (in press).

Sun, E, J. 1993b. Microscopic identification and source apportionment of airborne particles deposited in northern and central Taiwan. J. Environ. Protection Soc. R.O.C. (in press).