

行政院環境保護署

「99 年度土壤及地下水污染研究與技術提昇計畫」

熱脫附處理對土壤質地變化、汞與戴奧辛污染物去除 效果以及物種分佈探討

期末報告

EPA-99-GA103-03-A236-2

主 辦 單 位：



行政院環境保護署

受 託 單 位：

國立台北科技大學環境工程與管理研究所

印 製 年 月：

100/12/21

計 畫 主 持 人：

席行正

協 同 主 持 人：

許正一、王琳麒、簡聰文

計 畫 執 行 期 間：

99/12/29 – 100/12/28

中 華 民 國 100年12月

行政院環保署計畫成果中英文摘要（簡要版）

- 一、中文計畫名稱：熱脫附處理對土壤質地變化、汞與戴奧辛污染物去除效果以及物種分佈探討
- 二、英文計畫名稱：Effects of thermal desorption on soil structures, removal effectiveness of mercury and dioxin contaminants, and repartitioning of speciation
- 三、計畫編號：EPA-99-GA103-03-A236-2
- 四、執行單位：國立台北科技大學環境工程與管理研究所
- 五、計畫主持人(包括共同主持人)：席行正、許正一、王琳麒、簡聰文
- 六、執行開始時間：99.12.29
- 七、執行結束時間：100.12.28
- 八、報告完成日期：100.12.19
- 九、報告總頁數：106 頁(本文) + 17 頁(附錄)
- 十、使用語言：中文、英文
- 十一、報告電子檔名稱：EPA-99-GA103-03-A236-2 期末報告
- 十二、報告電子檔格式：Microsoft Word 2007
- 十三、中文摘要關鍵字：熱脫附、汞、戴奧辛
- 十四、英文摘要關鍵字：Thermal desorption、Mercury、Dioxin
- 十五、中文摘要：

本研究主要藉由中石化之熱脫附實驗室，以模廠級旋轉窯進行土壤熱脫附實驗。首先以實驗室熱重分析儀快速獲得數種受汞及戴奧辛污染土壤之失重行為，藉由所得之熱重損失區段初步定義土壤受熱影響程度與可能操作之脫附條件(i.e., 較適脫附操作溫度)，之後將該條件配合不同之脫附溫度與延時，配合管柱實驗獲取放大數據後，應用於旋轉窯反應器，以獲得於不同脫附條件下土壤質地變化與土壤中汞與戴奧辛殘量變化情形。實驗測試包含四個土樣(以 A、B、D、E 代

碼表示)於 500 或 550、700 及 800°C 熱脫附處理之物化特性、汞與 PCDD/Fs 殘量變化情形、汞型態分佈及戴奧辛物種分佈。結果顯示加熱後土壤 pH 皆由原本的中性或弱鹼轉變為強鹼性，土壤中有機質含量隨加熱溫度升高而減少。所有土樣中之汞(6.7–480 mg kg⁻¹)經 500°C 持溫 0.5 小時模廠熱脫附條件下，濃度均可降低至管制標準以下(i.e., 20 mg kg⁻¹)。PCDD/Fs 毒性當量經 500°C 持溫 0.5 小時處理後亦可低於管制標準(1000 ng I-TEQ kg⁻¹)。原始土壤中 PCDD/Fs 組成顯示，OCDD 及 OCDF 為主要化合物，熱脫附前與熱脫附後土壤中所含 PCDD/Fs 則多以 PCDD 為主。汞之型態分佈顯示，熱脫附前與熱脫附後之型態分佈均以殘餘態為主，顯示該場址之汞不論處理前後其生物可利用性均偏低。建議未來可測試較低熱脫附溫度以節省能耗。考慮後續土壤再利用，亦可考量於明火條件下適度降低熱脫附處理溫度。本研究促進瞭解污染物經熱處理後之再分配行為，期許所得結果能做為未來實廠建構與熱脫附參數選擇之依據。

十六、英文摘要：

This study examines the effectiveness of thermal desorption of CPDC's contaminated soils using a bench-scale column reactor and a pilot-scale rotary reactor. The test parameters include desorption temperature, duration, and carrier gas flow rate. Thermogravimetric analysis (TGA) is used to preliminarily understand the thermal characteristics of soils. Four soil samples (A, B, D, E) contained various amounts of Hg and PCDD/Fs were then tested for their desorption properties at 500, 550, 700 and 800°C. The resulting physical and chemical properties and distribution of mercury fractionations and dioxin profiles were then accessed. The experimental results showed that the soil pH changed from neutral or weak basic into a strongly basic. Soil organic matter content decreased with elevating the desorption temperature. At all of the test temperatures, Hg concentration can be reduced to < 20 mg/kg, the soil

standard by Taiwan EPA, from the concentrations between 6.7–480 mg kg⁻¹. The TEQ of PCDD/Fs at 500°C for 0.5 hours after treatment reduced to < 1000 ng I-TEQ kg⁻¹. OCDD and OCDF were the major dioxin homologues in the soils, before and after thermal desorption. Mercury fractionation examinations showed that mercury was mainly in residual form before and after thermal desorption. These results suggested that the bioavailability of mercury in the contaminated site was relatively low. Considering reutilization of thermally treated soil, a lower desorption temperature can be tested on the targeting soils to save energy under the direct-heating desorption operations. This study provided better comprehension in the repartitioning of these contaminants in soil. Results presented here may provide useful suggestions for the scale-up thermal treatment processes in the future.

行政院環保署計畫成果中英文摘要(詳細版)

中文計畫名稱：熱脫附處理對土壤質地變化、汞與戴奧辛污染物去除效果
以及物種分佈探討

計畫編號：EPA-99-GA103-03-A236-2

計畫執行單位：國立台北科技大學環境工程與管理研究所

計畫主持人(包括共同主持人)：席行正、許正一、王琳麒、簡聰文

計畫期程：99年12月29日起100年12月28日止

計畫經費：940千元

摘要

本研究主要藉由中石化之熱脫附實驗室，以模廠級旋轉窯進行土壤熱脫附實驗。首先以實驗室熱重分析儀快速獲得數種受汞及戴奧辛污染土壤之失重行為，藉由所得之熱重損失區段初步定義土壤受熱影響程度與可能操作之脫附條件(i.e., 較適脫附操作溫度)，之後將該條件配合不同之脫附溫度、延時，配合管柱實驗獲取放大數據後，應用於旋轉窯反應器，以獲得於不同脫附條件下土壤質地變化與土壤中汞與戴奧辛殘量變化情形。實驗測試包含四個土樣(以A、B、D、E代碼表示)於500或550、700及800°C脫附處理之物化特性、汞與PCDD/Fs殘量變化情形、汞型態分佈及戴奧辛物種分佈。結果顯示加熱後土壤pH皆由原本的中性或弱鹼轉變為強鹼性，土壤中有機質含量隨加熱溫度升高而減少。土樣中之汞($6.7\text{--}480\text{ mg kg}^{-1}$)經500°C持溫0.5小時模廠熱脫附條件下，濃度均可降低至管制標準以下(i.e., 20 mg kg^{-1})。PCDD/Fs毒性當量經500°C持溫0.5小時處理後亦低於管制標準($1000\text{ ng I-TEQ kg}^{-1}$)，原始土壤中PCDD/Fs組成顯示，OCDD及OCDF為主要化合物，熱脫附前土樣D中所含PCDD/Fs以PCDF為主，土樣A、B、E中所含PCDD/Fs以PCDD為主，熱脫附後土壤中所含PCDD/Fs以PCDD為主。汞之型態分佈顯示，熱脫附前與熱脫附後之型態分佈以殘餘態為主，顯示

該場址之汞不論處理前後其生物可利用性均偏低。建議未來可測試較低脫附溫度以節省能耗，考慮後續土壤再利用，亦可考量於明火條件下適度降低熱脫附處理溫度。本研究促進瞭解污染物經熱處理後之再分配行為，期許所得結果能做為未來實廠建構與熱脫附參數選擇之依據。

前言

中國石油化學公司(簡稱中石化)安順廠之高濃度複合式污染型態，各界均嘗試提出不同之整治技術因應。安順場址不管是在污染物形態、污染物數量與污染物濃度均為國內外罕見，且相當棘手的污染整治場址，尤其是相當高濃度的戴奧辛(PCDD/Fs)污染土壤中，同時又存在著有重金屬汞污染，是極高難度的挑戰。熱脫附處理方法已經廣泛證實對有機物處理效果良好，除可移除高揮發性有機物外，亦可應用處理如PCBs、DDT、PCDD/Fs、含氯農藥等低揮發性、難分解之有機污染物，對於移除重金屬效果如汞等低沸點金屬則同樣適用。污染物的毒性與生物有效性往往與其存在的物種與型態有關，低氯數之 PCDD/Fs 之毒性遠高於高氯數同源物；目前針對總汞的含量與其地球生物化學循環和其危害風險的測定是不足的，主要是由於缺乏相關反應(轉化/轉變)、生物利用度和毒性反應的資料。因此，發展相關試驗方法是非常有幫助的。本計畫進行熱脫附前土壤基本資料、物種分佈及污染物濃度並藉由熱重分析、熱脫附管柱實驗、模廠級旋窯熱脫附實驗提供後續熱脫附參數設定，探討熱脫附後土壤性質變化、污染物種分佈和去除效果之數據。

研究方法

本研究先探討土壤之基本性質，作為後續熱處理之初步評估；利用熱重分析與熱脫附管柱實驗(bench-scale column test)探討不同變異因子(i.e., 脫附溫度與持溫時間)，藉由所得之熱脫附後基本性質分析及受汞及戴奧辛污染土壤之污染物殘量初步定義可操作之脫附條件(e.g., 較適脫附溫度)，之後將該條件配合

不同之脫附溫度及延時，應用於旋轉窯反應器，以獲得於不同脫附條件下土壤中汞與戴奧辛殘量變化情形。最後藉由中石化公司現有之熱脫附處理設備進行土壤熱脫附實驗，以直火式熱脫附旋轉窯進行不同脫附溫度下受污染土壤熱脫附測試，藉由所得之數據初步定義可操作之脫附條件評估處理前後土壤中汞與戴奧辛殘量變化情形。本研究同時針對土壤基本性質進行分析以及針對汞物種進行序列萃取做綜合性之評估，期許所得結果能做為未來模廠與實廠建構與熱脫附參數選擇之依據。

結果

土壤性質分析結果顯示，受試土壤(包含受不同濃度濃度汞與戴奧辛污染之四區塊)土壤含水率在 1.1 至 4%間，有機質含量介於 2 至 3%，四種污染土壤質地介於砂土與黏土之間。對砂質地土壤而言，CEC 值普遍較低；熱脫附試驗前原始土壤之總汞濃度及戴奧辛濃度皆多超過法定標準，其中除土樣 B 之總汞濃度低於管制標準外，土樣 D 總汞濃度最高，超過法定濃度 24 倍，土樣 B 戴奧辛濃度最高，超過法定濃度 40 倍；序列萃取之結果，四種土壤殘餘態汞的比例極高，顯示汞移動性極低；土壤經熱脫附處理後，pH 值皆由原本的中性或弱鹼變為強鹼性，且土壤中有機質含量會隨著加熱溫度升高而減少，當加熱溫度超過 550°C 度時有機質明顯下降，土壤質地經熱脫附後，砂粒部分有增加趨勢。在模廠熱脫附試驗實驗 500°C 操作條件下可將土壤中汞濃度降低至環保署管制標準(20 mg/kg)，可做為上述之污染土樣去除汞的較適熱脫附條件，且持溫時間越長去除效率越高。PCDD/Fs 毒性當量經 500°C 持溫 0.5 小時處理後可低於管制標準(1000 ng I-TEQ kg⁻¹)，顯示直接式熱脫附溫度大於 500°C 時對污染物之去除效果良好。原始土壤中 PCDD/Fs 組成顯示，OCDD 及 OCDF 為主要化合物，熱脫附前與熱脫附後土壤中所含 PCDD/Fs 以 PCDD 為主。汞之型態分佈顯示，熱脫附前與熱脫附後之型態分佈以殘餘態為主，顯示該場址之汞不論處理前後其生物可利用性均偏低。

結論與建議事項

台南中石化土壤經基本性質分析、熱重分析、熱脫附前、後之汞含量分析、熱脫附前、後之 PCDD/Fs 同源物檢測、汞序列萃取與相態分析、以及 PCDD/Fs 物種分佈，所得之結論如下：

- (1) 土樣經熱脫附處理後，pH 由原本的中性或弱鹼變為強鹼性，土壤中有機質含量會隨著加熱溫度升高而減少，四種土樣之 CEC 在 700°C 有提升之趨勢。土壤質地經熱脫附後，顯示土樣 A、E 經熱脫附後土壤性質變化較顯著。土樣 B、D 經熱脫附後對土樣之粒徑分佈較無明顯影響。非直火式的加熱方式為一種較不破壞土壤性質的熱脫附加熱方式。
- (2) 直接式模廠熱旋窯去污效果較管柱為佳，可能原因為直火與土壤接觸，脫附反應較佳與燃燒反應伴隨發生所致。模廠熱脫附試驗顯示，土樣 D 經 500°C 持溫 0.5 小時之熱脫附程序後，可達到 99% 以上之去除效率，但其 PCDD/Fs 初始含量較低，故建議未來可測試較低脫附溫度以節省能耗。土樣 B 為高濃度戴奧辛污染土壤，雖然經由 500°C 持溫 0.5 小時熱脫附後，可明顯低於管制標準，但土壤於過高脫附溫度下會劇烈消耗或氧化土壤中的有機碳，故若考慮後續土壤再利用，亦可考量於明火條件下適度降低熱脫附處理溫度。
- (3) 經 550°C 熱脫附後土樣 PCDD/PCDFs(TEQ) 比值為 2.4 – 3.2，顯示經熱附後主要毒性來源為 PCDD。經 700°C 熱脫附試驗後。土樣 PCDD/PCDFs(TEQ) 比值為 0.17 – 2.48，顯示土樣 A 和 E 經熱脫附後主要毒性來源為 PCDF，但土樣 B 和 D 經熱脫附後主要毒性來源為 PCDD。
- (4) 土壤中汞之型態分佈，皆以殘餘態為主要型態。經熱脫附處理殘餘態之比例在 61–98.7%，顯示熱脫附後土樣之汞移動性低。

建議

中石化安順廠多屬砂質土，砂質土的排水性較佳，且孔隙大，污染物之移動性相對也較佳，這可能是造成僅殘餘態汞存在土壤中之最主要原因。但從整治

角度來看砂質土熱脫附處理相對較易操作，污染物去除較易達成。土壤含水率同樣會影響有機與無機污染物之移動，且高含水量可能會降低熱脫附效果。實驗中觀察到可能的延遲脫附多與土壤質地、土壤有機質含量以及水分含量有關，將導致脫附溫度遠高於污染物沸點，此部份於後續旋轉窯操作時將特別留意，因其可能造成熱脫附效果不彰。PCDD/Fs 於管柱間接 550°C 持溫部分土樣無法達到管制標準，建議間接熱脫附溫度大於 550°C，直接式熱脫附溫度大於 500°C。土壤 B 結果顯示過高脫附溫度會劇烈消耗或氧化土壤中的有機碳，故若考慮後續土壤利用，亦需考量熱脫附的處理溫度不宜過高。

第一章 研究緣起

1.1 研究背景

1.1.1 研究背景現況說明

中國石油化學公司台鹼安順廠之土壤與地下水污染案，土壤主要受到汞、戴奧辛與五氯酚之污染，且污染物之含量均遠遠超過管制標準；此種包含不同高濃度毒性物質之複合式污染型態，更為台灣及全世界所罕見。中石化安順場址之地址為台南市安南區鹿耳里北汕尾二路 421 號，位於台南科技工業園區西側，東以台南市安南區北汕尾二路(原二等九號道路)為界，北鄰竹筏港溪，過竹筏港溪則為原台碱員工宿舍區與顯宮里，西側鄰近鹿耳門溪中間為魚塢。早期在 1942 年由日本鐘淵曹達株式會社成立工廠，生產燒鹼 $\text{NaOH}_{(s)}$ 、鹽酸 $\text{HCl}_{(aq)}$ 、液氯 $\text{Cl}_{2(l)}$ 和五氯酚。該工廠為利用水銀法電解濃鹽水反應製成氯氣(Cl_2)和片鹼(NaOH)，製程中以汞電極當陰極，在水中解離的氯離子在陽極被氧化成氯氣，鈉離子在陰極被還原成鈉原子並溶解於汞中形成汞齊，而汞齊被抽到另一槽與水接觸產生氫氣與氫氧化鈉。安順廠 40 年所留下的污染物，主要為汞、戴奧辛及五氯酚。

從污染行為來看，中石化安順廠自 1942 至 1982 年的 40 年間生產鹼氯產品，且生產一噸片鹼大約需要消耗 150–260 g 的汞，而其中 50% 的汞存在於廢鹽水中，此廢鹽水通常被當做廢水排放，進而污染河川與海洋，後來為了避免汞污染，製程才改以隔膜法製鹼。而五氯酚的生產則在 1969 至 1979 年間，主要應用於農藥及木材防腐劑。五氯酚本身為具毒性的污染物，在製程中更會產生劇毒的副產品戴奧辛。雖然該廠區污染最嚴重的區域是廢棄污泥的堆放地及廢水排放池，但廠區的土壤、地下水、鄰近魚塢的底泥及水生物也驗出了污染。此外，環保署委託工研院做廠內污染調查發現，在原鹼氯工廠東南側溝渠內的污泥，戴奧辛濃度可高達 $1.76 \times 10^7 \text{ ng kg}^{-1}$ (土壤污染管制標準為 1000 ng kg^{-1})，另一個重大發現為全廠內廣布土壤檢測點中，發現地表下 45 cm 左右的土壤，戴奧辛濃度幾乎都超過

管制標準值。

中石化安順廠經歷長達半世紀之污染，可惜政府當局早在二十多年前便了解污染事實，但卻未積極處理，而錯失了處理處置的最佳良機。早在 1977 年，安平水產化驗所檢測安順廠五氯酚工廠外圍之魚塢水產時便發現含有毒性物質，但台鹼公司與飼主卻私下協調休耕，並每年補助 6 萬元息事。1981 年，台灣省水污染防治所調查顯示，安順廠廠房、屋頂及四周雨水汞含量偏高，海水貯存池內吳郭魚之含汞量亦超過可食用標準。雖然業者曾提出各種改善措施，但卻未真正落實。直至近年來政府委託學者檢測水產中戴奧辛含量及居民血液中戴奧辛濃度，才赫然發現超出正常標準值許多，此一污染問題才真正被挖掘出來。雖然整體的污染行為與責任歸屬需要進一步釐清，但更加確立了政府部門對台南市顯宮、鹿耳、四草三里居民應負的責任。

目前針對中石化安順廠的高濃度複合式污染型態，各界均嘗試提出不同之整治技術因應。安順場址不管是在污染物形態、污染物數量與污染物濃度均為國內外罕見，且相當棘手的污染整治場址，尤其是相當高濃度的戴奧辛污染土壤中，同時又存在著有重金屬汞污染，再加上其近 52 萬立方公尺的污染物(包含污染土壤、底泥及廢棄物等)需要處理，對於現行的國內、外現有整治技術欲在適當的期程內進行妥適的處理，都是極高難度的挑戰。欲以單一有效且經濟的去除技術使污染土壤回復成原有面貌幾乎無法達成。任何一種單一技術可能無法達快速去除目的(例如生物處理)、或是處理效果佳但並不經濟(如熱處理)、或成本低廉但在去除效果有其限制(如固化/匣限化)、或尚在實驗室階段，較難應用於實際處理等。因此如何以有效且經濟的方式來處理此種複合式污染土壤，是面對安順場址此種複雜污染議題所必須應付的難關。目前中石化公司提出「整治列車概念(或稱為整治序列，Remediation Train)」，將整治計畫分成第一階段整治期與第二階段復育期兩個階段執行，分別針對高、中、低污染濃度之土壤，循序漸近進行場址污染整治工作，期能有效的將場址內污染物濃度降低至符合法規標準，且對於周圍環境所產生的衝擊影響降至最低。

1.1.2 供試土壤所含污染物介紹

(1)汞

由於汞對人類安全與健康及對生態系統之重大威脅，為全球性第一級之污染物質，美國環保署亦將其列為 129 種優先管制毒性污染物之一。此外，美國毒性物質及疾病登記署由 2007 年 CERCLA 有害物質優先名單將汞列為第三級有毒物質(ATSDR，2011 年)。在台灣，一些污染場址包含了明顯的汞量 (Taiwan EPA,2010)。近年來陸續發現的污染場址，非但有汞，還有其它重金屬污染。汞與其他重金屬特性不同，易與有機質、硫化物及其它金屬化合物形成鍵結。表 1-1 為汞之物化特性，由表得知汞(mercury)在室溫下為液態金屬，具有銀色光澤，有明顯的蒸汽壓，不易溶於水，溫度 0-150°C 之蒸汽壓可以下式表示：

$$\log P = (-321.5 / T) + 0.8025$$

其中 P 和 T 壓力(mmHg)及絕對溫度(K)，因此在溫度 24°C 時的飽和蒸汽壓約為 18 mg m^{-3} ；由於汞及其化合物具有水溶性，元素汞的溶解度約 $20 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ ， HgCl_2 及 Hg_2Cl_2 對水的溶解度則為 69 g L^{-1} (20°C)和 2 mg L^{-1} (25°C)，有空氣、氯化物及鹼存在時，溶解度會增加，而使其存在更具危險性。在約-39°C 時凝固成像錫或鉛一樣的柔軟固體，能與大多數金屬(鐵除外)形成汞齊合金。汞的熱膨脹係數均勻(0-100°C 之間為 $1.82 \times 10^{-4} \text{ deg}^{-1}$)，因此可當做溫度計。汞具有高表面張力、低電子阻抗性及高比重，在週期表上的原子序 80；自然界中有部份金屬會溶解在汞中和形成汞齊而元素汞通常以汞蒸氣和液態汞的形式存在。

表 1-1、汞及其化合物之基本物理性質(Lange, 1976)

分子式	Hg	HgCl ₂	HgO	HgSO ₄	CH ₃ HgCl
分子量	200.59	271.52	216.61	296.68	251.08
常溫狀態	液態	固態	固態	固態	固態
比重 (g cm ⁻³)	13.55	5.44	11.14	6.47	—
熔點 (°C)	-39	277	476	850	167
沸點 (°C)	356	304	—	—	—
蒸氣壓 (kPa)	0.18	8.99×10 ⁻³	N.D.	N.D.	8300
水溶解度 (g L ⁻¹)	20×10 ⁻⁶	69	—	~ 2×10 ⁻²⁴	~ 5–6
亨利常數 (atm·m ³ mole ⁻¹)	729	3.69×10 ⁻⁵	N.D.	N.D.	646

汞與其化合物係全球性的環境污染物質，其主要來源為自然作用產生和人為排放。

1. 自然污染源：

全球約有 40–65%的含汞物質來自於自然排放，平均每年排放量約為5,500公噸，其中火山爆發約250公噸(約佔4.5%)，其他來源如岩石風化及森林大火。

2. 人為污染源：

在人為污染源方面，平均每年約有4,400公噸，主要來自於燃煤工業，鹼氯製程(汞電極)、汞礦(辰砂礦)開採與金屬礦加工，例如精煉銅礦、金礦、銀礦、鋅礦時汞的釋出。在工業用品及家庭用品中，例如汞溫度計、電池與電器開關等，估計也有相當數量因而流佈於環境中。

含汞化物的用途甚為廣泛，依據調查顯示，汞及其化合物在各種生產製造業的消耗量及污染環境原因如下(高秋實，1989)：

1. 化學工廠：世界上大約有 80 多種工業製程以汞為生產原料或反應觸媒，例如聚氯乙炔、乙醛、醋酸乙炔的合成，均用汞作為催化劑；而硫酸汞則是將乙炔轉變為乙醛的極好催化劑；主要污染源為水銀電解槽陰極的金屬汞，在製造過程中常有汞伴隨產品(如燒鹼、氯氣、鹽酸等)，廢水、污泥及空氣排出而流失耗損。
2. 電器或電子設備：主要污染源為日光燈、水銀燈、螢光燈、殺菌燈、電阻組件、電池、整流器、溫度計、壓力計、及血壓計等，其造成污染的原因不在於製造的過程，而在使用後丟棄破損而使汞流失於環境中，造成污染。
3. 紙漿及纖維工廠：紙漿工業則常使用醋酸苯其汞、磷酸乙基汞等作為防腐劑，主要為防腐、防黴用途的苯汞乙酸(phenyl mercuric acetate, PMA)，此有機汞常隨廢水排放，進而造成環境污染。
4. 農業、醫療、皮革製程、塑膠製品：農業上以有機汞作為殺菌劑、木材防腐劑，醫療上所使用之紅汞等醫藥用品，或牙醫常使用汞齊作為綴補填充材料，而在塑膠製造上則以汞作為觸媒使用，此類汞化合物皆為汞污染之來源。

汞對人體健康之影響汞的毒性隨著化學形式的不同而異，有機汞由於有較高的脂溶性，不易由體內排出，故其毒性遠高於無機汞。根據研究指出，甲基汞在人體內的半衰期(half-life-time)約為75天，而無機汞約為42天(劉鎮宗，1995)。此

外，人體內98 %的甲基汞會被沉積於大腦內，故會對人體中樞神經造成危害(Kim, 1987)。汞及其化合物對人體健康危害，綜合歸納如下：

1. 汞蒸氣

由於汞的高揮發性，若一次吸入過量的高濃度的汞蒸氣會引起急性中毒，而長期吸入稀薄的汞蒸氣亦會引起蓄積性中毒。汞蒸氣吸入人體後，經肺泡膜吸收，通過血液循環進入內臟組織內(-SH)的蛋白質結合，而沉積於各器官內，損害各器官的神經系統，汞蒸氣吸入後主要對中樞神經系統造成影響，咳嗽、呼吸困難、腹痛、嘔吐、胸痛、腹瀉等症狀。

2. 無機汞

所有無機汞化合物中，除硫化汞之外均具有毒性。無機汞鹽在人體內主要儲存於肝、腎和腦，其產生毒性的主要原因在於汞離子會與酶蛋白的巰基結合，抑制多種酶的活性，使細胞正常代謝發生障礙。此外，汞離子作用於中樞神經會引起神經紊亂，而作用於內分泌系統則會引起機能衰退。

3. 有機汞

微生物能將汞甲基化，並形成二甲基汞，此外一種甲基原細菌也能使汞甲基化，而後經由食物鏈進入人體中。在食物鏈中生物累積和濃縮效應，使得食物中汞的濃度會比水中濃度高出一萬倍。根據文獻指出，羥基(hydroxyl-mercury)可能對腦組織造成傷害。此外，生物體無法迅速的將有機汞排除，因而無法避免其累積於人體之中(Kim, 1987)。汞在土壤中的傳輸現象 汞是親硫元素，在岩石沒有風化以前大多數在砂礦中發現HgS。在土壤環境中，陽離子態 Hg^{2+} 最為普通，當減低為還原態(+1)會限制其穩定範圍，還原金屬元素態 Hg^0 由生物及化學反應在土壤中容易達到。元素汞有些揮發性，其蒸氣對有機生物體非常毒。在厭氣狀態下，由土壤微生物所產生之甲基汞，為揮發態的有機汞化合

物，對健康有害。同時，在厭氧條件下，能改變 Hg^{2+} 成為極端不溶性的硫化物 HgS 。土壤中汞有些更重要之轉移綜合於下圖 1-1 所示。虛線箭頭代表汞以揮發型式進入大氣或滲入土壤孔隙而損失。

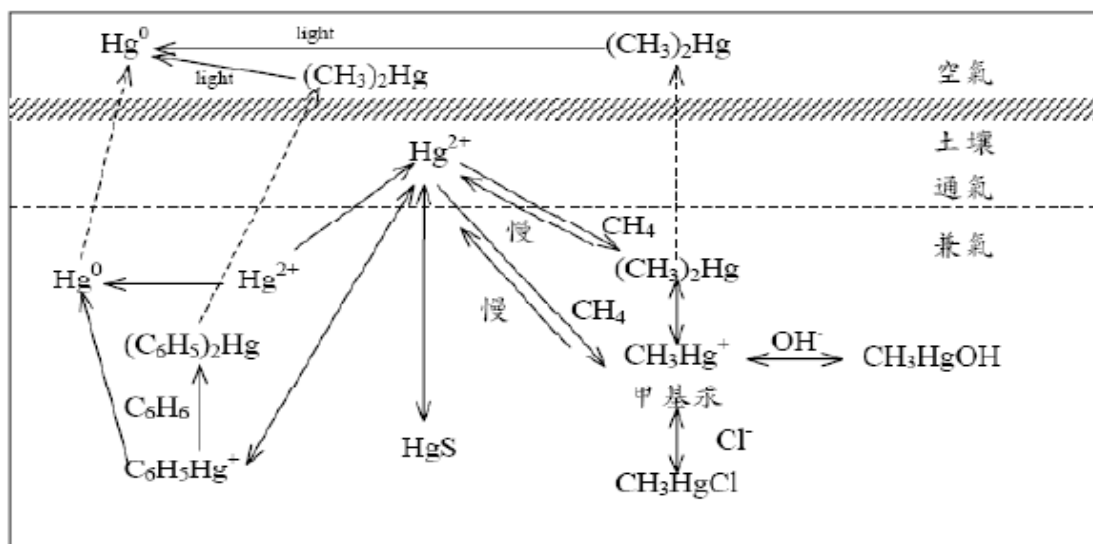


圖 1-1、汞在土壤中生物或化學轉移(顏佳慧，2003)

汞在土壤中主要以二價汞形式存在，土壤對污染物之吸附作用將影響重金屬污染物在土壤中之移動性。吸附反應可分為物理性吸附及化學性吸附兩種，物理性吸附由凡得瓦爾力造成，而化學性吸附之起因為吸附劑與吸附質間發生類似化學反應之鍵結。此外，受到土壤顆粒大小、組成份、有機質含量及表面性質等因素影響，汞化合物主要集中於土壤表層，20公分以下之土壤汞濃度已相當低，且土壤顆粒越小有機質含量越高，則吸附性越佳(張嘉芳，2001)。

(2)戴奧辛

自從 1997 年戴奧辛與呋喃(Polychlorinated dibenzo-p-dioxin and polychlorinated dibenzofurans : PCDD/Fs，一般簡稱戴奧辛)。首次在都市垃圾焚化爐之煙到廢棄與飛灰中發現後(Olie *et al.*, 1977)戴奧辛(dioxins)為兩個氧原子聯結一對苯環類化合物之統稱，且為多氯聯苯戴奧辛 (polychlorinated dibenzo-p-dioxins, PCDD)和多氯聯苯呋喃(polychlorinated dibenzofurans, PCDF)的通稱(圖 1-2)。它們是以各種型態存在於環境或生物體內的有機化合物，其主要的基本鍵架結構為三環芳香族碳氫化合物，共有八個位置能與氯原子結合，氯原子鍵結數及位置的不同，PCDD 共有 75 種同分異構物，而 PCDF 則有 135 種，這些異構體的物理、化學及毒性皆不盡相同。PCDD/Fs 之異構物其種類雖多，但其中僅 17 種異構物如表 1-2 所示具PCDD/Fs 類毒性，有「世紀之毒」之稱，其餘異構物因毒性極低或甚至不具毒性故一般不加以討論。

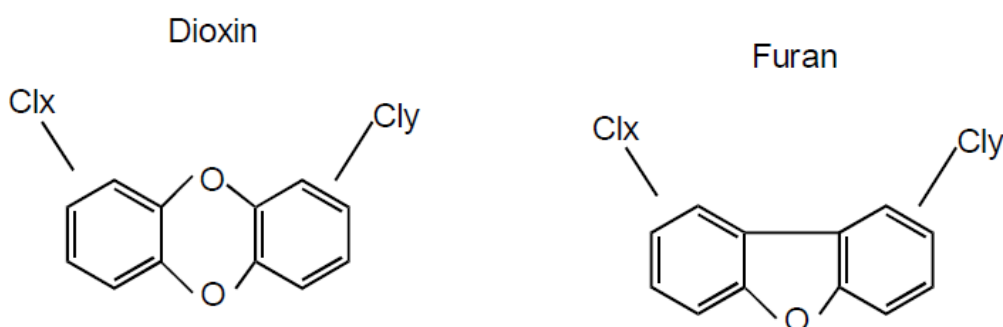


圖 1-2、PCDD/Fs之結構(張志遠，2007)

表 1-2、PCDD/PCDFs 同分異構物之分佈與數量(章裕民，2000)

	鍵結之氯原子數	PCDD之 同分異構物數	PCDF之 同 分異構物數
毒性低	1(Mono)-MCDD/Fs	2	4
	2(Di)-DCDD/Fs	10	16
	3(Tri)-TrCDD/Fs	14	28
1-3氯總衍生物		26	48
毒性高	4(Tetra)-TCDD/Fs	22	38
	5(Penta)-PCDD/PCDF	14	28
	6(Hexa)-HxCDD/Fs	10	16
	7(Hepta)-HPCDD/PCDF	2	4
	8(Octa)-OCDD/Fs	1	1
4-8氯總衍生物		49	87
總衍生物		75	135

由其化學結構與物化性質，可知 PCDD/Fs 是：非常穩定的化合物、親油性 (lipophilic)、微溶於大部份的有機溶劑、極難溶於水、在25℃水中之溶解度僅約為 $7.4 \times 10^{-8} - 4.2 \times 10^{-4} \text{ mg L}^{-1}$ 以及水溶性隨鍵結氯個數的增加而減少(表 1-3)。由於 PCDD/Fs 具有高親脂性，進入人體後即積存於脂肪當中。此外，PCDD/Fs 在常溫下為無色固體；其熔點隨隨所含氯原子數之不同，約從110℃至330℃不等；低結合氯(三氯以下)之 PCDD/Fs 揮發性較高，但揮發性亦隨鍵結的氯數增加而降低；由於其與泥土或其他顆粒物質之間容易形成強鍵，一旦造成污染，極不容易清除之。在化學穩定性方面，由於其化學性質相當穩定，且其生成屬放熱反應，因此即使在700℃之焚化爐內，僅能對其做有限度的破壞。其他相關性質包括：

1. PCDD/Fs 對酸鹼的穩定性極高。2. 低結合氯數的 PCDD/Fs 性質較不穩定，當其暴露於紫外光照射下，會吸收輻射能進行光分解。3. 存在於土壤中的 PCDD/Fs，其分解速率是以一階反應的型態進行。

表 1-3、PCDD/Fs 之物化性質(KcKay,2002)

PCDD/Fs	蒸汽壓 (mmHg at 25 °C)	Log K _{ow}	溶解度 (mg L ⁻¹ at 25°C)	亨利常數
TCDD	8.1×10 ⁻⁷	6.4	3.5×10 ⁻⁴	1.35×10 ⁻³
PeCDD	7.3×10 ⁻¹⁰	6.6	1.2×10 ⁻⁴	1.07×10 ⁻⁴
HxCDD	5.9×10 ⁻¹¹	7.3	4.4×10 ⁻⁶	1.83×10 ⁻³
HpCDD	3.2×10 ⁻¹¹	8.0	2.4×10 ⁻⁶	5.14×10 ⁻⁴
OCDD	8.3×10 ⁻¹³	8.2	7.4×10 ⁻⁸	2.76×10 ⁻⁴
TCDF	2.5×10 ⁻⁸	6.2	4.2×10 ⁻⁴	6.06×10 ⁻⁴
PeCDF	2.7×10 ⁻⁹	6.4	2.4×10 ⁻⁴	2.04×10 ⁻⁴
HxCDF	2.8×10 ⁻¹⁰	7.0	1.3×10 ⁻⁵	5.87×10 ⁻⁴
HpCDF	9.9×10 ⁻¹¹	7.9	1.4×10 ⁻⁶	5.76×10 ⁻⁴
OCDF	3.8×10 ⁻¹²	8.8	1.4×10 ⁻⁶	4.04×10 ⁻⁵

PCDD/Fs 的計量單位，通常以介質中(包括空氣、水或土壤)含多少毒性當量來表示，主要有下列幾種表示式：

1. 當量表示 方法：

(1) 空氣中 PCDD/Fs 濃度的表示法，可以 ng-TEQ/Nm³ 表示。

(2) 土壤中 PCDD/Fs 濃度的表示法，可以 pg-TEQ/g 表示。

其中 ng：奈克，相當於 10⁻⁹ 公克。

pg：皮克，又稱微微克，相當於 10⁻¹² 公克(兆分之一公克)。

Nm³：氣體在相當於凱氏溫度 273 度及一大氣壓時每立方公尺體積的量。

TEQ(toxicity equivalency quantity of 2,3,7,8-tetrachlorinated

dibenzo-*p*-dioxin)：毒性當量，即相對於 2,3,7,8-TDD 毒性之當量，國際

上以 I-TEQ(international toxic equivalents quantity)表示。

I-TEF(international toxicity equivalency factor)：國際毒性當量係數，即計算PCDD/Fs 濃度的毒性權重。

2. 重量表示方法：

- (1) pg/g：指每克環境介質中含多少皮克 PCDD/Fs 的量。
- (2) ppt (part per trillion)：指兆分之一的 PCDD/Fs 含量。
- (3) ppb (part per billion)：指十億分之一的 PCDD/Fs 含量。
- (4) pg/kg-bw：指成人每公斤體重(body weight)含多少皮克 PCDD/Fs 的含量。

PCDD/Fs 的產生，大致可分為以下來源(行政院環保署，戴奧辛環境毒理簡介)：

1. 自然形成：

本身的活動會產生 PCDD/Fs 燃燒未經污染的木材也可能產生微量的戴奧辛(包括 2,3,7,8-TCDD)，其濃度約在 ppt (10^{-12})的範圍內。另外森林失火也被認為是多氯二聯苯戴奧辛的自然來源之一。

2. 工業原料製程的副產物：

於農藥製造的技術不良，生產含苯氯基的木材防腐劑、農藥、殺蟲劑和除等化合物，其中皆含有大量的 PCDD/Fs，如用於木材防腐劑的五氯酚(entachlorophenol,CP) 和 作為 除 草 劑 的 2,4,5- 三 氯 酚(2,4,5-trichlorophenol,2,4,5-TCP)等氯酚類化合物於產製過程中，亦含微量的 PCDD/Fs 副產物，其產生機制如圖 1-3所示。

3. 特定工業製程的燃燒行為：

例如金屬冶鍊、以廢棄為燃料之水泥窯、紙漿廠紙漿加氯漂白過程、燃煤或

燃油火力發電廠等高溫製程，亦可能產生。

4. 廢棄物焚化爐：

一般廢棄物、事業廢棄物焚化爐於燃燒過程中，若操作控制不當，也會產生 PCDD/Fs。

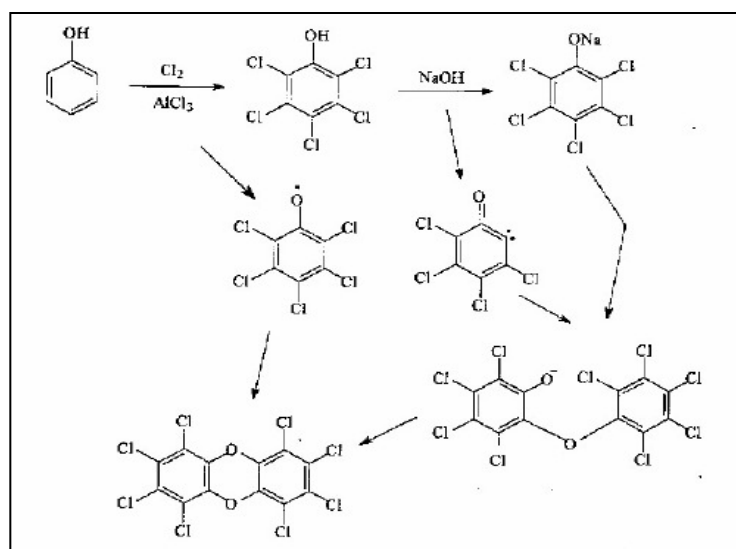


圖 1-3、五氯酚製程中戴奧辛產生機制(宋德高，1995)

研究指出，PCDDs與PCDFs之形成機制不同，甚至其生成反應在動力學上是相互抑制的(Luijk, *et al.*, 1994; Cains, *et al.*, 1997; Tan, *et al.*, 2001)。

Luijk等人(1994)推論PCDDs主要是靠小部分氯酚前驅物之縮合反應及相關之 Smiles 重組而生成。比較經由2,4,5-Trichlorophenol (TCP)分子間之直接縮合與經由自由 基反應形成PCDDs之路徑，發現經縮合路徑(前驅物之異相催化反應合成)優先於自由基反應(*de novo*反應)之路徑(圖 1-4) (Okamoto & Tomonari, 1999)。以2,4,6-TCP進行 PCDD/Fs 前驅物之實驗，發現在低TCP濃度時，PCDFs 主要是經由飛灰中殘留之碳進行 *de novo* 反應而生成。當TCP濃度增加時，2,4,6-TCP 生成 PCDDs 之縮合反應快於 *de novo* 反應 (Hell, *et al.*, 2000)。

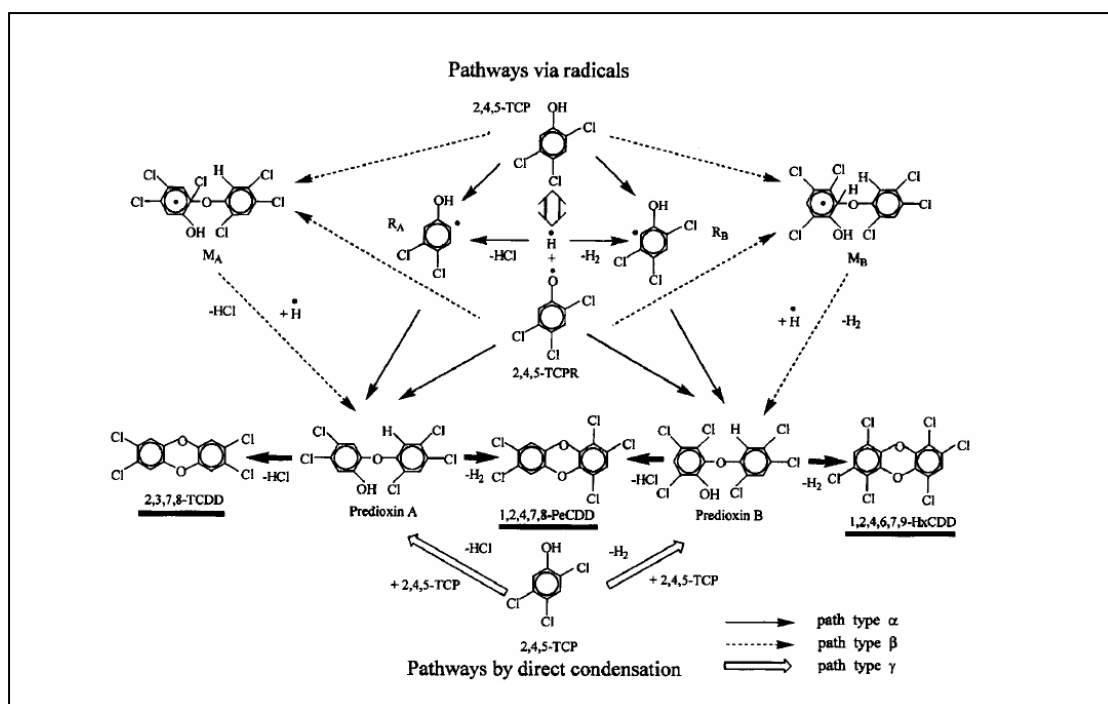


圖 1-4、經由 2,4,5-TCP 分子之直接縮合與經由自由基反應生成 PCDDs 之反應路徑(Okamoto, *et al.*, 1999)

生成PCDFs可能之路徑則為：在飛灰或殘留物中兩個未被氯取代之酚(由脂肪族之碳氫化合物所生成)先縮合成二聯苯呋喃(dibenzofuran)，然後再進行氯化/去氯化反應，圖 1-5 為推測之反應路徑(Cains, *et al.*, 1997)。或由一未氯化或低氯化前驅物經氯化/去氯化反應所生成(Wikström & Marklund, 2000)。若 PCDD/Fs 經由PAHs生成時，則PCDFs佔優勢，在同氯數下PCDFs/PCDDs之比例接近10(Iino, *et al.*, 1999)。

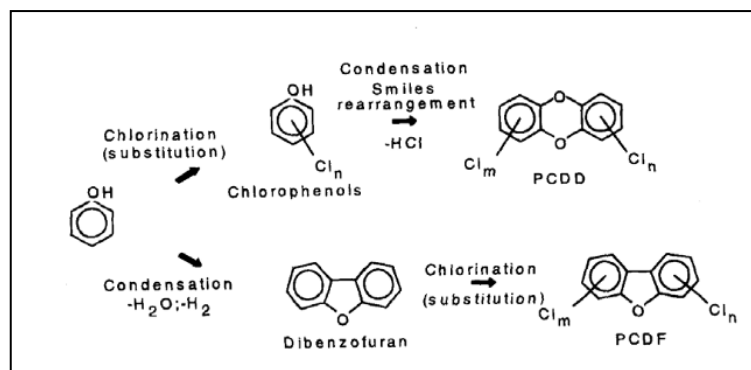


圖 1-5、推測 PCDD/Fs 反應路徑圖(Cains, *et al.*, 1997)

探討 PCDD/Fs 之形成機制(Everaert, *et al.*, 2002)。大部分實驗乃利用已知組成氣體通過不同固體物質之固定床，模擬後燃燒區廢氣經過路徑之情況，溫度操作於250-500°C之間。結果顯示：大部分情況下氣體停留時間並不是很重要，反而是固體物質停留時間較符合時間之尺度。所得 PCDD/Fs 生成之數據多以 ng/g-solid 及 ng/g-solid . min-solid residence time 來表示。

根據研究結果，形成 PCDD/Fs 之機制最主要的有三種：

1. 大分子碳(亦稱殘留碳)與飛灰中之有機氯或無機氯，與催化物質(如Cu, Fe)，在低溫下(約250-350°C)，於後燃燒區反應形成，一般稱為de Novo 機制 (Milligan, *et al.*,1993)。
2. 經由許多不同的有機前驅物質(precursor) (Dickson, *et al.*, 1989)，如多氯聯苯、氯酚，經由不完全燃燒而形成，並經由異相催化反應與飛灰表面結合在一起。
3. 高溫合成(pyrosynthesis)，即爐體內高溫中氣相反應形成 (Ballschmiter, *et al.*, 1985)。

一般認為，上述三種反應路徑之重要性分別為：2>1>3，可知在爐外低溫合成反應2 及3 之重要性遠高於熱合成反應1。

實驗室高溫爐加熱都市垃圾焚化爐之飛灰後顯示，後燃燒室(300°C)之de Novo 合成反應生成戴奧辛之主要路徑 (Vogg, *et al.*, 1986)。de Novo 合成反應包含兩個部分：一為金屬離子(CuCl₂, FeCl₂)催化反應，其能提供 PCDD/Fs 生成所需之氯原子，如 Deacon 反應： $2\text{HCl} + 0.5\text{O}_2 \rightarrow \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ (300-1500 K)，氯化反

應所需之氯則可由飛灰中之金屬氯離子或煙道廢氣中氯原子(HCl)提供；另一為低溫碳氧化反應，其可被金屬離子或類似活性碳之碳結構所催化，提供PCDD/Fs生成所需兩個芳香族羥基之結構(Dickson, *et al.*, 1992; Luijk, *et al.*, 1994)。然後經由不含氯之含碳巨分子(焦炭、活性碳、soot)行氯化反應生成PCDD/Fs：

$\text{Cl}_2 + \text{aromatics} \rightarrow \text{Chlorinated aromatics (Dioxins)}$ 。de Novo 再合成反應產生多種含氯有機物，包含chlorophenols, chloro-benzonitriles, -thiophenes, -benzofurans, -benzothiophenes, PCDDs, -naphthalenes, PCDFs, and -benzenes 等(Schwarz, *et al.*, 1990)。實驗顯示 de Novo 反應發生之溫度範圍從250-600°C，溫度高於600°C後，含氯有機物會很快地被破壞掉；當溫度低於250°C，反應速率很慢會導致最少之生成 (Stieglitz, *et al.*, 1988; Hagenmaier, *et al.*, 1987)。

PCDD/Fs 為已知毒性最強的化合物之一，美國環保署於1994 年所發表之報告即明白指出其對大眾健康為一嚴重威脅 (US EPA, 1994a; 1994b)。根據該報告指出，PCDD/Fs不僅沒有安全之暴露值且為對或接近對健康有不良影響之物質(at or near levels associated with adverse health effects)；該報告亦證實 PCDD/Fs 為對人類致癌之物質。PCDD/Fs 依氯原子數目之不同而有不同之毒性強度，其中具有1 至3個氯原子者較不具毒性，剩餘具4至8個氯原子之136種衍生物中，僅2,3,7,8-TCDD 於1997年被世界衛生組織(WHO)列為對人類之致癌性物質，其證據源自動物實驗 (WHO, 1987)。在急性效應上，PCDD/Fs 含劇毒性，半數致死劑量(LD₅₀)極低，2,3,7,8-TCDD 對雄天竺鼠之半致死劑量為0.6 µg/kg。PCDD/Fs 化合物對人體影響之相關研究陸續有1976年義大利Seveso五氯酚工廠爆炸意外之污染區居民之追蹤、四個除草劑製造工人世代、越戰時噴灑除草劑Agent Orange事件以及米糠油污染之油症等。其中氯痤瘡(Cloracne)與肝功能異常是人體短期大量暴露TCDD之特異徵兆。而長期暴露於 PCDD/Fs 可能會引起肝毒性，導致癌症、流產、生產缺陷等生殖危害，並傷害神經、內分泌、免疫系統等；或引起成人醣類與脂質代謝改變，使糖尿病及心臟血管疾病發生率增加。嬰幼兒因食入受 PCDD/Fs 污染的母乳會影響甲狀腺機能，引起神經行為缺損。

2,3,7,8-TCDD 是 PCDD/Fs 中毒性最強者，國際癌症研究局已將其歸類為第一類之「已知人類致癌物」。由動物致癌性實驗發現，長期暴露於TCDD會使小鼠產生肝細胞癌，導致大鼠的甲狀腺濾泡瘤、雄性大鼠肺癌，與雌性小鼠的淋巴瘤、皮下纖維肉瘤等等。在人體流行病學的致癌證據顯示，TCDD之暴露使總癌症死亡率增加，對暴露最高、潛伏最長的世代相對危險性為1.4，並具有劑量反應關係；研究亦發現TCDD與肺癌、軟組織肉瘤、非何杰氏淋巴瘤及消化道癌症之相關性。但其他的 PCDD/Fs 毒性遠小於TCDD，國際癌症研究局將其歸類為第三類，即不可歸類為其人類致癌性(李俊賢,1999；陳建民, 1996)。因此，世界衛生組織建議 PCDD/Fs 的每日可接受量 (Tolerable Daily Intake) 為 1-4 pgTEQs/kg-weight (Leeuwen, *et al.*, 2000)。

由於無法以人體進行試驗，對於人體對TCDD之毒性反應及劑量-反應關係 (dose-response relationship)，只有藉由動物實驗或流行病學的迴歸研究所獲得的資料數據來解析推測。流行病學的研究方法係比較人體因職業或意外事件暴露於特定量之PCDD/Fs 所可能產生病變(如皮膚氣座瘡、畸型性-自然流產率或畸胎率之提昇、肝病變-porphyria Cutanea tarda、軟組織癌等)的發生機率及這些病變之自然發生率，來了解其對人體劑量-反應之關係。但由於牽涉到許多因素，有關PCDD/Fs 之流行病學的研究及其結果往往為人所置疑，這些因素包括：實際暴露劑量的多寡、實際暴露時間、實驗之設計、暴露及受調查族群之選定及其個人背景之了解、是否同時暴露於其他有毒物質等。雖然在義大利Seveso事件的研究調查結果指出自然流產及出生畸型兒的機率有顯著的提高，但此族群之背景發生率並未被很明確的認定。民國68年，台中、彰化一帶所發生之多氯聯苯(PCBs)污染之米糠油中毒事件(Yu-Cheng)，雖然造成毒害(皮膚病症、神經智能發展障礙、畸型高發率等)之原因，已被證實為多氯聯苯所含之雜質—多氯呋喃(1,2,7,8-及2,3,4,7,8-五氯呋喃及1,2,3,4,7,8-六氯呋喃)。但此次事件中，我們並不完全瞭解多氯聯苯本身及其他同時存在的 PCDD/Fs 化合物之人類毒性，和這些物質對前述之多氯呋喃毒性的影響效應(如：協合性synergism，抑抗性antagonism)；另

外，實際暴露劑量未能確定及調查族群之人數較少，也造成對劑量與反應關係的模糊(李俊賢,1999；陳建民, 1996)。

一般表示 PCDD/Fs 毒性時，經常引用毒性當量(Toxicity Equivalency, TE)之觀念，而毒性大小通常以毒性當量因子(Toxicity Equivalency Factor, TEF)來表示，其方法是將每一種氯位PCDD及PCDF之毒性與 2,3,7,8-TCDD 相比，得到之比值即為TEF。常採用之 PCDD/Fs 毒性當量因子如表 1-4。在分析測定個別的PCDD及PCDF濃度後，與TEF相乘得出之值稱為毒性當量(Toxicity Equivalency Quantity, TEQ)，樣品的毒性大小即為樣品中所有 TEQs 之總和。

表 1-4、PCDD/Fs 毒性當量因子(Toxic Equivalency Factor,TEF)

化合物	FQO (德國衛生部採用)	Nordie (北歐各國採用)	I-TEF International TEF	WHO (世界衛生組織採用)
2,3,7,8-TeCDD	1	1	1	1
1,2,3,7,8-PeCDD	0.1	0.5	0.5	1
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0.1	0.1	0.1	0.1
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0.1	0.1	0.1	0.1
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0.1	0.1	0.1	0.1
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0.01	0.01	0.01	0.01
OCDD	0.001	0.001	0.001	0.0001
2,3,7,8-TeCDF	0.1	0.1	0.1	0.1
1,2,3,7,8-PeCDF	0.1	0.01	0.05	0.05
2,3,4,7,8-PeCDF	0.1	0.5	0.5	0.5
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0.1	0.1	0.1	0.1
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0.1	0.1	0.1	0.1
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0.1	0.1	0.1	0.1
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0.1	0.1	0.1	0.1
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0.01	0.01	0.01	0.01
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0.01	0.01	0.01	0.01
OCDF	0.001	0.001	0.001	0.0001

1.1.3 污染物在土壤中之遷移與宿命

污染物污染土壤一般而言是地面進入，因此污染物在不飽和層和層之傳輸與宿命變為應首要考慮的因子。污染物在不飽和層中存在於水相、氣相及土壤相之中，其中之遷移情形以及濃度分佈與污染物本身的性質及土壤特性有極密切關係。污染物在土壤中之傳輸宿命示意圖如圖 1-6，一般重金屬與有機物因物化特性差異，因此其傳輸機制也有差異，以下分別說明。

(1) 重金屬在土壤中之遷移與宿命

重金屬在土壤中之吸附、移動及轉變，除與重金屬本身之種類、化學型態及溶解度相關外，也受到土壤中固相(土壤無機礦物粒子與有機質)、液相中之理化特性(pH、氧化還原電位及陰陽離子種類與濃度)等之影響。重金屬會造成土壤及地下水污染，主要是以溶解性含水型態或化合物狀態存留於液相中，藉著液相中之擴散或質傳而移動，一部份被生物體所吸收，一部份被土壤或生物體所吸附或固定，其餘則受沖刷至地表水或滲漏至地下水。重金屬在土壤中的反應可分為四大類：(1)吸/脫附及螯合作用；(2)沉澱、溶解作用；(3)氧化還原作用；(4)生物作用(Alloway, 1990)。而重金屬污染物因本身吸附能力較大，移動能力有限，在土壤層中多以吸附、沉澱等方式存在於表層 30 cm 以內(Parker, 1978)。

國外相關研究文獻則指出，重金屬污染在土壤中對於生態活動或人體健康之影響，主要乃是取決於各種型態之金屬化合物濃度分佈情形，而非重金屬污染之全量濃度(Hoover, 1978; Venugopal *et al.*, 1978; Shuman, 1985)。一般而言，重金屬會以下列五種狀態存在於土壤環境：

1. 自由金屬離子及可溶的金屬複合物狀態存在於土壤溶液中。
2. 金屬離子佔據土壤膠體的離子交換位置，以及被吸附於土壤中無機物的表面。
3. 與有機物鉗合在一起。
4. 沉澱或形成不溶的化合物，例如金屬氧化物、碳水化合物及氫氧化合物等。
5. 存在於含矽礦物中。

人為的重金屬污染土壤中，金屬態大多為 1 至 4 類型，第 5 類型為自然狀態下的金屬狀態(劉鎮宗, 1996)。而各化學型態(chemical fractionation)之分佈，依重金屬之化學特性與土壤特性而有很大之差異(Soon, *et al.*, 1982)。根據相關文獻指出，土壤環境之 pH 值對金屬離子有以下三種影響：

1. 改變水解反應的平衡，影響自由態重金屬離子的溶解。
2. 改變錯合平衡，氫離子或氫氧離子會與金屬離子在錯合劑的活性基上，產生競爭錯合(Elliott *et al.*, 1986)。
3. 影響吸附程序，包括重金屬與氫氧化物的共沉澱，以及固體顆粒、膠體、生物的吸附與吸收。

其他之影響因子如氧化還原電位會改變重金屬的價數並影響重金屬的溶解度和移動性，而土壤中重金屬之含量及來源(固有或外來)亦是造成土壤中重金屬化學型態分布差異之重要原因之一。因此，有些學者認為非殘留型態重金屬量之總合大於殘留型態重金屬量時，則代表可能有重金屬污染物進入土壤(王敏昭, 1999)。

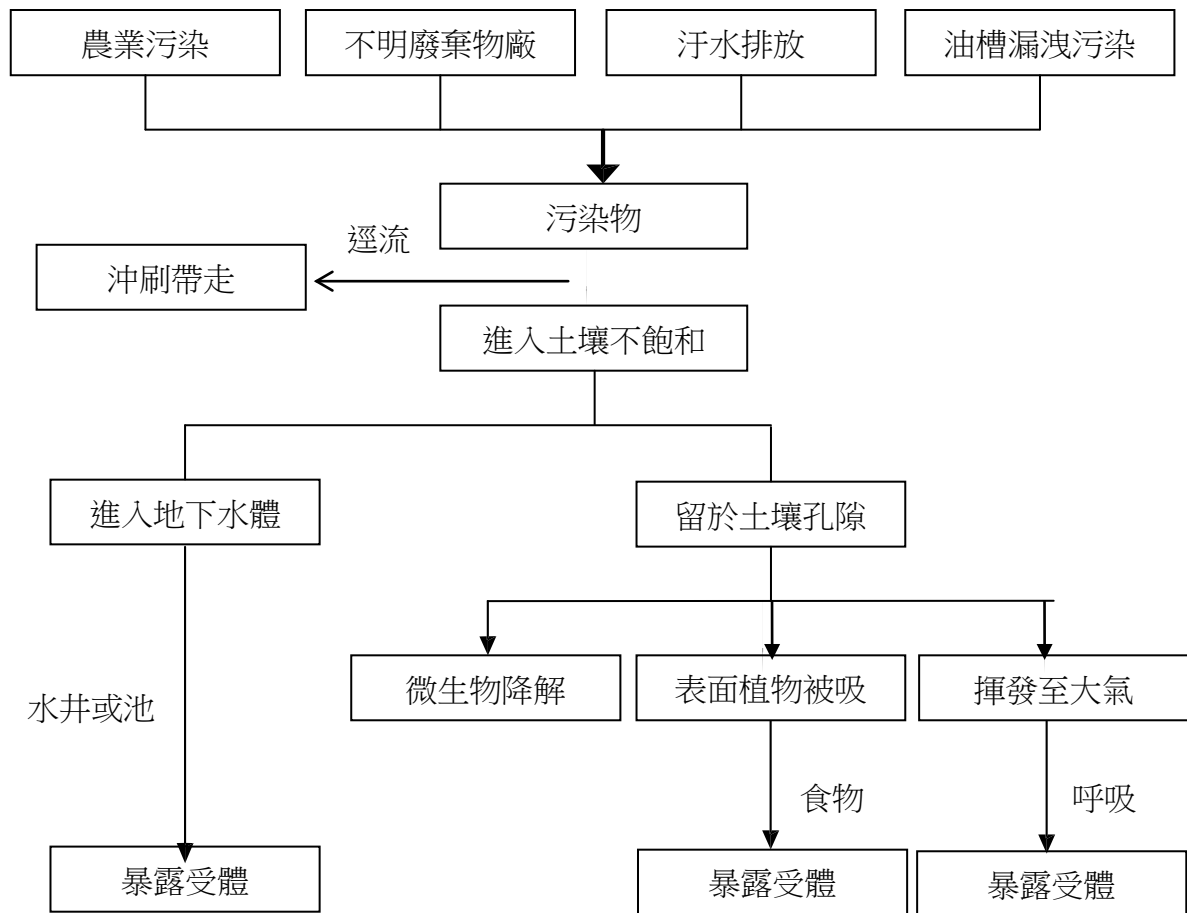


圖 1-6、污染物進入土壤中之途徑與宿命示意圖(湯忠達，2000)

土壤中重金屬之化學型態影響其溶解度，而溶解度直接影響它們之移動性(mobility)與植物有效性(bioavailability)。因此，瞭解重金屬於土壤中之化學行為與宿命是相當重要的。

(2) 有機物在土壤中之遷移與宿命

有機物包含了許多種類，有揮發性有機物、半揮發性有機物及有機質等，洩漏後可能因揮發而進入大氣，造成空氣污染，或藉由雨水入滲至土壤，亦可經由沖蝕或逕流帶入河川水體中。而有機物在土壤中的反應可分為(1)揮發；(2)吸/脫附；(3)生物轉化及降解；(4)化學氧化、水解與光分解(Anderson *et al.*, 1991)。整個污染物遷移宿命可由圖 1-7 表示。揮發係指化合物從土壤、植物或水體表面

，藉由氣相的擴散而進入大氣的過程。揮發速率的快慢，受到土壤表面化合物濃度 即由土壤表面進入大氣之蒸汽速率而定。生物轉化及降解係指化合物經由生物體 的代謝作用，轉化為其它的物質，包括合成生物細胞及降解為分子量較低的化合物，最後礦化為二氧化碳、水份子、氨、硫酸根離子、硝酸根離子、氨離子等的 過程。非生物轉化包括化學氧化、水解及光分解。化學轉化係指化合物因氧分子 的作用轉化為其他化合物；水解則是指化合物因水份子轉化為其他化合物。非生物性轉化後的產物，可能會降低原有之毒性，也可能因轉化後，反而提高其毒性(吳先琪等，1994)。

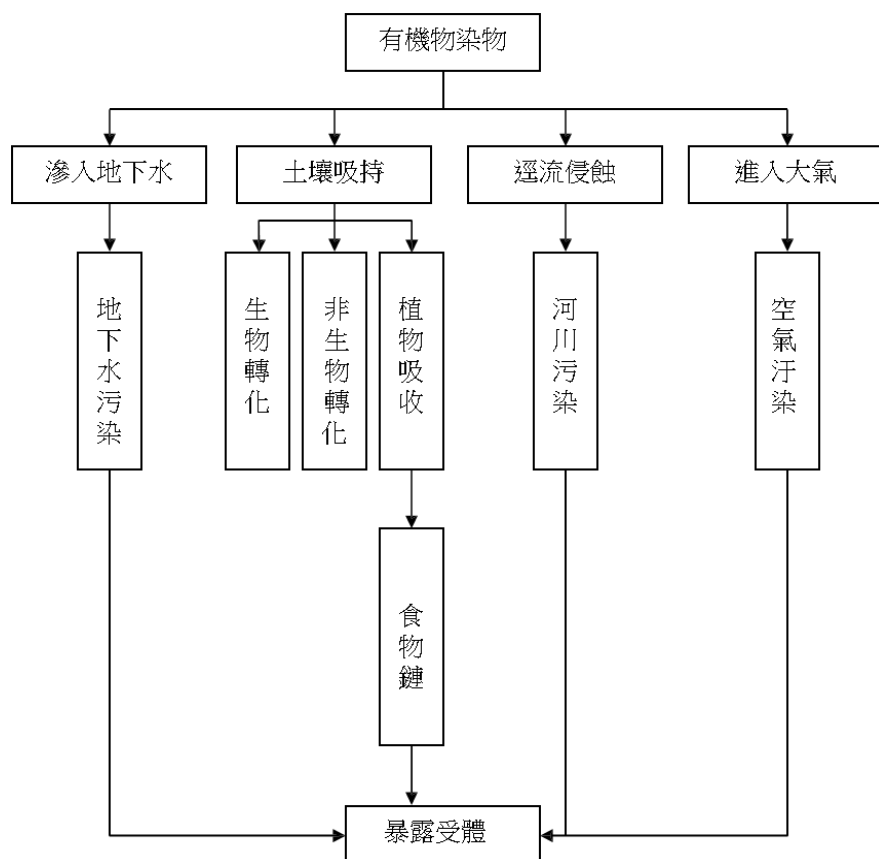


圖 1-7、有機物在環境中之遷移與宿命(Anderson *et al.*, 1991)

1.1.4 熱脫附處理介紹

熱脫附處理技術為土壤整治技術之一種，係利用加熱之方式將受有機污染土壤加熱至有機物沸點以上，使吸附於土壤中之有機物揮發成氣態後再分離處理，

此方式為物理分離程序，有機物於加熱脫附過程中並非將有機物加熱氧化。此處理方法已經驗證可應用於處理污染土壤、底泥、污泥及濾餅(filter cake)等

若以短時間內有效達到高污染物去除率為準則，熱處理技術應為極佳選擇，特別適用於高濃度局部土壤污染之整治，此方法亦為現階段中石化所提出整治計畫第一階段之主要方法。離場(off-site)之熱脫附處理方法已經實驗證實對廣泛之有機物處理效果良好，除可移除高揮發性有機物外，亦可有效移除如 PCBs、DDT、Dioxins、含氯農藥等低揮發性、難分解之有機污染物，對於移除重金屬效果上並不是很顯著，但汞等低沸點金屬則仍適用(Cudahy *et al.*, 1993; Chang *et al.*, 2006)，對於許多含有數種不同沸點之污染物時甚至可一次達到整治目標。以 1997 年為例，美國超級基金土壤污染場址整治中高達 178 案採用熱處理法進行。熱處理技術一般有焚化、熱裂解、脫附等不同方式，因為焚化法或熱裂解法操作溫度過高且有產生戴奧辛衍生物之可能，以熱脫附程序處理有機污染物與揮發性重金屬污染土壤具有避免生成危害性衍生物之效果。脫附為吸附的相反作用，需要相當的能量才能將吸附物質由吸附劑中分離出來，而必須比凡得瓦爾力還大的力量，若是吸附作用為化學吸附，即脫附活化能較高，則所需能量更大才可將吸附質脫附，因此脫附為吸熱反應。脫附為將飽和吸附劑中的吸附質增加動力，以脫離吸附位置的牽引，而由孔洞內部擴散至外部，再由惰性氣體帶走，進而完成脫附程序。於中石化所提出之整治計畫書中提及，在第一階段整治期中，針對該場址土壤污染整治場址與土壤污染控制場址，包括：鹼氯工廠區、五氯酚工廠區、單一植被區及二等九號道路東側草叢區等，將開挖移除污染物至土壤污染管制標準值以下，即以汞 20 mg kg^{-1} ；戴奧辛 $1000 \text{ ng I-TEQ kg}^{-1}$ 作為前述區域土壤開挖移除後之驗證標準。而針對高濃度土壤部分，則係將戴奧辛污染物濃度在 $50,000 \text{ ng-TEQ kg}^{-1}$ 之污染土壤進行熱處理(即熱脫附)。

熱脫附(thermal desorption)定義為「於密閉室內加熱，利用足夠的溫度與時間，從污染物表面或孔隙中揮發出污染物，以載流氣體帶出污染物」(古晏菁，1999)。因此熱脫附屬於物理分離程序，此方法的特點為利用適當的溫度、能量

及不昂貴的載流氣體(如：二氧化碳、氮氣、水蒸氣)，將有機化合物轉為蒸氣態，轉成蒸氣態有機化合物即可利用後燃燒室予以焚化去除、以冷凝方法回收、或以活性碳吸附後進行後續處理，除適合就地現場著手改善，且可永久解決土壤污染問題。熱脫附使用直接或間接熱交換原理加熱污染土壤，使土壤中揮發有機污染物逸散於廢排氣中。熱脫附系統適用於揮發性有機污染物或半揮發性有機物之去除，對於一般重金屬效果並不顯著，但對於高揮發性重金屬(例如汞)則效果良好，在適當溫度形成汞蒸氣揮發釋出(Liu *et al.*, 2006)。熱脫附的目的並非分解有機物，但在特定熱脫附裝置溫度，對某種特定有機物能夠完全或部份分解(葉、謝，2003)。先前研究也顯示，在熱處理發生氣體也被認為是一個重要的決定因素，具有氧化性氣體中，降解 PCDD/Fs 是必需較高的溫度(400-600°C)(Vogg and Stieglitz, 1986)。然而，結合惰性氣體相對較低的溫度(300-400°C)發現有效降解(Stieglitz and Vogg, 1987; Addink *et al.*, 1995)。在缺乏氣體的流動，形成率較高(Addink and Olie, 1995)，可能是因為氧氣是不會被去除，並能參與形成反應。然而，在先前研究使用的密封系統(Lundin and Marklund, 2005)發現氧氣消耗和退化為主要的反應。

熱脫附技術又可分為挖出現場(off-situ, on-site)處理後回填與不開挖而現地(in-situ)清除兩種(Buttner *et al.*, 1997)。

影響熱脫附效果與應用的主要關鍵因素有三項，分別探討如下：

1. 設備操作參數

(1) 加熱方式

加熱方式可分為直接式(direct)及間接式(indirect)兩種。直接燃燒系統之燃燒器設置在熱脫附室內，而間接加熱系統之土壤則不與火焰接觸。直接加熱式之熱脫附系統所排除的廢棄體積為間接加熱系統處理等量土壤所排氣體體積之 2-10 倍多。

(2) 土壤溫度

影響熱脫附效果之主要參數是處理溫度，也可以定義為系統溫度，亦為系統熱源實際輸入能量程度之主要函數。就能量的角度而言，有機分子以不同形式之吸附機制與土壤產生吸附作用，隨著吸附機制不同而各有不等的吸附引力；相對的，有機分子脫附程序發生時，則更需一步給予能量，以使有機分子間動能增加而減小與土壤間之吸附引力。有機分子間動能與自土壤脫附之能量來源，主要以熱量的形式藉由溫度梯度所造成之熱傳遞作用，於土層內部均勻傳遞。當有機分子間動能逐漸增加，分子間引力漸低，足以使得吸附於土壤礦物表面與有機分子產生相變化，伴隨發生熵變化使有機分子之運動趨向最大亂度，最後藉由濃度梯度及壓力梯度所產生之擴散作用與對流作用脫附去除。由於溫度所造成之熱傳作用為熱脫附程序之誘發機制，故其所扮演之角色具有絕對性的影響(郭慎賢，1996)。溫度對有機化合物之性質也造成影響，隨溫度的增加，有機分子間引力減弱，有機分子運動愈趨活躍，則密度隨之降低，黏滯度相對的降低，在土壤孔隙中流動液相中之移動性隨之提高，而促進熱脫附作用。

(3) 處理時間

處理時間是指受污染土樣在熱脫附系統中之滯留時間。由於系統輸入能量主要為系統溫度與時間之函數，因此，當系統熱源之輸出功率一定時，延長處理時間主要在於增加系統輸入能量，並促進系統內部土層間之熱傳作用，提升系統處理效能。土壤在熱脫附器的停留時間與設備的物理結構、土壤的轉速及熱脫附器的傾斜度有關，直接加熱式熱脫附設備之總土壤停留時間，通常是少於 10 分鐘，非直接加熱式設備之處理時間，則需 30–90 分鐘。

(4) 系統通氣量

系統通氣量主要是以物理性方式導入空氣流，而促進系統內部氣相分子之對流與消散作用，一方面藉由物理性掃除作用力，使未脫附之有機化合物脫附成氣相分子自土層內逸出去除之，另一方面可降低系統內部土層上方空間以

逸出有機蒸氣之氣相濃度。廢氣形式可能是富氧的或是惰性的(如：氮氣或低氧量之燃燒氣體)，對直接加熱系統而言，從爐體出來的廢氣，含有許多過剩氧量。

2. 污染物特性

(1) 成分濃度

土壤中過多有機成分，可能造成熱脫附器產生之蒸氣濃度超過爆炸下限，對大部分有機物而言，爆炸下限一般為體積之 1-5%。基於安全理由，熱脫附設施在氧氣充分環境中操作時，排氣中有機物濃度需低於爆炸下限之 25%。

(2) 沸點範圍

藉由量測化合物沸點得知其揮發性，並可藉由沸點範圍來設計脫附溫度範圍。但較高分子量成分在熱脫附器需要較常停留時間及較高操作溫度。

(3) 蒸氣壓

如同沸點一樣，蒸氣壓被使用來量測化合物之揮發性，蒸氣壓影響熱脫附速率並隨溫度增加而呈指數增加。溫度提升時，有機分子之平衡蒸氣壓相對提高，使得有機分子蒸發逸出速率大於凝結速率，而有助於熱脫附之形成。

(4) 水相溶解度

水相溶解度為量測化合物溶解在水中程度，溶解度一般與分子量成反比，亦即分子量較高者，溶解度較低，同時高分子量較低分子量化合物更難從土壤中脫附。

3. 土壤特性

(1) 土壤粒徑分佈

土壤粒徑大於 2.5 公分，必須壓碎或移除，粗顆粒土壤易於自由流動，且不易結成塊狀，並且因不保留過多水分，因此污染物較容易脫附，反之，細顆粒土壤則趨向保留水分及結成塊狀。

(2) 土壤含水率

土壤含水率與熱脫附處理及有效去除污染物時所需之停留時間及加熱要求

相關。一般而言，含水率愈高之土壤，較難取得均質樣本而不具代表性、所需輸入之熱量愈高，去除效率較低(Liu *et al.*, 2006)。土壤含水率在 5–35% 間，所需熱量約在 117–286 kcal/kg。水分可被土壤顆粒表面所吸附或以氫氧基鍵結，熱脫附之蒸氣氣提對某些化合物而言，是很重要的去除機制。

(3) 腐植酸物質濃度

土壤中之天然有機物質於 301°C 溫度以上會被分解破壞，而腐植酸物質能夠影響分析設備，產生土壤中含污染物之錯誤訊息，在分析上造成干擾。

1.1.5 汞序列萃取與物種鑑定

重金屬在土壤中之吸附、移動及轉變，除與重金屬本身之種類、化學型態及溶解度相關外，也受到土壤中固相(土壤無機礦物粒子與有機質)、液相中之理化特性(pH、氧化還原電位及陰陽離子種類與濃度)等之影響(高銘木，1997)。重金屬在土壤中的反應可分為四大類：(1)吸/脫附及螯合作用；(2)沉澱、溶解作用；(3)氧化還原作用；(4)生物作用(Alloway, 1990)。藉由這些分配機制，重金屬例如汞，則可形成不同型態並存在於土壤相中。一般而言，重金屬會以下列五種狀態存在於土壤環境：

1. 自由金屬離子及可溶的金屬複合物狀態存在於土壤溶液中
2. 金屬離子佔據土壤膠體的離子交換位置，以及被吸附於土壤中無機物的表面。
3. 與有機物鉗合在一起。
4. 沉澱或形成不溶的化合物，例如金屬氧化物、碳水化合物及氫氧化合物等。
5. 存在於含矽礦物中。

人為的重金屬污染土壤中，金屬態大多為 1 至 4 類型，第 5 類型為自然狀態下的金屬狀態(劉鎮宗，1996)。而各化學型態(chemical fractionation)之分佈，依重金屬之化學特性與土壤特性而有很大之差異(Soon, *et al.*, 1982)。土壤中重金

屬之化學型態影響其溶解度，而溶解度直接影響它們之移動性(mobility)與植物有效性(bioavailability)。因此，瞭解重金屬於土壤中之化學行為與宿命相當重要。

序列萃取(sequential extraction procedure, SEP)被廣泛用來評估重金屬型態及移動性，故可作為整治技術之輔助工具。雖然各種序列萃取之化學試劑與方法不盡相同，但基本原理都是依化學試劑萃取強度由小而大來進行逐步萃取。基於上述原理，便可以利用土壤樣品中重金屬在不同試劑中的溶出比例來判斷各種重金屬之移動性，進而評估重金屬可能對環境造成之衝擊。一般重金屬常用之序列萃取方法如 Tessier 及 BCR 之序列萃取，Tessier 等人提出之序列萃取方法主要將重金屬分為可交換態、碳酸鹽結合態、鐵/錳氧化物結合態、有機物結合態及殘餘態等五個部份，各型態劃分意義如下：

- (1) 可交換態：是指可被其他離子置換而溶出的金屬型態，自然環境中存在許多可將重金屬離子交換出來的陽離子，當土壤中可交換之重金屬比例高的，顯示重金屬易溶出且移動性高。
- (2) 碳酸鹽結合態：即是與碳酸鹽形成鍵結之金屬型態，容易受到環境中pH值之影響而溶出。
- (3) 鐵/錳氧化物結合態：與鐵/錳氧化物鍵結之重金屬，可能因為氧化還原電位不同導致鐵氧化或還原，進而影響重金屬之型態與移動性。
- (4) 有機物結合態：有機物亦易與重金屬形成鍵結，在氧化的情況下因碳被氧化而破壞有機物與重金屬之鍵結，使得此部份重金屬溶出。
- (5) 殘餘態：殘餘態是指經上述萃取步驟後仍未殘留於土壤中之重金屬，這部份的重金屬因與土壤之鍵結穩定且不易破壞，故在自然環境下不易溶出，當土壤中重金屬多以此型態存在時，顯示重金屬在該土壤中之移動性低，環境風險亦相對較低。

歐盟提出的 BCR 序列萃取方法，其型態劃分與 Tessier 相似，但萃取方法分為三個步驟，第一步驟為可交換態及碳酸鹽結合態之總和，第二步驟為鐵/錳氧化物結合態，而第三步驟為有機結合態。

汞在環境中的主型態可分為三類：揮發性化合物、活性物質和非活性物質類別。其中活性物質為最複雜的一類，其符合生物利用及有毒化學型態，性質與非活性類別相反。眾所皆知，目前針對總汞的含量與其地球生物化學循環和其危害風險的測定是不足的，主要是由於缺乏相關反應(轉化/轉變)、生物利用度和毒性反應的資料。因此，發展相關試驗方法是非常有幫助的。事實上，物種分佈(speciation)是決定特定汞型態及預測和解釋汞行為(流動性、生物利用度和毒性)最關鍵的影響。物種分佈的定義為確定每一元素的存在和定量及其各自不同的物種和相態，而另一方面，序列萃取主要是強調其總內容物可再細分的概念。

歐盟提出的 BCR 序列萃取方法，其型態劃分與 Tessier 相似，但萃取方法分為三個步驟，第一步驟為可交換態及碳酸鹽結合態之總和，第二步驟為鐵/錳氧化物結合態，而第三步驟為有機結合態。Arunachalam 等人(1995)曾利用 Tessier 之序列萃取方法探討二種未受污染的森林土壤之重金屬型態，結果顯示可交換態中各元素的比例皆低於 12%，碳酸鹽結合態中鈣、錳、鎘及鋅佔比例約在 14~33% 之間，鐵/錳氧化物結合態中鈣、鉻、錳、砷、鎘及鉛佔比例為 14~56% 之間，有機物結合態中錳、鐵、鈷、鎳、鋅、砷、鎘及鉛之比例為 14~36%，而銅主要是以殘餘態的型態存在，顯示序列萃取有助於了解重金屬在土壤中的型態及移動性。Dermatas 等人(2006)為探討戰火波及地區土壤中鉛的型態與 TCLP 之關係，故利用 Tessier 之序列萃取方法進行土壤中鉛的型態劃分，在該地區土壤中鉛之型態比例由大而小依序是碳酸鹽結合態>鐵/錳氧化物結合態>有機物結合態>可交換態>殘餘態，其中超過 95% 以上之鉛是以碳酸鹽結合態存在。

一般重金屬之序列萃取方法對汞之回收率不佳(簡永幸，2000)，故許多文獻也試著發展各種針對汞的序列萃取方法(Biester *et al.*, 1997; Bloom *et al.*, 2003; Neculita, 2005; Issaro *et al.*, 2009)。Biester 等人(1997)設計之實驗方法將汞劃分為 water soluble、exchangeable、humic/fulvic、organic/sulfide 及 residual 等五個型態，但結果顯示土壤中大部份的汞皆以殘餘態存在，不能做為真實型態之劃分。簡永幸(2000)曾修正 Tessier 之序列萃取方法以獲得較高的汞回收率，修正後之序列萃

取方法是將鐵/錳氧化態及有機態的水浴過程改為室溫下振盪，可能導致此二型態之萃取劑與汞無法完全反應，而有低估萃取率的情形。

Bloom 等人(2003)將汞劃分為水可溶態、胃酸可溶態、有機結合態、元素汞及硫化汞等五種型態，此萃取步驟對汞之回收率可達 84%至 117 %，Liu 等人(2006)進行 ORR s 土壤和 SRM NIST 8406 亦是依此方法進行汞型態化分，結果顯示，元素汞微溶於土壤顆粒，可能在其他型態萃取時即會溶出，文獻亦提出，土壤/底泥中的汞型態分佈隨物理、化學、環境和為生物活動因素成動態轉換。

Shen 等人(2009)在進行汞污染土壤整治技術前，污染土壤進行總汞和序列萃取後加總測定汞的濃度其回收率可達到 93.06 和 94.48%在化學分析上的變異性可以被接受。Neculita 等人(2005)發展出的汞序列萃取方法將汞劃分為水可溶態、可交換態、有機碳及殘餘態等四個型態， HgCl_2 、 HgS 及 Hg^0 之回收率皆達 99% 以上，土樣汞之回收率則介於 70%至 130%。因 Neculita 等人提出之汞序列萃取方法較能清楚劃分各型態之汞，且回收率 70-130%為可接受誤差範圍。故本研究未來擬採用 Neculita 等人(2005)提出之汞序列萃取方法，而且為得到較準確之殘餘態汞含量，將殘餘態修正為環保署公告之固體廢棄物總汞分析方法。

1.2 研究動機

在生態系中土壤之重要性可以「土壤乃孕育萬物之母」描述之，是人類賴以生存的自然環境和農業生產的重要資源，更是許多野生動、植物的棲息地，維持整個生態體系之平衡，但近年來，土壤 遭受嚴重污染事件層出不窮，雖然環境本身有其自淨能力，但經過長時間累積及污染物直接、間接進入環境受體中，已超過土壤可負荷污染物之濃度，過多的有害物質將造成土壤中動、植物及微生物的生長受到抑制，而使得土壤肥力降低、農產品質降低等負面影響。

由污染物化學組成狀態之角度觀之，土壤污染物可分為有機污染物與無機污染物。有機污染物在土壤環境中可被微生物分解及礦化或經化學分解而逐漸在土壤環境中消除，但部份難分解或是化學安定性高之污染物如戴奧辛、多氯聯苯

及 長效性農藥等，則不易降解，可經由空氣或沉降於土壤而累積於植物體中。而無機污染物，除了可溶性物質可隨流水移至他處外，大部份在土壤環境中均不易移動，一旦污染土壤，則難以排除。土壤中的污染物往往因與土壤間的交互作用而移動緩慢，而累積在土壤中不易移除，污染物可經由空氣或沉降於土壤而累積於植物體中，或受雨水之淋洗作用而進入地下水體，進而污染地下水質，或累積於表層土壤並藉由生物吸收而毒害作物，甚至經由食物鏈之作用而累積於人體或動 物中對環境中之生物構成極嚴重之威脅(Williams *et al.*, 1980; Vlamis *et al.*, 1985)。

早期的鹼氯工廠主要利用水銀電解法電解濃鹽水反應製成氯氣和氫氧化鈉，所以是一個潛在的汞污染來源。鹼氯工廠製造的五氯酚，早期是作為農藥及木材防腐劑，但五氯酚後來被證實為一種具強毒性的污染物，尤其是在五氯酚製程中所產生的劇毒副產品戴奧辛，使得早期的鹼氯工廠成為現今土壤及地下水污染整治的棘手問題。許多研究顯示，鹼氯工廠造成的汞污染對全球汞循環雖沒有很明顯的影響，但對某些特定區域內的之汞循環則很重要(Maserti and Ferrare, 1991; Rule and Iwashchenko, 1998)。雖然如此，但仍少有文獻探討鹼氯工廠廢棄汞污泥中汞的鍵結型態及移動性。目前台灣環保署對土壤中汞的濃度規範為總量管制，但測定污染土壤中總汞含量並不足以評估其對環境的影響，因為決定汞在環境中之溶解性及移動性是汞之化學型態而不是總量，故除了總量管制之外，亦需考慮汞在土壤中的化學型態。現今通常以序列萃取(sequential extraction)來探討土壤中重金屬之化學型態，並間接評估重金屬在環境中之移動性及植物有效性(bioavailability)，故可以藉由序列萃取來評估汞在污染土壤中的移動性(mobility)。

中國石油化學公司台鹼安順廠之土壤與地下水污染案，目前針對中石化安順廠的高濃度複合式污染型態，欲以單一有效且經濟的去除技術使污染土壤回復成原有面貌幾乎無法達成。任何一種單一技術可能無法達快速去除目的(例如生物處理)、或是處理效果佳但並不經濟(如熱處理)、或成本低廉但在去除效果有其限

制(如固化/匣限化)、或尚在實驗室階段，較難應用於實際處理等。因此如何以有效且經濟的方式來處理此種複合式污染土壤，是面對台鹼安順廠此種複雜污染議題所必須應付的難關。若以短時間內有效達到高污染物去除率為準則，熱處理技術應為極佳選擇，特別適用於高濃度局部土壤污染之整治，此方法亦為現階段中石化所提出整治計畫第一階段之主要方法。然熱脫附除了用於有效去除土壤污染物外，污染物受熱所造成的型態轉變，以及土壤性質受熱所造成的變化，均可能對後續土壤再利用產生直接的影響。本研究主要藉由中石化公司之熱脫附實驗室，以非直接式旋轉窯反應器進行土壤熱脫附實驗。首先以實驗室熱重分析儀快速獲得數種受汞及戴奧辛污染土壤之失重行為，藉由所得之熱重損失區段初步定義可操作之脫附條件(i.e., 脫附溫度)，之後將該條件配合不同之脫附溫度以及延時，應用於旋轉窯反應器，以獲得於不同脫附條件下土壤中汞與戴奧辛殘量變化情形。除評估處理前後土壤中汞與戴奧辛殘量變化情形外，本研究並同時針對土壤基本性質進行分析以及針對汞物種進行序列萃取，瞭解污染物熱處理後之再分配行為，期許所得結果能做為未來模廠與實廠建構與熱脫附參數選擇之依據。

第二章 計畫目的

土壤污染問題牽連複雜的物理、化學反應、污染傳輸行為與污染場址特性，故土壤整治復育技術須根據污染物種類、濃度、反應物間之物化交互作用及土壤本身的特性等因素，選定技術上最有效及經濟可行性高的方法進行適當的整治和處理，才可避免其對生物與人類產生危害。

許多研究顯示，鹼氯工廠造成的汞污染對全球汞循環雖沒有很明顯的影響，但對某些特定區域內的之汞循環則很重要(Maserti and Ferrare, 1991; Rule and Iwashchenko, 1998)。雖然如此，仍少有文獻探討鹼氯工廠廢棄汞污泥中汞的鍵結型態及移動性。目前台灣環保署對土壤中汞的濃度規範為總量管制，但測定污染土壤中總汞含量並不足以評估其對環境的影響，因為決定汞在環境中之溶解性及移動性是汞之化學型態而不是總量，故除了總量管制之外，亦需考慮汞在土壤中的化學型態。現今通常以序列萃取(SEP)來探討土壤中重金屬之化學型態，並間接評估重金屬在環境中之移動性及植物有效性(bioavailability)，故可以藉由序列萃取來評估汞在污染土壤中的移動性(mobility)。

本研究利用熱重分析技術、管柱脫附實驗配合中石化實驗室之模廠級旋轉窯評估受汞及戴奧辛污染場址之土壤可處理性(treatability)。由於進行熱脫附處理技術時，常常因為污染物種類複雜且土壤性質不同，對於所需升溫程序或所需溫度較不易得知，且進行熱脫附處理技術工程浩大，在不知其升溫程序或溫度下，往往也造成能源上的浪費。為在處理初期了解土壤中污染物的失重情形，搭配熱重分析儀了解土壤失重行為為熱脫附整治技術所所需要的一環。熱重分析具有分析快速、土壤樣品量少、偵測靈敏度高之優點，可連續觀察土壤升溫程序中土壤失重情形，故本研究中亦藉由熱重分析配合管柱實驗來得到熱脫附參數，並應用該參數於批次式旋轉窯進行土壤可處理性測試。

總結以上，本研究主要目的包括：

- (1) 於不同脫附溫度與延時，以熱脫附處理受汞及戴奧辛污染土樣並進行污染物殘餘量分析，探討土壤中汞及戴奧辛之去除效率及較佳熱脫附條件。
- (2) 比較熱脫附前、後土樣基本性質之差異，以評估土壤性質受熱處理之衝擊。
- (3) 利用 PCDD/Fs 同源物分析，探討可能的 PCDD/Fs 再分配可能機制
- (4) 利用序列萃取評估熱脫附前、後之土樣中汞的化學型態分佈與移動性。

第三章 執行方法

本計畫之實驗分為五大部分進行，其研究架構如圖 3-1 所示。第一部份為相關文獻之蒐集彙整及研究計畫流程之擬訂；第二部份為探討土壤之基本性質，作為後續熱處理之初步評估；第三部份為利用熱重分析儀(熱脫附管柱試驗)探討不同變異因子(i.e., 脫附溫度、升溫速率、持溫 時間)，藉由土壤中污染物之殘餘量初步定義可操作之脫附條件(i.e., 脫附溫度)，之後將該條件應用於批次式旋轉窯；第四部份以中石化實驗室，模廠級旋轉窯進行不同脫附溫度與延時下受污染土壤熱脫附測試；第五部份為觀察熱脫附處理後之土壤之綜合分析(i.e., 基本性質、汞及戴奧辛殘餘量分析、汞型態分佈)。除評估處理前後土壤中汞與戴奧辛殘量變化情形外，本研究並同時針對土壤基本性質進行分析以及針對汞物種進行序列萃取，期許所得結果能做為未來模廠與實廠建構與熱脫附參數選擇之依據。

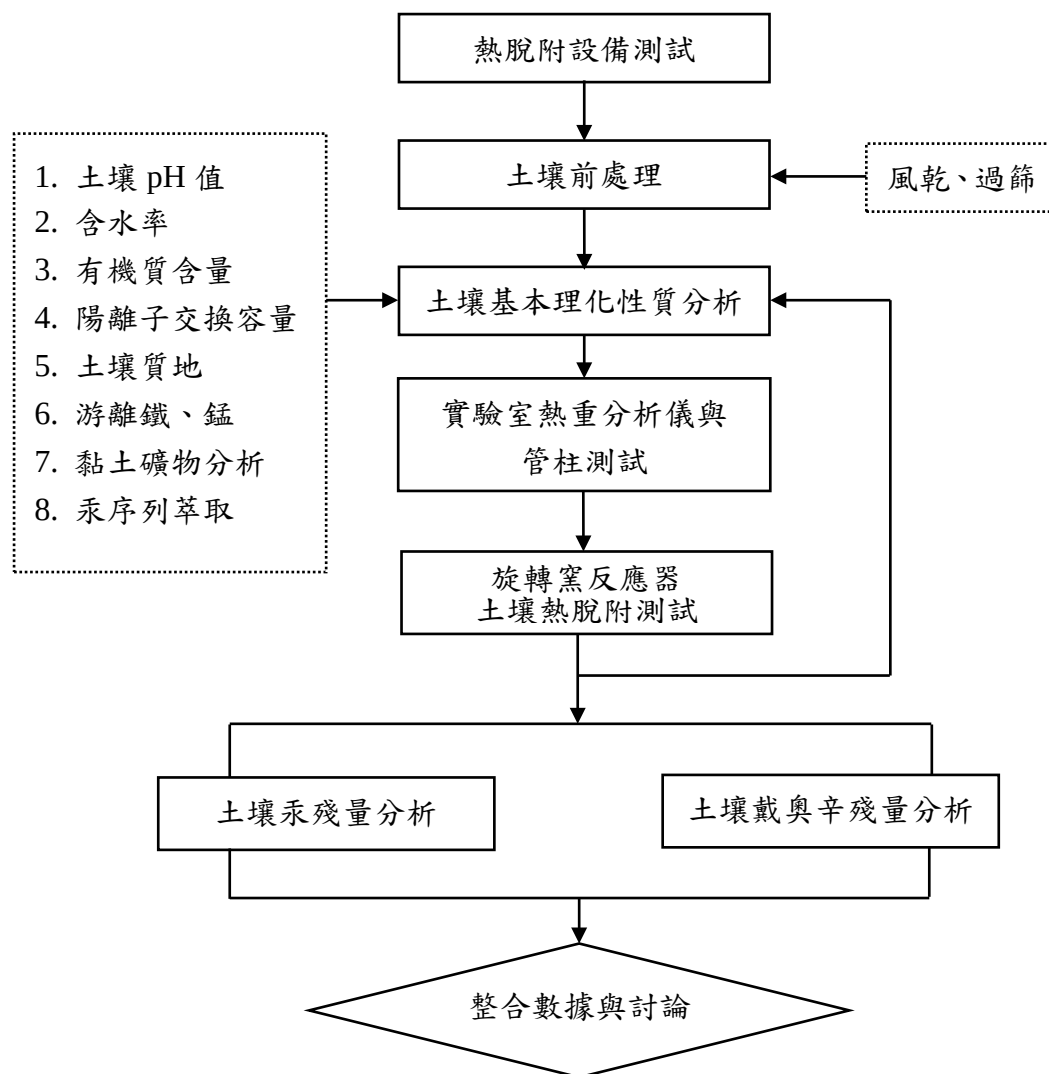


圖 3-1、研究流程圖

3.1 實驗材料

本研究所使用之土壤來源為中石化安順廠之A(草叢區)、B(五氯酚工廠區)、D(鹼氯工廠區)及E(海水池B區底泥)四區土壤，將所採集之土壤，經過風乾、研磨及過篩(10 mesh)等程序後，以容器密封保存以備後續測試使用。所取之四種土樣分述如下：

1. A：草叢區(含汞污泥)，高濃度汞，中濃度戴奧辛
2. B：五氯酚工廠區，高濃度戴奧辛
3. D：鹼氯工廠區，高濃度汞，中濃度戴奧辛
4. E：海水池 B 區底泥，高濃度汞，低濃度戴奧辛

其外觀如圖 3-2 所示。



(a) A-草叢區含汞污泥



(b) B-五氯酚工廠區



(c) D-鹼氯工廠區



(d) E-海水池 B 區底泥

圖 3-2、土樣風乾前外觀圖

3.2 實驗方法及步驟

土壤基本性質分析及項目如下：

3.2.1 土壤基本理化性質分析方法

(1) 土壤含水率(NIEA S280.61C)

秤取適量(約 5 至 10 g)之土壤樣品放入已知重量(W_c)之秤量瓶中，精秤至 1 mg 後(W_1)，置於 105°C 烘箱中放置 24 小時後，取出並移入乾燥器內，冷卻至室溫後秤重(W_2)。將樣品再放入 105°C 烘箱 2 小時後，取出並移入乾燥器內，冷卻至室溫後秤重，並精秤至 1 mg。土壤含水分計算方法：

$$\text{土壤含水率 (Wd)} = \frac{(W_1 - W_2)}{(W_2 - W_c)}$$

其中：

W_1 ：土壤樣品及秤量瓶送入烘箱前重(g)

W_2 ：土壤樣品及秤量瓶經烘乾後之恆重(g)

W_c ：秤量瓶重(g)

(2) 土壤酸鹼值(NIEA S410.60T)

秤取供試土壤 20 g 放入 50 mL 燒杯中加入 20 mL 去離子水(水土比 1：1)，於 30 分鐘攪拌數次後，靜置 1 小時後，再以 pH meter 量測之。

(3) 土壤質地

1. 秤取一定量土壤(通過2 mm土篩者)，沙土用100 g (或其他土壤50 g)置於500 mL燒杯中，加入去離子水200 mL充分攪拌。
2. 將土壤用蒸餾水加入金屬攪拌容器中，加入5%偏磷酸鈉溶液10 mL，並加蒸餾水置離杯口約2/3處。
3. 將杯置於攪拌器下攪拌，砂土6 min，其他土壤10 min。
4. 攪拌後將全部懸濁液移入1000 mL量筒內，並加蒸餾水置1000 mL。
5. 用攪拌槳上下攪動20次，取出開始計時。
6. 20秒後，輕放入比重計，不使上下振動，待40秒時，紀錄比重計讀數 P_s ，此值為clay and silt之含量。
7. 重新用攪拌槳上下攪動，靜置2小時，放入比重計讀取讀數 P_c ，此值為clay量。
8. 比重計讀數校正

a.空白校正: 於土壤懸液中加入10 mL偏磷酸鈉後會影響懸浮溶液，故應另測定每1000 mL蒸餾水中含10 mL偏磷酸鈉溶液之比重計讀數 P_B 。

b.溫度校正: 每次測比重時，應同時測定懸液之溫度，如高於19.4℃，每增高1℃比重計讀數應加0.3;如低於19.4℃，每減低1℃，應減0.3，校正後之讀數為 P_s ， P_c 。

利用水分含量可求得烘乾土壤重量(w)

$$\text{砂粒}\% = 100 - \frac{P_s}{w} \times 100\%$$

$$\text{黏粒}\% = \frac{P_c}{w} \times 100\%$$

$$\text{粉粒}\% = 100\% - (\text{砂粒}\% + \text{黏粒}\%)$$

經上述實驗求得之砂粒、粉粒與黏粒百分比，再依美國農業部土壤質地三角圖(圖 3-3)求得土壤質地種類。

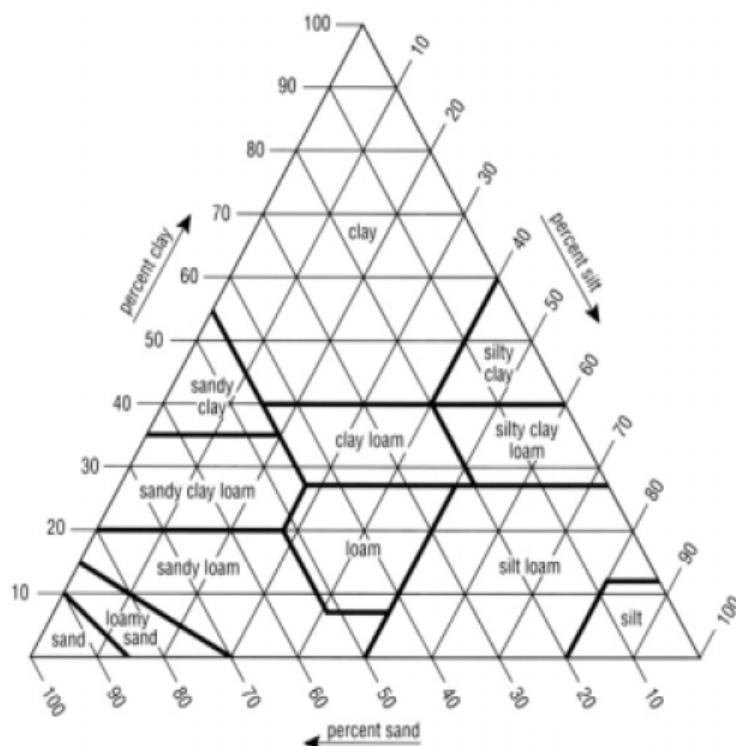


圖 3-3、美國農部土壤質地三角圖(Gee *et al.*,1986)

(4) 陽離子交換容量(CEC) (Rhoades, 1982)

秤取4.00 g (精秤至0.01 g)風乾之土壤放置於35 mL離心管中。加1 M醋酸鈉33 ml，用振盪器振盪5分鐘後離心，丟棄上層澄清溶液(重複三次)。加入99%異丙醇33 mL，用振盪器振盪5分鐘後離心，丟棄上層澄清溶液(重複二次)，加入33 mL中性1 M 醋酸銨，用振盪器振盪5分鐘後離心，將上層澄清溶液液倒入100 mL量瓶中(重複此步驟二次)。以中性1 M醋酸銨溶液定量至100 mL，用原子吸收光譜儀測定鈉離子濃度。

陽離子交換容量之計算方法：

$$CEC(meq/100g) = \frac{(C \times V)}{\left[\frac{W}{(1 + R)} \right]} \times 100$$

C：鈉離子濃度

V：結合上澄液以中性1M醋酸銨溶液稀後之最終體積(ml)。

W：秤取之土土壤重(g)。

R：風乾土壤的水份含量。

(5) 有機質含量

依據Walkley-Black之濕式氧化法進行分析，秤取粒徑小於0.5 mm的土壤0.25 g 置於500 mL的三角瓶，再加入10 mL 1 N的重鉻酸鉀溶液，充分振盪，使溶液與土壤混合。再加入20 mL硫酸，充分搖盪後靜置30分鐘。靜置後加入200 mL (或100 mL，其作用是方便觀察顏色之變化)的去離子水及10 mL的濃磷酸溶液，並加入3-4滴的o-phenanthroline指示劑，並以硫酸亞鐵銨溶液滴定，其顏色逐漸變暗綠色而後轉為亮綠色，再轉回暗藍色，即達滴定終點，並計算有機質含量。

$$\text{土壤中有機物含量(\%)} = 10 \times \left\{ 1 - \left(\frac{S}{B} \right) \right\} \times 1.0 \times \left(\frac{12}{4000} \right) \times \left(\frac{1.724}{0.77} \right) \times \frac{100}{\text{土重(g)}}$$

10：K₂Cr₂O₇之用量(mL)

S：樣本之亞鐵液滴定數(mL)

B：空白試驗亞鐵液滴定數(mL)

1.0：K₂Cr₂O₇濃度(N)

1.724：有機碳與有機物之轉換係數(Van Bemmelen factor)

0.77：回收率

(6) 游離鐵、錳含量

依據DCB法進行分析。

1. 秤取5.0 g土樣於80 mL 離心瓶中，加入40 mL檸檬酸鈉及5 mL 碳酸氫鈉
2. 置於 80°C 之水浴鍋內加熱10-20 min。
3. 再加入少許連二亞硫酸鈉(約2 g)，持續攪拌15 min，再加入10 mL 飽和氯化鈉。
4. 靜置後，以3500 rpm 離心20 min，以Whatman No.42濾紙過濾，收集上澄液，定量至100 mL 後以火焰式原子吸收光譜儀分析。

(7) 土壤黏土礦物分析

1. 將去除有機質及游離鐵之土壤，利用虹吸法及沉降原理，於沉降筒中抽出粒徑小於 0.002 mm 之黏粒，收集被用。
2. 將收集之黏粒分別進行鉀飽和和鎂飽和處理，鉀飽和又分成室溫乾燥及 110°C 及 550°C 下加熱二小時處理，鎂飽和分成室溫乾燥及密閉容器中甘油飽和 6 小時處理。
3. 試片以 Rigaku Rint 2000 型之 X 射線繞射分析儀分析，分析條件為：銅靶之 $K\alpha$ 射線，濾片為鎳，電壓 30 KV，電流 10 mA，繞射速度為 $2\theta/\text{min}$ ，繞射角度為 2–60°。以黏土礦物鑑定峰出現的位置並參考文獻（劉禎祺，1992），判斷土壤中黏土礦物種類。

註：鉀飽和係取適量黏粒置於 100 mL 離心瓶中，加入 30 mL 2 N KCl，振盪 2 小時後以 4000 rpm 離心 15 分鐘，倒出上澄液後再加入 30 mL 1 N KCl 二次，並分別振盪、離心、倒出上澄液，之後再加入 20 mL 50 %乙醇，振盪 15 分鐘後以 4000 rpm 離心 15 分鐘，倒出上澄液，再依相同步驟加入 95 %丙酮，以洗去多餘的 KCl。在丙酮處理之上澄液倒出後，需加入 1 滴硝酸銀溶液，檢驗 Cl^- ，若溶液迅速產生乳白色沉澱物，則需從 50%乙醇開始再次重覆潤洗步驟；若無沉澱物產生，則再加入少許純水與剩餘黏粒混合，最後吸取黏粒懸浮液，均勻滴在乾淨

的載玻片上，置於檯燈下烘烤。

3.2.2 實驗步驟

(1) 熱重分析儀之熱脫附實驗

熱重分析儀之設計為具有一個能做溫度程序控制之加熱爐及溫度控制器，將樣品置入位於加熱爐內之白金坩鍋中(懸掛於微天平下)，利用微天平量測樣品在脫附程序控制下的重量變化。熱重分析儀具有土壤樣品用量小、偵測靈敏度高之優點；有鑑於此，利用熱重分析儀進行熱脫附實驗，可探討不同變異因子(脫附溫度、升溫速率、停留時間等)對熱脫附程序應用於污染土壤處理之影響，且熱重分析可避免盲目操作批次式旋轉窯造成不必要之人力物力浪費，但所得數據不建議直接用於判定較適之熱處理溫度。實驗之參數設計如表3-1所示，其熱脫附實驗流程如圖 3-4所示，停留時間隨脫附溫度變化而定。本次使用之熱重分析儀為美國Thermo Cahn公司之TG-2121型，基本規格如表 3-1所述。表 3-2、熱脫附實驗之不同因子參數設計

表 3-1、熱重分析儀(Thermo Cahn) TG-2121 基本規格

Balance	TG-2121	Furnace	TG-2121
Capacity	1.5 g	Maximum Temperature	1100°C
Weighing Range	150 mg	Maximum Heating Rate	100 °C min ⁻¹
Readability	0.1 g	Maximum Cooling Rate	50 °C min ⁻¹
Temperature Drift	1 g °C ⁻¹	Temperature Repeatability	3°C
Purge Gas flow rates	50-100 mL min ⁻¹	Furnace Air	5-10 psi

表 3-2、熱脫附實驗之不同因子參數設定

供試土壤	升溫速率	熱脫附溫度
A (草叢區)		
B (五氯酚工廠區)	1 °C min ⁻¹	30-900 °C
D (鹼氯工廠區)	5 °C min ⁻¹	
E (海水池B區底泥)		

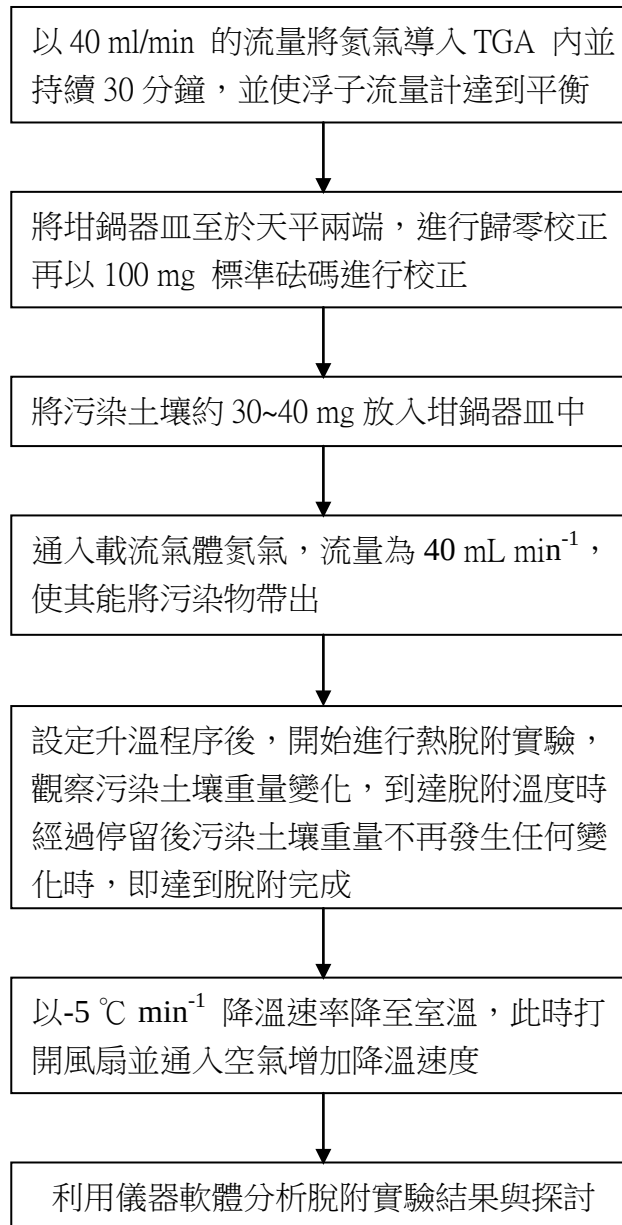


圖 3-4、熱重分析儀之熱脫附實驗流程

(2) 熱脫附管柱試驗

取土傾入管狀高溫爐之管柱中，通入氮氣為載流氣體，並設定各土壤的最佳熱脫附升溫速率及溫度(表 3-3)。自高溫爐脫附初之尾氣亦使用活性碳吸附，用以因熱而脫附出之物質，降低熱脫附造成之空氣污染，最終尾氣則導入抽氣裝置排出。

表 3-3、熱脫附管柱試驗之不同因子參數設計

供試土壤	升溫速率	進氣流量	脫附溫度	持溫時間
A (草叢區)	$10^{\circ}\text{C min}^{-1}$	5 L min^{-1}	550°C	60 min
B (五氯酚工廠區)			700°C	
D (鹼氯工廠區)			800°C	120 min
E (海水池B區底泥)				

(3) 模廠級旋轉窯之熱脫附試驗

本研究設備之主體為一40呎貨櫃屋，包含下列主要部分：

1. 實驗室主體：包含貨櫃屋一座，為市購現貨加以改裝完成，材質可耐腐蝕並以PU特殊防鏽加以處理，或外牆以PC、PE、FRP等之塑料材處理，或為鋁合金材質(雙層冷凍櫃結構)，含窗門改裝施工及防銹處理。此外含負壓產生抽風機以維持作業人員安全。
2. 旋轉窯反應器(圖 3-5)：直火式加熱旋轉爐，供做熱脫附處理試驗用，該單元需具備以下特點：
 - (a) 電力控制：採用 PID 加 SCR 電力輸出控制系統
 - (b) 操作氣體：空氣，操作溫度建議為 650°C ，設計溫度為 800°C 。
 - (c) 爐管材質：可採用 sus316 耐熱不銹鋼材質車製加工組成，耐火材料為 sk38，耐溫 1320°C 。
 - (d) 操作方式：批次入料(5 kg/batch)後旋轉加熱處理，完成後取出土樣並儲存

至集料槽。

(e) 操作壓力：280 mmAQ。

(f) 溫度控制：採用燃燒機“柴油式”自動控溫型。

(g) 爐體轉速：0–12 RPM。

(h) 排氣煙囪：全高 6800mm，直徑 240mm。

3. 除塵設備：除塵設備用於收集熱脫附時因攜帶氣體所吹出之顆粒，或因受熱揮發後而冷凝生成之物質，設置袋式集塵器，噴入活性碳粉吸附戴奧辛。
4. 活性碳過濾槽：部分通過氣體降溫系統與除塵設備之脫附物種將藉由活性碳吸附方式去除，已確保本測試所排出之氣體不至危害周遭環境。所使用之活性碳需經由特殊之表面改質以有效捕捉脫附物種，為戴奧辛補集做最後把關。
5. 其他：包含誘引風機、抽氣幫浦、氣狀物採樣設備、管線、各式儀錶電控、以及排氣煙囪等。

模廠級熱脫附試驗之操作程序如下圖

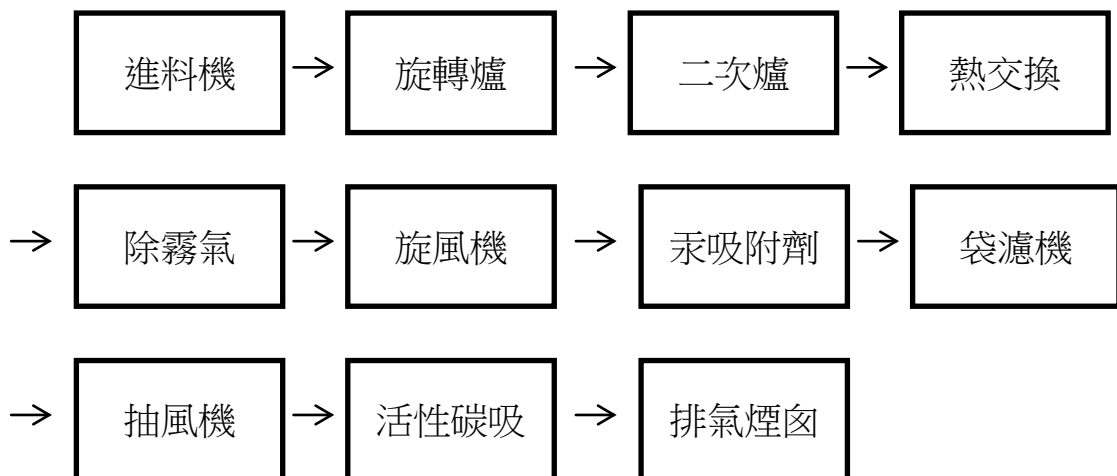


圖 3-5、模廠級熱脫附試驗之操作程序

藉由熱重分析儀與管柱實驗所得結果判定、以往經驗並配合現場實際狀況、以及旋窯本身溫度操作限制，旋轉窯熱脫附試驗初步設計參數如表 3-4所示。此參數未來可根據實際狀況予以調整，以獲取最適操作條件。

表 3-4、熱脫附旋轉窯之不同因子參數設計

供試土壤	轉速	燃料用量	脫附溫度	持溫時間
A (草叢區)	0-12 RPM	20 L/hr	500°C	30 min
B (五氯酚工廠區)			600°C	
D (鹼氯工廠區)			600°C	60 min
E (海水池 B 區底泥)			700°C	



圖 3-6、直火式熱脫附旋轉窯

(4) 戴奧辛之萃取與分析

戴奧辛(PCDD/Fs)之分析則由正修科技大學超微量分析認證實驗室進行。土壤中 PCDD/Fs 之總量分析是依照索氏萃取法(NIEA M165.00C, 2002)，將飛灰中之 PCDD/Fs 溶出，再以高解析度氣相層析儀/高解析度質譜儀(High-Resolution Gas Chromatography/High-Resolution Mass Spectrometry；HRGC/HRMS)分析，且分析皆符合美國環保署 Method 1613B之規範。

正修科技大學超微量研究科技中心所使用之HRGC/HRMS為HP5890，所採用之管柱(column)型號為DB-5(J&W, length 60m, i.d. 0.25 mm, film thickness 0.25 μm , helium as the carrier gas)。在定量分析方面，利 $^{13}\text{C}_{12}$ -同位素標幟稀釋法(isotope dilution method)，經高解度氣相層析儀(HRGC)分離，以高解析質譜儀(HRMS)分析測定17種PCDD/Fs之濃度並計算其毒性當量濃度。

PCDD/Fs總濃度之計算方法如下：

$$C_{\text{total}} = \sum_{i=1}^n X_i$$

C_{total} ：總濃度(pg/l)

X_i ：PCDD/Fs之各物種濃度(pg/l)

PCDD/Fs毒性當量濃度計算方法如下：

$$\text{I-TEQ} = \sum_{i=1}^n X_i \times I_i$$

I-TEQ：國際毒性當量濃度(pg-TEQ/l)

X_i ：PCDD/Fs之各物種濃度(pg/l)

I_i ：PCDD/Fs各物種濃度之國際毒性當量係數(I-TEF)

(5) 五氯酚與戴奧辛之萃取與分析

將乾淨且已晾乾之50 mL之鐵氟龍試管，以丙酮沖洗後，放置通風櫃晾乾。

取2.0 g之汙染原土及熱脫附後之汙染土，置於鐵氟龍管中並加入兩滴1 M硫酸溶液和飽和食鹽水，之後加入10 mL丙酮-正己烷混合(混合比例 1:1)萃取溶液後置於冰箱10分鐘。取出後加入2-3匙無水硫酸鈉。用超音波樣品震碎機配合微量探針進行萃取，每次震盪6秒暫停2秒，總共震盪時間為4分鐘，震盪過程設定輸出水平(output level)為5。萃取結束後放入離心機離心，設定離心機之溫度控制為4°C(在所有的過程中包括萃取時都要在低溫條件下進行，其作用是避免污染物的揮發)，轉速為10,000 rpm，離心時間為20分鐘。待離心後取出上層液(萃取液)置入於棕色樣品瓶內。分析時取棕色樣品瓶(1 mL)放入一定量的萃取液，再加入一定量之內標準液(使內標之濃度固定為0.5 mg L⁻¹)及丙酮定量並稀釋至符合檢量線測定範圍，再以GC-ECD分析得到之積分面積與內標準品面積之比值代入檢量線，即可推算五氯酚濃度，再乘上稀釋倍數後即為土壤萃取液中實際濃度值。氣相層析儀升溫控制條件為180°C 維持1分鐘後，每分鐘以20°C的速度升溫至220°C 並維持2分鐘，再以每分鐘20°C的速度升溫至275°C 維持10分鐘。

(6) 汞之萃取與分析

本研究測定土壤中汞含量方法為為環保署公告之”土壤、固體或半固體廢棄物中總汞檢測方法-冷蒸氣原子吸收光譜法”(NIEA M317.01C)，其方法為樣品須經適當消化步驟後才能進行總汞分析。消化後樣品溶液中汞先被還原成元素態汞，再經由氣體載送進入冷蒸氣原子吸收光譜儀，在243.7 nm 波長處進行偵測

取0.5 g之汙染原土或熱脫附後之汙染土，置於250 mL三角錐瓶中，加入 5 mL超純水及5 mL王水，在95 ± 3°C加熱板加熱2分鐘。冷卻後加入50 mL超純水和5% 高錳酸鉀溶液15 mL，充份混合後，置於加熱板在95 ± 3°C 溫度下加熱30分鐘。冷卻後，加入6 mL氯化鈉-硫酸羥胺溶液還原過量之高錳酸鉀（因可能有氯氣會釋出，需在抽氣櫃中操作此步驟）。將溶液加水定量至100 mL，依適當比例稀釋後以汞分析儀(CETAC model M6100 with ASX400 auto-sampler；圖 3-5)

分析。若測試時對脫附氣體進行吸收(i.e.,衝擊瓶法)，衝擊瓶溶液亦可依照適當比例稀釋後以汞分析儀分析。

$$\text{土壤中總汞濃度(mg/kg)} = A * f / [W * 100 / (100 + W_{H_2O})]$$

A：檢量線求得之汞絕對(μg)

f：上機測試時之稀釋倍數

W：風乾土壤取樣量(g)

W_{H₂O}：土壤之水份含量(%)



圖 3-7、汞分析儀(CETAC model M6100 with ASX400 auto-sampler)

(7) 汞之序列萃取與相態分析

序列萃取試驗(sequential extraction procedure, SEP)主要目的在探討土壤中汞之化學型態分佈，以了解汞在環境中之移動性或植物有效性等特性。本研究採用2005年 Neculita 等人序列萃取方法，該方法以逐漸具侵略性之萃取劑將土壤中汞分成四個相，水可溶解態、可交換態、有機結合態及殘餘態。

秤取 2 g 土壤樣品，置於 50 mL 加蓋之離心管中，依下列步驟進行各相態汞之萃取。

1. 水可溶解態

加入 20 mL 之去離子水，在 $20 \pm 2^\circ\text{C}$ 下震盪 2 小時，以 6000 rpm 離心 15 分鐘，取上層液分析汞含量。

2. 可交換態

經去離子水萃取後殘餘土，加入 0.5 M NH_4Ac -EDTA 20 mL，在 $20 \pm 2^\circ\text{C}$ 下震盪 2 小時，在以 6000 rpm 離心 15 分鐘，取上層液分析汞含量，殘餘土潤洗二次後進行下個萃取步驟。

3. 有機結合態

將萃取完可交換態之剩餘土，依序各別加入 20 mL 之 0.2 M 氫氧化鈉(NaOH)與 4%醋酸(CH_3COOH)，在 $20 \pm 2^\circ\text{C}$ 下震盪 2 小時，在以 6000 rpm 離心 15 分鐘，取上層液分析汞含量，殘餘土放置風乾。

(4) 殘餘態

依據環檢所公告之土壤、固體或半固體物廢棄物中總汞檢測方法-冷蒸氣原子吸收光譜法(NIEA M317.02 C)進行殘餘態土樣之總汞分析

第四章 執行成果

4.1 熱重分析試驗

熱重分析乃是利用有機物或揮發性高之物質經加熱後可揮發之特性，以了解各種土壤在不同升溫速率及脫附溫度下的脫附狀況，利用熱重分析儀來瞭解土壤受熱失重情形，初判合適的熱脫附之升溫程序，以作為後續管柱與批次式旋轉窯試驗之參考依據。

熱重分析圖中紅色曲線為樣品在加熱過程中之重量變化(TG)，藍色曲線則為樣品在單位時間內之重量變化(DTG)，其分析條件為 $1^{\circ}\text{C min}^{-1}$ 及 $5^{\circ}\text{C min}^{-1}$ 升溫速率下自 30°C 加熱至 900°C 。

熱重分析結果顯示，土樣 A 在 $1^{\circ}\text{C min}^{-1}$ 及 $5^{\circ}\text{C min}^{-1}$ ，熱重分析結果顯示 30°C 至 120°C 區段有明顯失重(圖 4-2)，此時重量損失至 95%，應為土壤吸著水損失而造成的失重現象，隨脫附溫度升高，於 650°C 至 700°C ，此時重量劇烈減少至 79%，推測應為黏土礦物高嶺石結晶構造的脫水，根據 Xi (2004)研究中提出在溫度約 135°C 以前土壤表面水會有脫附現象，在 220°C 至 600°C 前為土壤本身物質之損失， 550°C 以上為脫氫作用或有機質分解。此外，由 DTG 曲線顯示在 120 至 650°C 之加熱區段，持續有少量的重量損失。根據文獻指出，Hg(0)及 Hg(I)之熱脫附溫度約在 150 至 200°C 與 200°C 左右，而 Hg(II)則需在更高的溫度才會揮發，約是在 300 至 550°C (Navarro *et al.*, 2009)，可知不同型態之污染物，其脫附溫度各不相同，且因污染物與土壤之交互作用甚為複雜，故推測土壤中之有機物或其他產物及汞之化合物會逐漸在加熱過程中揮發，而導致 120 至 550°C 間有物質緩慢脫附出而造成土樣重量減少。由熱重分析結果，推測 700°C 前應可去除土壤中大部份污染物。

土樣 B 依微分曲線可將污染土壤失重區段分為四區段(4-4)，第一區段為 30 至 120°C ，為土壤吸著水的損失；第二區段為 400 至 500°C 為土壤中有機物質揮

發失重區段因土樣 B 中含有約 2% 之有機碳，亦可能含有及其他易揮發之污染物，推測 400 至 500°C 間可能是有機碳（主要）及其他易揮發之污染物（次要）揮發造成明顯之失重區段；因土壤黏土礦物(如高嶺石)加熱至 550°C 時即會產生脫水現象，故推測 550°C 至 700°C 間之明顯失重區段可能為高嶺石或其他黏土礦物構造之 OH 基或結晶水脫水造成；另外，土壤樣品於 700 至 900°C 間亦有一明顯失重，顯示土樣 B 可能另含有較不易揮發的物質，需在較高溫度才得以揮發逸散。高氯數戴奧辛有可能因延遲脫附與此區段脫出，但需特別注意，因戴奧辛沸點低於 550°C (以八氯戴奧辛為例)，故若 700 至 900°C 間之失重包含戴奧辛脫附（可由管柱實驗確認），則證實有延遲脫附之行為發生，而延遲脫附多與土壤質地與土壤有機質含量有關，將導致脫附溫度遠高於污染物沸點，此部份於旋轉窯操作時將需特別留意，因其可能造成熱脫附效果不彰。

土樣 D 於 TGA 加熱過程中可觀察出四處明顯失重區段(圖 4-6)，分別為 120°C 以前、200 至 400°C 間、400 至 600°C 間，最後是 600 至 700°C 間，加熱至 900°C 後總重量損失為 10%。120°C 前之失重應為土壤表面吸著水之損失，200 至 400°C 間之失重除土壤本身外亦可能包含氧化數較低之元素汞或汞化合物揮發造成之失重，而 400 至 600°C 間較為平緩之失重，可能為土壤有機質及其他氧化數較高(如二價汞)之汞化合物揮發而造成的重量損失，且是在加熱過程中緩緩脫附出，故重量變化較為平緩；而 500 至 700°C 間之失重區段，推測主要為黏土礦物結晶水脫水並包含污染物(可能為有機化合物如戴奧辛等)受熱而揮發逸散造成的失重。但由熱重分析圖亦可發現，土樣重量變化在 700°C 後才趨於平緩，顯示加熱至 900°C 仍可能有物質持續脫附出，顯示土樣 D 中含有沸點更高且不易加熱去除之物質。此結果與土樣 B 相同，均需要後續進一步探討。

土樣 E 為一海水池底泥土壤，土壤熱脫附行為最為複雜，加熱至 900°C 間有五個明顯失重區段，分別為 100°C 以前、100 至 170°C、200 至 350°C、400 至 500°C 間及 700°C 後(圖 4-8)。100°C 以前及 100 至 170°C 二失重區段應為土壤水份的散失造成的失重，土壤持續加熱至 170°C 時，低價數之汞化合物及其他沸點低之物

質逐漸揮發加熱至 350°C 的過程中失重又變得較不明顯，但加熱溫度達 350°C 後，持續有物質脫附，加熱至 700°C 仍有物質持續脫附出，顯示土樣 E 中含有沸點更高且不易加熱去除之物質。

熱重分析可快速獲得污染土壤失重行為，藉由所得之熱重損失區段初步定義旋轉窯可操作之脫附條件，也可避免熱脫附價熱溫度過高而造成過度耗能，達到節省整治經費，顯示熱重分析有助於後續旋轉窯操作脫附參數提出有所幫助，並有利於後續熱脫附整治之進行。

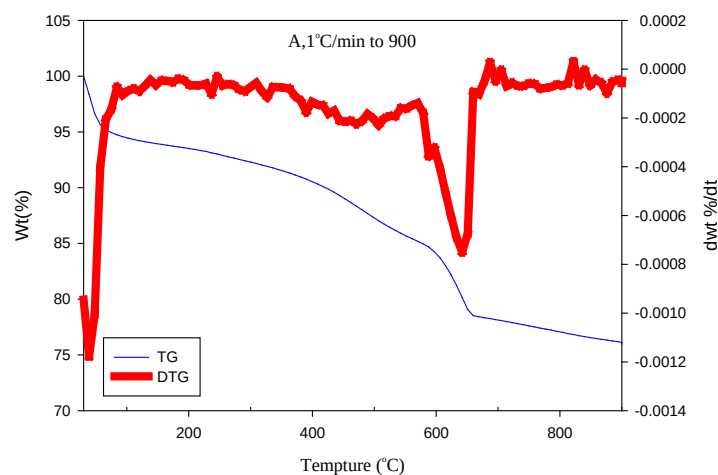


圖 4-1、土樣A於 1°C 升溫速率下30°C加熱至900°C之熱重分析圖

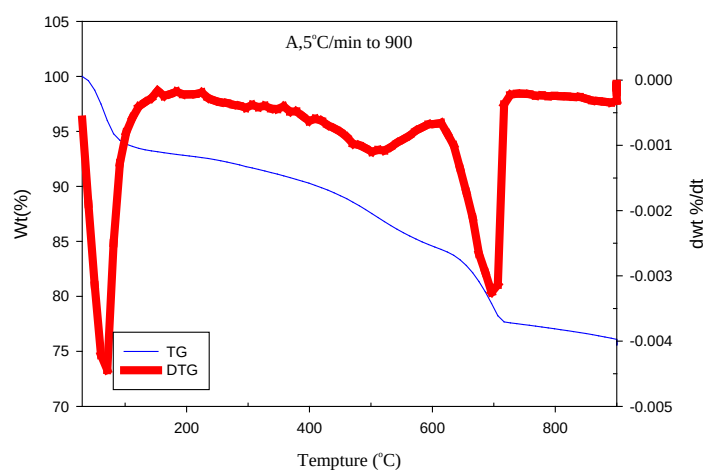


圖 4-2、土樣A於 5°C 升溫速率下30°C加熱至900°C之熱重分析圖

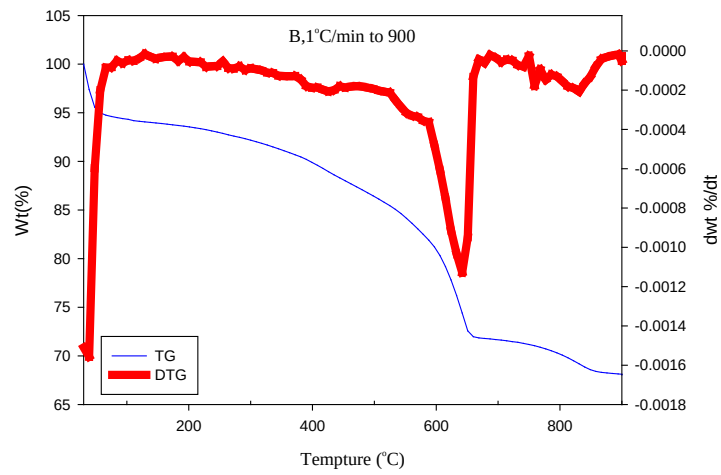


圖 4-3、土樣B於 1°C升溫速率下30°C加熱至900°C之熱重分析圖

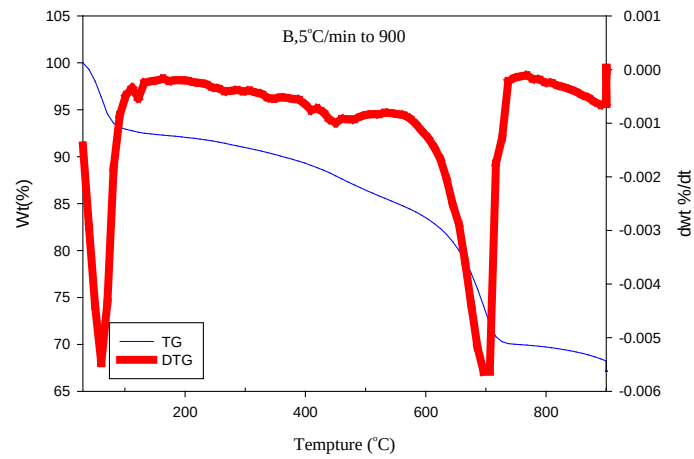


圖 4-4、土樣B於 5°C升溫速率下30°C加熱至900°C之熱重分析圖

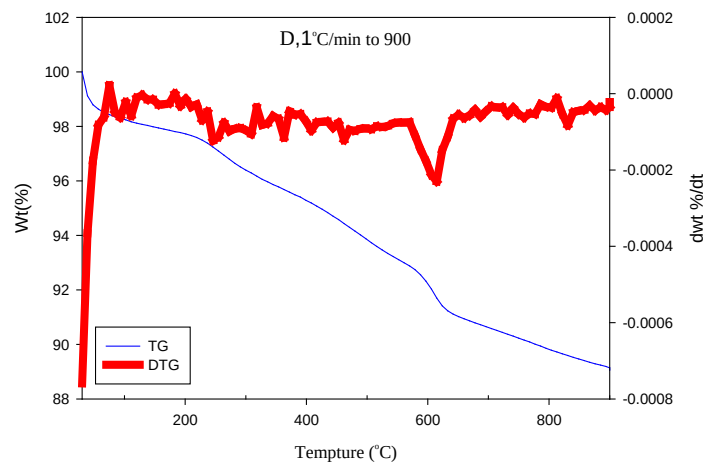


圖 4-5、土樣D於 1°C升溫速率下30°C加熱至900°C之熱重分析圖

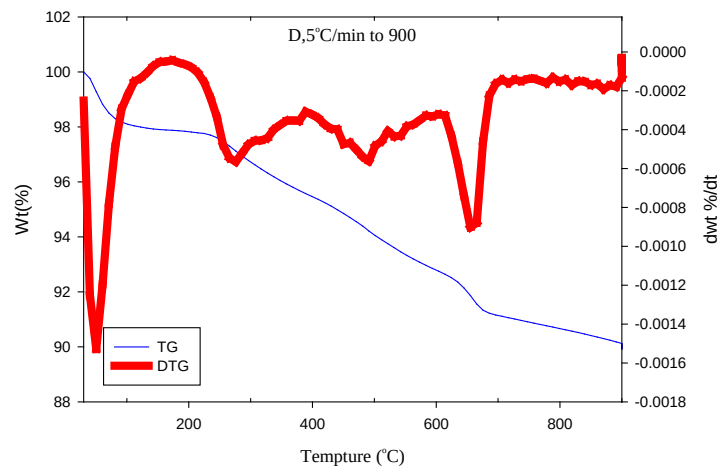


圖 4-6、土樣D於 5°C升溫速率下30°C加熱至900°C之熱重分析圖

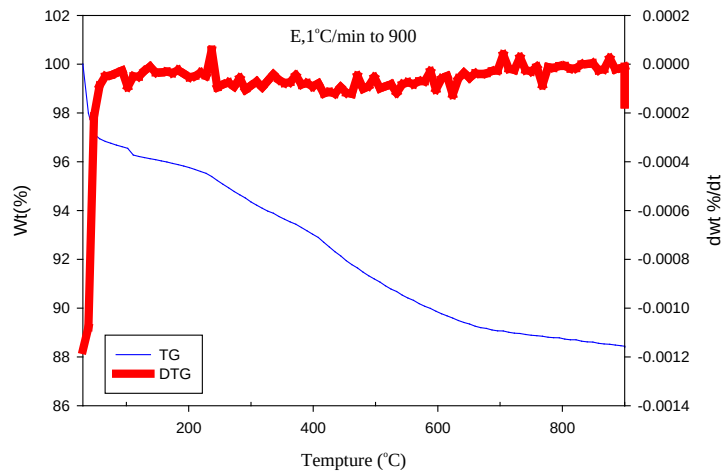


圖 4-7、土樣E於 1°C升溫速率下30°C加熱至900°C之熱重分析圖

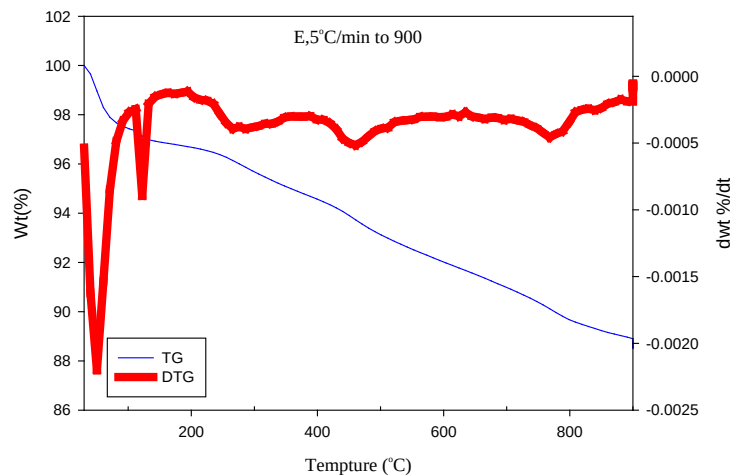


圖 4-8、土樣E於 5°C 升溫速率下30°C加熱至900°C之熱重分析圖

4.2 土壤基本性質分析

4.2.1 熱脫附試驗前原始土壤基本性質分析

土壤基本性質如 pH 值、水分含量、有機質、陽離子交換容量及土壤質地等，皆為有機物及重金屬於土壤中移動、傳輸、吸附等重要影響因子。本研究所採用之四種土樣土壤 pH 值範圍在 7 至 8.6(表 4-1)，其中 E 土樣為強鹼性土壤，土壤 pH 值差異可能是土壤本身來源不同所致，此外，pH 值亦會影響污染物在土壤中的流佈及宿命，汞在鹼性環境中容易形成氫氧化汞而形成沈澱，故可能影響汞於土壤中的化學型態。

四種供試土壤之水份含量約在1.1–4%間。含水率會影響有機污染物之移動，一般乾燥的土壤因有機污染物被土壤吸附住，而沒有擴散作用，但隨著水份含量的增加，水份競爭土壤表面之吸附位置，而使部份有機污染物自土壤中脫附，故後續可延長土樣之風乾時間，以求得確實之土樣水份。

土壤之有機質含量約在 2 及 3.5%左右，因有機碳易與重金屬形成鍵結，土壤中汞可能因地質化學或生物作用而形成危害性較高的有機汞。有機質表面易帶負電而吸附帶正電荷之污染物或金屬離子，故離子態汞亦可能吸附於土壤顆粒表面，而有機污染物通常不帶電或是帶正電荷，故有機碳含量高之土壤，雖有

利於吸附土壤中之重金屬，卻不利於土壤有機質吸附帶負電之有機污染物，污染物可能會隨著降雨或排水而淋洗至更深層之土壤。

在質地方面，土樣 A 屬於壤土，B、D 屬於壤質砂土，E 屬於砂質壤土，壤土的質地介於砂土與黏土之間，保水力比砂土佳，而砂質土的排水性較佳，相對地保水力較差且孔隙大，污染物有向下移動，尤其是不易被土壤吸附之污染物。

陽離子交換容量(cation exchangeable capacity, CEC)高的土壤，表示其可吸附之陽離子數較多，對砂質地土壤而言，CEC 值普遍較低，因其可提供之吸附位置相對少於黏質地土壤。四種土樣 CEC 值範圍在 3.4 至 8.3%，顯示四種土壤並不能提供較多的吸附位置以吸附陽離子，且土壤為孔隙較大的砂質地土壤，砂粒比例幾乎都高於 50%，甚至高達 84%，當遭遇排水或降雨時，污染物即有向下層土壤移動之虞。

土樣 B 之污染土游離鐵、錳含量較高，其他三種土壤游離鐵、錳含量各約在 1.7 至 4.9%及 0.05 至 0.06%間，而土樣 B 之污染土壤游離鐵、錳含量高達 14.2 及 2.6%。

表 4-1、土壤之基本理化性質分析

Soil	pH	water contant (%)	OC (%)	CEC (cmole kg ⁻¹)	Fe _d (%)	Mn _d (%)	texture			
							Sandy	Silt	Clay	
							(%)	(%)	(%)	
A	7.72	3.1	3.3	8.32	1.67	0.06	50	34	16	Loam
B	7.76	1.2	2.8	3.36	14.2	2.61	84	8	8	Loamy Sand
D	8.62	4	3.2	4.99	3.46	0.05	80	12	8	Loamy Sand
E	7.03	1.1	3.5	6.48	4.92	0.06	64	24	12	Sandy Loam

土樣 A 熱脫附試驗前原始土壤之黏粒部份 X-ray 繞射圖譜(圖 4-9)在 1.02 nm 繞射峰在任何處理下都沒有消失而且同時在 0.5 nm 和 0.33 nm 左右有繞射峰 應此判斷是伊萊石，除此之外，0.33 處的繞射峰也是 quartz 的繞射峰，顯示有石英的存在，0.7 nm 及 0.35 nm 處的繞射峰，經 550°C 處理後繞射峰消失，顯示 0.7 nm 處繞射峰為高嶺石存在，顯示土樣 A 的黏土礦物組成較單純，僅有微量伊萊石、石英與高嶺石。

土樣 B 黏土礦物(圖 4-10)在 1.02 nm 繞射峰在任何處理下都沒有消失而且同時在 0.5 nm 和 0.33 nm 左右有繞射峰應此判斷是伊萊石，除此之外，0.33 處的繞射峰也是 quartz 的繞射峰，顯示有石英的存在，0.7 nm 及 0.35 nm 處的繞射峰，經 550°C 處理後繞射峰消失，顯示 0.7 nm 處繞射峰為高嶺石，在 0.3 nm 繞射峰為滑石。

土樣 D 及 E 黏粒部份之 X-ray 繞射圖譜(圖 4-11、4-12)在 1.01 nm、0.5 nm 及 0.33 nm 有繞射峰，顯示存在伊萊石在，0.33 nm 處的繞射峰亦顯示有石英存在，0.71 nm 及 0.35 nm 處之繞射峰，經鉀飽和 550°C 處理後繞射峰消失表示土

壤中有高嶺石的存在。水鋁氧在 500°C 亦會脫水，0.48 nm 繞射峰為水鋁氧、此外，在 1.44nm 出現之繞射峰有綠泥石礦物存在。

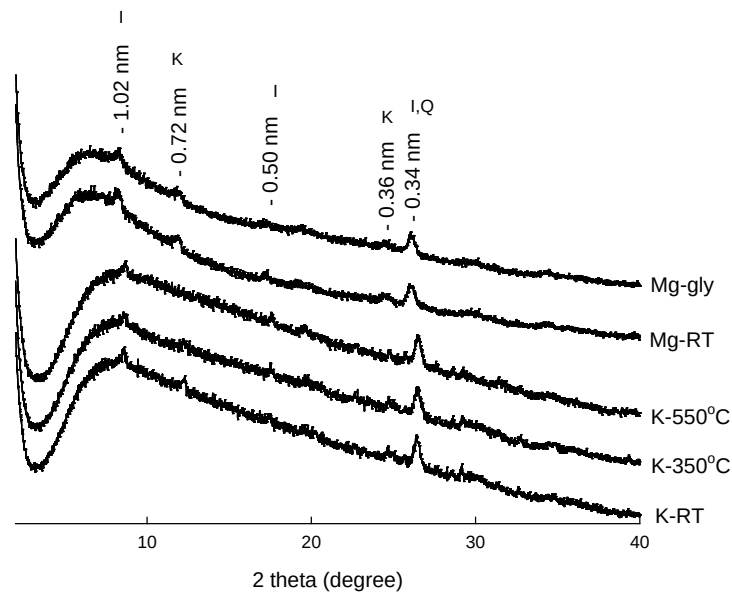


圖 4-9、土樣A之黏粒部分X-ray繞射

(I : illite, 伊萊石 ; Q : quartz, 石英 ; K : kaolinite, 高嶺石)

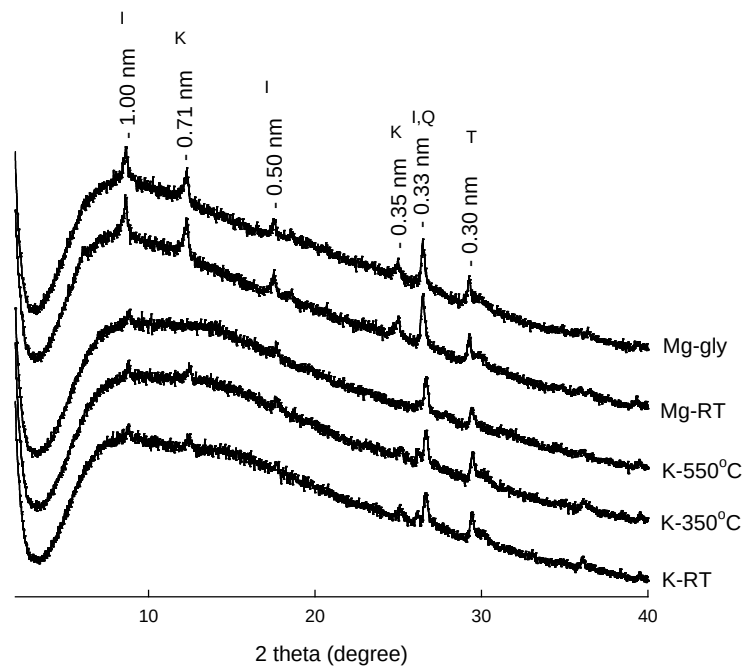


圖 4-10、土樣B之黏粒部分X-ray繞射

(I : illite, 伊萊石 ; Q : quartz, 石英 ; K : kaolinite, 高嶺石 ; T : talc, 滑石)

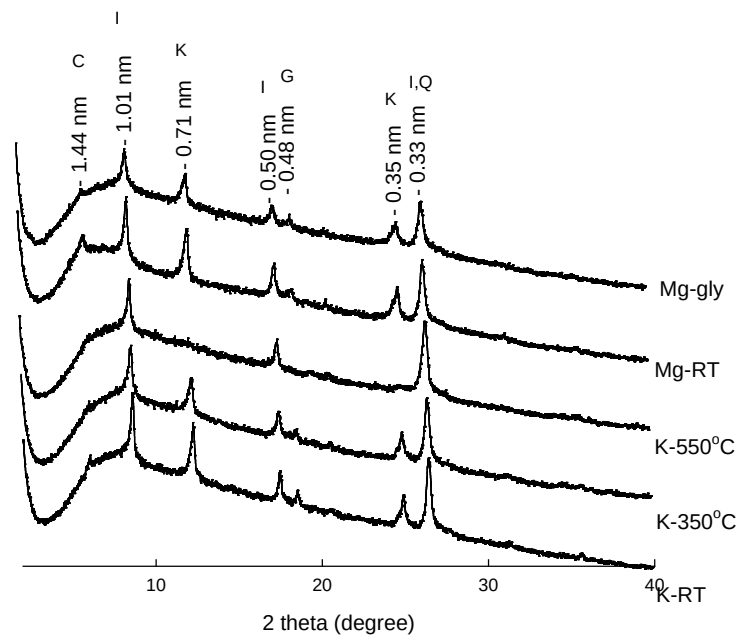


圖 4-11、土樣D之黏粒部分X-ray繞射

(I : illite, 伊萊石 ; Q : quartz, 石英 ; K : kaolinite, 高嶺石 ; G : gibbsite, 水鋁氧 ;
C : chlorite, 綠泥石)

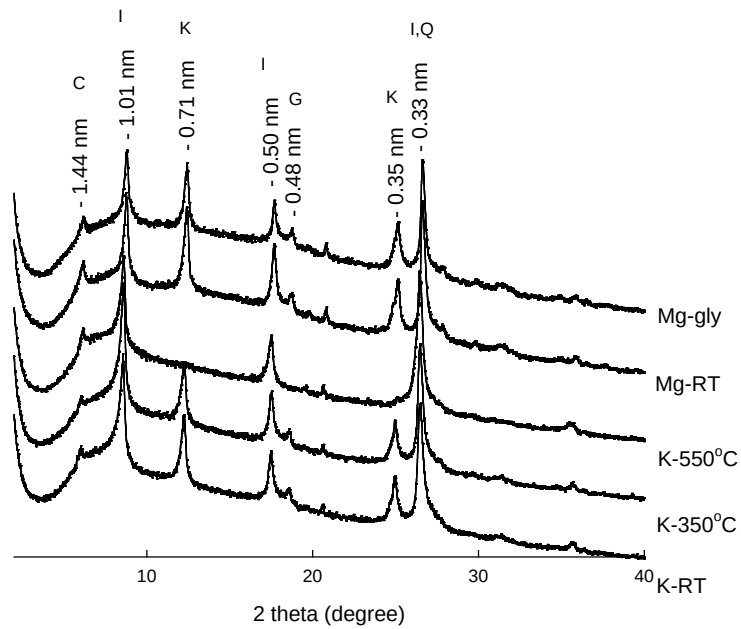


圖 4-12、土樣E之黏粒部分X-ray繞射

(I : illite, 伊萊石 ; Q : quartz, 石英 ; K : kaolinite, 高嶺石 ; G : gibbsite, 水鋁氧 ;
C : chlorite, 綠泥石)

4.2.2 熱脫附試驗後土壤基本性質分析

土壤經管柱熱脫附試驗(於 550°C、700°C、800°C 下持溫 1-2 小時)後，pH 值皆由原本的中性或弱鹼變為強鹼性(表 4-2、4-3、4-4、4-5)，pH 甚至高達 12.3，顯示熱脫附處理對土壤之 pH 造成劇烈改變，故熱脫附後土壤欲回填於原場址或作其他利用前，可能需先調整土壤之 pH 值。

造成土壤在熱脫附後 pH 值上升之原因，可能是土壤中金屬氧化物或黏土礦物(如高嶺石)在高溫情況產生脫水現象，消耗了土壤中的氫離子，氫離子一旦減少，土壤之 pH 即上升。以高嶺石為例，此類礦物或金屬氧化物脫水時即會造成氫離子減少，氫離子一但減少，土壤中 pH 值即上升。此外有機質中羧基裂解亦會造成 pH 值上升。

土壤中有機質含量會隨著加熱溫度升高而減少，當加熱溫度超過 550°C 度時有機質明顯下降。土壤 B 顯示 800°C 會劇烈消耗或氧化土壤中的有機質，故若考慮後續土壤利用，亦需考量熱脫附的處理溫度。

陽離子交換容量(CEC)為土壤可吸附陽離子的容量，當土壤氫氧根離子濃度增加時，有機物表面亦會失去氫離子，使得有機物表面帶負帶，同時提高土壤中陽離子吸附位置，導致陽離子交換容量變大，此為土壤之 pH 值依賴電荷，故 pH 之大小會影響土壤電荷數與陰、陽離子之吸、脫附。土壤中之礦物表面所露出之金屬原子在酸性條件下，表面會有較多金屬帶正電，對於陰離子的吸附錯合較為有利。在(cmole kg^{-1})本研究結果中，經 700°C 熱處理後土樣 B、D、E 之陽離子交換容量高達 10.8–19.7(cmole kg^{-1})於 800°C 熱處理後降至 1.61–1.9(cmole kg^{-1})；土樣 A 經熱處理後，CEC 隨脫附溫度升高有下降之趨勢，於 700°C 時略提升。四種土樣皆在 700°C CEC 有提升之趨勢。

Sertsu 等人(1978)曾以三種黏質土壤探討火耕或森林火災等劇烈燃燒事件對土壤性質之影響，燃燒溫度超過 400°C 將導致黏粒含量減少、砂粒比例提高及碳含量減少等。結果顯示，土樣 A、E 經熱脫附後砂粒比例略提升，土壤性質變

化較顯著。土樣 B、D 經熱脫附後對土樣之粒徑分佈較無明顯影響，原因在於火耕或森林火災是火焰在土壤表面劇烈燃燒，本論文之熱脫附管柱試驗加熱方式以電加熱方式提高土壤溫度。非直火式的加熱方式為一種較不破壞土壤性質的熱脫附加熱方式。

Ulery 等人(1993)曾研究火耕及森林大火對土壤的影響，當土壤加熱溫度超過 200°C，土壤顏色即會變紅。在本研究中土樣 A、D、E 經高溫熱脫附後變黑，土樣 B 經高溫熱脫附後變紅，推測土壤顏色加熱變紅或變黑，乃是土壤中鐵、錳在加熱過程中的氧化還原反應。

表 4-2、土樣 A 熱脫附前、後之基本性質分析(管柱試驗)

Soil	pH	water	OC	CEC	Fe _d	Mn _d	texture			
		content	(%)	(cmole kg ⁻¹)	(%)	(%)	Sand	Silt	Clay	
		(%)					%	%	%	
Raw A	7.72	3.1	3.3	8.32	1.67	0.06	50	34	16	Loam
550°C 持溫1小時 A	9.95	0	1.5	6.12	8.84	0.31	79	12	9	Sandy Loam
550°C 持溫2小時 A	11.29	0	1.5	5.11	7.9	0.33	84	8	8	Sandy Loam
700°C 持溫1小時 A	12.3	0	1.4	7.55	3.88	0.26	89	2	8	Loamy Sand
700°C 持溫2小時 A	10.69	0	1.7	7.28	4.02	0.26	85	8	7	Loamy Sand
800°C 持溫1小時 A	11.56	0	1.7	4.91	1.88	0.17	79	8	12	Sandy Loam
800°C 持溫2小時 A	12.32	0	1.6	5.83	3.68	0.25	82	10	7	Loamy Sand

表 4-3、土樣 B 熱脫附前、後之基本性質分析(管柱試驗)

Soil	pH	water	OC	CEC	Fe _d	Mn _d	texture			
		content	(%)	(cmole kg ⁻¹)	(%)	(%)	Sand	Silt	Clay	
		(%)					%	%	%	
Raw B	7.76	1.2	2.8	3.36	14.2	2.61	84	8	8	Loamy Sand
550℃ 持溫1小時 B	11.35	0	1.3	2.98	6.95	2.12	90	4	6	Loamy Sand
550℃ 持溫2小時 B	11.52	0	1.3	3.5	7.75	2.33	85	8	7	Loamy Sand
700℃ 持溫1小時 B	12.4	0	0.8	18.1	7.33	2.61	90	4	6	Loamy Sand
700℃ 持溫2小時 B	12.2	0	0.8	16.2	7.45	1.62	88	6	6	Loamy Sand
800℃ 持溫1小時 B	11.62	0	0.6	2.15	4.17	1.11	87	8	5	Loamy Sand
800℃ 持溫2小時 B	11.39	0	1	1.87	3.17	0.19	89	5	6	Loamy Sand

表 4-4、土樣 D 熱脫附前、後之基本性質分析(管柱試驗)

Soil	pH	water	OC	CEC	Fe _d	Mn _d	texture			
		content	(%)	(cmole kg ⁻¹)	(%)	(%)	Sand	Silt	Clay	
		(%)					%	%	%	
Raw D	8.62	4.0	3.2	4.99	3.46	0.05	80	12	8	Loamy Sand
550℃ 持溫1小時 D	11.67	0	1.4	3.1	8.58	0.33	87	6	7	Loamy Sand
550℃ 持溫2小時 D	11.83	0	1.3	3.56	6.32	0.26	90	3	7	Sand
700℃ 持溫1小時 D	11.86	0	1.2	19.7	6.02	0.23	91	3	6	Sand
700℃ 持溫2小時 D	9.4	0	1.3	10.8	5.38	0.22	88	6	6	Loamy Sand
800℃ 持溫1小時 D	12.12	0	1.4	1.65	3.5	0.17	88	7	5	Loamy Sand
800℃ 持溫2小時 D	12.02	0	1.6	1.9	2.85	0.16	93	2	5	Sand

表 4-5、土樣 E 熱脫附前、後之基本性質分析(管柱試驗)

Soil	pH	water	OC	CEC	Fe _d	Mn _d	texture			
		content	(%)	(cmole kg ⁻¹)	(%)	(%)	Sand	Silt	Clay	
		(%)					%	%	%	
Raw E	7.03	1.1	3.5	6.48	4.92	0.06	64	24	12	Sandy Loam
550℃ 持溫1小時 E	10.08	0	2.4	2.64	3.98	0.17	85	7	8	Loamy Sand
550℃ 持溫2小時 E	10.09	0	2.3	2.98	4.44	0.17	91	2	8	Sand
700℃ 持溫1小時 E	8.47	0	1.8	15.5	4.29	0.16	88	6	6	Loamy Sand
700℃ 持溫2小時 E	12.2	0	1.9	16.8	3.91	0.15	93	1	6	Sand
800℃ 持溫1小時 E	8.47	0	1.6	1.61	3.83	0.16	87	7	6	Loamy Sand
800℃ 持溫2小時 E	6.85	0	1.7	1.87	4.64	0.16	91	4	5	Sand

土壤經模廠熱脫附試驗(於 500°C、600°C、700°C 下持溫 0.5–1 小時)後，pH 值皆由原本的中性或弱鹼變為強鹼性(表 4-6、4-7、4-8、4-9)，pH 甚至高達 12.9，顯示熱脫附處理對土壤之 pH 造成劇烈改變，故熱脫附後土壤欲回填於原場址或作其他利用前，可能需先調整土壤之 pH 值。

由於土樣經直火接觸，經 500°C 持溫 0.5 小時之條件有機質含量明顯下降，由表顯示土樣經 600°C 熱脫附後會劇烈消耗或氧化土壤中的有機質，故若考慮後續土壤利用，亦需考量熱脫附的處理溫度，考慮後續降低熱脫附溫度或持溫時間縮短。

在本研究結果中，土樣 A 之 CEC 經熱處理後隨脫附溫度升高有下降之趨勢。土樣 B 經熱脫附處理，CEC 經 500°C 持溫 0.5 小時及 600°C 持溫 1 小時條件下有略提升之趨勢，於 700°C 條件下 CEC 明顯下降。土樣 D 之 CEC 經 600°C 持溫 0.5 小時上升至 12.15(cmole kg⁻¹)，於 700°C 條件下 CEC 明顯下降。土樣 E 之 CEC 經熱脫附後隨脫附溫度升高有下降之趨勢。

土樣 A、E 經熱脫附後砂粒比例略提升，土壤性質變化較顯著。土樣 B、D 經熱脫附後對土樣之粒徑分佈較無明顯影響，原因在於模廠之直火式熱脫附試驗加熱時間短暫，較不易破壞土壤性質，若考慮後續土壤再利用，亦可考量於明火條件下適度降低熱脫附處理溫度。

四種土樣經高溫熱脫附後變紅，土壤顏色加熱變紅，乃是土壤中鐵在直火與土壤接觸加熱過程中的劇烈氧化還原反應所致。

表 4-6、土樣 A 熱脫附前、後之基本性質分析(模廠試驗)

Soil	pH	water	OC	CEC	Fe _d	Mn _d	texture			
		content	(%)	(cmole kg ⁻¹)	(%)	(%)	Sand	Silt	Clay	
		(%)					%	%	%	
Raw A	7.72	3.1	3.3	8.32	1.67	0.06	50	34	16	Loam
500℃ 持溫0.5小時 A	12.02	0	1.8	4.94	7.46	0.12	79.8	18.1	2.1	Sandy Loam
500℃ 持溫1小時 A	12.8	0	1.4	3.04	8.43	0.18	78.5	16.4	5.1	Sandy Loam
600℃ 持溫0.5小時 A	11.2	0	1.3	2.37	5.29	0.22	82.0	16.0	2.0	Sandy Loam
600℃ 持溫1小時 A	12.15	0	0.6	4.48	13.50	0.16	78.5	14.9	6.5	Sandy Loam
700℃ 持溫0.5小時 A	11.07	0	0.7	5.90	3.49	0.13	84.4	13.8	1.8	Sandy Loam
700℃ 持溫1小時 A	11.06	0	0.7	1.22	5.18	0.22	77.3	14.6	8.1	Sandy Loam

表 4-7、土樣 B 熱脫附前、後之基本性質分析(模廠試驗)

Soil	pH	water	OC	CEC	Fe _d	Mn _d	texture			
		content	(%)	(cmole kg ⁻¹)	(%)	(%)	Sand	Silt	Clay	
		(%)					%	%	%	
Raw B	7.76	1.2	2.8	3.36	14.2	2.61	84	8	8	Loamy Sand
500℃ 持溫0.5小時 B	12.81	0	1.7	4.72	8.59	0.78	80.8	16.7	2.5	Sandy Loam
500℃ 持溫1小時 B	12.77	0	1.7	1.94	8.54	0.40	84.2	14.2	1.7	Loamy Sand
600℃ 持溫0.5小時 B	12.48	0	1.9	2.41	7.05	1.35	78.2	18.1	3.7	Sandy Loam
600℃ 持溫1小時 B	11.25	0	0.9	4.09	5.73	0.28	75.6	14.7	9.7	Sandy Loam
700℃ 持溫0.5小時 B	12.47	0	1	1.72	8.47	0.38	80.6	12.7	6.6	Sandy Loam
700℃ 持溫1小時 B	11.35	0	1	1.39	5.41	0.13	78.5	14.4	7.1	Sandy Loam

表 4-8、土樣 D 熱脫附前、後之基本性質分析(模廠試驗)

Soil	pH	water	OC	CEC	Fe _d	Mn _d	texture			
		content	(%)	(cmole kg ⁻¹)	(%)	(%)	Sand	Silt	Clay	
		(%)					%	%	%	
Raw D	8.62	4.0	3.2	4.99	3.46	0.05	80	12	8	Loamy Sand
500℃ 持溫0.5小時 D	12.41	0	1.8	3.81	10.37	0.15	79.4	18.0	2.6	Sandy Loam
500℃ 持溫1小時 D	12.91	0	2	4.21	11.44	0.18	80.5	13.4	6.1	Sandy Loam
600℃ 持溫0.5小時 D	12.66	0	1.9	12.15	5.23	0.16	80.2	17.0	2.8	Sandy Loam
600℃ 持溫1小時 D	12.54	0	0.7	4.65	11.82	0.17	81.2	16.2	2.6	Sandy Loam
700℃ 持溫0.5小時 D	11.91	0	1.1	2.28	5.36	0.10	84.8	11.1	4.1	Loamy Sand
700℃ 持溫1小時 D	12.62	0	1.4	1.45	7.43	0.14	79.4	17.7	2.9	Sandy Loam

表 4-9、土樣 E 熱脫附前、後之基本性質分析(模廠試驗)

Soil	pH	water	OC	CEC	Fe _d	Mn _d	texture			
		content	(%)	(cmole kg ⁻¹)	(%)	(%)	Sand	Silt	Clay	
		(%)					%	%	%	
Raw E	7.03	1.1	3.5	6.48	4.92	0.06	64	24	12	Sandy Loam
500℃ 持溫0.5小時 E	12.44	0	1.7	3.74	8.46	0.07	76.5	19.2	4.4	Sandy Loam
500℃ 持溫1小時 E	11.48	0	1.5	2.58	6.17	0.26	87.6	10.1	2.2	Loamy Sand
600℃ 持溫0.5小時 E	12.08	0	1.4	2.55	6.25	0.57	78.7	16.7	4.5	Sandy Loam
600℃ 持溫1小時 E	11.21	0	0.3	1.62	6.37	0.57	80.0	13.0	7.0	Sandy Loam
700℃ 持溫0.5小時 E	12.37	0	0.9	3.10	4.35	0.30	79.4	15.7	4.9	Sandy Loam
700℃ 持溫1小時 E	11.31	0	0.8	2.75	5.34	0.42	79.9	16.8	3.4	Sandy Loam

4.3 土壤污染之總量分析

4.3.1 熱脫附試驗前原始土壤之汞含量分析

土樣 A、B、D 及 E 熱脫附試驗前原始土壤之總汞濃度分別為 233、6.7、480 及 214 mg kg^{-1} (表 4-10)，除土樣 B，其餘土樣皆超過台灣環保署公告的土壤污染管制標準(20 mg kg^{-1})，故後續實驗中將利用不同溫度之熱脫附試驗，以探討各溫度下汞之去除率。

表 4-10、熱脫附試驗前原始土壤之總汞含量

soil	Unit	A	B	D	E
Hg	mg kg^{-1}	233	6.7	480	214
Threshold	mg kg^{-1}	20			

4.3.2 熱脫附試驗前原始土壤之 PCDD/Fs 分析

原始土壤樣品的 PCDD/Fs 分析如表 4-11 所示，原始土壤 PCDD/Fs 濃度分別為 4.11×10^6 、 2.01×10^7 、 2.06×10^4 、 6.9×10^6 ，其中又以土樣 B 之含量為最高，為高濃度戴奧辛土壤，土樣 D 含量則相對較低。由表可知原始土壤 PCDD/Fs 毒性當量均超出公告土壤管制標準(i.e., $1000 \text{ ng I-TEQ kg}^{-1}$)，分別為 8310、39600、1100、14100 ng I-TEQ kg^{-1} ，土樣 B 毒性當量超出管制標準 40 倍，土樣 D 之 PCDD/PCDFs (TEQ)之比值為 0.04，顯示其主要毒性來源為 PCDFs。由表亦可知原始土壤 PCDD/Fs 的組成以 OCDF 與 OCDD 為主要化合物。

表 4-11、熱脫附試驗前原始土壤之 PCDD/Fs 含量

檢驗項目	A ng kg ⁻¹	B ng kg ⁻¹	D ng kg ⁻¹	E ng kg ⁻¹
2,3,7,8-TeCDD	26.5	108	5.92	33.8
1,2,3,7,8-PeCDD	260	1040	14.4	171
1,2,3,4,7,8-HxCDD	416	2160	17.4	496
1,2,3,6,7,8-HxCDD	3510	1.53×10 ⁴	46.9	3090
1,2,3,7,8,9-HxCDD	1030	5800	24.3	1160
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	1.5×10 ⁵	8.67×10 ⁵	807	2.46×10 ⁵
OCDD	2.14×10 ⁶	1.15×10 ⁷	8180	4.39×10 ⁶
2,3,7,8-TeCDF	841	473	1420	2040
1,2,3,7,8-PeCDF	673	268	1610	2090
2,3,4,7,8-PeCDF	594	589	1220	2710
1,2,3,4,7,8-HxCDF	1570	4120	1440	2670
1,2,3,6,7,8-HxCDF	901	4250	385	2390
2,3,4,6,7,8-HxCDF	1090	5130	175	5370
1,2,3,7,8,9-HxCDF	116	275	117	496
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	1.6×10 ⁵	7.53×10 ⁵	1020	1.82×10 ⁵
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	3680	2.46×10 ⁴	201	8980
OCDF	1.65×10 ⁶	6.91×10 ⁶	3890	2.04×10 ⁶
PCDDs	2.29×10 ⁶	1.24×10 ⁷	9100	4.64×10 ⁶
PCDFs	1.82×10 ⁶	7.71×10 ⁶	1.15×10 ⁴	2.25×10 ⁶
Total PCDD/Fs	4.11×10⁶	2.01×10⁷	2.06×10⁴	6.9×10⁶
PCDDs/PCDFs ratio	1.26	1.61	0.79	2.06
PCDDs ng I-TEQ/kg	4240	2.32×10 ⁴	38.2	7440
PCDFs ng I-TEQ/kg	4070	16400	1060	6710
Total TEQ(PCDDs/PCDFs)	8310	39600	1100	14100
PCDDs/PCDFs(TEQ) ratio	1.04	1.41	0.04	1.11

4.3.3 熱脫附管柱試驗後土壤之總汞含量分析

熱脫附試驗後土壤之總汞含量分析 依熱重分析結果，將熱脫附處理操作三個不同加熱溫度(550、700 及 800°C)在 10°C min⁻¹ 升溫條件下，持溫時間為 1 小時及 2 小時土壤分析結果顯示表 4-12。結果顯示，於 550°C 操作條件下可以將土壤中汞殘留濃度降至低於環保署管制標準(20 mg kg⁻¹)，去除率可達 97~99.3%，針對 A、D、E 高汞污染土壤，於 550°C 持溫 1 小時汞含量明顯下降，故可做為上述之污染土樣去除汞的較適化熱脫附條件，土樣 B 由於汞濃度低，可能導致高估或低估汞在各個脫附溫度之濃度；由表亦可知高汞污染土樣 D 之去除效率最佳。

熱脫附隨溫度越高，汞之去除率亦越高，但處理一旦超過 400°C 以上即可能造成土壤性質的顯著改變(Sertus *et al.*, 1978)，考慮不同溫度之熱脫附處理會對土壤性質之影響，後續仍需進一步探討污染土壤經熱脫附後之變化。亦可考慮於不影響除污效果之情況下，調整操作條件，適度降低熱脫附溫度及縮短持溫時間，以應用至實廠熱脫附旋轉窯。

表 4-12、熱脫附管柱試驗後土壤之總汞含量及去除效率

Soil	Temperature(°C)	持溫時間(H)	Hg(mg kg ⁻¹)	Removal(%)
A	550	1	6.9	97.04
	550	2	6.8	97.08
	700	1	2.58	98.89
	700	2	2.23	99.04
	800	1	0.46	99.80
	800	2	0.38	99.84
B	550	1	0.35	95.74
	550	2	0.27	96.72
	700	1	0.24	97.08
	700	2	0.1	98.78
	800	1	0.06	99.27
	800	2	0.1	98.78
D	550	1	4.4	99.08
	550	2	2.6	99.46
	700	1	1.38	99.71
	700	2	1.37	99.71
	800	1	0.38	99.92
	800	2	0.36	99.93
E	550	1	6.6	97.15
	550	2	3.1	97.57
	700	1	1.48	99.31
	700	2	1.4	99.35
	800	1	0.8	99.63
	800	2	0.4	99.81

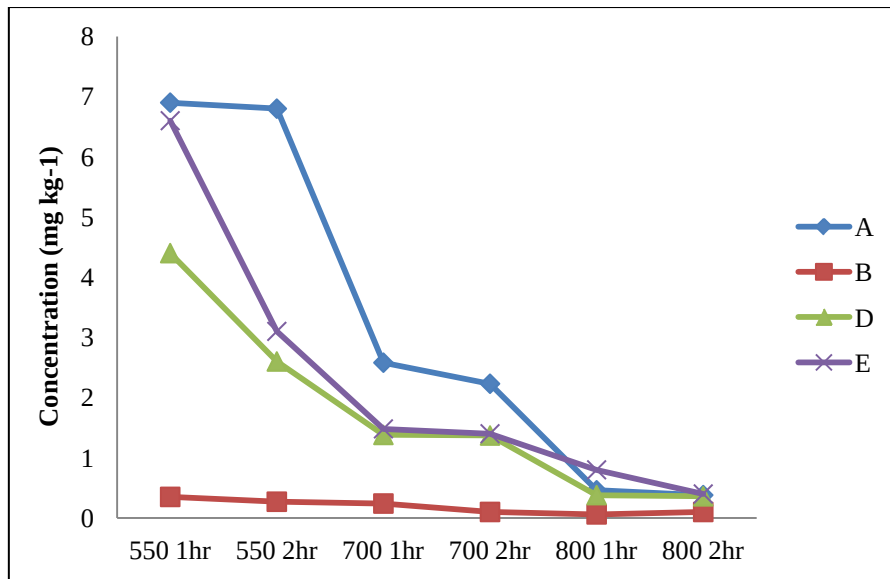


圖 4-13、熱脫附後汞殘餘濃度(管柱試驗)

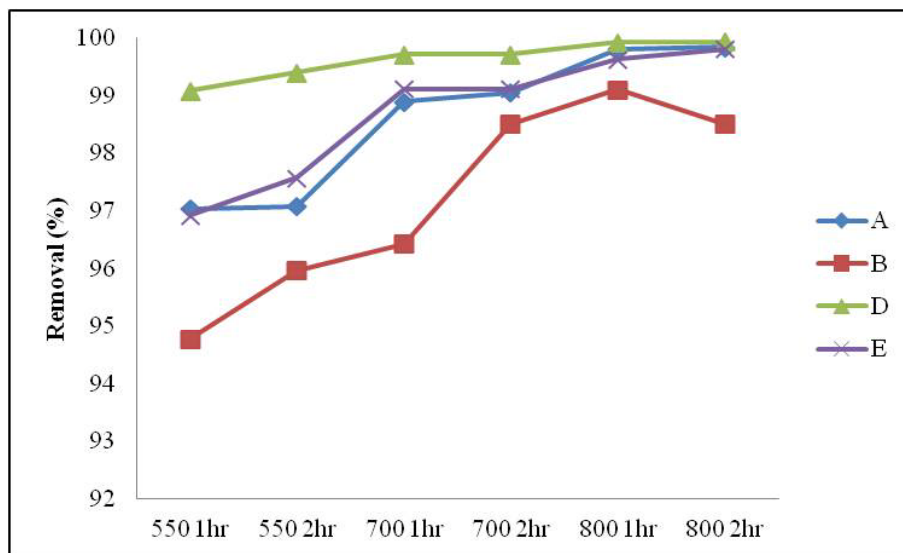


圖 4-14、熱脫附後汞去除效率(管柱試驗)

4.3.4 模廠級熱脫附試驗前後土壤之總汞含量分析

以管柱實驗之結果，將熱脫附處理分為應用於模廠熱脫附旋轉窯，操作三個不同加熱溫度(500、600 及 700℃)，持溫時間分別為 0.5 小時及 1 小時後分析土壤(表 4-13)。在 500℃持溫 0.5 小時操作條件下可以將土壤中殘留汞濃度降低至環保署管制標準(20 mg kg⁻¹)，去除率可達 94~99.9%，故 500℃可做為上述之污染土樣去除汞的較適化熱脫附條件，此結果顯示未來可測試較低脫附溫度以節省能耗，考量於明火條件下適度降低熱脫附處理溫度；土樣 B 由於汞濃度低，可能導致高估或低估汞在各個脫附溫度之濃度。

表 4-13、模廠熱脫附試驗後土壤之總汞含量及去除效率

Soil	Temperature(°C)	持溫時間(H)	Hg(mg kg ⁻¹)	Removal(%)
A	500	0.5	0.27	99.88
	500	1	0.26	99.89
	600	0.5	0.10	99.96
	600	1	0.13	99.94
	700	0.5	0.08	99.97
	700	1	0.07	99.97
B	500	0.5	0.35	94.78
	500	1	0.48	92.84
	600	0.5	0.19	97.16
	600	1	0.10	98.51
	700	0.5	0.18	97.31
	700	1	0.06	99.10
D	500	0.5	2.61	99.46
	500	1	0.36	99.93
	600	0.5	0.09	99.98
	600	1	0.19	99.96
	700	0.5	0.09	99.98
	700	1	0.06	99.99
E	500	0.5	0.40	99.81
	500	1	0.14	99.93
	600	0.5	0.18	99.92
	600	1	0.07	99.97
	700	0.5	0.12	99.94
	700	1	0.07	99.97

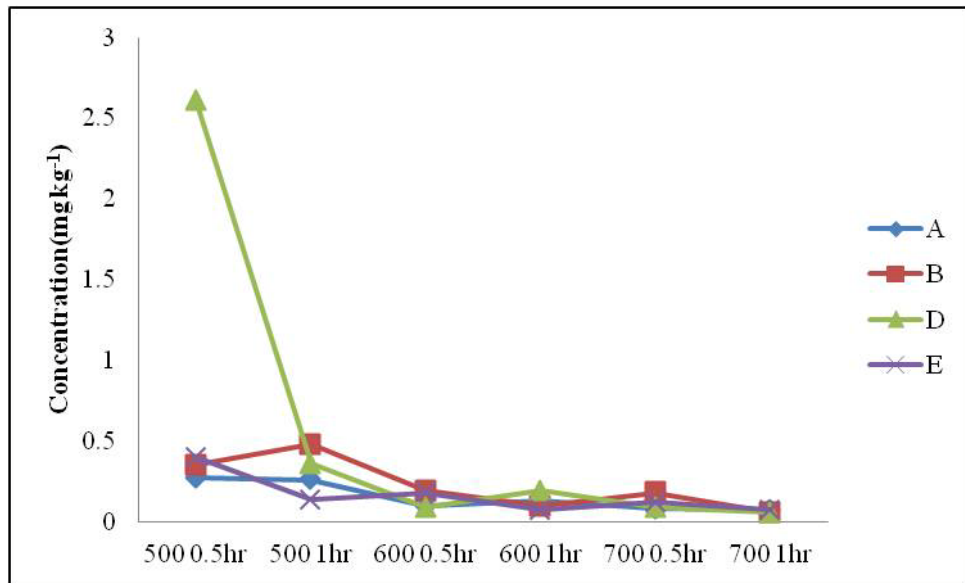


圖 4-15、熱脫附後汞殘餘濃度(模廠試驗)

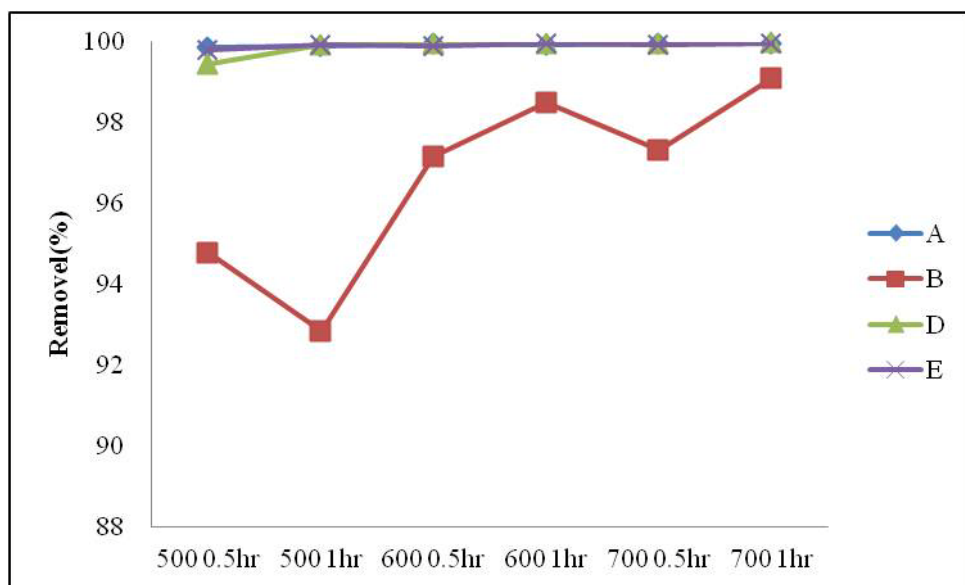


圖 4-16、熱脫附後汞去除效率(模廠試驗)

4.3.5 熱脫附管柱試驗後土壤之 PCDD/Fs 含量分析

管柱熱脫附試驗後土壤之 PCDD/Fs 含量分析，將熱脫附處理操作三個不同加熱溫度(550°C、700°C及800°C)在 10°C min⁻¹ 升溫條件下，持溫時間為 1 小時及 2 小時土壤分析結果如表 4-14、4-15 所示。由表可知，經 550°C 熱脫附試驗後，土樣 A、D、E 之 2,3,7,8-TeCDD 濃度提升，分別為 218、255、51.3 ng kg⁻¹。2,3,7,8-TeCDF 濃度有減少之趨勢，分別為 52.7、4.59、64.7、11.7 ng kg⁻¹，PCDD/Fs 之毒性當量分別為 777、66、1090、209 ng I-TEQ/ kg，實驗結果顯示，針對土樣 B 之高 PCDD/Fs 污染土壤，550°C 持溫 1 小時 PCDD/Fs 毒性當量明顯低於管制標準，可做為較適之熱脫附條件，土樣 A、E 之中 PCDD/Fs 土樣 D 之 2,3,7,8-TeCDD 濃度經熱脫處理後提升，建議處理溫度高於 500°C。土樣 PCDD/PCDFs(TEQ)比值為 2.4–3.2，顯示經熱脫附後主要毒性來源為 PCDD。

經 700°C 熱脫附試驗後，土樣 A、E 之 2,3,7,8-TeCDD 濃度低於偵測極限，土樣 B、D 之 2,3,7,8-TeCDD 濃度，分別為 12.1 及 6.74。2,3,7,8-TeCDF 濃度，分別為 1.02、3.43、3.59、1.04 ng kg⁻¹，2,3,7,8-TeCDD 及 2,3,7,8-TeCDF 含量明顯下降，PCDD/Fs 毒性當量分別為 1.56、68、26.8，0.78 ng I-TEQ kg⁻¹。土樣 PCDD/PCDFs(TEQ)比值為 0.17–2.48，顯示土樣 A 和 E 經熱脫附後主要毒性來源為 PCDF，但土樣 B 和 D 經熱脫附後主要毒性來源為 PCDD。

表 4-14、550℃熱脫附後土壤中 PCDD/Fs 殘餘量(管柱試驗)

檢驗項目	A ng kg ⁻¹	B ng kg ⁻¹	D ng kg ⁻¹	E ng kg ⁻¹
2,3,7,8-TeCDD	218	21.2	255	51.3
1,2,3,7,8-PeCDD	414	34.3	609	111
1,2,3,4,7,8-HxCDD	178	15.8	301	60.6
1,2,3,6,7,8-HxCDD	338	31.5	548	105
1,2,3,7,8,9-HxCDD	595	37.6	819	150
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	2090	243	3660	718
OCDD	4320	904	7410	1370
2,3,7,8-TeCDF	52.7	4.59	64.7	11.7
1,2,3,7,8-PeCDF	211	14.3	301	52.1
2,3,4,7,8-PeCDF	192	12.7	263	50.4
1,2,3,4,7,8-HxCDF	260	18.1	393	73.7
1,2,3,6,7,8-HxCDF	348	24.5	537	99.1
2,3,4,6,7,8-HxCDF	228	18.8	391	86.6
1,2,3,7,8,9-HxCDF	27.2	3.46	33.6	9.72
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	1440	134	2380	446
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	169	19.6	269	57.2
OCDF	1310	320	2130	422
PCDDs	8150	1290	1.36*10 ⁴	2570
PCDFs	4240	570	6760	1310
Total PCDD/Fs	1.24×10⁴	1860	2.04×10⁴	3880
PCDDs/PCDFs ratio	1.92	2.26	2.01	1.96
PCDDs ng I-TEQ/kg	561	50.2	770	147
PCDFs ng I-TEQ/kg	216	15.9	317	61.3
Total TEQ(PCDDs/PCDFs)	777	66	1090	209
PCDDs/PCDFs(TEQ) ratio	2.6	3.16	2.43	2.40

表 4-15、700℃熱脫附後土壤中 PCDD/Fs 殘餘量(管柱試驗)

檢驗項目	A ng kg ⁻¹	B ng kg ⁻¹	D ng kg ⁻¹	E ng kg ⁻¹
2,3,7,8-TeCDD	0	12.1	6.74	0
1,2,3,7,8-PeCDD	0	34.8	14.6	0
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0	23.6	7.02	0
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0	38.1	11.1	0
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0	69.6	21.8	0
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	13.5	370	84.3	5.54
OCDD	153	1070	201	57.4
2,3,7,8-TeCDF	1.02	3.43	3.59	1.04
1,2,3,7,8-PeCDF	0.62	16.6	8.05	0.68
2,3,4,7,8-PeCDF	0.88	15.5	6.37	0.62
1,2,3,4,7,8-HxCDF	1.32	25.8	8.64	0.62
1,2,3,6,7,8-HxCDF	1.41	32.9	11.8	0.38
2,3,4,6,7,8-HxCDF	1.81	26.9	8.75	0.47
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0	3.82	2.87	0
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	15.9	212	39.8	3.82
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	1.31	27	6.64	0
OCDF	70.4	360	75.3	32.3
PCDDs	167	1620	346	62.9
PCDFs	94.6	724	172	40
Total PCDD/Fs	262	2340	518	103
PCDDs/PCDFs ratio	1.76	2.24	2.02	1.58
PCDDs ng I-TEQ/kg	0.29	47.4	19.1	0.11
PCDFs ng I-TEQ/kg	1.27	20.6	7.69	0.66
Total TEQ(PCDDs/PCDFs)	1.56	68	26.8	0.78
PCDDs/PCDFs(TEQ) ratio	0.23	2.3	2.48	0.17

PCDD/Fs 之毒性當量經由熱脫附後，在 550℃持溫 2 小時條件下可低於管制標準。然而 PCDD/Fs 於 550℃持溫部分土樣無法達到管制標準，建議熱脫附若以非直接方式於無氧條件操作，處理溫度應大於 550℃可確保脫附程序效果。

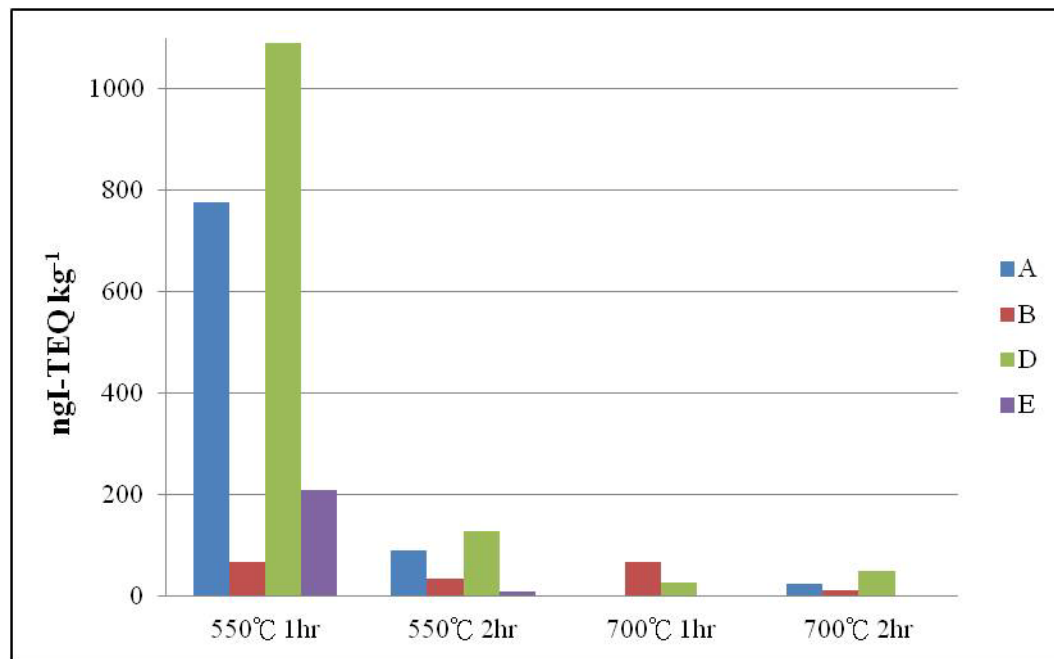


圖 4-17、熱脫附後 PCDD/Fs 毒性當量(管柱試驗)

4.3.6 模廠熱脫附試驗後土壤之 PCDD/Fs 含量分析

以管柱實驗之結果，將熱脫附處理分為應用於模廠熱脫附旋轉窯，分為三個加熱區段(500℃、600℃及 700℃)，持溫時間為 0.5 小時及 1 小時，模廠熱脫附旋轉窯之熱脫附程序有經二次燃燒，分析結果如表 4-16、4-17、4-18 所示。由表可知，經 500℃熱脫附試驗後，2,3,7,8-TeCDD 和 2,3,7,8-TeCDF 濃度有減少之趨勢，分別為 2.51、1.58、1.57、3.35 ng kg⁻¹ 及 3.52、2.11、4.97、7.22 ng kg⁻¹，2,3,7,8-TeCDD 及 2,3,7,8-TeCDF 含量明顯下降。PCDD/Fs 之毒性當量分別為 62.3、27、38.3、133 ng I-TEQ/ kg，實驗結果顯示，土樣經 500℃熱脫附處理，PCDD/Fs 毒性當量低於管制標準值。土樣 PCDD/PCDFs(TEQ)比值為 1.4–1.74，顯示經熱脫附後主要毒性來源為 PCDD。

經 600℃熱脫附試驗後，2,3,7,8-TeCDD 和 2,3,7,8-TeCDF 濃度，分別為

1.59、1.79、1.99、2.41 ng kg⁻¹ 和 1.72、2.83、3.76、3.76 ng kg⁻¹，2,3,7,8-TeCDD 及 2,3,7,8-TeCDF 含量明顯下降，PCDD/Fs 毒性當量分別為 29.7、52、28.9，142 ng I-TEQ/ kg。土樣 PCDD/PCDFs(TEQ)比值為 1.53–2.36，顯示土樣經熱脫 600°C 熱脫附後主要毒性來源為 PCDD。

經 700°C 熱脫附試驗後，2,3,7,8-TeCDD 和 2,3,7,8-TeCDF 濃度，分別為 1.52、0.96、0.63、1.02 ng kg⁻¹ 和 1.59、0.65、0.5、0.7 ng kg⁻¹，PCDD/Fs 毒性當量分別為 39.8、10.2、6.44，11.2 ng I-TEQ/ kg。土樣 PCDD/PCDFs(TEQ)比值為 2.1–2.4，顯示土樣經 700°C 熱脫附後主要毒性來源為 PCDD。

表 4-16、500°C熱脫附後土壤中 PCDD/Fs 殘餘量(模廠試驗)

檢驗項目	A ng kg ⁻¹	B ng kg ⁻¹	D ng kg ⁻¹	E ng kg ⁻¹
2,3,7,8-TeCDD	2.51	1.58	1.57	3.35
1,2,3,7,8-PeCDD	4.96	2.41	3.94	10.3
1,2,3,4,7,8-HxCDD	7.03	2.8	3.4	13.7
1,2,3,6,7,8-HxCDD	39.9	13.6	27.5	93.5
1,2,3,7,8,9-HxCDD	26.1	9.89	15.3	60.3
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	1110	438	606	2450
OCDD	1.62×10 ⁴	6190	8140	3.35×10 ⁴
2,3,7,8-TeCDF	3.52	2.11	4.97	7.72
1,2,3,7,8-PeCDF	3.26	1.9	3.79	6.06
2,3,4,7,8-PeCDF	6.69	1.05	6.58	10.7
1,2,3,4,7,8-HxCDF	12.1	4.79	9.81	26.8
1,2,3,6,7,8-HxCDF	14.4	4.97	11.8	25.2
2,3,4,6,7,8-HxCDF	24.6	7.55	16.1	43.8
1,2,3,7,8,9-HxCDF	5.14	1.5	2.7	4.73
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	847	437	464	1910
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	37.2	9.16	19.3	59.5
OCDF	4390	3820	3100	1.37×10 ⁴
PCDDs	1.74×10 ⁴	6660	8800	3.61×10 ⁴
PCDFs	5340	4290	3640	1.58×10 ⁴
Total PCDD/Fs	2.27×10⁴	1.09×10⁴	1.24×10⁴	5.19×10⁴
PCDDs/PCDFs ratio	3.25	1.55	2.42	2.29
PCDDs ng I-TEQ/kg	39.6	16	22.4	83.2
PCDFs ng I-TEQ/kg	22.7	11	16	49.9
Total TEQ(PCDDs/PCDFs)	62.3	27	38.3	133
PCDDs/PCDFs(TEQ) ratio	1.74	1.45	1.4	1.67

表 4-17、600℃熱脫附後土壤中 PCDD/Fs 殘餘量(模廠試驗)

檢驗項目	A ng kg ⁻¹	B ng kg ⁻¹	D ng kg ⁻¹	E ng kg ⁻¹
2,3,7,8-TeCDD	1.59	1.79	1.99	2.41
1,2,3,7,8-PeCDD	3.11	6.86	3.28	9.15
1,2,3,4,7,8-HxCDD	3.41	7.95	5.32	17
1,2,3,6,7,8-HxCDD	12.2	29.1	13	63.7
1,2,3,7,8,9-HxCDD	5.91	18	14.1	41.2
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	499	880	565	3000
OCDD	9010	1.19×10 ⁴	7760	4.02×10 ⁴
2,3,7,8-TeCDF	1.72	2.83	1.38	3.76
1,2,3,7,8-PeCDF	1.38	2.87	1.85	4.34
2,3,4,7,8-PeCDF	1.70	4.79	2.65	5.95
1,2,3,4,7,8-HxCDF	3.47	10.4	4.44	21.8
1,2,3,6,7,8-HxCDF	2.77	12.4	4.84	24.6
2,3,4,6,7,8-HxCDF	4.73	16.3	10.5	31.3
1,2,3,7,8,9-HxCDF	1.44	1.39	1.68	2.88
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	407	803	319	2310
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	12.3	41.2	19.3	160
OCDF	3860	5210	1510	1.6×10 ⁴
PCDDs	9540	1.29×10 ⁴	8360	4.34×10 ⁴
PCDFs	4300	6100	1870	1.86×10 ⁴
Total PCDD/Fs	138	1.9×10⁴	1.02×10⁴	6.2×10⁴
PCDDs/PCDFs ratio	2.22	2.11	4.46	2.33
PCDDs ng I-TEQ/kg	19.3	31.4	20.3	89.4
PCDFs ng I-TEQ/kg	10.4	20.5	8.6	52.4
Total TEQ(PCDDs/PCDFs)	29.7	52	28.9	142
PCDDs/PCDFs(TEQ) ratio	1.86	1.53	2.36	1.71

表 4-18、700℃熱脫附後土壤中 PCDD/Fs 殘餘量(模廠試驗)

檢驗項目	A ng kg ⁻¹	B ng kg ⁻¹	D ng kg ⁻¹	E ng kg ⁻¹
2,3,7,8-TeCDD	1.52	0.96	0.63	1.02
1,2,3,7,8-PeCDD	7.68	1.85	1.59	1.45
1,2,3,4,7,8-HxCDD	8.49	1.83	1.53	1.99
1,2,3,6,7,8-HxCDD	50.7	11.9	8.07	8.51
1,2,3,7,8,9-HxCDD	32.9	7.95	5	5.48
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	575	145	73.8	153
OCDD	6710	1700	743	2750
2,3,7,8-TeCDF	1.59	0.65	0.5	0.7
1,2,3,7,8-PeCDF	2.97	0.75	0.67	0.67
2,3,4,7,8-PeCDF	4.37	1.06	1.23	1.39
1,2,3,4,7,8-HxCDF	9.51	2.17	1.7	1.94
1,2,3,6,7,8-HxCDF	13	2.95	2.14	2.5
2,3,4,6,7,8-HxCDF	12.9	3.01	2.2	2.54
1,2,3,7,8,9-HxCDF	1.16	0.51	0.31	0.5
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	426	90	45.7	95.1
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	23.8	6.59	3.47	5.52
OCDF	2160	542	247	985
PCDDs	7390	1870	833	2920
PCDFs	2650	650	305	1100
Total PCDD/Fs	10000	2520	1140	4010
PCDDs/PCDFs ratio	2.79	2.87	2.73	2.66
PCDDs ng I-TEQ/kg	27	7.2	4.36	7.62
PCDFs ng I-TEQ/kg	12.8	3	2.07	3.53
Total TEQ(PCDDs/PCDFs)	39.8	10.2	6.44	11.2
PCDDs/PCDFs(TEQ) ratio	2.11	2.4	2.1	2.16

PCDD/Fs 之毒性當量經由模廠試驗熱脫附後，，在 500℃持溫 0.5 小時條件下土樣中 PCDD/Fs 殘餘濃度明顯低於管制標準。500℃之熱脫附條件對 PCDD/Fs 毒性當量有良好之去除效果。建議未來可測試較低脫附溫度以節省能耗。

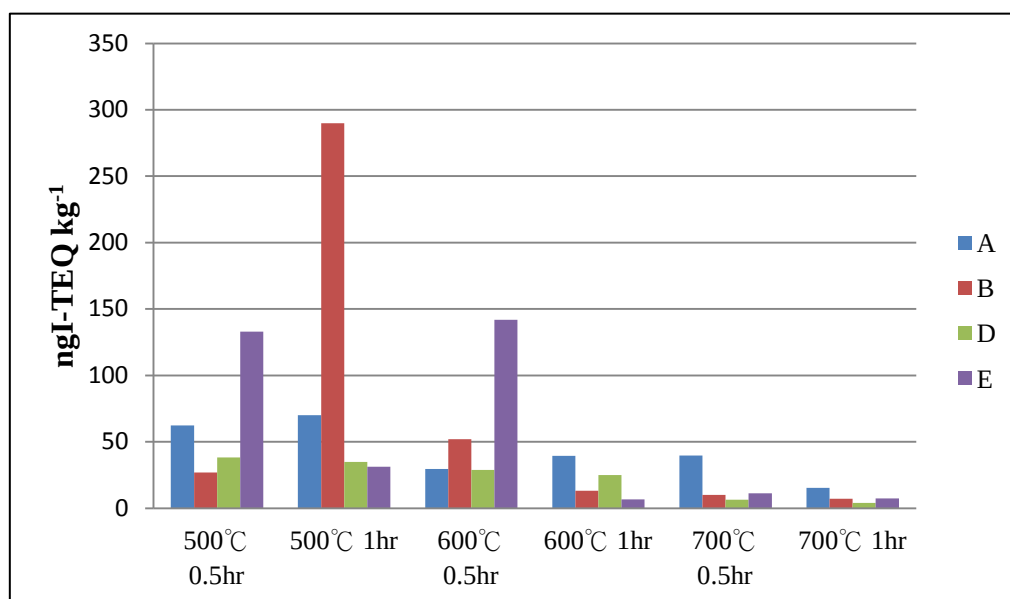


圖 4-18、熱脫附後 PCDD/Fs 毒性當量(模廠試驗)

4.4 土壤中汞序列萃取

為了解供試土壤中汞在熱脫附前、後的型態，本研究採用Neculita等人(2005)提出的汞序列萃取法(sequential extraction)，將土壤中汞劃分為水可溶態、可交換態、有機態及殘餘態等四個相態加以探討。序列萃取法雖無法直接分析汞之化學型態，但根據操作定義可間接評估土壤中汞移動性。

4.4.1 熱脫附前土壤汞型態分佈

土樣 A、B、D 及 E 中的汞皆以殘餘態為主，分別為 261、4.6、434 及 161 mg kg⁻¹，佔各土樣中序列萃取總汞的 84.1、90.4、94.7 及 99.2%(表 4-19，圖 4-19)，序列萃取由弱到強溶劑依序進行，其中 A 土樣及 D 土樣可交換態比例為 15.8 及 5.1%，其移動性及不穩定性較另兩種土樣高，此外，此四種土樣皆以殘餘態汞的比例極高，超過 84%以上的汞在強酸、鹼或極惡劣的環境下才會溶出，表示四種土樣中汞溶出的機率較低。但當環境條件改變時(ie., pH、土壤結構破壞)，分佈在殘餘態中的汞將可能轉變為其他相態。土樣 B 由於汞濃度偏低，經熱脫附處理後，過低汞濃度可能導致序列萃取高估或低估汞在各個相態之濃度。

表 4-19、原始土壤之汞以序列萃取劃分在各型態之濃度與比例

Fraction	A		B		D		E	
	mg kg ⁻¹	(%)	mg kg ⁻¹	(%)	mg kg ⁻¹	(%)	mg kg ⁻¹	(%)
Water soluble	0.12	(0.04)	0.01	(0.11)	0.3	(0.07)	0.33	(0.2)
Exchangeable	41.2	(15.8)	0.02	(0.38)	22.17	(5.11)	0.09	(0.06)
Organic compound(I)	0.23	(0.09)	0.45	(9.02)	0.17	(0.04)	0.85	(0.53)
Organic compound(II)	0.01	(0)	0	(0.08)	0	(0)	0	(0)
Residual	220	(84.1)	4.49	(90.4)	411	(94.7)	159	(99.2)
Sum of fraction	261	(100)	4.96	(100)	434	(100)	161	(100)
Total Hg	233		6.7		480		214	
Recovery(%)	112		74.1		90.3		75	

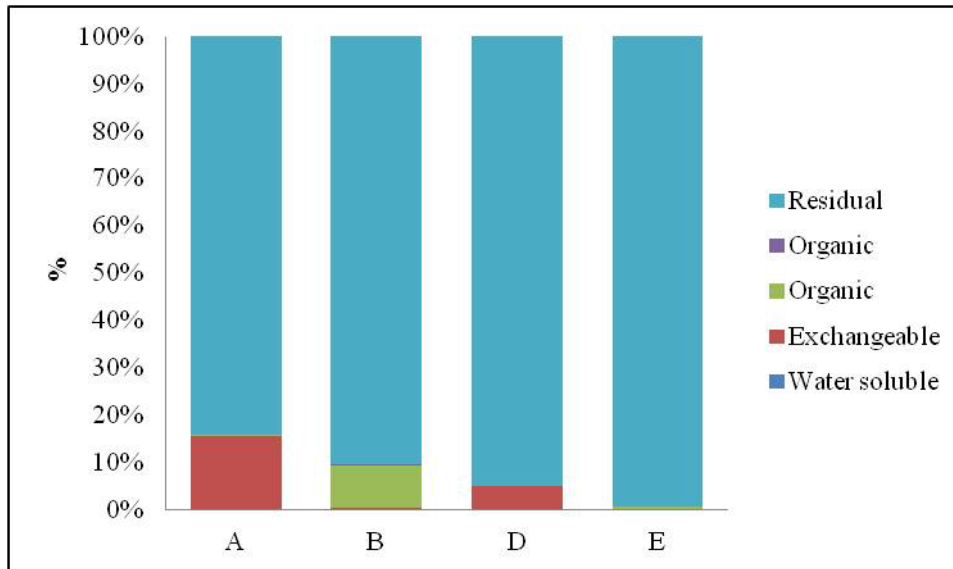


圖 4-19、原始土樣之汞型態劃分

4.4.2 熱脫附後土壤汞型態分佈

經熱脫附後土壤中汞之型態分佈，土樣 A、D 經 550℃ 熱脫附試驗後，可交換態之比例下降 5–15%(表 4-20，圖 4-20)，經 700℃ 熱脫附試驗後，土樣 A、D、E 之有機結合態略提升，分別占總汞 3.9%、3%及 4.4%(表 4-21，圖 4-21)，但主要以殘餘態為主。土樣 B 經 550℃ 熱脫附試驗後，兩種有機結合態之比例提升，分別占總汞 31.7%及 1.57%，經 700℃ 熱脫附試驗後，有機結合態占 27%，熱脫

附後顯示汞有再分配之行為。經熱脫附處理後汞濃度偏低，過低汞濃度可能導致序列萃取高估或低估汞在各個相態之濃度。汞之型態分佈顯示，熱脫附前與熱脫附後之型態分佈以殘餘態為主，顯示該場址之汞不論處理前後其生物可利用性均偏低，故推測熱處理後土壤中汞對環境衝擊較處理前為低。

表 4-20、500°C 熱脫附後土壤之汞以序列萃取劃分在各型態之濃度與比例

Fraction	A		B		D		E	
	mg kg ⁻¹	(%)	mg kg ⁻¹	(%)	mg kg ⁻¹	(%)	mg kg ⁻¹	(%)
Water soluble	0.01	(0.1)	0.01	(3.4)	0.01	(0.2)	0	(0.1)
Exchangeable	0.01	(0.11)	0.01	(1.93)	0.01	(0.22)	0.01	(0.13)
Organic compound(I)	0.05	(1.03)	0.08	(31.7)	0.03	(0.87)	0.05	(1.24)
Organic compound(II)	0	(0.08)	0	(1.57)	0	(0.13)	0	(0.09)
Residual	5.11	(98.7)	0.16	(61.3)	3.06	(98.6)	4.3	(98.4)
Sum of fraction	5.18	(100)	0.26	(100)	3.1	(100)	4.37	(100)
Total Hg	6.9		0.35		4.4		6.1	
Recovery(%)	75.1		74.8		70.4		71.6	

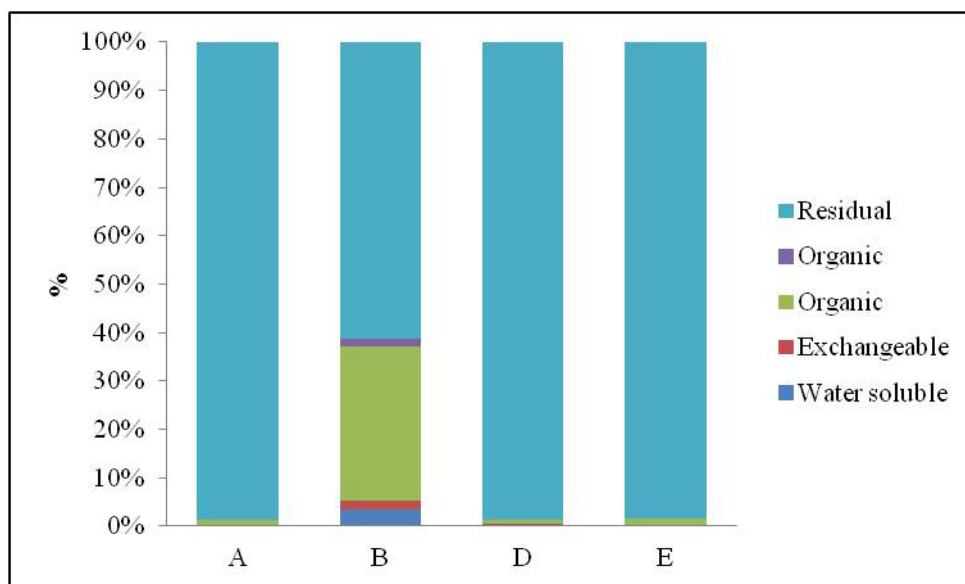


圖 4-20、550°C 熱脫附後土壤汞型態分佈(管柱試驗)

表 4-21、700°C 熱脫附後土壤之汞以序列萃取劃分在各型態之濃度與比例

Fraction	A		B		D		E	
	mg kg ⁻¹	(%)	mg kg ⁻¹	(%)	mg kg ⁻¹	(%)	mg kg ⁻¹	(%)
Water soluble	0.01	(0.43)	0.02	(6.95)	0.02	(1.2)	0	(0)
Exchangeable	0	(0.11)	0	(0)	0.01	(0.44)	0.01	(0.88)
Organic compound(I)	0.12	(3.85)	0.08	(27)	0.04	(2.99)	0.05	(4.37)
Organic compound(II)	0	(0)	0	(0)	0	(0)	0	(0)
Residual	2.85	(95.6)	0.18	(66)	1.27	(95.4)	1.02	(94.7)
Sum of fraction	2.99	(100)	0.28	(100)	1.33	(100)	1.07	(100)
Total Hg	2.58		0.24		1.38		1.48	
Recovery(%)	116		116		96.6		72.6	

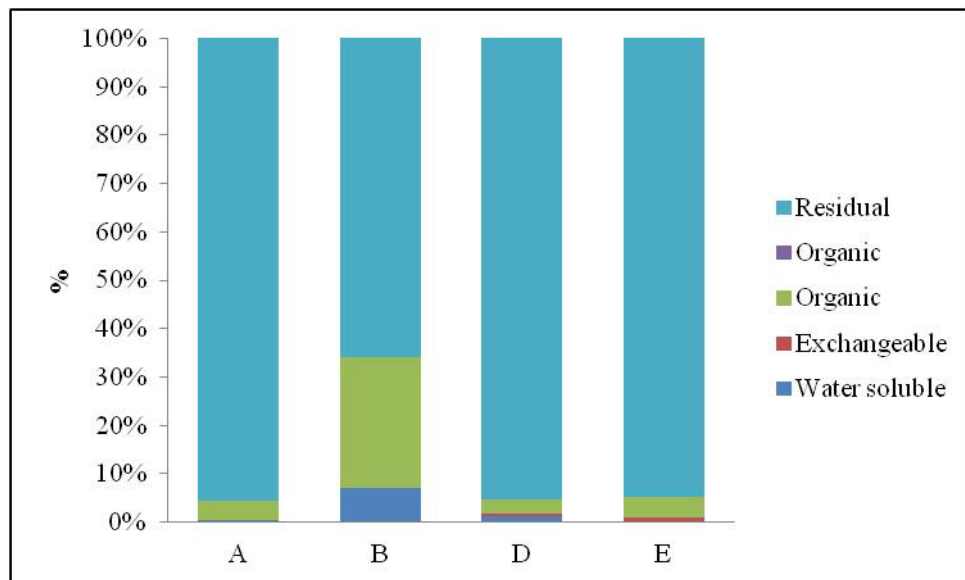


圖 4-21、700°C 熱脫附後土壤汞型態分佈(管柱試驗)

本研究之序列萃取方法，對土樣之污染土壤之汞回收率在 70.4–116%，顯示 Neculita 等人(2005)發展出序列萃取步驟可有效劃分污染土樣中的汞。

4.5 土壤中 PCDD/Fs 物種分佈

4.5.1 熱脫附前土壤中 PCDD/Fs 分佈

熱脫附試驗前 PCDD/Fs 物種比例如表 4-22 所示，四種污染土樣之 PCDF 含量佔總 PCDD/Fs，分別為 44.2%、38.2%、55.8%及 32.7%，PCDD 含量佔總 PCDD/Fs，分別為 55.8%、62.8%、44.2%及 67.3%，結果顯示，土樣 D 中所含 PCDD/Fs 以 PCDF 為主，土樣 A、B、E 中所含 PCDD/Fs 以 PCDD 為主。圖 4-22 為熱脫附前原始 PCDD/Fs 特徵剖面，可知 OCDD 及 OCDF 分別佔 39.8–63.7%及 18.9–40.1%。原始土壤組成以 OCDD 及 OCDF 為主要化合物。

表 4-22、熱脫附前 PCDD/Fs 物種比例

檢驗項目	Raw A %	Raw B %	Raw D %	Raw E %
2,3,7,8-TeCDD	0.00	0.00	0.03	0.00
1,2,3,7,8-PeCDD	0.01	0.01	0.07	0.00
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0.01	0.01	0.08	0.01
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0.09	0.08	0.23	0.04
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0.03	0.03	0.12	0.02
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	3.53	4.31	3.92	3.56
OCDD	52.1	57.3	39.8	63.7
2,3,7,8-TeCDF	0.02	0.00	6.90	0.03
1,2,3,7,8-PeCDF	0.02	0.00	7.82	0.03
2,3,4,7,8-PeCDF	0.01	0.00	5.94	0.04
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0.04	0.02	7.01	0.04
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0.02	0.02	1.87	0.03
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0.03	0.03	0.85	0.08
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0.00	0.00	0.57	0.01
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	3.89	3.74	4.95	2.64
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0.09	0.12	0.98	0.13
OCDF	40.1	34.3	18.9	29.7

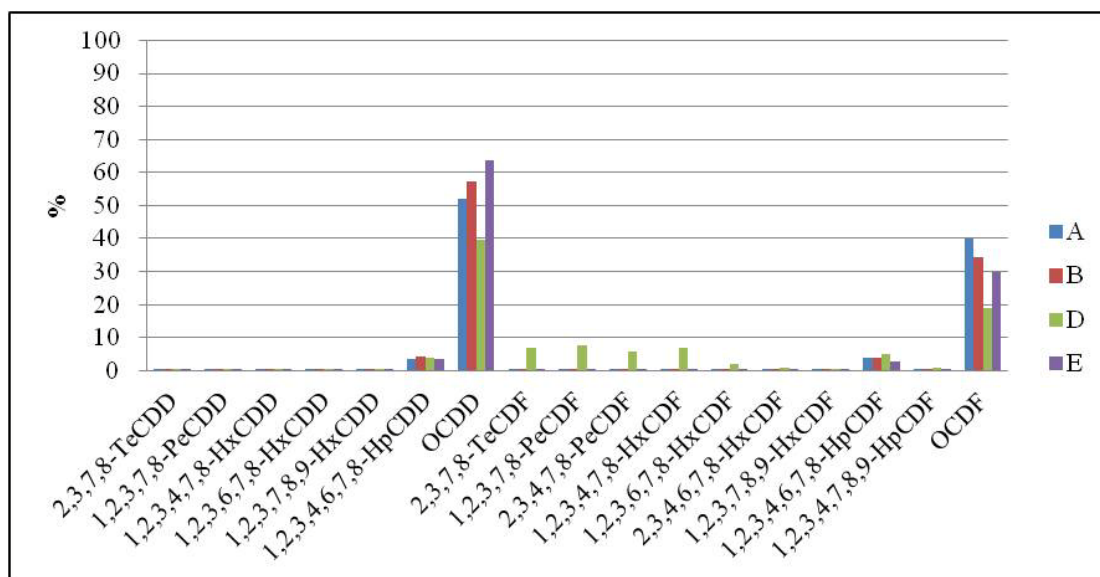


圖 4-22、熱脫附前土 PCDD/Fs 特徵剖面

4.5.2 熱脫附後土壤中 PCDD/Fs 分佈

經 550°C 熱脫附試驗後 PCDD/Fs 物種比例如表 4-23 所示，四種污染土樣之 PCDF 含量佔總 PCDD/Fs，分別為 34.2%、30.7%、33.3%及 33.8%，PCDD 含量佔總 PCDD/Fs，分別為 65.8%、69.3%、66.7%及 66.2%，顯示土樣中所含 PCDD/Fs 以 PCDD 為主。圖 4-23 為經 550°C 熱脫附處理後 PCDD/Fs 特徵剖面，可知 OCDD 及 OCDF 含量分別佔 34.9–48.6%及 10.5–17.2%，土壤組成以 OCDD 及 OCDF 為主要化合物。

表 4-23、550℃熱脫附後 PCDD/Fs 物種比例(管柱試驗)

檢驗項目	A %	B %	D %	E %
2,3,7,8-TeCDD	1.76	1.14	1.25	1.32
1,2,3,7,8-PeCDD	3.34	1.85	2.99	2.87
1,2,3,4,7,8-HxCDD	1.43	0.85	1.48	1.56
1,2,3,6,7,8-HxCDD	2.73	1.70	2.69	2.70
1,2,3,7,8,9-HxCDD	4.80	2.03	4.02	3.88
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	16.9	13.1	18.0	18.5
OCDD	34.9	48.6	36.4	35.4
2,3,7,8-TeCDF	0.43	0.25	0.32	0.30
1,2,3,7,8-PeCDF	1.71	0.77	1.48	1.34
2,3,4,7,8-PeCDF	1.55	0.68	1.29	1.30
1,2,3,4,7,8-HxCDF	2.10	0.98	1.93	1.90
1,2,3,6,7,8-HxCDF	2.81	1.32	2.63	2.55
2,3,4,6,7,8-HxCDF	1.84	1.01	1.92	2.23
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0.22	0.19	0.16	0.25
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	11.6	7.21	11.7	11.5
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	1.36	1.06	1.32	1.48
OCDF	10.6	17.2	10.5	10.9

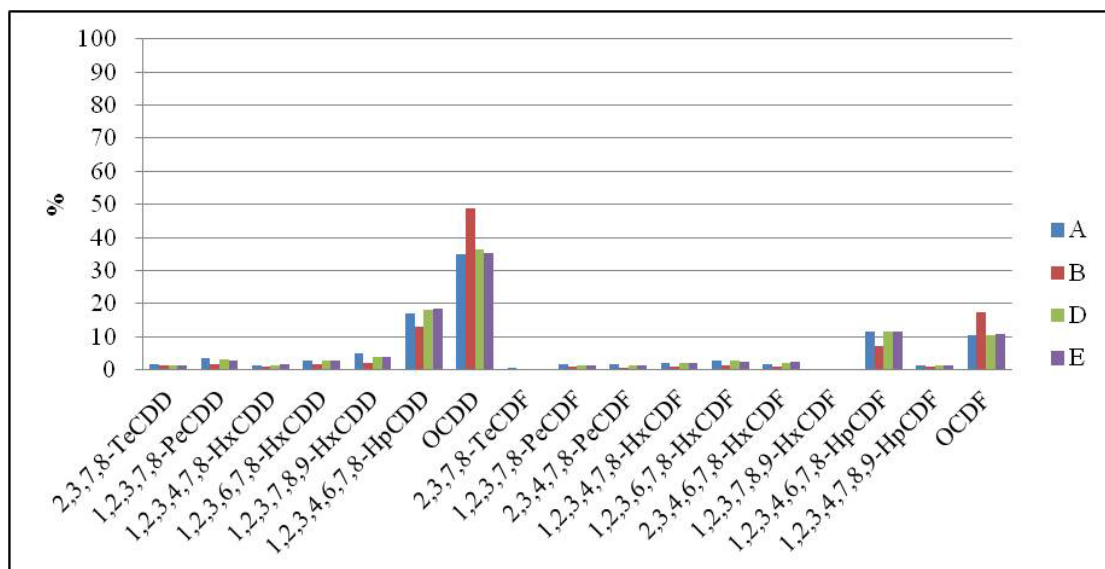


圖 4-23、550℃熱脫附後土壤 PCDD/Fs 特徵剖面(管柱試驗)

經 700℃ 熱脫附試驗後 PCDD/Fs 物種比例如表 4-24 示，四種污染土樣之 PCDF 含量佔總 PCDD/Fs，分別為 36.2%、30.9%、33.1%及 38.8%，PCDD 含量佔總 PCDD/Fs，分為 63.8%、69.1%、66.9%及 61.2%，顯示土樣中所含 PCDD/Fs 以 PCDD 為主。圖 4-24 為經 700℃ 熱脫附試驗後 PCDD/Fs 特徵剖面，可知 OCDD 及 OCDF 分別佔 38.7–58.7%及 14.5–31.4%。土壤組成以 OCDD 及 OCDF 為主要化合物。

表 4-24、700℃ 熱脫附後 PCDD/Fs 物種比例(管柱試驗)

檢驗項目	A %	B %	D %	E %
2,3,7,8-TeCDD	0.00	0.52	1.30	0.00
1,2,3,7,8-PeCDD	0.00	1.49	2.82	0.00
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0.00	1.01	1.36	0.00
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0.00	1.63	2.14	0.00
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0.00	2.97	4.21	0.00
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	5.17	15.8	16.3	5.38
OCDD	58.7	45.7	38.7	55.8
2,3,7,8-TeCDF	0.39	0.15	0.69	1.01
1,2,3,7,8-PeCDF	0.24	0.71	1.55	0.66
2,3,4,7,8-PeCDF	0.34	0.66	1.23	0.60
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0.50	1.10	1.67	0.60
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0.54	1.40	2.27	0.37
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0.69	1.15	1.69	0.46
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0.00	0.16	0.55	0.00
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	6.07	9.06	7.68	3.71
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0.50	1.15	1.28	0.00
OCDF	26.9	15.4	14.5	31.4

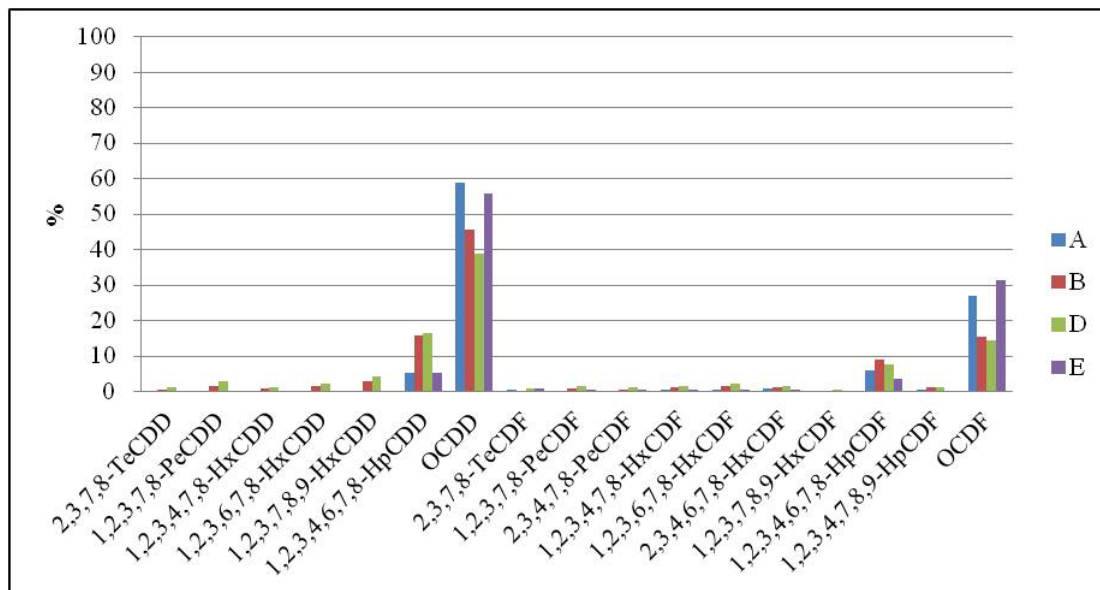


圖 4-24、700°C 熱脫附後土壤 PCDD/Fs 特徵剖面(管柱試驗)

經 500°C 模廠熱脫附試驗後 PCDD/Fs 物種比例如表 4-25 所示，四種污染土樣之 PCDF 含量佔總 PCDD/Fs，分別為 23.5%、39.2%、29.2%及 30.4%，PCDD 含量佔總 PCDD/Fs，分別為 76.5%、60.8%、70.8%及 69.6%，顯示土樣中所含 PCDD/Fs 以 PCDD 為主。圖 4-25 為經 500°C 熱脫附處理後 PCDD/Fs 特徵剖面，可知 OCDD 及 OCDF 含量分別佔 56.5–71.2%及 19.3–34.9%，土壤組成以 OCDD 及 OCDF 為主要化合物。

表 4-25、500℃熱脫附後 PCDD/Fs 物種比例(模廠試驗)

檢驗項目	A %	B %	D %	E %
2,3,7,8-TeCDD	0.01	0.01	0.01	0.01
1,2,3,7,8-PeCDD	0.02	0.02	0.03	0.02
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0.03	0.03	0.03	0.03
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0.18	0.12	0.22	0.18
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0.11	0.09	0.12	0.12
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	4.90	4.00	4.87	4.71
OCDD	71.2	56.5	65.5	64.5
2,3,7,8-TeCDF	0.02	0.02	0.04	0.01
1,2,3,7,8-PeCDF	0.01	0.02	0.03	0.01
2,3,4,7,8-PeCDF	0.03	0.01	0.05	0.02
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0.05	0.04	0.08	0.05
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0.06	0.05	0.09	0.05
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0.11	0.07	0.13	0.08
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0.02	0.01	0.02	0.01
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	3.73	4.00	3.73	3.68
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0.16	0.08	0.15	0.11
OCDF	19.3	34.9	24.9	26.4

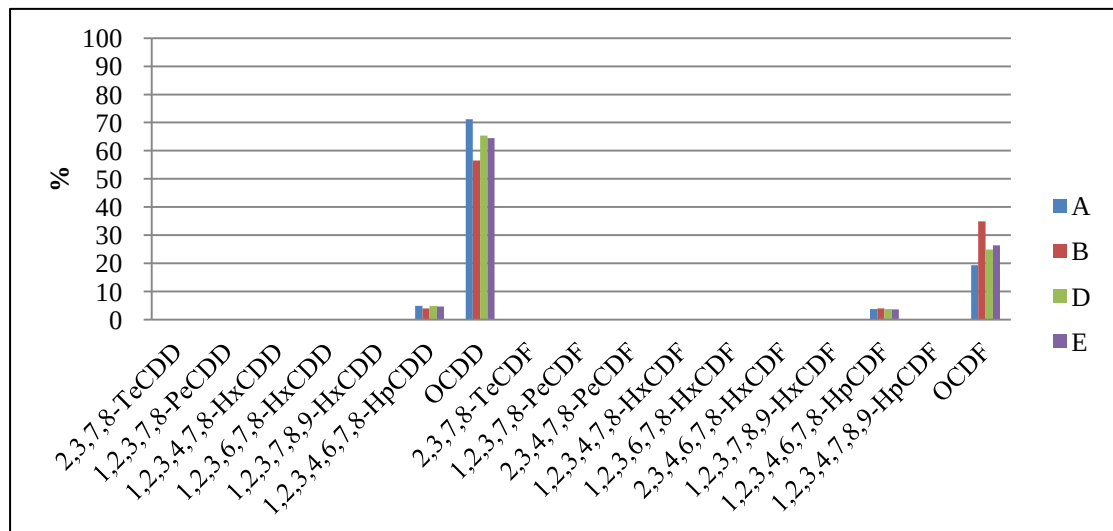


圖 4-25、500℃熱脫附後土壤 PCDD/Fs 特徵剖面(模廠試驗)

經 600°C 模廠熱脫附試驗後 PCDD/Fs 物種比例如表 4-26 所示，四種污染土樣之 PCDF 含量佔總 PCDD/Fs，分別為 34.2%、30.7%、18.3%及 30%，PCDD 含量佔總 PCDD/Fs，分別為 68.9%、67.8%、81.7%及 70%，顯示土樣中所含 PCDD/Fs 以 PCDD 為主。圖 4-26 為經 600°C 熱脫附處理後 PCDD/Fs 特徵剖面，可知 OCDD 及 OCDF 含量分別佔 62.8–75.8%及 14.7–27.9%，土壤組成以 OCDD 及 OCDF 為主要化合物。

表 4-26、600°C 熱脫附後 PCDD/Fs 物種比例(模廠試驗)

檢驗項目	A %	B %	D %	E %
2,3,7,8-TeCDD	0.01	0.01	0.02	0.00
1,2,3,7,8-PeCDD	0.02	0.04	0.03	0.01
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0.02	0.04	0.05	0.03
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0.09	0.15	0.13	0.10
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0.04	0.09	0.14	0.07
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	3.60	4.64	5.51	4.84
OCDD	65.1	62.8	75.8	64.9
2,3,7,8-TeCDF	0.01	0.01	0.01	0.01
1,2,3,7,8-PeCDF	0.01	0.02	0.02	0.01
2,3,4,7,8-PeCDF	0.01	0.03	0.03	0.01
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0.03	0.06	0.04	0.04
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0.02	0.07	0.05	0.04
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0.03	0.09	0.10	0.05
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0.01	0.01	0.02	0.00
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	2.94	4.24	3.12	3.74
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0.09	0.22	0.19	0.26
OCDF	27.9	27.5	14.7	25.9

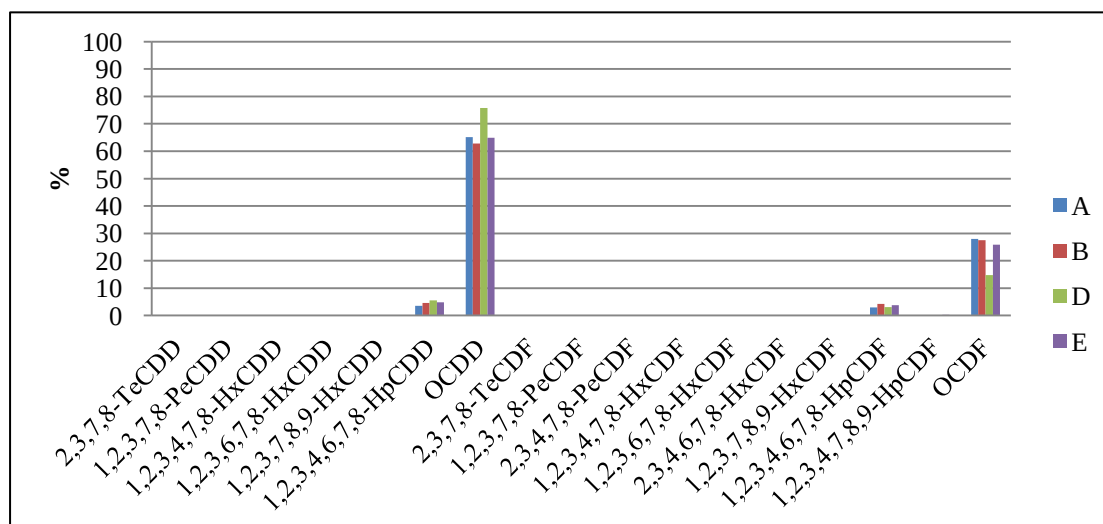


圖 4-26、600°C 熱脫附後土壤 PCDD/Fs 特徵剖面(模廠試驗)

經 700°C 模廠熱脫附試驗後 PCDD/Fs 物種比例如表 4-27 所示，四種污染土樣之 PCDF 含量佔總 PCDD/Fs，分別為 21.9%、25.8%、26.8%及 27.3%，PCDD 含量佔總 PCDD/Fs，分別為 78.1%、74.2%、73.2%及 72.7%，顯示土樣中所含 PCDD/Fs 以 PCDD 為主。圖 4-27 為經 700°C 熱脫附處理後 PCDD/Fs 特徵剖面，可知 OCDD 及 OCDF 含量分別佔 65.2–68.4%及 21.5–24.6%，土壤組成以 OCDD 及 OCDF 為主要化合物。

表 4-27、700℃熱脫附後 PCDD/Fs 物種比例(模廠試驗)

檢驗項目	A %	B %	D %	E %
2,3,7,8-TeCDD	0.02	0.04	0.06	0.03
1,2,3,7,8-PeCDD	0.08	0.07	0.14	0.04
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0.08	0.07	0.13	0.05
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0.5	0.47	0.71	0.21
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0.33	0.32	0.44	0.14
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	5.72	5.75	6.48	3.8
OCDD	66.9	67.5	65.2	68.4
2,3,7,8-TeCDF	0.02	0.03	0.04	0.02
1,2,3,7,8-PeCDF	0.03	0.03	0.06	0.02
2,3,4,7,8-PeCDF	0.04	0.04	0.11	0.03
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0.09	0.09	0.15	0.05
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0.13	0.12	0.19	0.06
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0.13	0.12	0.19	0.06
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0.01	0.02	0.03	0.01
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	4.24	3.57	4.01	2.37
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0.24	0.26	0.3	0.14
OCDF	21.5	21.5	21.7	24.6

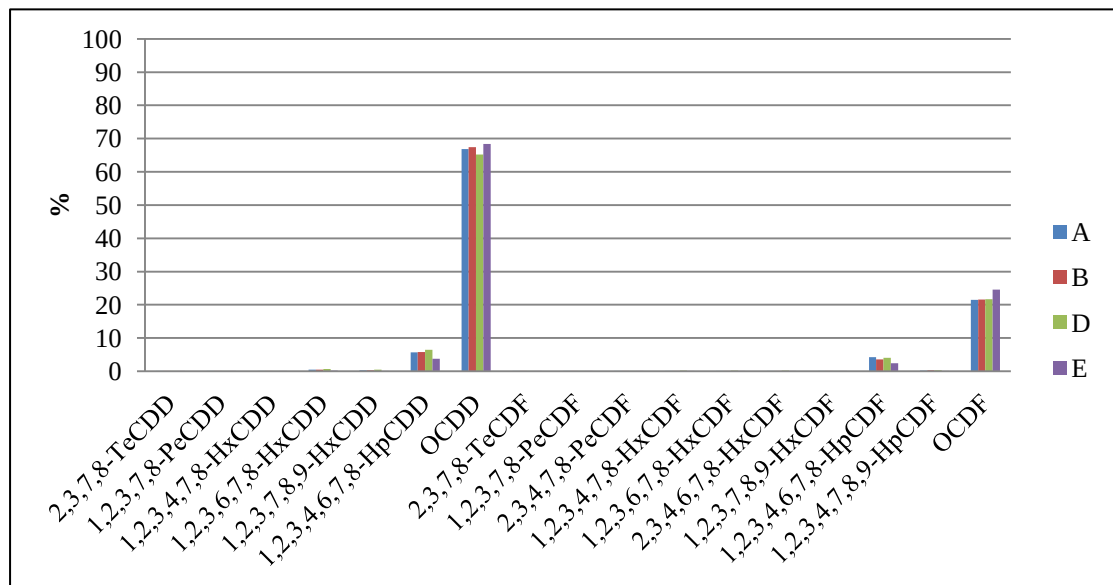


圖 4-27、700℃熱脫附後土壤 PCDD/Fs 特徵剖面(模廠試驗)

第五章 結論與進度查核

5.1 結論

本研究使用台南中石化土壤進行基本性質分析、熱重分析、熱脫附前、後之汞含量分析、熱脫附前、後之 PCDD/Fs 同源物檢測、汞序列萃取與相態分析、以及 PCDD/Fs 物種分佈，所得之結論如下：

- (1) 土樣經熱脫附處理後，pH 由原本的中性或弱鹼變為強鹼性，土壤中有機質含量會隨著加熱溫度升高而減少，四種土樣之 CEC 在 700°C 有提升之趨勢。土壤質地經熱脫附後，顯示土樣 A、E 經熱脫附後土壤性質變化較顯著。土樣 B、D 經熱脫附後對土樣之粒徑分佈較無明顯影響。非直火式的加熱方式為一種較不破壞土壤性質的熱脫附加熱方式。
- (2) 直接式模廠熱旋窯效果較管柱為佳，可能原因為直火與土壤接觸，脫附反應較佳與燃燒反應伴隨發生所致。模廠熱脫附試驗顯示，土樣 D 經 500°C 持溫 0.5 小時之熱脫附程序後，可達到 99% 以上之去除效率，但其 PCDD/Fs 初始含量較低，故建議未來可測試較低脫附溫度以節省能耗。土樣 B 為高濃度戴奧辛污染土壤，雖然經由 500°C 持溫 0.5 小時熱脫附後，可明顯低於管制標準，但土壤於過高脫附溫度下會劇烈消耗或氧化土壤中的有機碳，故若考慮後續土壤再利用，亦可考量於明火條件下適度降低熱脫附處理溫度。
- (3) 經 550°C 熱脫附後土樣 PCDD/PCDFs(TEQ) 比值為 2.4 – 3.2，顯示經熱附後主要毒性來源為 PCDD。經 700°C 熱脫附試驗後。土樣 PCDD/PCDFs(TEQ) 比值為 0.17 – 2.48，顯示土樣 A 和 E 經熱脫附後主要毒性來源為 PCDF，但土樣 B 和 D 經熱脫附後主要毒性來源為 PCDD。
- (4) 土壤中汞之型態分佈，皆以殘餘態為主要型態。經熱脫附處理殘餘態之比例在 61–98.7%，顯示熱脫附後土樣之汞移動性低。

5.2 執行進度及查核點確認

(1) 本研究計畫進度與查核點確認於下表中，執行進度吻合計畫申請所提。

表 5-1、執行進度(X 表工作完成，Y 表工作部分完成)

年月 工作項目	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	備 註
資料收集與彙 整													X
熱脫附設備測 試													X
供試土壤採集 與前處理													X
土壤基本特 性、汞、五氯酚 及戴奧辛分析													X
實驗室熱重分 析測試			※										X
旋轉窯熱脫附 試驗													X
熱脫附試驗後 土壤基本性 質、汞及戴奧辛 之殘量分析								※					X
數據彙整與報 告撰寫													X
工作進度估計 百分比 (累 積 數)	3%	15%	18%	25%	28%	35%	48%	60%	75%	85%	90%	100%	
預 定 查 核	第 1 季：期中查核：初步了解中石化土壤基本性特性分析、及汞、												

點	期中：	戴奧辛與五氯酚之原始濃度與汞物種分佈，並利用熱重分析之失重情形初步定義後續熱脫附實驗之設計參數。 期末查核：評估土壤性質經受熱後之衝擊，及汞、戴奧辛與氯酚殘量之熱脫附試驗後綜合評析。
	第 3 季：	
	期末：	

表 5-2、查核點確認 (X 表工作完成，Y 表工作部分完成)

查核點編號	預定完成日期	查核點敘述	備註
1	100.02.28	土壤基本特性、汞及戴奧辛分析	X
2	100.03.31	實驗室熱重分析測試	X
3	100.05.02	提送 99 年度研究計畫期中報告及摘要	X
4	100.07.31	旋轉窯熱脫附試驗熱脫附試驗後土壤基本質、汞及戴奧辛之殘量分析	X
5	100.08.01	提送二次進度報告	X
6	100.09.30	熱脫附試驗後汞及戴奧辛物種鑑定	X
7	100.10.30	提送 99 年研究計畫成果摘要及研討會簡報	X
8	100.11.15	數據彙整與報告撰寫；參與 99 年度研究計畫期末研討或技術發表會	X
9	文到 15 日內	提送 99 年度研究計畫期末報告修正稿	X

參考文獻

英文參考文獻

- Alloway, B. J., 1990. *The origins of heavy metals in soil*, in *Heavy Metals in Soils*, Blackie, USA and Canada: Halsted Press.
- Arunachalam, J., Mohl, C., Ostapczuk, P. and Emons, H., 1995. *Multielement characterization of soil samples with ICP-MS for environmental studies*. *Fresenius Z. Anal. Chem*, vol.352, pp.577.
- Biester, H., Scholz, C., 1997. *Determination of mercury binding forms in contaminated soils: Mercury pyrolysis versus sequential extractions*, *Environ. Sci. Technol*, vol.31, pp. 233.
- MacKay, G., 2002. *Dioxin characterisation formation and minimization during municipal solid waste (MSW) incineration: review*. *Chemical Engineering* vol. 86, pp. 343–368.
- Bloom, N.S., Preus, E., Katon, J., Hiltner, M., 2003. *Selective extractions to assess the biogeochemically relevant fractionation of inorganic mercury in sediments and soils*, *Anal. Chim. Acta* vol. 479, pp. 233.
- Buttner, W.J., Findlay, M., Vichers, W., Davis, W.M., Cespedes, E.R., Cooper, S. and Adams, J.W., 1997. *In situ detection of trinitrotoluene and other nitrated explosives in Soils*, *Analytica Chimica Acta*, vol.341, pp. 63–71.
- Chang, T.C., Yen, J.H., 2006. *On-site mercury-contaminated soils remediation by using thermal desorption technology*. *Journal of Hazardous Materials*, vol. 128, pp. 208–217.
- Cudahy J.J., Zink, R.P., Yezzi, J.J. Jr., Rosenthal, S.I., 1993. *Treatment of Nonhazardous Petroleum-Contaminated Soils by Thermal Desorption Technologies*. *Journal of the Air & Waste Management Association*, vol. 43, no.11, pp. 1512–1525.
- Dermatasa, D., Shen, G., Chrysochooua, M., Grubba, D.G., Menounoua, N. and Dutkoa, P., 2006. *Pb speciation versus TCLP release in army firing range soils*, *Journal of Hazardous Materials*, vol.136, no.1, pp. 34–46.
- Hamby, D.M., 1996. *Site remediation techniques supporting environmental restoration activities-a review*, *Sci. Total Environ*, vol. 191, pp. 203-224.
- Harjanto, S., Kasai, E., Terui, T., Nakamura, T., 2002. *Behavior of dioxin during thermal remediation in the zone combustion process*, *Chemosphere*, vol. 47, pp. 687-693

- Issarova, N., Abi-Ghanema, C., Bermonda, A., 2009. *Fractionation studies of mercury in soils and sediments: A review of the chemical reagents used for mercury extraction*, *Analytica Chimica Acta* vol.631 pp.1.
- Kasai, E., Harjanto, S., Terui, T., Nakamura, T., Waseda, Y., 2000. *Thermal remediation of PCDD/Fs contaminated soil by zone combustion process*. *Chemosphere* 41, 857-864.
- Lee, W.J., Shih, S.I., Chang, C.Y., Lai, Y.C., Wang, L.C., Chang-Chien, G.P., 2008. *Thermal treatment of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans from contaminated soils*. *Journal of Hazardous Materials*, vol. 160, pp. 220-227
- Lindin, L., Marklind, S., 2007. *Thermal degradation of PCDD/Fs, PCB and HCB in municipal soil waste ash*, *Chemosphere*, vol. 67, pp. 474-481.
- Liu, G., Cabrera, J., Allen, M., Cai, Y., 2006. *Mercury characterization in a soil sample collected nearby the DOE Oak Ridge Reservation utilizing sequential extraction and thermal desorption method*, *Sci. Total Environ*, vol. 369, pp. 384-392.
- Maserti, B.E., Ferrare R., 1991. *Mercury in plants, soil and atmosphere near a chlor-alkali complex*. *Water, Soil and Air Pollution*, vol. 56, pp. 15-20.
- Miyaura, A., Shimmura, H., Taniguchi, S., Uchida, R., Takada, M., Toda, H., Hosomi, M., Murakami, A., Rappe, C., 1998. *Remediation of dioxin contaminated soil and degradation of PCDDs and PCDFs by the base catalyzed decomposition(BCD) process*, *Organohalogen Compound*, vol. 36, pp. 27-32
- Nakashima, T., Ohyama, S., Matsuike, R., Tana, T., Moto, K., Naoi, S., 2003. *Soil remediation by indirect thermal desorption (in Japanese)*. *Dojou Kankyou Senta gijyutsu nyusu*, vol. 7, pp. 22-27.
- Neculita, C., Zagury, J.G., Deschenes, L., 2005. *Mercury speciation in highly contaminated soils from Chlor-Alkali Plants using chemical extractions*, *J. Environ. Qual.* vol. 34, pp. 255.
- Ohbayashi, H., Takahashi, Y., Hosomi, M., 2002. *Removal of PCBs from PCB Polluted sludge using the vacuum thermal recycling process (in Japanese)*. *Kagaku Kougaku Ronbunshu*. vol.28, 363-367.
- Sato, T., Todoroki, T., Shimoda, K., Terada, A., Hosomi, M., 2010. *Behavior of PCDDs/PCDFs in remediation of PCBs-contaminated sediments by thermal desorption*. *Chemosphere* vol.80, pp. 184-189.
- Shen, Z., Zhang, J., Qu, L., Dong, Z., Zheng, S., Wang, W., 2009. *A modified EK method with an I-/I₂ lixiviant assisted and approaching cathodes to remedy mercury contaminated field soils*. *Environ Geol* vol.57, pp. 1399
- Soon, Y. K., and Bates, T. E., 1982. *Chemical pools of cadmium, nickel, and zinc in*

- polluted soils and some preliminary indications of their availability to plants*, J. Soil Sci. 33, pp. 477.
- Risoul, V., Renauld, V., Trouve, G., and Gilot, P., 2002. *A laboratory pilot study of thermal decontamination of soils polluted by PCBs. Comparison with thermogravimetric analysis*, Waste Management, vol. 22, pp. 61–72.
- Taniguchi, S., Miyamura, A., Ebihara, A., Murakami, A., Hosomi, M., 1996. *Remediation of PCB-contaminated Soil by the Continuous Pilot Scal Experimental Plant (in Japanese)*. Journal of Environmental Chemistry 6, 183-193.
- Tessier, A., Campbell, P.G.C., Bisson, M., 1979. *Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals*, Anal. Chem. 51, pp. 844
- Thurnau, R.C., Manning, J.A., 1996. *Low temperature desorption applications of a direct fired rotary kiln incinerator*, Journal of the Air & Waste Management Association, vol. 46, pp. 12-19.
- Troxler, W.L., Hunt, J.W., McNiven, C., 2010. *Thermal Desorption Treatment of Dioxin-Contaminated Soil at the Former Allied Feeds Site, Sydney, Australia*. Environmental Engineering Science, Vol. 27, no. 7, pp. 357
- Uzgisir, E.E., Edelstein, W.A., Philipp, H.R., Iben, I.E.T., 1995. *Complex thermal desorption of PCBs form soil*, Chemosphere, vol. 30, pp. 377-387.
- Huang, Y.Tu., Hseu, Z.Y., His, H.C., 2011. *Influences of thermal decontamination on mercury removal, soil properties, and repartitioning of coexisting heavy metals*, Chemosphere,

中文參考文獻

- 古晏菁，1999，**土壤污染整治技術介紹**，工業污染防治報導，第 104 期。
- 郭慎嫌，1996，**以紅外線熱脫附系統復育受 BTEX 污染土壤之研究**，國立屏東科技大學，碩士論文。
- 高銘木、曾四恭、吳先琪、陳世裕等，**“土壤污染物處理技術研究”**，行政院環境保護署 EPA-87-E3H1-03-05 (1998)
- 章裕民，2000，**焚化處理技術**，文京圖書有限公司，台北。
- 葉迺群、謝祝欽，2003，**低溫熱脫附技術運用於整治受油品污染土壤之技術評估**，工業污染防治，第 87 期
- 張志遠，2007，**戴奧辛/呋喃污染土壤熱脫附研究**，國立成功大學，環境工程與科學系，碩士論文。
- 劉鎮宗，1996，**土壤中有毒重金屬的清道夫**，環境工程會刊，第七卷，第一期。

簡永幸，2000，以萃取配合序列沉降法復育受汞污染土壤，國立屏東科技大學，環境工程與科學系，碩士論文。

附錄一 預定進度及查核點

預定進度及查核點

附錄表 1、契約書中計畫預定進度及查核點

預定進度(以甘特圖表示)													
工作內容項目	月次	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
	年別												
	月份												
1. 資料收集與彙整													
2. 熱脫附設備測試													
3. 供試土壤採集與前處理													
4. 土壤基本特性、汞、五氯酚及戴奧辛分析													
5 實驗室熱重分析測試													
6 旋轉窯熱脫附試驗													
7 熱脫附試驗後土壤基本性質、汞及戴奧辛之殘量分析													
8 數據彙整與報告撰寫													
預定進度累積百分(%)		3%	15%	18%	25%	28%	35%	48%	60%	75%	85%	90%	100%
查核點	預定完成時間												
1	100.02.28												
2	100.03.31												
3	100.05.02												
4	100.07.31												
5	100.08.01												
6	100.09.30												

7	100.10.30			提送 99 年研究計畫成果摘要及研討會簡報
8	100.11.15			數據彙整與報告撰寫；參與 99 年度研究計畫期末研討或技術發表會
9	文到 15 日內			提送 99 年度研究計畫期末報告修正稿

備註：一、上表須經執行單位確認，並明訂於契約書中。二、期中、期末應明列查核重點。

附錄表 2、實際預定進度及查核點說明

契約書之預定進度累積百分比(%)		100%			實際執行進度(%)	100%	
工作內容項目	實際執行情形	差異分析(打√)			落後原因	困難檢討及對策	預計改善完成日期
		符合	落後	超前			
資料及文獻收集與分析	已完成	√					
供試土壤採集與前處理	已完成	√					
土壤基本特性、汞及戴奧辛分析	已完成	√					
實驗室熱重分析測試	已完成	√					
管柱熱脫附試驗	已完成	√					
模廠熱脫附試驗	已完成	√				於模廠之旋轉窯熱脫附試驗之儀器材料問題及設備運轉問題，計畫期間內無法以非直接式旋轉窯反應器進行熱脫附試驗，因此改為中石化內部之直火式旋轉窯進行實驗	

數據彙整與 報告撰寫	進行中	√					
查核點	預定完成時間	查核點內容說明					
第一季	100.05.02	期中查核：初步了解中石化土壤基本性特性分析、及汞、戴奧辛與五氯酚之原始濃度與汞物種分佈，並利用熱重分析之失重情形初步定義後續熱脫附實驗之設計參數。					
期中報告	100.08.01						
第三季	100.10.30	期末查核：評估土壤性質經受熱後之衝擊，及汞、戴奧辛與氯酚殘量之熱脫附試驗後綜合評析。					
期末報告	文到 15 日內						

\

附錄二 執行進度報告表

附錄表 3、行政院環境保護署 99 年度「土壤及地下水污染研究/模場試驗計畫」執行進度報告表(1)

計畫名稱：熱脫附處理對土壤質地變化、汞與戴奧辛污染物去除

計畫編號：EPA-99-GA103-03-A236-2

效果以及物種分佈探討

執行期間：99 年 12 月 29 日至 100 年 05 月 02 日

預定執行進度(%)	28%	實際執行進度(%)			28%		
工作項目	實際執行情形	差異分析(打√)			落後原因	困難檢討及對策	預計改善完成日期
		符合	落後	超前			
資料及文獻收集與分析	已完成	√					
供試土壤採集與前處理	已完成	√					
土壤基本特性、汞及戴奧辛分析	已完成	√					

計畫主持人：席行正

製 表 人：李欣怡

製表日期：100.05.02

附錄表 4、行政院環境保護署 99 年度「土壤及地下水污染研究/模場試驗計畫」執行進度報告表(2)

計畫名稱：熱脫附處理對土壤質地變化、汞與戴奧辛污染物去除

計畫編號：EPA-99-GA103-03-A236-2

效果以及物種分佈探討

執行期間：100 年 05 月 02 日至 100 年 08 月 01 日

預定執行進度(%)	60%	實際執行進度(%)			50%		
工作項目	實際執行情形	差異分析(打√)			落後原因	困難檢討及對策	預計改善完成日期
		符合	落後	超前			
資料及文獻收集與分析	已完成	√					
實驗室熱重分析測試	已完成	√					
管柱熱脫附試驗	進行中	√				800℃加熱土樣之均勻度待確認，熱脫附樣品量不夠後續基本性質分析，尚待重覆脫附實驗	
熱脫附試驗後土壤基本性質、汞及戴奧辛之殘量分析	進行中		√			由於熱脫附後樣品不足，無法分析後續實驗(如粒徑分析)	100.11.15

計畫主持人：席行正

製表人：李欣怡

製表日期：100.08.01

附錄表 5、行政院環境保護署 99 年度「土壤及地下水污染研究/模場試驗計畫」執行進度報告表(3)

計畫名稱：熱脫附處理對土壤質地變化、汞與戴奧辛污染物去除

計畫編號：EPA-99-GA103-03-A236-2

效果以及物種分佈探討

執行期間：100 年 08 月 01 日至 100 年 11 月 15 日

預定執行進度(%)	90%	實際執行進度(%)			80%		
工作項目	實際執行情形	差異分析(打√)			落後原因	困難檢討及對策	預計改善完成日期
		符合	落後	超前			
資料及文獻收集與分析	已完成	√					
模廠級旋轉窯熱脫附試驗	已完成	√				由於模廠之旋轉窯熱脫附試驗之儀器材料問題及設備運轉問題，計畫期間內無法以非直接式旋轉窯反應器進行熱脫附試驗，因此改使用中石化內部之直火式旋轉窯進行實驗	
模廠級熱脫附試驗後土壤基本性質、汞及戴奧辛之殘量分析	進行中		√		基本性質分析尚未全部完成，待後續數據完成數據匯整，以呈現於完整		100.12.1

					報告		
--	--	--	--	--	----	--	--

計畫主持人：席行正

製 表 人：李欣怡

製表日期：100.11.15