

# 戴奧辛(戴奧辛與呋喃, Polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and polychlorinated dibenzofurans: PCDD/Fs)

蔡政賢<sup>1</sup>、王琳麒<sup>2</sup>

<sup>1</sup> 國立高雄應用科技大學 化工系 助理教授

<sup>2</sup> 國立成功大學 博士

致謝：感謝 王琳麒 博士同意就其博士論文文獻回顧內容進行本教材之編撰

## 學習目的：

本章介紹戴奧辛與呋喃（簡稱戴奧辛）之基本性質、特徵、來源與分布；以及焚化爐中戴奧辛之生成機制、排放特性、及控制技術等，期能使讀者了解與認識戴奧辛目的，並更進一步探討都市垃圾焚化廠排放戴奧辛對環境之可能影響與控制措施之成效。

## 學習重點：

1. 戴奧辛之基本性質與特徵
2. 戴奧辛之來源與分布
3. 焚化爐中戴奧辛之生成機制
4. 焚化爐之戴奧辛排放特性
5. 焚化爐之戴奧辛控制技術

## 第一節 前言

自從 1977 年戴奧辛與呋喃 (Polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins 多氯二聯苯戴奧辛； polychlorinated dibenzofurans 多氯二聯苯呋喃：一般簡稱 PCDD/Fs 或戴奧辛) 首次在都市垃圾焚化爐之煙道廢氣與飛灰被發現後，已在許多國家成為一嚴肅之課題 [Olie et al., 1977]。因 PCDD/Fs 具劇毒性，因此半數致死劑量(LD<sub>50</sub>)極低，其中毒性最強之 2,3,7,8-TCDD 對雄天竺鼠之半致死劑量為 0.6 µg/kg，美國環保署之報告已證實 PCDD/Fs 為對人類致癌之化合物 [US EPA, 1994a; 1994b]。

環境中 PCDD/Fs 之主要來源為人類活動，包括廢棄物焚化、發電、能源工業、其他高溫排放源、金屬冶煉與化工製程等。為確實掌握 PCDD/Fs 之來源及貢獻量以進一步控制與削減，PCDD/Fs 排放源之建立，為首要之任務。在許多國家如美國、英國、加拿大與日本，PCDD/Fs 之排放清單中，都市垃圾焚化爐皆為其國內 PCDD/Fs 最大來源。金屬冶煉則因各國國情不同而有高低，但其對全國 PCDD/Fs 之貢獻量皆不可忽略。

台灣由於經濟快速發展，人口亦穩定成長，所產生之大量都市垃圾與工業廢棄物都以焚化之方式處理，再加上高度密集與複雜之工業活動，對於國內 PCDD/Fs 之來源、排放濃度、特徵剖面及貢獻量之瞭解實為當務之急，然而目前本土化 PCDD/Fs 排放源及其控制方法之研究，卻仍寥寥可數。

高雄地區附近有許多可能之 PCDD/Fs 排放源，例如工業區之工廠、大型都市垃圾焚化爐、醫療廢棄物焚化爐、燒結爐、電弧爐、二次鋁精煉廠，甚至火葬場等。因此這些排放源排放 PCDD/Fs 之濃度及特徵剖面、年排放量、廢棄物之氯含量對 PCDD/Fs 生成之影響、選擇性觸媒分解(Selective catalytic reduction, SCR)對煙道廢氣中 PCDD/Fs 之去除率以及對大氣中 PCDD/Fs 之濃度及特徵剖面之影響等，均是居住在本地區民眾關心之要點。近來年，相關調查與研究正在進行中，其成果將可建立本土化 PCDD/Fs 排放源之貢獻量及其煙道廢氣之特徵剖面，以利政府當局針對 PCDD/Fs 進行政策研擬、法規制訂、控制、削減與排放源鑑定外，並可提供 PCDD/Fs 風險評估所需之有用資訊。

## 第二節 戴奧辛之基本性質與特徵

### 2-1 PCDD/Fs 之物理化學性質

PCDDs 及 PCDFs 分別是由兩個及一個氧原子，聯結一對苯環類化合物所形成之結構（圖 2-1）。PCDD/Fs 為約 210 種不同的化合物之總稱，包括 75 種多氯二聯苯戴奧辛及 135 種多氯二聯苯呋喃。至於其物理化學性質如表 2-1 所示，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°C 水中之溶解度僅約為  $7.4 \times 10^{-8} \sim 4.2 \times 10^{-4}$  mg/L 以及水溶性隨鍵結氯個數的增加而減少。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°C 至 330°C 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°C 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。

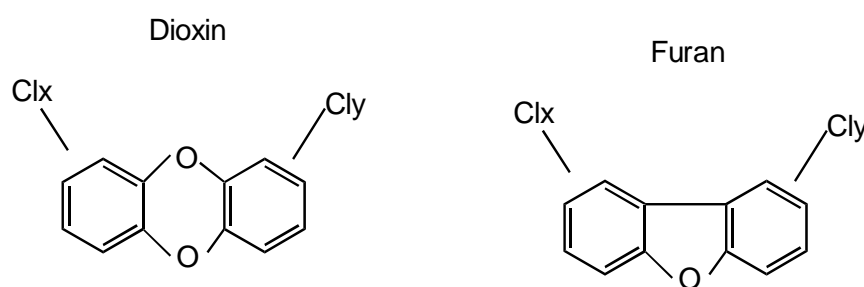


圖 2-1 PCDD/Fs 之結構

表 2-1 PCDD/Fs 之物化性質[McKay, 2002]

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

## 2-2 PCDD/Fs 對人體健康及環境的可能影響

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(LD<sub>50</sub>)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（如皮膚氣瘡瘡、畸型性-自然流產率或畸胎率之提昇、肝病變-porphyrinuria 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—多氯呔喃(1,2,7,8-及 2,3,4,7,8-五氯呔喃及 1,2,3,4,7,8-六氯呔喃)。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呔喃毒性的影響效應（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 2-2。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 2-2 PCDD/Fs 毒性當量因子(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)
<b>2,3,7,8-TeCDD</b>	<b>1.0</b>	<b>1.0</b>	<b>1.0</b>	<b>1.0</b>
1,2,3,7,8-PeCDD	0.1	0.5	0.5	1.0
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	0.5	0.5	0.5
2,3,4,7,8-PeCDF	0.1	0.01	0.05	0.05
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

## 第三節 PCDD/Fs 之來源與分布

### 3.1 環境中 PCDD/Fs 之來源

大氣中 PCDD/Fs 之來源主要為人類活動而產生，包括廢棄物焚化、發電或製造能源、其他高溫排放源、金屬冶煉與化學製造。

根據 1995 年美國環保署的評估，環境中 PCDD/Fs 的來源有許多種，以燃燒程序為 PCDD/Fs 生成最主要之來源，而在美國各種不同的燃燒行為中，以廢棄物焚化爐排放量最大，其中又以都市垃圾焚化爐為主要來源（表 3-1） [Cleverly, et al., 1998]。

在歐洲，最大之 PCDD/Fs 來源亦為都市垃圾焚化爐，其次為燒結爐，加上其他重要來源後，發現這些排放源共佔了歐洲 PCDD/Fs 年排放量之 90% [Quaß, et al., 2000]。

在英國，都市垃圾焚化爐為一重要 PCDD/Fs 排放源，其貢獻量約在總排放量 30 至 56% 之間。金屬冶煉部分，包含燒結爐、鐵及非鐵金屬冶煉，亦佔了一個很大的部分，其貢獻量約在總排放量 15 至 26% 之間 [Alcock et al., 1999]。

在義大利北部，一高度工業化之 Lombardy 地區，人口約有九百萬人，主要之 PCDD/Fs 排放源為都市垃圾焚化爐，佔總排放量之 32%，其次為電弧爐之 26% [Caserini & Monguzzi, 2002]；在此地，其他重要之排放源為柴油車(10%)、住宅木柴燃燒(7%)、二次鋁精煉廠(9%)與水泥製造(5%)，這六種 PCDD/Fs 排放源就佔了總排放量 90% 以上 [Caserini & Monguzzi, 2002]。

在日本，最主要之 PCDD/Fs 排放源為廢棄物焚化爐，包括都市垃圾焚化爐與工業廢棄物焚化爐，其貢獻量約佔總排放量 87%，其次為電弧爐(6%)、燒結爐(3.2%)、二次鋅精煉廠(1.2%)與二次鋁精煉廠(0.6%) [Japan ministry of the environment, 2002]。

表 3-2 比較幾個國家或地區其最重要之 PCDD/Fs 排放源與其所佔總排放量之百分比。由該表可知，在這些地區中最重要之 PCDD/Fs 排放來源皆相似，例如都市垃圾焚化爐、醫療廢棄物焚化爐、燒結爐、金屬冶煉（鐵及非鐵金屬）、煤炭燃燒與木柴燃燒。台灣地區社會與工業之活動與其相似，但仍有所不同，因此就目前台灣重要之 PCDD/Fs 排放源說明。

表 3-1 美國境內不同來源之 PCDD/Fs 年排放量推估表[Cleverly et al., 1998]

來源種類／（環境介質）	1987 排放量 (g TEQ/yr)	1995 排放量 (g TEQ/yr)	不確定量 (g TEQ/yr)
<b>都市垃圾焚化爐（大氣）</b>	<b>7,900</b>	<b>1,100</b>	<b>500-2,500</b>
煉銅廠（大氣）	304	541	170-1,700
醫療廢棄物焚化爐（大氣）	2,470	477	150-1,500
森林大火（大氣）	170	208	65-650
下水道污泥（土地再利用）	207	207	120-375
水泥窯（有害廢棄物）（大氣）	117	153	50-500
燃煤爐（大氣）	63	73	30-160
住宅木材燃燒（大氣）	90	63	20-200
柴油卡車（大氣）	26	34	10-100
工業木材燃燒（大氣）	27	30	13-65
紙漿廠（大氣）	360	20	10-30
水泥窯（無害廢棄物）（大氣）	14	18	6-60
煉鋁廠（大氣）	10	17	5-50
燃油工廠（大氣）	16	9	3-30
含鉛汽油車（大氣）	32	<1	<1
無鉛汽油車（大氣）	4	6	2-20
下水道污泥焚化爐（大氣）	6	6	3-13
有害廢棄物焚化爐（大氣）	5	6	3-13
牛皮紙漿黑液（大氣）	2	2	1-5
煉鉛廠（大氣）	1	2	1-4
鍋爐／工業熔爐（大氣）	1	0.4	0.1-1
紙廠污水（土壤，大氣）	14	1	1-2
抽煙（大氣）	1	0.8	0.3-3
<b>Total I-TEQ</b>	<b>12,000</b>	<b>3,000</b>	<b>1,200-8,000</b>



表 3-2 重要之 PCDD/Fs 排放源與其所佔總排放量之百分比

國家 (地區)	重要之PCDD/Fs排放源 (g I-TEQ/yr)	總排放量 (g I-TEQ/yr)	百分比	參考文獻
European	MSWIs (1,611) Sinter Plants (1,125) Residential Wood Combustion (945) MWIs (816) Wood Preservation (381) Fires (380) Non-ferrous metals (Cu, Al, Zn) (136) Road Transport (111) Total: 5,545	5,728	96.8%	Quaß, et al., 2000
United States	MSWIs (1,100) MWIs (461) Secondary Copper Smelter (266) Cement Kilns: hazardous waste (145) Coal Combustion (130) Residential Wood Combustion (62.8) EAFs (40.0) Total: 2,205	2,888	76.4%	US EPA, 2001
Japan	MSWIs (1,019) Industrial Waste incinerators (555) Small Size Waste Incinerator (353-370) EAFs (131.1) Sinter Plants (69.8) Secondary Zinc Smelter (26.5) Secondary ALSs (12.8) Total: 2,167-2,184	2,198-2,218	98.5%	Japan ministry of the environment, 2002
United Kingdom	MSWIs (122-199) Fire (accidents) 10-81 Coal Combustion (5-67) Sinter Plants (25-30) Iron and Steel (3-41) Non-ferrous metals (29.8) Crematory (1-35) MWIs (0.99-18.3) Total: 197-501	219-663	79.1%	Alcock, et al., 1999
Lombardy Region in Italy	MSWIs (10.5) EAFs (8.6) Vehicle fuel combustion – diesel (3.0) Secondary ALSs (2.9) Residential Wood Combustion (2.3) Cement Kilns not burning hazardous waste (1.48) Total: 28.8	33	87.3%	Caserini & Monguzzi, 2002

## 都市垃圾焚化爐(Municipal Solid Waste Incinerator, MSWI)

近年來由於台灣地區人口快速增加，土地取得不易，以焚化方式處理都市垃圾已成為主流，但焚化過程中所產生之PCDD/Fs則引起社會大眾之關切。根據環保署及研究單位於民國86-88年間，針對內湖、木柵、新店、樹林及台中市等五座焚化廠煙道中戴奧辛之檢測結果（表3-3），顯示在沒有更佳之控制設備下，PCDD/Fs之排放均遠超過環保署所訂定之標準 [張書豪，2000]。

美國環保署曾對其國內 PCDD/Fs 污染來源建立了一套資料庫，並分別以 1987 及 1995 年做為基準年，其中都市垃圾焚化爐分別佔當年 PCDD/Fs 排放至大氣總量之 64% 與 38% [US EPA, 2001]，並發現以半乾式洗滌塔及袋式集塵器為空氣污染防治設備之都市垃圾焚化爐，其煙道廢氣之特徵剖面以高氯數 PCDD/Fs 排放量居多（如圖 3-1） [US EPA, 1998]。在英國，PCDD/Fs 排放至大氣之總量約為 560-1100 g I-TEQ/year，其中都市垃圾焚化爐佔總量之 63%，約排放 460-580 g I-TEQ/year PCDD/Fs 至大氣 [Edujlee et al., 1996]。儘管施行了都市垃圾焚化爐排放減量措施，並於 1999 年將排放至大氣之總量降至 220-660 g I-TEQ/year，且都市垃圾焚化爐削減的比例為最高，但其仍佔總排放量 30-50% [Alcock et al., 1999]。

表3-3 台灣地區都市垃圾焚化廠戴奧辛採樣分析結果[張書豪，2000]

廠名	基本資料		戴奧辛濃度(ng-TEQ/m <sup>3</sup> )		
	處理容量 (爐數*公噸/日)	空氣污染防制設備 (APCD)	檢測 時間	煙囪出口 濃度	備註
內湖廠	3*300	ESP+WS	86	8.26	
			87	6.47	
			88	3.57, 6.02	鍋爐出口=1.94
木柵廠	4*375	ESP+WS	86	3.86	
			87	8.35	
新店廠	2*450	CY+DS+BF	86	4.11	
			87	2.43	
			88	0.044	AC(注入量未知)
樹林廠	3*450	CY+DS+BF	86	4.97	
			87	2.95	
			88	4.64	鍋爐出口4.93
			88	0.61	AC(35mg/Nm <sup>3</sup> )去

					除率87.6%
			88	0.43	AC(37mg/Nm <sup>3</sup> )去除率91.3%
			88	0.097	AC(噴注量未知)
台中市廠	3*300	SD+BF	86	6.00	
			87	5.85	

註: ESP:靜電集塵器, WS:濕式洗煙塔, CY: 旋風集塵器, DS:乾式洗煙塔, SD:半乾式洗煙塔, BF:袋濾式集塵器, AC:注入活性碳

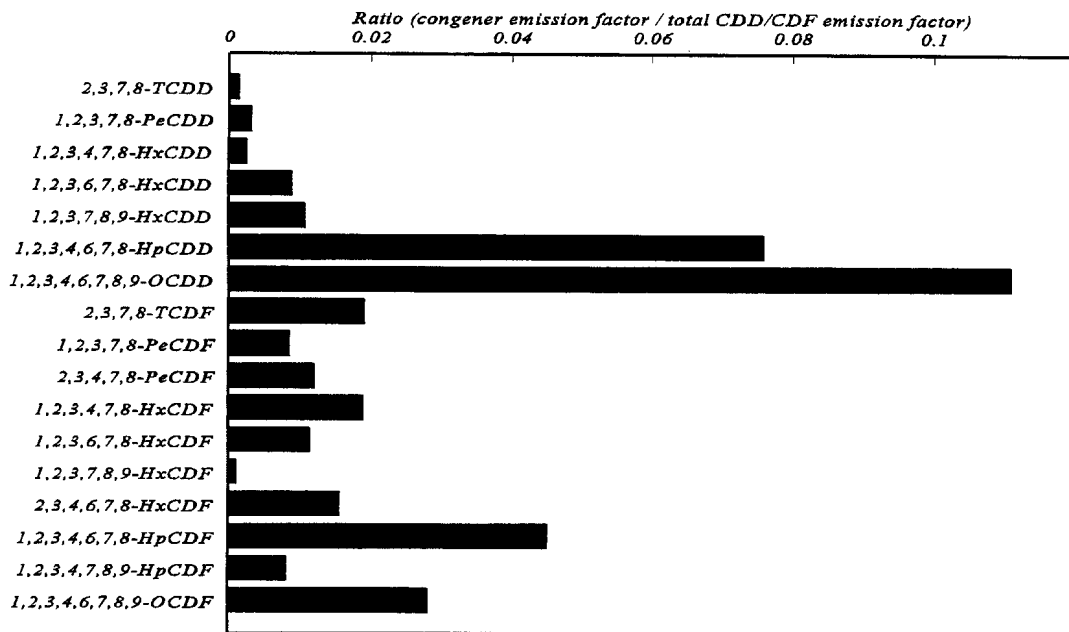


圖 3-1 以半乾式洗滌塔及袋式集塵器為空氣污染防治設備之都市垃圾焚化爐煙道廢氣中 PCDD/Fs 之特徵剖面 [US EPA, 1998]

### 醫療廢棄物焚化爐 (Medical Waste Incinerator, MWI)

醫療廢棄物為醫療、檢驗及研究過程中所產生之解剖廢棄物或具病理性、感染性、有害性之其他廢棄物。最近由於愛滋病所引起之恐慌及傳染性疾病，如 B 型肝炎之氾濫，使得社會大眾對於醫療廢棄物之處理高度關切。由於台灣地區地小人稠，再加上醫療廢棄物為含有病毒、細菌、寄生蟲等微生物之感染性廢棄物，故適合以焚化方式處理以降低其危險性。我國法令明文規定裝於紅色容器之感染性事業廢棄物須以焚化處理，但由於醫療廢棄物內含有相當高比例之聚氯乙烯(PVC)，而燃燒聚氯乙烯會產生 PCDD/Fs，因此對於燃燒醫療廢棄物排放 PCDD/Fs 之特徵及本土化排放源有加以探討之必要。

美國環保署之排放清單中指出，醫療廢棄物焚化爐分別佔 1987 及 1995 年 PCDD/Fs 排放至大氣總量之 20%與 16% [US EPA, 2001]，至於醫療廢棄物焚化爐煙道廢氣中 PCDD/Fs 之特徵剖面如圖 3-2 所示，其排放量仍以 7 或 8 個氯數均多 [US EPA, 1998]。在英國，醫療廢棄物焚化爐排放 PCDD/Fs 排放至大氣之總量約為 18-88 g I-TEQ/year [Eduljee, et al., 1996]。雖然國外數據顯示醫療廢棄物焚化爐排放 PCDD/Fs 至大氣之量，較都市垃圾焚化爐為少，但由於醫療廢棄物焚化爐通常位於大型醫院內，而大型醫院通常位於人口稠密之城市內，因此對於醫療廢棄物焚化爐排放 PCDD/Fs 對周遭環境之影響仍值得特別注意。

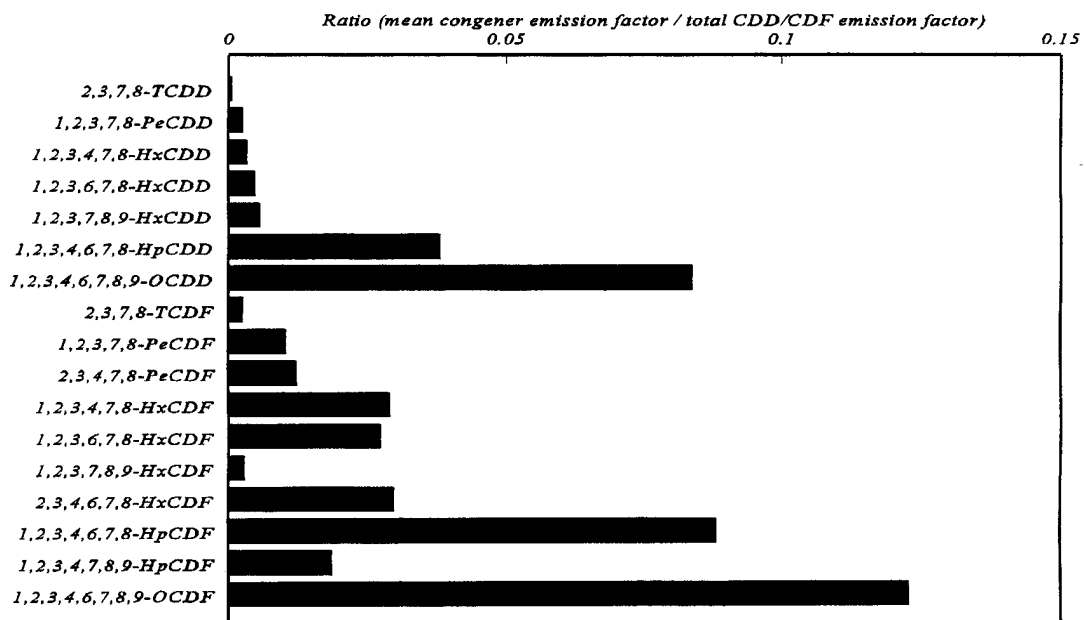


圖 3-2 醫療廢棄物焚化爐煙道廢氣中 PCDD/Fs 之特徵剖面 [US EPA, 1998]

### 燒結爐(Sinter Plant)

鋼鐵材料一直是營造、運輸、工程及工業用機械設備基材。因此，鋼鐵使用量被視為一個國家工業化程度指標，且被籲為「一切工業之母」，其重要性由此可見。台灣地區煉鋼業中，除了以鐵礦砂為原料之一貫作業煉鋼廠外，其餘皆為以廢鐵為原料之電弧爐煉鋼廠。一貫作業煉鋼廠之製造程序包括生原料與預備（裝運與燒結）(raw materials and preparatory: palletizing and sintering)、製鐵（iron-making）、製鋼（steel-making）與成品（finishing）等四大程序。其中燒結為一改善鐵礦性質使其易於之後形成鐵之重要程序。典型之燒結爐如圖 3-3 [Anderson & Fisher, 2002]，過程由鐵礦砂、廢鐵(scrap)、

爐渣(slag)、助熔劑(flux)與約 5%焦炭(coke)混合均勻於一移動之履帶上，履帶上之物質經由通過一燃燒器（天然氣與空氣）而點燃，然後隨著履帶緩慢移動，空氣亦不斷往下抽使其通過燃燒床，當焦炭燃燒時，所產生的熱就將燃燒床上之物質燒結或熔融(fuse)，燃燒床之溫度一般可達到 1,300-1,480 °C。一般而言，視礦石與燒結情況，其平均產率可達 22-43 ton/m<sup>2</sup>-day [US EPA, 1994]。而由於所回收之廢鐵、爐渣及鐵礦砂中，都無可避免地含有氯及其他有機物的成分，加上如碳、氯做為催化劑與緩慢移動之溫度剖面(250-400 °C)，因而符合 de novo 反應所需之條件而產生 PCDD/Fs。

文獻亦指出，金屬冶煉工業及冶煉鐵礦之燒結爐是大氣中主要之 PCDD/Fs 來源之一 [Lexén, et al., 1993; Lahl, 1993, 1994]。由英國 Corus 鋼鐵廠燒結爐之煙道廢氣實測發現，PCDD/sF 濃度約為 1 ng I-TEQ/Nm，經估計每年約排放 37-40 g I-TEQ 至大氣，這代表著燒結爐占 1995 年 PCDD/Fs 總排放量之 3-7%，1998 年總量之 11-34%，至於該排放總量百分比之增加，並非由於其排放量增加所致，而是其他排放源（如焚化爐）排放總量減少之係，排放之特徵剖面則顯示 PCDF 之排放量高出 PCDD 甚多(圖 3-4) [Anderson & Fisher, 2002]。

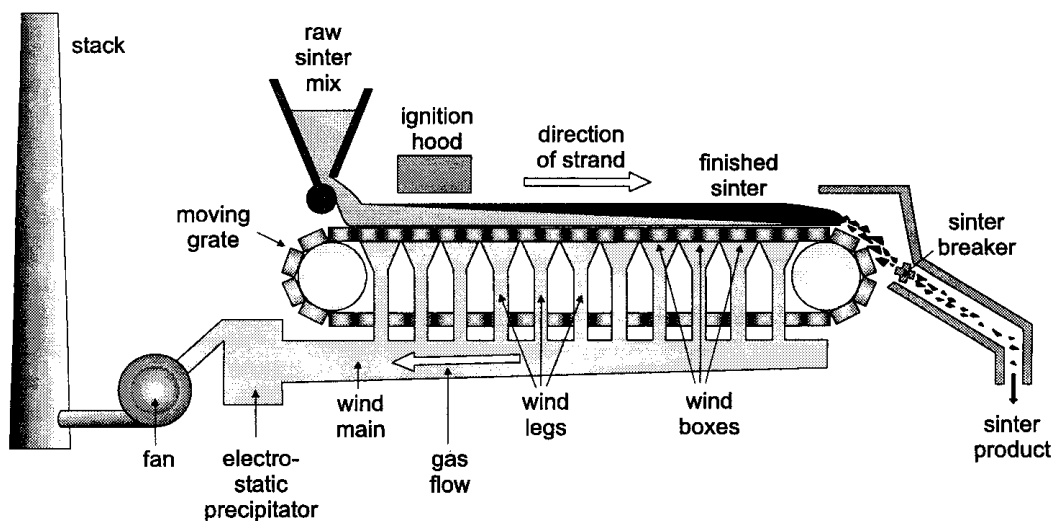


圖 3-3 典型燒結爐之示意圖 [Anderson & Fisher, 2002]

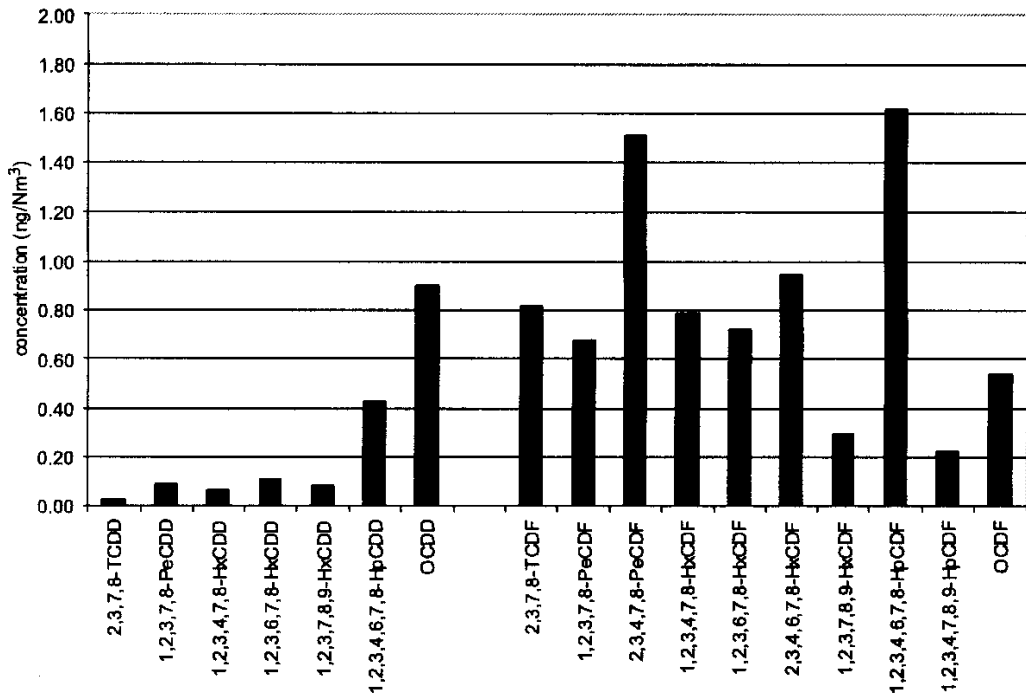


圖 3-4 燒結爐煙道廢氣中 PCDD/Fs 之特徵剖面 [Anderson & Fisher, 2002]

### 電弧爐(Electric Arc Furnace, EAF)

台灣地區，僅一家煉鋼業者以鐵礦砂為原料之一貫作業煉鋼廠，其餘均以廢鐵為原料，採用電弧爐煉鋼。電弧爐因設置成本低、施工期短且操作成本亦較傳統之高爐、轉爐煉鋼低，因此普遍獲得業者之喜愛。電弧爐煉鋼為一批次過程，係利用在高電壓情況下，電流通過人造石墨電極與廢鐵時，產生高溫電弧而熔解廢鐵，以達成冶煉鋼鐵之目的（圖 3-5） [U.S. EPA, 1994, 2000]。為符合產品規格之要求，通常於冶煉過程中加入合金劑(Alloying Agents)與助熔劑。其反應依序為：原料之熔解、不純物被氧化、加入助熔劑以幫助熔渣形成，及最後加入合金劑以得到想要之產品組成。

由於電弧爐煉鋼係以廢鐵為原料而生產碳鋼或鋼，而廢鐵中常混有含氯之塑膠，這些不純物之燃燒會導致 PCDD/Fs 之生成 [Tysklind, et al., 1989]，已有許多研究報告指出電弧爐之煙道廢氣會排放 PCDD/Fs [Tysklind, et al., 1989; Eduljee, et al., 1996; Hofstadler, et al., 2000]。美國 1995 年之排放清單中，電弧爐約排放 40.0 g I-TEQ/year 之 PCDD/Fs 進入大氣，其值約兩倍於燒結爐（25.1 g I-TEQ/year） [US EPA, 2001]。圖 3-6 為電弧爐煙道廢氣中 PCDD/Fs 之特徵剖面，結果與燒結爐相似，PCDF 之排放量亦高於 PCDD [Hofstadler, et al, 2000]。

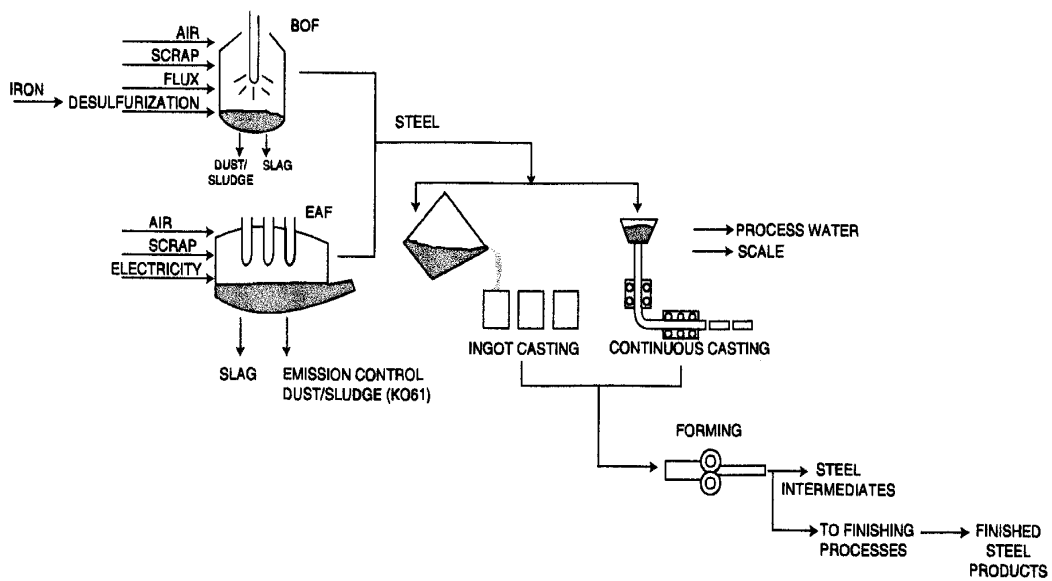


圖 3-5 典型電弧爐生產鋼鐵之示意圖 [US EPA, 1995]

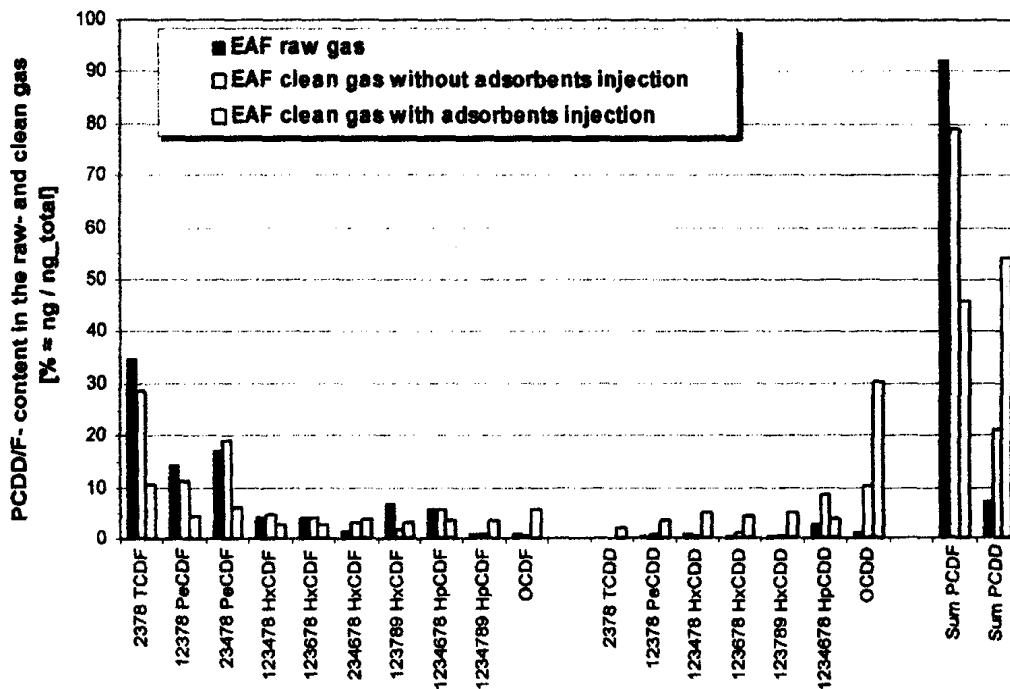


圖 3-6 電弧爐煙道廢氣中 PCDD/Fs 之特徵剖面 [Hofstadler, et al, 2000]

## 二次鋁精煉廠 (Secondary Aluminum Smelter, secondary ALS)

二次鋁精煉廠主要為從鋁廢料中回收鋁金屬，回收過程包含預先清理(Precleaning)及精煉(Smelting)兩個程序。在預先清理後，已處理之鋁廢料被熔解並加入助熔劑，以去除不純物，然後將熔解態之鋁金屬移至爐中，最後加入合金劑以得到想要之產品組成 [US EPA, 2000]。二次鋁精煉廠常使用 NaCl、KCl 及其他鹽類作為助熔劑 [Aittola, et al., 1993]，這些氯鹽之燃燒會導致 PCDD/Fs 之生成與其煙道廢氣排放 [Buekens, et al., 2000; Eduljee, et al., 1996]。美國 1995 年之排放清單中，二次鋁精煉廠約排放 27.4 g I-TEQ/year 之 PCDD/Fs 進入大氣中，其值約相等於燒結爐之貢獻量 [US EPA, 2001]。圖 3-7 為二次鋁精煉廠煙道廢氣中 PCDD/Fs 之特徵剖面，結果顯示低氯數之 PCDF 之排放量較高 [Buekens, et al., 2000]。至目前為止，廢棄物燃燒排放 PCDD/Fs 雖已被廣泛研究，然而對於二次鋁精煉廠排放 PCDD/Fs 之研究卻仍很少。

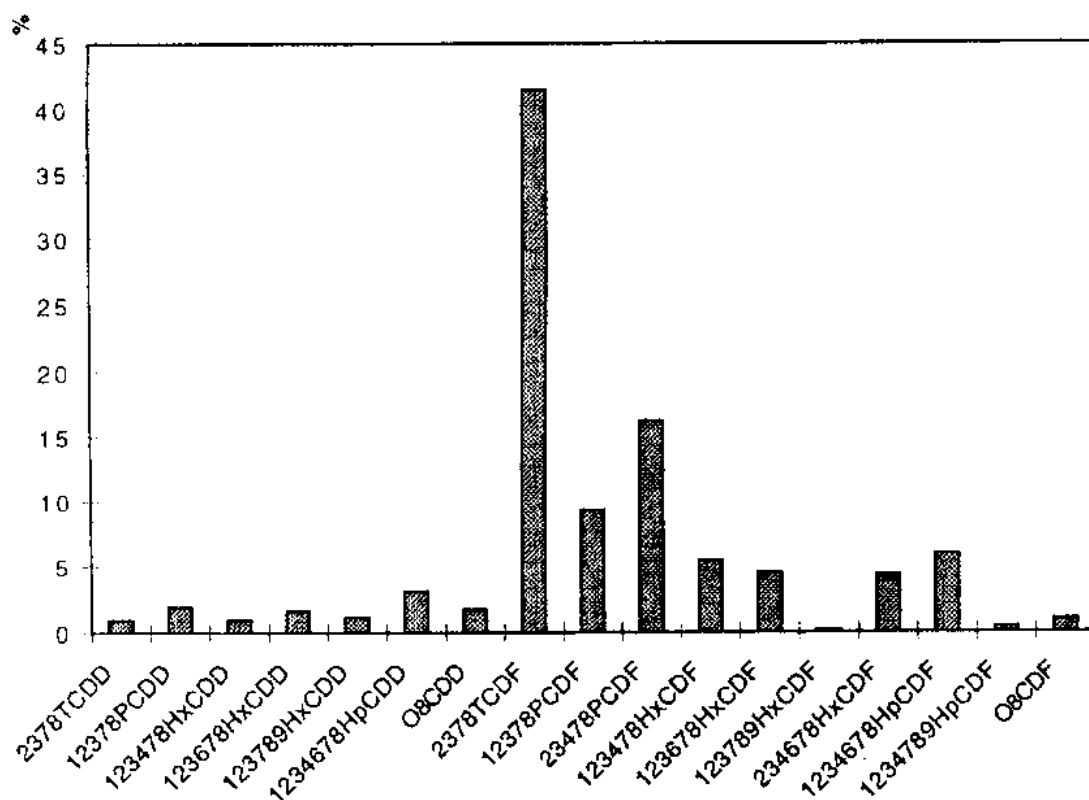


圖 3-7 二次鋁精煉廠煙道廢氣中 PCDD/Fs 之特徵剖面 [Buekens, et al., 2000]



## 火葬場 (Crematory)

國際間對於火葬場排放 PCDD/Fs 之研究並不多 [Fiedler, 1993; Wevers, et al., 1995; Takeda, et al., 2000, 2001; Luthardt, et al., 2002; Eduljee, et al., 1996]。由於不同之操作條件、空氣污染防治設備、棺木及陪葬品，使得煙道廢氣中 PCDD/Fs 濃度之分布範圍很大。例如在日本，由十七座火葬場顯示其煙道廢氣之濃度範圍可達 0.064–24 ng TEQ/Nm<sup>3</sup> [Takeda, et al., 2001]。因此，可預知在不同風俗之國家所測得之濃度也會有相當之差異，這可由從美國、英國與日本之火葬場，其 PCDD/Fs 之貢獻量分別為 9.1, 1-35 及 1.3-3.8 g TEQ/year 發現之 [US EPA, 2001; Eduljee, et al., 1996; Takeda, et al., 2001]。雖然該貢獻量與都市垃圾焚化爐相較起來皆很小，如日本，火葬場之貢獻量僅都市垃圾焚化爐之 0.13-0.29%，但值得注意的是，大部分火葬場之空氣污染防治設備很簡單、煙囪很低且多位於住宅區附近，因此，他們對周遭環境之影響卻值得注意。圖 3-8 為火葬場煙道廢氣中 PCDD/Fs 之特徵剖面，結果亦顯示 PCDF 排放量較 PCDD 高 [Takeda, et al., 2000]。

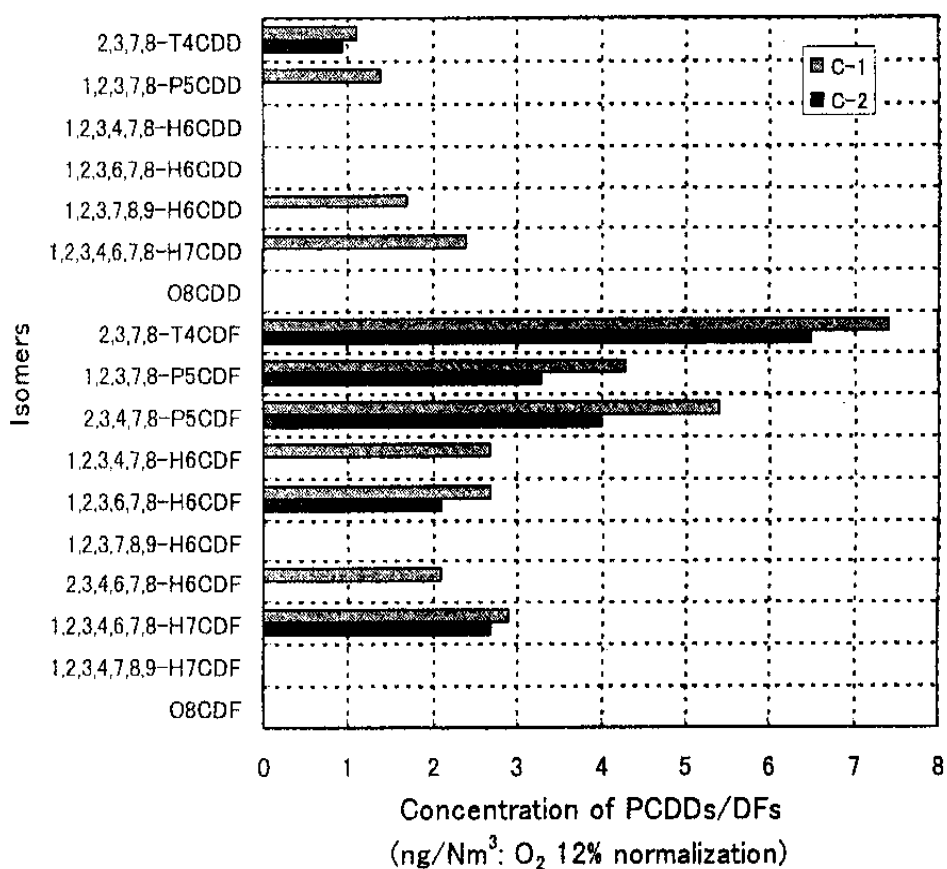


圖 2-12 火葬場煙道廢氣中 PCDD/Fs 之特徵剖面 [Takeda, et al., 2000]

## 3.2 大氣中之 PCDD/Fs

### 影響大氣中 PCDD/Fs 濃度之因子

從英國 Lancaster 地區附近收集的 37 個大氣 PCDD/Fs 之樣本[Lohmann, et al., 1999], 所得  $\Sigma\text{Cl}_{2-8}\text{DD/F}$  ( $\Sigma\text{TEQ}$ )之濃度介於  $4.1\text{-}182\text{ pg/m}^3$  ( $5.5\text{-}220\text{ fg}\Sigma\text{TEQ/m}^3$ ), 差異在 40 倍左右, 平均值為  $37.2\text{ pg/m}^3$  ( $38\text{ fg}\Sigma\text{TEQ/m}^3$ )。結果發現大氣中 PCDD/Fs 濃度跟氣團起源(air mass origin)非常有關係, 最低之  $\Sigma\text{Cl}_{3-8}\text{DD/F}$  濃度來自於西邊(Irish Sea), 而較高之濃度來自於陸地, 推測其來源為持續性之陸地污染源; 不同的是,  $\text{Cl}_2\text{DD/F}$  之來源為 Lancaster 西邊之特定污染源。PCDD/Fs 排放與氣溫呈現反比之關係, 這與在溫度較冷時期, 燃燒煤與木柴為重要 PCDD/Fs 排放源一致。除此之外,  $\text{Cl}_2\text{DD/F}$  與溫度、雨及風向呈現明顯相關, 經過主成分分析結果顯示, 來自海洋含較低濃度 PCDD/Fs 之大氣較易衰減, 尤其是在 PCDDs 部分, 雖然如此, 大部分大氣樣本仍群集在一起, 而與氣團起源無關, 推測其原因為陸上 PCDD/Fs 之排放源主要提供大氣中  $\text{Cl}_{3-8}\text{DD/Fs}$ , 且在經過長時期的大氣停留時間後, PCDD/Fs 之組成在氣團移動期間只有緩慢的改變。

### 大氣中 PCDD/Fs 之趨勢

人類活動為二十世紀 PCDD/Fs 最大的來源。在 1930/1940s 期間, 因人類活動使得環境中 PCDD/Fs 有一小起伏(pulse), 而於 1960/1970s 期間達到高峰, 接著則持續降低至今日 [Alcock & Jones, 1996]。

Heister 等人(1995)於研究中呈現了在北萊茵河四個城市(Köln, Duisburg, Essen, Dortmund), 於 1987/1988 與 1993/1994 之年平均大氣 PCDD/Fs 濃度之改變情形。在這段期間, 年平均 TEQ 減少了 46-69%: Köln 從  $0.13\text{ pg/m}^3$  降至  $0.04\text{ pg/m}^3$  (減少 69%); Duisburg 從  $0.33\text{ pg/m}^3$  減至  $0.12\text{ pg/m}^3$  (減少 63%); Essen 從  $0.20\text{ pg/m}^3$  降至  $0.076\text{ pg/m}^3$  (減少 63%); Dortmund 由  $0.22\text{ pg/m}^3$  降至  $0.14\text{ pg/m}^3$  (減少 46%); 而且在這段期間, 大氣之懸浮粒狀物約減少 20%。其將 PCDD/Fs 降低之原因歸因為:

- (i) 1992 年汽油中含鹵素淨化劑之禁止使用,
- (ii) 1989 年之 PCBs 禁令與
- (iii) 26 座廢棄物焚化爐中之 12 座更新設備或關廠。

他們也提到因對 50 個工業污染源進行有系統地監控而使得 PCDD/Fs 之來源降低。

## 大氣中 PCDD/Fs 之濃度與特徵

大氣中 PCDD/Fs 之濃度會深受所在城市或地區主要人類活動之影響。表 3-4 為各城市或地區中大氣 PCDD/Fs 濃度之整理，結果顯示一般大氣 PCDD/Fs 之組成以 1,2,3,4,6,7,8- HpCDD, OCDD, 1,2,3,4,6,7,8- HpCDF 與 OCDF 所佔比例較高 [Coleman, et al, 1997; Lee, et al, 1999; Sin, et al, 2002; Abad, et al, 1997]。

表 3-4 各地區之大氣中 PCDD/Fs 之濃度

城市或地區	濃度 pg I-TEQ/Nm <sup>3</sup>	文獻
Hong Kong	0.03-0.43 (winter) 0.018-0.025 (summer)	Sin, et al, 2002
Tokyo	0.45	Ogura, et al, 2001
Yokohama	0.54	
Tsukuba	0.26	
Ehime	0.16	
Rural area	0.021	Wallenhorst, et al., 1997
Rural area with elevated regions (Black Forest)	0.018	
Suburban area	0.056	
Urban area	0.083	
Multi type impact area	0.062	
Urban area with high traffic influence	0.26	Abad, et al., 1997
Rural area, near MWI	0.05	
Urban area	0.13	
Urban area	0.11	
MWI influence zone	0.55	
MWI influence zone, high traffic and industrial influence	0.28	
High industrial activity	0.08	
High industrial activity	0.52	
Rural area	0.025-0.070	Fiedler, 1996
Urban area	0.070-0.35	

## 第四節 PCDD/Fs 之形成機制

已經有許多學者探討 PCDD/Fs 之形成機制（如表 4-1） [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。

### 4.1 de Novo 合成反應

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(CuCl<sub>2</sub>, FeCl<sub>2</sub>)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（如圖 4-1） [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]。

表 4-1 PCDD/Fs 生成之文獻 [Everaert, et al., 2002]

固相	氣相	生成溫度 (°C)	反應機制	作者
Activated carbon	Air, H <sub>2</sub> O, chlorophenol	300	Precursor	Luijk et al. (1994)
Activated carbon and CuCl <sub>2</sub>	Air, H <sub>2</sub> O, HCl	300	De novo	Luijk et al. (1994)
Fly ash	O <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> , chlorophenol	325	Precursor	Milligan and Altwicker (1993)
Fly ash	O <sub>2</sub> , N <sub>2</sub>	325	De novo	Altwicker and Milligan (1993)
Fly ash	Air, chlorophenol	300	Precursor	Naikwadi et al. (1993)
Metal oxides	O <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> , chlorophenol	400	Precursor	Gullett et al. (1992)
CuO or CuSO <sub>4</sub>	O <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> , HCl or Cl <sub>2</sub> or SO <sub>2</sub> , phenol	400	Precursor	Gullett et al. (1992)
Silica gel, activated carbon, CuCl <sub>2</sub>	Air, chlorophenol	300	Precursor	Dickson et al. (1992)
Silica gel, activated carbon	Air	300	De novo	Dickson et al. (1992)
Fly ash, fire brick	N <sub>2</sub> , chlorophenol	300	Precursor and de novo	Karasek and Dickson (1987)
Carbon-free fly ash	O <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O, HCl, phenol	400	Precursor	Born et al. (1993)
KCl, CuCl <sub>2</sub> , activated carbon, alumina	Air	350	De novo	Schoonenboom et al. (1995)
Carbon-free fly ash, metal oxides	O <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> , acetylene	400	Precursor	Froese and Hutzinger (1996)
Fly ash and various mixtures	Air, H <sub>2</sub> O, SO <sub>2</sub> , HCl, Cl <sub>2</sub>	300	De novo	Stieglitz and Vogg (1987)
Carbon-free fly ash, carbon	Air, H <sub>2</sub> O	350	De novo	Stieglitz et al. (1997)

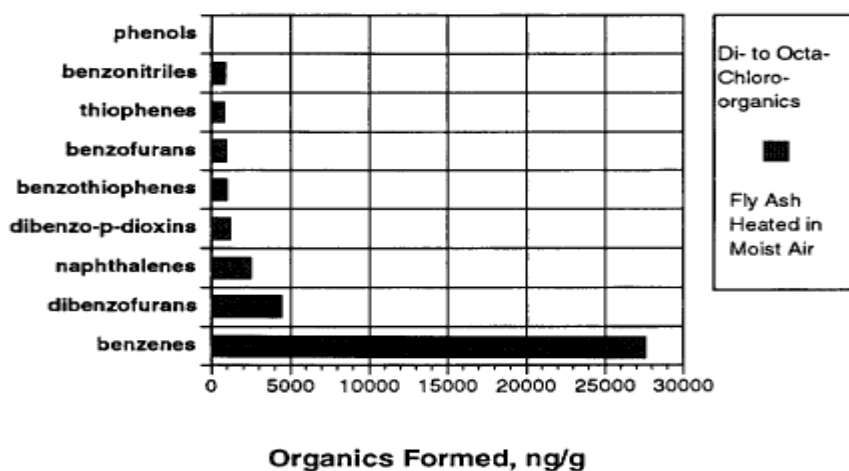


圖 4-1 de Novo 合成反應所生成之含氯有機物 [Schwarz, et al., 1990]

## 4.2 前驅物之異相催化反應合成

具有化學相似性之前驅物經過適當之觸媒催化後，行縮合(condensation)反應生成 PCDD/Fs，關於飛灰表面之異相催化反應合成已有許多研究，據推論 PCDD/Fs 之形成可以簡單地分為四個步驟 [Karasek, et al., 1987; Wiesenbahn, et al., 1988]：

1. 灰、不完全燃燒產物、一氧化碳、揮發性有機物及有機自由基之形成。
2. 被吸附之前驅物（脂肪族、苯、甲苯、氯苯、氯酚等）、金屬及金屬鹽類或氧化物之表面活性化合物之形成。
3. 複雜的有機（自由基）反應的發生。
4. 部分產物由表面脫附。

由前述二種機制可知：生成 PCDD/Fs 與溫度範圍、飛灰之碳源、催化物質、活性接觸面、氯源、廢氣中含氧量及水分含量等因素十分有關。

## 4.3 PCDDs 與 PCDFs 形成機制之相異處

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 4-2） [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]，此外，TCP 也可能會堵塞生成 PCDFs 所需之碳的觸媒位置。

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 4-3 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]。

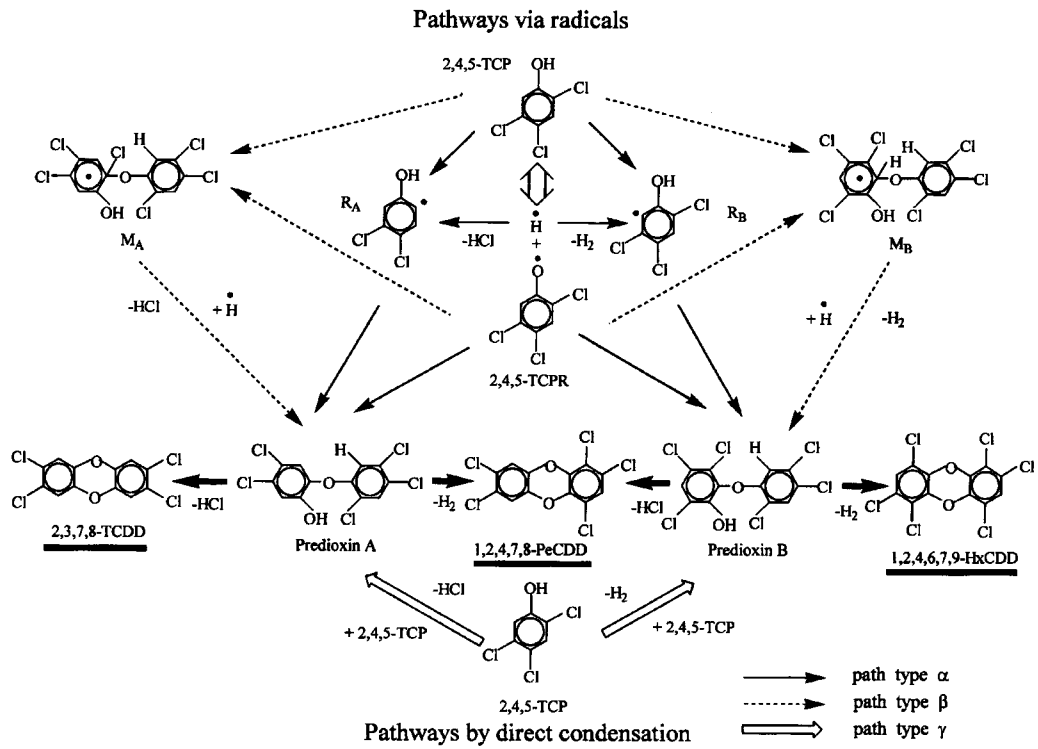


圖 4-2 經由 2,4,5-TCP 分子之直接縮合與經由自由基反應生成 PCDDs 之反應路徑  
 [Okamoto, et al., 1999]

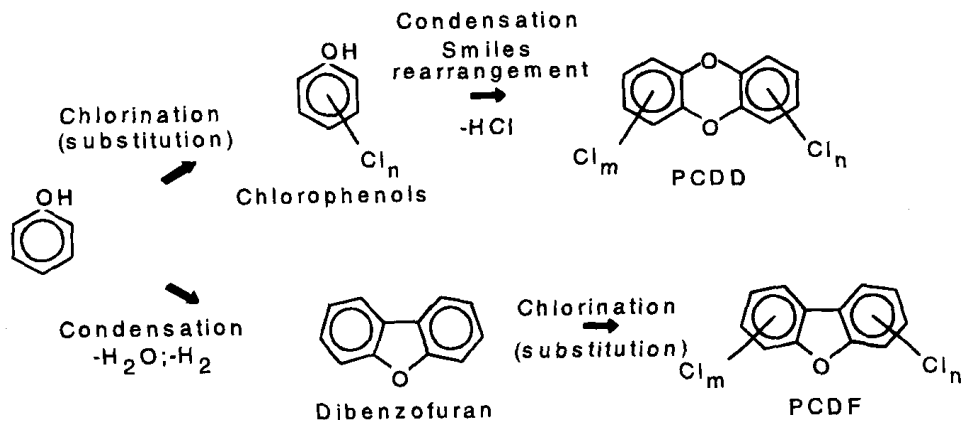


圖 4-3 推測之 PCDD/Fs 反應路徑 [Cains, et al., 1997]

## 第五節 焚化爐中 PCDD/Fs 之排放特性

根據一先進都市垃圾焚化爐煙道廢氣內 PCDD/Fs 之濃度與質量平衡所做之研究，發現煙道廢氣內 PCDD/Fs 之濃度以濕式洗滌塔出口及袋式集塵器之入口較高(表 5-1)；而固體與液體殘留物 PCDD/Fs 之含量，以袋式集塵器之飛灰及污泥為最高(表 5-2) [Giugliano, et al., 2000]，結果顯示隨著煙道廢氣的流向，所測之濃度：

1.在通過熱回收裝置時會稍微增加，然後

2.在袋式集塵器大幅削減，因此袋式集塵器將總濃度降為通過鍋爐前之水準，但是其氣相/粒狀物相之分佈卻不同，儘管其對總粒狀物有非常高之收集效率(> 99.9%)，但對粒狀物相 PCDD/Fs 之去除率僅約有 45% (以 I-TEQ 而言約 64%)，因此 PCDD/Fs 仍有相當的量存在於未遭袋式集塵器補集之微小顆粒上。

3.在經過濕式洗滌後，PCDD/Fs 濃度不管是在氣相或粒狀物相(主要是由通過飽和煙道廢氣之氣懸膠所組成)皆明顯增加；

4.經過觸媒轉換器之處理後則有很高的去除率。

5.最後由煙道排放之廢氣則小於 0.1 ng I-TEQ/m<sup>3</sup> 之限制。

有關煙道廢氣清除區域之研究，相關報告之數值差距不大 [Chang, et al., 1998; Oh, et al., 1999; Osada et al., 1998]。

至於 PCDD/Fs 在固體殘留物中之含量隨著煙道廢氣之流向而增加，如預期地在袋式集塵器飛灰與濕式洗滌塔污泥中含量皆較高。

表 5-1 煙道廢氣之 PCDD/Fs 濃度 (乾燥氣，11%含氧量) [Giugliano, 2000]

採樣點	溫度(°C)	濃度 (ng/m <sup>3</sup> )			I-TEQ 濃度 (ng/m <sup>3</sup> )
		全部	氣相	固相	
鍋爐出口	465	11.95	11.05	0.9	0.31
袋式集塵器進口	215	14.60	9.67	4.93	<b>0.37</b>
袋式集塵器出口	208	11.07	8.34	2.73	0.29
濕式洗滌塔出口	69	20.44	11.25	9.19	<b>0.50</b>
煙道	135	1.42	1.18	0.24	0.034



表 5-2 固體與液體殘留物之 PCDD/Fs 之含量 [Giugliano, 2000]

樣品	濃度 (ng/kg)	I-TEQ 濃度(ng/kg)
爐渣	1,317	27.9
鍋爐底灰	6,013	116.9
袋式集塵器飛灰	<b>10,156</b>	<b>193.8</b>
污泥	<b>11,493</b>	<b>155.8</b>
濕式洗滌塔酸性廢水(ng/l)	23	0.18
濕式洗滌塔中性廢水(ng/l)	49	0.24

若以質量平衡的觀點來看，可由圖 5-1 與圖 5-2 得到較清楚之結果。由各煙道廢氣控制區段（鍋爐、袋式集塵器、濕式洗滌塔與觸媒轉化器）之質量平衡，可看出在鍋爐與袋式集塵器中 PCDD/Fs 會二次形成，而在濕式洗滌塔則有脫附現象(memory effect, 記憶效應) 產生。這兩種機制對 PCDD/Fs 流率的增加有同階之影響，最大的是袋式集塵器，其流率增加了約 700  $\mu\text{g}/\text{h}$ ，第二的是濕式洗滌塔，其流率增加了約 600  $\mu\text{g}/\text{h}$ ，最後，觸媒轉化裝置則對 PCDD/Fs 之去除非常有效，其破壞速率可達 900  $\mu\text{g}/\text{h}$ ，且未產生任何的殘留物。

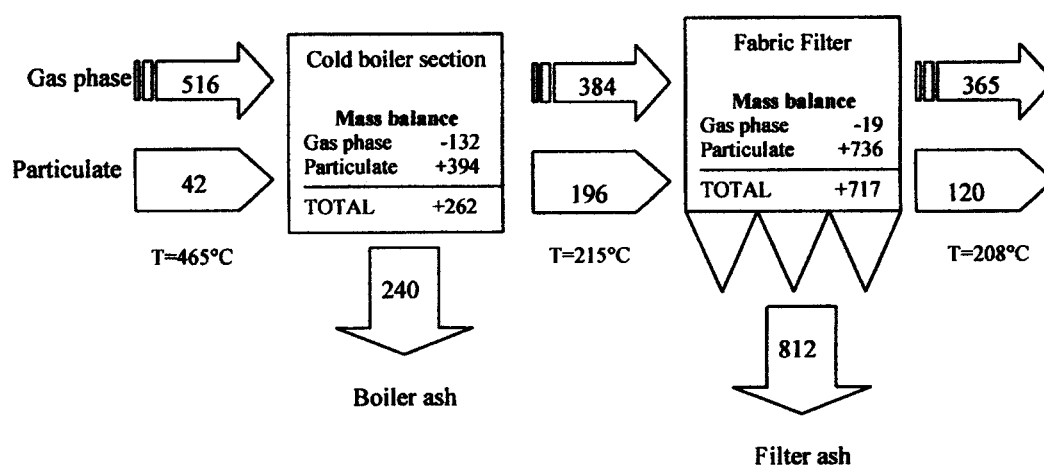


圖 5-1 PCDD/Fs 在鍋爐與袋式集塵器之質量平衡 [Giugliano, 2000]

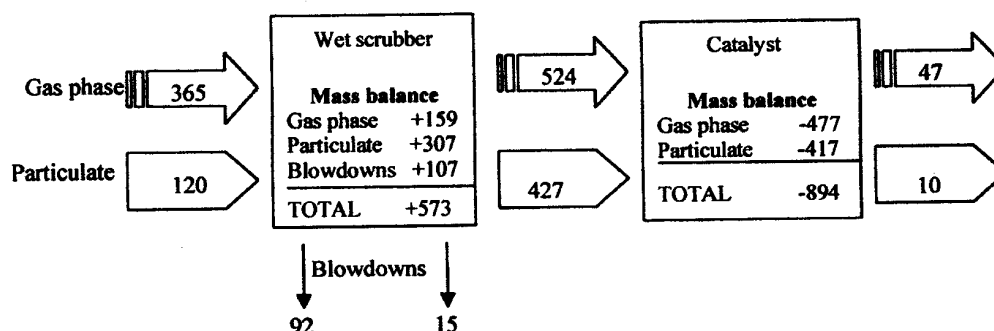


圖 5-2 PCDD/Fs 在濕式洗滌塔與觸媒轉化器之質量平衡 [Giugliano, 2000]

在鍋爐與袋式集塵器中，PCDD/Fs 只在粒狀物部分生成；而在濕式洗滌塔中所增加之流率主要跟記憶效應(memory effect)有關，即在正常操作過程或甚至在焚化爐啟動時所吸附之 PCDD/Fs 被釋放出來。這些效應亦可由煙道廢氣氣相 PCDD/Fs，經過濕式洗滌塔後其分佈傾向具較高揮發性的低氯族群得到印證，而原因為 PCDD/Fs 在濕式洗滌塔內壁吸附/脫附平衡之結果 [Kreis, 1996]。

從 11 座焚化爐之研究，亦可瞭解焚化廠排放 PCDD/Fs 質量平衡之情況如下 [Johnke, et al., 1992]：

1. 原先存在於都市垃圾焚化爐中之 PCDD/Fs 在焚化爐的燃燒室被破壞 (表 5-3)，但在焚化爐之後燃燒區再生 (表 5-4)。
2. 由表 5-5 可知焚化爐排放 PCDD/Fs 主要來源分別為靜電集塵器飛灰、袋式集塵器濾餅與煙道廢氣各佔總毒性排放量的 56.7%、22.7% 及 11.8%。
3. 固體物中 PCDD/Fs 濃度為：底灰 < 鍋爐灰 < 靜電集塵器飛灰 < 袋式集塵器濾餅 < 煙道飛灰 (表 5-5)。很明顯地粒狀物顆粒越小，PCDD/Fs 濃度越高。

若由 PCDD/Fs 的排放率來看，靜電集塵器飛灰佔了焚化爐總 PCDD/Fs 的 56.7%，而袋式集塵器濾餅與煙道廢氣分別為 22.7 與 11.8%。由此可知污染防治設備所收集飛灰之最終處置實為一亟需努力之課題。

表 2-9 焚化爐之燃燒區中 PCDD/Fs 之平衡 [Johnke, 1992]

輸入/輸出	PCDD/Fs 濃度	每噸廢棄物所產生之質 量/體積流率	PCDD/Fs 流率 ( $\mu\text{g-TE/ton-waste}$ )
Input: municipal waste	0.09 ng-TE/g		90
Output: bottom ash	0.03 ng-TE/g	300 kg	9
slag water	9 ng-TE/L	350 L	3.2
raw gas	1.4 ng-TE/Nm <sup>3</sup>	5000 Nm <sup>3</sup>	7
Total			19.2
Balance			-70.8

表 2-10 焚化爐之後燃燒區中 PCDD/Fs 之平衡 [Johnke, 1992]

輸入/輸出	PCDD/Fs 濃度	每噸廢棄物所產生之質 量/體積流率	PCDD/Fs 流率 ( $\mu\text{g-TE/ton-waste}$ )
Input: raw gas	1.4 ng-TE/Nm <sup>3</sup>	5000 Nm <sup>3</sup>	7
Output: boiler ash	0.2 ng-TE/g	7 kg	1.4
ESP ash	4 ng-TE/g	30 kg	120
scrubber water	7 ng-TE/L	750 L	5
filter cake	6 ng-TE/g	8 kg	48
stack gas	5 ng-TE/ Nm <sup>3</sup>	5000 Nm <sup>3</sup>	25
Total			199.4
Balance			192.4

表 2-11 焚化爐中 PCDD/Fs 之平衡 [Johnke, 1992]

輸入/輸出	PCDD/Fs 濃度	每噸廢棄物所產生 之質量/體積流率	PCDD/Fs 流率 ( $\mu\text{g-TE/ ton-waste}$ )	佔總輸出量 之百分比(%)
Input: municipal waste	0.09 ng-TE/g		90	
Output:				
bottom ash	0.03 ng-TE/g	300 kg	9	4.3
slag water	9 ng-TE/L	350 L	3.2	1.5
boiler ash	0.2 ng-TE/g	7 kg	1.4	0.7
ESP ash	4 ng-TE/g	30 kg	120	56.7
scrubber water	7 ng-TE/L	750 L	5	2.4
filter cake	6 ng-TE/g	8 kg	48	22.7
stack gas	5 ng-TE/ Nm <sup>3</sup>	5000 Nm <sup>3</sup>	25	11.8
Total			211.6	
Balance			121.6	

## 第六節 PCDD/Fs 生成之控制技術

一般而言，欲控制 PCDD/Fs 的排放可以分為：去除已生成之 PCDD/Fs 以及減少 PCDD/Fs 生成兩種方法。

### 6.1 去除煙道廢氣中之 PCDD/Fs

就管末處理技術而言，去除煙道廢氣中之 PCDD/Fs 以降低其排放至環境中是有需要的。靜電集塵器、洗滌塔、袋式集塵器、吸附劑噴入，及在不同情況下不同設備之組合皆已被測試過。其中以洗滌塔+活性炭噴入+袋式集塵器之組合被證實為最有效之排放控制技術。另一種有效方法為使用氧化或還原之觸媒分解技術 [Buckens, et al., 1998]。

#### 洗滌塔、活性炭噴入及袋式集塵器之組合

根據活性炭注入之方法，可分為三種程序：夾帶流(entrained-flow)、移動床(moving-bed)與固定床式(fixed-bed)。在夾帶流式中，活性炭在袋式集塵器前被注入，並隨著煙道氣流向濾袋並形成一可從煙道氣中去除 PCDD/Fs 之碳層，於一定時間後使用過之活性炭連同其他粒狀物一同被清除。移動床式中，煙道氣通過一充滿活性炭之移動床，未使用過之活性炭從床頂端注入，使用過之活性炭則連續或固定一段時間後由床底部排出。固定床式中，煙道氣通過一充滿活性炭之固定床，在使用一段時間後整個床被替換。在所有程序中，PCDD/Fs 經由碳吸附而被去除。各種程序之成效如下(表 6-1)：

1. PCDD/Fs 之去除效率一般大於 95%，且 PCDD/Fs 濃度在處理過之氣體中小於 0.1 ng-TEQ/Nm<sup>3</sup>，
2. 活性炭之消耗量在夾帶流式中約 50 mg/Nm<sup>3</sup>，而在移動或固定床式，活性炭之消耗量則相對較低。
3. 許多研究皆指出袋式集塵器之操作溫度為影響 PCDD/Fs 收集效率之重要因素，且最好低於 200°C 而以介於 120-150°C 之間最為理想。
4. 濾袋收集之碳殘渣處置在一些例子中為送進焚化爐。這些碳殘渣含有 PCDD/Fs 與重金屬(特別是汞)，其中 PCDD/Fs 會在焚化爐中破壞但汞會再回到煙道氣中且大部分被洗滌塔去除。濾餅有時會與底灰或鍋爐灰結合，一起送至掩埋場處置。

表6-1 洗滌塔+活性炭+袋式集塵器之組合去除煙道氣PCDD/Fs [Buekens, et al., 1998]

程序	設備	數據	文獻
Entrained-flow	Wet scrubber, bag filter with AC injection (Trade name of AC: Sorbalit) Fabric filter (T = 120°C) with AC injection (90% of the AC residues from the filter are recirculated to the injection point)	PCDD/F in (a) untreated gas: 2.17 ng-TE/Nm <sup>3</sup> , (b) purified gas: 0.069 ng-TE/Nm <sup>3</sup> . Removal: 96.8% AC dosage: 50 mg/Nm <sup>3</sup> . PCDD/F (a) before filter: 0.24 ng-TEQ/Nm <sup>3</sup> , (b) after filter: 0.01 ng-TEQ/Nm <sup>3</sup> . Removal: 95.8%	[Blumbach, 1994; Ruegg, 1992]
Moving bed	WKV/Integral counter-current activated coke process (flue gas inlet temperature: 120-165 °C) Moving bed adsorber (flue gas inlet temperature: 150 °C; space velocity: 1000/h)	AC consumption: 500 t/yr/plant (total gas flow: 464000 Nm <sup>3</sup> /h). PCDD/F stack emission: 0.015 ng-TEQ/Nm <sup>3</sup> AC consumption: 5 mm of bed height/day. PCDD/F in (a) feed gas: 100 ng/Nm <sup>3</sup> , (b) treated gas: 1.2 ng/Nm <sup>3</sup> . Removal: 98.8%	[Maierhofer, 1994; Yagaguchi, 1994]
Fixed-bed	MEDISORBON/KOMBISORBON adsorber (a mixture of zeolite, carbon and inert material; flue gas inlet temperature: 40-100 °C)	AC consumption: The whole bed is replaced after a few years. PCDD/F in (a) raw gas: 0.3 ng-TEQ/Nm <sup>3</sup> , (b) clean gas: 0.05 ng-TEQ/Nm <sup>3</sup> . Removal: 83% (After 23 100 h test duration)	[Petzoldt, 1996]

AC = activated carbon.

### 觸媒分解：

選擇性觸媒還原(Selective catalytic reduction, SCR)單元，通常使用於火力發電廠以控制 NO<sub>x</sub>，但在某些都市垃圾焚化廠亦有裝置 SCR。其中較先進者以 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> 為觸媒。經過研究與實廠驗證指出商業化之 NO<sub>x</sub> 控制觸媒亦能減少 PCDD/Fs 之排放 [Fujii, et al., 1993; Hums, et al., 1996; Kim, et al., 2001; Krishnamoorthy, et al., 1998]。依據其操作溫度與觸媒處理單元之不同，SCR 系統對 PCDD/Fs 之去除率介於 21-97%之間 [Kim, et al., 2001]，較好的可以達到 90%或 90.5-97.4% [Hyun, et al. 2000; Fujii, et al., 1993]。以 SCR 單元分解煙道氣中 PCDD/Fs 之去除率大約介於 61.8%與 99.9%之間 (表 6-2)。

商業化之 SCR 觸媒大部分由 Ti、V 與 W 所構成，且操作溫度範圍在 300-400°C，在都市垃圾焚化廠 SCR 只能裝在洗滌塔與袋式集塵器之後，因為重金屬會急速降低 SCR 單元之觸媒活性。然而在袋式集塵器後之煙道氣溫度一般低於 150°C，在如此低的溫度

下，SCR 分解 PCDD/Fs 之效能並不可靠。由表 6-2 可知，當溫度介於 200-250°C 時，在某些 SCR 觸媒會有額外的 PCDD/Fs 生成，因此，若 SCR 放置在尾端時需要將煙道氣再加熱至 300°C，這表示在都市垃圾焚化廠操作上會有相當之能量損失。亦有研究發展出可在 200°C 下分解 PCDD/Fs 之觸媒，其以矽硼氧化鋁作為擔體之 Pt 與 Au 觸媒在低溫下對 PCDD/Fs 分解仍有效，但能否運用至實廠則仍有待證明 [Sakurai, 1995]。

表 6-2 SCR 單元分解煙道氣中 PCDD/Fs 之成果

觸 媒	操作溫度 (°C)	空間速度 (per h)	去除率(%)	文 獻
SCR DeNO <sub>x</sub>	300	-	61.8	Tartler, et al., 1996
Pt supported	300-400	20,000	66.7	Hiraoka, et al., 1989
SCR DeNO <sub>x</sub>	200	-	85.3	Ishida, et al., 1996
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -WO <sub>3</sub> -TiO <sub>2</sub>	210	-	90	Ide, et al., 1996
-	170-320	-	90	Hyun, et al., 2000
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -WO <sub>3</sub> -TiO <sub>2</sub>	280	-	97	Boos, et al., 1992
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -WO <sub>3</sub> -TiO <sub>2</sub>	300	5,000	>98	Weber, et al., 1999
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -WO <sub>3</sub> -TiO <sub>2</sub>	150	8,000	99.9	Liljelind, et al., 2001
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -WO <sub>3</sub> -TiO <sub>2</sub>	230	40,000	99.9	Liljelind, et al., 2001

## 6.2 避免 PCDD/Fs 在焚化爐之後燃燒區生成

目前控制 PCDD/Fs 排放之技術主要是從煙道氣中去除 PCDD/Fs，而這也增加了都市垃圾焚化爐的設備與操作費用，且從煙道氣所清除下之固體殘留物亦難以處理。因此從一開始就避免燃燒過程生成 PCDD/Fs 才是解決之道。

### 煙道氣溫度時間剖面之控制

PCDD/Fs 已被充分的證明是從焚化爐之後燃燒區形成，形成溫度介於 200-500°C 之間，且在 300°C 時達到其最大生成速率。因此，若煙道氣在此溫度區間停留時間越短，所生成之 PCDD/Fs 很可能會減少。因此藉由快速降低煙道氣溫度（如 260°C），以減低 PCDD/Fs 生成之技術應可行，這方法亦已被許多研究者所建議 [Fangmark, et al., 1993, 1994]。研究指出，當後燃燒區保持等溫時（入口：430°C，出口 390°C），出口之 PCDD/Fs

濃度為 122.5 ng/Nm<sup>3</sup>，而當後燃燒區被急速降溫時（入口：430°C，出口 125°C），出口之 PCDD/Fs 濃度降為 30.9 ng/Nm<sup>3</sup> [Ghorishi, et al., 1995]；另外，當焚化爐鍋爐之管道以驟冷塔降溫時其煙道廢氣之 PCDD/Fs 濃度，只有以水冷卻時一半 [Vogg, et al., 1992]。

## 鍋爐設計與吹灰 (soot blowing)

飛灰裡面之殘留碳為 de novo 合成之主要碳源，而飛灰沈積在鍋爐熱交換表面之時間從數小時至數天，因此對都市垃圾焚化爐排放 PCDD/Fs 有極大之貢獻。因此若能定期清理熱交換表面之飛灰，PCDD/Fs 之生成就會減少，通常工業鍋爐使用蒸汽、壓縮空氣或噴射水柱來吹灰以避免鍋爐結垢。研究指出，在吹灰時煙道氣之粒狀物負荷、PCDD/Fs 負荷及整體 PCDD/Fs 排放，與正常情況相比分別增加了 10, 30 與 3 倍 [Jager, et al., 1992]。另一研究亦指出，當吹灰時，廢氣之粒狀物濃度、在廢氣與已處理過廢氣中 PCDD/Fs 濃度，分別較平常增加 6, 30 與 3 倍 [Johnke, et al., 1992]。因此，吹灰顯然增加 PCDD/Fs 之排放，然而吹灰頻率對長時期鍋爐操作時，整體 PCDD/Fs 生成之影響的數據仍很少，若氣態與固態一併考慮的話可能較常清理熱交換表面會降低 PCDD/Fs 生成。

## 無機添加劑

### 1. 硫化物

Griffin 等人(1986)提出含高硫成分是煤燃燒時低 PCDD/Fs 排放之原因，此觀點引起許多研究在燃燒過程中，添加含硫物質以減少 PCDD/Fs 生成 [Stieglitz, et al., 1990, 1991; Bechtler, et al., 1996; Gullett, et al., 1992; Raghunathan, et al., 1996; Ogawa, et al., 1994; Lindbauer, et al., 1992, 1993, 1994]，結果發現 PCDD/Fs 之排放可以降低 21-99%。然而從實驗室級研究中，不管是 de novo 合成或前驅物縮合反應之實驗，當 SO<sub>2</sub> 被加入氣相反應物中，其對 PCDD/Fs 生成之影響，有增加 [Stieglitz, et al., 1990]、減少 [Stieglitz, et al., 1991] 或者沒有明顯影響 [Gullett, et al., 1992]。在模廠或實廠研究中，當含硫物質加入時，許多例子有 PCDD/Fs 減少的情形發生，但仍有部分報告指出減少的情形並未發生。因此以添加含硫物質以減少 PCDD/Fs 排放之技術至今並未發展成熟。

含硫物質之添加有以下幾種方式：氣相 SO<sub>2</sub> 或將 SO<sub>3</sub> 噴射入燃燒室或鍋爐段，或將含硫物質混合都市垃圾。結果顯示將含硫物質與都市垃圾共同燃燒對 PCDD/Fs 減量最有成效，將 SO<sub>2</sub> 噴射入燃燒室次之，而將 SO<sub>2</sub> 噴射入鍋爐影響最小。但這些結果並非



總是顯著或可控制的。硫對 PCDD/Fs 形成之抑制作用機制已有一些學者提出：

A. Griffin 等人(1986)提出  $\text{Cl}_2$  較  $\text{HCl}$  容易使芳香族氯化，因此當  $\text{SO}_3$  與  $\text{H}_2\text{O}$  存在時會經由此反應式： $\text{Cl}_2 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SO}_3 + 2\text{HCl}$ ，減少氯之生成，導致氯化之芳香族（包含 PCDD/Fs）減少。

B. Gullett 等人(1992)提出，硫會與飛灰中之重金屬反應而減少飛灰之觸媒活性： $\text{CuO} + \text{SO}_2 + 0.5\text{O}_2 \rightarrow \text{CuSO}_4$ ；而  $\text{CuSO}_4$  對 PCDD/Fs 合成較  $\text{CuO}$  影響來的小。該作者亦指出  $\text{SO}_2$  可能會將形成 PCDD/Fs 之酚類前驅物質磺胺化，而減少了其後之氯化。

C. Lindbauer 等人(1993)認為硫對 PCDD/Fs 之影響，控制因素應是  $\text{SO}_3$  而非  $\text{SO}_2$ ，因為 PCDD/Fs 之抑制主要是因為  $\text{SO}_3$  之磺胺化，而導致遮蔽觸媒顆粒表面所引起。

## 2. 鹼性吸收劑

鹼性吸收劑可用來控制燃燒所產生之酸性氣體，如  $\text{CaO}$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{MgCO}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  及  $\text{MgSO}_4$ ，而較不常用的有  $\text{BaO}$ ,  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ,  $\text{BaSO}_4$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{NaHCO}_3$  及  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 。這些吸收劑可直接加入燃燒室或濕式、乾式洗滌塔而與酸性氣體作用而產生固體殘留物。這些吸收劑對去除  $\text{HCl}$ ,  $\text{HBr}$ ,  $\text{HF}$  及  $\text{SO}_2$  等非常有效。一般認為煙道氣中氯含量為形成 PCDD/Fs 之重要指標，因此加入吸收劑可以同時減少 PCDD/Fs。然而實驗之結果則是互有爭議的 [Hiltunen, et al., 1996; Gullett, et al., 1991, 1993, 1994; Takeshita, et al., 1989; Wilken, et al., 1993; Lenoir, et al., 1991]。當吸收劑加入時， $\text{HCl}$  確實是減少的，但 PCDD/Fs 卻有的增加、有的下降或保持不變，此現象之原因並不清楚，有可能是煙道氣中  $\text{HCl}$  並非是 PCDD/Fs 生成之主要控制因子。

## 3. 氨

噴射氨通常用來控制燃燒所排放之  $\text{NO}_x$ ，在選擇性非觸媒還原(selective noncatalytic reduction, SNCR)技術中， $\text{NH}_3$  被噴射入高溫燃燒區或鍋爐段，經由均勻氣相反應： $6\text{NO} + 4\text{NH}_3 \rightarrow 5\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ ，在  $850\text{-}1000^\circ\text{C}$  反應溫度下將  $\text{NO}$  還原為  $\text{N}_2$ 。至於在 SCR 技術中， $\text{NH}_3$  被噴入低溫之後燃燒區，異相觸媒反應： $4\text{NO} + 4\text{NH}_3 + \text{O}_2 \rightarrow 4\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ ，在  $320\text{-}430^\circ\text{C}$  反應溫度下，即可將  $\text{NO}$  還原為  $\text{N}_2$ 。至於噴射氨對 PCDD/Fs 之影響，一般假定為氨能削減飛灰之觸媒活性，但其機制仍未被詳細闡明。

## 參考文獻：

- Abad, E.; Caixach, J.; Rivera, J. "PCDD/F from Emission Sources and Ambient Air in Northeast Spain", *Chemosphere*, Vol. 35, pp. 453-456, 1997.
- Acharya, P.; DeCicco, S. G.; Novak, R. G. "Factors that can Influence and Control the Emissions of Dioxins and Furans from Hazardous Waste Incinerators" *Journal of Air and Waste Management Association*, Vol. 41, pp. 1605-1615, 1991.
- Aittola, J. P.; Paasivirta, J.; Vattulainen, A. "Measurements of Organochloro Compounds at a Metal Reclamation Plant" *Chemosphere*, Vol. 27, pp.65-72, 1993.
- Alcock, R. E.; Gemmill, R.; Jones, K. C. "Improvements to the UK PCDD/F and PCB Atmospheric Emission Inventory following An Emissions Measurement Programme" *Chemosphere*, Vol. 38, pp. 759-770, 1999.
- Alcock, R. E.; Jones, K. C. "Dioxins in the Environment: A Review of Trend Data" *Environmental Science and Technology*, Vol. 30, pp. 3133-3143, 1996.
- Altwicker, E. R. "Formation of Precursors to Chlorinated Dioxin/furans under Heterogeneous Conditions" *Combustion Science and Technology*, Vol. 88, pp. 349-368, 1993.
- Anderson, D. R.; Fisher, R. "Sources of Dioxins in the United Kingdom: the Steel Industry and Other Sources" *Chemosphere*, Vol. 46, pp. 371-381, 2002.
- Ballschmiter, K.; Zoller, W.; Buchert, H.; Class, T. F. Z. *Analytical Chemistry*, Vol. 322, pp. 587, 1985.
- Blifford, I. H.; Meeker, G. O. "A Factor Analysis Model of Large Scale Pollution", *Atmospheric Environment*, Vol. 1, pp. 147-157, 1967.
- Boos, R.; Budin, R.; Hartl, H.; Stock, M.; Wurst, F. "PCDD- and PCDF- Destruction by a SCR-UNIT in a Municipal Waste Incinerator" *Chemosphere*, Vol. 25, pp. 375-382, 1992.
- Buekens, A.; Huang, H., "Review: Comparative Evaluation of Techniques for Controlling the Formation and Emission of Chlorinated Dioxins/Furans in Municipal Waste Incineration" *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 62, pp. 1-33, 1998.
- Buekens, A.; Cornelis, E.; Huang, H.; Dewettinck, T. "Fingerprints of Dioxin from Thermal Industrial Processes" *Chemosphere*, Vol. 40, pp. 1021-1024, 2000.
- Cains, P. W.; Mccausland, L. J.; Fernandes, A. R.; Dyke, P. "Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins and Dibenzofurans Formation in Incineration: Effects of Fly Ash and Carbon Source" *Environmental Science and Technology*, Vol.31, pp. 776-785, 1997.
- Carroll, W. F. Jr.; Berger, T. C.; Borrelli, F. E.; Garrity, P. J.; Jacobs, R. A.; Ledvina, J.; Lewis, J. W.; McCreedy, R. L.; Smith, T. P.; Tuhovak, D. R.; Weston, A. F. "Characterization of Emissions of Dioxins and Furans from Ethylene Dichloride, Vinyl Chloride Monomer and Polyvinyl Chloride Facilities in the United States. Consolidated Report" *Chemosphere*, Vol.43, pp. 689-700, 2001.
- Caserini, S.; Monguzzi, A. M. "PCDD/Fs Emissions Inventory in the Lombardy Region: Results and Uncertainties" *Chemosphere*, Vol.48, pp. 779-786, 2002.
- Chang, M. B.; Lee, C. H. "Dioxin Levels in the Emissions from Municipal Waste Incinerators in Taiwan" *Chemosphere*, Vol. 36, pp. 2483-2490, 1998.
- Cleverly, D.; Schaum, J.; Winter, D.; Schweer, G.; O'Rourke, K. "The Inventory of Sources of Dioxin in the United States", *Organohalogen Compounds*, Vol. 36, pp. 1-6, 1998.
- Coleman, P. J.; Lee, R. G. M.; Alcock, R. E.; Jones, K. C. "Observations on PAH, PCB, and PCDD/F Trends in U.K. Urban Air 1991-1995", *Environmental Science and Technology*, Vol. 31, pp. 2120-2124, 1997.
- Dickson, L. C.; Lenoir, D.; Hutzinger, O. "Surface-catalyzed Formation of Chlorinated Dibenzodioxins and Dibenzofurans during Incineration", *Chemosphere*, Vol. 19, pp. 277-282, 1989.

- Dickson, L. C.; Lenoir, D.; Hutzinger, O. "Quantitative Comparison of de Novo and Formation of Polychlorinated Dibenzop-dioxins under Simulated Municipal Solid Waste Incinerator Postcombustion Conditions" *Environmental Science and Technology*, Vol. 26, pp. 1822-1828, 1992.
- Economic Daily News. *Economic yearbook of the Republic of China 2000*, 2000.
- Eduljee, G. H.; Dyke, P. "An Updated Inventory of Potential PCDD and PCDF Emission Sources in the UK" *The Science of the Total Environment*, Vol. 177, pp. 303-321, 1996.
- Everaert, K.; Baeyens, J. "The Formation and Emission of Dioxins in Large Scale Thermal Processes" *Chemosphere*, Vol. 46, pp. 439-448, 2002.
- Fängmark, I.; Bavel, B. V.; Marklund, S.; Strömberg, B.; Berge, N.; Rappe, C. "Influence of Combustion Parameters on the Formation of Polychlorinated Dibenzop-dioxins, Dibenzofurans, Benzenes, and Biphenyls and Polyaromatic Hydrocarbons on a Pilot Incinerator" *Environmental Science and Technology*, Vol. 27, pp. 1602-1610, 1993.
- Fängmark, I.; Strömberg, B.; Berge, N.; Rappe, C. "Influence of Postcombustion Temperature Profiles on the Formation of PCDDs, PCDFs, PCBzs, and PCBs in a Pilot Incinerator" *Environmental Science and Technology*, Vol. 28, pp. 624-629, 1994.
- Fiedler, H. "Sources of PCDD/PCDF and Impact on the Environment", *Chemosphere*, Vol. 32, pp. 55-64, 1996.
- Fiedler H. "Formation and Sources of PCDD/PCDF" *Organohalogen Compounds*, Vol. 11, pp. 221-228, 1993.
- Frankenhaeuser, M.; Manninen, H.; Koja, I.; Ruuskanen, J.; Virtanen, T.; Vesterinen, T. R.; Virkki, J. "Organic Emissions from Co-combustion of Mixed Plastics with Coal in a Bubbling Fluidized Bed Boiler", *Chemosphere*, Vol. 27, pp. 309-316, 1993.
- Fujii, T.; Murakawa, T.; Maeda, N.; Kondo, H.; Nagai, K.; Hama, T.; Ota, K. "Removal Technology of PCDDs/PCDFs in Flue Gas from MSW Incinerators by Fabric Filter and SCR System" *Organohalogen Compounds*, Vol. 12, pp. 49-52, 1993.
- Ghorishi, S. B.; Altwicker, E. R. "Formation of Polychlorinated Dioxins, Furans, Benzenes, and Phenols in the Post-Combustion Region of a Heterogeneous Combustor: Effect of Bed Material and Post-Combustion Temperature" *Environmental Science and Technology*, Vol. 29, pp. 1156-1162, 1995.
- Giuliano, M.; Cernuschi, S.; Ghezzi, U. "The Emission of Dioxins and Related Compounds from the Incineration of Municipal Solid Wastes with High Contents of Organic Chlorine (PVC)", *Chemosphere*, Vol. 19, pp. 407-411, 1989.
- Giugliano, M.; Cernuschi, S.; Grosso, M.; Miglio, R.; Aloigi, E. "PCDD/F Mass Balance in the Flue Gas Cleaning Units of a MSW Incineration Plant" *Chemosphere*, Vol. 46, pp. 1321-1328, 2002.
- Griffin, R. D. "A New Theory of Dioxin Formation in Municipal Solid Waste Combustion" *Chemosphere*, Vol. 15, pp.1987-1990, 1986.
- Gullett, B. K., United States Patent US 5,021,229, 4 June 1991.
- Gullett, B. K.; Bruce, K. R.; Beach, L.O. "Effect of Sulfur Dioxide on the Formation Mechanism of Polychlorinated Dibenzodioxin and Dibenzofuran in Municipal Waste Combustors" *Environmental Science and Technology*, Vol. 26, pp. 1938-1943, 1992.
- Gullett, B. K., United States Patent US 5,185,134, 9 February 1993.
- Gullett, B. K.; Lemleux, P. M.; Dunn, J. E. "Role of Combustion and Sorbent Parameters in Prevention of Polychlorinated Dibenzop-dioxin and Polychlorinated Dibenzofuran Formation during Waste Combustion" *Environmental Science and Technology*, Vol. 28, pp.107-118, 1994.
- Hagenmaier, H.; Kraft, M.; Brunner, H.; Haag, R. "Catalytic Effects of Fly Ash from Waste Incineration Facilities on the Decomposition of Polychlorinated Dibenzop-dioxins and

- Polychlorinated Dibenzofurans” *Environmental Science and Technology*, Vol. 21, pp. 1080-1084, 1987.
- Hagenmaler, H.; Undig, C.; She, J. “Correlation of Environmental Occurrence of Polychlorinated Dibenzo-p-Dioxins and Dibenzofurans with Possible Sources” *Organohalogen Compounds*, pp.271-274, 1993.
- Halonen, I.; Tarhanen, J.; Kopsa, T.; Palonen, J.; Vilokki, H.; Ruuskanen, J. “Formation of Polychlorinated Dioxins and Dibenzofurans in Incineration of Refuse Derived Fuel and Biosludge”, *Chemosphere*, Vol. 26, pp.1869-1880, 1993.
- Hassel, G. R.; Barton, R. G.; Mcgrath, T. P. “Emissions Assessments from Incineration of Large Volume Parenteral Plastic Containers”, Incineration Conference. 11th, pp. 483-488, 1992.
- Hatanaka, T.; Imagawa, T.; Takeuchi, M. “Formation of PCDD/Fs in Artificial Solid Waste Incineration in A Laboratory-Scale Fluidized-Bed Reactor: Influence of Contents and Forms of Chlorine Sources in High-Temperature Combustion” *Environmental Science and Technology*, Vol. 34, pp. 3920-3924, 2000.
- Hell, K.; Altwicker, E. R.; Stieglitz, L.; Addink, R. “Comparison of 2,4,6-Trichlorophenol Conversion to PCDD/PCDF on A MSWI-Fly Ash and A Model Fly Ash” *Chemosphere*, Vol. 40, pp. 995-1001, 2000.
- Hiester, E.; Bruckman, P.; Bohm, R.; Eynck, P.; Mülder, A.; Ristow, W. *Organohalogen Compounds*, Vol. 24, pp. 147-152, 1995.
- Hiltunen, M. International Patent WO 96.14.919, 23 May 1996.
- Hiraoka, M.; Takeda, N.; Okajima, S. “Catalytic Destruction of PCDDs in Flue Gas”, *Chemosphere*, Vol. 19, pp. 361-366, 1989.
- Hofstadler, K.; Friedacher, A.; Gebert, W.; Lanzerstorfer, C., “Dioxin at Sinter Plants and Electric Arc Furnaces – Emission Profiles and Removal Efficiency”, *Organohalogen Compounds*, Vol. 46, pp.66-69, 2000.
- Hums, E.; Joisten, M.; Müller, R.; Sigling, R.; Spielmann, H. “Innovative Lines of SCR Catalysis: No<sub>x</sub> Reduction for Stationary Diesel Engine Exhaust Gas and Dioxin Abatement for Waste Incineration Facilities” *Catalysis Today*, Vol. 27, pp. 29-34, 1996.
- Hyun, C. C.; Cheon, G. P.; Hee, J. S.; Tae, Y. “Catalytic Destruction of PCDDs/DFs by the SCR Units” *Organohalogen Compounds*, Vol. 45, pp. 387-390, 2000.
- Ide, Y.; Kashiwabara, K.; Okada, S.; Mori, T.; Hara, M. “Catalytic Decomposition of Dioxin from MSW Incinerator Flue Gas” *Chemosphere*, Vol. 32, pp. 189-198, 1996.
- Iino, F.; Imagawa, T.; Takeuchi, M.; Sadakata, M.; Weber, R. “Formation Rates of Polychlorinated Dibenzofurans and Dibenzo-p-Dioxins from Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, Activated Carbon and Phenol” *Chemosphere*, Vol. 39, pp. 2749-2756, 1999.
- Ishida, M.; Shiji, R.; Nie, P.; Nakamura, N. “Full-scale Plant Study on Low Temperature Thermal Dechlorination of PCDDs/PCDFs in Fly Ash” *Organohalogen Compounds*, Vol. 27, pp. 147-152, 1996.
- Jager, J.; Wilken, M.; Beyer, A.; Rakel, H.; Zeschmar-Lahl, B. “Practical Concepts to Minimize the Emission of Halogenated Organic Compounds from Municipal Solid Waste Incinerators” *Organohalogen Compounds*, Vol. 9, pp. 103-106, 1992.
- Jager, J. “PCDD/F and PCB Emission from Steel Producing, Processing and Reclamation Plants with Varying Input” *Toxicological and Environmental Chemistry*, Vol. 40, pp. 201-211, 1993.
- Japan Ministry of the Environment, *The Environmental Monitoring Report on the Persistent Organic Pollutants (POPs) in Japan*. 2002.
- John Wiley & Sons, *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering* Vol. 17, 1989.

- Johnke, B.; Stelzner, E. "Results of the German Dioxin Measurement Programme at MSW Incinerators", *Waste Management and Research*, Vol. 10, pp. 345-355, 1992.
- Jolliffe, I. T. *Principal Component Analysis*, Springer-Verlag, 1986.
- Kakareka, S. V. "Sources of Persistent Organic Pollutants Emission on the Territory of Belarus" *Atmospheric Environment*, Vol. 36, pp. 1407-1419, 2002.
- Karasek, F. W.; Dickson, L. C. *Science*, Vol. 237, pp.754, 1987.
- Kim, S. C.; Jeon, S. H.; Jung, I. R.; Kim, K. H.; Kwon, M. H.; Kim, J. H., Yi, J. H.; Kim, S. J.; You, J. C.; Jung, D. H. "Removal Efficiencies of PCDDs/PCDFs by Air Pollution Control Devices in Municipal Solid Waste Incinerators" *Chemosphere*, Vol. 43, pp. 773-776, 2001.
- Kreisz, S.; Hunsinger, H.; Vogg H. "Wet Scrubbers - A Potential PCDD/F Source?" *Chemosphere*, Vol. 32, pp. 73-78, 1996.
- Krishnamoorthy, S.; Baker, J. P.; Amiridis, M. D. "Catalytic Oxidation of 1,2-Dichlorobenzene over V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub>-based Catalysts" *Catalysis Today*, Vol. 40, pp. 39-46, 1998.
- Lahl, U. "Sintering Plants of Steel Industry – the Most Important Thermal PCDD/F Source in Industrialized Regions". *Organohalogen Compounds*, Vol. 11, pp. 311-314, 1993.
- Lahl, U. "Sintering Plants of Steel Industry - PCDD/F Emission Status and Perspectives" *Chemosphere*, Vol. 29, pp. 1939-1945, 1994.
- Lee, R. G. M.; Green, N. J. L.; Lohmann, R.; Jones, K. C., "Seasonal, Anthropogenic, Air Mass, and Meteorological Influences on the Atmospheric Concentrations of Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins and Dibenzofurans (PCDD/Fs): Evidence for the Importance of Diffuse Combustion Sources", *Environmental Science and Technology*, Vol. 33, pp. 2864-2871, 1999.
- Leeuwen, F. X. R.; Feeley, M.; Schrenk, D.; Larsen, J. C.; Farland, W.; Younes, M. "Dioxins: WHO's Tolerable Daily Intake (TDI) Revisited" *Chemosphere*, Vol. 40, pp. 1095-1101, 2000.
- Lenoir, D.; Kaune, A.; Hutzinger, O.; Mützenich, G.; Horch, K. "Influence of Operating Parameters and Fuel Type on PCDD/F Emissions from a Fluidized Bed Incinerator", *Chemosphere*, Vol. 23, pp.1491-1500, 1991.
- Lexén, K.; Wit, C.; Jansson, B.; Kjeller, L. O.; Kulp, S. E.; Ljung, K.; Söderström, G.; Rappe, C., "Polychlorinated Dibenzo-p-dioxin and Dibenzofuran Levels and Patterns in Samples from Different Swedish Industries Analyzed within the Swedish Dioxin Survey", *Chemosphere*, Vol. 27, pp. 163-170, 1993.
- Li, C. T.; Zhuang, H. K.; Hsieh, L. T.; Lee, W. J.; Tsao, M. C. "PAH Emission from the Incineration of Three Plastic Wastes" *Environment International*, Vol. 27, pp. 61-67, 2001.
- Liljelind, P.; Unsworth, J.; Maaskant, O.; Marklund, S. "Removal of Dioxins and Related Aromatic Hydrocarbons from Flue Gas Streams by Adsorption and Catalytic Destruction" *Chemosphere*, Vol. 42, pp. 615-623, 2001.
- Lindbauer, R. L.; Wurst, F.; Prey, T., "Combustion Dioxin Suppression in Municipal Solid Waste Incineration with Sulphur Additives", *Chemosphere*, Vol. 25, pp. 1409-1414, 1992.
- Lindbauer, R. L.; Wurst, F.; Prey, T. "PCDD/F Emission Control by Sulphur Addition - New Results with High – S Lignite, SO<sub>2</sub> and SO<sub>3</sub>, *Organohalogen Compounds*, Vol. 12, pp. 35-38, 1993.
- Lohmann, R.; Green, N. J. L.; Jones, K. C. "Detailed Studies of the Factors Controlling Atmospheric PCDD/F Concentrations" *Environmental Science and Technology*, Vol. 33, pp. 4440-4447, 1999.

- Luijk, R.; Akkerman, D. M.; Slot, P.; Olie, K.; Kapteijn, F. "Mechanism of Formation of Polychlorinated Dibenzop-dioxins and Dibenzofurans in the Catalyzed Combustion of Carbon", *Environmental Science and Technology*, Vol. 28, pp.312-321, 1994.
- Luthardt, P.; Mayer, J.; Fuchs, J. "Total TEQ Emissions (PCDD/F and PCB) from Industrial Sources" *Chemosphere*, Vol. 46, pp. 1303-1308 2002.
- Mattila, H.; Virtanen, T.; Vartiainen, T.; Ruuskanen, J. "Emissions of Polychlorinated Dibenzop-dioxins and Dibenzofurans in Flue Gas from Co-combustion of Mixed Plastic With Coal and Bark", *Chemosphere*, Vol. 25, pp. 1599-1609, 1992.
- McKay, G. "Dioxin Characterisation, Formation and Minimisation during Municipal Solid Waste (MSW) Incineration: Review", *Chemical Engineering Journal*, Vol. 86, pp. 343-368, 2002.
- Milligan, M. S.; Altwicker, E. "The Relationship between de Novo Synthesis of Polychlorinated Dibenzop-dioxins and Dibenzofurans and Low-Temperature Carbon Gasification in Fly Ash" *Environmental Science and Technology*, Vol. 27, pp.1595-1601, 1993.
- Nass L. I., and Grossman R. F. *Conversion and Fabrication Processes. Encyclopedia of PVC*, Vol. 4, 1998.
- Ogura, I.; Masunaga, S.; Nakanishi, J. "Atmospheric Deposition of Polychlorinated Dibenzop-dioxins, Polychlorinated Dibenzofurans, and Dioxin-Like Polychlorinated Biphenyls in the Kanto Region, Japan", *Chemosphere*, Vol. 44, pp. 1473-1487, 2001.
- Oh, J. E.; Lee, K. T.; Lee, J. W.; Chang, Y. S. "The Evaluation of PCDD/Fs from Various Korean Incinerators", *Chemosphere*, Vol. 38, pp. 2097-2108, 1999.
- Okamoto, Y; Tomonari, M. "Formation Pathways from 2,4,5-Trichlorophenol (TCP) to Polychlorinated Dibenzop-dioxins (PCDDs): An Ab Initio Study" *The Journal of Physical Chemistry A*, Vol. 103, pp. 7686-7691, 1999.
- Olie, K.; Vermeulen, P. L.; Hutzinger, O. "Chlorodibenzo-p-dioxins and Chlorodibenzofurans Are Trace Components of Fly Ash and Flue Gas of Some Municipal Incinerators in the Netherlands" *Chemosphere*, Vol. 6, pp. 455-459, 1977.
- Osada, Y.; Fujii, S.; Yokoyama, T. "Behavior of PCDDs/PCDFs Homologues at Inlet/Outlet of Baghouse under Stable MSW Combustion" *Organohalogen Compounds*, Vol. 36, pp. 249-252, 1998.
- Quaß, U.; Fermann, M. W.; Bröker, G. "Steps Towards A European Dioxin Emission Inventory" *Chemosphere*, Vol. 40, pp. 1125-1129, 2000.
- Raghunathan, K.; Gullett, B. K. "Role of Sulfur in Reducing PCDD and PCDF Formation" *Environmental Science and Technology*, Vol. 30, pp. 1827-1834, 1996.
- Randall, D.; Shoraka-Blair, S. *An Evaluation of the Cost of Incinerating Wastes containing PVC*. ASME Research Report, Vol. 31, 1994.
- Rigo, H. G.; John, C. A.; Steven, L. W. *The Relationship between Chlorine in Waste Stream and Dioxin Emissions from Waste Combustor Stacks*. ASME Research Report, CRTD Vol.36, 1995.
- Ruegg, H.; Sigg, A. "Dioxin Removal in a Wet Scrubber and Dry Particulate Remover", *Chemosphere*, Vol. 25, pp. 143-148, 1992.
- Ruuskanen, J.; Virtiainen, T.; Koja, I.; Manninen, H.; Oksanen, J.; Frankenhaeuser, M. "Formation of Polychlorinated Dibenzop-dioxins and Dibenzofurans in Co-combustion of Mixed Plastics with Coal, Exploratory Principal Component Analysis" *Chemosphere*, Vol. 28, pp. 1989-1999, 1994.
- Sakurai, T., European Patent EP 645,172, 29 March 1995.
- Schwarz, G.; Steiglitz, L.; Roth, W. "Formation Conditions of Several Polychlorinated Compound Classes on Fly Ash of a Municipal Waste Incinerator" *Organohalogen Compounds*, Vol. 3, pp. 169-172, 1990.

- Sin, D. W. M.; Choi, J. Y. Y.; Louie, P. K. K., "A Study of Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins and Dibenzofurans in the Atmosphere of Hong Kong" *Chemosphere*, Vol. 47, pp. 647-653, 2002.
- Stieglitz, L.; Vogg, H., Report KFK 4379, Laboratorium fur Isotopentechnik, Institut fur Heize Chemi, Kernforschungszentrum Karlsruhe, 1988.
- Stieglitz, L.; Vogg, H.; Bautz, H.; Beck, J.; Zwick, G. "The Effect of Sulfur Dioxide on the De-Novo-Synthesis of PCDD/PCDF on Fly Ash" *Organohalogen Compounds*, Vol. 3, pp. 175-177, 1990.
- Stieglitz, L.; Vogg, H.; Zwick, G.; Beck, J.; Bautz, H. "On Formation Conditions of Organohalogen Compounds from Particulate Carbon of Fly Ash" *Chemosphere*, Vol. 23, pp. 1255-1264, 1991.
- Takacs, L.; Moilanen, G. L. "Simultaneous Control of PCDD/PCDF, HCl and NOx Emission from Municipal Solid Waste Incinerators with Ammonia Injection" *Journal of the Air & Waste Management Association*, Vol. 41, pp.716-722, 1991.
- Takeda, N.; Takaoka, M.; Fujiwara, T.; Takeyama, H.; Eguchi, S., "PCDDs/DFs Emissions from Crematories in Japan" *Chemosphere*, Vol. 40, pp. 575-586, 2000.
- Takeda, N.; Takaoka, M.; Fujiwara, T.; Takeyama, H.; Eguchi, S. "Measures to Prevent Emissions of PCDDs/DFs and Co-Planar PCBs from Crematories in Japan" *Chemosphere*, Vol. 43, pp. 763-771, 2001.
- Takeshita, R.; Akimoto, Y. "Control of PCDD and PCDF Formation in Fluidized Bed Incinerators" *Chemosphere*, Vol. 19, pp. 345-352, 1989.
- Tan, P.; Hurtado, I.; Neuschütz, D. "Thermodynamic Modeling of PCDD/Fs Formation in Thermal Processes" *Environmental Science and Technology*, Vol. 35, pp. 1867-1874, 2001.
- Tartler, M.; Vermeulen, M.; Winden, T. V. "Dioxin Reduction in Domestic Waste Incineration Plants - The AVA Nijmegen Plant as An Example" *Organohalogen Compounds*, Vol. 27, pp. 68-71, 1996.
- Thurston, G. D.; Spengler, J. D. "A Quantitative Assessment of Source Contributions to Inhalable Particulate Matter Pollution in Metropolitan Boston" *Atmospheric Environment*, Vol. 19, pp. 9-25, 1985.
- Tysklind, M.; Söderström, G.; Rappe, C. "PCDD and PCDF Emissions from Scrap Metal Melting Processes at A Steel Mill" *Chemosphere*, Vol. 19, pp. 705-710, 1989.
- US EPA *Locating and Estimating Air Emission from Source of Polycycle Organic Matter (POM)*, EPA-45014-84-007, 1987.
- US EPA *Health Assessment Document for 2,3,7,8-Tetrachlorodibenzo-p-dioxin (TCDD) and Related Compounds*", EPA/600/Bp-92/001c *Estimating Exposure to Dioxin-Like Compounds*, EPA/600/6-88/005Cb, Office of Research and Development, Washington, DC, 1994a.
- US EPA *Combustion Emissions Technical Resource Document (CETRED)*, Report No. EPA 530-R-94-014, Washington, DC, 1994b.
- US EPA *Alternative Control Techniques Document - NOx Emissions from Iron and Steel Mills*. EPA-453/R-94-065, 1994c.
- US EPA *Profile of the Iron and Steel Industry*. EPA/310-R-95-005, 1995.
- US EPA *The Inventory of Sources of Dioxin in the United States*, EPA/600/P-98/002Aa, April 1998.
- US EPA *Exposure and Human Health Reassessment of 2,3,7,8-Tetrachlorodibenzo-p-dioxin (TCDD) and Related Compounds*, EPA/600/P-00/001Bb, 2000.
- US EPA *Database of Sources of Environmental Releases of Dioxin like Compounds in the United States*, EPA/600/C-01/012, 2001.

- Vogg, H.; Stieglitz, L. "Thermal Behavior of PCDD/PCDF in Fly Ash Municipal Incinerators" *Chemosphere*, Vol. 15, pp.1373-1378, 1986.
- Vogg, H.; Metzger, M.; Stieglitz, L. "Recent Findings on the Formation and Decomposition of PCDD/PCDF in Municipal Solid Waste Incineration" *Waste Management & Research*, Vol. 5, pp. 285-294, 1987.
- Vogg, H.; Hunsinger, H.; Merz, A.; Stieglitz, L. "Influencing the Production of Dioxin/Furan in Solid Waste Incineration Plants by Measures Affecting the Combustion as well as the Flue Gas Cleaning Systems" *Chemosphere*, Vol. 25, pp. 149-152, 1992.
- Wagner, J.; Green, A. "Correlation of Chlorinated Organic Compound Emissions from Incineration with Chlorinated Organic Input", *Chemosphere*, Vol. 26, pp. 2039-2054, 1993.
- Wallenhöst, T.; Kraub, P.; Hagenmaier, H. "PCDD/F in Ambient Air and Deposition in Baden-Württemberg, Germany" *Chemosphere*, Vol. 34, pp. 1369-1378, 1997.
- Weber, R.; Sakurai, T.; Hagenmaier, H. "Low Temperature Decomposition of PCDD/PCDF, Chlorobenzenes and PAHs by TiO<sub>2</sub>-based V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub> Catalysts" *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol.20, pp. 249-256, 1999.
- Wevers, M.; Fré, R. D. "Estimated Evolution of Dioxin Emissions in Belgium from 1985 to 1995" *Organohalogen Compounds*, Vol. 24, pp. 105-108, 1995.
- Wevers, M.; De Fré R. "Dioxin Emission Reduction of A Municipal Waste Incinerator by Injection of Activated Carbon - The Abatement of Memory Effects" *Organohalogen Compounds*, Vol. 36, pp. 343-346, 1998.
- WHO Regional Office for Europe, Copenhagen, "PCBs, PCDDs and PCDFs: Prevention and Control of Accidental and Environmental Exposures" *Environmental Health Series*, Vol. 32, 1987.
- Wiesenhahn, D. F.; Li, C. P.; Penner, S. S. "A Simplified Model for Dioxin and Furan Formation in Municipal-waste Incinerators" *Energy*, Vol. 13, pp. 225-237, 1988.
- Wikström, E.; Löfvenius, G.; Rappe, C.; Marklund, S. "Influence of Level and Form of Chlorine on the Formation of Chlorinated Dioxins, Dibenzofurans, and Benzenes during Combustion of An Artificial Fuel in a Laboratory Reactor" *Environmental Science and Technology*, Vol. 30, pp. 1637-1644, 1996.
- Wikström, E.; Marklund, S. "Secondary Formation of Chlorinated Dibenzo-p-dioxins, Dibenzofurans, Biphenyls, Benzenes, and Phenols during MSW Combustion" *Environmental Science and Technology*, Vol. 34, pp. 604-609, 2000.
- Wilken, M.; Böske, J.; Jäger, J.; Zeschmar-Lahl, B. "PCDD/F, PCB, Chlobenzene and Chlorophenol Emissions of a Municipal Solid Waste Incineration Plant (MSWI) - Variation within a Five Day Routine Performance and Influence of Mg(OH)<sub>2</sub>-Addition" *Organohalogen Compounds*, Vol. 11, pp. 241-244, 1993.
- Yang, H. H.; Lee, W. J.; Chen, S. J.; Lai, S. O. "PAH Emission from Various Industrial Stacks" *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 60, pp. 159-174, 1998.
- Yasuhara, A.; Katami, T.; Okuda, T.; Ohno, N.; Shibamoto, T. "Formation of Dioxins during the Combustion of Newspapers in the Presence of Sodium Chloride and Poly(Vinyl Chloride)" *Environmental Science and Technology*, Vol. 35, pp. 1373-1378, 2001.
- Zimmermann, R.; Blumenstock, M.; Heger, H. J.; Schramm, K. W.; Kettrup Da. "Emission of Nonchlorinated and Chlorinated Aromatics in the Flue Gas of Incineration Plants during and after Transient Disturbances of Combustion Conditions: Delayed Emission Effects", *Environmental Science and Technology*, Vol. 35, pp.1019-1030, 2001.
- 王琳麒，"污染源及大氣中戴奧辛/呔喃之特徵"，博士論文，國立成功大學環境工程學系 (2003)，及其文獻回顧中所提之相關文獻。
- 林忠正，"垃圾焚化爐空氣污染控制設備影響戴奧辛排放特性之初步探討"，碩士論文，國立中央大學環境工程研究所 (2000)。



- 張書豪，”以活性碳吸附煙道排氣中戴奧辛之初步研究”，碩士論文，國立中央大學環境工程研究所 (2000)。
- 張簡國平等，”高雄市轄區大氣戴奧辛/呋喃濃度分析計畫”，期末報告，高雄市環境保護局 (2001)。
- 張簡國平等，”高雄市南區資源回收場焚化爐排放污染物監測及指紋鑑定”，期末報告，高雄市環境保護局 (2000)。
- 台灣環保署，<http://www.epa.gov.tw/statistics/>，2002。
- 吳信賢，類神經網路在受體模式之應用，碩士論文，國立台灣大學環境工程研究所，1996。
- 李俊賢、詹長權、王榮德，從戴奧辛毒性談台灣醫療事業廢棄物焚化處理，中華衛誌，Vol.18，pp.237-240，1999。
- 張劭勳，SAS for Windows 統計分析-高等統計，松崗電腦圖書資料股份有限公司，1995。
- 陳建民、李孫榮，戴奧辛、環境與人類，工業污染防制，Vol.57，1996。
- 黃俊英，多變量分析，中國經濟企業研究所，1991。
- 楊錫賢，大氣環境中多環芳香烴化合物與金屬元素之特徵，國立成功大學環境工程學系博士論文，1997。
- 廖明珠，醫療廢棄物焚化爐排放多環芳香烴化合物之研究，國立成功大學環境工程學系碩士論文，1997。

## 附錄一： 高雄市轄區大氣戴奧辛/呔喃濃度分析計畫期末報告

高雄市環境保護局

計畫主持人：張簡國平 教授

九十年十二月

### 摘要

本計畫針對高雄地區大氣進行採樣與分析，以建立高雄地區大氣戴奧辛/呔喃濃度及特性資料。另外，輔以 ISCST3 擴散模式，結合大氣氣象條件以採樣分析中、南區資源回收廠最大落地濃度處及其周界大氣戴奧辛/呔喃之濃度，以瞭解中、南區資源回收廠所排放之戴奧辛/呔喃對高雄地區大氣之影響。本計畫之結論與建議如下：

1. 大氣中戴奧辛/呔喃背景濃度為介於  $0.0517 \sim 0.0884 \text{ pg/Nm}^3$  之間，平均為  $0.0754 \text{ pg/Nm}^3$ ；總 I-TEQ 則介於  $3.54 \sim 8.57 \text{ I-TEQ fg/Nm}^3$  之間，平均為  $6.19 \text{ I-TEQ fg/Nm}^3$ 。

2. 中、南區資源回收廠平均周界大氣之戴奧辛/呔喃濃度為  $1.82 \text{ pg/Nm}^3$ ，TEQ 值為  $0.128 \text{ I-TEQ pg/Nm}^3$ 。火葬場周界大氣戴奧辛/呔喃濃度 ( $6.57 \text{ pg/Nm}^3$ ) 為中區資源回收廠周界大氣平均值 ( $1.26 \text{ pg/Nm}^3$ ) 之 5.2 倍，可見火葬場之影響較中區資源回收廠為大。

3. 中、南區資源回收廠最大著地濃度處大氣之戴奧辛/呔喃濃度平均為  $1.84 \text{ pg/Nm}^3$ ，I-TEQ 值則為  $0.118 \text{ I-TEQ pg/Nm}^3$ 。

4. 中區資源回收廠四個最大著地濃度樣品與風向間之關係並不明顯，而在南區資源回收廠之四個最大著地濃度樣品與風向間之關係則稍明顯，但其亦可能為受到整個工業區污染源之影響。

5. 高雄市轄區八座空氣品質自動監測站大氣之戴奧辛/呔喃平均濃度為  $2.51 \text{ pg/Nm}^3$ ，I-TEQ 值則為  $0.179 \text{ I-TEQ pg/Nm}^3$ 。

6. 中、南區資源回收廠與八個空氣品質監測站採樣點及風向間之關係並不明顯，顯示此八個空氣品質監測站採樣點受到中、南區資源回收廠之影響不大。另由主要成分分析與階層集群分析可知高雄市內既存之中小型焚化爐或其他固定性污染源與交通污染源對高雄市大氣中戴奧辛/呔喃濃度之影響較中、南區資源回收廠來的大。

7. 各分類之大氣戴奧辛/呔喃濃度平均值為墾丁背景濃度值之 25 倍至 85 倍，顯示高雄地區具有戴奧辛/呔喃之污染排放源。而由於中、南區資源回收廠之戴奧辛/呔喃最大著地濃度平均值較高雄市空氣品質監測站大氣戴奧辛/呔喃濃度平均值為低，故可知中、南區資源回收廠對高雄市大氣戴奧辛/呔喃之貢獻有限，且高雄市應有其他更大之戴奧辛排放源。

8. 由高雄地區大氣戴奧辛/呔喃濃度之等位軌跡圖可知，因小港區為高雄主要之工業區所在，其戴奧辛/呔喃濃度較高雄其他行政區為高，且濃度等位軌跡間距稍大，顯示其

污染源型態趨向於面污染源而非單一高濃度污染物排放之點污染源。

9. 高雄市大氣戴奧辛/呋喃濃度較日本東京與橫濱為低，而約與 Ehime 相當。而若以區域來看，則與國外都會區及交通繁忙之都會區相當。

10. 高雄地區大氣戴奧辛/呋喃之濃度變化與  $\text{SO}_2$  濃度相關性高，其相關係數達 0.668，而與  $\text{PM}_{10}$  及  $\text{NO}_x$  之相關性則較低。由於大氣中  $\text{SO}_2$  之來源主要為化石燃料之燃燒，故高雄地區大氣戴奧辛/呋喃之來源可能與交通污染源及鍋爐有關。