

## 毒性物質污染防治

### 有害事業廢棄物毒性溶出試驗方法之探討

林宗曾\* 駱尚廉\*\*

#### 摘要

廢棄物之毒性判定，目前國外皆以靜態之溶出試驗作為判定準則，各法差異頗大，各有其優缺點，本文針對日本毒性溶出試驗、美國 EP、美國 TCLP 及 ASTMD3987-85 等毒性溶出試驗方法予以解析及檢討，並對於高鹼性廢棄物及經處理後之固化體毒性判定試驗方法之適用性作一探討。

#### 一、前言

依我國廢棄物清理法第一章第二條規定：「有害事業廢棄物乃由事業機構所產生具有毒性、危險性，其濃度或數量足以影響人體健康或污染環境之廢棄物」<sup>(1)</sup>。依據有害事業廢棄物認定標準，其可分為毒性、腐蝕性、感染性、多氯聯苯及其他經中央主管機關公告之有害事業廢棄物。其中毒性有害事業廢棄物，國外有以靜態之毒性溶出試驗方法作為判定準則，例如：日本毒性溶出試驗、美國 EPA 萃取液毒性試驗 (EP)、美國 TCLP 及 ASTM D3987-85 等方法<sup>(2-5)</sup>。

由於國內尚未公佈標準溶出試驗方法，而國外諸法又頗有差異，各有其優劣點，故本文乃針對各種毒性溶出試驗方法予以解析及檢討，以供國內各界之參考。

#### 二、毒性溶出試驗方法解析

##### 1. 日本產業廢棄物毒性溶出試驗方法：

根據日本環境法規規定，凡是含有甲基汞化合物、汞及其化合物、鎘及其化合物、鉛及其化合物、有機磷化合物、六價鉻及其化合物、砷及其化合物、氰化物及多氯聯苯等廢棄物，皆必須經過毒性溶出試驗判定，若通過，則可直接以衛生掩埋法處置之；否則，廢棄物必須以水泥固化後，再經試驗判定，合格者可用衛生掩埋處置之，再不合格者則需用封閉式掩埋處置。表 1 所列即為判定試驗方法，視處置方式而有不同的規定，包括陸地掩埋、海岸掩埋及海洋投棄處分。

\* 工研院化工所副工程師

\*\* 國立臺灣大學環境工程學研究所副教授

表 1 日本毒性溶出試驗方法

處 方 式	對 象	試料粒徑	溶 媒	固 液 比	溶出及過濾條件	濃 度 計 算
陸 地 掩 埋	1. 污泥 2. 燃渣 3. 礦渣 4. 廢棄物 處理物 5. 飛塵		純水 pH 5.8~6.3 (以 HCl 調整)	試料(g) 溶媒(mℓ) =10%( $\frac{W}{V}$ )	振盪機(振幅 4~5cm, 頻率 200回/分)連續振盪六小時, 以孔徑 1μ 之濾紙過濾, 取其過濾液為檢液(若過濾困難則可利用離心機(3000 rpm), 離心20分鐘後取其上澄液	1. 含水率≥85% $C_1 = \frac{A}{V} \times \frac{15}{100-P} \times 10^3$
海 岸 掩 埋	1. 污泥、燃渣、礦渣、飛塵之處理物 2. 礦渣	0.5		溶媒量 500mℓ以上		2. 含水率<85% $C_1 = \frac{A}{V} \times 10^3$
	1. 污泥 2. 燃渣 3. 飛塵 4. 燃渣、飛塵礦渣處理所產生之污泥	1 5mm	純水 pH 7.8~8.3 (以 NaOH 調整)	固型分(g) 溶媒(mℓ) = 3%( $\frac{W}{V}$ ) 溶媒量 500mℓ以上		
海 洋	1. 污泥焙燒物 2. 礦渣			同 上 10%( $\frac{W}{V}$ )		註： A：被測出金屬之重量 (mg) P：試料含水率 (%) V：檢液體積 (mℓ) W：試料重量 (g或mℓ)
	1. 非水溶性及不含 PCB 之無機污泥 2. 燃渣 3. 飛塵			同 上 3%( $\frac{W}{V}$ )		
投 棄	1. 有機性污泥 2. 水溶性與機性污泥	通過 2mm 合成纖維篩	將試料 200g 以上置於 1 公升量瓶中加純水至 1 公升, 然後激烈搖盪均勻, 速取出適當量分析。但 Cr <sup>+6</sup> 之試液, 經濾紙 1μ 過濾才取樣, 若難過濾, 則以離心機(3000rpm)離心20分鐘, 取其上澄液。		1. 含水率95%以上 $C_2 = \frac{A}{V \times W} \times \frac{5}{100-P} \times 10^6$	
					2. 含水率<95% $C_2 = \frac{A}{V \times W} \times 10^6$	

## 2. 美國 EP (Extraction Procedure) 毒性溶出試驗方法：

其試驗流程詳如圖 1，主要包括三個步驟，即：(1)萃取步驟，(2)分離步驟，(3)單一固體保全體擊碎步驟。在萃取過程中萃取液之 pH 值要經常測定，測定方式由開始算起以 15 分鐘、30 分鐘及每隔 1 小時之間隔測定之，若發現值 pH 回升時，添加適量 0.5 N 醋酸使降回 pH 5.0 ± 0.2。但 0.5 N 醋酸之最大添加量為每 g 污泥樣品不超過 4ml。經分離步驟後之濾液應貯存於 4°C 冰箱內，預備分析。單一固體保全體之擊碎步驟可以標準的結構保全體試驗儀 (Structure Integrity Tester) 依規定敲打污泥樣品，所得污泥樣品之碎塊即依

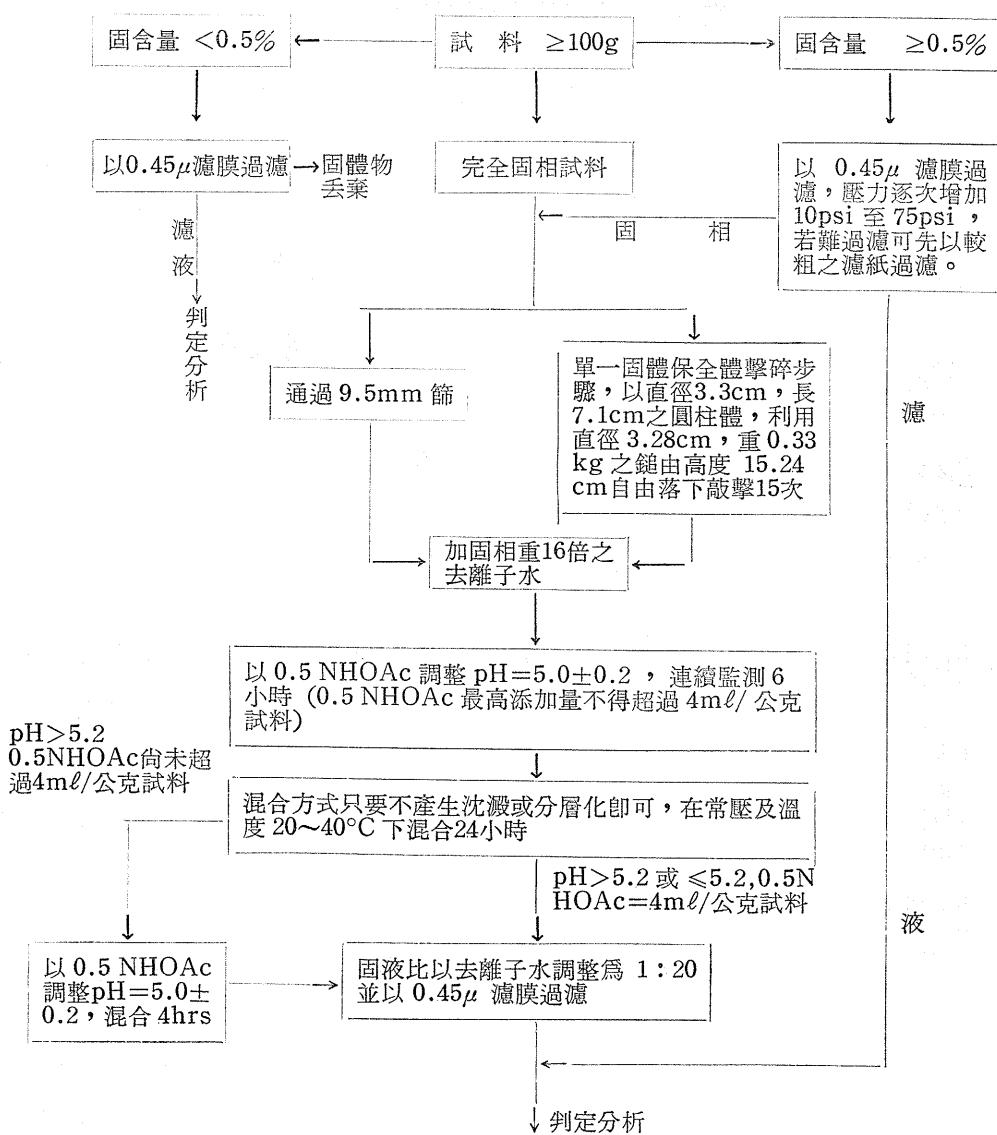


圖 1 毒性溶出試驗流程圖

照 EP 萃取步驟進行萃取。

### 3. 美國 TCLP (Toxicity Characteristic Leaching Procedure) 毒性溶出試驗方法：

根據美國 EPA 在1986年底所公告之 TCLP 毒性溶出試驗，其最大之特色有三<sup>(4)</sup>，一為在溶出試驗前試料必須作三項測試，即：

- (1)固體含量——取試料 100g 以上，置於濾紙，再以真空過濾，壓力先至 10psi，當 2 分鐘內無濾液通過濾紙，即再加壓 10psi，依此步驟增至 50psi 止，留於濾紙上者稱為固相

，通過濾紙者為液相。（固體含量=固相重／試料重×100%）。

(2)乾固體含量——將上述之固相重與濾紙置於  $100\pm20^{\circ}\text{C}$  中烘乾，直至二次近似值誤差 1% 為止，濾紙上者稱乾固相重。（乾固體含量=乾固相重／試料重×100%）。

(3)pH 值——取試料之固相 5g，置於 500ml 燒杯中，加 96.5ml 之 ASTM Type II 純水（導電度小於  $1.0\mu\text{mho}/\text{cm}25^{\circ}\text{C}$ ），以磁石攪拌 5 分鐘，測 pH 值並記錄之，若 pH 大於 5.0 則再加 3.5ml 1.0 NHC<sub>1</sub>，蓋上表玻璃，加熱至  $50^{\circ}\text{C}$  並保持 10 分鐘，然後冷卻至室溫測 pH 值。（pH 值小於 5.0 者萃取液為 pH  $4.93\pm0.05$  醋酸溶液；pH 值大於 5.0 者萃取液為 pH  $2.88\pm0.05$  醋酸溶液）。

第二個特色為試料不得以保全體做溶出試驗；第三為對於揮發性試料之溶出試驗，必須採用零空間式萃取容器 (Zero Headspace Extractor Vessel)，如圖 2 所示。關於 TCLP 之試驗步驟，詳如圖 3 所示。

#### 4. ASTM D-3987-85 萃取毒性試驗方法：

用以分析在限定的萃取條件下污泥／固體廢棄物萃取液所含之無機物質，並找出萃取液的最終 pH 值用以了解污泥／固體廢棄物之緩衝能力。其萃取裝置為利用平臺式往復振盪機及過濾裝置。先將污泥樣品充份混合，於 1 加侖圓形容器內加入 700g 污泥樣品及 4 倍污泥重量之蒸餾水，將容器封閉後上下倒置，每分鐘 25 次，連續 3 分鐘，置於平臺式往復振盪機

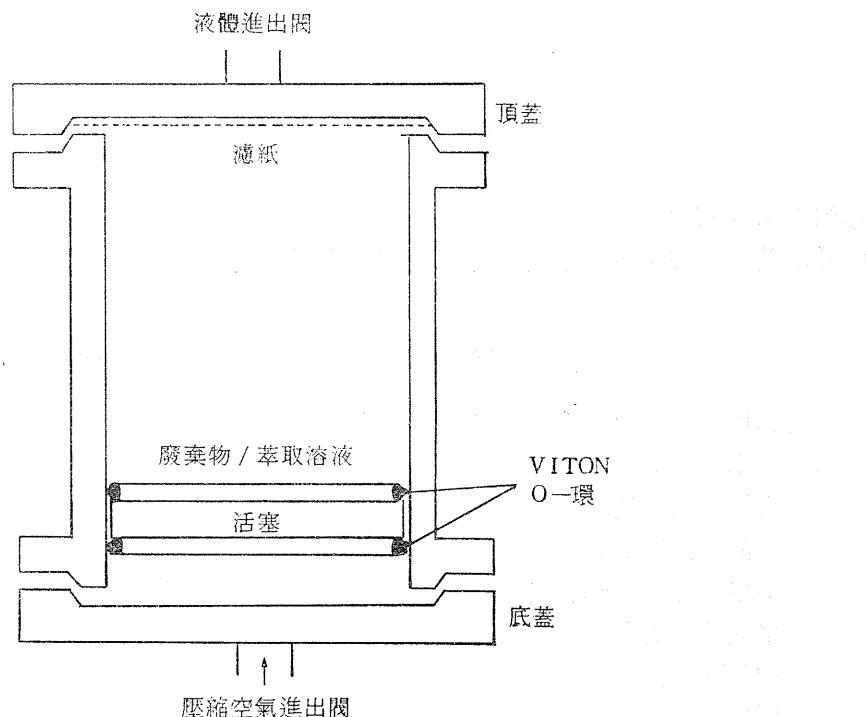


圖 2 ZHE 萃取容器

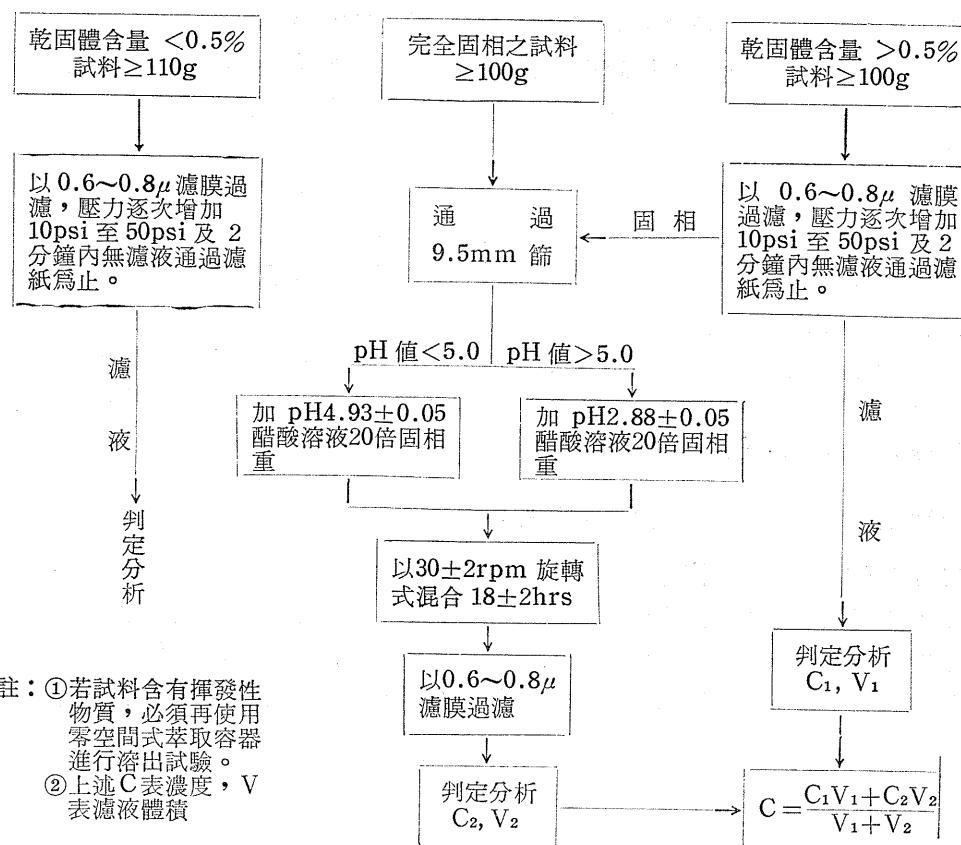


圖 3 TCLP 毒性溶出試驗流程圖

連續振盪  $48 \pm 0.5$  小時 ( $18 \sim 27^\circ\text{C}$ )，振盪頻率為  $60 \sim 70\text{rpm}$ ，振幅 1 英吋，然後萃取液以  $0.45\mu$  濾膜過濾，並測定濾液之 pH 與重金屬含量。

### 三、毒性溶出試驗方法之比較與檢討

各毒性溶出試驗方法之比較如表 2 所示。

- 日本毒性溶出試驗方法，雖然依廢棄物之處置方式，訂定不同的判定準則，以期能符合較經濟有效之管理。不過，對於其中之溶媒條件規定，陸地掩埋 pH 值為  $5.8 \sim 6.3$ ，海岸掩埋及海洋投入 pH 值則為  $7.8 \sim 8.3^{(2)}$ ，若考慮雨水水質特性對掩埋場污染物溶出之影響，此規定並非很嚴格，因據臺大環工所鄭福田教授 1986 年對臺灣地區雨水水質特性研究，顯示臺灣地區自 73 年 12 月至 75 年 2 月之 1495 場降雨中，約有 54% 之 pH 值低於 5.6，且 pH 平均值為 4.9<sup>(7)</sup>，此數據皆低於日本陸地及海岸掩埋之溶媒條件。因此，溶出試驗之溶媒條件之訂定，應同時考慮掩埋場滲出水及場區降雨雨水之水質特性。

表 2 毒性溶出試驗方法之比較

方法 參 數	日本毒性溶出試驗			美 國 EP	美 國 TCLP	ASTM D3987-85
處分方式	陸地掩埋	海岸掩埋	海洋投入 (除有機性污 泥及水溶性 無機汚泥外)	陸地掩埋	陸地掩埋	—
試料固液 分離	無	無	無	有	有	無
pH 控制	無	無	無	有( $5.0 \pm 0.2$ )	無	無
溶劑條件	純水以 HCl調整至 pH5.8~6.3	純水以 NaOH調整至 pH7.8~8.3	純水以 NaOH調整至 pH7.8~8.3	去離子水	①ASTM Type II 水以 HOAc 調整至 pH4. $93 \pm 0.05$ ②ASTM Type II 水以 HOAc 調整至 pH2. $88 \pm 0.05$	蒸餾水
試 料 與 溶 劑 比	10% (重量) (體積)	10% (重量) (體積) 參考 表 1	10% (重量) (體積) 參考 表 1	1/16(重量) (重量)	1/20(重量) (重量)	1/4(重量) (重量)
混合方式	往復式	往復式	往復式	未界定	旋轉式	往復式
混合頻率	200 rpm	200 rpm	200 rpm	未界定	30±2rpm	60~70rpm
混合時間	6 小時	6 小時	6 小時	24~28小時	18±2小時	48±0.5小時
試 料	50g以上	50g以上	50g以上	100g以上	①乾固體>0.5% 100g以上 ②乾固體<0.5% 110g以上	700g
濾膜尺寸	1μ	1μ	1μ	0.45μ	0.6~0.8μ	0.45μ
試料粒徑	0.5~5mm	0.5~5mm	0.5~5mm	通過9.5mm 篩	通過9.5mm篩	不限
濃度判定 基 準	詳如表 3,4,5 所列					

2. 美國 EP 毒性溶出試驗，使用單一方法，來判定廢棄物是否會釋出特定之金屬或有機物質，實難以正確預估個別掩埋場之實際溶出情形及可能對環境造成之危害性。因為，廢棄物在掩埋場處置過程中，影響其溶出之因素很多，如掩埋場特性、廢棄物性質、生物反應作用、土壤間之化學反應及降雨條件等。因此，廢棄物毒性判定，除利用

表 3 日本產業廢棄污泥萃取液有毒物質最大容許濃度判定基準

項 目	處置方法	陸地或海岸掩埋	海 洋 投 棄	
		污 泥、燃 灰	有機性汚泥及水溶性無機汚泥	爐渣及非水溶性無機汚泥
1. 甲基汞		不得檢出	不得檢出	不得檢出
2. 水銀及其化合物		0.005 mg/ℓ	2 mg/kg	0.1 mg/ℓ
3. 鎘及其化合物		0.3 mg/ℓ	5 mg/kg	1 mg/ℓ
4. 鉛及其化合物		3 mg/ℓ	50 mg/kg	1 mg/ℓ
5. 有機磷農藥		1 mg/ℓ	5 mg/kg	1 mg/ℓ
6. 六價鉻及其化合物		1.5 mg/ℓ	25 mg/kg	0.5 mg/ℓ
7. 砷及其化合物		1.5 mg/ℓ	5 mg/kg	0.5 mg/ℓ
8. CN <sup>-</sup>		1 mg/ℓ	5 mg/kg	1 mg/ℓ
9. PCB <sub>s</sub>		0.003 mg/ℓ	0.15 mg/kg	0.003 mg/ℓ
10. 有機氯化物		—	40 mg/kg	40 mg/kg
檢 出 方 法		溶出實驗	成分分析	溶出實驗 (有機氯除外)

註：非水溶性汚泥係指固體物&gt;50%，水溶性汚泥係指固體物&gt;3%，但&lt;50%。

表 4 美國 EPA 萃取液毒性之最大容許濃度

EPA 危害性 廢棄物編號	污 染 物 質	最大容許濃度 (mg/ℓ)
D004	Arsenic .....	5.0
D005	Barium .....	100.0
D006	Cadmium .....	1.0
D007	Chromium .....	5.0
D008	Lead .....	5.0
D009	Mercury .....	0.2
D010	Selenium .....	1.0
D011	Silver .....	5.0
	Endrin (1, 2, 3, 4, 10, 10-hexachloro-1, 7-epoxy-1, 4, 4a, 5, 6, 7, 8, 8a-octahydro-1, 4-endo, endo-5, 8-dimethanonaphthalene) .....	0.02
D013	Lindane (1, 2, 3, 4, 5, 6- hexachlorocyclohexane, gamma isomer) .....	0.4
D014	Methoxychlor (1, 1, 1-trichloro-2, 2-bis (p-methoxyphenyl) ethane) .....	10.0
D015	Toxaphene (C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> Cl <sub>8</sub> , Technical chlorinated camphene, 67-69 percent chlorine) .....	0.5
D016	2,4-D (2,4-dichlorophenoxyacetic acid) .....	10.0
D017	2, 4, 5-TP (Silvex) (2, 4, 5-trichlorophenoxypropionic acid) .....	1.0

表 5 TCLP 毒性溶出試驗有機污染物濃度判定基準<sup>(4)</sup>

F001~F005	廢 溶 劑	濃 度 (mg/ℓ)	
		廢水含廢溶劑	其他廢溶劑廢棄物
Acetone		0.05	0.59
n-Butyl alcohol		5.0	5.0
Carbon disulfide		1.05	4.81
Carbon tetrachloride		0.05	0.96
Chlorobenzene		0.15	0.05
Cresols (and cresylic acid)		2.82	0.75
Cyclohexanone		0.125	0.75
1, 2-Dichlorobenzene		0.65	0.125
Ethylacetate		0.05	0.75
Ethylbenzene		0.05	0.053
Ethylether		0.05	0.75
Isobutanol		5.0	5.0
Methanol		0.25	0.75
Methylene chloride		0.20	0.96
Methylene chloride (from the pharmaceutical industry)		12.7	0.96
Methyl ethylketone		0.05	0.75
Methyl isobutylketone		0.05	0.33
Nitrobenzene		0.66	0.125
Pyriding		1.12	0.33
Tetrachloroethylene		0.079	0.05
Toluene		1.12	0.33
1, 1, 1-Trichloroethane		1.05	0.40
1, 1, 2-Trichloro-1, 2, 2-Trifluoroethane		1.05	0.96
Trichloroethylene		0.062	0.091
Trichlorofluoromethane		0.05	0.96
Xylene		0.05	0.15

F 020—F 023 及 F 026—F 028 含戴歐辛廢棄物	濃 度
HxCDD-A11 Hexachlorodibenzo-p-dioxins	<1ppb
HxCDF-A11 Hexachlorodibenzofurans	<1ppb
PeCOD-A11 Pentachlorodibenzo-p-dioxins	<1ppb
PeCDF-A11 Pentachlorodibenzofurans	<1ppb
TCDD-A11 Tetrachlorodibenzo-p-dioxins	<1ppb
TCDF-A11 Tetrachlorodibenzofurans	<1ppb
2, 4, 5-Trichlorophenol	<0.05ppm
2, 4, 6-trichlorophenol	<0.05ppm
2, 3, 4, 6-Tetrachlorophenol	<0.10ppm
Pentachlorophenol	<0.10ppm

註：TCLP 無機污染物濃度判定基準如表 4 所列。

靜態之簡便試驗外，應配合動態之危害評估試驗 (Hazard Assessment Test)<sup>(8)(9)</sup> <sup>(10)</sup>，作為雙重監測之目的。

3. 對於含高鹼性之廢棄物及經處理後之固化體，實難以美國或日本之毒性溶出試驗，判定其是否其危害性，因二者本身已將試驗之溶媒中和，致重金屬無法溶出。因此，高鹼性廢棄物若含有高毒性物質，應否分析其污染物總值，再判定其危害性，以及經處理後之固化體是否先將其酸之緩衝力消降，再做毒性判定等問題，皆值得我們研究。

#### 四、結論與建議

1. 毒性溶出試驗之溶媒條件，應考慮處置方式、掩埋場滲出氣特性及降雨雨水特性等因素，以訂定出合理之條件。
2. 廢棄物之毒性判定，除以靜態之簡便溶出試驗方法外，應同時配合動態之危害評估試驗，以達到雙重監測之效果。
3. 對於高鹼性廢棄物及經處理後之固化體，應另訂毒性判定試驗方法，以防其再造成二次污染之可能性及因緩衝能力而影響危害性之判定。
4. 建議我國毒性化學物質含量或溶出試驗標準，增加揮發性有機污染物之管制濃度。
5. 建議我國將廢棄物依揮發性及非揮發性，訂定不同之溶出試驗設備，以避免污染物於溶出過程即漏失。

#### 五、參考文獻

1. 環保署，「環境保護法規彙編」，民國76年， p. 215, p.265。
2. ぎょうせい株式會社，「公害關係法令・解說集」，昭和61年10月， p. 1934-1938。
3. US EPA Federal Register, "Environmental Protection Agency-Hazardous Waste and Consolidated Permit Regulations" Vol 19, 33075-33131, Monday, May 19, 1980.
4. US EPA Federal Register, "Rules and Regulations", Vol. 51, No. 216, 40643-40654, Friday, Nov. 7, 1986.
5. ASTM D-3987-85, "Standard Test Method for shake Extraction of Solid Waste with Water", 1985, pp. 24-27.
6. 日本環境廳水質保全局，「圖總廢棄物處分基準」，中央法規出版社，昭和55年5月。
7. 鄭福田，「臺灣地區雨水水質特性研究」，第三屆空污技術研討會，1986。
8. Lee, G. F. and Jones R. A. "Application of Site-Specific Hazard Assessment Testing to solid Wastes", Hazardous Solid Waste Testing: 1st Conf. ASTM, pp. 331-334, 1981.
9. Douglas L., "Hazardous and Industrial solid Waste Testing and Disposal: Sixth Volume", ASTM (PCN), 1986.
10. Robert B. Pojasek, "Toxic and Hazardous Waste Disposal, Vol. 2 Options for Stabilization/Solidification", Ann Arbor Science, 1979.