

從台電含多氯聯苯廢電容器談多氯聯苯

黃惠婷* 李宗霖**

摘 要

台電公司的廢電容器案，至今仍無法解決，在國內無法處理多氯聯苯廢棄物的狀況下，台灣亦非「巴賽爾公約」的簽約國，若得不到他國合法的輸入許可，無法將有害廢棄物越境轉移，甚而可能招致國際環保制裁。本文將從台電廢電容器案先來談有害廢棄物越境轉移的問題包括「巴賽爾公約」的成立、有害廢棄物越境轉移之案例及其相關法規；另外，再對多氯聯苯做進一步的探討，像多氯聯苯的特性、用途、分析方法、處理技術及其對環境之影響等等。至於要如何有效解決多氯聯苯在環境中的危害，則須先選擇適當的處理技術，將已存在的廢電容器做最佳處理及處置，並對製造廠商加以限量管制，甚至禁用，才不會重蹈DDT的覆轍，讓地球再有第二次「寂靜的春天」。

【關鍵字】

- 1.多氯聯苯(polychlorinated biphenyls; PCBs)
- 2.巴賽爾(Basel)公約
- 3.脫氯作用(dechlorination)
- 4.生物轉化作用(biotransformation)
- 5.PUF(polyurethane foam)
- 6.皂化法(saponification)
- 7.十氯聯苯法(decachlorobiphenyls method)
- 8.傳統性焚化法(conventional incineration)
- 9.熔鹽反應法(molten salt reaction)
- 10.電漿弧光熱解法(plasma arc pyrolysis)

*國立中山大學海洋環境研究所研究生

**國立中山大學海洋環境科學系暨研究所副教授

一、前 言

立委王世雄於民國82年12月2日在立法院舉行記者會公開指出，台電多氯聯苯廢棄設備清除處理執行工作處理不當，並有圖利他人嫌疑。以下簡單敘述整個台電含多氯聯苯廢電容器清除處理過程，如表 1：

表 1 台電含多氯聯苯廢電容器清除處理過程

日 期	處 理 過 程
1979	台中米糠油事件禁用含多氯聯苯電容器
1980	台電執行含多氯聯苯電氣設備十年汰換計劃
1988	台電計畫以境外處理方式處置廢棄物
1989.3	巴賽爾公約成立
1991	台電成立含多氯聯苯事業廢棄物處理審議委員會
1992-93	台電邀標遴選合格多氯聯苯代處理廠商境外與境內的利益之爭
1994.7	立委葉菊蘭抨擊台電處理此案有包庇廠商之嫌

(資料來源) 中國時報 82/12 & 83/3

台中米糠油事件是因當時食品工業以多氯聯苯為熱媒，於製造過程中洩入米糠油造成的多氯聯苯除了具有高沸點、低水溶性及極佳之熱安定性外，在攝氏800°C以上仍不被氧化、低導電性、抗強酸強鹼等特性，因此被廣泛用於電容器、變壓器之絕緣油與熱油。台電各電廠所使用的電容器與變壓器也含有大量的多氯聯苯，目前台電所汰換之廢多氯聯苯電容器與變壓器數量總計約四萬五千多具。

有關處理多氯聯苯廢棄物，初步評估以送往國外之「境外處理方式」較佳，並實地考察英法兩國政府具有能力處理多氯聯苯廢棄物且兩國亦同意將多氯聯苯廢電容器輸入代為處理。但在進一步規劃期間，105個國家簽署巴賽爾公約（國際間管制有害廢棄物越境移轉的國際性公約），而且又有各地廠商要求承攬下，台電於民國80年5月成立「含多氯聯苯事業廢棄物處理審議委員會」正式邀標。可是由於我國還不是巴賽爾公約會員國，可能有遭抵制的顧慮，以及國內廠商關切聲浪增高，是故暫緩執行境外處理計劃。並於民國81年

4月去函環保署明示其他有效處理方法，重新遴選合格的多氯聯苯代處理廠商，除原來合格廠商可寧衛公司外，其餘均不合格，此時已是民國82年2月了。而在民國82年5月立法院審查預算時，曾經要求在兩年內把多氯聯苯處理完畢為原則，環保署於同年10月收到此項決議，亦是台電需在民國83年10月以前將含多氯聯苯的電容器處置完畢。

不管此次事件是否有涉及任何弊端，多氯聯苯本身屬於毒性化學物質（於民國77年6月環保署公告之），若處理不當反而會產生世紀之毒戴奧辛，像鄰近的日本也無處理，只是暫存起來而已。接下來談談有害廢棄物越境移轉案例與其管制過程及有害事業廢棄物的定義、認定流程與標準。

二、有害廢棄物之探討

世界經濟不斷成長，隨著工業的發展，人類製造出廢棄物的種類與數量亦相對增多。而產生這些廢棄物的國家，有些並無處理技術而隨意處置，有些則不願自行處理，於是運往國外處理。但因運送過程處理不當或因送往落後國家後棄置不顧，造成嚴重的意外事件日益增多。

2.1 有害廢棄物越境移轉案例

近年工業先進國家如美國、義大利等主要有有害廢棄物產生國，將其境內產生之有害廢棄物輸出海外案例日漸增多；同時，因有害廢棄物運輸途中的處置不當或因輸出有害廢棄物而造成輸入國境內環境嚴重污染的國際糾紛事件日趨頻繁。近年來由報紙公開的有害廢棄物越境移轉案例詳見表2。其中主要導致「巴塞爾公約」設立的著名案例是西元1976年義大利Seveso的某農藥工廠發生爆炸事件，而引發該地區附近土壤含具毒性戴奧辛的污染事件，事後該廠負責人曾一度將該批受污染土壤用油筒罐裝收集保管，但西元1982年9月間該批有害廢棄物一度因業者無視義大利政府的國內運輸廢棄物管制法令，而將該批有害廢棄物運出倉庫，之後便消失無蹤影，最後被綠色和平組織發現在法國北部的一個小村莊發現該批有害廢棄物。當時，法國政府曾要求義大利政府收回該批有害廢棄物，但遭拒絕，後經多方協調，終於由本案農藥工廠總公司的所屬國瑞士，為負道義責任而收回該批有害廢棄物，結束此案。

表2b 近年報紙刊登有害廢棄物越境移轉的案例

年月	輸出國	輸入國	事件概要	出處
1988.6	新加坡、美國、日本、西德、台灣及其他國家	泰國	將由新加坡等國輸入的有害廢棄物丟棄於泰國的「克倫多依港」(音譯)。據調查,該港在近10年間發生多次類似此進口廢棄物棄置的情形,其中亦有有用貨櫃由美國或日本等地區進口廢棄物的情形。	The Nation (泰國新聞) 1988.6
1988.6	義大利	黎巴嫩	義大利的某製造業偽造黎巴嫩的輸入許可書,並違反義大利政府的注意事項的指示,將近2,000多噸的放射性廢棄物置於黎巴嫩海邊,造成該地區海水浴場的遊客大減,並發動軍隊掃除事件。	日本、朝日新聞 1988.6
1988.9	義大利	無特定國(吉布提等)	義大利的某化學公司將其成份未知的廢棄物(含放射性物質),用油桶罐裝12,000個將其裝載於義大利籍的「諾比亞號」(音譯)上,因遭各國的靠港申請拒絕(如吉布提、委內瑞拉等),而環繞地球一周。最後,於1988年5月底,義大利政府終於同意由該國的「傑諾巴港」(音譯)入港,而於同年6月上岸,結束該船的漂浮之旅。	日本、每日新聞 1988.9
1988.11	美國	無特定國(海地等)	美國的費勒斐勒將其一般廢棄物的燃燒灰燼約14,000噸左右裝運於「吉安西號」貨輪上,運往巴哈馬,但因該國政府的拒絕,該船在行經加勒比海各國(有些廢棄物棄置於海地)、西非及東歐的途中,更名為「貝力康號」繼續航行,最後懷疑該船可能將該批廢棄物丟棄於印度洋之中。	The New York Time 1988.11

(資料來源) 1.各大相關報紙
2.臺灣經濟研究院彙整

2.2 「巴賽爾公約」的成立

由於類似有害廢棄物跨國運送事件中，發生許多廢棄物中的毒性物質所佔比例極高及接收國無法有效適當處理的案例，在此情形下，已開發國家與開發中國家之間有害廢棄物跨國運送，就更有必要加強管理。因此，聯合國環境規劃署(UNEP)遂計畫訂定有關有害廢棄物跨國運送的國際條約，於西元1987年10月在布達佩斯召開會議。前後進行5次討論，全力研討條約內容，在討論期間，已開發國家與開發中國家之間發生了意見對立的情況。已開發國家認為：應採取有效查察廢棄物跨國運送體系，同時主張國家的干預應降至最低限度；另一方面，開發中國家卻主張：為了預防不幸事件發生，必須以國家干預為原則，並建立嚴格的規定和萬全周密的賠償措施。經過多方協調，終於在西元1989年3月在瑞士巴賽爾所舉行的會議上，達成共識，並有105個國家簽署，同時正式命名為「巴賽爾公約」。表3為關於有害廢棄物越境移轉管制的過程。

表3 有害廢棄物越境移轉管制過程

日期	組織名稱	事由
1982.9		1976年7月因發生於義大利Seveso的農藥工廠爆炸事件而造成含戴奧辛物質的受污染土壤行蹤不明，之後於法國的村落中發現(Seveso事件)
1984.2	CECD	理事會決定有關有害廢棄物越境移轉管制協定
1984	EC	實施有害廢棄物越境移轉管制指令(Seveso指令)
1986.6	OECD	理事會決定實施管制由OECD地區輸往非OECD地區的有害廢棄物越境移轉管制協定
1987.6	UNEP	成立有害廢棄物妥善處理開羅方針與準則
1987.12	OECD	環保委員會公布應受制有害廢棄的基本清單
1988.4	OECD	採用由環保委員會公佈的有害廢棄物管制清單
1988.6	UNEP	公約制定小組召開第二次討論會議，會議中決定採用由OECD協定案中所使用的有害廢棄物管制清單
1988.6		奈及利亞的可可港事件爆發及因其輸出計畫引發國際性糾紛
1989.3	UNEP	成立有關有害廢棄物越境移轉及其處理管制的巴塞爾公約
1990.3	UNEP	巴塞爾公約簽署期限終止，共53個國家簽署
1991.1	OECD	各國管理環保相關官員集會，決定勸告禁止有害廢棄物的越境移轉
1991.3	OECD	環保委員會廢棄物管理政策小組，針對巴塞爾公約管制有害廢棄物中以回收再利用為使用目的之物質重新專案檢討

(資料來源) 臺灣經濟研究院彙整

2.3 有害事業廢棄物之相關法規

根據環保署於民國77年修定的廢棄物清理法中定義「有害事業廢棄物」是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。而依美國EPA定義，有害事業廢棄物是指對人體健康或有機體具危害性之物質，其危害包括：(1)此類廢棄物不能被微生物分解或長存於自然界中；(2)有生物濃縮作用；(3)引致死亡；(4)引起累積性之毒害。

若要將有害事業廢棄物有效納入管理系統，必須對其認定流程有所了解如圖1所示。依最新修定之「有害事業廢棄物認定標準」對「有害特性」認定部分，有新增規定，其中將「溶出毒性事業廢棄物溶出試驗標準」做更明確的規定如2,3,7,8-四氯戴奧辛不得超過0.001mg/L，而且增加為9種有害事業廢棄物，像「多氯聯苯有害事業廢棄物」（指含多氯聯苯之廢電容器、廢變壓器、廢油或含多氯聯苯廢棄物其重量在 5.0×10^{-5} 以上者）。

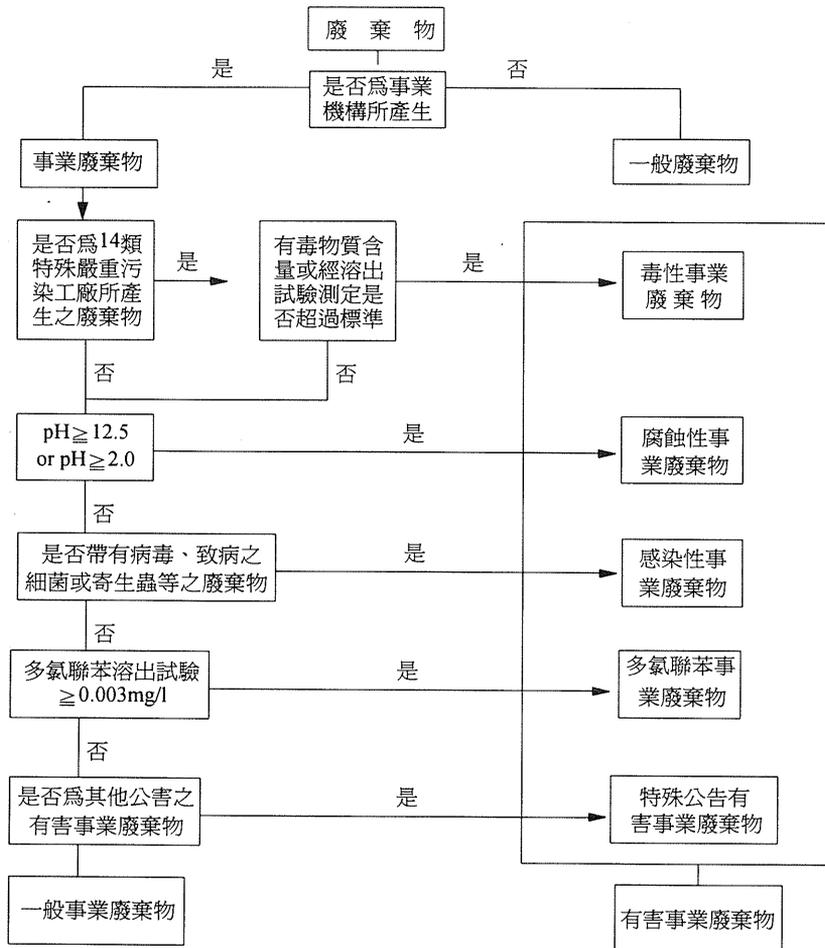
除了認定標準外，廢管處於民國78年公告「事業廢棄物貯存清理方法及設施標準」，規定工廠輸出有害事業廢棄物時，一定要填遞送六聯單，除第六聯自留外，其餘各聯則分送至環保單位、清除及處理單位，以利環保單位掌握貨品流向及處理情形；單據經各處簽認後，第三聯應於45日內送回原廠，逾時未接獲者，須向環保署報備，並進行追蹤處理。

至於多氯聯苯本身已於民國77年6月公告為毒性化學物質，禁止製造、輸入及販賣，並管制使用，且規定已使用於食品之多氯聯苯設備須於公告後3個月更換原料。而產生之廢棄物，目前尚無任何一家代處理業能妥善處理，唯有送往國外處理之。但因我國非巴賽爾公約簽約國，無法取得國外處理商之政府的輸入許可，目前只能暫存處理。

三、多氯聯苯對環境的危害

自多氯聯苯在西元1881年經人工合成後，發現它有良好的電絕緣性及熱安定性，在西元1929年美國Monsanto公司開始大量製造，普遍使用於工業上並以Aroclor為其註冊商標，沿用至今。由於多氯聯苯具有高穩定性且不易被生物分解，故在環境中可經由食物鏈進入生物體內，且因其親脂性，更易儲藏累

積於脂肪組織中，而導致生物體的生殖能力受抑制，免疫系統失調，干擾生物體循環、造血及呼吸系統，影響整個生態平衡。以下針對多氯聯苯之一般特性、用途、分布及其影響，做基本了解，並探討其分析方法與處理技術。

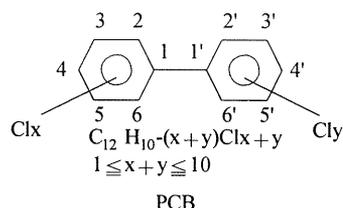


(資料來源) 環保法令，行政院環保署

圖1 有害事業廢棄物的認定過程

3.1 何謂「多氯聯苯」

多氯聯苯(polychlorinated biphenyls)是由於聯苯環上之氫原子被氯原子取代所生成之各種同分異構物。而在商業製程上將聯苯與無水氯反應，以鐵與氯化鐵為催化劑，即生多氯聯苯。其構造式如下：



理論上，由於化學結構與氯原子的多寡、接在苯環結構上的位置不同，可生成209種同分異構物。如圖 2 及表 4 所示。

在苯環A的氯原子數目

在苯環B的氯原子數目	0	1	2	3	4	5
0	1	3	6	6	3	1
1		6	18	18	9	3
2			21	36	18	6
3				21	18	6
4					6	3
5						1

圖 2 在聯苯之兩苯環上氯原子之分布⁽¹³⁾

3.2 多氯聯苯之基本特性與用途

多氯聯苯的特性有良好的熱安定性、不可燃性、耐酸鹼、電絕緣係數高、電導性低、低水溶性、可溶於有機物質、穩定性高且不易分解等等，如表 5。多氯聯苯的氯化程度越高，其水中溶解度越低，而疏水性質反而越高。由於電導性低及熱安定性等等特性可應用在工業上，而被大量製造廣泛使用，其中以Aroclor最普遍。每一種Aroclor依其含氯成分多寡而命名，像Aroclor 1242，42表含42%氯，Aroclor 1248，48表含48%氯；而其性質也有所不同，如表 6。

表4 多氯聯苯族系之組成

多氯聯苯	化學式	分子量 ^(a)	平均分子量 ^(b)	含氯數	Cl%	異構物之數目
一氯聯苯	C ₁₂ H ₉ Cl ₁	188.0	188.7	1	19	3
二氯聯苯	C ₁₂ H ₈ Cl ₂	222.0	223.1	2	32	12
三氯聯苯	C ₁₂ H ₇ Cl ₃	256.0	257.6	3	41	24
四氯聯苯	C ₁₂ H ₆ Cl ₄	289.0	292.0	4	49	42
五氯聯苯	C ₁₂ H ₅ Cl ₅	323.9	326.4	5	54	46
六氯聯苯	C ₁₂ H ₄ Cl ₆	357.8	360.9	6	59	42
七氯聯苯	C ₁₂ H ₃ Cl ₇	391.8	395.3	7	63	24
八氯聯苯	C ₁₂ H ₂ Cl ₈	425.8	429.8	8	66	12
九氯聯苯	C ₁₂ HCl ₉	459.7	429.2	9	69	3
十氯聯苯	C ₁₂ Cl ₁₀	493.7	498.7	10	71	1
總和						209

(a)分子量：³⁵Cl(原子量為34.969)、¹²C(原子量為12.000)及¹H(原子量為1.0079)，相當於質譜的分子團上之最低質量。

(b)「平均」分子量：依自然界存在量為基礎，氯(原子量為35.453)、碳(原子量為12.011)及氫(原子量為1.0088)。

多氯聯苯的主要用途是做為電容器和變壓器的絕緣油及冷卻劑，此外，還可做潤滑劑、熱媒以及塑化劑，可增加或改進高分子有機聚合物之工作性、伸長性和柔韌性。甚至可在高真空油、環氧油漆、樹脂、氯化橡膠、合成黏著劑及殺蟲劑等配方中添加多氯聯苯，以減低其揮發性，延長殺傷力，並增加其效用。

3.3 多氯聯苯之分布及其影響

由於多氯聯苯用途廣泛，製造及使用量急遽增加，至西元1972年全世界生產量總計約為100萬噸，估計在西元1930年至1970年40年內，流失於環境中的數量包括在空氣3萬噸，水6萬噸以及廢棄物廠30萬噸，這些流失於環境中而未分解者估計2萬噸來自空氣（分布於土壤及水）、3萬噸於水以及25萬噸於廢棄物廠⁽²⁾。

表5a 多氯聯苯之基本特性⁽⁸⁾⁽¹³⁾

IUPAC No.	化合物	沸點(°C) (mmHg)	熔點(°C)	蒸氣壓 (mmHg, 25°C)	溶解度(ppm)	Log Kow
1	聯苯biphenyl	255	71	9.5×10^{-3}	7.2	4.10
		274	34	8.4×10^{-3}	5.9	4.56
2	3	284-5	16.5	1.5×10^{-3}	3.5	4.72
3	4	291	77.7	4.6×10^{-3}	1.19	4.69
4	2,2'		60.5	1.0×10^{-3}	1.50	5.02
5	2,3	172(30)	27.7~28.2			
7	2,4		24.1~24.4	1.8×10^{-3}	1.40	5.15
8	2,4'	171(15)	46		1.88	<5.32
					(637±7)	
9	2,5	322~4	22-23	1.4×10^{-3}	0.59	5.18
11	3,3'	195~200	29	6.8×10^{-4}		5.34
12	3,4	(15)	49~50			
14	3,5	166(10)	31~32			
15	4,4'	315-9	148~149	1.9×10^{-5}	0.08	5.28
18	2,2',5		43~44	9.0×10^{-5}	0.14	5.64
					(248±4)	
33	2',3,4		60	7.7×10^{-5}	0.078	6.1
28	2,4,4'		57~58		0.085	5.74
29	3,4,5		78~79	3.3×10^{-4}	0.092	5.77
30	2,4,6		62.5	8.8×10^{-4}		
31	2,4,5		67	3.0×10^{-4}		5.77
37	3,4,4'		86.8~87.8		0.015	5.90
40	2,2',3,3'		119.5~121.5	7.3×10^{-5}	0.034	6.67
47	2,2',4,4'		41,83	8.6×10^{-5}	0.068	6.44
52	2,2',5,5'		87~89	3.7×10^{-5}	0.046	6.26
					(26.5±0.8)	
53	2,2',5,6'		103~104.5	2.1×10^{-4}		
54	2,2',6,6'		198			5.94
61	2,3,4,5		92~92.5	4.6×10^{-5}	0.019	6.39
66	2,3',4,4'		124	10^{-5}	0.058	6.67
70	2,3',4',5		104	4.4×10^{-6}	0.041	6.39

表5b 多氯聯苯之基本特性

IUPAC No.	化合物	沸點(°C) (mmHg)	熔點(°C)	蒸氣壓 (mmHg, 25°C)	溶解度(ppm)	Log Kow
77	3,3',4,4'		173	2.3×10^{-6}	0.175	6.52
80	3,3',5,5'		164	5.8×10^{-7}		6.58
86	2,2',3,4,5				0.0098	6.38
87	2,2',3,4,5'		111.5~113	1.6×10^{-5}	0.022	6.85
88	2,2',3,4,6				0.012	7.51
99	2,2',4,4',5			2.1×10^{-5}		
101	2,2',4,5,5'		76.5~77.5	9.0×10^{-6}	0.031 (10.3±0.2)	6.85
105	2,3,3',4,4'		101~105	6.8×10^{-6}		
116	2,3,4,5,6		123		0.0068	6.85
118	2,3',4,4',5,	195~220 (10)	105~107	9.0×10^{-6}		
128	2,2',3,3',4,4'		145.5~146.6	2.6×10^{-6}	0.00044	7.44
129	2,2',3,3',4,5,				0.00085	8.26
134	2,2',3,3',5,6				0.00091	8.18
138	2,2',3,4,4',5'		78.5~80	4.0×10^{-6}		
149	2,2',3,4',5',6		oil	1.1×10^{-5}		
153	2,2',4,4',5,5'		103~104	5.2×10^{-6}	0.0013 (0.953±0.01)	7.44
155	2,2',4,4',6,6'		112.5	1.3×10^{-5}	0.00091	
156	2,3,3',4,4',5			1.6×10^{-6}		
170	2,2',3,3',4,4',5		134.5~135.5	6.3×10^{-7}		
171	2,2',3,3',4,4',6			1.8×10^{-6}		
180	2,2',3,3',4,4',5,5'	240~280 (20)	109~110	9.7×10^{-7}		
185	2,2',3,4,5,5',6		147~150		0.00048	7.12
187	2,2',3,4,5,5',6			2.3×10^{-6}		7.93
194	2,2',3,3',4,4',5,5'		156~157		0.0014	8.68
202	2,2',3,3',5,5',6,6'		161		0.00018	8.42
206	2,2',3,3',5,5',6		204.5~206.5		0.00011	9.14
209	氯聯苯+(deca-chlorobiphenyl)		305~306		0.00049	9.60

表6 Aroclor系列之特性⁽⁹⁾⁽¹³⁾

PCB 種類	含氯量 (%)	一分子 中平均 含氯數	平均分 子量	密度 (mg/m ³)	蒸氣壓 25°C (Torr)	溶解度 (mg/L)	Kow	實驗室半 衰期 ^a (hrs)
Aroclor 1016	16			1.33	4×10^{-4}	0.42	$2 \times 10^{-4} \sim 3 \times 10^{-5}$	9.9
Aroclor 1221	21	1.15	192	1.15	6.7×10^{-3}	15	$600 \sim 10^4$	
Aroclor 1232	32	2.04	221	1.24	4×10^{-3}	1.45	$1.5 \times 10^3 \sim 3 \times 10^4$	
Aroclor 1242	42	3.10	261	1.35	4×10^{-4}	0.1~0.3	$10^4 \sim 4 \times 10^5$	12.1
Aroclor 1248	48	3.09	288	1.41	4.9×10^{-4}	0.054	$\sim 10^6$	9.5
Aroclor 1254	54	4.96	327	1.50	7.7×10^{-5}	0.01~ 0.06	$\sim 10^6$	10.3
Aroclor 1260	60	6.30	372	1.58	4×10^{-5}	0.0027	$> 10^6$	10.2

a: At 25°C in 1 m³ of water, 1 m deep (Mackay and Leinonen, 1975)

3.3.1 多氯聯苯之分佈狀況

多氯聯苯在環境中污染傳輸方式是極為複雜且全球性的，主要的傳輸介質是空氣、水、生物和其他介質，由表7估計可知多氯聯苯的分布狀況⁽¹³⁾。在大氣中，多氯聯苯主要之分佈以氣體被吸收或吸附於大氣中之氣懸膠(aerosol)為主，而其沉降方式有乾沉降及溼沉降兩種，其中以溼沉降(如雨、雪等)沉降效果最顯著，尤以大顆粒(粒徑大於10 μm，沉降速率3~5cm/sec)最佳。至於在水中，因多氯聯苯難溶於水、高疏水性等特性，易吸附在顆粒上，隨著物理延散作用而沉澱於底泥沉積物中。此外，因不易分解而易於積存於生物的脂肪組織中，並經由食物鏈傳遞，累積於動、植物甚至於人體中，但也有少部分經揮發回到空氣中。

表7 在西元1981年多氯聯苯之分布⁽¹³⁾

分 佈 處	PCBs含量 (克×10 ⁶)	濃度 (g/m ³)
大氣	18	1.2×10 ⁻⁹
水	20	1.7×10 ⁻⁶
淡水沉積物	4,000	9.3×10 ⁻²
淡生物體	15	3.0
土壤—自然界	1,000	1.1×10 ⁻³
土壤—污泥	4,800	?
植物	1,000	1.7×10 ⁻³
野生動物	0.3	0.48
家畜	0.6	9.3×10 ⁻³
人類	5	0.36
易受影響之總含量	10,859	
海水及海生生物體	6,000	
海水沉積物	1,000	
近海總含量	7,000	
掩埋及儲存	175,000	
其他工業	75,000	
有關電的公用事業	74,000	
不易受影響之總含量	324,000	
經降解及平移作用之總含量	228,000	
全部總含量(相當於產生的)	570,000	

3.3.2 多氯聯苯之分解過程

多氯聯苯是非常穩定不易分解的，而且有高的熱安定性，一般的分解機制是難以進行的，除非以高溫焚化或催化作用加以破壞，或利用環境中生物代謝反應，緩慢將多氯聯苯分解，如圖3。

在自然環境中，多氯聯苯會藉著生物體的酵素作用，產生水解中間代謝產物，而後形成芳香族氧化物。芳香族氧化物有時會進一步進行脫氯作用，而去除苯環中的氯分子，此種生物轉化作用(biotransformation)主要發生在兩個鄰近不含氯的碳鍵上。多氯聯苯結構中氯含量越多，能供微生物分解部分就越少，因此可以在環境中殘留越久。同時，氯原子在其化學結構中，存在的排列

位置也顯著影響其殘留性，例如氯-鄰位的多氯聯苯很容易被光分解；反之，氯-對位的多氯聯苯則對光反應的抵抗力極強。而一般光分解中，多氯聯苯主要是進行脫氯作用，以降低其毒性。

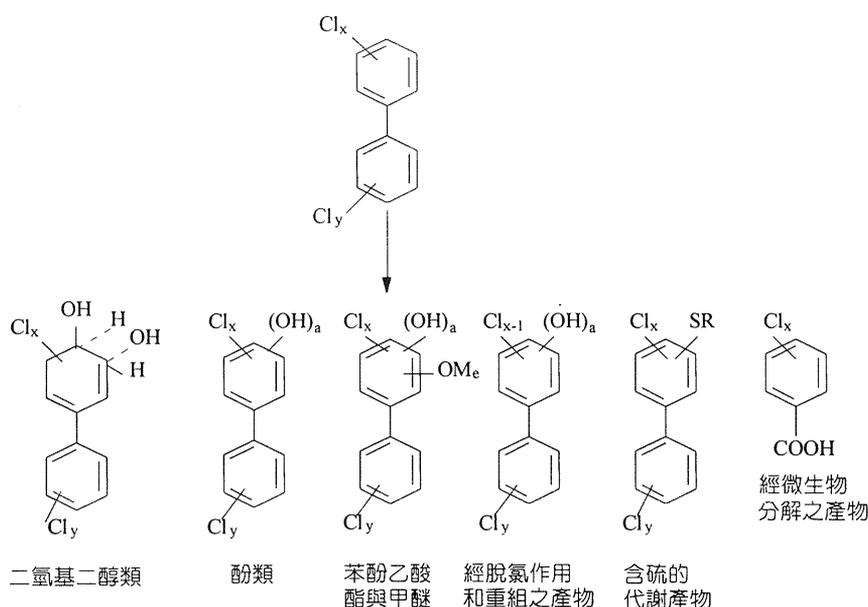


圖3 一般多氯聯苯的分解代謝產物⁽¹³⁾

3.3.3 多氯聯苯對環境的毒害

環境中的多氯聯苯經生物攝食、吸收、分布、生物轉化及分泌排泄後，影響多氯聯苯在食物鏈中的殘留效應，而且多氯聯苯本屬親脂性化合物，容易透過動物消化道到黏膜進入血液中，但一些高親脂性化合物如六氯聯苯等同分異構物，主要累積在哺乳動物中的淋巴系統中，而含氯量較少的多氯聯苯則主要進入肝臟的靜脈系統中。多氯聯苯對生物體可能會造成許多不同的症狀，例如干擾呼吸、循環、神經及消化系統的正常運作，減低生殖能力，削弱免疫系統功能，導致肝臟腫大、支氣管炎、肺炎，皮膚炎及新陳代謝失調等症狀，甚至助長癌症的發生。

雖然多氯聯苯從西元1930年就開始大量生產使用，但一直到西元1966年瑞典科學家發現多氯聯苯存在魚及野鳥的組織內後，才開始發覺多氯聯苯對環

境污染的嚴重性。而且多氯聯苯是經由大氣與水體以各種路徑傳輸，導致其在環境中無所不在的嚴重後果。更由於人為處置不當，使某些特定地區形成多氯聯苯大量累積的問題。其中以湖泊、河川，甚至海洋中魚類的生物累積現象最為嚴重，不僅直接危害魚類生態及生存環境，而且間接造成食用魚類的高等動物中毒的危險。但有些動物體內雖累積高量的多氯聯苯，卻未顯現特異症狀，導致多氯聯苯的殘毒進入食物鏈中，不斷的累積濃縮，使整個環境遭受嚴重的污染。

3.4 環境中多氯聯苯之分析方法

爲了更深入了解多氯聯苯對環境所造成的影響，環境中多氯聯苯之分析成爲重要的課題。但多氯聯苯在環境中之濃度很低且樣品基質(matrix)複雜，導致環境樣品分析之複雜及困難。至於環境中多氯聯苯之分析方法，通常分爲三部份：(1)萃取與濃縮；(2)淨化與分離；(3)定性及定量分析。以下將簡單介紹空氣、水、土壤及魚貝類中多氯聯苯分析方法。

3.4.1 空氣樣品之採集及萃取⁽²⁾⁽¹⁰⁾

以往研究多以高量氣體採樣器採集大氣中之多氯聯苯，其中分爲濾紙和PUF(polyurethane foam)兩部分，前者是截留氣流中之粒狀物，而PUF則是爲吸附氣流中之有機化合物如PCBs、PAH等。一般定義停留在濾紙上之多氯聯苯視爲顆粒態多氯聯苯。但此一方法的缺點是多氯聯苯之脫附(desorption)效應，因大量氣體通過粒狀物，必然將存在粒狀物內之有機物沖刷出，即使這些有機物仍可被PUF吸附，但此一現象可能導致多氯聯苯於粒狀物中濃度之低估，進而忽視多氯聯苯於粒狀物之重要性；但由於高量氣體採樣器之操作簡便，迄今仍爲大多數研究採用。

在經過高量氣體採集器24小時連續採樣後，將卡匣取出，包裹於正己烷淋洗過之鋁箔，存放於密閉容器內，並在24小時內，以索氏萃取器(S Soxhlet extractor)，使用5%之乙醚／正己烷萃取16小時，萃取液經濃縮後，移置於小試管中。

3.4.2 水樣之萃取

1.以有機溶劑萃取濃縮水樣⁽²⁾

使用有機溶劑萃取水樣之多氯聯苯，雖費時費力，但一般均能得到相當滿意的回收率，所以仍普遍被使用。將高濃度多氯聯苯標準溶液，以丙酮稀釋，取此稀釋溶液1ml，加入800ml之試劑水（將去離子蒸餾水以正己烷洗去微量雜質）混合均勻；配製此濃度之水樣3瓶。將全部水樣倒入分液漏斗，搖動1分鐘後靜置，等水樣分層後，收集有機層，並重覆以正己烷萃取水樣2次，合併有機層。將有機萃取液通過裝有5~10cm之無水硫酸鈉之去水玻璃管柱，收集流出液體於圓底燒瓶內，再以20~30ml之正己烷沖洗玻璃管柱，合併洗液於圓底燒瓶，以旋轉蒸發裝置移去溶劑至近乾，再以少量正己烷洗出殘留物，移置於小試管中。

2.以Sep-Pak C18管匣萃取濃縮水樣⁽²⁾

以C18管匣濃縮水樣之多氯聯苯，其目的有二：(1)簡化採樣過程，將水樣濃縮在C18管匣上，可避免野外採樣時，攜帶大量玻璃瓶裝之水樣將；(2)簡化分析之步驟，使例行性之檢驗方便可行。及以最少量之溶劑，完全洗出吸附於C18管匣上之多氯聯苯，而須經過矽膠淨化步驟，直接分析溶液（經脫水、濃縮）中之多氯聯苯含量。

將高濃度多氯聯苯標準溶液，以丙酮稀釋，取此稀釋溶液1ml，加入500ml試劑水，配製此濃度之水樣3瓶。Sep-Pak C18管匣，先以10ml甲醇沖洗，再以5ml之試劑水沖洗活化後，連接於濃縮裝置如圖4。將水樣至於分液漏斗中，打開活控，啟動抽氣系統，使水樣以每分鐘25~35ml之流速通過管匣，等水樣完全通過後，以1:1之甲醇與水混合液體2ml沖洗管匣，然後以正己烷洗出吸附在管匣上之多氯聯苯。洗液通過無水硫酸鈉之去水玻璃管柱，收集流出液體於圓底燒瓶內，再以20~30ml之正己烷沖洗玻璃管柱，合併洗液於圓底燒瓶，以旋轉蒸發裝置移去溶劑至近乾，再以少量正己烷洗出殘留物，移置於小試管中。

3.4.3 土壤之萃取

取土壤樣品10g烘乾後，加入10ml丙酮，50ml正己烷，以索氏萃取器迴流萃取3次（每次換新的溶劑），每次3小時，抽取液經水洗滌後，用無水硫酸鈉去水後濃縮至近乾，再以少量正己烷洗出殘留物，移置於小試管中。⁽²⁾

3.4.4 魚貝類之萃取(皂化法，Saponification)

將樣品稱重後，分別加入不同濃度之多氯聯苯之混和標準液後，再加入50ml的1N氫氧化鈉之酒精溶液，置於沸水浴中，迴流1小時，冷卻至50°C，加入正己烷50ml充分混合，冷卻至室溫移入分液漏斗中，用20ml之正己烷與乙醇(1:1)洗滌皂化瓶，再加25ml試劑水，振盪1分鐘，產生分層後，下層移入另一分液漏斗，用50ml正己烷再抽取兩次，全部之正己烷抽取液用100ml之試劑水洗3次，抽取液經無水硫酸鈉脫水後濃縮至近乾，再以少量正己烷洗出殘留物，移置於小試管中。⁽³⁾

3.4.5 淨化⁽²⁾

萃取濃縮液中常有很多雜質必須移去，一般使用矽膠管柱與矽酸鎂管柱來淨化，特別是用乙腈(Acetonitrile)與正己烷分配方法抽取多氯聯苯時，常用矽酸鎂管柱淨化之。而乙腈與正己烷分配法常用於分析多氯聯苯及有機氯殺蟲劑，在此情況下，先以矽酸鎂初步分離後，再用矽膠分離多氯聯苯與有機氯殺蟲劑。

1. 矽膠管柱層析法

將3g活化矽膠與25ml之正己烷攪拌成泥漿狀，倒入內徑1cm、長30cm之層析管中，等矽膠沉降後，加入約1.5cm厚度之無水硫酸鈉在矽膠上面。用25ml之正己烷沖洗管柱後，將多氯聯苯萃取濃縮液加入層析管中。然後用170ml之正己烷滴洗(Elute)。捨棄前段之20ml，收取後段之150ml濃縮至5ml，再以GC/ECD測定多氯聯苯。

2. 矽酸鎂管柱層析法

在一2cm×30cm之層析管內，倒入矽酸鎂與正己烷（矽酸鎂之高度約12cm），在矽酸鎂上加入1.5cm厚度之無水硫酸鈉。將多氯聯苯萃取濃縮液加入層析管中，用約5ml之正己烷洗濃縮液容器及管壁兩次後，讓正己烷留至剛好蓋到無水硫酸鈉，然後用200~300ml之15%乙醚/正己烷溶液滴洗有機氯化物，將此滴洗液濃縮至5ml以下之體積。

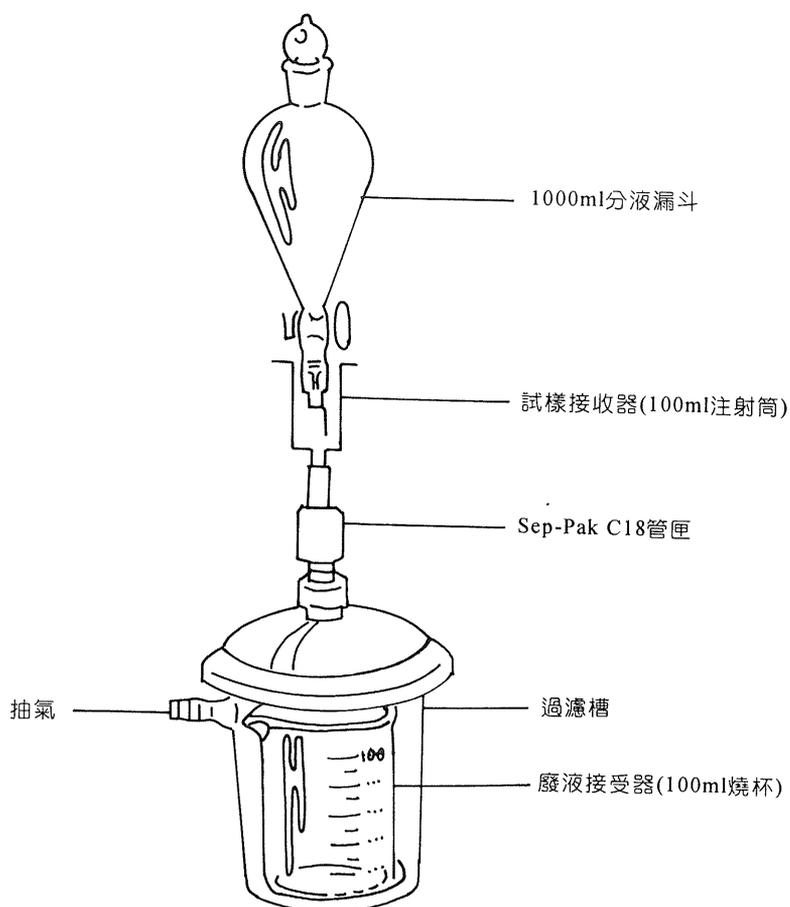


圖4 C18管匣濃縮裝置⁽²⁾

3.4.6 定性及定量分析⁽²⁾

1. 定性分析

(1) 以多氯聯苯標準品圖譜來定性

將多氯聯苯標準品以填充玻璃管柱分析所得之氣相層析圖譜，來判定樣品是否含有多氯聯苯。其方法為比較樣品與標準品之層析圖譜上所顯示

尖峰類型（包括尖峰滯留時間及高度）是否相似。若二者類型相符合一致，則表示樣品中含有此類多氯聯苯。

(2)氣相層析質譜(GC/MS)法

有時樣品之層析圖譜含有干擾尖峰，或其中部分多氯聯苯已分解，很難判定是否含有某種多氯聯苯時，可用GC/MS做鑑定，但其敏感度較GC/ECD為低，且儀器設備也昂貴，故較少用之。

(3)十氯聯苯法

將樣品中之多氯聯苯氯化成十氯聯苯，再以十氯聯苯之標準品做比較，來判定是否含有多氯聯苯，但樣品之氯化過程會增加分析的複雜度。

2.定量分析

(1)總尖峰高度（或面積）法

此法為比較已知量多氯聯苯標準品的層析圖譜上尖峰高度（或面積）總和，與樣品層析圖譜上相同滯留時間的尖峰高度（或面積）的總和，即可算出樣品中多氯聯苯的含量。如果樣品的層析圖上尖峰的類型與標準品的類型一致，此法極為可靠，否則誤差很大。

(2)十氯聯苯法

此法為多氯聯苯混合物用五氯化銻完全氯化成十氯聯苯。如此一來，層析圖譜上的數個尖峰，經完全氯化後，將只剩一個尖峰，定量上就容易得多。不過因為一般樣品中多氯聯苯含量極少（ppm甚至ppb範圍），若要得到高合成產量，而且每次實驗之再現性都差不多，實有技術上之困難性。

3.5 多氯聯苯之去污方法與處理技術

雖然自西元1970年代初期及對多氯聯苯加以管制，如Monsanto公司於西元1971年開始限制其銷售，而於西元1977年完全停止製造。但在西元1929年至1971年間所製造與使用之多氯聯苯仍大部分存在，且有多量已流入周圍環境中，為了使多氯聯苯污染得以妥善處理，使其不再造成更嚴重的環境污染，以下簡述多氯聯苯之去污方法及處理技術。

3.5.1 多氯聯苯之去污方法：

- 1.多氯聯苯包裝的去污方法：多氯聯苯包裝物可用適當之溶劑刷洗其內部表面，所用之溶劑如含有多氯聯苯，應少於50ppm。多氯聯苯在溶劑中的溶解度，必須在5%或以上（依重量計），每次刷洗所用之溶劑，至少應有該多氯聯苯包裝之體積的10%，每次所用過之溶劑，如所含多氯聯苯在50ppm以下，可以再用來刷洗。用過之溶劑，應加以焚化或以其他之方法妥善處理。其儲存地區所用的搬運工具（如堆高機），必須也以適當之溶劑擦洗被多氯聯苯沾污的表面。
- 2.含多氯聯苯產品的去污方法除了含多氯聯苯之電容器外，所有含多氯聯苯之產品，在送到安全掩埋場掩埋前，應先行多氯聯苯去污工作。去污的第一步工作是將產品的內容物完全排放。然後以溶劑填充之；令其靜置18小時後，再將其排放。重覆這種刷洗的過程3次。所用過的溶劑，其多氯聯苯之含量如在50ppm或以上，應加以焚化或以其他方法妥善處理之。
- 3.常用的多氯聯苯去污溶劑巴蘇(Varsol)，煤油(Kerosene)，松節油(Turpentine)，一號燃油(No.1 fuel oil)，三氯乙苯(Trichlorobenzene)，1,1,1-三氯乙烷(1,1,1-trichloroethane)。所採用之溶劑之多氯聯苯含量不得超過50ppm（本法取材自加拿大之「多氯聯苯廢棄物管理規範」）。

3.5.2 多氯聯苯之處理技術⁽¹¹⁾

1.傳統性焚化法(Conventional incineration)

一般包括海上焚化船、水泥鍛燒爐和高效率鍋爐，是將廢棄物在高溫下，利用空氣中的氧將其氧化，產生二氧化碳與水等無害氣體和灰燼。如果所焚化的是多氯聯苯廢棄物，其所含之氯會轉化為氯化氫酸氣，含酸氣之廢氣在排放到大氣中以前，尚須加以去除。

多氯聯苯的焚化溫度與滯留時間不足（即燃燒不完全時），會產生含氯之有機副產物如戴奧辛、氯苯類化合物等；在滯留時間2秒，675°C，多氯聯苯會開始分解；750°C，可摧毀99.8%以上的多氯聯苯分子。如果滯留時間2秒，1,000°C，並有3%的剩餘氧，可確保多氯聯苯99.9%以上的摧毀率。

一般焚化設施是於處理多氯聯苯含500ppm或以上之多氯聯苯廢棄物。

其最低操作條件為

- (1)焚化溫度1,200°C，滯留時間2秒，並有3%的剩餘氧。
- (2)焚化溫度1,600°C，滯留時間1.5秒，並有2%的剩餘氧。
- (3)燃燒效率須達99.9%，多氯聯苯的摧毀率須達99.9%。

2. 熔鹽反應法(Molten salt reaction)

一般熔鹽在熔點溫度以上，仍保持其類似格子(Quasi-Lattice)結構。大部分不帶電的物質，在熔鹽中呈溶解狀態，這可能是因為穩定性物質，在半結晶熔鹽中取得電價，而成極化狀態。這種使中性物質成極化狀態的過程，使得進行化學變化所需能量降低。在此種情況下，如果令其暴露在氧氣中，氧化所需的溫度，就較一般正常情況下，所須氧化溫度為低。

故此法是將多氯聯苯廢棄物在高溫熔鹽池中氧化，其特點是廢棄物與高濃度氧化劑（氧化性熔鹽，如鹵化金屬，熔點在600°C左右）接觸，所生之鹽體熔相之單位體積之熱含量極高，使得廢棄物很快被加溫到反應溫度。所以能以較低的溫度與較短的滯留時間，得到與一般焚化法有類似的摧毀效果。

3. 化學處理法

(1)化學脫氯法：化學脫氯法是採用一種化學反應劑與多氯聯苯廢棄物起作用，而將多氯聯苯所含氯原子去除。此法並不將聯苯環結構分解。常見的脫氯反應劑是含鈉反應劑，如聚乙二醇鈉(Sodium Polyethylene Glycol, NaPEG)萘化鈉(Sodium Naphthalide)。

(2)電漿弧光熱解法

電漿是一種半離子化的氣體，有離子、電子和中性分子所組成。電漿氣體是處在一種高能量狀態，如令固體或氣體暴露其中，暴露物分子的化學鍵會被破壞。電漿弧光熱分解法是以電流通過低壓之氣體媒介，使氣體媒介被激發而離子化。在此過程中，電能被轉變為電漿氣體之熱能，所產生的高溫，高於熔鋼的20倍，足以維持廢棄物熱解所須的反應溫度。另一方面，當離子化分子由激態退化時，放出輻射線可為廢棄物所吸收，大約

30%的能量是在紫外光線範圍，此時會對氯化有機物產生脫氯作用。以此法處理多氯聯苯廢棄物之最終產物是CO, CO₂, HCl, H₂, H₂O，摧毀效率在99.9999%以上，並且測不到戴奧辛等副產物的存在。電漿弧光熱分解法乃是廢棄物吸收光能和熱能而導致分子結構物分解的反應，其與一般焚化法之氧化反應不同，在於毋須大量空氣，是故所佔空間也很小。

4.物理處理法

逆滲透法和活性碳吸附，可用來濃縮多氯聯苯污染水，以減少所須處理或處置的體積。而其濃縮液與使用過的活性碳，仍應加以妥善處理或處置。

四、結 論

人類活動所產生的有毒物質、合成有機物及廢棄物，過去未經處理就隨意丟棄、掩埋，而其種類及數量隨科技提升與經濟發達，規模擴大且變得複雜，使得廢棄物處理及處置工作日益困難。

以目前國內各產業所產生有害廢棄物的種類及物性，並且考慮生產環境、技術層次以及政策性問題等因素。國內有害廢棄物的處理涉及處理成本、處理技術、土地掩埋以及資源再生等問題，在尚未妥善解決前，一些有害廢棄物如多氯聯苯等，必須採「境外處理」之跨國性方式解決為較佳。

一般毒性化學物質，透過不同之環境媒介，釋放到環境中，往往造成生態環境的破壞，甚至污染飲水、食物及整個生活環境。像最近爆發的「台灣美國無線電公司(RCA)挖井傾倒有毒廢料事件」，可能已經造成地下水及土壤遭受嚴重污染，而且其廢料中多含神經毒性及致癌物質，對人體健康造成重大威脅。

對於多氯聯苯之分析方法上，因其在環境中含量極微，須先經過前處理將其濃縮純化，此時萃取濃縮方法的回收率，可知此分析方法的誤差程度與可行性。另一個重點在於多氯聯苯本身同分異構物多達209種，且無單一標準品，所以要辨別其層析圖譜有其困難度。至於去污與處理技術，仍擔心有二次污染產生，必須小心妥善處理，才不致使環境再遭受迫害。

參考文獻

- 1.李文智等人，地區多氯聯苯之濕沉降，中國環境工程學刊，第三卷，第四期，pp.217-226，1993。
- 2.王碧，環境中有機毒性物質分析方法之研究，環保通訊社，1988。
- 3.周薰修，多氯聯苯在台北縣魚貝類殘留量之分析，第一屆環境分析研討會論文集，pp.276-291，1986。
- 4.高銘木，多氯聯苯對生態環境的毒害，工業污染防治，第三十六期，pp.1-7，1991。
- 5.陳秋揚，環境中的污染物對人類生殖能力之影響及其所誘發之先天缺陷，環境衛生第四輯，台灣省公共衛生研究所，pp.15-20，1986。
- 6.劉希平、鄭福田，多氯聯苯之檢量與鑑定，工業污染防治，第三十三期，pp.171-187，1990。
- 7.劉希平，多氯聯苯(PCB)於大氣中之粒徑分布之沉降速率，工業污染防治，工業污染防治，第五期，pp.82-101，1982。
- 8.蔡嘉一、許整備，有害廢棄物管理及處理技術，歐亞書局，1985。
- 9.龍梧生，PCB之環境污染與清除，工業污染防治，第五期，pp.187-190，1982。
- 10.Hileman,B., Concerns Broaden over Chlorine and Chlorinated Hydrocabons, C&EN, pp.11-20, 1993.
- 12.Manahan , Environmental Chemistry, pp.172-173, 1991.
- 13.Erickson, M.D. , Analytical Chemistry of PCBs, Butterworth Publishers, 1986.
- 14.Johnston, R., Marine Pollution, pp.451-452, 1976.
- 15.Tatsukawa, R., Contamination of Chlorinated Organic Substances in the Ocean Ecosystem, Water Science Techonology , Vol.25 , No.11 , pp.1-8, 1992.