

戴奧辛特性、分佈及控制

鍾昀泰* 張木彬**

摘要

環境中戴奧辛的來源有許多種，除了化學工業製程旁反應所造成的不純物之外，燃燒程序同樣會造成戴奧辛排放。美國環保署最近公佈的戴奧辛風險評估報告初稿中，已確認戴奧辛之致癌性及對人體免疫及生殖系統的危害，且在大氣、水體及土壤環境中皆可見其蹤跡，因此戴奧辛的控制實屬重要。一般而言，控制戴奧辛的排放可分為減少戴奧辛生成以及去除已生成之戴奧辛兩種方法，然而最佳的控制技術則仍需依污染源的操作方式而選擇之。86年8月環保署已正式發佈廢棄物焚化爐戴奧辛管制及排放標準，這是我國首度對焚化爐排放戴奧辛進行管制。未來國內各廢棄物焚化廠應如何改善以有效降低戴奧辛之排放並符合管制標準，值得大家關注。

【關鍵字】

- 1.戴奧辛(dioxins)
- 2.焚化爐(incinerator)
- 3.排放標準(emission standard)

*國立中央大學環境工程研究所碩士

**國立中央大學環境工程研究所教授

一、前　　言

台灣地區自從民國73年訂定「垃圾處理方案」以來，便積極推動大型垃圾焚化爐的興建計劃，預計未來將操作22座大型垃圾焚化爐，每天可處理的垃圾量高達22,050公噸⁽¹⁾。然而根據國內外研究結果顯示，垃圾焚化可能排放各種污染物質，包括汞、鉛、鎘、鉻、砷等重金屬及戴奧辛，其中又以戴奧辛素有「世紀之毒」之稱，最受世人重視，因此歐洲共同體、美國、加拿大及日本等先進工業國家，均已針對廢棄物焚化爐之戴奧辛排放量訂定嚴格之排放標準加以管制。

雖然近年來隨著污染防治技術不斷研究改進，焚化爐之戴奧辛污染問題已可獲得相當程度的控制，然而政府在推動大型垃圾焚化爐的興建計劃時，仍常遭民眾質疑將造成戴奧辛污染，造成相當大的阻力。為了順利推動既定的垃圾處理方案，唯有使民眾充分瞭解焚化爐排放戴奧辛之相關資訊，以避免因無知而造成之恐懼與排斥心裡，並進一步建立共識與互諒。本文從戴奧辛基本性質、環境宿命、各國焚化爐排放戴奧辛之情況與相關法令作全面性回顧，期能使大眾對此問題之背景有概略的認識。

二、戴奧辛特性

2.1 戴奧辛的基本性質與發生源

在一般環境領域中所俗稱之戴奧辛，事實上是泛指兩種具有相似物理、化學及生物性質的三環芳香族碳氫化合物，分別為 polychlorinated dibenzo-p-dioxins(PCDD)以及 polychlorinated dibenzofurans(PCDF)，具有如圖1所示之化學結構式：

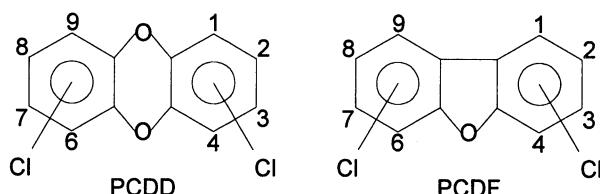


圖1 PCDD及PCDF之化學結構式

18 戴奧辛特性、分佈及控制

在戴奧辛化學結構式的兩個苯環上，共有八個可以與氯原子鍵結的取代基位置，分別以1~4及6~9標示，最多可以有八個氯原子鍵結其上，隨著鍵結的氯原子個數及位置的不同，共有75種PCDD及135種PCDF同源物（congener）。

戴奧辛在常溫下為無色固體，熔點隨所含氯原子數的不同從110°C至330°C不等，在22°C水中之溶解度約為12.5~19.3 ng/L⁽²⁾，一般而言，其水溶性隨鍵結氯個數的增加而減少，對大多數有機溶劑的溶解度亦不大。低結合氯（三氯以下）之戴奧辛揮發性較高，但揮發性亦隨鍵結的氯數增加而降低。由於戴奧辛具有高親脂性，進入人體後即積存於脂肪當中，此外，與泥土或其他顆粒物質之間也容易形成強鍵，一旦造成污染，極不容易清除⁽³⁾。在化學穩定性方面，由於戴奧辛之化學性質相當穩定，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⁽⁴⁾包括：

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

最早合成此類化合物的報導為1872年Merz及Weith將五氯酚之鉀鹽（potassium pentachlorophenate）加熱生成"perchlorophenyleneoxyd"，在1890年Hugou-nenq將五氯苯甲醚（pentachloroanisole）用硫酸處理亦生成"per-chlorophenyleneoxyd"，直到1960年"perchlorophenyleneoxyd"才被證實為八氯戴奧辛（octachlorodibenzo-p-dioxin，OCDD）⁽⁶⁾。

戴奧辛本身並非工業產品，不具商業價值，主要是以工業上製造除草劑、消毒劑或燃燒程序副產物的形式出現。一般而言，在上述產品中的含量不高。此外，戴奧辛也會被發現以不純物的型態出現在木材或紙類的防腐劑中（如PCP：五氯酚），前幾年喧騰一時的五氯酚紙黏土事件之後續研究發現，戴奧辛亦存在市售的紙黏土中，造成不小的震撼。

環境中戴奧辛的來源有許多種，除了前述化學工業製程旁反應所造成的不純物之外，燃燒程序同樣會造成戴奧辛排放。根據一項針對美國湖泊底泥中戴奧辛濃度的調查研究，顯示自1940年代以後，底泥中的戴奧辛含量有明顯增加的現象，此一

年代趨勢與氯化芳香族化合物的生產年代相當一致，暗示此類化合物的生產活動是環境中戴奧辛的主要來源之一⁽⁷⁾。然而在另一項針對英國南部市郊土壤的長期調查則顯示自1856年至1886年，土壤中戴奧辛的含量一直維持在31 ng/kg的水準，此後土壤中戴奧辛的含量便逐年增加，到了1986年這個數值上升至88~95ng/kg的水準，類似的結果亦出現在植物表面沈積戴奧辛的研究中；而同一時期內，人類活動最明顯的改變是大規模的開墾，導致大量林木被焚燒，工業化亦使得煤炭及其他石化燃料用量大幅增加，因此燃燒行爲亦可視為環境中戴奧辛含量上升的合理假設之一⁽⁸⁾。

根據Sheffield等人的推估，在美國各種不同的燃燒行爲中以森林火災、家庭木材燃燒及各種廢棄物焚化爐為戴奧辛排放的主要來源⁽⁹⁾，而各主要戴奧辛排放的燃燒源當中，較有可能加以控制的便是各種廢棄物焚化爐及大型鍋爐設施，因此這些排放源即成為各國政府優先管制的對象。

表1 戴奧辛之物理化學性質⁽⁴⁾⁽⁵⁾

鍵結氯原子數	水中溶解度 ($\mu\text{g/L}$)	分子量	熔點 ($^{\circ}\text{C}$)	蒸氣壓 (Pa)
dibenzo-p-dioxin	842	184	123	0.06
1-chloro-	417	218.5	105.5	0.01
2-chloro-	278	218.5	89	0.02
2,3-dichloro-	14.9	253	164	3.9×10^{-4}
2,7-dichloro-	3.75	253	210	1.2×10^{-4}
2,8-dichloro-	16.7	253	151	1.4×10^{-4}
1,2,4-trichloro-	8.41	287.5	129	1.0×10^{-4}
1,2,3,4-tetrachloro-	0.63	322	190	6.4×10^{-6}
1,2,3,7-tetrachloro-	0.42 (20°C)	322	175	1.0×10^{-6}
1,3,6,8-tetrachloro-	0.32 (20°C)	322	219	5.37×10^{-4}
2,3,7,8-tetrachloro-	0.2	322	305	4.5×10^{-6}
1,2,3,4,7-pentachloro-	0.118 (20°C)	356.4	196	8.8×10^{-8}
1,2,3,4,7,8-hexachloro-	0.00442 (20°C)	391	273	5.1×10^{-9}
1,2,3,4,6,7,8-heptachloro-	0.0024 (20°C)	425.2	265	7.5×10^{-10}
octachloro-	0.0004 (20°C)	460	332	1.0×10^{-10}

20 戴奧辛特性、分佈及控制

一般在表示戴奧辛的毒性時，經常引用所謂「毒性等值」（toxicity equivalency）的觀念。雖然2,3,7,8-TCDD是所有戴奧辛物質中最具毒性的化合物，但是其他化學結構類似的化合物都可能與2,3,7,8-TCDD具有相同的毒性作用機制。此外，一般暴露於戴奧辛的情況下，毒性的高低往往由多種戴奧辛化合物混合作用所決定，因此學者根據Ah受器對各單一戴奧辛化合物的感受程度，分別訂定不同「毒性等值係數」（toxicity equivalency factors；TEFs），並利用此方法計算各類化合物混合時的總毒性，即所謂的「毒性當量」（toxicological equivalent amount；TEQ）。

表2 美國各種不同燃燒源戴奧辛年排放量推估⁽⁹⁾

燃燒源	PCDD排放量 (g/year)	PCDF排放量 (g/year)
市鎮廢棄物焚化爐		
-飛灰排放	2,900~7,100	4,900~15,600
-廢氣排放	250~13,700	550~21,700
下水道污泥焚化爐-廢氣排放	1,400~3,300	1,500~6,500
燃煤鍋爐		
-飛灰排放	ND~300	30~1,300
-廢氣排放	300	700
木質燃料-廢氣排放	1,800	*
家用燃油-廢氣排放	<1	*
家用燃氣-廢氣排放	900	*
家庭木材燃燒-廢氣排放	0~30,200	*
車輛輪胎摩擦-廢氣排放	6,000	*
森林火災-廢氣排放	58,700	*
油脂燃燒-廢氣排放	3,300	*
機動車輛排放-廢氣排放	200	*
香菸燃燒-廢氣排放	2~4	*

--表示未調查

2.2 戴奧辛的毒理性質

各種戴奧辛同源物的毒性並不一致，其中具強烈急毒性而最為人所注意的有17種（表3），至於沒有鍵結氯之戴奧辛與八氯戴奧辛的急毒性較小。一般相信戴奧辛的毒性作用致病機制與平面型多氯聯苯十分相似，可能皆經由與動物體內的Ah受

器(Ah receptor)發生作用而產生毒性，這類與Ah受器發生作用的化學物質必須是平面型的化合物。此外，比較不同戴奧辛同源物之毒性與化學結構式可以看出，位於PCDD及PCDF側面的四個氫原子被氯原子取代(2,3,7,8-substituted)，是強急毒性戴奧辛之共同基本結構。其中最毒的同源物是2,3,7,8-TCDD，動物實驗顯示其對於雄性天竺鼠的半致死劑量僅為 $0.6 \mu\text{g/kg}$ 體重，急毒性為巴拉松的一萬倍⁽¹⁰⁾，因而有「世紀之毒」的稱號。2,3,7,8-TCDD對於不同動物之急毒性差異極大，此種毒性的差異為有機鹵化芳香化合物之特性，其他如多溴聯苯的毒性亦屬此種型態⁽⁶⁾。

表3 毒性較高之17種戴奧辛及其毒性等值係數

PCDD同源物	毒性等值係數(I-TEF*)	PCDF同源物	毒性等值係數(I-TEF)
2,3,7,8-TCDD	1	2,3,7,8-TCDF	0.1
1,2,3,7,8-PeCDD	0.5	2,3,4,7,8-PeCDF	0.5
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0.1	1,2,3,7,8-PeCDF	0.05
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0.1	1,2,3,4,7,8-HxCDF	0.1
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0.1	1,2,3,7,8,9-HxCDF	0.1
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0.01	1,2,3,6,7,8-HxCDF	0.1
OCDD	0.001	2,3,4,6,7,8-HxCDF	0.1
		1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0.01
		1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0.01
		OCDF	0.001

* I-TEF : International TEF

一般在表示戴奧辛的毒性時，經常引用所謂「毒性等值」(toxicity equivalency)的觀念。雖然2,3,7,8-TCDD是所有戴奧辛物質中最具毒性的化合物，但是其他化學結構類似的化合物都可能與2,3,7,8-TCDD具有相同的毒性作用機制。此外，一般暴露於戴奧辛的情況下，毒性的高低往往由多種戴奧辛化合物混合作用所決定，因此學者根據Ah受器對各單一戴奧辛化合物的感受程度，分別訂定不同「毒性等值係數」(toxicity equivalency factors; TEFs)，並利用此方法計算各類化合物混合時的總毒性，即所謂的「毒性當量」(toxicological equivalent amount; TEQ)。

22 戴奧辛特性、分佈及控制

毒性等值的觀念有下列幾項假設：

- 1.所有戴奧辛化合物的毒性作用機制都經由與Ah受器作用而產生毒性。
- 2.個別化合物的毒性總和是這些化合物相加成的結果。
- 3.只使用「毒性等值係數」便足以表示大部分的戴奧辛毒性。

雖然至今尚無任何人類因過度暴露於戴奧辛而直接致死的案例發生，但是有報告指出若長期暴露於戴奧辛，將導致皮膚氯痤瘡、免疫系統受損、致癌及致突變等嚴重傷害。在美國環保署最近公佈的戴奧辛風險評估報告初稿中，確認了戴奧辛的致癌性，以及對人體生長、免疫與生殖系統的破壞，值得注意的是戴奧辛對於生化及細胞作用機制造成的改變，僅需極低濃度的暴露量便足以發生，若一併考慮其餘戴奧辛類化合物如：多氯聯苯在環境中的濃度，則新的戴奧辛類化合物評估風險值較1985年U.S. EPA公佈結果高出500倍⁽¹¹⁾。

2.3 戴奧辛的生成機制

由於戴奧辛並無實際之用途，因此在工業上沒有生產，主要是由化學工業製程的旁反應或燃燒程序生成，此外近年來有些實驗室為了研究的需要，而有少量的合成，以作為戴奧辛分析所需之標準品。

PCDD主要合成途徑有下列四種⁽⁶⁾：

- 1.Ullmann縮合反應（Ullmann condensation reactions）：具有鄰位取代基的酚（ortho-substituted phenols）化合物，在鹼性溶液中以金屬銅粉末或是銅鹽作為催化劑，加熱至200~300°C即可生成PCDD；溫度高低及鹼性強弱視反應物種而異，最常見的鄰位取代基為氯原子或溴原子，但亦可為磺酸、磺酸酯、硝基及羧基酯。
- 2.自由基反應（free radical reaction）：多氯酚以鹵素或其他弱氧化劑處理，經由多鹵苯氧自由基（polyhalogenated phenoxy radical）中間物而生成PCDD。
- 3.與鄰苯二酚鹽之反應（catechol-based reaction）：鄰苯二酚鹽與鄰二鹵苯（ortho-dihalobenzene）在DMSO溶液中加熱，可生成相當高含量的PCDD。
- 4.取代反應（substitution reaction）：不含鍵結氯的戴奧辛，環上的氫原子可以被氯原子取代成為PCDD。

PCDF的合成途徑則可分為下列三類⁽⁶⁾：

- 1.多氯聯苯氧化：其反應機構有(1)兩個苯環上相鄰（ortho-）的氯原子行脫氯反應

生成 Cl_2 ；(2)其中一個苯環上發生2,3-chlorine shift，與另一苯環之間形成相鄰的氫及氯原子，而後行脫氯及脫氫反應生成 HCl ；(3)兩個苯環上相鄰的氫及氯原子行脫氯及脫氫反應生成 HCl ；(4)兩個苯環上相鄰的氫原子行脫氫反應形成 H_2 。

2.多氯酚鹽的聚合反應。

3.多氯酚鹽與多氯苯的反應。

至於燃燒程序中詳細的戴奧辛生成機制至今仍未獲得充分證實，目前僅能確定在焚燒含氯有機物時，若燃燒條件不良，則有可能生成戴奧辛，此外在溫度較低的燃燒區之後，複雜的熱合成反應也會產生戴奧辛。根據前人的研究結果，焚化爐排放戴奧辛的來源有下列四種假說⁽¹²⁾⁽¹³⁾：

1. 焚化爐進料本身含有的戴奧辛揮發至氣流中，其中一部份未反應而通過燃燒室，隨煙道氣排放至焚化爐外。
2. 生成戴奧辛之前驅物質（precursors）如：氯苯、氯酚、PCB等碳氯化合物，在低於足以摧毀前驅物質的燃燒溫度之下行氣態均相反應生成戴奧辛，戴奧辛本身可視為上述前驅物質的不完全燃燒產物（products of incomplete combustion；PICs）。
3. 與戴奧辛結構相似之小分子有機前驅物質，利用氣流中懸浮的飛灰、碳粒，或是污染防治設備所攔截下的飛灰、碳粒以及污染防治設備本身的金屬表面作催化劑，行縮合反應生成戴奧辛。
4. 與戴奧辛結構不相關的含碳巨分子於氧氣及外來氯源的情況下，行de novo合成反應生成凝結相的戴奧辛，碳煙（soot）即為此類含碳巨分子的典型代表。

由於許多進料中不含戴奧辛的焚化爐仍然會排放高濃度的戴奧辛，顯示上述第一種假說並非焚化爐排放戴奧辛的主要來源。此外，在一般現代化焚化爐操作溫度（926.7°C）之下，以氣態存在之戴奧辛將完全被摧毀⁽¹⁴⁾，因此即使以此種形式存在的戴奧辛自焚化爐進料中揮發出來，亦不可能通過第二燃燒室的高溫排放到大氣中。

在Rubey等人的研究中曾經提到前驅物質的不完全燃燒現象，會生成氣相的戴奧辛⁽¹⁵⁾，此種說法雖然未獲得證實，卻廣受1980年代前期的研究者接受。然而如同第一種假說所面臨的反證：即使前驅物質在溫度較低的第一燃燒室，因不完全燃燒而生成氣相的戴奧辛，也無法通過第二燃燒室的高溫，繼續存在於焚化廢氣之中，因此這種假說無法圓滿解釋所有焚化爐排放戴奧辛的現象。

24 戴奧辛特性、分佈及控制

在一些涉及氯氣、氯化氫、氯酚及氯苯等前驅物質的研究中顯示，當溫度於 593.3°C 左右，前驅物質會透過適當的觸媒催化，行縮合反應生成戴奧辛⁽¹⁶⁾，在此同時包括脫氯、摧毀、重組及生成反應都會發生，並且彼此競爭⁽¹⁷⁾；儘管如此，與 de novo 合成反應相比較，前驅物縮合反應的戴奧辛產率（yield）仍明顯高於前者⁽¹⁸⁾，故成為近幾年戴奧辛相關研究的重點，值得注意的是前驅物縮合反應與 de novo 合成反應這二種機制亦會互相競爭反應所需的活性表面（active sites）⁽¹⁹⁾。

經由 de novo 合成反應生成戴奧辛是另一個研究重點；de novo 是源自於拉丁文中“from the new”的意思，意指從頭、重新，與前驅物縮合反應本身便具備戴奧辛相似結構的情況相比，此種異相催化反應通常是透過金屬或粒狀物的催化作用，將與戴奧辛結構不相關的含碳巨分子轉變成戴奧辛，並且伴隨著迪亞康程序（Deacon process）一併發生。

迪亞康程序是利用銅鹽催化劑於 400~500°C 以氯氣氧化 HCl，將其轉變成 Cl₂ 的一種方法，當加入有機化合物時，則會與生成的氯氣產生氯氧化作用。de novo 合成反應便是利用此種原理，使原本不含有氯的含碳巨分子轉變為具有鍵結氯之戴奧辛。目前對於 de novo 合成反應的詳細路徑仍無法確切說明，因此這個領域的研究仍有待更多心力的投注。

2.4 影響戴奧辛生成的因素

由於前驅物縮合反應及 de novo 合成反應是焚化爐排放戴奧辛最主要的途徑，因此相關的影響因子就顯得格外重要。溫度是其中最容易控制且一般學者較有共識的因子，然而不同的反應物種及飛灰成分都會影響 de novo 合成反應發生的最佳溫度。雖然有研究顯示，飛灰上殘留的碳於高達 550°C 的溫度下仍然會生成戴奧辛，且在低至 50°C 的溫度之下，DD (dibenzo-p-dioxin) 的氯化反應便開始發生，但是一般而言，自 250°C 至 400°C 之溫度區間是焚化爐中戴奧辛大量生成的範圍⁽²⁰⁾。

催化物質如金屬離子的存在，是另一項值得注意的影響因子。銅與鐵離子已被證實在催化生成戴奧辛的過程中，扮演相當重要的角色，而銅離子的催化能力又較鐵離子高 25 倍。金屬離子在焚化爐生成戴奧辛的過程中所扮演的角色大致有下列三種⁽²¹⁾：

1. 介入巨大分子的氯化反應，催化 de novo 合成反應的發生，在 de novo 合成反應中增加銅離子的濃度，其戴奧辛生成的增加量較銅離子添加比例為高。

2.促進環型結構有機分子的縮合 (condensation) 反應，一價銅離子被發現可催化氯酚經由Ullmann縮合反應生成戴奧辛，研究結果顯示二價銅離子的催化能力甚至更高。

3. CuCl 、 CuCl_2 、 CuO 、 CuO_2 及 CuSO_4 可催化迪亞康程序，產生合成戴奧辛所需的氯氣，金屬氯化物也可能分解釋出氯氣或是直接媒介氯化反應的發生。

氯元素的來源是另一項影響戴奧辛生成的因素，可能的來源包括進料中的有機氯化合物、無機氯鹽、燃燒生成的氯氣及 HCl 。有文獻指出，增加進料中的氯元素，並不會造成戴奧辛生成量的明顯上升，而添加有機氯顯然較無機氯鹽更容易生成高氯數的戴奧辛⁽²²⁾。以往的學者認為 HCl 並不會直接介入戴奧辛的生成反應中，其影響多半是經由迪亞康程序生成氯氣，再由氯氣與有機物質發生氯化反應生成戴奧辛，然而最近的研究結果顯示，氯氣及 HCl 均可能分別經由不同的反應機制介入戴奧辛的生成反應⁽²³⁾，因此 HCl 在戴奧辛生成反應中的確切機制仍有待進一步研究。

有許多不同形式的碳源都可能形成戴奧辛，例如各種脂肪族 / 芳香族化合物、活性碳、焦炭、煤炭等，甚至於以 CO_2 為原料，在 HCl 存在的大氣條件下亦可形成PCDD。然而一些特定的碳源性質對於戴奧辛生成仍有相當程度的影響，例如碳源中脂肪族 / 芳香族化合物的比例，以及某些特殊官能基在碳源中的含量，對於戴奧辛生成的難易具有重要的影響力；間接的證明便是利用石墨為碳源的實驗中，由於極低的脂肪族 / 芳香族化合物比例以及石墨本身的晶體結構特性，使其無法生成戴奧辛⁽²¹⁾⁽²⁴⁾。

氧氣以及水分含量亦會影響戴奧辛的生成，氧氣在戴奧辛de novo合成反應中是基本的要素，而在前驅物質縮合反應中則非絕對必要。不同的氧氣含量會改變戴奧辛的生成量與異構物物種分佈，有文獻指出，在10%氧氣含量下生成的戴奧辛為1%氧氣含量下的十一倍⁽²¹⁾，一般以5%到10%的氧氣含量為戴奧辛生成的高峰區，在此濃度範圍之內隨著氧氣含量遞增，所產生PCDD / PCDF比值隨之上升，至於PCDD及PCDF氯化的程度則與氧氣濃度無關⁽²⁵⁾。

水分存在對於戴奧辛生成的影響則眾說紛紜。Stieglitz等人發現在300°C的碳 / 飛灰系統中，水分的存在使得戴奧辛生成量上升；Addink等人則發現在350°C之下，飛灰上活性碳反應生成戴奧辛的總量不受水分影響，且整體反應傾向於生成低

26 戴奧辛特性、分佈及控制

氯數的戴奧辛；在Jay等人的研究中，卻顯示於300°C空氣中的charcoal / MgSiO₂ / CuCl₂系統裡，水分的存在會造成戴奧辛生成量下降⁽²¹⁾。造成結論如此分歧的現象或許與水分子在戴奧辛生成反應中的複雜角色有關，水分在戴奧辛生成反應中所扮演的角色可能包括：

1. 提供額外的氫元素，導致反應傾向於生成低氯數的戴奧辛。
2. 提供額外的氧元素，有利de novo合成反應進行。
3. 提供額外的OH·自由基，促進de novo反應生成戴奧辛。
4. 與可能的前驅物質競爭飛灰表面的吸附位址，阻止戴奧辛生成。
5. 改變迪亞康程序的化學平衡，造成氯氣濃度下降，使反應不利於戴奧辛生成。

上述假說除了第一項已經過實驗的證實，其餘四點則仍須經過進一步的驗證。至於水分對於戴奧辛生成的影響，對垃圾含水率一向偏高的台灣地區而言，更顯其重要性。

三、戴奧辛之環境宿命與人體暴露

3.1 大氣中戴奧辛之分佈與傳輸

根據U.S. EPA於1994年9月公佈的戴奧辛風險評估報告草稿顯示，人類暴露於戴奧辛的主要途徑乃是經由攝入含有微量戴奧辛之食物所致，而戴奧辛進入食物鏈的初級機制則是透過大氣沈降，因此大氣中戴奧辛的濃度分佈及傳輸行為是首先要探討的項目。

依據德國Hessen地區的長期監測資料顯示，1991年該地區六個不同測站所測得大氣中戴奧辛的年平均毒性當量(NATO/CCMS 1988)介於0.048~0.146 pg TEQ/m³之間，其中又以工業區附近的污染程度最高，至於未受粒狀物排放影響的郊區則如預期般為最低污染地區⁽²⁶⁾。另一項荷蘭地區的研究則顯示，在某大型市鎮廢棄物焚化爐排氣沈降區的大氣中，附著於粒狀物表面的戴奧辛濃度介於15±5~125±25 fg I-TEQ/m³，據估計當地大氣中粒狀物表面戴奧辛濃度的背景值約為10~15 fg I-TEQ/m³⁽²⁷⁾，顯示粒狀物表面的戴奧辛對於大氣中戴奧辛濃度的影響值得重視。綜合上述文獻之研究結果，可以推測在一般大氣中，戴奧辛的濃度大約在10⁻¹³~10⁻¹⁴ g I-TEQ/m³的水準，而受到人為排放粒狀物污染的嚴重程度，可作為大氣中戴奧辛濃度高低的參考指標。

一般而言，戴奧辛在大氣中的轉化途徑包括蒸發、沈降及光解等三種，其中蒸發為固體表面吸附的戴奧辛進入氣相之途徑，然而受限於高吸附常數、高親脂性與極低的蒸汽壓，使得戴奧辛傾向於分佈在顆粒的表面，特別是在一些含有高量有機碳的顆粒上。由於高氯數的戴奧辛較具親脂性，因此在顆粒表面有較高的濃度分佈，至於4~5氯戴奧辛於氣相中的濃度分佈則較高氯數的戴奧辛為高。影響戴奧辛在氣固相之間分佈的其他因素，尚包括溫度以及大氣中存在粒狀物表面積的多寡，此二者為影響大氣中戴奧辛氣固相分佈的主要因素。

沈降是分佈於大氣中固相戴奧辛最主要的去除機制，一般情況之下以乾沈降為主，溼沈降的貢獻量雖然稍低，卻也不容忽視，特別是小粒徑的顆粒，其去除機制通常是透過溼沈降進行。在偏遠的北海地區，由於大氣中懸浮的顆粒粒徑較小，大部分的懸浮微粒是以溼沈降方式去除，因此估計該地區每年 500 g I-TEQ 的戴奧辛沈降負荷中，溼沈降佔了約三分之二⁽²⁸⁾。此外，van Jaarsveld 及 Schutter 的模擬研究中亦發現，雖然戴奧辛在顆粒上的含量與顆粒質量成正比，然而粒徑大於 20 μm 的大顆粒通常僅在大氣中停留數小時，隨即以乾沈降的方式自大氣中去除，而小粒徑的顆粒平均可在大氣中停留達三天之久，因此就大氣中戴奧辛的分佈而言，小顆粒表面吸附的戴奧辛佔大氣中戴奧辛總量的 50% 以上。

氣相的戴奧辛濃度就毒性當量的觀點而言，約佔大氣中戴奧辛總量的 25%，甚至更少，其沈降速率受到低水溶性及高化學穩定性的影響，遠不及粒狀物之沈降速率，通常均忽略不計，主要的去除機制可能為光催化降解反應。一般相信氣相戴奧辛的氧化光解反應速率相當快速，雖然至今尚無 OH· 自由基影響大氣對流層中 PCDD/F 降解的相關研究，然而有研究顯示 OH· 自由基降解反應為大氣對流層中 DD (dibenzo-p-dioxin) 及 DF (dibenzofuran) 經化學程序損失的主要途徑，估計其平均的生命週期分別為 1.0 及 3.7 天⁽²⁹⁾。

顆粒表面的戴奧辛一樣會經由光解及其他化學反應進行轉化，然而轉化速率相對於沈降去除而言，顯得微不足道，一般平均的轉化率約為每小時 0.1%⁽³⁰⁾。值得注意的是，伴隨光解反應的進行，戴奧辛會傾向於生成較低氯數的物種，導致高毒性戴奧辛之比率有上升的現象。

由於大氣中高達 50% 以上的戴奧辛被吸附在小顆粒表面，且小粒徑的粒狀物在大氣中的停留時間平均可達數天之久，因此長程傳輸對於戴奧辛在環境中污染行為的影響相當值得探討。有文獻指出，荷蘭當地超過 30% 的戴奧辛沈降負荷，是來自

28 戴奧辛特性、分佈及控制

於周圍國家的長程傳輸；對於瑞典中部而言，更有高達80%的戴奧辛沈降量並非瑞典本土排放源所造成，這項數據與當地外來氮氧化物、硫氧化物等氣態污染物質的貢獻量相當。在評估長程傳輸時的不確定因素，主要來自於對粒徑分佈及戴奧辛在顆粒上濃度分佈資料的欠缺，因此相關的背景資料收集與研究，對於精確描述長程傳輸行為有決定性的影響。最近的一項國外研究結果顯示，懸浮微粒吸附的戴奧辛大約有90%集中在氣動粒徑（aerodynamic diameters）小於 $1.35\text{ }\mu\text{m}$ 的顆粒之上，此外各種戴奧辛同源物在各粒徑的分佈情形十分一致，顯示不同戴奧辛異構物於顆粒表面的行為相當類似⁽³¹⁾。

3.2 水體中戴奧辛之分佈

由於戴奧辛之高親脂性，其在水體的分佈，與水中懸浮之粒狀有機碳（POC）及溶解性有機碳（DOC）的濃度息息相關；隨著POC及DOC量的增加，戴奧辛於水中的平衡將偏離真溶液的濃度，使生物可直接攝入的溶解相戴奧辛含量減少。由於溶解性有機碳在水中的濃度本就不高，因此分佈於其上的戴奧辛濃度也就不如顆粒表面吸附來的多。通常用於描述戴奧辛在溶解相及吸附相之間分佈的參數有下列幾種⁽³²⁾：

1. K_p : the particulate to water partition coefficient；用於描述戴奧辛吸附於懸浮微粒上的程度。
2. K_{oc} : the organic carbon to water partition coefficient。
3. K_{ow} : the octanol-water partition coefficient；預測戴奧辛對有機物質的親和力，用於描述有機污染物的環境宿命。

根據波羅的海戴奧辛及PAH於溶解相與吸附相之間分佈的研究顯示，雖然理論上有65%的戴奧辛會吸附在顆粒表面，但是實測結果顯示溫水層中TCDD、TCDF、HxCDF及OCDF吸附在顆粒表面的比例僅大於35%，至於其他戴奧辛物種的吸附比例則在65%以上。此外，顆粒吸附戴奧辛的濃度與脂肪含量的關係亦較其與有機碳濃度的相關性更密切，顯示在估算顆粒吸附戴奧辛的特性時，以顆粒中的脂質含量為較佳的推估依據⁽³³⁾。

有文獻指出，不同地點採集的湖泊底泥樣品，具有相似的戴奧辛物種分佈，而且其分佈隨底泥深度（年代）的變化情形亦相當類似，基於不同地點化合物降解速率可能不一樣的假設，可以推測一旦戴奧辛與底泥結合之後，便保持其原始的面貌

而不再降解⁽⁷⁾。在Knutzen等人的研究中發現，淺水區好氧性底泥中戴奧辛的濃度與深層厭氧性底泥類似，顯示底泥中的戴奧辛，在不同氧化還原條件之下具有相似的化學穩定性⁽³⁴⁾。至於對生物降解的抗性方面，Moore等人指出戴奧辛在土壤及底泥中的生物分解性都不高⁽³⁵⁾，因此水體底泥中的戴奧辛濃度，在探討環境中戴奧辛污染的年代關係上具有相當重要的參考價值。印第安那大學的一群學者便結合湖泊底泥及大氣的研究成果，提出一套觀點，用於解釋美國五大湖區戴奧辛污染源、大氣傳輸機制、沈降行爲與底泥中戴奧辛濃度的關係；研究結果顯示人類活動是環境中戴奧辛濃度累積的主因，而五大湖區底泥中的戴奧辛，主要是來自於含氯有機廢棄物的燃燒，而非燃煤造成的影響⁽⁷⁾。

關於戴奧辛在水生食物鏈之中的研究，大部分是以魚體為主要對象，研究的類型可粗分為控制條件下的暴露實驗及野外捕集之濃度調查等兩大類，由於缺乏標準的採樣及樣品製備程序，因此相關研究的成果雖多，彼此之間卻很難相互比較，但是有些研究成果所顯現的趨勢仍然值得重視，包括戴奧辛之生物濃縮效應、生物累積性、生物轉化性及生物放大效應等。

生物濃縮（bioconcentration）是指化學物質自水中經由魚鰓薄膜直接進入魚體，生物濃縮因子（bioconcentration factor；BCF）則被用於描述此種程序，達成平衡時的BCF值可用於推測化學物質在魚體內及水中濃度之比例，不同種類的魚則有不同的BCF值。生物濃縮的相關研究大多集中在1980年代前期，當時學者對於戴奧辛進入魚體的確切途徑並非十分清楚，然而隨著研究成果的累積，可以發現不論是從戴奧辛的水溶性或由 K_{ow} 值推估，實測之戴奧辛BCF值不但較預期為低，且低於其他氯化有機物如PCB及DDT，可能的原因是大部分戴奧辛都吸附在懸浮性或溶解性有機物之上，使其不易穿透魚鰓進入魚體。此外7~8氯的戴奧辛具有較低的BCF值，顯示高氯數戴奧辛的低水溶性以及較大的分子體積，都會阻礙其穿透魚鰓，而特定戴奧辛物種較容易被代謝亦是造成BCF值偏低的原因之一⁽³⁶⁾。

當越來越多證據顯示戴奧辛經由魚鰓進入魚體的量不足以解釋魚體內戴奧辛濃度之時，研究的重點便逐漸轉向生物累積性（bioaccumulation）方面。生物累積因子（bioaccumulation factor；BAF）是指化學物質在魚體內及其食物中濃度的比值，當達成平衡時可用於定量此一攝食程序⁽³⁷⁾。Kuehl等人認為鯉魚攝入水中懸浮的飛灰，可能為戴奧辛進入魚體的最重要途徑，對於此種特殊的攝食行為，Kuehl等人則以生物可獲得度指標（bioavailability index；BI）表示。BI值是指每一克魚肉脂肪中戴奧辛累積濃度對飛灰中每一克碳元素中戴奧辛濃度的比值，通常BI值隨著戴

30 戴奧辛特性、分佈及控制

奧辛鍵結氯數的增加而降低。由於在鯉魚腸道內亦可發現相當量的底泥，因此攝入底泥亦被視為鯉魚體內戴奧辛累積的因素之一⁽³⁶⁾。

生物轉化的作用則會影響不同戴奧辛物種生物累積的速率，有文獻指出，經過生物轉化抑制劑添加處理的戴奧辛物種，其排出魚體的速率較慢，較容易生物累積在魚體之內⁽³⁸⁾。一般而言，以低氯數戴奧辛較易行生物轉化，故生物累積性較差。在Broman等人的生物放大研究中，則發現具有2,3,7,8-鍵結氯的戴奧辛物種，在水生食物鏈中有生物放大的效應，然而其濃度卻隨營養階的增加而降低⁽³⁹⁾。

由於在偏遠極地之海豹及殺人鯨體內都可檢測出戴奧辛，顯示戴奧辛污染問題屬於全球性而非地區性，值得注意的是，在位於食物鏈末端的大型肉食動物體內可發現多種PCDF同源物卻沒有任何PCDD同源物存在，暗示PCDF可能較PCDD更具全球性污染的可能⁽⁴⁰⁾。

3.3 土壤及陸生動植物中戴奧辛之污染狀況

土壤中的戴奧辛分佈情況可能經由化學、生物及物理性程序而改變，其影響包括物種的轉化及傳輸行為。化學程序則包括水解、光解或分子鍵結的斷裂，進而導致污染物種的改變，這種改變可能形成危害程度更高的物種，也有可能降低原污染物質的危害性。生物程序通常是由土壤中的微生物所造成，其結果造成污染物質降解成其他產物。物理程序的作用則以污染物質的傳輸為主，對於其化學性質則不加改變，傳輸的結果可能是位置的改變，也可能轉移至不同的介質中。典型的傳輸行為包括戴奧辛蒸氣經由土壤中的微孔隙擴散，最終進入大氣之中，或是經由降水及洪水的溶淋進入土壤之中，長時間的轉化及傳輸行為將使原始的物種濃度分佈改變。

一項模擬戴奧辛於土壤中傳輸模式的研究顯示，最初在土壤中均勻分佈的2,3,7,8-TCDD經過一段時間之後，其濃度隨深度的變化會呈現鐘形分佈，最高濃度值出現在特定深度的土層之中。從美國時代海灘（Times Beach）及密蘇里州賽馬場取得之戴奧辛土壤樣本亦顯示相同的結果，因此U.S. EPA認為受污染地區的洪水並不會造成TCDD的再散布（redistributed），蒸散行為才是土壤中2,3,7,8- TCDD濃度減少的主要機制。根據國外學者現地土壤採樣的結果，顯示戴奧辛於土壤 / 水系統之分散係數（partition coefficients）介於 3×10^4 L/kg到 1.3×10^7 L/kg之間，由此推算即使在最壞的情況下，2,3,7,8-TCDD溶淋的速度亦遠不及其他傳輸機制，如蒸散及侵蝕作用。戴奧辛蒸汽壓的改變受到溫度影響，有文獻指出，在2公分及10公分

的淺層土壤中，溫度隨每日不同時段的改變極為明顯，然而在48公分的土層之中，溫度則維持一定不隨時段而改變，顯示不同深層土壤中戴奧辛的傳輸行為亦將有所不同⁽⁴¹⁾。

雖然有學者認為光催化降解是土壤表面2,3,7,8-TCDD降解的主要途徑，但是從湖泊底泥的研究中發現，顆粒表面吸附的戴奧辛在長程傳輸之後，只有極少量發生光催化降解，即使考慮到不同吸附表面上的光解反應性不盡相同，但是現有的研究資料顯示，經由光解或氧化造成戴奧辛降解的速率極慢，可以忽略不計。土壤中戴奧辛的生物降解速率同樣極為緩慢，國外研究顯示其降解反應以一階反應的型態進行，反應速率常數為 $6.6 \times 10^{-5}/\text{day}$ ，半生期長達29年⁽⁴²⁾。

自1840至1990年代英國土壤及牧草樣本之分析結果顯示，環境中戴奧辛含量從1890年代開始上升，而一般土壤樣品中含有高比例的OCDD (> 20%)，至於TCDF、PeCDF、HxCDF、HpCDD的比例亦高於10%，此種戴奧辛物種分佈情形與大氣微粒及五大湖底泥中戴奧辛的分佈情況相當類似，而其對應之年代關係顯示燃燒程序為主要的污染源⁽⁸⁾。該研究中，亦利用主成分分析法 (principal component analysis；PCA) 分析不同土壤及牧草樣品中戴奧辛物種的變化趨勢，發現可將所有樣品區分成前期土壤 (1944年以前)、二次世界大戰時期土壤 (1944年)、後期土壤 (1944年以後) 以及前後兩期不同牧草樣品等五種類型。經由比對不同類形之間戴奧辛物種的組成，可以發現前期牧草樣品及二次世界大戰時期土壤中戴奧辛物種以高含量之PCDF為特色，與近代空氣採樣分析的結果類似，顯示為典型燃燒程序的影響，由此可推測早期環境中戴奧辛的來源以燃燒程序為主。反之，後期土壤及後期牧草樣品中戴奧辛物種的分佈以PCDD為主，顯示二次大戰後含氯有機物，特別是五氯酚及2,4,5-T的生產與使用，明顯改變環境中戴奧辛的來源，此外含鉛汽油的使用年代與前述環境中戴奧辛物種分佈的變化趨勢，亦有諸多巧合之處，顯示其亦為可能的戴奧辛污染產生源之一。

歷經過去數十年的研究，如今對於戴奧辛進入食物鏈的初步機制，已經確定主要是透過大氣沈降進行。最近的研究結果進一步指出，並無明確的證據顯示植物會透過根部吸收土壤中的戴奧辛，且土壤是否遭受戴奧辛污染，與植物果實中戴奧辛的濃度並無任何關聯⁽⁴³⁾。另一項研究牛乳中戴奧辛濃度的結果亦顯示，土壤遭受戴奧辛污染的程度並不影響牛乳中戴奧辛濃度，反而是牧草上戴奧辛的沈積量增加會造成牛乳中戴奧辛濃度些微上升，因此可以推測由空氣→牧草→牛體是主要的暴露

32 戴奧辛特性、分佈及控制

途徑。此外，不同戴奧辛異構物在牧草及牛乳間的滯留係數（carryover factors : COF）並不相同，其中以2,3,7,8-TCDD的滯留係數最高，最容易累積在牛乳之中，而OCDD於牛乳中的累積性則僅為2,3,7,8-TCDD的1/40，雖然在不同樣品中各戴奧辛異構物的滯留係數絕對值都不一樣，但是其相對比值卻相當一致⁽⁴⁴⁾。

3.4 人體暴露

一般大眾暴露於戴奧辛的主要途徑是從飲食中攝取，估計日常生活中有超過90%的戴奧辛是經由此一暴露途徑進入人體。雖然不同的飲食習慣會造成不一樣的暴露程度，但是在不同假設條件下（戴奧辛半生期、人體脂肪體積與平均血液流經人體器官的散布體積），可以粗略計算出平均每人每日攝取2,3,7,8-TCDD的量介於0.04~0.51 pg/kg之間（表4），合理的估計值約為0.18 pg/kg⁽⁴²⁾。

表4 平均每人每日攝取2,3,7,8-TCDD含量計算值⁽⁴²⁾

戴奧辛半生期 (year)	人體脂肪體積 (L)	散布體積 (L × 100)	脂肪中2,3,7,8-TCDD 濃度 (pg/g)	每日攝取量 (pg/kg)
5	10	14	6.72	0.51
5	7	10	6.72	0.36
10	7	10	6.72	0.18
20	7	10	6.72	0.09
30	7	10	6.72	0.06
30	5	7	6.72	0.04

戴奧辛在人體的實際濃度數據，則可由Ryan及Williams針對23件加拿大五大湖區域人體樣品所作的研究中一窺端倪，研究顯示其中22件樣品的脂肪中可發現有2,3,7,8-TCDD存在，其濃度自4.1 ppt至130 ppt不等，平均濃度則介於10.7±5.4 ppt⁽⁴⁵⁾。另一項涵蓋瑞典及加拿大兩國的研究則顯示，人體脂肪中四到八個氯的戴奧辛總濃度背景值自1 ppt至600 ppt不等，其中除了OCDF的濃度始終很低外，其餘戴奧辛物種濃度的變化有隨氯數增加而上升的趨勢⁽⁴⁶⁾。

血漿中戴奧辛的含量常被用於評估職業暴露於戴奧辛的程度，可能造成職業暴露的行業包括生產2,4,5-三氯酚、2,4,6-三氯酚、2,3,4,6-四氯酚及五氯酚的相關產

業。1970年代以前由於相關資訊的欠缺，以致於無法評估相關產業的職業暴露，直到1983年Rappe等人才成功的建立血漿中戴奧辛的分析技術⁽⁴⁷⁾，其研究結果發現血漿中戴奧辛的含量與職業暴露的性質、時間及產品中出現的戴奧辛物種有極佳的相關性，顯示職業暴露確實會造成人體中戴奧辛濃度上升。

在越戰中遭受橘劑（agent orange）中微量戴奧辛污染的退伍軍人，是另一群較特殊的“職業暴露”案例，研究顯示1970年以前在美國生產的橘劑中含有0.1至47 ppm的2,3,7,8-TCDD，而從越戰老兵脂肪組織中測出的低濃度戴奧辛，相信與該特定族群之皮膚氯痤瘡等病變有關⁽⁴⁸⁾。

意外事件是所有戴奧辛暴露事件中最嚴重的情況，1976年義大利Seveso地區的化學工廠爆炸事件，造成至少三萬七千人因此受到暴露，最高的暴露量達到50000 ppt⁽⁴⁸⁾。分別於1968年及1979年發生於日本及台灣的米糠油事件，各造成超過1500及2061名“油症”患者，其中以台灣地區米糠油事件中毒劑量之高為世所罕見，深受醫學界的重視。據估計日本的油症患者平均每人攝入633 mg的PCBs及3.4 mg的PCDFs，而台灣的油症患者平均每人攝入973 mg的PCBs與3.84 mg的PCDFs⁽⁴⁹⁾⁽⁵⁰⁾。分析日本病患的肝臟可發現，原本多達40種以上的PCDFs同源物，在事件發生18個月之後大部分被代謝，然而殘留的同源物卻是以具有2,3,7,8-鍵結氯的高毒性物種為主。就殘留量來看，事件發生一年之後病患血液中的戴奧辛濃度衰減約15~20%，但是十一年後仍能測出PCDFs，相較於2,3,7,8-TCDD在齧齒類動物體內短短數週的半生期而言，人體的排泄速率明顯較慢⁽⁴⁷⁾。

四、焚化爐排放戴奧辛之影響與控制

4.1 焚化爐排放戴奧辛之濃度與分佈

一般而言，焚化爐排放污染物質的可能途徑包括煙道排氣、飛灰及底灰，其中又以飛灰及煙道氣的排放，最容易造成環境污染的問題。1977年Lahaniatis等人首先發現在焚化飛灰之中存在含氯有機污染物質，包括含氯脂肪族化合物、苯、PCBs及農藥等⁽⁵¹⁾，同年第一篇報導飛灰中含有戴奧辛的文章由Olie等人發表⁽⁵²⁾，其研究針對荷蘭某焚化爐的飛灰，發現其中出現高達17個戴奧辛的層析峰；雖然當時受限於

34 戴奧辛特性、分佈及控制

沒有人工合成的標準品，以至於無法進行定量以及同源物分析的工作，但是燃燒程序放戴奧辛卻從此成為戴奧辛研究的重點，後續研究亦證明焚化爐排放的戴奧辛，確實在各種戴奧辛排放源中佔有相當重要的份量。

近年來研究焚化爐排放戴奧辛的相關報導，大都將重點擺在煙道排氣中戴奧辛的濃度，少數研究甚至包含飛灰、底灰中戴奧辛濃度的相關資料，表5即為一項針對日本四座都市廢棄物焚化爐飛灰、底灰及煙道排氣中戴奧辛含量的統計資料⁽⁵³⁾。

表5 日本都市廢棄物焚化爐排放戴奧辛之濃度⁽⁵³⁾

項目	飛灰戴奧辛濃度 (ng/g)	底灰戴奧辛濃度 (ng/g)	煙道氣戴奧辛濃度 (ng/m ³)
	Min-Max (Ave.)	Min-Max (Ave.)	Min-Max (Ave.)
2,3,7,8-TCDD	N.D.-5.01 (1.05)	N.D. N.D.	0.28-1.20 (0.67)
TCDD	1.30-220 (62.3)	0.15-0.99 (0.48)	0.66-175 (53.6)
PeCDD	N.D.-121 (79.1)	0.20-155 (1.00)	4.05-164 (66.0)
HxCDD	N.D.-279 (121)	2.53-6.69 (4.66)	22.4-188 (101)
HpCDD	14.9-427 (186)	3.16-15.9 (6.53)	30.8-249 (148)
OCDD	7.80-527 (249)	1.12-18.4 (6.44)	19.6-264 (114)
總PCDD	80.5-1250 (624)	9.25-43.1 (19.1)	101-924 (527)
TCDF	3.24-237 (66.7)	0.11-0.76 (0.44)	33.6-152 (84.5)
PeCDF	2.08-262 (80.4)	0.15-3.23 (1.07)	61.3-227 (145)
HxCDF	20.2-373 (107)	0.07-1.03 (0.52)	67.1-229 (180)
HpCDF	1.70-519 (117)	0.07-0.79 (0.32)	27.1-109 (66.8)
OCDF	5.82-441 (120)	N.D.-0.99 (0.40)	8.64-58.7 (34.0)
總PCDF	22.4-1510 (491)	0.62-5.89 9(2.74)	231-761 (511)

由表中可以明顯的看出，在一般廢棄物焚化爐排放戴奧辛的流佈上，仍集中於飛灰與煙道氣之中，而底灰內的戴奧辛含量則相對顯得較不重要。至於煙道氣之中的戴奧辛在離開煙囪之後，大部分仍會冷凝吸附在微粒表面，而以粒狀物的形態造成環境污染。

不同地點不同性質的焚化爐，其污染程度往往亦有很大的差別，甚至有高達百倍以上的差距，造成如此大差異的原因主要是焚化爐操作方式，例如：操作溫度、過剩空氣量、氣體停留時間、垃圾組成等，特別是進料是否預先經過分選，對於焚化爐排放戴奧辛的濃度有決定性的影響，以表6為例，若進料預先經過分選以去除金屬及塑膠類物質，則焚化爐排放戴奧辛之濃度可大幅降低。

由前述資料可以看出，一般廢棄物焚化爐排放的戴奧辛物種，主要以高氯數同源物為主，此種分佈趨勢為典型的燃燒程序之特色，與經由化學工業程序所產生的戴奧辛污染截然不同，利用此一特性，可以對環境中的戴奧辛污染源做粗略的推估，達到初步的污染源鑑定，釐清環境污染的責任歸屬問題。

表6 不同地區焚化飛灰中戴奧辛濃度的比較⁽⁵⁴⁾

項目	Ontario	Oslo	Paris	Kyoto	Hiroshima	Machida*
TCDD	436	27	18	8	29	0.2
PeCDD	504	77	50	17	95	0.8
HxCDD	668	149	142	38	149	4
TCDF	294	55	81	15	90	2
PeCDF	508	74	136	23	92	7
HxCDF	420	80	192	22	85	12

*進料預先經過分選，塑膠及金屬被排除在進料之外 (單位：ng/g)

4.2 戴奧辛之生成控制技術

一般而言，欲控制戴奧辛的排放可以分為減少戴奧辛生成以及去除已生成之戴奧辛兩種方法。在減少戴奧辛生成方面，必須針對焚化爐中戴奧辛生成機制及影響因子，設法使有利於戴奧辛生成的因素消失。雖然目前戴奧辛生成的確切路徑仍然無法完全確定，但是一般對於減少戴奧辛生成的操作條件仍有下列幾點共識⁽¹³⁾：

1.燃燒完全：此點對於現代化設計的焚化爐而言都不成問題，其設計必須具有混合

36 戴奧辛特性、分佈及控制

均勻、燃燒停留時間在1.5秒以上的特性。CO濃度最常被用於評估燃燒是否完全，一般的標準是CO濃度小於70 ppmv，高於此濃度則表示可能有大量戴奧辛生成。

- 2.溫度：燃燒區的最低溫度必須在1,100~1,200°F (600~650°C) 以上，高於此溫度則戴奧辛摧毀反應之趨勢大於生成反應；當溫度達到1,650~1,800°F (900~1,000°C) 則戴奧辛將被完全摧毀。此外，對於可能生成戴奧辛的前驅物質，如苯、酚及其氯化物，都必須確定焚化操作溫度足以將其摧毀。
- 3.氧氣含量：當氧氣含量低於3.5%或高於9%，都可能生成戴奧辛，在較高氧氣量下生成的戴奧辛，推測是由於過量氧氣降低燃燒溫度所致。一般而言，在一個設計良好的燃燒系統中，戴奧辛生成量以乾基氧含量5.0%~7.0%時最低。
- 4.淬冷設計：一般生成大量戴奧辛的焚化爐都裝設有廢熱回收鍋爐，在此單元內廢氣溫度緩慢降至500~600°F (260~315°C) 後排出，此溫度範圍是戴奧辛生成的高峰區，de novo合成反應於此一區間內會大量生成戴奧辛。利用絕熱淬冷室在少於一秒的時間內將燃燒室排氣由1,800°F (1,000°C) 降到200°F (95°C) 以下，是確保生成最少量戴奧辛的最佳方式。
- 5.鍋爐操作：由於戴奧辛的生成通常需要飛灰中的金屬成分做為催化劑，而企圖控制進料中的鐵與銅，已經被證實是不切實際的，因此經常清理鍋爐中沈積的飛灰是最好的方法，如此亦可同時去除鍋爐管線中的積碳，以減少戴奧辛前驅物質被吸附生成反應活性物質的可能。
- 6.注入抑制劑或吸收劑：於1,700~1,800°F (925~1,000°C) 將NH₃注入煙道氣中，可以將催化戴奧辛生成的觸媒毒化或是與廢氣中的HCl反應，減少前驅物質的生成，這種方法可同時達到去除NOx的作用⁽⁵⁵⁾；利用三乙基胺去抑制低溫區戴奧辛的生成，已經被證實有98.5%之去除率⁽⁵⁶⁾。若是以CaO為吸收劑來控制HCl的量，亦可以達到85.3%的去除效果。

在去除已經生成之戴奧辛方面，雖然已知有許多具有高去除率的個案，但是一般而言，仍然以半乾式洗滌塔注入吸附劑，後接袋式集塵器的系統（spray dryer-absorber / fabric filter；SD/FF）最為人所接受，事實上，在美國許多州都公告SD/FF為有害廢棄物焚化爐“最佳可行控制技術”。關於SD/FF系統的設計與操作，有以下幾點值得注意⁽¹³⁾：

表7 最少戴奧辛排放之焚化操作條件⁽¹³⁾

操作參數	操作值
燃燒區	
二次燃燒室溫度	高於1,800°F (1,000°C)
氣體停留時間	超過1.5秒
燃燒區乾基氧氣含量	6.0%±1.0%
煙道氣乾基一氧化碳含量	目標值<20ppm；最高值70 ppm
後燃燒設備	
鍋爐	經常清理
噴灑石灰用量	SDA：1.5~2倍劑量比 乾石灰：2~3倍劑量比
袋濾室出口溫度	275~325°F (135~165°C)

- 半乾式洗滌塔的尺寸以及噴霧器的選取相當重要，最主要是使吸附劑與煙道氣能充分混合，讓中和與吸附反應都能發生，一般要求是儘可能選用最高級的噴霧器，並且設計洗滌塔的尺寸能使氣體停留時間達到10~15秒。
- 最佳的吸附劑使用量需稍微高出中和酸性氣體所需之劑量，一般均使用1.5~2.0倍劑量比的石灰，然而確切的石灰用量隨各焚化爐而有所不同，因此必須實際測試後才能決定石灰的使用量，必須特別注意的一點是過多的石灰會提供更大的接觸面積，反而使得戴奧辛生成量增加。
- 由於濾布上累積的石灰泥餅有助於去除戴奧辛，因此袋濾集塵系統的設計必須可操作在較高壓損的情況下，為達到此要求，濾袋系統的氣 / 布比大約在4~5:1之間。此外由於石灰泥餅吸附的戴奧辛在300°F (150°C) 以上會脫附逸出，因此袋濾集塵系統最好操作在275°F (165°C) 以下。

4.3 世界各國焚化爐戴奧辛排放管制規範

根據U.S. EPA的最新估計，醫療廢棄物焚化爐及都市廢棄物焚化爐排放的戴奧辛，佔所有沈降至地表戴奧辛總量的20~50%，全美國各種焚化爐每年排放約9300克戴奧辛，而前述兩種焚化爐便佔了8100克⁽¹¹⁾，因此對於各種焚化爐排放戴奧辛的行為進行管制乃刻不容緩的工作。

1985年美國第一份戴奧辛風險評估報告公佈之後，U.S. EPA便於1989年提出都

38 戴奧辛特性、分佈及控制

市廢棄物焚化爐之排放管制規定，用於規範戴奧辛的排放行為，此法案曾於1991年進行修訂，同年第二次戴奧辛風險評估報告的工作亦正式開始，雖然這份報告的完稿公佈時程一再延後，但是該報告最終草案於1994年出爐之後，美國政府立即對焚化爐排放戴奧辛採取更嚴厲的管制措施，最近一次的排放管制規定修訂結果於1995年公告。

在1995年美國公佈的都市廢棄物焚化爐排放管制規定中，除了將新設污染源及既存污染源分別訂定操作標準規範之外，亦依據焚化爐規模，提出不同的技術基準作為衡量焚化爐操作狀況的依據。其中大型焚化爐除了必須達到良好燃燒操作（good combustion practices；GCP）的條件之外，其空氣污染防治設備的去除效率亦必須達到半乾式洗滌塔注入吸附劑，後接袋式集塵器系統（spray dryer adsorbent / fabric filter；SD/FF）的技術水準，至於小型焚化爐則將半乾式洗滌塔改以管道吸附劑注入技術（duct sorbent injection；DSI）代替，形成以管道吸附劑注入配合袋濾式集塵器系統（DSI/FF）效率為標竿的技術基準。表8即為根據上述技術基準所訂定之都市廢棄物焚化爐空氣排放標準⁽⁵⁷⁾。

表8 美國都市廢棄物焚化爐戴奧辛排放標準⁽⁵⁷⁾

新廠適用排放標準與空氣污染防治設備技術基準			
焚化容量(Mg/day)	35~225	≥225	
戴奧辛濃度(ng/dscm)	13 (7) *	13 (7)	
技術基準	GCP/DSI/FF	GCP/SD/FF	
舊廠適用排放標準與空氣污染防治設備技術基準			
焚化容量(Mg/day)	35~225	≥225	≥225
戴奧辛濃度(ng/dscm)	125 (30)	30 (15)	60 (15)
技術基準	GCP/DSI/FF	GCP/SD/FF	GCP/SD/ESP

#括號中為符合無須經常性檢測條件之焚化爐適用排放標準

* 上述排放標準值以毒性當量表示之參考數據如下所示：

7 (ng/dscm) → 0.1~0.2 (ng I-TEQ/dscm) ; 13 (ng/dscm) → 0.1~0.3 (ng I-TEQ/dscm) ;

15 (ng/dscm) → 0.1~0.3 (ng I-TEQ/dscm) ; 30 (ng/dscm) → 0.3~0.8 (ng I-TEQ/dscm) ;

60 (ng/dscm) → 0.7~1.4 (ng I-TEQ/dscm) ; 125 (ng/dscm) → 1.7~2.9 (ng I-TEQ/dscm).

其他如歐洲及日本等國亦對焚化爐排放戴奧辛訂定標準加以管制（表9），唯這些國家與美國不同的是，其排放標準多以毒性當量而非質量濃度表示⁽³⁾⁽⁵⁸⁾。利用此種表示法的好處在於可以更精確的描述各焚化爐排放戴奧辛對環境的衝擊程度，然而缺點在於不同國家往往有不一樣的毒性等值係數評估標準，必須經過換算才能予以比較。此外，日本於1990年訂定的戴奧辛排放標準僅適用於新設的焚化爐，既存焚化爐則以訂定一氧化碳與粒狀物之排放標準，來達到間接控制戴奧辛排放的目的。

美國雖未明定以毒性當量作為排放標準的依據，卻於相關法案中提供該國排放標準經換算成毒性當量後的參考數據如表8之附註說明所示。綜觀上述各國於近幾年在防制焚化爐排放戴奧辛的發展趨勢，可以發現利用以SD/FF為主的尾氣控制技術，將焚化排氣中戴奧辛含量降至0.1 ng I-TE/Nm³以下，已逐漸成為先進工業國家的通用排放標準，相信隨著檢測技術的精進與進一步風險評估資料的陸續公佈，此一限值還會進一步降低。

表9 歐洲及日本等國都市廢棄物焚化爐戴奧辛排放標準⁽³⁾⁽⁵⁸⁾

項目	戴奧辛濃度	適用範圍
西德	0.1 (ng I-TE/Nm ³) *	新廠
瑞典	0.1 (ng TE Eadon/Nm ³) *	新廠
	0.5 (ng TE Eadon/Nm ³)	新廠 (小廠)
	0.5-2.0 (ng TE Eadon/Nm ³)	舊廠
荷蘭	0.1 (ng I-TE/Nm ³)	新廠
奧地利	0.1 (ng I-TE/Nm ³)	新廠
丹麥	1.0 (ng TE Eadon/Nm ³)	新廠
挪威	2.0 (ng TE Eadon/Nm ³)	新廠
日本	0.5 (ng I-TE/Nm ³)	新廠 (> 20,000 ton/year)
奧地利	0.1 (ng TE Eadon/Nm ³)	
義大利	0.01 (mg/Nm ³)	PCDD/F
	50 (ng/Nm ³)	TCDD/F
加拿大	0.5 (ng I-TE/Nm ³)	

I-TE : International TEFs

* TE Eadon : Eadon TEFs

五、結語

國內目前正在推動的六年國建計劃中，在環境保護方面預計興建二十座以上的大型垃圾資源回收（焚化）廠，86年8月行政院環保署已發佈「廢棄物焚化爐戴奧辛管制及排放標準」，規定新設焚化爐的戴奧辛排放標準為 0.1 ng-TEQ/Nm^3 ，既存焚化爐的排放標準為 1.0 ng-TEQ/Nm^3 ，前者的標準與歐盟一樣，是全世界最嚴格的標準，這是我國首度對焚化爐排放戴奧辛進行管制。為了保障全民的生活品質與健康，相關部門目前除了採行“最佳可行控制技術”以符合國內之排放標準外，更應積極研究開發適合國內廢棄物特性的本土化控制技術，以進一步降低其可能帶來的危害。

參考文獻

1. 「中華民國台灣地區環境保護統計年報」，行政院環境保護署統計室，民國84年。
2. Marple L., R. Brunck, and L. Throop, Water Solubility of 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin, Environ. Sci. Technol., Vol. 20, pp. 180-182, 1986.
3. Fiedler H., O. Hutzinger, and C. W. Timms, Dioxins - Sources of Environmental Load and Human Exposure, Toxicological and Environmental Chemistry, Vol. 29, pp. 157-234, 1990.
4. Esposito M. P., T. O. Tiernan, and F. E. Dryden, Dioxins, Project Officer D. R. Watkins, EPA-600/2-80-197, U.S. EPA, 1980.
5. Shiu W. Y., W. Doucette, A. P. C. Gobas, A. Andren, and D. Mackey, Physical-Chemical Properties of Chlorinated Dibenz-p-dioxins, Environ. Sci. Technol., Vol. 22, pp. 651-658, 1988.
6. 王碧，「環境中有機毒性物質分析方法之研究」，環保通訊雜誌社，初版，第107-153頁，台北，民國77年。
7. Cuzczwa J. M. and R. A. Hites, Environmental Fate of Combustion Generated Poly-chlorinated Dioxins and Furans, Environ. Sci. Technol., Vol. 18, pp.

- 444-450, 1984.
- 8.Kjeller L. O., K. C. Jones, A. E. Johnston, and C. Rappe, Increases in the Polychlorinated Dibenz-p-dioxin and -furan Content of Soils and Vegetation Since the 1840s, Environ. Sci. Technol., Vol. 25, pp. 1619-1627, 1991.
- 9.Sheffield A., Sources and Releases of PCDDs and PCDFs to the Canadian Environment, Chemosphere, Vol. 14, pp. 811-814 , 1985.
- 10.Manahan S. E., Toxicological Chemistry, A Guide to Toxic Substances in Chemistry, Lewis Publishers, Inc , 1989.
- 11.Johnson J., Dioxin Risk: EPA's Dioxin Reassessment, Highlights from EPA's Three-year Effort to Document Sources, Exposures, and Impact on Health, Environ. Sci. Technol., Vol. 29, pp. 26A-28A, 1995.
- 12.Helble J. J. and D. Hlustick, Dioxin Emissions and Congener Distributions Resulting from Hazardous Waste Incineration, Presented at Proc. 87th AWMA Annual Meeting & Exhibition, Ohio, June 19-24, 1994.
- 13.Williamson P., Production and Control of Polychlorinated Dibenz-p-dioxins and Dibenzofurans in Incineration Systems: A Review, Presented at Proc. 87th AWMA Annual Meeting & Exhibition, Ohio, June 19-24, 1994.
- 14.Shaub W. V. and W. Tsang, Dioxin Formation in Incinerators, Environ. Sci. Technol., Vol. 17, pp. 721-730, 1983.
- 15.Rubey W. A., B. Dellinger, D. L. Hall, and S. L. Mazer, High-Temperature Gas-Phase Formation and Destruction of Polychlorinated Dibenzofurans, Chemosphere, Vol. 14, pp. 1483-1494, 1985.
- 16.Gullett B. K., K. R. Bruce, and L. O. Beach, Formation Mechanisms of Chlorinated Organics and Impacts of Sorbent Injection, Presented at International Symposium on Municipal Waste Combustion, U.S. EPA (AEERL) Research Triangle Park, N.C. & Environment Canada , 1989.
- 17.Dickson L. C., D. Lenoir, and O. Hutzinger, Surface-Catalyzed Formation of Chlorinated Dibenzodioxins and Dibenzofurans During Incineration, Chemosphere, Vol. 19, pp. 277-282, 1989.
- 18.Dickson L. C., D. Lenoir, and O. Hutzinger, Quantitative Comparison of de novo and Precursor Formation of Polychlorinated Dibenz-p-dioxins under Simulated

42 戴奧辛特性、分佈及控制

- Municipal Solid Waste Incinerator Postcombustion Conditions, Environ. Sci. Technol., Vol. 26, pp. 1822-1828, 1992.
19. Altwicker E. R. and M. S. Milligan, Formation of Dioxin: Competing Rates between Chemically Similar Precursors and de novo Reactions, Chemosphere, Vol. 27, pp. 301-307, 1993.
20. Acharya P., S. G. DeCicco, and R. G. Novak, Factors that Can Influence and Control the Emissions of Dioxins and Furans from Hazardous Waste Incinerators, J. Air Waste Manage. Assoc., Vol. 41, pp. 1605-1615, 1991.
21. Addink R. and K. Olie, Mechanisms of Formation and Destruction of Polychlorinated Dibenz-p-dioxins and Dibenzofurans in Heterogeneous Systems, Environ. Sci. Technol., Vol. 29, pp. 1425-1435, 1995a.
22. Halonen I., J. Tarhanen, S. Ollikainen, P. Ruokojarvi, K. Tuppurainen, and J. Ruuskanen, The Effect of Inorganic and Organic Chlorine on Formation of Highly Chlorinated Organic Compounds During Incineration: Laboratory Pilot Study, Chemosphere, Vol. 28, pp. 2129-2138, 1994.
23. Addink R., W. C. M. Bakker, and K. Olie, Influence of HCl and Cl₂ on the Formation of Polychlorinated Dibenz-p-dioxins/Dibenzofurans in a Carbon/ Fly Ash Mixture, Environ. Sci. Technol., Vol. 29, pp. 2055-2058, 1995.
24. Stromberg B., Presented at the 10th International Symposium on Chlorinated Dioxins and Related Compounds, Sept. 1990, Bayreuth, Germany, Oranohalogen Compd. Vol. 3, pp. 179-182, 1990.
25. Addink R. and K. Olie, Role of Oxygen in Formation of Polychlorinated Dibenz-p-dioxins/ Dibenzofurans from Carbon on Fly Ash, Environ. Sci. Technol., Vol. 29, pp. 1589-1590, 1995b.
26. Konig J., J. Theisen, W. J. Gunther, K. H. Liebl, and M. Buchen, Ambient Air Levels of Polychlorinated Dibenzofurans and Dibenzo(p)dioxins at Different Sites in Hessen, Chemosphere, Vol. 26, pp. 851-861, 1993.
27. Bolt A. and de Jong APJM, Ambient Air Dioxin Measurement in the Netherlands, Chemosphere, Vol. 27, pp. 73-81, 1993.
28. van Jaarsveld J. A. and M. A. A. Schutter, Modelling the Long-Range Transport and Deposition of Dioxins; First Results for NW Europe, Chemosphere, Vol. 27,

- pp. 131-139, 1993.
- 29.Kwok E. C. S., J. Arey, and R. Atkinson, Gas-Phase Atmospheric Chemistry of Dibenzo -p-dioxin and Dibenzofuran, Environ. Sci. Technol., Vol. 28, pp. 528-533, 1994.
- 30.Tysklind M. and C. Rappe, Photolytic Transformation of Polychlorinated Dioxins and Dibenzofurans in Fly Ash, Chemosphere, Vol. 23, pp. 1365-1375 , 1991.
- 31.Kaupp H., J. Towara, and M. S. McLachlan, Distribution of Polychlorinated Dibenzo -p-dioxins and Dibenzofurans in Atmospheric Particulate Matter with Respect to Particle Size, Atmospheric Environment, Vol. 28, pp. 585-593, 1994.
- 32.Fletcher C. L. and W. A. McKey, Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins (PCDDs) and Dibenzo-furans (PCDFs) in the Aquatic Environment - A Literature Review, Chemosphere, Vol. 26, pp. 1041-1069, 1993.
- 33.Broman D., C. Naf, C. Rolff, and Y. Zebuhr, Occurrence and Dynamics of Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins and Dibenzofurans and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Mixed Surface Layer of Remote Coastal and Offshore Waters of the Baltic, Environ. Sci. Technol., Vol. 25, pp. 1850-1864, 1991.
- 34.Knutzen J. and M. Oehme, Polychlorinated Dibenzofuran ((PCDF) and Dibenzo-p-dioxin (PCDD) Levels in Organisms and Sediments from the Frierfjord, Southern Norway, Chemosphere, Vol. 19, pp. 1897-1909, 1989.
- 35.Moor J. W. and S. Ramamoorthy, Organic Chemicals in Nature Waters, Springer-Verlag New York Inc, 1984.
- 36.Kuehl D. W., P. M. Cook, A. R. Batterman, and B. C. Butterworth, Isomer Dependent Bioavailability of Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins and Dibenzofurans from Municipal Incinerator Fly Ash to Carp, Chemosphere, Vol. 16, pp. 657-666, 1987.
- 37.Muir D. C. G. and A. L. Yarechewski, Dietary Accumulation of Four Chlorinated Dioxin Congeners by Rainbow Trout and Fathead Minnows, Environ. Toxicol. Chem., Vol. 7, pp. 227-236, 1988.
- 38.Sijm D. T. H. M., A. L. Yarechewski, D. C. G. Muir, G. R. B. Webster, W. Seinen, and A. Opperhuizen, Biotransformation and Tissue Distribution of 1,2,3,7-Tetrachlorodibenzo-p-dioxin, 1,2,3,4,7-Pentachlorodibenzo-p-dioxin and

44 戴奧辛特性、分佈及控制

- 2,3,4,7,8-Pentachlorodibenzofuran in Rainbow Trout, Chemosphere, Vol. 21, pp. 845-866, 1990.
- 39.Broman D., C. Naf, C. Rolff, and Y. Zebuhr, Using Stable Nitrogen Isotopes to Estimate Bioaccumulation and Flux of Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins (PCDDs) and Dibenzofurans (PCDFs) in Two Food Chains from the Northern Baltic, Environ. Toxicol. Chem., Vol. 11, pp. 331-345, 1992.
- 40.Ono M., N. Kannan, T. Wakimoto, and R. Tatsukawa, Dibenzofurans A Greater Global Pollutant than Dioxins ? Evidence from Analyses of Open Ocean Killer Whale, Mar Pollut. Bull., Vol. 18, pp. 640-643, 1987.
- 41.Dioxin Perspectives: A Pilot Study on International Information Exchange on Dioxins and Related Compounds, Edited by Brethauer E. W., H. W. Kraus, A. di Domenico, F. W. Kutz, H. Fiedler, D. P. Bottimore, A. E. Radwan, and O. Huttzinger, Plenum Press, New York, 1991.
- 42.U.S. EPA, In Dioxin Perspectives: A Pilot Study on International Information Exchange on Dioxins and Related Compounds, Brethauer E. W., H. W. Kraus, and A. di Domenico, Eds., Plenum Press, New York, pp. 123-203,1991.
- 43.Muller J. F., A. Hulster, O. Papke, M. Ball, and H. Marschner, Transfer Pathways of PCDD/PCDF to Fruits, Chemosphere, Vol. 27, pp. 195- 201,1993.
- 44.Frust P., G. H. M. Krause, D. Hein, T. Delschen, and K. Wilmers, PCDD/ PCDF in Cow's Milk in Relation to Their Levels in Grass and Soil, Chemosphere, Vol. 27, pp. 1349-1357,1993.
- 45.Ryan J. J. and D. T. Williams, Analysis of Human Fat for 2,3,7,8-Tetrachloro- rodibenzodioxin Residues, Abstracts of Papers of the American Chemical Society, Vol. 186, pp. 55, 1983.
- 46.Rappe C., Analysis of Polychlorinated Dioxins and Furans: All 75 PCDDs and 135 PCDFs Can be Identified by Isomer-Specific Techniques, Environ. Sci. Technol., Vol. 18, pp. 78A-90A, 1984.
- 47.Rappe C., M. Nygren, and G. Gustafsson, In Chlorinated Dioxins and Dibenzofurans in the Total Environment, G. Choudhary, L. Keith, and C. Rappe, Eds., Ann Arbor Science (Butterworths) : Boston, Mass., pp. 355, 1983.
- 48.Mocarelli P., D. G. Patterson, A. Marocchi, and L. L. Needham, Pilot Study

- (Phase-II) for Determining Polychlorinated Dibenzo-p-dioxin (PCDD) and Polychlorinated Dibenzofuran (PCDF) Levels in Serum of Seveso, Italy Residents Collected at the Time of Exposure: Future Plans, Chemosphere, Vol. 20, pp. 967-974, 1990.
49. Masuda Y., Health Status of Japanese and Taiwanese after Exposure to Contaminated Rice Oil, Environ. Health Perspect., Vol. 60, pp. 321-325, 1985.
50. Chen P. H., K. T. Chang, and Y. D. Lu, Polychlorinated Biphenyls and Polychlorinated Dibenzofurans in the Toxic Rice Bran Oil that Caused PCB Poisoning in Taichung, Bull. Environ. Contam. Toxicol., Vol. 26, pp. 489-495, 1981.
51. Lahaniatis E. S., H. Parlar, and F. Korte, Chemosphere, Vol. 6, pp. 11, 1977.
52. Olie K., P. L. Vermeulen, and O. Hutzinger, Chemosphere, Vol. 6, pp. 455-459, 1977.
53. Asada S., H. Matsushita, M. Morita, and Y. Hamada, Determination of Chlorodibenzodioxins and Chlorodibenzofurans Discharged from Several Municipal Incinerators in Japan, Chemosphere, Vol. 16, pp. 1907-1910, 1987.
54. Tong H. Y. and F. W. Karasek, Comparison of PCDD and PCDF in Fly Ash Collected from Municipal Incinerators of Different Countries, Chemosphere, Vol. 15, pp. 1219-1224, 1986.
55. Takacs L. and G. L. Moilanen, Simultaneous Control of PCDD/PCDF, HCl and NO_x Emissions from Municipal Solid Waste Incinerators with Ammonia Injection, J. Air Waste Management Association, Vol. 41, pp. 716-722, 1991.
56. Takeshita R. and Y. Akimoto, Control of PCDD and PCDF Formation in Fluidized Bed Incinerators, Chemosphere, Vol. 19, pp. 345-353, 1989.
57. U.S. EPA, Standards of Performance for New Stationary Sources and Emission Guidelines for Existing Sources Municipal Waste Combustors, Federal Register, Vol. 60, No. 243, pp. 65387-65436, 1995.
58. Brna T. G., W. Ellison, and C. Jorgensen, Cleaning of Municipal Waste Incinerator Flue Gas in Europe, EPA/600/D-88/015, U.S. EPA, 1991.