

以生物技術處理多氯聯苯(PCBs)之可行性研究

羅致述*

一、緒 言

多氯聯苯 (Polychlorinated biphenyls, 簡稱 PCBs) , 其化學結構如圖 1 所示⁽⁸⁾。在理論上有 209 個異構物, 但是迄今存在於商品上的產品中, 大概有 100 種左右。多氯聯苯的二個苯環上共有 10 個位置可以接氯, 其命名順序如圖 1 及 2 所示。⁽⁸⁾

多氯聯苯有許多特性使得它在工業上的用途相當廣。例如它的化學性質安定, 具低蒸氣壓值, 對氧、熱、酸、鹼也有相當程度的抗性, 及電流絕緣性良好等特性, 因此在工業上主要用於電容器、變壓器、熱媒體、電絕緣體、真空幫浦油、塑化劑 (Plasticizers) 等。⁽⁸⁾所以在許多工業國家都有生產 (表 1)⁽⁸⁾。

但是多氯聯苯又有三大性質, (1) 毒性。(2) 親脂性。(3) 抗分解性。⁽⁶⁾ 使得其對環境的傷害性強。例如 1968 年在日本所發生的「油症」 (Yusho disease) 中毒事件⁽⁶⁾; 1975 年在美國對 Michigan 湖的污染⁽⁴⁾; 及 1979 年在台灣的惠明盲校所生「米糠油」中毒等。因此引起環境衛生單位對多氯聯苯的注意及防治。其研究方向主要可分成二種: (1) 發展新的、安全的代用品, 以減產或終止 PCB 的生產。(2) 發展經濟實際的去污染方法。

(1) 代用品的發展

美國自 1970 年即將多氯聯苯列為對環境具有傷害性的持久性污染物。因此許多工廠即自動地限制 PCBs 的產量 (圖 3)⁽¹⁾。由圖 3 中可看出 PCB 減產的速率, 至 1979 年 PCB 的使用量幾已降至最低點。就是在經濟合作與開發國家組織 (Organization for Economic Cooperation and Development, OECD) 的資料中也顯示 PCB 的急速下降趨勢。造成 PCB 減產的壓力, 雖然是來自其對環境的危害。但是如無適當的代用品發展出來 (表 2)⁽¹⁾, 則在利益與冒險 (Benefit and Risk) 的前提下, 廠商仍會繼續使用 PCB 的。

幸好 PCB 已有許多好的, 污染性又低的代用品發展成功, 使得 PCB 的時代逐漸消逝。這些新的代用品, 持久性減短, 生物分解性增大 (表 3) , 生物累積性也減小 (表 4) , 對老鼠的急性口服毒性 (LD₅₀) 及對水中生物毒性 (LC₅₀) 也都降低許多 (表 5 . 6)⁽¹⁾。

(2) 去污染:

雖然 PCB 已有代用品, 但是對於已經存在於環境中的多氯聯苯的處理則仍是一大難題。有些學者專家主張用焚化爐, 但是焚化爐成本高, 限制多, 因此適用性有限。例如美國環境保護局 (EPA) 要求, 含 PCB 濃度大於 500 ppm 的液體可用焚化, 但是固體的污染物則可以較經濟, 彈性大的化學廢棄物掩埋場 (Chemical Waste Landfill) 處理。⁽⁷⁾ 但如果以昂貴的焚化爐來處

* 台灣省農業藥物毒物試驗所農藥化學系主任

理低濃度的污染物質，則在經濟與維護上都有困難。在這種情形下，就要考慮較便宜的方法來處理。例如化學法（2.8.12），或生物法（3.5.11.12.14）。

(3) 化學法：

化學處理法最早成功的是固特異輪胎與橡膠公司（Goodyear Tire & Rubber Co.），在1979年以萘化鈉（Sodium naphthalene）與金屬鈉混合作試劑。可將濃度略大於500ppm的PCB污染物處理至低於10ppm⁽²⁾。而EPA對於如何處置PCB濃度小於50ppm的污染物方法則無嚴格限制。⁽⁷⁾而且EPA將變壓器中含PCB濃度低於50ppm的叫作「無PCB電變壓器」（Non-PCB transformer），濃度在50 - 500ppm之間的叫作「PCB污染性變壓器」（PCB Contaminated transformer），而濃度大於50ppm的則叫「PCB變壓器」（PCB transformer）⁽⁹⁾。

除了固特異公司的化學法外，Sunohio公司的效果更是驚人⁽¹³⁾，該公司以PCBX來處理PCB變壓器用油，可將PCB由1000ppm的濃度減至1ppm，而且所生成的產品為非毒性的聚合物，可直接進行掩埋處理，而不必再如固特異公司的方法再作蒸餾及萃取等過程。^(2,13)

雖然焚化法及化學法的效果都很好，但就整個投資而言也是很昂貴的。以台灣的現況言，發展一個更經濟而且也有相當效果的方法是有其必要的。而這方法即是本文所探討的主題：以生物技術來處理PCB。

二、生物處理

Yagi及Sudo⁽¹⁴⁾利用土壤細菌Alcaligenes sp (BM-2)，將100ppm的三氯聯苯在6天後分解了80%，但是對於四氯聯苯的分解力較弱。他們並且認為可能的分解途徑是經由脫氯作用，然後再解環（圖4）¹⁴。對於Alcaligenes sp對多氯聯苯的分解力，FuruKawa等人在1978年⁽⁵⁾即指出：(1)氯的數目愈多，分解力愈弱。(2)五個氯在同一苯環上的分解程度較五個氯同時分佈在二個苯環上的易為微生物所分解。(3)環解作用（Ring cleavage）較易發生於少氯的苯環上。

Saylor等人⁽¹²⁾在1977年自海灣底泥中純化出五種細菌，其中以Pseudomonas sp (1008)對Aroclor 1254（12代表含氯二聯苯，54代表含氯百分比為54%⁽⁸⁾）及六氯聯苯的分解情形較其他四種細菌好。例如對於1ppm的Aroclor 1254可在60天內分解63.2%，對於10ppb的Aroclor 1254則可有83.9%的分解（表7）⁽¹²⁾。而Pseudomonas sp對多氯聯苯的特殊分解力可能導因其本身的特殊酵素能力。例如對Naphthalene的環解（圖5）⁽³⁾及對2-Fluorobenzoate的脫鹵素作用（Dehalogenatin）（圖6）⁽³⁾等，使得Pseudomonas sp.，成為極具生物技術開發價值的菌種。

在美國Atlanta所舉辦的PCB 1983年研討會上⁽¹¹⁾，生物處理也很被重視。因經過馴化後的微生物除了可將多氯聯苯分解外（圖7），並可製造甲烷回收。而此種生物技術已在研究發展中，而且預計在未來的數年間能開發成功，取代昂貴，又缺乏彈性的焚化法。

微生物中除了Pseudomonas sp外，也有其他生物可利用，例如可分解多氯聯苯的Rhizopus sp及Achromobacter sp（圖8）⁽⁸⁾，及可分解聯苯的Beijerinckia sp或格蘭氏陰性菌（Gram-negative bacteria）等（圖9）⁽⁸⁾。

三、結 論

台灣的多氯聯苯存量遠較美國少。(美國約占全球量的40%)⁽¹⁾。而投資興建一座工業用高溫焚化爐，對於來源不同的各種污染物，在實際處理上會有困難。例如含多氯聯苯的電容器、變壓器、在焚化爐中，仍有部份未能焚化而消失⁽¹⁰⁾。而含多氯聯苯的土壤，也祇能以化學法或生物法來處理，而化學法成本也很高⁽¹⁰⁾，因此就台灣的情況言，對於多氯聯苯的生物處理技術是值得去研究開發的。

四、謝 誌

本文部份資料承大同工學院化工系江開朗博士及張釵如博士及美國 Rollins 環境公司劉偉成博士提供，謹此致謝。

五、參考文獻

1. Addison, R.F. 1983. PCB replacements in dielectric fluids. EST. 17(10):486A-494A.
2. Berry, R.I. 1981. New ways to destroy PCBs. Chem. Eng. Aug. 10: 37-41.
3. Colwell, R.R., and G.S. Sayler. 1978. Microbial degradation of industrial chemicals. IN Water Pollution Microbiology. R. Mitchell ed. John Willey & Sons.
4. Delfino, J.J. 1979. Toxic substances in the Great Lakes. EST. 13(12):1462-1468.
5. Furukawa, K. & et.al. 1978. Effect of chlorine substitution on the biodegradability of polychlorinated biphenyls. App. Env. Mic. 35(2):223-227.
6. Higuchi, K. 1976. PCB poisoning and pollution. Academic Press.
7. Hunt, G.T., et.al. 1984. Incineration of polychlorinated biphenyls in high-efficiency boilers: A viable disposal option. EST. 18(3):171-179.
8. Hutzinger, O. et al. 1974. The chemistry of PCB's. CRC. Press.
9. Josephon, J. 1984. Phasing out PCBs. EST. 18(2):43A-44A.
10. Personal communication. 1984. Rollins Environmental Services.
11. Peyton, T.O. 1983. IN PCB Seminar. Electric Power Research Institute, Atlanta.
12. Sayler, G.S. et al. 1977. Growth of an estuarine *Pseudomonas* sp. on polychlorinated biphenyl. Micro. Eco. 3, 241-255.
13. SunOhio Co. 1980. Another route to detoxify PCB-contaminated fluids. Chem. Eng. Sep. 22, p35.
14. Yagi, O., And R. Sudo. 1980. Degradation of polychlorinated biphenyls by microorganisms. JWPCF. 52(5):1035-1043.

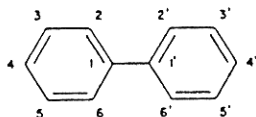
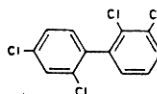


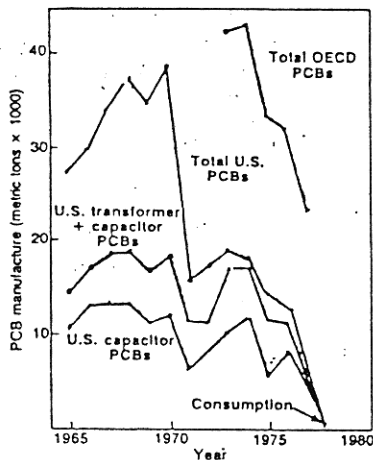
FIGURE 1. Numbering in the biphenyl ring system.



2,2',3,4'-tetrachlorobiphenyl

FIGURE 2. Structure and correct nomenclature for an arbitrarily chosen tetrachlorobiphenyl.

FIGURE 3. Pattern of production and use of PCBs^{a, b}



^aIn the U.S., 1965-78

^bIn OECD countries, 1973-77

TABLE 1

The World's Major Producers of PCB

Producer	Country	Tradename of PCB
Monsanto	U.S.A. and Great Britain	Aroclor [®]
Bayer	Germany	Clophen [®]
Prodelec	France	Phenoclor and Pyralene [®]
Kanegafuchi	Japan	Kanechlor [®]
Mitsubishi-Monsanto	Japan	Santotherm [®]
Caffaro	Italy	Fenclor [®]
Sovol	U.S.S.R.	
Chemko	Czechoslovakia	

TABLE 2.

Sources, composition, and uses of some PCB replacement fluids

Material	Manufacturer	Composition	Uses
Paraffins			
RTEmp	RTE Corp. (U.S.)	High MW purified paraffin } Poly (1-octene)	Transformer dielectric
PAO 13CE	Unkroyal (U.S.)		
Ester-based materials			
Midel 7131 }	Micanite & Insulators } Co. (U.K.)	Pentaerythritol aliphatic esters + aromatic triesters	Capacitor dielectric Transformer dielectric
Midel 7211 }			
Faradol 100	Asea (Sweden)	Benzyl neodecanoate	Capacitor dielectric
Dielektrol II	General Electric (U.S.)	Di-(2-ethylhexyl)phthalate + 1,2,4-trichlorobenzene	Capacitor dielectric; components have other uses
Aromatics			
Wemcol	Westinghouse (U.S.)	Isopropylbiphenyls Diisopropylphthalenes } Phenylxylethanes	Capacitor dielectric Electrical uses and in pressure- sensitive copying paper
KMC-A	Kreha Co. (Japan)		
SAS-295 } SAS-296 }	Nisseki Co. (Japan)		
C-4	Dow (U.S.)	Butylated monochlorodiphenyl ethers	Capacitor dielectric
Chloralkylene	Prodélec (France)	Isopropylchlorobiphenyls	Electrical uses
Silicones			
SF 97(50)	General Electric (U.S.)	Polydimethylsiloxanes	Transformer dielectrics; several other uses
DC-561	Dow Corning (U.S.)		

TABLE 3. Microbial degradation of PCB replacements and of PCBs under comparable conditions

Material	System and rate of degradation
TEMP	Bacterial cultures: 50% in 7.7 d at 20 °C
Midels	<i>E. coli</i> culture: complete (no conditions listed)
Faradol	Unacclimated bacteria: 100% in 2 d
Wemcol	River die-away: 80% in 2 d Sewage sludge: 60% in 1 d Sewage sludge: 100% in <7 d
KMC-A	Activated sludge: 30-80% in 28 d
CB (Unspecified)	Activated sludge: <5% in 28 d
C-4	Activated sludge: BOD ₁₀ 62% theoretical
Dielektrol II Components:	
DEHP	Activated sludge: 91% in 2 d Pond water: 20% in 28 d
1,2,4-TCB	Wastewater: 44-100% in 135 d
Chloralkylene	Activated sludge: no rates quoted; products identified

TABLE 4. Bioaccumulation and clearance from vertebrates of PCB replacements and of PCBs under comparable conditions

Material	Bioaccumulation factor	Clearance half-life (or similar)
Wemcol (4-Isopropylbiphenyl)	NA*	<20% residues in 48 h (rat)
KMC-A	NA	55-270 h (rat)
PCBs	NA	Variable with structure, up to 27 d (rat)
Dielektrol II Components:		
DEHP	150-900	12 d @ 25 °C (minnow)
1,2,4-TCB	≈ 1000	≈ 30 d @ 12 °C (trout)
C-4	≈ 300	33-44 h @ 12 °C (trout)
KMC-A	≈ 200	56 h @ 25 °C (carp)
Chloralkylene	≈ 1000	38 h @ 25 °C (carp)
PCB (Clophen A-50)	≈ 10 ⁴	≈ 20 d @ 22 °C (goldfish)

* NA: Not available

TABLE 5. Acute oral toxicity of PCB replacements and PCBs to rats

Material	LD ₅₀ (g·kg ⁻¹)
Paraffins	
PAO 13CE	>40
Esters	
Faradol 100	25
Dielektrol II	4
Aromatics	
Wemcol	8.5
Aroclor 1016	1.6
KMC-A	≈ 5
SAS Mixtures	1.8
C-4	>10
Unspecified PCB	1.6
Silicones	
Various high MW silicones	>30

TABLE 6. Acute toxicity of PCB replacements and PCBs to aquatic organisms

Material	Organism	96-h LC ₅₀ (ppm)
Esters:		
Midel	Rainbow trout	1 × 10 ⁵
Faradol 100	Unspecified fish	Moderately toxic
Dielektrol II	Bluegill	11
	Minnow	16
Aroclor 1254	Minnow	1
Aromatics:		
Wemcol	Bluegill	4
	Trout	2.5
KMC-A	Yellowtail	2 g·kg ⁻¹ LD ₅₀ , Intrapertoneal
C-4	Minnow	15.4
Silicones	Bluegill	> 10 000

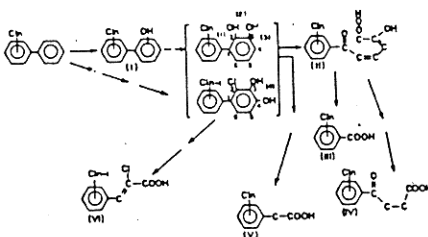


FIGURE 4. Hypothetical degradation pathways of PCBs by *Alcaligenes BM-2*.

Table 7. In Vitro Degradation of Aroclor 1254 at Three Substrate Concentrations by *Pseudomonas* 1008

Time interval (days)	Aroclor concentration ($\mu\text{g} / \text{liter}$)		
	10 μg	100 μg	1000 μg
22	9.4 \pm 6.6	37.2 \pm 9.9	38.7 \pm 23.2
60	83.9 \pm 13.8	69.8 \pm 10.1	63.2 \pm 23.1

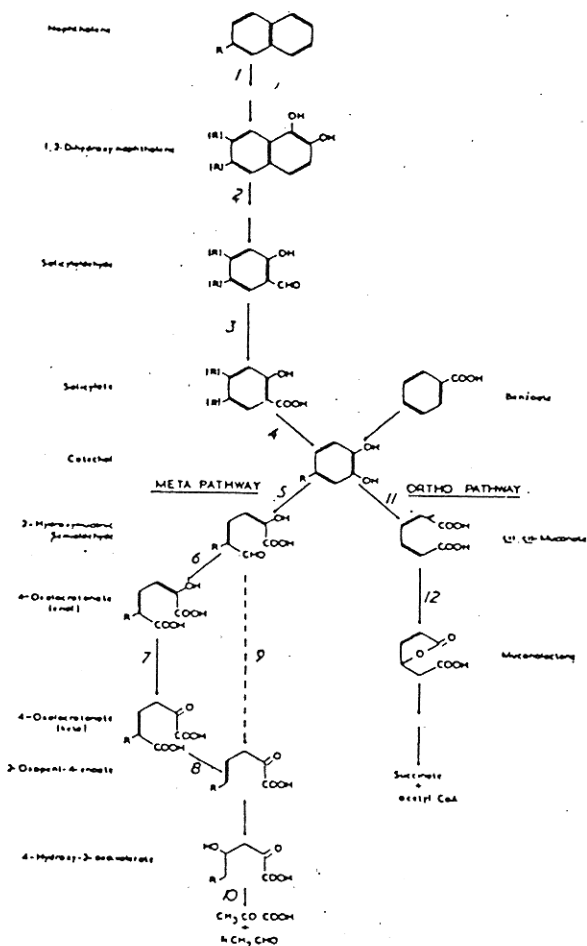


Figure 5. The metabolism of aromatic compounds by *Pseudomonas*. For naphthalene, R = H; for 2-methylnaphthalene, R = CH₃. R in parenthesis represents alternative possibilities. The enzymes, discussed in the text, are: (1) naphthalene oxygenase; (2) 1,2-dihydroxynaphthalene oxygenase; (3) salicylaldehyde dehydrogenase; (4) salicylate hydroxylase; (5) catechol 2,3-oxygenase; (6) 2-hydroxymuconic semialdehyde dehydrogenase; (7) 4-oxalocrotonate tautomerase; (8) 4-oxalocrotonate decarboxylase; (9) 2-hydroxymuconic semialdehyde hydrolase; (10) 4-hydroxy-2-oxovalerate aldolase; (11) catechol 1,2-oxygenase; (12) *cis,cis*-muconate lactonizing enzyme.

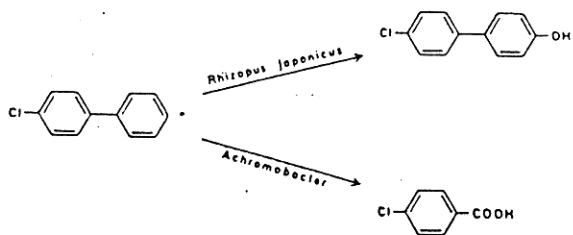


FIGURE 8. Metabolic conversion of 4-chlorobiphenyl by *Rhizopus japonicus* and *Achromobacter*.

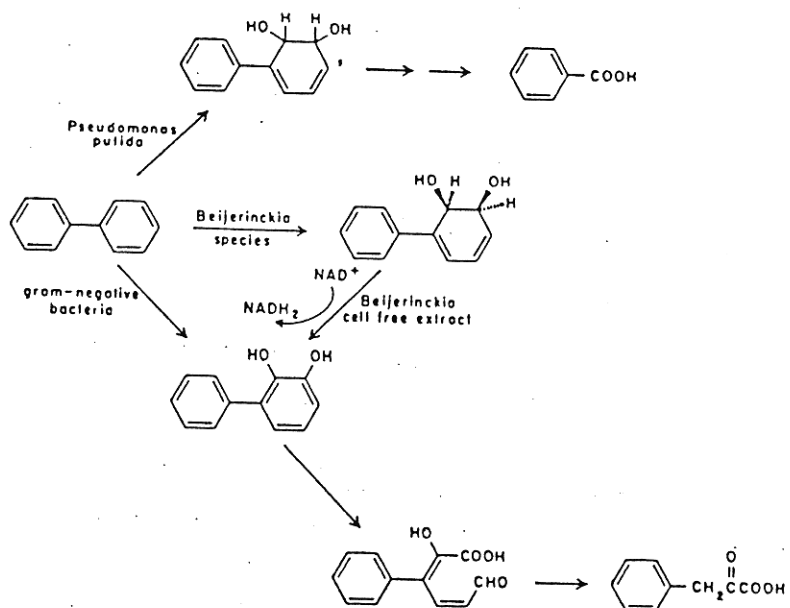


FIGURE 9. Metabolic conversion of biphenyl by several microorganisms.