

行政院國家科學委員會補助專題研究計畫成果報告

含腫瘤化學治療藥物之醫療廢棄物處理現況評估 及焚化處理模式之探討

計畫類別： 個別型計畫 整合型計畫

計畫編號：NSC89-2320-B039-018

執行期間： 88 年 8 月 1 日 至 89 年 7 月 31 日

計畫主持人：蔡清讚

共同主持人：郭春寶

本成果報告包括以下應繳交之附件：

赴國外出差或研習心得報告一份

赴大陸地區出差或研習心得報告一份

出席國際學術會議心得報告及發表之論文各一份

國際合作研究計畫國外研究報告書一份

執行單位：中國醫藥學院環境醫學研究所

中 華 民 國 89 年 10 月 31 日

行政院國家科學委員會專題研究計畫成果報告

國科會專題研究計畫成果報告撰寫格式說明

Preparation of NSC Project Reports

計畫編號：NSC 89-2320-B039-018

執行期限：88年8月1日至89年7月31日

主持人：蔡清讚 中國醫藥學院環醫所

共同主持人：郭春寶 中正大學機械系

計畫參與人員：趙佩玉 中國醫藥學院環醫所研究生

一、 中文摘要

目前每一接受化療之病人產生 0.11-0.23 kg 之化療廢棄物。在教學醫院中化療廢棄物每月約 600kg 至 1000kg 之間，在其化療廢棄物佔感染性廢棄物之 1.68%，本研究針對這些化療廢棄物之儲存、清運及處理之情形加以調查研究，發現有效樣本 28 家醫院中 78.6%的醫院有分開儲存化療廢棄物，只有 51.9%分開清運。高達 96.4%委外焚化處理。化療廢棄物接觸人員的防護措施，有穿防護衣者配藥人員 92.9%、院內清運人員為 32.1%，委外清運處理人員只有 25%。由此可知，化療廢棄物對於院內清運人員及委外清運處理人員有潛在的健康威脅，因此，如何加強衛生防護教育，實為當務之急。至於化療廢棄物焚化處理方面，本研究以 5FU 為例進行 TGA 裂解法及密閉方式焚化法進行處理，TGA 裂解實驗中發現 160 以上即有揮發或裂解的現象，在 350 400 間有 90%的 5FU 已完成裂解，而在焚化實驗中以 3ML 的汽油為輔助燃料，發現 500 時 5FU 已開始進行裂解至 160 才停止，故 5FU 裂解溫度，應在 160 400 之間，而 cisplatin、MTX 亦有同樣之燃燒裂解的情形，故在焚化爐第一段爐中應可破壞，但如在第一段爐密閉不完全，一段爐的廢氣易散出來時，亦恐有化療廢棄物揮發或其裂解物等有害廢氣溢散之可能，故在醫療廢棄物焚化爐焚化時，應加以注意，免得危險操作人員之健康。

關鍵詞：含腫瘤化學治療藥物、醫療廢棄物焚化處理

Abstract

一、 前言

目前醫院中應用於癌症病患之化學治療藥品（俗稱化學治療藥物），在教學醫院中化療廢棄物，每月約 600kg 至 1000kg 之間，在藥品瓶中化療廢棄藥物之含量很高，殘留藥劑之濃度平均為 1702 mg/kg，殘留濃度平均為 177-335 mg/kg，如何妥善儲存、清運及處理這些化療廢棄物，時為在醫療廢棄物管理中之重要課題。本研究之研究目的：

1. 瞭解目前化療廢棄物之處理現況。
2. 調查並探討化療廢棄物儲存、清運之方式，瞭解過程中可能產生之危害。
3. 瞭解化療廢棄物焚化處理比率，以及在焚化過程中化療廢棄物以何種型態及方式處理。
4. 瞭解燃燒溫度對化療廢棄物去除率之關係，作為焚化操作之參考依據。

二、 研究方法

2-1 問卷調查

2-1-1 調查對象

本研究針對全省 100 家區域醫院以上，醫學中心及癌症專科醫院，進行問卷調查。

2-2 TGA 溫度重量檢測試驗(等溫加熱速率)：

本研究以 5-FU 化療藥物為例，進行瞬間加熱焚化試驗以瞭解其破壞去除率，並其與溫度作用之間的關係，以及其焚化過程中可能產生之氣體。

2-3 焚化試驗(瞬間加熱)：

仍以 5FU、cisplatin、MTX 化療藥物為例，加入 3ml 汽油進行瞬間加熱焚化試驗以瞭解其破壞

去除率，並其與溫度作用之間的關係，以及其焚化過程中可能產生之氣體。

三、理論基礎

3-1 TGA 裂解之動力學計算方法

其計算方法及步驟分述如下，以便瞭解其變化情形：

(1) 由 M 值計算出相對之 X 值，

$$X = 1 - M$$

式中 X：轉化率

再由 T' 與 X 值計算出化學反應速率

$$r = \frac{dX}{dt} = \frac{dX}{\left(\frac{dT}{B}\right)} \quad (2.3.3)$$

$$\frac{dX}{dt} = k \cdot f(X) = A \cdot \exp\left(-\frac{E}{R \cdot T}\right) \cdot (1-X)^n \quad (2.3.7)$$

式中 r：反應速率 (l/min)

B：加熱速率，dT/dt (K/min)

3-1-1 活化能(Activation energy)

物質在熱裂解過程中，由於斷鍵的位置隨時都

$$\frac{dX}{dt} = k \cdot f(X) = A \cdot \exp\left(-\frac{E}{R \cdot T}\right) \cdot f(X) \quad (2.3.4)$$

在改變，因此其活化能也隨時在變化。活化能的計算方法舉例兩種方法，其一為微分法（又稱 Friedman 法），其一為積分法（又稱 Ozawa 法），其計算方法及步驟分述如下：

(1) 微分法

$$\ln\left(\frac{dX}{dt}\right) = \ln(A \cdot f(X)) - \frac{E}{R \cdot T} \quad (2.3.5)$$

以 Friedman 法 (Friedman, 1965) 求得。

將方程式 (2.3.4) 取自然對數，得

然後，以 $\ln(dX/dt)$ 對 $1/T$ 作圖，並求出線性回歸方程式斜率。此斜率等於 $(-E/R)$ ，由此活化能便可求出。算法如表

2.3 所示。最後以 E 對 X 作圖。

3-1-2、頻率因子(Frequency factor) ; 反應次數 (Reaction order)

將 (2.3.7) 式重新整理後得：

$$\frac{\left(\frac{dX}{dt}\right)}{\exp\left(-\frac{E}{R \cdot T}\right)} = A \cdot (1-X)^n \quad (2.3.8)$$

再由 (2.3.8) 式整理後得：

以 $\ln[(dX/dt)/\exp(-E/RT)]$ 對 $\ln(1-X)$ 作圖，並求出線性回歸方程式之斜率與截距。此

$$\ln\left[\frac{\left(\frac{dX}{dt}\right)}{\exp\left(-\frac{E}{R \cdot T}\right)}\right] = \ln A + n \cdot \ln(1-X) \quad (2.3.9)$$

斜率等於 n，截距等於 $\ln(A)$ 。如此即可求出反應次數 (n) 與頻率因子 (A)。2-8-5 模式驗證。

將所求得的頻率因子 (A)、反應級數 (n) 與活化能 (E) 之值，代入 (2.3.10) 式，

最後作 TGA 圖 (計算值)，並與實驗值之 TGA 圖作比較，若兩者圖形很吻合，表示所求得的動力

$$X = 1 - \left\{ \frac{[(ART)^n(n-1)(1-\frac{2RT}{E}) \exp(-\frac{E}{RT})]}{(EB) + 1} \right\}^{1/n} \quad (2.3.10)$$

參數是合理的。

3-1-3 決斷係數 (Coefficient of determination)

實驗值與計算值之間的相關性以決斷係數 R^2 表示，其定義為

$$R^2 = 1 - \frac{[Z(y-y)^2]}{[Z(y - \bar{y})^2]} \quad (2.3.1)$$

式 y：在某特定溫度下，反應物殘餘率之實驗值

\bar{y} ：在某特定溫度下，反應物殘餘率之實驗值

y：y 之算術平均值

3-2 焚化動力學之理論基礎

廢棄物的化學成份，大多以碳、氫、氧、氮、硫、氯……等成份為主，因此，在廢棄物的化學式假設上，我們以 $C_x H_y O_{z1} N_{z2} S_{z3} Cl_{z4}$ 表示。如以更進一步的方式表示廢棄物的成份，則會把廢棄物以重量百分比的形式，再區分為水份、不可燃成份(灰份)、可燃成份。其中可燃成份才討論其組成之化學成份比例，包括碳、氫、氧、氮、硫、氯之重量百分比。

廢棄物的可燃成份經燃燒後，碳、氫成份完全燃燒所產生之產物為 CO_2 、 H_2O ；氮和過量的氧則以 N_2 、 O_2 之形式存在；而廢棄物因為還含硫、氯的成份，在完全燃燒的情況下，則會形成比較容易造成污染的 SO_2 (SO_x)、 HCl 。其化學反應式表示如下：



$$n_{CO_2}CO_2 + n_{H_2O}H_2O + n_{O_2}O_2 + n_{N_2}N_2 + n_{SO_2}SO_2 + n_{HCl}HCl$$

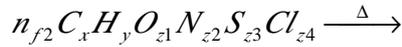
$$\Delta H_{v,f1} = 7831m_{Cl} + 35932\left(m_H - \frac{m_O}{8} - \frac{m_{Cl}}{35.5}\right)$$

$$+ 2212m_S - 3546m_{C_2} + 1187m_O - 578m_N - 620m_{Cl}$$

$$- 583 \times \left[m_{H_2O} + 9\left(m_H - \frac{m_{Cl}}{35.5}\right) \right]$$

$$\Delta H_{f1} = \sum_P \int_{T_0}^{Tf} n_i \hat{C}_{p,i} dT$$

因為燃燒時不容易達到完全燃燒之結果，因此，我們還要探討不完全燃燒與廢棄物受熱裂解之效應。除上述完全燃燒時所會產生之生成物(生成氣體)，還會有固態 C (碳顆粒)，以及 CO、H₂、C_iH_j (小分子碳氫氣體)、NO_x、SO_x、Cl₂ 等氣體產物。



$$\Sigma n_{C_i H_j} C_i H_j + n_{CO} CO + n_{H_2} H_2 + \Sigma n_{NO_x} NO_x + \Sigma n_{SO_x} SO_x + n_{Cl_2} Cl_2 + n_C C$$

因成份過於複雜，因此在計算時，會假設幾個參數：一為廢棄物裂解之比例 w_c ；二為生成物之平均分子量 \bar{M} ；三則為能量平衡所需要使用的 $\hat{C}_{p,c}$ 。藉由這三個假設值，我們可以計算出 $n_{T,c}$ 和裂解生成物所吸收的能量。

$$M_{f2} (\text{裂解的廢棄物重量}) = w_c (\text{廢棄物裂解之比例}) \times M_{f0} (\text{廢棄物之重量})$$

$$n_{T,c} = \frac{M_{f2}}{\bar{M}}$$

$$\Delta H_{f2} = \int_{T_0}^{Tf} n_{T,c} \hat{C}_{p,c} dT$$

廢棄物含有的不可燃份(灰份)則假設為固體灰燼，純粹進行吸熱反應。廢棄物中的水份則會和其他氣體生成物一樣，吸收熱量，降低整個燃燒後的溫度。

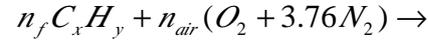
$$\Delta H_{ash} = m_{ash} \bar{C}_{p,ash} \Delta T$$

$$\Delta H_{water} = \int_{T_0}^{Tf} n_{water} \hat{C}_{p,water} dT$$

輔助燃料部份：

廢棄物在燃燒時，會加以輔助燃料提升廢棄物溫度，進而得以順利進行廢棄物焚化處理作業。

一般為降低燃料處理時的成本，會以重油、機油等較劣質之油類來進行此項任務，也有些會以天然氣等較高成本，高純度之碳氫化合物，如：CH₄、C₃H₈。

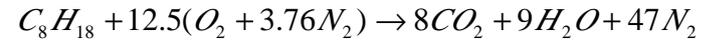


$$n_{CO_2} CO_2 + n_{H_2O} H_2O + n_{O_2} O_2 + n_{N_2} N_2$$

$$H_v = \sum_P n_i h_{f,i}^0 - \sum_R n_i h_{f,i}^0$$

我們假設以汽油 C₈H₁₈ 作為輔助燃料，以利進行分析模擬。在此並假設供給足夠的氧讓 C₈H₁₈

能完全燃燒，則其化學反應式列舉如下：



$$\Delta H_{v,f} = 5074505 (KJ / Kmol) = 44513.20 (KJ / Kg) = 10631.8 (Kcal / l)$$

$$\Delta H_f = \sum_P \int_{T_0}^{Tf} n_i \hat{C}_{p,i} dT$$

生成物濃度計算：

$$PV = nRT$$

壓力以 1(atm) 計，R=0.08206(atm-l/mole-K)，T=火焰溫度，n 以總莫耳數代入，即可求出 V(l)。

再將要求成份之莫耳數乘上分子量，化成毫克之單位。

四、結果與討論

4-1 問卷調查結果

有效問卷有 28 間醫院，在這 28 間醫院中使用化療之醫院一半以上，每月使用化療人次約在 50-1000 人次之間，高達 89.29% 是由藥劑師來調配化療藥物。化療廢棄物有 96.4% 的醫院是有特別註明，而只有 78.6% 的醫院有分開儲存化療廢棄，只有 51.9% 分開清運。28 間醫院中有 27 間醫院的化療廢棄物是委外焚化處理，其百分比是高達 96.4%。與化療廢棄物接觸人員的防護措施，有穿防護衣者配藥人員 92.9% 院內清運人員為 32.1%，委外清運處理人員只有 25%。戴口罩者的比率分別為配藥人員 89.3%、院內清運人員為 71.4%，委外

清運處理人員只有 57.1%。由此可知，化療廢棄物對於院內清運人員及委外清運處理人員有潛在的健康威脅，因此，如何加強衛生防護教育，實為當務之急。

4-2 裂解對化療廢棄物去除率之關係(以目前使用率最高之化療藥物 5-Fu 為例)

4-2-1 5-Fu 在無氧(純氮)裂解情況下

4-2-1-1 5-Fu 在裂解上之加熱速率和溫度之結果

5-Fu 化療藥物發生熱裂解的反應物質量($W_0 - W_t$)受熱裂解後，其殘餘質量分率($M = (W_0 - W_t) / (W_0 - W_f)$)和反應溫度(T)變化曲線如圖(4-2-1)。由三種不同加熱速率，分別為 1、2、5 K/min，其實驗結果可發現，各有一個主要的反應，即一個顯著不同的質量變化。其質量變化產生是快速的，約在溫度 460K 開始產生變化，直到溫度到達 615K 之後 ($M < 0.1$)。故我們可以此間單化的一反應型態，決定此一個整體動力反應來代表 5-Fu 熱裂解反應。

4-2-1-2 5-Fu 之瞬時間反應速率

將圖(4-2-1)得結果微分 ($-dX/dT$)，在乘上加熱速率 (dT/dt)，可得反應速率 (r) 與溫度 (T) 的變化關係。由反應速率曲線圖可看出其反應範圍很廣，約從 450K~600K。圖中顯現出比較高的加熱速率，殘餘質量分率曲線會往高溫區偏移(較高值 M ，較低值 $X (= 1 - M)$)。發生最大反應速率的溫度也隨著加熱速率的增加而往高溫移動，故也有較高的尖峰率。從三個反應尖峰曲線，5K 加溫速率的尖峰發生在 555K (reaction rate about 0.08668)；3K 加溫速率的尖峰發生在 545K (reaction rate about 0.052)；1K 加溫速率尖峰則發生在 525K (reaction rate about 0.01763)

4-3 5-Fu 裂解之反應動力學模式

4-3-1 5-Fu 在無氧(純氮)裂解情況下反應動力學模式

4-3-1-1 5-Fu 之動力參數

1. 活化能：利用 $\ln(dX/dt) = \ln(A) + n \ln(1 - X) + (-E/R)(1/T)$ 方程式，配合三種加熱速率，求得反應活化能對轉化率的關係， E 表示為活化能， X 表示轉化率。5-Fu 的裂解活化能值約是在

20~50(Kcal/mol)之間。當轉化率為 0.1~0.9 時活化能平均值為 27.76KJ/mol。

2. 反應級數和頻率因素

將活化能平均值代入 $\ln[(dX/dt)/(e^{-E/RT})] = \ln(A) + n \ln(1 - X)$ 此方程式，配合三種加熱速率，瞬時間反應速率與溫度的關係，反應級數 (n) = 1.9134。而頻率因子(截距)是 2.757×10^{10} (1/min)。

4-3-1-2 5-Fu 之一反應動力模式與實驗值之比較：根據以上所獲得之反應動力參數和依照溫度之變化速率曲線，5-Fu 熱裂解為一階段反應為較適當之反應模式。因此假設 5-Fu 熱裂解的模式，如下：



此反應模式得質量平衡為

$$X = 1 - M - Mv$$

揮發性氣體產生速率可以表示為

$$dMv/dt = A \exp(-E/RT) (1 - Mv)^n \quad (4-4-1)$$

其中 Mv : 揮發性物質 V 的質量分率

A : 頻率因子

n : 反應級數

(4-4-1) 的起始條件為

$$t = 0, M = 1, Mv = 0 \quad (4-4-2)$$

積分(4-4-1)方程式且以(4-4-2)式之起始條件解之，可得

$$Mv = 1 - [1 - (1 - n) (ART^2/E) \exp(-E/RT) (E, T)]^{1/(1-n)} \quad (4-4-3)$$

其中

$$(E, T) = \sum_{j=0}^{\infty} [(-RT/E)^j \delta_{k=0}(k+1)] = 1 - 2(RT/E) + 6(RT/E)^2 -$$

$$24(RT/E)^3 + 120(RT/E)^4 - \dots \quad (4-4-4)$$

將求得的反應動力參數代入(4-4-3)式，可得到模式之質量消失趨勢曲線。因此可由上述之動力參數推倒所得之模式，驗證實驗與模式的吻合程度。模式積分後得之反應殘餘質量分率(M)與實驗值比較。其不分段決定係數為 0.9208，故我們所作之實驗能實際有效的運用於計劃之 model。在由圖(4-2-1)可發現，其實驗值與推估值不吻合處發生在

500k 以下和 600k 以上，此乃因運用一個簡單的一階段反應模式來模擬 5-Fu 其成份熱裂解所會發生之必然現象。

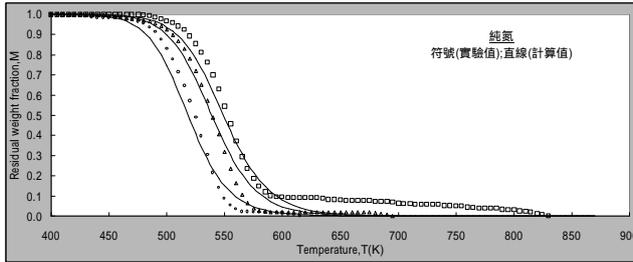


圖 4-3-1 5FU 在 TGA 裂解實驗中，實驗值()與估計值()之比較

4-4 瞬間燃燒溫度對化療廢棄物去除率之關係

在圖表上所顯示的溫度和壓力值，是實驗量測到的數據。因為實驗室容積僅 2.22 升，因此實驗架設的測量點，包括溫度和壓力僅各取一點，以此做為平均值。點火瞬間設定時間為 0，對實驗過程進行監測，可以得到一連串的溫度和壓力值。並以得到的數據，作出時間 - 溫度，時間 - 壓力，顯示實驗過程溫度和壓力的變化情形。

4-4-1 5-Fu 等裂解溫度

從(圖二)顯示 5-Fu 裂解時間約是在前 500 秒，裂解溫度是從 100 ~400 。

4-4-2 5-Fu 等 瞬間莫耳數

依狀態方程式 $PV = nRT$ 可以計算實驗室內瞬間之莫耳數。配合時間作圖(圖 三)，則可以看出實驗室內的莫耳數變化率。實驗數據在約前 50 秒內顯示莫耳數瞬間產生上升再下降的情形，其為其最大莫耳數比值。而莫耳數的上升表示汽油已完全燃燒，之後呈穩定狀況(約 0.8)，而汽油產生的熱能可導致 5-Fu 的裂解。

4-4-3 數據分析

1. 所有成份在封閉系統的燃燒火焰情況下，會進行熱裂解。
2. 其環境溫度如 T-t 圖，溫度受到燃燒釋放之能量，促使溫度上升，但同時受到熱傳與熱裂解，致使溫度下降。
3. 裂解生成氣體的 總莫耳數，應是增加的曲線，但下降處，是因壓力的信號量測較溫度信號

量測快，溫度會有延遲感應的現象。

4. 當溫度降到 160 以後，裂解現象即終止，表示可證明在 160 以下，不會裂解，僅有熔解的現象發生。

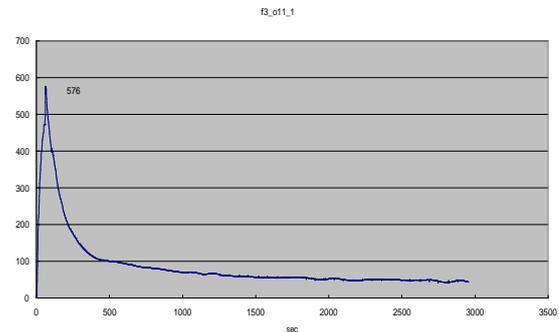


圖 4-4-1 燃燒後溫度與時間的關係圖

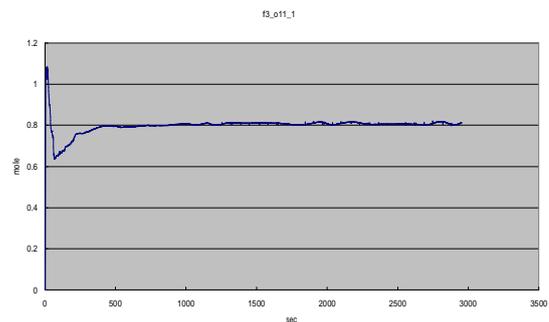


圖 4-4-2 燃燒後摩耳數與時間的關係圖



小型模擬焚化爐(焚化試驗)



TGA 研究設備



小型模擬焚化爐實驗操作



TGA 研究設備實驗操作