

# 行政院國家科學委員會補助專題研究計畫成果報告

都市下水污泥再利用與資源化之整合型研究(II)

子計畫四：都市下水污泥綠農地利用可行性之研究

計畫類別： 個別型計畫          整合型計畫

計畫編號：NSC89 - 2211 - E - 009 - 013

執行期間：88年08月01日至89年07月31日

計畫主持人：林志高

共同主持人：

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：交通大學環工所

中華民國 89 年 10 月 27 日

# 都市下水污泥再利用與資源化之整合型研究(II) – 子計畫四：都市下水污泥 綠農地利用可行性之研究

## EVALUATING THE FEASIBILITY OF MUNICIPAL SEWAGE SLUDGE RECYCLING AND APPLING TO AGRICULTURAL SOILS

計畫編號：NSC 89-2211-E-009-013

執行期間：88 年 8 月 1 日至 89 年 7 月 31 日

計畫主持人：林志高博士 國立交通大學 環境工程研究所

### 一、中文摘要 (關鍵字：鄰苯二甲酸-2-乙基己基酯、農地利用、環境荷爾蒙、超臨界流體萃取法、固相萃取法)

由於過去 1 - 2 年內持續地在民生廠的廢棄污泥中偵測鄰苯二甲酸-2-乙基己基酯化合物 (DEHP)，其含量已明顯超出農地利用之安全限值，此類化合物對於生物體內激素分泌具有干擾的效果，目前已被各國歸類為環境荷爾蒙 (EDCs) 的一種；因此，本年度之工作內容為針對民生廠各個處理單元，固相樣品之萃取方法為超臨界流體萃取法，溶解相則利用固相萃取法進行前處理，目的為探討 DEHP 在每一處理單元之濃度變化，研究結果顯示，原廢水中溶解態 DEHP 含量約為 12.05  $\mu\text{g/L}$ 、吸附態 (如 SS) DEHP 濃度則約為 7.13 mg/kg，兩者濃度相差約 500 倍；溶解態 DEHP 於放流水中濃度約為 5.86  $\mu\text{g/L}$ 、吸附態則為 2.01 mg/kg；另外於污泥臭氣消化單元中，溶解態 DEHP 濃度為 2.16  $\mu\text{g/L}$ 、吸附態則大幅提昇至 45.38 mg/kg，最後脫水污泥餅中 DEHP 濃度則為 49.86 mg/kg；此結果顯示 DEHP 於固相與液相中濃度差異甚鉅，且具在流固相中累積與富集的現象，雖然 DEHP 從進流至放流單元去除率約為 51%，然而欲進一步瞭解 DEHP 於污水廠中之轉換與宿命，則需透過中間產物的分析方可獲得 DEHP 分解或礦化機制。

**Abstracts (KEYWORDS:** DEHP, cut-off value, land application, EDCs, removal rate)

Di-(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP) have been found persist in the sludge cake of Min-Shen STP in the past 2 years. The amounts presented were significantly exceeded the cut-off value of sludge land application. It is noteworthy DEHP is categorized into the endocrine disrupting compounds (EDCs) in foreign governments. The objectives of this project is to determine the concentration of highly hydrophobic compound such as DEHP in each treated unit and to investigate the degradation range during waste water and sludge treatment. The results indicate that DEHP tend to accumulate in the solid phase such as sludge particle and suspended solids. Further, the concentration of DEHP varied from few  $\mu\text{g/L}$  in dissolved phase to mg/kg in solid phase. The removal rate in wastewater treatment process is about 51%. In order to understand the fate and mechanism of DEHP, the analysis of degradation by-products of DEHP plays an important role in the near future.

### 二、前言

近年來由於高科技產業快速發展與民生物資之廣泛使用，各種化學製品充斥，導致一般民生廢水組成較過去複雜不穩定，更重要的是廢水中生物難分解且具危害性的物質 (hazardous organic matters, HOMs)，其含量及種類更是逐年增加的趨勢；危害性之種類繁多，性質複雜，並可能在污水中濃度分佈差異極大，其中較引起各界關切的是部分具有高度疏水性 (hydrophobicity)、致癌性 (carcinogenic)、致突變性 (mutagenesis) 以及對生物之作用具有抑制性與毒性之物質。若傳統生物程序 (如活性污泥法、旋轉生物圓盤法) 無法有效將此類物質以分解去除，則此類物質將因各種轉換途徑而積於污泥中，因此，當廢水性質不斷變化，危害性物質仍持續存在時，探討此類有機物在污水污泥中的轉換與變化實為值得正視的問題，如此不但可獲得有機物在污水廠之行為 (behavior) 與分佈 (distribution)，更可藉此評估不同處理單元對於危害性物質或難分解物質之處理效率。然而，此研究之進行必須先著重於危害性物質之種類與含量鑑定，並充分收集有機物之基本物化特性，確生濃縮效應與各項環境轉換因子，方可將不確定性降至最低並有意義的解釋 HOMs 在每種處理單元之流佈與礦化率。污泥中危害性物質之種類與含量對於污泥是否適合進行綠農地利用具有決定性之影響力；換言之，污泥中危害性有機物之篩選與分析鑑定之工作為污泥農地利用前之首要課題；然而，污泥屬於基質組成複雜之固態樣品，利用傳統萃取程序 (如索氏萃取法) 進行萃取時，不但相當耗時，耗用溶劑，且回收率亦不盡理想<sup>(3)</sup>，因此本研究利用超臨界流體萃取技術 (supercritical fluid extraction, SFE) 針對都市下水污泥進行萃取，並建立本程序之最佳操作條件，此結果之獲得不但可快速、有效的完成樣品分析之前處理步驟，更可廣泛的應用於其他工業或產業之廢棄污泥。除了污泥等固態樣品萃取分析外，本研究亦利用固相萃取裝置 (solid phase extraction, SPE) 針對液相樣品進行前處理，如此不但可獲得相當良好之回收率<sup>(4)</sup>，對於傳統連續式液-液相萃取法 (liquid-liquid extraction) 衍生之乳化現象 (emulsion) 與分層不明顯等問題，更可有效的予以一一克服<sup>(5)</sup>。

由於 DEHP 為 PVC 製程中常用之塑劑，其與 PVC 母體之間並非以化學鍵之型式相鍵結，而是類似扮演潤滑劑之角色使 PVC 分子於加工過程中可順利滑動，因此 DEHP 可輕易的從塑料中被脫附 (desorption) 或釋出 (released) 至環境中，導致 DEHP 成為相當常見之污染物質，並極可能藉此途徑進入污水處理系統中<sup>(6,7)</sup>。儘管如此，目前對於 DEHP 在污水處理單元之傳輸與宿命研究仍相當缺乏，主要原因為 DEHP 屬於高疏水性物質，一旦進入污水處

理系統中則極易吸附於固體顆粒(如懸浮微粒或污泥顆粒)之表面,另一方面,DEHP之水相溶解度卻很低,約介於 0.6 - 400 µg/L (20°C)之間,造成如此差異之主因為 DEHP 在環境中屬相當廣泛之常見之污染物,尤其是實驗室中膠製品之使用與操作過程若控制不當則極易導入樣品以外之誤差;另外,當 DEHP 由膠器皿之表面脫附後,將在水相與氣相之界面液滴 (air-water interface) 形成極細小均勻且穩定之液滴 (droplets), 增加其溶解度測定之難度(8)。由此可知 DEHP 在溶液相中屬於相當微量之有機物,萃取過程中干擾因子極多,分析不易。根據以上之敘述,可知 DEHP 為環境中常見之環境污染物質,不但為國內外列管物質之一且為環境荷爾蒙 (EH) 的一種;本研究於過去兩年間不斷針對民生污水處理廠產生之廢棄污泥進行萃取分析,不論是固相樣品或液相樣品皆已分別建立相當可信度之分析程序,可做為本研究所欲探討 DEHP 在污水、污泥處理單元流佈之重要工具。因此,本研究之目的即為妥善利用 SPE 兩者具備之優點,同時針對民生污水處理廠之污水、污泥樣品進行萃取分析,目的為獲得 DEHP 在民生污水處理廠中之濃度變化,另一方面亦可間接評估污水或污泥處理單元對於 DEHP 之去除效率,此背景資料之獲得對於未來欲實際將廢棄污泥施用於綠農地予以資源化,相信亦十分具有正面之助益。

### 三、實驗方法

#### 1. 污水與污泥來源及樣品前處理程序

本研究之樣品來源主要為台北市民生污水處理廠,樣品種類包括各單元之污水與污泥,污水樣品包括原廢水、一級出流水、二級出流水、RBC 出流水與放流水;污泥樣品則包括初沈污泥、二沈污泥、終沈污泥(或稱 RBC 污泥)、喜氣消化污泥、濃縮污泥與脫水污泥餅,每次採樣共計樣品數十件,每單元之污水、污泥取樣量約 15 L,固態脫水污泥餅取樣量則約 5 Kg。固態樣品之萃取方法為超臨界流體萃取法,溶解態之樣品則利用 C<sub>18</sub> 固相萃取法進行分離與濃縮。其他如污水與污泥基本性質分析的項目,本研究之方法依據為 19<sup>th</sup> Edition of Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater<sup>(10)</sup>。

#### 2. 萃取與分析方法之建立

本研究利用超臨界流體萃取儀 (SFE, HP 7680T) 萃取污泥中 DEHP,並利用氣相層析儀 (GCD, HP 1800A) 配合毛細管柱 (HP-1 capillary column) 進行萃取液之分離,同時以質譜儀進行定性與定量之工作,使用之萃取流體為不具毒性之二氧化碳、淋洗溶劑為正己烷;固相萃取裝置萃取水樣中 DEHP 之程序則示如 Figure 1,溶解態樣品之萃取與濃縮程序主要由萃取圓盤條件化、樣品導入(待萃取物吸附於圓盤上)、沖堤淋洗與濃縮乾燥等四步驟所組成。

#### 3. 品質管制 (QA/QC)

為了降低樣品之空白值,本研究於實驗進行過程中皆以玻璃器皿取代塑膠製品,另一方面,所有玻璃容器於使用前需以正己烷、去離子水重複沖洗後置於 400°C 之高溫爐烘烤 4 h,目的為降低容器中殘餘有機物污染樣品之可能性;其他如污水、污泥基本分析項目皆進行重複試驗 (n = 3),SFE 與 SPE 則於萃取程序開始前進行空白試驗,確認樣品中無外來物質干擾後(低背景值)方可進行萃取工作。

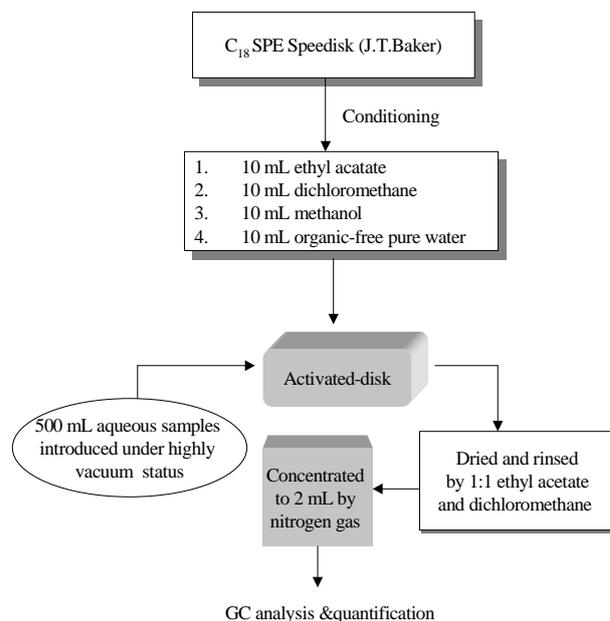


Figure 1 The analysis flowchart of DEHP extracted from aqueous samples by using SPE.

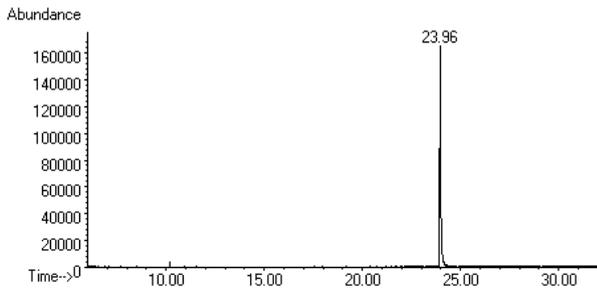
### 四、結果與討論

#### 1. 污泥中危害性有機物

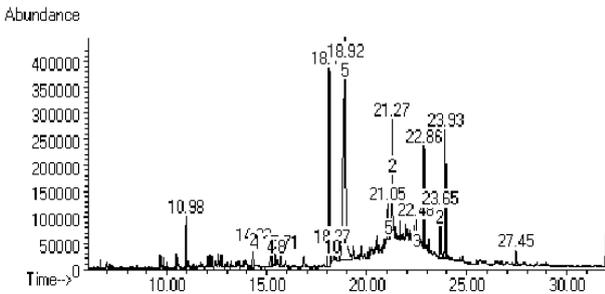
本研究期間分別針對民生污水處理廠之污泥餅進行隨機性採樣,共計採樣七次,取回之污泥樣品經多次萃取與重複分析,並利用標準品予以比對確認後,發現民生污水處理廠產生之廢棄污泥含有危害性有機物 - 鄰苯二甲酸-2-乙基己基酯 (di-(2-ethylhexyl) phthalate, DEHP); Figure 2 (a) (b) 分別為 DEHP 標準品與民生廠污泥餅經萃取分析後得到之 TIC 圖譜。因此本研究以 DEHP 做為主要之研究目標,探討 DEHP 在都市下水污泥出現之機率與濃度,並與國外制訂之農地利用限制濃度進行比較,進一步探討 DEHP 在污水處理廠內之流佈與變化。

根據 Figure 2 獲得之結果,可知 DEHP 之滯留時間 (retention time) 為 23.96 min,同時利用質譜儀內建圖譜資料庫 (library) 進行至少七次之核對,得到 DEHP 之樣品相似度 (quality) 為 91%,因此可判定 23.96 min 出現之波峰 (peak) 即為本研究之目標物 DEHP;另一方面,由 TIC 圖譜可以明顯得知 DEHP 標準品中並無其他異構物之存在,根據民生廠有機物種類定性之結果,可知民生廠污泥中主要之危害性有機物為 DEHP,其餘如 PAH、NPE 與 LAS 等列管物質並無出現,雖然發現另一種可塑劑 (di-butyl phthalate, 簡稱 DBP, 滯留時間為 18.92 min) 存在於污泥中,此物質為鄰苯二甲酸酯類 (phthalic acid esters, PAE) 家族之一,使用量僅次於 DEHP,然而其與 DEHP 同被歸屬為環境荷爾蒙,對於生物體內分泌系統具有擾亂、抑制等影響<sup>(14)</sup>,亦為許多國家環保署列管物質,然而本研究於此階段之工作並未包括 DBP 之定量與追蹤,此為日後正預備著手進行之項目。

本研究在數次的採樣中分別於污水與污泥中偵測 DBP 與 DEHP 之存在(未顯示圖譜),此結果顯示此二物質確實存在於民生污水處理廠之進流原廢水中,由於生物程序無法完全予以分解去除、加上其物化特性之差異,因此亦可在污泥樣品中發現此二物質的蹤跡。



(a)



(b)

Figure 2 The TIC chromatograms of DEHP analyzed by GCD. (a) DEHP standard solution (30 mg/L). (b) Min-Shen sludge cake extracted by SFE.

## 2. DEHP 在污水處理廠之傳輸與流佈

本研究於 88 年 12 月、89 年 3 月、89 年 6 月與 89 年 9 月分別採集民生污水處理廠各處理單元之污水、污泥樣品共計十一件，利用 SFE 萃取污泥與 SS 中 DEHP、利用  $C_{18}$  SPE 萃取溶解相之 DEHP，各單元之必須分析項目為 COD、TOC、DOC、SS、TS 與 VS 等 (Data not shown)；各單元樣品萃取後之結果示如 Table 1。除了以上三次之採樣分析外，本研究預計與水廠聯繫取得各單元之流量與污泥廢棄量，進行質量平衡 (mass balance) 之計算，希望透過多次採樣分析後，能獲得較充分之數據用以解釋目前初步得到之現象，進一步探討 DEHP 於各單元之質量流率。

### 2.1 污水處理單元

由於兩次取樣分析後之趨勢相當接近，因此本研究以 89 年 3 月之結果做為參考點進行討論。由 Table 1 可明顯發現，DEHP 在溶解相與吸附相中濃度分佈差異極大 (由  $\mu\text{g/L}$  -  $\text{mg/kg}$ )，原廢水 (raw sewage) 中溶解態 DEHP 濃度為  $12.05 \mu\text{g/L}$ 、吸附態為  $7.13 \text{ mg/kg}$ ；一級出流水中，溶解態 DEHP 濃度為  $8.66 \mu\text{g/L}$ 、吸附態為  $6.54 \text{ mg/kg}$ ；二級出流水中溶解態 DEHP 濃度為  $8.61 \mu\text{g/L}$ 、吸附態為  $3.66 \text{ mg/kg}$ ；RBC 則溶解態 DEHP 為  $7.15 \mu\text{g/L}$ 、吸附態為  $2.42 \text{ mg/kg}$ ；最後為放流水的部分，溶解態 DEHP 為  $5.86 \mu\text{g/L}$ 、吸附態為  $2.01 \text{ mg/kg}$ 。由以上趨勢可清楚得知，從進流單元至放流水，固相中 DEHP 濃度遠大於溶解相，兩者之間差異最大可達 600 倍，DEHP 濃度確實隨處理程序之增加而逐漸下

降，然而變化幅度卻相當小，亦即在污水處理單元之溶解相中，DEHP 去除率約為 51%，顆粒相 (吸附態) DEHP 去除率則可高達 72%，主要原因為大部分 SS 在放流前即可被去除，因此吸附在 SS 之 DEHP 濃度方有如此大幅度之改變，此結果顯示 DEHP 一旦存在於污水中將傾向於吸附在固體顆粒上，導致 DEHP 在吸附態中富集、吸附相與溶解相之比值偏高 (a/d ratio)，此分佈行為與文獻提出之結果相同 (11, 12, 13)。

### 2.2 污泥處理單元

採集之污泥樣品種類可分為初沈污泥、二沈污泥、終沈污泥、喜氣消化污泥、濃縮污泥與污泥餅，此部分亦分為吸附相 (污泥固體顆粒) 與溶解相 (污泥上澄液) 進行討論：初沈污泥中，溶解態 DEHP 濃度為  $7.07 \mu\text{g/L}$ ，與進流水中溶解態 DEHP 濃度接近，但是，值得注意的是，此時污泥顆粒中 DEHP 濃度大幅提昇至  $64.58 \text{ mg/kg}$ ，亦即在污泥處理單元中，吸附相與溶解相之比值差異更大，約為 9,000 倍；二沈污泥中，溶解態 DEHP 濃度下降至  $5.11 \mu\text{g/L}$ 、吸附態 DEHP 亦下降至  $55.58 \text{ mg/kg}$ ，a/d ratio 約為 10,000；終沈污泥為來自 RBC 處理單元經沈降後之污泥，溶解態與吸附態濃度分別為  $4.37 \mu\text{g/L}$  與  $46.23 \text{ mg/kg}$ ，a/d ratio 仍維持在 10,000 左右，然而兩相中 DEHP 濃度確實呈現下降之趨勢；在污泥喜氣消化單元中，DEHP 在溶解相中濃度變化最大，從初沈池至此單元變化率約為 69%，顯示溶解相中 DEHP 分解或去除主要發生於污泥喜氣消化單元，然而，吸附相 DEHP 的濃度則差異不大，此單元約為  $45.38 \text{ mg/kg}$ 、a/d ratio 更是高達 20,000 倍；濃縮污泥中溶解態 DEHP 卻上升至  $8.93 \mu\text{g/L}$ 、吸附相亦上升至  $49.86 \text{ mg/kg}$ ，最後則有將近  $40 \text{ mg/kg}$  DEHP 殘留在脫水後之污泥餅。DEHP 在污泥中之變化趨勢與其在污水中之流佈行為相當接近，唯 DEHP 在污泥處理單元之 a/d ratio 遠大於其在污水處理單元，亦即 DEHP 吸附並累積在固相顆粒之行為與現象更加顯著。本研究發現 DEHP 之濃度在吸附相中與 SS 或 TS 有關，在溶解相中則與溶解性有機碳 (DOC) 含量高低有關，亦即 DOC 濃度愈高之單元，溶解態 DEHP 濃度相對愈高。雖然 Turner and Rawling (2000) 的研究中提出 DOC 之高低對於 DEHP 溶解度之提昇並無直接助益，然而，污水中 pH 值與鹽類濃度高低卻可改變 DEHP 之吸附與分佈行為、甚至改變 DEHP 等疏水性物質之溶解狀態 (solveny)。除此之外，Ohlenbusch *et al.* (2000) 提出水樣中各形式之 DOC 可扮演攜帶者 (carrier) 之角色，亦即可藉由疏水性有機物如 DEHP 與水中 DOC 之交互作用而引導疏水性物質進入水相中。此部分之數據仍須廣為收集、並透過本研究將 DOC 與 DEHP 濃度予以相關化後，方可提出較肯定之解釋與結論。

本研究未來急需完成的部分為取得水廠污水與污泥流量、HRT、SRT，並計算 DEHP 在污水處理廠之質量流率以獲得更清晰之結果。

Table 1 DEHP concentrations in each treated unit of Min-Shen STP within 2 times of sampling.

Sampling point	DEHP concentration (1) December 1999	DEHP concentration (2) March 2000
‡ Raw sewage	(d) 5.83 µg/L (a) 7.79 mg/kg	(d) 12.05 µg/L (a) 7.13 mg/kg
§ Primary effluent	(d) 4.68 µg/L (a) 4.95 mg/kg	(d) 8.66 µg/L (a) 6.54 mg/kg
¶ Secondary effluent	(d) 3.61 µg/L (a) 2.78 mg/kg	(d) 8.61 µg/L (a) 3.66 mg/kg
© RBC effluent	(d) 3.70 µg/L (a) 2.23 mg/kg	(d) 7.15 µg/L (a) 2.42 mg/kg
<sup>a</sup> Effluent	(d) 3.51 µg/L (a) 1.62 mg/kg	(d) 5.86 µg/L (a) 2.01 mg/kg
« Primary sludge	(d) 5.79 µg/L (a) 34.52 mg/kg	(d) 7.07 µg/L (a) 64.58 mg/kg
↔ Secondary sludge	(d) 4.28 µg/L (a) 30.77 mg/kg	(d) 5.11 µg/L (a) 55.58 mg/kg
– Final sludge	(d) 4.53 µg/L (a) 33.63 mg/kg	(d) 4.37 µg/L (a) 46.23 mg/kg
® Aerobic digested sludge	(d) 2.82 µg/L (a) 17.59 mg/kg	(d) 2.16 µg/L (a) 45.38 mg/kg
ˉ Concentrated sludge	(d) 95.17 µg/L (a) 38.65 mg/kg	(d) 8.93 µg/L (a) 49.86 mg/kg
Sludge cake	52.74 mg/kg	37.31 mg/kg

(1) (2) means sampling time;

(d) means dissolved phase included wastewater and sludge supernatant;

(a) means adsorptive phase included sludge and suspended solids

## 五、參考文獻

- Schnaak, W., Kuchler, T., Kujawa, M., Henschel, K. P., Sußenbach, D., and Donau, R., "Organic contaminants in sewage sludge and their ecotoxicological significance in the agricultural utilization of sewage sludge", *Chemosphere*, Vol. 35, Nos 1/2, pp. 5-11 (1997).
- Field, J. A., Field, T. M., Poiger, T., Siegrist, H. and Giger, W., "Fate of secondary alkane sulfonate surfactants during municipal wastewater treatment", *Water Research*, Vol. 29, No. 5, pp. 1301-1307 (1995).
- Lau, S. L. and Stenstrom, M. K., "Solid-phase extraction for oil and grease analysis", *Water Environment Research*, Vol. 69, No. 3, pp. 368-374 (1997).
- Ohlenbusch, G., Kumke, M. U. and Frimmel, F. H., "Sorption of phenols to dissolved organic matter investigated by solid phase microextraction", *The Science of the Total Environment*, Vol. 253, pp. 63-74 (2000).
- Schnaak, W., Kuchler, T., Kujawa, M., Henschel, K. P., Sußenbach, D., and Donau, R., "Organic contaminants in sewage sludge and their ecotoxicological significance in the agricultural utilization of sewage sludge", *Chemosphere*, Vol. 35, Nos 1/2, pp. 5-11 (1997).
- Irvine, R. L., Earley, J. P., Kehrberger, G. J. and Delaney, B. T., "Bioremediation of soils contaminated with bis-(2-ethylhexyl) phthalate (BEHP) in a soil slurry-sequencing batch reactor", *Environmental Progress*, Vol. 12, No. 1, pp. 39-44 (1993).
- Turner, T. and Rawling, M. C., "The behavior of di-(2-ethylhexyl) phthalate in estuaries", *Marine Chemistry*, Vol. 68, pp. 203-217 (2000).
- Madsen, T., Kristensen, P., Petersen, L. S., Thomsen, J., and Rasmussen, J. O. Application of sludge on farmland - quality objective, level of contamination and environmental risk assessment. Proceeding of 7th International Symposium Chemical Oxidation Technology for the Nineties Conference, Vanderbilt University, April 9-11 (1997).
- Ritsema, R., Cofino, W. P., Frintrop, P. C. M. and Brinkman, U. A. Th., "Trace-level analysis of phthalate esters in surface water and suspended particulate matter by means of capillary gas chromatography with electron-capture and mass-selective detection", *Chemosphere*, Vol. 18, Nos. 11/12, pp. 2161-2175 (1989).
- APHA, AWWA and WEF (1995) Standard Methods for Examination of Water and Wastewater, 19<sup>th</sup> Edn. American Public Health Association, Washington, DC, U.S.A.
- Marín, M. L., Jiménez, A., Berenguer, V. and López, J., "Optimization of variables on the supercritical fluid extraction of phthalate plasticizers", *Journal of Supercritical Fluids*, Vol. 12, pp. 271-277 (1998).
- Graham, P. R. "Phthalate Ester Plasticizers - Why and How They Are Used". *Env. Health. Pers.*, Jan, 3-11 (1973).
- Irvine, R. L., Earley, J. P., Kehrberger, G. J. and Delaney, B. T., "Bioremediation of soils contaminated with bis-(2-ethylhexyl) phthalate (BEHP) in a soil slurry-sequencing batch reactor", *Environmental Progress*, Vol. 12, No. 1, pp. 39-44 (1993).

## 致謝

本研究期間承蒙國科會提供研究經費 (NSC 89-2211-E-009-013) 與台北市民生污水處理廠於採樣期間提供多方面之資料與協助，使本研究得以順利完成，作者特此誌謝。