

# 鄰苯二甲酸-2-乙基己基酯 (DEHP) 於污泥摻合土壤中降解之研究

學生：涂宏旭

指導教授：林志高 博士

國立交通大學環境工程研究所

## 摘要

由於台灣生活水準的提升與工商業高度的發達，生活污水及工廠所排放的廢水量逐漸增加，而污水處理後所衍生出的龐大污泥量，將是一個潛在的棘手問題。由於污泥本身含有豐富營養鹽與有機質，可作為土壤肥料或土壤改良劑，使污泥資源化回收再利用，此舉已為歐美各國於污泥處置上之趨勢。然而污泥中若含有危害性有機物質，將降低污泥於土地利用上之可行性。實際上污水廠所產生的污泥餅常含有 DEHP 物質，且 DEHP 濃度分佈範圍可能相當地廣泛。本研究針對不同 DEHP 濃度之污泥餅，將其依不同比例與土壤進行摻合，瞭解污泥摻合土中 DEHP 降解之情形，作為污泥在實際土地利用時之參考依據。

實驗結果顯示適度水份維持與土壤翻拌程序，以現地污泥餅及土壤中之微生物可降解污泥摻合土中 DEHP 物質。經過 70 天試驗時間，DEHP 於污泥摻合土壤中仍有 48-79% 之殘留率，顯示污泥摻合土中 DEHP 生物降解速率較為緩慢，其一階速率係數 ( $k_1$ ) 為 0.0032-0.0111  $d^{-1}$  之間，DEHP 濃度降解半衰期 ( $t_{0.5}$ ) 為 63-215 天；而 DEHP 於污泥摻合土中之降解速率分別高於其在污泥餅 ( $t_{0.5}$  為 232 天) 及土壤中 ( $t_{0.5}$  為 376 天)。依中央合成設計試驗之反應曲面情形，得知當污泥餅中 DEHP 濃度為 700 mg/kg，污泥摻合土壤比率為 110 g/kg 時有最佳的 DEHP 降解率 (54%)。若污泥餅中 DEHP 濃度低於 365 mg/kg 時，污泥摻合土壤之比例對於系統 DEHP 之降解並無顯著的影響；當污泥餅中 DEHP 濃度為 365-1000 mg/kg 時，污泥摻合土壤比例控制於

45-170 g/kg 時，其系統可達 45% 以上之 DEHP 降解率；縮小污泥餅中 DEHP 濃度至 585-820 mg/kg 範圍時，污泥摻合土壤比率為 85-130 g/kg 時，其 DEHP 降解率最高可達 53%。整體而言，以污泥摻合土中 DEHP 降解率為主要考量因素時，本研究建議最佳的污泥土壤摻合比例為 110 g/kg。另外藉由不同比例之污泥施用於土壤，對於提升土壤中有機質、總氮、總磷、陽離子交換能力與改變土壤 pH 值等理化影響均有正面之效果。

---

關鍵詞: DEHP、資源化、土壤肥料、改良劑、污泥摻合土壤、中央合成設計



# Biodegradation of di-(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP) in sewage sludge-amended soil

Student : Hung-Hsu Tu

Adviser : Dr. Jih-Gaw Lin

Institute of Environmental Engineering  
National Chiao Tung University

## Abstract

In order to correspond with the promotion of living standard in Taiwan, as a result of the industry and commerce are highly prosperous. Then the quantity of sewage sludge which is discharged by families and factories is increasing gradually. However, the huge sludge quantity comes into being due to the sewage disposal, which will be a potential troublesome problem as well. Due to the sewage sludge contains a substantial amount of nutrients and organic matter, it can act as a soil fertilizer and conditioner. It may be disposed by application to agricultural land, increasing the attraction at agricultural area suitable for sludge application recently in European and America countries.

The presence of hazardous organic matters would reduce the attractive act for converting sludge into renewable resources. DEHP is one of the most abundant and representative hazardous organic matters in sewage sludge, and may be a widespread distribution of DEHP concentration in sewage sludge. The objective of this study is to realize the biodegradation of DEHP in sludge-amended soil with different amended ratios and the concentrations of DEHP in sludge. From the results obtained in this study, we'll get the suitable amended ratio when the concentration of DEHP in sludge is between 110-1000 mg/kg.

The results obtained of this study showed that the indigenous microorganism can decompose DEHP in sludge-amended soil slowly if we support sufficient water content and turn up the soil daily. The residue percentage of DEHP concentration in sludge-amended soil is between 48-79% after 70 incubation days. The first-order rate coefficient range from 0.0032 to 0.0111 ( $d^{-1}$ ), and the half live is from 63 to 215 days. The reduction rate of DEHP in sludge-amended soil is faster than that in sludge cake or that in soil.

From the curve of response of central composite design , we get some conclusions.

When the concentration of DEHP in sludge is below 365 mg/kg, the factor of amended ratio is not important for bioreduction in this system. If DEHP concentration in sludge is at 365-1000 mg/kg and amended ratio is at 45-170 g/kg , it would reach 45% reduction rate at least. The highest reduction rate in this study is about 53% when DEHP concentration in sludge is at 585-820 mg/kg and amended ratio is at 85-130 g/kg. When only reduction of DEHP in sludge-amended soil is considered, the more suitable amended ratio of 110 g/kg is obtained. In addition, the application of sludge cake to soil will enhance the contents of total nitrogen and phosphorus, organic matter, CEC and pH of soil.

---

Keyword: DEHP, recyclable, fertilizer, conditioner, sludge-amended soil, central composite design



## 誌謝

時光飛逝，忙碌的研究生涯瞬間已至謝幕時刻了。何其榮幸得以在交通大學的學術殿堂上，取得碩士學位。研究期間的辛勞都已結為甜美的果實，細細回憶修業過程中的一切，踏實我心。懷著感恩的心，衷心謝謝在這段研究路上曾經鼓勵及協助過我的家人、師長與同儕朋友們，因有你們無私的付出，才能成就今日的我。

茫茫的學術研究路上，首先感謝我的指導教授林志高老師為我指引方向，無論在課業及待人處事上均以無比的耐心與誠懇的態度，對我細心指導與諄諄教誨，使我有成長。論文實驗期間，亦感謝台大農化系陳尊賢教授除了提供其實驗室，讓我完成論文中的部份實驗外，並在實驗方法上提供許多的建言，獲益匪淺。口試期間，承蒙陳尊賢教授、曾迪華教授與董瑞安教授三位委員，對本論文給予指正並提供寶貴的意見，使本論文內容得以充實。此外並感謝義守母校翁誌煌教授於本研究期間適時的鼓勵與關懷，支持著我順利完成此論文。同時也感謝本研究室學長陳勝一博士，提供我在論文方面許多的構思與方法。再次對於我敬重的師長們，致上個人最深摯的感謝。

研究生活中，感謝曉芬學姊傳授其寶貴的研究經驗與實驗方法，並解答許多研究上的疑點，令我受益良多；同時感謝文碩、振義及憲進學長們的經驗傳承。感謝同學伯亨、至誠、昆宏、峻銘，還有研究室學弟們榮杰、仕音、憲昌及揚根在各方面的幫忙。此外好友們力群、景翔、政郎與伊喬，平時對我的關心、相互砥礪與加油打氣，實為我心中重要的暖流，使我繼續克服種種難關，謝謝你們！

最後，也是最重要的，要特別感謝我最親愛的父母及姊姊，您們對我無條件的支持與付出，一直是我精神上最大的支柱與最牢靠的避風港；還有關心我的親友們，亦是我努力以赴的重要源頭。在此致上我最真心與最誠摯的謝意與祝福，獻給所有關心我的人，謝謝您們對我的好，我將永記其在心中。

收拾研究生涯中所有點點滴滴的回憶，扛載著豐碩的收穫，於返鄉的路上，再別風城。

涂宏旭 謹誌於交大環工所

# 目錄

中文摘要 .....	I
英文摘要 .....	III
誌謝.....	VI
目錄.....	VI
表目錄.....	X
圖目錄.....	XII
<b>第一章 緒論</b> .....	<b>1</b>
1.1 研究緣起.....	1
1.2 研究方向.....	2
1.3 研究目的.....	2
<b>第二章 文獻回顧</b> .....	<b>4</b>
2.1 污泥中之危害性有機物.....	4
2.2 環境荷爾蒙 (ENVIRONMENTAL HORMONE).....	7
2.2.1 何謂環境荷爾蒙.....	7
2.2.2 環境荷爾蒙的種類及影響.....	7
2.3 鄰苯二甲酸酯類 (PHTHALATE ESTERS, PAES).....	10
2.3.1 鄰苯二甲酸酯類之物理特性.....	10
2.3.2 鄰苯二甲酸酯類之應用及環境中分佈.....	10
2.3.3 台灣的鄰苯二甲酸酯類之污染分佈情形.....	14
2.4 鄰苯二甲酸酯類之分解.....	15
2.4.1 有機化合物在環境中的分解機制.....	15
2.4.2 影響微生物分解鄰苯二甲酸酯類的環境因子.....	16

2.4.3 鄰苯二甲酸酯類於環境中的主要分解作用 .....	18
2.5 鄰苯二甲酸-2-乙基己基酯 (DEHP).....	20
2.5.1 DEHP的物化性質 .....	20
2.5.2 環境中的 DEHP .....	22
2.5.3 人體暴露於 DEHP 之途徑及 DEHP 產生的影響.....	23
2.5.4 DEHP 的分解途徑與代謝.....	25
2.6 國內外都市下水污泥產生量及其最終處置之趨勢 .....	30
2.7 下水污泥土地施用 .....	36
2.7.1 污泥土地施用之定義.....	36
2.7.2 下水污泥之特性 .....	36
2.7.3 污泥中之重金屬 .....	42
2.7.4 污泥中污染物之曝露途徑.....	46
<b>第三章 實驗方法</b> .....	<b>48</b>
3.1 實驗內容概述 .....	48
3.2 實驗設備與器材.....	49
3.3 實驗流程.....	50
3.3.1 試驗樣品來源與前處理 .....	50
3.3.2 實驗流程 .....	52
3.4 實驗設計方法 .....	55
3.4.1 反應曲面方法概念 .....	55
3.4.2 中央合成反應曲面設計 .....	55
3.4.3 可旋轉中央合成設計.....	57
3.4.4 本研究之實驗設計 .....	58
3.5 品質保證與品質管制 (QA/QC).....	64
3.5.1 檢量線製備與確認 .....	64



3.5.2 方法偵測極限 (MDL).....	64
3.5.3 重覆樣品分析與再現性 .....	65
3.5.4 添加樣品萃取分析 .....	65
3.6 樣品萃取方法及分析方法 .....	65
3.6.1 樣品萃取方法.....	65
3.6.2 分析方法 .....	66
3.7 樣品基本項目分析方法 .....	67
<b>第四章 結果與討論 .....</b>	<b>68</b>
4.1 品質保證與品質管制 (QA/QC).....	68
4.1.1 DEHP 檢量線 (Calibration curve).....	68
4.1.2 DEHP 分析 .....	69
4.1.3 方法偵測極限.....	69
4.1.4 空白樣品分析.....	70
4.1.5 樣品回收率與再現性.....	70
4.2 土壤與污泥餅之基本特性 .....	72
4.3 中央合成反應曲面之分析 .....	73
4.3.1 概述 .....	73
4.3.2 殘差分析 .....	74
4.3.3 迴歸分析 .....	75
4.3.4 平穩點位置 .....	78
4.3.5 特徵化反應曲面 .....	81
4.4 污泥摻合土中 DEHP 降解情形.....	83
4.4.1 DEHP 於不同系統中之降解 .....	83
4.4.2 中央合成設計組試驗.....	86
4.4.3 不同污泥摻合比率之探討.....	90



4.4.4 Michaelis-menten model .....	93
4.5 污泥掺合土之理化變化 .....	94
4.5.1 污泥掺合土中之有機質 .....	94
4.5.2 污泥掺合土中 pH 值之變化 .....	96
4.5.3 污泥掺合土壤之肥份 .....	97
<b>第五章 結論與建議</b> .....	<b>99</b>
5.1 結論 .....	99
5.2 建議事項 .....	101
<b>參考文獻</b> .....	<b>102</b>



## 表目錄

表 2-1 污泥中有機化合物種類及其濃度值 .....	5
表 2-2 歐洲各國對下水污泥施用農地中之有機污染物限值 .....	6
表 2-3 工業上常見的 PAEs 種類 .....	12
表 2-4 PAEs 之物理特性 .....	13
表 2-5 歐盟、美國及日本已列管之鄰苯二甲酸酯類化合物 .....	14
表 2-6 各種PAEs之水解半生期 .....	19
表 2-7 降解鄰苯二甲酸酯類之微生物 .....	19
表 2-8 DEHP 基本物化性質與毒性影響 .....	21
表 2-9 台北地區都市下水污泥中 DEHP 濃度值之分佈 .....	23
表 2-10 美國下水污泥使用及處置方式 .....	31
表 2-11 歐盟各國於 1990 年下水污泥使用或處置方式 .....	31
表 2-12 日本於 1997 年下水污泥使用或處置方式 .....	34
表 2-13 台北市各污水處理廠污泥分階段預估產量表 .....	34
表 2-14 未穩定化與穩定化後之污泥其典型病原體變化情形 .....	40
表 2-15 污泥中常見的典型病原體及其可能引起之疾病 .....	41
表 2-16 USEPA 40 CFR 503 污泥土地施用之重金屬限值 .....	44
表 2-17 國外污泥農地利用之重金屬限制標準 .....	45
表 2-18 國內污泥重金屬成分分析之平均量值 .....	45
表 2-19 USEPA 對污泥土地施用之風險評估途徑 .....	47
表 3-1 本研究使用之儀器設備 .....	49
表 3-2 各國都市下水污泥中 DEHP 濃度值之分佈 .....	60
表 3-3 污泥摻合土試驗之摻合範圍相關文獻 .....	60
表 3-4 試驗操作條件 (實驗組) .....	61
表 3-5 試驗操作條件 (對照組、空白組) .....	62

表 3-6 氣相層析儀之操作條件 .....	66
表 3-7 土壤樣品基本項目分析之方法依據 .....	67
表 4-1 GC-FID 與索氏萃取之方法之偵測極限 .....	69
表 4-2 不同樣品於索氏萃取中之回收率與再現性 .....	71
表 4-3 土壤與污泥之基本特性 .....	72
表 4-4 中央合成反應曲面設計試驗結果 .....	73
表 4-5 反應曲面迴歸分析與變異數分析表 .....	76
表 4-6 污泥摻合土試驗對照組別之試驗結果 .....	77
表 4-7 污泥摻合土 (CCD 試驗組) 之 DEHP 降解動力 .....	88
表 4-8 不同摻合比率時污泥摻合土之 DEHP 降解動力 .....	91
表 4-9 固定摻合比率時污泥摻合土之 DEHP 降解動力 .....	93
表 4-10 污泥摻合後之土壤總氮、總磷與陽離子交換能力 .....	98



## 圖目錄

圖 2-1 天然荷爾蒙結構及其對細胞之作用機制 .....	8
圖 2-2 環境荷爾蒙之作用機制 .....	9
圖 2-3 環境中鄰苯二甲酸酯類化合物之生物分解途徑 .....	28
圖 2-4 DEHP 之代謝物 .....	29
圖 2-5 歐盟各國污泥產生量 .....	32
圖 2-6 1998 年歐盟各國污泥處置之情形 .....	32
圖 2-7 一般污水處理流程及污泥處置方法 .....	37
圖 3-1 樣品試驗前處理程序 .....	51
圖 3-2 實驗主要流程圖 .....	54
圖 3-3 二因子之中央合成設計 .....	57
圖 3-4 二因子之中央合成設計之變異數函數等高線圖 .....	58
圖 3-5 本研究之中央合成設計 .....	63
圖 3-6 氣相層析儀管柱升溫程式 .....	67
圖 4-2 50 mg/L DEHP 標準溶液之 GC 圖譜 .....	70
圖 4-3 殘差對 DEHP 降解率擬合值的散佈圖 .....	74
圖 4-4 系統中 DEHP 降解之反應曲面圖 .....	80
圖 4-5 系統中 DEHP 降解之等高線圖 .....	80
圖 4-6 DEHP 於不同系統中之降解情形 .....	84
圖 4-7 不同摻合比率時摻合土中 DEHP 的降解情形 .....	92
圖 4-8 污泥摻合土中有機質之變化 .....	95
圖 4-9 污泥摻合土中 pH 值之變化 .....	96

# 第一章 緒論


## 1.1 研究緣起

近年來，隨著工業廢水及都市污水量逐漸增加之趨勢，加上政府提高下水道的接管率，以降低廢污水對河川之衝擊，因此污水處理廠所產生之污泥量也隨之增加。據估計民國 98 年時台灣地區污水下水道人口普及率將達 36%，污泥產量將達每日 40,000 公噸，相當於年產量 14,600,000 公噸，約佔目前全台垃圾產量的四分之一 (曾，1998)，污泥的處置已逐漸成為環境保護的一大課題。由於廢水成份複雜，其中可能存在危害性有機物，因而累積於污泥固體顆粒表面上，使污泥具有相當程度之危害性，亦造成污泥在後續處置上之負面問題。

台灣地區目前最常使用之污泥處置方式為焚化及掩埋，而當地民眾對此二種方式的接受意願卻相當低。由於污泥中含有豐富的營養鹽物質，如氮、磷等，可以作為土壤之肥料或改良劑，用來改善貧瘠土壤之理化特性，並增加土壤肥沃度，以提升地上農作物或經濟作物之產量與品質並降低生產成本。因此具有資源回收再利用之優點的污泥農地利用，則成為近幾年來社會大眾所矚目的焦點之一，尤其歐美地區，其污泥於土地利用上之比例有逐年增加之現象，顯示土地利用為未來污泥處置上之趨勢；然而污泥中若含有危害性有機物質，其在農地上之適用性，則需進一步地加以評估；相較歐美地區，我國尚未對施用於農地之污泥有明確的法規限制，顯見有其研究之必要，以作為我國日後污泥處置之參考準則與依據。

## 1.2 研究方向

鄰苯二甲酸酯類 (phthalate esters, PAEs) 為工業上大量使用之塑膠增塑劑，其中以鄰苯二甲酸-2-乙基己基酯 (di-(2-ethylhexyl) phthalate, DEHP) 最為常見，DEHP 尤其在 PVC 加工過程之增塑劑用量佔最大宗。隨著台灣地區塑膠製造業的產量不斷提高，致使廢水、河川、底泥、水生動物、土壤與污泥中，均可檢測出 DEHP 的存在；由於 DEHP 為高疏水性之有機物，因此相當容易累積於環境中之固相，因而對環境造成污染。DEHP 對人體可能具有致癌性與致突變性，並會干擾人類體內荷爾蒙之運作，目前已有多種鄰苯二甲酸酯類列入環境荷爾蒙之名單中，加上其具有不易被生物分解之特性，因此 DEHP 在健康風險評估中逐漸成為大眾關切之焦點。



以污泥施用於農地利用上的角度而言，若污泥中含有 DEHP 物質，勢必大幅地減低污泥資源化回收再利用的可效性，因此本研究以 DEHP 作為研究之目標物種，瞭解含有 DEHP 之污泥餅於自然條件下，其在污泥摻合土中 DEHP 濃度降解變化情形，試驗結果可作為污泥於農地利用上之參考依據。

## 1.3 研究目的

污泥摻合土壤中關於有害人體健康之物質，目前有較多的文章為針對污泥中之重金屬物質方面進行探討，而在危害性有機物質方面的討論仍不多見。實際污水廠所產生的污泥餅，其 DEHP 濃度分佈範圍可能相當地廣泛，因此污泥施用於土壤時，摻合比率則為考量之重要因素。

本研究目的為主要針對不同污泥餅中 DEHP 濃度，將其以不同比例摻合於土壤中，探討污泥摻合土於自然環境中其 DEHP 生物降解情形。依據污泥摻合土中 DEHP 濃度降解結果，提供未來使用不同濃度 DEHP 污泥餅於土地利用時，較適污泥摻合比例之參考依據，使含有若干 DEHP 濃度之污泥餅，仍得以資源化回收再利用於土壤上。另外本研究將污泥與土壤依不同比率進行摻合，亦可瞭解污泥餅對原始土壤之理化改變程度。





## 第二章 文獻回顧

### 2.1 污泥中之危害性有機物

由於工業與民生用水量逐年增加的影響，其伴隨著污水處理廠所產生的污泥量也隨之增加，污泥減量與其後續之有效處理方式為現今各國政府於環境保護上逐漸重視之工作之一。其中都市污水處理廠產生之污泥含有相當豐富的營養鹽物質，可以作為肥料再行利用，因此將污泥以土壤改良劑之型式應用於農地或森林等土壤上，應可達成廢棄物資源化之目標。但近年來卻因石化工業與其他高科技產業的興起，因此大量的有機污染物會從許多工業製程或使用來源因而進入都市污水處理廠中，而使污泥中增加許多化學成份或難以分解的有毒物質。一般而言，污泥中人造有機物化合物的來源，大多是來於自工業廢水或家庭污水的排放以及殺蟲劑的使用。



丹麥政府於 1997 年針對每乾重污泥中可能導致危害性的重金屬、化學物質及其總氮 (TN)、總磷 (TP) 的含量都予以限制其最大濃度值，該國環境主管部門也已著手於各項污染物種的鑑定，及針對各污染物訂定相關的排放標準，此外並成立一研究小組，針對丹麥境內 19 種不同來源的污水處理廠產生之污泥，進行成份分析及毒性試驗，研究結果指出 PAHs、LAS、NPEs 及 DEHP 為丹麥國內污水處理廠中最常見的污染物種，並透過風險評估的技術將污染物對環境可能造成之影響加以量化 (Madsen *et al.*, 1997)。在瑞典的都市污水處理廠中，有超過 137 種類之有機污染物在都市污水處理廠之進流端曾被檢測出來，其中最主要的有機污染物項目為 PAHs、PCBs、DEHP、PCDD/PCDF 及界面活性劑。此外 Schnaak (1997) 表示酚類物質及總石油碳氫化合物 (TPH) 等物質也會存在於污泥中，表 2-1 為美國環保署列出污泥中存在之有機化合物的種類，

其中以 Bis (2-ethylhexyl) phthalate (即 DEHP) 物質被檢測出的次數為最多，與上述文獻呈現相同的現象。污泥中有機物之組成相當複雜，加上污泥中之危害性有機污染物種類有多樣化且有逐年增加之趨勢，顯示污泥中有機污染物之含量與其毒性對環境與人體之影響皆不容忽視。

表 2-1 污泥中有機化合物種類及其濃度值

Selected Organic Compound	Number of Times Detected	Mean (mg/kg)	Minimum (mg/kg)	Maximum (mg/kg)
Aldrin	8	0.029	0.019	0.046
Benzene	4	0.098	0.012	0.220
Benzo[a]pyrene	7	10.785	0.671	24.703
Bis (2-ethylhexyl) phthalate	189	107.23	0.510	891.29
Chlordane	1	0.489	0.489	0.489
4,4-DDD	1	0.391	0.391	0.391
4,4-DDE	4	0.100	0.030	0.190
4,4-DDT	7	0.051	0.015	0.121
Dieldrin	6	0.024	0.013	0.047
Dimethyl nitrosamine	0	BDL <sup>*</sup>	BDL	BDL
Heptachlor	1	0.023	0.023	0.023
Hexachlorobenzene	0	BDL	BDL	BDL
Hexachlorobutadiene	0	BDL	BDL	BDL
Lindane	2	0.074	0.072	0.076
PCB-1016	0	BDL	BDL	BDL
PCB-1060	20	0.671	0.031	4.006
PCB-1221	0	BDL	BDL	BDL
PCB-1232	0	BDL	BDL	BDL
PCB-1242	0	BDL	BDL	BDL
PCB-1248	23	0.740	0.043	5.203
PCB-1254	13	1.765	0.312	9.347
Toxaphene	0	BDL	BDL	BDL
Trichloroethylene	7	0.848	0.024	3.302

BDL<sup>\*</sup> = Below detection limit.

(USEPA, 1990)

歐洲委員會所制定的法規 (Directive 86/278, EU) 對於污泥施用於農地上已有明確的管制規定 (表 2-2)，用以避免乾淨土壤受到污染；美國對下水污泥於土地施用有詳細的污染物限值規範 (40 CFR 503)，但其僅針對重金屬污染物。此外美國、挪威、德國、瑞士亦分別訂定相關規定避免污泥中致病菌造成危害 (Skjelhaugen, 1999)。因此，將污泥以土壤改良劑或肥料之型式進行資源化時，必須考量並加以評估污泥中具危害性之有機、無機物質與致病菌等因素，才能進一步使污泥於農地利用上為一適行之方式。歐盟亦對 DEHP 進行風險評估，在陸棲生物暴露於 DEHP 土壤中的研究結果，18 天的植物種子發芽試驗裡，其 NOEC (no observed effective concentration) 為 130 mg/kg，14 天的蚯蚓毒性試驗觀察中其 NOEC 為 1000 mg/kg，至於微生物部份之 NOEC 值則較具爭議性，若以最惡劣的情形下來計算時，NOEC 300 mg/kg 則為一可被接受的範圍。

表 2-2 歐洲各國對下水污泥施用農地中之有機污染物限值

	AOX <sup>1</sup>	DEHP <sup>2</sup>	LAS <sup>3</sup>	NP/NPE <sup>4</sup>	PAH <sup>5</sup>	PCB <sup>6</sup>	PCDD/F <sup>7</sup>
	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	ng-TE/kg
EU	500	100	2600	50	6	0.8	100
Denmark	-	50	1300	10	3	-	-
Sweden	-	-	-	50	3	0.4	-
Austria	500	-	-	-	-	0.2	100
Germany	500	-	-	-	-	0.2	100
France	-	-	-	-	1.5-4/comp	-	-

<sup>1</sup> adsorbable organic halogen compounds.

<sup>2</sup> di (2-ethylhexyl) phthalate.

<sup>3</sup> linear alkylbenzene sulphonates.

<sup>4</sup> nonylphenole and nonylphenolethoxylates with 1 and 2 ethoxy groups.

<sup>5</sup> sum of various polycyclic aromatic hydrocarbon.

<sup>6</sup> sum of some polychlorinated biphenyls.

<sup>7</sup> polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and polychlorinated dibenzofurans.

## 2.2 環境荷爾蒙 (Environmental hormone)

### 2.2.1 何謂環境荷爾蒙

環境荷爾蒙係指外因性干擾生物體內分泌之化學物質 (Endocrine Disrupting Chemicals, EDCs)，干擾生物體內天然荷爾蒙的合成、分泌、傳輸及作用，因而影響了生物體的發育、生長、行為及生殖繁衍等。聯合國環境計畫 (United Nations Environment Programme, UNEP) 定出之 12 種持久性有機污染物 (persistent organic pollutants, POPs) 亦為其成員。此類化合物在環境中為殘留之微量化學物質，通常經由食物鏈進入體內，形成假性荷爾蒙，傳送假性化學訊號，影響生物體內天然的荷爾蒙含量，進而干擾內分泌之原本機制 (圖 2-1)，造成內分泌失調，可能阻害生物體內生殖機能或引發惡性腫瘤，對於懷孕期胚胎或成長初期影響頗大；整體而言內分泌干擾素可經由下列三種途徑，對生物體造成不幸的健康效應：(1) 模仿天然激素之功用，矇騙身體，而使其產生反應過度或不足，或使其在不恰當的時間產生反應等；(2) 搶奪天然激素之受器，防止「激素-受器複合體」之生成，以抑制天然激素之功能；(3) 直接刺激或減低內分泌系統之功能，造成激素之分泌過度或不足 (凌永健，2001)。例如鄰苯二甲酸酯類 (PAEs)、多氯聯苯 (PCBs) 及戴奧辛 (Dioxin) 等皆屬此類物質，其對生物體內細胞之作用機制如圖 2-2 所示。

### 2.2.2 環境荷爾蒙的種類及影響

環境荷爾蒙可分為 (1) 合成雌性激素；(2) 動物體中的生長激素；(3) 植物型雌性激素；(4) 工業及農業用化學物質等四大種類 (Sharpe, 1998)。環境荷爾蒙係包含我國毒性化學物質管理法第二條定義的第一類 (難分解性)、第二類

(慢毒性)、第四類 (疑似毒性) 之毒性化學物質。有相關研究報告指出野生動物受到環境荷爾蒙的影響，包括鳥類與魚類之不正常的甲狀腺功能，降低生殖能力 (Reijnders, 1986)；異常生殖行為 (Fry and Toone, 1981)；孵化成功率下降；免疫功能降低 (Martineua *et al.*, 1988) 等。日本環境廳 (1998) 所整理環境荷爾蒙對野生動物之影響的相關研究，由資料中可發現目前主要受到影響的動物是以水生動物或是生存在水邊的動物為主，例如：貝類、魚類、爬蟲類、鳥類及海洋哺乳類。環境荷爾蒙對人體健康之影響，會隨年齡與性別而不同，尤其暴露在環境荷爾蒙的成年人的後代，最容易受到傷害，尤其是新生兒，除了會在胎兒發育期影響性別差異外，亦會影響腦組織和中樞神經某些部位的發展，目前有許多文獻報導環境荷爾蒙對人體之影響，譬如：男性生殖力下降、攝護腺癌的増加、女性生殖力下降、乳癌増加、免疫系統受損、甲狀腺腫瘤、過動兒、與孩童學習能力及注意力集中等問題 (Colborn *et al.*, 1993)。

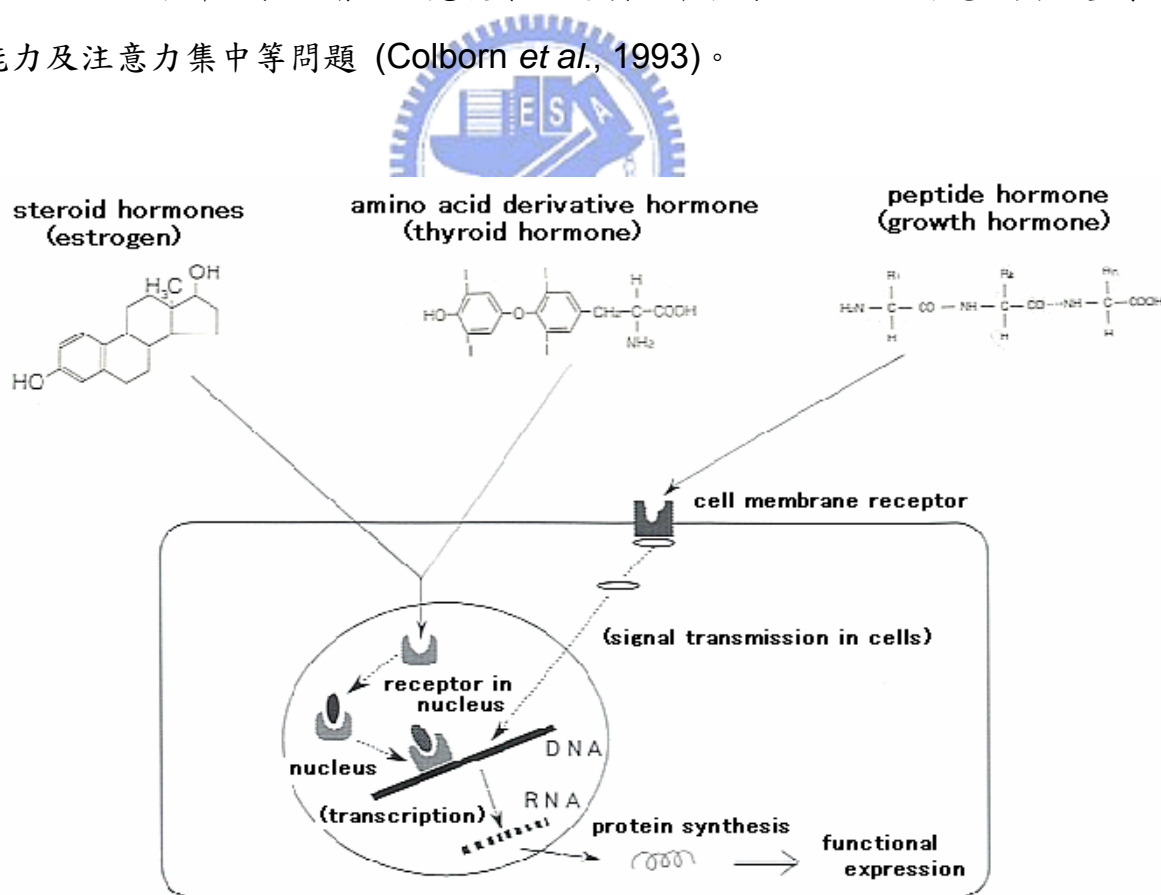
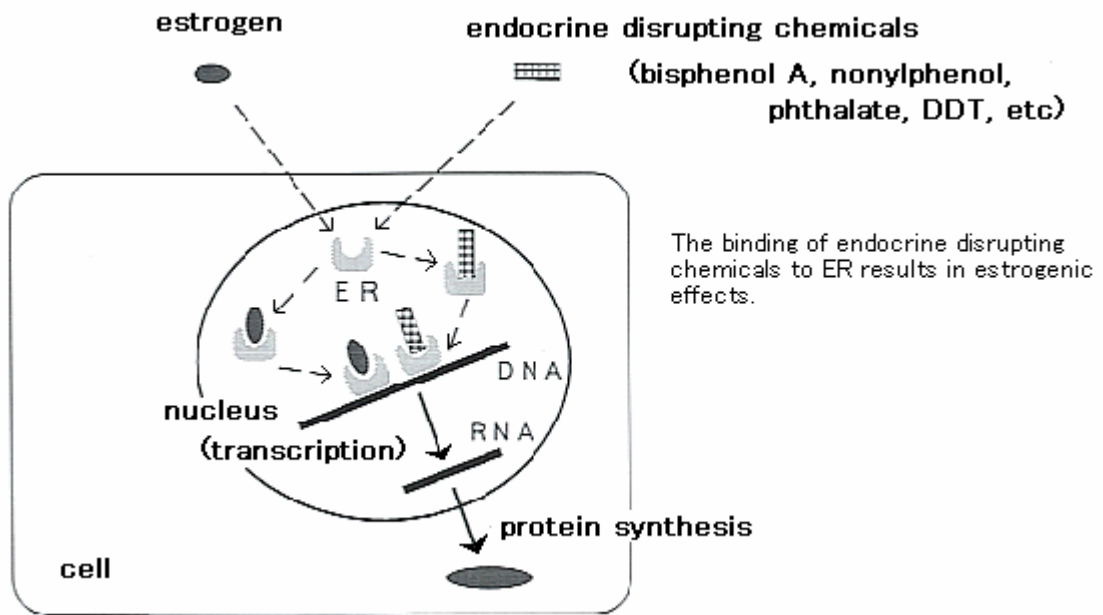


圖 2-1 天然荷爾蒙結構及其對細胞之作用機制

(Japan Environmental Agency, 1998)

(a)



(b)

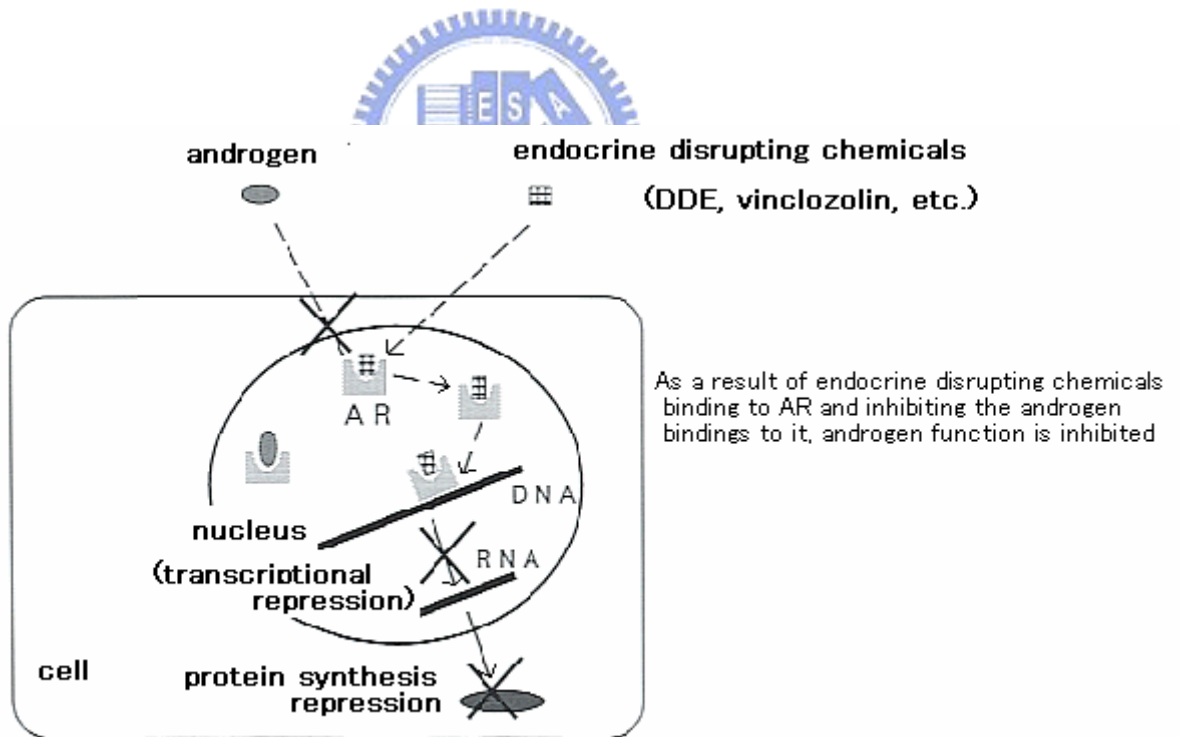


圖 2-2 環境荷爾蒙之作用機制

(a) 雌性化的機制；(b) 抑制雄性化的機制

(Japan Environmental Agency, 1998)



## 2.3 鄰苯二甲酸酯類 (Phthalate esters, PAEs)

### 2.3.1 鄰苯二甲酸酯類之物理特性

鄰苯二甲酸酯類化合物 (phthalate esters, PAEs) 是羧酸衍生物種中酯的一類，亦是環境荷爾蒙中的一種；PAEs 亦是鄰苯二甲酸衍生物，此類化合物一般具有芳香氣味之無色液體，中等黏度，低揮發性，其在水中溶解度很小，因而易溶於多數有機溶劑中 (張等，2000)。工業上最常見的 18 種 PAEs 化合物及其基本物理特性分別如表 2-3 及表 2-4 所示；PAEs 化合物的烷基側鏈長度為 1 至 13 個碳分子。表 2-4 中之各項 PAEs 物質其熔點幾乎皆低於  $-25^{\circ}\text{C}$ ，其沸點則介於  $230^{\circ}\text{C}$  至  $486^{\circ}\text{C}$  之間，由於 PAEs 具有低熔點及高沸點的特性，因此利於塑化劑、熱傳送流體之使用。

### 2.3.2 鄰苯二甲酸酯類之應用及環境中分佈

由於鄰苯二甲酸酯類化合物通常屬於高分子量物質 (alkyl chains  $\geq 6$  carbons)，其具有高穩定性、良好之流動性與低揮發性等特性，因此非常適合地做為塑膠之增塑劑 (Staples *et al.*, 1997; 鄭，1999)，並廣泛地用於聚乙烯、聚氯乙烯和聚苯乙烯的生產。全球 PAEs 的生產量逐年增加，從 1974 年到 1994 年產量平均每年增加 50%。而在 PAEs 中應用最為廣泛的則屬鄰苯二甲酸二 (2-乙基己基) 酯 (di-(2-ethylhexyl) phthalate, DEHP)，其佔全球 PAEs 用量之 40-50% (Ejlertsson *et al.*, 1997)。至於國內增塑劑生產量總計約 45 萬噸，其中 DEHP 佔全體需求量之 75-80%，因此 DEHP 在 PAEs 中其對環境所造成可能的負面影響，已成為歐美日等各國進行研究與評估的重點之一。



鄰苯二甲酸酯類在工業用途上相當地廣泛，例如建築材料、家具設備、玩具、衣物、膠合劑、塗料、食品包裝與醫藥產品等 (Giam *et al.*, 1984; Graham, 1973)。由於鄰苯二甲酸酯類被大量在兒童玩具及日用品中檢測出，因此歐盟已於 1999 年決定在歐盟成員國內，對三歲以下兒童所使用與口接觸的玩具以及其他兒童用品 (如：嬰兒奶嘴、出牙器等) 中的聚氯乙烯塑料 (PVC 塑料) 中的塑化劑含量予以限制，要求 PVC 中所含的六種鄰苯二甲酸酯類物質：鄰苯二甲酸二 (2-乙基己基) 酯 (DEHP)、鄰苯二甲酸二異壬酯 (DINP)、鄰苯二甲酸二辛酯 (DNOP)、鄰苯二甲酸二丁酯 (DBP)、鄰苯二甲酸二異癸酯 (DIDP)、鄰苯二甲酸丁酯苯甲酯 (BBP)，其總含量不得超過 0.1%。目前歐盟、美國及日本已列管的鄰苯二甲酸酯類化合物如表 2-5 所示。其中鄰苯二甲酸二 (2-乙基己基) 酯、鄰苯二甲酸二甲酯及鄰苯二甲酸二丁酯也已於民國 88 年由我國環保署公告為毒性化學物質。



鄰苯二甲酸酯類於加工製造、使用與最後處理棄置過程中極易釋出因而污染環境，這即為 PAEs 進入生態系統的主要人為來源 (Wams, 1987; Cadogan *et al.*, 1993)。由於此類化合物用途廣泛，使用量與廢棄物產量亦有逐年增加的趨勢，導致都市下水污泥、河川底泥與土壤中皆可發現此類化合物的存在，在各國的研究報導中顯示，鄰苯二甲酸酯類在環境中污染濃度最高的地方有：塑膠產品工廠、工業及民生污水處理場、垃圾場、受污染之河川底泥及下水道污泥。因 PAEs 其具有生物蓄積性、致突變性 (mutagenic) 與致癌性 (carcinogenic)，並可干擾生物體內分泌正常作用，所以此類物質的去除與管理將愈顯其重要性 (Wang *et al.*, 1997)。

表 2-3 工業上常見的 PAEs 種類

Abbreviation	Phthalate Ester	CAS Number
DMP	Dimethyl Phthalate	131-11-3
DEP	Diethyl Phthalate	84-66-2
DAP	Diallyl Phthalate	131-17-9
DPP	Dipropyl Phthalate	131-16-8
DnBP	Di-n-Butyl Phthalate	84-74-2
DIBP	Diisobutyl Phthalate	84-69-5
BBP	Butylbenzyl Phthalate	85-68-7
DHP	Dihexyl Phthalate	84-75-3; 68515-50-4
DnOP	Di-n-Octyl Phthalate	117-84-0
BOP	Butyl 2-Ethylhexyl Phthalate	85-69-8
610P	Di (n-Hexyl, n-Octyl, n-Decyl) Phthalate	25724-58-7; 68515-51-5
<b>DEHP</b>	<b>Di (2-Ethylhexyl) Phthalate</b>	<b>117-81-7</b>
DIOP	Diisooctyl Phthalate	2754-26-3
DINP	Diisononyl Phthalate	28553-12-0; 68515-48-0
DIDP	Diisodecyl Phthalate	26761-40-0; 68515-49-1
D711P	Di (Heptyl, Nonyl, Undecyl) Phthalate	3648-20-2; 68515-44-6 68515-45-7; 111381-89-6 111381-90-9; 111381-91-0
DUP	Diundecyl Phthalate	3648-20-2
DTDP	Ditridecyl Phthalate	119-06-2; 68515-47-9

(Staples *et al.*, 1997)

表 2-4 PAEs 之物理特性<sup>a</sup>

Compound	Formula <sup>b</sup>	Alkyl Chain Length	Molecular Weight (g/mole)	Melting Point (°C)	Specific Gravity (20°C)
DMP	C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> O <sub>4</sub>	1	194.2	5.5	1.192
DEP	C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub>	2	222.2	-40	1.118
DAP	C <sub>14</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub>	3	246.2	--	--
DPP	C <sub>14</sub> H <sub>18</sub> O <sub>4</sub>	3	250.3	--	--
DnBP	C <sub>16</sub> H <sub>22</sub> O <sub>4</sub>	4	278.4	-35	1.042
DIBP	C <sub>16</sub> H <sub>22</sub> O <sub>4</sub>	4	278.4	-58	1.050 <sup>e</sup>
BBP	C <sub>19</sub> H <sub>20</sub> O <sub>4</sub>	4, 6 <sup>c</sup>	312.4	-35	1.111
DHP	C <sub>20</sub> H <sub>30</sub> O <sub>4</sub>	6	334.4	-27.4	1.011
DnOP	C <sub>24</sub> H <sub>38</sub> O <sub>4</sub>	8	390.6	-25	0.978
BOP	C <sub>20</sub> H <sub>30</sub> O <sub>4</sub>	6 <sup>c</sup> , 8	334.4 {278.4-390.6}	-37	--
610P	C <sub>25</sub> H <sub>40</sub> O <sub>4</sub>	6, 8, 10	404.6 {334-447}	-4	0.970
<b>DEHP</b>	<b>C<sub>24</sub>H<sub>38</sub>O<sub>4</sub></b>	<b>8</b>	<b>390.6</b>	<b>-47</b>	<b>0.986</b>
DIOP	C <sub>24</sub> H <sub>38</sub> O <sub>4</sub>	8	390.6 {376.6-390.6}	-46	0.986
DINP	C <sub>26</sub> H <sub>42</sub> O <sub>4</sub>	9	418.6 {418.6-432.6}	-48	0.970
DIDP	C <sub>28</sub> H <sub>46</sub> O <sub>4</sub>	10	446.7 {432.7-446.7}	-46	0.961
D711P	C <sub>26</sub> H <sub>42</sub> O <sub>4</sub>	7, 9, 11	418.6 {362.6-474.7}	< -50	0.970
DUP	C <sub>30</sub> H <sub>50</sub> O <sub>4</sub>	11	447.7 {432.7-474.7}	-9	0.960
DTDP	C <sub>34</sub> H <sub>58</sub> O <sub>4</sub>	13	530.8 {506.8-544.8}	-37	0.953

<sup>a</sup> (Howard *et al.*, 1985; Howard *et al.*, 1989; Staples *et al.*, 1997)

<sup>b</sup> For mixtures, the formula for the most representative isomer is provided.

<sup>c</sup> Aromatic ring.

<sup>d</sup> { }: molecular weight range of isomer.

<sup>e</sup> At 15°C.

表 2-5 歐盟、美國及日本已列管之鄰苯二甲酸酯類化合物

國家	鄰苯二甲酸酯類化合物
歐盟	Benzyl butyl phthalate，鄰苯二甲酸丁酯苯甲酯
	Dipropyl phthalate，鄰苯二甲酸二丙酯
	Di-n-octyl phthalate，鄰苯二甲酸二辛酯
	Di-n-butyl phthalate，鄰苯二甲酸二丁酯
	Di-(2-ethylhexyl) phthalate，鄰苯二甲酸二 (2-乙基己基) 酯
	Di-Isodecyl Phthalate，鄰苯二甲酸二異癸酯
美國	Dimethyl phthalate，鄰苯二甲酸二甲酯
	Diethyl phthalate，鄰苯二甲酸二乙酯
	Dipropyl phthalate，鄰苯二甲酸二丙酯
	Di-n-butyl phthalate，鄰苯二甲酸二丁酯
	Di-(2-ethylhexyl) phthalate，鄰苯二甲酸二 (2-乙基己基) 酯
	Di-n-octyl phthalate，鄰苯二甲酸二辛酯
日本	Benzyl butyl phthalate，鄰苯二甲酸丁酯苯甲酯
	Diethyl phthalate，鄰苯二甲酸二乙酯
	Dipropyl phthalate，鄰苯二甲酸二丙酯
	Di-n-butyl phthalate，鄰苯二甲酸二丁酯
	Di-(2-ethylhexyl) phthalate，鄰苯二甲酸二 (2-乙基己基) 酯
	Dicyclohexyl phthalate，鄰苯二甲酸二環己酯
	Diphenyl phthalate，鄰苯二甲酸二苯酯
Dihexyl phthalate，鄰苯二甲酸二己酯	

### 2.3.3 台灣的鄰苯二甲酸酯類之污染分佈情形

台灣的工業廢水或生活污水中通常含有毒性物質，這些污染物經由沈澱、吸附或生物體食物鏈的循環作用，最後易沈積於污水廠中之污泥及河川底泥中，使得污泥及河川底泥中可能含有相當多種類的污染物質，例如：重金屬、有機氯化物與農藥等。環保署調查資料顯示在淡水河系中關渡橋、台北橋、忠孝橋及中興橋之河川底泥中含有鄰苯二甲酸酯類化合物 (行政院環保署，1998)。其中包

括鄰苯二甲酸二乙酯、鄰苯二甲酸丁酯苯甲酯、鄰苯二甲酸二辛酯、鄰苯二甲酸二丁酯及鄰苯二甲酸二(2-乙基己基)酯，其濃度範圍分別為 ND-0.007 µg/g，ND-0.16 µg/g，ND-1.04 µg/g，0.17-0.93 µg/g，5.61-90.9 µg/g (行政院環保署，1998)。此外，在中港溪、客雅溪、淡水河與二仁溪之河川底泥中，鄰苯二甲酸酯類包括鄰苯二甲酸二己酯、鄰苯二甲酸丁酯苯甲酯、鄰苯二甲酸二環己酯、鄰苯二甲酸二(2-乙基己基)酯、鄰苯二甲酸二丁酯，其濃度範圍分別為 ND-Trace，ND-2.4 µg/g，ND-6.2 µg/g，Trace-13.9 µg/g，13.1-37.3 µg/g (張等人，2000)。此結果初步證實鄰苯甲酸酯類化合物已流入台灣地區河體環境中。當污染物釋放進入河川中，即使污染濃度不高，但是經由食物鏈濃縮之作用，亦可能會對人體健康造成危害。

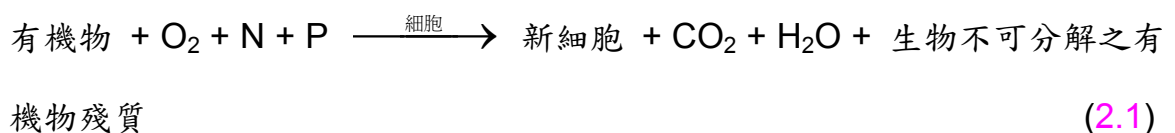
## 2.4 鄰苯二甲酸酯類之分解

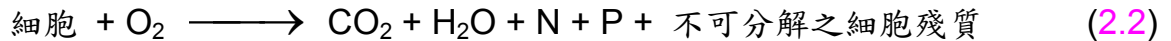


### 2.4.1 有機化合物在環境中的分解機制

自然環境中的碳氫化合物係主要以下列幾種機制進行分解 (林，2001):

1. 化學分解 (chemical breakdown): 碳氫化合物受環境中的金屬催化，進行水解或者和其他有機酸反應，造成自身氧化作用而分解。
2. 生物降解 (biodegradation): 環境中有多微生物皆能自行利用碳氫化合物，經吸收這些碳氫化合物後，再利用自身酵素系統氧化此碳氫化合物，將其轉換成所需的碳源及能量。當有機物被微生物所分解時，有兩種基本現象發生，即氧氣為微生物所消耗，並以此產生所需能量及新細胞，此反應如式 (2.1) 與式 (2.2) 所示:





3. 光解作用 (photolysis): 部份碳氫化合物對光具有敏感性質，在適度的光照強度下則有光解現象產生，而使碳氫化合物分解。

#### 2.4.2 影響微生物分解鄰苯二甲酸酯類的環境因子

微生物的生長過程受其所處環境因子之影響極大，而這些環境因子也會彼此因而相互影響，主要的環境因子分敘如下：

##### 1. 鄰苯二甲酸酯類之組成

一般環境中微生物代謝有機化合物的通則由易至難，例如直鏈 > 支鏈，低分子量 > 高分子量 (Leahy and Colwell, 1990)。此外有機化合物取代基的種類、數目及位置也會影響微生物降解的難易度。通常疏水性越高的鄰苯二甲酸酯類極愈不易為微生物所分解，而苯環上的支鏈 (side-chain) 則會影響其水溶性。故不同支鏈的鄰苯二甲酸酯類會影響其水溶性，也因此影響了微生物降解的速率 (Ejlertsson *et al.*, 1997)。

##### 2. 溫度

生化反應的速率受溫度的直接影響，即微生物的生長速率亦受溫度之影響。一般而言，不同種類系統的微生物均有其最適生長的溫度範圍。以細菌為例，依溫度的高低分成三類：

- (a) 低溫細菌，生長範圍 2-30°C，最佳溫度為 12-18°C；
- (b) 中溫細菌，生長範圍 20-45°C，最佳溫度為 25-40°C；
- (c) 高溫細菌，生長範圍 45-75°C，最佳溫度為 55-65°C。



大部份中溫區域內操作的好氧生物處理法中，其生物反應速率會隨溫度的上升而增加，並在 31°C 左右達到最高的反應速率值，在 39°C 後便會隨溫度的上升而下降。

### 3. pH 值

微生物體內每種酵素都有其最適 pH 值，在適合的 pH 值範圍下反應的酵素，可以表現出最高的活性。一般而言，微生物其生長有最高與最低的 pH 值限制，大部份是介於 pH 5 至 9 間，而最佳的範圍則是在 pH 6.5 至 8.5 間。所以環境中微生物也應僅能在一適合的 pH 值範圍內生長並分解鄰苯二甲酸酯類化合物。

### 4. 營養鹽

微生物在分解有機物時常需要多種礦物質以幫助代謝作用。一般水中去除氮、磷以外的礦物質通常均已足夠，只有在製程中有去離子程序時，才有礦物質不足的情況，在這種情況下，鐵及其他稀有元素可能會有不足之現象。大部份受碳氫化合物污染的環境中，皆含有足夠的碳源，然而其主要的營養限制則是氧、氮及磷等元素。許多大型的污水處理廠中，磷以磷酸的型式，而氮以氨水溶液的型式被加入反應池內；在小污泥水處理廠中則以磷酸氫二銨的型式加入，因此氮和磷的添加有可能加速鄰苯二甲酸酯類的分解作用。

### 5. 氧氣

氧氣主要影響微生物的代謝能力、有機物的利用及微生物的生長，且在生物復育系統中，好氧分解可以避免厭氧分解產生的異味，使其降解完全。鄰苯二甲酸酯類在好氧狀態下可被微生物部份分解，然在厭氧的狀態下卻可能產生累積的現象 (Thomas *et al.*, 1986)。因此氧氣的存在與否亦會影響鄰苯二甲酸酯類的降解速率。



### 2.4.3 鄰苯二甲酸酯類於環境中的主要分解作用

鄰苯二甲酸酯類在環境中極易分配 (partition) 或吸附 (adsorption) 至懸浮顆粒、土壤及底泥中，其中烷基側鏈長度愈長者之 PAEs，其吸附程度隨其辛醇-水分佈係數 (octanol-water partition coefficients,  $K_{ow}$ ) 增加，隨蒸氣壓 (vapor pressure) 下降而有遞增之現象。PAEs 具有低蒸氣壓，揮發性極低，甚至不揮發之性質。表 2-6 為各種 PAEs 水解半生期之文獻，顯示 PAEs 的水解半生期從鄰苯二甲酸二甲酯的 3.2 年到鄰苯二甲酸二 (2-乙基己基) 酯的 2000 年不等；Howard (1991) 推估 PAEs 在液相光解之半生期方面，從 DEP 的 2.4 年至 DnBP 的 12 年時間，而 DEHP 則為 0.12 年至 1.5 年的時間。許多研究顯示 PAEs 化合物在好氧及厭氧的狀態下，可為土壤中的微生物逐步分解利用；若經污泥植種馴化方式進行生物降解 PAEs，在 28 天內可達至少 50% 之礦化率 (Roslev *et al.*, 1998)，有些研究更可達 90% 的降解率 (Irvine *et al.*, 1993)。相反地，若處於一厭氧、貧養 (oligotrophic) 且陰冷的試驗條件下，則會使此類化合物的降解半生期延長 (Staples *et al.*, 1997)。對於 PAEs 而言，水解作用、光解作用和揮發作用皆不是其重要的降解反應過程，此三種作用相對於生物作用之降解速率則顯得相當緩慢，因此生物作用應為此鄰苯二甲酸酯類化合物於土壤、底泥與表面水之主要分解機制。常見具有降解鄰苯二甲酸酯類的菌株整理如表 2-7，這些好氧及厭氧的微生物可利用鄰苯二甲酸酯類化合物作為碳源及能源 (Eaton and Ribbons, 1982 ; Kurane *et al.*, 1984 ; Nozawa and Maruyama, 1988 ; Gibbons and Alexander, 1989 ; Jackson *et al.*, 1996 ; Ejlertsson *et al.*, 1996 ; Ejlertsson and Svensson, 1997 ; Kurane, 1997 ; Roslev *et al.*, 1998 ; Wang *et al.*, 2000)。

表 2-6 各種 PAEs 之水解半生期

Phthalate Ester	Aqueous Hydrolysis Half-Lives (years)
DMP	3.2
DEP	8.8
DAP	-
DPP	-
DnBP	22
DIBP	-
BBP	> 0.3
DHP	-
DnOP	107
BOP	-
610P	-
<b>DEHP</b>	<b>2,000</b>
DIOP	157
DINP	-
DIDP	-
D711P	-
DUP	-
DTDP	-

(Staples *et al.*, 1997)

表 2-7 降解鄰苯二甲酸酯類之微生物

Bacteria strain	Reference
<i>Micrococcus</i> sp.	Eaton and Ribbons, 1982
<i>Nocardia erythropolis</i>	Kurane <i>et al.</i> , 1984
<i>Pseudomonas</i> sp. Strain P136	Nozawa and Maruyama, 1988
<i>Mycobacterium</i> sp.	Gibbons and Alexander, 1989
<i>Aureobacterium saperdae</i> NRRL B-14840	Jackson <i>et al.</i> , 1996
<i>Rhodococcus erythropolis</i>	Kurane, 1997
<i>Pseudomonas cepacia</i>	Kurane, 1997
<i>Pseudomonas acidovorans</i>	Kurane, 1997

## 2.5 鄰苯二甲酸-2-乙基己基酯 (DEHP)

### 2.5.1 DEHP 的物化性質

鄰苯二甲酸二(2-乙基己基)酯 (di-(2-ethylhexyl) phthalate, DEHP) 為一人工合成的化學物質，此種化學物質又稱酞酸二丁酯 (dioctylphthalate, DOP) 或酞酸對二乙基己基酯 (bis (2-ethylhexyl) phthalate, BEHP)，其基本物化性質與毒害影響如表 2-8 所述。DEHP 是一種無色的液體，幾乎沒有任何味道且不易蒸發，易溶解於汽油及油漆去除劑等物質中。DEHP 為聚氯乙稀塑膠 (polyvinyl chloride, PVC) 之增塑劑，於常溫下具有良好的撓曲性 (flexibility)，因此被廣泛地應用於 PVC 製品的加工過程中，此外，亦可作為工業上之軟化劑與油漆添加物，因此在塑膠物品中通常都可發現 DEHP 的存在，特別是 DEHP 在乙稀的含量可高達 40%；而一般的塑膠物品例如雨衣、鞋類、室內裝潢材質、皮革類仿制品、包裝食品的材料，甚至嬰兒的玩具都可發現 DEHP 的存在。美加地區已禁止於口腔會直接觸碰之玩具使用，另歐盟亦針對在三歲以下幼兒之口腔玩具中 DEHP 的添加含量予以管制，顯見其安全性仍受到歐美國家的關注。尤其 DEHP 為眾多高分子量增塑劑中使用頻繁最多的一種，目前也已由我國行政院環保署公告為毒性化學物質。

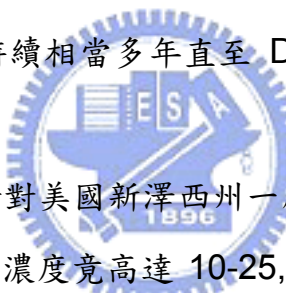
表 2-8 DEHP 基本物化性質與毒性影響

PAEs 種類	鄰苯二甲酸-2-乙基己基酯 (DEHP)
同義字	<ul style="list-style-type: none"> <li>- 1,2-benzenedicarboxylic acid bis (2-ethyl-hexyl) ester (CAS name)</li> <li>- phthalic acid bis (2-ethylhexyl) ester (IUPAC name)</li> <li>- bis (2-ethylhexyl) 1,2-benzenedicarboxylate</li> <li>- bis (2-ethylhexyl) phthalate</li> <li>- di (ethylhexyl) phthalate</li> <li>- dioctyl phthalate</li> <li>- octyl phthalate</li> <li>- phthalic acid dioctyl ester</li> </ul>
分子量	390.56 g/mole
分子式	$C_{24}H_{38}O_4$
結構式	
log K <sub>ow</sub>	7.54
溶解度 (25°C)	0.4 mg/L
蒸氣壓 (1 atm)	$1.0 \times 10^{-7}$ mm-Hg
比重 25°C	0.986
沸點 (1 atm)	384°C
熔點 (1 atm)	-47°C
閃火點	199°C
亨利常數值	$1.71 \times 10^{-5}$ atm·m <sup>3</sup> /mol
半衰期	2000 年 (aqueous hydrolysis) 0.2-2.0 天 (atmospheric photooxidation)
用途	聚氯乙烯塑膠 (PVC) 之增塑劑、工業上之軟化劑、油漆添加物、食品包裝材料、建築塗料、電線、電纜、室內裝潢材料、醫用輸血管與注射袋、化妝品、農藥載劑等。
毒性	對哺乳動物具有致肝臟毒害性 (hepatotoxic)、致腎臟毒害性 (nephrotoxic) 並可能影響生物的生殖系統；於生物體內具有富集作用 (bioconcentration)，且易藉由食物鏈累積於生物的內臟，營養層級 (trophic level) 愈高，毒害愈明顯。

(Staples *et al.*, 1997；鄭，1999)。log K<sub>ow</sub>: 有機物於水與辛醇的分佈比值；log K<sub>ow</sub> > 3，此化合物則極易吸附於顆粒物質表面 (Danish Environmental Protection Agency)。

## 2.5.2 環境中的 DEHP

當 DEHP 於生產過程、販賣或添加至 PVC 樹脂時均有可能因此而釋放至環境中，另亦可經由工業、都市廢棄物掩埋或焚化後，以消費產品於使用中或使用後流入環境中，它也會在塑膠燃燒過程中從塑膠材質釋放出來，因此 DEHP 相當廣泛地存在環境中。其最常在工業區、垃圾掩埋場、廢水處理廠及廢棄物處理廠附近發現。在垃圾掩埋場大部份被燃燒的塑膠中均含有 DEHP，在廢棄物處理廠附近的地下水也可以發現 DEHP 的存在 (行政院環保署，2000)，處置含 DEHP 的塑膠類產品時，不論是掩埋或者是焚化，其為環境釋放主要來源之一 (WHO, 1992; ATSDR, 1993)。當 DEHP 釋放至土壤時，其會附著土壤顆粒上，而不會轉移到遠處去；當 DEHP 隨水流排放出來時，其會緩慢地溶於地下水或地表水中，此過程一直會持續相當多年直至 DEHP 從慢慢地從環境中消失。



Irvine *et al.*, (1993) 針對美國新澤西州一處製造 PVC 塑膠水管之工廠進行研究，發現土壤中 DEHP 濃度竟高達 10-25,000 mg/kg；此外根據丹麥都市下水污泥的調查結果發現，DEHP 的濃度範圍為 4-1700 mg/kg (乾污泥重)。國內位於台北縣市的三座都市污水處理廠，也發現污泥中皆含有 DEHP (表 2-9)，且濃度均高於 100 mg/kg (Cheng *et al.*, 2000)。在空氣環境中 DEHP 因其物化特性而不易蒸發，一般而言極少會進入空氣中。室內場所經由塑膠物質、油漆塗料及工作環境釋放出 DEHP，雖然污染程度不大但卻有可能導致室內空氣中的 DEHP 較外界空氣還來的高 (行政院環保署，2000)。

表 2-9 台北地區都市下水污泥中 DEHP 濃度值之分佈

Municipal sewage treatment plants (MSTPs)	Sludge type	DEHP concentration (mg/kg dw)
民生廠	Aerobically digested	142.9 (0.15%)
八里廠	Anaerobically digested	105.2 (2.11%)
迪化廠	Anaerobically digested	153.2 (1.26%)

Data in brackets were the relative standard deviation (RSD) values, n=3. (Cheng *et al.*, 2000)

### 2.5.3 人體暴露於 DEHP 之途徑及 DEHP 產生的影響

人體可以經由空氣、水、食物和皮膚接觸而暴露到 DEHP，其中經由食物為最常見的暴露途徑，每天攝取的食物平均含有 0.25 mg 的 DEHP。DEHP 也會在塑膠加工處理和儲存過程中會進入食物中。另外脂類食物通常也含有 DEHP，例如牛奶、乳酪、奶油、油酥和植物油等物質。肉類、魚類和蛋類也可能因環境轉變而含有 DEHP。根據統計，每天經由食物、空氣和水而接觸到 DEHP 的總平均暴露值約為 0.27 mg (Oie *et al.*, 1997 ; Jaakkola *et al.*, 1999)。雖然不是很明確，但很有可能經由皮膚接觸到含有 DEHP 的塑膠衣物或物質暴露到少量的 DEHP。根據估計這種轉移的量是很少的，因為如雨衣之類的塑膠衣物並沒有直接接觸到皮膚，即使接觸到也可能只有少量的 DEHP 會轉移。

另外 DEHP 也會經由特定的醫療程序進入身體內，塑膠醫療製品會釋出 DEHP，用來給予液体或藥物所使用的管子也會將 DEHP 傳給病人。洗腎使用的塑膠管經常含有 DEHP，也會將 DEHP 帶進病人的血液中。DEHP 也會經由呼吸器的塑膠管進入肺部。經由飲水也會暴露到 DEHP，在一些都市發現飲水中含有 0.04-30 ppb 的 DEHP，平均一天中會經水攝取到 0.02 mg DEHP。



如果飲用的是靠近垃圾掩埋場或廢棄物處理場附近的飲用水，可能會接觸到比平均值還高的 DEHP (行政院環保署，2000)。

DEHP 對人體的急毒性是相當低的，曾經有志願者服用 5 或 10 g 的 DEHP，結果顯示在低劑量 (5 g) 的患者身上，並無任發現何有害的反應，但在高劑量 (10 g) 的患者身上則造成輕微的胃擾動 (ATSDR, 1993; Woodward, 1988)。DEHP 對動物的影響是從大鼠和小鼠的食物中添加高劑量的 DEHP (1000 及 2000 ppm) 試驗而得知。研究發現 DEHP 對大鼠和小鼠的影響比對人類或是其他動物較為明顯。從大鼠的實驗發現吸入 DEHP 並不會造成嚴重的健康危害，也不會影響它們的壽命或生育能力。因為 DEHP 很難蒸發至空氣中，而且不易由皮膚吸收，因此由皮膚接觸到 DEHP 對於人體健康應不致有影響。在大鼠及小鼠的實驗也發現，短時間內暴露在高濃度的 DEHP 會干擾精子的形成，這些影響為可逆的。而如果在青春期前暴露到 DEHP，性發育會有延遲成熟的現象；若是其期暴露於高劑量的 DEHP，則對公鼠和母鼠的生殖能力產生影響。若在短時間內暴露 DEHP 對於雄性生殖能力則未發現有影響。對於懷孕中的小鼠和大鼠暴露在高濃度的 DEHP 下會影響胎兒的發育 (Tyl *et al.*, 1988; Peters *et al.*, 1997)。因此當婦女在懷孕期間暴露到高濃度的 DEHP，則可能會有嬰兒出生體重過輕及骨骼和神經系統方面的問題產生，但這方面的影響至目前為止仍未能十分確定。

長期暴露 DEHP 的大鼠會造成腎臟結構及功能的改變，這個改變是可以確定的，因為洗腎時腎臟會暴露到 DEHP，而大鼠腎臟結構上的改變與長期洗腎的病人是很類似的。目前尚無法確定人類腎臟的改變是由 DEHP 所導致的還是與腎並本身的關聯因子有關。人體吸收和分解 DEHP 的過程與大鼠和小鼠不一樣。因此，許多會對老鼠造成的影響並不一定會發生在人體上，或是高等動物如猴子 (靈長類動物) 身上。人類和其他靈長類動物在暴露 DEHP 後對於肝臟

的傷害比大鼠和小鼠的敏感程度較低。而以上試驗為將老鼠暴露在高劑量 DEHP 之下，因此暴露到 DEHP 是否會提高人類發生肝癌的風險還須進一步地確認，而目前為主 DEHP 對人體各方面的危害機制還尚未確定；但也有文獻指出 DEHP 對人體具有致癌性的潛勢，特別是 DEHP 非常容易累積於生物體內，同時對生物之作用具有抑制性，尤其是對哺乳動物具有致癌性 (carcinogenic)、致肝臟毒害性 (hepatotoxic)、致腎臟毒害性 (nephrotoxic) 等，更重要的是長時間暴露於 DEHP 所影響生物的生殖系統 (Rettenmeir and Mettang, 1997; Ejlerstson and Svesson, 1997; Huber *et al.*, 1996)。然而，為了安全上的考量，許多機構將 DEHP 分類為潛在性致癌物。美國衛生人力部已經決定將 DEHP 列為致癌物質，國際癌症研究署也已經決定將 DEHP 列為可能的人類致癌物 (possible carcinogen)，而美國環境保護署也決定將 DEHP 列入很可能的人類致癌物 (probable carcinogen)。



#### 2.5.4 DEHP 的分解途徑與代謝

DEHP 為高疏水性之有機化合物，其對生物所造成之毒害影響以慢毒性為主要機制 (Rhodes *et al.*, 1995)，因為其水溶性相當低 (僅有 0.4 mg/L at 25°C)，所以很容易地進入並累積於水棲動物的內臟與脂肪層中，而當 DEHP 存在於都市污水中則極易吸附於固體顆粒上，最後累積於污泥中，導致污泥具有潛在的危害性，降低污泥於農地上利用之可效性。雖然有部份研究顯示 DEHP 在好氧狀態以及足夠營養鹽的條件下，可被微生物逐漸地分解，然其分解或礦化速率仍相當緩慢，且在經過長時間的分解後仍有相當濃度的 DEHP 殘留，若以經特殊馴化後的 DEHP 分解菌進行降解試驗，則 DEHP 之分解率可達 90% 以上 (Irvine *et al.*, 1993; Roslev *et al.*, 1998)。厭氧分解 DEHP 之速率相較之下則更為緩慢，甚至沒有分解的作用。

環境中 PAEs 化合物 (包括 DEHP) 其主要的生物分解途徑如圖 2-3 所示。DEHP 進入生物體內後會發生水解作用 (hydrolysis)，形成 mono-(2-ethylhexyl) phthalate (MEHP) 及 2-ethylhexanol (2-EH) 等兩種中間產物，經過氧化反應，最後這些開環後之有機物 (ring cleavage products) 可在生物之腎臟內進一步地被代謝成其他氧化產物，除生物體內之反應外，此類中間產物在土壤環境中，更可被進一步分解為苯甲酸 (benzoic acid) 與其他過渡產物 (Rettenmeir and Mettang, 1997; Ejlerthsson and Svensson, 1997)。由人類和動物的研究資料指出 DEHP 的代謝，其包含著 30 種或更多種類代謝產物的一系列複雜反應。不論對老鼠以口服或靜脈注射等方式導入  $^{14}\text{C}$ -DEHP 於其體內，在老鼠的尿液中發現 20 種  $^{14}\text{C}$ -DEHP 的代謝物。在許多組織中 (包括肝、腎、肺、血漿、胰腺、腸黏膜及動物性脂肪等組織)，可發現使 DEHP 水解成 MEHP 及 2-EH 的酵素，其中以胰腺組織佔最大宗。MEHP 並不會藉由這些酵素水解成 phthalic acid，唯一曾被報導過可以水解 MEHP 變成 o-phthalic acid 及 2-EH 的酯類酵素，其則是位於肝臟微粒組織中 (Albro and Lavenhar, 1989, Albro, 1986)。

有研究指出由好氧菌所分離純化出的一些酯解酶 (esterases) 也能夠對 PAEs 進行水解反應；也有學者由好氧菌 *Nocardia erythropolis* 分離出水解酵素，可將 DEHP 水解成 phthalic acid 與 2-EH (Kurane *et al.*, 1984)。Gibbons and Alexander (1989) 發現好氧菌會分泌出乳化劑 (emulsifiers) 或助溶劑 (solubilizers)，使得 DEHP 在水中的溶解度可以由 0.4 mg/L 增加到 4.7 mg/L，這將有助於 DEHP 的降解反應。

2-EH 最終會經由氧化的途徑被代謝成醋酸鹽及二氧化碳，途中 2-EH 在許多組織中會很快速地代謝成 2-ethylhexanoic acid，此酸取決於  $\omega$ -及  $\omega$ -1-氧化作用，產生 5-hydroxy-2-ethylhexanoic acid、2-ethyl-5-ketohexanoic acid 與 2-ethylhexandioic acid，以及後續發生的  $\beta$ -氧化成為醋酸鹽及二氧化碳 (Albro and Lavenhar, 1989)。DEHP 的氧化代謝初始階段裡，MEHP 其 C-8 側鏈上不同位置氫氧根群的引種物質，會被催化成與 fatty acid  $\omega$ - 及  $\omega$ -1-hydroxylases 有關的細胞色素 (cytochrome)。水解代謝物會被進一步氧化成酮類及羰基代謝物，羰基代謝物經由  $\alpha$ -或  $\beta$ -氧化作用減少側鏈上的碳原子，其代謝途徑如圖 2-4 (僅代謝物關係) 所示 (Albro and Lavenhar, 1989; Albro, 1986)。



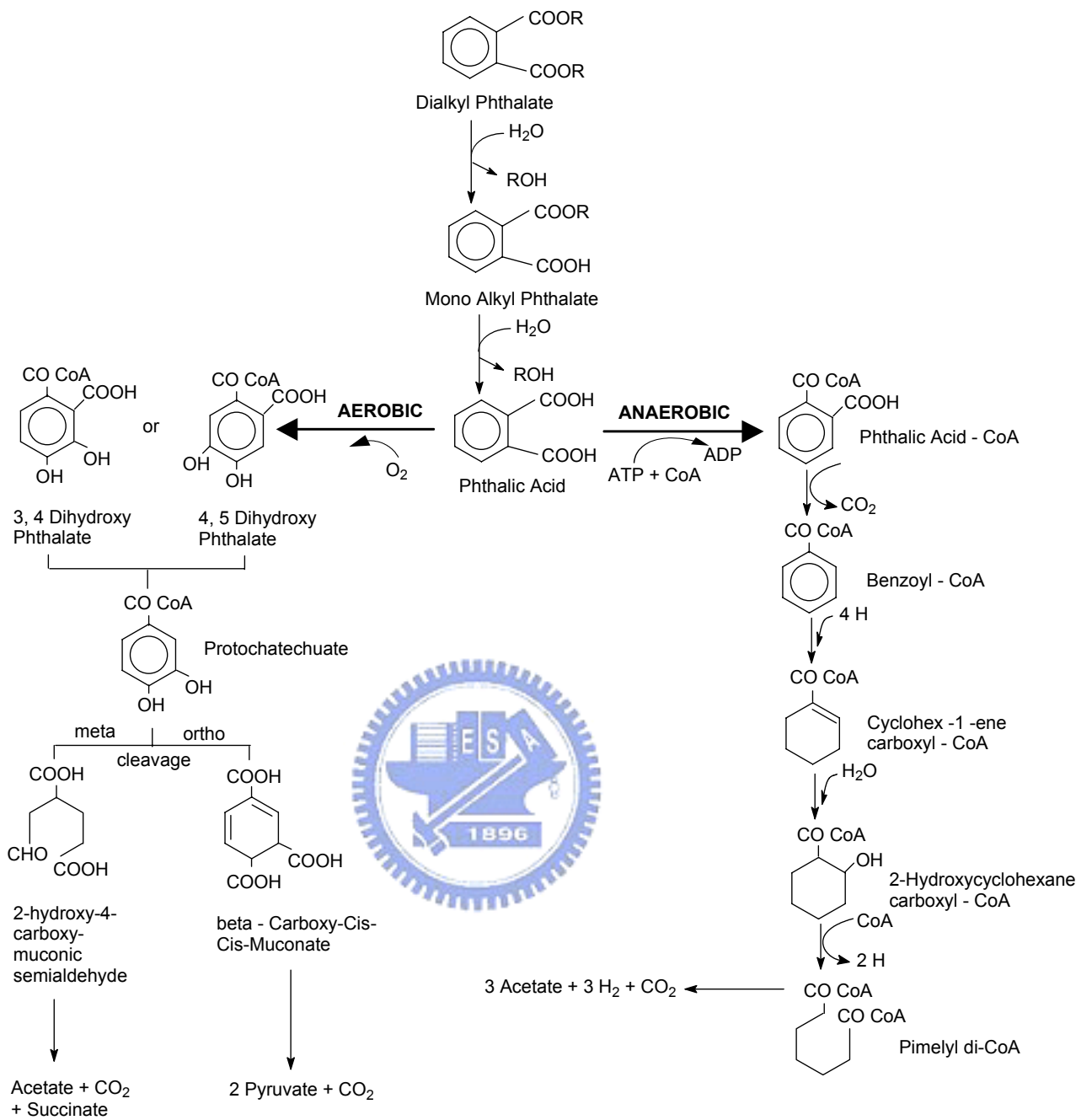


圖 2-3 環境中鄰苯二甲酸酯類化合物之生物分解途徑

(Ejlertsson and Svensson, 1995)

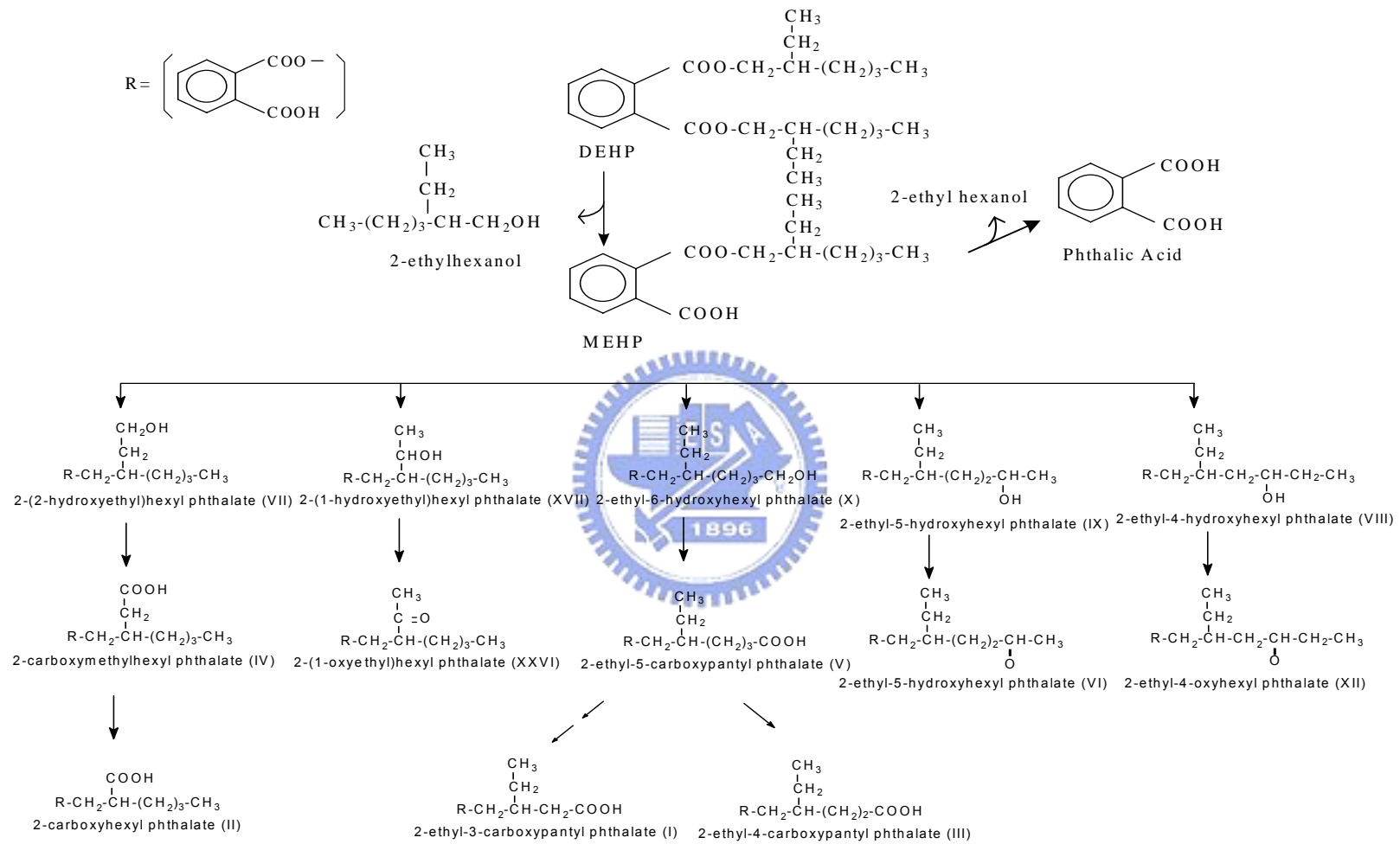


圖 2-4 DEHP 之代謝物 (Albro, 1986)



## 2.6 國內外都市下水污泥產生量及其最終處置之趨勢

隨著世界各國政府在污水下水道接管率之提高以及持續污水處理廠的興建，使惡質化的水體環境有明顯地改善，而由污水處理廠運轉所伴隨的污泥產量則每年持續穩定地增加當中，以美國而言，Smith (1977) 估計從 1972 年起美國境內每年約有 4.29 百萬噸下水污泥需為處置。至 1997 年時美國污泥年產量 Bastian (1997) 估計已達 6.23 百萬噸。由於歐盟都市污水法案 (Urban Wastewater Directive, 91/271/EC) 的要求，歐洲各國開始廣設二級都市污水處理廠，因此大部份歐盟國家內的污泥產量自 1990 年代起即大幅度地增加，且在未來的幾年內，仍有持續增加的現象。圖 2-5 為歐盟各國從 1992 年至 1998 年污泥產生量 (包含 2000 年至 2005 年的預估污泥產量)，圖中可見大部份的歐盟國家其污泥產量為逐年增加的現象與趨勢，顯示每年漸增的污泥產生量其最終的處置，已成為各國政府所需重視的環境課題之一。

一般而言污泥的處置方式有土地利用、掩埋、固化及海拋等方法。美國從 1972 年至 1997 年的污泥使用或處置方式如表 2-10 所示；1972 年時僅約有 20% 的污泥總產量用來作為土地利用，另外有 25% 的污泥則以焚化處置；到了 1997 年已有高達 55% 的污泥產量是用來作為土地利用，同時污泥焚化的比例則下降至 17%，在 1991 年 12 月美國政府也已禁止污泥海洋拋棄這類污泥的處置方式。顯見美國在近二、三十年來已逐漸將下水污泥，視為一種可重新利用的資源，有效地使用在農田、森林地與需開墾地上土質改良等地方，使污泥在土地利用的處置方式之比例有明顯地增加。歐盟 (European Union, EU) 估計在 1990 年時已超過 7 百萬噸 (乾重) 的污泥產生，表 2-11 顯示歐盟各國在其污泥處置中農業方面所佔的比例，分別介於 10% 至 80% 之間，整體而言農業利用有 45%，而掩埋部份則有 38%，農業利用相較掩埋方式為稍多，但其中

表 2-10 美國下水污泥使用及處置方式

Practice	1972 <sup>a</sup>	1989 <sup>b</sup>	1997 <sup>c</sup>
Land application (%)	20	33.3	54.8
Surface disposal (%)	-	10.3	19.2 <sup>d</sup>
Landfill (%)	40	33.9	-
Incineration (%)	25	16.1	17.3
Ocean disposal (%)	15	6.3	0
Other (%)	-	-	8.7 <sup>e</sup>

<sup>a</sup> (Smith, 1977); <sup>b</sup> (USEPA, 1993); <sup>c</sup> (Bastian, 1997); <sup>d</sup> Included co-landfilling with solids waste, and monofilling; <sup>e</sup> Included some material to other areas for landfilling and long-term storage.

表 2-11 歐盟各國於 1990 年下水污泥使用或處置方式

Country	Total (10 <sup>3</sup> dry-t/y)	Agriculture (%)	Landfill (%)	Incineration (%)	Sea (%)
Belgium	35	57	43	0	0
Denmark	150	43	29	28	0
France	900	27	53	20	0
Germany	2750	25	65	10	0
Greece	200	10	90	0	0
Ireland	23	23	34	43	0
Italy	800	34	55	11	0
Luxembourg	15	80	20	0	0
Netherlands	280	53	29	10	8
Portugal	200	80	12	0	8
Spain	300	61	10	0	29
UK	1500	51	16	5	28

(Lue-Hing *et al.*, 1996)

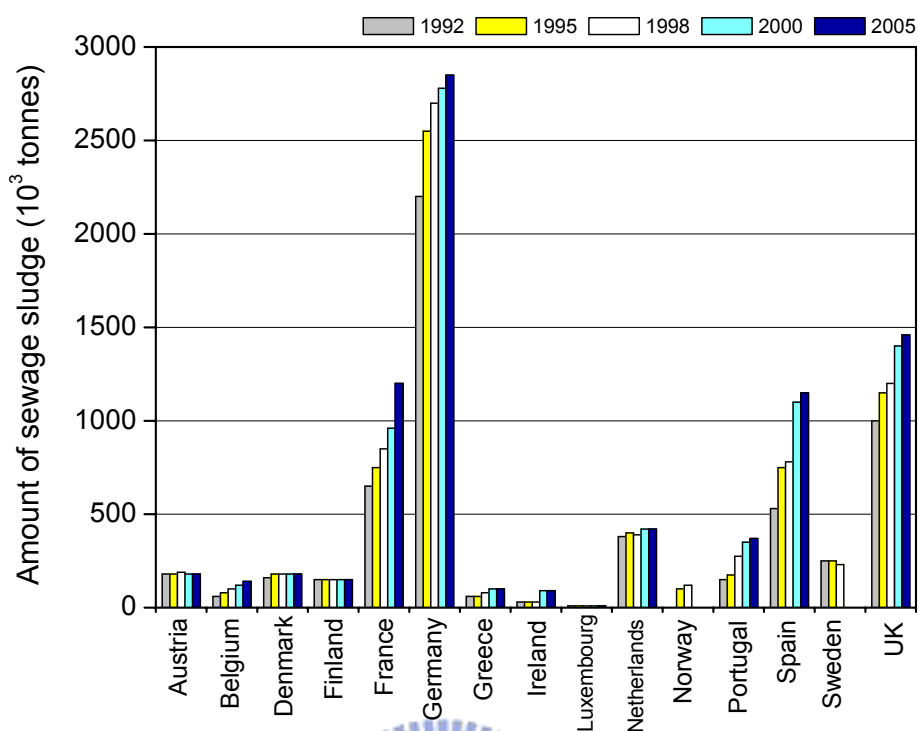


圖 2-5 歐盟各國污泥產生量 (包含 2000 及 2005 年之預估值)

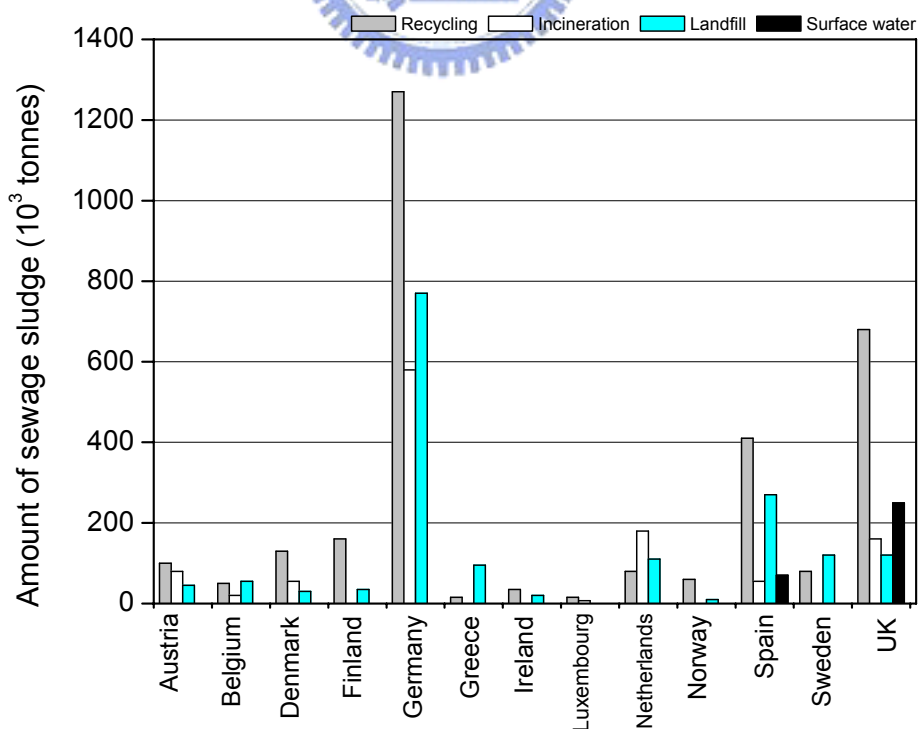


圖 2-6 1998 年歐盟各國污泥處置之情形

很少數的國家在污泥焚化上佔有顯著的比例，如愛爾蘭；一直持續至 1998 年末為止少數部份國家仍繼續使用污泥海拋此種處置方式 (Lue-Hing *et al.*, 1996)。從圖 2-6 中很明顯地得知在大多數的歐洲國家中，回收再利用（土地施用）為最常用的污泥處置方式，尤其在丹麥、盧森堡、挪威及英國等國，其污泥在回收利用的增加與土地掩埋減低的比例有高度的相關性。從 1990 年至 1998 年其中又以德國在污泥回收利用的成長率為最大 (表 2-11 及圖 2-6)，隨著污泥（廢棄）資源再利用的觀念，現今歐盟各國的污泥處置，予以回收再利用（土地施用）的比例幾乎明顯較土地掩埋或焚化方式為高。

亞洲國家方面以日本為例，在 1981 年下水道污泥以含水率 97% 之濃縮污泥作為比較基準時，污泥年產量約 3,428 萬立方公尺（下水道人口普及率近 30%），採脫水、焚化等減容方式中間處理後，將近 80% 以陸地衛生掩埋及海拋為最終處置。自 1974 年發生石油危機以後，日本改採節省資源及節省能源的觀念進行研發，再加上土地資源有限，因此開始檢討下水道污泥的最終處置方式。當時日本農業面臨化學肥料過度使用，造成土壤地力不足之問題，有機肥料的使用重新獲得重視，因此以下水道污泥作為農業利用可同時解決污泥最終處置及農業有機肥料的需求。但當時因污泥重金屬含量超出農業肥料規範，1981 年堆肥成品使用於綠農地者僅佔再利用率 1.5%。1991 年時都市污泥運用於農地利用上成長至 8.6%，並有逐年提升之趨勢，至 1997 年為止污泥有效再利用率已達 33% 左右 (如表 2-12 所示)。與歐美各國近十幾年來污泥在土地施用方面共同有逐年上升之現象，顯見此為世界各國在污泥處置上的未來趨勢。

表 2-12 日本於 1997 年下水污泥使用或處置方式 (1000 m<sup>3</sup>)

	Sanitary landfill	Land reclamation in marine bay	Beneficial reuse	Others	Total (%)
Dewatered cake	766	247	527	60	1600 (68)
Incinerated ash <sup>a</sup>	102	146	101	12	361 (15)
Dried sludge <sup>b</sup>	14	0	165	10	189 (8)
Digested sludge	0	0	0	214	214 (9)
Total (%)	882 (37)	393 (17)	793 (33)	296 (13)	2364 (100)

<sup>a</sup> Incinerated ash including slag; <sup>b</sup> Dried sludge including compost.

表 2-13 台北市各污水處理廠污泥分階段預估產量表

年份	2003		2009		2020		污泥餅性質	
	m <sup>3</sup> /day	ton/day	m <sup>3</sup> /day	ton/day	m <sup>3</sup> /day	ton/day	含水率	比重
民生廠	3.5	3.7	-	-	-	-	80%	1.050
迪化廠	272	283	272	283	274	283	80%	1.040
內湖廠	151	154	241	247	241	247	80%	1.023
八里廠	87.4	90	229	236	290	298	75%	1.030
合計	514	531	733	766	805	828	-	-

(童等，2002)

都市下水道接管率，一直是用來評鑑一個國家是否為已開發國家的指標之一，因此污水下水道已列入國家未來重要建設項目；以台北市為例，2003 年時達每日 531 噸的污泥量。至 2009 年則每日污泥產量將增至 766 噸，估計到了 2020 年後下水污泥將產出約 828 噸 (童等，2002)。台北市各廠的污泥產量預估如表 2-13 所示。台灣下水道人口普及率至 1999 年已達 6.4%，依規劃的下水道人口普及率每年將成長 3%，至 2009 年污水下水道人口普及率將達 36%，而隨著全國污水下水道人口普及率的提昇，未來運轉的市鎮污水處理場共

有 8 個廠 (台北八里、迪化及內湖；台中黎明及南區；南投中興新村；台南安平；高雄中洲)，預期台灣都市生活環境，以及水體水質均可獲得改善，並預估將達每日 40,000 噸，相當於年產生量 14,600,000 噸，約為目前全台垃圾產量的四分之一 (曾，1998)。

對於處理未來龐大下水污泥量，在海洋投棄的方式禁止使用後，污泥之處置方式僅剩下掩埋、焚化與資源再利用；台灣現有衛生掩埋場所又已嚴重不足及場所取得不易。對於大多數以傳統活性污泥法為主軸的污水處理廠而言，污泥的含水量高，若以焚化處理並不符合經濟效益，並且有二次污染之虞。因此未來下水污泥的處置，勢必要走向資源化，同時其再利用的管道也應具備多元化特性。所以污泥於掩埋、焚化之外，應該另外開拓一條成本較低廉且對環境影響最小，可資源再利用的新途徑。




經由以上資料顯示，目前的國際廢棄物管理已趨向生態保護的觀點，亦即將所有的廢棄物皆視為資源，以期望達到資源再利用之目的。如此，便可將廢棄物量減至最低、甚至達到沒有任何廢棄物產生的最終目的。污泥於土地利用方式為一合乎天然、合理的自然處理方法，且符合國際趨勢和生態保護的觀點，是為一種資源化的程序與途徑。



## 2.7 下水污泥土地施用

### 2.7.1 污泥土地施用之定義

土地施用為污泥處置中最常用的方式，也可解決未來污泥產量逐年增加的問題。土地施用之定義為將下水污泥以撒播、噴灑、注入或混入方式在土壤表面之上或之下，利用土壤來提高下水污泥之特質。下水污泥施用於土地時可以改善土壤的結構，並可當作一肥料提供土壤中作物充分的營養物。下水污泥通常為施用在農地上（包含草地及牧地）、森林地、開墾地、公共用地（例如：公園、安全島地和高爾夫球場地等）及家庭花園地等。由於污泥含有具高溶解性之硝酸鹽氮 (nitrate)，若不適當的污泥施用情形下則有污染地下水質之風險。



下水污泥施用於農地時其使用量不可超過地上作物或植物對氮（或磷）含量的需求。下水污泥也可作為土壤改良劑，在屬於細質地黏土土壤中，有機質可幫助土壤更具易脆性 (friable)，並可增加土壤的孔隙度使水與空氣能進入土壤，利於農田作物根莖的生長。在粗質地砂土中，有機質可增加土壤的水飽和能力並提供一化學作用的場所，使營養鹽物質在此交換並吸附。在有些國家地區裡，污泥中水份含量隨著土地施用時，可視為灌溉入土壤的有用水份資源。

### 2.7.2 下水污泥之特性

下水污泥的特性取決於污水廠所收集到進流水質的性質，以及經污水處理過後之功效，與其所使用的處理程序；一般而言愈工業化的社區，愈可能發生污泥在土地施用時之潛在性的問題。而在污水處理前工廠的預處理設備及污染防制程序，通常已可降低在最終下水污泥中污染物的層級。圖 2-7 為一般污水處理

程序及下水污泥產生後之處置方法，茲以下就污水廠處理產生之污泥特性說明：

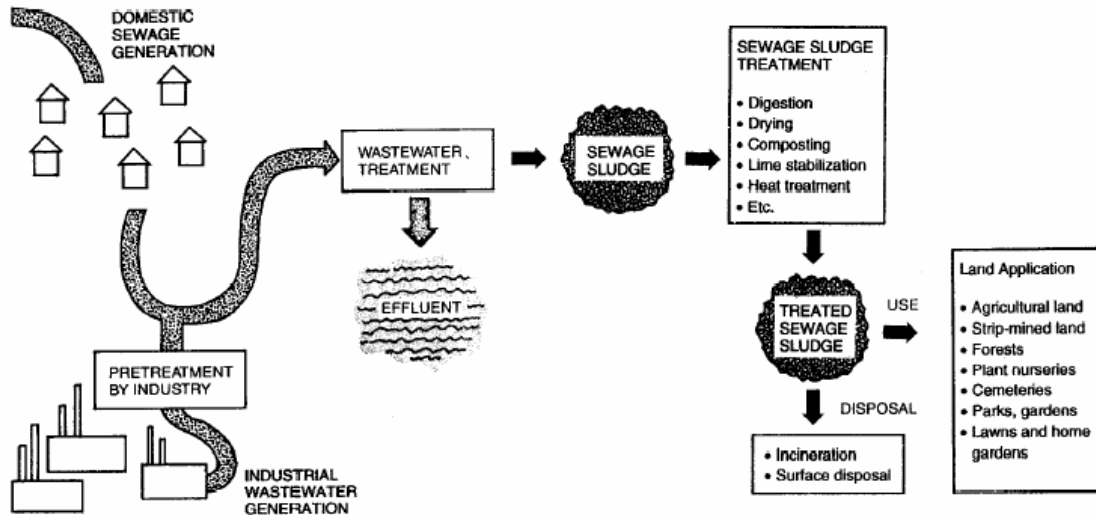


圖 2-7 一般污水處理流程及污泥處置方法

(USEPA, 1995)

### 1. 污泥產生量 (Sewage sludge quantity)

污泥產生量會影響土地施用時其場址的評估及許多項重要的設計 (U.S. EPA, 1995)，包括土地面積的需要、運輸設施及儲存設備的尺寸及費用。污泥產生量也會影響土地施用場址的選擇 (農地、森林、開墾地或公共接觸地等場址)，及污泥施用量與操作計劃。污泥產量可由兩種方式來估量：1. 濕污泥體積 (包括含水率及固體物含量) 2. 乾污泥固體質量。影響污泥及質量的關鍵因子在於廢水來源及廢水與污泥的處理程序。例如工業放流後之廢水其最後產生的污泥量會明顯地較多，而較高級的污水處理廠通常也會使污泥量增多。另外一些污泥處理程序可以減少污泥體積或質量，而當為了改善其他污泥的性質時則會增加污泥的產量。

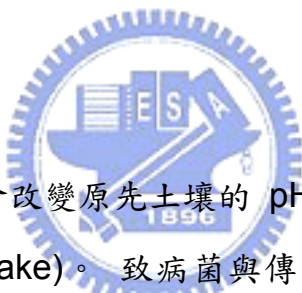
## 2. 總固體物含量 (Total solids content, TS)

污泥中 TS 包含懸浮及溶解固體物。一般而言，固體物含量較高的污泥 (脫水污泥) 會比固體物含量較低的污泥 (液態污泥)，其運送費用較為便宜。通常液態污泥固體物含量為 2-12%，而脫水污泥的固體物含量則為 12-40%，乾燥或堆肥之污泥其固體物含量通常超過 50%。

## 3. 揮發性固體物含量 (Volatile solids content, VS)

污泥中 VS 為土地施用場址時，一個重要評估潛在性臭味 (odor) 問題的指標，大部份未經穩定化的污泥含有 75-85% VS (乾基重)。一些處理程序如厭氧消化、好氧消化、鹼基穩定化及堆肥化，可用來減少污泥中 VS 及臭味。目前以厭氧消化為污泥穩定中最常見的方式，其通常可生物降解污泥中約 50% VS。

## 4. pH 值



下水污泥施入土壤後會改變原先土壤的 pH 值，而影響作物的產量和土壤及植物對重金屬的攝入 (uptake)。致病菌與傳染媒介之控制為主要以污泥調節 pH 值的原因。低 pH 值 (約小於 6.5) 會促使重金屬的溶出，而高 pH 值 (大於 11) 之污泥會殺死大部份的病原菌、亦使土壤 pH 值趨於中性或較高 pH 值並可抑制重金屬在土壤中的移動。

## 5. 有機質 (Organic matter)

由於污泥中具有相當高含量的有機質，因此可作為土壤改良劑來改善土壤的物理特性 (例如：增加水滲透性及含水能力等)，尤其在礦場此類須改造之土壤上，可展現污泥的土壤改良特性。

## 6. 病原體 (Pathogens)

通常存在都市污水處理廠及生污泥中的致病微生物包括了細菌 (bacteria)、病毒 (viruses)、原生動物 (protozoa) 及寄生蟲卵 (eggs of parasitical worms)。為防止土地施用時病原體可能藉由食品作物與表面逕流水而危害人體健康之虞，美國 Parts 503 法規亦對欲施用於土壤之污泥，規範其病原體及傳染媒介之消滅。通常要進行土地施用之污泥須經過化學或生物程序的穩定化步驟，表 2-14 為未穩定化與穩定化後之污泥其典型病原體變化情形，顯示經過穩定程序可大幅降低污泥中病原體的數目與臭味 (Sagik et al., 1979)，表 2-15 則為平常污泥中常見的典型病原體。

## 7. 營養鹽 (Nutrients)

污泥中含有氮 (N)、磷 (P)、鉀 (K) 等營養鹽物質及一些植物生長所必須的微量元素，因此污泥具有作為土壤肥料之特性。氮為所有作物對營養鹽物質中需求量佔的最大宗，但添加過多的氮源於土壤中，過高濃度的硝酸鹽氮會污染水體，亦造成嬰幼兒及家畜的健康問題 (Reed et al., 1994)。

營養鹽程度為污泥施用率之最關鍵的決定，必須避免高污泥施用率使營養鹽過剩，因而造成環境中地下水表面水受污染之現象。Parts 503 法規要求污泥必須針對施用場址內農業作物對氮之需求量，給予污泥施用率限制。提供充分作物氮需求的大部份污泥，亦會供給超過作物所需的磷，雖然磷通常不會引起地下水污染問題的關切，而一些國家為了保護表面水源品質，遂限制污泥施用於農地時須依據磷的承載來進行。

表 2-14 未穩定化與穩定化後之污泥其典型病原體變化情形

Pathogen	Typical concentration in unstabilized sludge (No./100 mL)	Typical concentration in anaerobically digested sludge (No./100 mL)
Virus	2,500 – 70,000	100 - 1,000
Fecal coliform bacteria <sup>a</sup>	1,000,000,000	30,000 - 6,000,000
Salmonella	8,000	3 - 62
Ascaris lumbricoides-Helminth	200 - 1,000	0 - 1,000

<sup>a</sup> Although not pathogenic, they are frequently used as indications.  
(Sagik *et al.*, 1979)



表 2-15 污泥中常見的典型病原體及其可能引起之疾病

Organism	Disease/Symptoms
<b>Bacteria</b>	
<i>Salmonella sp.</i>	Salmonellosis (food poisoning), typhoid fever
<i>Shigella sp.</i>	Bacillary dysentery
<i>Vibrio cholerae</i>	Cholera
<i>Campylobacter jejuni</i>	Gastroenteritis
<i>Escherichia coli</i> (pathogenic strains)	Gastroenteritis
<b>Enteric Viruses</b>	
Hepatitis A virus	Infectious hepatitis
Norwalk and Norwalk-like virus	Epidemic gastroenteritis with severe diarrhea
Rotaviruses	Acute gastroenteritis with severe diarrhea
<b>Enteroviruses</b>	
Polioviruses	Poliomyelitis
Coxsackieviruses	Meningitis, pneumonia, hepatitis, fever, cold-like symptoms, diarrhea, etc.
Echoviruses	Meningitis, paralysis, encephalitis, fever, cold-like symptoms, diarrhea, etc.
Reovirus	Respiratory infections, gastroenteritis
Astroviruses	Epidemic gastroenteritis
Caliciviruses	Epidemic gastroenteritis
<b>Protozoa</b>	
Cryptosporidium	Gastroenteritis
Entamoeba histolytica	Acute enteritis
Giardia lamblia	Giardiasis (including diarrhea, abdominal cramps, weight loss)
Balantidium coli	Diarrhea and dysentery
Toxoplasma gondi	Toxoplasmosis
<b>Helminth Worms</b>	
Ascaris lumbricoides	Digestive and nutritional disturbances, abdominal pain, vomiting, restlessness
Ascaris suum	May produce symptoms such as coughing, chest pain, and fever
Trichuris trichiura	Abdominal pain, diarrhea, anemia, weight loss
Toxocara canis	Fever, abdominal discomfort, muscle aches, neurological symptoms
Taenia saginata	Nervousness, insomnia, anorexia, abdominal pain, digestive disturbances
Taenia solium	Nervousness, insomnia, anorexia, abdominal pain, digestive disturbances
Necator americanus	Hookworm disease
Hymenolepis nana	Taeniasis



### 2.7.3 污泥中之重金屬

污泥中可能含有不同濃度的重金屬，於低濃度時其中某些重金屬為植物生長必須元素的來源，但濃度過高時則會對人體、動物及植物產生毒性。 USEPA 40 CFR 503 法規規定污泥於土地施用時須先評估整體污泥之污染物其是否符合污染限制之內 (40 CFR 503 只針對污泥中重金屬類污染物予以限制)。當不同量之污泥施用於土壤時，為確保人體健康與環境之保護，40 CFR 503 列出 4 項污泥中 10 種重金屬類污染物限值及承載力，表 2-16 及表 2-17 分別為歐美各國內污泥土地施用之重金屬限值，另外污染物限值及承載力分別說明如下：

#### 1. 最高濃度限值 (Ceiling Concentrations)

每個污泥樣品受檢測時的重金屬濃度值不得超過最高濃度限值，而不是整體濃度的平均值符合此限值即可，若污泥受測樣品不符合此 10 種規定的污染物限值中任何一項，則此污泥須以其它方式來進行處置而不得進行污泥土地之施用。

#### 2. 污染物濃度限值 (Pollutant Concentration Limits)

下水污泥符合此污染物濃度限值，則無污泥施用之限制。 污染物濃度限值为每月平均之重金屬濃度值。

#### 3. 累積污染物承載速率 (Cumulative Pollutant Loadings Rates, CPLRs)

在規定中 10 種或其中任一項之重金屬濃度，污泥符合最高濃度限值但卻不能符合污染物濃度限值，則以累積污染物載荷之規定值使污泥施用於土壤。 CPLRs 為每一規範中的重金屬污染物濃度於場址的有效使用期間 (life) 內，可被施用的最大量之基準。

#### 4. 每年污染物承載速率 (Annual Pollutant Loading Rates, APLRs)

與 CPLRs 規定相似，而 APLRs 則以場址於 365 天週期內可施用的最大量之重金屬濃度為基準。

下水污泥 (Sewage Sludge) 係指自然界水體之底部所沉積之物質，或經由淨水或廢 (污) 水處理程序，如過濾、沉澱、混凝、生物處理或浮除等各單元，收集所得之固體物質。原含水污泥經脫水後，所剩下固體部分稱下水污泥餅。國內台北市之八里與民生污水處理廠所產之污泥餅，由核研所、八里污水廠及民生污水廠進行分析的污泥重金屬濃度如表 2-18 所示。八里廠處理之污水只經過一級處理，所產生之污泥有機物含量低、灰份與重金屬較高，較不適合供作農地利用；而民生污水處理廠所處理的為民生污水，其組成較不複雜，所以沈積下來的污泥性質較簡單，產生的下水污泥相對而言比較安定，其在經過好氧消化後，污泥性質更為穩定，並含大量有機物，菌相也具多樣性，重金屬含量與其他污泥相對含量較低，其濃度已符合 U.S. EPA 40 CFR 503 之土地利用的最低限值標準，因此若將民生廠污泥用於農地上作為肥料，則應無重金屬污染之疑慮。

表 2-16 USEPA 40 CFR 503 污泥土地施用之重金屬限值

Concentration Limits				
Pollutant	Ceiling Concentrations (mg/kg, dry weight)		Pollutant Concentrations Monthly Average (mg/kg, dry weight)	
As	75		41	
Cd	85		39	
Cr	3000		1200	
Cu	4300		1500	
Pb	840		300	
Hg	57		17	
Mo*	75		--	
Ni	420		420	
Se	100		36	
Zn	7500		2800	
Loading Rates				
Pollutant	Cumulative Pollutant Loading Rates		Annual Pollutant Loading Rates	
	(kg/ha, dry weight)	(lb/ac, dry weight)	(kg/ha/yr, dry weight)	(lb/ac/yr, dry weight)
As	41	37	2.0	1.8
Cd	39	35	1.9	1.7
Cr	3000	2677	150	134
Cu	1500	1339	75	67
Pb	300	268	15	13
Hg	17	15	0.85	0.76
Mo*	--	--	--	--
Ni	420	375	21	19
Se	100	89	5.0	4.5
Zn	2800	2500	140	12.5

\*The pollutant concentration limit, cumulative pollutant loading rate, and annual pollutant loading rate for molybdenum were deleted from Part 503 effective, 1994.

表 2-17 國外污泥農地利用之重金屬限制標準

	Cu	Zn	Mn	Ni	Cd	Pb	Cr
加拿大 <sup>a</sup>	600	1750	1500	100	10	300	500
美國 <sup>b</sup>	1500	2800	-	420	39	300	1200
德國 <sup>b</sup>	800	2000		200	10	1000	900
荷蘭 <sup>b</sup>	75	300	-	38	1.25	100	75
丹麥 <sup>b</sup>	1000	4000	-	30	0.80	120	100
瑞典 <sup>b</sup>	600	800	-	50	2	100	100
歐盟 <sup>b</sup>	1000	2500		300	20	750	-
澳洲 <sup>c</sup>	140	300	-	60	-	150	200

<sup>a</sup> (Benmoussa *et al.*, 1997); <sup>b</sup> (Sauerbeck, 1993); <sup>c</sup> (Xiang *et al.*, 2000)

Unit: mg/kg dry weight.




表 2-18 國內污泥重金屬成分分析之平均量值

名稱	重金屬濃度 (mg/kg, dry weight)								分析資料來源
	Hg	Cd	Ni	As	Pb	Cu	Cr	Zn	
八里	0.0008	1.46	419	0.002	126	797	359	297	八里廠 (2000.01-2000.06)
八里	1.13	4.57	449	5.40	144	887	370	1352	核研所 (2000.08-2001.01)
總計	1.13	4.57	449	5.40	144	887	370	825	八里廠，核研所
民生	-	6.70	48.6	-	38.1	243	69.4	1478	民生廠 (2000.01-2000.07)
民生	0.41	5.64	53.4	3.60	122	249	65.9	1009	核研所 (2000.08-2001.01)
總計	0.41	6.17	51.0	3.60	80.1	246	67.7	1244	民生廠，核研所

(童等，2002)

#### 2.7.4 污泥中污染物之曝露途徑

美國環保署對十種重金屬 (As, Cd, Cr, Cu, Pb, Hg, Mo, Ni, Se, Zn) 制定了累積性的土壤金屬承載率 (kg/ha)，亦對十四種有機化合物制定了土壤年承載率 (kg/ha) (total aldrin and dieldrin, benzo(a) pyrene, chlordane, total DDT, DDD, DDE, dimethylnitrosamine, heptachlor, hexachlorobenzene, hexachlorobutadiene, lindane, toxaphene, trichloroethylene)，這些限值主要是要規範污泥的農地利用及管理污泥的銷售與散佈 (USEPA, 1989)，然而 DEHP 並未列於此十四種有機化合物中。這些基準值是以風險為考量的數學模式所計算出來的，數學模式的考量基礎包括了十四種環境傳輸途徑 (表 2-19)，以使最易曝露的個體 (most exposed individuals, MEI) 能保持在事前設定的可接受限值下的最大污染負荷。



美國環保署對污泥土地施用進行風險評估，其曝露途徑總計有十四種路徑，然並非每一種污染物都有此 14 種曝露途徑的評估；因為經初步的分析指出有些路徑並非為關鍵性的，或無法取得須經過計算後所得的資料數據，例如僅有機污染物可藉由揮發路徑來進行評估 (pathway 13)。對於例如農地、牧場、草地、家庭庭院、森林等土地，其風險評估可以由當中一些路徑來完成，而並非每一路徑都適用於每一種型態土地的評估，譬如森林地等不能以土壤攝取途徑 (pathway 3) 來進行評估；因為在污泥施用於此類型土地時，不會預期小孩會長期曝露在這種環境下 (Ryan, 1994)。

表 2-19 USEPA 對污泥土地施用之風險評估途徑

傳輸途徑 (Pathways)	最易曝露個體 (MEI*)
1. 污泥 - 土壤 - 植物 - 人體	食用農產品的人們
2. 污泥 - 土壤 - 植物 - 人體	在庭院種植的人們
3. 污泥-土壤-人體	爬行以手接觸的小孩
4. 污泥 - 土壤 - 植物 - 動物 - 人體	農夫
5. 污泥 - 土壤 - 動物 - 人體	農夫
6. 污泥 - 土壤 - 植物 - 動物	對污染物最敏感的牲畜
7. 污泥 - 土壤 - 動物	對污染物最敏感的牲畜
8. 污泥 - 土壤 - 植物	對污染物最敏感的食用作物
9. 污泥 - 土壤 - 土壤中的生物	蚯蚓
10. 污泥 - 土壤 - 土壤生物 - 土壤生物的掠食者	捕食土壤生物的鳥類
11. 污泥 - 土壤 - 空氣灰塵 - 人體	污泥土地應用場址中的推土機操作人員
12. 污泥 - 土壤 - 地表水體	承受水體的水質基準
13. 污泥 - 土壤 - 空氣 - 人體	居住在污泥應用場址的人們，或吸到其排出的廢氣者
14. 污泥 - 土壤 - 地下水 - 人體	飲用污泥施用場址之地下水者

\*Most exposed individual.

(Ryan, 1994)



## 第三章 實驗方法

### 3.1 實驗內容概述

本研究為探討污泥餅中鄰苯二甲酸-2-乙基己基酯 (di-(2-ethylhexyl) phthalate, DEHP)，在污泥摻合土壤中之濃度衰減 (self-decaying) 現象。係分別利用原始含有 DEHP，及經人工添加不同 DEHP 濃度之民生污水處理廠都市下水污泥餅 (raw sewage sludge cake)；與農地土壤依不同摻合比例進行試驗，目的為探討都市下水污泥餅在未經任何前處理程序下即與農地土壤進行摻合，並在試驗期間固定土壤含水率及土壤翻堆頻率的操作條件下，DEHP 物質在污泥摻合土壤中生物降解之情形。另一方面藉由污泥摻合土壤試驗，瞭解下水污泥餅其對於原始土壤理化性質改變之程度。此外亦將污泥餅與土壤分別進行滅菌工作，此部份為本實驗之對照組試驗，目的為探討污泥摻合土壤中之 DEHP 在無微生物作用下其是否仍具降解之效果。綜合上述試驗之結果，評估 DEHP 在污泥摻合土壤中其自然降解之可效性，並評估下水污泥餅未來於實際農地 (或其他類型的土地) 利用上，有一較佳污泥土壤摻合比率範圍之依據。未來實場上如有高濃度 DEHP 污泥餅欲利用於農地土壤上，可以藉由此實驗之結果得知應以何比例範圍與土壤進行摻合，因而有較佳的生物降解率，降低高濃度 DEHP 污泥餅欲於土地利用上之風險與疑慮。

### 3.2 實驗設備與器材

本研究反應槽為 20 cm × 20 cm × 10 cm (長、寬、高) 之壓克力材質的開放式方盒 (即無蓋之壓克力方盒)，使用此材質主要目的為避免使用塑膠類材質反應槽於試驗期間內，槽體內器壁會有微量之 DEHP 釋出而進入土壤樣品中，使系統於 DEHP 濃度分析項目中可能有高估的現象產生，因而降低整體實驗數據之精確性。本研究中所須使用之儀器設備如表 3-1 所示。

表 3-1 本研究使用之儀器設備

儀器設備名稱	廠牌型號
氣相層析儀 (GC-FID)	HP 5890 SERIES II
回旋濃縮裝置	EYELA, A-3S
分光光度計 (UV)	HITACHI, V-3210
pH 值測定儀	SCHOTT, CG841
原子吸收光譜儀 (AA)	HITACHI, Z-8100
高壓滅菌釜	HIRAYAMA, HA-300M
光學顯微鏡	OLYMPUS
恆溫烘箱 (103°C)	RISEN
高溫分解爐	—

### 3.3 實驗流程

#### 3.3.1 試驗樣品來源與前處理

本研究使用之污泥餅係採自台北市民生污水處理廠，經好氧消化脫水後之污泥餅。自現場採集污泥餅樣品後，將其置於 4°C 暗室冷藏備用；試驗用之土壤為取自新竹縣某處農田其表土層 5-20 公分深之土壤（該土系為錦興系，Cs）。樣品試驗前樣品處理程序如圖 3-1 所示。民生廠污泥餅自 4°C 冷藏室取出後，以小鏟子將污泥餅攪拌混合後平鋪於錫箔紙上置於室內通風處，自然風乾約一週時間；土壤樣品同樣地經過約一週時間風乾後，以人工方式去除土壤中碎石與雜物，再以木槌將大顆粒土壤搗碎並將土壤顆粒過篩，選取通過 30 mesh 篩網土樣充分均勻混合後儲存於密閉玻璃罐中為實驗用之土壤樣品；污泥餅樣品經風乾後其與土壤前處理程序一樣，選取過篩後之樣品儲存備用。以上述前處理後之土壤與污泥餅，對其進行土壤基本性質分析，包括鄰苯二甲酸-2-乙基己基酯濃度 (DEHP)、有機質 (organic matter)、總氮 (total nitrogen)、總磷 (total phosphorus)、土壤 pH 值、陽離子交換能力 (cation-exchange capacity) 項目。

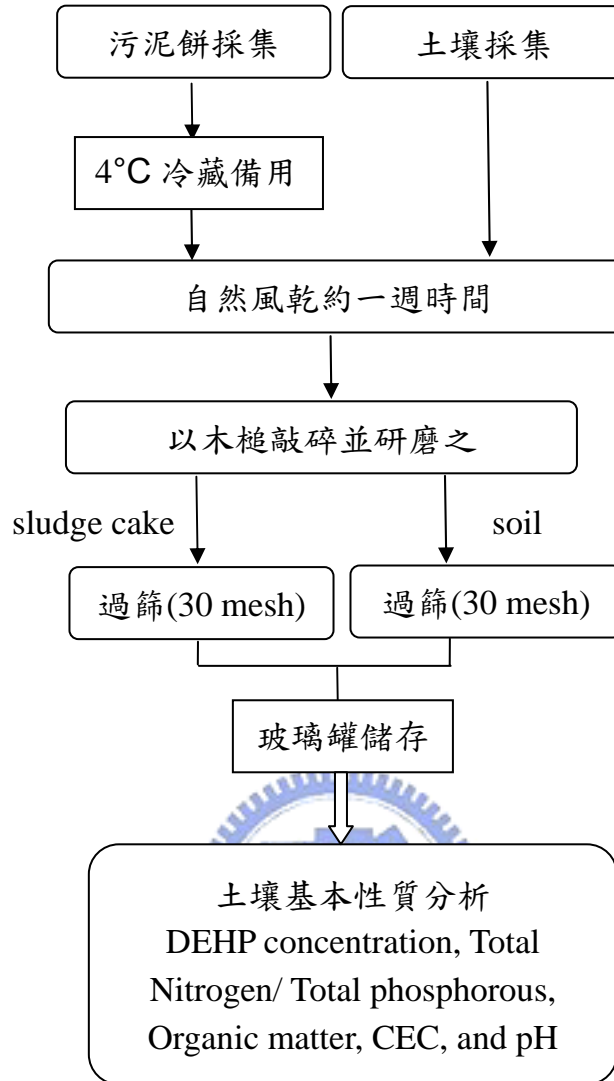


圖 3-1 樣品試驗前處理程序

### 3.3.2 實驗流程

#### DEHP 配製與土壤摻合

本實驗進行的主要流程如圖 3-2 所示。首先取民生廠污泥餅（原始濕污泥餅）配製成不同 DEHP 濃度的污泥餅樣品，此為污泥餅與土壤摻合前即先將 DEHP 混合於污泥餅中。DEHP 配製過程為取定量 DEHP 原溶液加入正己烷溶液中予以混合後，再將此 DEHP 標準溶液置入污泥餅中，並利用機械攪拌方式混合此污泥餅，混合完畢後並檢測 DEHP 濃度，此為污泥餅中 DEHP 試驗濃度。其後將污泥餅與風乾後之土壤依不同摻合比例，同以機械方式搭配適含水量加以攪拌混合，使其為相當均勻程度後，最後將污泥摻合土壤置入壓克力反應槽中，調整每一反應槽內土壤含水率為 75% 的土壤田間含水量 (field capacity) (Madsen *et al.*, 1999) 後，此系統則為試驗起點並開始進行試驗。試驗環境為通風良好之室內處進行操作，室內溫度皆介於約 25-28°C 之間。



#### 系統維持

實驗期間秤取系統中土壤重量，瞭解土壤中水份在試驗過程的蒸發程度，作為估算每日需添加水份含量多寡之依據；此步驟之時間頻率為每日二次，並以滅菌後之蒸餾水加入污泥摻合土壤中，使系統儘可能地維持土壤水份含量為 75% 的土壤田間含水量。另一方面每日二次以人工手動方式，進行翻拌反應槽中土壤的工作，其程序為將槽內土壤約分為上下與左右部份，將上下與左右部份的土壤交差地進行翻拌，每次共進行 10 次的交差翻拌動作。每日翻拌槽內整體土壤之工作，為增進土壤間的氧氣傳輸，使反應槽內土壤均有停留於與空氣面接觸之相等機會；避免在不予翻動之情形下，槽內底部土壤易有厭氧情形產生，因而影響 DEHP 於污泥摻合土的生物降解速率。試驗時反應槽內頂端部份較接近空氣面的土壤，其水份蒸發速度較槽內底部土壤為之迅速，藉由每日定時翻拌土壤的步驟，可使槽內土壤整體含水率也較趨於一致。此外翻拌步驟亦可使污泥摻

合土壤更為均質化，使土壤取樣分析時之樣品更具代表性，降低後續土壤樣品分析上誤差產生的機會。

### 樣品分析

試驗期間為每週進行一次土壤採樣工作，採樣前之程序為先將槽內土壤再一次翻拌混合後，以隨機方式共採集槽內五處土壤並加以均勻混合，取其中部份土壤樣品量測其含水率，後將剩餘樣品置入 40°C 烘箱內直至土壤樣品重量到恆重為止，取出以木鎚將樣品打碎壓成粉末狀，收集通過 30 mesh 篩網之土壤，儲存於密閉的玻璃樣本瓶內為分析之用。將取樣後的樣品置入 40°C 烘箱內之目的在於加速土壤樣品的風乾速度，便於後續之分析工作；由於 DEHP 物質為極不易揮發，因此上述步驟並不會使 DEHP 在定量分析上產生影響。樣品分析項目分別為土壤中 DEHP 濃度、有機質含量 (organic matter) 與土壤 pH 值。





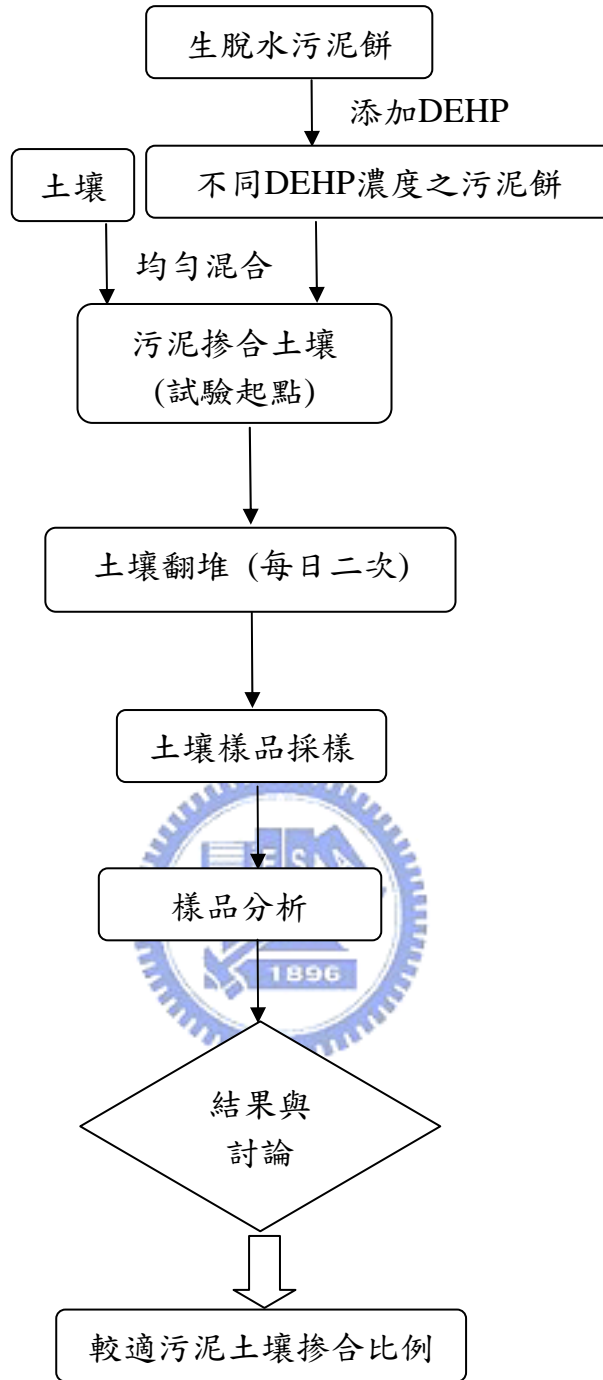


圖 3-2 實驗主要流程圖

## 3.4 實驗設計方法

### 3.4.1 反應曲面方法概念

當以二水準因子實驗設計為實驗主軸時，時常可用相對較少的試驗組數來研究主效應和二因子交互作用。當各因子為屬量時，因子研究之二水準設計的一個限制即不能在反應曲面 (response surface) 上確認出曲度 (curvature)。當實驗的目的是要確認導得一個最適反應 (optimum response) 的屬量因子水準組合時，曲度效應模型化會是非常重要的。欲達此目的可使用反應曲面設計。反應曲面通常以二階迴歸模型 (second-order regression model) 來近似。其理論基礎是主效應和二階效應 (second-order effect) 通常會抓住反應函數的精髓，因為三階或更高效應通常都不重要。



### 3.4.2 中央合成反應曲面設計

中央合成設計為二水準完全或部份因子設計，它經由一些慎選出的少量處理數來加大，使得二階反應曲面模型之估計成為可能。先考慮  $2^2$  因子設計，其因子水準符號碼如圖 3-3 (a) 所示。如加入單一中心點和四個星點 (也稱作軸點, axial points)，如圖 3-3 (b)，則所形成的設計為中央合成設計 (central composite design, CCD)。各星點是位於所有因子各兩鄰近因子水準的中間水準 (mid-level) 上。一個星點到中心點之間的距離以  $\alpha$  來表示符號碼單位。圖 3-3 (b) 中各星點與中心點之間均為一符號單位，此為  $\alpha = 1$  之設計。若星點的放置位置超出由各個因子的原始上界和下界所定的實驗區域 (experimental region) 外，如圖 3-3 (c) 所示則為星點位於距離中心點  $\alpha = \sqrt{2} = 1.414$  的中央合成設計。由圖 3-3 (c) 獲知，當  $\alpha$  大於 1.0 時各因子在五個水準執行，然而  $\alpha = 1.0$

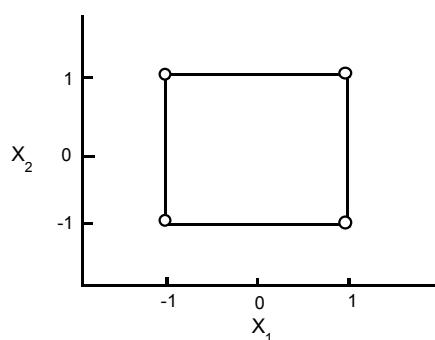
的使用僅產生各因子只有三個明顯不同的水準，如圖 3-3 (b) 所示。因此，設定  $\alpha$  大於 1.0 的一個優點是可用來推導立方 (cubic) 或四次方 (quartic) 曲度效應之檢定。

綜述中央合成設計的三個組成份：

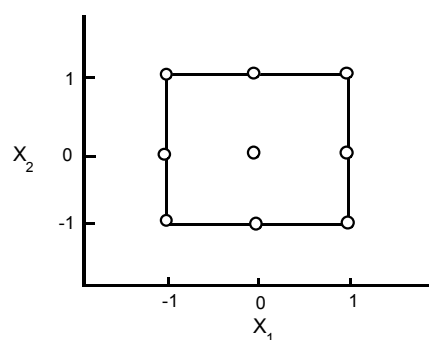
1.  $2^{k-f}$  角落點 (corner points)。任一中央合成設計之基礎設計都是一個二水準完全因子設計或更高的部份因子設計。此一成份提供了線性主效應和所有二因子交互作用效應之估計。角落的點的符號座標為  $(\pm 1, \pm 1, \dots, \pm 1)$ 。

2.  $2k$  星點 (star points)。這些因子水準組合允許所有二次方主效應的估計；另外，當  $\alpha > 1.0$  時，可推導較高次方曲度效應的顯著性檢定。星點的座標為  $(\pm\alpha, 0, \dots, 0)$ ,  $(0, \pm\alpha, 0, \dots, 0)$ ，等等。

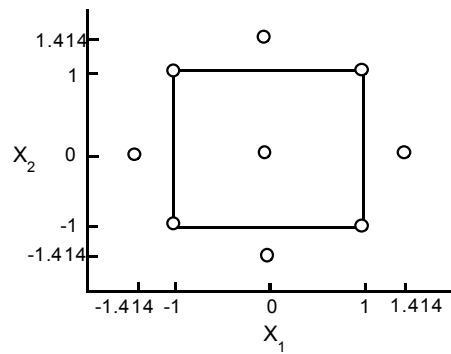
3.  $n_0$  中心點 (center points)。如果  $n_0 > 1$ ，則  $\sigma^2$  的純誤差估計是可用的，且缺適性檢定是可能的。中心點複製的符號碼座標為  $(0, 0, 0, \dots, 0)$ 。



(a)  $2^2$  因子設計



(b) 中央合成設計  
 $\alpha = 1$



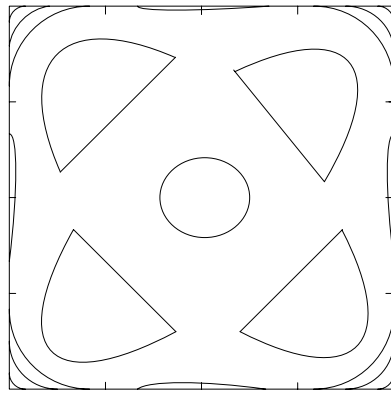
(c) 中央合成設計  
 $\alpha = \sqrt{2}$

圖 3-3 二因子之中央合成設計

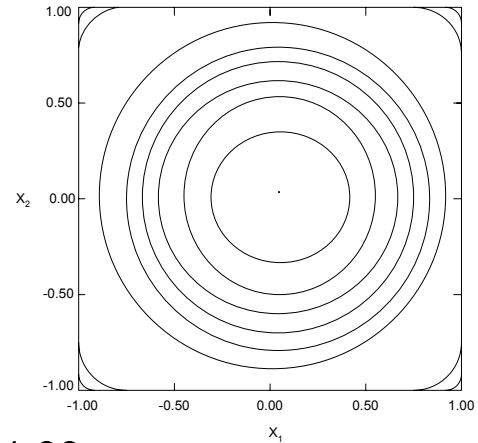
### 3.4.3 可旋轉中央合成設計



Box *et al.* (1978) 曾建議二階反應曲面設計應可旋轉，亦即所有研究區域上  $x$  的點與中心點有相同的距離，也就是變方相同，其球體之推測反應值之變方為定常數。換句話說，可旋轉設計有一項性質就是在配適值的變異數，與自中心點所給定的距離之任何一點的變異數相同，無論來自何方向，期望從中心點的任一給定的距離有相同精確度之性質，因為往往無法事先知道來自中心點那一個方向會是往後研究的興趣。可旋轉設計可保證配適值的精確度不受方向的影響只受到與中心點距離的影響。



(a)  $\alpha = 1.0$



1.00

(b)  $\alpha = 1.414$

圖 3-4 二因子之中央合成設計之變異數函數等高線圖

圖 3-4 (a) 及 (b) 顯示在圖 3-3 中兩個中央合成設計的變異數函數等高線圖。這兩個設計， $n_c = n_s = n_0 = 1$  ( $n_c$  為角落點， $n_s$  為星點的複製數及  $n_0$  為中心點)。且都使用  $2^2$  因子設計作為基礎設計。唯一的不同在於  $\alpha$ 。圖 3-4 (b) 中，具有  $\alpha = \sqrt{2}$  之中央合成設計的變異數函數的等高線為圓形，指出由中心點所給定的距離有同等的精確度。因此，這是一個可旋轉設計。另一方面，在圖 3-4 (a) 之變異數函數的等高線並不是圓形，顯示  $\alpha = 1.0$  的設計不是可旋轉設計。

#### 3.4.4 本研究之實驗設計

本研究實驗為二因子中央合成設計 ( $\alpha = 1.414$ )，選擇以污泥土壤摻合比率 (g /kg, sludge cake weight/soil weight, dw) 與下水污泥餅中 DEHP 濃度 (mg/kg) 二因子進行試驗，探討各試驗組中 DEHP 濃度隨時間降解變化情形。以期得知自然生物降解 DEHP 其系統最適污泥土壤摻合比例及初始污泥餅中 DEHP 濃度對降解效率之影響。依據二因子中央合成設計，須先決定實驗條件

其上、下限範圍後，再依 CCD 之設計點為試驗組數進行實驗。除了原先中央合成設計所須進行的試驗組別外，於二個因子條件之軸上各增加兩組試驗組，亦即使原先中央合成設計的 x 與 y 軸上增為各有 5 個試驗組 (原各有 3 個)，可將其視為傳統實驗方法中的一次變因法，輔以探討單一因子對 DEHP 濃度降解之影響。另一方面進行三組對照組試驗，分別為經滅菌後之污泥摻合土、土壤、污泥餅，觀察 DEHP 於此對照組別中，其濃度的降解變化情形。整體而言，本研究以二因子五水準條件下進行試驗，以傳統一次變因法須進行  $5^2 = 25$  組試驗；相較之下若以 CCD 進行相同試驗僅需 11 組試驗，可大幅降低試驗總組數。

瑞典環保署 (1992) 與丹麥環保署 (1995) 針對都市下水污泥中危害性有機物進行篩選與監測調查時，研究對象分別為其境內 27 座與 19 座都市下水污泥進行監測調查為期 2 年，均於下水污泥中發現 DEHP 物質之存在；表 3-2 為各國都市下水污泥中 DEHP 濃度值之分佈，歐洲國家下水污泥中 DEHP 濃度最高約為 660 mg/kg。表 3-2 顯示污泥中 DEHP 濃度最高者為加拿大的 959 mg/kg。由上述文獻得知各國實際下水污泥所可能含有 DEHP 濃度之上限約為 960 mg/kg，因此本研究中在不同污泥餅中 DEHP 濃度此一因子，選擇 DEHP 濃度 1000 mg/kg 為其上限；另由民生廠所採集之污泥餅經分析後，DEHP 濃度在污泥餅中分佈相當均勻，其濃度均約為 110 mg/kg，故選擇以 DEHP 110 mg/kg 為此實驗因子之下限。本研究另一實驗因子-污泥與土壤之摻合比率，係依據污泥摻合土壤相關文獻 (表 3-3)，作為本研究此因子之試驗範圍；表 3-3 顯示污泥土壤摻合比約介於 8-405 ton/ha (4-200 g/kg) 之間，選擇最接近之整數值作為試驗範圍之上下限，故摻合比例範圍為 10-400 ton/ha (5-200 g/kg)。各實驗組之試驗條件如表 3-4、表 3-5 與圖 3-5 所示。表 3-4 中，Run 1-11 組別為中央合成設計之試驗組；除此之外 Run 12-15 之試驗結果可用來驗證原 11 組 CCD 試驗後所配適的曲面模型是否合宜。



表 3-2 各國都市下水污泥中 DEHP 濃度值之分佈

Country	Sample type	DEHP concentration (mg/kg dw)	Reference
Taiwan	MSS <sup>a</sup>	105-153	Cheng <i>et al.</i> (2000)
Sweden	MSS <sup>a</sup>	25-661	NSEP <sup>b</sup> (1992)
Germany	MSS <sup>a</sup>	2-320	Leschber, 1997
Demark	MSS <sup>a</sup>	4-170	DEPA <sup>c</sup> (1995)
Canada	MSS <sup>a</sup>	11-959	Bridle and Webber (1982)
USA	MSS <sup>a</sup>	136-578	Staples <i>et al.</i> (1997)
Limits	Agricultural Soils	Sewage Sludge	
EU	–	100	Cheng <i>et al.</i> (2002)

<sup>a</sup> Municipal sewage sludge.

<sup>b</sup> Data from the survey report of National Swedish Environmental Protection Board.

<sup>c</sup> Data from Danish Environmental Protection Agency.



表 3-3 污泥摻合土試驗之摻合範圍相關文獻

Amended range <sup>a</sup> g/kg <sup>b</sup> (dw)	Sludge : Soil Ratio (w:w)	Amended range <sup>a</sup> Ton/ha (dw)	Reference
19-77	1:52-1:13	39-156	Aggelides <i>et al.</i> (2000)
25-200	1:40-1:5	51-405	Cheng <i>et al.</i> (2002)
5-15	1:200-1:67	10-30	Pascual <i>et al.</i> (1999)
5-44	1:200-1:23	10-90	Korboulewsky <i>et al.</i> (2002)
7-59	1:135-1:17	15-120	Erdem and Ok (2002)
20-158	1:51-1:6	40-320	Navas <i>et al.</i> (1998)
4-36	1:253-1:28	8-72	Snyman <i>et al.</i> (1998)

<sup>a</sup> Assumption: The weight of surface soil in one hectare is 2025 ton.

<sup>b</sup> Unit: (sludge/soil, g/kg)

表 3-4 試驗操作條件<sup>a, b</sup> (實驗組)

Run	編碼變數		自然變數	
	Factor 1 ( $X_1$ )	Factor 2 ( $X_2$ )	DEHP in sewage sludge cake (mg/kg)	Amended ratio g/kg (dw)
1	-1.414	0	110	103
2	-1	1	240	171
3	0	1.414	555	200
4	1	1	870	171
5	1.414	0	1000	103
6	1	-1	870	34
7	0	-1.414	555	5
8	-1	-1	240	34
9	0	0	555	103
10	0	0	555	103
11	0	0	555	103
12	-0.707	0	333	103
13	0.707	0	778	103
14	0	0.707	555	151
15	0	-0.707	555	54

<sup>a</sup> All tests of sludge amended soil are not sterile.

<sup>b</sup> Central composite design: from Run 1 to Run 11.

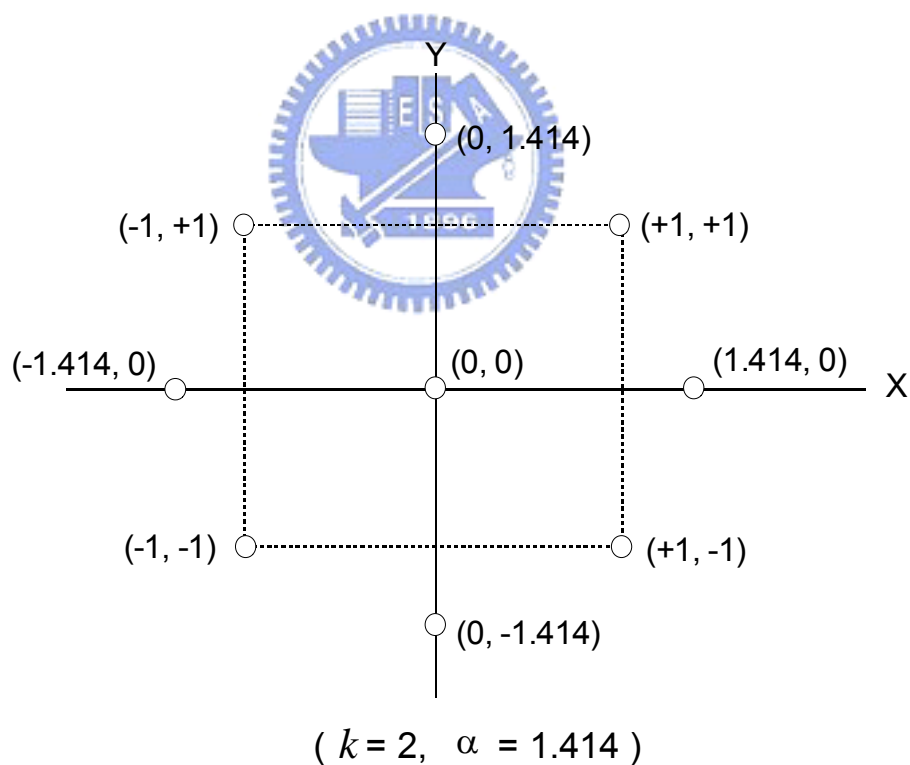
表 3-5 試驗操作條件 (對照組、空白組)

Run	Amended ratio g/kg(dw)	DEHP in sewage sludge cake (mg/kg)	Description
16 <sup>a</sup>	171	870	sterile
17	0	110 <sup>b</sup>	soil only
18 <sup>c</sup>	—	110	sludge only

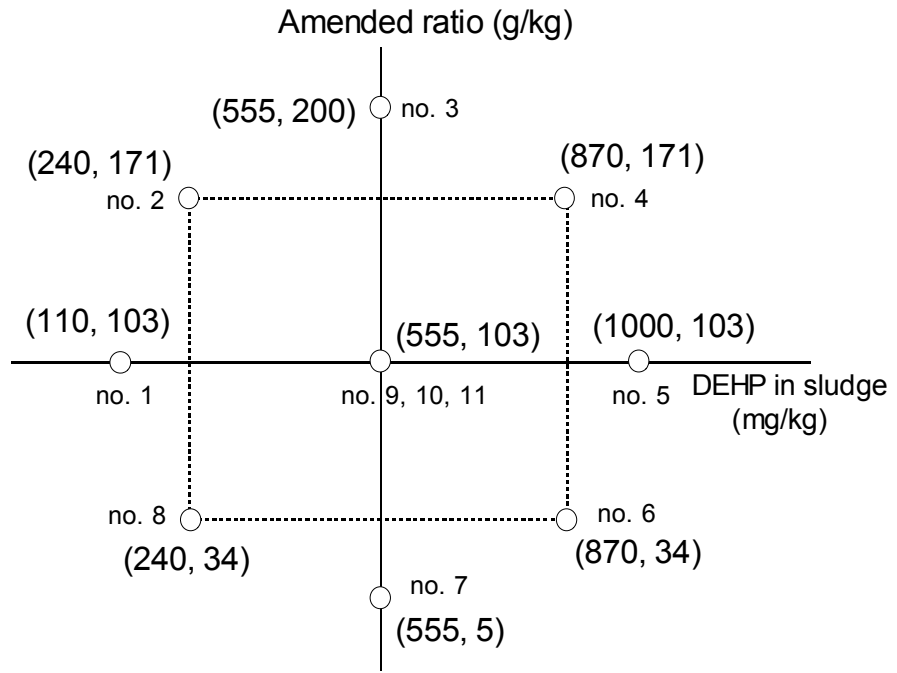
<sup>a</sup> Soil and sludge both are sterile.

<sup>b</sup> 110 mg DEHP/kg soil.

<sup>c</sup> There is only sludge in the reactor.



(a)




(b)  
圖 3-5 本研究之中央合成設計

### 3.5 品質保證與品質管制 (Quality Assurance/Quality Control, QA/QC)

#### 3.5.1 檢量線製備與確認

本研究取適量 DEHP 原液溶解於正己烷 (hexane) 中，並以連續稀釋的方式分別配製 5, 10, 25, 50, 75 及 100 mg/L 等六種不同濃度之 DEHP 標準液，取固定 DEHP 標準液體積 (1  $\mu$ L) 注入氣相層析儀中進行分析，不同濃度的樣品均需分析 7 次，同時並利用 20 mg/L 之 DEHP 標準品做為檢量線之確認濃度，此確認標準品必須於每 10 次樣品注射分析後進行確認，本研究於每 10 次分析後獲得之誤差百分比皆小於 5%。

#### 3.5.2 方法偵測極限 (Method Detection Limit, MDL)



本研究含 DEHP 物質其樣品濃度分析程序為，將土壤樣品以索氏萃取法進行萃取完畢後，再以氣相層析儀-火焰離子檢測器 (GC-FID) 分析 DEHP 濃度。因此本研究分別針對氣相層析儀 (GC-FID) 與索式萃取法進行方法偵測極限值之建立；在氣相層析儀部份，本研究配製之 DEHP 標準濃度樣品為 1 mg/L，將此濃度之樣品分別進行 7 次分析，分析所得之標準偏差值 (standard deviation, SD) 之 3 倍即為 GC-FID 之方法偵測極限，目的為探討 DEHP 溶液相之偵測極限；另外在索氏萃取方法部分，方法為配置 10 mg/kg 之石英砂樣品，於相同之萃取條件下分別萃取 7 次，分析後所得標準偏差值之 3 倍即為本實驗室索氏萃取法，對於 DEHP 樣品之方法偵測極限，目的為了解污泥摻合土中 DEHP 可被萃取之最低濃度。

### 3.5.3 重覆樣品分析與再現性 (Reproducibility)

本研究於實驗進行過程中，在每 4 個分析樣品中任選 1 個樣品，分別進行 3 次之萃取工作，並將此 3 次獲得之結果，計算其相對標準偏差值 (relative standard deviation, RSD)，以此偏差值之大小間接表示於每批次全體樣品在萃取過程中之再現性高低。

### 3.5.4 添加樣品萃取分析

本研究於每批次樣品經索氏萃取並以 GC-FID 分析得 DEHP 濃度後，於原先未萃取之土壤樣品中，在每 10 個樣品中，選擇 1 個樣品進行 DEHP 標準濃度樣品添加於土壤樣品中之工作，而每次添加於土壤樣品的 DEHP 濃度，為此樣品在先前分析得之 DEHP 濃度，以等同此 DEHP 之濃度值進行添加，以避免其後添加 DEHP 濃度值與原先樣品 DEHP 濃度值相差過大，因而造成添加樣品萃取及定量分析上之誤差產生。最後計算出每次添加樣品後之樣品回收率 (recovery)，來間接表示全體土壤樣品於萃取過程中之準確性。

## 3.6 樣品萃取方法及分析方法

### 3.6.1 樣品萃取方法

本研究中土壤樣品之萃取方法為我國環保署公告之標準方法-索氏萃取法 (NIEA M165.00C)。



### 3.6.2 分析方法

污泥摻合土壤樣品經索氏萃取後之樣品萃取液，利用氣相層析儀-火焰離子檢測器 (GC-FID, HP 5890) 配合毛細管柱 (DB-5 capillary column) 進行分離，完成 DEHP 物質定量與定性分析之工作。GC-FID 定性方面: 1. 在一定 GC 分離管柱及 GC 操作條件下，以固定濃度之 DEHP 標準品施打於 GC 中，確認 DEHP 物質在 GC-FID 圖譜中所出現的波峰 (peak) 停留時間 (retention time)，利用每種物質均有確定的停留時間，作為定性指標。2. 在 DEHP 溶液中加入不同劑量之純 DEHP 溶液，利用其物質峰高增加定性；在定量方面: 選擇 GC 圖譜中物質波峰面積為定量之依據。而樣品注射方式則以手動方式注入 1  $\mu$ L 之萃取液進行分析。本研究使用之 GC-FID 操作條件及管柱升溫程式分別如表 3-6 及圖 3-6 所示:

表 3-6 氣相層析儀之操作條件

Item	Description / Value
Analysis instrument	Hewlett-Packard 5890
Detector	Flame Ionization Detector (FID)
Column type	DB-5 capillary column (0.53 mm $\times$ 1.5 $\mu$ m $\times$ 30 m)
Injection Temperature	270°C
Detector Temperature	300°C
Carrier Gas (Helium) Flow	6.6 mL/min
Spilt Vent Flow	18.2 mL/min
Carrier Gas + Make Up Gas Flow	33.3 mL/min
Septum Purge Flow	1.2 mL/min

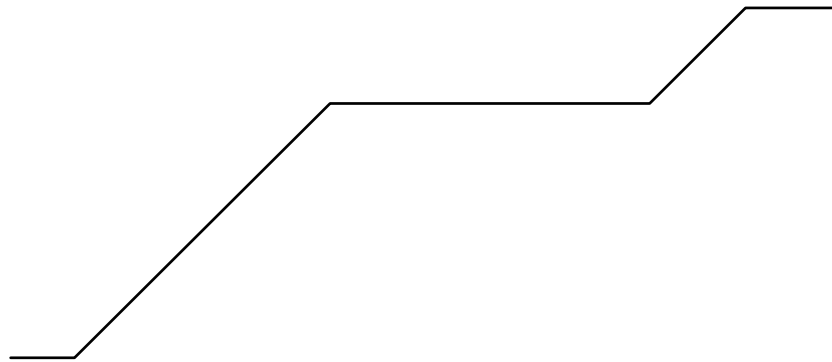


圖 3-6 氣相層析儀管柱升溫程式 (Roslev *et al.*, 1998)

### 3.7 樣品基本項目分析方法

本研究中除針對污泥摻合土中 DEHP 濃度進行分析外，亦對污泥摻合土其他基本特性進行分析，分析項目分別為有機質 (organic matter)、土壤中總氮 (total nitrogen)、土壤中總磷 (total phosphorus)、土壤 pH 值、陽離子交換能力 (cation-exchange capacity) 及土壤總菌數目 (total bacterial number)，檢測項目方法依據皆如表 3-7 所示。

表 3-7 土壤樣品基本項目分析之方法依據

分析項目	分析方法依據
有機質	Methods of soil analysis part 3, 1996 (SSSA)
總氮	Methods of soil analysis part 3, 1996 (SSSA)
總磷	Methods of soil analysis part 3, 1996 (SSSA)
土壤 pH 值	NIEA S410.60T
陽離子交換能力	NIEA S202.60A
總菌數目	土壤分析手冊 (中華土壤肥料學會, 1995)

60°C, 1 min

## 第四章 結果與討論

### 4.1 品質保證與品質管制 (QA/QC)

#### 4.1.1 DEHP 檢量線 (calibration curve)

本研究配製 6 個不同濃度之 DEHP 標準溶液，依序為 5, 10, 25, 50, 75 及 100 mg/L，針對每單一濃度分別進行 7 次之分析，將不同 DEHP 濃度下所獲得的波峰面積 (peak area) 與 DEHP 濃度作圖，並利用最小平方定線法進行迴歸後可得到一線性直線，此直線即為本研究之 DEHP 檢量線 (如圖 4-1)；此線性方程式為  $Y = 847.12 X + 104.66$ ，其中  $X$  為 DEHP 之濃度 (mg/L)， $Y$  為波峰面積，同時此直線之迴歸相關係數  $R^2$  值為 0.9997。

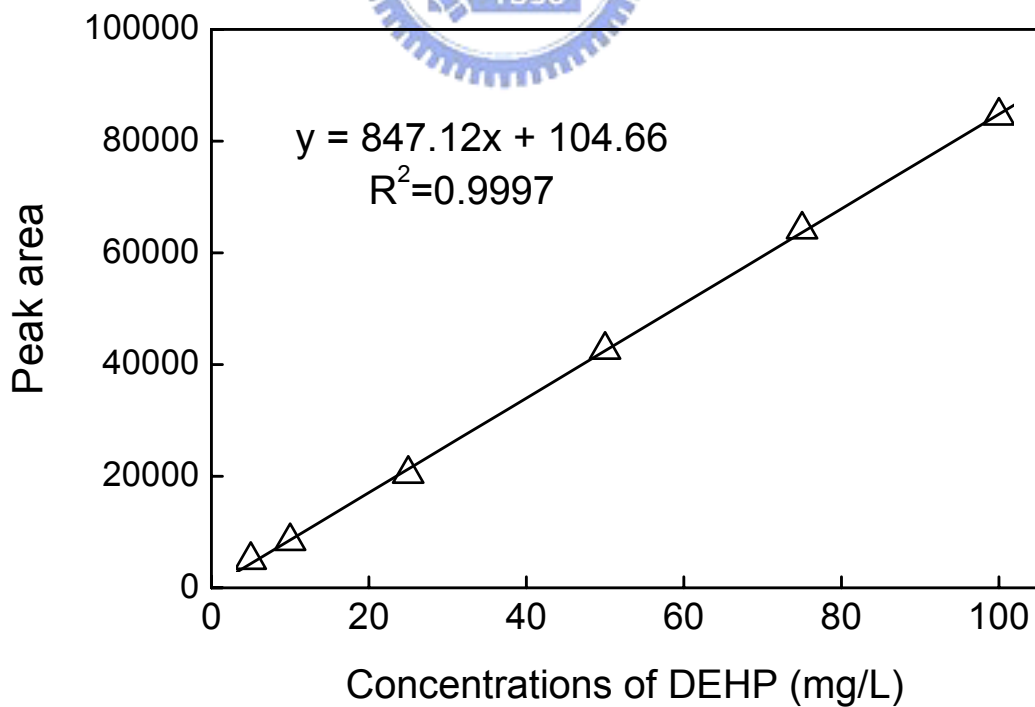


圖 4-1 DEHP 標準溶液檢量線

#### 4.1.2 DEHP 分析

本研究配製之 DEHP 標準溶液 (50 mg DEHP in hexane of 1 litter) 直接經 GC-FID 分析後，得到 GC 分析圖譜，如圖 4-2 所示，確認圖中當停留時間為 15.395 min 時所出現之波峰為 DEHP 物質。利用索氏萃取法進行數次台北民生污水處理廠污泥餅之萃取工作，發現民生廠之污泥餅中均含有 DEHP 物質，其濃度平均值約為 110 mg/kg，鄭 (1999) 也指出 DEHP 為民生廠污泥餅中最主要之危害性有機物。

#### 4.1.3 方法偵測極限

本研究針對 GC-FID 與索氏萃取法的部份進行方法偵測極限之建立，研究方法與步驟如 3.5.2 節中所述，研究結果如表 4-1 所示；GC-FID 之方法偵測極限值為 0.36 mg/L，索氏萃取方法之偵測極限值為 1.55 mg/kg。

表 4-1 GC-FID 與索氏萃取之方法之偵測極限

	MDL	n <sup>a</sup>
GC-FID <sup>b</sup>	0.36 mg/L	7
Soxhelt extraction method <sup>c</sup>	1.55 mg/kg	7

<sup>a</sup> frequency of analysis.

<sup>b</sup> 1.0 mg/L of DEHP standard dissolved in hexane.

<sup>c</sup> 10 mg DEHP/kg sand was extracted by Soxhelt extraction method.

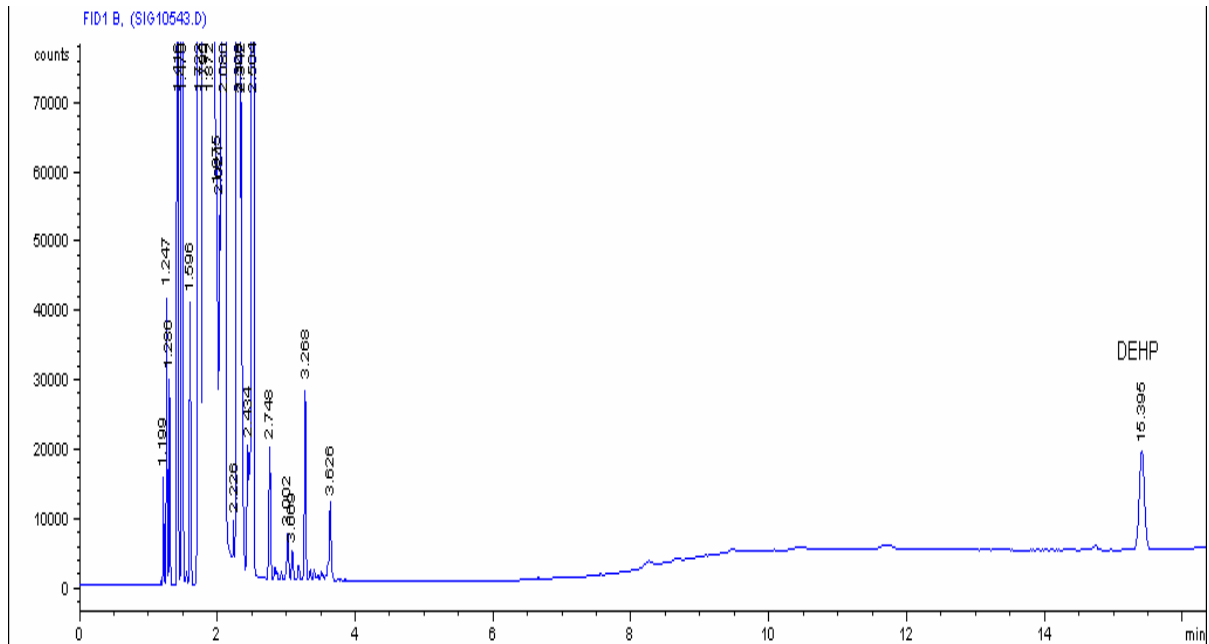


圖 4-2 50 mg/L DEHP 標準溶液之 GC 圖譜



#### 4.1.4 空白樣品分析

空白樣品分析實驗之目的為探討實驗過程中，可能發生之人為或非人為誤差來源，因此本研究針對整個實驗過程中所需使用之器材，包括壓克力材質反應槽、索氏萃取器材與濃縮用之玻璃器具，分別進行空白試驗，結果在每一部份的空白試驗分析中均無發現 DEHP 物質，因此實驗過程中可能引起之人為誤差與非人為誤差皆可忽略。

#### 4.1.5 樣品回收率與再現性

為確認試驗過程中樣本萃取分析技術之可靠性，本研究以索氏萃取方式，針對標準品添加後相同濃度之石英砂、試驗土壤及民生廠污泥餅樣品進行萃取，樣品中 DEHP 之濃度均為 150 mg/kg，其結果示於表 4-2。本研究進行添加試

驗時，均將土壤、污泥餅和石英砂樣品與 DEHP 混合震盪 6 h 後，將其置於室溫下抽氣櫃中風乾後再進行萃取試驗，避免若於添加試驗過程中未能予以充分且均勻之攪拌或混合，將導致有機物濃度分佈不均勻，而造成萃取時之取樣誤差。由表 4-2 得知此三種樣品在索氏萃取中之平均回收率約略為 94-101% 範圍內，而其再現性誤差範圍則介於 1.4-2.4% 之間，顯示本研究於添加樣品所獲得之回收率與再現性符合品管之要求，而樣品經索氏萃取後所得之濃度數據應具有其相當之可信度。

表 4-2 不同樣品於索氏萃取<sup>a</sup>中之回收率與再現性

Samples	Average recovery (%)	Reproducibility <sup>b</sup> (%)
Soil	95.7	1.6
Sludge cake	93.8	2.4
Quartz sand	101.1	1.4

<sup>a</sup> Extraction conditions: sample weight: 10 g, the amount of hexane usages is 300 mL, continually extracted for 24 hours (about 6-8 cycles/hr).

<sup>b</sup> Reproducibility is represented by relatively standard deviation (n=3).



## 4.2 土壤與污泥餅之基本特性

本研究供試土壤與污泥，其基本性質如表 4-3 所示。試驗土壤粒徑分析結果，分別為黏粒 36%、粉粒 46% 及砂粒 18%，依據美國農業部土壤質地三角圖得知此土壤質地屬於粉黏壤土。土壤與污泥餅所測得的 pH 值分別為 5.24 和 7.05；土壤性質屬於強酸性，下水污泥餅則為中性之質材。表 4-3 中有機質部分，土壤與污泥餅分別為 2.70% 與 43.8%；總氮含量部分，土壤與污泥餅分別為 0.10% 與 4.59%；總磷含量部分，土壤與污泥餅分別為 0.06% 與 0.70%；陽離子交換能力，土壤與污泥餅分別為 16.5 meq/100 g 與 92.8 meq/100 g。下水污泥餅顯然地比試驗土壤更具肥沃性，其有機質、總氮含量、總磷含量及陽離子交換能力均明顯高於試驗土壤許多，因此利用下水污泥餅與土壤進行摻合應可使貧瘠性質的土壤，提升土壤之肥力。

表 4-3 土壤與污泥之基本特性

Parameters	Soil	Sludge cake
pH (soil:water = 1:1, w/v)	5.24 (0.03) <sup>b</sup>	7.05 (0.06)
Organic matter (%)	2.70 (0.08)	43.76 (0.63)
Total N (%)	0.10 (0.005)	4.59 (0.06)
Total P (%)	0.06 (0.01)	0.70 (0.15)
CEC (meq/100 g)	16.45 (0.75)	92.84 (3.02)
Clay (%)	36	-
Silt (%)	46	-
Sand (%)	18	-
DEHP concentration (mg/kg)	ND <sup>a</sup>	110 (1.18)

<sup>a</sup> Not Detected.

<sup>b</sup> Values in parentheses are the standard deviations of three different samples.

### 4.3 中央合成反應曲面之分析

#### 4.3.1 概述

本研究所使用之中央合成反應曲面設計，試驗組數總計為 11 組，歷經 70 天試驗時間，實驗最終 DEHP 降解率結果整理於表 4-4 中。將表 4-4 中數據經由 MINTAB 軟體進行分析，得到本研究中關於 DEHP 濃度降解情形分佈與可能的降解趨勢，其中實驗兩因子分別為污泥餅中 DEHP 濃度與污泥土壤摻合比例；實驗反應值 (response) 為污泥摻合土中 DEHP 之降解率 (reduction rate)。茲以下分別針對本研究中數據用於 MINTAB 軟體分析後之情形，予以討論。

表 4-4 中央合成反應曲面設計試驗結果

Run	DEHP in sewage sludge cake (mg/kg) (dw)	Amended ratio (g/kg) (dw)	Initial concentration of DEHP in system (mg/kg)	Final concentration of DEHP in system (mg/kg)	Reduction rate (%)
1	110	103	12.6	9.1	27.9
2	240	171	32.6	25.2	22.7
3	555	200	86.8	58.9	32.1
4	870	171	121.6	65.4	46.2
5	1000	103	95.1	55.0	42.2
6	870	34	24.2	14.4	40.3
7	555	5	3.88	2.74	29.5
8	240	34	6.49	5.13	20.9
9	555	103	48.7	24.2	50.4
10	555	103	47.1	22.5	52.2
11	555	103	52.6	24.0	54.4

### 4.3.2 殘差分析

使用 MINITAB 軟體分析表 4-4 中的數據，經迴歸後可得到一理論曲面反應模式，利用迴歸模式可預測任一編碼變數之試驗組的反應值，此理論上的反應值為預測值或擬合值 (fitted value)，經實際試驗後所得觀察值與擬合值之差距則為殘差值 (residual value)。欲評估模式擬合的好壞程度，最常使用的方法為畫出殘差圖 (residual plot)，殘差圖即為殘差值對預測變數的散佈圖。圖 4-3 為 11 組試驗殘差值與 DEHP 降解率擬合值之殘差圖，觀察圖中殘差值分佈並無所謂的規則圖形產生或呈現某種趨勢的現象，例如殘差項為二次型、殘差的變異數隨擬合值有增大或變小的現象發生；亦即圖 4-3 中殘差值散佈相當散亂並無規則之形狀，表示此模式有良好的擬合效果。

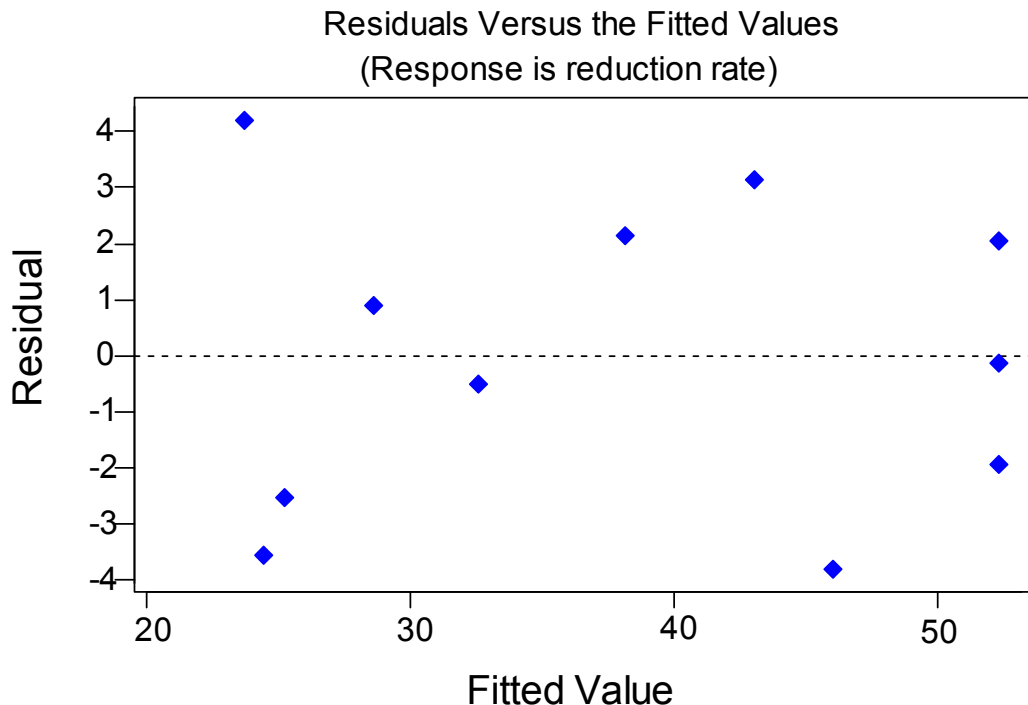


圖 4-3 殘差對 DEHP 降解率擬合值之散佈圖

### 4.3.3 迴歸分析

表 4-4 中試驗數據經由 MINITAB 軟體模擬後，其模式為二階模型 (second order model)，於表 4-5 裡有關反應曲面迴歸分析部份，兩因子其單獨項、平方項、相互作用項之係數，則用來描述中央合成反應曲面之模式，此編碼變數所配適的二階模型如式 4-1 所示：

$$y = 52.33 + 7.89 X_1 + 1.42 X_2 - 8.74 X_1^2 - 10.87 X_2^2 + 1.03 X_1 X_2 \quad (4.1)$$

其中  $X_1$  為污泥餅中 DEHP 濃度之編碼變數； $X_2$  為污泥摻合土壤比率之編碼變數； $y$  為污泥摻合土中 DEHP 降解百分率 (%)。此反應曲面模式有一滿意的檢定係數為  $R^2 = 0.949$ ，顯示數據對於所建構之模型方程式有良好的迴歸性。另在變異數分析 (ANOVA) 部份，結果顯示模式的 P 值為一極小值 ( $P = 0.003 < 0.05$ )，加上前述迴歸係數為 0.949，顯示預測變數整體而言對反應值有貢獻與影響性，亦即此二次多項式模式具有顯著的重要性，並可適當地呈現反應 (污泥摻合土壤中 DEHP 降解率) 與重要變數間 (因子) 之實際關係。反應值的變異數分析當中，整體模式共分為線性項、平方項與交互作用項，其 P 值分別為 0.006、0.002 與 0.618，線性項與平方項的 P 值均甚小 ( $< 0.05$ )，顯示線性項與平方項反應在整體模式具有明顯地影響性；而因子 A (污泥餅中 DEHP 濃度) 及因子 B (污泥土壤摻合比率) 兩因子間的交互作用，由於其 P 值為 0.618 ( $> 0.05$ )，則此二因子的交互作用並無顯著效應的存在。

表 4-5 反應曲面迴歸分析與變異數分析表

### Central Composite Design

Central Composite Design

Factors: 2      Blocks: none      Center points: 3

Runs: 11      Alpha: 1.414

### Response Surface Regression

The analysis was done using coded units.

Estimated Regression Coefficients for Reduction rate.

Term	Coefficient	Standard Deviation	T	P
Constant	52.33	2.231	23.459	0.000
A	7.89	1.366	5.776	0.002
B	1.42	1.366	1.041	0.346
A*A	-8.74	1.626	-5.376	0.003
B*B	-10.87	1.626	-6.683	0.001
A*B	1.03	1.932	0.531	0.618

S = 3.864    R-square = 94.9%    R-square (adj) = 89.7%

### Analysis of Variance for Reduction rate

Source	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	P
Regression	5	1375.39	1375.393	275.079	18.42	0.003
Linear	2	514.25	514.248	257.124	17.22	0.006
Square	2	856.94	856.943	428.471	28.70	0.002
Interaction	1	4.20	4.203	4.203	0.28	0.618
Residual Error	5	74.65	74.649	14.930		
Lack-of-Fit	3	66.62	66.622	22.207	5.53	0.157
Pure Error	2	8.03	8.027	4.013		
Total	10	1450.04				

除中央合成反應曲面試驗組之外，另由 4 組 (Run 12-15) 污泥摻合土試驗之降解數據 (如表 4-6 所示)，對照上述 CCD 試驗 (Run 1-11) 構建之二階模型方程式 (式 4-1)，其所推算出預估污泥摻合土中 DEHP 降解率，亦即比較實際試驗降解率與理論降解率之差異，得出其誤差百分率為 1.3-8.8% 之間，驗證了二階模型方程式於本研究範圍內之可靠性，此亦說明中央合成設計試驗組已有足夠代表性可描述本研究試驗範圍內可能發生之 DEHP 降解率。

表 4-6 污泥摻合土試驗對照組別之試驗結果

Run	DEHP in sewage sludge cake (mg/kg) (dw)	Amended ratio (g/kg) (dw)	Initial concentration of DEHP in system (mg/kg)	Final concentration of DEHP in system (mg/kg)	Reduction rate (%)
12	333	103	33.1	20.3	38.6
13	778	103	78.2	39.3	49.8
14	555	151	68.7	36.2	47.3
15	555	54	25.7	14.4	43.9
16	870	171	115.6	111.5	3.5
17	119 <sup>a</sup>	0	118.5	103.1	13.0
18	110	- <sup>b</sup>	110.2	90.3	18.1

<sup>a</sup> The concentration of DEHP is just in soil not in sludge cake.

<sup>b</sup> There is no soil in this system (sludge cake only).

表 4-6 污泥摻合土試驗對照組別之試驗結果 (續)

Run	Code variable (X <sub>1</sub> )	Code variable (X <sub>2</sub> )	Theoretical reduction rate (%)	Error value (Theo. – Act.) (%)	Error percent (Error value/Theo. Reduction rate) (%)
12	-0.707	0	42.4	3.7	8.8
13	0.707	0	53.5	3.8	7.0
14	0	0.707	47.9	0.6	1.3
15	0	-0.707	45.9	2.0	4.3

#### 4.3.4 平穩點位置

依據表 4-4 之試驗結果及式 4-1 所構建成的模式，透過 MINITAB 軟體繪製圖 4-4 的反應曲面圖及圖 4-5 的等高線圖。圖 4-4 顯示 DEHP 降解率立體圖形為開口向下之曲面，表示在曲面的最頂端可能有最大 DEHP 降解率的存在。若將圖 4-4 之曲面圖形垂直投影至平面上，即成為圖 4-5 中的 DEHP 降解率等高線圖。圖 4-5 顯示當試驗操作條件為污泥餅中 DEHP 濃度 (110-1000 mg/kg) 及污泥摻合土壤比率 (5-200 g/kg) 範圍內，在污泥餅中 DEHP 約為 600-800 mg/kg 與污泥摻合土壤比率約為 80-120 g/kg 時，有系統中最高的 DEHP 降解率 (53%)。當我們期望找到 5 個的水準來最佳化預測的反應，此點被稱之為平穩點 (stationary point) 或被稱為最佳點。平穩點在圖 4-5 中為代表最大 DEHP 降解率的點。對於平穩點的位置可以得到一個一般性的數學解。以矩陣符號寫出二階模型為式 4-2。



$$y = \beta_0 + \mathbf{x}'\mathbf{b} + \mathbf{x}'\mathbf{B}\mathbf{x} \quad (4-2)$$

其中  $\mathbf{b}$  是一個  $(k \times 1)$  向量和其元素為一階迴歸係數； $\mathbf{B}$  是一個  $(k \times k)$  的對稱矩陣，它的對角線元素為純二次係數和它的非對角線元素為混合的二次係數的一半。令  $\hat{y}$  對向量  $\mathbf{x}$  的微分為零後得到

$$\frac{\partial y}{\partial \mathbf{x}} = \mathbf{b} + 2\mathbf{B}\mathbf{x} = 0 \quad (4-3)$$

而平穩點就是式 4-3 的解，或

$$\mathbf{x}_s = -\frac{1}{2} \mathbf{B}^{-1}\mathbf{b} \quad (4-4)$$



另外，將式 4-4 代入式 4-2 中，得到在平穩點的預測反應為

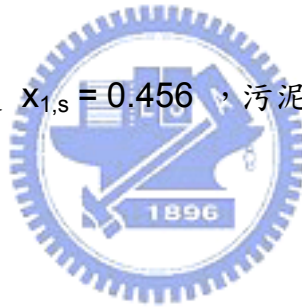
$$y_s = \beta_0 + \frac{1}{2} \mathbf{x}_s' \mathbf{b} \quad (4-5)$$

由式 4-1 得知，  $\mathbf{b} = \begin{bmatrix} 7.89 \\ 1.42 \end{bmatrix}$ ，  $\mathbf{B} = \begin{bmatrix} -8.74 & 0.515 \\ 0.515 & -10.87 \end{bmatrix}$

代入式 4-4 則平穩點為

$$\begin{aligned} \mathbf{x}_s &= -\frac{1}{2} \mathbf{B}^{-1} \mathbf{b} \\ &= \frac{1}{2} \begin{bmatrix} -0.11474 & -0.00544 \\ -0.00544 & -0.09225 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 7.89 \\ 1.42 \end{bmatrix} \\ &= \begin{bmatrix} 0.456 \\ 0.087 \end{bmatrix} \end{aligned}$$

亦即污泥餅中 DEHP 濃度  $x_{1,s} = 0.456$ ，污泥土壤摻合比率  $x_{2,s} = 0.087$ ，以自然變數表示，平穩點為



$$0.456 = \frac{x_1 - 555}{870 - 555}, \quad x_1 = 698.6$$

$$0.087 = \frac{x_2 - 103}{171 - 103}, \quad x_2 = 108.9$$

而得出  $x_1 = 698.6 \text{ mg/kg}$  近似  $700 \text{ mg/kg}$  的污泥餅中 DEHP 濃度和  $x_2 = 108.9 \text{ g/kg}$  近似  $110 \text{ g/kg}$  污泥土壤摻合比例。這個答案與視覺檢查圖 4-5 的等高線所得之答案非常接近。利用式 4-5 可以得知在平穩點的預測反應值即 DEHP 降解率為  $54.2 \text{ mg/kg}$ 。

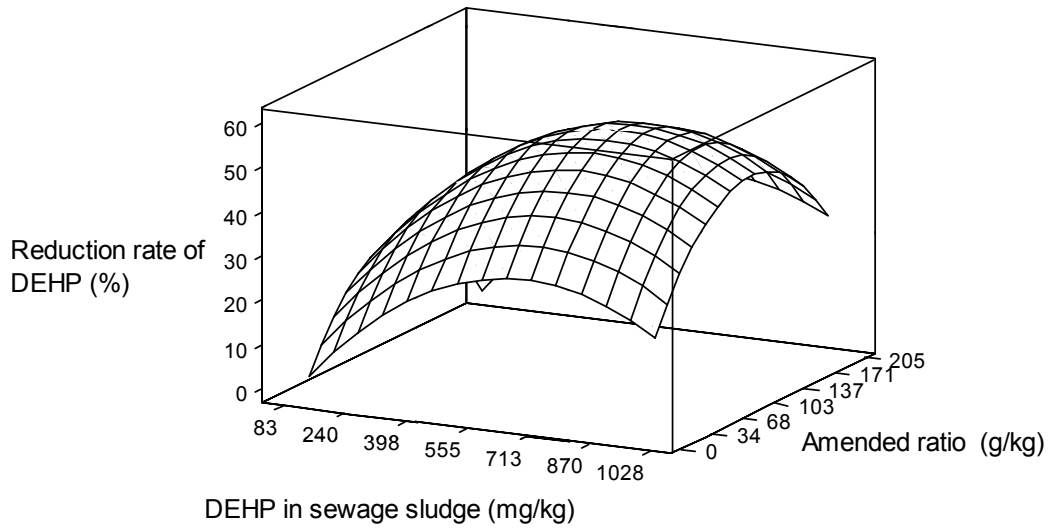


圖 4-4 系統中 DEHP 降解之反應曲面圖

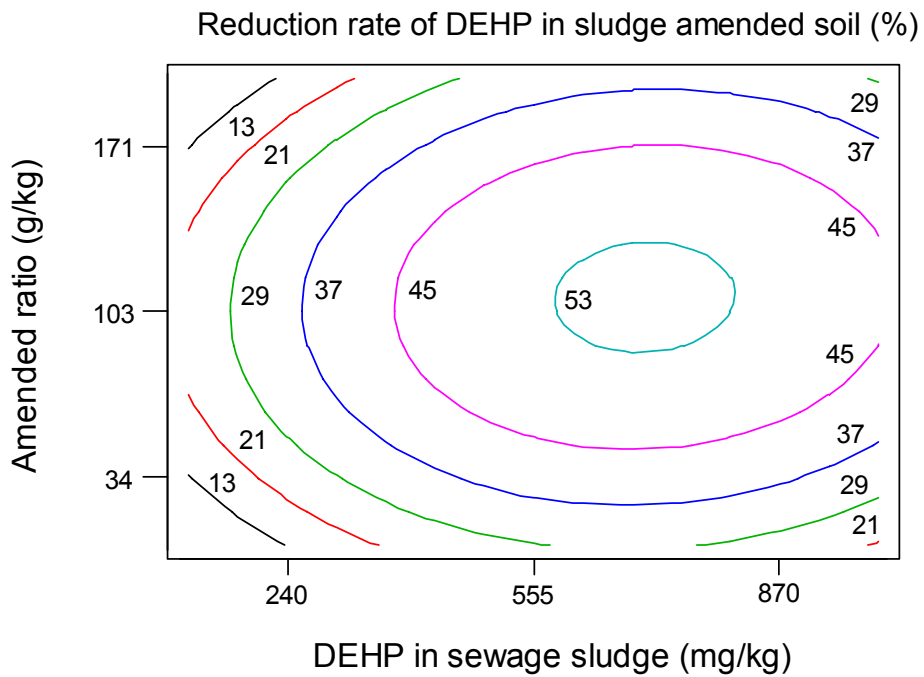


圖 4-5 系統中 DEHP 降解之等高線圖

#### 4.3.5 特徵化反應曲面

找到平穩點後通常有必要在這個點的緊鄰附近來特徵化反應曲面。所謂特徵化 (characterize) 指的是決定平穩點是一個極大或極小或鞍點。正如前面所提及的，最直接的方法是檢視配適模型的等高線圖。正準分析 (canonical analysis) 為一個較好的作法就是首先將模型轉換到一個新的座標系統，其原點就在平穩點  $x_s$  上，然後旋轉這個系統的座標軸直到它們平行於配適的反應曲面的主軸，此配適模型為式 4-6 所示：

$$y = y_s + \lambda_1 \omega_1^2 + \lambda_2 \omega_2^2 + \cdots + \lambda_k \omega_k^2 \quad (4-6)$$

其中  $\omega_i$  為轉變後獨立變數和為  $\lambda_i$  常數。式 4-6 稱之為模型的正準形式。另外， $\lambda_i$  為矩陣  $B$  的固有值 (eigenvalues) 或特徵根 (characteristic roots)。

反應曲面的本性可以從平穩點和  $\lambda_i$  的符號及大小得知。假設平穩點是在配適二階模型所探索的範圍之內，如果所有的  $\lambda_i$  均為正值，則  $x_s$  為一個最小反應的點；如果所有的  $\lambda_i$  均為負值，則  $x_s$  為一個最大反應的點；如果所有的  $\lambda_i$  有正、負值，則  $x_s$  為一個鞍點。此外，當  $|\lambda_i|$  為最大時，曲面在  $\omega_i$  方向為最陡。

故依上述的正準分析來特徵化反應曲面。將配適的模型以正準形式 (式 4-6) 表示。特徵值  $\lambda_1$  和  $\lambda_2$  為決定性方程式的根。

$$\mathbf{B} - \lambda \mathbf{I} = 0$$

$$\begin{bmatrix} -8.74 - \lambda & 0.515 \\ 0.515 & -10.87 - \lambda \end{bmatrix} = 0, \text{ 將此式簡化為 } \lambda^2 - 19.61\lambda + 94.739 = 0$$

這個二次方程式的根為  $\lambda_1 = -8.6222$  和  $\lambda_2 = -10.9878$ 。因此配適模型的正準形式為

$$y = 54.2 - 8.6222 \omega_1^2 - 10.9878 \omega_2^2,$$

因為  $\lambda_1$  和  $\lambda_2$  都為負值且平穩點是在本研究探索的範圍裡，所以此平穩點在本研究中為一極大值。

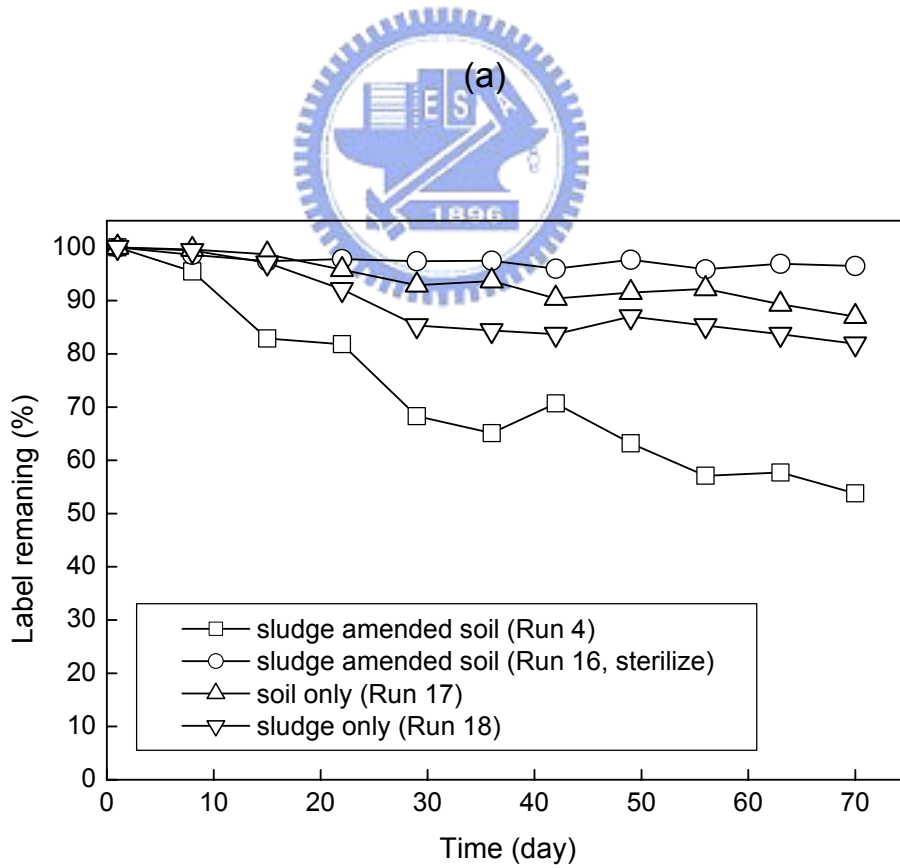
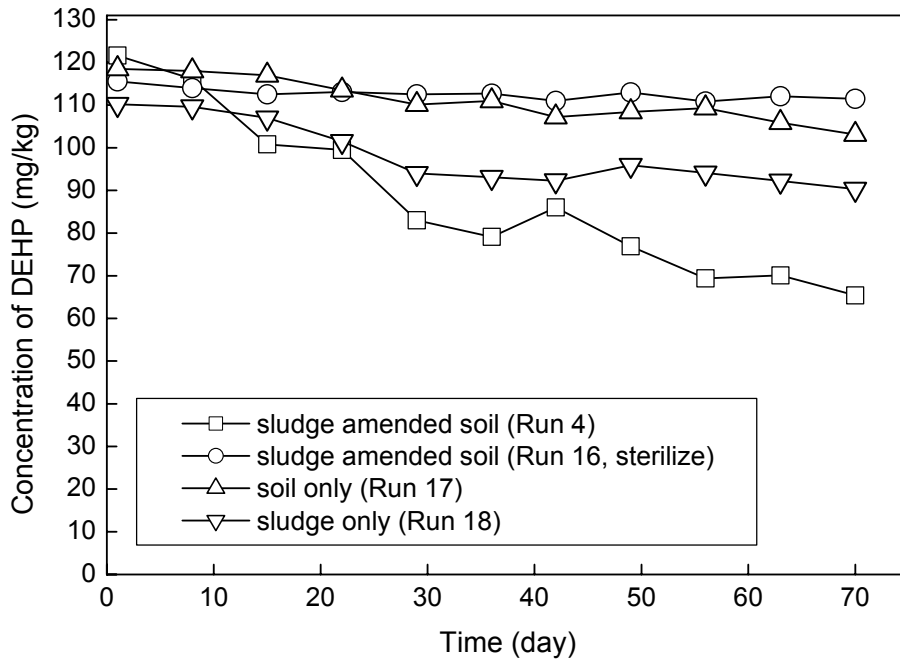


## 4.4 污泥摻合土中 DEHP 降解情形

### 4.4.1 DEHP 於不同系統中之降解

為更瞭解 DEHP 於不同環境中之降解情況，遂分別討論 DEHP 於污泥中、土壤中、污泥摻合土中及經滅菌後污泥摻合土，不同情況下 DEHP 的濃度變化情形。圖 4-6 中經過高溫高壓滅菌後的污泥摻合土試驗組，於試驗期間 DEHP 濃度幾乎維持不變 (115-112 mg/kg)。Cheng *et al* (2000) 曾探討 DEHP 在無菌狀態下 (sterilized) 污泥餅之分解情形，也發現 DEHP 並無任何降解行為。相較本研究 Run 4 試驗組未經滅菌之污泥摻合土，DEHP 濃度由 122 mg/kg 經 70 天試驗時間可降解至約 65 mg/kg (降解率為 46.2%)，顯示土壤及污泥餅中原有微生物能夠分解 DEHP 物質 (Roslev *et al.*,1998; Madsen *et al.*,1999)，亦即 DEHP 之主要降解機制為生物作用 (Staples *et al.*, 1997)。

本研究亦針對 DEHP 於土壤中 (無污泥摻合) 進行試驗 (Run 17)，發現土壤中 DEHP 僅有 13% 的降解率 (DEHP 濃度, 119-103 mg/kg)。對照污泥摻合土壤組別之試驗結果，顯示污泥餅中原有微生物為 DEHP 降解過程中一重要的因子，推測由於原污泥餅中已有 DEHP 之存在，而污泥餅本身有機質相當高，DEHP 較土壤更易吸附於污泥餅上，使污泥餅中微生物較易於利用 DEHP 作為生長所需之碳源而分解 DEHP。另一原因可能與系統中總菌數目有關，由光學顯微鏡計數土壤中總菌數約為  $3.5 \times 10^7$  個，而污泥餅中總菌數則為  $2.0 \times 10^{10}$  個，顯見污泥餅中總菌數目較土壤中為多，因此有能力分解 DEHP 之菌相可能也相對土壤而言為多。



(b)

圖 4-6 DEHP 於不同系統中之降解情形

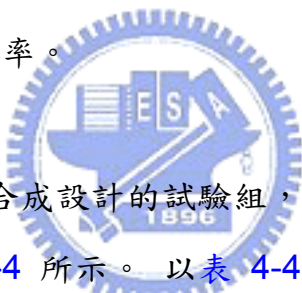
Run 18 試驗組為探討污泥餅中 DEHP 的變化，本研究結果顯示 70 天污泥餅中 DEHP 降解率約僅為 18% (DEHP 濃度約由 110 降至 90 mg/kg)，而 Cheng *et al.* (2000) 指出經過 189 天之試驗期，則 DEHP 濃度降解約可達 30%。對照污泥摻合土壤組別之試驗結果，DEHP 在污泥餅中之降解率明顯地低於污泥摻合土壤，此與 Cheng *et al.* (2002) 之試驗結果類似。觀察試驗過程中，反應槽內之污泥餅其水份蒸發較污泥摻合土為迅速，尤其表層污泥餅若未予以適當與底層混合攪拌，其表面常維持一乾燥與硬化平面之狀態，可能因此阻絕空氣中之氧氣進入系統中而導致污泥餅中 DEHP 降解率不高之原因。Madsen *et al.* (1999) 指出好氧狀態下 DEHP 之礦化速率高於厭氧狀態時 4-5 倍。Roslev *et al.* (1998) 則認為污泥摻合土中微生物之活性大於污泥中所致。





#### 4.4.2 中央合成設計組試驗

中央合成設計其優點之一為可於適當地條件範圍內，得出所選定因子變數的最佳反應值後，依此反應值得知最佳的因子操作條件。本研究中之兩因子分別為污泥餅中 DEHP 濃度與污泥土壤摻合比例，在實場現地上可藉由改變的因子為污泥土壤摻合比率，而達到預期的 DEHP 降解效果；而污泥餅中 DEHP 濃度此因子則不適用於作為調整改變之用途，亦即我們所關切系統中 DEHP 降解效果，其應來自於污泥土壤比率此因子之貢獻。實際上各地污水廠所產生之污泥餅其所含 DEHP 濃度範圍變異性可能相當大，若欲利用含有 DEHP 之污泥餅於農地或其他類型土地上，使用中央合成設計有助於了解在何種污泥餅中 DEHP 濃度範圍內，我們可以調整至一適當污泥土壤摻合比率，使系統可達到本研究中預期之 DEHP 降解率。



本研究中 11 組中央合成設計的試驗組，經 70 天試驗時間後，實驗最後 DEHP 降解率結果如表 4-4 所示。以表 4-4 中來看，最高的 DEHP 降解率為實驗設計中心點的試驗組，平均降解率為 52.4%；觀測經 MINITAB 軟體分析與配適後之圖 4-4 與圖 4-5 的反應曲面圖與等高線圖，在試驗範圍內可推擬出任一試驗點 DEHP 的降解率。圖 4-5 中的等高線分佈，明顯可見當污泥餅中 DEHP 濃度愈高時，系統 DEHP 降解率由 13% 以陡坡方式上升至最高的 53% 降解率，相較於污泥摻合比率對於 DEHP 的降解情形，其改變程度以污泥餅中 DEHP 濃度的影響較為顯著，也就是污泥摻合土壤中 DEHP 降解率對污泥餅中 DEHP 濃度改變的敏感度是高於對污泥土壤摻合比率改變的敏感度。

試驗期間每日於污泥摻合土中翻堆二次，並維持土壤含水率在 75% 田間含水量，經 70 天時間污泥摻合土壤內固有微生物 (indigenous) 之作用，圖 4-5 中等高線圖顯示系統中有最高降解率時的污泥土壤摻合比率約為 85-130 g/kg，

表示當污泥餅以污泥摻合土型式予以利用時，污泥餅中 DEHP 濃度若於本研究的試驗條件範圍內時，亦即摻合時當污泥餅中 DEHP 濃度範圍為 585-820 mg/kg，而污泥土壤摻合比率在 85-130 g/kg 範圍時，其可能於實地上污泥摻合土中 DEHP 最高的降解率為 53% (其中以 110 g/kg 摻合比例時 DEHP 降解率達最高)；當污泥餅中 DEHP 濃度介於 365-1000 mg/kg 範圍內，欲使污泥摻合土中 DEHP 可達 45% 以上之降解率時，適用之污泥施用量範圍可自 110 g/kg 的摻合比率，擴展至較大的污泥施用範圍，其介於 45-170 g/kg 之摻合比率，其後可再加入地上作物對氮、磷等營養鹽需求或其他因素之考量，供決策者評估最後污泥餅與土壤的摻合比例。因此當污泥餅中 DEHP 濃度高於 365 mg/kg 時，若僅以污泥摻合土中 DEHP 降解率為摻合之主要考量因素時，本研究建議最佳的污泥土壤摻合比率為 110 g/kg。




圖 4-5 中顯示當污泥餅 DEHP 濃度低於 365 mg/kg 時，其污泥摻合土的 DEHP 降解率約介於 13-45% 之間；同時污泥土壤摻合比例此因子之變化，相較於污泥餅中有高濃度之 DEHP 而言，對於系統 DEHP 之降解並無非常顯著之影響。整體而言較低污泥餅中 DEHP 濃度，雖然其摻和土中 DEHP 降解率也相較為低，但其在污泥摻合土壤系統中，最終 DEHP 的殘餘濃度卻往往較污泥餅中高 DEHP 濃度的污泥摻合土還低，因此對於環境上所可能產生之負面影響也相對較低。

有多種動力方程式可用來模擬土壤中生物降解的情形，其中以一階動力方程式 (first-order kinetics) 為最常使用，Roslev *et al* (1998) 及 Madsen *et al* (1999) 利用一階動力方程式來描述環境中 DEHP 的礦化情形，因此本研究可依據一階動力方程式 (式 4-7) 得知污泥摻合土中 DEHP 其降解反應的一階速率係數 (式 4-8) 並推算濃度半衰期 (式 4-9)。

$$\text{一階方程式: } \frac{C}{C_0} = e^{-k_1 t} \quad (4-7)$$

其中， $C_0$  為  $t=0$  時之初始 DEHP 濃度； $C$  為時間  $t$  時之 DEHP 濃度。

一階速率係數 ( $k_1$ ) 由線性迴歸  $C/C_0$  與時間之對數圖求得：

$$k_1 = -\ln(10) \times \left( d \left[ \log \left( \frac{C}{C_0} \right) \right] / dt \right) \quad (4-8)$$

DEHP 濃度降解半衰期 ( $t_{0.5}$ ) 由式 4-7 所得  $k_1$  後再以式 4-9 計算求得。

$$t_{0.5} = \frac{\ln 2}{k_1} \quad (4-9)$$

表 4-7 污泥摻合土 (CCD 試驗組) 之 DEHP 一階降解動力

Sample	Run	$k_1$ ( $d^{-1}$ )	$t_{0.5}$ (d)	Slope (式 4-8)	$R^2$
Sludge amended soil	1	0.0048	143	-0.0021	0.890
Sludge amended soil	2	0.0046	151	-0.0020	0.858
Sludge amended soil	3	0.0064	108	-0.0028	0.949
Sludge amended soil	4	0.0090	77	-0.0039	0.937
Sludge amended soil	5	0.0090	77	-0.0039	0.894
Sludge amended soil	6	0.0069	100	-0.0030	0.792
Sludge amended soil	7	0.0064	108	-0.0028	0.758
Sludge amended soil	8	0.0032	215	-0.0014	0.688
Sludge amended soil	9,10,11	0.0111	63	-0.0048	0.969
Soil only	17	0.0018	376	-0.0008	0.912
Sludge cake only	18	0.0030	232	-0.0013	0.934

中央合成設計試驗組 (共 11 組) 之一階速率係數與濃度半衰期整理於表 4-7 中，表 4-7 裡污泥摻合土中 DEHP 降解的一階速率係數為 0.0032-0.0111 ( $d^{-1}$ ) 之間，而 DEHP 降解半衰期為 63-215 天，其中以中央合成設計之中心點組 (Run 9,10,11，其摻合比例為 103 g/kg) 其  $k_1$  值最高，符合上述最佳污泥土壤摻合比例為 110 g/kg 之建議。Madsen *et al.* (1999) 以純氧注入污泥摻合土方式維持系統於好氧狀態，試驗條件為污泥摻合比率為 1:58 (sludge:soil)，污泥摻合土中 DEHP 濃度為 1.6-35.1 mg/kg 時，實驗顯示其一階速率係數為 0.0078-0.090 ( $d^{-1}$ )，DEHP 濃度半衰期為 55-89 天；若植入具有降解 DEHP 之特殊菌種 (strain SDE 2)，污泥摻合土中 DEHP 濃度半衰期可降至僅 9 天 (Roslev *et al.*,1998)。本研究試驗顯示污泥摻合土壤之應用，若不額外輔以特殊菌種或增加土壤中含氧量等因素為考量，實地污泥摻合土壤中 DEHP 之降解速率為一緩慢反應。



比較 DEHP 於污泥摻合土試驗組 (Run 1-15) 與 DEHP 分別在土壤及污泥餅試驗組 (Run 17, Run 18)，其一階速率係數與濃度半衰期，結果顯示 DEHP 單獨於土壤中之分解速率屬所有試驗組中最低的，其一階速率係數僅達 0.0018 ( $d^{-1}$ )，濃度半衰期高達 376 天；而污泥餅中 DEHP 之一階速率係數 (Run 18) 為 0.0030 ( $d^{-1}$ ) 則略高於土壤中 DEHP 之降解速率 (Run 17)，但其濃度半衰期也高達 232 天。整體而言污泥摻合土中 DEHP 之分解速率仍屬緩慢，由一階反應式觀察僅土壤、僅污泥餅及污泥摻合土中 DEHP 之降解情形，結論以污泥摻合土之型態最利於 DEHP 物質之分解。

#### 4.4.3 不同污泥摻合比率之探討

由表 4-5 中變異數的分析得知，在本研究中污泥餅中 DEHP 濃度與污泥土壤摻合比的兩個試驗因子，對摻合土中 DEHP 之降解並無顯著的交互作用，因此分別論述兩因子其對於摻合土中 DEHP 的降解情形才具意義。反之若試驗兩因子對於反應值存在有非常顯著地交互作用時，就只能討論因子 A 及 B 在何種條件下，有最佳的反應值；然而探討因子 A (或 因子 B) 的主效用則將不具有意義。因此茲以下將針對不同污泥摻合比率予以討論。

此項試驗條件的控制因子為污泥餅中 DEHP 濃度為 555 mg/kg，改變因子分別為 5、54、103、151 與 200 g/kg，共 5 個水準的不同污泥土壤摻合比。圖 4-7 為不同摻合比率時摻合土中 DEHP 的降解情形，顯示在 70 天的試驗，污泥摻合土中 DEHP 的最終降解率介於 30-52% 之間，整體而言分別以 54、103 及 151 g/kg 的摻合比有 44% 以上為較佳降解率，且 103 及 151 g/kg 的摻合比率其  $k_1$  值分別為 0.0111 及 0.0097 ( $d^{-1}$ ) (如表 4-8 所示)，為本研究實驗範圍中一階速率最高之組別。亦即污泥土壤摻合比率大於 151 g/kg 之率高摻合比，可能有不利土壤環境中微生物分解 DEHP 的因素產生；而在低摻合比率 (5 g/kg) 時，其於摻合土中的初始濃度不高 (3.88 mg/kg)，在第 70 天時摻合土中 DEHP 濃度降為 2.74 mg/kg，其 DEHP 的  $k_1$  值為 0.0064 ( $d^{-1}$ )，半衰期為 108 天，顯示低摻合比率在試驗過程中 DEHP 的分解速率相當緩慢，此應為摻合於土壤之污泥餅量甚低，相對地能分解摻合土中 DEHP 的微生物數量不足所致。另一方面顯示 DEHP 即使在土壤中的濃度相當低，由於 DEHP 物質本身的理化特性，其仍可以長時間存在土壤環境中，不易為土壤中微生物利用而分解。若污泥摻合比率愈高，摻合土中 DEHP 濃度也相對提高；雖然含有 DEHP 之污泥與土壤摻合後，在適當地條件下 DEHP 可為現地微生物而降解，然其降解速率則相當緩慢，土壤仍有相當濃度 DEHP 存在。曾有關於污泥摻合

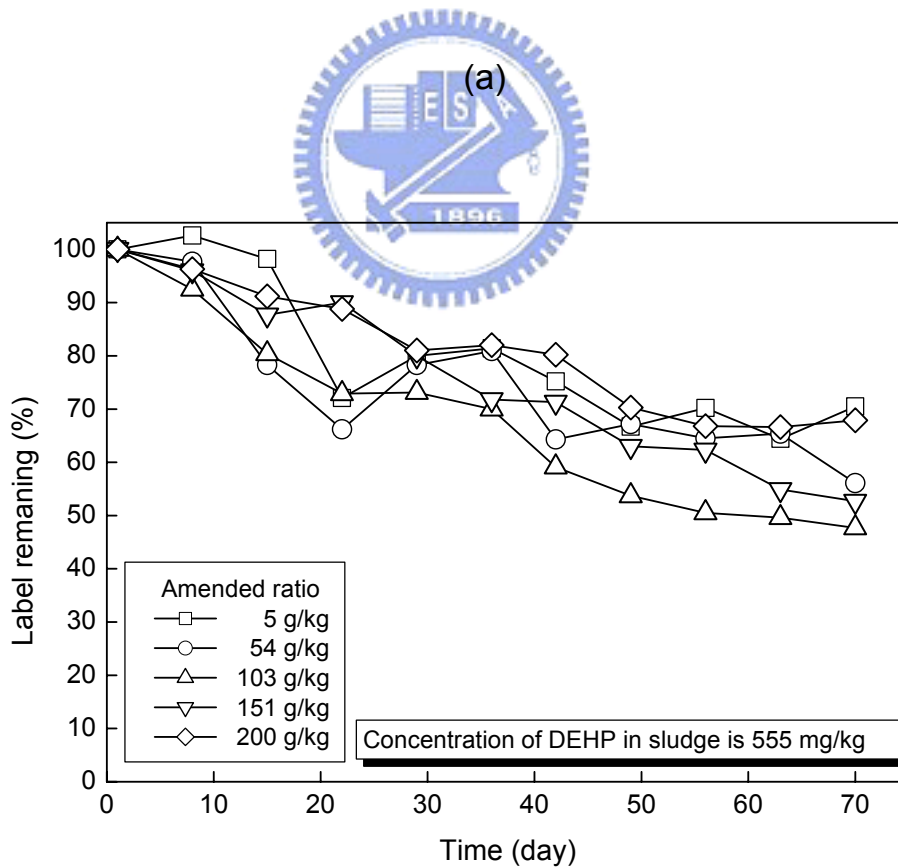
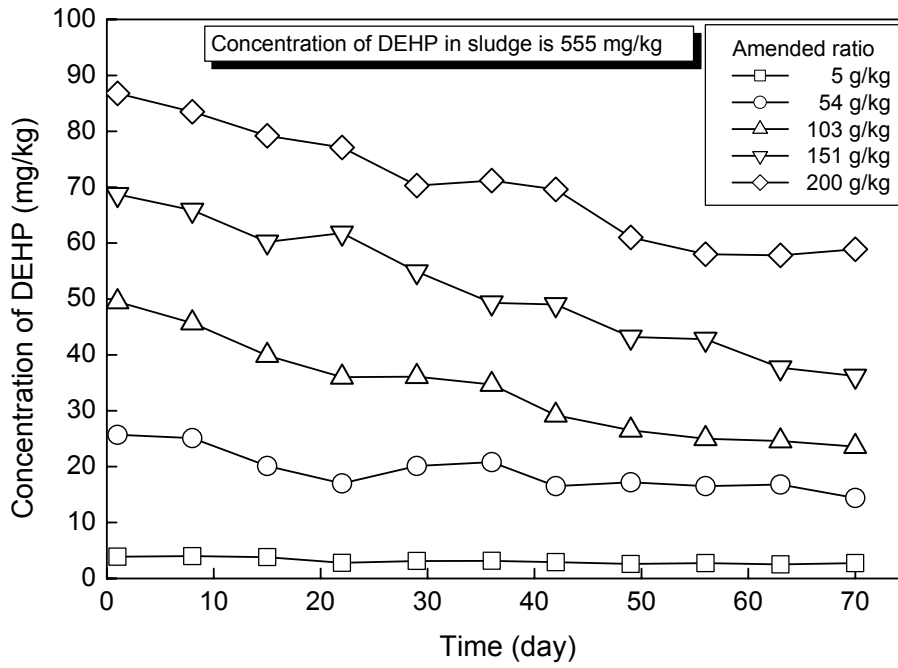


土壤之研究指出在土壤 DEHP 濃度範圍為 2.6-14.1 mg/kg 下，以 4 種植物 (萵苣、胡蘿蔔、紅番椒與牛毛草) 種植於此土壤中，結果在此 4 種植物上並無現任何 DEHP 物質，因此植物對於攝取 (uptake) DEHP 之影響較不具重要性，因而不會限制污泥施於作物生長的土壤上 (Aranda *et al.*, 1989)。Yin *et al.* (2003) 也指出生長於含有 DEHP 污泥摻合土之辣椒 (90 天)，其種子與根部位也皆無 DEHP 被檢測出。

本研究之污泥摻合土試驗，DEHP 的降解過程在約 40 天後降解速率緩緩地下降，似乎趨於一穩定狀態 (stable state)，關於污泥摻合土中 DEHP 降解之文獻均有類似之現象 (Madsen *et al.*, 1999; Cheng *et al.*, 2002)。Zurmühl *et al.* (1991) 將 DEHP 加入於土壤管柱中，發現 DEHP 會隨時間而變得愈難被化學萃取出，在環境中具持續性。土壤中此類隨時間增長而移動性愈差之有機污染物將會限制系統的生物降解潛能 (Madsen *et al.*, 1999)。因此 DEHP 降解趨緩可能由上述原因所導致基質生物利用性減少。

表 4-8 不同摻合比率時污泥摻合土之 DEHP 降解動力

Sample	Run	$k_1$ ( $d^{-1}$ )	$t_{0.5}$ (d)	Slope (式 4-8)	$R^2$
Sludge amended soil	3	0.0064	108	-0.0028	0.949
Sludge amended soil	7	0.0064	108	-0.0028	0.758
Sludge amended soil	9,10,11	0.0111	63	-0.0048	0.969
Sludge amended soil	14	0.0097	72	-0.0042	0.979
Sludge amended soil	15	0.0069	100	-0.0030	0.750



(a)

(b)

圖 4-7 不同摻合比率時摻合土中 DEHP 的降解情形



#### 4.4.4 Michaelis-menten model

由 Monod 動力學模式所發展出的 Michaelis-menten equation，適用於建立微生物與生長基質間互動關係，其方程式如式 4-9 所示：

$$r = \frac{R_{\max} [S]}{K_m + [S]} \quad (4-9)$$

其中  $R_{\max}$  為最大反應速率， $K_m$  為半飽和常數，茲以下針對固定摻合比之試驗組 (Run 1、5、9、10、11、12 及 13) (如表 4-9 所示)，求得  $R_{\max}$  與  $K_m$ 。

表 4-9 固定摻合比率時污泥摻合土之 DEHP 降解動力

Run	$k_1$ ( $d^{-1}$ )	$t_{0.5}$ (d)	Concentration of substrate, S (mg/kg)	1/S	1/r (1/ $k_1$ )
1	0.0048	143	12.6	0.079403	206.8
5	0.0090	77	95.1	0.010515	111.4
9,10,11	0.0111	63	49.5	0.020216	90.5
12	0.0078	89	33.1	0.030226	127.7
13	0.0106	65	78.2	0.012787	94.4

由式 4-9 求得半飽和常數  $K_m$  為 21.0 mg/kg，而最大反應速率  $R_{\max}$  為 0.0130，Michaelis-menten equation 之最大反應速率與本研究之最大的一階速率係數 0.0111 極為相似。

## 4.5 污泥掺合土之理化變化

### 4.5.1 污泥掺合土中之有機質

由表 4-3 可清楚得知土壤與污泥餅進行掺合之前，其初始有機質 (organic matters) 含量分別為 2.7% 與 43.8% (有機碳則分別為 1.6% 與 25.4%)，污泥餅有機質明顯較土壤有機質豐富數倍之多，本研究將污泥與土壤依不同掺合率進行掺合 (5-200 g/kg)，固定時間取樣分析其有機質之變化，並將此結果示如圖 4-8。從中可得知土壤中有機質含量隨著污泥掺合率之增加而提升，顯示污泥之掺合對於提升土壤之有機質含量具有正面之效果，然而隨著實驗時間之進行，污泥掺合土中之有機質含量亦隨之緩慢地下降。主要原因為污泥的掺合與含水率之調整等步驟可活化 (activate) 土壤中微生物 (O'Connor, 1996; Wong *et al.*, 1998)，進一步降解污泥掺合土中之有機質 (Saviozzi *et al.*, 1999)；然而過高污泥土壤掺合比率時卻可能會超出微生物所能降解能力，減緩有機質之降解速率 (Wong *et al.*, 1998)。即使污泥掺合土中之有機質變化，其呈現隨時間之增加而有遞減的趨勢，由圖 4-8 中亦可得知在 70 天之掺合試驗之後，掺合比例大於 54 g/kg 之試驗組其土壤有機質至少仍維持約 5% 以上，相較未添加污泥之初始土壤而言，污泥的添加對於土壤之有機質含量確實具有維持與提升之作用。

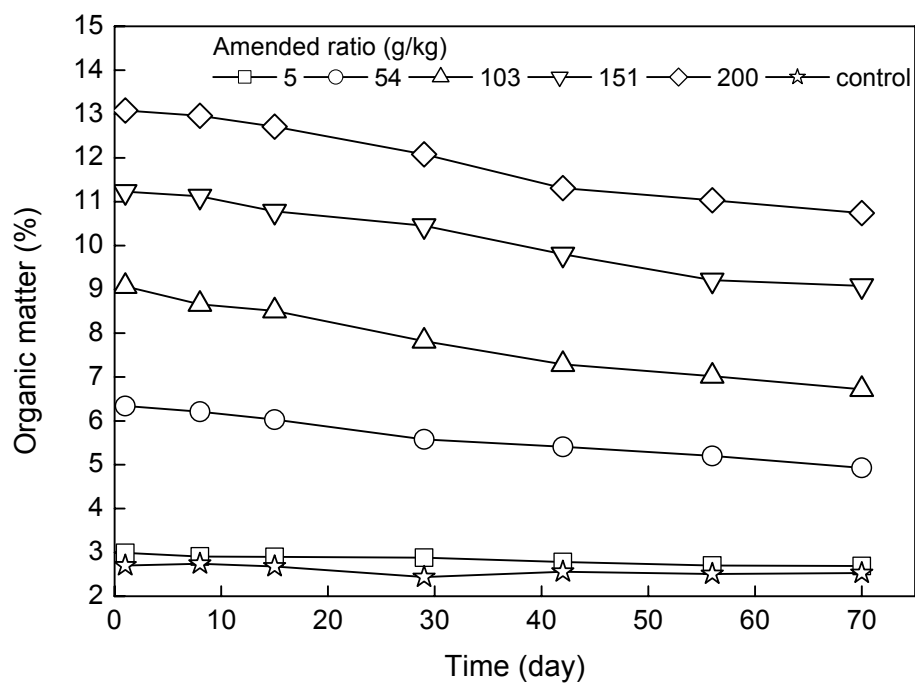


圖 4-8 污泥摻合土中有機質之變化



#### 4.5.2 污泥掺合土中 pH 值之變化

由表 4-3 可知試驗土壤之初始 pH 值為 5.24，土壤性質為強酸性，此種土壤肥力較不易維持，並可能導致土壤中重金屬之移動性增加，溶解性的鐵、鋁及錳含量會增加，對植物造成毒害 (陳及許，2002)。脫水污泥餅之初始 pH 值為中性 (7.05)，因此可藉由污泥之添加與掺合來改變或調整土壤之 pH 值。圖 4-9 顯示不同污泥掺合率時土壤 pH 值之變化，由此可知藉由污泥餅之施用與添加，可直接提升土壤之 pH 值，且掺合比例愈大者對於土壤 pH 值之提升效果愈明顯 (Wong *et al.*, 1998; Cheng *et al.*, 2002)。雖然污泥掺合土中之有機物降解產生各種型式之有機酸 (organic acids) 可能導致土壤 pH 值再度下降，然由於並未出現酸累積之情形，因此有機物分解產酸階段對於土壤中 pH 值之變化影響於本研究中並不明顯 (Shepherd, 1996)，故將不至於因污泥添加而導致土壤再次酸化之可能。

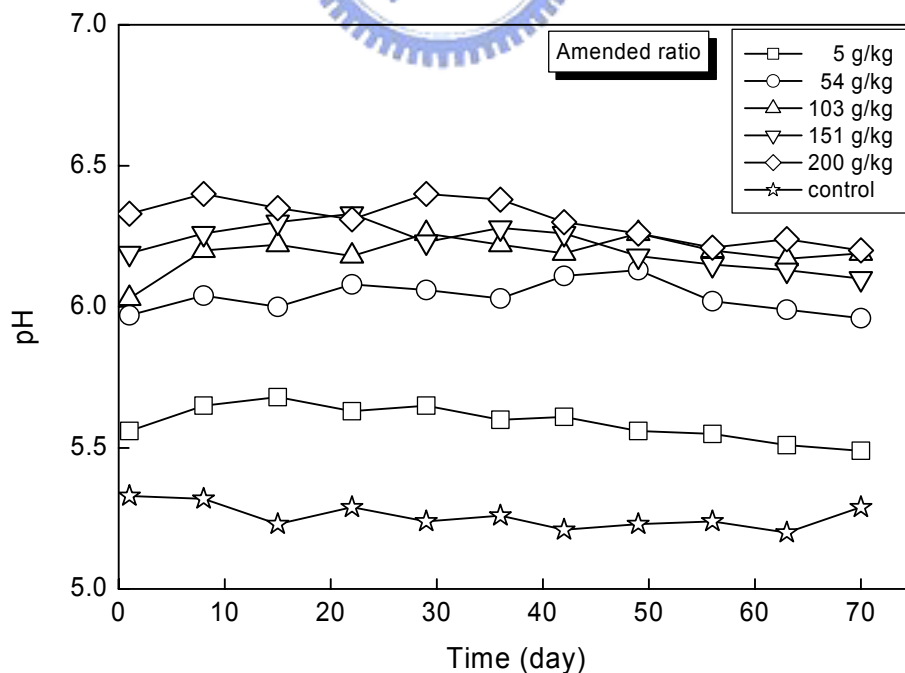


圖 4-9 污泥掺合土中 pH 值之變化

### 4.5.3 污泥摻合土壤之肥份

污泥農地利用之適用性評估除了考量法規制定之重金屬、危害性有機物與致病菌含量之外，另一個重要因素為營養鹽（氮、磷）之含量，含氮物質在污泥摻合土中之降解與轉換，對於土壤中微生物與植物更是扮演不可或缺的角色。為瞭解污泥餅摻合於土壤後，其對原始土壤之營養鹽提升程度，本研究對摻合後土壤總氮含量進行檢測，其結果如表 4-10 所示，顯示土壤在污泥餅摻合後其總氮含量隨摻合比率有明顯之提升作用，原始土壤總氮為 985 mg/kg，在高污泥摻合比率時 (200 g/kg) 土壤總氮為 9296 mg/kg，高出未摻合土壤總氮含量約 10 倍；污泥中的氮分為無機態氮（如銨態氮或硝酸態氮）和有機氮兩種型式，而氮存在的型式與含量也是決定植物能有效攝取氮和地下水體污染風險度的重要因素。當污泥施用至土壤，污泥中的氮大多以有機型式存在，而有機態氮需經由微生物分解或礦化作用轉變為無機態氮後才能作為植物可以利用之氮源 (Sánchez-Monedero *et al.*, 2001)。

污泥餅中總磷為 6943 mg/kg 其含量相對於污泥中總氮含量（約 4,6000 mg/kg）來得低，因此對於污泥施用後對土壤的磷含量之提升較不如總氮之顯著，表 4-10 顯示 200 g/kg 摻合率之土壤高出原土壤約 4 倍之總磷含量。磷是植物的必須營養元素，但土壤中若含過量的磷亦可能會造成地表水和淺層地下水體的非點源污染 (Sims *et al.*, 2000)。污泥中的有機磷必須經由礦化作用才能被植物所攝取，而一般污泥中磷主要仍以無機之型式存在。在磷的礦化情形方面，Wong *et al.* (1998) 指出最終磷礦化率會隨污泥土壤摻合比率之增加而降低。

陽離子交換能量 (cation exchangeable capacity) 也是一個判斷土壤肥力高低的指標，一般認為土壤陽離子交換能量大於 20 meq/100 g 之土壤為保肥力強的土壤，本研究之供試土壤的陽離子交換能量為 16.5 meq/100 g，屬保肥力中

等之土壤，表 4-10 顯示本研究污泥土壤摻合比率高於 54 g/kg 之試驗組，其陽離子交換能量即大於 20 meq/100 g 為保肥力強的土壤。

表 4-10 污泥摻合後之土壤總氮、總磷與陽離子交換能力

Amended ratio (g/kg)	Total Nitrogen (mg/kg)	Total Phosphorus (mg/kg)	CEC (meq/100 g)
0	985 (49)	637 (33)	16.5 (0.75)
5	1514 (83)	668 (36)	18.0 (1.01)
34	3013 (61)	1023 (69)	19.7 (1.00)
54	3940 (106)	1268 (53)	20.8 (0.48)
103	5793 (153)	1658 (60)	33.1 (1.68)
151	7554 (138)	2011 (78)	33.0 (3.41)
171	8654 (384)	2138 (87)	37.8 (0.64)
200	9296 (390)	2482 (89)	40.3 (1.36)

## 第五章 結論與建議

### 5.1 結論

1. 每日適度水份維持與土壤翻拌程序，以污泥餅與現地土壤中之微生物可降解污泥摻合土中 DEHP 物質。70 天後 DEHP 在污泥摻合土中最終降解率為 21-52% 之間，顯示仍有大部份 DEHP 殘留於污泥摻合土中。
2. 污泥摻合土中 DEHP 降解率高於 DEHP 分別位於土壤及污泥餅中之降解率。污泥摻合土中 DEHP 其一階速率係數與濃度半衰期分別介於 0.0032-0.0111 ( $d^{-1}$ ) 與 63-215 天之間，DEHP 於土壤及污泥餅中之濃度半衰期分別為 376 與 232 天，整體而言，於自然環境中污泥摻合土壤其 DEHP 降解速率則仍相當緩慢。
3. 本研究之試驗範圍內，中央合成設計反應曲面的二階模型方程式為：  
$$y = 52.33 + 7.89 X_1 + 1.42 X_2 - 8.74 X_1^2 - 10.87 X_2^2 + 1.03 X_1 X_2$$
，其中  $X_1$  為污泥餅中 DEHP 濃度的編碼變數； $X_2$  為污泥摻合土壤比率的編碼變數； $y$  為污泥摻合土中 DEHP 降解百分率 (%)。
4. 本研究中央合成設計之反應曲面分析顯示，推估當污泥餅中 DEHP 濃度在 585-820 mg/kg 範圍時，污泥摻合土壤比例控制在 85-130 g/kg 時可達本研究中所有試驗組數之最高的 DEHP 降解率 (53%)。



5. 當污泥餅中 DEHP 濃度低於 365 mg/kg 時，污泥摻合土之 DEHP 降解率約介於 13-45% 之間，此時污泥土壤摻合比率對於系統中 DEHP 之降解並無顯著之影響。
6. 若污泥餅中 DEHP 濃度介於 365-1000 mg/kg 範圍內，欲使污泥摻合土中 DEHP 達至 45% 以上之降解率時，適用之污泥施用量範圍為 45-170 g/kg 之間。反應曲面之平穩點位置位於污泥餅中 DEHP 濃度為 700 mg/kg，污泥摻合土壤比率為 110 g/kg，故若僅以污泥摻合土中 DEHP 降解率為摻合時之主要考量因素時，本研究建議最佳的污泥土壤摻合比率為 110 g/kg。
7. 污泥之摻合對於提升土壤之有機質含量具有正面之效果，污泥摻合土中有機質含量隨時間而緩慢遞減，整體而言污泥摻合比率大於 54 g/kg 時土壤有機質於 70 天試驗後仍維持約 5% 以上。
8. 藉由污泥餅之摻合可直接提升酸性土壤之 pH 值，且摻合比例愈高者對於土壤 pH 值之提升效果愈明顯，本研究於試驗期間未發現污泥摻合於土壤後，有機酸之累積而使土壤再次酸化之現象。
9. 污泥摻合比率與提升土壤中總氮、總磷與陽離子交換能量呈正比之關係。就營養鹽增加之量而言，以總氮含量較明顯。本研究中污泥土壤摻合比率高於 54 g/kg 時，其陽離子交換能量即大於 20 meq/100 g 屬保肥力強之土壤。

## 5.2 建議事項

1. 本研究結果顯示污泥摻合土壤中 DEHP 降解速率較為緩慢，建議摻合前先以其他處理程序降低污泥餅中 DEHP 濃度，再與土壤進行摻合，應較無安全上之疑慮。
2. 固然本研究之中央合成設計結果可推估實際不同污泥餅中 DEHP 濃度，其不同摻合比率下之 DEHP 降解率，但仍有進一步探討如何提升 DEHP 於污泥摻合土中降解速率之必要性。
3. 由於 DEHP 在好氧與厭氧狀態下皆可能存在於下水污泥餅中，尤其在厭氧狀態下極有可能產生累積或幾乎無降解之現象，而國內目前所興建較具規模之污泥處理廠大多以厭氧為主要處理方式，因此需特別注意 DEHP 於污泥餅之未來濃度變化趨勢。
4. 本研究僅針對污泥摻合土中 DEHP 有機污染物質進行討論，未來實際將污泥施用於土壤上時，應一併考量污泥摻合土壤後，有害重金屬及可能過剩營養鹽其對環境造成之負面影響。

## 參考文獻

- Albro, P. W. (1986) Absorption, metabolism, and excretion of di (2-ethylhexyl) phthalate by rats and mice. *Environ. Health Persp.*, Vol. 65, pp. 293-298.
- Albro, P. W. and Lavenhar, S. R. (1989) Metabolism of di(2-ethylhexyl)phthalate. *Drug Metab. Rev.*, Vol. 21, pp. 13-34.
- Aggelides, S. M., and Londra, P. A. (2000) Effects of compost produced from town wastes and sewage sludge on the physical properties of a loamy and a clay. *Bioresour. Technol.*, Vol. 71, pp. 253-259.
- Aranda, J. M., O'Connor, G. A., Eiceman, G. A. (1989) Effects of sewage sludge on di-(2-Ethylhexyl) phthalate uptake by plants. *J. Environ. Qual.*, Vol. 18, pp. 45-50.
- ATSDR (1993) Toxicological Profile for Di (2-ethylhexyl) phthalate. TP-92/05. U.S. Department of health & Human Service, Public health Service, Agency for Toxic Substances and Disease Registry.
- Bastian, R. (1997) The biosolids (Sludge) treatment, beneficial use, and disposal situation in the USA. *Eur. Wat. Pollut. Control*, Vol. 7, pp. 62-78.
- Benmoussa, H., Tyagi, R. D. and Campbell, P. G. C. (1997) Simultaneous sewage sludge digestion and metal leaching using an internal loop reactor. *Wat. Res.*, Vol. 31, pp. 2638-2654.
- Bridle, T. R. and Webber, M. D. (1982) A Canadian perspective on toxic organic in sewage sludge. In *Environmenatl Effects of Organic and Inorganic Contaminants in Sewage Sludge*. (Davis, R. D., Hucker, G. and L'Hermite, P., eds.) Reidel R. D. Publ. Co, Dordrecht, pp. 27-37.
- Box, G. E. P., Hunter, W., and Hunter, J. S. (1978) Statistics for experimenters.

John Wiley and Sons, New York.

Cadogan, D. F., Papez, M., Poppe, A. C., and Scheubel, J. (1993) An assessment of the release, occurrence and possible effect of plasticizers in the environment. *Prog. Rubber Plast. Technol.*, Vol. 10, pp. 1-19.

Cheng, H. F., Chen, S. Y., and Lin, J. G. (2000) Biodegradation of di-(2-ethylhexyl) phthalate in sewage sludge. *Wat. Sci. Technol.*, Vol. 41, No. 12, pp. 1-6.

Cheng, H. F., Chen, S. Y., and Lin, J. G. (2001) Hazardous organic matters in municipal sewage sludge in Taiwan. *Wat. Sci. Technol.*, Vol. 44, No. 10, pp. 65-70.

Cheng, H. F., Chen, S. Y., and Lin, J. G. (2002) Bio-reduction of di-(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP) in sludge-amended soils. *Proceeding of 2nd IWA Specialised Conference on Environmental Biotechnology, Biotechnology Applications for Treatment and Utilization Industrial Wastes*, Massey University, April 15-17.

Colborn, T., Vom Saal, F. S, and Soto, A. M (1993) Developmental effects of endocrine-disrupting chemicals in wildlife and humans. *Environ. Health Persp.*, Vol. 101, pp. 378-384.

Danish Environmental Protection Agency (1995) Occurrence and effects of environmentally hazardous organic substances in sewage sludge. Working Report No. 15, prepared by COWI consult (in Danish).

Eaton, R. W., and Ribbons, D. W. (1982) Metabolism of dibutyl phthalate and phthalic by *Micrococcus* sp. Strain 12B. *J. Bacterial*, Vol. 151, pp. 48-57.

Ejlertsson and Svensson (1995) A review of the possible degradation of polyvinyl chloride (PVC) plastics and its components phthalic acids esters and vinyl chloride under anaerobic conditions prevailing in landfills. Dept.

of Water and Environmental Studies, Linköping University, Sweden, pp. 20.

Ejlertsson, J., Meyerson, U., and Svensson, B. H. (1996) Anaerobic degradation of phthalic acid esters during digestion of municipal solid waste under landfilling conditions. *Biodegradation*, Vol. 7, pp. 345-352.

Ejlertsson, J., and Svensson, B. H. (1997) Degradation of bis(2-ethylhexyl)phthalate constituents under methanogenic conditions. *Biodegradation*, Vol. 7, pp. 501-506.

Erdem, N., Ok, S. S. (2002) Effect of brewery sludge amendments on some chemical properties of acid soil in pot experiments. *Bioresour. Technol.*, Vol. 84, pp. 271-273.

Fry, D. M., and C. K. Toone. (1981) DDT-induced feminization of gull embryos. *Science*, Vol. 231, pp. 919-924.

Giam, C. S., Atlas, E., Powers, M. A. and Jr. Leonard., J. E. (1984) Phthalate Esters, In: Anthropogenic Compounds. *Springer-Verlag*, Berlin, pp.67-142.

Gibbons, J. A., and Alexander, M. (1989) Microbial degradation of sparingly soluble organic chemicals: phthalate esters. *Environ. Toxicol. Chem.*, Vol. 8, pp. 283-291.

Graham, P. R. (1973) Phthalate Ester Plasticizers – Why and How They Are Used. *Env. Health. Persp.*, Jan 3-11.

Howard, P. H., Banerjee, S., Robillard, K. H. (1985) Measurement of Water Solubilities, Octanol/Water Partition Coefficients and Pressures of Commercial Phthalate Esters. *Environ. Toxicol. Chem.*, Vol. 4, No. 5, pp. 653-661.

Howard, P. H. (1991) Handbook of Environmental Degradation Rates, Lewis Publishers, Inc., Chelsea, MI, 725 pp.

- Huber, W. W., Grasl, K. B. and Schulte, H. R. (1996) Hepatocarcinogenic potential of di (2-ethylhexyl) phthalate in rodents and its implications on human risk. *Crit. Rev. in Toxicol.*, Vol. 26, No. 4, pp. 365-481.
- Irvine, R. L., Earley, J. P., Kehrberger, G. J. and Delaney, B. T. (1993) Bioremediation of soils contaminated with bis-(2-ethylhexyl) phthalate (BEHP) in a soil slurry-sequencing batch reactor. *Environ. Prog.*, Vol. 12, No. 1, pp. 39-44.
- Jackson, M. A., Labeda, D. P., and Becker, L. A. (1996) Isolation of bacteria and fungi for the hydrolysis of phthalate and terephthalate esters. *J. Ind. Microbiol.*, Vol. 16, pp. 301-304.
- Jaakkola, J., Oie, L. Nafstad, P., Botten, G., Samuelsen, S., and Magnus, P. (1999) Interior surface materials in the home and development of bronchial obstruction in young children in Oslo, Norway. *Am. J. Publ. Health*, Vol. 89, pp. 188-192.
- Japan Environmental Agency (1998) Strategic Programs on Environmental Endocrine Disruptors '98, <http://www.env.go.jp/en/pol/speed98/sp98.pdf>
- Korboulewsky, N., Dupouyet, S., and Bonin, G. (2002) Environmental risks of applying sewage sludge compost to vineyards: carbon, heavy metals, nitrogen, and phosphorus accumulation. *J. Environ. Qual.*, Vol. 31, pp. 1522-1527.
- Kurane, R., Suzuki, T., and Fukuoka, S. (1984) Purification and some properties of a phthalate ester hydrolyzing enzyme from *Nocardia erythropolis*. *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, Vol. 20, pp. 378-383.
- Kurane, R. (1997) Microbial degradation and treatment of polycyclic aromatic hydrocarbons and plasticizers. *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, Vol. 829, pp. 118-134.

- Leahy, J. G., and Colwell, R. R. (1990) Microbial degradation hydrocarbons in the environment. *Microbiol. Rev.*, Vol. 54, pp. 305-315.
- Leschber, R. (1997) Organic pollutants in German sewage sludges and standardization of respective parameters. *Specialty Conference on Management and Fate of Toxic Organics in Sludge Application to Land*, Copenhagen, April 30 – May 2.
- Lue-Hing, C., Matthews, P., Namer, J., Okuno, N. and Spinosa, L. (1996) Sludge management in highly urbanized areas. In *A Global Atlas of Wastewater Sludge and Biosolids Use and Disposal* (ed. Matthews. P.), IWAQ Scientific and technical Report no. 4, pp.7-12, London.
- Madsen, P. L., Kristensen, P., Petersen, L. S., Tørsløv, J., and Rasmussen, J. O. (1997) 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.
- Madsen, P. L., Thyme, J. B., Henriksen, K., Møldrup, P. and Roslev, P. (1999) Kinetics of di-(2-ethylhexyl) phthalate mineralization in sludge-amended soil. *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 33, No. 15, pp. 2601-2606.
- Martineua, D., A. Lagace, P. Beland, R. Higgins, D. Armstrog, and Shugart, L. R. (1988) Pathology of stranded beluga whales (*Delphinapterus leucas*) from the St. Lawrence estuary, Quebec, Canada. *J. Comp. Pathol.*, Vol. 98, pp. 287-311.
- National Swedish Environmental Protection Board (1992) Sludge – Content of organic environmentally hazardous materials. Overview and assessment of analytical results. Report No. 4085 (in Swedish).
- Navas, A., Bermúdez, F., and Machín, J. (1998) Influence of sewage sludge



application on physical and chemical properties of Gypsisols. *Geoderma*, Vol. 87, pp. 123-135.

Nozawa, T. and Maruyama, Y. (1988) Denitrification by a soil bacterium with phthalate and other aromatic compounds as substrates. *J. Bacterial*, Vol. 170, pp. 2501-2505.

O'Connor, G. A. (1996) Organic compounds in sludge-amended soils and their potential for uptakes by crop plants. *Sci. Total Environ.*, Vol. 185, pp. 71-81.

Oie, L., Hersoug, L., and Madsen, J. (1997) Residential exposure to plasticizers and its possible role in the pathogenesis of asthma. *Environ. Heath Persp.*, Vol. 105, pp. 964-971.

Pasual, J. A., García, C., and Hernandez, T. (1999) Comparison of fresh and composted organic waste in their efficacy for the improvement of arid soil quality. *Bioresour. Technol.*, Vol. 68, pp. 255-264.

Peters, J. M., Taubeneck, M. W., Keen, C. L., and Gonzalez, F. J. (1997) DEHP induces a functional zinc deficiency during pregnancy and teratogenesis that is independent of peroxisome proliferators-activated receptor-alpha. *Teratology*, Vol. 56, pp. 311-316.

Reed, S., Crites, R., and Middlebrooks, E. (1994) Natural systems for waste management and treatment New York, NY: McGraw Hill Book Company.

Reijnders, P. J. H. (1986) Reproductive failure in common seals feeding on fish from polluted coastal waters. *Nature*, Vol. 324, pp. 456-457.

Rettenmeir, A. W. and Mettang, T. (1997) PVC-plasticizer DEHP – aspects of metabolism and toxicity. *NIEREN-UND HOCHDRUCKKRANKHEITEN*, Vol. 26, No. 1, pp. 2-6.

Rhodes, J. E., Adams, W. J., Biddinger, G. R., Robillard, K. A. and Gorsuch, J.

- G. (1995) Chronic toxicity of 14 phthalate esters to *Daphnia magna* and Rainbowtrout (*Oncorhynchus mykiss*). *Environ. Toxicol. Chem.*, Vol. 14, No. 11, pp. 1967-1976.
- Roslev, P., Madsen, P. L., Thyme, J. B., and Henriksen, K. (1998) Degradation of phthalate and di-(2-ethylhexyl)phthalate by indigenous and inoculated microorganisms in sludge-amended soil. *Appl. Environ. Microbiol.*, Vol. 64, pp. 4711-4719.
- Ryan, J. A. (1994) Utilization of risk assessment in development of limits for land application of municipal sewage sludge. *Sewage sludge: Land utilization and the environment*. (eds. Clapp, C. E. et al.) ASA, CSSA, and SSSA, pp. 55-65, Madison, WI, USA.
- Sagik, B., Moore, B., and Forber, C. (1979) Public health aspects related to the land application of municipal sewage effluents and sludges. In: Sopper, W. E., and Kerr, eds. *Utilization of municipal sewage effluent and sludge on forest and disturbed land*. University Park, PA: Pennsylvania State University Press, pp. 241-263.
- Sánchez-Monedero, M. A., Roig, A., Paredes, C., and Bernal, M. P. (2001) Nitrogen transformation during organic waste composting by the Rutgers system and its effects on pH, EC and maturity of the composting mixtures. *Bioresour. Technol.*, Vol. 78, pp. 301-308.
- Sauerbeck, D. (1993) Effect of agricultural practices on the physical, chemical and biological properties of soils: Part II- use of sewage sludge and agricultural wastes. *In Soil Protection*. Elsevier.
- Saviozzi, A., Biasci, A., Riffaldi, R., and Levi-Minzi, R. (1999) Long-term effects of farmyard manure and sewage sludge on some soil biochemical characteristics. *Biol. Fertil. Soils*, Vol. 30, pp. 100-109.

- Schnaak, W., Kuchler, T., Kujawa, M., Henschel, K. P., Sußenbach, D., and Donau, R. (1997) 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.
- Shepherd, M. A. (1996) Factors affecting nitrate leaching from sewage sludges applied to a sandy soil in arable agriculture. *Agr. Ecosyst. Environ.*, Vol. 58, pp. 171-185.
- Sims, J. T., Edwards, A. C., Schoumans, O. F., and Simard, R. R. (2000) Integrating soil phosphorous testing into environmentally based agricultural management practices. *J. Environ. Qual.*, Vol. 29, pp. 60-70.
- Smith, J. E. Jr. (1977) Sludge treatment: Problems and solutions. *Wat. Sewage Works*, Vol. 124, pp. 80-83.
- Sharpe, R. M. (1998) Environmental oestrogens and male infertility. *Pure Appl. Chem.*, Vol. 70, pp. 1685-1701.
- Skjelhaugen, O. J. (1999) Thermophilic aerobic reactor for processing organic liquid waste. *Wat. Res.*, Vol. 33, pp. 1593-1602.
- Snyman, H. G., Jong, J. M., and Aveling, T. A. S. (1998) The stabilization of sewage sludge applied to agricultural land and the effects on maize seedings. *Wat. Sci. Technol.*, Vol. 38, No. 2, pp. 87-95.
- Staples, C. A., Peterson, D. R., Parkerton, T. F. and Adams, W. J. (1997) The environmental fate of phthalate esters: a literature review. *Chemosphere*, Vol. 35, No. 4, pp. 667-749.
- Thomas, J. M., Yordy, J. R., Amador, J. A., and Alexander M. (1986) Rates of dissolution and biodegradation of water-insoluble organic compounds. *Appl. Environ. Microbiol.*, Vol. 52, pp. 290-296.
- Tyl, R. W., Price, C. J., Marr, M. C., and Kimmel, C. (1988) Developmental

toxicity evaluation of dietary di(2-ethylhexyl) phthalate in Fischer 344 rats and CD-1 mice. *Fund. Appl. Toxicol.*, Vol. 10, pp. 395-412.

USEPA (1989) 40 CFR Parts 257 and 503 Standards for the disposal of the sludge; *Fed. Reg.* 54 (23), Washington, D.C.

USEPA (1990) National Sewage Sludge Survey: Availability of information and data, and anticipated impacts on proposed regulations. *Fed. Reg.*, Washington, D.C.

USEPA (1993) 40 CFR Parts 247, 403 and 503. Standards for the use or disposal of sewage sludge. *Fed. Reg.* 58 (32), Washington DC.

USEPA (1995) Process design manual: land application of sewage sludge and domestic septage. Office of Research and Development, EPA/625/K-95/001, Washington, D.C.

Wams, T. J. (1987) Diethylhexylphthalate as an environmental contaminant – a review. *Sci. Total Environ.*, Vol. 66, pp. 1-16.

Wang, J., Chen, L., Shi, H. and Qian, Y. (1997) Kinetic of phthalic acid ester degradation by acclimated activated sludge. *Process Biochem.*, Vol. 32, pp. 567-571.

Wang, J., Chen, L., Shi, H. and Qian, Y. (2000) Microbial degradation of phthalic acid esters under anaerobic digestion of sludge. *Chemosphere*, Vol. 41, pp. 1245-1248.

WHO (1992) Diethylhexyl Phthalate. Environmental Health Criteria 131. World Health organization, International Programme on Chemical Safety, Geneva.

Wong, J. W. C., Lai, K. M., Fang, M., and Ma, K. K. (1998) Effect of sewage sludge on soil microbial activity and nutrient mineralization. *Environ. Int.*, Vol. 24, pp. 935-943.

Woodward, K. N. (1998) Phthalate Esters: Toxicity and Metabolism, Vol. I and II, Boca Raton Florida, CRC Press.

Xiang, L., Chan, L. C. and Wong, J. W. C. (2000) Removal of heavy metals from anaerobically digested sewage sludge by isolated indigenous iron-oxidizing bacteria. *Chemosphere*, Vol. 41, pp. 283-287.

Yin, R., Lin, X. G., Wang, S. G., and Zhang, H. Y. (2003) Effect of DBP/DEHP in vegetable planted soil on the quality of capsicum fruit. *Chemosphere*, Vol. 50, pp. 801-805.

Zurmühl, T., Durner, W., and Herrmann, R. (1991) transport of phthalate esters in undisturbed and unsaturated soil columns. *J. Contam. Hydrol.*, Vol. 8, pp. 111-133.

曾迪華 (1998) 都市下水污泥再利用與資源化之整合型研究，國科會工程處，台北。

行政院環保署 (1998) 淡水河水體環境分析及研究。環保署環境檢驗所年度報告。

鄭曉芬 (1999) 以超臨界流體萃取技術萃取都市下水污泥中鄰苯二甲酸-2-乙基己酯 (DEHP) 之研究，碩士論文，國立交通大學環境工程研究所。

張碧芬，廖健森，柳家瑞，王世冠 (2000) 河川環境鄰苯二甲酸酯類化合物之調查及生物降解之研究，微生物與環境賀爾蒙研討會，第 50-59 頁。

凌永健 (2000) 環境荷爾蒙的化學分析，環境檢驗雙月刊，環檢所。

<http://www.niea.gov.tw/analysis/publish/month/32/32th2-2.htm>

行政院環保署 (2000) 認識生活環境中毒性物質安全手冊 (第一冊)，

<http://www.epa.gov.tw/J/toxic/handbook/jenv-tox/dehp.htm>

林坤助 (2001) 鄰苯二甲酸二 (2-乙基己酯) 酯降解微生物之篩選及降解條件之最適化探討，碩士論文，國立台灣大學農業化學研究所。

陳尊賢，許正一 (2002) 臺灣的土壤，遠足文化，台北。

童永黔、何公亮、曾仁國、劉信堂、吳江鑽、李文章 (2002) 污泥最終處置最佳方案評估計劃-污泥堆肥化研究，台北市政府工務局衛生下水道工程處委託研究計畫。

