

# 行政院國家科學委員會專題研究計畫 期中進度報告

## 利用生物與堆肥程序處理都市污水污泥中鄰苯二甲酸酯類 化合物及其後續綠農地利用之可行性研究(2/3)

計畫類別：個別型計畫

計畫編號：NSC91-2211-E-009-033-

執行期間：91年08月01日至92年10月31日

執行單位：國立交通大學環境工程研究所

計畫主持人：林志高

計畫參與人員：陳勝一、嚴振義

報告類型：精簡報告

報告附件：出席國際會議研究心得報告及發表論文

處理方式：本計畫可公開查詢

中 華 民 國 92 年 5 月 26 日

# 行政院國家科學委員會專題計畫成果報告

## 利用生物與堆肥程序處理都市污水污泥中鄰苯二甲酸酯類化合物及其後續綠農地利用之可行性研究(2/3)

### Use of biological and composting process to reduce the phthalate esters in the wastewater and sewage sludge and the feasibility study of sludge further land applications(2/3)

計畫編號：NSC 91-2211-E-009-033

執行期間：91 年 8 月 1 日至 92 年 7 月 31 日

主持人：林志高 國立交通大學環境工程研究所

計畫參與人員：陳勝一、嚴振義 國立交通大學環境工程研究所

#### 一、中文摘要

本研究採集民生污水處理廠之濃縮污泥作為樣品來源，並以水力停留時間為主要討論因子。在不同水力停留時間下，利用添加鄰苯二甲酸酯類方式作污泥馴養，再利用經活化之高溫菌進行鄰苯二甲酸酯類之降解實驗。結果顯示使用高溫好氧處理技術，總 DEHP 降解 89% 至 93% 間，總 DBP 降解 82% 至 94% 間，此時最佳水力停留時間為 20 天。馴養完成之高溫菌，對固相中 DEHP 之降解模式較符合一階動力模式，反應常數介於  $0.1139 \text{ d}^{-1}$  至  $0.4934 \text{ d}^{-1}$  間，得到最大反應常數之水力停留時間為 20 天，而固相中 DBP 皆於一天內降解殆盡。

關鍵字：鄰苯二甲酸酯類、污泥、高溫好氧消化、DBP、DEHP

#### Abstract

Thermophilic aerobic digestion was used to degrade phthalic acid esters (PAEs) in sludge in this study. The results demonstrated that the degradation of PAEs achieved quasi steady state in one week in acclimation stage; the degradation of total DEHP achieved 90-94%, and 83-94% for DBP degradation. The optimal HRT for PAEs degradation were determined to be 20

d in this stage. After acclimation by 100 mg/L PAEs, the results of SOUR tests showed that the best activity of microorganism was found to be 100 mg/L of PAEs. To assume the ability of PAEs degradation, batch experiments were performed after SOUR tests. In the solid phase, the degradation of DEHP had a better agreement with the first-order reaction, and the reaction coefficients were between 0.11 to  $0.49 \text{ d}^{-1}$ . The degradation of DBP in solid phase occurred within the first 24 h. The concentrations of PAEs in liquid phase were much fewer than those of solid phase.

**Keywords:** DBP, DEHP, phthalic acid esters (PAEs), sludge, thermophilic aerobic digestion.

#### 二、緣由與目的

隨著台灣地區工業發展日益蓬勃，所產生之廢水量逐日增加，廢水組成亦漸趨複雜。另一方面，由於人民環保意識抬頭，使台灣廢水系統漸趨完備與衛生下水道接管率逐年提升，加上環境法規日益嚴格，因此，如何將大量組成複雜的廢水予以妥善處理即成為環境工程之一大課題。

對於都市污水處理廠之設計而言，污泥處理之費用約佔設置與操作成本之 1/2 以上。因此，污泥處理與處置在污水廠之

操作與管理之角色益顯重要。在眾多污泥處置方式中，污泥堆肥為其中較吸引人且可行的一項，此乃由於可利用污泥堆肥方式，將廢棄物轉為資源再利用。雖然我國尚未對於堆肥後施用於農地之污泥有明確的規定，為確保再利用時污泥對環境不具危害性，並預防二次污染的情況發生，將來法規限值必將日趨嚴格，因此進行堆肥程序前之污泥處理程序就顯得格外重要。

鄰苯二甲酸酯類 (phthalic acid esters, PAEs) 為工業上大量使用之塑膠增塑劑，經統計每年進入環境中總量可高達  $1-20 \times 10^6$  噸。鄭氏 (1999)[1]及張氏 (2000)[2] 分別對台灣都市污水處理廠與河川環境進行調查，其結果顯示河川環境中液相 PAEs 濃度最高為  $19 \mu\text{g/g}$ ，底泥中 PAEs 濃度則可達  $30 \mu\text{g/g}$ ，經由污水處理程序濃縮，台灣都市污水處理廠污泥餅中 PAEs 濃度可高達  $143 \text{ mg/kg}$ 。由此可知，PAEs 已廣泛地散佈於整個台灣環境當中。PAEs 對於人體之影響主要為致癌性與致突變性，且會干擾人體體內荷爾蒙之運作，目前已有多種鄰苯二甲酸酯類已列入環境荷爾蒙名單之中。由於鄰苯二甲酸酯類具有疏水特性，在天然環境中主要累積於河川底泥與污泥當中，不利於廢棄污泥資源化及再利用的目標。物理化學程序對於 PAEs 的降解程度不佳，因此本研究選取鄰苯二甲酸酯類作為研究之目標物種，利用生物降解鄰苯二甲酸酯類，希望將污泥中鄰苯二甲酸酯類降低至安全限值以下，對於污泥後續資源化與再利用有所裨益。

若想達成去除污水處理廠中鄰苯二甲酸酯類之目的，可分為污水、污泥與污泥後續處理三大部分進行。首先，欲去除污水中鄰苯二甲酸酯類，可由污水生物處理程序進行，利用經馴養之活性污泥降解污水中鄰苯二甲酸酯類，並藉由鄰苯二甲酸酯類之疏水特性，使其進入活性污泥固體顆粒當中而達到去除目的。而處理過污水之污泥，其中含有大量由污水中進入之鄰苯二甲酸酯類，須經過進一步處理，否則對環境之危害將尤甚於污水。若污泥處理程序尚未能去除其中含有之鄰苯二甲酸酯類，則在污泥之後續處理如堆肥時，可利

用其中之微生物將其降解至無害範圍。本研究之主要目標為利用國內污水處理廠之污泥，進行高溫菌馴養與活化，再針對目標物種鄰苯二甲酸酯類進行生物降解研究，以瞭解高溫好氧消化對於降解鄰苯二甲酸酯類之成效，使能在污泥消化過程中有效降解危害性物質與致病菌，使其符合污泥資源化再利用法規之限制，以利後續利用進行。

### 三、研究材料與方法

#### (一) 污泥來源

本研究樣品主要來源為具有完整二級處理單元之台北市民生污水處理廠濃縮污泥。污泥採集完成後，首先進行樣品基本性質分析，並使用濃縮污泥從事污泥馴養。

#### (二) 污泥馴養

馴養主要採用批次玻璃反應槽 (3 L)，搭配高效率攪拌器與曝氣馬達，由於本研究主要探討高溫狀態下微生物降解 PAEs 之效果，因此，馴養時將溫度控制在  $60^\circ\text{C}$  下，且在馴養期間監測 pH 與溫度變化，由曝氣馬達供給  $100 \text{ L/L/h}$  之空氣以維持溶氧狀態大於  $2 \text{ mg/L}$ ，馴養過程為半連續式 (semi-continue) 狀態下，每隔 24 hr 出料與進料，並以出料污泥進行 PAEs, TOC, TS, VS 之分析與濃度測定，做為高溫菌群馴養成效評估 [3]，其目的為提供高溫菌最佳生存條件，將原本以中溫菌為優勢菌種之活性污泥，活化高溫菌使其成為優勢菌種，並利用外加方式提高污泥中 PAEs 之濃度，以加強高溫菌群對於 PAEs 忍受度與分解能力。本研究作為判定馴養完成與否之因子為 PAEs 濃度變化，當槽體中總 PAEs 濃度降低至穩定時，則判定為馴養達到擬穩定 (quasi steady state) 之狀態，此時視為馴養完成。

#### (三) 微生物活性評估與 PAEs 降解試驗

馴養完成後之活性污泥，取出進行比攝氧率試驗以評估微生物活性，此活性評估在不同濃度下進行，添加  $50 \text{ mg/L}$ 、 $100 \text{ mg/L}$ 、 $150 \text{ mg/L}$ 、 $200 \text{ mg/L}$  與  $300 \text{ mg/L}$  之 PAEs 進行比攝氧率試驗，試驗方法為美國環保署公告之標準方法 2710B，試驗完成

後可得最佳活性之濃度值。後續降解試驗於60°C下均勻混合與曝氣充足之狀態下進行，所有操作條件均與馴養階段相同，取樣間隔為24小時一次、採樣量為100 mL，取樣後樣品以離心機離心30分鐘，進行固液分離之動作，完成後取固體部分以超臨界流體萃取法進行萃取，液相部分則以固相萃取技術(solid phase extraction, SPE) 萃取之。萃取液則使用GCD進行分析，如此即可藉由 PAEs 濃度變化判斷其降解率，並可對於PAEs存在相態有所瞭解。

#### 四、結果與討論

##### (一) 馴養過程中PAEs之降解情形

由民生廠採集而得之污泥，由低溫4°C保存之恆溫箱中取出，以玻璃量筒量取3L置入反應槽中，分別添加100 mg/L之DEHP與DBP後，升溫至60°C進行污泥馴養，馴養過程中每隔24小時取樣分析，並添加入流污泥控制HRT。對於PAEs之降解情況，其結果如圖1及圖2所示。

研究結果顯示，經過16天污泥馴養，HRT 5天DEHP濃度可由107.4±8.6 mg/L降低至10.6±1.2 mg/L，DBP濃度可由160.2±8.6 mg/L降低至20.1±1.5 mg/L；HRT 10天DEHP濃度可由109.8±9.7 mg/L降低至10.6±2.3 mg/L，DBP濃度可由165.3±26.0 mg/L降低至29.5±1.8 mg/L；HRT 15天DEHP濃度可由106.7±11.5 mg/L降低至6.3±1.6 mg/L，DBP濃度可由128.1±11.6 mg/L降低至11.0±2.1 mg/L；HRT 20天DEHP濃度可由104.6±9.5 mg/L降低至6.8±0.2 mg/L，DBP濃度可由119.1±3.3 mg/L降低至12.9±2.0 mg/L；HRT 30天DEHP濃度可由111.7±27.5 mg/L降低至11.5±4.6 mg/L，DBP濃度可由150.7±24.3 mg/L降低至9.4±1.8 mg/L。

##### (二) 馴養完成後微生物之活性評估

為了評斷馴養後高溫菌在不同PAEs濃度下之活性高低，本研究於16天之馴養期完成後，即對槽體中之污泥，進行不同濃度下之微生物活性評估試驗。試驗方法為採用美國環保署(U. S. EPA)所公告之標準方法2710B進行污泥比攝氧率試驗，

結果表示於圖3。結果顯示，經過馴養之污泥在添加PAEs濃度100 mg/L下之比攝氧率為最高，此結果在所有停留時間皆相同。此乃由於本研究將馴養期間之PAEs

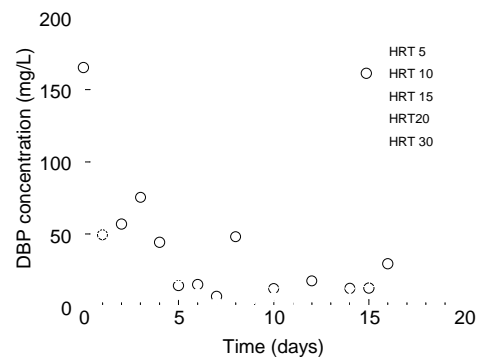


圖 1. 馴養期中之 DBP 濃度之變化情形

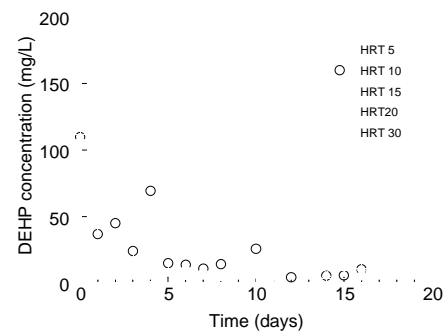


圖 2. 馴養期中之 DEHP 濃度之變化情形

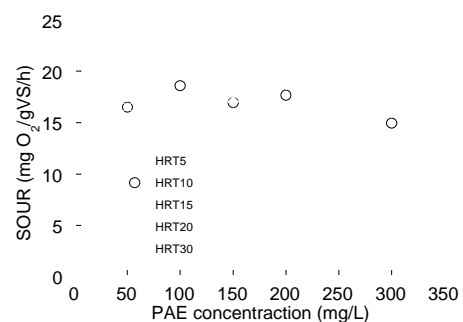


圖 3. 馴養期中之比攝氧率之變化情形

負荷調整為每天100 mg/L，使得高溫菌在此環境下經過16天漸漸適應與提升本身之活性，因而在100 mg/L下具有較高之活性，不同停留時間有相同之趨勢。

理論上，當污泥停留時間減少時，其一般性有機物負荷與 PAEs 負荷隨之增加，亦即入流之 PAEs 量有所增加，當微生物處於較高濃度之 PAEs 環境時，對於其活性之提升有較大幫助。此現象在到達 PAEs 入流濃度過高時停止，此時 PAEs 之量適足以抑制微生物活性。由圖 3 觀察出與理論相符合之趨勢，圖中以停留時間 5 天之比攝氧率最高，10 天與 15 天次之，以 20 天為最低。對於停留時間 30 天之活性不降反增，其原因為其使用之濃縮污泥 PAEs 濃度高於其他組別，因而有此現象產生。

### (三) 馴養完成後固相 PAEs 降解率

為了探討馴養完成後，活化高溫菌對於 PAEs 之降解率，並對於固液相間之 PAEs 濃度分佈有所瞭解，本研究於馴養完成後進行批次試驗，使用馴養完成之污泥，添加 100 mg/L 之 PAEs 後，在與馴養時完全相同之條件下進行為期 7 天之降解試驗。試驗期間，每隔 24 小時取樣分析固液相間之 PAEs 濃度，其結果如圖 4 及圖 5 所示。

在馴養階段結束時不同組別之總固體物含量各異，因而造成添加 PAEs 後有初始濃度不一之現象。降解試驗期間，由於 PAEs 之疏水特性，使得實驗初期所添加之 PAEs 慢慢由液相進入固相當中累積，因此圖 4 可見固相 DEHP 濃度於試驗前期有先增後減之趨勢，也正因為如此，使得固相當中 PAEs 濃度累積至一個極高之範圍，此點對於後續農地利用上極為不利。固相中 DEHP 經過為期 7 天之降解實驗後，降解率分別為 HRT30 之 55%、HRT20 之 90%、HRT15 之 45%、HRT10 之 73% 與 HRT5 之 74%，而為了判定馴養對於降解 DEHP 之成效，本研究尚對未經馴養之污泥，直接進行降解 DEHP 之實驗，結果發現未經馴養之高溫菌經過 7 天降解實驗，對 DEHP 僅有 28% 之降解率，由此可知利用馴養方式可大幅提升高溫菌降解 DEHP 之能力，且可間接證明 DEHP 降解主要為生物作用而非物理化學反應。

對於 DBP 之降解情形可見圖 5，由圖可得知高溫菌對於 DBP 之降解能力較 DEHP 為大。於試驗期間，除未經馴養之高溫菌與 HRT15 此兩組降解情況較為緩慢

之外，其餘組別均可在試驗進行之前 24 小時達到完全降解。

### (四) 固相 DEHP 降解動力模式

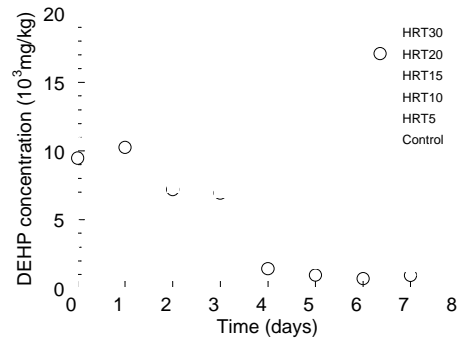


圖 4. 分解期中 DEHP 濃度之變化情形

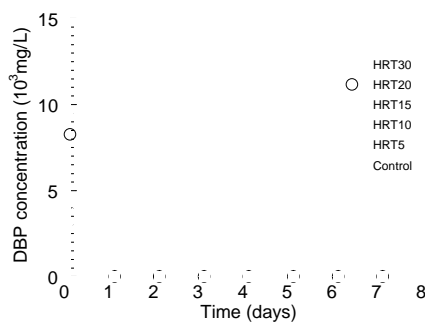


圖 5. 分解期中 DBP 濃度之變化情形

由於降解試驗中總固體物之多寡造成 PAEs 初始濃度不一，使降解率難以作為評斷不同停留時間下降解情況之好壞，且本研究希望能對於高溫菌降解 PAEs 之行為有所瞭解，故本研究對於生物降解 PAEs 之模式作一研究。然而圖 4 及圖 5 之結果顯示高溫菌對 DBP 之降解速率遠較 DEHP 為大，亦即在相同之停留時間下，若 DEHP 可以完全降解，則 DBP 必定可以完全降解。故本節以 DEHP 之生物降解模式為探討重點。

一般而言，微生物降解有機物之動力模式以 Hyperbolic saturation function 為代表，可表示如式 (1)：

$$r = \frac{r_m C}{K + C} \quad (1)$$

其中  $r$  = 反應速率或污染物降解速率  
 $r_m$  = 最大反應速率  
 $C$  = 污染物濃度

$K$ =half-saturation coefficient

當  $C \ll K$  時，式 (1) 可簡化為式 (2)

$$r = \frac{r_m C}{K} \quad (2)$$

此時降解反應為一階 (first-order) 動力模式，其反應常數為  $K_1$  可由式 (3) 求出

$$k_1 = \frac{r_m}{K} \quad (3)$$

而當  $C \gg K$  時，式 (1) 可簡化為  $r=r_m$ ，此時降解反應為零階 (zero-order) 動力模式，其反應常數  $K_0=r_m$ 。

Madsen *et al.* (1999)[4] 研究針對污泥摻合土中 DEHP 降解之動力模式作一探討，結果顯示 DEHP 礦化 (mineralization) 初期之動力模式與一階之動力模式較為吻合，而當反應超過 40 天之後，則以 fractional power 模式較為吻合。而本研究嘗試分別使用零階與一階動力模式與實驗數據相結合，一階與零階動力模式之污染物濃度對時間之關係可分別表示如式 (4) 與式 (5):

$$\ln C = a + K_1 t \quad (4)$$

$$c = b + K_0 t \quad (5)$$

研究結果以一階動力模式較為吻合，本研究將降解試驗所測得之 PAEs 取對數之後與時間作圖，如圖 6 所示。由圖中可求得反應常數  $K_1$  與截距  $a$ ，在求出反應常數  $K_1$  後，可由式 (6) 求出降解反應之半生期  $t_{1/2}$  (表 1)。

$$t_{1/2} = \frac{0.693}{K_1} \quad (6)$$

對於降解 DEHP 之反應，主要依循一階動力模式進行，此結果與 Madsen *et al.* (1999) 之結果相符，停留時間 30、20、15、10 與 5 天之試驗，其反應常數分別為  $0.1406 \text{ d}^{-1}$ 、 $0.4934 \text{ d}^{-1}$ 、 $0.1139 \text{ d}^{-1}$ 、 $0.2150 \text{ d}^{-1}$  與  $0.3277 \text{ d}^{-1}$ ，以停留時間 20 天之反應常數為最大，亦即對於降解 DEHP 之能力為最強。而各組之半生期則分別為 4.93 天、1.40 天、6.08 天、3.22 天與 2.11 天。

#### (五) 馴養完成後液相 PAEs 降解率

將離心後之上澄液經由過濾與固相萃取方式萃取濃縮後，施打 GCD 使得到液相當中之 PAEs 濃度，以探討馴養過後高溫菌

對於液相 PAEs 之降解能力。試驗結果整理於圖 7，由圖可知與固相濃度相較之下，液相中之 PAEs 濃度遠較固相中為低，因此對於環境中之威脅亦遠較固相為小，且證實污泥中 PAEs 多累積於固相當中。

液相當中 DEHP 降解情況並不如固相中明顯一致，五組實驗當中以停留時間 5 天與 10 天之最終濃度為最低，然而其初始濃度亦較其他組別為低。一般而言，若以高溫菌對於 DEHP 之降解能力而言，則液相當中之 DEHP 應可於實驗期間降解完全，然而伴隨著液相當中 DEHP 之降解，固相當中之 DEHP 釋出到液相當中，以維持固液相間之平衡，因此無法由其濃度推算出動力模式加以探討。

與固相中具有相類似之結果，液相當中之 DBP 濃度唯有在試驗初始時有測得，而後 DBP 即迅速降解，在經過 24 小時後，即完全偵測不出 DBP，且由於固相當中濃度亦降解殆盡，因此並不存在固液相間分配平衡之問題，故在一般情形下，以高溫好氧消化方式處理污泥，DBP 對於後續利用上並不造成任何影響。

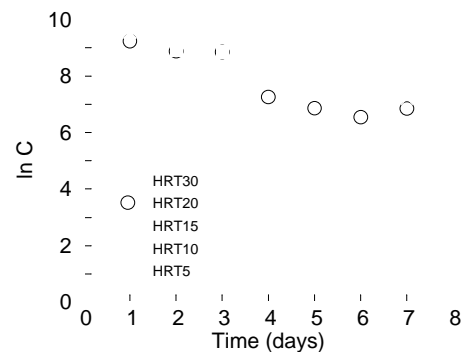


圖 6. DEHP 濃度對數值與時間之關係

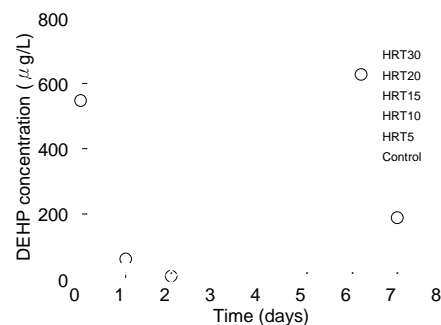


圖 7. 分解期液相中 DEHP 濃度之變化情形

### 五、參考文獻

- [1] 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
- [2] 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, pp. 50-59.
- [3] Wang J., Chen L., Shi H., Qian Y. (2000) Microbial degradation of phthalic acid esters under anaerobic digestion of sludge. *Chemosphere*, Vol. 41, pp.1245-1248.
- [4] Madsen P. L., Thyme J. B., Henriksen K., Moldrup P., Roslev P. (1999) Kinetics of Di-(2-ethylhexyl)phthalate mineralization in sludge-amended soil. *Environmental Science and Technology*, Vol. 33, pp. 2601-2606.