



# 生物毒性試驗與放流水標準制定之應用研究

## 子題一：本土性毒性數據資料庫之建立

委辦單位：行政院環保署

水質保護處

承辦單位：國立交通大學

環境工程研究所

計劃主持人：陳重元

協同主持人：吳俊宗 陳啓祥

計劃執行期間：84年7月—85年6月

# 生物毒性試驗與放流水標準制定之應用研究

## 子題一：本土性毒性數據資料庫之建立

委辦單位：行政院環保署

水質保護處

承辦單位：國立交通大學

環境工程研究所

計劃主持人：陳重元

協同主持人：吳俊宗 陳啓祥

助理研究人員：邱信翰 羅志英 李怡德

計劃執行期間：84年7月—85年6月

# 目 錄

執行摘要.....	i
報告摘要.....	vii
第一章 前言.....	1
第二章 文獻回顧.....	4
2-1 毒性鑑定及毒性減量方法.....	4
2-1-1 毒性減量.....	4
2-1-2 毒物鑑定評估.....	5
2-1-3 以毒物為基礎的毒性鑑定評估.....	5
2-2 本土性生物毒性試驗現況.....	7
2-2-1 國內生物毒性試驗現況.....	7
2-2-2 本土生物毒性測試標準方法.....	24
2-2-3 國內已發表之本土性生物毒性測試之生物種類及測試條件.....	24
2-2-4 國內混合毒性研究成果.....	27
2-2-5 生物毒性試驗的結論與建議.....	29
2-3 積體電路業的特性.....	30
2-3-1 半導體的工業特性.....	31
2-3-2 半導體業設備與人員配置特性.....	32
2-3-3 台灣半導體業的特質.....	32
2-4 積體電路廢水之污染特性概述.....	32
2-5 國外生物毒性資料庫調查與資料收集.....	35
2-5-1 美國生物毒性數據庫調查與收集.....	35
2-5-2 美國生物毒性數據庫調查與收集結論.....	37
第三章 基礎理論.....	40

3-1 毒物特性鑑定 .....	40
3-2 毒物的鑑定 .....	47
3-3 毒物確認實驗 .....	47
3-4 毒性單位 .....	48
3-5 生物毒性分析之比較 .....	48
第四章 儀器設備和實驗方法 .....	50
4-1 儀器設備及器材 .....	50
4-2 實驗方法 .....	52
4-2-1 毒物鑑定操作步驟 .....	52
4-2-2 毒性試驗 .....	55
4-3 水樣之毒性測試 (藻類) .....	62
4-4 魚毒試驗 .....	65
4-4-1 設備及試驗槽體 .....	65
4-4-2 試驗生物體 .....	66
4-4-3 生物培養用水及試驗稀釋水 .....	67
4-4-4 實驗方法 .....	67
4-5 水蚤毒性試驗 .....	69
第五章 實驗結果與討論 .....	70
5-1 毒性鑑定結果 .....	70
5-1-1 毒性特性鑑定 .....	70
5-1-2 特殊毒物鑑定 .....	78
5-1-3 毒物確認實驗 .....	82

5-2 毒性減量研究.....	87
5-2-1 離子交換樹脂.....	87
5-2-2 曝氣實驗.....	88
5-2-3 活性碳吸附實驗.....	90
5-2-4 改變pH值對毒性的影響.....	90
5-2-5 還原試驗結果.....	92
5-3 藻類毒性試驗的結果.....	94
5-4 水蚤毒性試驗結果.....	96
5-5 魚毒試驗結果.....	97
5-6 四種測試方法之相關性及敏感度比較.....	99
5-7 毒性物質相關資料.....	103
5-8 QA/QC 執行成果.....	106
5-9 生物毒性數據資料庫之準備工作.....	109
5-10 未來執行放流水毒性管制之一些問題.....	112
第六章 結論與建議.....	116
審查委員意見及主持人答覆.....	119
參考文獻.....	122
附錄A 處理可行性資料庫	
附錄B 月牙藻毒性試驗數據	
附錄C 水蚤毒性試驗數據	
附錄D Site-specific water quality criterion	
附錄E 氨在總氮中所佔比例與pH值得關係	

## 表 目 錄

表2-1 金屬對幾種藻類之半濃度抑制(EC <sub>50</sub> , ppm).....	9
表2-2 五種參考讀物在同一實驗室之水蚤靜水性急毒性測試所得半致死濃度的精密度.....	10
表2-3 重金屬汞、鎘、銅、鋅對草蝦( <i>Penacus monodon</i> )幼苗各期之半致死濃度.....	11
表2-4 重金屬汞、鎘、銅、鋅對砂蝦( <i>Metapenaeus monocreos</i> )幼苗各期之半致死濃度.....	11
表2-5 四種重金屬離子對不同種類明蝦的24小時半致死濃度值之比較.....	12
表2-6 泥鰍、香魚對氰化物、氟化物半致死濃度(ppm).....	12
表2-7 泥鰍、香魚對重金屬半致死濃度(ppm).....	12
表2-8 七星鱸、美洲鱸對數種重金屬半致死濃度.....	13
表2-9 七星鱸、美洲鱸對數種重金屬之安全濃度.....	13
表2-10 鯉魚、吳郭魚對數種重金屬安全濃度(ppm).....	14
表2-11 鯉魚、吳郭魚對數種重金屬半致死濃度(ppm).....	14
表2-12 幾種重金屬對鱗鯉、革鯉、吳郭魚、羅漢魚、草魚等之24、48及72小時之半致死濃度.....	15
表2-13 鯉魚、吳郭魚的重金屬半致死濃度.....	16
表2-14 各試驗生物之24小時半致死濃度.....	17
表2-15 銅、鎘對台灣一些淡水魚的急性毒性.....	18
表2-16 五種毒物對羅漢魚、白雲山、鯉魚及石賓的急速毒性(96h LC <sub>50</sub> .....	

ppm).....	19
表2-17 五種參考毒性物質對幾種魚類之急毒性(LD <sub>50</sub> )比較.....	19
表2-18 Microtox所測得之重金屬之相加性指標.....	20
表2-19 魚類與Microtox之混合毒性試驗結果比較.....	21
表2-20 魚類與Microtox之混合毒性試驗結果比較.....	21
表2-21 以Microtox方法測定十種毒性物質，經Probit及Weibull法分析之半抑制濃度.....	22
表2-22 魚類之相關混合毒性試驗結果整理.....	23
表2-23 已公告和正在研擬中之本土生物毒性測試標準方法.....	24
表2-24 本土性生物毒性測試所使用之生物、方法及測試原理.....	25
表2-25 國內使用生物作為毒性測試之應用類別、測試生物及其參考文獻.....	26
表2-26 國內生物毒性測試曾經使用過之生物種類、測試時間及載明其測試條件之代表性文獻.....	27
表2-27 美國環保署風險減低工程實驗室處理可行性資料庫.....	38
表2-28 美國環保署整合性風險資料系統.....	38
表2-29 美國環保署水生生物毒性資料庫.....	39
表2-30 國際電腦網路環境毒性資料庫.....	39
表3-1 實驗室不同處理方式對毒物去除的影響.....	42
表3-2 毒性百分等級 ( Bulich, 1982 ) .....	48
表3-3 毒性對數等級 ( Bulich, 1982 ) .....	49
表4-1 Microtox之毒性數據轉換.....	58
表4-2 月牙藻基礎培養液成分.....	62



表4-3 Krauss微量元素溶液成分表.....	62
表5-1 A廠四次採樣廢水之pH值.....	70
表5-2 A廠不同採樣時間之初始毒性值.....	71
表5-3 A廠9/27之實驗結果.....	72
表5-4 A廠10/23氟廢水在pHi下所做的毒性測試.....	72
表5-5 A廠10/23放流水之處理方式與毒性變化.....	73
表5-6 A廠10/23放流水水樣之毒性分析.....	74
表5-7 B廠歷次採樣初始毒性強度(T.U.).....	75
表5-8 C廠歷次採樣初始毒性強度(T.U.).....	77
表5-9 B、C兩廠氟離子濃度與毒性強度的關係.....	78
表5-10 C廠廢水中H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 濃度與毒性強度的關係.....	79
表5-11 B、C兩廠COD與毒性的關係.....	81
表5-12 B、C兩廠放流水分別經C18及Silica吸附後毒性變化.....	82
表5-13 H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 的Microtox毒性測試結果.....	82
表5-14 4/23 C廠毒性存在時與毒性完全去除後之主要毒性物質濃度.....	83
表5-15 C廠4/23廢水的Confirm Test.....	84
表5-16 4/23 C廠處理前與毒性完全去除後之理論與實際毒性強度.....	84
表5-17 C廠5/6廢水的Confirm Test.....	85
表5-18 5/6 C廠處理前與毒性經處理減至最低後之主要毒性物質濃度.....	85
表5-19 5/6 C廠處理前與毒性經處理減至最低後之理論與實際毒性強度.....	86

表5-20 離子交換流速對毒性去除的影響.....	88
表5-21 不同pH值下曝氣1小時毒性的變化.....	89
表5-22 A、B、C三廠之放流水之水質分析結果.....	94
表5-23 B廠3/5廢水處理方式與毒性變化關係.....	95
表5-24 4/2 C廠魚毒與Microtox結果比較.....	97
表5-25 4/30 B廠魚毒與Microtox結果比較.....	98
表5-26 四種生物測試法對積體電路排放廢水原水之EC <sub>50</sub> 及LC <sub>50</sub> 值比較.....	100
表5-27 過氧化氫之物理性質.....	105
表5-28 由硫酸銅所做的控制圖.....	108

## 圖 目 錄

圖2-1 傳統毒性鑑定步驟.....	6
圖2-2 IC工廠廢水處理流程圖.....	34
圖3-1 毒物鑑定評估流程.....	41
圖3-2 毒物特性鑑定步驟(TIE phase I Procedure).....	46
圖4-1 毒性物質經Microtox標準分析程序之濃度稀釋圖.....	59
圖4-2 32個培養槽位置圖.....	60
圖5-1 A廠放流水經各種處理後毒性減量的效果.....	71
圖5-2 B廠歷次採樣毒性強度變化.....	76
圖5-3 B廠歷次採樣廢水經不同處理方式毒性平均去除效果比較.....	76
圖5-4 C廠歷次採樣毒性強度變化.....	73
圖5-5 C廠歷次採樣廢水經不同處理方式毒性平均去除效果比較.....	78
圖5-6 B、C兩廢水中氟離子濃度與毒性強度之關係.....	79
圖5-7 C廠廢水中H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 濃度與毒性強度關係圖.....	80
圖5-8 B、C兩廢水中NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (NH <sub>3</sub> )濃度與毒性強度之關係.....	80
圖5-9 排放廢水COD與毒性強度的關係.....	81
圖5-10 H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 濃度與毒性強度關係圖.....	83
圖5-11 離子交換樹脂對毒性去除效果的比較.....	87
圖5-12 曝氣處理對毒性去除效果的比較.....	89
圖5-13 活性碳吸附對毒性去除效果的比較.....	90
圖5-14 C廠4/23廢水毒性變化與pH值的關係.....	91
圖5-15 C廠5/6廢水毒性變化與pH值的關係.....	91

圖5-16 C廠5/6採樣還原實驗結果.....	92
圖5-17 C廠4/23採樣還原實驗結果.....	93
圖5-18 B廠4/30採樣還原實驗結果.....	93
圖5-19 4/2 C廠Microtox EC <sub>50</sub> 值與魚毒LC <sub>50</sub> 值相關性比較.....	97
圖5-20 <i>Daphnia</i> LC <sub>50</sub> 值與Microtox EC <sub>50</sub> 值關係圖.....	101
圖5-21 <i>Daphnia</i> LC <sub>50</sub> 值與月牙藻 EC <sub>50</sub> 值關係圖.....	101
圖5-22 Microtox EC <sub>50</sub> 值與月牙藻 EC <sub>50</sub> 值關係圖.....	102
圖5-23 Microtox 以硫酸銅所做的控制圖.....	107
圖5-24 本土性生物毒性數據資料庫、放流水資料庫、RREL間關係示意圖 .....	110

計畫名稱：生物毒性試驗與放流水標準訂定之應用研究  
(子題一：本土性毒性數據資料庫之建立)

審議編號：EPA-85-E3G1-0907

計畫執行單位：交通大學環工所

計畫主持人：陳重元

計畫期程：84年7月1日起85年6月30日止

計畫經費：1005仟元

## 執行摘要

### 一、摘要

本研究預計以兩年時間建立本土性毒性資料庫，第一年工作為收集本土性生物毒性數據資料，找尋國外現有的資料庫，並建立本土性資料庫的結構。毒性資料庫的所收集整理的内容包括魚類、無脊椎動物、細菌類...等等，本研究並將國外主要毒性功能及内容加以討論，並對未來本土性毒性數據資料庫的架構加以規劃。本研究也發現造成電子工業廢水中毒性的主要毒性物質為 $H_2O_2$ 、 $NH_3$ 及 $F^-$ 。

The purpose of this project is to establish a toxicity database of indigenous aquatic organisms. The duration of research was set to be two years. The scope of the first year's work includes the collection of toxicity data for indigenous organisms, review of existing foreign toxicity databases, and setting up the basic framework for the indigenous databases. Toxicity data from various sources, including fish, invertebrates, bacteria, etc., were collected and compiled. The major foreign databases were also identified and their functions were discussed. Lastly, the framework for the proposing indigenous toxicity database was determined. The study also investigated the toxic effects of wastewaters from electronic industry. It showed that the major toxicants in the above wastewaters are from  $H_2O_2$ ,  $NH_3$ , and fluoride ions.

## 二、前言

由於環境污染日益嚴重，污水的性質也日趨複雜，傳統的水質管制標準並無法有效管制廢水中的毒性物質，因此有必要另外訂定一套標準來管制放流水中的毒性物質。此一架構包括三要件：（一）標準方法（二）本土性生物毒性數據資料庫（三）毒物鑑定及毒性減量之方法。

本年度在資料庫建立方面已完成本土性生物之數據收集、國外相關資料庫之回顧、生物毒性數據資料庫之功能規劃，亦就未來執行管制所可能面臨之問題與對策予以討論。

本研究並對積體電路業廢水進行毒性鑑定及減量的研究。在研究中發現造成積體電路業廢水毒性的主要物質為 $H_2O_2$ 、氟離子、氮及銨離子，由毒性減量的研究發現可用活性碳吸附、陰離子型樹脂、添加還原劑等操作方式可有效去除毒性，其中活性碳吸附是對各廠均有相當效果的處理方式。

## 三、研究方法

本年度在資料庫建立方面一方面收集本土性生物毒性試驗之數據，同時對國外主要的毒性數據資料庫亦有大略之回顧。在數據收集方面，以現有的資料來看，毒性物質之種類不多，但是生物物種方面則已小有可觀。由於是國內第一次進行搜集及整理之工作，無法做到詳盡完善之地步，故日後之補充及改善必須持續進行。

積體電路廢水毒性鑑定方面，參考其製程及原料特性，遵照美國EPA的毒性鑑定操作步驟，先由第一階段毒物特性實驗掌握毒物的特性，再由儀器分析來確定毒物在水中的濃度，並經由物化處理將其去除，最後的毒物確認實驗將去除後的毒物再添加回去，以確認毒性物質再廢水中對毒性影響大小，及多種毒物存在時的互動關係。

## 四、結果

本土性資料庫之規劃如下述，基本上是三個獨立之資料庫，在執行時至少可同時開兩個視窗以便彼此溝通，這三個資料庫分別為本土性生

物毒性數據、RREL Data Base、及工廠放流水資料庫，後者將考慮使用水保處列管工廠之資料檔修改而成，使用者可根據放流水中各種毒性物質濃度，以毒性相加模式推估其對某種生物之毒性，不過由於大部份之放流水數據仍局限於傳統水質項目，可用之數據不多，故如果發覺同時納入三個資料庫有實質上的困難，則考慮將工廠放流水資料庫獨立出來。生物毒性數據資料庫之功能包括資料之輸入、儲存、讀取、搜尋等，搜尋以關鍵字之方式輸入，可以毒性物質或生物名稱進行，統計功能包括相關性分析及繪圖，此外、亦可針對單一毒性物質依不同生物物種之敏感度予以排序，或考慮多種毒性物質，以各物種敏感度之幾何平均值進行排序。

本研究並針對積體電路業廢水進行毒性減量之研究，根據毒性鑑定結果發現：構成積體電路業廢水主要毒性物質為 $H_2O_2$ 、氟離子、氨及銨離子。經由毒物確認實驗比較各毒性物質對整體毒性的影響後可知，單一毒性物質影響力順序為 $H_2O_2 >$  氟離子  $>$  氨及銨離子。且三個主要毒性物種共存時會發生協同作用 (Synergism)，大幅度提高廢水的毒性。由毒性減量的研究發現可用活性碳吸附、陰離子型樹脂、添加還原劑等操作方式可有效去除毒性，其中活性碳吸附是對各廠均有相當效果的處理方式。另各廠可依照其成分特性選擇更佳的操作方式。如B廠可採用曝氣處理方式，C廠可採用添加還原劑的方式來處理。研究中的四種生物急毒性試驗之敏感度順序為 水蚤  $>$  魚毒(白雲山)  $>$  Microtox  $>$  月牙藻。

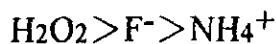
## 五、結論

- (1) 生物毒性檢測有其必要性，最主要原因是其比物化分析較能實際反應出毒性物質對環境中生物的實際影響。一種毒性物質在環境中所造成之影響，有時與用化學方法所測得之濃度概念相去甚遠，原因是環境中的諸多因素會影響其毒性表現。毒性物質在環境中之毒性表現，唯有以生物作為測試最能真實表示。因此，近年來各已開發國家已將生物檢測列為環境毒性物質之必要檢測項目之一。國內過去在此方面之研究顯然不足，離實際應用仍有一大段

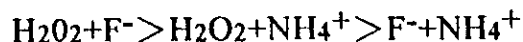
距離。

- (2) 充實本土性生物毒性資料之重要性：國外從事生物毒性檢測已有悠久歷史，前後投入相當多的人力和物力，才能建立目前可用的資料庫。國內在此方面之起步較晚，所投入之人力物力也與先進國家相去甚遠，以目前之資料尚難成為實用之資料庫。儘管有些資料，如部份之生物檢測方法等，可以直接引用國外，但是一些具本土性之資料，唯有賴國內自行進行調查和研發。政府當應重視此方面，投入更多的人力和物力，支持研發，才能使環保工作落實於本土化。
- (3) 從過去之文獻看出，國內過去比較多使用單一生物作為毒性檢測材料，雖然使用單一生物有其經濟性和方便性，但是毒性物質種類繁多，各種生物對毒性物質之反應有侷限性，容易造成測試時之偏差，因此，較合理的生物毒性檢測應使用二種以上之生物。再者，國外文獻中多使用食物鏈中不同階層之生物作為檢測之材料，因為較合理的生物毒性檢測，應使用食物鏈中不同階層之生物作為材料。
- (4) 根據毒物鑑定的結果發現，造成積體電路業廢水毒性的主要物質為 $H_2O_2$ 、 $F^-$ 、 $NH_4^+$ 以及部分的有機物。經由確認實驗發現 $H_2O_2$ 是造成IC廠毒性的最主要物種，其次為 $F^-$ ，而有機物部分經用 $C_{18}$ 及 $Silica$ 兩種固相吸附的結果比較顯示， $C_{18}$ 的吸附效果較佳，也就是非極性的有機物所占比例較大。

對於構成IC廠毒性的主要物種中，對於放流水毒性的單獨影響



兩種可能毒性物質同時加回廢水時其對毒性大小的影響順序為



若這三組兩兩相加的結果均發生拮抗作用 (Antagonism) 的現象，即兩者同時加入並未如預期將其單獨加入時所增加的毒性加上；這與廢水中還有其他物質，會對整個毒性架構造成影響。

但是當這三個毒性物種一同加入廢水中，卻發生了協同作用 (Synergism) 的效果，此發現證實：廢水中某些造成毒性的物種即使很高濃度存在未必會造成極大的效應，但其他某物種一出現即可使毒性效



應大幅度提升。

#### 六、建議：

國外採用複雜且嚴謹之毒性管制方法有其原因，主要是因為下水道系統發展完善，故大部份之污染源最終皆匯集至公共污水處理廠，故所需管制目標很少。反觀我國之情況則有污水下水道不普及且小型工廠林立，以致管制目標眾多之特殊性，其次、我國工廠放流水毒性偏高，而河川之枯水期流量極低，對所排入工業廢水之稀釋能力不足，故在現階段要訂定以慢毒性為考量之水質標準，可能造成極嚴苛之要求。同時、環保署本身亦有技術人力不足之問題。

考量前述我國特殊之水污染背景，建議在管制初期以相對毒性為依據，此時期之管制目的為有效地減少毒性物質排放量，藉由工廠放流水毒性調查，了解主要的排放源並建立毒性排放量統計表，管制標準之訂定並非基於安全性之考慮，而是針對工廠放流水毒性之現況來制定，此一管制方式實際上是對現況的妥協，但卻是改善毒性物質污染之有效方法，而且、一項標準之制定有其時效性，絕非萬年不變，當我們能有效地減少毒性物排放量以後，自然可以進一步制定更嚴謹之水質標準。環保主管單位應審慎地考量本身的執行能力，並根據社會狀況制定適合本國國情之管制方法。

建議執行管制之步驟如下：

1. 工廠放流水毒性調查。
2. 技術人員培訓。
3. 建立毒性排放量統計表，制定管制目標(例如、三年內減少90%毒物排放量)及水質標準。
4. 建立地區性之水理毒性實驗室，負責魚類急毒性實驗及個案研究(例如本土性生物之急慢毒性關係、流域生態歧異度之變化、生物敏感期ELS毒性影響等)。

5. 執行管制，對不合格工廠提供技術輔導或協助其遷至工業區內。

6. 成效檢討、更新管制標準及測試方法。

另一個急迫的問題是放流水標準將於87年度更進一步提高，部份高級處理有可能導致放流水毒性升高，環保單位對此應做充份之評估。事實上，上述之現象早已存在於我國，以本人進行之醫院放流水鑑定研究結果顯示，其生物處理之放流水皆無毒性反應，加氯消毒後排放水之毒性升高至100-400毒性單位之間（以Microtox EC50計），幾乎全為加氯消毒所致，考量全國所有醫院之放流水如皆有相同問題，其對水體環境之危害實難估計，故有必要對管制標準依毒性之考量子以重新檢討，而毒性管制更應即早實施。

# 生物毒性試驗與放流水標準訂定之應用研究

## (子題一：本土性毒性數據資料庫之建立)

### 報告摘要

#### 第一章 前言

本章說明毒性架構的內容，毒性數據資料的工作，本年度在本土性毒性數據來源說明、資料庫收集，以及電子業廢水所含的毒性物質加以說明。

#### 第二章 文獻回顧

本章內容包括傳統毒性鑑定的流程概述，國內生物毒性試驗現況、本土性生物毒性測試標準方法、國內已發表之本土性生物毒性測試之生物種類及測試條件、國內混合毒性的研究成果、對生物毒性試驗的結論與建議。

另一方面本章亦對積體電路工業的特性，其廠內操作概況及廢污水之成分、特性作一簡要的說明；也收集美國生物毒性數據，並對美國現有的毒性數據資料庫現況作一概括性的說明。

#### 第三章 基礎理論

本章最主要說明美國環保署的毒性鑑定流程，包括毒物特性鑑定的方式、毒物鑑定的方法、將所鑑定出的毒物加以確認，以及由這些資訊來決定毒性減量的方式，並對毒性單位的意義、毒性等級的劃分加以說明。

#### 第四章 儀器設備和實驗方法

本章說明本研究中所用的儀器、設備，實驗時的操作方法、條件，並說明月牙藻、魚毒試驗、水蚤試驗的培養及實驗方式，以及 Microtox 操作方式。

## 第五章 實驗結果與討論

本章將對電子業毒性鑑定的結果加以說明。內容包括主要毒性物質濃度的偵測，以及主要毒物單獨對毒性的影響，共存時對整體毒性的影響；也用不同處理方式作毒性減量的評估，尋找最佳的操作條件，以及不同廠毒性減量的方式探討。

研究者也分別用月牙藻、魚毒（白雲山）、水蚤作毒性測試，並比較這些測試方法間的敏感度及相關性，結果發現 $H_2O_2$ ,  $NH_3$ ,  $F^-$  是造成電子業廢水毒性的主要原因。由毒物確認實驗比較各毒性物質對整體毒性的影響後可知，單一毒性物質影響力順序為 $H_2O_2 > F^- > 氮及銨離子$ 。且三個主要毒性物種共存時會發生協同作用（Synergism），大幅度提高廢水的毒性。由毒性減量的研究發現可用活性碳吸附、陰離子型樹脂、添加還原劑等操作方式可有效去除毒性，其中活性碳吸附是對各廠均有相當效果的處理方式。

本章中亦對主要毒性物質的特性加以說明，並對生物毒性數據資料庫目前收集狀況，未來毒性架構的規劃，以及國內外各種資料庫間資料尋找和互動關係的說明，還有對環保署未來執行毒性管制時可能遇到的問題、如何執行，並在兼顧環境保護與工業發展的方式下，循序推動此一管制的方式，還有如何迅速有效掌握廢水毒性來源，並提供廠商減量方式都在報告中有詳細說明。

## 第六章 結論與建議

本章中將本研究所做實驗結果對廠商提出建議，並作為環保署等主管機關及業界參考。也對如何早日施行此一管制標準，及建立完整資料的方式提出建議。



# 第一章 前 言

近年來由於工商業發展迅速，環境污染日益嚴重，不僅在量的增加，廢水性質亦日趨複雜；因此有必要在傳統的水質指標外另外建立一套對人體及環境生態有關之毒性管制標準，以有效限制放流水中毒性物質的排放。

為配合環保署日後對工業放流水執行生物毒性管制，必須先發展一套健全的管制架構，此一架構至少應包括：

(一) 標準方法 (二) 本土性生物之毒性數據資料庫 (三) 毒物鑑定及減量方法。本研究預計以兩年的時間建立本土性生物之毒性數據資料庫，本年度在資料庫建立方面預期可完成本土性生物之數據收集、國外相關資料庫之回顧、生物毒性數據資料庫之功能規劃，並對未來執行管制所可能面臨之問題與對策予以討論。並對電子業進行廢水之毒性鑑定及毒性減量研究，增加對該行業廢水成分及毒性減量的研究，順便收集毒性數據資料，下年度目標為完成資料庫之程式撰寫，資料輸入及測試等工作。

數據資料庫部分之工作包含下列三項：

(一) 收集本土性生物毒性數據：由國內期刊論文、研究報告及其他資料來源收集相關毒性數據，除了生物體對毒性物質之 $LC_{50}$ 、 $EC_{50}$ 、MATC或NOEC值之外，測試的環境因素，如對毒性有重要影響者（如pH、硬度、溫度）亦為收集對象。其作法是一方面收集國內相關毒性研究報告之毒性數據，另一方面繼續對國內各型工業廢水以Microtox、魚類、水蚤及藻類四種試驗作毒物鑑定，以產生本土性之毒性數據。

國內的毒性數據文獻資料收集方面，依照測試方法的不同計收集了藻類、浮游動物、魚蝦類和細菌等四類的資料，主要來源為水產試驗所、農藥試驗所、環保署等單位，現正進行整理。

(二) 現有毒性資料庫之回顧研究：收集國內外現有毒性數據資料庫，其中包括 (1) RREL Treatability Database，(2) Integrated Risk Information System(IRIS)，(3) Aquatic Information Retrieval Database(Aquire)，(4) 國際電腦網路等主要之資料庫，主要研究各資料庫之資料儲存、架構及功能，數據種類等項目。

(三) 資料庫之功能規劃：現階段訂有下列數項：

- a. 生物毒性資料之輸入、儲存、讀取及修正。
- b. 具有統計、序率、繪圖等功能，可進行如相關度分析等工作。
- c. 具有使用簡易之介面。
- d. 結合環保署現有資料進行暴露量—效應評估等工作（可行性研究）。
- e. 對單一毒性質，由急毒性數據推估慢毒性(如NOEC)。
- f. 根據單一毒性數據，以毒性相加模式(simple addition)，推估多種毒性物質之混合毒性，可用於評估工業廢水之毒性。

本研究之實驗工作將針對積體電路及其他高科技廢水進行毒性評估、毒物鑑定、及毒性減量三項研究，實施方法主要以生物毒性評估，化學分析，環工單操及單元程序三部份工作加以整合，以解決毒物污染之問題。所使用之毒性試驗方法包括：Microtox、魚類毒性(白雲山)、*Daphnia sp.*、藻類(月牙藻)四種。

經由對該行業原料特性及製程及實驗的研究發現，造成積體電路廢水毒性的主要因為 $H_2O_2$ 、氨、氟離子以及部分有機溶劑和並可能有部分清潔劑；而重金屬則不存在於積體電路廢水中。

有機溶劑為在製程回收廢棄溶劑過程中不慎露出，或者因為用清潔劑清洗作業場所及地板時去除附著在該處之溶劑，其量雖不很大，但卻會造成一定程度的影響。

$H_2O_2$ 為一常用之強氧化劑，其不僅本身有毒性，亦會催化一些反應之進行，使毒性作用加強（synergism）。而氨則會對魚類及水體生物造成毒害性，其影響程度與其在廢水中的濃度及水體的pH值有關。當pH值升高， $NH_3$ 在總氨中所占的比例增加；但因而也會因濃度過飽和而造成部分去除，所以毒性反而降低。

氟離子則是積體電路廢水對毒性影響較大之陰離子。因為氟離子要造成毒性所需濃度比其他陰離子來得低，而且氟並不是一般自然水體經常且以一定量存在之物質，其對受試生物及整個環境之毒害性也較大。

在毒性的去除方法方面，因廢水性質特殊，其毒性可能是因為有機物與 $H_2O_2$ 等物質作用而產生毒性的效應，所以要使毒性減量或完全去除，可以嘗試將有機物或者 $H_2O_2$ 等物質減少至不發生毒性或是可接受的程度。有機物可用 $C_{18}$ （去除非極性有機物），Silica（去除極性有機物）活性碳吸附或者用曝氣法來去除揮發性有機物並將一些可氧化的有機物氧化去除或降低其毒性。 $H_2O_2$ 則可用硫代硫酸鈉等還原劑將其減量，加入適量的還原劑可將其去除，或者使其不會再造成其他物質產生毒性。

去年度對電鍍廢水進行毒性鑑定發現，廢水中主要毒性物質為氰化物、銅、錫、餘氯及揮發性有機物；最主要的毒性來自銅。最可行之毒性減量流程為活性碳吸附及陰陽離子交換樹脂，而陰離子交換樹脂效果比陽離子交換樹脂好。而廢水中氯離子、氟離子、磷酸三鈉廢水以及鐵、錫、硬度與揮發性有機物，均會與銅產生交互作用，使混合毒性的效果下降。四種測試生物的敏感度與本研究相同。

本研究預期可完成本土性生物毒性數據收集、國外相關資料庫之回顧、生物毒性數據資料庫之功能規劃，亦就未來執行管制所可能面臨之問題與對策予以討論，並且能對研究所發現的主要毒性物質提供處理減量的建議，並且比較不同測試生物對廢水的敏感度，以作為未來選擇測試生物的依据。



## 第二章文獻回顧

### 2-1 毒性鑑定及毒性減量方法

#### 2-1-1 毒性減量

美國於1977年所修訂「清淨水質法案」(Clean Water Act, CWA)中明文陳述對各州水域毒性物質排放政策基礎，這基礎是為達到污水零排放的目的。但此不是一蹴可及的工作，所以美國環保署提出五年的「國家污染排放減量系統」(National Pollutant Discharge Elimination System, NPDES)計劃，來制定第一階段排放標準，以循序漸進的方式達到CWA而NPDES制定此標準的主要考慮因素如下：

- (1) 以目前所能達到的控制技術為依據。
- (2) 毒性物質基本資料。
- (3) 環保署的限定標準。
- (4) 能符合排放水無毒性物質的政策。

NPDES最初所設定標準是以傳統物化分析方法為基礎，如懸浮固體(SS)，色度(color)，生化需氧量(BOD)，隨後加入環保署所設定的129種優先列管毒物為考慮項目，但無論如何限定污染物排放，總是無法達到CWA所要求標準。因為廢水成分複雜，常會有其他毒性化學物質存在，而這些化學物質未必在列管範圍內，但排入水體仍將造成嚴重傷害。因此美國環保署在1984年發佈「毒性污染物之水質排放限制發展政策」(Policy for the Development of Water Quality-based Permit Limitations for Toxic Pollutants)，以逐步分析和分離的原理，配合毒性試驗評估，來控制毒性物質的排放，以彌補化學分析上的不足。對於非傳統污染物及毒性物質，

以傳統的分析、評估及控制技術，難以有效達到CWA所要求之標準，如毒物對生物體的毒性強度、有毒物質最終排入水體對環境所造成的衝擊。

美國環保署於1989年訂定毒性減量評估 (Toxicity Reduction Evaluation)，其主要目的式希望能降低廢水中的毒性物質，以符合政府所訂的排放標準，而水質標準包括廢水的急、慢毒性試驗。其所規定任何限制的目的是為保護水體能永續利用，降低毒物對環境的影響。當工廠排放廢水無法達到政府所定的標準時，有關當局便可命令工廠作毒性減量的工作。

## 2-1-2 毒物鑑定評估

傳統的毒性鑑定方法為僅針對優先列管毒物和具有毒性數據的毒物所作的鑑定工作。但因廢水的成分複雜，且毒性物質彼此間可能有相互作用的關係，況且目前的毒性資料庫只佔所有化學物質的21%，每年又不斷有新的化學物質被使用，且其中又不乏有毒性之物質，我們無法僅由一些化學分析工作預測各種毒性物質混合後之效應；如毒性相加 (additive)、協同作用 (synergism) 或拮抗作用 (antagonism)。況且傳統鑑定方法無法兼顧經濟效益，在鑑定毒物時常花費數倍的人力、物力以及財力。

傳統毒物鑑定的觀念與流程如圖2-1所示：

## 2-1-3 以毒物為基礎的毒性鑑定評估 (Toxicity based approach)

以毒性為基礎的鑑定評估是在還未執行任何儀器分析前，先從排放廢水中分離出毒性物質；為達成分離的目的，必須並用分離技術和毒性試驗。由於先判定出毒物的物化特性，因此在作化學分析工作，能選擇正確有效的化學分析方法，且因較充分掌握分離液的成分特性，可使毒物鑑定的工作減輕，而效益卻增加。

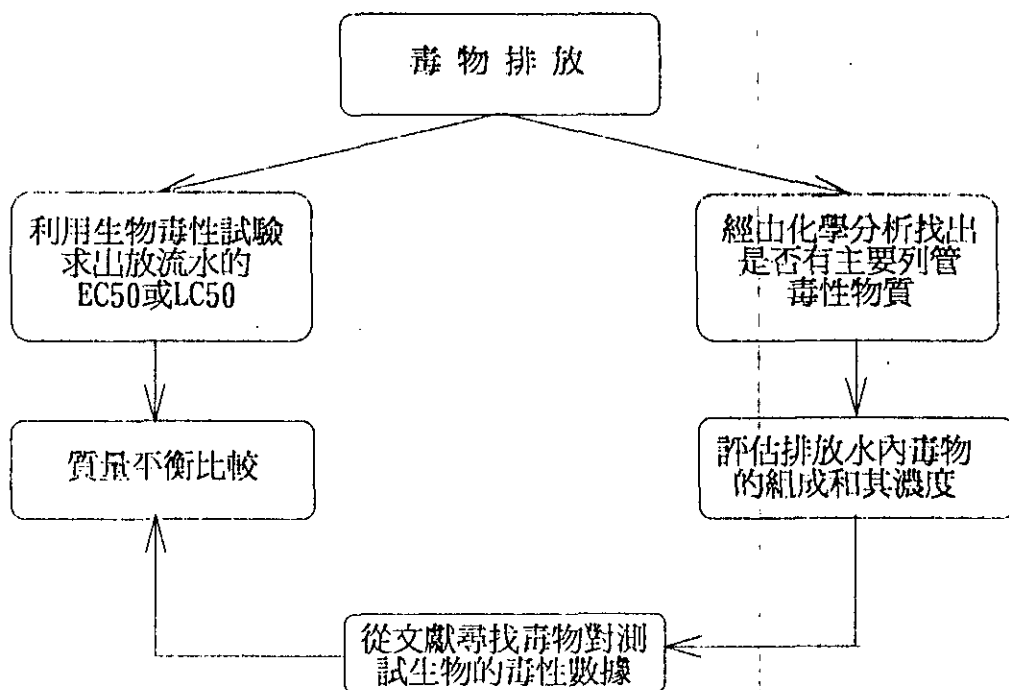


圖2-1 傳統毒性鑑定步驟

(一) 傳統毒物鑑定工作最主要的缺點在於：毒性物質和化學分析結果並無直接相關性存在（如毒物劑量和受測生物之反應）。而以毒性為基礎的鑑定便可有效的找出此兩者間的相關性。

Walsh & Garnas(1983)為最早利用此種方法進行研究的學者，當時他們利用細菌鑑定化學物質的致癌性，並於其後成功分離鑑定出致癌物。至於利用細菌作急、慢毒性試驗就沒鑑定致癌性那麼順利，其可能原因如下：

- (1) 因許多操作步驟會因人為添加的毒性，而無法求出水樣真正的毒性。
- (2) 分離過程對於某些物質無法有效的分離，還是會有混合毒性的存在。
- (3) 許多分離程序會造成某些毒物的消失，如揮發性的毒物很容易在曝氣和萃取處理程序上消失。

## 2-2 本土性生物毒性試驗現況

### 2-2-1 國內生物毒性試驗現況

水環境之生物毒性測試有多種方法，有針對急毒性、慢毒性等訂定不同之測試方法，及選定不同之測試生物。測試生物方面，一般係自水生生態系中不同之食物鏈階層，各選定合適之測試生物。由於食物鏈中各階層所代表之意義不同，因此較完整之水環境生物毒性檢測至少包括初級生產者（如藻類）、初級消費者（如浮游動物）、次級消費者（如魚類）和分解者（如細菌）等。此外，毒性物質之生物毒性，會隨地理環境等條件之不同而異，同一毒物濃度在不同環境條件下會顯現不同的毒性效應，因此在檢驗毒性時，以選擇較敏感的本土生物種類為材料，是生物毒性測試的一般原則和期望。

依測試方式之不同，可分為單一物種與多種物種測試。下文即依材料之不同，分為藻類、浮游動物、魚蝦類和細菌等四類作分別敘述：

## (一) 單一物種測試

### 1. 藻類

以藻類為測試材料來檢驗水樣毒性，在國外已有悠久的歷史，但是在國內卻起步甚晚，最早之報告始自民國八十年（吳，1991；陳&陳，1991,1992）。前者係利用藻類作為檢測生物製劑之毒性，及用於評估生物製劑使用時對環境影響之安全性。測試方法和原則與國外一般所用者相同，係採用批次培養方式，以測定四種環境用生物製劑對藻類生長之抑制作用，作為評估之依據。該文首次以自本地分離之藻種為測試材料，包括單細胞藻種：*Anacystis nidulans*, *Chlorella* sp. 和 *Selenastrum capricornutum*，及在自然環境下形成群聚，而實驗室內培養時為單細胞的 *Microcystis aeruginosa* 等，從測試中最後選定二種較適合作為測試之藻種，原核藻及真核藻分別為 *A. nidulans* 及 *S. capricornutum*，而以後者最適合作為測試之藻種，此藻種與國外多數文獻上所用之種類相似。該文對最適初始藻類濃度、培養條件、最佳檢測時間等有描述。

陳&陳(1991, 1992)的報告係針對獲自國外之六種藻類，即 *Anabaena flos-aquae*, *Cyclotella* sp., *Microcystis aeruginosa*, *Nitzschia* sp., *Selenastrum capricornutum*, *Synedra* sp. 等，對重金屬銅、鉛、鋅、鎘、汞等之敏感性進行研究，並比較各藻種作為檢測生物之適用性，其結果乃建立重金屬對藻類之毒性資料，結論中建議適合檢測之藻種為 *Cyclotella* sp. 和 *S. capricornutum* 等二種，文中並提供有關測試條件之比較和測試藻種對上述重金屬之敏感度（表2-1）。

台灣省農業藥物毒物試驗所曾嘗試以藻類作為檢驗農藥等之材料，生物技術開發中心也曾自本地分離出藻種，以作為生物檢測之材料，但是其結果未對外公開。以本土品種之 *S. capricornutum* 為材料，作為電鍍廠污水之毒性測試為正式應用藻類作為污水檢測之報告（陳等人，1995），報告中有測試之條件、敏感度及其與其他測試生物如水蚤、魚類及螢光菌(microtox方法)之比較。

表2-1 金屬對幾種藻類之半抑制濃度(EC<sub>50</sub>, ppm)。

金屬	<i>Anabaena flos-aquae</i>	<i>Cyclotella</i> sp.	<i>Microcystis aeruginosa</i>	<i>Nitzschia palea</i>	<i>Selenastrum capricornutum</i>
Pb	391	5.55E-5	1.97E-6	3.43	1.97
Hg	2.76E-3	8.98E-4	6.58E-5	2.63E-4	8.95E-3
Ni	5.22E-3	3.05 E-3	<4.2E-7	0.185	0.269
Cd	0.491	3.75E-2	5.12E-6	0.115	0.026
Cr	6.5	8.57E-3	1.06 E-5	0.116	0.394
Zn	0.367	3.83E-3	4.78 E-4	1.47	0.297

(資料來源：陳等人(1992))

## 2. 高等植物

此係以植物種子之發芽受毒性物質抑制為測定依據，國內早在八十年代即有研究(Chou & Young 1975)，惜未有進一步開發和被普遍應用。

## 3. 浮游動物

最常被用為毒性測試之浮游動物為水蚤(*Daphnia*)，國內第一個公告的生物毒性測試法(民國八十三年公告)，即是以水蚤為測試之方法-「水樣急毒性檢測方法-水蚤靜水式法」(NIEA 13901.10T)。此方法由生物技術開發中心由自竹北水產試驗所樣本中完成篩選鑑定，並且以五種參考毒物：氯化鎘、硫酸銅、五氯酚鈉、十二烷基硫酸鈉及加保伏等作測試，建立其半致死濃度(LD<sub>50</sub>)之資料(陳啓祥,1994)。所用水蚤之種類，經鑑定為*Daphnia similis*。

以上述公告之標準方法，應用水蚤於電鍍廢水之毒性鑑定和減量測試(陳等人,1995)，及染整染料廢水之毒性檢量研究(吳等人,1995)等已有初步之報告，不過，由於應用水蚤於水樣毒性測試之工作，在國內尚為初始階段，資料仍十分欠缺，猶待加強。

表2-2 五種參考毒物在同一實驗室之水蚤靜水式急毒性測試所得半致死濃度的精密度。

參考毒物	重複數	LC <sub>50</sub> (mg/L)	CV (%)
氯化鎘(CdCl <sub>2</sub> )	2	0.105	0.61
加保扶(Carbofuran)	2	0.019	37.2
五氯酚鈉(PCP)	2	1.58	11.2
硫酸銅(CuSO <sub>4</sub> )	2	0.015	30.2
十二烷基硫酸鈉(SDS)	2	5.34	29.8

(資料來源：陳(1994))

#### 4. 魚蝦類

在國內以本土魚類作為檢驗水樣之生物毒性的報告較多，環保署於民國八十三年公告「水樣急毒性檢測方法—羅漢魚靜水式法」之標準檢驗方法(NIEA B902.10T)，並由環境檢驗所完成羅漢魚對五種參考毒物：氯化鎘、硫酸銅、五氯酚鈉、十二烷基硫酸鈉及加保扶等之測試，及其在九十六小時之半致死濃度之研究資料。

以魚蝦類作為生物毒性測試材料之應用，先前在臺灣省農業藥物毒物試驗所即有以鯉魚作為評估農藥毒性之研究，水產試驗所也曾以各種魚蝦類，泥鰍、香魚(林&湯, 1989)、七星鱸、美洲鱸(黃, 1988)、蝦類(陳, 1979; 江&丁, 1984; 周等人, 1985)、鯉魚、吳郭魚(魏&劉, 1982)、大頭鱧(黃, 1987)等魚類作為檢驗養殖用水之水質及其對養殖魚類之影響(參見表2-3~2-15)。雖然測試的魚類有許多種，但是其目的係針對養殖之用而非一般之生物毒性檢測，資料僅限於重金屬，其魚種也多不適合生物毒性檢測。

近年環保署環境檢驗所委託計畫中有關「魚類毒性試驗標準方法之研究」(陳, 1994 & 1995)，即針對篩選較敏感而繁殖較容易之本土魚類和蝦類種類作努力，報告中建議可用之測試魚蝦種除鯉魚外，尚有白雲山、石賓、泥鰍、王子魚、米蝦和日本沼蝦等。報告中也曾以氯化鎘、

硫酸銅、五氯酚鈉、十二烷基硫酸鈉及加保伏等五種參考毒物對三十種魚蝦種類作測試，建立其半致死濃度(LD<sub>50</sub>)之資料(表14)。

此外，環保署環境檢驗所也針對幾種測試魚種如羅漢魚、石磯、白雲山、鯉魚等作急毒性試驗，並以氯化鎘、硫酸銅、五氯酚鈉、十二烷基硫酸鈉及加保伏等五種參考毒物作比較，以初步建立品管之條件(李&柳, 1994;柳等人,1994)，其結果摘要於表2-16 &2-17。

表2-3 重金屬汞、鎘、銅、鋅對草蝦 (*Penaeus monodon*) 幼苗各期之半致死濃度。

重金屬	Z <sub>1</sub>	Z <sub>2</sub>	Z <sub>3</sub>	M <sub>1</sub>	M <sub>2</sub>	M <sub>3</sub>	P <sub>2</sub>	P <sub>5</sub>	P <sub>10</sub>
Hg	0.0025	0.0075	0.0076	0.0102	0.01	0.0238	0.0191	0.0268	0.0314
Cd	0.1409	0.1230	0.1497	0.1571	0.1294	0.1853	0.2536	0.6195	2.8883
Cu	0.05	0.0884	0.1470	0.1595	0.0959	0.2398	1.1372	0.8855	2.1699
Zn	0.0732	0.2681	0.7170	0.5404	0.7345	0.8648	1.4361	3.5466	4.5746

註：Z<sub>1~3</sub>為眼幼虫 I ~ III期；M<sub>1~3</sub>為糠蝦 I ~ III期；P<sub>2, 5, 10</sub>各為後期幼虫 II, V, X期。(來源：周等人 (1985))

表2-4 重金屬汞、銅、鋅、鎘對砂蝦 (*Metapenaeus monocreos*) 幼虫各期之半致死濃度。

重金屬	Z <sub>1</sub>	Z <sub>2</sub>	Z <sub>3</sub>	M <sub>1</sub>	M <sub>2</sub>	M <sub>3</sub>
Hg	0.0034	0.0032	0.0055	0.0076	0.0050	0.0051
Cu	0.162	0.066	0.114	0.121	0.136	0.353
Zn	0.548	0.231	0.403	0.553	0.719	0.732
Cd	0.240	0.272	0.208	0.233	0.184	0.210

(來源：江&丁 (1984))



表2-5 四種重金屬離子對不同種類明蝦的24小時半致死濃度值之比較。

	<i>Crangon affinis</i>	<i>Palaemon pacificus</i>	<i>Penaeus monodon</i>	<i>Metapenaeus ensis</i>	<i>Cardina denticulata</i>
Hg	<0.33	<0.33	<0.33	<0.33	<0.33
Cu	<3.3	3.3	13.0	11.0	14.0
Cd	<3.3	5.5	<3.3	<10.0	3.3
Zn	<3.3	7.0	3.3	10.0	46.0

(來源：陳&謝 (1979) )

表2-6 泥鰱、香魚對氰化物、氟化物半致死濃度(ppm)

離子	泥鰱		香魚	
	24小時	48小時	24小時	48小時
KCN	3.099	2.949	0.050	0.040
NaCN	3.624	3.124	0.400	0.282
KF	516.065	489.762	396.962	387.350
NaF	594.236	571.338	394.811	391.584

(來源：林&湯 (1989) )

表2-7 泥鰱、香魚對重金屬半致死濃度(ppm)。

離子	泥鰱		香魚	
	24小時	48小時	24小時	48小時
Cu	0.446	0.204	0.136	0.102
Hg	0.997	0.813	0.185	0.148
As	23.983	21.964	18.906	13.230
Zn	46.035	43.886	4.545	4.091
Fe	68.966	67.250	39.916	38.901
Cd	76.118	71.297	16.031	13.943
Cr	243.409	228.296	93.606	91.273
Pb	342.425	338.420	251.741	251.741

(來源：林&湯 (1989) )

表2-8 七星鱸、美洲鱸對數種重金屬半致死濃度。

離子	七星鱸Japanese sea bass		美洲鱸largemouth bass	
	24小時	48小時	24小時	48小時
Hg	0.126	0.092	0.312	0.312
Cu	10.02	10.02	23.60	21.03
Zn	9.9	9.9	22.54	22.54
Cd	2.75	2.04	74.64	52.4
As	7.46	5.24	29.37	18.36
Cr	19.63	18.36	66.37	66.37
Pb	746.4	746.4	417.8	371.5
Fe	59.02	55.71	70.46	70.46

(來源：黃(1988))

表2-9 七星鱸、美洲鱸對數種重金屬之安全濃度。

重金屬種類	安全濃度(Tolerant dose, ppm)	
	七星鱸	美洲鱸
Hg	0.0092	0.031
Cu	1.002	2.103
Zn	0.99	2.254
Cd	0.204	5.24
As	0.524	1.836
Cr	1.836	6.637
Pb	74.64	37.15
Fe	5.571	7.046

(來源：黃(1988))

表2-10 鱧魚、吳郭魚對數種重金屬之安全濃度 (ppm)。

重金屬種類	安全濃度	
	鱧魚Bighead carp	吳郭魚Tilapia sp.
Hg	0.006	0.003
As	2.38	1.92
Cd	0.75	0.22
Cu	0.11	0.08
Zn	4.60	0.58
Fe	4.66	1.35
Cr	3.30	2.39

(來源：黃(1987))

表2-11 鱧魚、吳郭魚對數種重金屬半致死濃度 (ppm)。

離子	鱧魚Bighead carp		吳郭魚Tilapia sp.	
	24小時	48小時	24小時	48小時
Hg	0.63	0.55	0.31	0.27
As	23.8	23.8	21.6	19.2
Cd	8.38	7.45	2.40	2.15
Cu	1.13	0.89	0.34	0.27
Zn	52.4	46.0	55.7	46.7
Fe	58.8	46.6	140.0	135.0
Cr	33.0	23.9	110.5	107.0

(來源：黃(1987))

表2-12 幾種重金屬對鱗鯉、革鯉、吳郭魚、羅漢魚、草魚等之24、48及72小時之半致死濃度 (ppm)。

	魚種	24小時	48小時	72小時
鎘	鱗鯉	2.9 (pH 6.8~7.2) 3.3 (pH 7.8~8.0)	2.7(pH 6.8~7.2) 3.2 (pH 7.8~8.0)	2.2
	革鯉	1.7	0.8	—
	吳郭魚	—	10~12	—
	羅漢魚	8.1	8.1	—
砷	鱗鯉	48	34	—
	革鯉	36	22	—
	吳郭魚	18.4	16	—
	草魚	24	23	—
汞	鱗鯉	—	0.18	0.16
	吳郭魚	0.47	0.46	—
銅	吳郭魚	0.77	0.73	—
鉻	吳郭魚	107	103	—
鋅	吳郭魚	2.0	—	—
鐵	吳郭魚	9~15	—	—
錳	吳郭魚	—	<750	—

註：資料整理自陳等人 (1980)

表2-13 鯉魚、吳郭魚的重金屬半致死濃度

測試 小時	酸 pH	鹼 pH	汞 Hg <sup>2+</sup>	錫 Cd <sup>2+</sup>	銅 Cu <sup>2+</sup>	錳 Mn <sup>2+</sup>	鐵 Fe <sup>3+</sup>	鎳 Ni <sup>2+</sup>	鋁 Al <sup>3+</sup>	錫 Sn <sup>2+</sup>	鉛 Pb <sup>2+</sup>	鉻 Cr <sup>3+</sup>	鋅 Zn <sup>2+</sup>	
鯉魚	24	4.03	9.91	0.24	3.30	0.31	3290	85	78.4	40	184	1.8	106	2.3
	48	4.20	9.83	0.21	3.04	0.29	3284	84.3	77	38.7	182	1.6	101	2.1
吳郭魚	24	4.09	10.6	0.31	2.40	0.34	3440	140	80	68.4	383	2.3		
	48	4.30	10.3	0.27	2.15	0.27	3438	135	78	66.7	376	2.13		

(來源：魏&劉 (1982))

表2-14 各試驗生物之24小時半致死濃度

生物種類		Cu <sup>2+</sup>	Cd <sup>2+</sup>	Cf	LS	PCP	
甲殼類	日本沼蝦	0.12	0.30	0.08	300.00	62.00	
	米蝦	0.05	0.28	0.03	170.00	0.58	
	草蝦	9.70	9.40	0.02	19.20	1.45	
	五鬚蝦	12.50	3.10	0.03	63.00	8.90	
	<i>Tigriopus japonica</i>	53.00	7.00	0.98	26.00	0.64	
貝類：	川蟻	0.43	62.40	160.00	94.00	1.08	
	蚶螺	>1000	18.00	--	-	--	
	玉黍螺	240	10.00	--	-	--	
	蜆螺	>1000	5.60	--	-	--	
淡水魚：	石寶	0.03	0.14	0.20	4.25	0.09	
	溪哥	0.07	0.39	0.24	4.54	0.19	
	鯉魚	0.04	0.62	0.83	10.49	0.05	
	草魚	0.05	3.00	1.16	7.02	0.14	
	大頭鱧	0.18	9.40	3.17	11.66	0.12	
	泥鰱	0.07	3.04	8.85	13.74	0.09	
	朱文錦	0.20	10.62	1.55	16.34	0.08	
	鰻魚	0.20	7.22	2.61	9.31	0.90	
	海水魚：	花身雞魚	11.50	9.30	0.18	2.81	0.09
		黑鯛	1.70	25.40	0.23	1.00	0.17
烏魚		9.50	29.70	0.28	3.95	0.13	
虱目魚		18.10	41.20	1.10	4.10	0.55	
熱帶魚：	玻璃魚	0.18	---	0.37	6.17	0.08	
	非洲王子	1.78	0.88	0.36	4.75	0.12	
	日光燈	1.50	4.00	0.30	8.80	0.08	
	黑茉莉	1.20	---	0.47	8.50	0.08	
	接吻	0.13	1.00	3.30	18.00	0.66	
	白雲山	0.12	24.20	3.70	20.80	0.21	
	紅旗	---	2.80	0.46	11.75	0.31	
	青苔鼠	0.78	1.50	0.62	6.50	0.16	
斑馬	0.30	4.00	4.2	8.30	0.27		

Cf: Carbofuran; LS: Sodium lauryl sulfate; PCP: 五氯酚。(來源：陳(1994))

表2-15 銅，鎘對臺灣一些淡水魚的急性毒性

金屬種類	測試魚種	測試時間(h)	LC <sub>50</sub> (mg/L)	文獻作者
CuSO <sub>4</sub>	鰻魚	24	149.00	蔡&余(1981)
		48	34.50	
		72	23.20	
		96	23.20	
CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O	鯉魚	24	0.31	魏&劉(1982)
		48	0.29	
CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O	吳郭魚	24	0.34	魏&劉(1982)
		48	0.27	
CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O	草魚	24	0.72	魏&劉(1982)
		48	0.48	
CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O	塘虱魚	24	4.05	魏&劉(1982)
		48	3.30	
CuSO <sub>4</sub>	鯪魚	24	1.13	黃(1987)
		48	0.89	
	七星鱸	24	10.02	黃(1987)
		48	10.02	
CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O	泥鰱	24	0.446	林&湯(1989)
		48	0.204	
	香魚	24	0.136	林&湯(1989)
		48	0.102	
CdCl <sub>2</sub> ·2.5H <sub>2</sub> O	鰻魚	24	119.22	蔡&余(1981)

(來源：陳(1994))

表2-16 五種毒物對羅漢魚、白雲山、鯉魚及石磯的急速毒性 (96 h LC<sub>50</sub>, ppm)

	羅漢魚	石磯	白雲山	鯉魚
硫酸銅	0.023	0.025	0.022	0.02
氯化錳	0.760	0.060	5.93	0.35
加保伏	0.41	0.09	3.06	0.6
十二烷基硫酸鈉	45.07	2.87	55.40	3.58
五氯酚鈉	0.17	0.03	0.19	0.035

(來源：李與柳 (1994) )

表2-17 五種參考毒性物質對幾種魚類之急毒性 (LD<sub>50</sub>) 比較

生物種	測試類別	參考毒物 (ppm)				
		CuSO <sub>4</sub> -Cu	CdCl <sub>2</sub> -Cd	Carbofuran	PCP	SDS
石賓	24 h, LC <sub>50</sub>	0.03	0.14	0.2	0.09	4.25
石賓	96 h, LC <sub>50</sub>	0.02	0.06	0.09	0.03	2.87
鯉魚	24 h, LC <sub>50</sub>	0.04	0.62	0.83	0.05	10.5
鯉魚	96 h, LC <sub>50</sub>	0.02	0.35	0.60	0.04	3.58
羅漢魚	96 h, LC <sub>50</sub>	0.009	1.48	0.41	0.17	45.1
白雲山魚	24 h, LC <sub>50</sub>	0.12	21.2	3.7	0.21	20.8
白雲山魚	96 h, LC <sub>50</sub>	0.009	11.6	3.06	0.19	55.4
米蝦	24 h, LC <sub>50</sub>	0.05	0.28	0.03	0.58	170.0
米蝦	48 h, LC <sub>50</sub>	0.015	0.105	0.019	1.58	5.34
螢光菌	15 min, EC <sub>50</sub>	0.19	23.49	113.5	1.32	0.75

PCP: 五氯酚; SDS: 十二烷基硫酸鈉。 (來源：柳等人(1994))

## 5. 細菌類

### (1) Microtox test方法

以細菌類作為毒性檢測之方法有很多，但是已成為商業化，並有標準之檢驗方法的是microtox方法，其原理係利用螢光菌(*Photobacterium phosphoreum*)之發光系統，受毒性物質抑制之情形。以此種檢驗方法對不同毒物所作之研究，國外已有相當多資料。國內約四年前引進此方



法，並已初步建立其對上述五種參考毒物之百分之五十有效濃度(EC<sub>50</sub>)資料(陳等人,1993)。

利用此方法作為毒性物質和污水等之檢測的研究報告已有一些，有關使用microtox測定時的統計方法，王(1993)和邱(1993)等有作過一些研究(表2-19,2-21,2-22)，陳等人(1994)並用此方法對六種重金屬及四種有機物質之單一毒性和混合毒性進行試驗和研究(表2-18 & 2-20)。另外，也有利用microtox方法，配合魚類、水蚤類、藻類等對電鍍廠廢水之毒性減量作研究(陳等人,1995)，和以microtox與水蚤對染整業、染料業之工業廢水作檢測和減量研究(吳等人,1995)。其他利用microtox作為檢測水樣毒性之工作已在少數幾個單位開始，但未有公開之報告，可用之資料仍有限。

中山大學劉仲康教授曾嘗試開發本土細菌種類，以代替目前購自國外之microtox菌劑，將來或許可以利用本土生物取代國外菌種作為國內之水樣毒性測試。

表2-18 Microtox所測得之重金屬之相加性指標

	Ni <sup>2+</sup>	Pb <sup>2+</sup>	Cr <sup>6+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Cd <sup>2+</sup>
Zn <sup>2+</sup>	0.90 (S) 0.98-0.84	0.86 (+) 1.04-0.68	1.00 (+) 1.34-0.72	0.84 (+) 1.10-0.60	0.58 (S) 0.76-0.46
Ni <sup>2+</sup>		1.98 (A)	1.46 (A)	1.92 (A) 2.78-1.40	1.12 (+) 1.28-1.00
Pb <sup>2+</sup>		2.26-1.48	1.90-1.14 1.00 (+) 1.34-0.72	1.98 (A) 2.04-1.88	1.76 (A) 1.88-1.64
Cr <sup>6+</sup>				2.06 (A) 2.60-1.60	1.72 (A) 2.08-1.42
Cu <sup>2+</sup>					1.42 (A) 1.46-1.38

註：S:synergistic; +:additive; A:antagonistic. (來源:陳等人(1994))

表2-19 魚類與Microtox之混合毒性試驗結果比較

	Microtox	魚類
$\text{NH}_4\text{Cl} + \text{Cu}^{2+}$	Antagonism	Simple addition
Phenol + $\text{Zn}^{2+}$	Simple addition	Simple addition (硬水中)
$\text{Cu}^{2+} + \text{Zn}^{2+}$	Simple addition	Simple addition (硬水中)
$\text{NH}_4\text{Cl} + \text{Zn}^{2+}$	Simple addition	Simple addition (硬水中)

(來源：王(1993), 所用魚種為Rainbow Trout, Fathed minnow 等。)

表2-20 魚類與Microtox之混合毒性試驗結果比較

	Microtox	魚類
$\text{NH}_4\text{Cl} + \text{Cu}^{2+}$	Antagonism	addition
phenol + $\text{Zn}^{2+}$	addition	addition
$\text{Cu}^{2+} + \text{Zn}^{2+}$	addition	addition/synergism (硬水中)
$\text{NH}_4\text{Cl} + \text{Zn}^{2+}$	addition	addition/antagonism (硬水中)

(來源：陳等人(1994), 所用魚種為Rainbow Trout, Fathed minnow 等。)

表2-21 以Microtox方法測定十種毒性物質，經Probit及Weibull法分析之半抑制濃度。

測試毒物	Probit法	Weibull法
Zn <sup>2+</sup>	1.786	1.850
Ni <sup>2+</sup>	20.705	20.877
Pb <sup>2+</sup>	0.769	0.794
Cr <sup>6+</sup>	23.588	25.419
Cu <sup>2+</sup>	0.34	0.348
Cd <sup>2+</sup>	19.96	21.70
HCHO	23.852	25.625
CH <sub>3</sub> OH	32105	33685
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH	25.901	27.599
C <sub>6</sub> Cl <sub>5</sub> ONa	0.872	0.948

(來源：王(1993))

表2-22 魚類之相關混合毒性試驗結果整理

試驗魚種	毒性物質混合物	Σ T.U	Additive index	毒性變化
Fathead minnow	Cr <sup>6+</sup> +HCN	1.31	-0.321	Antagonism
Fathead minnow	Zn <sup>2+</sup> +HCN	0.704	0.42	Synergism
Rainbow trout	NH <sub>3</sub> +HCN	0.895	0.164	Synergism
Rainbow trout	ABS+Cu <sup>2+</sup>			Synergism
Rainbow trout	*NP+Cu <sup>2+</sup>			Antagonism
Rainbow trout	NH <sub>4</sub> Cl+Zn <sup>2+</sup>	1.04		Simple addition (硬水中)
Rainbow trout	NH <sub>4</sub> Cl+Zn <sup>2+</sup>	1.26		Antagonism (軟水中)
Bluegill	Cu <sup>2+</sup> +Zn <sup>2+</sup>	0.8375	0.218	Synergism
Rainbow trout	Cu <sup>2+</sup> +Zn <sup>2+</sup>			Synergism (軟水中)
Rainbow trout	Cu <sup>2+</sup> +Zn <sup>2+</sup>			Simple addition (硬水中)
Rainbow trout	NH <sub>4</sub> Cl+Zn <sup>2+</sup>	0.92		Simple addition
Rainbow trout	Phenol+Zn <sup>2+</sup>	1.07		Simple addition

\*代表非離子型清潔劑。(來源：王(1993))

## (2) Ames test 方法

此為利用微生物*Salmonella*之突變性，來檢驗水樣對遺傳物質可能之傷害。此種致突變性之基因毒性檢測方法是十餘年前，由美國發展成功之新技術，國內在幾年前已引進此方法，但是應用在水樣之毒性檢測之報告確仍不多，劉等人(1993)利用此方法，用樹脂從自來水、地下水和事業廢水中萃取有機物，再以Ames test方法偵測水樣中之致突變性物質。其報告初步確定此方法可準確偵測出水體之遺傳毒性，即確認此方法在國內之適用性。國內利用此方法在其他水樣之毒性檢測資料仍從缺。

## (二) 多種物測試(Multi-species test systems)

以多種物種作為測試材料，係模擬自然環境下的一種測試。在自然環境下，水中存活有各種不同之生物種類，要測試污水或某毒性物質對環境之影響，以單一物種測試所得之結果常並不能代表水環境所承受之實際影響，因此，以水生態系中具代表性之生物多種，即俗稱之微界(microcosm)測試，以評估水環境承受污染物後之綜合改變，此是為較合理之測試。

一般之微界檢驗所用的生物包括藻類、浮游動物和細菌等，國內唯一曾進行過此種測試的，是利用藻類和浮游動物一起檢驗生物製劑對環境影響之評估(吳,1992;張,1992)，此外尚未見有作微界檢測之報告。雖然微界檢驗比前述幾種單一生物檢驗法較能反映毒性物質對環境之實際衝擊，但是此種微界檢驗較為複雜，所需之規模較大，且須透過不同領域之專家合作才能完成，國內廣泛推廣此種檢驗方法之條件尚未成熟。

## 2-2-2 本土生物毒性測試標準方法

已公告之本土生物毒性測試標準方法計有水蚤靜水式法和羅漢魚靜水式法二種，另有二種正在研擬中(參見表2-23)。

表2-23 已公告和正在研擬中之本土生物毒性測試標準方法

已公告之本土生物毒性測試標準方法	研擬中之本土生物毒性測試標準方法
(1)水樣急毒性試驗方法-水蚤靜水式法。NIEA 13901.10T.	(1)水樣急毒性試驗方法-米蝦靜水式法。EPA-85-E3S5-09-09 (陳1996).
(2)水樣急毒性試驗方法-羅漢魚靜水式法。NIEA B902.10T.	(2)水樣急毒性試驗方法-石賓靜水式法。EPA-84-E3S5-09-02-02. (陳1995).

## 2-2-3 國內已發表之本土性生物毒性測試之生物種類及測試條件

### 1. 本土性生物毒性測試之原理

過去國內所發表之本土性生物毒性測試報告中，其所測試之方法及原理大抵與國外相似，其所依據之主要原理如表2-24。

## 2. 國內之本土生物毒性測試應用類別

雖然生物毒性測試可以應用於許多方面，但是國內過去利用生物作為毒性測試之類別主要包括微生物製劑、重金屬、有機性毒物(包括農藥)、無機性毒物、工廠廢污水等，其所使用之生物種類及文獻如表2-25。

## 3. 本土性生物毒性測試所使用之生物種類及其測試條件

從過去所發表之本土性生物毒性測試文獻中，其所使用之生物種類及其測試條件與國外略有不同，其測試時間及其他測試條件詳如表2-26所列。

表2-24. 本土性生物毒性測試所使用之生物、方法及測試原理

測試生物	測試計算	主要根據原理
螢光菌	EC <sub>50</sub>	測試待測物對螢光菌發光系統之影響，從螢光之減弱情形確定毒性強度。
<i>Salmonella</i>	EC <sub>50</sub>	測試待測物對遺傳物質之影響，為測定致基因突變之有效濃度。
藻類	EC <sub>50</sub> ; IC <sub>50</sub>	測試藻類細胞生長速率被待測物抑制之情形，與含完全培養基之生長作比較。
高等植物	EC <sub>50</sub> ; IC <sub>50</sub>	測試植物種子發芽率受待測物抑制之情形。
浮游動物(水蚤)	LC <sub>50</sub> 或EC <sub>50</sub>	測試待測物對浮游動物在不餵食情況下之半致死濃度。
魚蝦類	LC <sub>50</sub> 或EC <sub>50</sub>	測試待測物對魚蝦類在不餵食情況下之半致死濃度。
多種生物混合測試	EC <sub>50</sub> 或LC <sub>50</sub>	測試待測物對藻類浮游動物等之抑制及群落改變之影響。
哺乳動物	LC <sub>50</sub> 或LC <sub>100</sub>	測試待測物對鼠類之半致死或完全致死之濃度。

註：LC<sub>50</sub>和LC<sub>100</sub>分別為半致死或完全致死之濃度；EC<sub>50</sub>與IC<sub>50</sub>相似，為抑制50%之濃度。

表2-25. 國內使用生物作為毒性測試之應用類別、測試生物及其參考文獻

測試類別	測試生物	參 考 文 獻
微生物製劑	藻類、浮游動物、哺乳動物	吳(1991);吳(1992);張等人(1991);張(1992);蔡&王(1995)
重金屬	細菌類、藻類、高等植物、魚蝦類	王(1993);江&丁(1984);李&柳(1994);吳等人(1995);周等人(1985);林&丁(1992);林&湯(1989);黃(1988);陳(1980);陳等人(1980);陳&陳(1991,1992);陳等人(1994);陳(1994,1995);魏&劉(1982);
有機性毒物	細菌類、哺乳動物	王(1993);王(1995);邱(1993);劉等人(1993);陳等人(1994);
無機性毒物	細菌類、藻類、魚蝦貝類	李&柳(1994);陳&陳(1991,1992);陳(1994,1995);林&湯(1989)
工業廢污水	細菌類、藻類、高等植物、浮游動物、魚蝦類	許&李(1980);陳等人(1995);吳等人(1995)

表2-26. 國內生物毒性測試曾使用過之生物種類、測試時間及載明其測試條件之代表性文獻。

生物類別	測試生物種類	測試時間	代表文獻
細菌類	螢光菌( <i>Photobacterium phosphoreum</i> ); <i>Salmonella</i> (Ames test)	15~30 min	陳等人(1994) 劉等人(1993)
藻類	<i>Anabaeba flos-aquae</i> ; <i>Anacystis nidulans</i> ; <i>Chlorella sp.</i> ; <i>Microcystis aeruginosa</i> ; <i>Nitzschia palea</i> ; <i>Selenastrum capricornutum</i> ;	0.5~2 d	陳等人(1995);陳&陳(1992,1992)
高等植物	禾草	5~14 d	Chou & Young (1975)
浮游動物	水蚤( <i>Daphnia similis</i> )	1~4 d	陳等人(1995)
魚蝦類	米蝦、石蟻、鯉魚	1~4 d	陳(1994,1995)
多種混合	浮游藻類和浮游動物	1~7 d	吳(1992);張等人(1992)
哺乳動物	鼠類	<1~90 d	蔡&王(1995)

#### 2-2-4 國內混合毒性研究成果 (Multiple toxicity)

大部份之毒性試驗相關研究都是以一種毒性物質之影響為對象，但是在實際的水體環境中，所觀察到的卻是多種毒性物質之混合效應，故混合毒性(又稱whole toxicity)在放流水毒性評估上面有其應用之價值。

陳等人(Chen and Chiou, 1995; Chen and Yeh, 1996, Chen and Huang, 1996)針對數十種有機毒物以Microtox test進行混合毒性試驗，由235組試驗歸納出預測有機物混合毒性之基本法則：

1. 非反應性有機物之間，如果彼此有相似或平行之濃度-反應曲線，其混合效應為毒性相加(simple addition)，若兩者之曲線斜率相差甚大，



則產生複雜型交互作用 (complex joint action)，導致毒性減弱 (antagonism)。

2. 反應性與非反應性有機物混合，其混合效應大部份為毒性減弱(佔70%)，其餘為毒性相加，僅有少數微弱之毒性加強反應 (synergism)，有機毒物之分類是基於其脂溶性之 QSARs 關係 (quantitative structure activity relationships, Log P)。

3. 相同機制之反應性有機物混合，其效應為毒性相加或減弱，並無產生毒性加強效應之可能。

4. 不同機制之反應性有機物混合，產生毒性加強效應之可能性約15-20%，但如果兩種毒性物質之斜率皆甚小 (probit slope < 1.5)，則有將近30%之機率。

5. 反應性有機物中以醛類及含氰基有機物最易產生毒性加強效應，如果又是小斜率之有機毒物，則有超過50%之機率產生毒性加強效應。

6. 斜率大之有機毒物有造成毒性減弱效應之傾向，故其混合效應幾乎不可能造成毒性加強現象。

相關數據列於附錄D中，此類數據可應用於由放流水中主要毒性物質推測是否有毒性加強現象產生之可能。同時，在放流水毒物鑑定上，亦有助於解釋濃度與毒性之間的關係。

在實際工廠放流水方面，國內曾對工業區內171家工廠之放流水進行生物毒性檢測，分析的項目包括 Microtox test 及傳統水質項目如 pH、COD、TSS、BOD、ABS。同時約有 15-20% 之水樣以魚類急毒性試驗

進行比對(陳, 1995), 其結果顯示毒性與傳統水質項目沒有直接之關係, 毒性排放總量與工廠大小亦無直接關係, 此外、化工與電機業之放流水普遍具較高之毒性。工廠如有生物處理程序且運轉良好, 其放流水之毒性較低。此部份數據可大致反應出工業廢水之毒性現況。

### 2-2-5 生物毒性試驗的結論與建議

1. 生物毒性檢測之必要性, 乃在於其比物化分析較能實際反應出毒性物質對環境中生物的實際影響。一種毒性物質在環境中所造成之影響, 有時與用化學方法所測得之濃度概念相去甚遠, 原因是環境中的諸多因素會影響其毒性表現。毒性物質在環境中之毒性表現, 唯有以生物作為測試最能真實表示。因此, 近年來各已開發國家已將生物檢測列為環境毒性物質之必要檢測項目之一。國內過去在此方面之研究顯然不足, 離實際應用仍有一大段距離。
2. 充實本土性生物毒性資料之重要性: 國外從事生物毒性檢測已有悠久歷史, 前後投入相當多的人力和物力, 才能建立目前可用的資料庫。國內在此方面之起步較晚, 所投入之人力物力也與先進國家相去甚遠, 以目前之資料尚難成為實用之資料庫。儘管有些資料, 如部份之生物檢測方法等, 可以直接引用國外, 但是一些具本土性之資料, 唯有賴國內自行進行調查和研發, 此外別無捷徑。政府當應重視此方面, 投入更多的人力和物力, 支持研發, 才能使環保工作落實於本土化。
3. 從過去之文獻看出, 國內過去比較多使用單一生物作為毒性檢測材料, 雖然使用單一生物有其經濟性和方便性, 但是毒性物質種類繁多, 各種生物對毒性物質之反應有侷限性, 容易造成測試時之偏差, 因此, 較合理的生物毒性檢測應使用二種以上之生物。再者, 國外文獻中多使用食物鏈中不同階層之生物作為檢測之材料, 因為較合理的生物毒性檢測, 應使用食物鏈中不同階層之生物作為材料。通常, 它涵蓋初級生產者(如藻類)、初級消費者(如浮游動物)和次級消費者(如魚類)和分解者(如細菌)等, 國內過去之文獻絕大多數局限於其中之一、二類,

顯然略有偏失，以長遠而言，各層階生物之測試理應均受重視，將來在應用上才不會捉襟見肘。

4. 國外先進國家在生物毒性測試方法之研究上已有相當多的成果，各種生物毒性測試各國均有制定其標準方法，國內雖也前後訂定有水蚤和羅漢魚等二種之毒性測試標準方法，但是顯然有不足，不利於日後之廣泛推廣。雖然有些檢驗方法可以參考國外資料，但是，各先進國家均有自訂適用其國家之標準方法，而這些標準方法那個較適合我國，仍有待驗證和正式予以公佈。儘速完成公佈國內各種生物檢測之標準方法，才能統一國內之生物毒性測試，如此建立之資料庫才能國內通用，也才能增加資料庫的實用性，這是當務之急。

### 2-3 積體電路業的特性

半導體工業包括IC工業、光電半導體工業、分離式元件工業及半導體支援工業等。其附加價值高，夙有「資訊電子產業原油」之稱。此行業係將美歐、日本行之有年的技術全套移植至國內，在環境保護、污染防治、廢棄物處理方面均已有良好的規劃與管理，因此一般民眾總認為其是乾淨、低污染或無污染的清潔工業。但半導體工業在其生產過程中仍會產生廢水、廢氣及廢棄物，因此本研究將著重於其廢水毒性物質之鑑定，以及如何減少排放廢水之毒性，以及排放水中不同毒性物質彼此間的互動關係。（毒性相加、加強作用或拮抗作用而減弱毒性）。

積體電路製造業是半導體工業中最重要的一環，是目前政府大力提倡的高科技工業之一，其產值已突破1200億元，其具有產品附加價值高，生產過程低污染，市場的需求高，以及資金技術密集等特性。

半導體是介於導體和絕緣體間的材料，在電腦的計算功能上非常重要也用於精密儀器的資料處理及操作控制，使用最普遍的半導體元件是矽。純

矽加工切片後可製成一片片的矽晶圓，以直徑來分有四吋、六吋，而目前的主力以做到八吋。晶圓再經切割成一個個大小相同的晶格（chip）。再將複雜的電路，透過照相縮小到晶格上就是IC。在半導體元件中以記憶體占35%為最大宗，成長也最快。由Dataquest之資料顯示，去年全球總產值為324億美元；其中DRAM佔了七成以上，其次為占13%的SRAM。

記憶體之設計比中央處理器（CPU）簡單，但生產困難，競爭的關鍵在其量產的能力：提高良率，降低成本。台灣目前的晶圓投資也以DRAM為主。根據工研院電子所的研究發現，半導體的產品體系主要分為積體電路及分離式元件，又以積體電路占大部分；其主要產品整理如下：

(I) 積體電路包括：

(1) 微處理器及其週邊電路：包括微處理器（MPU）、微控制器（MCU）、微處理週邊IC（MPR）、數位信號處理器（DSP）。

(2) 邏輯元件：包括標準邏輯IC（ASSP）、特殊應用標準IC（ASSP）、特殊應用IC（ASIC）。

(3) 記憶體：動態隨機存取記憶體（DRAM）、靜態隨機存取記憶體（DRAM）、惟讀記憶體（ROM）、可抹除可程式化惟讀記憶體（EPROM）、可用電壓抹除可程式化惟讀記憶體（EEPROM）、快散記憶體（FLASH）。

(4) 類比積體電路：包括一般用途IC—比較器、放大器、穩壓器等，以及視聽產品用類比IC。

(II) 分離式元件：包括電晶體及二極體兩種。

2-3-1 半導體的工業特性包括下列幾點：

(一) 技術水準、密集度高。

- (二) 資金需求龐大。
- (三) 產品的生命週期短。
- (四) 價格競爭激烈。
- (五) 市場變動快且風險高。
- (六) 研究發展需求性強。
- (七) 國際化產品且競爭性高。
- (八) 市場應用領域廣。

### 2-3-2 半導體業設備與人員配置具有如下之特性：

- (一) 潔淨工作場所造成安全的假像。
- (二) 使用大量化學物質及毒性氣體。
- (三) 危險的機械設備多。
- (四) 密閉的作業空間。
- (五) 照明及空調完全仰賴人工。
- (六) 員工人數眾多。
- (七) 廠商家數多。

### 2-3-3 台灣半導體業的特質如下：

- (一) 高成長率：過去五年複合平均成長率達48%，大於世界平均之30%成長率。
- (二) 幾乎全為中小企業公司，產品重疊性高。
- (三) 由政府全力支持，並有海外學人幫忙作新技術的發展。
- (四) 半導體公司多集中在新竹科學園區內。

## 2-4 積體電路廢水之污染特性概述

### 1. 半導體業之廢水包括下列五大來源：

- (1) 晶圓製造。
- (2) 超純水製造系統排水。

- (3) 廢氣處理系統排水.
- (4) 空調及鍋爐設備排水.
- (5) 生活、雜用廢水.

## 2. 廢水種類：

一般廢水依據SS、氟素、有機物、pH、溫度、濃度及導電度等項目加以分析。可分出不同種類廢水，並加以處理或回收：

- (1) 酸鹼廢水及廢液。
- (2) 有機性廢水及廢液。
- (3) 含氟廢水。
- (4) 重金屬廢水。

本計劃將收集國內各IC廠之產品種類、年產值，以及一般IC製造過程中常用溶劑種類，以及廢水、廢氣處理流程，並對文獻中可能含有污染物質進行分析，再由處理去除之毒物特性來加以確認，下面之圖2-2為一般IC廠廢水處理的流程圖：

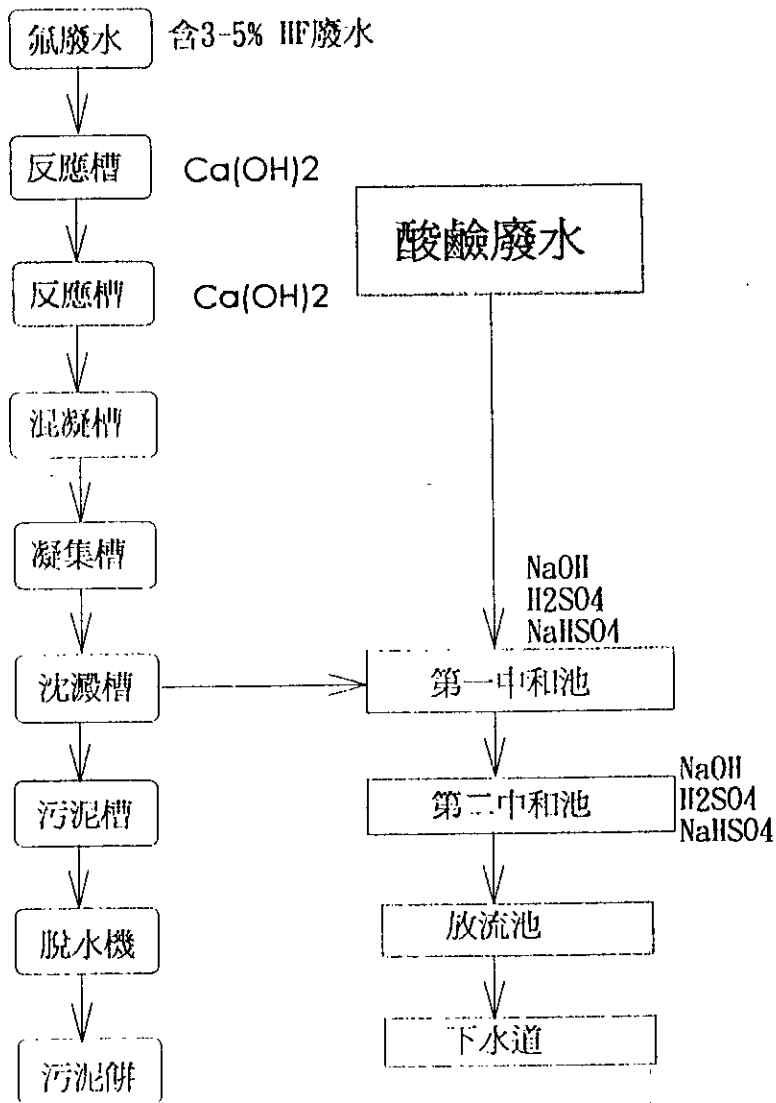


圖2-2 IC工廠廢水處理流程

## 2-5 國外生物毒性資料庫調查與資料收集

### 2-5-1 美國生物毒性數據資料庫調查與收集

經調查美國有關生物毒性數據資料庫後，發現美國環保署研究與發展辦公室「風險減低工程實驗室」(U.S. Environmental Protection Agency, Office of Research and Development, Risk Reduction Engineering Laboratory)所建立之「處理可行性資料庫(RREL Treatability Data Base)」可以提供國內作為參考使用(該資料庫可提供之相關生物毒性數據資料內容摘要，參見表2-27)。

該「處理可行性資料庫」係構建在個人電腦上，因此有關硬體之需要為(1)IBM或相容性個人電腦，並且至少備有7 megabyte以上之硬碟儲存空間、640 K隨機記憶體(RAM)及DOS 2.0版本以上之系統操作軟體與(2)一12 pitch之列印機。由於所需要之相關生物毒理資料可以經由磁片傳遞或電腦檢索得到，因此非常容易查閱使用。

該「處理可行性資料庫」原來建立之目的，主要是提供優先管制化學污染物質(Priority pollutants)在各種不同基質，如水、土壤、廢棄物及污泥等中之去除與處理方法，以降低其對於環境可能造成之風險並達到排放管制之標準。該資料庫總結主要優先管制化學污染物質之物理、化學特性與各種物理、化學與生物等處理方法之相關資料。在各種物理、化學與生物處理方法資料中，主要包括待處理之廢水或廢棄物中主要優先管制化學污染物質之種類、試驗或處理場之大小規模與及其處理後可達到之處理水質程度等。

該資料庫除提供主要優先管制化學污染物質之各種物理與化學特性，如化學文摘社登錄號碼(CAS)、分子量、分子式、融點、沸點、蒸氣壓、溶解度、亨利常數等外，尚提供相關之生物毒性資料。在生物毒性資料庫中所提供之資料，主要包括(1)慢性非致癌性全身毒性(Chronic Noncarcinogenic Systemic Toxicity)、(2)致癌物風險預估(Risk



Estimate for Carcinogen)、(3)飲用水衛生建議與標準(Drinking Water Health Advisories/Standards)、(4)水質標準(Water Quality Criteria)與(5)水生物毒性資料庫(Aquatic Toxicity Data Base)等。

對該資料庫中資料之查詢，可以經由輸入化學品名稱、使用者輸入之名稱或化學文摘社登錄號碼，另外該資料庫同時具有列印與關鍵字搜尋功能。針對化學物質酚(Phenol)，舉例說明該資料庫可以提供之所有物理、化學與生物毒性特性資料，如附錄A所示。由於該資料庫同時提供許多優先管制化學污染物質之基本物理、化學與生物特性資料，因此該資料庫之架構與相關資料內容，應該可以提供國內作為規劃生物毒性資料庫內容參考使用。

至於美國環保署其他幾個環境相關資料庫，亦可以提供所需要之生物毒性資料參考使用，如美國環保署整合性風險資料系統(Integrated Risk Information System (IRIS), U.S. Environmental Protection Agency)與水生物毒性資料庫(Aquatic Information Retrieval Data Base (AQUIRE), U.S. Environmental Protection Agency, Environmental Research Laboratory)等。美國環保署整合性風險資料系統(IRIS)主要內容包括口服及呼吸毒參考劑量、致癌物風險預估、飲用水衛生建議標準、風險管理摘要、補充資料與化學物質別名等。至於水生物毒性資料庫(AQUIRE)，則係一完整之電腦資料庫，提供每一化學物質之實驗室與野外水生物毒性資料與淡水及海水生物之急慢性、亞致死濃度及生物濃縮效果等之生物毒性相關資料(該等資料庫之內容參見表2-28、2-29)。

近來由於資訊科技之快速發展，也已經有許多出版業者將相關之毒理文獻與資料整理成為光碟資料(CD-ROM)，如TOXLIST、POLTOX等，透過這些光碟資料庫也可以獲得所需要之部份生物毒理數據資料。另外也可透過最近流行之國際電腦網路與國外資料庫連接，從而可以得到許多需要之相關生物毒性數據資訊。表2-30所列為美國三個與環境毒理有關之主要環境毒理資料庫電腦網路地址，國內亦可透過這些國際電腦網路迅速獲得資料。

## 2-5-2 生物毒性資料庫調查與資料收集結論

配合國內未來「毒性污染物水質排放限制(Water Quality-based Permit Limitations for Toxic Pollutants)」之放流水新排放標準制定與生物毒性試驗之應用，如果要建立本土性生物毒性數據資料庫，需要長期累積相關毒理數據與資料，因此必須要投入大量人力與經費。由於判斷短期內國內無法自行建立完整之本土性生物毒性數據資料，同時國外目前亦已有資料相當完整之生物毒性數據資料庫可供參考應用，因此現階段宜直接引用國外相關之生物毒性數據資料庫，如美國環保署RREL Trcatability Data Base並積極規劃本土性生物毒性數據資料庫之架構與需要之內容，才能符合國內未來迫切之環境保護工作需要。

表2-27 美國環保署風險減低工程實驗室處理可行性資料庫  
(RREL Treatability Database, U.S. Environmental Protection Agency, Office of Research and Development, Risk Reduction Engineering Laboratory)

1. 化學文摘社登記號碼、化學物種類與化學式(CAS number, Compound type, and Formula)
2. 化學與物理特性(Chemical and Physical Properties)
  - (1) 分子量(Molecular weight)
  - (2) 融點(Melting point)
  - (3) 沸點(Boiling point)
  - (4) 蒸氣壓(Vapor pressure)
  - (5) 溶解度(Solubility in water)
  - (6) 辛醇/水分散係數指數(Log Octanol/water partition coefficient)
  - (7) 亨利常數(Henry's law constant)
3. 環境資料(Environmental Data)
  - (1) 慢性非致癌性全身性毒性(Chronic Noncarcinogenic Systemic Toxicity)
  - (2) 致癌物風險預估(Risk Estimates for Carcinogens)
  - (3) 飲用水衛生建議與標準(Drinking Water Health Advisories/Standards)
  - (4) 水質指標(Water Quality Criteria)
  - (5) 水生物毒性資料(Aquatic Toxicity Database)

表2-28 美國環保署整合性風險資料系統(Integrated Risk Information System (IRIS), U.S. Environmental Protection Agency)

1. 化學物質風險評估與風險管理資訊之電腦目錄(A computer-housed catalog of EPA risk assessment and risk management information for chemical substances).
2. 電子檔案，可能包含下面一些資料(An electronic file, which may contain one or more of the following):
  - (1) 口服或呼吸參考劑量(Oral and or inhalation reference doses)
  - (2) 致癌性風險預估(Risk estimates for carcinogenicity)
  - (3) 飲用水健康建議(Drinking water health advisory)
  - (4) 風險管理摘要(Risk management summary)
  - (5) 補充資料(Supplementary data)
  - (6) 化學物別名(Synonyms for the chemical name)

表2-29 美國環保署水生生物毒性資料庫

(Aquatic Information Retrieval Database (Aquire), U.S. Environmental Protection Agency, Environmental Research Laboratory)

1. 個別化學物之實驗室與野外水生物毒性(Laboratory and field aquatic toxicity for each individual chemical).
2. 淡水與海水生物之急性、亞致死與生物累積效果(Acute, sublethal and bioaccumulation effects for fresh water and salt water organisms)

表2-30 國際電腦網路環境毒性資料庫

(Environment On-Line: A Guide to Internet Resources, Environmental Toxicology Information)

1. National Library of Medicine Toxicology and Environmental Health Information://gopher.nlm.nih.gov:70/11/teh
2. Exttoxnet:http://www.ocs.orst.edu:70/1/ext/exttoxnet/
3. Toxlist:toxlist@cornell.edu

## 第三章 基礎理論

毒性鑑定評估最主要目的在於找出放流水中所含毒性物質，以便作為減量及處理方法選用的依據。由於放流水的成分複雜，要直接用毒性試驗檢測出單一毒物毒性並不容易，所以毒性鑑定評估方法利用物化處理技術先將水樣作初步的分離，再將所分離出的溶液利用化學分析方法配合生物檢測技術，來鑑定水中毒性物質的種類及濃度。經由毒性特性評估後，可決定快速且有效鑑定複雜毒物的程序。

毒性鑑定評估的整個執行架構分為三個階段（如圖3-1所示）：

第一階段為毒性特性鑑定：本階段先找出毒物的物化特性（揮發性、顆粒性、有機物...等等。），或決定其毒物屬於哪一類化學物質。

第二階段為特殊毒物鑑定：以第一階段的結果為基礎，利用分析方式（AA、IC、UV、GC/MS...等方式）去鑑定廢水中之毒性物質。

第三階段為確認實驗：將經由處理所減少毒性物質添加回去，或自行配置該成分濃度水樣，測其毒性是否與原水相似。

### 3-1 毒物特性鑑定(Toxicity Characterization Procedure, Phase I)

本階段物化處理再加上急毒性試驗，來決定放流水中毒性物質的物化特性。此部分實驗的目的在於找出造成放流水中毒性的形態：如重金屬、揮發性物質.....等等；經此實驗後可加速往後的鑑定工作，各種處理方式所能去除的特殊毒性物質如表3-1所示。本階段處理流程如圖3-2所示，現就將本階段各種物化處理方法敘述如下：

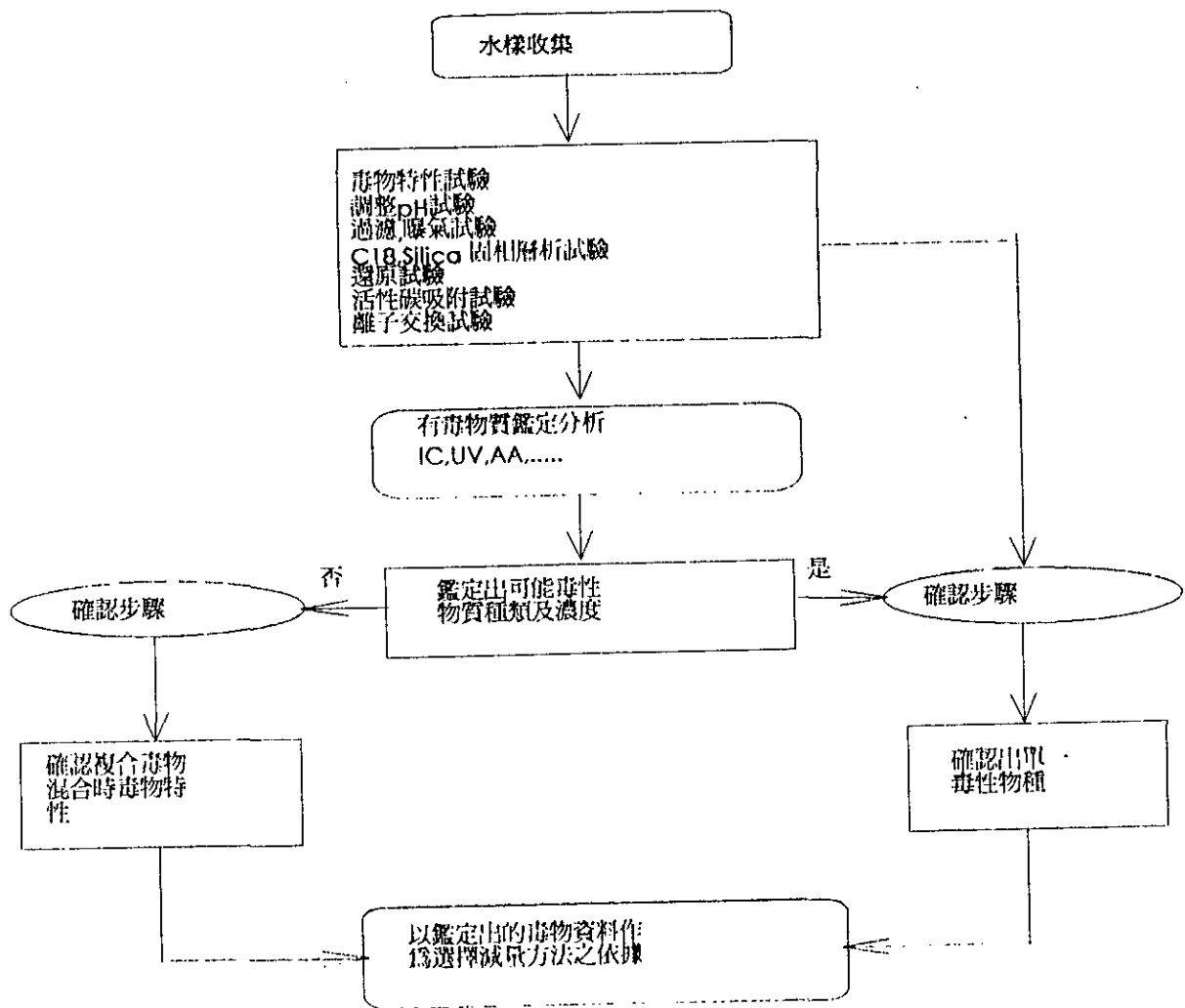


圖3-1 毒物鑑定評估流程

表3-1 實驗不同處理方式對毒物去除的影響

廢水處理方式	去除毒物種類
空氣曝氣	揮發性物質揮發，還原性物質氧化
氮氣曝氣	揮發性物質揮發
活性炭吸附	有機物及重金屬
過濾	顆粒物及懸浮物
EDTA螯合	重金屬
離子交換樹脂	重金屬、CN <sup>-</sup> 、多價離子
C18樹脂吸附	非極性有機物及金屬錯化物
Silica樹脂吸附	極性有機物
過氧化氫氧化	有機物
分子篩	特定有機物
還原試驗(加硫代硫酸鈉)	氯、H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 、及部分金屬
改變pH值試驗	氯的離子化、金屬離子溶解量及種類不同
有機溶劑萃取	油脂物

### (一) 初始毒性測試 (Initial Toxicity Test)

水樣採集後必須立即作毒性測試，以初步確知放流水是否含有毒性物質的存在，以及其大概毒性強度，以便作為往後實驗設計之參考。

### (二) 基礎毒性試驗 (Baseline Effluent Toxicity Test)

運用物化分離鑑定毒物前須先作組毒性試驗，此試驗稱為基礎毒性試驗。此試驗在整個毒性鑑定上的意義包括：

1. 所得數據為往後物化處理毒性改變的基準值，又稱為未處理前毒性試驗。
2. 和初始毒性數據比較，查看毒性是否隨時間而改變，若相差甚多即毒性會隨時間而遞減，則須縮短初始毒性試驗和基礎毒性試驗兩者間距，並縮短物化處理時間，以便降低時間因素對毒性試驗結果的影響。

### (三) 改變pH值的毒性試驗 (pH Adjustment Test)

pH調整對於排放水毒物而言會產生許多實質影響：如物質的溶解度、極性、揮發性、複合狀態以及穩定性亦會隨pH值調整而改變。改變pH值的毒性試驗在毒物鑑定及評估上有兩項重要意義：

1. 某些物質會因pH值升降毒性有所改變。如 $\text{NH}_3$ 的毒性比 $\text{NH}_4^+$ 大許多，改變pH值則水中所含 $\text{NH}_3$ 、 $\text{NH}_4^+$ 的濃度不同，而毒性會隨著改變。
2. 因pH值改變，有些毒物的溶解度、極性產生變化，如非離子相極性小於離子相，且易由曝氣將它趕走，因酸、鹼的改變而造成毒物非離子相和離子相互換而毒性改變。

### (四) 過濾實驗 (Filtration Test)



本實驗為鑑定毒性是否由固體所造成。利用過濾設備分離出固體物質，若過濾出的水樣毒性降低則可判定毒物是由固體物產生。

#### (五) 曝氣實驗 (Aeration Test)

若毒性是由揮發性和可氧化物質所造成，則經由曝氣試驗後便可知。若要進一步分辨揮發物和氧化物則可用氮氣來曝，這是因氮氣屬於惰性氣體和水樣不會有任何反應，所以只會把揮發性的物質趕走，不會氧化任何物質，因此可區分毒物是由揮發物質易氧化物質產生。

#### (六) 固相層析萃取實驗 ( $C_{18}$ Solid Phase Extraction Test)

本實驗為判定水中毒物是否有機物質或非金屬螯合物。排放水通過固相層析管，因極性和溶解度的差異，極性較低者會被管子吸附，這就是化學的“like dissolve like”理論。因在管內填充附著一層有機物質( $C_{18}$ )，而水的極性又比有機物大，當排放水經過管子的吸附，水會直接流過而有機物和極性較低的螯合物易被吸附。

#### (七) 氧化物還原實驗 (Oxidant Reduction Test)

在廢水中加入還原劑若發現毒性降低則代表水中具有氧化物質的毒物存在。

#### (八) EDTA螯合物測試 (EDTA Chelating Test)

用EDTA來判定有多少毒性是由陽離子所貢獻，如重金屬。

#### (九) 離子交換樹脂

利用樹脂對帶電離子的交換能力來去除毒性物質，如陰離子樹脂能交換去除淨負電荷物質，如此將水中的陰離子毒物分離。

(十) 活性炭吸附試驗 (GAC Test)

利用活性炭的吸附能力將廢水中的毒物與水樣分離。

(十一) 沸石吸附試驗 (Zeolite Test)

利用沸石的吸附能力來吸附水中含極性較高的有機毒物。

當然上述是常用的物化分離技術，若將數種處理技術並用會有另外的處理效果。

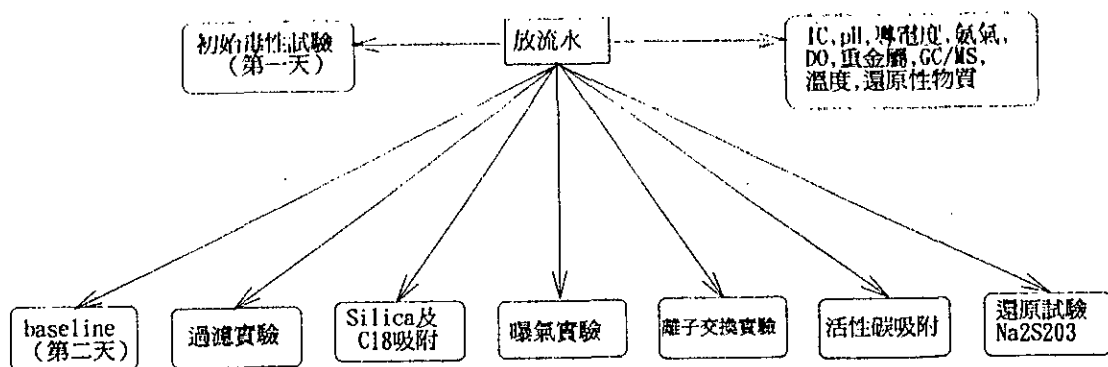


圖3-2 毒物特性鑑定步驟 (TIE phase I Procedure)

### 3-2 毒物的鑑定 ( Identification of Specific Toxicants, Phase II )

經由第一階段所鑑定的排放廢水毒物特性後，可由以上資料來作為後續鑑定分析工作的依據，以便選定最快速、精確的方法來檢測毒性物質。

### 3-3 毒物確認實驗 ( Confirmation of Identification, Phase III )

由前面兩階段的毒物特性分析後，可能已找出多種單一毒物或某一類的化學物質，但卻無法細分出單一物質；此時我們可用下列數種方式來加以確認：

#### (1) 毒物的文獻資料

將所測得毒性數據和文獻值作比較，假設在一定的範圍內便可確認。

#### (2) 可利用自配廢水方式

模擬排放廢水毒物的值與量，在作生物檢測，所得結果若和實際水樣相似，則可確認。

#### (3) 毒物去除後再加入

可利用排放水毒物去除後，自己再實驗室加入原有毒物含量，再用生物檢測分析結果。

#### (4) 改變水質參數

毒性物質若具有特殊的水質參數，可改變水質參數來驗證毒物。

#### (5) 改變處理流程

減少處理流程中所加入的毒物，若毒性減少則證實。

### 3-4 毒性單位 (Toxicity Unit, T.U.)

在毒性鑑定上毒性單位是個特殊用法，單一毒物的毒性單位等於污染物在水中的濃度除此毒物的EC<sub>50</sub>或LC<sub>50</sub>。排放廢水的毒性單位為100%除以廢水的EC<sub>50</sub>或LC<sub>50</sub>。公式表示為：

$$T.U. = 1/EC_{50} \text{ 或 } LC_{50}$$

### 3-5 生物毒性分析之比較

根據Bulich(1982)對Microtox test、*Daphnia*和Fish進行敏感度及相關性分析，其利用以下三種方式來說明：

(1) 毒性—非毒性比較：以EC<sub>50</sub>或LC<sub>50</sub>大於25% 或50% 不具毒性，反之則具毒性。

(2) 百分比分級：分級方法如表3-2所示：

表3-2 毒性百分比等級 (Bulich, 1982)

EC <sub>50</sub> /LC <sub>50</sub>	分類	等級
<25%	極毒性	1
25% - 75%	毒性	2
>75%	微毒性	3
>100%	無毒性	4

(3) 對數分級：如表3-3所示

表3-3 毒性對數等級 ( Bulich , 1982 )

分級	LC <sub>50</sub> /EC <sub>50</sub> ( % )	logLC <sub>50</sub> 或logEC <sub>50</sub>
1	<1.0%	<0.0
2	>1.0% to 3.2%	>0.0 to 0.5
3	>3.2% to 10%	>0.5 to 1.0
4	>10% to 32%	>1.0 to 1.5
5	>32% to 100%	>1.5 to 2.0
6	>100% and non-toxic	>2.0

## 第四章 儀器設備和實驗方法

### 4-1 儀器設備及器材

(1) AA

火焰式原子吸收光譜儀，Hitachi

(2) 純水製造設備：

包括過濾 (0.3  $\mu$  m filter column, Millipore；飲水機用過濾器，賀眾)，逆滲透 (Milli-RO Plus 10, Millipore)，蒸餾水儲水桶 (60L container, Nalgene)；蒸餾設備 (Aquatron A4S, Bibly)，去離子水製造機 (Milli-Q Plus, Millipore, outflow conductivity 18.2 M $\Omega$  cm)。

(3) 微毒測量儀：

Microtox Model 500, Microbics 製

(4) 離子層析儀 (I.C.)：

4500i, DIONEX 製

(5) pH meter：

SUNTEX MODEL SP-7 DIGITAL pH Meter

(6) 比導電度計：

YSI Model 35 Conductance Meter, USA

(7) 分光光度計：

U-3210, Spectrophotometer, Hitachi, Japan

(8) 濾紙：

0.45  $\mu$  m 100/pkg, GELMAN SCIENCES 製

(9) 離子交換樹脂：

Lewatit S-100 strongly acidic , gel-type cation exchange resin Bayer 生產.

Amberlite IRA-416 strongly basic ( type 2 ) anion exchange resin  
ROHM and HAAS European region.

(10) C<sub>18</sub>&Silica Gel

C<sub>18</sub> ( Octadecyl ) , Product #7021-06 , Lot#F42500 , J.T.Baker  
Silica Gel ( SiOH ) , Product#7086-07 , Lot #G10509 , J.T.Baker

(11) 活性碳 ( G A C ) :

Merck-GAC, Calgon 公司之filsorb-300型  
台北化工公司之椰子殼製GAC,顆粒大小20-75 mesh

(12) 魚毒實驗：

實驗用水缸,高30cm 直徑27cm 容量約15升

馴化槽：長3尺\*寬2尺\*高2.5尺

釋釋水儲存槽：長4尺\*寬2尺\*高2.5尺

過濾設備,照明燈

(13) 可控溫恆溫循環水槽：

實驗時溫度維持在 $24 \pm 1^{\circ}\text{C}$ ，魚毒實驗維持定溫時使用

(14) 水樣儲存瓶：

PP材質 3L及1L

(15) 採樣桶：

16L及25L



## 4-2 實驗方法

### 4-2-1 毒物鑑定操作步驟

#### 1. 過濾實驗 (Filtration Test)

(i) 將水樣調整其pH成pH=3, pH=11及原廢水pH值三者。

(ii) 用pH=3, pH=11及原廢水pH值三者純水200c.c., 通過三片玻璃纖維過濾膜 ( $0.45 \mu m$ ), 然後將取得的純水再調回成原廢水pH值, 分別去做毒性試驗, 以作為blank。

(iii) 將三種pH水樣通過濾膜後, 取其過濾後廢水, 再將其調回原廢水pH值, 然後去做毒性試驗。

(iv) 比較三種pH值下, 哪一種過濾效果最好, 毒性減少最多, 則選擇此pH值作為往後測試條件。

#### 2. 曝氣實驗 (Aeration Test)

(i) 將水樣調整其pH成pH=3, pH=11及原廢水pH值三者。

(ii) 然後各取1000c.c.水樣, 用空氣或純度99.9%的氮氣打入液體內持續一小時(氣體流量300ml/min), 同時也利用磁石轉子攪拌水樣(轉子速度80rpm), 在曝氣過程中若水樣pH值改變超過0.2pH單位, 則須調原pH值, 曝完氣後做毒性試驗, 比較空氣和氮氣曝氣毒性去除效果。

(iii) 比較三種pH值曝氣後哪一個毒性去除最多, 則以此作為往後曝氣試驗條件。

### 3. 活性碳吸附實驗 (GAC Test) :

#### A. 連續式:

- (i) 將 sample 調整其pH成pH=3, pH=11及原廢水pH值三者。
- (ii) 取50克活性碳置入直徑3公分玻璃管柱內(管柱上端及底部均須有水流分布裝置,除了可以支撐活性碳外,在實驗中也可使廢水均勻流入活性碳床中),然後用純水以向上流方式通過管柱使活性碳床中空氣趕出,當空氣完全趕出後,則將純水改以向下流方式通過管柱,流率 $12.5\text{mL}/\text{min}/\text{cm}^2$ 約10分鐘,如此除了可充分潤濕活性碳床,也可將活性碳表面雜物清洗出來。
- (iii) 前處理後的活性碳床首先用pH<sub>3</sub>, pH<sub>11</sub>及原廢水pH的稀釋水通過活性碳管柱。然後將取得的稀釋水再調回成原廢水pH值,分別去做毒性試驗,以作為blank。
- (iv) 三種pH sample通過活性碳管柱後,取交換後廢水,再將其調回成原廢水pH值,然後去做毒性試驗。
- (v) 比較三種pH值下,那一種活性碳吸附去毒能力最好,毒性減少最多,以此作為往後活性碳吸附試驗條件。

#### B. 批次式:

- (i) 先用標準篩選取20-25 mesh 的活性碳顆粒。
- (ii) 將100ml水樣和純水分別裝入5g活性碳,裝入250ml之錐型瓶,密封瓶口。
- (iii) 在恆溫震盪器內以150rpm, 25°C 震盪一小時。

### 4 離子交換試驗 (Ion Exchange Test)

#### A. 連續式:

- (i) 將sample調整其pH成pH=3, pH=11及原廢水pH值三者。
- (ii) 取50克樹脂置入直徑3公分玻璃管柱內(管柱上端及底部均須有水流分布裝置,除了可以支撐樹脂外,在實驗中也可使廢水均勻流

入樹脂床中)，然後用純水以向上流方式通過管柱使樹脂床中空氣趕出，當空氣完全趕出後，則將純水改以向下流方式通過樹脂床，流率 $12.5\text{mL}/\text{min}/\text{cm}^2$ 約10分鐘，如此除了可充分潤濕樹脂外，也可將樹脂表面雜物清洗出來。

- (iii) 前處理後的樹脂床首先用 $\text{pH}_3$ ， $\text{pH}_{11}$ 及原廢水 $\text{pH}$ 的稀釋水通過離子交換樹脂。然後將取得的稀釋水再調回成原廢水 $\text{pH}$ 值，分別去做毒性試驗，以作為blank。
- (iv) 三種 $\text{pH}$ sample通過離子交換樹脂後，取交換後廢水，再將其調回成原廢水 $\text{pH}$ 值，然後去做毒性試驗。
- (v) 比較三種 $\text{pH}$ 值下，那一種離子交換能力最好，毒性減少最多，則以此作為離子交換試驗條件。

#### B. 批次法：

(i) 將水樣取250ml置於燒杯中，燒杯內加入5克離子交換樹脂。

(ii) 以瓶杯試驗裝置攪拌廢水(攪拌速度150 rpm)30秒，時間到靜置10秒後取樣，調回原水 $\text{pH}$ 值做毒性試驗。

#### 5. 離子交換樹脂空床接觸時間試驗：

(i) 取50克樹脂置入直徑3公分玻璃管柱內(管柱上端及底部均須有水流分布裝置，除了可以支撐樹脂外，在實驗中也可使廢水均勻流入樹脂床中)，然後用純水以向上流方式通過管柱使樹脂床中空氣趕出，當空氣完全趕出後，則將純水改以向下流方式通過樹脂床，流率 $12.5\text{mL}/\text{min}/\text{cm}^2$ 約半小時，如此除了可充分潤濕樹脂外，也可將樹脂表面雜物清洗出來。

(ii) 記錄樹脂加入量及潤溼後體積。

(iii) 設計接觸時間後，根據樹脂潤溼後體積調整廢水流入流量。

#### 6. 還原試驗

加不同量的還原劑（如硫代硫酸鈉）到廢水中，以減少或去除廢水中的氧化性物質，找出最佳毒性物質去除所需加入之還原劑劑量。

#### 7. C<sub>18</sub>固相層吸實驗（C<sub>18</sub> Solid Phase Extraction Test）：

1. 準備四支固相層吸管，分別用25ml甲醇和25ml純水作調理活化處理。
2. 準備100%、90%、50%、10%的甲醇各10ml。
3. 準備200ml過濾過後的水樣，將四根管分別注入50ml的水樣，使層析管吸附有機物。
4. 再分別以3ml不同濃度的甲醇和純水萃取第一隻層析管內的有機物，將所收集到的萃取液再倒入第二支層析管內萃取，如此步驟重複到第四支管子，此時流量定為5ml/min。
5. 此時所萃取的液體以把原污染務濃縮67倍，再取150  $\mu$ l的萃取液稀釋成10ml水樣作毒性試驗。此稀釋步驟將水樣還原成原有的濃度，且甲醇在水樣中最高濃度不會超過1.5%。

#### 8. Silica吸附實驗

準備Silica管柱一支，取20ml水樣以加壓的方式通過管柱，丟棄前面10ml水樣，僅收集最後流出之10ml水樣，進行Microtox毒性測定。

### 4-2-2 毒性試驗

#### 1. Microtox 試驗

##### (1) 試劑

##### (i) 稀釋液（Diluent）

其主要成分為濃度2%之NaCl無毒性溶液，功用為稀釋樣品。

##### (ii) 再生液（Reconstitution Solution）

再生液為經過處理之無菌蒸餾水，功用在於活化冷凍乾燥狀態下的螢光菌。

##### (iii) 滲透壓調節液（MOAS）

滲透壓調節液主要成分為22%NaCl之無毒性溶液，其功能為調整樣品的NaCl達到2%左右，以與螢光菌的滲透壓相等。用量多寡與

取用樣品體積的關係如下：

$$\text{Xml sample} * 0.1 = \text{所需的滲透壓調節液體積}$$

## (2) 分析方法

參考圖4-1之樣品分析圖，及圖4-2 Microtox 儀器32個培養槽位置圖

### (i) 分析前的準備工作：

將A1至A5，B1至B5及Reagent培養槽放入小試管。

加1000 $\mu$ l的再生液至Reagent培養槽。

在B1至B5加入500 $\mu$ l稀釋液。

在A1至A4加入1000 $\mu$ l稀釋液。

### (ii) 樣品準備工作：

加250 $\mu$ l滲透壓調節液(MOAS)至A5。

加2500 $\mu$ l樣品至A5並以移液器混合。

以連續兩倍稀釋方式由A5抽1000 $\mu$ l至A4。

從A4抽1000 $\mu$ l至A3，A3抽1000 $\mu$ l至A2。

自A2抽1000 $\mu$ l拋棄，自A5抽取750 $\mu$ l拋棄。

### (iii) 螢光菌準備工作：

自冷凍庫中取一瓶螢光菌，以Reagent槽中之再生液加以活化，將活化後的螢光菌以移液器加以混合均勻，抽取10 $\mu$ l螢光菌分別加入B1至B5。

將B1至B5搖晃混合均勻，等15分鐘使螢光菌發光達穩定狀態。

### (iv) 螢光強度偵測：

將B1之小試管放入槽中，按set鍵後再read按鍵讀取螢光強度，B2至B5也依次放入讀取螢光強度( $I_0$ )，並記錄之。

自A1,A2,A3,A4,A5分別抽取500 $\mu$ l加入B1,B2,B3,B4,B5中並混合均勻。

等五分鐘後，讀取B1至B5螢光強度( $I_5$ )並記錄之。

等十五分鐘後，讀取B1至B5螢光強度( $I_{15}$ )並記錄之。

藉由 $I_0$ 與 $I_5$ ， $I_{15}$ 之關係即可求取毒性物質5分鐘，15分鐘之存活率（參見表4-1），再代入Probit Model，即可求得此樣品之 $EC_{50}$ 值。

表4.1 Microtox之毒性數據轉換

時間t=0之螢光讀數					
1	2	3	4	5	
97	87	85	88	76	B

時間t=15分鐘之螢光讀數					
1	2	3	4	5	
90	60	41	25	17	B

$$\text{則 } Q_2 = \frac{60}{87 \cdot \frac{90}{97}}$$

$$Q_3 = \frac{41}{85 \cdot \frac{90}{97}}$$

$$Q_4 = \frac{25}{88 \cdot \frac{90}{97}}$$

$$Q_5 = \frac{17}{76 \cdot \frac{90}{97}}$$

$Q_2, Q_3, Q_4, Q_5$  即為在不同濃度下之存活率

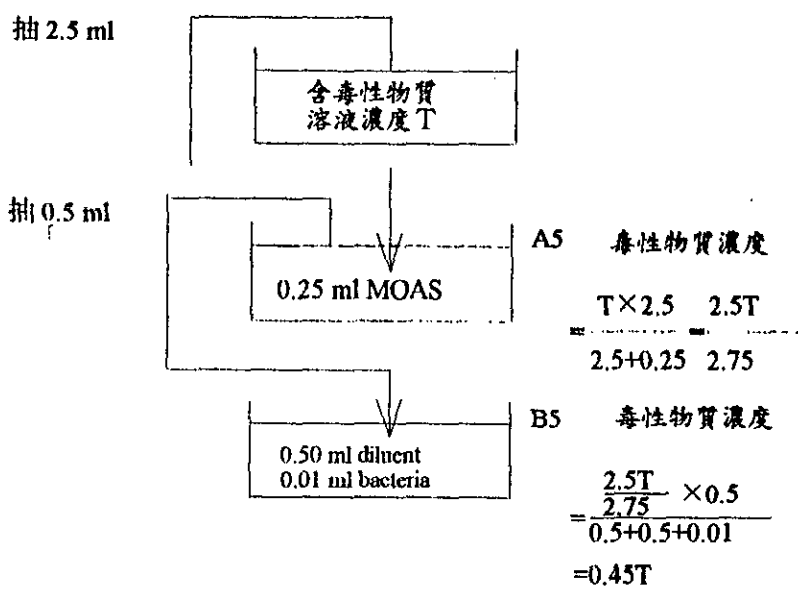


圖4-1 毒性物質經Microtox標準分析程序之濃度稀釋圖



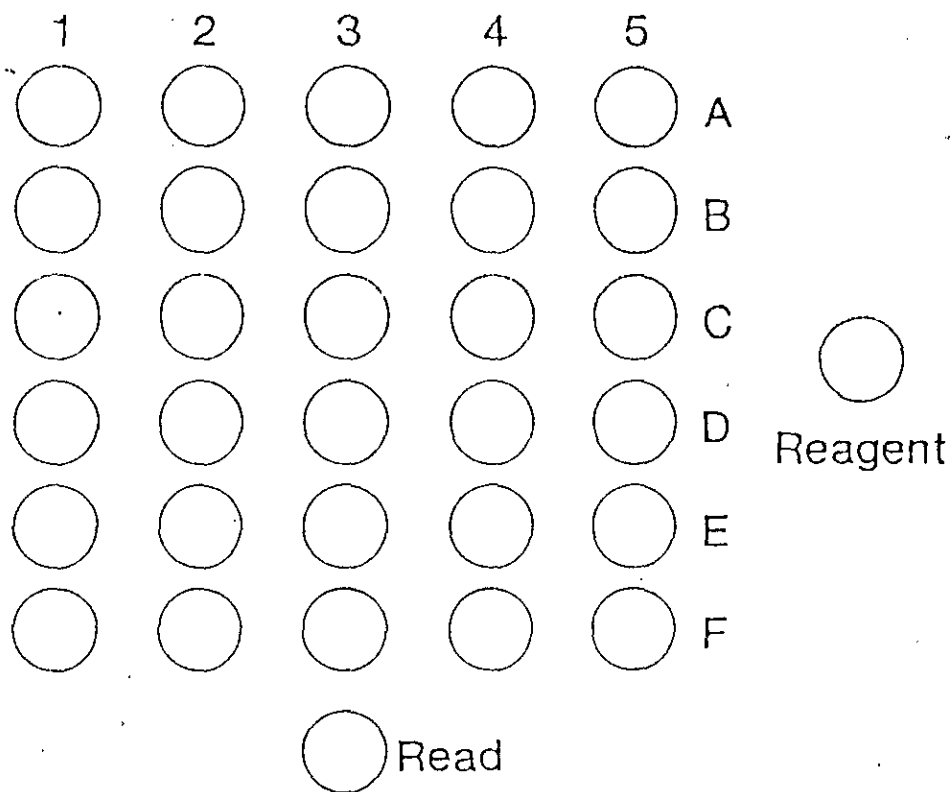


圖4-2 32個培養槽位置圖

## 2. 廢水中H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>的測定方式：

1. 取含H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>之樣本25ml到錐形瓶中，加入8ml, 6N的H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>及10ml, 10% KI，再滴三滴3%鉬酸銨於溶液中。
2. 以0.01N之Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>滴定至I<sub>2</sub>之黃棕色快消失時，加入5ml的澱粉溶液。
3. 繼續以Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>滴定至溶液深藍色消失，即為滴定終點。
4. 重複以上實驗步驟。
5. 由下式計算H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>濃度

$$\text{ppm} = \frac{N_1 \times V_1 \times 17000}{V_2}$$

式中

N<sub>1</sub>：Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>之濃度

N<sub>2</sub>：Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>滴定所耗用的體積

V<sub>1</sub>：含H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>溶液之樣本體積

註：含有H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>之標準液及水樣須用深色或不透光桶或瓶裝，且須儘速分析。

## 3. NH<sub>4</sub><sup>+</sup>的測定：

用分光光度計在波長690nm下，經標準液做檢量線後，再將適當稀釋比之sample放入比色，則可求出濃度。NH<sub>4</sub><sup>+</sup>亦可用離子層析儀測。NH<sub>3</sub>與NH<sub>4</sub><sup>+</sup>間之濃度換算可由化學平衡方程式計算（pH值及平衡常數已知），或由其總濃度中NH<sub>3</sub>所占的比例對照表（附錄E）求得。

4-3 水樣之毒性測試 (藻類) :

(一) 藻種：採用自本地分離之單細胞綠藻：月牙藻 (*Selenastrum capricornutum* Printz sensu Skulb.)，品系 #2348。

(二) 培養條件：

1. 培養液：將月牙藻培養於基礎培養液內，基礎培養液之組成如表4-2

表4-2 月牙藻基礎培養液成分

藥品名稱	每公升所含劑量
$\text{KNO}_3$	1.25 g
$\text{KH}_2\text{PO}_4$	1.25 g
$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	1.00 g
$\text{CaCl}_2$	0.084 g
$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0.05 g
Krauss微量元素溶液*	0.10 mL
去離子水	10 L
pH	6.8

\*Krauss微量元素溶液之組成如表4-3所示：

表4-3 Krauss微量元素溶液成分表

藥品名稱	每公升所含劑量
$\text{H}_3\text{BO}_3$	2.86 g
$\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	1.81 g
$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0.022 g
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	0.079 g
$\text{MoO}_3$	0.015 g
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	59.00 g
$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0.04 g
去離子水	1,000 mL
HCl(濃)	5.00 滴

2. 光照強度：約 $600 \text{ mE} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ 。
3. 光照週期：光暗週期為16:8 小時。
4. 培養溫度： $32^{\circ}\text{C}$ 。
5. 藻細胞濃度：測試之初始藻細胞濃度維持在每毫升 $1.00 \times 10^6 \sim 2.00 \times 10^6$ 之間。

### (三) 測試方法：

1. 水樣稀釋：測試前，以培養液將水樣做1/1、1/2、1/4、1/8、1/16、1/32、1/64、1/128...等倍數之稀釋，每一稀釋濃度作二重複，並以未加測試水樣之培養組作為對照組。
2. 初始藻細胞濃度：每一測試管所放入之初始藻細胞濃度為每毫升 $1.00 \times 10^6 \sim 2.00 \times 10^6$ 藻細胞。
3. 測試之培養時間為24小時，長照光下無光暗變化。

### (四) 藻細胞之計數（顆粒計數器法）：

取經混合均勻之藻液 1.0 mL，以電解稀釋液(Isoton)稀釋成50 mL，然後以顆粒計數器(Coulter counter ZM)計數藻細胞數目。每一水樣至少測試三個重複，求其平均值，以每毫升藻細胞數目表示之。

### (五) 藻類生長速率之計算：

以藻細胞在一定時間內增殖之速率作為生長速率(m)之計算依據，其計算公式如下：（本計畫以每小時之生長速率表示）。

$$m = \ln(N_i/N_o) / (t_i - t_o)$$

$N_o$ ：初始之藻細胞數目

$N_i$ ：測試終止時之藻細胞數

$t_o$ ：初始之時間

$t_i$ ：測試終止之時間

(六) 毒性單位之表示：

1. 以抑制藻細胞生長速率50%之水樣稀釋濃度（百分率濃度）表示有效毒性濃度，即 $EC_{50}$ 。
2.  $EC_{50}$ 之求法：以圖解法(Graphic method) 將藻細胞生長速率對水樣稀釋濃度作圖，從圖中求得抑制藻細胞生長速率50%之水樣稀釋濃度，所得稀釋濃度之倒數即為毒性單位。

(七) 水樣之離子分析：

1. 水樣以玻璃纖維濾膜(孔徑0.45 mm)過濾之，以去除水中顆粒等雜質，然後將過濾後之水樣注入離子層析儀(Dionex ion chromatography, DX-100)，分析陰離子和陽離子之含量。
2. 從分析所得之波峰面積大小，依檢量線計算出各種離子之濃度。

## 4-4 魚毒試驗部分

### 4-4-1 設備及試驗槽體

水樣容器及試驗水槽、管路等之材質必需適當加以選擇鐵氟龍 (TEFLON) 之材質可減少毒性物質之吸附或滲漏，且於清洗後可以再用。由塑膠如 PE、PP、VEC、Tygon 等材質所做成的容器可用來當貯存放流水。唯用過後最好不要再利用。因為它們可能從一試驗中吸附有毒性物質，如果再使用，將會傳給下一個實驗，然而這些容器如果用來裝無污染的水如去離子水或實驗配量的稀釋水其是可以再加以使用的。玻璃容器或聚苯乙烯容器可以當做試驗水槽。

新的塑膠製品在一般使用之前需做生物之毒性試驗，玻璃纖維製品也可用來當做稀釋水之貯存桶及用水的輸送系統，唯不論何種材質在於試驗之前必須用稀釋水徹底地加以沖洗及清洗。

含銅、鍍鋅材質、橡皮、黃銅及鉛材質者，不能與稀釋水、放流水及試驗水接觸一些材質如氯丁橡膠 (Neoprene rubber) 可能有毒性，所以在使用前必需加以試驗。於構築玻璃試驗槽所用的黏膠含吸附一些有機氯及有機磷之農藥其非常難去除，所以，儘量少讓黏著膠與水接觸。本研究所用培養槽及試驗水槽皆為良質玻璃製品。

#### 4-4-2 試驗生物體

本研究以魚類（白雲山）為試驗生物體

選擇試驗魚種的標準包括：

- (1) 所選用的試驗魚種應儘可能類似實際承受水體中所包含的魚種。
- (2) 試驗魚種應儘量本土化，容易取得且價格適當有充分的數目供給實驗所需。
- (3) 試驗魚種應容易在實驗中培養並可能維持其在健康狀態下。
- (4) 試驗魚種必須對於毒性物質具較高的敏感度 (Sensitivity)。
- (5) 對於所選定則魚種必須進行參考毒物的試驗其目的在檢測生物體之健康程度。

試驗魚種選定之後，在進行毒性試驗之前，應在實驗室馴養14天此時應注意餵食並控制pH值、溫度、溶氧等(每天應將殘餘的食物及死亡的魚清除)。在進行毒性試驗之前2天應停止餵食。在馴養期間若有超過10%的魚死亡，則應放棄此批魚苗。

本研究以白雲山為試驗魚種，其體長在1.5~2.5cm之間，馴養期間未發生死亡情形。

### 4-4-3 生物培養用水及試驗稀釋水

用於毒性試驗所用稀釋及試驗生物體之培養用水之水質相當重要，其一些基本要求如下：

- (1) 排放水毒性試驗所用之稀釋水是根據不同的試驗目的而定。若試驗目的為評估排放水的絕對急毒性，則稀釋水應與用於生物培養的水相同。
- (2) 實驗所用之生物培養和稀釋用水製造設備依序包括過濾(0.3  $\mu$ l filter colum, Millipore)，逆滲透(Mill-RO Plus 10, Millipore)，之後將處理後的水儲於RO儲水桶(60L containor, Nalgene)中。
- (3) 稀釋水之硬度調整  
將製成之純水，配製成  $\text{NaHCO}_3=48\text{mg/l}$ ， $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}=30\text{mg/l}$ ， $\text{MgSO}_4=30\text{mg/l}$ ， $\text{KCl}=2.0\text{mg/l}$ ，使培養水及稀釋水達到軟性水質之範圍，以符合實際水體及實驗魚體生活之環境。
- (4) 魚毒試驗前3天，需將所須的稀釋水量存放於儲存槽，並加以曝氣。

### 4-4-4 實驗方法

實驗所設定條件

- (1) 實驗所用之魚的長度，長短不可相差1.5倍。
- (2) 實驗水缸內水的溫度應控制在4天內不相差 $\pm 2^\circ\text{C}$ ，2天內不相差 $\pm 1^\circ\text{C}$ 。溶氧 $\pm 5.0\text{ml/l}$ ( $\geq 60\%$ 飽和量，避免曝氣，以免影響毒性試驗之結果)。
- (3) 每一組毒性數據需要六個受測用水缸，其一為空白組，另外五缸為不同濃度稀釋的毒物缸，這些水缸所需水樣體積為5公升，且受測魚苗為十尾，這是為避免因空間負荷過大而造成受測魚苗死亡。



- (4) 日照條件設定為light : dark = 12hr : 12hr。
- (5) 傳送魚苗入受測水缸時，需儘量減少任何的驚嚇。
- (6) 若在空白組有超過10%的死亡率，即需要放棄此次實驗。
- (7) 實驗用之水缸，在實驗後之消毒，可在除去死亡魚苗後，1hr加入200mg/l之NaOCl，在再次使用前，用硫代硫酸鈉( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ )去氯並用水槽的清理方法，清理之。

#### 實驗記錄情形

- (1) 從魚苗放入受測水缸的零時開始，直到第四天止需詳實記錄水缸內水質的溫度變化、pH改變、溶氧情況和導電度，除此之外需記錄每天所死亡的魚量。
- (2) 稀釋水需做硬度測試，了解當時稀釋水所含硬度。
- (3) 魚苗的大小要詳實記錄，每次實驗後記錄魚苗的身及體重為以後比較毒性的依據。

## 4-5 水蚤毒性試驗

本研究參照環保署環境檢驗所公佈的急毒性水蚤靜水式檢驗方法,NIEA B901,10T.

### (1) 篩選試驗 (Screening test)

1. 將8個100ml之燒杯分成兩組；一組為對照組，內盛50ml稀釋水，另一組為實驗組，內盛50ml 100% 原水樣。
2. 用廣口滴管將已培養之24小時時齡內之水蚤移入燒杯內，每個燒杯內各放5隻水蚤。
3. 觀察24小時內水蚤死亡情形並記錄。
4. 若24小時內對照組死亡率小於10%，實驗組死亡率大於10%，則水樣有急毒性，須做進一步確定實驗。
5. 水溫應控制在 $20 \pm 1^{\circ}\text{C}$ ；測試期間水蚤不須餵食，光照應維持在每天16小時。
6. 若對照組與實驗組死亡率均小於10%，則水樣無急毒性，不須做確定試驗。

### (2) 確定試驗 (Definitive test)

1. 確定試驗也分成對照與實驗兩組，實驗組係將原水樣以稀釋水稀釋為五個濃度，每個濃度稀釋比例以不得低於較高濃度之5%為原則，對照組則為100% 稀釋水。
2. 為易於觀察水蚤活動，每個濃度使用4個100ml燒杯做測試容器，每個燒杯內置5隻水蚤，水樣體積為50ml；對照組與實驗組之5個濃度均以20隻、24小時時齡內之水蚤做測試生物。
3. 先將各種濃度水樣及對照組之水樣配置好後，再以廣口滴管將所培養之24小時時齡內之水蚤置入測試容器內。
4. 測試時間為48小時，水溫應控制在 $20 \pm 1^{\circ}\text{C}$ 或 $25 \pm 1^{\circ}\text{C}$ ，測試期間水蚤不須餵食，光照仍應維持每天16小時。
5. 水蚤放入後每天觀察並記錄水蚤死亡數目，同時每日監測及記錄水溫、溶氧、pH值及導電度等水質資料。

## 第五章 實驗結果與討論

### 5-1 毒性鑑定結果

#### 5-1-1 毒性特性鑑定 (Phase I)

本研究共採取三間工廠之水樣，以作為對積體電路業廢水性質了解，並做毒性鑑定、毒性減量之研究，以及處理方法之參考。

本研究共對A廠進行四次採樣，B廠進行七次採樣，C廠進行五次採樣。A廠之處理廠廢水分為酸廢水及氟廢水，B、C兩廠皆只有一股總放流水；三廠對含有有機溶劑之廢水則委託代處理業處理，並未流入廢水處理系統中。本研究主要以C廠分析結果為主，並配合A、B廠來說明IC廢水的毒性結構。

A廠實驗結果如下：

表5-1 A廠四次採樣廢水之pH值

	氟處理前	酸處理前	氟處理後	放流水
9月13日	3.12	1.47	9.20	6.64
9月27日	*****	*****	*****	6.85
10月12日	*****	1.59	*****	9.12
10月23日	*****	*****	8.63	6.97

\*\*\*\*\*表示該次未測

由表5-1可發現酸廢水及氟廢水處理前均為強酸性，而A廠是用氫氧化鈉作為中和之鹼劑。含氟廢水則用鹼劑調到pH7左右，再加入石灰以形成氟化鈣污泥沈澱，去除沈澱物後，再將處理後之氟廢水加入酸處理後廢水，並做最後之pH調整以符合排入聯合污水廠之標準。其原因是石灰較

貴，而且若完全用石灰調pH產生污泥量太大，且處理後硬度會太高，增加後續處理成本。

10月12日之A廠水樣pH值偏高可能的原因包括：氟處理後廢水排入水量超過槽容量而溢流，或者是因鹼劑加入過多（機器或人為問題）所造成。

現在將A廠四次採樣之初始毒性強度作一比較，發現此處理廠的操作算是相當穩定，毒性變化並不太大。

表5-2 A廠不同採樣時間之初始毒性值

採樣日期	9/13	9/27	10/12	10/23
初始毒性 (T.U.)	5.43	6.38	5.49	5.71

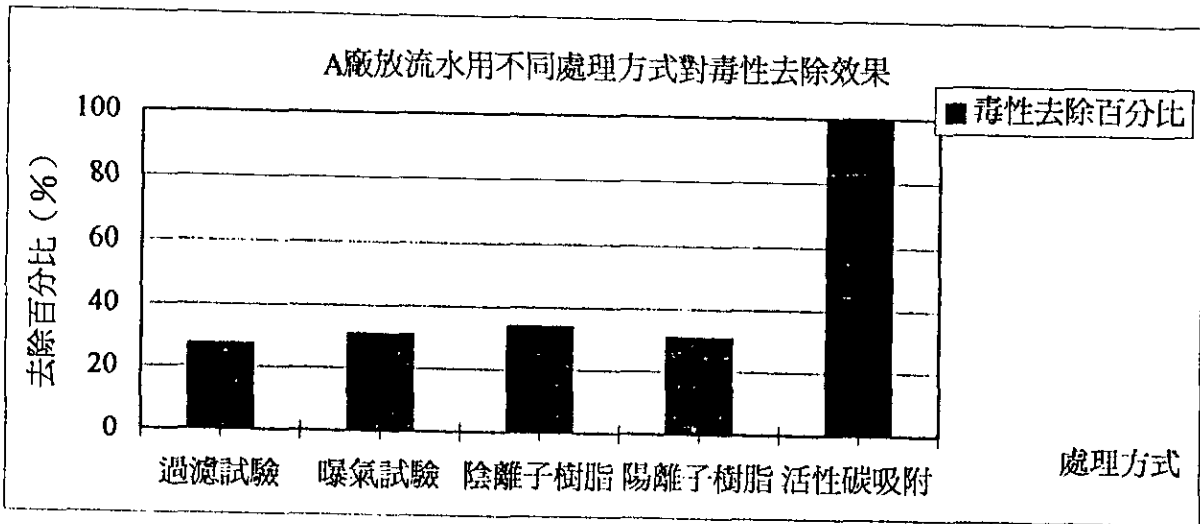


圖5-1 A廠放流水經各種處理後毒性減量的效果

由圖5-1可發現A廠放流水經活性碳處理後，可將毒性完全去除，而經由此phase I的實驗知道，造成電子業放流水毒性的物質包括陰離子、陽離子、揮發性物質、顆粒狀物質，其中陰離子造成的毒性比陽離子略大。

下表5-3可發現，放流水在pH11狀況下過濾對於毒性的去除最佳，這是因為當調整pH=11時，形成一些膠狀的物質，這些膠狀物會影響過濾的

速度，同時也被濾紙給截留，因此毒性下降較多；而原水及pH<sub>3</sub>過濾對於毒性之去除則較少，因此我們可確定有部分可能是顆粒狀物質造成毒性。

在pHi曝氣實驗中，毒性亦有下降，這是因為有些揮發性物質去除，以及氧化性物質沈澱，而pH<sub>3</sub>曝氣造成毒性增加的可能原因是：由於廢水原先的平衡改變，物質結合結構也改變，故造成毒性顯現，毒性因而升高。

表5-3 A廠九月二十七日之實驗結果

廢水之處理方式	毒性強度 (T.U)
放流水初始毒性	6.38
放流水pHi過濾	4.45
放流水pH <sub>3</sub> 過濾	5.19
放流水pH <sub>11</sub> 過濾	4.02
放流水pHi曝氣	4.30
放流水pH <sub>3</sub> 曝氣	11.29
放流水pH <sub>11</sub> 曝氣	6.25

10月23日採A廠氣處理後廢水，來判定廢水毒性是否來自氟廢水，其結果如下之表5-4所示：

表5-4：A廠10/23氣廢水在pHi下所作的測試

廢水處理方式	氟廢水 初始毒性	過濾	曝氣	陽離子 交換	陰離子 交換	活性碳 吸附	+100ppm EDTA	+100ppm Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
T.U.	1.70	1.24	N.D.	1.63	1.89	N.D.	1.25	1.02

由表5-4 氟放流水的毒性測試結果得知，其初始毒性強度不大，且經由曝氣、活性碳吸附後，毒性已無法測出，因此不是造成排放廢水毒性的主

要原因。而離子交換樹脂對於氟處理後廢水的毒性去除影響不大，這與氟廢水先前經過離子交換處理有關。曝氣實驗造成可氧化性物質（如過量的石灰）沈澱，EDTA亦可和廢水中的陽離子結合而降低毒性。

由表5-5發現：過濾實驗去除毒性效果隨pH增加而效果增加，這與調高pH值使部分陽離子形成沈澱有關；對照表5-3發現，與上次實驗結果有類似的現象。在實驗中加入 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 後發現，毒性有減少的效應，其可能原因是 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 與 $\text{H}_2\text{O}_2$ 等氧化性物質作用，造成毒性大幅降低，因此我們可推斷放流水中有大量的氧化性物質，且是造成毒性效應的主要部分。

表5-5 A廠10/23放流水之處理方式與毒性變化

處理方法	毒性單位 (T.U.)
放流水初始毒性	5.71
放流水pHi過濾	5.34
放流水pH3過濾	5.95
放流水pH11過濾	5.08
放流水pHi曝氣	5.18
放流水pH3曝氣	6.02
放流水pH11曝氣	4.20
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ +放流水	0.89
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ +純水	N.D.

由下面之表5-6顯示，放流水經放置一天後毒性有下降的現象，可知其中毒性產生降解或揮發現象，但含量並不是很大。由EDTA實驗中毒性減量並不大，推知重金屬造成之毒性極少。陰陽離子交換樹脂均是在原水的pH狀態下對毒性的去除效果最好，調整pH值造成陰離子樹脂交換後毒性升高的可能原因已在前面說明過，由 $\text{C}_{18}$ 吸附後再以不同甲醇/水比例去萃

取，顯示有一部分的有機毒物，且其極性不同；但限於人力、經費及分析條件不易掌握，故無法確定其種類，且由後續分析發現有機物在該廢水中並非造成毒性最主要原因。

在離子交換實驗中發現，在原水之pH狀況下，毒性去除最佳，活性碳則可把毒性幾乎完全移除，可見活性碳是去除A廠廢水最有效的物質。而離子交換之毒性去除效果不如活性碳吸附的可能原因包括：（一）樹脂與活性碳吸附特性不同。（二）該廠已經用許多大型離子交換管柱，可交換介質多半已經移除。（三）廢水本身的成分特性。

表5-6 A廠10月23日放流水水樣之分析

處理方式	毒性單位 (T.U.)
Baseline Toxicity	4.68
EDTA+放流水	4.13
pH <sub>3</sub> 陰離子交換樹脂	4.06
pH <sub>i</sub> 陰離子交換樹脂	2.66
pH <sub>11</sub> 陰離子交換樹脂	8.05
pH <sub>3</sub> 陽離子交換樹脂	8.64
pH <sub>i</sub> 陽離子交換樹脂	3.23
pH <sub>11</sub> 陽離子交換樹脂	10.2
C <sub>18</sub> 吸附100% 甲醇萃取	N.D.
C <sub>18</sub> 吸附90% 甲醇萃取	1.41
C <sub>18</sub> 吸附50% 甲醇萃取	1.62
C <sub>18</sub> 吸附10% 甲醇萃取	1.92
C <sub>18</sub> 吸附純水萃取	1.81
pH <sub>3</sub> 活性碳吸附	1.63
pH <sub>i</sub> 活性碳吸附	N.D.
pH <sub>11</sub> 活性碳吸附	N.D.

註：baseline toxicity 指放流水隔日之參考毒性基準值

由實驗結果可知，A廠廢水中含有一些顆粒物質可因過濾試驗而去除，而且也有少量的揮發性物質可將其曝氣除去。而從9月13日及10月23日之實驗發現，氟廢水毒性強度不大，可經由活性碳吸附處理程序而減少或去除，因此可推斷處理廠主要毒性成分來自酸處理後廢水。

由過濾實驗中發現：在pH=11時對毒性的去除效果最好，其次為原水的pH值，而當pH=3時有時還會造成毒性的上升。究其原因可能是因有部分氟離子未完全沈澱，當過濾或調整pH=11時，可因篩除作用或形成沈澱物而去除，故毒性降低。在曝氣實驗中pH11及pHi也有毒性去除的現象，這可能是因有部分可氧化物形成沈澱，以及揮發性物質去除。

由A廠的四次實驗發現，構成該廠廢水最主要成分是氧化性物質，少部分為揮發性物質，至於詳細的物種及其濃度，以及存在時對毒性的整體影響，由於廠商不願本研究對該廠廢水做進一步了解，因此無法加以確認。在毒性的去除方面，以活性碳吸附的效果最好，其次為加入還原劑，過濾時必須調整pH=11對毒性去除的效果最好，離子交換則在原水之pH時效果最好。

B廠與A、C兩廠比較起來算是一較小規模的積體電路製造業者，因此其廢水處理也非連續式，B廠歷次採樣的初始毒性強度變化如下表5-7及圖5-2所示：

表5-7 B廠歷次採樣初始毒性強度(T.U.)

日期	12/5	1/4	1/10	1/23	3/5	3/13	3/19	4/10	4/11	4/30
T.U.	1.14	N.D.	8.77	3.67	14.4	3.2	4.38	0.94	7.35	5.79

N.D.表示無法測出。



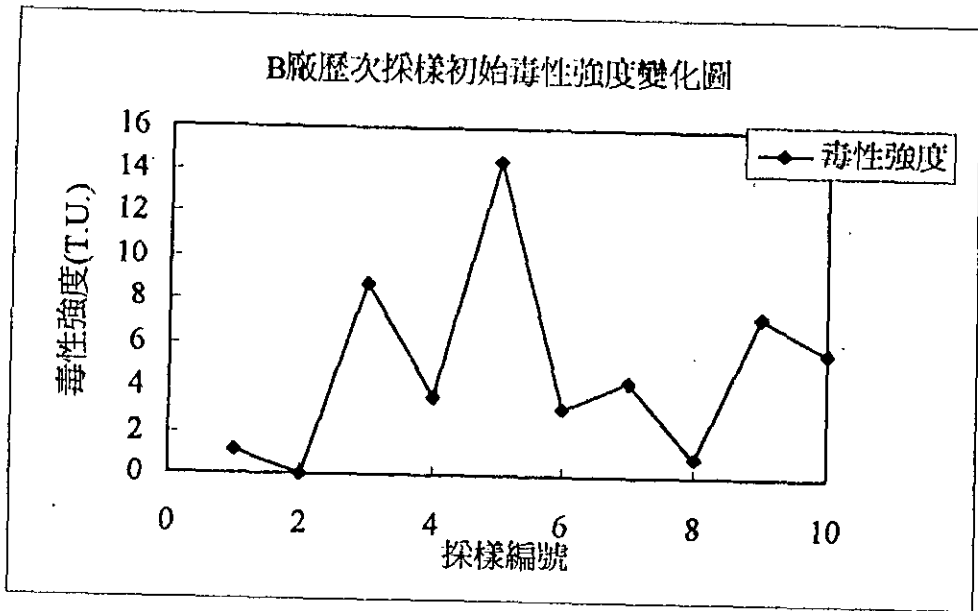


圖5-2 B廠歷次採樣毒性強度變化

由圖5-2可發現該廠廢水處理為非連續式操作，所以毒性的變化程度也非常大，廢水中的成分物質差異也大。現用曝氣、過濾、陰離子交換樹脂、陽離子交換樹脂、活性碳吸附等（均在原水的pH狀態下）處理方式來評估其毒物特性。

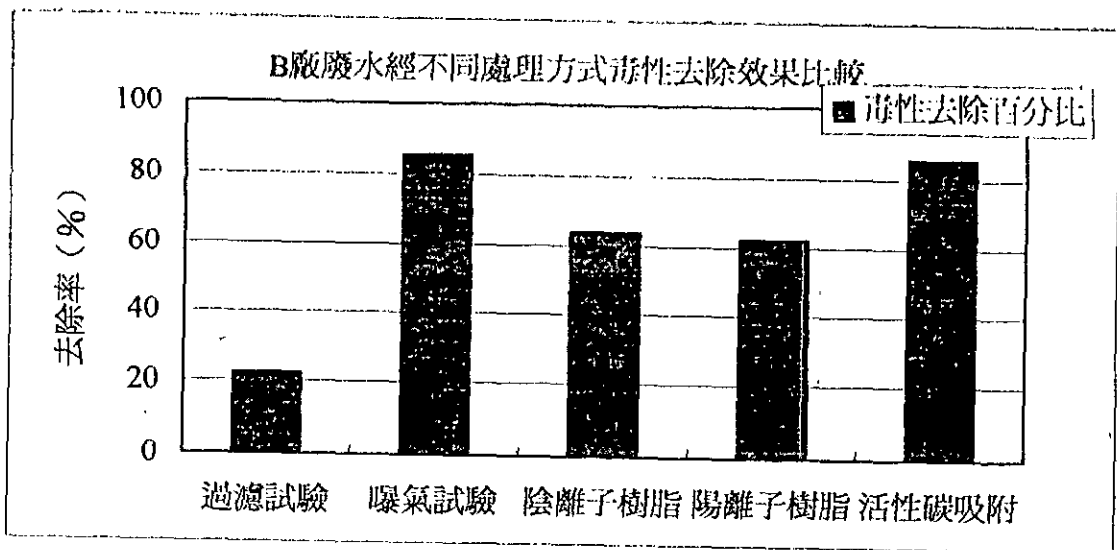


圖5-3 B廠歷次廢水經不同處理方式毒性平均去除效果比較

由圖5-3可發現曝氣處理與活性碳吸附都可去除80%以上的毒性，經由對該廠操作的了解，因為其放流水中含有一些清洗用的溶劑，且該物質具有揮發性；又由上圖中可發現該廠陰離子貢獻的毒性與陽離子差不多。

C廠的歷次採樣毒性變化如表5-8及圖5-4所示

表5-8 C廠歷次採樣初始毒性強度(T.U.)

日期	1/9	1/10	2/5	3/13	4/2	4/10	4/23	5/6
(T.U.)	5.57	5.33	3.12	3.87	5.73	2.31	11.35	8.30
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (ppm)	***	***	32	***	117.4	***	223.45	150.21

\*\*\*未測定

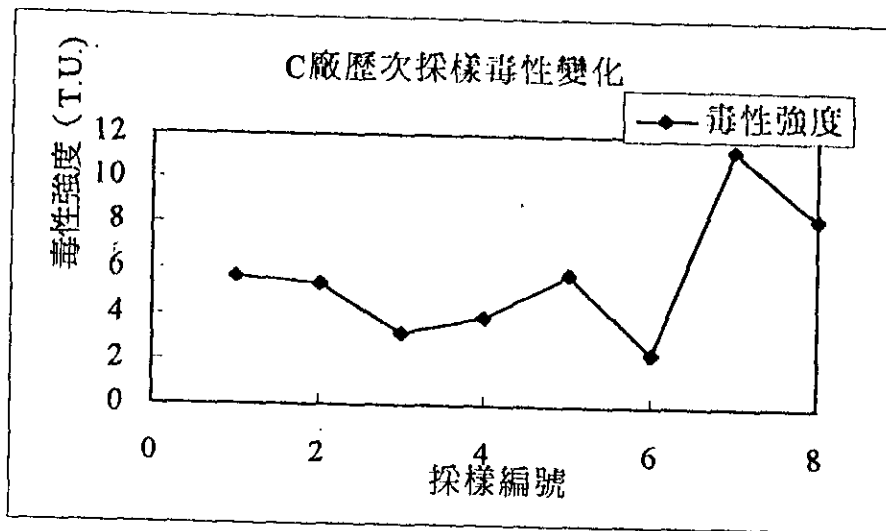


圖5-4 C廠歷次採樣初始毒性變化表

圖5-4可發現C廠除了第七次採樣毒性驟然升高外，其他大致上都還維持相當穩定，而由成分鑑定可發現該次廢水H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>濃度出現異常高值，這是造成毒性大幅升高的可能原因之一。

下面的圖5-5是C廠廢水用不同處理方式來測試廢水毒性物質特性。

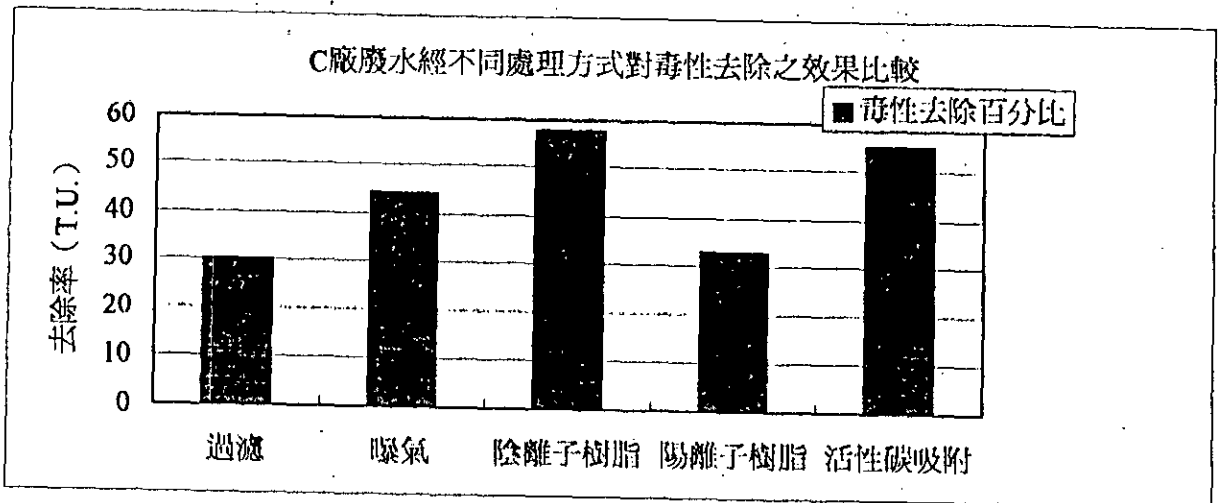


圖5-5 C廠歷次廢水經不同處理方式平均毒性去除效果比較

由圖5-5可知陰離子交換樹脂和活性碳吸附對毒性的去除效果較好，因此可知廢水中的毒性物質包括陰離子可能還有部分有機物。

### 5-1-2 特殊毒物鑑定 (Phase II)

有了前面的毒物特性資料後，接著就開始利用各種化學分析方法來找出可能造成毒性的物質。本研究考慮經費、人力、廠方配合意願、廢水操作的穩定性後，毒性鑑定工作以C廠廢水為主，配合其他兩廠做輔助說明，由於各廠操作及處理上的差異性，對其他電子業只能作為參考。由圖5-5知陰離子交換樹脂對毒性去除有相當的效果，因此必然存在有造成毒性的陰離子存在，經參考IC製成原料並對廢水中離子分析後發現，氟離子為造成毒性的因子，下表5-9及圖5-6可說明此一毒性影響因子。

表5-9 B、C兩廠氟離子濃度與毒性強度的關係

	B 1/10	B 3/13	B 4/11	B 4/30	C 1/10	C 3/13	C 4/10	C 5/6
F-(ppm)	3.92	6.32	95.25	37	8.16	5.40	4.94	115.11
T.U.	8.77	3.20	7.35	5.79	5.33	3.87	2.31	8.30

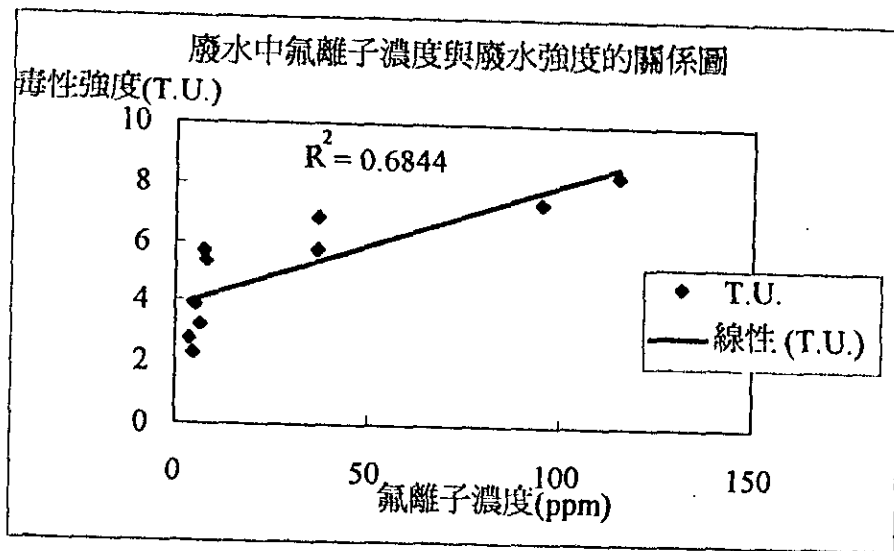


圖5-6 B、C兩廢水中氟離子濃度與毒性強度之關係

由圖5-6 氟離子濃度與毒性強度相關係數 $R^2=0.6844$ 大於0.6，根據Burkhard&Ankley (1989) 對毒物鑑定中相關性回歸的理論 $R^2$ 大於0.6，表示具有相關性，所以可證實氟為電子業廢水中造成毒性的因子之一。

經由對半導體製程及原料了解後，研究人員認為 $H_2O_2$ 亦為一可能造成毒性的物質，因 $H_2O_2$ 不僅本身有毒性，且會與水中存在的有機物以及其他物質反應，造成協同作用，使放流水毒性加強。C廠廢水中 $H_2O_2$ 濃度與毒性強度如表5-10及圖5-7所示。

表5-10 C廠廢水中 $H_2O_2$ 濃度與毒性強度的關係

	2/5原水	4/2原水	4/23原水	4/23原水confirm前	5/6原水
$H_2O_2$ (ppm)	32	117.37	223.45	209.1	150.21
T.U.	3.12	5.73	11.35	11.26	8.30

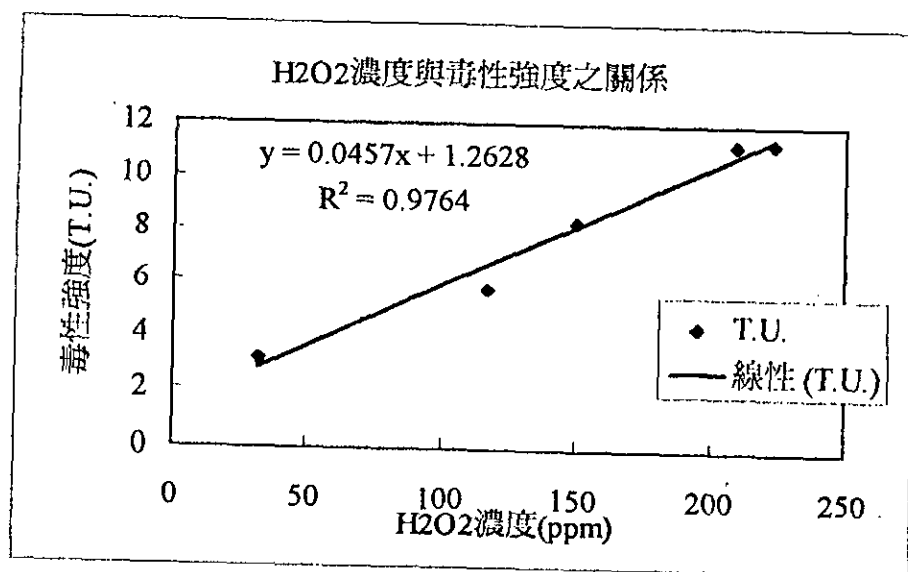


圖5-7 C廠廢水中H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>濃度與毒性強度關係圖

由圖5-7發現，C廠排放廢水中H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>濃度與廢水的毒性強度有極高的相關性，因此H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>也成為我們毒性減量的重點所在。

另一可能毒性物質為銨離子(NH<sub>4</sub><sup>+</sup>)及(氨 (NH<sub>3</sub>))，因為對水體生物而言，氨為一劇毒性物質，其對Microtox的文獻EC<sub>50</sub>值僅為1.65mgNH<sub>3</sub>/l，且其含量會隨著pH值增加而升高，但因為當其在水中濃度過飽和時會逸散揮發，因此曝氣或調高pH值會使總氨濃度減少。圖5-8是B、C兩廠廢水毒性強度與NH<sub>4</sub><sup>+</sup>濃度的關係。

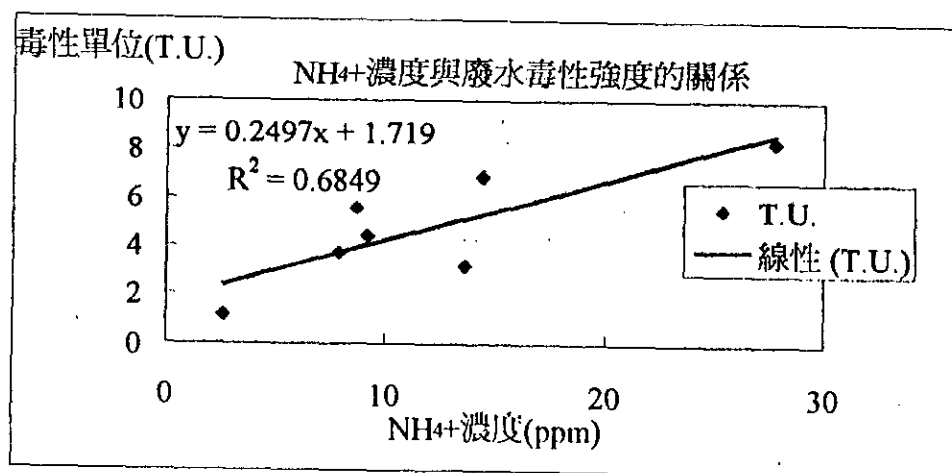


圖5-8 B、C兩廠NH<sub>4</sub><sup>+</sup>(NH<sub>3</sub>)濃度與廢水中毒性強度的關係

在圖5-8中可發現 $\text{NH}_4^+(\text{NH}_3)$ 濃度與毒性強度相關性的 $R^2=0.6849$ ，可見 $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ 亦為此廢水中的毒性物質之一。

傳統水質參數COD與毒性之關係如下面之表5-11及圖5-9所示，表5-11中可發現C廠之COD值雖然相差不大，但毒性卻有所差異。

表5-11 B、C兩廠COD值與毒性的關係

	B 1/10	B 3/13	B 4/10	C 1/10	C 3/13	C 4/10
COD(mg/l)	47.20	182.40	61.61	102.4	108.29	108.53
T.U.	8.77	3.20	0.94	5.34	3.87	2.31

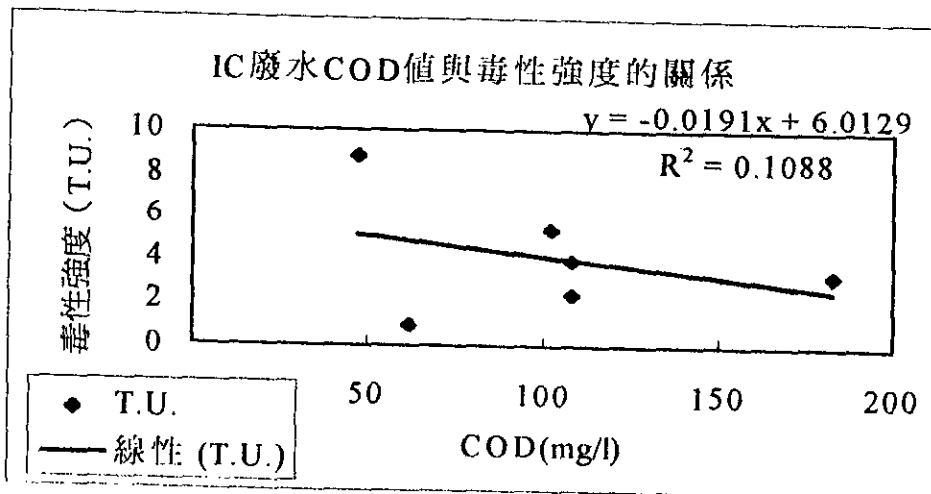


圖5-9 排放廢水COD與毒性強度的關係

由圖5-9我們可發現廢水的毒性強度與廢水的COD並沒有太大的相關性，而且積體電路廢水的BOD值幾乎為零，但不表示其對生物沒有毒性，因此訂定放流水毒性管制標準時，不宜僅以傳統的水質參數作為標準。

電子業製造過程主要用酸及氧化劑蝕刻矽或二氧化矽晶片，廢水經多次分析均未發現重金屬的存在，廠內廢水處理主要是中和廢水，讓氟離子沈澱等程序，放流水硬度與其他行業比較亦不算高，所以其對毒性的影響可忽略。

積體電路製程中所用的有機溶劑雖大部分經廠方收集，再委託代處理業加以處理，但仍會有部分漏出以及操作環境清洗的清潔劑，所以這些物質亦在廢水中貢獻部分毒性；分別以C<sub>18</sub>及Silica作吸附實驗，前者可吸附非極性有機物，後者可吸附極性有機物，結果如表5-12所示，我們可發現C<sub>18</sub>的吸附效果較佳，可見廢水中的有機物以非極性的居多。

表5-12 B、C兩廠放流水分別經C<sub>18</sub>及Silica吸附後毒性變化

	pHi放流水(T.U.)	C <sub>18</sub> 吸附後(T.U.)	Silica吸附後(T.U.)
4/2 C廠	5.73	2.28	2.97
4/23 C廠	11.35	7.00	7.38
5/6 C廠	8.30	5.81	6.45
4/9 B廠	7.35	N.D.	0.90
4/30 B廠	5.79	0.66	2.55

### 5-1-3 毒物確認實驗 (Phase III)

表5-13及圖5-10是本研究對H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>的濃度所做的濃度與毒性強度的關係圖表。

表5-13 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>的Microtox毒性測試結果

H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (ppm)	50	100	150	200
T.U.(5min)	2.13	3.29	3.75	4.55

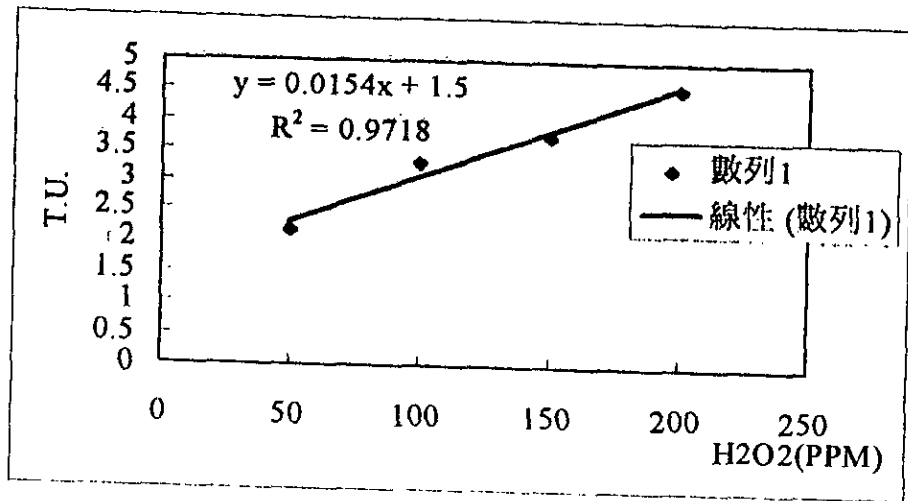


圖5-10 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>濃度與毒性強度的關係

在圖5-10中可發現H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>濃度與毒性強度在測試範圍的線性關係大致良好。

氟離子的Microtox文獻EC<sub>50</sub>值為493.56ppm，NH<sub>3</sub>的Microtox文獻EC<sub>50</sub>則為1.65mg/l。

本研究分別在4/23及5/6對C廠廢水作毒性物質確認試驗，結果如下表5-15及表5-17所示：

表5-14是4/23C廠廢水經毒性去除前後之可能毒性物質濃度變化。

表5-14 4/23C廠毒性存在時與毒性完全去除後之主要毒性物質濃度

廢水種類	毒性強度(T.U.)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (ppm)	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (ppm)	F <sup>-</sup> (ppm)
處理前廢水	11.26	209.1	14.20	48.14
pH11曝氣+300ppm Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	N.D.	76.46	4.17	38.26



其中4/23 C廠廢水經調pH11曝氣後，在加入300ppm的硫代硫酸鈉後，毒性可完全除去，再分別將可能的毒性物質F<sup>-</sup>、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>添加回去，以評估個別毒性物質、多種毒性物質去除後再加回去對整個廢水毒性結構的影響。其結果如表5-15所示。

表5-15 C廠4/23廢水的Confirm Test

	毒性強度 (T.U.)
pHi放流水初始毒性	11.26
原水經pH11曝氣後 + 300ppm Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	N.D.
毒性去除後所添加物質	毒性強度 (T.U.)
加氯	2.60
加NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	1.86
加H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	3.99
加氯和加NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	1.22
加氯和加H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	3.79
加NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> 加H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	3.78
加氯和加NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> 和加H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	9.09

表5-16可發現理論毒性強度與實際毒性強度有相當的差距，這與廢水成分複雜、反應多變有關，但可確定的是H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>為毒性最大的影響者。

表5-16 4/23C廠處理前與毒性完全去除後之理論與實際毒性強度

廢水種類	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (ppm)	NH <sub>3</sub> (ppm)	F <sup>-</sup> (ppm)	理論毒性強度	實際毒性強度
處理前廢水	209.1	0.03	48.14	5.00	11.26
pH11曝氣+300ppm Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	76.46	0.0083	38.26	2.76	N.D.

5/6C廠廢水經調整pH值為8後再加入100ppm的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 後可將毒性降至1.31個毒性單位。同樣將可能的毒性物質 $\text{F}^-$ 、 $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{H}_2\text{O}_2$ 添加回去，以評估個別毒性物質、多種毒性物質去除後再加回去對整個廢水毒性結構的影響。結果如表5-17所示。

表5-17 C廠5/6廢水的Confirm Test

	毒性強度 (T.U.)
pHi放流廢水	5.87
原水經調pH為8加入300ppm $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	1.31
毒性減量後所添加物質	毒性強度 (T.U.)
加氟	1.84
加 $\text{NH}_4^+$	1.77
加 $\text{H}_2\text{O}_2$	2.62
加氟和加 $\text{NH}_4^+$	1.48
加氟和加 $\text{H}_2\text{O}_2$	3.15
加 $\text{NH}_4^+$ 和加 $\text{H}_2\text{O}_2$	2.37
加氟和加 $\text{NH}_4^+$ 和加 $\text{H}_2\text{O}_2$	5.22

表5-18 5/6C廠放流水毒性經減量後主要毒性物質濃度的變化。

表5-18 5/6C廠處理前與毒性經處理減至最低後之主要毒性物質濃度

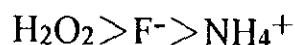
廢水種類	毒性強度(T.U.)	$\text{H}_2\text{O}_2$ (ppm)	$\text{NH}_4^+$ (ppm)	$\text{F}^-$ (ppm)
處理前廢水	5.87	115.19	29.08	122.41
pH8+300ppm $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	1.31	69.62	12.96	117.64

表5-19是5/6 C廠廢水處理前毒性確認前與毒性經處理減至最低後，其理論與實際毒性物質之毒性強度差異，H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>的濃度若發生變化，毒性就發生極大的變化。

表5-19 5/6C廠處理量前與毒性經處理減至最低後之理論與實際毒性強度

廢水種類	理論毒性強度	實際毒性強度	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (ppm)	NH <sub>3</sub> (ppm)	F <sup>-</sup> (ppm)
處理前廢水	3.93	5.87	115.19	0.06	122.41
pH8+300ppm Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.83	1.31	69.62	0.026	117.64

由表5-15及5-17可發現毒性物質對積體電路廢水毒性的影響程度為



當氟與銨離子同時加回去時毒性反而比個別單獨加回去要來得低，這可能是因兩者產生拮抗作用(Antagonism)，其他任兩種可能毒性物質一起加回去也未發生相加作用(additive)，但三者一起添加回去卻產生協同作用(synergism)，這是本研究的發現，但由於廢水成分太過複雜，且有些未知成分也影響整個毒性結構的變化，這未來可做進一步研究。

## 5-2 毒性減量研究

根據前面毒性鑑定的結果，積體電路業廢水中的毒性物質為過氧化氫、氟離子、氨及部分的有機物。

本研究共用離子交換、活性碳吸附、pH值改變、過濾、曝氣、還原試驗等方式來嘗試去除放流水中的毒性物質或降低廢水中的毒性。

### 5-2-1 離子交換樹脂

離子交換包括陰離子樹脂交換、陽離子樹脂交換、其對三間工廠在原水pH值下多次毒性去除效果的平均如下圖5-11所示。水樣通過樹脂的流速為120 ml/min。

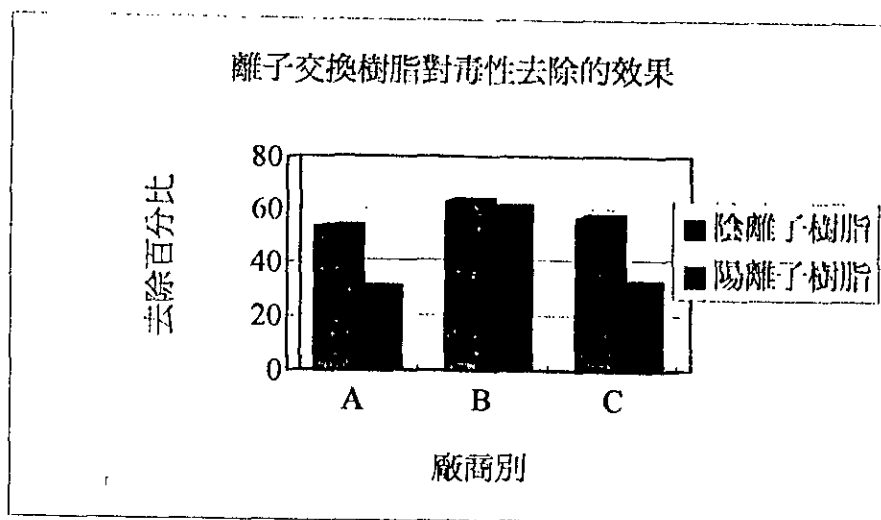


圖5-11 離子交換樹脂對毒性去除效果的比較

由上圖5-11可知陰離子對毒性的影響較大，與Confirm Test之氟對毒性影響大於 $\text{NH}_4^+$ 相符合，且離子交換樹脂無法將廢水中的毒性物質完全去除。

下面之表5-20是將陰陽離子樹脂串聯後，廢水流過10分鐘後取樣，原水的毒性強度為8.63個毒性單位。由下表可發現離子交換毒性去除效率與交換當時廢水的流速有關，流速太快，樹脂無法充分發揮其功能。本研究選用120ml/min（約12.5ml/min/cm<sup>2</sup>）的原因是考慮到廠商每日廢水量龐大，流速若太慢，毒性即使能完全去除，也無法推薦給廠商使用，故以水及廢水基本實驗手冊（曾四恭教授主編）所規定流速(25ml/min/cm<sup>2</sup>)之一半做為本實驗的操作條件。

表5-20 離子交換流速對毒性去除的影響

離子交換流速 (ml/min/cm <sup>2</sup> )	毒性強度 (T.U.)
6.25	0.61
9.38	1.92
12.5	4.10
15.63	5.00
20.83	5.24
31.25	6.58
41.66	7.25
52.08	7.30

### 5-2-2 曝氣實驗

曝氣可去除揮發性物質，並且使可氧化性物質氧化而減低或去除其毒性，A、B、C三廠在原水pH值下經由曝氣處理後的平均毒性去除效果如下圖5-12所示。A廠曝氣毒性去除的原因由於未進一步研究所以不確知；C廠由於主要毒性物種為H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>，所以曝氣方式毒性去除率低；B廠曝氣處

理效果則不錯。

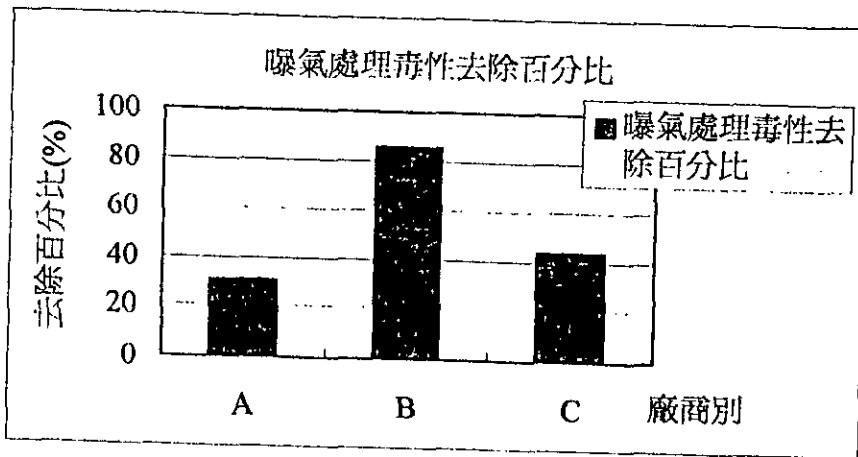


圖5-12 曝氣處理對毒性去除的影響

曝氣處理與曝氣時的pH值有關，現在以表5-21 B廠四月三十日的水樣來說明。表5-21是曝氣時間與剩餘毒性強度間的關係。而不同的pH值，相同的曝氣時間，對毒性的去除效果亦不相同，下表告訴我們這個現象。

表5-21 不同pH值下曝氣一小時毒性的變化

pH值	5.85**	7	8	9	11
毒性強度(T.U.)	0.97	2.28	1.35	2.82	0.95

註:本次採樣的初始pH為5.85，初始毒性強度5.79T.U.

表5-21中原水pH值及pH=11曝氣對毒性的去除效果最好，但因為積體電路廢水處理前已是強酸性，所以為了處理上的成本考量，以及曝氣前後調整水樣pH值以合乎放流水標準，並能對毒性有效去除，避免廠方每次廢水初始pH值不同所造成的影響，以及建立一個操作規範，故建議B廠在pH值為8的狀態下曝氣。

### 5-2-3 活性碳吸附實驗

活性碳對於水中大部分的毒性物質均有吸附的效果，但對於過氧化氫毒性較高時，毒性則無法有效去除，因為活性碳對過氧化氫的吸附效果較差。

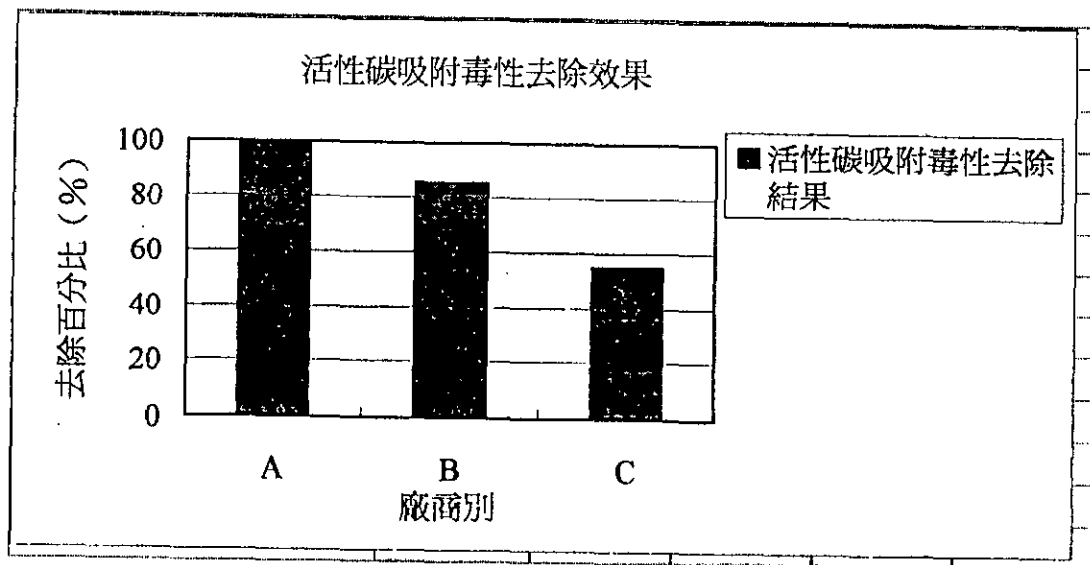


圖5-13 活性碳吸附對毒性去除的影響

圖5-13是A、B、C三廠歷次採樣各廠在原水pH狀態下操作，所得到的去除率平均值。其中C廠活性碳吸附毒性去除較少是因為其放流水所含 $H_2O_2$ 濃度較高，而 $H_2O_2$ 並無法被活性碳有效吸附而去除。A廠則由於未能進一步研究，故推測其廢水中的毒性較易為活性碳吸附去除，且其 $H_2O_2$ 濃度也未如C廠高。

### 5-2-4 改變pH值對毒性的影響

加入酸或鹼來改變廢水的pH值亦會使廢水的毒性結構及強度改變，原因包括使廢水中離子結合形態改變、增加導電度、產生溶解、沈澱、錯合....等原因。在本研究中的三個主要可能毒性物質其性質都會隨著pH值變化。氟離子會隨著pH值升高產生沈澱， $NH_4^+$ 在高pH值下轉換成 $NH_3$ ， $NH_3$ 是一揮

發性物質，在較高pH值時會因攪拌、曝氣、過飽和等因素而去除。H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>在高pH值下也會因下面之反應式而解離，降低其毒性。但是過高的pH值不僅對受試生物毒性升高，也會對水體生物造成毒性，並且無法符合放流水管制的規定。下面就分別以C廠兩次做改變pH值的試驗，來探討pH值改變對毒性變化的影響。

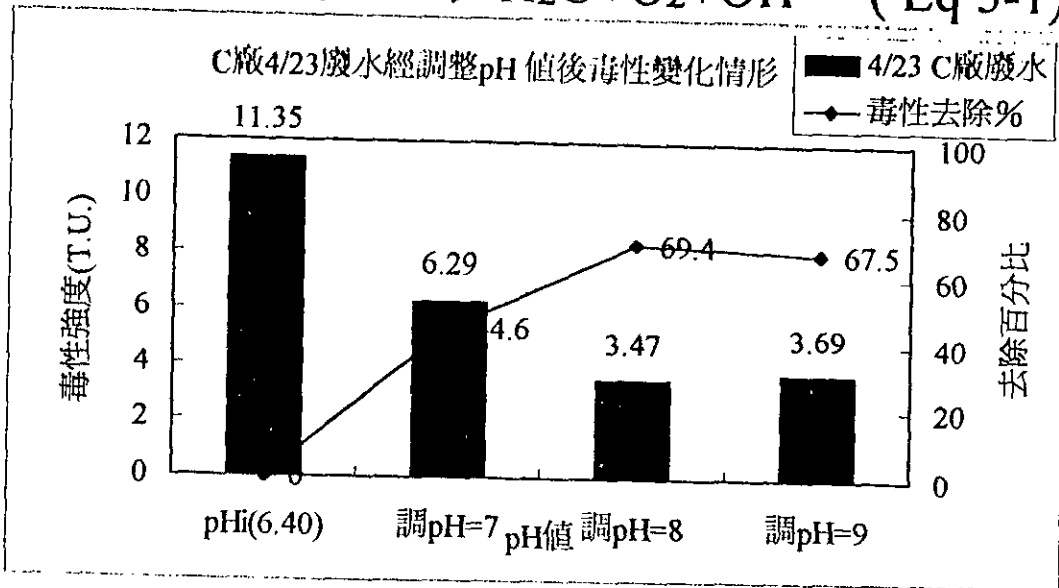
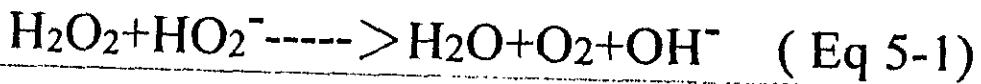


圖5-14 C廠4/23廢水毒性變化與pH值的關係

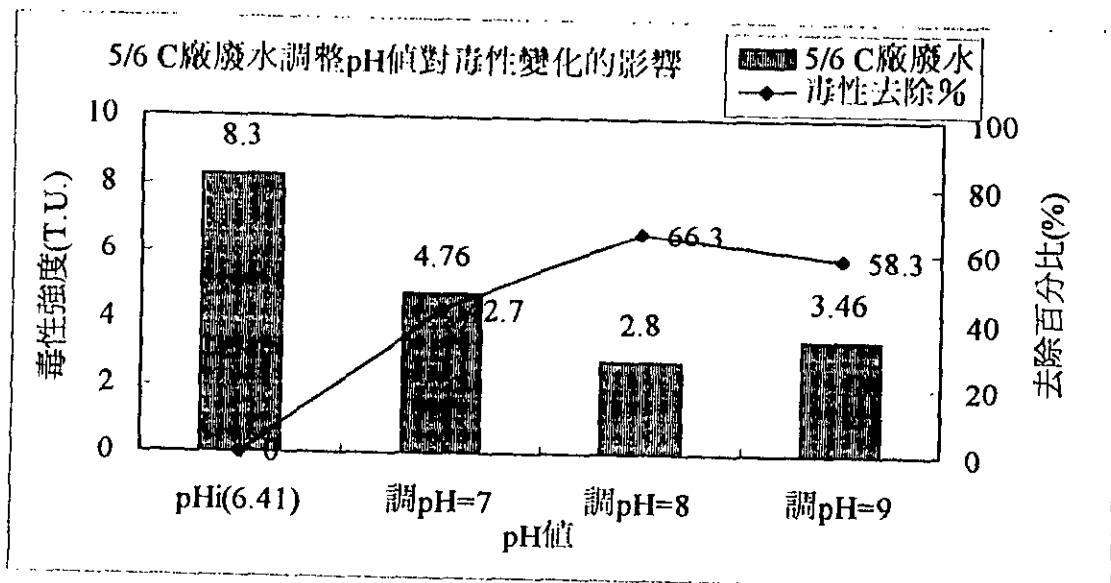


圖5-15 5/6C廠水毒性變化與pH值的關係



由上面圖5-14及5-15可發現毒性強度與廢水之pH值有關，這是因為pH值會改變化學平衡、物質在該pH值的優勢形態、產生化學反應，所以毒性也就產生變化。而在本研究中發現毒性在pH=8時可減至最少，這點值得業者及主管機關參考。

#### 5-2-5 還原試驗結果

本研究用硫代硫酸鈉做為還原劑來去除 $H_2O_2$ 等氧化性物質，結果發現硫代硫酸鈉對於毒性的去除有相當不錯的效果，能夠將廢水的毒性完全去除，或將 $H_2O_2$ 的濃度降低到不產生毒性的程度。其作用的機制包括將 $H_2O_2$ 還原、將氧化性物質還原、或改變其結構以及在水中的作用，以及造成毒性的降低或去除。

先測試 $Na_2S_2O_3$ 的毒性結果在400ppm以下均未測出毒性，因此添加入廢水也應不會造成毒性增加。現就探討不同 $Na_2S_2O_3$ 加入量對毒性去除的影響。

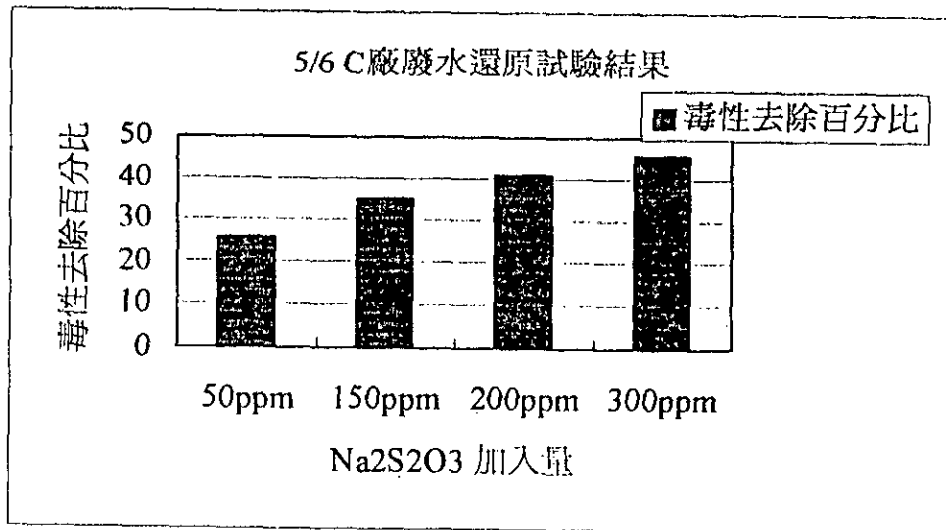


圖5-16 C廠5/6採樣還原實驗結果

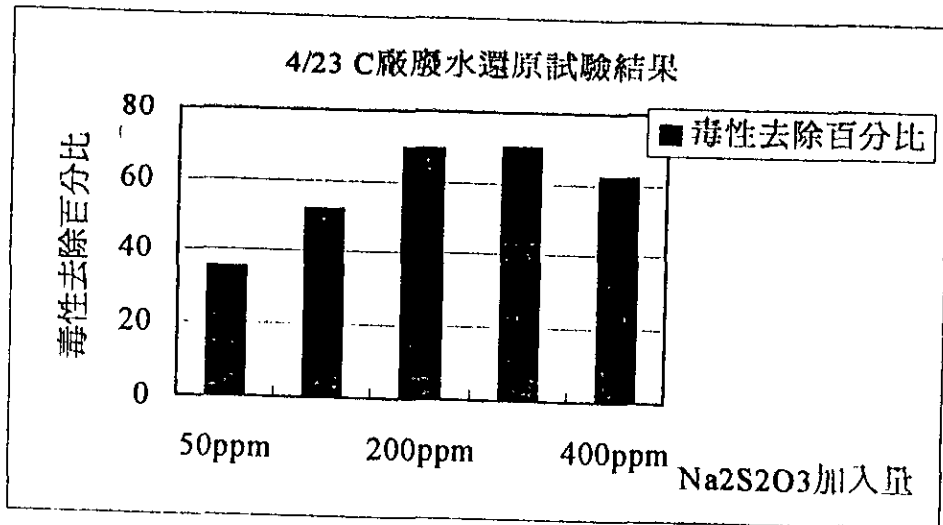


圖5-17 C廠4/23採樣還原試驗結果

4/23及5/6C廠放流水中H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>的初始濃度分別為223.45ppm及150.21ppm，由上面兩圖知：廢水經由還原實驗後H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>濃度降低，毒性也降低，但卻不是呈現線性關係，也就是說毒性去除量和H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>的減少量並不為線性關係。

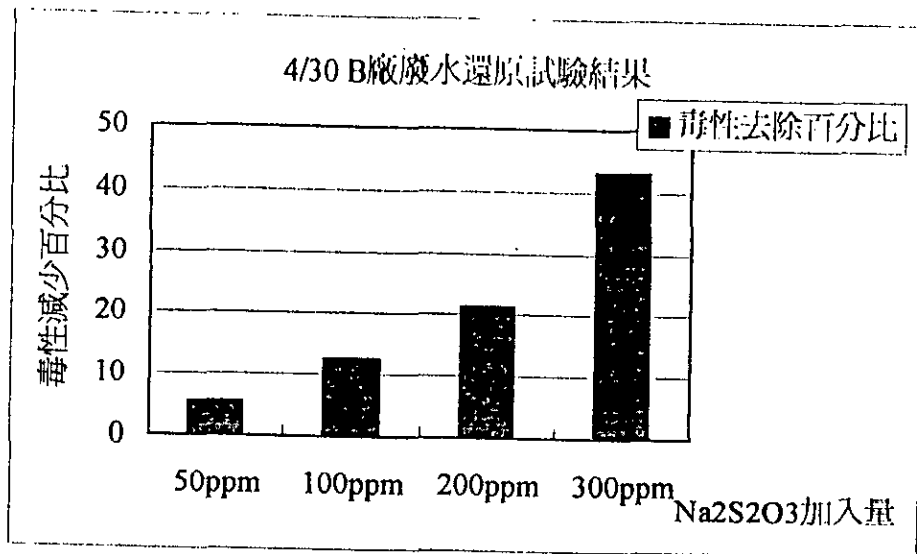


圖5-18 B廠4/30還原試驗結果

由圖5-18可發現B廠還原試驗的結果不如C廠來得好，這是因為B廠放流水中H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>的濃度遠比C廠低，比較前面的結果，因此還原試驗效果比較沒那麼好。

### 5-3 藻類毒性試驗的結果

由藻類毒性試驗結果，比較A、B、C三廠之放流水之水質分析結果如下之表5-22。

由表5-22顯示，A、B二廠該次水樣皆為鹼性，C廠水樣則為酸性，但是A廠含有相當高濃度的 $\text{Na}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{F}^-$ 等離子和高導電度，而B、C廠則否，這是造成A與B、C兩者毒性差異的原因，而C廠排放廢水中的 $\text{H}_2\text{O}_2$ 則可能是造成藻類毒性的原因。

表5-22 A、B、C三廠之放流水之水質分析結果

分析項目	A廠10月12日水樣	B廠12月5日水樣	C廠4月2日水樣
導電度 (mmho/cm)	4000	180	320
pH值	8.8	7.4	6.4
$\text{F}^-$ (mg/L)	31.1	5.92	7.44
$\text{SO}_4^{2-}$ (mg/L)	4732.5	66.5	851.9
$\text{PO}_4^{3-}$ (mg/L)	7.8	7.8	57.4
$\text{NO}_3^-$ (mg/L)	1.4	4.7	5.1
$\text{NO}_2^-$ (mg/L)	0.6	N.D.	0.30
$\text{Cl}^-$ (mg/L)	995.8	26.0	580.2
$\text{K}^+$ (mg/L)	7.1	0.9	3.01
$\text{Na}^+$ (mg/L)	1179.4	65.9	760.0
$\text{Ca}^{2+}$ (mg/L)	282.4	7.0	34.79
$\text{Mg}^{2+}$ (mg/L)	6.2	2.9	9.19
$\text{NH}_4^+$ (mg/L)	38.3	2.6	50.04
$\text{H}_2\text{O}_2$ (mg/L)	未測定	未測定	117.37
$\text{EC}_{50}$ 值 (%)	13.5	>100	8

現就以表 5-23 B廠三月五日廢水為例來探討各種處理方式對月牙藻毒性的變化情形。

在表5-23中可發現活性碳吸附可將造成毒性的物質完全去除，而其他的處理方式也幾乎都可去除大部分毒性，可見水樣經處理後對月牙藻的毒性已經不大。與Microtox、水蚤毒性測試法（見下一節）結果比較發現：用月牙藻做毒性測驗敏感度比兩者差。而且由於廢水成分物質每次均有差異性，即使同一間工廠不同採樣時間結果也不盡然相同，所以處理後毒性去除效果亦不相同。月牙藻實驗其他次採樣的結果請見附錄B。

表5-23 B廠3/5廢水處理方式與毒性變化關係

SAMPLE	50%抑制	Toxic Unit	Microtox T.U.
pHi原水	0.13	7.6	14.4
pHi曝氣	0.74	1.3	5.81
調pH=3	0.6	5	****
調pH=11	1.6	0.6	****
pHi陰離子交換	1.23	0.8	8.06
pHi活性碳吸附	no toxic	**	1.28

\*\*\*\*：未測

#### 5-4 水蚤毒性試驗結果

水蚤為一非常敏感的生物，其對於毒性物質的敏感度比Microtox和月牙藻高許多，本研究的水樣對水蚤而言毒性亦非常高。

由於各廠廢水性質不完全相同，A廠廢水以活性碳吸附處理可去除60%的毒性，效果最佳。曝氣處理對毒性則未造成影響、陰離子樹脂交換後毒性卻反而上升，可能原因包括廢水中離子結合情況改變，離子交換後交換出大量的特定離子，超過水蚤的忍受限度，還有調整pH值時加入的酸或鹼量若控制不當，很容易造成特定離子濃度驟升，影響毒性試驗結果。

由前面的鑑定結果知道造成B廠廢水的毒性物質主要為揮發性物質，可能還有部分的有機物，因此活性碳吸附和曝氣處理後分別可減少83%及47.37%的毒性，陰離子交換大約可去除50%毒性，毒性去除的相對比例與Microtox測試法並不相同，但水蚤、月牙藻、Microtox這三種測試法只要適當調高pH值，都可使毒性大幅度降低。

C廠廢水毒性成分經由前面的研究發現， $H_2O_2$ 扮演著極重要的角色，所以經由還原劑處理後，可去除約三分之一的毒性(5/6)，活性碳吸附則可去除約40%毒性(4/8)，該廠廢水曝氣處理對毒性的影響則較不明顯。

水蚤毒性試驗的結果請見附錄C。

## 5-5 魚毒試驗結果

本研究分別對B、C兩廠各做了一次魚毒試驗，結果發現魚毒試驗與Microtox測試法有極高的相關性。下表5-24是C廠四月二日魚毒試驗與Microtox測試法的結果比較：

表5-24 4/2 C廠魚毒與Microtox結果比較

廢水處理方式\測試方法	Microtox EC <sub>50</sub> 值 (%)	魚毒試驗LC <sub>50</sub> 值 (%)
pHi放流水	17.45	9.18
pHi活性碳吸附	38.46	35
pHi陰離子交換樹脂	37.73	36.98
pH過濾	25.38	31.09

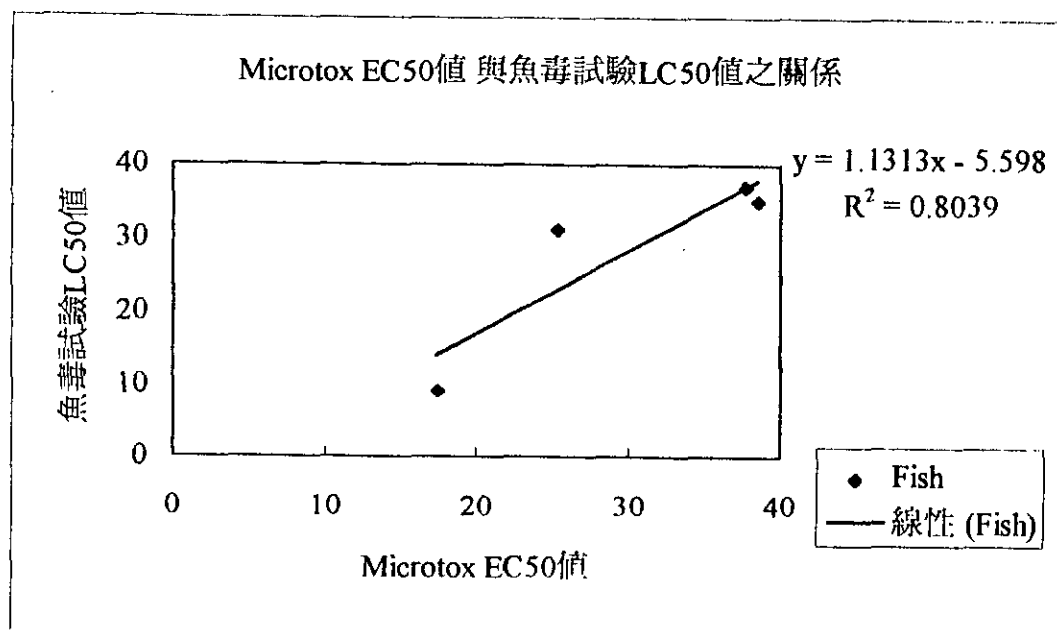


圖5-19 4/2 C廠MicrotoxEC<sub>50</sub>值與魚毒LC<sub>50</sub>值相關性比較

在圖5-19中可發現，MicrotoxEC<sub>50</sub>值與魚毒LC<sub>50</sub>值間有極高的相關性存在。

B廠在 4/30 亦對處理前廢水、pHi活性碳吸附、pHi曝氣三項做魚毒試驗，結果如下面之表5-25所示。可見對B廠廢水活性碳吸附和曝氣均可有效去除造成魚類毒性的物質。

表5-25 4/30 B廠廢水魚毒與Microtox 結果比較

廢水處理方式\測試方法	Microtox EC <sub>50</sub> 值(%)	魚毒試驗 LC <sub>50</sub> 值(%)
pHi放流水	17.27	66.25
pHi活性碳吸附	144.9 (>100)	>100
pHi曝氣	103 (>100)	>100

## 5-6 四種測試方法之相關性及敏感度比較

本研究分別以 Microtox、月牙藻、水蚤、魚毒（白雲山）四種生物來做為細菌類、藻類、浮游生物、魚類毒性檢測方法的代表物種。

比較各廠放流水毒性結果顯示，廢水對水蚤毒性最大，其次為魚毒、再其次為Microtox，月牙藻敏感度則最低。除了魚毒與Microtox間對毒性的相關性較高外，其他任兩種測試法間都沒有很好相關性存在，見圖5-20，5-21，5-22。敏感度大小為：水蚤 > 魚毒 > Microtox > 月牙藻，此與去年度陳&陳對電鍍廢水之比較不同測試物種間敏感度之結果相符。

魚毒測試由於水樣需求量大，成本又比其他方法高許多，且大量水樣處理又較費時，所以僅對B、C兩廠各做一次實驗，雖有趨勢存在，但若要瞭解真正的敏感度及再現性，須重複分析多次才能使趨勢更明顯。

在測試所需時間方面，Microtox約30分鐘就夠了，月牙藻需要24小時，水蚤需要48小時，魚毒則需要96小時。測試所需的水樣需求量與廢水的毒性強度有關，但大體上為：魚毒 > 月牙藻 > 水蚤 > Microtox。在考慮實驗室的人力、準備工作的難易、毒性測試的敏感性、廢水分析的時效性、重複分析的便利性以及研究經費等因素，Microtox實為較佳之實驗室毒性鑑定方式。

表5-26是廢水經收集後，利用不同的測試方法分析所得的初始毒性，可大概看出不同測試方法間的敏感度，若要進一步比較可參閱附錄的資料。由表5-26也可發現除4/9外，廢水對*Daphina*的毒性都非常高，對其他測試方法也幾乎均為極毒性。在處理過程中毒性的改變及減量則以Microtox最明顯，這可能是因為對於該測試法的敏感物種、毒性物質不同處理的毒性



減量的效果較為充分掌握。

表5-26 四種生物測試法對積體電路排放廢水原水之EC<sub>50</sub>及LC<sub>50</sub>值比較

採樣時間與工廠代號	水蚤	魚毒	Microtox	月牙藻
A廠84年10月12日	0.8	*****	18.21	13.5
B廠85年 1月23日	0.8	*****	27.25	250
B廠85年 3月 5日	0.9	*****	6.94	13
B廠85年 4月 9日	27.9	*****	13.61	300
C廠85年 1月 9日	0.8	*****	17.95	37
C廠85年 4月 8日	0.6	9.18	17.45	8
C廠85年 5月 6日	0.6	*****	12.05	3.8

註：水蚤與魚毒為LC<sub>50</sub>值（%），Microtox 與月牙藻為EC<sub>50</sub>值（%）

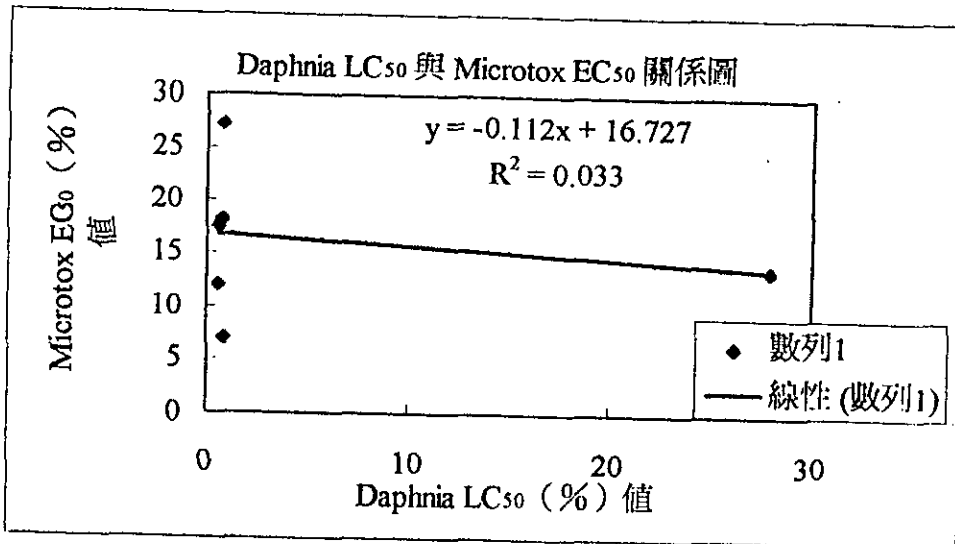


圖5-20 *Daphnia* LC<sub>50</sub>值與 Microtox EC<sub>50</sub>值關係圖

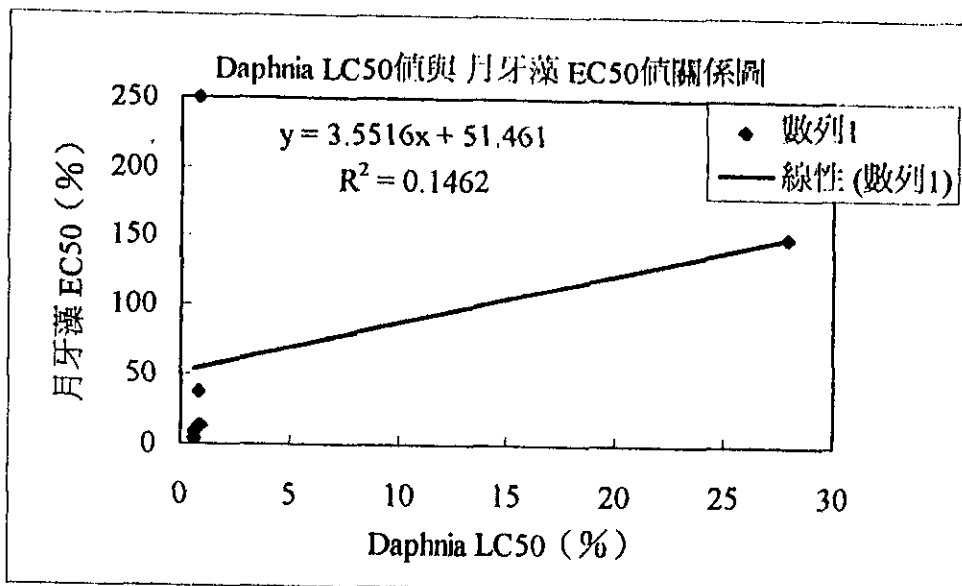


圖5-21 *Daphnia* LC<sub>50</sub>值與 月牙藻 EC<sub>50</sub>值關係圖

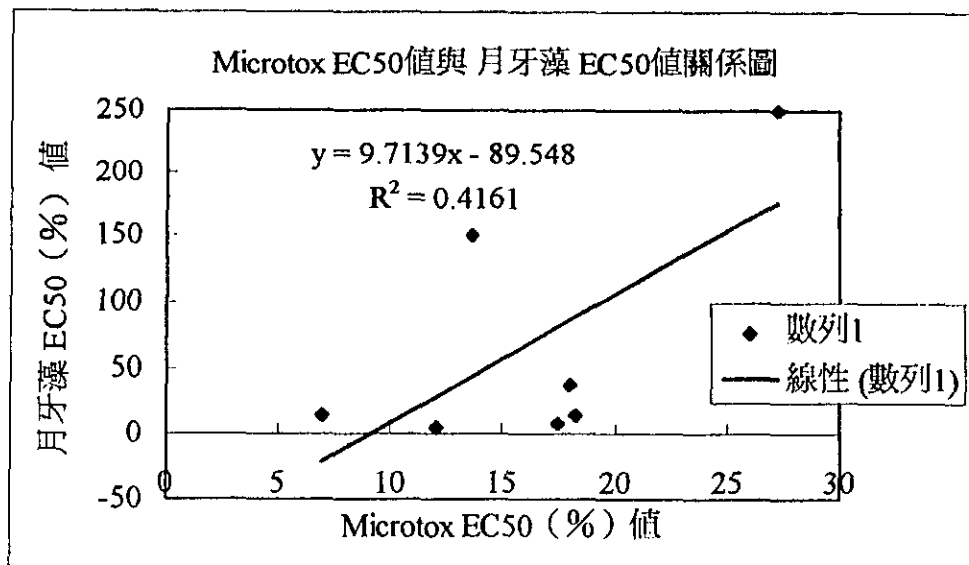


圖5-22 Microtox EC<sub>50</sub>值與月牙藻EC<sub>50</sub>關係圖

## 5-7 毒性物質相關資料

### 1. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

過氧化氫在常溫下為無色的液體，其穩定性受溫度、壓力、溶液環境及自身的濃度大小而異。對皮膚具有腐蝕性，若有金屬等不純物存在時，會產生劇烈分解；為一微酸性液體，能溶於水。可作為試劑、脫氯劑、氧化劑、漂白劑或消毒劑。

### c

過氧化氫在溶液中會解離為水和氧氣，且解離程度隨pH值增加而加大，其酸解離常數 $pK_a=11.6$ 。在鹼性狀態下之鹼催化分解反應如(Eq5-1)所示。

過氧化氫之物理性質請見表5-27，對H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>標準品進行Microtox毒性測試結果如表5-13所示。

再由對H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>特性的瞭解，其會催化水中一些反應的進行，所以若水中含有大量的H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>不僅自身會造成毒性，亦會使水中有機物及其他物質產生反應，是造成積體電路廢水毒性的最主要物質，本研究中水樣用不透明桶裝，且去樣後實驗前均依規定保存，因此H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>濃度並未有明顯的衰減。

### 2. 氨及銨離子

銨離子與氨是水中經常存在的物質，由其與硝酸根離子存在的比例可推知廢水受污染時間之長短。NH<sub>3</sub>具有毒性而NH<sub>4</sub><sup>+</sup>則否。兩者間的相對

濃度與pH值、溫度、溶氧有關。

當水中銨濃度超過0.2mg/L時，對某些魚類即有不良影響；再考慮安全因數後，水中NH<sub>3</sub>的容許量定為0.02mg/L，當pH值小於8，且NH<sub>4</sub><sup>+</sup>+NH<sub>3</sub>濃度小於1mg/l時，屬於安全範圍；但在本研究中的樣品，濃度常遠大於1mg/l，所以對毒性之影響並不小。

### 3. 氟離子

氟化物為環境中的重要離子，飲水中含適當量的氟化物可防止蛀牙，但若水中含有高量氟化物時，可導致牙齒及骨骼的氟化。河川中高濃度的氟化物對水中生物具有毒性，大氣中之氟化物落塵及氣體亦對植物及動物有不良影響。水體中的適當含量在0.8-1.7mg/l，但本研究的放流水中的氟離子多遠大於此標準，故造成了毒性的效應。

一般常用的氟化物去除方法包括加石灰或明礬使其沈澱去除，離子交換、骨炭吸收...等等方法。氟亦為美國EPA基於飲用水安全法案管制的十種無機化學物之一，其最大容許濃度為2.4mg/l。要達到最佳的氟去除率，可由控制pH值(5.7-8.0)，及控制石灰和CaCl<sub>2</sub>比例來達成。

表5-27 過氧化氫之物理性質

式量	34.015
熔點 (°C)	-0.43
沸點, 760torr (°C)	150.2
密度 (g/ml)	
在-20°C之固體	1.7
在25°C之液體	1.4425
溶解熱 (cal/g)	87.84
生成熱 (25°C)	
( $\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$ ), Kcal/mole	-32.52
分解熱 (25°C)	
( $\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2 + \text{O}_2$ ), Kcal/mole	-23.44

## 5-8 QA/QC 執行結果

### 1. 實驗室品管樣品分析：

本分析的目的在于檢驗整個分析方法之準確度，其方法是用已知且經確認濃度之標準溶液，經由與樣品相同之處理流程後在經儀器測試，已檢查整個分析方法之準確度及可信度。

每一批次樣品必須至少有一個實驗室品管樣品分析，其測值必須在可容許之範圍內，否則必須立即停止分析工作，並尋求問題之根源。

### 2. 管制圖表之計算建立與應用

管制圖表是執行品保品管的有利工具，尤其當使用固定分析步驟，檢測眾多樣品時，管制突圍有效掌握品質的一種統計方法。

#### (1) 管制圖表之建立

管制圖表來自於統計學常態分布之概念，目的在于監測所得到的觀測值，由該圖表即可直接反應操作程序、儀器、人為不穩定等因素所造成的誤差。

#### (2) 品管控制圖

由管制分析人員分析數據的再現性，將歷次的分析品管結果加以記錄，計算其平均分析值 $\bar{X}$ 、標準偏差 $SD$ 、並依下式分別計算警告上限值(UWL)、警告下現值(LWL)、管制上限值(UCL)、以及管制下現值(LCL)：

$$UWL = \bar{X} + 2SD$$

$$LWL = \bar{X} - 2SD$$

$$UCL = \bar{X} + 3SD$$

$$LCL = \bar{X} - 3SD$$

控制圖可用以評估參考毒物在毒性實驗的累積趨勢，若在操作良好情況下，其累積平均EC<sub>50</sub>值應落於兩個累積標準偏差之上下範圍內。

本研究以硫酸銅作為Microtox之參考毒物，在每次實驗進行前先以參考毒物對細菌作實驗，在歷次操作中數據所建立之控制圖(如表5-28及圖5-23，其中前面15個點為上年度控制線之值，後面12點為本年度之操作值。)本年度只有一點超出警告上限值，但仍在管制上限值之範圍內，因此實驗之精密度並無不良。

圖5-23 Microtox以硫酸銅所做的控制圖

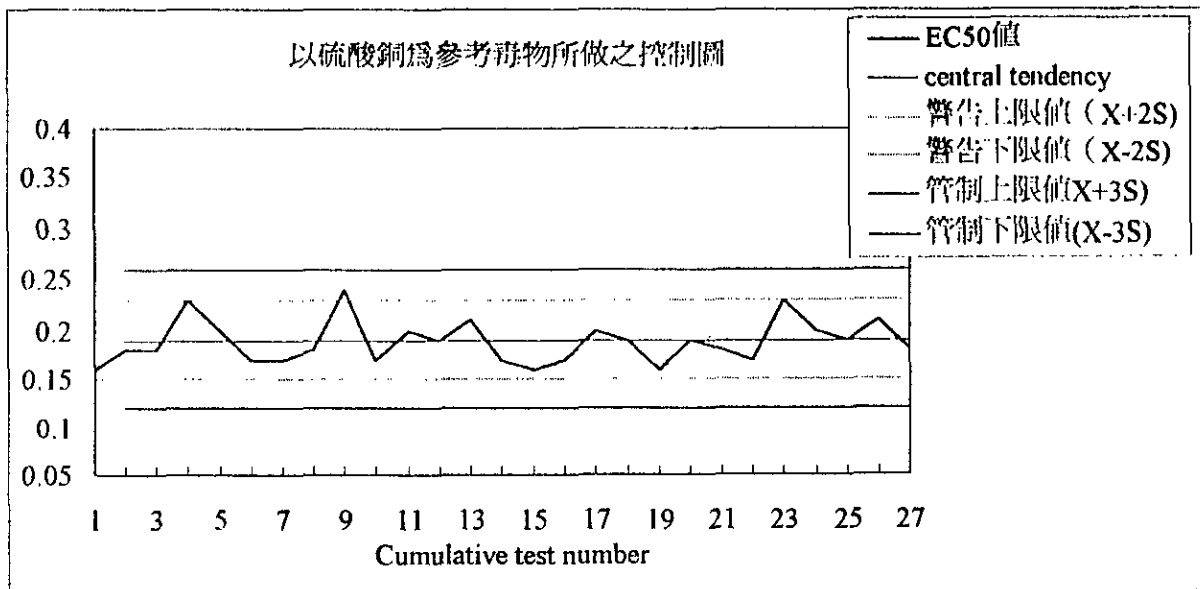




表5-28 由硫酸銅所作的控制圖

Cumulative test number	EC <sub>50</sub> (mg/l)	Central tendency	UWL (X+2S)	LWL (X-2S)	UCL (X+3S)	LCL (X-3S)
1	0.16					
2	0.18	0.19	0.23	0.15	0.26	0.12
3	0.18	0.19	0.23	0.15	0.26	0.12
4	0.23	0.19	0.23	0.15	0.26	0.12
5	0.20	0.19	0.23	0.15	0.26	0.12
6	0.17	0.19	0.23	0.15	0.26	0.12
7	0.17	0.19	0.23	0.15	0.26	0.12
8	0.18	0.19	0.23	0.15	0.26	0.12
9	0.24	0.19	0.23	0.15	0.26	0.12
10	0.17	0.19	0.23	0.15	0.26	0.12
11	0.20	0.19	0.23	0.15	0.26	0.12
12	0.19	0.19	0.23	0.15	0.26	0.12
13	0.21	0.19	0.23	0.15	0.26	0.12
14	0.17	0.19	0.23	0.15	0.26	0.12
15	0.16	0.19	0.23	0.15	0.26	0.12
16	0.17	0.19	0.23	0.15	0.26	0.12
17	0.20	0.19	0.23	0.15	0.26	0.12
18	0.19	0.19	0.23	0.15	0.26	0.12
19	0.16	0.19	0.23	0.15	0.26	0.12
20	0.19	0.19	0.23	0.15	0.26	0.12
21	0.18	0.19	0.23	0.15	0.26	0.12
22	0.17	0.19	0.23	0.15	0.26	0.12
23	0.23	0.19	0.23	0.15	0.26	0.12
24	0.20	0.19	0.23	0.15	0.26	0.12
25	0.19	0.19	0.23	0.15	0.26	0.12
26	0.21	0.19	0.23	0.15	0.26	0.12
27	0.18	0.19	0.23	0.15	0.26	0.12

## 5-9 生物毒性數據資料庫之準備工作

本年度在資料庫建立方面已完成許多本土性生物之數據收集，同時、對國外主要的毒性數據資料庫亦有大略之回顧。在數據收集方面，由於是國內第一次進行搜集及整理之工作，無法做到詳盡完善之地步，尚待後續  
研

究者持續補充新資料及改善整個架構，使其更完全。

國內毒性數據在使用上之主要問題在於實驗方法不同，以致相互比較困難。例如魚類急毒性之數據，部份之測試時間僅為48小時，其LC<sub>50</sub>值不一定達到穩定的狀態(threshold or incipient LC<sub>50</sub>)，若要與其他數據一起進行分析比較(例如不同生物之敏感度排序，相關度分析等)，必存在許多的問題，此外尚有水質差異之影響，這主要是由於過去沒有制定標準毒性測試方法所致，唯有等待資料庫的進一步充實方能改善。以現有的數據資料來看，毒性物質之種類不多，但是生物物種方面則已小有可觀。

國外數據資料庫部份，以RREL Treatability Data Base 及 Aquatic Information Retrieval Data Base 與本研究有最直接之關係，在現階段傾向於將 RREL Data Base 納入本資料庫中或於使用時可相連，因為此資料庫可提供有關priority pollutants 的基本物化資訊，有關智慧財產權或系統相容性問題將在後續研究進行評估。

本土性資料庫之架構在現階段如圖5-24所示，基本上是三個獨立之資料庫，在執行時至少可同時開兩個視窗以便彼此溝通，這三個資料庫分別為本土性生物毒性數據、RREL Data Base、及工廠放流水資料庫，後者將考慮使用水保處列管工廠之資料檔修改而成，使用者可根據放流水中各種毒性物質濃度，以毒性相加模式推估其對某種生物之毒性，不過由於大部份之放流水數據仍局限於傳統水質項目，可用之數據不多，故如果發覺

同時納入三個資料庫有實質上的困難，則考慮將工廠放流水資料庫獨立出來。

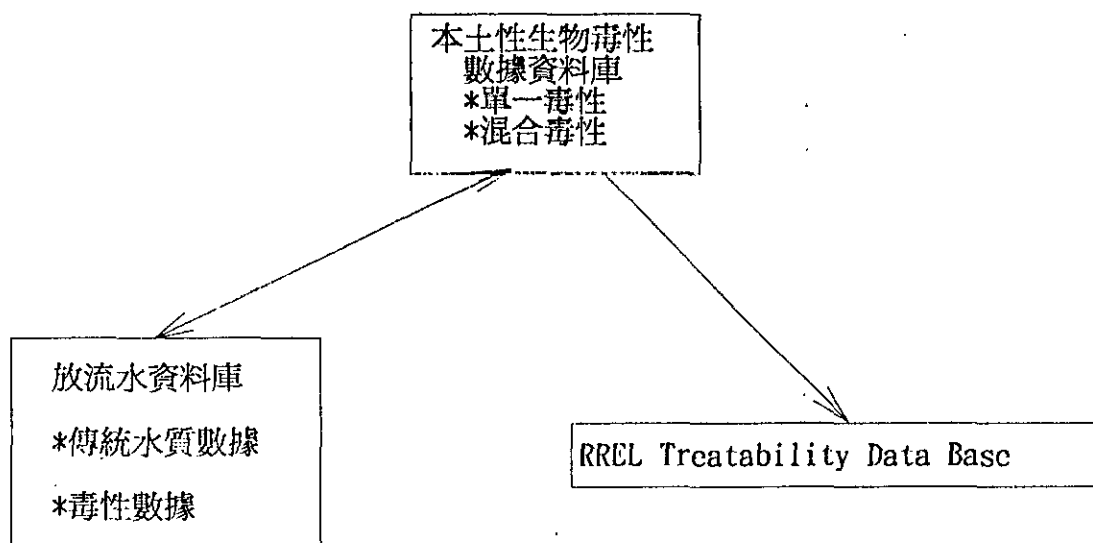


圖5-24 本土性生物毒性數據資料庫、放流水資料庫、RREL間關係示意圖

生物毒性數據資料庫之功能包括資料之輸入、儲存、讀取、搜尋等，搜尋以關鍵字之方式輸入，可以毒性物質或生物名稱進行，統計功能包括相關性分析及繪圖，此外、亦可針對單一毒性物質依不同生物物種之敏感度予以排序，或考慮多種毒性物質，以各物種敏感度之幾何平均值進行排序。

毒性影響之推估是毒性數據資料庫可能提供的另一項功能，一般而言、毒物學方面較為常用之推估方法有下列幾種；以Quantitative Structure-activity Relationships (QSARs) 推測單一有機毒物之毒性，以毒性相加模式推估混合毒性，或以 application factor 推估慢性毒性，但是很多資料庫並不提供此類功能，其原因可能是這些推估結果頗

為粗略，可能反而造成誤導之結果，本資料庫的詳細功能與未來擴充的計劃，有待後續研究者與環保署相關人員溝通。

資料庫建立後是否要公開於網路上供學界或研究單位參考使用是另一項考慮。事實上，資料庫的公開對環保單位並無壞處，使用者於使用後，可對資料庫提供更多之數據、校正錯誤處或適時更新過時訊息，只要對部份敏感資料予以保密(如列管工廠名稱)，限定可參閱人員之層級即無大礙。

## 5-10 未來執行放流水毒性管制之一些問題

### (1) 觀念釐清

一般人對毒性試驗之功能及限制並不了解，故觀念之釐清對後續之討論頗為重要，基本上、毒性試驗可分為標準方法(Protocol)及其現場特殊性(site-specific tests)的試驗方法，標準方法的目的是比較不同水樣之相對毒性(relative toxicity)，此類試驗為求良好之品保(QA)效果，在水質及測試條件上有嚴格之規範，其結果並不能據以推斷水域環境所受之毒害，因為現場水質之差異常導致毒性大幅度改變，但由於其有公平之比較標準，對毒性高低之判斷較無爭議。至於site-specific tests，是地方環保人員根據當地個別狀況進行試驗，以訂定 site-specific water quality criteria，此種模式並不適合我國現況，因為地方環保人員素質不夠，而且所需管制之目標太多，在後續有關管制標準之討論中，將舉例說明 site-specific water quality criteria 訂定之複雜性。

### (2) 我國之特殊背景

國外採用複雜且嚴謹之毒性管制方法有其原因，主要是因為下水道系統發展完善，故大部份之污染源最終皆匯集至公共污水處理廠，故所需管制目標很少。反觀我國之情況則有下列特殊問題：

1. 污水下水道不普及且小型工廠林立，以致管制目標眾多。
2. 工廠放流水毒性偏高，過去之調查顯示(陳，1995)，171家工廠中極毒性佔30%，毒性佔14%，微毒性佔7%，無毒性則佔49%。
3. 前述之調查顯示毒性單位為10以上之工廠所排放出之累計毒性單位佔全部的89%而工廠家數則僅為17.5%(30/171)，顯示只要對少數高毒性工廠加以改善，即可大幅度減少毒性物質之排放量，此外，毒性主要由中小型工廠排出。
4. 過去相關之研究不足，間接導致專業人員不足，地方環保單位在人員素

質、編制等方面皆不足以負擔過於複雜之管制模式。

5. 我國河川之枯水期流量極低，此段時期對所排入工業廢水之稀釋能力不足，在現階段要訂定以慢毒性為考量之水質標準，可能造成極嚴苛之要求。

### (3) 未來之隱憂

另一個急迫的問題是放流水標準將於87年度更進一步提高，工業界及學術界正研發各種處理技術以因應前述變更(例如COD)，依據部分高級氧化法之初步結果，一些難分解有機物分解後，其衍生物之毒性更高，同時殘餘之氧化劑對水體生物亦有很大的毒害，故水質標準的提高究竟會有益或有害於水體環境，環保單位實在需要做充份之評估後方可行事。事實上，上述之現象早已存在於我國，以本人進行之醫院放流水鑑定研究結果顯示，其生物處理之放流水皆無毒性反應，加氯消毒後排放水之毒性升高至100-400毒性單位之間(以Microtox EC<sub>50</sub>計)，幾乎全為加氯消毒所致，考量全國所有醫院之放流水皆有相同問題，其對水體環境之危害實難估計，故有必要對管制標準依毒性之考量予以重新檢討。

### (4) 如何訂定合理的毒性管制標準

管制標準之制定如果以保護水體生物，使其免於受到毒害為首要條件，則慢毒性之考量無疑是決定水質標準之主要因素，附錄D為一範例說明如何依site-specific water quality criteria進行管制，整個過程使用多達八種生物物種，經多次採樣分析及急、慢毒性之比較後，決定工廠之放流水是否符合規定。在我國河川受嚴重污染之現況下，可能不容易找到多種高敏感度之當地土生性物種，但可以選擇數種高敏感度之生物，參考國外毒性數據訂定一合理之ACR比例(約在10-20之間)，以相同模式進行管制，此種管制方法之缺點為在不同流域將會造成寬鬆不一的管制標準(因為各河川之水量不同)，此外、由於排放源甚多，勢必牽涉到總量管制之問題，其優點則為此種方式偏重安全性之考量。

考量前述我國特殊之水污染背景，本人過去曾對環檢所提出建議(陳，1995)，在管制初期應以相對毒性為依據，此時期之管制目的為有效地減少毒性物質排放量，藉由工廠放流水毒性調查，了解主要的排放源並建立毒性排放量統計表，由數據顯示，此種管制方式只有約15%工廠受到影響，但可以減少近90%之排放量，毒性試驗以篩選試驗為主，魚類急毒性測試為輔，其優點是管制目標少、人員訓練之要求度不高、所需經費少。以相對毒性為比較標準之情況下，管制標準之訂定並非基於安全性之考慮，而是針對工廠放流水毒性之現況來制定，此一管制方式實際上是對現況的妥協，但卻是改善毒性物質污染之有效方法，而且一項標準之制定有其時效性，絕非萬年不變，當我們能有效地減少毒性物排放量以後，自然可以進一步制定更嚴謹之水質標準。

環保主管單位應審慎地考量本身的執行能力，並根據社會狀況制定適合本國國情之管制方法。

#### (5)對執行管制之建議

放流水毒性管制之執行應採循序漸進之方式，管制標準可由初期之相對毒性比較逐步發展至以慢毒性為考量之高標準，並做好總量管制之準備。標準方法為管制之工具，建議以下列方式由單物種測試逐漸推展至多物種測試；

- 1、篩選試驗。
- 2、魚類毒性試驗、篩選試驗。
- 3、魚毒、*Daphnia*試驗、篩選、藻類試驗。

以上僅簡單的列出三個階段以資說明，事實上，測試魚種之選擇可由一種逐漸增加至三或四種，藻類試驗亦然，故實際上為多階段之變化，如果日後地方環保單位在人員素質、經費，及設備方面皆有極大之改善，則可考慮制定地域性的site-specific criteria。

執行方式如下：

1. 工廠放流水毒性調查。
2. 技術人員培訓。
3. 建立毒性排放量統計表，制定管制目標(例如、三年內減少90%毒性)及水質標準。
4. 建立地區性之水理毒性實驗室，負責魚類急毒性實驗及個案研究(例如本土性生物之急慢毒性關係、流域生態歧異度之變化、生物敏感期ELS毒性影響等等)。
5. 執行管制，對不合格工廠提供技術輔導或協助其遷至工業區內。
6. 成效檢討、更新管制標準及測試方法。

#### (6) 現在國內相關技術之應用

國內近三年來之相關研究包括標準方法制定、篩選試驗適用性研究、以及放流水毒物鑑定，在現階段之應用上，可立即使用於河川污染之改善(如；不同河段之毒性變化、毒物鑑定、來源追蹤)，工廠放流水水質改善、放流水毒性調查等方面，但在缺乏法令規範之情況下，不會有多大的應用價值，此點有賴行政單位之配合。

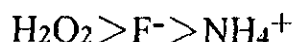


## 第六章 結論與建議

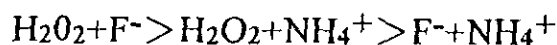
1. 本年度工作已完成本土性生物毒性數據之收集及國外相關資料庫之回顧，同時對資料庫之基本架構及可能以有初步之規劃。國外從事生物毒性檢測已有悠久歷史，前後投入相當多的人力和物力，才能建立目前可用的資料庫。國內在此方面之起步較晚，所投入之人力物力也與先進國家相去甚遠，以目前之資料尚難成為實用之資料庫。儘管有些資料，如部份之生物檢測方法等，可以直接引用國外，但是一些具本土性之資料，仍有賴國內自行進行調查和研發，此外別無捷徑。政府當應重視此方面，投入更多的人力和物力，支持研發，才能使環保工作落實於本土化。此外亦就未來執行管制所可能面臨之問題與對策予以討論。
2. 根據毒物鑑定的結果發現，造成積體電路業廢水毒性的主要物質為  $H_2O_2$ 、 $F^-$ 、 $NH_4^+$  以及部分的有機物。經由確認實驗發現  $H_2O_2$  是造成 C 廠毒性的最主要物種，其次為  $F^-$ ，而有機物部分經用  $C_{18}$  及  $Silica$  兩種固相吸附的結果比較（表 5-12）顯示， $C_{18}$  的吸附效果較佳，也就是非極性的有機物所占比例較大。

由表 5-15 及表 5-17 發現：

對於構成 C 廠毒性的主要物種中，對於放流水毒性的單獨影響



兩種可能毒性物質同時加回廢水時其對毒性大小的影響順序為



且這三組兩兩相加的結果均發生拮抗作用（Antagonism）的現象，即兩者同時加入並未如預期將其單獨加入時所增加的毒性加上去；這與廢水中還有其他物質，會對整個毒性架構造成影響。

但是當這三個毒性物種一同加入廢水中，卻發生了協同作用 (Synergism) 的效果，尤其5/6 C廠的效果更再現了將近90% 的毒性，此發現證實：廢水中某些造成毒性的物種即使很高濃度存在未必會造成極大的效應，但其他某物種一出現即可使毒性效應大幅度提升。

3. pH值在本研究中也是影響毒性強度的一個重要因子，因本研究所確認的三個主要毒性物質其毒性強度均與pH值有極大的關係。所以建議廠商在做廢水處理時，須再將處理完之放流水pH值略微調高，如此是最簡單而又有效、且不須增購儀器設備的方法，經由研究發現當pH調為8時，對毒性的減量效果最好。
4. 本研究由於A廠方面不願研究人員對其廢水成分做進一步確認，僅能從其毒物特性的結果建議其放流水先經活性碳吸附後再排放，可達到將毒性物質有效減少的目的。
5. 對於B廠的廢水曝氣處理對該廠廢水之毒性物質去除相當有效，因此建議該廠可用此處理方式。但為避免臭氣擴散引起週遭民眾或廠商抗議，以及造成空氣品質惡化因而違反空污法，所曝廢氣須妥善處理，如溼式吸附或氣滌塔等設備，不然亦可選用活性碳吸附去除毒性後再加以排放。
6. C廠廢水毒性強度與 $H_2O_2$ 之相關性高達97% (圖5-10)，如能設法避免 $H_2O_2$ 排入處理槽內，可使毒性大幅降低。因為從環保及經濟的觀點來看，產源減量比管末處理更有效且節省開支。

若無法在排放前將毒性物質去除，廢水排放前先經離子交換樹脂、活性碳吸附，均可去除一半以上的毒性。若能配合調高pH值在做吸附或交換的工作，可使毒性的去除效果更好。

7. 在本研究中四種不同的毒性鑑定方法間並沒太大相關性。在本研究之測試物種中，以水蚤敏感性最高，其他依次為白雲山、Microtox以及月牙藻。但若以實驗的便利性來講，Microtox式最方便的一種，其具有再現性高、分析快速、操作容易等優點，但目前試劑費用偏高，若能培養或開發成功本土性毒性檢測生物，並建立操作模式，將有利於毒性管制工作的推展。
8. 在本研究中也發現傳統水質參數與毒性間並無太大關係，所以毒性數據的收集、資料庫的建立、各行業水質特性的了解工作都必須持續進行，以使管制的標準早日建立，廠商也可知道如何來使自己所產生的毒性物質減少和有效去除。
9. 毒性分析與鑑定的工作非常繁複，且廢水的性質變異性極大，因此必須隨時掌握廢水的性質才能作出最好的處理，而一些特定成分的定性及定量工作，有待廠商的配合與專門檢測人員的投入才能提升鑑定的可靠性，以及可行性管制標準的訂立和實行。

## 審查委員意見及主持人回覆

1. Microtox之敏感度不高，宜以魚蝦類之急毒性試驗資料做為管制之用。

主持人：此種意見實源於個人專長領域之本位主義所致，完全未考慮到本人於5-10節(112頁)所指出我國大環境之特殊性，更未體認我國環保單位缺乏相關設備及技術人力之事實，國外(例如美國)歷經數十年之研究與人才培養，方有能力進行毒性管制工作，而且其下水道普及亦是一個重要因素，而我國在人才、設備、及下水道普及程度方面皆無任何準備，在現階段一切為“零”，其建議完全不考慮日後執行所可能衍生之種種問題，此種不考慮現實條件之象牙塔內思維方式實有可議之處。

在求安全性之大前提下，唯一合理的管制方法只有依照本報告附錄D中之方式，以多物種試驗配合急慢毒性兩種考量方能達成，該委員認為使用一、二種高敏感度之魚蝦類急毒性試驗即可達到相同效果，實在缺乏學理根據，更重要的考量是此種標準之訂定是否合理(adequacy)?有無過度嚴苛以致無法達成?該委員認為87年水質標準中銅的限值定為0.5 mg/l極不合理，因為很多生物在此濃度下已死亡，該委員因此認為過去由環工界學者所訂定之水質標準極為荒謬，日後應委託生物界學者來訂定較合理之標準，事實上，該委員不了解水質標準之訂定必須考慮處理技術之可行性(如 Best practical technology, BPT),脫離現實而過度嚴峻之標準只有招致工業界之反彈而失敗，以本人去年對電鍍廠採樣之結果顯示，其放流水中銅含量常在3至10mg/l之間，故一般工廠是否能達到87年水質標準之銅限制值(0.5 mg/l)尚有疑問，要進一步提高標準則顯示其對現況缺乏了解。

主持人建議以Microtox比較相對毒性乃為一種循序漸進而且可在短期內收效之管制策略，篩選試驗在去年亦經適用性研究，證明對十餘種不

同類型工業有良好之檢出性，其敏感度與白雲山魚種(日本採用為測試魚種)相似，其費用為傳統魚毒試驗之1/7到1/10，每一人員之水樣分析量為魚毒試驗之十餘倍，且所要求之技術水準不高，我國現在在水污染管制上之主要問題在於列管工廠數目太多，以致執行管制不能貫徹，故簡易之篩選試驗將可賦予管制單位對主要毒性物質排放源(中小型及地下工廠)有足夠之檢測能力，等到日後工廠放流水水質有相當之改善且下水道普及率上升後，方能進一步進行以慢毒性為考量之管制。

2. 請說明去年度之研究成果及與本年度計劃之關連性，本年度計劃目的及預期成果。

主持人：於前言中加以說明。

3. P4及P7與去年報告相同。

主持人：本年度亦包括TIE之工作，考慮報告書之完整性，並無不妥。

4. 是否考慮建立各行業TIE之標準操作程序？

主持人：由電鍍及IC業案例顯示不同工廠放流水之特性差異甚大，標準操作程序以本報告第三章所述之一般鑑定步驟為較恰當，由電鍍及IC業案例研究可知在phase I中那些實驗必不可少，但由於同一類廢水之特性仍有相當大之差異，phase I程序之簡化似乎不可能。

5. 螢光菌是否為本土性？

主持人：螢光菌由海水生物中分離而得，對一般淡水生態體系而言，並無本土性之問題。中山大學曾由近海生物中分離出螢光菌，但未製成生物製劑，故數據皆為使用Microtox製劑而得，一般螢光菌皆可由食品所等單位得到菌株，本人亦正考慮研發此類製劑以取代進口。

6. 本年度考慮水量較小之IC業廢水之原因。

主持人：本計劃原擬對多種不同工業放流水進行研究，IC業廢水為其中之一，水量多寡並不一定表示毒性與其有任何關係。本研究水樣由三個工廠中取得。

7. 請將 $\text{NH}_4^+$ 改為 $\text{NH}_3$ 。

主持人： $\text{NH}_3$ 之濃度在pH7-8.5之間極為微量，此所以在報告中仍使用 $\text{NH}_4^+$ 。

8. 未列出QA/QC程序及結果。

主持人：本報告中106頁、5-8節即為生物測試之QA程序及結果。

## 參 考 文 獻

- 【1】 台灣半導體IC工業發展概況,產業經濟,第140期,pp15-36,1993.
- 【2】 環保署：建立環保技術資料庫—電子半導體工業環保技術手冊,pp1-43  
EPA082-c3c1-09-01(1993).
- 【3】 楊宗烈,麥威勝”半導體廠製程用水回收”減廢資訊第41期,pp43-54,  
1995年6月.
- 【4】 鄭啓裕,“醫院排放水之毒性鑑定評估”,國立交通大學環境工程研  
究所碩士論文,83年6月.
- 【5】 陳世偉,“電鍍廢水之毒性減量研究”,國立交通大學環境工程研究所  
碩士論文,84年6月.
- 【6】 李漢郎“積體電路製造業-廢水生物毒性分析及處理減毒性探討”國  
立台灣大學環境工程研究所碩士論文,83年6月.
- 【7】 林正芳“工業廢水微生物測試法探討”總結報告,經濟部工業局,84  
年6月.
- 【8】 檢驗方法,行政院環保署,環保通訊社,1993
- 【9】 水及廢水基本實驗手冊,中國土木水利工程學會出版,書香林出版公  
司印行,pp96-216,1993年再版.
- 【10】 楊萬發譯“水及廢水處理化學”,茂昌圖書有限公司,pp327-378  
pp433-450 1992年6月
- 【11】 蘇育琪“半導體點矽成金”,天下雜誌, pp76-95, 1995年10月

- 【12】謝立生、黃建華譯“環境工程化學”，乾泰圖書公司，80年8月
- 【13】“廢水處理單元設計及操作準則之試驗建立”，經濟部工業局編印，1993年6月。
- 【14】“廢水處理異常現象及對策”，經濟部工業局編印，1993年6月。
- 【15】石以瑄譯著“積體電路—設計原理及製造”，復漢出版社，1973
- 【16】1990工業污染防治績優廠，經濟部工業局，pp 80-119, 1991年3月。
- 【17】張俊彥“我國半導體產業和研發的回顧”，電子資訊第一卷第二期，pp4-9, 1995年1月。
- 【18】陳俊偉“科學工業園區半導體製造業的工業安全”，工程68卷，第四期，pp83-91, 1995年4月。
- 【19】工業污染防治技術手冊之7“工業廢水活性炭處理”，經濟部工業局，1993年6月。
- 【20】工業污染防治技術手冊之10“工業廢水離子交換處理”，經濟部工業局，1993年6月。
- 【21】工業污染防治技術手冊之39“高級氧化程序在廢水上的應用”，經濟部工業局，pp47-48, 1993年6月。
- 【22】高正忠“國內外水污染防治法及放流水標準收集與比較”，83年6月。
- 【23】王永清(1993)重金屬與有機物之混合毒性研究與預測。國立交通大學環境工程研究所碩士論文，99頁。
- 【24】王順成(1995)台灣地區化學農藥及微生物對溫血動物毒理研究現況。中日毒理會議，11頁。



- 【25】江章、丁雲源(1984)重金屬對於砂蝦初期幼蟲之急速毒性試驗。台灣省水產試驗所試驗報告，36:93-98。
- 【26】李俊宏、柳家瑞(1994)魚類毒性試驗研究。環境檢驗所環境研究年報，2:319-324。
- 【27】吳俊宗(1991)生物製劑對環境中生物指標變化測定模式的建立：藻類。EPA-80-E3J1-09-23. 26頁。
- 【28】吳俊宗(1992)生物製劑對環境中生物指標變化測定模式的建立：藻類。EPA 054810043. 130-164頁。
- 【29】吳先琪、曾四恭、林宜長(1995)生物毒性試驗與放流水標準制定之應用研究。子題1：染整染料業廢水之毒性減量研究。EPA84-E3G1-09-02. 74頁。
- 【30】吳秀賢、陳俊德、黃逸宜、董正欽、歐錫祺(1995)重金屬鎘對食蚊魚(*Gambusia affinis*)之急毒性。第十屆全國技術及職業教育研討會，農業類，83-88頁。
- 【31】周賢將、江章、丁雲源(1985)重金屬對於草蝦幼苗急毒性之研究。台灣省水產試驗所試驗報告，38:181-188。
- 【32】林天生、湯弘吉(1989)重金屬、氰化物及氟化物對泥鰱、香魚之毒性試驗。台灣省水產試驗所試驗報告，46:127-138。
- 【33】林世榮、丁雲源(1992)重金屬對各期紅尾蝦幼蝦毒性之影響。水產研究，1:55-65。
- 【34】邱韻祥(1993)有機物混合毒性之研究。國立交通大學環境工程研究所碩士論文，145頁。
- 【35】柳家瑞、鍾碧鶯、黃光輝、吳明洋(1994)論生物毒性測試及其應用。中華民國環境保護學會會誌，17(2):1A-9A。
- 【36】許濤、李玄緯(1980)工業廢水排放之毒性監測 - 生物監測法。EPA-

79-003-13-052。

- 【37】張崑雄、張文柄、吳金祥(1991)生物製劑對環境中生物指標變化測定模式的建立：浮游動物(一)。EPA-80-E3J1-09-28。
- 【38】張崑雄(1992)生物製劑對環境中生物指標變化測定模式的建立：浮游動物。EPA 054810043. PP.165-195。
- 【39】張正芳、蘇茂森、廖一久(1993)不同溫度下馬速展對黑鯛幼苗的毒性研究。水產研究，1:31-37。
- 【40】黃連泰(1987)一些重金屬對吳郭魚、大頭鰱之急性毒試驗。台灣省水產試驗所試驗報告，42: 205-209。
- 【41】黃連泰(1988)一些重金屬對七星鱸之急性毒試驗。台灣省水產試驗所試驗報告，44: 115-118。
- 【42】陳弘成(1980)一些重金屬對岩蝦 *Palaemon elegans* 之急速毒性之研究。海洋彙刊，26:1-15。
- 【43】陳弘成(1994)魚類毒性試驗標準方法之研究。EPA-154830068. 60頁。
- 【44】陳弘成(1995)魚類毒性試驗標準方法之研究(二)。EPA-154840203. 46頁。
- 【45】陳弘成(1996)魚類毒性試驗標準方法之研究(三)。EPA-85-E3S5-09-09。
- 【46】陳弘成、謝明慧(1979)重金屬對於蝦類急毒性之研究。中國水產，316:3-7。
- 【47】陳重元(1995)生物毒性篩選試驗研究(二)。EPA-84-E3S5-09-02-01。
- 【48】陳重元、陳重男(1991)無機性毒物對指標生物藻類之影響。EPA-80-E3J1-09-18. 92頁。

- 【49】 陳重元、陳重男(1992) 無機性毒物對指標生物藻類之影響。EPA-81-E3J1-09-04. 78頁。
- 【50】 陳重元、林志高、高正忠、張鎮南(1994) 生物毒性篩選試驗研究。EPA-154830078. 149頁。
- 【51】 陳重元、陳啓祥、吳俊宗(1995) 生物毒性試驗與放流水標準制定之應用研究。
- 【52】 陳建初、莊世彪、洪文慶(1980) 重金屬對於淡水水生動物之半致死影響。中國水產，325:5-18。
- 【53】 陳啓祥(1994) 水樣急毒性試驗方法 -水蚤靜水式法驗證。EPA-83-5502-03-01. 30頁。
- 【54】 蔡三福、王順成(1995) 生微生物製劑安全性研究與評估。生物技術應用培訓講義，1-4~1-10。
- 【54】 劉宗榮、張吳名任、李輝(1993) 水體、空氣污染物及化學製劑之遺傳性測試方法研究。EPA-82-E385-09-05. 48頁。
- 【55】 魏彰郁、劉嘉剛(1982) 重金屬的毒性對鯉魚及吳郭魚的半致死濃度。台灣省水產試驗所試驗報告，34: 207-217。
- 【56】 魏彰郁、林晏熙、劉嘉剛(1984) 重金屬毒性對草魚及塘虱魚的半致死濃度。台灣省水產試驗所試驗報告，37: 169-171。
- 【57】 環境檢驗所(1993) 水樣急毒性試驗方法-水蚤靜水式法。(82)環署檢字第07403號公告，NIEA 13901.10T。
- 【58】 環境檢驗所(1994) 水樣急毒性試驗方法-羅漢魚靜水式法。(83)環署檢字第00566號公告，NIEA B902.10T。
- 【59】 Chen, C.Y. and Y.S. Chiou (1995) Toxicity of binary mixtures of organic chemicals. Environ. Toxicol. and Water Quality, 10: 97-106.

- 【 60 】 Chen, C.Y. and J.T. Yeh (1996) Toxicity of binary mixtures of reactive toxicants. *Environ. Toxicol. and Water Quality*, in press.
- 【 61 】 Chen, C.Y. and C.F. Huang (1996) Toxicity of organic mixtures containing cyanogenic toxicants. *Environ. Toxicol. and Chemistry*, Vol. 15, No. 9 (in press).
- 【 62 】 Chou, C.H. & C.C. Young (1975) Phytotoxic substances in twelve subtropical grasses. *J. Chem. Ecol.* 1:183-193.
- 【 63 】 Mount, D.I. et al., EPA Methods for aquatic toxicity identification evaluations phase I toxicity characterization procedures, U.S. EPA, 1988
- 【 64 】 Babich, D.L., and Davis, J.J. "Environmental Quality Criteria :Some Consideration " *Environmental Management* .3, pp191-205. (1981)
- 【 65 】 Bowers, A.R., Eckenfelder, W.W., Gaddipati, P., and Monsen, R.M., " Toxicity Reduction in Industrial Wastewater Discharge." *Pollut. Eng.*, pp68-72. (1988)
- 【 66 】 Burkhard, L.P., and Ankley, G.T. "Identifying Toxicants: NETAC's Toxicity-Based Approach ". *Environ. Sci. Technol.* Vol 23., pp1438-1443. (1989)
- 【 67 】 Goto, M., Hayashi, N., and Goto, S. "Adsorption and Desorption of Phenol on Anion-Exchange Resin and Activated Carbon ". *Environ. Sci. Technol.* Vol. 20 pp463-474. (1986)
- 【 68 】 Kaiser, K.L.E., and Palabrica, V.S. "Photobacterium phosphoreum Toxicity Data Index". *Water. Poll. Res. J. Canada.* Vol 26, No 3, pp361-431. (1991)
- 【 69 】 Stum, W., and Morgon, J.J. "Aquatic Chemistry ". John Wiley and Sons, Inc., New York. (1981)

- 【 70 】 Standard Methods for examination of water and wastewater,16th edition  
APHA AWWA.WPCF
- 【 71 】 Davis L. Ford, "Toxicity Reduction Evaluation and Control" Technomic  
Publishing Company,U.S.A. 1992.
- 【 72 】 Vladimier Novotny,Harvey Olem " Water Quality Prevention,  
Identification, and Management of Diffuse Pollution" ,1994.
- 【 73 】 Walsh,G.E. and R.L.Garnas,"Determination of bioactivity of chemical  
fractions of liquid wastes using freshwater and saltwater algae and  
crustaceans" ,Environ. Sci. Technol. ,Vol.17,No.3 pp 180-182,1983.
- 【 74 】 Technical Support Document for Water Quality-based Toxics Control  
(1985),Office of Water Enforcement and Permits Office of Water  
Regulations and Standards ,U.S.EPA
- 【 75 】 Bulich,A.A." Using of Luminescent Bacteria for Determining Toxicity in  
Aquatic Environment." In Aquatic Toxicology : Second Conference.  
ASTM 667, L.L Markings and R.A. Kimerle(eds). American Society for  
Testing and Materials,pp98-106.

# 附錄 A

## 處理可行性資料庫

Operating Parameters

Key operational parameters during test/run.

END

REVISION: REV. NO. 4.0 RREL TREATABILITY DATABASE 02/29/9

MENU No. 1

- DATABASE SEARCH METHODS
A. Name List (Primary compounds and alternate names)
B. User Entered Compound Name
C. CAS Number
D. Print Primary and Alternate Names
E. Print Report Abbreviations
S. Sort Program
X. Exit Program
Enter Choice:

REVISION: REV. NO. 4.0 RREL TREATABILITY DATABASE 02/29/9

Enter Chemical Name

REVISION: REV. NO. 4.0 RREL TREATABILITY DATABASE 02/29/9

Chemical compounds can be found in the database by entering the name above in 'Database Name' format (examples follow):

\*\*\* Typical Name \*\*\*

\*\*\* Database Format \*\*\*

1,2-Dichlorobenzene
m-Xylene

Dichlorobenzene, 1,2-
Xylene, m-

Enter CAS Number:

Be sure to include all dashes '-' in their proper position.
Examples: 75-09-2
200-01-1

<PgUp><PgDn> To View. Arrow Keys To Highlight Name, Press <Enter> to View Data

- PHENACIDE
PHENAMIPHOS
PHENANTHRENE
PHENATHRIN
PHENATOX
PHENE
PHENIC ACID
PHENMEDIPHAM
PHENOLEP
PHENOL
PHENOL CARBINOL
PHENOL, 2, 3, 4, 5-TETRACHLORO-
PHENOL, 2, 3, 5, 6-TETRACHLORO-
PHENOL, 2, 4, 5-TRICHLORO-
PHENOL, 2, 4, 6-TRICHLORO-
PHENOL, 2, 4, 6-TRINITRO-
PHENOL, 2, 4-DICHLORO-
PHENOL, 2, 4-DIMETHYL-

CAS Number: 108-95-2 Primary Name? Yes Data Avail? Aqueous and Solids

RREL Treatability Database - Compound Name List

The Compound You Selected Was

PHENOL

The Report Will Be Based On The Primary Name

PHENOL

Do You Want To Keep Your Selection? Y/N



(shell) wying C:\EPA>main

RREL Treatability Database

Ver No. 4.0

02/29/92

PHENOL

CAS NO.: 108-95-2

COMPOUND TYPE: PHENOLIC,

FORMULA: C6 H6 O

CHEMICAL AND PHYSICAL PROPERTIES

REF.

MOLECULAR WEIGHT: 94.11	333A
MELTING POINT (C): 43	333A
BOILING POINT (C): 181.7	333A
VAPOR PRESSURE @ T(C), TORR: 0.35 @ 25	1006A
SOLUBILITY IN WATER @ T(C), MG/L: 8 E 4 @ 25	1006A
LOG OCTANOL/WATER PARTITION COEFFICIENT: 1.46	163A
HENRY'S LAW CONSTANT, ATM x M3 MOLE-1: 1.3 E-6 @ 25	191B

ENVIRONMENTAL DATA

REF.

CHRONIC NONCARCINOGENIC SYSTEMIC TOXICITY	4B
RISK ESTIMATES FOR CARCINOGENS	NA
DRINKING WATER HEALTH ADVISORIES/STANDARDS	NA
WATER QUALITY CRITERIA	4B
AQUATIC TOXICITY DATABASE	5B

FREUNDLICH ISOTHERM DATA

ADSORBENT	MATRIX	K	1/N	C <sub>e</sub> UNITS	X/M UNITS	REF.
FILTRASORB 300	C	29	0.33	mg/L	mg/gm	138D
FILTRASORB 300	C	21	0.54	mg/L	mg/gm	3B
XAD 4	C	0.91	0.76	mg/L	mg/gm	193A
FILTRASORB 400	C	50	0.26	mg/L	mg/gm	72D
WESTVACO WV-L	C	13.3	0.299	mg/L	mg/gm	1083E
FILTRASORB 400	C	0.037	0.371	mg/L	mg/mg	450D
POLYBENZIMIDAZOLE	C	0.079	0.917	mg/L	mg/gm	381D
POLY(4-VINYL PYRIDINE)	C	0.223	0.894	mg/L	mg/gm	381D
FILTRASORB F400	C	78.1	0.212	mg/L	mg/gm	1721A
FILTRASORB 400	C	77.4	0.211	mg/L	mg/gm	489D

PHENOL

CAS NO.: 108-95-2

INFLUENT CONCENTRATION - 0-100 ug/L  
EFFLUENT

TECHNOLOGY	MATRIX	SIC SCALE CODE	CONCENTRATION ( ug/L )	PERCENT REMOVAL	REFERENCE
	D	F31	<1 (6)	>98.3	1B -S-
	D	F4	<1 (3)	>96.4	1B -S-
	D	P	10 (11)	90.0	240A -S-
	D	F59	<26 (6)	>63	1B -S-
	D	F21	1 (6)	98.2	1B -S-
	D	P	8 (10)	91.3	240A -S-
	I 28	F4	6 (1)	83	32B ---
	I 28	F6	<2 (1)	>96.3	32B ---
	I 31	F6	2 (1)	92.0	31B ---
	I 28	F9	<1 (1)	>98.8	32B ---
	I 28	F3	3 (1)	85	32B ---
	I 31	F1	30 (1)	0	31B ---
	I 28	F9	80 (1)	0	32B ---
	I 31	F2	34 (1)	0	31B ---
	I 31	F1	2 (1)	91.5	31B ---
	SF	F3	36 (1)	0	245B ---
	SF	F6	<10 (5)	>77	245B ---
	SF	F6	39 (4)	35	245B ---
	SF	F7	<10 (1)	>38	245B ---
	SF	F3	27 (1)	25	245B ---
	SF	F3	45 (1)	0	245B ---
	SF	F3	27 (1)	16	245B ---

## PHENOL

CAS NO.: 108-95-2

INFLUENT CONCENTRATION - >100-1000 ug/L  
EFFLUENT

TECHNOLOGY	MATRIX	SIC SCALE CODE	CONCENTRATION ( ug/L )	PERCENT REMOVAL	REFERENCE
AL	D	P2	18 (11)	86	203A -S
AL	D	P1	84 (11)	33	203A -S
AS	D	F	20 (31)	92.6	201B -S
AS	D	F38	<1 (6)	>99.44	1B -S
AS	D	P	<14 (8)	>94.6	204A -S
AS	D	F28	1 (6)	99.89	1B -S
AS	D	P	14 (11)	89	203A -S
AS	D	F19	<1 (5)	>99.33	1B -S
AS	D	P1	<8 (4)	>97.2	241B VS
AS	D	F36	25 (6)	94.4	1B -S
AS	D	F30	2 (5)	98.6	1B -S
AS	D	F60	<8 (5)	>97.2	1B -S
AS	D	F58	<61 (6)	>92.4	1B -S
AS	D	F3	6 (1)	99.30	31B -S
CAC	D	P	99 (11)	21	203A -S
Sed	D	F3	710 (1)	0	31B -S
TF	D	F52	<47 (6)	>82	1B -S
TF	D	P	64 (11)	49	203A -S
AL	I 28	F12	<11 (3)	>90.8	6B -S
API+DAF+AS	I 29	F	85 (4)	89.5	1482D -S
AS	I 28	F1	<10 (3)	>98.6	6B -S
AS	I 28	F5	<15 (7)	>98.0	6B -S
AS	I 28	F3	<10 (39)	>96.4	6B -S
AS	I 28	F4	<20	>87	975B -S
AS	I 28	F31	<10 (11)	>96.3	6B -S
AS	I 28	F11	120 (3)	97.9	6B -S
AS	I 28	F1	240 (1)	45	32B -S
AS+Fil	I 28	F29	<10 (15)	>98.0	6B -S
CAC	I 31	F6	25 (1)	80	31B -S
CAC	I 28	F8	140 (1)	71	32B -S
ChOx(Cl)	I 33	F	210	50	9E -S
ChOx(Oz) (B)	I 28	B1	<2	>98.3	975B -S
ChOx(Oz) (B)	I 28	B4	16	93.3	975B -S
GAC	I 28	F1	320 (1)	0	32B -S
PACT	I 28	F8	20 (1)	86	32B -S
GAC	S	B2	10	99.00	1054E V
AL	SF	P	<10	>98.99	192D -S
AS	SF	P	<10	>98.99	192D -S
ChPt	SF	F6	130 (5)	37	245B -S
ChPt	SF	F8	160 (4)	45	245B -S
Fil	SF	F6	<50 (5)	>60	245B -S
Fil	SF	F8	140 (4)	30	245B -S
GAC	SF	F2	<10 (1)	>92.6	245B -S
GAC	SF	F8	<10 (4)	>90.3	245B -S
RBC	SF	P	<10	>98.99	192D -S

PHENOL

CAS NO.: 108-95-2

INFLUENT CONCENTRATION - >1-10 mg/L  
EFFLUENT

TECHNOLOGY	MATRIX	SIC CODE	SCALE	CONCENTRATION ( ug/L )	PERCENT REMOVAL	REFERENCE
	D		F4	16 (1)	99.79	31B ---
	D		F4	7,500 (1)	0	31B ---
	HL		F	<5 (1)	>99.89	237A ---
	I 31		F7	<1 (1)	>99.976	31B ---
+AS	I 31		F8	490 (1)	76	31B ---
	I 28		F3	6.6	99.87	975B --\$
	I 28		F1	160	95.0	975B --\$
	I 28		F28	56 (4)	96.9	6B ---
	I 28		F42	<21 (10)	>99.64	6B ---
	I 31		F5	1 (1)	99.931	31B ---
	I 28		F2	680 (1)	86	32B ---
	I 31		F7	4,200 (1)	0	31B ---
Ox(Oz) (B)	I 28		B3	12	99.37	975B --\$
	I 28		F3	20 (1)	99.17	32B ---
CT	I 28		B2	8	99.85	975B --\$
CT	I 28		B1	<2	>99.955	975B --\$
CT	I 28		F40	30 (3)	98.6	6B ---
	SF		F4	120	93.6	250B ---
+GAC	TSDF		F3	<100 (3)	>98.9	28B VS-

INFLUENT CONCENTRATION - >10-100 mg/L  
EFFLUENT

TECHNOLOGY	MATRIX	SIC CODE	SCALE	CONCENTRATION ( ug/L )	PERCENT REMOVAL	REFERENCE
R	HL+I U		P	1,000 (16)	97.7	1433D ---
	I 28		F17	<10 (3)	>99.944	6B ---
	I 28		F	4,000	95.2	1122E ---
+Fil	I 28		F26	<13 (3)	>99.976	6B ---
C	I 33		F	420	98.6	9E --\$
CT	I 28		B	<1.8	>99.991	190E ---
	S		B2	1,000	95.0	1054E V--

## PHENOL

CAS NO.: 108-95-2

INFLUENT CONCENTRATION - &gt;100-1000 mg/L

TECHNOLOGY	MATRIX	SIC CODE	SCALE	EFFLUENT CONCENTRATION ( mg/L )	PERCENT REMOVAL	REFEREN
SBR	HL		P	1 (1)	99.81	227D
SBR	HL		B	3	99.63	64D
SBRwPAC	HL		B	<1	>99.88	64D
AS	I 28		F33	<0.010 (13)	>99.999	6B
AS	I 28		F8	<0.010 (2)	>99.996	6B
RBC	I 28		P	1.7	99.60	603E
SS	I 49		P	160	24	1082E
AS	S		P	<0.5 (6)	>99.949	226B
AS	S		B	<0.01	>99.994	202D
AS	S		B3	0.25	99.88	1054E
AnFF	S		P	0.07	99.981	231A
AnFF	S		P	0.24	99.86	235D
AnFF	S		P	0.01	99.999	231A
AnFF	S		B	<10	>98.97	230A
WOx (B)	S		B1	27	97.3	1054E

INFLUENT CONCENTRATION - &gt;1 g/L

TECHNOLOGY	MATRIX	SIC CODE	SCALE	EFFLUENT CONCENTRATION ( mg/L )	PERCENT REMOVAL	REFEREN
WOx (B)	C		B	3.6	99.920	1101D
WOx (B)	C		B	3.0 (1)	99.97	236A
AnFFwGAC	I 49		P	0.05	99.997	249D
SExt	I 49		P	210	95.4	1082E
AnFF	S		P	0.7	99.976	231A
AnFF	S		B	<1	>99.947	230A
AnFF	S		P	0.03	99.998	231A
WOx (B)	S		B2	20	99.89	1054E

U.S. Environmental Protection Agency, IRIS: Integrated Risk Information System. U.S. Environmental Protection Agency, Office of Health and Environmental Assessment, Environmental Criteria and Assessment Office, Cincinnati, OH (July 1987).

Integrated Risk Information System (IRIS) is a computer-housed catalogue of EPA risk assessment and risk management information for chemical substances. For each chemical there is an "electronic file" which may contain one or more of the following:

- Oral and/or inhalation reference doses
- Risk estimates for carcinogenicity
- Drinking water health advisory
- Risk management summary
- Supplementary data
- Synonyms for the chemical name

The reference doses and risk estimates for carcinogens are verified by intra-agency work groups of scientists from all the program offices, established for the sole purpose of reviewing and evaluating risk information produced by the Agency. This information may include health effects documents which have been prepared by various program offices in the past and have had internal and external reviews. The Reference Dose Work Group and the Carcinogen Review Work Group are chaired by scientists from the Office of Health and Environmental Assessment and the Environmental Criteria and Assessment Office in Cincinnati.

The drinking water health advisories and risk management summaries are provided by the program offices responsible for regulatory activities for the chemicals. The supplementary data are drawn from the EPA Chemical Profiles Database.

An IRIS chemical file is a document of approximately 3 to 10 pages in length, depending on how many sections of the file are complete. For every value there is explanatory material, documentation, confidence ratings, and EPA contacts. It was designed this way in order to provide the nonscientist with essential information about the adverse health effects of exposure to a chemical and the rationales for regulatory activities.

For additional information please contact:

General Questions - IRIS Coordinator, FTS-382-7315, commercial-(202) 382-7315.

Accessing Electronic Mail - Electronic Mail User Support, FTS-382-5639, commercial-(202) 382-5639.

Status of Work Group Activities - The Environmental Criteria and Assessment Office in Cincinnati, Ohio, FTS-684-7595, commercial-(513) 569-7595.

\*END OF DATA\*

U.S. Environmental Protection Agency. Acquire: Aquatic Information Retrieval Data Base. U.S. Environmental Protection Agency, Environmental Research Laboratory, Duluth, MN (July 1987).

The Aquatic Information Retrieval (AQUIRE) database was established to provide a comprehensive, systematic, computerized compilation of aquatic toxicity data.

Scientific papers published worldwide on toxicity of chemicals to aquatic organisms are collected and reviewed for AQUIRE. Published toxicity data are acquired by literature searches, review article and criteria document bibliographies, and from already existing toxicity reprint collections. Only data from primary references are included in the database. Initial emphasis was on papers published between 1972 - 1982. Papers for the period 1982 - 1987 are now being reviewed on a continuing basis. Selected toxicity test results and related information for any individual chemical from laboratory and field aquatic toxicity tests are extracted and added to the database. Acute, sublethal and bioaccumulation effects are entered for tests with fresh water and salt water organisms (except bacteria, adult amphibians, birds or mammals). Toxicity tests on complex effluents, oils or combined pollutants are not included. Toxicity data have been encoded for AQUIRE, which includes a rating indicating the amount of documentation accompanying the original data. All entries have been subjected to established quality assurance procedures.

The AQUIRE database is currently stored on the Environmental Research Laboratory-Duluth VAX 11/785 computer for updating and maintenance of files. Hard copies of all papers whose data are included in AQUIRE are on file at ERL-D. The "Acquire: Aquatic Information Retrieval Toxicity Database Project Description, Guidelines, and Procedures" (EPA-600/8-84-021) is available through ERL-Duluth,

For further information about the AQUIRE database, contact:

Mr. Gilman D. Veith, Director  
U.S. Environmental Protection Agency  
Environmental Research Laboratory  
Duluth, MN 55804  
218/720-5548 or FTS/780-5548

\*END OF DATA\*

## 附錄 B

### 月牙藻毒性試驗數據



附錄二：月牙藻實驗結果

A廠第一次採樣(10/12)

Sample	50% 抑制	Toxic unit
pHi原水	13.5%	7.4

B廠第一次採樣(12/5)所有處理（含原水）都看不出有抑制的情形

B廠第二次採樣(1/22)

sample	50% 抑制	Toxic unit
pHi原水	2.5	0.4
pHi曝氣	1.65	0.6
調pH=3	5.92	0.1
調pH=11	2.62	0.3
pHi活性炭吸附	N.D.	**

B廠第三次採樣(3/5)

sample	50% 抑制	Toxic unit
pHi原水	0.13	7.6
pHi曝氣	0.74	1.3
調pH=3	0.2	5
調pH=11	1.6	0.6
pHi活性炭吸附	1.23	0.8
pHi陰離子樹脂	N.D.	**

C廠第一次採樣(1/8)

sample	50% 抑制	Toxic unit
pH1原水	0.37	2.7
pH1曝氣	3.2	0.3
調pH=3	3.2	0.3
調pH=11	4.5	0.4
pH1活性炭吸附	4.6	0.2
pH1陰離子樹脂	N.D.	**

C廠第二次採樣(4/8)

sample	50% 抑制	Toxic unit
pH1原水	0.08	12.5
pH1過濾	0.04	25
pH1曝氣	0.01	100
pH3曝氣	0.035	28.5
pH11曝氣	0.07	14.2
pH1陰離子樹脂	0.05	20
pH1陰離子樹脂	0.04	25
pH1活性炭吸附	0.07	14.2

C廠第三次採樣(5/6)

sample	50% 抑制	Toxic unit
pH1原水	3.8	0.26
pH11過濾	3	0.33
pH11曝氣	3.8	0.26
加1200ppm Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5	0.2
pH1活性炭吸附	12.5	0.8

## 附錄 C

### 水蚤毒性試驗數據

表一、水樣不同處理方法對水蚤半數致死濃度之影響

水樣來源	採樣時間	水樣處理方法	半數致死濃度(LC <sub>50</sub> )	95%可信賴區間
A	10/15/1995	經曝氣處理1小時	0.8 %	0.6-1.1 %
		經活性碳處理	2.0 %	1.4-2.8 %
		經陰離子交換樹脂處理	0.6 %	0.4-0.8 %
		pH調整為11.0	0.8 %	0.7-1.0 %
		pH調整為3.0	0.9 %	0.1-1.4 %

表二、水樣不同處理方法對水蚤半數致死濃度之影響

水樣來源	採樣時間	水樣處理方法	半數致死濃度(LC <sub>50</sub> )	95%可信賴區間
B	12/5/1995	原廢水(pH=7.37)	>100 %	
		經曝氣處理 1 小時	>100 %	
		經陰離子交換樹脂處理	78.4 %	73.0-84.2 %
		pH 調整為 11.0	81.2 %	71.4-88.9 %
		pH 調整為 3.0	<50 %	

表三、水樣不同處理方法對水蚤半數致死濃度之影響

水樣來源	採樣時間	水樣處理方法	半數致死濃度(LC <sub>50</sub> )	95%可信賴區間
B	1/22/1996	原廢水(pH=6.95)	17.0 %	14.2-20.7 %

表四、水樣不同處理方法對水蚤半數致死濃度之影響

水樣來源	採樣時間	水樣處理方法	半數致死濃度(LC <sub>50</sub> )	95%可信賴區間
B	3/5/1996	原廢水(pH=6.20)	0.9 %	0.3-1.9 %
		經曝氣處理 1 小時	1.9 %	1.3-2.6 %
		經活性炭處理	5.3 %	4.4-6.3 %
		經陰離子交換樹脂處理	2.5 %	1.8-3.3 %
		pH 調整為 11.0	3.7 %	2.9-4.4 %
		pH 調整為 3.0	2.5 %	1.8-3.3 %

表五、水樣不同處理方法對水蚤半數致死濃度之影響

水樣來源	採樣時間	水樣處理方法	半數致死濃度(LC <sub>50</sub> )	95%可信賴區間
B	4/11/1996	原廢水(pH=7.76)	27.9 %	24.4-31.9 %
		經曝氣處理1小時	50.2 %	44.6-55.5 %
		經陰離子交換樹脂處理	46.6 %	37.7-55.3 %
		pH調整為11.0後，再過濾處理	50.2 %	44.6-55.5 %

表六、水樣不同處理方法對水蚤半數致死濃度之影響

水樣來源	採樣時間	水樣處理方法	半數致死濃度(LC <sub>50</sub> )	95%可信賴區間
C	1/8/1996	原廢水(pH=6.74)	0.8 %	0.7-0.9 %

表七、水樣不同處理方法對水蚤半數致死濃度之影響

水樣來源	採樣時間	水樣處理方法	半數致死濃度(LC <sub>50</sub> )	95%可信賴區間
C	4/8/1996	原廢水(pH=7.0)	0.6 %	0.6-0.7 %
		經曝氣處理 1 小時	0.8 %	0.6-0.9 %
		經活性碳處理	1.0 %	0.8-1.4 %
		經陰離子交換樹脂處理	0.7 %	0.6-0.8 %
		經陽離子交換樹脂處理	0.7 %	0.6-0.8 %
		經過濾處理	0.8 %	0.6-1.4 %
		pH 調整為 11.0 後，再曝氣處理	0.9 %	0.8-1.1 %
		pH 調整為 3.0 後，再曝氣處理	0.7 %	0.6-0.8 %

表八、水樣不同處理方法對水蚤半數致死濃度之影響

水樣來源	採樣時間	水樣處理方法	半數致死濃度(LC <sub>50</sub> )	95%可信賴區間
C	5/6/1996	原廢水(pH=6.36)	0.6 %	0.5-0.7 %
		原廢水加 200 ppm 硫代硫酸鈉	0.9 %	0.8-1.1 %
		經活性碳處理	0.6 %	0.5-0.7 %
		pH 調整為 11.0 後，再曝氣處理	0.6 %	0.6-0.7 %
		pH 調整為 11.0 後，再過濾處理	0.7 %	0.6-0.9 %

## 附錄 D

Site-specific water quality criterion

11



## Appendix D

### Site-specific water quality criterion

#### 1. Discharge criteria :

- instant concentration in the mixing zone ( acute toxicity )
- 24-hr ave. concentration ( chronic toxicity )

#### 2. Requirement ( US EPA, 1980 )

- \* minimum 8 species,
- \* diluent--receiving water,
- \* the effects of the most toxic portion of the toxicity distribution should be considered,
- \* ACR ( acute/chronic ratio )

#### 3. Example

Kanawa river,  $7Q_{10} \geq 6500 \text{ft}^3/\text{s}$ , Plant C's discharge =  $19.5 \text{ft}^3/\text{s}$ .

$$\text{IWC} = \frac{19.5}{6500} \leq 0.3$$

Species	LC50 or EC50 ( % effluent )
Blugill	15
Fathed minnow	21
Catfish	24
Crayfish	38
Midge	11
Algae	30
Daphnia	10
Seed shrimp	9

geometric mean = 17.4%

Determine the most toxic portion :

32 consecutive samples, 24-hr LC50, daphnids

10	9	36	28
12	8	14	39
20	8	14	11
60	17	22	10
49	9	58	10
38	8	47	19
20	7	35	18
41	15	19	20

geometric mean=18.6%

geometric mean for the lowest quartile=8.6%

Ratio of means=8.6/18.6=0.46

The adjusted max IWC in the mixing zone=0.46 × 17.4%=8%

In the mixing zone , the instant conc. must not exceed 8%.

Based on the calculations, the waste concentration  
in the mixing zone is 1% O.K.

Species	Acute:LC50(%)	Chronic:MATC(%)	ACR
Fathed minnow	21	5	4.25
Daphnia	10	2.4	4.16
Midge	11	1.6	6.87

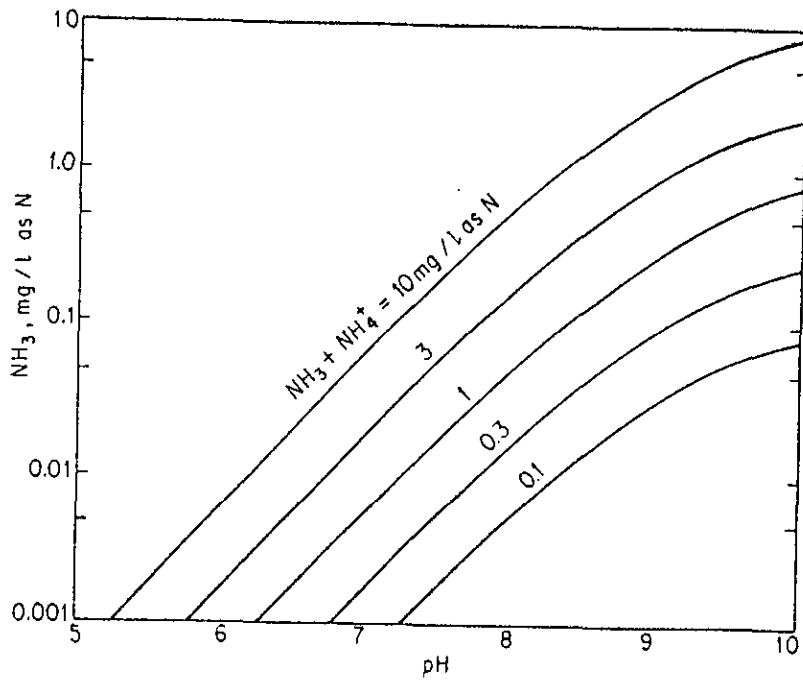
Geometric mean=5.0

ACR=5.0

Consider the chronic toxic effects:

$$\frac{\text{IWC}}{\text{ACR}} = \frac{8\%}{5} = 1.6\%$$

∴ IWC in the system after complete mixing should not exceed 1.5%  
( actually, <0.3% )



氨在總氮中所占比例與pH的關係【12】