

# 行政院國家科學委員會專題研究計畫 成果報告

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

計畫類別：個別型計畫

計畫編號：NSC92-2211-E-009-035-

執行期間：92 年 08 月 01 日至 93 年 07 月 31 日

執行單位：國立交通大學環境工程研究所

計畫主持人：林志高

計畫參與人員：顏振義 胡憲進 涂宏旭

報告類型：完整報告

處理方式：本計畫可公開查詢

中 華 民 國 93 年 11 月 1 日

# 利用生物與堆肥程序處理都市污水污泥中鄰苯二甲酸酯類化合物

## 及其後續綠農地利用之可行性研究

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

計畫編號：NSC 92-2211-E-009-018

執行期間：90 年 8 月 1 日至 93 年 7 月 31 日

計畫主持人：林志高博士 國立交通大學 環境工程研究所

#### 中文摘要

都市下水污泥中蘊藏豐富之碳氫成分與營養物質，若能有效予以利用回收，尤其是做為綠地與農地的土壤改良劑，則污泥不再是廢棄物，而是可供進一步利用的資源。有鑑於此，本研究在這三年的計畫執行期間，逐年探討生物處理程序對於 PAEs 在污水處理廠內的降解效率：第一年度採用活性污泥程序針對污水中 PAEs 進行處理，並做處理效率之比較與評估，目的在於提高活性污泥系統對於 PAEs 的忍受程度與分解能力；其結果顯示污水中之 DEHP 與 DBP 去除率皆維持 90% 以上；活性污泥去除鄰苯二甲酸酯類之機制除了生物分解之外，吸附現象亦扮演相當重要之角色，吸附實驗結果顯示 DEHP 累積於污泥固相之趨勢相當地明顯，且隨著進流鄰苯二甲酸酯類濃度增加而增加。污泥混合液相方面，污泥經過 DEHP 與 DBP 馴養與污泥未經 DEHP 與 DBP 馴養對於 DEHP 之代謝率有 60 % 以上效率之差距，顯示污泥經過鄰苯二甲酸酯類馴養，可活化活性污泥對於鄰苯二甲酸酯類之分解能力。第二年度則採用污泥高溫好氧消化方式，處理污泥中 PAEs，使其濃度因此程序之處理而降低至法規標準值以下。實驗結果得知，高溫好氧處理對降解鄰苯二甲酸酯類優於常溫與厭氧處理方式，而缺點為污泥脫水性變差。若欲得

到最佳之降解效果，則本研究建議以 20 天作為操作時之水力停留時間，然而就經濟上之考量，將水力停留時間縮短為 5 天所得之降解率尚佳，因此當處理大量之污泥時，可縮短其水力停留時間。高溫下微生物 DEHP 降解能力劣於 DBP，因此其對環境之危害較甚，固相中 DEHP 降解模式與一階動力模式較為符合，最大反應常數為  $0.49\text{ d}^{-1}$ ，半生期為 1.40 天。第三年度中，藉著堆肥的方式進行污泥進一步穩定化，以提高污泥的品質與其實地綠農地利用之可行性，同時將腐熟後之堆肥產品與污泥混合，評估其分解污泥中污染物之能力，以達到污泥資源化的最終目標。由第三年結果顯示污泥餅中 DEHP 濃度為 700 mg/kg，污泥摻合土壤比率為 110g/kg 時有最佳的 DEHP 降解率(54%)。

若污泥餅中 DEHP 濃度低於 365mg/kg 時，污泥摻合土壤之比例對於系統 DEHP 之降解並無顯著的影響；當污泥餅中 DEHP 濃度為 365-1000 mg/kg 時，污泥摻合土壤比例控制於 45-170g/kg 時，其系統可達 45% 以上之 DEHP 降解率；縮小污泥餅中 DEHP 濃度至 585-820mg/kg 範圍時，污泥摻合土壤比率為 85-130 g/kg 時，其 DEHP 降解率最高可達 53%。

**關鍵詞：**下水污泥、鄰苯二甲酸酯類化合物、活性污泥程序、污泥高溫好氧消化、堆肥處理。

## Abstract

Although sewage sludge contains elevated hazardous materials, the application of sewage sludge to arable land has increasingly gained attention in recent years because the resulting sewage sludge has significant organic matter content and contains macro- and micro-nutrients essential for plant growth. In order to achieve the goal of sustainable utilization of sludge (or called as biosolids) and the effective recycling strategies, sewage sludge has established as a fertilizer for the agricultural purpose and well developed in many countries. Hence, the objective of this study was to employ three years to investigate the biodegradation behavior of DEHP in the municipal sewage and sludge. The first objective focused on biodegradation of PAE in the municipal sewage by activated sludge treatment process and in the sewage sludge by thermophilic aerobic sludge digestion process. The goals of these two treatment processes were used to degrade PAEs with best available operation parameters and reduce the concentration before land application. Based on the results obtained by biological sewage/sludge treatments, a composting process of dewatered sludge cake was used to degrade PAEs and to conserve the nutrients of sewage sludge for enhancing biosolids quality. On the basis of the result, the intensity of research on land application of sewage sludge was carried out continuously to obtain more background knowledge. The results in the first year showed that the DEHP and DBP removal rate in supernatant was higher than 90% of biological process in this study. The mechanisms of PAEs removed from the supernatant in this study were biological effect

and adsorption effect. The accumulation phenomenon of DEHP in solid phase of activated sludge was quite obvious and it increased with higher influent PAEs concentrations. In the mixed liquor phase, it had a quite large difference above 60 % between acclimated and un-acclimated activated sludge, it told us a fact that the acclimation could enhance the biodegradability of DEHP. The biodegradability of DEHP in this system could not be unrestrictedly enhanced. The results in second year showed that TAD treatment is a more effective way to treat sludge. And the degradation of PAEs in TAD process also faster than the other treatments. The optimal HRT for PAEs degradation were determined to be 20 days. The final objective of this investigation was to explore the feasibility of sewage sludge application as soil fertilizer for proving a popular sludge disposal route because of its economic advances in the near future. The results showed that the residue percentage of DEHP concentration in sludge-amended soil is between 48-79% after 70 incubation days. The first-order rate coefficient was in a range from 0.0032 to 0.0111 d<sup>-1</sup>, and the half live was from 63 to 215 days. The reduction rate of DEHP in sludge-amended soil was faster than that in sludge cake or that in soil.

**Keywords:** Sewage sludge, phthalate esters, activated sludge treatment process, thermophilic aerobic digestion, composting process.

## 一、前言

都市下水污泥中蕴藏丰富之碳氢成分与营养物质，若能有效予以利用回收，尤其是

做為綠地與農地的土壤改良劑(soil fertilizer)，則污泥不再是廢棄物，而是可供進一步利用的資源。然而，污泥中危害性物質的存在常導致污泥農地利用的適用性大打折扣，由此可能衍生之各項風險更是不可避免，因此，本研究過去已針對污泥中危害性有機物進行鑑定與研究，並建立本研究之超臨界流體最佳萃取參數，除了可有效率的進行都市下水污泥的萃取，並可成功的應用在其他種類之污泥；另一方面，本研究亦針對污水樣品進行萃取與分析，整合兩者之研究結果後發現，台北市民生污水處理廠之污水與污泥中持續的存在著鄰苯二甲酸酯類化合物(phthalate esters, PAEs)，尤其是鄰苯二甲酸-2-乙基己基酯(DEHP)，其濃度不但超過國外污泥農地利用之限值，於污泥中之濃度更有逐年攀升的趨勢；PAEs為美國環保署公告之129種優先列管物質之一、且為日本環境廳公布之環境荷爾蒙，對於生物體具有干擾內分泌正常運作的潛勢。本研究近幾年的焦點皆著重在PAEs於污泥、污水甚至是環境中的分佈、分解行為，並已完成DEHP在污泥中自然降解之前置試驗，研究結果顯示DEHP在環境中之分解途徑仍以生物作用為主、然而其分解速率卻相當緩慢。本研究過去三年的計畫執行期間，逐年探討生物處理程序對於PAEs在污水處理廠內的降解效率。

## 二、文獻回顧

### 2.1 都市污水處理廠中鄰苯二甲酸酯類來源

Christopher *et al.* (2001)之研究指出鄰苯二甲酸酯類(phthalate esters, PAEs)是一種增塑劑，被廣泛地使用於聚合物之製造過程，例如聚乙烯化合樹脂、聚胺基甲酸酯、纖維樹脂之加工製造過程，亦使用於建築材料、傢俱、運輸工具、衣物、食品包裝、及藥品包裝上。由於鄰苯二甲酸酯類與高分子塑膠

聚合物之間並非以化學型態方式鍵結，因此極易從塑膠加工製品中脫附而出。在澳洲亦有文獻(Castle *et al.*,1988)研究指出，當食物的包裝材料使用高分子聚酯塑膠類時，若針對其內裝食物進行取樣分析，則可發現食物中含有濃度不等之鄰苯二甲酸酯類，若食物的包裝材質為植物纖維，食物的成份中則不含有鄰苯二甲酸酯類。Balafas *et al.* (1999)的研究顯示，此類包裝用的聚酯類材料，普遍含有鄰苯二甲酸酯類，其檢出濃度介於10 µg/L-7000mg/L之間，隨著包裝材質的不同，其濃度亦不同，顯見鄰苯二甲酸酯類存在於各種高分子塑膠聚合物中。近年來，由於工業的快速發展，塑膠製品的使用量也隨著持續增加，塑膠製造過程中所添加之鄰苯二甲酸酯類等增塑劑，將隨著各類塑膠製品的孔隙及容器壁揮發或滲漏，並隨著污水進入下水道系統；Thomas *et al.* (1975)的研究指出，在河川底泥及土壤環境及都市污水處理廠中皆可持續發現鄰苯二甲酸酯類，其種類包括鄰苯二甲酸二丁酯(dibutyl phthalate, DBP)，鄰苯二甲酸二乙酯(diethyl phthalate, DEP)，鄰苯二甲酸二甲基酯(dimethyl phthalate, DMP)，苯二甲酸二辛酯(dioctyl phthalate, DOP)，苯二甲酸二戊酯(diamyl phthalate, DAP)，鄰苯二甲酸-2-乙基己基酯(di(2-ethylhexyl)phthalate, DEHP)等六種，此六種化合物已名列美國環保署公告129種優先列管的化學物質名單之中。

本研究所探討之主要物種為鄰苯二甲酸酯類，即為鄰苯二甲酸-2-乙基己基酯(DEHP)與鄰苯二甲酸二丁酯(DBP)，其用途方面，Charles *et al.* (1997)指出DEHP是屬於中高原子量之鄰苯二甲酸酯類，最常用於工業上PVC之加工與製造；DBP是屬於中低原子量之鄰苯二甲酸酯類，其工業用途為製造環氧樹脂、纖維樹脂與合成膠等用途。由於這兩種鄰苯二甲酸酯類在塑化工業上的用途廣泛，加上鄰苯二甲酸酯類之年全球產量有逐年增加之趨勢，而在所有的鄰苯二甲酸酯類

當中又以鄰苯二甲酸-2-乙基己酯(di-(2-ethyl-hexyl) phthalate, DEHP)使用的量最多，其全球之年產量大約 $500000 \times 10^6$ 噸，及在塑膠產品中所占之比例有時會超過50%，又其與塑膠分子間並非以化學鍵結之方式結合等因素(Adams et al., 1995)，在都市污水處理廠中，此類有機化合物可被大量而持續地被檢測出來，其中都市污水處理廠各單元以DEHP及DBP之檢出量佔所有鄰苯二甲酸酯類之量為最高。

Wang et al. (1995)亦指出鄰苯二甲酸二丁酯(DBP)及鄰苯二甲酸-2-乙基己基酯(DEHP)是都市污水處理廠中最常被檢測出之兩種鄰苯二甲酸酯類，其他碳數較小之鄰苯二甲酸酯類於污水處理程序中可被微生物較快速地代謝，因此其於都市污水處理廠中之污水、污泥處理程序之殘存量小，不易被檢測出來，由於DEHP之水溶性(water solubility)低，且水與辛醇分配係數值(octanol/water, Kow)相當地高，這兩種物理特性使得DEHP很容易附吸在土壤或底泥及生物體的脂肪層中(Wolf et al., 1999)。根據調查發現都市污水處理廠的污水、污泥與污泥餅中皆可檢出DEHP與DBP，顯示鄰苯二甲酸酯類經由傳統生物處理程序處理後，再藉由污水與污泥之傳輸與分佈，導致此類物質在污水與污泥處理單元程序中不斷的轉化，伴隨著放流水與廢棄污泥進入承受水體，進一步對生物造成毒害。

## 2.2 活性污泥程序處理鄰苯二甲酸酯類

環境中之微生物對於鄰苯二甲酸酯類具有代謝之功能，不過，以活性污泥對於鄰苯二甲酸酯類之代謝能力效果較佳，DBP不論於厭氧或好氧之污泥，其生物降解率皆很高，因此很難論定DBP於好氧或厭氧之條件下之降解效率何者較佳；但對DEHP而言，厭氧污泥並不適合降解DEHP，於厭氧之條件下，DEHP幾乎不降解。DEHP於好

氧活性污泥作為植種，植種污泥未經DEHP之馴養，於28天之後之降解效率為86%，O'Grady et al. (1985)，以經DEHP馴養之活性污泥降解DEHP，發現其降解率於1天之降解率為70%，2天之降解率91%，造成兩者之降解率之最大差異在於微生物濃度，另一原因在於活性污泥有無經過馴養。O'Grady et al. (1985)所用之活性污泥微生物濃度高，因此微生物濃度之高低對於DEHP降解效率影響甚鉅，唯初始之DEHP降解濃度不高，因此，本研究擬採用較高濃度之活性污泥(MLVSS 2000-3000 mg/L)，並採漸進式馴養之方式，逐步增加DEHP與DBP馴養濃度，以期縮短微生物降解DEHP與DBP之時間並提高活性污泥對於DEHP與DBP之處理效率。

## 2.3 鄰苯二甲酸酯類之生物降解

PAEs的光分解(photolysis)或水解(hydrolysis)速率非常緩慢，為了瞭解PAEs是否可透過化學反應而降解，Wang et al. (1997)進行無生物作用下化學降解實驗，得知無生物作用下即使類似DBP結構如此簡單之PAEs亦難以降解。Wang et al. (2000)另針對其他三種PAEs：dimethyl phthalate (DMP), di-n-butyl phthalate (DBP), di-n-octyl phthalate (DOP)進行厭氧生物降解實驗，其結果顯示PAEs降解速率主要取決於結構中的烷基側鏈(alkyl-side chains)長度。在初始濃度10 mg/L的狀態下，烷基側鏈(alkyl-side chains)較短的DMP和DBP分別在4天與6天後完全降解，相反的，DOP的降解速率即緩慢許多。若以動力學模式進行探討，PAEs的生物降解模式與一階模式(first-order)較為吻合。

對結構較為複雜或濃度較高之PAEs而言，好氧生物降解效果較厭氧降解為佳，研究指出利用常溫好氧程序降解污泥中DEHP，當初始濃度高達700 mg/L時，亦可

在最初 24 小時內降解 20% 以上，若提高處理溫度至 60°C，則 DEHP 濃度可在前 24 小時達到 45% 之降解率，並可在 96 小時達到 70%；而有機乾固體物 (organic dry solid, oDS) 方面則大部分在前 24 小時降解完畢，研究顯示最佳通氣量為 16 L/h (Banat *et al.*, 2000)。除了以上列舉的處理方式外，亦可利用馴養 (acclimation) 或固定化細胞 (immobilized cell) 的方式提高微生物活性，進而達到降解 PAEs 之目的。Wang *et al.* (1997) 提出經過 35 天馴養後，微生物呼吸率有提高之現象，再利用經馴養之活性污泥進行降解實驗，結果顯示初始濃度 100 mg/L 之 DBP 經過 50 小時即可降解 50%，若使用固定化細胞，則可加速處理速度至 25 小時內。由此得知，利用生物降解 (biodegradation) 方式處理 PAEs 為其主要處理方式。

## 2.4 污泥消化

污泥消化主要分為好氧與厭氧兩大類，對於將作為農地利用的污泥而言，厭氧消化處理屬於傳統且受到大量使用的方式，在污染物濃度較低或結構較為簡單之情況下，使用厭氧消化具有可回收能源與節省操作成本等優點。然而，傳統常溫狀態下厭氧處理方式並無法完全去除危害性化學物質，如清潔劑之殘餘物、農藥與含氯脂肪族化合物和致病菌。若要改善此缺點，許多學者認為需要在常溫厭氧消化程序之前，加入一高溫前處理裝置，使用這種厭氧穩定化高溫/常溫 (anaerobic stabilization thermophilic/mesophilic, ASTM) 處理程序可提高處理效率、縮短處理時間。Oles *et al.*, (1997) 針對德國境內污水處理廠進行研究，結果顯示採用 ASTM 技術消化污泥可將有機固體物降解量由 48% 提升至 60%，消化後污泥中有機固體物含量可由 53% 減少至 46%，產氣量亦可由 0.39 m<sup>3</sup>/kg oTS 增加至 0.45 m<sup>3</sup>/kg oTS。

另一種解決方式則為利用好氧處理改善

厭氧狀態下難分解物質生物降解程度。好氧消化 (aerobic digestion) 程序乃指利用好氧菌分解污泥中可被生物分解利用 (biodegradable) 之物質，而使污泥穩定化 (stabilization) 之處理程序。主要目的包括提高最終產物的生物穩定性，並盡可能地減少污泥產量，且為了方便後續污泥濃縮與脫水程序進行，最終產物同時需具有良好的沉降性。典型好氧消化處理程序主要使用於小型污水處理廠中。與厭氧消化程序相較之下，好氧消化程序主要缺點為無法回收能源與因持續曝氣而造成之成本增加。然而，對於流量小於 20000 m<sup>3</sup>/d 之小廠而言，好氧消化程序產生之污泥具有較佳生物穩定性，且其操作成本較低，所需之操作技術亦較簡單 (Bernard and Gray, 2000)。

污泥好氧消化過程中，在無外加碳源的情況下，主要是由微生物進行內呼吸作用 (endogenous respiration)，亦即消耗本身原生質，用以維持細胞本身所需之能量。此現象造成槽中微生物濃度持續降低，直到剩餘物質達到生物穩定性而適合在環境中處置為止。根據美國環保署 (USEPA 1989) 之建議，當污泥比攝氧率 (specific oxygen uptake rate, SOUR) 等於或小於 1 mg O<sub>2</sub>/h-g 時，即可判定為穩定化污泥 (Bernard and Gray, 2000)。

## 2.5 國內外都市下水污泥產生量及其最終處置之趨勢

隨著世界各國政府在污水下水道接管率之提高以及持續污水處理廠的興建，使惡質化的水體環境有明顯地改善，而由污水處理廠運轉所伴隨的污泥產量則每年持續穩定地增加當中，以美國而言，估計從 1972 年起美國境內每年約有 4.29 百萬噸下水污泥需為處置。至 1997 年時美國污泥年產量估計已達 6.23 百萬噸。由於歐盟都市污水法案 (Urban Wastewater Directive, 91/271/EC) 的

要求，歐洲各國開始廣設二級都市污水處理廠，因此大部份歐盟國家內的污泥產量自 1990 年代起即大幅度地增加，且在未來的幾年內，仍有持續增加的現象。

一般而言污泥的處置方式有土地利用、掩埋、固化及海拋等方法。美國從 1972 年時僅約有 20% 的污泥總產量用來作為土地利用，另外有 25% 的污泥則以焚化處置；到了 1997 年已有高達 55% 的污泥產量是用來作為土地利用，同時污泥焚化的比例則下降至 17%，在 1991 年 12 月美國政府也已禁止污泥海洋拋棄這類污泥的處置方式。顯見美國在近二、三十年來已逐漸將下水污泥，視為一種可重新利用的資源，有效地使用在農田、森林地與需開墾地上土質改良等地方，使污泥在土地利用的處置方式之比例有明顯地增加。歐盟 (European Union, EU) 估計在 1990 年時已超過 7 百萬噸 (乾重) 的污泥產生，歐盟各國在其污泥處置中農業方面所佔的比例，分別介於 10% 至 80% 之間，整體而言農業利用有 45%，而掩埋部份則有 38%，農業利用相較掩埋方式為稍多，但其中很少數的國家在污泥焚化上佔有顯著的比例，如愛爾蘭；一直持續至 1998 年末為止少數部份國家仍繼續使用污泥海拋此種處置方式 (Lue-Hing *et al.*, 1996)。

亞洲國家方面以日本為例，在 1981 年下水污泥以含水率 97% 之濃縮污泥作為比較基準時，污泥年產量約 3,428 萬立方公尺 (下水污泥普及率近 30%)，採脫水、焚化等減容方式中間處理後，將近 80% 以陸地衛生掩埋及海拋為最終處置。自 1974 年發生石油危機以後，日本改採節省資源及節省能源的觀念進行研發，再加上土地資源有限，因此開始檢討下水污泥的最終處置方式。當時日本農業面臨化學肥料過度使用，造成土壤地力不足之問題，有機肥料的使用重新獲得重視，因此以下水道污泥作為農業利用可同時解決污泥最終處置及農業有機肥料的需求。

都市下水道接管率，一直是用來評鑑一個國家是否為已開發國家的指標之一，因此污水下水道已列入國家未來重要建設項目；以台北市為例，2003 年時達每日 531 噸的污泥量。至 2009 年則每日污泥產量將增至 766 噸，估計到了 2020 年後下水污泥將產出約 828 噸 (童等, 2002)。台灣下水污泥人口普及率至 1999 年已達 6.4%，依規劃的下水污泥人口普及率每年將成長 3%，至 2009 年污水下水道人口普及率將達 36%，而隨著全國污水下水道人口普及率的提昇，未來運轉的市鎮污水處理場共有 8 個廠 (台北八里、迪化及內湖；台中黎明及南區；南投中興新村；台南安平；高雄中洲)，預期台灣都市生活環境，以及水體水質均可獲得改善，並預估將達每日 40,000 噸，相當於年產生量 14,600,000 噸，約為目前全台垃圾產量的四分之一 (曾, 1998)。

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

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

## 2.6 下水污泥土地施用

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

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

## 三、實驗方法

### 1. 基本性質分析

污水及污泥來源為台北市民生都市污水處理廠之曝氣池活性污泥混合液與濃縮污泥，以 4:1 之比例混合，作為本研究之植種 (seed material)。

### 2. 污泥中固相 DEHP 與 DBP 濃度變化探討

本研究之吸附劑為污泥固相，吸附質為

DEHP 與 DBP，假設微生物對於 DEHP 與 DBP 之分解有一定之遲滯期，且遲滯期超過 1 天，試驗之方式為進流一固定濃度之 DEHP 與 DBP，一天後偵測吸附於固相中之 DEHP 與 DBP 之濃度。

### 3. 污泥混合液 DEHP 與 DBP 濃度變化探討

探討 DEHP 與 DBP 於污水處理單元中水相部分之濃度，鄰苯二甲酸酯類之疏水特性累積於污泥固相顆粒之效應。

### 4. 馴養完成後固相 PAEs 降解率

為了探討馴養完成後，活化高溫菌對於 PAEs 之降解率，並對於固液相間之 PAEs 濃度分佈有所瞭解，本研究於馴養完成後進行批次試驗，使用馴養完成之污泥，添 100 mg/L 之 PAEs 後，在與馴養時完全相同之條件下進行為期 7 天之降解試驗。

### 5. 馴養完成後液相 PAEs 降解率

將離心後之上澄液經由過濾與固相萃取方式萃取濃縮後，經 GCD 分析測得液相中之 PAEs 濃度，以探討馴養過後高溫菌對於液相 PAEs 之降解能力。

### 6. DEHP 配製與土壤摻合

本實驗進行的主要流程首先取民生廠污泥餅（原始濕污泥餅）配製成不同 DEHP 濃度的污泥餅樣品，此為污泥餅與土壤摻合前即先將 DEHP 混合於污泥餅中。DEHP 配製過程為取定量 DEHP 原溶液加入正己烷溶液中予以混合後，再將此 DEHP 標準溶液置入污泥餅中，並利用機械攪拌方式混合此污泥餅，混合完畢後並檢測 DEHP 濃度，此為污泥餅中 DEHP 試驗濃度。其後將污泥餅與風乾後之土壤依不同摻合比例，同以機械方式



搭配適合水量加以攪拌混合，使其為相當均勻程度後，最後將污泥摻合土壤置入壓克力反應槽中，調整每一反應槽內土壤含水率為 75% 的土壤田間含水量 (field capacity) (Madsen *et al.*, 1999) 後，此系統則為試驗起點並開始進行試驗。試驗環境為通風良好之室內處進行操作，室內溫度皆介於約 25-28℃ 之間。

## 四、結果與討論

### 1. 基本性質分析

由表 1 所示為本研究活性污泥植種之基本性質分析結果，其來源為民生都市污水處理廠之曝氣池活性污泥混合液與濃縮污泥，以 4:1 之比例混合，作為本研究之植種(seed material)。由表 1 之結果可知本次採樣結果顯示民生污水處理廠的曝氣池活性污泥混合液之 MLVSS 之值 1109mg/L，較傳統之活性污泥處理系統(CASP)曝氣池微生物濃度低，傳統活性污泥程序之 MLVSS 其來源組成於馴養開始前添加(1/4)比例之濃縮污泥，調整曝氣池污泥混合液中 MLVSS 之濃度，以符合一般 CASP 中 MLVSS 的典型值 (1500-3000mg/L)。經過上述之程序調整後的植種，其 MLVSS 值為 2111mg/L。

本研究所欲探討之物種 DEHP 與 DBP 於植種中的背景濃度(Blank conc.)，DEHP 之檢測值為 0.32mg/L，植種上澄液(supernatant)之 DEHP 檢測值為 0.13mg/L；DBP 於植種中並未被檢測出，即 DBP 於植種中之背景濃度為零。

圖 1. 所示為本研究之污泥馴養反應槽之植種污泥，經由 SPE 萃取、濃縮裝置濃縮、GC-MS 定性之圖譜結果，圖 1. (I) 所示為植種污泥中固液兩相加總之定性結果，圖中滯留時間 24.05 之波 (peak) 經由 MS 內建之圖譜比對之結果，其與 DEHP 之物種相似度

高達 86%，因此可斷定其為本研究所欲探討之物種之一 DEHP；定量之結果得知馴養反應槽之植種污泥中 DEHP 之濃度為 0.32 mg/L。

植種污泥上澄液部分之圖譜如圖 1(II). 所示，圖中滯留時間 24.04 之波 (peak) 經由 MS 內建之圖譜比對之結果，其與 DEHP 之物種相似度高達 83%；定量之結果，DEHP 之濃度為 0.13mg/L。本次之採樣結果，DEHP 於污泥中之背景濃度皆高於 Cheng *et al.* (2001) 之採樣分析結果，由於實廠之變動性較大，且 DEHP 本身即易濃縮與累積於生物體脂肪層內，因此造成都市污水處理廠中，DEHP 之檢出濃度有與日俱增之現象。

表 1. 植種的基本特性

| Activated sludge from aeration tank of Min Shin MWWTP              |                               |
|--|-------------------------------|
| MLVSS  | 1109±21 mg/L(mean ± std, n=3) |
| Thickening sludge from min shin MWWTP                              |                               |
| MLVSS  | 7224±98 mg/L                  |
| The mixed liquor of thickening sludge: activated sludge (4:1, v/v) |                               |
| SCOD   | 87±15 mg/L                    |
| TCOD   | 3733±153 mg/L                 |
| TOC  | 1533±58 mg/L                  |
| DOC  | 48.1±5.2 mg/L                 |
| MLVSS  | 2111±10 mg/L                  |
| Total DEHP   | 0.32±0.05 mg/L                |
| Soluble DEHP   | 0.13±0.03 mg/L                |
| Total DBP  | 0.00 mg/L                     |
| Soluble DBP  | 0.00 mg/L                     |
| Solid DEHP   | 67 mg/kg                      |
| Solid DBP  | 0.00 mg/L                     |
| Unit: mg/L   |                               |
| MLVSS: 混合液懸浮固體物  |                               |
| MWWTP: 都市廢水處理廠   |                               |

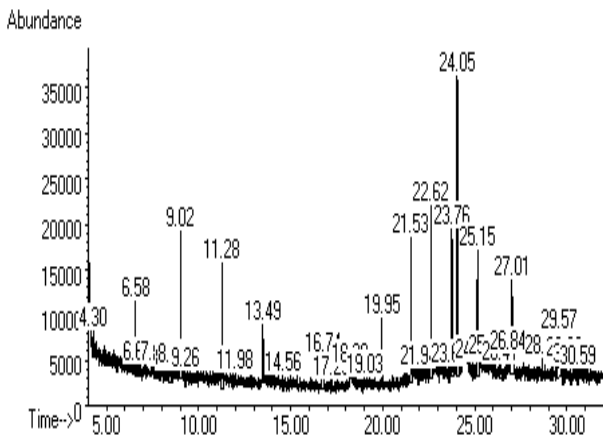


圖 1 (I). 植種中總 DEHP 及上澄液中的 DEHP 之圖譜

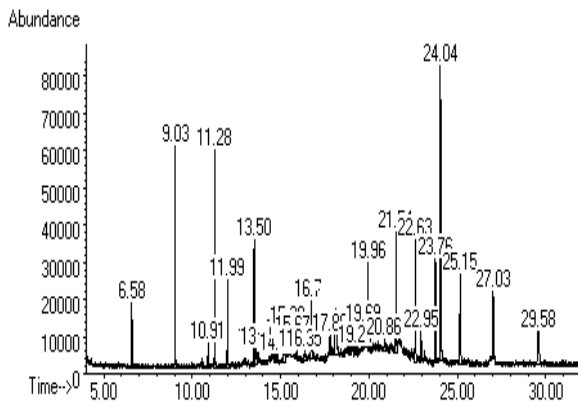


圖 1 (II). 植種中總 DEHP 及上澄液中的 DEHP 之圖譜

圖 2.圖 3.所示為於不同進流 PAEs 濃度時，DEHP 與 DBP 去除率(removal rate, %)對時間之關係，去除率之計算方式為(第  $n$  天之進流濃度 - 第  $n+1$  天之出流濃度)/第  $n$  天之進流濃度。第 0 天之值為一理論值，為第 0 天之實測值加上進流後之理論值，第 1 天至第 17 天之值為污泥上澄液之實測 DBP 濃度。

實驗結果顯示，溶解於水中之 DEHP 與 DBP 可快速地被微生物利用並分解，因此，上澄液中之 DEHP 與 DBP 之濃度不高，這與微生物可快速地利用溶解性有機物有很大之關連，Eckenfelder *et al.* (1995)指出微生物代

謝有機物之過程包含了堆積 (Accumulation)、貯存 (Storage)、吸附 (Adsorption)、包埋和水解 (Hydrolysis)，微生物會利用膠羽黏膜將有機物堆積並貯存於四周，無論廢水中有機物顆粒之大小，皆可經由微生物膠羽之吸附及包埋於菌體細胞膜表面，再經由水解酵素水解成為可被微生物利用之小分子基質，經水解酵素水解後之有機物可快速地被微生物利用。

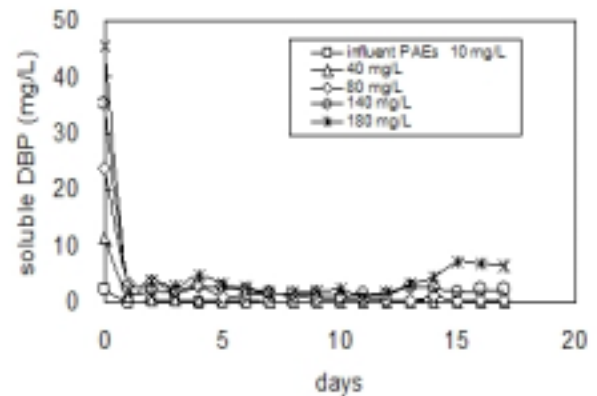


圖 2. 溶解性 DBP 去除率

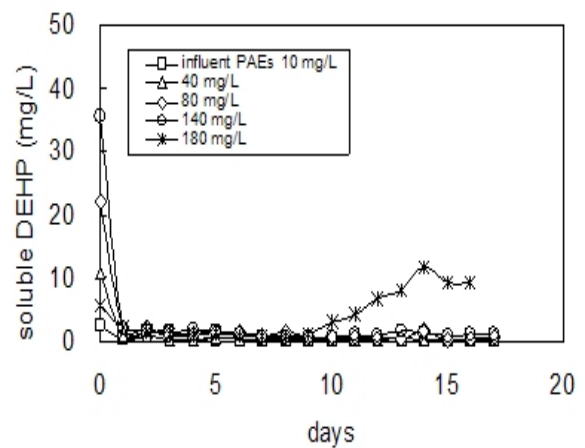


圖 3. 溶解性 DEHP 去除率

## 2. 污泥中固相 DEHP 與 DBP 濃度變化探討

本研究之 DEHP 與 DBP 吸附型式適用於 Freundlich 型式，並未限定固體表面為單層吸附。如圖 4.所示，DEHP 等溫吸附模式與實驗值之相關度  $R^2 = 0.84$ ，DBP 等溫吸附模式與實驗值之相關度  $R^2 = 0.96$ 。

固相對於 DEHP 之吸附呈現有利性吸附之情形；固相對於 DBP 之吸附呈現不利性吸附之情形，以 DEHP 與 DBP 之疏水特性而言，DEHP 較 DBP 具較高之疏水特性，因此，易累積於污泥之固相中，同樣地，以吸附之觀點同樣驗證了 DEHP 較 DBP 更容易累積於污泥之固相之結果。

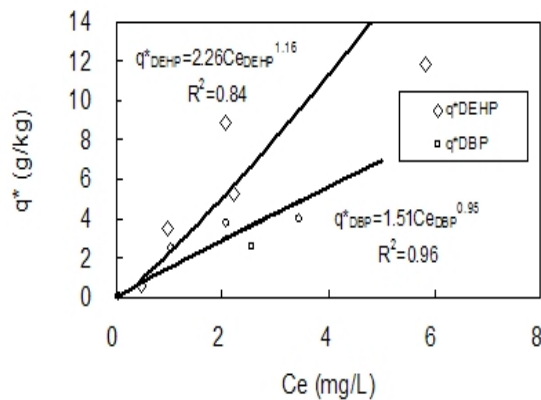


圖 4. DBP 與 DEHP 吸附模式中  $q^*$  及  $C_e$  之關係圖

圖 5.所示為不同進流 PAEs 濃度，DBP 於污泥固相顆粒濃度(g/kg)對時間之變化，結果顯示，固相之 DBP 濃度隨著進流之 PAEs 濃度增加而增加，其累積之最大濃度可達到 13.22g/kg 以上。PAEs 進流濃度前三組(10-80 mg/L)，活性污泥程序對於 DBP 之分解效率佳，因此，即使每天 PAEs 以相同濃度不斷地進流，活性污泥對於 DBP 之分解與累積仍能維持一定之平衡關係，即進流量與分解量是大約相等的關係，因此，前三組之 PAEs 進流後，活性污泥系統對於 DBP 之分解效應大於累積之效應，因此，DBP 的固相濃度於 PAEs 進流濃度 10, 40, 80mg/L 這三組並無明顯的累積現象。當 PAEs 進流濃度 140 mg/L 時，進流後前 3 天，活性污泥對於 DBP 之分解率受到高濃度 DEHP 與 DBP 的抑制，因此活性污泥分解 DBP 之效應小於累積之效應，造成 DBP 之累積；當 PAEs 進流濃度 140 mg/L 的第 4-17 天，其累積率與 DBP 之分解率大致維持平衡之狀態，因此，DBP 並未更進一

步地累積於污泥固相當中。當進流 PAEs 濃度提升至 180 mg/L 時，活性污泥程序受抑制之情況即明顯上升，其受抑制之現象表現於系統對於 DBP 代謝之效率受抑制，且活性污泥系統對於 DBP 之分解率遠小於累積率，此現象之直接影響為造成 DBP 於污泥固相顆粒中之濃度有不斷上升之趨勢。

當 PAEs 進流濃度 140mg/L，活性污泥對於 DEHP 之分解率明顯下降，污泥液相中之 DEHP 濃度並未明顯地上升，由質量不減之觀點，污泥液相中之 DEHP 污泥必由污泥之液相經由傳輸轉化而累積於污泥之固相當中，由圖 6.之結果顯示當 PAEs 進流濃度 140 mg/L，DEHP 累積於污泥固相之趨勢相當明顯，當進流 DEHP 與 DBP 濃度提高至 180 mg/L 時，DEHP 累積於污泥固相之趨勢更加地明顯。當 PAEs 進流濃度偏低時(10-80 mg/L)，活性污泥系統對於 DEHP 之降解率大於 DEHP 累積於污泥固相之累積率，經由生物作用之代謝消耗，DEHP 並未進一步地累積於污泥固相，但是當進流 DEHP 與 DBP 之濃度偏高( $\geq 140$  mg/L)時，DEHP 被生物利用消耗之降解率小於 DEHP 累積於污泥固相之速率，造成 DEHP 快速累積於污泥固相的趨勢，DEHP 不斷進流，DEHP 累積於污泥固相之情形也益加明顯。污泥即使經過 DEHP 漸進式馴養，固相中之 DEHP 濃度仍未能予以有效去除，亦證明單純僅靠二級處理程序對於固相顆粒中之 DEHP 處理效率不佳，二級處理程序之後污泥欲進一步地被利用，對於持久性有機物如 DEHP 之有效去除，除了二級生物處理程序外，後續之處理工作是必須的。

PAEs 進流濃度高達 140mg/L 時，DBP 累積於污泥固相之趨勢不似 DEHP 明顯，當 PAEs 進流濃度提升至 180 mg/L 時，DBP 才有些許累積於污泥固相之趨勢，因此實驗證實 DEHP 較 DBP 具更強之累積趨勢，與不易被生物利用之特性。與(O'Grady *et al.*, 1985)的研究結果比較，活性污泥對於鄰苯二甲酸

酯類之代謝具結構選擇性，結構愈簡單之鄰苯二甲酸酯類物種，其生物之可利用性愈高。

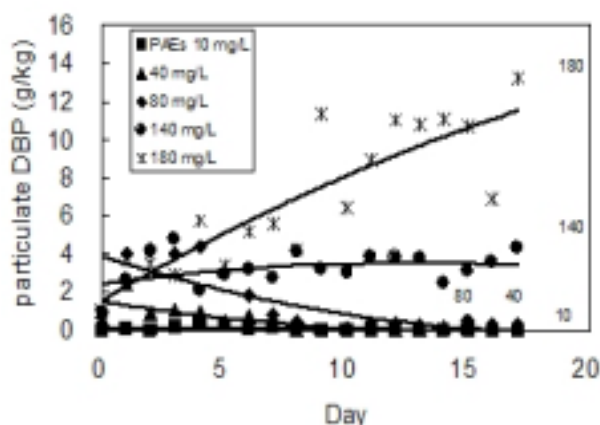


圖 5. 固相 DBP 顆粒濃度變化圖

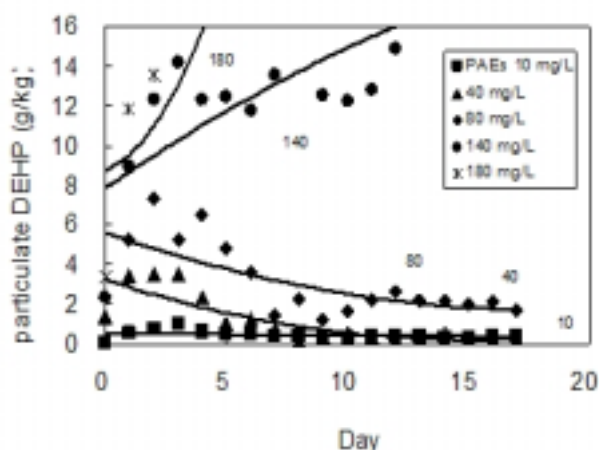


圖 6. 固相 DEHP 顆粒濃度變化圖

表 2 所示為 PAEs 進流濃度 10-180 mg/L 污泥固相中 DEHP 與 DBP 之累積趨勢，由表 2 明顯地看出，無論 DEHP 或是 DBP 隨著 PAEs 進流濃度之提升，DEHP 與 DBP 累積於污泥固相之趨勢即更加明顯，對 DEHP 而言，PAEs 進流濃 140 mg/L 提升至 180mg/L 時，污泥固相中之 DEHP 累積之情形相當地明顯，DEHP 固相濃度由 19.26g/kg 提升至 106.33g/kg；DBP 固相濃度由 4.78 g/kg 提升至 13.22g/kg，從微生物利用 PAEs 之觀點可知當 PAEs 進流濃度超過 140 mg/L 時，微生物利用 DEHP 與 DBP 之速率遠小於 DEHP

與 DBP 累積之速率，微生物已產生代謝抑制之現象。

本研究亦證實鄰苯二甲酸酯類累積於固相之難易程度與鄰苯二甲酸酯類之辛醇-水比值(log Kow)有正比之關係，亦即鄰苯二甲酸酯類之辛醇-水比值愈高，其累積於固相與生物體之脂肪層之趨勢愈明顯。同理，鄰苯二甲酸酯類的這兩種特性並非僅適用於 PAEs 進流濃度 140 mg/L 此組，相同之進流濃度，與相同之控制物理因子之條件下，鄰苯二甲酸酯類之生物可利用程度，與鄰苯二甲酸酯類之結構與辛醇-水比值成反比之關係，亦即在相同之進流濃度與相同之控制物理因子條件下，鄰苯二甲酸-2-乙基己基酯 (DEHP)較鄰苯二甲酸二丁酯(DBP)更具累積之潛勢。

表 2. PAEs 進流濃度 10-180mg/L 污泥固相中 DEHP 與 DBP 之累積濃度

| Daily PAEs influent conc. (mg) | The max. DEHP <sup>a</sup> conc. accumulated to solid phase (g/kg) | The max. DBP <sup>b</sup> conc. accumulated to solid phase (g/kg) |
|--------------------------------|--|---|
| 10                             | 1.00   | 0.48  |
| 40                             | 3.56   | 2.48  |
| 80                             | 7.31   | 4.39  |
| 140                            | 19.26  | 4.78  |
| 180                            | 106.33   | 13.22   |

a: DEHP 之辛醇-水比值(log Kow)為 5.11

b: DBP 之辛醇-水比值(log Kow)為 4.72

### 3. 污泥混合液 DEHP 與 DBP 濃度變化探討

污泥馴養期間，總 DEHP 與總 DBP 每天之去除率示如圖 7 與圖 8 所示。PAEs 進流濃度由 10 mg/L 至 180mg/L，考慮總 DBP 與總 DEHP 濃度變化對馴養時間之變化趨勢，不但可兼顧污泥混合液整體之 DEHP 與 DBP 濃度，亦較符合馴養槽中的污泥混合液總 DEHP 與 DBP 之實際濃度，亦可真正瞭解由生物分解所去除之 DEHP 與 DBP 量。DEHP



與 DBP 於都市污水處理廠中之流佈涉及污泥固相、污泥液相與污泥整體三個相態，因此，僅考慮單一相態之濃度變化不僅無法真正瞭解 DEHP 與 DBP 於污水處理程序之相態轉換，亦無法瞭解吸附累積效應對於污水中 DEHP 與 DBP 之影響，因此當 DEHP 與 DBP 進流至污水處理程序之後，有必要對於污水與污泥固相中之 DEHP 與 DBP 之宿命作一個徹底之探討，圖 7 與圖 8 不僅著點於探討 DEHP 與 DBP 於污水處理程序中水相部分之濃度，鄰苯二甲酸酯類之疏水特性累積於污泥固相顆粒之效應亦為探討重點。

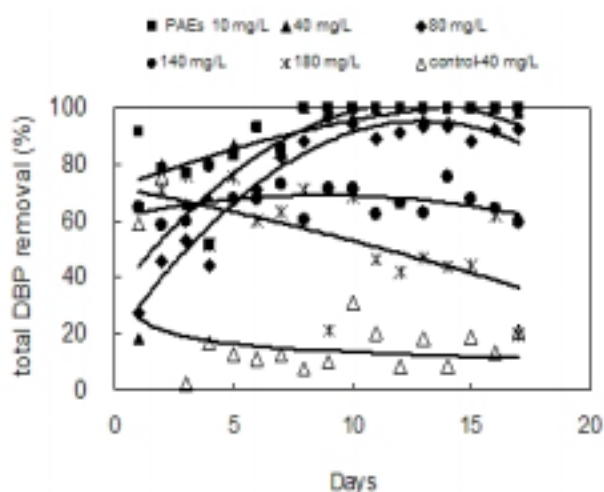


圖 7. DBP 之總去除率

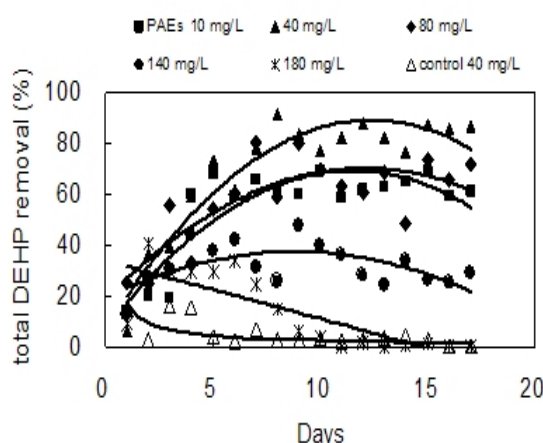


圖 8. DEHP 之總去除率

Eckenfelder *et al.* (1995) 提出以質傳之觀點解釋活性污泥對於有機物之代謝抑制原

因。他提出微生物代謝有機物之過程需有大量之分解酵素之作用，當 DEHP 累積過多於細胞之細胞膜表層，累積速率會大於有機物水解之速率，干擾有機物降解之機制為阻礙胞外水解酵素與  $O_2$  之質傳，過高之基質濃度亦會抑制代謝基質酵素之正常產生，進而影響有機物整體降解之作用。

Wang *et al.* (1997) 之研究以半連續式活性污泥法處理 DEHP，進流濃度 100mg/L，水力停留時間維持 2 天，馴養操作 8 天的時間，發現其結果每天之降解率小於 10%，與本研究 PAEs 進流濃度 140 mg/L，DEHP 之每天降解率至少維持 20% 以上，如表 3，DEHP 之降解率較 Wang *et al.* (1997) 之研究佳，亦較 Struijs *et al.* (1990) 之研究，初始 DEHP 進流濃度 50mg/L 之處理效果為佳，其原因為本研究之 DEHP 與 DBP 之進流濃度為漸進式，活性污泥較能有足夠之時間循序漸進地適應 DEHP，且下一組之馴養濃度採用經過活性測試，具較高活性時之 DEHP 濃度，避免進流濃度過高對系統產生抑制效應之結果，第二個原因為本研究之第三種基質選用 KHP，其結構與鄰苯二甲酸酯類類似，其添加量較 DEHP 與 DBP 多出 10 倍以上；Asakura *et al.*, (1995) 之文獻即指出，微生物可直接分解利用作為碳源或能量源之有機物稱為初級基質(primary substrate)；微生物分解初級基質同時攝取之有機物稱為二級基質(secondary substrate)，以共同代謝之觀點，將 KHP 視為微生物代謝時之初級基質，DEHP 與 DBP 視為二級基質，對於 DEHP 與 DBP 之代謝有提升之作用。第三個原因為本研究操作之水力停留時間較長，Franta *et al.* (1997) 之研究指出，延長污水處理程序之水力停留時間可增加有機物被活性污泥分解之機會，較長之水力停留時間已證實對於難分解性有機物具有較佳之處理效果。

表 3. 不同水利停留時間下之 DEHP 生物降解率與其他文獻之比較

| Acclimation<br>/Nutrient | Initial<br>conc.<br>(mg/L) | Hydraulic<br>retention<br>time<br>(day) | DEHP<br>degradation<br>rate (%) | References                             |
|--------------------------|----------------------------|---|---------------------------------|--|
| Y/Y                      | 100                        | 2                                       | <10                             | <sup>a</sup> Wang <i>et al.</i> (1997) |
| Y/Y                      | 140                        | 4                                       | >20                             | <sup>b</sup> This<br>study<br>(2002)   |

a:系統溫度 25°C.

b:本研究之溫度 30°C 同時添加其他額外 KHP

#### 4. 馴養完成後固相 PAEs 降解率

為了探討馴養完成後，活化高溫菌對於 PAE 之降解率，並對於固液相間 PAEs 濃度分佈有所瞭解，本研究於馴養完成後進行批次試驗，使用馴養完成之污泥，添加 100mg/L 之 PAEs 後，在與馴養時完全相同之條件下進行為期 7 天之降解試驗。試驗期間，每隔 24 小時取樣分析固液相間之 PAEs 濃度，其結果如圖 9.圖 10.所示。

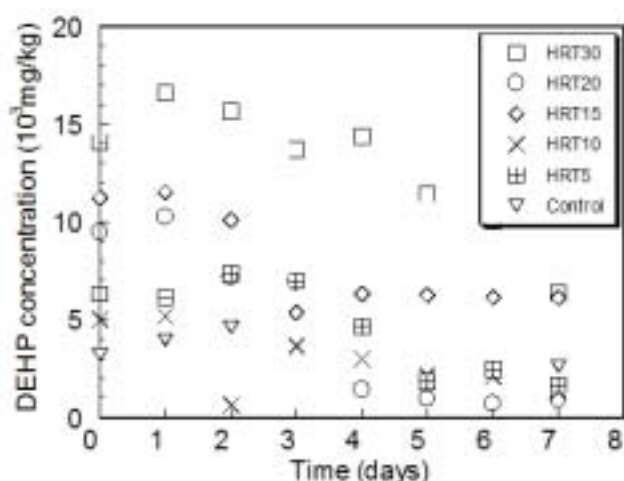


圖 9. 在降解階段下固相 DEHP 濃度變化圖

在馴養階段結束時不同組別之總固體物含量各異，因而造成添加 PAEs 後有初始濃度不一之現象。降解試驗期間，由於 PAEs 之疏

水特性，使得實驗初期所添加之 PAEs 慢慢由液相進入固相當中累積，因此圖 9 可見固相 DEHP 濃度於試驗前期有先增後減之趨勢，也正因為如此，使得固相當中 PAEs 濃度累積至一個極高之範圍，此點對於後續農地利用上極為不利。固相中 DEHP 經過為期 7 天之降解實驗後，降解率分別 HRT30 之 55%、HRT20 之 90%、HRT15 之 45%、HRT10 之 73%與 HRT5 之 74%，本研究尚對未經馴養之污泥，直接進行降解 DEHP 之實驗，結果發現未經馴養之高溫菌經過 7 天降解實驗，對 DEHP 僅有 28%之降解率，由此可知利用馴養方式可大幅提升高溫菌降解 DEHP 之能力，且可間接證明 DEHP 降解主要為生物作用而非物理化學反應。

DBP 之降解情形可見圖 10，由圖可得知高溫菌對於 DBP 之降解能力較 DEHP 為大。於試驗期間，除未經馴養之高溫菌與 HRT15 此兩組降解情況較為緩慢之外，其餘組別均可在試驗進行之 24 小時達到完全降解。降解較為緩慢之 HRT15 組，亦可在 48 小時內降解完全，與 Wang *et al.* (1997)之研究相較之下，此學者研究經馴養過之常溫好氧菌對於 DBP 之降解可於 50 小時內降解 50%以上，本研究之結果較佳，亦即高溫好氧菌對於 DBP 之降解情況優於常溫好氧菌。

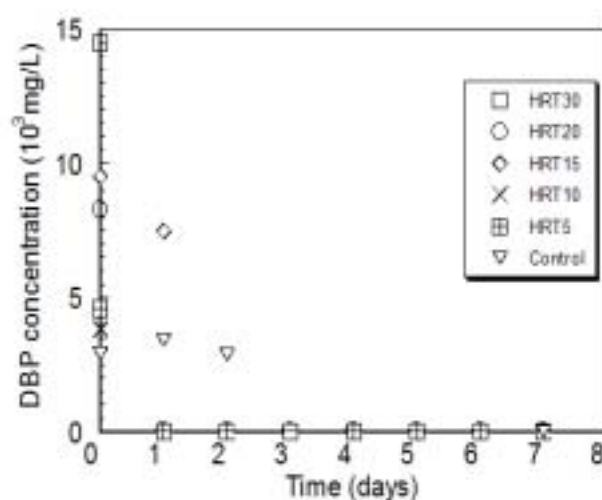


圖 10. 在降解階段下固相 DBP 之濃度變化圖

## 5. 馴養完成後液相 PAEs 降解率

將離心後之上澄液經由過濾與固相萃取方式萃取濃縮後，經 GCD 分析測得液相中之 PAEs 濃度，以探討馴養過後高溫菌對於液相 PAEs 之降解能力。

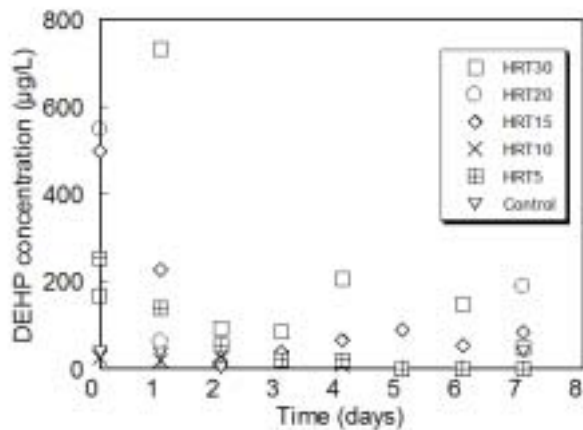


圖 11. 在降解階段下液相 DEHP 濃度變化圖

實驗結果整理於圖 11，由圖可知與固相濃度相較之下，液相中之 PAEs 濃度遠較固相中為低，因此對於環境中之威脅亦遠較固相為小，且證實污泥中 PAEs 多累積於固相當中。

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

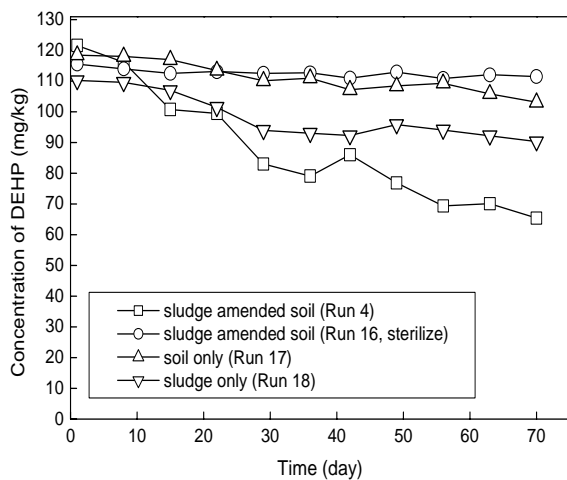
與固相中具有相類似之結果，液相當中之 DBP 濃度唯有在試驗初始時有測得，而後 DBP 即迅速降解，在經過 24 小時後，即完全偵測不出 DBP，且由於固相當中濃度亦降解殆盡，因此並不存在固液相間分配平衡之問題，故在一般情形下，以高溫好氧消化方

式處理污泥，DBP 對於後續利用上並不造成任何影響。

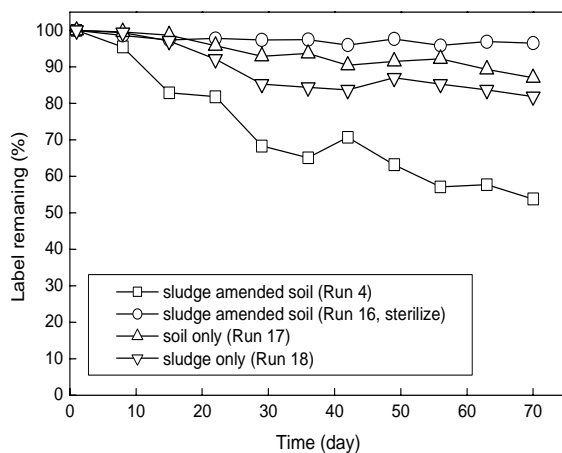
## 6. 污泥摻合土中 DEHP 降解情形

為更瞭解 DEHP 於不同環境中之降解情況，遂分別討論 DEHP 於污泥中、土壤中、污泥摻合土中及經滅菌後污泥摻合土，不同情況下 DEHP 的濃度變化情形。圖 12 中經過高溫高壓滅菌後的污泥摻合土試驗組，於試驗期間 DEHP 濃度幾乎維持不變(115-112 mg/kg)。Cheng *et al.*, (2000)曾探討 DEHP 在無菌狀態下(sterilized)污泥餅之分解情形，也發現 DEHP 並無任何降解行為。相較本研究 Run 4 試驗組未經滅菌之污泥摻合土，DEHP 濃度由 122mg/kg 經 70 天試驗時間可降解至約 65mg/kg (降解率為 46.2%)，顯示土壤及污泥餅中原有微生物能夠分解 DEHP 物質 (Roslev *et al.*, 1998; Madsen *et al.*, 1999)，亦即 DEHP 之主要降解機制為生物作用(Staples *et al.*, 1997)。

本研究亦針對 DEHP 於土壤中(無污泥摻合)進行試驗(Run17)，發現土壤中 DEHP 僅有 13% 的降解率(DEHP 濃度,119-103 mg/kg)。對照污泥摻合土壤組別之試驗結果，顯示污泥餅中原有微生物為 DEHP 降解過程中一重要的因子，推測由於原污泥餅中已有 DEHP 之存在，而污泥餅本身有機質相當高，DEHP 較土壤更易吸附於污泥餅上，使污泥餅中微生物較易於利用 DEHP 作為生長所需之碳源而分解 DEHP。另一原因可能與系統中總菌數目有關，由光學顯微鏡計數土壤中總菌數約為  $3.5 \times 10^7$  個，而污泥餅中總菌數則為  $2.0 \times 10^{10}$  個，顯見污泥餅中總菌數目較土壤中為多，因此有能力分解 DEHP 之菌相可能也相對土壤而言為多。



(a)



(b)

圖 12. DEHP 於不同系統中之降解情形

Run18 試驗組為探討污泥餅中 DEHP 的變化，本研究結果顯示 70 天污泥餅中 DEHP 降解率約僅為 18% (DEHP 濃度約由 110 降至 90mg/kg)，而 Cheng *et al.* (2000)指出經過 189 天之試驗期，則 DEHP 濃度降解約可達 30%。對照污泥摻合土壤組別之試驗結果，DEHP 在污泥餅中之降解率明顯地低於污泥摻合土壤，此與 Cheng *et al.* (2002)之試驗結果類似。觀察試驗過程中，反應槽內之污泥餅其水份蒸發較污泥摻合土為迅速，尤其表層污泥餅若未予以適當與底層混合攪拌，其

表面常維持一乾燥與硬化平面之狀態，可能因此阻絕空氣中之氧氣進入系統中而導致污泥餅中 DEHP 降解率不高之原因。Madsen *et al.* (1999)指出好氧狀態下 DEHP 之礦化速率高於厭氧狀態時 4-5 倍。Roslev *et al.* (1998)則認為污泥摻合土中微生物之活性大於污泥中所致。

## 五、參考文獻

- Adams W. J., Renaudette W. J., Doi J. D., Stepro M. G., Tucker M. W., Kimerle R. A. and Frankin J. V. (1989) Experimental freshwater microcosm biodegradability study of butyl benzyl phthalate. *American Society for Testing Materials, Philadelphia*, pp. 19-40.
- APHA, AWWA and WEF (1995) Standards methods for examination of water and wastewater, 19<sup>th</sup> Edn. American Public Health Association, Washington, DC, U.S.A.
- Balabanovich A. I. and Schnabel W. (1998) On the photolysis of phthalic acid dimethyl and diethyl ester: a product analysis study. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, Vol. 113, pp. 145-153.
- Balafas D., Shaw K.J. and Whitfield F.B. (1999) Phthalate and adipate esters in Australian packaging materials. *Food Chemistry*, Vol. 65, pp. 279-287.



- Banat, F. A., Prechtel, S., Bischof, F. (2000) Aerobic thermophilic treatment of sewage sludge contaminated with 4-nonylphenol. *Chemosphere*, Vol. 41, pp. 297-302.
- Bernard, S. and Gray, N. F. (2000) Aerobic digestion of pharmaceutical and domestic wastewater sludges at ambient temperature. *Water Research*, Vol. 34, pp. 725-734.
- Castle I., Mercer A. J., Startin J. R. and Gilbert J. (1988) Migration from plasticized films into foods 3. Migration of phthalate, sebacate, citrate and phosphate esters from film used for retail food packaging. *Food Additives and Contaminants*, Vol. 5, pp. 9-20.
- Charles A. S., Dennis R., Peterson., Thomas F., Parkerton and William J. A. (1997) The environmental fate of phthalate esters. *Chemosphere*, Vol. 35, No. 4, pp. 667-749.
- Cheng, H. F., Chen, S. Y., and Lin, J. G. (2000) Biodegradation of di-(2-ethylhexyl) phthalate in sewage sludge. *Wat. Sci. Technol.*, Vol. 41, No. 12, pp. 1-6.
- Cheng H. F., Chen S. Y. and Lin J. G. (2001) Hazardous organic matters in municipal sewage sludge in Taiwan. *Water Science and Technology*, Vol. 41, pp. 1-6.
- Cheng H. F., Chen, S. Y., and Lin, J. G. (2002) Bio-reduction of di-(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP) in sludge-amended soils. *Proceeding of 2nd IWA Specialised Conference on Environmental Biotechnology, Biotechnology Applications for Treatment and Utilization Industrial Wastes*, Massey University, April 15-17.
- Christopher J., Owen P. W. and Ajay S. (2001) Biodegradation of bis(2-ethylhexyl) phthalate in a soil slurry-sequencing batch reactor. *Process Biochemistry*, Vol. 37, pp. 305-313.
- Eckenfelder W. W., JR., D.Sc., P. E. and Jack M. L., Ph. D., P. E. (1995) Activated sludge treatment of industrial wastewater. Technomic Publishing Co., Inc.
- Franta J. R. and Wilderer P. A. (1997) Biological treatment of papermill wastewater by sequencing batch reactor technology to reduce residual organics. *Wat. Sci. Tech*, Vol. 35, No. 1, pp. 129-136.
- Lue-Hing, C., Matthews, P., Namer, J., Okuno, N. and Spinosa, L. (1996) Sludge management in highly urbanized areas. In *A Global Atlas of Wastewater Sludge and Biosolids Use and Disposal* (ed. Matthews. P.), IWAQ Scientific and technical Report no. 4, pp.7-12, London.
- Madsen, P. L., Thyme, J. B., Henriksen, K., Møldrup, P. and Roslev, P. (1999) Kinetics of di-(2-ethylhexyl) phthalate mineralization in sludge-amended soil. *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 33, No. 15, pp. 2601-2606.
- Oles, J., Dichtel, N., Niehoff, H. (1997) Full scale experience of two stage thermophilic/mesophilic sludge digestion.

*Water Science Technology*, Vol. 36, pp. 449-456.

O'Grady D. P., Philip H. H. and Frances A. W. (1985) Activated sludge biodegradation of 12 commercial phthalate esters. *Applied and Environmental Microbiology*, Vol. 49, No. 2, pp. 443-445.

Roslev, P., Madsen, P. L., Thyme, J. B., and Henriksen, K. (1998) Degradation of phthalate and di-(2-ethylhexyl)phthalate by indigenous and inoculated microorganisms in sludge-amended soil. *Appl. Environ. Microbiol.*, Vol. 64, pp. 4711-4719.

Staples, C. A., Peterson, D. R., Parkerton, T. F. and Adams, W. J. (1997) The environmental fate of phthalate esters: a literature review. *Chemosphere*, Vol. 35, No. 4, pp. 667-749.

Struijs J. and Stolenkamp J. (1990) Headspace determination of evolved carbon dioxide in a biodegradability screening test. *Ecotox. Environ. Safety*. Vol. 19, pp. 204-211.

Thomas J. and William L. (1975) Biodegradation of di-n-butyl phthalate and di-2-ethylhexyl phthalate in freshwater hydrosol. *J. Fish. Res. Board Can.*, Vol. 32, pp. 333-339.

Wang J., Liu P., Hanchang S. and Qian Y. (1995) Kinetics of phthalic acid ester degradation by acclimated activated sludge. *Process biochemistry*, Vol.32, No. 7, pp. 567-571.

Wang J., Liu P., Shi H. and Qian Y. (1997) Biodegradation of phthalic acid ester in soil by indigenous and introduced microorganisms. *Chemosphere*, Vol. 35, No. 8, pp. 1747-1754.

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

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

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

## 六、發表之論文

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

Cheng H. F., Chen S. Y. and Lin J. G. (2001) Hazardous organic matter in municipal sewage sludge in Taiwan. *Wat. Sci. Tech.*, Vol 44, No10, pp. 65-70.

Cheng H. F., Chen S. Y. and Lin J. G. (2002) Bio-reduction of di-(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP) in sludge-amended soils. *Proceeding of Environmental Biotechnology*, Palmerston North, New Zealand, pp. 371-378..

林志高、陳勝一、李伯亨 (2003) 下水污泥堆

肥程序之能量平衡。第十八屆廢棄物處理技術研討會。中華民國92年11月28-29日。

林志高、陳勝一、胡憲進 (2003) 活性污泥系統降解鄰苯二甲酸酯類之研究。第二十八屆廢水處理技術研討會。中華民國92年11月28-29日。

Lin J. G., Chen S. Y. and Tu H. H.(2004)  
Biodegradation of di-(2-ethylhexyl)  
phthalate (DEHP) in sewage  
sludge-amended soil. IWA (International  
Water Association) Conference on Water  
and Wastewater Management for  
Developing Countries (WAMDEC 2004),  
Victoria Falls, Zimbabwe.

Lin J. G., Chen S. Y., Hu H. C. and Tsai J. C.  
(2004) Characterization of phthalic acid  
ester biodegradation by acclimated  
activated sludge. Water Congress, 19-24  
September 2004, Marrakech, Morocco.