

中國醫藥大學

學位論文計畫書

編號：IEH-1901

生活污水廠中壬基苯酚之分布

Distribution of Nonylphenol in Domestic
Sewage Treatment Plant

所別：環境醫學研究所

指導教授：郭錦堂 博士

江素瑛 博士

學生：許凱鈞 Shiu, kai jiun

學號：9665001

中 華 民 國 98 年 07 月

誌謝

研究所兩年的時間經歷漫長的辛苦，終於在此刻畫下句點。這些日子裡要感謝一路在身邊陪伴的師長、同學、朋友與家人。首先謝謝我的指導老師郭錦堂教授的教誨。在這段期間我成長了不少，不管是學業或是做人處世方面，老師真的教導我很多。也讓我知道有著汗水換來的成果，才會有真正的甜美。

感謝共同指導老師江素瑛教授，江老師的關懷與支持是我在學習上最大的鼓舞與動力。也感謝口試委員洪益夫教授張時獻教授的不吝指教，讓我了解研究上的不足。

感謝環醫所一路相陪的學長姐、同學與學弟妹。謝謝政良學長、小米學姊、元宏學長、曹超學長、柏佐學長與小玉學姊的教導，讓我在實驗上能奠定基礎。特別感謝政良學長的幫忙，讓我能與污水廠的姊姊蔡淑美小姐溝通順利，小玉學姊平時的鼓勵與支持。同學倍滋與惠慈的幫忙，尤其是倍滋是我在這些日子中的最佳戰友，我們共同學習、一起成長。學弟妹 Dino 與小胖平時貼心的幫忙，讓我在實驗上能輕鬆不少，無後顧之憂。

還有好友倍滋、大媽、雙羽、小牛與永康的支持與打氣，讓我能在煩惱之餘，幫我排憂解困，這份情誼將永遠不忘記。最後感謝家人，媽媽、阿姨、廖媽媽、美雲阿姨與弟弟的關心，讓我走來不覺得孤單。

此論文獻給所有的人 凱鈞 2009.07

中文摘要

壬基苯酚聚乙氧基醇(nonylphenol ethoxylates, NPEOs)是一種非離子界面活性劑，具良好的清潔作用，可當作製造清潔劑的原料之一，被廣泛應用在工業、農業和日常生活中。含壬基苯酚聚乙氧基醇成分的清潔劑，使用過後隨污水排放至污水下水道，在生活污水處理廠處理的流程中，隨著厭氧狀態下生物降解的作用，而壬基苯酚聚乙氧基醇結構中的乙氧基醇鍵慢慢被降解，最後形成不具乙氧基醇鍵的壬基苯酚(Nonylphenol, NP)。壬基苯酚是脂溶性的物質，在環境中不易被移除，且有生物放大的作用，是一種環境荷爾蒙物質。在結構上相似於生物體之雌性荷爾蒙，會模仿生物體正常的荷爾蒙作用，而擾亂生物體的內分泌系統，進一步還可能造成生物體不孕症，或腫瘤發生。目前台灣毒性化學物質管理法，已經將壬基苯酚聚乙氧基醇和壬基苯酚皆列為第一類毒性化學物質。歐盟在2005年規定產品中壬基苯酚聚乙氧基醇和壬基苯酚的含量不得大於0.1%。過去研究發現在污水廠中的污水與底泥皆可發現壬基苯酚之存在。

本研究即以鹽酸水解法搭配高效率液相層析儀/螢光檢測器當作本研究之分析方法並找出最佳參數條件，也探討污水處理廠中污水與污泥中壬基苯酚之濃度。研究結果發現：檢量線試驗中，壬基苯酚檢量線濃度

範圍在171~2.1 ng/mL，且R平方值達0.995以上；在添加回收率試驗中，添加回收率數值達80 %，且樣本方法變異係數在10 %以下。本研究具有穩定之分析方法去測定生活污水廠中壬基苯酚。壬基苯酚分析之品質保證及管制(QA/QC)具有良好的結果。本研究前處理方法，污水樣本採用酸水解處理；污泥樣本採用不加酸水解處理。水解條件，水解酸度條件選定加0.5 mL之0.6 N鹽酸作處理；水解溫度條件選定水解溫度為70°C；水解時間條件選定水解時間為60分鐘。看三次採樣之進流水濃度，發現無明顯差異，進流水濃度變異小。微生物作用與加氯消毒可能會加速壬基苯酚聚乙氧基醇的降解，但微生物作用在冬季不明顯。三次採樣平均濃度來看，生活污水處理廠對於壬基苯酚之移除效率是不佳的，反而有壬基苯酚濃度上升現象。樣本分析中，比較各處理單元濃度，污泥中壬基苯酚之濃度高於污水，且污水最高濃度約為15 $\mu\text{g/L}$ ，脫水污泥濃度高達200mg/kg，此濃度高於無顯著影響濃度 (NOEC) 之6.08 $\mu\text{g/L}$ ，因此從污水處理廠排出的水體對生物體的影響仍有疑慮。

關鍵字：壬基苯酚、壬基苯酚聚乙氧基醇類、生活污水處理廠、鹽酸水解法

英文摘要

Nonylphenols(NP) are substances have been linked to reproduction health as environmental hormones. They can interfere with endocrine systems, and cause infertility. In commercial cleaning products, nonylphenol ethoxylates are common components of nonionic surfactants. Nonylphenol ethoxylates in the sewer discharged into the sewage treatment plant are converted into NP by the anaerobic microbial degradation.

This study is aimed to investigate the amounts of nonylphenols in sewer and dry sludge obtained from a sewage treatment plant, using improved acid hydrolysis to pre-treat samples and using HPLC/Fluorescence Detector to determine the samples and concentration.

Our results showed that the acid hydrolysis was a better pre-treat method for sewer samples, with the methodological coefficient of variation of less 7%. Nonacid hydrolysis was better for sludge samples, with the methodology coefficient of variation of less 5%. The highest NP concentration among sewer samples was found in the effluent water (14.94 $\mu\text{g/L}$). The highest NP concentration in dry sludge sample obtained from the sludge digestion tank and sludge cookie was as high as 200mg/kg. If the sewer is directly discharge into the environment, it is likely to pollute the nature water system and affect the aquatic life.

Keywords: nonylphenol, nonylphenol ethoxylates, acid hydrolysis, sewage treatment plant

目錄

中文摘要	I
英文摘要	IV
目錄	V
表目錄	VIII
圖目錄	IX
第一章、緒論	1
第一節、研究緣起	1
第二節、研究目的	3
第二章、文獻查證	4
第一節、環境荷爾蒙	4
1-1 環境荷爾蒙的定義	4
1-2 環境荷爾蒙的分類	5
1-3 環境荷爾蒙的作用機制	6
第二節、壬基苯酚的物化性質	7
第三節、環境中壬基苯酚的來源	8
3-1 壬基苯酚聚乙氧基醇類非離子界面活性劑的用途	8
3-2 壬基苯酚聚乙氧基醇類非離子界面活性劑的清潔原理	9
第四節、壬基苯酚聚乙氧基醇類非離子界面活性劑在環境中的降解	10
第五節、壬基苯酚在環境中濃度	12
第六節、壬基苯酚的危害	14
第七節、壬基苯酚的相關規定	16
第八節、壬基苯酚的測定	17
第三章、研究材料與方法	18
第一節、研究架構	18
第二節、樣本採樣與保存	20
2-1 採樣地點與採樣地點的基本資料	20
2-2 採樣設計與採樣流程	21
第三節、實驗試劑	23
第四節、實驗器材	23
第五節、試劑配置	24
第六節、分析儀器	25
第七節、分析方法的建立	26
7-1 分析儀器條件測試	26

7-2 酸水解方法可行性測試.....	26
7-3 分析方法之最佳條件測試.....	26
7-4 分析方法之品質保證及管制(QA/QC)的建立.....	26
第八節 樣本分析結果的探討.....	28
第四章、研究結果.....	29
第一節、分析儀器條件測試.....	29
第二節、酸水解方法可行性測試.....	30
2-1 污水樣本酸水解方法可行性測試.....	30
2-2 污泥樣本酸水解方法可行性測試.....	31
第三節、樣本前處理方法之最佳條件測試.....	32
3-1 pH 值影響污水樣本萃取效率之比較.....	32
3-2 水溫影響污水樣本萃取效率之比較.....	33
3-3 時間影響污水樣本萃取效率之比較.....	34
第四節、分析方法之品質保證及管制(QA/QC)的建立.....	35
4-1 檢量線的建立.....	35
4-2 同日間及異日間之精確性和準確性.....	36
4-3 長時間分析品質管制.....	38
4-4 最低偵測極限測試.....	40
4-5 添加回收率測試.....	42
4-6 儲存穩定性測試.....	45
第五節、生活污水處理廠之各處理單元樣本分析結果.....	47
5-1 污水採樣樣本分析結果.....	47
5-2 污泥採樣樣本分析結果.....	47
第五章、討論.....	52
第一節、探討樣本酸水解試驗結果.....	52
1-1 探討污水樣本酸水解試驗結果.....	52
1-2 探討污泥樣本酸水解試驗結果.....	53
第二節、探討分析方法之條件.....	54
2-1 探討 pH 值影響污水樣本萃取效率.....	54
2-2 探討水溫影響污水樣本萃取效率.....	55
2-3 探討時間影響污水樣本萃取效率.....	56
第三節、生活污水處理廠中壬基苯酚分析之品質保證及管制結果.....	57
第四節、分析方法的建立.....	59
4-1 污水樣本之前處理方法建立.....	59
4-2 泥樣本之前處理方法建立.....	59
4-3 儀器之分析條件.....	60
第五節、探討生活污水處理廠之各處理單元樣本分析結果.....	62

5-1 探討三次採樣期間之進流水是否穩定	62
5-2 探討三次採樣期間生活污水處理廠之污水壬基苯酚濃度趨勢	63
5-3 探討三次採樣期間生活污水處理廠之污泥壬基苯酚濃度趨勢	65
5-4 探討夏季與冬季生活污水處理廠之污水壬基苯酚濃度趨勢	66
5-5 探討日間與夜間的平均濃度趨勢	69
第六節、污水處理廠對於壬基苯酚之移除效率	71
第七節、污水處理廠之各個處理單元的生態風險評估	72
第六章、結論與建議	74
第七章、參考文獻	76



表目錄

表 1 壬基苯酚的物化性質.....	7
表 2 界面活性劑的分類.....	8
表 3 各國河川壬基苯酚比較.....	13
表 4 我國毒性化學物質之分類.....	16
表 5 污水處理廠各處理單元之水力停留時間.....	20
表 6 分析儀器條件.....	29
表 7 三次污水樣本酸水解試驗.....	30
表 8 兩次污泥樣本酸水解試驗.....	31
表 9 pH 值影響污水樣本萃取效率之比較.....	32
表 10 水溫影響污水樣本萃取效率之比較.....	33
表 11 時間影響污水樣本萃取效率之比較.....	34
表 12 壬基苯酚標準品檢量線濃度範圍.....	35
表 13 同日間及異日間之精確性和準確性.....	37
表 14 長時間分析品質管制測試結果.....	39
表 15 最低偵測極限測試結果.....	41
表 16 污水樣本添加回收率測試結果.....	43
表 17 污泥樣本添加回收率測試結果.....	44
表 18 儲存穩定性的測試結果.....	46
表 19 第一次污水採樣分析結果.....	48
表 20 第二次污水採樣分析結果.....	48
表 21 第三次污水採樣分析結果.....	49
表 22 三次污水採樣平均分析結果.....	49
表 23 第一次污泥採樣分析結果.....	50
表 24 第二次污泥採樣分析結果.....	50
表 25 第三次污泥採樣分析結果.....	51
表 26 三次污泥採樣平均分析結果.....	51
表 27 生活污水處理廠中壬基苯酚分析之品質保證及管制(QA/QC)結果.....	58
表 28 三次採樣期間之進流水濃度.....	62
表 29 處理單元分析濃度對魚類的預估無顯著影響濃度的危害商數.....	73
表 30 處理單元分析濃度對魚類的無顯著影響濃度的危害商數 ..	73

圖目錄

圖 1 環境荷爾蒙的作用機制圖.....	6
圖 2 壬基苯酚之化學結構.....	7
圖 3 界面活性劑清潔原理.....	9
圖 4 壬基苯酚聚乙氧基醇類之微生物降解過程.....	11
圖 5 壬基苯酚與生物雌性荷爾蒙化學結構的比較.....	14
圖 6 研究架構圖.....	19
圖 7 污水處理廠採樣單元.....	21
圖 8 壬基苯酚標準品檢量線.....	35
圖 9 溫度 4°C 下壬基苯酚儲存溶液的儲存穩定性.....	45
圖 10 室溫下壬基苯酚儲存溶液的儲存穩定性.....	46
圖 11 污水樣本酸水解試驗濃度比較.....	52
圖 12 污泥樣本酸水解試驗濃度比較.....	53
圖 13 pH 值影響污水樣本萃取效率.....	54
圖 14 水溫影響污水樣本萃取效率.....	55
圖 15 時間影響污水樣本萃取效率.....	56
圖 16 污水與污泥樣本前處理步驟.....	61
圖 17 三次採樣期間生活污水處理廠污水的壬基苯酚趨勢.....	63
圖 18 三次採樣期間生活污水處理廠污泥的壬基苯酚趨勢.....	65
圖 19 夏季之生活污水處理廠污水的壬基苯酚趨勢.....	66
圖 20 冬季之生活污水處理廠污水的壬基苯酚趨勢.....	67
圖 21 夜間之生活污水處理廠污水的壬基苯酚趨勢.....	69
圖 22 日間之生活污水處理廠污水的壬基苯酚趨勢.....	70

第一章、緒論

第一節、研究緣起

隨著經濟起飛與科技發展，許多化學物質被大量製造與使用，這些化學物質使用後沒有經過完善的處理，而不當的排放於環境，將危害環境中的生物體與人類，因此化學物質的管理是立即且必要的。

在眾多的化學物質中，每種化學物質都有不同特性，均可能造成生物體之負面影響，至於影響的程度取決於化學物質之物化特性、在環境中的劑量、作用時間長短…等。化學物質的管理中，首重急毒性(Acute Toxicity)的化學物質，人們可以警覺到其立即性危害，而加以管理與限制。然而，絕大多數的化學物質是屬於慢性毒性(Chronic Toxicity)，長時間在生物體內慢慢累積與作用後，才顯現其危害。所以對於慢性毒性之化學物質的鑑定與分析也應該被重視，非直接性的危害往往有更嚴重的影響。

環境荷爾蒙(Environmental Hormones)即屬於慢性毒性之化學物質。近幾十年來，國內外的研究學者與研究單位陸續發現環境荷爾蒙會對生物體造成異常現象，如雌貝類雄性化、雄鱷魚的生殖器官發育不全…。環境荷爾蒙若經由環境介質進入生物體，可能會干擾內分泌系統的荷爾蒙分泌、合成、代謝與受體結合，而造成生物體的發育、成長及生殖等

健康危害，影響了生物體內與環境生態的平衡。

壬基苯酚(nonylphenol, NP)是環境荷爾蒙的一種。壬基苯酚化合物本身的毒性並不高，然而其結化學結構類似生物體之雌性激素，具有假性荷爾蒙作用，使雄性動物產生雌性化。環境中壬基苯酚的產生，主要是由壬基苯酚聚乙氧基醇(nonylphenol polyethoxylates, NPEOs)經由微生物的分解而來，壬基苯酚的脂溶性高，在環境中不易被分解移除，環境河水、地下水、土壤與廢水污水處理廠都有發現壬基苯酚的存在。有鑒於壬基苯酚之潛在危害，世界各國近幾年來對壬基苯酚逐漸重視，並制定使用的規範與限制。歐盟於1980年起禁止將壬基苯酚成分用在製造家庭清潔用品中。1992年十四個歐洲國家協定全面禁止使用壬基苯酚界面活性劑。歐盟2000年亦禁止將壬基苯酚成分用在製造工業洗滌劑，2005年起，除國家授權准予使用的殺蟲劑和生物抑制劑外，對於其他用途的NP及NPEOs含量不可高於0.1%。我國環保署毒管處於2008年將壬基苯酚與壬基苯酚聚乙氧基醇類，皆列為第一類毒性化學物質，並規定食品用清潔劑中NP及NPEOs含量不得超過0.1%。此類化學物質定義為在環境中不易分解或因生物蓄積、生物濃縮、生物轉換等作用，致環境污染或為害人體健康者。

目前國內針對環境中壬基苯酚的分析方法沒有標準規範，現行分析方法種類繁多，前處理方式與儀器使用均不一致。主要的前處理方式有

索氏萃取、液相萃取、固相萃取三種。分析的儀器主要有液相層析儀與氣相層析儀。而且，國內對於壬基苯酚的環境調查的研究大多是針對河流水體，對於生活污水處理廠之污水、污泥樣本探討不多。因此本研究希望找到良好的分析方法，並探討生活污水處理廠之壬基苯酚分布。

第二節、研究目的

- 一、本研究的前處理方法以酸水解與液相萃取為基礎，搭配分析儀器高效液相層析儀與螢光偵測器作測定，並測試出最佳的分析條件。
- 二、以本研究所得最佳分析條件來測定生活污水處理廠中各個處理單元中含壬基苯酚之濃度，並探討生活污水廠壬基苯酚的分布。
- 三、將進流水與放流水濃度應用於評估生態風險，判斷生活污水處理廠水體是否會影響環境中魚體。

第二章、文獻查證

第一節、環境荷爾蒙

1-1 環境荷爾蒙的定義

環境荷爾蒙是「藉由食物途徑進入生物體內，透過改變內分泌功能，而對生物體及其後裔造成不良之健康效應的外來物質」。世界衛生組織 (World Health Organization, WHO) 對環境荷爾蒙所下的定義是「使內分泌功能發生變化，並因此而對個體及其子孫產生有害影響的外因性化學物質或者混合物」。故此類具有類似於生物體之荷爾蒙功能且能干擾內分泌系統的物質，統稱為內分泌干擾物質 (endocrine disrupting chemicals, EDCs)，又稱環境荷爾蒙 (environmental hormones)。

近年來環境荷爾蒙已為世界各先進國家重視及關心的重要環保議題。環境荷爾蒙物質分布廣泛，如清潔劑、塑膠物、藥品、化妝品等產品均可能含有。這些外來或人造化學物質它可以直接接觸或釋放到環境大氣或水體後，再經食物鏈產生生物濃縮 (bioconcentration) 及生物放大 (biomagnification) 的現象，而間接影響生物體。由於環境荷爾蒙的作用與其他毒性物質作用不同，其特性為具延遲性、發作時間的特殊性及作用的複雜性…等，這種慢性毒性作用對生態有著更大的影響。

日本環境廳則在 1998 年率先公布 70 種可能的環境荷爾蒙物質，這是根據美國環保署所組成的內分泌干擾物質篩選暨測試顧問委員會

(Endocrine Disruptor Screening and Testing Advisory Committee, EDSTAC)

與許多學者的研究報告所列出的，其中 70 種的可能環境荷爾蒙化學物質包含了 67 種有機化合物及 3 種重金屬物質。

1-2 環境荷爾蒙的分類

70種的可能環境荷爾蒙化學物質大略分類為以下五類：

一、農藥及其代謝物

包括殺蟲劑、殺菌劑、除草劑，及其代謝物，如 DDT 等有機氯殺蟲劑農藥。此類共有 44 種，在 70 種疑似環境荷爾蒙所佔比例最高。

二、工業用化學物質

包括界面活性劑(alkylphenol)、燃燒產物戴奧辛(Dioxins)。

三、塑膠類

包括樹脂及其原料，如雙酚 A(bisphenol A)、聚氯乙烯(polyvinyl chloride)。

四、金屬及有機金屬

包括重金屬及有機金屬，如鉛(lead)、鎘(cadmium)、汞(mercury)、有機錫(tributyltin, TBT)。

五、藥品

包括藥品及其中間產品，如沙利竇邁(thalidomide)。

1-3 環境荷爾蒙的作用機制

可以經由下列三種方式來影響內分泌系統(圖 1)：

一、模仿正常荷爾蒙的功能

外來或人造化學物質與細胞內荷爾蒙受體結合，使得細胞在缺乏體內荷爾蒙影響或控制下，產生一些類似荷爾蒙所造成的生理機能反應。

二、抑制正常荷爾蒙的功能

外來或人造化學物質與細胞內荷爾蒙結合，阻礙了荷爾蒙與細胞內荷爾蒙受體結合，抑制了生物體內之荷爾蒙對細胞產生應有的生理機能反應。

三、與細胞內其他受體蛋白質結合

外來或人造化學物質活化遺傳物質，產生功能蛋白質，間接影響細胞生理機能反應。

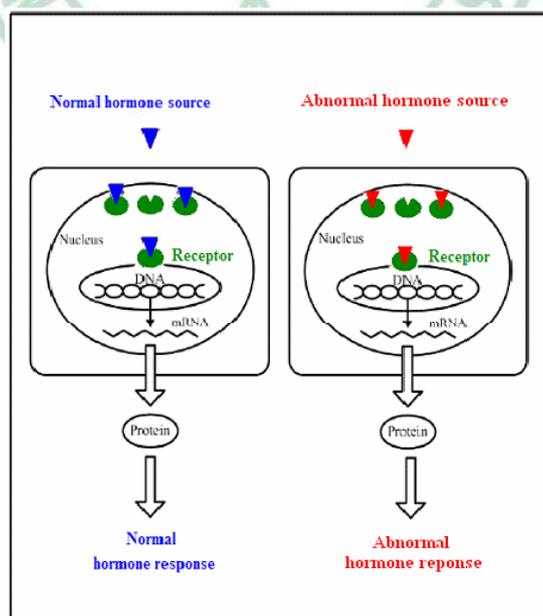


圖 1 環境荷爾蒙的作用機制圖

第二節、壬基苯酚的物化性質

壬基苯酚(Nonylphenol, NP)外觀為淡黃色黏性液體，味道是輕淡酚味。分子式： $C_{15}H_{24}O$ ，分子量：220.35，密度及比重：在 $20^{\circ}C$ 下為 0.950，沸點： $293^{\circ}C$ 至 $297^{\circ}C$ ，溶解度： $25^{\circ}C$ 在水中溶解度為 6.35 mg/L(表 1)，且溶於大部分之有機溶劑。化學結構如圖 2：

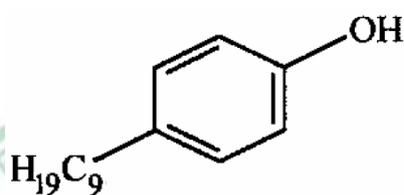


圖 2 壬基苯酚之化學結構

表 1 壬基苯酚的物化性質

中文名稱：壬基苯酚	
英文名稱：Nonylphenol	
化學註冊號碼：25154-52-3	
分子式： $C_{15}H_{24}O$	熔點： $-10^{\circ}C$
分子量：220.35	溶解度：6.35mg/L water ($25^{\circ}C$)
密度：0.950 ($20^{\circ}C$)	辛醇與水之分配係數： $\log Kow=5.71$ ($20^{\circ}C$)
顏色：淡黃色黏性液體	解離常數： $pKa=10.25$
味道：輕淡酚味	蒸氣壓： 2.36×10^{-5} mmHg ($25^{\circ}C$)
沸點： $293-297^{\circ}C$	蒸氣密度：7.59(空氣密度=1)

第三節、環境中壬基苯酚的來源

3-1 壬基苯酚聚乙氧基醇類非離子界面活性劑的用途

壬基苯酚聚乙氧基醇類(Nonylphenol polyethoxylates, NPEOs)用途廣泛，被當作一種界面活性劑，也被使用在家庭與工業清潔劑、造紙的分散劑、塑膠與橡膠工業中的乳化劑及抗氧化劑，其中以清潔劑產品為主要來源。

依界面活性劑之親水基的不同可分為四類：陽離子型、陰離子型、兩性型、非離子型(表 2)。其中非離子型界面活性劑安定性佳，最常被使用。而非離子型界面活性劑中以壬基苯酚聚乙氧基醇類，洗淨能力最強，使用量最高，佔非離子型界面活性劑使用量之八成。

表 2 界面活性劑的分類

中文名稱	英文名稱	特性
陽離子界面活性劑	CATIONICS	可解離，帶有正電荷
陰離子界面活性劑	ANIONICS	可解離，帶有負電荷
兩性離子界面活性劑	AMPHOTERIC	不解離
非離子界面活性劑	NONIONICS	可解離

3-2 壬基苯酚聚乙氧基醇類非離子界面活性劑的清潔原理

清潔劑的界面活性劑有潤濕、起泡、乳化、洗淨的特性，具有親油基(hydrophilic group)與親水基(hydrophobic group)結構，因其能同時吸附油脂與水分的原理，而有清潔的作用(Detergency)。界面活性劑清潔原理示意圖如圖 3：

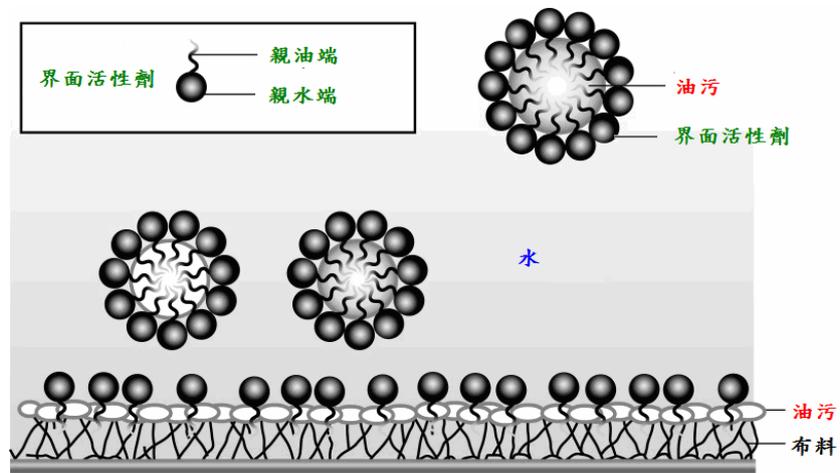


圖 3 界面活性劑清潔原理

第四節、壬基苯酚聚乙氧基醇類非離子界面活性劑在環境中的降解

台灣目前衛生下水道之普及率嚴重不足，普及率不到 20%，2008 年內政部資料統計，台灣衛生下水道之普及率約為 18.4%，因此非離子界面活性劑使用後，估計約有 35% 以上的使用量直接排放於自然環境水體中。

壬基苯酚聚乙氧基醇類非離子界面活性劑使用過後的廢污水，排放於污水處理廠或自然水體中，會經微生物作用而有降解反應，此降解反應是微生物將有機碳化合物轉化成細胞可用物質或可用能量時，將其消耗降解成二氧化碳與水的現象。特別在厭氧的狀態下，壬基苯酚聚乙氧基醇類的聚乙氧基醇鏈，會在微生物降解消耗下逐漸縮短，最後形成不具有乙氧基醇鏈結構之壬基苯酚(圖 4)。

隨著壬基苯酚聚乙氧基醇類的降解過程，壬基苯酚聚乙氧基醇類的結構慢慢改變，化學性質也隨之改變。隨著壬基苯酚聚乙氧基醇類的聚乙氧基醇鏈的縮短，化學性質從較親水性變成較親脂性。如此化學結構之變化，讓壬基苯酚容易吸附於懸浮顆粒上並沉積於底泥中，且一旦經由食物途徑進入生物體，容易被生物體吸收並累積，而有生物濃縮之現象。雖然壬基苯酚本身毒性不高，不會產生立即性危害，但隨著時間慢慢累積，不良效應才漸漸顯露，是以慢性毒害的方式影響生物體。

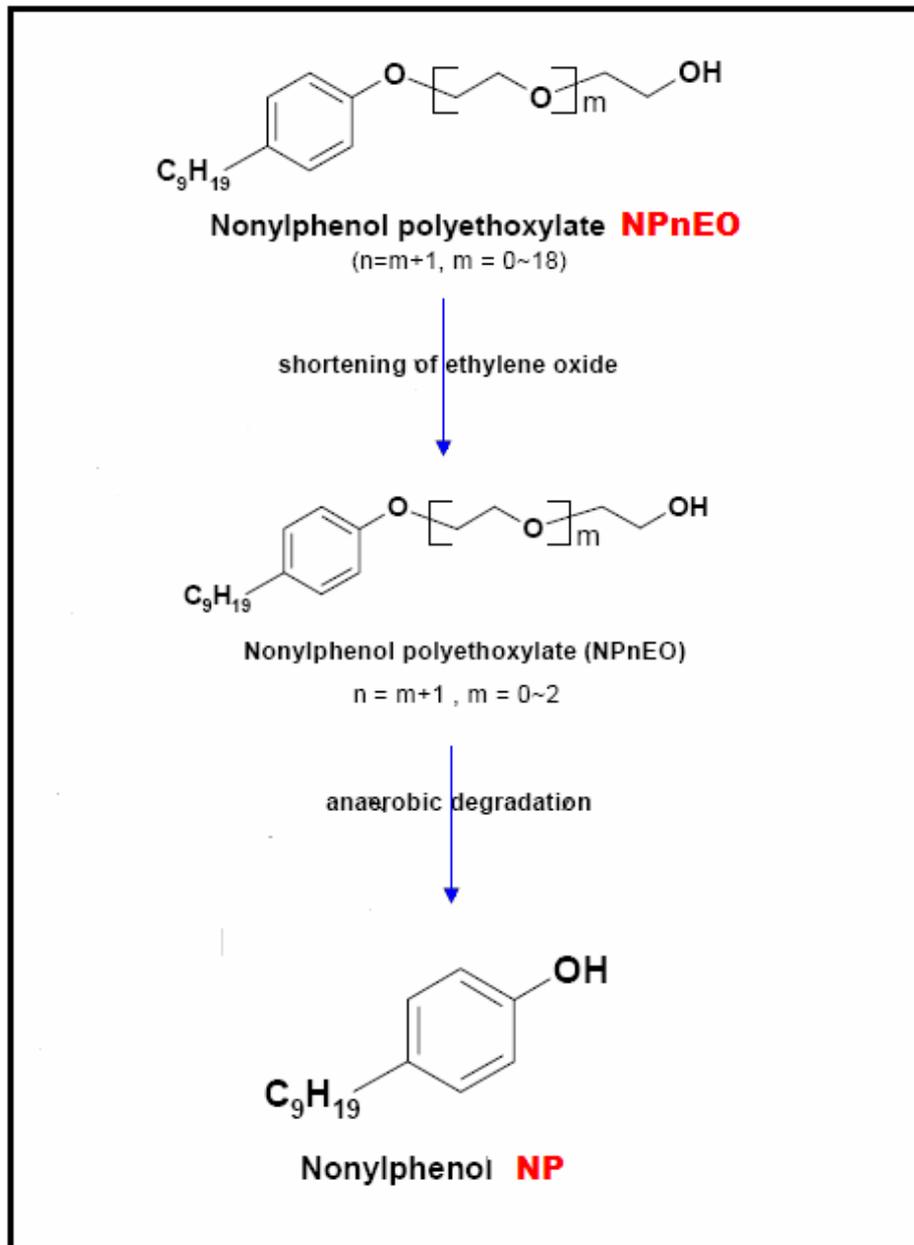


圖 4 壬基苯酚聚乙氧基醇類之微生物降解過程

第五節、壬基苯酚在環境中濃度

除了部份河川，如 90 年代中期，瑞士、英國以及美國部份河流，壬基苯酚濃度檢測值有達 2.7-109 $\mu\text{g/L}$ 之高濃度範圍，在不同年代，不同國家，各國之河川水之壬基苯酚濃度檢測值均在 10 $\mu\text{g/L}$ 以下。高濃度壬基苯酚的結果被解釋為與河川流域之紡織工業有直接的相關(表 3)。

由以上文獻調查結果，發現壬基苯酚濃度均高於無顯著影響濃度(No observation effect concentration, NOEC)，因此可能會對生物體有不良健康效應。2001 年日本環境廳將壬基苯酚對魚類的無顯著影響濃度訂為 6.08 $\mu\text{g/L}$ ，並取其濃度之十分之一(0.608 $\mu\text{g/L}$)為預估無顯著影響濃度(Predicted No Effect Concentration, PNEC)。

國內丁望賢等學者對台灣地區之河川水樣進行採樣分析，結果證實台灣地區河川水樣中壬基苯酚之濃度，略高於歐美地區且流布廣闊。然而，台灣地區壬基苯酚的研究大多是針對河流水體，尚無完整之污水廠中壬基苯酚之探討，所以在污水處理廠數據較不足夠。國內對於壬基苯酚在污水處理廠中的流佈、傳輸、蓄積、生態影響等相關資訊相當有限，對人類及生態造成影響仍是無法確切評估的。

壬基苯酚是最近幾年才開始被重視並設立法律的規範，然而污水處理廠的是針對傳統的環境污染物質與有機負荷所受設計的，因此壬基苯

酚此種新興環境污染物的處理效果不如傳統的環境污染物質。而且壬基苯酚聚乙氧基醇在工業上使用量大，廣泛應用在很多民生用品上，排放於污水廠，經微生物作用，預估在污水處理廠含有壬基苯酚的存在。

有文獻指出，在厭氧的環境中皆可發現壬基苯酚的存在。例如，污水處理過程中如厭氧消化污泥、沉降池底部及供給管線等皆是屬於厭氧狀態，因此在這些地方壬基酚聚乙氧基醇類易降解成壬基苯酚。

表 3 各國河川壬基苯酚比較

國家	年份	NP 濃度 ($\mu\text{g/L}$)	參考文獻
英國	1994-1995	109	Ahel <i>et al.</i>
美國	1995	48	Naylor <i>et al.</i>
瑞士	1996	2.7	Ahel <i>et al.</i>
日本	2000	1.26	Tsuda <i>et al.</i>
台灣	2000	4.87	張小萍等人

第六節、壬基苯酚的危害

壬基苯酚的化學結構類似生物體的雌性荷爾蒙(圖 5)，故壬基苯酚可能會模仿生物體的雌性荷爾蒙，而有生物雄性雌性化的現象。許多研究已經證實壬基苯酚在生殖方面的危害，以動物試驗為主，主要發現包括雄性動物生殖能力降低、生殖器官退化及雄性動物雌性化等。

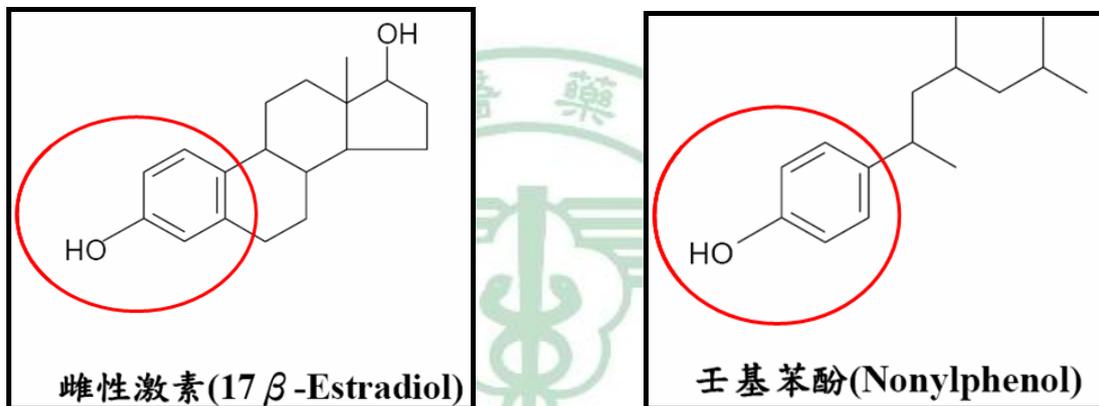


圖 5 壬基苯酚與生物雌性荷爾蒙化學結構的比較

Kinnberg 等人 (2000) 以胎生魚評估壬基苯酚劑量關係對睪丸組織的影響。發現餵食 28 天壬基苯酚的胎生魚，生殖體細胞指標隨著濃度上升而下降的趨勢，在組織學的檢驗也顯示壬基苯酚對睪丸組織有明顯的影響，尤其當壬基苯酚濃度越高時影響越顯著。

Bechmann 等人 (1999) 以橈腳類動物評估壬基苯酚劑量關係對生育能力、生命力、生長速率的影響。發現橈腳類動物親代暴露於壬基苯酚，若暴露於濃度 31 $\mu\text{g/L}$ 的壬基苯酚，子代與親代性別比沒有顯著改變；

若暴露在濃度 62 $\mu\text{g/L}$ ，有 6% 的子代可以存活至成熟期；而暴露於高濃度壬基苯酚（125 及 500 $\mu\text{g/L}$ ），其子代容易致死。

Hossain 等人（2001）對暴露在壬基苯酚的老鼠評估其生殖毒性。發現分別在懷孕 11~18 天的老鼠，餵食不同劑量的壬基苯酚（3,15,75 mg/kg/day），子代副睪的重量顯著的降低，且呈現劑量效應關係。

Jobling 等人（1996）的研究顯示暴露於壬基苯酚的公鱒魚會刺激肝細胞合成卵黃前質並限制睪丸生長。

Lifen 等人（1996），探討壬基苯酚對魚類卵黃前質基因表現的影響。發現餵食壬基苯酚的魚類，卵黃前質 mRNA 會被合成，前趨 mRNA 會開始消失，推測壬基苯酚可能參與後轉錄（post-transcription）的過程。

Hill 等人（2003）於美國進行壬基苯酚暴露影響斑馬魚的研究。將 160 隻剛孵化的小魚分別養殖於 1、10、100 ng/L 的壬基苯酚水溶液中，結果顯示高暴露族群的體長和體重隨暴露劑量升高而明顯變短、變輕，但是性別比則無統計上的顯著差異。

第七節、壬基苯酚的相關規定

壬基苯酚之化學結構與生物雌性荷爾蒙構造相似，已經被證實為環境荷爾蒙之一種，許多歐洲國家已經明確立法規範限制此化學物質。

世界各國相繼頒布相關規定，歐盟於 1980 年起禁止將壬基苯酚成分用在製造家庭清潔用品中。1992 年十四個歐洲國家協定全面禁止使用壬基苯酚界面活性劑。歐盟 2000 年亦禁止將壬基苯酚成分用在製造工業洗滌劑中，在 2005 年規定，除國家授權准予使用的殺蟲劑和生物抑制劑外，對於其他用途的 NP 及 NPEOs 含量不可高於 0.1%。

我國環保署毒管處於 2008 年將壬基苯酚與壬基苯酚聚乙氧基醇類，皆列為第一類毒性化學物質，並規定食品用清潔劑中 NP 及 NPEOs 含量不得超過 0.1%。此類化學物質定義為在環境中不易分解或因生物蓄積、生物濃縮、生物轉換等作用，致環境污染或危害人體健康者(表 4)。

表 4 我國毒性化學物質之分類

毒性化學物質管理法的四類毒性化學物質	
第一類毒性化學物質	在環境中不易分解或具有生物累積性。
第二類毒性化學物質	會造成腫瘤等慢性疾病。
第三類毒性化學物質	急毒性。
第四類毒性化學物質	疑似危害人體健康等物質。

第八節、壬基苯酚的測定

目前針對環境中壬基苯酚的分析方法沒有標準規範，現行分析方法種類繁多，樣本前處理方式與分析儀器的使用均不一致。主要的樣本前處理方式有索氏萃取、液液萃取、固相萃取三種。分析的儀器主要有液相層析儀與氣相層析儀兩種。

文獻指出，有機化合物進入環境會與土壤或底泥中的有機質發生物化反應，如分配作用、物理吸附、化學吸附等，而使水相中可溶性成分濃度下降，而轉至固相中。壬基苯酚是屬於脂溶性，所以本研究假設壬基苯酚會與有機物形成鍵結，故須以酸水解將有機物鍵結態轉化成游離態，使分析結果能有較高回收率。然而，樣本酸水解後 pH 值低，當 C₁₈ 吸附劑在 pH 值小於 2 時，會導致吸附劑遭受破壞，而樣本調整成適合固相萃取管的 pH 值所耗費時間是很冗長的。

由物質安全資料表(Material Safety Data Sheet, MSDS)得知，壬基苯酚的分子量為 220.35;沸點為 293-297°C，因此不易被完全氣化，不適合以氣相層析儀分析。在液相層析儀偵測器的選擇，之前文獻已有使用螢光偵測器分析壬基苯酚，且螢光偵測器(fluorescence detector)比紫外光偵測器(UV Detector)的敏感度更佳。

故綜合比較之前文獻使用的分析方法，本研究之分析方法基礎：萃取方法是酸水解搭配液相萃取；分析儀器是液相層析儀搭配螢光偵測器。

第三章、研究材料與方法

第一節、研究架構

本研究之目的為有鑒於目前國內針對環境中壬基苯酚的分析方法沒有標準規範，且現行分析方法種類繁多，前處理方式與儀器使用均不一致。加上國內對於壬基苯酚的環境調查的研究大多是針對河流水體，對於生活污水處理廠之探討不多。因此本研究希望找到良好的分析方法，並探討生活污水處理廠之壬基苯酚分布。

因此本研究之研究架構如下(圖 6)：

- 一、探討過去文獻使用的分析方法，並選擇適當的分析方法當作本研究之基礎。
- 二、以酸水解搭配液相萃取為本研究的分析方法基礎，並測試方法可行性。先以生活污水處理廠樣本作測試，評估加酸水解法是否能偵測壬基苯酚的濃度，且比較樣本加酸水解與不加酸水解是否有濃度差異。之後再測試生活污水處理廠各單元樣本，初略觀察各單元壬基苯酚濃度是否有一定的變化。綜合上述結果評估加酸水解的方法可行性。
- 三、經過方法可行性試驗，進一步作分析方法建立。分別測試酸水解之酸度、水解之溫度及水解之時間，以求得最佳的方法條件。
- 四、求得最佳的方法條件後，將其應用在分析生活污水處理廠之樣本。觀察各個生活污水處理單元之壬基苯酚濃度變化。

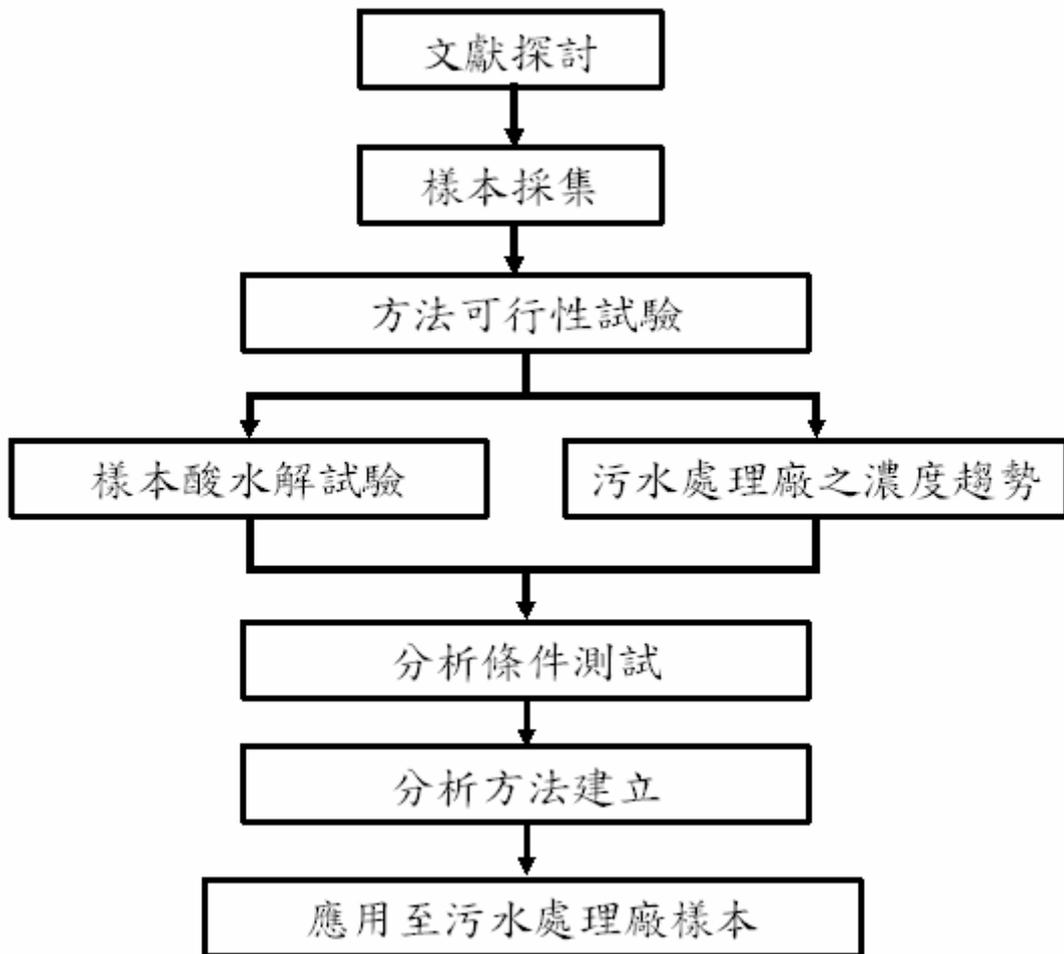


圖 6 研究架構圖

第二節、樣本採樣與保存

2-1 採樣地點與採樣地點的基本資料

採樣地點為台中市某生活污水處理廠，污水處理廠目前的接管率是 13.6%，接管戶數是 35,414 個家戶，污水處理效率是 43.1%。處理程序：污水採用二級生物處理；污泥處理則包括濃縮、厭氧消化、帶濾式脫水等單元。

污水處理廠各處理單元之水力停留時間(Hydraulic Retention Time, HRT)：攔污與沉沙池是 0.3 小時，初沉池是 1.6 小時，曝氣池是 5.0 小時，二沉池是 6.4 小時，消毒池是 1.0 小時(表 5)。

表 5 污水處理廠各處理單元之水力停留時間

處理單元	水力停留時間(小時)
攔污與沉沙池	0.3
初沉池	1.6
曝氣池	5.0
二沉池	6.4
消毒池	1.0

平均日進流水污水量：52036 立方公尺

平均日放流水污水量：52746 立方公尺

2-2 採樣設計與採樣流程

採樣設計為了符合研究目的，測定污水處理廠各個處理單元之壬基苯酚分布，並且期望觀察季節上與日夜間的是否有分布上的差異。所以採樣時間設計了三天，分別為 2008/11/14、2008/12/17 與 2009/2/12 三天。

採樣單元共計 11 處，進流水、初沉池、曝氣池(進)、曝氣池(出)、二沉池、消毒池、放流水、迴流污泥、濃縮污泥、消化污泥、污泥餅，如

圖 7 所示。

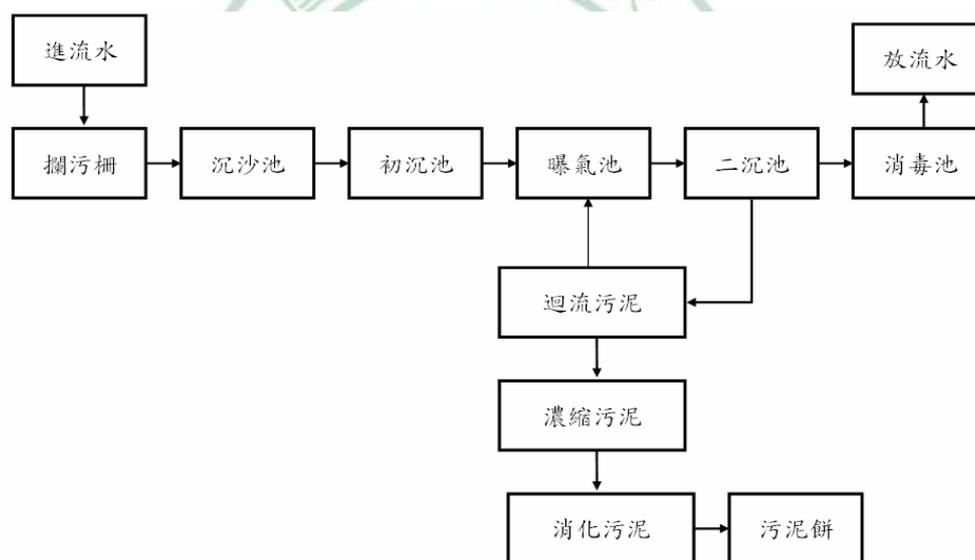


圖 7 污水處理廠採樣單元

採樣流程以符合能採集具代表性且體積足夠的樣本為主，參考環保署採樣方法 NIEA W109.51C。採樣器具是以不鏽鋼採樣器進行採樣，採樣前先以採樣單元之樣本作三次的清洗動作，確保樣本不會因前一個採樣單元之樣本而有交叉污染的現象。以混樣(Composite samples)的方式進

行採樣，之後將採集完畢的樣本裝入褐色玻璃瓶。為了避免污染，褐色玻璃瓶瓶口處加封石蠟膜，並標記標籤。

採樣樣本安全運送至實驗室，為了避免分析物降解，會先作樣本的處理與保存。污水樣本先以 $0.45\ \mu\text{m}$ 過濾膜過濾，再以溫度 4°C 冷藏，並在採樣結束一週內完成樣本分析。濕基污泥則放置培養皿，以溫度 45°C 烘乾，在烘乾結束後立即作樣本之分析。



第三節、實驗試劑

- (1) 壬基苯酚 (4-nonylphenol, 85% p-isomers, Fluka, USA)
- (2) 二氯甲烷 (dichloromethane, HPLC 級, Tedia, USA)
- (3) 氯化氫 (hydrochloric acid, Sigma, Germany)
- (4) 氫氧化鈉 (sodium hydroxide, 和光純藥工業株式會社, Japan)
- (5) 氰化甲烷 (acetonitrile, HPLC 級, ECHO, Taiwan)
- (6) 甲醇 (methanol, HPLC 級, ECHO, Taiwan)

第四節、實驗器材

- (1) 恆溫水浴槽 (thermostated shaker, Model B603, Firstek, Taiwan)
- (2) 分液漏斗震盪器 (funnel shaker, Model SA-31, Yamato, Japan)
- (3) 超音波震盪器 (ultrasonic cleaner, DC400H, Delta, Taiwan)
- (4) 離心機 (centrifuge, model 4000, KUBOTA, Japan)
- (5) 微量天平 (microbalance, ER-182A, AND, Japan)
- (6) 漩渦式震盪器 (Vortex, Vortex-2 Genie, Scientific Industries, USA)
- (7) 氮氣濃縮裝置 (N₂ evaporator, six-port, CRS, USA)
- (8) 玻璃纖維濾紙 (glass filter, 1.2 μm 47mm, watertman GF/A, USA)
- (9) 醋酸纖維濾紙 (cellulose acetate, 0.45 μm 47mm, ADVANTEC, Japan)

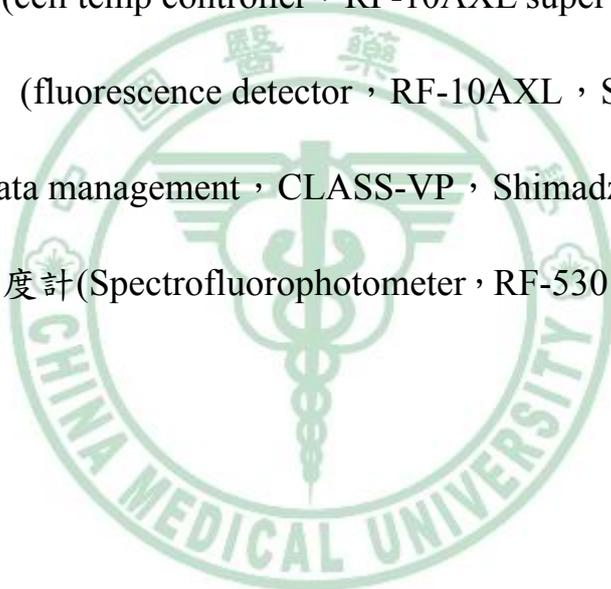
第五節、試劑配置

1. 去離子水：以 Millipore 系統所產生之去離子水，其電阻達 $18.2 \text{ M}\Omega$ /cm。本研究之水溶液均以去離子水配製
2. 壬基苯酚標準溶液：秤取壬基苯酚化合物 12.48mg，以甲醇定量至 100mL，配成濃度 $124.8 \mu\text{g/mL}$ 的壬基苯酚標準溶液，保存於 4°C 褐色玻璃瓶內。
3. 0.6 N 鹽酸溶液：12 N 鹽酸取 5 mL，加入體積 100 mL 之去離子水，配製成 0.6 N 之鹽酸溶液。



第六節、分析儀器

- (1) 除泡裝置(degasser, DGU-20A3, Shimadzu, Japan)
- (2) 幫浦(pump, LC-20AD, Shimadzu, Japan)
- (3) 樣本自動注入器 (autosampler, SIL-20A, Shimadzu, Japan)
- (4) 管柱恆溫器(column oven, CTO-20AC, Shimadzu, Japan)
- (5) 分離管柱 (column, 5 μ m 150x4.6mm C₁₈, Supelco, USA)
- (6) 溫度控制器(cell temp controller, RF-10AXL super, Shimadzu, Japan)
- (7) 螢光偵測器 (fluorescence detector, RF-10AXL, Shimadzu, Japan)
- (8) 分析軟體(data management, CLASS-VP, Shimadzu, Japan)
- (9) 螢光分光光度計(Spectrofluorophotometer, RF-5301, Shimadzu, Japan)



第七節、分析方法的建立

7-1 分析儀器條件測試

以高效液相層析儀搭配螢光偵測器分析壬基苯酚化合物，使用的移動相以氰化甲烷與去離子水混合，分析管柱材質為 C₁₈，並測試出儀器之最佳分析條件。

7-2 酸水解方法可行性測試

以酸水解搭配液相萃取為本研究的分析方法基礎，並測試方法可行性。先以生活污水處理廠樣本作測試，評估加酸水解法是否能偵測壬基苯酚的濃度，且比較樣本加酸水解與不加酸水解是否有濃度差異。之後再測試生活污水處理廠各單元樣本，初略觀察各單元壬基苯酚濃度是否有一定的變化。綜合上述結果評估加酸水解的方法可行性。

7-3 分析方法之最佳條件測試

經過方法可行性試驗，進一步作分析方法建立。分別測試酸水解之酸度、水解之溫度及水解之時間，以求得最佳的方法條件。

7-4 分析方法之品質保證及管制(QA/QC)的建立

7-4-1 檢量線建立

壬基苯酚標準溶液以 3 倍序列稀釋配置得到 5 點檢量線濃度，計算校正曲線，R 平方值須達 0.995 以上。

7-4-2 同日間及異日間之精確性和準確性測試

為了壬基苯酚分析方法之實驗定量分析的確認，將壬基苯酚標準溶液在同日(intra-day)及異日(inter-day)，以高效液相層析儀搭配螢光偵測器分析標準溶液。再計算同日間及異日間之精確性和準確性。

7-4-3 長時間分析品質管制測試

為了確保長時間分析之儀器的穩定性及分析數據的可信度，本研究每分析 10 個樣本即測試一次 QC 樣本。在所有樣品分析結束後，計算所有 QC 樣本之滯留時間、波峰面積及波峰高度之變異係數 (CV%)。

7-4-4 最低偵測極限測試

最低偵測極限是以美國材料試驗協會(American Society for Testing and Materials, ASTM)的定義作測試。選取標準品檢量線的最低濃度作 10 次重覆分析，再以分析所得到的波峰面積作計算。

7-4-5 添加回收率測試

添加回收率測試是評估整個分析流程中樣本之壬基苯酚可能流失的量，測試過程是以真實樣本當基質。所分析所得重比上已知添加量的百分比為其添加回收率(%)。

7-4-6 儲存穩定性測試

壬基苯酚儲存溶液分別放置在 4°C 與室溫下，每隔 7 天測試一次，並計算其儲存穩定性。觀察 28 天之儲存溶液的穩定性變化。

第八節 樣本分析結果的探討

求得最佳的分析方法條件後，會將其應用在分析生活污水處理廠之樣本。觀察各個生活污水處理單元之壬基苯酚濃度變化。並做下列幾點之探討：

- 一、採樣期間進流水的穩定度。
- 二、三次採樣期間生活污水處理廠之污水與污泥壬基苯酚濃度趨勢。
- 三、夏季與冬季之生活污水處理廠之污水與污泥壬基苯酚濃度趨勢。
- 四、污水處理廠對於壬基苯酚之移除效率。
- 五、污水處理廠之生態風險評估。



第四章、研究結果

第一節、分析儀器條件測試

將壬基苯酚之標準溶液以螢光分光光度計作螢光波長的測試。激發光(excitation)最佳值為 268 nm，放射光(emission)最佳值為 304 nm。以移動相氰化甲烷與去離子水混合比 8:2 與管柱溫度 30°C，可以分析壬基苯酚化合物，並且得到不受其他化合物干擾的層析圖譜(表 6)。

表 6 分析儀器條件

HPLC/Fluorescence Detector	Shimadzu System
Column	C ₁₈ column, Supelco 150 x 4.6 mm, 5 μm
Mobile phase	Acetonitrile : DI water = 8 : 2(v/v)
Detector	EX : 268 nm EM : 304 nm
Oven	30°C

EX : excitation

EM : emission

第二節、酸水解方法可行性測試

2-1 污水樣本酸水解方法可行性測試

以污水廠樣本作酸水解試驗，以本研究之前處理方法作處理。取等量且均質的污水處理廠之放流水，加入 0.5 mL，0.6 N 鹽酸作處理。三次不同時間之污水廠放流水樣本，樣本重複試驗為 3，分析所得結果作比較，結果如表 7：

表 7 三次污水樣本酸水解試驗

次數	前處理方法	分析結果 ($\mu\text{g/L}$)	污水樣本 CV%	相差倍數	三次平均 相差倍數
第一次	不加酸	6.55	10.23	1.84	1.48
	加酸	12.07	2.53		
第二次	不加酸	4.15	7.11	1.18	
	加酸	4.91	3.56		
第三次	不加酸	3.92	3.01	1.41	
	加酸	5.52	6.65		
三次平均	不加酸	4.87	6.78	1.54	1.48
	加酸	7.50	4.25		

三次樣本酸水解試驗結果均以加酸水解前處理分析濃度來的好，平均相差倍數為 1.54 倍。

2-2 污泥樣本酸水解方法可行性測試

以污泥廠樣本作酸水解試驗，以本研究之前處理方法作處理。取等量且均質的污水處理廠之污泥餅，加入 0.5 mL，0.6 N 鹽酸作處理。兩次不同時間之污水廠污泥餅樣本，樣本重複試驗為 3，分析所得結果作比較，結果如表 8：

表 8 兩次污泥樣本酸水解試驗

次數	前處理方法	分析結果濃度 mg/kg-d. w.	污泥樣本 CV%	相差倍數	兩次平均 相差倍數
第一次	不加酸	230.31	0.78	1.02	0.95
	加酸	234.18	0.72		
第二次	不加酸	93.16	0.79	0.87	
	加酸	81.50	0.84		
兩次平均	不加酸	161.74	0.79	0.98	
	加酸	157.84	0.78		

兩次樣本酸水解試驗結果以加酸水解或不加酸水解前處理的分析濃度差異不大，平均相差倍數為 0.98 倍。

第三節、樣本前處理方法之最佳條件測試

3-1 pH 值影響污水樣本萃取效率之比較

取等量且均質的生活污水處理廠之放流水，加入不同酸度的鹽酸(不加酸、pH5、pH3、pH1 與加入 0.5mL 之 0.6 N 鹽酸，其 pH 值小於 1)作酸水解測試，樣本重複試驗為 3，分析所得結果再作比較。

表 9 pH 值影響污水樣本萃取效率之比較

酸度	分析結果濃度($\mu\text{g/L}$)	污水樣本 S.D.	污水樣本 CV%
不加酸	4.86	0.12	3.01
pH 值 5	5.48	0.20	4.43
pH 值 3	5.65	0.29	6.40
pH 值 1	7.03	0.19	3.41
加酸 0.6N 0.5mL	6.84	0.37	6.65

CV : coefficient of variation

S.D. : standard deviation

n=3

不加酸、pH5、pH3、pH1 與加入 0.5 mL 之 0.6 N 鹽酸之平均濃度分別為 4.86、5.48、5.65、7.03、6.84 $\mu\text{g/L}$ ，變異係數(coefficient of variation, cv)分別為 3.01、4.43、6.40、3.41、6.65% (表 9)。

3-2 水溫影響污水樣本萃取效率之比較

取等量且均質的生活污水處理廠之放流水，作用不同溫度(室溫下、50°C、70°C、90°C)作鹽酸水解測試，樣本重複試驗為 3，分析所得結果再作比較。

表 10 水溫影響污水樣本萃取效率之比較

溫度	分析結果濃度($\mu\text{g/L}$)	污水樣本 S.D.	污水樣本 CV%
室溫	3.75	0.17	5.69
50°C	5.15	0.16	3.85
70°C	6.82	0.32	5.88
90°C	6.16	0.34	6.78

CV : coefficient of variation

S.D. : standard deviation

n=3

室溫下、50°C、70°C、90°C 之平均濃度分別為 3.75、5.15、6.82、6.16 $\mu\text{g/L}$ ，變異係數(coefficient of variation, cv)分別為 0.17、0.16、0.32、0.34 % (表 10)。

3-3 時間影響污水樣本萃取效率之比較

取等量且均質的生活污水處理廠之放流水，作用不同水解時間(0min、30min、60min、90min、120min)作鹽酸水解測試，樣本重複試驗為3，分析所得結果再作比較。

表 11 時間影響污水樣本萃取效率之比較

時間	分析結果濃度($\mu\text{g/L}$)	污水樣本 S.D.	污水樣本 CV%
0 分鐘	3.47	0.19	6.80
30 分鐘	4.23	0.19	5.52
60 分鐘	6.91	0.39	6.92
90 分鐘	6.82	0.24	4.37
120 分鐘	4.77	0.19	5.02

CV : coefficient of variation

S.D. : standard deviation

n=3

0min、30min、60min、90min、120min 之平均濃度分別為 3.47、4.23、6.91、6.82、4.77 $\mu\text{g/L}$ ，變異係數(coefficient of variation, cv)分別為 6.80、5.51、6.91、4.36、5.02%(表 11)。

第四節、分析方法之品質保證及管制(QA/QC)的建立

4-1 檢量線的建立

本研究分析樣本所配置的濃度檢量線，是利用波峰面積比對檢量線不同濃度作圖(圖 8、表 12)。從檢量線圖可以看出波峰面積比對檢量線不同濃度呈現良好的線性關係，其 R 平方值為 0.999。標準品濃度範圍為 2.1~171.2 ng/mL，標準品濃度分別為 171.2、57.1、19.0、6.3、2.1 ng/mL。

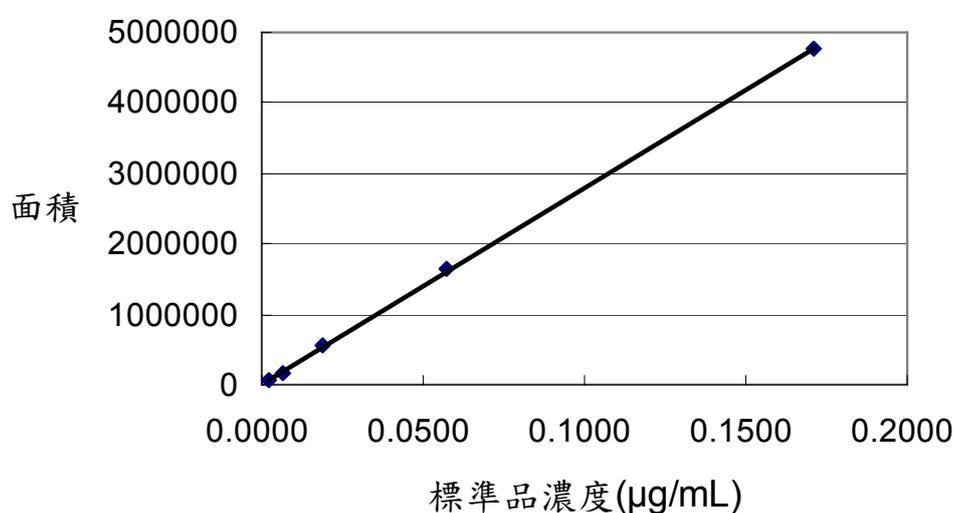


圖 8 壬基苯酚標準品檢量線

表 12 壬基苯酚標準品檢量線濃度範圍

標準品	迴歸方程式	檢量線濃度範圍	R 平方值
壬基苯酚	$y = 27881829 x + 12747$	2.1~171.2(ng/mL)	0.999

4-2 同日間及異日間之精確性和準確性

在壬基苯酚的分析方法為了實驗定量分析之確認，將壬基苯酚標準溶液(171.2、19.0、6.3、2.1 ng/mL)在同日(intra-day)及異日(inter-day)以高效液相層析儀搭配螢光偵測器分析標準溶液。

一、同日間之精確性和準確性：

於同日當天先建立一條校正曲線。再分別取極低、低、中、高三種濃度(171.2、19.0、6.3、2.1 ng/mL)之壬基苯酚標準品溶液，於同日內分別於三個不同時間點各分析一次。將三次分析結果以當日校正曲線，計算其測量濃度，並計算其精確性(CV%)及準確性(bias%)。

二、異日間之精確性和準確性：

於異日當天先建立一條校正曲線。再分別取極低、低、中、高三種濃度(171.2、19.0、6.3、2.1 ng/mL)之壬基苯酚標準品溶液，於異日內分別於三個不同時間點各分析一次。將三次分析結果以當日校正曲線，計算其測量濃度，並計算其精確性(CV%)及準確性(bias%)。

結果如表 13 所示，在 2.1~171.2 ng/mL 之濃度範圍內之壬基苯檢量線，均具有良好之線性關係($R^2 > 0.995$)。且同日與異日分析之精確性(CV%)及準確性(bias%)，除了異日極低濃度的精確性(CV%)為 12.8%，其他均小於 10%，表示精確性(CV%)及準確性(bias%)皆在可接受之範圍內。

表 13 同日間及異日間之精確性和準確性

濃度(ng/mL)	同日			異日		
	精確性 ^a		準確性 ^b	精確性 ^a		準確性 ^b
	平均值±標準差	CV%	bias%	平均值±標準差	CV%	bias%
2.11	1.91±0.07	3.66	-9.81	1.91±0.24	12.8	-9.71
6.34	6.24±0.24	3.84	-1.60	5.99±0.55	9.18	-5.57
19.02	19.30±0.25	1.30	1.45	19.23±0.45	2.31	1.09
171.19	171.00±0.69	0.41	-0.12	170.98±0.58	0.34	-0.12

a.精確性(CV%) = (標準偏差/平均濃度) × 100%

b.準確性(bias%) = [(平均濃度 - 真實濃度)/真實濃度] × 100%

CV : coefficient of variation

n=3

4-3 長時間分析品質管制

針對長時間分析時，為確保儀器的穩定性及分析數據的可信度，本研究每分析 10 個樣本即測試一次 QC 樣本，在所有樣品分析結束後，計算所有 QC 樣本之滯留時間、波峰面積及波峰高度之變異係數 (CV%)，如表 14。

長時間分析品質管制測試結果，滯留時間、波峰面積與波峰高度之標準差(standard deviation, S.D.)分別為 0.05、2511.38、2657.78，滯留時間、波峰面積與波峰高度之變異係數(coefficient of variation, cv)分別為 0.73%、0.15%、2.53%。變異係數均小於 3%，由此可看出長時間分析具有良好的穩定性。



表 14 長時間分析品質管制測試結果

	QC 樣本	平均值	S.D.	CV%
	7.07	7.01	0.05	0.73
滯留時間(分鐘)	6.99			
	6.98			
	1719830	1717503.33	2511.38	0.15
波峰面積	1717839			
	1714841			
	102156	105223.67	2657.78	2.53
波峰高度	106681			
	106834			

CV : coefficient of variation

S.D. : standard deviation

n=3

4-4 最低偵測極限測試

最低偵測極限是以美國材料試驗協會(American Society for Testing and Materials, ASTM)的定義作測試。選取標準品檢量線的最低濃度作 10 次重覆分析，再以分析所得到的波峰面積作計算。

偵測極限(LOD)計算公式如下：

$$\text{偵測極限} = 3 \times \frac{\text{S.D.}^{\text{a}}}{\text{平均值}^{\text{b}}} \times \text{最低檢量線濃度} \times \text{注射量}$$

^a. S.D.：波峰面積標準差

^b. 波峰面積平均值

n=10

最低偵測極限測試結果如表 15。標準品最低檢量線濃度為 2.1ng/mL，分析所得之波峰面積平均值為 63430.09，標準差(standard deviation, S.D.)為 5436.37，計算所得偵測極限(LOD)為 10.8 pg。

表 15 最低偵測極限測試結果

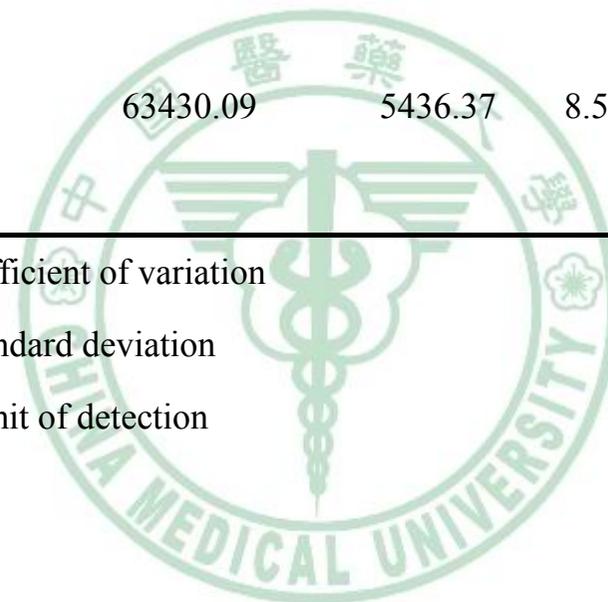
最低濃度 (ng/mL)	波峰面積平均值	S.D.	CV%	LOD(pg)
2.1	63430.09	5436.37	8.57	10.8

CV : coefficient of variation

S.D. : standard deviation

LOD : limit of detection

n=10



4-5 添加回收率測試

添加回收率測試是評估整個分析流程中樣本之壬基苯酚可能流失的量。測試過程是以真實樣本當基質，如此更能反應真實樣本分析的狀況。添加不同量的壬基苯酚化合物至等量且均質的樣本中，按照實驗步驟作酸水解、萃取、上機分析，樣本重複試驗為3。

添加回收率(%)計算公式如下：

$$\text{添加回收率(\%)} = \frac{\text{分析所得量}}{\text{已知添加量}} \times 100\%$$

污水樣本添加回收率測試是以放流水當基質，樣本重複試驗為3。污水樣本添加壬基苯酚化合物的量分別為 130、65、33 ng，添加回收率之結果分別為 80.6、84.7、77.0%，平均添加回收率為 80.8%，變異係數 (coefficient of variation, cv)分別為 1.25、7.11、3.53%(表 16)。

污泥樣本添加回收率測試是以污泥餅當基質，樣本重複試驗為3。污泥樣本添加壬基苯酚化合物的量分別為 1.20、0.24 μg，添加回收率之結果分別為 82.0、77.7%，平均添加回收率為 79.8%，變異係數(coefficient of variation, cv)分別為 0.64、1.68%(表 17)。

表 16 污水樣本添加回收率測試結果

等級	已知添加量 (ng)	分析所得量 (ng)	S.D.	CV (%)	添加回收率 (%)	平均添加回收率 (%)
高	130	105	1.58	1.25	80.6	80.8
中	65	55	5.50	7.11	84.7	
低	33	25	1.67	3.53	77.0	

CV : coefficient of variation

S.D. : standard deviation

n=3

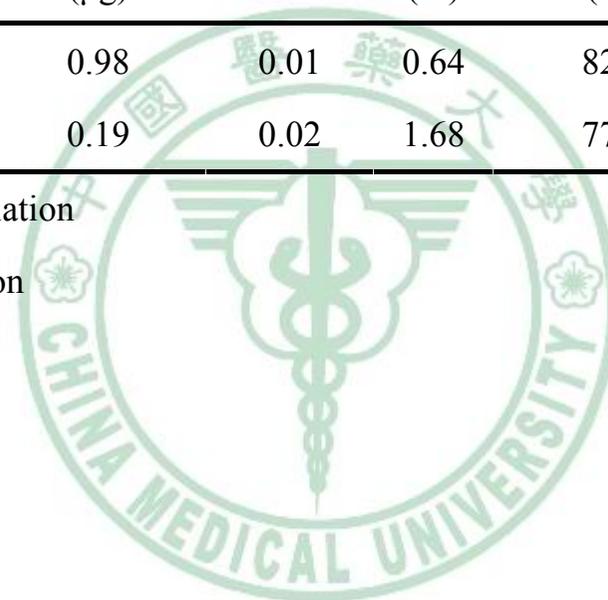
表 17 污泥樣本添加回收率測試結果

等級	已知添加量 (μg)	分析所得量 (μg)	S.D.	CV (%)	添加回收率 (%)	平均添加回收率 (%)
高	1.20	0.98	0.01	0.64	82.0	79.8
低	0.24	0.19	0.02	1.68	77.7	

CV : coefficient of variation

S.D. : standard deviation

n=3



4-6 儲存穩定性測試

配置三種濃度(171.2、19.0、2.1 ng/mL)壬基苯酚的儲存溶液，並分別存放於室溫與 4°C 下。在每次分析當天先建立一條校正曲線。再分析三種濃度之壬基苯酚的儲存溶液，三重覆分析，將三種濃度之儲存溶液的分析結果以當日校正曲線，計算其測量濃度，並計算其儲存穩定性(%)。若儲存穩定性在 90~110%之間，表示儲存溶液在可接受範圍。分析的天數分別為第 0 天、第 7 天、第 21 天、第 28 天(表 18)。

儲存穩定性(%)計算式如下：

$$\text{儲存穩定性(\%)} = \frac{\text{儲存樣品之分析濃度}}{\text{原始配製濃度}} \times 100\%$$

圖十四、十五為壬基苯酚的儲存溶液分別存放於室溫與 4°C 下，儲存穩定性的測試結果(圖 9-10)。結果得知，壬基苯酚的儲存溶液存放在 4°C 與室溫下，在前 7 天差異不大，而在第 7 天後 4°C 與室溫之儲存穩定性差異隨時間加大，而以 4°C 的穩定性比較好。

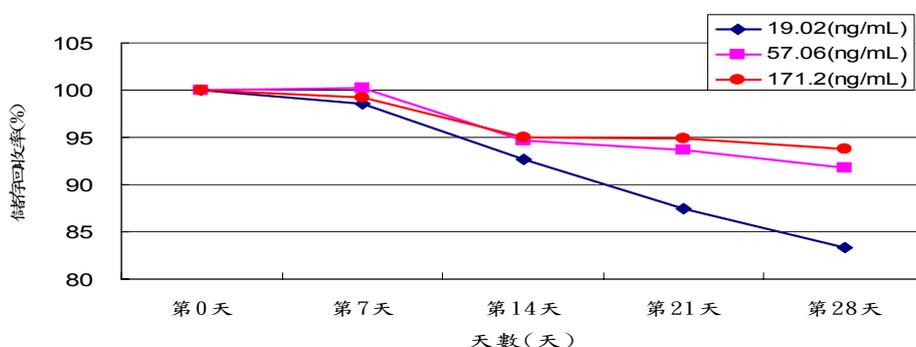


圖 9 溫度 4°C 下壬基苯酚儲存溶液的儲存穩定性

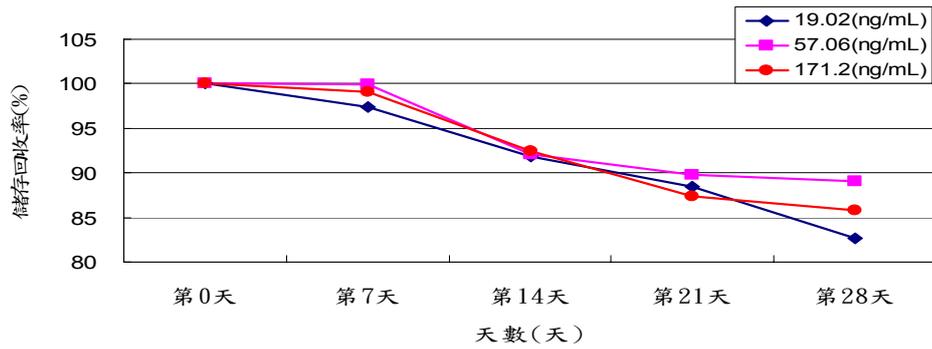


圖 10 室溫下壬基苯酚儲存溶液的儲存穩定性

表 18 儲存穩定性的測試結果

儲存溫度	4°C			室溫		
	配置濃度 高	中	低	高	中	低
	171.2 (ng/mL)	19.0 (ng/mL)	2.1 (ng/mL)	171.2 (ng/mL)	19.0 (ng/mL)	2.1 (ng/mL)
儲存天數(天)	0	7	14	21	28	
	100.0	99.2	95.0	94.9	93.8	100.0
	100.0	100.3	94.6	93.7	91.8	100.0
	100.0	98.6	92.7	87.4	83.3	100.0
	100.0	99.0	92.4	87.4	85.8	100.0
	100.0	99.9	92.1	89.7	89.1	100.0
	100.0	97.4	91.8	88.4	82.7	100.0

第五節、生活污水處理廠之各處理單元樣本分析結果

5-1 污水採樣樣本分析結果

第一次污水採樣所分析的結果，濃度平均範圍為 3.90~14.94 $\mu\text{g/L}$ ，變異係數(CV%)範圍分別為 1.01~9.87%。

第二次污水採樣所分析的結果，濃度平均範圍為 4.41~8.69 $\mu\text{g/L}$ ，變異係數(CV%)範圍分別為 1.22~6.89%。

第三次污水採樣所分析的結果，濃度平均範圍為 4.04~7.57 $\mu\text{g/L}$ ，變異係數(CV%)範圍分別為 1.50~3.18%。

三次之進流水、初沉池、曝氣池(進)、曝氣池(出)、二沉池、消毒池、放流水、各採樣點之平均濃度範圍為 4.83~9.27 $\mu\text{g/L}$ 。(表 19-22)

5-2 污泥採樣樣本分析結果

第一次污泥採樣所分析的結果，濃度平均範圍為 9.36~281.61 mg/kg-d.w. ，變異係數(CV%)範圍分別為 0.78~2.58%。

第二次污泥採樣所分析的結果，濃度平均範圍為 11.95~185.47 mg/kg-d.w. ，變異係數(CV%)範圍分別為 1.31~3.95%。

第三次污泥採樣所分析的結果，濃度平均範圍為 12.93~147.24 mg/kg-d.w. ，變異係數(CV%)範圍分別為 1.55~2.67%。

三次之曝氣池(進)、曝氣池(出)池、迴流污泥、濃縮污泥、消化污泥、污泥餅各採樣點之平均濃度範圍為 11.55~235.89 $\mu\text{g/L}$ (表 23-26)。

表 19 第一次污水採樣分析結果

處理單元名稱	污水分析平均濃度($\mu\text{g/L}$)	污水樣本	
		污水樣本 S.D.	CV%
進流水	7.88	0.62	9.76
初沉池	9.88	0.20	2.52
曝氣(進)	3.90	0.12	3.82
曝氣(出)	4.64	0.37	9.87
消毒池	7.86	0.06	1.01
出流水	14.94	0.31	2.53

CV : coefficient of variation

S.D. : standard deviation

n=3

表 20 第二次污水採樣分析結果

處理單元名稱	污水分析平均濃度($\mu\text{g/L}$)	污水樣本 S.D.	污水樣本 CV%
進流水	8.69	0.09	1.29
初沉池	7.07	0.07	1.22
曝氣(進)	5.22	0.30	7.22
曝氣(出)	4.51	0.19	5.30
二沉池	4.41	0.11	2.98
消毒池	4.97	0.11	2.79
出流水	5.30	0.30	6.89

CV : coefficient of variation

S.D. : standard deviation

n=3

表 21 第三次污水採樣分析結果

處理單元名稱	污水分析平均濃度($\mu\text{g/L}$)	污水樣本 S.D.	污水樣本 CV%
進流水	7.19	0.18	3.18
初沉池	6.55	0.10	1.93
曝氣(進)	5.37	0.08	1.93
曝氣(出)	5.75	0.12	2.67
二沉池	5.84	0.08	1.69
消毒池	4.04	0.07	2.17
出流水	7.57	0.09	1.50

CV : coefficient of variation

S.D. : standard deviation

n=3

表 22 三次污水採樣平均分析結果

處理單元名稱	污水分析平均濃度($\mu\text{g/L}$)
進流水	7.92
初沉池	7.83
曝氣(進)	4.83
曝氣(出)	4.96
二沉池	5.12
消毒池	5.62
出流水	9.27

n=3

表 23 第一次污泥採樣分析結果

處理單元名稱	污泥分析平均濃度		污泥樣本
	(mg/kg-d.w.)	污泥樣本 S.D.	CV%
曝氣(進)	13.05	0.27	2.58
曝氣(出)	9.36	0.16	2.11
迴流池	9.94	0.18	2.24
消化池	281.61	2.91	1.30
污泥餅	230.40	1.43	0.78

CV : coefficient of variation

S.D. : standard deviation

n=3

表 24 第二次污泥採樣分析結果

處理單元名稱	污泥分析平均濃度		污泥樣本
	(mg/kg-d.w.)	污泥樣本 S.D.	CV%
曝氣(進)	14.51	0.15	1.31
曝氣(出)	12.38	0.17	1.72
迴流池	11.95	0.15	1.57
濃縮池	185.47	7.76	3.14
消化池	172.00	9.04	3.95
污泥餅	144.87	3.73	1.94

CV : coefficient of variation

S.D. : standard deviation

n=3

表 25 第三次污泥採樣分析結果

處理單元名稱	污泥分析平均濃度		污泥樣本	
	(mg/kg-d.w.)	污泥樣本 S.D.	CV%	
曝氣(進)	16.55	0.35	2.67	
曝氣(出)	12.93	0.19	1.79	
迴流池	13.85	0.19	1.71	
濃縮池	99.52	2.05	2.58	
消化池	139.40	2.68	2.40	
污泥餅	147.24	1.82	1.55	

CV : coefficient of variation

S.D. : standard deviation

n=3

表 26 三次污泥採樣平均分析結果分析結果

處理單元名稱	污泥分析平均濃度	
	(mg/kg-d.w.)	
曝氣(進)	14.70	
曝氣(出)	11.55	
迴流池	11.91	
濃縮池	204.32	
消化池	235.89	
污泥餅	206.36	

n=3

第五章、討論

第一節、探討樣本酸水解試驗結果

1-1 探討污水樣本酸水解試驗結果

第一次污水加酸水解與不加酸水解測試結果之平均濃度分別為 12.7、6.55 $\mu\text{g/L}$ ，濃度相差倍數為 1.84 倍。

第二次污水加酸水解與不加酸水解測試結果之平均濃度分別為 4.91、4.15 $\mu\text{g/L}$ ，濃度相差倍數為 1.18 倍。

第三次污水加酸水解與不加酸水解測試結果之平均濃度分別為 5.52、3.92 $\mu\text{g/L}$ ，濃度相差倍數為 1.41 倍。

三次平均污水加酸水解與不加酸水解測試結果之平均濃度分別為 7.50、4.87 $\mu\text{g/L}$ ，濃度相差倍數為 1.54 倍。

由分析結果濃度直接比較差異，發現加酸水解之平均濃度比上不加酸水解的平均濃度為 1.54 倍(圖 11)。所以倍數比來看仍然有差異，為求實驗更精準的數據結果，污水樣本之前處理還是選定加酸水解作處理。

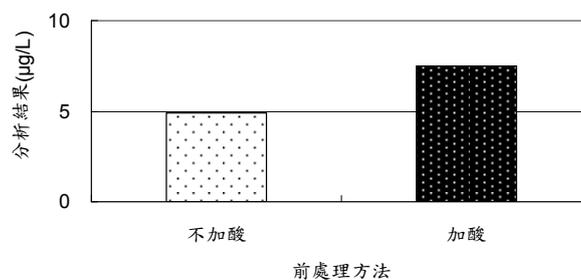


圖 11 污水樣本酸水解試驗濃度比較

1-2 探討污泥樣本酸水解試驗結果

第一次污泥加酸水解與不加酸水解測試結果之平均濃度分別為 234.18、230.31 mg/kg-d. w.，濃度相差倍數為 1.02 倍。

第二次污泥加酸水解與不加酸水解測試結果之平均濃度分別為 81.5、93.16 mg/kg-d. w.，濃度相差倍數為 0.87 倍。

兩次污泥平均加酸水解與不加酸水解測試結果之平均濃度分別為 157.84、161.74 mg/kg-d. w.，濃度相差倍數為 0.98 倍。

由分析結果濃度直接比較差異，發現加酸水解之平均濃度比上不加酸水解之平均濃度為 0.98 倍(圖 12)。所以濃度倍數比無顯著差異，因此為求實驗便利污泥樣本之前處理選定不加酸水解作處理。

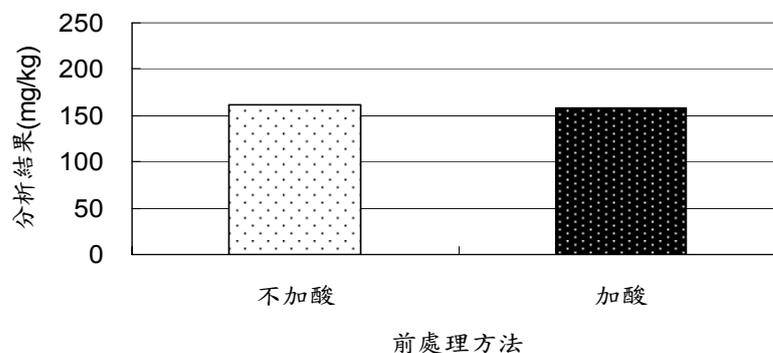


圖 12 污泥樣本酸水解試驗濃度比較

第二節、探討分析方法之條件

2-1 探討 pH 值影響污水樣本萃取效率

不加酸、pH5、pH3、pH1 與加入 0.5 mL 之 0.6 N 鹽酸(pH<1)之平均濃度分別為 4.86、5.48、5.65、7.03、6.84 $\mu\text{g/L}$ (n=3)，變異係數(CV%)分別為 3.01、4.43、6.40、3.41、6.65%。

由 pH 值影響污水樣本萃取效率(圖 13)，可以觀察到平均濃度隨著 pH 值的下降而有上升的趨勢，又以 pH 值 1 達到最高點。因為調整酸鹼度耗費時間長，考量實驗前處理之方便性，以加 0.5 mL 之 0.6 N 鹽酸(pH<1)與 pH 值 1 作比較，看兩者是否有差異。以無母數統計檢定比較兩者，Mann-Whitney 統計檢定結果，雙尾檢定之 P 值為 0.66，遠大於雙尾檢定之虛無假設 α 值 0.05。

由統計結果來看兩者無顯著差異，因此樣本之前處理選定加 0.5 mL 之 0.6 N 酸(pH<1)作處理。

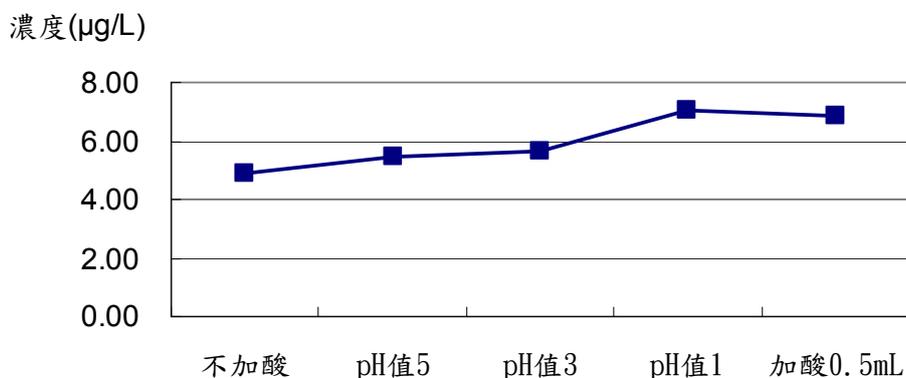


圖 13 pH 值影響污水樣本萃取效率

2-2 探討水溫影響污水樣本萃取效率

室溫下、50°C、70°C、90°C 之平均濃度分別為 3.75、5.15、6.82、6.16 $\mu\text{g/L}$ ($n=3$)，變異係數(CV%)分別為 0.17、0.16、0.32、0.34%。

由水溫影響污水樣本萃取效率(圖 14)，可以觀察到平均濃度隨著溫度的上升而有上升的趨勢，又以 70~90°C 達到穩定。但 90°C 水溫太高，預熱時間較長，考量實驗快速性，以 70°C 與 90°C 作比較，看兩者是否有差異。以無母數統計檢定比較兩者，Mann-Whitney 統計檢定結果，雙尾檢定之 P 值為 0.05，大於雙尾檢定之虛無假設 α 值 0.05。

由統計結果來看兩者無顯著差異，因此樣本之前處理選定水解溫度為 70°C。

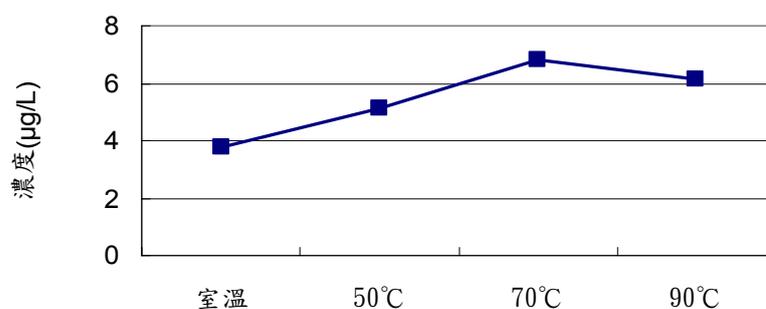


圖 14 水溫影響污水樣本萃取效率

2-3 探討時間影響污水樣本萃取效率

0min、30min、60min、90min、120min 之平均濃度分別為 3.47、4.23、6.91、6.82、4.77 $\mu\text{g/L}$ ，變異係數(CV%)分別為 6.80、5.51、6.91、4.36、5.02%。

由時間影響污水樣本萃取效率(圖 15)，可以觀察到平均濃度隨著時間而有上升又些許下降的趨勢，又以 60 分鐘到 90 分鐘達到穩定。考量實驗快速性，以 60 分鐘與 90 分鐘作比較，看兩者是否有差異。以無母數統計檢定比較兩者，Mann-Whitney 統計檢定結果，雙尾檢定之 P 值為 -0.22，遠大於雙尾檢定之虛無假設 α 值 0.05。

由統計結果來看兩者無顯著差異，因此樣本之前處理選定水解時間為 60 分鐘。

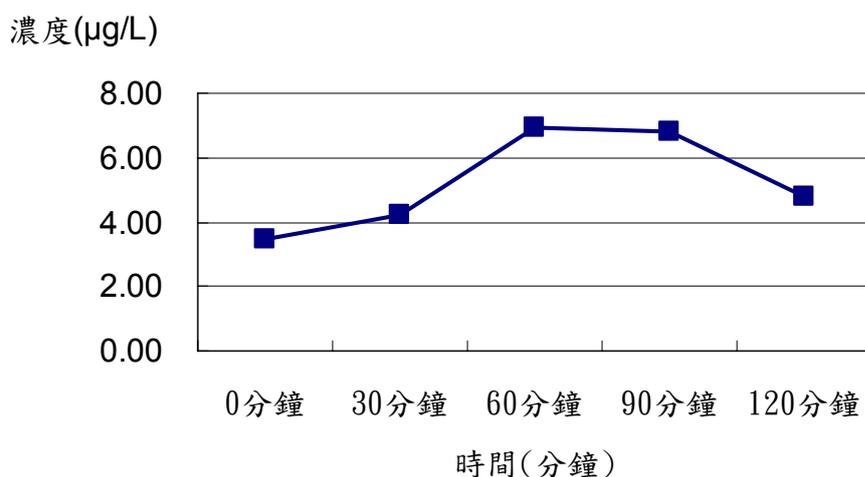


圖 15 時間影響污水樣本萃取效率

第三節、生活污水處理廠中壬基苯酚分析之品質保證及管制結果

生活污水處理廠中壬基苯酚分析之品質保證及管制(QA/QC)結果呈現如表 27 所示。本研究具有穩定又良好的品質保證及管制(QA/QC)結果。

檢量線建立，檢量線濃度範圍為 2.1~171.2 ng/mL，校正曲線呈現良好的線性關係，其 R 平方值為 0.999。同日間及異日間之精確性和準確性測試，同日精確性(CV%)為 0.41~3.84%，同日準確性(bias%)為 0.12~9.81%；異日精確性(CV%)為 0.34~12.8%，異日準確性(bias%)為 0.12~9.71%。長時間分析品質管制測試，滯留時間、波峰面積與波峰高度之變異係數(CV%)分別為 0.73%、0.15%、2.53%。添加回收率測試，污水樣本回收率是 80.8%；污泥樣本回收率是 79.8%。儲存穩定性測試，以儲存溶液濃度 171.2 ng/mL 看其穩定性，溫度 4°C 下，第 28 天儲存穩定性達 93.8%；溫度室溫下，第 14 天儲存穩定性達 92.4%。

表 27 生活污水處理廠中壬基苯酚分析之品質保證及管制(QA/QC)結果

內容	結果
檢量線建立	檢量線濃度範圍：2.1~171.2 ng/mL R ² ：0.999
同日間及異日間之精確性和準確性	同日精確性(CV%)：0.41~3.84% 同日準確性(bias%)：0.12~9.81% 異日精確性(CV%)：0.34~12.8% 異日準確性(bias%)：0.12~9.71%
長時間分析品質管制	n=3 滯留時間：0.73% 波峰面積：0.15% 波峰高度：2.53% n=3
最低偵測極限	n=3 最低偵測極限(LOD)：0.01 ng n=10
添加回收率	污水樣本回收率：80.8% 污泥樣本回收率：79.8% n=3
儲存穩定性	儲存溶液濃度：171.2 ng/mL 溫度 4°C 下：第 28 天 儲存穩定性達 93.8%。 溫度室溫下：第 14 天 儲存穩定性達 92.4%。 n=3

第四節、分析方法的建立

經過前述分析條件之測試，本研究所建立之前處理步驟如下(圖 16)：

4-1 污水樣本之前處理方法建立

- (1) 樣本作酸水解。取 6 mL 的樣本，每個樣本加量 0.6N，0.5 mL 鹽酸，放入恆溫水浴震盪器中，70°C 作用一小時。
- (2) 水解作用後之樣本，作液液萃取。加入 3 mL 二氯甲烷，以分液漏斗震盪器，900 rpm 均勻震盪 15 分鐘。
- (3) 樣本高速離心。將樣本以 3000 rpm 高速離心，使萃取液分層。
- (4) 樣本吹氮濃縮。取 2 mL 二氯甲烷萃取液，氮氣吹乾，以 1 mL 甲醇置。
- (5) 本利用高效液相層析儀搭配螢光偵測器進行分析。

4-2 泥樣本之前處理方法建立

- (1) 乾燥濕基污泥。將污水處理廠各單元之濕基污泥，放置 45°C 下的溫度烘乾。
- (2) 秤重樣本，先作第一次液液萃取。將已烘乾的樣本以微量天平秤重 2 g，放入分液漏斗中，置入 100 mL 去離子水與 50 mL 二氯甲烷，再以分液漏斗震盪器，900 rpm 均勻震盪 15 分鐘。
- (3) 萃取液吹氮濃縮，再以甲醇與去離子水置換。去離子水與二氯甲烷分成兩層，將分液漏斗中的二氯甲烷樣本萃取液，取出 5 mL 以氮氣吹乾，

再以 1 mL 甲醇與 5 mL 去離子水置換。

(4) 樣本作酸水解。取 6 mL 的樣本，每個樣本加量 0.6N，0.5 mL 鹽酸，放入恆溫水浴震盪器中，70°C 作用一小時。

(5) 水解作用後之樣本，作液液萃取。加入 3 mL 二氯甲烷，以分液漏斗震盪器，900 rpm 均勻震盪 15 分鐘。

(6) 樣本高速離心。將樣本以 3000 rpm 高速離心，使萃取液分層。

(7) 樣本吹氮濃縮。取 2 mL 二氯甲烷萃取液，氮氣吹乾，以 1 mL 甲醇置。

(8) 本利用高效液相層析儀搭配螢光偵測器進行分析。

4-3 儀器之分析條件

(1) 移動相流速 1 mL/min，成份組成以氰化甲烷：去離子水=8：2 (v/v) 混和。

(2) 分離管柱為 Supelco C₁₈ column(5 μm, 150 x 4.6 mm)。

(3) 管柱溫度設在 30°C。

(4) 螢光偵測器，激發波長為 268 nm，放射波長為 304 nm。

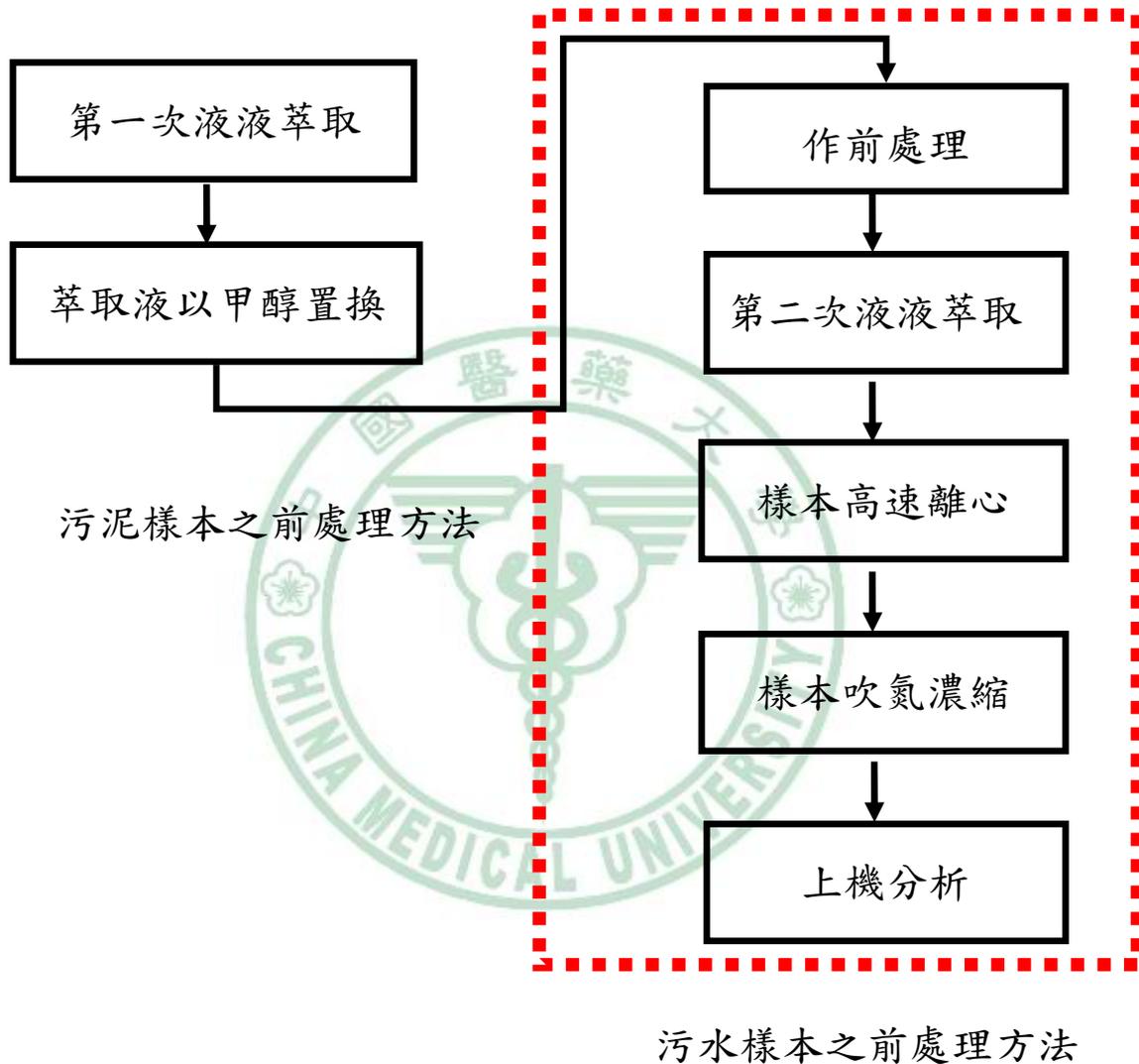


圖 16 污水與污泥樣本前處理步驟

第五節、探討生活污水處理廠之各處理單元樣本分析結果

5-1 探討三次採樣期間之進流水是否穩定

第一次污水採樣的進流水濃度為 7.88 $\mu\text{g/L}$ ，變異係數(CV%)為分別為 9.76%。第二次污水採樣的進流水濃度為 8.69 $\mu\text{g/L}$ ，變異係數(CV%)為分別為 1.29%。第三次污水採樣的進流水濃度為 7.19 $\mu\text{g/L}$ ，變異係數(CV%)為分別為 3.18%(表 28)。

表 28 三次採樣期間之進流水濃度

採樣次數	進流水濃度 ($\mu\text{g/L}$)
第一次採樣	7.88
第二次採樣	8.96
第三次採樣	7.19

以三次採樣之進流水所分析出來的濃度觀察三次採樣期間之進流水是否穩定。假設三次採樣期間之進流水濃度是穩定，表示生活污水處理廠在三次採樣期間受進流水之變異影響較小。

以無母數統計分析判別，判定三次採樣期間之進流水是否有無顯著差異。結果呈現，以Kruskal-Wallis作統計檢定，雙尾檢定之P值為0.11，大於雙尾檢定之虛無假設 α 值0.05，表示三次採樣期間之進流水濃度無顯著差異，也表示三次採樣期間之進流水是穩定的，生活污水處理廠在三次採樣期間受進流水之變異影響較小。

5-2 探討三次採樣期間生活污水處理廠之污水壬基苯酚濃度趨勢

生活污水處理廠各處理單元之污水樣本以前述最佳方法條件作酸水解，三次採樣之平均濃度來看生活污水處理廠的趨勢。發現結果呈現進流水進入初沉池有下降的現象，但不明顯幾乎與進流水差異不大。之後進入曝氣池(進)又下降約莫五分之二。隨著處理流程進入曝氣池(出)、二沉池與消毒池，有上升現象但不明顯。但放流水又比消毒池高了約莫二分之一(圖 16)。

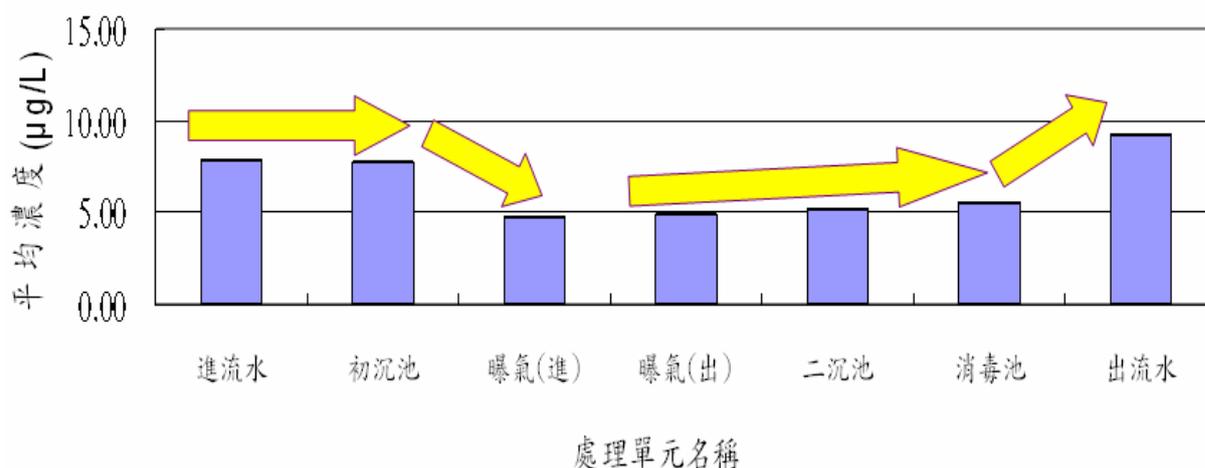


圖 17 三次採樣期間生活污水處理廠污水的壬基苯酚趨勢

探討上述可能之原因：因為壬基苯酚聚乙氧基醇的特性與一般化學物質不太相同，壬基苯酚聚乙氧基醇會因為生物降解反而會有上升之現象。故本研究才有放流水濃度反而比進流水濃度高的結果。

首先探討進流水至初沉池下降現象。可能原因為壬基苯酚為脂溶性容易吸附於懸浮固體上，而造成此單元之濃度些微下降。

進入曝氣池(進)又下降約莫五分之二，進流水與初沉池之平均濃度分

別為 7.92、7.83 $\mu\text{g/L}$ 。可能原因為壬基苯酚為脂溶性，此單元又有較多之污泥比例，故在分配作用下，污水中之壬基苯酚化合物由污水分配至污泥中。

進入曝氣池(出)又微微上升但不顯著。探討可能之原因為壬基苯酚聚乙氧基醇降解現象在厭氧狀況下較為顯著，而此處理單元為曝氣池，此處理單元會打入空氣作曝氣作用，因此水中溶氧量較高，呈現有氧之狀態，故壬基苯酚聚乙氧基醇的降解較不顯著。

隨著處理流程進入二沉池與消毒池，比起曝氣池(出)更有上升趨勢。探討可能原因：與曝氣(進)至曝氣池(出)上升現象相同，因為壬基苯酚聚乙氧基醇的生物降解而有壬基苯酚上升之現象。曝氣池(出)與消毒池之平均濃度分別為 4.92、5.62 $\mu\text{g/L}$ ，上升了六分之一的比例，因為曝氣池(出)至消毒池中間過程之處理單元溶氧量較低，生物降解作用較明顯。

而放流水又比消毒池高約莫二分之一。探討之可能因素為消毒池加氯作水質消毒，而水中氯離子會影響壬基苯酚聚乙氧基醇的降解，氯離子的自由電子加速了壬基苯酚聚乙氧基醇的降解。

5-3 探討三次採樣期間生活污水處理廠之污泥壬基苯酚濃度趨勢

生活污水處理廠各處理單元之污泥樣本以前述最佳方法條件作酸水解，三次採樣之平均濃度來看生活污水處理廠的趨勢。研究結果呈現曝氣池(進)、曝氣池(出)、迴流污泥之平均濃度相差不多，約莫為 10 mg/kg-d.w.，而濃縮污泥、消化污泥與污泥餅之平均濃度顯著上升，濃度約達 200 mg/kg-d.w.(圖 17)。

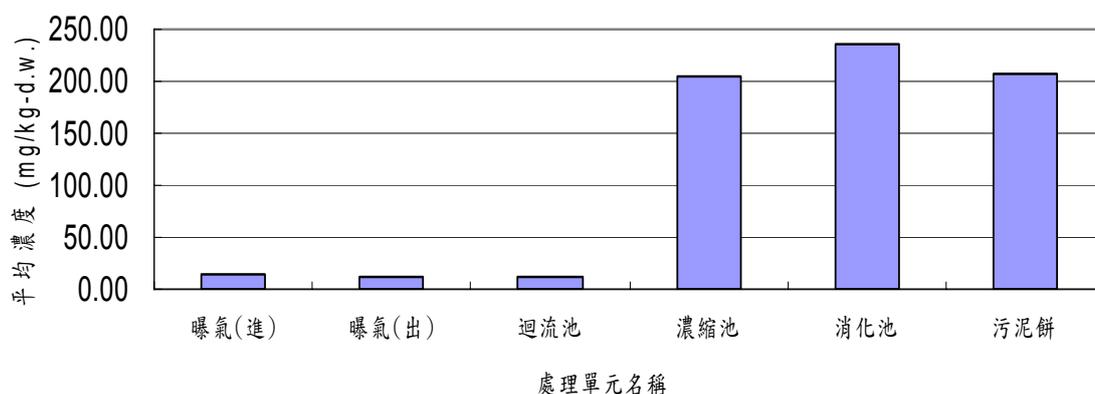


圖 18 三次採樣期間生活污水處理廠污泥的壬基苯酚趨勢

探討可能之因素：因為曝氣池(進)、曝氣池(出)、迴流污泥三者為相關且相通之處理單元，在長時間的分配作用下，平均濃度相似，而且溶氧量較其他處理單元為高，生物降解效果較不明顯。

濃縮污泥、消化污泥與污泥餅之平均濃度顯著上升，濃度約達 200 mg/kg-d.w.。可能原因為這幾個處理單元作用時間長達數十天，尤其消化污泥單元為極度厭氧之狀態，故生物降解有極佳效果。

5-4 探討夏季與冬季生活污水處理廠之污水壬基苯酚濃度趨勢

微生物對壬基苯酚之降解可能會隨季節有所變化，因此本研究探討夏季與冬季之平均濃度的趨勢。

調查中央氣象局氣象資料。2008年9至11月之平均溫度為25.4°C；2008年12月至2009年2月之平均溫度為18.3°C。而且2008/11/14採樣前一周的平均溫度為22.11°C；2008/12/17採樣前一周的平均溫度為18.45°C；2009/2/12採樣前一周的平均溫度為19.58°C。因此2008/11/14樣本代表夏季樣本；而2008/12/17與2009/2/12樣本代表為冬季樣本，並比較兩季節之趨勢差異。

夏季樣本之處理單元進流水、初沉池、曝氣池(進)、曝氣池(出)、消毒池、放流水之平均濃度分別為7.88、9.88、3.90、4.64、7.86、14.94 $\mu\text{g/L}$ (圖18)。

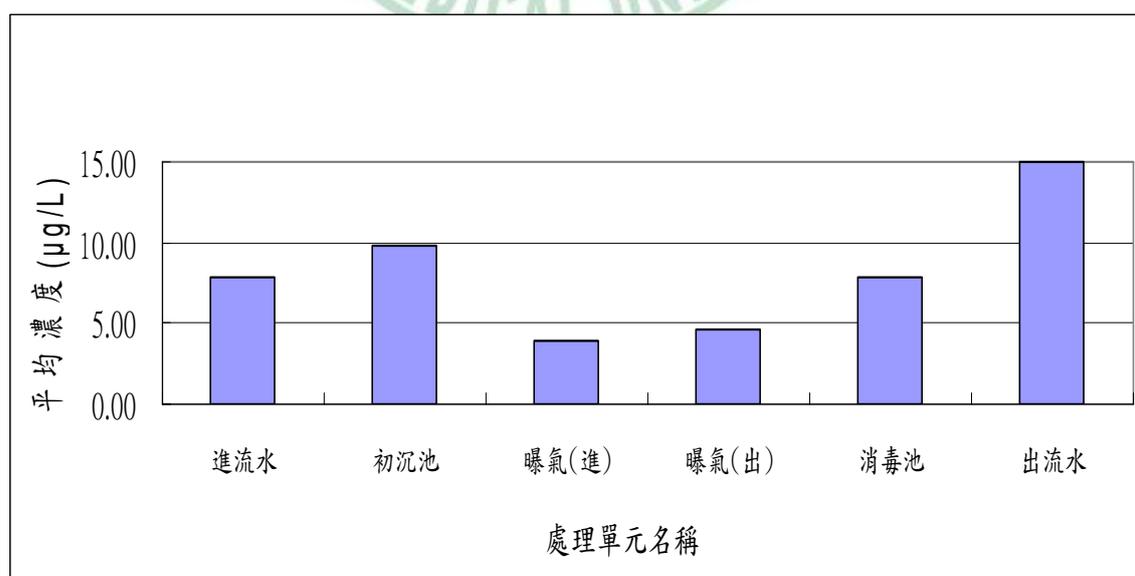


圖 19 夏季之生活污水處理廠污水的壬基苯酚趨勢

夏季污水樣本發現有以下的現象：

一、與三次採樣平均濃度趨勢類似。壬基苯酚濃度隨著進入曝氣池與污泥進行分配作用而下降，又因為處理單元的微生物降解作用，壬基苯酚濃度又有上升現象。但不同的是夏季微生物作用較劇烈，壬基苯酚濃度上升較明顯，放流水之壬基苯酚濃度會比進流水濃度高約兩倍。

二、進流水進入初沉池濃度有上升現象，與三次採樣平均濃度趨勢之下降現象不同。可能原因為夏季微生物降解作用比吸附於懸浮固體作用還明顯。

冬季樣本之處理單元進流水、初沉池、曝氣池(進)、曝氣池(出)、二沉池、消毒池、放流水之平均濃度分別為 7.94、6.81、5.30、5.13、5.12、4.51、6.44 $\mu\text{g/L}$ (圖 19)。

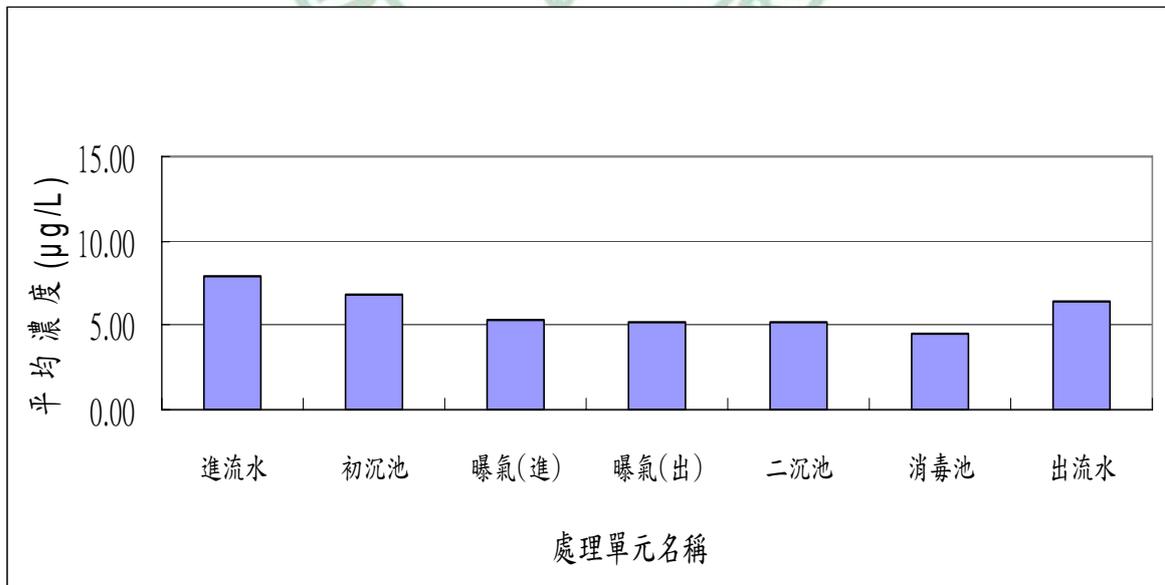


圖 20 冬季之生活污水處理廠污水的壬基苯酚趨勢

冬季污水樣本發現有以下的現象：

一、進流水隨著處理流程一直有下降現象。可能原因為冬季各處理單元之微生物降解作用不明顯，反而壬基苯酚化合物之分配作用較明顯，故壬基苯酚隨著處理流程一直有下降現象，且放流水壬基苯酚濃度比進流水濃度低。

二、消毒池至放流水濃度高了二分之一倍。可能原因為氯離子對壬基苯酚聚乙氧基醇的降解有影響。



5-5 探討日間與夜間的平均濃度趨勢

微生物對壬基苯酚之降解可能會隨日夜溫差有所變化，因此本研究探討日間與夜間之平均濃度的趨勢。

調查中央氣象局氣象資料，2008/12/16 20:00 至 2009/12/17 08:00 之平均溫度為 15.5°C；2009/2/12 08:00 至 20:00 平均溫度為 23.6°C。以 2008/12/17 樣本代表夜間樣本；而 2009/2/12 樣本代表為日間樣本，比較日夜間之趨勢差異。

夜間樣本之處理單元進流水、初沉池、曝氣池(進)、曝氣池(出)、二沉池、消毒池、放流水之平均濃度分別為 8.69、7.07、5.22、4.51、4.41、4.97、5.30 $\mu\text{g/L}$ (圖 21)。

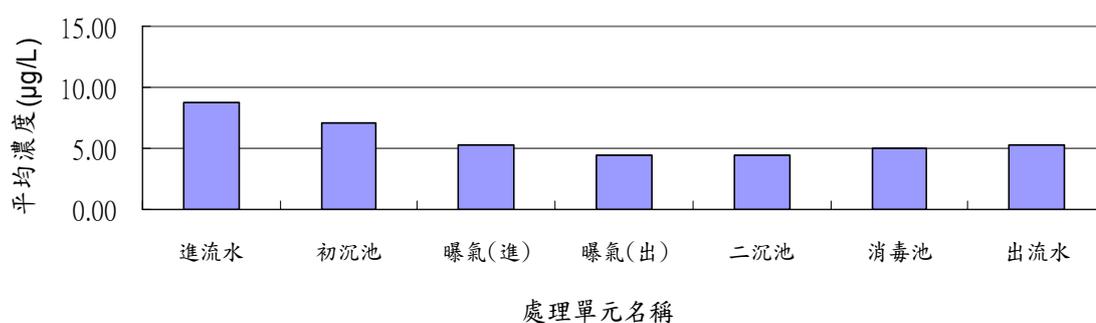


圖 21 夜間之生活污水處理廠污水的壬基苯酚趨勢

夜間污水樣本發現有以下的現象：

一、進流水隨著處理流程一直有下降現象。可能原因為夜間各處理單元之微生物降解作用不明顯，反而壬基苯酚化合物之分配作用較明顯，放

流水壬基苯酚濃度比進流水濃度低。

二、消毒池至放流水濃度高了一些但不明顯。可能原因為溫度對氯的解離有影響，但氯離子對壬基苯酚聚乙氧基醇的降解仍有影響。

日間樣本之處理單元進流水、初沉池、曝氣池(進)、曝氣池(出)、二沉池、消毒池、放流水之平均濃度分別為 7.19、6.55、5.37、5.57、5.84、4.04、7.57 $\mu\text{g/L}$ (圖 22)。

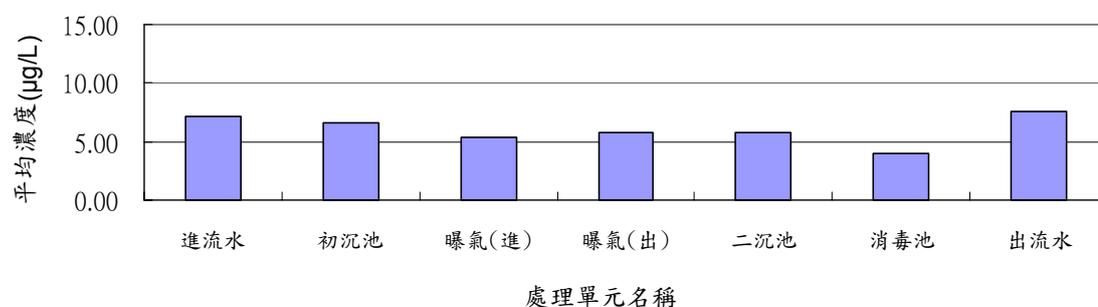


圖 22 日間之生活污水處理廠污水的壬基苯酚趨勢

日間污水樣本發現有以下的現象：

一、進流水隨著處理流程一直有下降又上升的現象，而且二沉池、消毒池至放流水濃度也相同有上升現象。可能原因為冬季日間各處理單元之微生物降解作用比壬基苯酚化合物之分配作用略高，放流水壬基苯酚濃度比進流水濃度略高；但對於初沉池、二沉池之分配作用高的處理單元，其壬基苯酚濃度下降。

二、消毒池至放流水濃度高了 1.8 倍，因此氯離子對壬基苯酚聚乙氧基醇的降解有影響。

第六節、污水處理廠對於壬基苯酚之移除效率

前述探討到微生物作用會因為季節上的差異而有所不同，污水處理廠對於壬基苯酚之移除效率也會不同。因此本研究分別探討夏季、冬季與三次平均採樣濃度，探討污水處理廠對於壬基苯酚之移除效率。

移除效率(Removal%)計算是如下：

$$\text{移除效率(Removal\%)} = (\text{進流水濃度} - \text{出流水濃度}) / \text{進流水濃度} \times 100\%$$

夏季樣本之處理單元進流水與放流水之平均濃度分別為 7.88、14.94 $\mu\text{g/L}$ 。所以移除效率為-89.6%。探討原因為：夏季因壬基苯酚聚乙氧基醇會隨生物降解反而會有上升之現象，所以移除效率為負作用。

冬季樣本之處理單元進流水與放流水之平均濃度分別為 7.94、6.44 $\mu\text{g/L}$ 。所以移除效率為 18.95%。探討原因為：冬季微生物作用不明顯，壬基苯酚濃度上升不高，加上污泥移除作用，所以移除效率是有效的。

綜觀三次採樣之移除效率，進流水與放流水之平均濃度分別為 7.92、9.27 $\mu\text{g/L}$ 。所以移除效率為-17.05%。所以長時間來看，污水處理廠對於壬基苯酚之移除效率仍是無效的。

第七節、污水處理廠之各個處理單元的生態風險評估

風險評估可以用來估計人們暴露於危害物質時，所可能承受的不良健康效應。評估的結果可作為制訂管制方案之決策的參考。

風險評估主要包括四個步驟：

第一步驟、對於危害物質進行危害辨識(Hazard identification)，此步驟決定某一有害物質是否會增加某種疾病或不良健康狀態的發生率。

第二步驟，就是所謂的劑量反應評估(Dose-response assessment)，決定人體接受劑量多少與不同健康反應之間的關係。

第三步驟、就是暴露評估(Exposure assessment)，主要在測量人體暴露到環境中物質的程度、頻率和持續期間，以及暴露途徑。

第四步驟、就是風險特性描述(Risk characterization)，也就是綜合前述各步驟的健康效應，估計在各種暴露情況下的風險值。

壬基苯酚為非致癌效應，於是假定具有閾值的機制，而推導出參考效應濃度。參考效應濃度的定義是『估計生物族群每天的暴露，此暴露在一生之中可能不會造成可察覺到有害健康效應的風險』。

非致癌風險評估是比較每日暴露攝取量 (intake) 與化學物特定的參考效應濃度，針對某個相同的特定暴露途徑，兩者的比值稱為危害商數 (Hazard quotient, HQ)，其值大於1表示有危害。

由文獻調查得知，2001年日本環境廳將壬基苯酚對魚類的無顯著影

響濃度訂為 $6.08 \mu\text{g/L}$, 並取其濃度之十分之一 ($0.608 \mu\text{g/L}$) 為預估無顯著影響濃度 (Predicted No Effect Concentration, PNEC)。

表 29 處理單元分析濃度對魚類的預估無顯著影響濃度的危害商數

處理單元名稱	污水分析平均濃度 ($\mu\text{g/L}$)	危害商數 (HQ) Intake/PNEC	對魚體是否有影 響
進流水	7.92	13.03	+
出流水	9.27	15.25	+

表 30 處理單元分析濃度對魚類的無顯著影響濃度的危害商數

處理單元名稱	污水分析平均濃 度 ($\mu\text{g/L}$)	危害商數 (HQ) Intake/NOEC	對魚體是否有影 響
進流水	7.92	1.30	+
出流水	9.27	1.52	+

評估污水處理廠之進流水與放流水的生態風險，發現以預估無顯著影響濃度 $0.608 \mu\text{g/L}$ 計算危害商數 (HQ)，發現進流水與放流水均對水中魚體有健康效應影響。危害商數 (HQ) 高達 13 (表 29)。

以無顯著影響濃度 $6.08 \mu\text{g/L}$ 計算危害商數 (HQ)，保守狀況來看進流水與放流水的生態風險。發現危害商數 (HQ) 也可達 1.5 (表 30)。

由以上來看，壬基苯酚進流水與放流水濃度都高於無顯著影響濃度，若不經處理直接排放至水體，可能會對水中魚體有不良健康效應。

第六章、結論與建議

- 一、本研究具有穩定之分析方法去測定生活污水廠中壬基苯酚。壬基苯酚分析之品質保證及管制(QA/QC)具有良好的結果。
- 二、本研究前處理方法，污水樣本採用酸水解處理；污泥樣本採用不酸水解處理。水解條件，水解酸度條件選定加 0.5 mL 之 0.6 N 鹽酸作處理；水解溫度條件選定水解溫度為 70°C；水解時間條件選定水解時間為 60 分鐘。
- 三、看三次採樣之進流水濃度，發現無明顯差異，進流水濃度變異小，三次採樣期間污水處理廠受進流水的影響小。微生物作用與加氯消毒可能會加速壬基苯酚聚乙氧基醇的降解，但微生物作用在冬季不明顯。三次採樣平均濃度來看，生活污水處理廠對於壬基苯酚之移除效率是不佳的，反而有上升現象。
- 四、評估污水處理廠之各個處理單元的生態風險，以無顯著影響濃度 6.08 $\mu\text{g/L}$ 計算危害商數 (HQ)，發現進流水與出流水之危害商數達 1.5 倍，以預估無顯著影響濃度 0.608 $\mu\text{g/L}$ 計算危害商數 (HQ)，發現進流水與出流水之危害商數達 13 倍。若直接排放於水體可能對水中魚體有健康影響疑慮。

五、本研究建議，由於壬基苯酚化合物本身在環境中的降解機制與其他化學物質不盡相同，在整個污水處理廠之處理過程去除效果較差，由放流水濃度可以知道，其對水中生物可能會造成危害，所以建議可以針對壬基苯酚的去除改善污水處理廠的處理流程，並對放流水有定期之監測。



第七章、參考文獻

1. 丁望賢、吳建誼：環境荷爾蒙-壬基苯酚與雙酚 A 在台灣水環境中之分析與流布調查。環境檢驗雙月刊 2000;33:12-9。
2. 王正雄：環境荷爾蒙-地球村二十一世紀之熱門課題。環境檢驗雙月刊 2000;29:6-14。
3. 王正雄、張小萍、黃壬瑰、王世冠、李宜樺、洪文宗、陳珮珊：環境荷爾蒙-壬基苯酚殘留調查及其對雄鯉魚生理效應之研究。台灣公共衛生雜誌 2001;20:202-215。
4. 施純榮：我國的界面活性劑工業。化工技術 1997;5:112-7。
5. 行政院環保署環境檢驗所 http://www.niea.gov.tw/main/site_map.htm。
6. 李美慧：常見環境荷爾蒙及其影響，環境荷爾蒙研討會論文集。
7. 台北生技中心 2000:4-13。
8. Allner B, Wegener G, Knacker T, Stahlschmidt-Allner P. Electrophoretic determination of estrogen-induced protein in fish exposed to synthetic and naturally occurring chemicals. *Sci Total Environ* 1999;233:21-31.
9. Antonio DC, Romina C, Carlo C, Manuela N. Occurrence and abundance of dicarboxylated metabolites of Nonylphenol polyethoxylate surfactants in treated sewages. *Environ Sci technol* 2000;34:3914-9.
10. Arukwe A, Celius T, Walther BT, Goksoyr A. Effects of xenoestrogen treatment on zona radiata protein and vitellogenin expression in Atlantic salmon (*Salmo salar*). *Aquatic Toxicol* 2000;49:159-70.

11. Arukwe A, Thibaut R, Ingebrigtsen K, Celius T, Goksoyr A, Cravedi J. In vivo and in vitro metabolism and organ distribution of nonylphenol in Atlantic salmon (*Salmo salar*). *Aquatic Toxicol* 2000;49:289-304.
12. Ahel M, Giger W. Aqueous solubility of alkylphenols and alkylphenol polyethoxylates. *Chemosphere* 1993;26:1461-70.
13. Alpendurada MD. Solid-phase microextraction: a promising technique for sample preparation in environmental analysis. *Journal of Chromatography A* 2000;889:3-14.
14. Barberio C, Fani R. Biodiversity of an *Acinetobacter* population isolated from activated sludge. *Res Microbiol* 1998;149:665-73.
15. Blackburn MA, Waldock MJ. Concentrations of alkylphenols in rivers and estuaries in England and Wales. *Water Res.* 1995;29:1623-9.
16. Blom A, Ekman E, Johannisson A, Norrgren L, Pesonen M. Effects of xenoestrogenic environmental pollutants on the proliferation of a human breast cancer cell line (MCF-7). *Arch Environ Contam Toxicol* 1998;34:306-10.
17. Burkhardt-Holm P, Wahli T, Meier W. Nonylphenol affects the granulation pattern of epidermal mucous cells in rainbow trout, *Oncorhynchus mykiss*. *Ecotoxicol* 2000;46:34-40.
18. Belmont M, Ikonomou M, Metcalfe CD. Presence of nonylphenol ethoxylate
19. surfactants in a watershed in central Mexico and removal from domestic sewage in a treatment wetland. *Environmental Toxicology and Chemistry* 2006;25:29-35.
20. Brunner PH, Silvio C, Antonio M, Walter G. Occurrence and behaviour of linear alkylbenzenesulphonates, nonylphenol, nonylphenol mono- and

- nonylphenol diethoxylates in sewage and sewage sludge treatment. *Water Research* 1988;22:1465-1472.
21. Chapin RE, Delaney J, Wang Y, Lanning L, Davis B, Collins B, Mintz N, Wolfe G. The effects of 4-nonylphenol in rats: a multigeneration reproduction study. *Toxicol Sci* 1999;52:80-91.
22. Charuk MH, Grey AA, Reithmeier RA. Identification of the synthetic surfactant nonylphenol ethoxylate: a P-glycoprotein substrate in human urine. *Am J Physiol* 1998;274:F1127-39.
23. Christiansen T, Korsgaard B, Jespersen A. Effects of nonylphenol and 17 beta-oestradiol on vitellogenin synthesis, testicular structure and cytology in male eelpout *Zoarces viviparus*. *J Exp Biol* 1998;201:179-92.
24. Coldham NG, Sivapathasundaram S, Dave M, Ashfield LA, Pottinger TG, Goodall C, Sauer MJ. Biotransformation, tissue distribution, and persistence of 4-nonylphenol residues in juvenile rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*). *Drug Metab Dispos* 1998;26:347-54.
25. Daniels WM, Housea WA, Rae JE, Parker A. The distribution of micro-organic contaminants in river bed-sediment cores. *Sci Total Environ* 2000;253:81-92.
26. Ding WH, Tzing SH. Analysis of Nonylphenol polyethoxylates and their degradation products in river water and sewage effluent by gas chromatography-ion trap (tandem) mass spectrometry with electron impact and chemical ionization. *J Chromatogr A* 1998;824:79-90.
27. Dayue YS, Robie WM, Michale GI. Persistence of nonylphenol ethoxylate surfactants and their primary degradation products in sediments from near a municipal outfall in the strait of Georgia, British Columbia, Canada. *Environ Sci Technol* 1999;33:1366-72.

28. Ding WH, Tzing SH, Lo JH. Occurrence and concentrations of aromatic surfactants and their degradation products in river waters of Taiwan. *Chemosphere* 1999;38:2597-606.
29. Dominic MJ, House WA, White GF. Environmental fate of nonylphenol ethoxylates: differential adsorption of homologs to components of river sediment. *Environ Toxicol and Chem* 2000;19:293-300.
30. Edward T, Alvin S. Rapid mineralization of the endocrine-disrupting chemical 4-nonylphenol in soil. *Environ Toxicol Chem* 2000;19:313-8.
31. Ejlertsson J, Nilsson ML, Kylin H, Bergman A. Anaerobic degradation of nonylphenol mono- and diethoxylates in digester sludge, landfilled municipal solid waste, and landfilled sludge. *Environmental Science & Technology* 1999;33:301-306.
32. Fairchild WL, Swansburg Eo, Arsenault JT, Brown SB. Does an association between pesticide use and subsequent declines in catch of Atlantic salmon (*Salmo salar*) represent a case of endocrine disruption? *Environ Health Perspect* 1999;107:349-58.
33. Giger W, Brunner PH, Schaffner C. 4- Nonylphenol in sewage sludge: accumulation of toxic metabolites from nonionic surfactants. *Science* 1984;225:623-5.
34. Flouriot G, Pakdel F, Ducouret B, Valotaire Y. Influence of xenobiotics on rainbow trout liver estrogen receptor and vitellogenin gene expression. *J Mol Endocrinol* 1995;15:143-51.
35. Hawrelak M, Bennett E, Metcalfe C. The environmental fate of the primary degradation products of alkylphenol ethoxylate surfactants in recycled paper sludge. *Chemosphere* 1999;39:745-52.

36. Islinger M, Pawlowski S, Hollert H, Volkl A, Braunbeck T. Measurement of vitellogenin-mRNA expression in primary cultures of rainbow trout hepatocytes in a non-radioactive dot blot/RNase protection-assay. *Sci Total Environ* 1999;233:109-22.
37. Jobling S, Nolan M, Tyler CR, Brighty G, Sumpter JP. Widespread sexual disruption in wild fish. *Environ Sci and Tech* 1998;32:2498-506.
38. John DM, White GF. Mechanism for biotransformation of nonylphenol polyethoxylates to xenoestrogens in *Pseudomonas putida*. *J Bacteriol* 1998;180:4332-8.
39. Kazuki M, Mouchun Y, Akira O. Seasonal changes in ethylene oxide chain length of poly(oxyethylene)alkylphenol ether nonionic surfactants in three main rivers in Tokyo. *Environ Sci Technol* 2000;34:343-8.
40. Kevin HG, Miguel SA. Clay swelling and formation permeability reductions induced by a nonionic surfactant. *Environ Sci Technol* 2000;34:160-6.
41. Korner W, Bolz U, Sussmuth W, Hiller G, Schuller W, Hanf V, Hagenmaier H. Input/output balance of estrogenic active compounds in a major municipal sewage plant in Germany. *Chemosphere* 2000;40:1131-42.
42. Kvestak R, Ahel M. Occurrence of toxic metabolites from nonionic surfactants in the Krka River estuary. *Ectotoxicol Environ Saf* 1994;28:25-34.
43. Lee PC. Disruption of male reproductive tract development by administration of the xenoestrogen, nonylphenol to male newborn rats. *Endocrine* 1998;9:105-11.
44. Potter AJ, Hayden NJ. Nonylphenol in the environment : A critical review.

www.emba.uvm.edu/~nhayden/npreview.pdf

45. Sonnenschein C, Soto AM. An updated review of environmental estrogen and androgen mimics and antagonists. *Journal of Steroid Biochemistry & Molecular Biology* 1998; 65:143-150.
46. Tanghe T, Devriese G, Verstraete W. Nonylphenol and estrogenic activity in aquatic environmental samples. *Journal of Environmental Quality* 1999;28:702-709.
47. Ying GG, Williams B, Kookana R. Environmental fate of alkylphenols and alkylphenol ethoxylates--a review. *Environment International* 2002;28:215-226.

