

# 中國醫藥大學

碩士論文

編號：IEH-1952

下水道污水處理廠鄰苯二甲酸酯類之變  
遷(以台中市為例)

The phthalate esters transition in sewer  
sewage treatment (Taichung)

所別：環境醫學研究所

指導教授：郭錦堂 博士

學生：廖倍滋 Liao, pei tzu

學號：9665852

中 華 民 國 98 年 07 月

## 誌謝

在研究所學習的時間雖才兩年，其中忙碌卻充實的日子讓我學習許多知識與道理，學習過程中有許多人的幫忙才能順利完成學業；感謝指導老師郭錦堂教授平時傳授知識與生活點滴上的幫忙，感謝宋鴻樟院長於課業和論文中提供意見與幫忙，感謝吳錦景老師、陳錦華老師與何文照老師日常生活的關心，及環醫所老師們的幫忙，讓我由衷感激。

論文口試能順利，感謝口委老師鄭政峯與梁正中教授的協助與建議，使論文更為完善，由衷感謝老師們的指導。

學習過程中，有實驗室的學長姐、同學和學弟妹的照顧與幫助，讓我於實驗與生活種種一切順利，感謝陳政良學長、小米學姊、元宏學長、bobo學長、曹超學長，還有保萱學長不時給予生活上的關心與建議；特別是bobo和小玉學姊，生活上的關心及學業的協助與意見，讓我心存感激。與同學凱鈞、惠慈與學弟妹們一起成長，特別是凱鈞和dino陪我衝實驗與平日的關心及支持，再次的謝謝你們。

我親愛的姐妹及室友，大媽、雙雙、小牛、小品岑、姐妹和仕妮，若不是妳們的關心與支持，我生活肯定乏味不少；也謝謝妳們關懷，與一路陪伴。

最後感謝默默支持與當我的出氣包的家人，我阿爸和阿娘與小弟，感恩你們的支持與關懷，也忍受我的壞脾氣；美雲阿姨和叔叔，一路的幫忙及關心；最後將論文獻給我最愛的父母親。

廖倍滋 2009年夏

## 中文摘要

鄰苯二甲酸酯類為環境荷爾蒙，廣泛用於塑膠製品，因此與國人日常生活接觸頻繁，因此為長遠性之危害。以下水道污水處理廠進行探討，收集污水樣本，建立最佳之前處理與分析方法，評估國人排放鄰苯二甲酸酯類之情況。由於樣本基質複雜，前處理法中尋求最佳的酸鹼範圍、沖提液及萃取方式(改良式液液萃取/固相萃取法)作為實驗條件，結果顯示各單元中污水樣本之酸鹼值條件為 pH5~7 之萃取效率最佳，酸鹼值過酸或偏鹼可能導致長鏈之鄰苯二甲酸酯類水解。污水樣本之前處理以固相萃取搭配二氯甲烷沖提；污泥樣本先以分液漏斗萃取，再利用固相萃取以甲醇/丙酮(v/v=1/1)沖提。結果顯示，進流水以 DBP 和 DEHP 最多之 PAEs(分別約為 180  $\mu\text{g/L}$  與 100  $\mu\text{g/L}$ )，且放流水與脫水污泥皆含有 PAEs，仍以 DBP 及 DEHP 濃度最高；根據生態風險進行評估 DBP 與 DEHP 之風險商數(RQ)，顯示放流水以 DEHP(RQ=0.985~246.3)極可能造成水生生物之危害，脫水污泥以 DBP 之 RQ 大於 1，表示下水道污水處理廠處理生活污水若不當處理、直接排放於水體或污泥不當處理與利用，均會造成 PAEs 再次污染環境。

關鍵字：鄰苯二甲酸酯類，下水道污水處理廠，高效率液相層析儀/螢光檢測器。

## **Abstract**

Phthalate acid esters (PAEs) are plasticizers widely used to increase the plasticity of materials, which we use very often in the daily life. Some of these esters are harmful to health because of various biological effects mimic the environmental hormones. We collected wastewater from the sewer at a sewage treatment plant. This study has developed appropriate conditions for the pretreatment of sample and analytical method, including the assessment of discharge and effective method to remove phthalate esters from sewer. Because of matrix complexity of the wastewater, we developed in the pretreatment a suitable pH range. Using the best extraction condition, we carried out qualitative and quantitative determinations using the HPLC-fluorescence detector. The results showed that the best pH values were from 5 to 7 units in wastewater samples. Long-chain esters could be hydrolyzed in sample with high alkaline or high acid. The study method that we established was able to simultaneously determine six phthalate esters in sewage. It took about 30 minutes to carry out the sample analysis. This study has identified many ester chemicals in wastewater, especially DBP and DEHP. At is likely that the phthalate esters discharged into the sewer may pollute river water.

Keywords: Phthalate acid esters (PAEs), sewer sewage treatment, HPLC-fluorescence detector

## 目錄

誌謝.....	I
中文摘要.....	II
Abstract.....	III
目錄.....	IV
表目錄.....	VII
圖目錄.....	VIII
第一章、研究源起.....	1
第一節、緒論.....	1
第二節、研究目的.....	7
第三節 研究架構與研究內容.....	9
第二章、文獻回顧.....	11
第一節、鄰苯二甲酸酯類應用層面及危害性.....	11
第二節、環境荷爾蒙之定義.....	14
第三節、鄰苯二甲酸酯類之溶出與轉移作用.....	18
第四節、鄰苯二甲酸酯類之生物降解.....	20
第五節 鄰苯二甲酸酯類之各國法規.....	23
第六節、鄰苯二甲酸酯類之環境流佈.....	25
第七節、鄰苯二甲酸酯的前處理與分析方法比較.....	27
第三章、研究材料與方法.....	31
第一節、儀器設備.....	31
第二節 藥品試劑與實驗材料.....	32
第三節、試劑配製與步驟.....	33
第四節、採樣方法與策略.....	34
第一項、樣本收集與採樣點說明.....	34

第二項、污水樣本採集.....	36
第三項、污泥樣本採集.....	36
第四項、樣本之前置作業.....	36
第五節、前處理與萃取步驟.....	38
第一項、污水樣本之前處理與步驟.....	39
第二項、污泥樣本之前處理與步驟.....	42
第六節、資料處理方法.....	45
第七節 高效液相層析儀之分析條件.....	45
第一項、儀器條件.....	45
第二項、檢量線之建製.....	47
第三項、分析方法之再現性.....	47
第四項、方法偵測極限之測試.....	48
第五項、樣本分析品質管制.....	49
第六項、樣本添加回收率.....	49
第四章、結果.....	50
第一節、檢量線線性範圍與層析圖譜結果.....	50
第二節、方法偵測極限之結果.....	54
第三節、精密度.....	55
第一項、分析方法之再現性.....	55
第二項、精密度測試(intra/inter-day).....	56
第三項、樣本添加回收率.....	58
第四節、前處理方法與比較.....	60
第一項、污水樣本酸鹼值測試.....	60
第二項、污水樣本之不同前處理比較.....	62
第三項、污泥樣本之不同前處理比較.....	64
第五節、下水道污水處理廠之分析.....	66

第一項、下水道污水中 PAEs 之含量分析.....	66
第二項、下水道污泥中 PAEs 之含量分析.....	70
第三項、探討污泥樣本之固液比例.....	72
第五章、討論.....	74
第一節、下水道污水處理廠鄰苯二甲酸酯類之含量調查.....	74
第二節、鄰苯二甲酸酯類之前處理探討.....	75
第三節、分析方法之探討.....	76
第四節、評估 PAEs 於下水道污水處理廠之排放量.....	77
第五節、生態風險評估.....	78
第六節、應用質量守恆於下水道污水處理廠.....	81
第六章、結論與建議.....	83
第七章、參考文獻.....	86



## 表目錄

表 1、日本、美國、歐盟及我國目前已列管之鄰苯二甲酸酯類之化合物.....	5
表 2、八種 PAEs 之分子相關特性.....	17
表 3 比較日本與韓國飲品中偵測 PAEs 之濃度.....	19
表 4、我國環保署毒性化學物質列管 PAEs 之情況.....	24
表 5、環檢所之檢測方法之比較.....	28
表 6、台中市某一下水道污水處理廠之水質相關資料.....	34
表 7、HPLC 儀器分析條件.....	46
表 8、六種 PAEs 之檢量線與個別 $R^2$ .....	50
表 9、HPLC-Flu. 分析六種 PAEs 之方法偵測極限.....	54
表 10、六種 PAEs 之分析方法再現性.....	55
表 11、六種 PAEs 各別之日內與日間精密度.....	57
表 12、PAEs 之樣本添加回收率.....	59
表 13、水樣之不同萃取前處理之比較表(以 DBP 為例).....	63
表 14、污泥樣本之不同前處理比較表.....	65
表 15、個別 PAEs 之預測無效應濃度值(PNEC).....	79
表 16、生態風險評估 PAEs 之風險商數.....	80



## 圖目錄

圖 1、研究架構圖：建立 PAEs 分析方法與應用流程.....	10
圖 2、六種鄰苯二甲酸酯類之化學結構圖.....	13
圖 3、美國環保署環境荷爾蒙篩選計畫.....	15
圖 4、PAEs 生物降解之途徑.....	22
圖 5、固相萃取法之前處理與萃取流程圖.....	30
圖 6、台中市該下水道污水處理廠之污水處理流程.....	35
圖 7、污水樣本前處理方法之比較.....	40
圖 8、污水樣本利用改良式液液萃取與固相萃取之前處理流程 ..	41
圖 9、污泥樣本前處理方法之比較.....	43
圖 10、污水樣本以固相萃取法之前處理流程.....	44
圖 11、DMP 與 DEP 之檢量線濃度範圍.....	51
圖 12、DBP 與 BBP 之檢量線濃度範圍.....	52
圖 13、DEHP 與 DnOP 之檢量線濃度範圍.....	53
圖 14、DBP、DEP、DEHP 之水樣酸鹼度差異之萃取效率比較..	61
圖 15、第一次污水樣本之 PAEs 分析結果.....	68
圖 16、第一次污水樣本之 PAEs 分析結果.....	69
圖 17、第一與第二次污泥樣本之 PAEs 分析結果.....	71
圖 18、比較污泥單元中污泥與濾液之固液比.....	73
圖 19、比較有無經水利滯留時間之放流水含 PAEs 之濃度.....	82

## 第一章、研究源起

### 第一節、緒論

近年環境荷爾蒙(environmental hormones)的議題廣受討論；其主要原因為該類物質多為外來或人造及人工之化學物質，該類物質僅以微量存在於不同的環境基質中；由於不當處理而排放於環境中，經由食物鏈方式進入人體後，傳遞假性訊號而干擾體內荷爾蒙作用，導致內分泌系統錯亂，造成的可能危害為免疫與生殖系統之缺陷，甚至引發惡性腫瘤、不孕及雌性化、降低智能等效應。目前對於環境荷爾蒙之定義為「內分泌干擾物質endocrine disrupting chemicals, EDCs)」，是一種外因性物質或化學混合物，可改變內分泌系統作用，其結果對正常生物體或其後代、或其族群之健康造成負面的影響(蔡宜志, 2008)；多數環境荷爾蒙皆屬於持久性有機污染物(persistent organic pollutants, POPs)，其特性包含：在環境中長期存在、持久不易分解、生物濃縮及生物蓄積性、對生物具有毒性、具有蚱蜢效應(grasshopper effect)。

目前各國無官方內分泌干擾物的正式名單，皆僅認定為疑似(suspected)內分泌干擾物；1997年日本環境廳公佈七十四種之疑似環境荷爾蒙之物質名單；我國環保署1986年公佈施行「毒性化學物質管理法」，管理範疇包括在環境中不易分解或具有生物累積性、會造成腫瘤等慢性疾病、急毒性或疑似危害人體健康等物質共計四類毒性化學物質；其中

以鄰苯二甲酸酯類(phthalate esters, PAEs)與日常生活最貼近，目前已管制鄰苯二甲酸二(2-乙基己基)酯(di(2-ethylhexyl)phthalate, DEHP)為第四類毒性化學物質，鄰苯二甲酸二辛酯(di-n-octyl phthalate, DnOP)、鄰苯二甲酸二甲酯(Dimethyl phthalate, dMP)、鄰苯二甲酸二丁酯(dibutyl phthalate, DBP) 為第一類毒性化學物質。由於我國為塑膠工業極為發達，因此塑膠產品與日常生活極為密切。塑膠的製程中為使產品可用性增大，而添加塑化劑(plasticizer)或增塑劑，提升塑膠中聚合物鍵結之流動性，可使塑膠之彈性、韌性、柔軟度增加，因此塑膠產品之使用範圍大幅提升(陳佳飛, 2002)。

目前使用之七種塑化劑分別為：鄰苯二甲酸酯類、環氧類、磷酸酯類、檸檬酸酯類、脂肪酸酯類、偏苯三酸酯類、聚酯類等。由於鄰苯二甲酸酯類之化合物質具抗水性、低揮發性、對光極為穩定等優點，因此該類物質應用於全部塑化劑中最為廣泛(黃靖容, 2006)。大量使用於食品包裝容器、塗料、電器用品、醫療器材、香妝品、嬰幼兒用品等(曾翠芬, 2008; 詹秀慧, 2008)。

鄰苯二甲酸酯類作為塑化劑之目的為減少聚合體分子間之摩擦力，以增加高分子量聚合物的韌性、延展性與可用性；但該類化合物與塑膠產品之間無較強的化學鍵或離子鍵，僅以氫鍵與凡得瓦力鍵之微弱鍵結(Fernandez *et al.*, 2007)，因此於生產、製造、運輸、使用、丟棄等過程皆

會逐漸溶出或遷移至環境中，因此許多研究發現鄰苯二甲酸酯類存在於土壤、河川與底泥中(Wang *et al.*, 2008; Zeng *et al.*, 2008)。

鄰苯二甲酸酯類常用於民生及工業方面，如：聚氯乙烯、聚丙烯、聚乙烯、聚苯乙烯的生產，亦可作為塑化劑、可塑劑、膠合劑、塗料、油墨等用途，其中用量最大的兩種為鄰苯二甲酸二(2-乙基己基)酯(DEHP)及鄰苯二甲酸二丁酯(DBP)，於表1進行各國管制鄰苯二甲酸酯類之種類比較。綜觀各國文獻，相關研究顯示鄰苯二甲酸酯類存在於塑膠工廠、民生與工業污水廠、垃圾掩埋場、下水道之污泥及受污染之河川(高博緒, 2003)。

2005年我國學者針對國內7條河川(淡水河、頭前河、大甲溪、濁水溪、北港溪、二仁溪、和秀姑巒溪)中DEHP之流佈調查(行政院環保署, 2005)，枯水期河川底泥濃度為3.5(0.34~46.5)  $\mu\text{g/g d.w.}$ ，豐水期為0.87(0.1~5.9)  $\mu\text{g/g d.w.}$ ；與德國河川底泥0.21  $\mu\text{g/g d.w.}$ 相比，我國之濃度值高於約1.5~16倍，證實我國河川已受鄰苯二甲酸酯類之污染，雖然測定之濃度不高，但鄰苯二甲酸酯類為持久性有機污染物，因此經由食物鏈之濃縮作用與放大效應，對生物體造成長遠性的危害(游呈祥, 2002)。

部份的PAEs之生物濃縮係數bioconcentration factor, BCF)其值極高，表示該類PAEs為偏脂溶性物質，不易溶於水，因此進入生物體內，大多將蓄積於脂肪組織內而不易排泄出體外，導致生物累積之作用；BCF

值高者，表示經食物鏈之生物轉移，若高等生物體內濃度大幅增高，其中BBP之BCF約為772(估計值)，DBP為5000，DEHP為217~825，DEHP為217~825，DnOP之BCF為1.1~9332，因此上述物質若排放於水體中，將對水域生物造成危害；美國環保署對於多種水域生物進行生態風險評估，利用最終慢性值作為標準來推導，評估對於水生生物是否不利影響效應，判定污染物對生物產生效應或無效應；文獻指出利用預測無效應濃度(predicted no effect concentration, PNEC)，與環境測量濃度(measured environmental concentration, MEC)或環境預測濃度(predicted environmental concentration, PEC)之比例作為風險商數(Risk Quotients, RQ)，用來確認污染物對代表性生物的潛在效應，若MEC/PNEC或PEC/PNEC ratio大於1，表示排放至水體之污染物對水生生物具有危害之嫌疑(Staples *et al.*, 2000; Stasinakis *et al.*, 2008; 楊涵雯, 2008)

表 1、日本、美國、歐盟及我國目前已列管之鄰苯二甲酸酯類之化合物

日本	美國	歐盟	台灣
鄰苯二甲酸二乙酯(DEP) CAS.NO:84-66-2	鄰苯二甲酸二甲酯(DMP) CAS.NO:131-11-3	鄰苯二甲酸丁酯苯甲酯 (BBP) CAS.NO:85-68-7	鄰苯二甲酸二甲酯(DMP) CAS.NO:131-11-3
鄰苯二甲酸丁酯苯甲酯(BBP) CAS.NO:85-68-7	鄰苯二甲酸二乙酯(DEP) CAS.NO:84-66-2	鄰苯二甲酸二丙酯(DPrP) CAS.NO:131-16-8	鄰苯二甲酸二丁酯(DBP) CAS.NO:84-74-2
鄰苯二甲酸二丁酯(DBP) CAS.NO:84-74-2	鄰苯二甲酸二丙酯(DPrP) CAS.NO:131-16-8	鄰苯二甲酸二辛酯(DnOP) CAS.NO:117-84-0	鄰苯二甲酸二辛酯(DnOP) CAS.NO:117-84-0
鄰苯二甲酸二丙酯(DPrP) CAS.NO:131-16-8	鄰苯二甲酸二丁酯(DBP) CAS.NO:84-74-2	鄰苯二甲酸二丁酯(DBP) CAS.NO:84-74-2	鄰苯二甲酸二(2-乙基己基)酯 (DEHP) CAS.NO:117-81-7

(續)

日本	美國	歐盟	台灣
鄰苯二甲酸二(2-乙基己基)酯 (DEHP) CAS.NO:117-81-7	鄰苯二甲酸二(2-乙基己基)酯(DEHP) CAS.NO:117-81-7	鄰苯二甲酸二(2-乙基己基)酯(DEHP) CAS.NO:117-81-7	
鄰苯二甲酸二環己酯(DCHP) CAS.NO:84-61-7	鄰苯二甲酸二辛酯 (DnOP) CAS.NO:117-84-0	鄰苯二甲酸二異癸酯 (DiDP) CAS.NO:26761-40-0	
鄰苯二甲酸二苯酯(DBzP) CAS.NO:523-31-9			
鄰苯二甲酸二己酯(DHP) CAS.NO:84-75-3			

整理自國外資料與我國環保署毒性化學物質

## 第二節、研究目的

鑑於我國使用塑化劑量大，且鄰苯二甲酸酯類物質於環境中不易分解及具生物蓄積之作用，不僅造成生態環境之衝擊且對人體產生不良之健康效應。目前台灣環保署針對河川水體、底泥和魚蝦體內皆檢測出鄰苯二甲酸酯類物質，表示我國部份河川水體已暴露於鄰苯二甲酸酯類物質；台灣早期下水道並不普及且污水之接管率低，污染物質大多直接排放至水體環境，造成環境污染且環境中之生物體也備受威脅。國外下水道普及率極高，丹麥和英國皆高於90%，美國與日本約為60~70%，雖近年來政府已逐漸重視下水道與用戶接管率，但全天下水道之普及率仍偏低(10.7%)(歐陽嶠暉，2004)，且大多生活污水以家庭污水為主。目前台北下水道普及率為全台最高(84.6%)，雖然台中市下水道普及率為全國第三位(14.6%)，但仍與台北市相差約6倍，表示我國普及率受限於城鄉差異。以台中某水資源回收中心為例，目前該下水道接管率約為18%，且每年的用戶接管率為增加4%，目前該水資源回收中心的每日平均進水量約為5~5.5 萬噸/天，因此未來之生活污水進水量將逐年增高，該水資源回收中心處理污水量與污泥量將逐漸增加。

下水道污水處理廠之污水來源為家庭污水，其組成包含廁所沖洗、洗澡與洗衣或其他來源所貢獻，顯示生活污水中之污染物，主要以有機污染物占大宗；污染物為氨氮、正磷酸鹽和硝酸鹽，微量金屬(Fe、Ni、



Mo、Pb、Cr、Zn、Cu、Cd、Hg)等，雖然下水道污水處理廠能有效去除上述污染物，但對由新興污染物質(如：EDCs)卻無文獻有力指出下水道污水處理廠具有去除 EDCs 的效率，因此本研究進行下水道污水處理廠各單元之鄰苯二甲酸酯類物質之探討。

本研究將著重於下水道之系統中污水與污泥中鄰苯二甲酸酯類物質之濃度偵測，以了解該類物質於濃度分布與變遷；評估下水道污水處理系統是否有效去除鄰苯二甲酸酯類，及排放處理後之放流水對水體環境造成危害，評估該水資源回收中心各單元鄰苯二甲酸酯類之濃度差異與其影響因子。



### 第三節 研究架構與研究內容

欲建立同時分析 6 種 PAEs 物質之方法，因此本研究團隊針對 PAEs 之特性而選擇同時前處理與分析方法；其中分析化合物為 DMP、DEP、DBP、BBP、DEHP、DnOP。圖 1 為研究架構圖，說明本研究於下水道污水處理廠進行樣本之收集，進行建立最佳化之前處理條件，同時比較不同分析設備之優劣點；了解各處理單元 PAEs 之濃度分布，並以無母數之統計方法了解各單元濃度是否有差異，同時評估該下水道污水處理廠對於 PAEs 之去除情況，平均家戶排放 PAEs 之總量與放流水排放於河川水體之總量；並利用數據資料應用於生態風險之層面，以了解是否對於水域環境造成衝擊。

本研究內容包含：

1. 比較改良式液液萃取法與固相萃取法之優劣
2. 探討不同有機溶劑之萃取或沖提是否影響萃取效率
3. 以不同材質之固相萃取之管匣是否影響萃取效率
4. 調查下水道污水處理廠污水與污泥中 PAEs 含量
5. 評估各處理單元 PAEs 之濃度分布，進而與國內外文獻比較，是否 PAEs 濃度具有差異
6. 應用數據於生態風險之評估

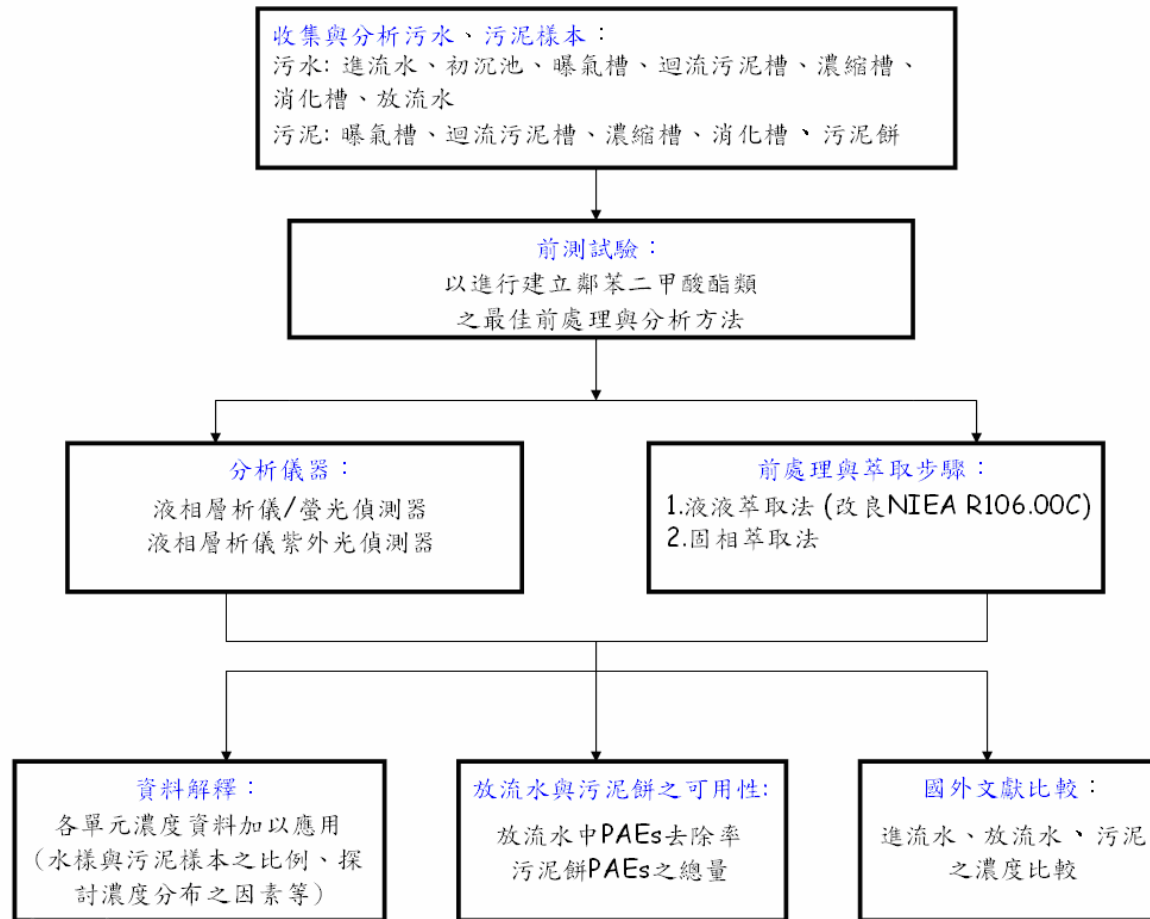


圖 1、研究架構圖：建立 PAEs 分析方法與應用流程

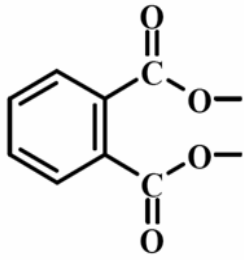
## 第二章、文獻回顧

### 第一節、鄰苯二甲酸酯類應用層面及危害性

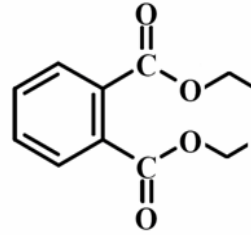
PAEs 雖大多是使用於塑化劑，但依據不同 PAEs 之物化性質其使用的產品與層面因此而不同。鄰苯二甲酸二甲酯(DMP)用於纖維素酯膜塑膠之塑化劑、絕緣漆塗料、樹脂等；鄰苯二甲酸二乙酯(DEP)常用香水、化妝品、保養品、沐浴用品之定香劑、潤濕劑、殺蟲劑等；鄰苯二甲酸二丁酯(DBP)則是噴霧劑、乳膠接合劑、纖維塑膠、染料的溶劑、PVC 的塑化劑、指甲油、化妝品之添加劑；鄰苯二甲酸丁酯苯甲酯(BBP)主要用於乙烯地板、PVC 的塑化劑、人造皮革、黏著劑、合成樹脂等；鄰苯二甲酸二(2-乙基己基)酯(DEHP)為軟性塑膠中最常用的塑化劑之種類，因此產品種類最為廣泛，建材(地板、壁紙、電線外層)、PVC 的塑化劑、軟質塑膠、衣服(鞋、雨衣)、食品包裝、兒童產品(玩具、奶嘴)、醫療(點滴袋、輸血袋)等；鄰苯二甲酸二辛酯(DnOP)添加於合成樹脂、PVC 與橡膠等塑化劑(Chemical Manufacturers Association, 1999)。

鄰苯二甲酸酯類(phthalate acid esters, PAEs)是鄰苯二甲酸(Phthalate acid)的衍生物，其為芳香氣味的無色液體，具黏度、高分子量、高穩定性、低揮發性，易溶於多數有機溶劑中；水中溶解度很小、辛醇比水之分配係數(Kow)高，因此 PAEs 直接或間接進入環境後，則易累積於底泥或生物體中(Banat *et al.*, 1999; Huang *et al.*, 2008; Kuntz *et al.*, 2008)，圖 2

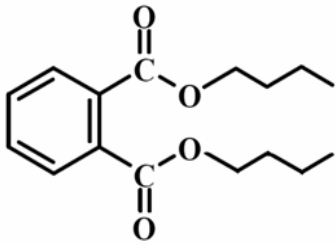
為六種 PAEs 之化學結構。國內外研究證實 PAEs 對動物與人類生長及生殖系統皆具有毒性，其中最可能影響健康效應之 PAEs 為 DEHP、DBP 及代謝物鄰苯甲酸(2-乙基己基)酯(mono-2-ethylhexyl phthalate, MEHP)及鄰苯甲酸二丁酯(mono-butyl phthalate, MBP)(Duty *et al.*, 2003; Mylchreest *et al.*, 2002)。近年有研究指出，PAEs 之代謝物利用 peroxisome proliferator-activated receptor，促使性荷爾蒙之改變，影響睪丸發育與降低雌激素濃度等，使動物生殖系統產生不良效應(Corton *et al.*, 2005; Lovekamp-Swan *et al.*, 2003)。我國有研究指出女嬰臍帶血中睪固酮和母親尿液中 MEHP 的濃度具有顯著負相關( $R = -0.293$ ,  $p\text{-value} < 0.05$ )，表示出生前受到 PAEs 的暴露，影響新生兒固醇類荷爾蒙濃度變化，可能對新生兒產生不良影響(鄭瓊婷, 2008)。



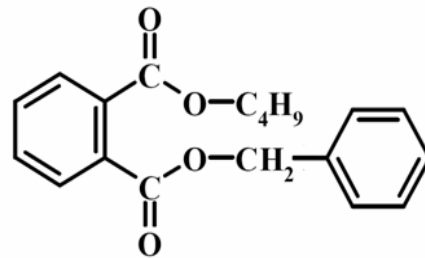
鄰苯二甲酸二甲酯(DMP)



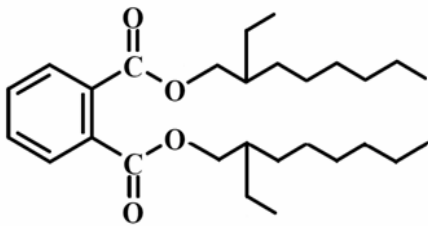
鄰苯二甲酸二乙酯(DEP)



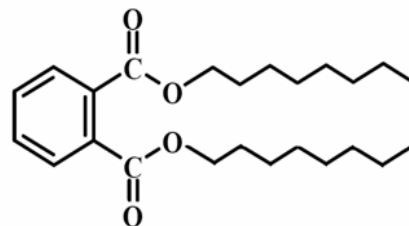
鄰苯二甲酸二丁酯(DBP)



鄰苯二甲酸丁酯苯甲酯(BBP)



鄰苯二甲酸二(2-乙基己基)酯(DEHP)



鄰苯二甲酸二辛酯(DnOP)

圖 2、六種鄰苯二甲酸酯類之化學結構圖

## 第二節、環境荷爾蒙之定義

1962年Carson著作之Silent Spring，提及EDCs對生態環境與人類的不良影響，危害程度極為深遠；因此多國政府於近年來推動不同政策，美國於1996年提出，會干擾生物體內分泌系統之化學物質，必須加以管制，並組成「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)，積極訂定篩選原則及測試規範。由Our Stolen Future一書，具體的舉證多種化學物質可能具有干擾生物體內分泌之嫌疑，且定名為「外因性內分泌干擾物質」(endocrine disrupter chemicals, EDC)；1997年日本NHK電視台與會學術界人士討論後認為EDC過於專業化而一般民眾不易理解相關解釋，因此創出較為大眾接受的「環境荷爾蒙(environmental hormones)」之通俗化名詞。

美國與日本積極探討相關EDCs之議題，1998年日本環境廳針對內分泌攪亂化學物質問題提出對應方針(環境荷爾蒙戰略計畫SPEED' 98)，說明EDCs對人類與野生動物之影響與其作用機制，進行篩選與試驗後，提出疑似EDCs的化學物質，對於EDCs問題之應對狀況與未來對策；美國於2000進行內分泌干擾物篩選計畫(圖3)，依現有相關數據將化學物質分為四類進行篩選，決定優先順序，利用科學篩選與試驗驗證，進行替代試驗方法的發展，以提供對於EDCs相關建議(陳永仁，2001)。

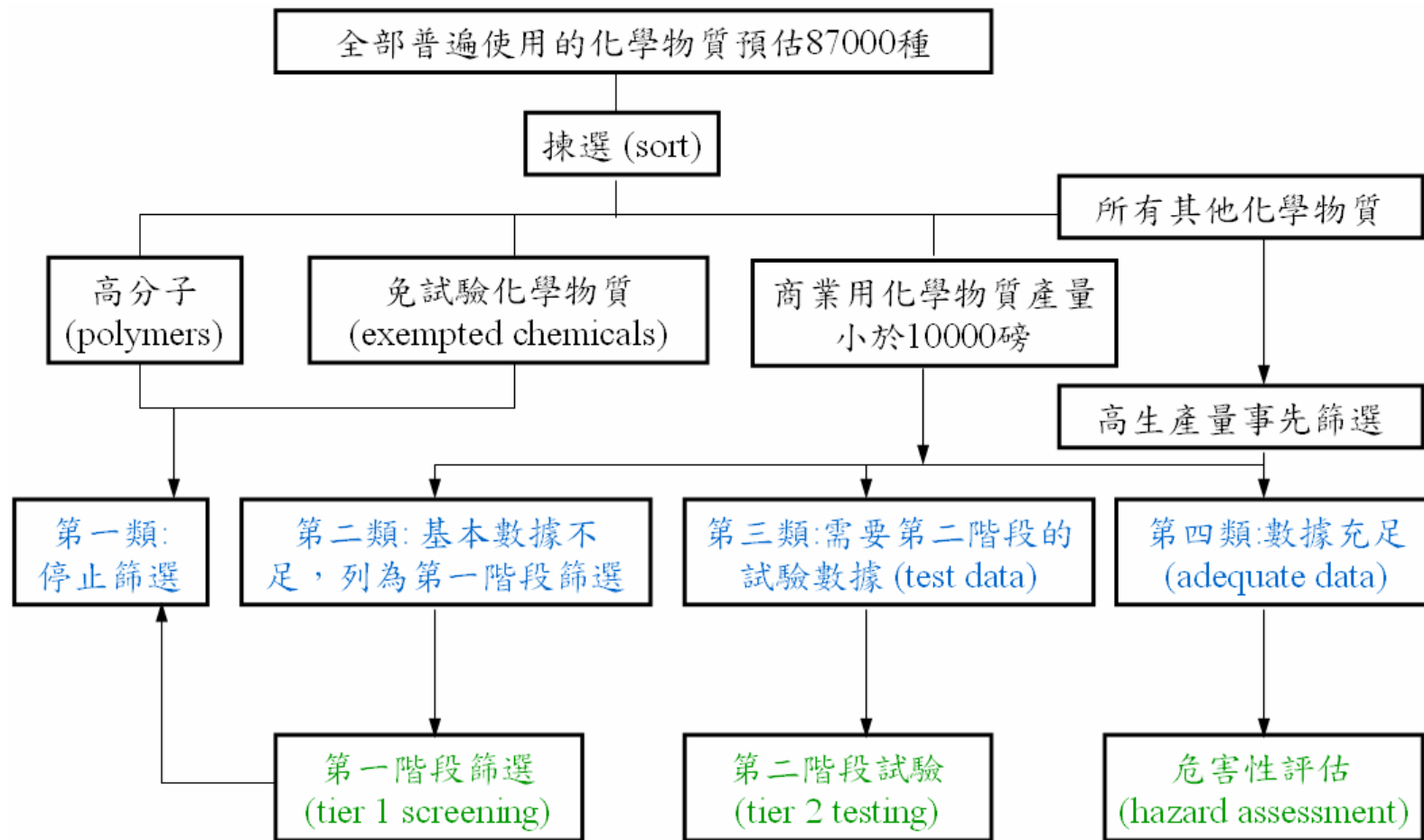


圖 3、美國環保署環境荷爾蒙篩選計畫

(摘錄:陳永仁, 2001)



部份之 PAEs 被懷疑環境荷爾蒙，具有微弱動情素之作用；且為持久性有機污染物質，因此產生生物累積作用；動物實驗中，發現 PAEs 對生物體產生致突變性；由於干擾正常生物體之內分泌作用，因此部份之鄰苯二甲酸酯類被列為環境荷爾蒙之種類為；包含：鄰苯二甲酸丁酯苯甲酯(BBP)、鄰苯二甲酸二乙酯(DEP)、鄰苯二甲酸二丙酯(DPrP)、鄰苯二甲酸二丁酯(DBP)、鄰苯二甲酸二苯酯(DBzP)、鄰苯二甲酸二己酯(DHP)、鄰苯二甲酸二(2-乙基己基)酯(DEHP)、鄰苯二甲酸二環己酯(DCHP)等 8 種，表 2 為介紹 8 種 PAEs 之中英對照與分子特性(黃靖容, 2006)，其中日本 SPEED' 98 針對必須優先進行風險評估之物質包含 DBP 與 DEHP，表示有許多相關資料已指出該類物質對生態造成不良效應。



表 2、八種 PAEs 之分子相關特性

中文名稱	英文名稱	簡稱	分子式	分子量	水解半衰期 (yr)	光氧化 半衰期(yr)
鄰苯二甲酸二乙酯	Diethyl phthalate	DEP	C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub>	222.2	8.8	1.8-18
鄰苯二甲酸二丙酯	Dipropyl phthalate	DRP	C <sub>14</sub> H <sub>18</sub> O <sub>4</sub>	250.3	-	0.9-9
鄰苯二甲酸丁酯苯甲酯	Benzyl butyl phthalate	BBP	C <sub>19</sub> H <sub>20</sub> O <sub>4</sub>	250.3	>0.3	0.5-5
鄰苯二甲酸二丁酯	Di-n-butyl phthalate	DBP	C <sub>16</sub> H <sub>22</sub> O <sub>4</sub>	278.4	22	0.6-6
鄰苯二甲酸二(2-乙基己基)酯	Di-(2-ethylhexyl) phthalate	DEHP	C <sub>24</sub> H <sub>38</sub> O <sub>4</sub>	290.6	2000	0.2-2
鄰苯二甲酸二環己酯	Dicyclohexyl phthalate	DCHP	C <sub>20</sub> H <sub>26</sub> O <sub>4</sub>	330.4	-	-
鄰苯二甲酸二己酯	Dihexyl phthalate	DHP	C <sub>20</sub> H <sub>30</sub> O <sub>4</sub>	334.4	-	0.4-4
鄰苯二甲酸二苯酯	Diphenyl phthalate	DPP	C <sub>20</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub>	318.4	-	-

摘錄：黃靖容, 2006

### 第三節、鄰苯二甲酸酯類之溶出與轉移作用

由於食品包裝大多屬於塑膠材質，食品與包裝材料直接接觸，藉由摩擦、拿取過程，使包裝材質與其塑化劑的溶出，導致發生食品安全的問題。有研究指出，塑膠材質與食品間的關係為三種形式，遷移(migration)：加工、製造及貯藏之過程，包裝材質之化學成分遷移或轉移至食品中，造成食品品質劣變。穿透(permeation)：環境中的氣體、有機物、水氣、不良氣味及食品自身風味皆均會穿透包裝材質，而影響食品之品質。吸收(absorption)：包裝材質直接由食品中吸收化學成分而影響其保護功能特性(Chaler *et al.*, 2004; Rhind *et al.*, 2007)。因此鄰苯二甲酸酯類皆可能發生溶出或轉移之現象，可能造成人體健康不良之危害。

日本矢野一行等學者進行飲品中 DEP 與 DEHP 之濃度調查(表 3)，發現瓶裝水或各式飲品中皆可偵得兩種 PAEs 物質，包裝水 DEP 為 0.001~0.004  $\mu\text{g/g}$ 、DEHP 0.005~0.022  $\mu\text{g/g}$ ；果汁含 DEP 與 DEHP 分別為 0.013~0.022  $\mu\text{g/g}$  與 0.046~0.065  $\mu\text{g/g}$ (廖健森, 2002)。義大利進行紅白酒中測定多種 PAEs 之測定，比較市售與私人酒類是否導致 PAEs 溶出之差異，結果為 DEHP 之溶出濃度偏高(0.057~0.078  $\mu\text{g/mL}$ )且檢出率約 70~100%；即使用玻璃材質裝置酒類仍可測得 PAEs，其可能暴露來源包含 PVC 之管線或製程上污染，於釀造、運送等過程中已受 PAEs 之污染(Del-Carlo *et al.*, 2008)。我國有研究說明高科技之電子產業所使用之超純

水(ultra-pure water)也受到 PAEs 之污染，可偵測 DEHP 與 DBP，發現 PVC 材質之管線會逐漸溶出 PAEs 且溶出量與時間長短具有相關性(Liu *et al.*, 2008)。

表 3 比較日本與韓國飲品中偵測 PAEs 之濃度

飲品	日本 (µg/g)		韓國 (µg/g)	
	DEP	DEHP	DEP	DEHP
包裝水	0.004	0.022	0.001	0.005
啤酒	0.051	0.094	0.045	0.054
果汁	0.013	0.065	0.022	0.046
紅酒	0.275	0.024	0.004	0.010
白酒	0.088	0.016	N.D.	0.016

(摘錄：廖健森，2002)

#### 第四節、鄰苯二甲酸酯類之生物降解

鄰苯二甲酸酯類物質於環境中分解三大途徑為化學分解、光分解、生物分解，其中又以生物降解作用(biodegradation)為主要作用機制；此類物質不易溶於水，因此易與水體中之黃酸(fulvic acid)及腐植質(humic substances)等大分子形成複合物質，或與微粒子相互吸附，因此如底泥或污泥等環境介質易偵測到該類化合物。環境中PAEs之半衰期(Half-life)依溫度與結構官能基團之多寡及烷基鏈數長短而有所差異，其水解半衰期從3.2~2000年不等；以DEHP為例，以溫度為30 °C且pH=8之條件下，使DEHP於鹼性條件下水解，其水解半衰期約為100年(Gibson *et al.*, 2007; 廖健森, 2002)。

生物降解作用指微生物進行新陳代謝時，由環境中獲得生長所需之碳源、氮源與其他能源後，藉由自身之合成酵素，以分解環境中大分子物質，而獲得所需之能量。鄰苯二甲酸酯類可於好氧與厭氧條件下進行生物降解(顏振義, 2002)；其分解步驟為：由鄰苯二甲酸雙酯(di-alkyl phthalate)轉變為鄰苯二甲酸單酯(mono-alkyl phthalate)，再為鄰苯二甲酸(phthalate acid)，之後形成為原兒茶酸(proto-catechuic acid)，最後的開環與礦化作用(Eaton & Ribbons, 1982)，若完全礦化之作用則形成二氧化碳。有部分微生物選擇分解鄰苯二甲酸酯類某一側酯鏈，形成苯二甲酸單酯(mono-alkyl phthalate)與乙醇(alcohol)，其中乙醇被當作能量源經微生

物吸收利用。文獻中發現生物降解之條件以略鹼環境為最佳，由於促進降解作用，探討因素為還原質子的醋酸生成菌可代謝多種的受質 (substrates) (如乙醇、丙酸鹽、丁酸鹽等)，產生醋酸鹽和氫離子(Dolfing & Bloeman, 1985; 廖健森, 2002)。有國外研究指出，具有長烷基側鏈的PAEs經由 $\beta$ 氧化作用( $\beta$  oxidation)會轉變為短鏈的PAEs(圖4)，如DEHP轉變為DBP(Amir *et al.*, 2005)。

好氧與厭氧的情況比較，以厭氧的條件下PAEs之生物降解速率慢及半衰期長(Staples *et al.*, 1997)；有研究指出馴化之活性污泥對DMP、DEP、DBP、DnOP等四種鄰苯二甲酸酯類，進行生物降解作用之探討，以短鏈烷基DMP與DEP之降解速率較快，而長鏈之DnOP則需較久時間才能完成降解；PAEs之生物降解應用於動力學，其為第一級反應方程式(First-order reaction)；同時進行烷基鏈長數(n)與PAEs半衰期之反應速率常數( $k_1$ )進行相關分析，其方程式為 $\ln k_1 = -0.3038 n - 1.0493$  ( $R^2 = 0.9644$ )；文獻表示PAEs之結構和烷基數目皆會影響PAEs之半衰期之長短。(Jianlong *et al.*, 2004; Roslev *et al.*, 2007; Vavilin, 2007; 林琪閔, 2003)。

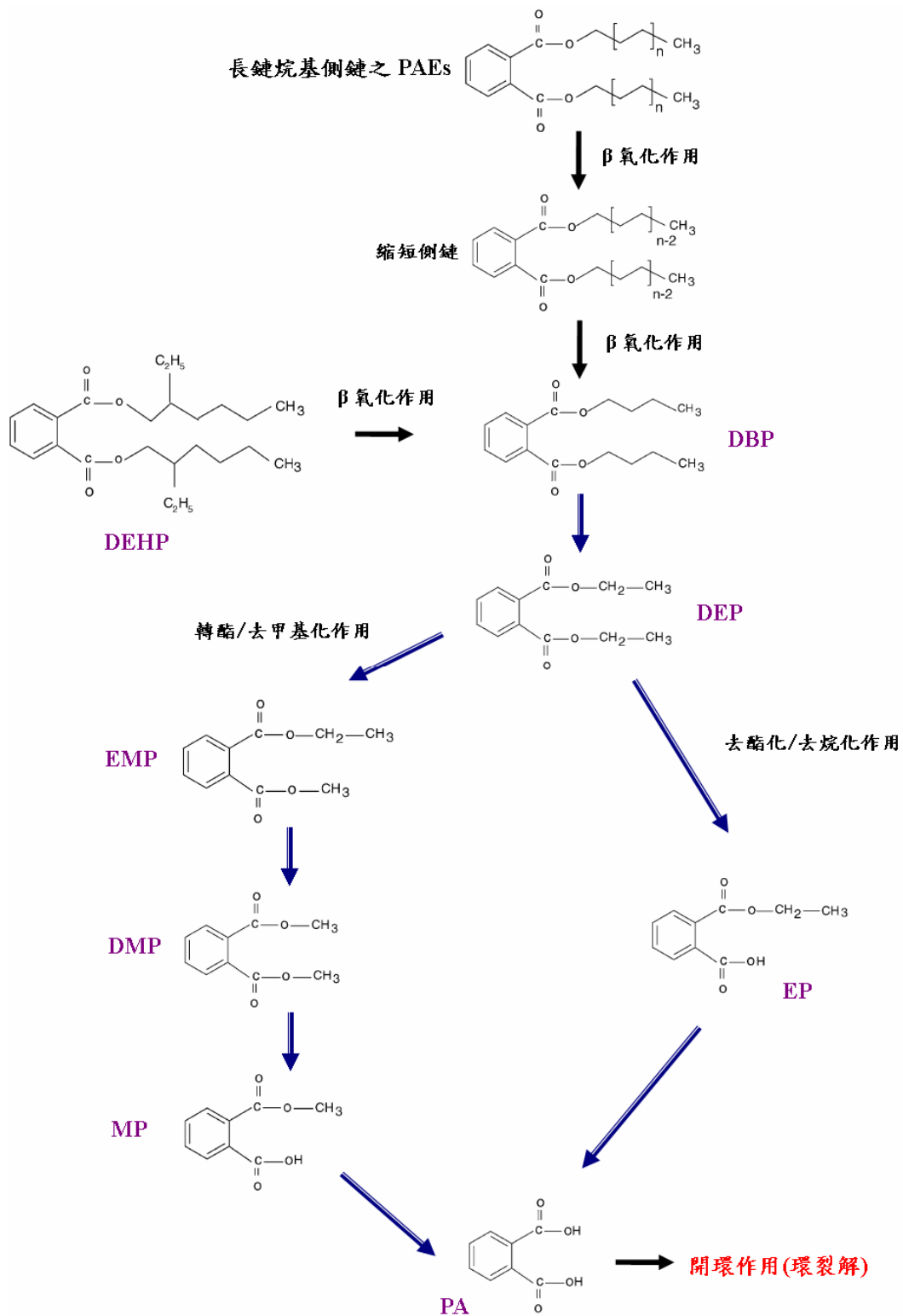


圖 4、PAEs 生物降解之途徑

摘錄：Amir *et al.*, 2005

## 第五節 鄰苯二甲酸酯類之各國法規

1999年12月7日歐盟進行鄰苯二甲酸酯類之限量(廖健森, 2002), 且2005年修正76/769/EEC指令, 規定六種鄰苯二甲酸酯類物質 (DEHP、DiNP、DnOP、DBP、DiDP、BBP)用於生產玩具或兒童用品(如: 嬰兒奶嘴及出牙器等)的塑化劑含量進行規範, 其濃度不得超過0.1%, 長期使用對孩童的健康造成威脅(沈英宏, 2002; 蔡宜志, 2008)。日本環境廳公佈之74種疑似環境荷爾蒙的物質, 也包含9種塑化劑或添加劑, DEHP、BBP、DnOP、DEP、己二酸二(2-乙基己)基酯(Diethylhexyl adipate, DEHA)、鄰苯二甲酸二苯酯(Dipentyl phthalate, DPP)、鄰苯二甲酸二己酯(Dihexyl phthalate, DHP)、鄰苯二甲酸二丙酯(Dipropyl phthalate, DPrP)、苯二甲酸二環己酯(Dicyclohexyl phthalate, DCHP)。美國環保署訂定優先列管之污染物包含DMP、DEP、DBP、BBP、DEHP、DnOP, 水中最大容許濃度為6 µg/L(Petersen & Breindahl, 2000)。目前我國環保署僅針對4種PAEs進行管制, DnOP為第一類毒性物學物質, 該類物質屬於難分解物質, 環境中不易分解或因生物蓄積、生物濃縮、生物轉化等作用, 致污染環境或危害人體健康者; DEHP、DMP、DBP皆為第四類毒性物學物質(疑似毒化物), 非第一、二及三類而有污染環境或危害人體健康之虞者(表4)。因此未來我國也將跟進歐盟之規範, 以保護幼兒與孩童免受該類之環境荷爾蒙之危害。



表 4、我國環保署毒性化學物質列管 PAEs 之情況

列管編號	PAEs	Cas. No	毒性分類	管制濃度(w/w%)	列管日期	致癌性分類
						IARC <sup>1</sup>
080-01	DMP	131-11-3	4	1	88.12.24	-
-	DEP	84-66-2	-	-	-	-
068-02	DBP	84-74-2	4	1	88.12.24	-
-	BBP	85-68-7	-	-	-	3 <sup>2</sup>
068-01	DEHP	117-81-7	4	10	88.12.24	3
068-02	DnOP	117-84-0	1	30	95.12.29	-

<sup>1</sup> : IARC, 國際癌症研究中心, International Agency for Research on Cancer

<sup>2</sup> : Group 3, not classifiable as to its carcinogenicity to humans

## 第六節、鄰苯二甲酸酯類之環境流佈

2001年廖氏(廖健森, 2002)進行台灣河川鄰苯二甲酸酯類之調查, 研究報告指出河川水與底泥中所含鄰苯二甲酸酯類的濃度分別為, DEP (0.01~ 1.05 mg/kg)、DBP (0.24~30.28 mg/kg)、DEHP (0.48~23.87 mg/kg)、DHP (ND~1.88 mg/kg)、BBP (N.D.~1.79 mg/kg)、DCHP (N.D.~1.93 mg/kg); 在河川水的含量分別為DEP (N.D.~2.5 µg/L)、DPrP (N.D.~1.8 µg/L)、DBP (1.0~13.5 µg/L)、DEHP (N.D.~18.5 µg/L), 此結果顯示台灣的水域已受鄰苯二甲酸酯類的污染, 且含量似乎有增高的趨勢, 尤其是以DEP、DBP和DEHP的含量最高。雖然環境中的鄰苯二甲酸酯類含量並不會直接造成生物體的嚴重傷害, 但若經生物累積和生物放大的作用後, 對生物體所造成的累積性危害是不可忽視的(Aparicio, Santos & Alonso, 2007)。

我國環保署於2005年針對淡水河、頭前溪、濁水溪、大甲溪、二仁溪、高屏溪、蘭陽溪等七條河川的底泥、水質進行DEHP的濃度調查。結果顯示, 多數河川都受到DEHP的嚴重污染; 底泥調查結果顯示, 下游底泥的DEHP濃度均較中上游高, 且台灣西部主要河川以DEHP濃度有偏高的趨勢(行政院環保署, 2001)。2002年針對枯水期與豐水期之底泥含DBP濃度探討, 濃度分別為121.9~670.5及204.7~964.4 µg/kg d.w., 測定魚體內187.1~1343.4 µg/kg d.w., 表示不僅水體環境已受DBP污染, 且生物體也

受到高濃度DBP之暴露(行政院環保署，2002)。

我國學者評估我國都市之污水處理廠中鄰苯二甲酸酯類之分布，結果顯示都市污水處理廠產生之廢棄污泥中含有危害性有機物DEHP，其含量約為71.69~142.86 mg/kg，且進行 DEHP 降解之試驗其濃度變化趨勢，顯示降解濃度緩慢且最終仍有約70%殘留於污泥餅中(鄭曉芬，2000)；與歐盟86/278法案之安全限制值50 mg/kg高出1.4~2.86倍(Bright & Healey, 2003)。



## 第七節、鄰苯二甲酸酯的前處理與分析方法比較

文獻中指出PAEs之前處理方法，以改良式液液萃取或固液萃取法為主，我國環保署目前建議方法包含三種：(1)半揮發性有機物檢測方法—毛細管柱氣相層析質譜儀法(NIEA M731.00C)、(2) 鄰苯二甲酸酯類檢測方法—氣相層析儀/電子捕捉偵測器法(NIEA R811.21C)、(3)毒性化學物質鄰苯二甲酸二丁酯及鄰苯二甲酸二(2-乙基己基) 酯檢測方法—氣相層析儀/火焰離子偵測器法(NIEA T505.30B)，表5說明檢測方法之異同點。

本研究利用高效率液相層析儀搭配螢光分光光度計分析PAEs，與上述NIEA三個方法相比較，本研究之優點為分析多種PAEs，樣本類型包含液體與固體，使用樣本量少(固體2 g/液體5 mL)，儀器靈敏度佳，且高沸點之PAEs(如：DEHP與DnOP)利用氣相層析儀可能無法完全揮發，因此使用高效率液相層析儀較為適合。

表 5、環檢所之檢測方法之比較

	半揮發性有機物檢測方法－ 毛細管柱氣相層析質譜儀法 (NIEA M731.00C)	鄰苯二甲酸酯類檢測方法－ 氣相層析儀電子捕捉偵測器法 (NIEA R106.00C)	鄰苯二甲酸二丁酯及鄰苯二甲酸二(2- 乙基己基)酯檢測方法－ 氣相層析儀/火焰離子偵測器法 (NIEA T505.30B)
樣本基質	事業廢棄物、土壤(固體)	液體/固體	固體
PAEs 種類	DEHP、DnOP	DMP、DEP、DBP、BBP、DEHP、 DnOP、DCHP、DHP、DiBP、DNP	DBP、DEHP
前處理	礬土管柱淨化 矽酸鎂淨化	分液漏斗液相-液相萃取 管柱淨化	—
儀器	氣相層析/質譜儀法 (GC/MS)	氣相層析/電子捕捉器 (GC/ECD)	氣相層析/火焰離子偵測器 (GC/FID)

上述前處理方法可能導致過多的廢液需要處理，因此本研究藉由固相萃取法(solid phase extraction, SPE)進行萃取同時搭配吹氮濃縮裝置，以減少廢液處理量。圖5說明SPE之流程，利用固相萃尿管(SPE cartridge)吸附分析物質而移除干擾物質，達到淨化樣本與濃縮之優勢。市面之固相萃尿管種類繁多，主要區分為：

1. 逆相管匣(reversed phase SPE)：固定相屬於非極性(non-polar)之材質，包含十八矽烷(ODS, C<sub>18</sub>)、辛烷基(octyl, C<sub>8</sub>)、苯基(phenyl)、乙基(ethyl, C<sub>2</sub>)等。
2. 正相管匣(normal phase SPE)：固定相屬於極性(polar)之材質，包含矽膠(silica)、氰基(cyano, CN)、氨基(amino, NH<sub>2</sub>)等。
3. 離子交換管匣(ion exchange SPE)：離子交換固定相依pH值與離子強度，達到離子交換之作用，包含Si-SCX、Si-SAX等。

SPE操作步驟為：(1)適化(condition)，利用溶劑(如：甲醇)活化管匣(cartridge)，同時去管匣中吸附劑之雜質；(2)吸附承載(loading)，將樣本置入管匣內，使吸附劑與分析物結合；(3)去除(washing)，去除樣本中之干擾物質；(4)沖提(elution)，最後利用合適之有機溶劑將分析物由吸附劑中洗出。由圖5說明SPE操作流程，圖中方塊表示分析物、圓形則為干擾物質。

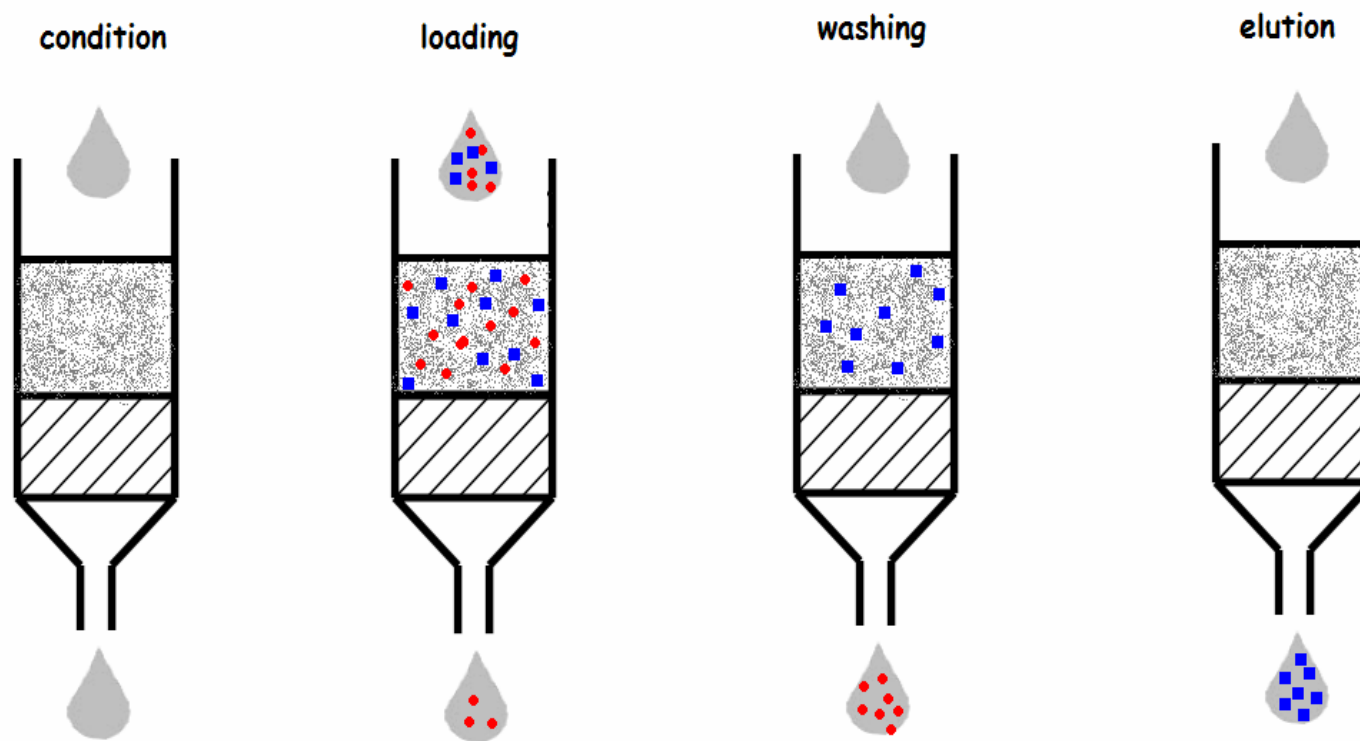


圖 5、固相萃取法之前處理與萃取流程圖

### 第三章、研究材料與方法

#### 第一節、儀器設備

除泡裝置 (degasser, DGU-20A3, Shimadzu, Japan)

幫浦 (pump, LC-20AD, Shimadzu, Japan)

樣本自動注入器 (autosampler, SIL-20A, Shimadzu, Japan)

管柱恆溫器(column oven, CTO-20AC, Shimadzu, Japan)

分離管柱 (column, Shiseido 5 $\mu$ m C18 250\*4.6mm)

溫度控制器(cell temp controller, RF-10AXL super, Shimadzu, Japan)

螢光偵測器 (fluorescence detector, RF-10AXL, Shimadzu, Japan)

分析軟體(data management, CLASS-VP, Shimadzu, Japan)

螢光分光光度計 (spectrofluorophotometer, RF-5801, Shimadzu, Japan)

離心機 (centrifuge, KUBOTA model 4000, Japan)

超音波震盪器 (ultrasonic cleaner, Delta DC400H, Taiwan)

微量天平(microbalance, AND ER-182A, Japan)

固相萃取管 (solid phase extraction cartridge, ODS-C<sub>18</sub> 3mL/500mg,

Agilent, U.S.A) ( phenyl 3mL/500mg, Varian, U.S.A)

分液漏斗震盪器 (funnel shaker, Yamato Model SA-31, Japan)

真空固相萃取裝置 (vacuum manifold, 12-port, J&W, USA)

固相萃取膜裝置 (solid Phase extraction membrane, 47mm, ADVANTEC,



Japan)

氮氣濃縮裝置 (N<sub>2</sub> evaporator, 6-port, CRS, USA)

酸鹼度計 (pH meter, 320 model, corning, USA)

玻璃纖維濾紙 (glass filter, 1.6μm GF/A 47mm, whatman, USA)

醋酸纖維濾紙 (cellulose acetate, 0.45μm 47mm, ADVANTEC, Japan)

## 第二節 藥品試劑與實驗材料

鄰苯二甲酸丁酯苯甲酯(benzyl butyl phthalate, 98%, TCI, Japan)

鄰苯二甲酸二甲酯(dimethyl phthalate, 98%, TCI, Japan)

鄰苯二甲酸二(2-乙基己基)酯(di-(2-ethylhexyl)phthalate, DEHP, 98%,  
TCI, Japan)

鄰苯二甲酸二正辛酯(di-n-octyl phthalate, 98%, TCI, Japan)

鄰苯二甲酸二乙酯(diethyl phthalate, 99%, Acros, USA)

鄰苯二甲酸二丁酯(dibutyl phthalate, 99%, Tedia, USA)

氰化甲烷 (acetonitrile, HPLC級, ECHO, Taiwan)

甲醇 (methanol, HPLC級, ECHO, Taiwan)

丙酮 (acetone, HPLC級, ECHO, Taiwan)

正己烷(n-hexane, HPLC級, Tedia, USA)

二氯甲烷 (dichloromethane, HPLC級, Tedia, USA)

氯化氫 (hydrochloric acid, Sigma, Germany)

氫氧化鈉 (sodium hydroxide, 和光純藥工業株式會社, Japan)

### 第三節、試劑配製與步驟

1. 標準品之儲備溶液：製備 1000  $\mu\text{g}/\text{mL}$  之儲備標準溶液，精確稱量 100 mg 之鄰苯二甲酸酯類(DMP、DEP、DBP、BBP、DEHP、DnOP)標準品，溶於甲醇中以 100 mL 棕色玻璃定量瓶中定容至標線。儲存於 4  $^{\circ}\text{C}$ ，並避免光線照射。
2. 去離子水：以去離子水做為試劑水，溶液以試劑水配製；以 Millipore 系統所產生之去離子水，其電阻達 18.2  $\text{M}\Omega/\text{cm}$ 。
3. 0.5 N 鹽酸溶液：以 12N 鹽酸配置於 1 N 鹽酸溶液後，再以等體積之試劑水配置於 0.5 N 鹽酸溶液。
4. 0.5 N 氫氧化鈉溶液：天秤精稱 2.1 g 氫氧化鈉後，溶於 100 mL 之試劑水。

#### 第四節、採樣方法與策略

##### 第一項、樣本收集與採樣點說明

採樣地點為台中市某一下水道污水處理廠，平均每日處理量約 5.0~5.5 萬立方公尺，其水質基本資料如表六；其處理步驟為二級處理，二級處理是污水經初級處理沉澱後，再利用活性污泥法曝氣槽及終沉池或其他相關步驟，予以放流(歐陽嶠暉, 2004)。目前台中市政府民政處於 98 年 5 月統計總人口數約為 1069354 人、家戶數約為 372265 戶，該下水道之接管率為 18%，服務之平均家戶均數約 6701 戶，其放流水之承受水體為台中市綠川。

表 6、台中市某一下水道污水處理廠之水質相關資料

水質資料 (98 年 4 月平均值)	進流水	放流水
	濃度(mg/L)	
懸浮微粒	90.2	6.5
BOD	40.9	1.9
COD	95.3	6.6
pH	7.28	-
總氮	8.94	1.66
總磷	2.36	0.55

進流水經各單元處理後，水流於放流水(單元)之水利時間約為16小時，由圖6說明污水處理流程。採樣單元區分污水與污泥樣本，收集污水單元為進流水(influent)、初沉池(primary sedimentation)、曝氣池(aeration tank)、終沉池(final clarifier)、放流水(effluent)、迴流污泥池(recycling sludge)、濃縮污泥(thickening sludge)、消化污泥(digested sludge)；污泥單元包括曝氣池、迴流污泥池、濃縮污泥、消化污泥、脫水污泥餅(dewatering sludge)，濃縮污泥為耗氧性污泥而消化污泥屬於厭氧性污泥。樣本收集之過程避免塑膠用品，本研究採集下水道污水處理廠各單元之樣本。防止相關塑化劑溶出導致分析結果受到干擾，因此以棕色玻璃瓶裝取污水樣本，且避光下以防止PAEs可能產生光解作用。

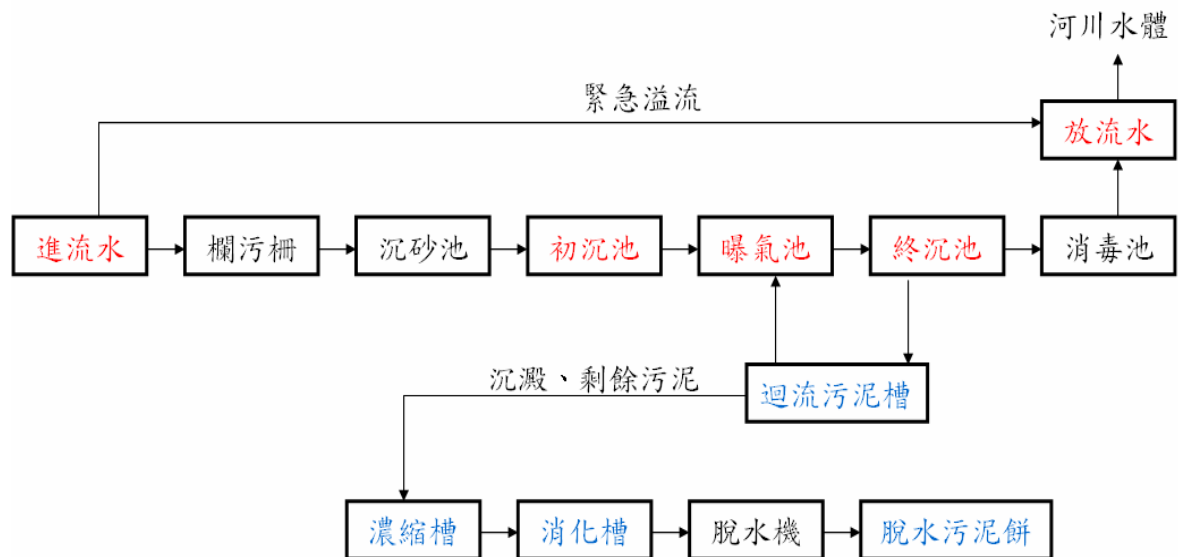


圖 6、台中市該下水道污水處理廠之污水處理流程

## 第二項、污水樣本採集

採樣污水樣本時間為2009年02月至05月，採樣點包含進流水、初沉池、曝氣池、終沉池、放流水、迴流污泥池、濃縮污泥槽、消化污泥槽。水樣以不鏽鋼之採水器收集，採樣時記錄當時溫溼度，以4L棕色瓶裝置樣本，樣本送回實驗室立即將存放於冰箱，保存於4℃下，採樣當天內進行樣本前處理。

## 第三項、污泥樣本採集

採樣污水樣本時間為2009年02月至05月，採樣點為曝氣池、迴流污泥池、濃縮污泥、消化污泥、(脫水)污泥餅。污泥樣本以不鏽鋼之採集器收集，採樣時記錄當時溫溼度，以4L棕色瓶裝置樣本，樣本送回實驗室立即將存放於冰箱，保存於4℃下，採樣當天內進行樣本前處理。

## 第四項、樣本之前置作業

採樣後的部分樣本為稠狀的液體(如：曝氣池、迴流污泥、濃縮污泥與消化污泥)，因此須進行水樣與污泥樣本之分離，以獲得單純之水樣與污泥樣本。50 mL離心管裝置稠狀的液體，以2500 rpm、5分鐘之離心條件，可獲得上層液體與下層濕污泥，分別收集水樣與污泥樣本。

離心分離之前，先將稠狀的液體均勻搖晃後，取固定體積之樣本並將其秤重，為了解同時有污水與污泥狀態的處理單元(如：曝氣池、迴

流污泥、濃縮污泥與消化污泥)固液比例，個別狀態之PAEs之濃度分布。

各單元之水樣，利用固相萃取膜裝置配合(孔徑1.6  $\mu\text{m}$ )玻璃纖維濾紙過濾，再收集濾液以(孔徑0.45  $\mu\text{m}$ )濾紙過濾後，去除微粒與雜質後，收集濾液存放於4  $^{\circ}\text{C}$ 下之冰箱，且進行各單元水樣之pH值之測定。

將下層之濕污泥收集後，放置於玻璃培養皿中，烘箱溫度為45  $^{\circ}\text{C}$ 予以乾燥；研磨乾燥污泥並利用(粒徑2 mm)不鏽鋼之篩網過篩，以利提升污泥之萃取效率，且於乾燥環境下保存。



## 第五節、前處理與萃取步驟

由於環境中基質如土壤、河川、底泥等含有微生物種類和有機物、重金屬等物質繁多且各類作用機制更為複雜，因此樣本前處理中之萃取步驟最為重要。我國環檢所公告之三種鄰苯二甲酸酯類之分析方法，分別為半揮發性有機物檢測方法—毛細管柱氣相層析質譜儀法(GC/MS)、鄰苯二甲酸酯類檢測法—氣相層析儀/電子捕捉偵測器(GC/ECD)及 DBP 與 DEHP 檢測法—氣相層析儀/火焰離子偵測器(GC/FID)；目前污水之樣本萃取方法種類多，包含索氏萃取、超音波萃取(Aparicio *et al.*, 2007)、微波萃取、加速萃取(許裕昌, 1998)、液態壓力萃取、固相微萃取法(江宜昕, 2003)、超臨界流體萃取法(鄭曉芬, 2000)等；由於索氏萃取須耗時且使用大量有機溶劑；超臨界流體萃取與微波萃取之設備不易取得且成本昂貴；本研究以改良式液液萃取與固相萃取進行探討，其中改良式液-液萃取法利用少量樣本以有機溶劑進行萃取，再以吹氮濃縮後置換為較無危害性之溶劑，即可上機分析；本研究進行之改良式液-液萃取法相較於索氏萃取，優點為僅使用少量之有機溶劑，且萃取時間短。因此本研究將進行樣本之前處理方法為改良式液-液萃取法(liquid-liquid extraction, LLE)與固相萃取法(solid phase extraction, SPE)，評估 PAEs 最佳之萃取條件，評估環境與下水道之污水處理廠含有鄰苯二甲酸酯類之濃度分布與主要污染物種之變遷。

## 第一項、污水樣本之前處理與步驟

將過濾後之水樣調整其pH值為6~6.3。固相萃取法：取5 mL之水樣利用固相萃取裝置配合固相萃取管濃縮萃取，以4 mL 甲醇與5 mL之去離子水活化固相萃取管匣(SPE cartridge)，其真空壓力為10 mm汞柱高；將水樣倒入管匣後，控制其真空壓力為5~6 mm汞柱高，避免流速過快；利用低比例之甲醇(3 mL)清洗管匣，以利去除干擾物質，最後以3 mL二氯甲烷沖提2次。收集二氯甲烷之萃取液，利用氮氣濃縮裝置再次濃縮，並置換為1mL 甲醇，即可利用高效率液相層析儀搭配螢光分光光度計(HPLC-Flu.)進行分析。

污水樣本之前處理架構圖(圖7)，本研究比較不同萃取方式(固相萃取法-SPE、改良式液液萃取法L-L)，與探討pH值之範圍(酸性-acid、中性-neu、鹼性-base、不調整原始水樣之pH值-non)，不同之萃取溶劑(正己烷n-hexane、二氯甲烷-DCM、甲醇/丙酮=1/1(v/v)-MeOH/acetone，及不同吸附劑之SPE管匣(C<sub>18</sub>、苯基-phenyl)。固相萃取法與改良式液液萃取之流程圖，由圖8說明其萃取步驟。



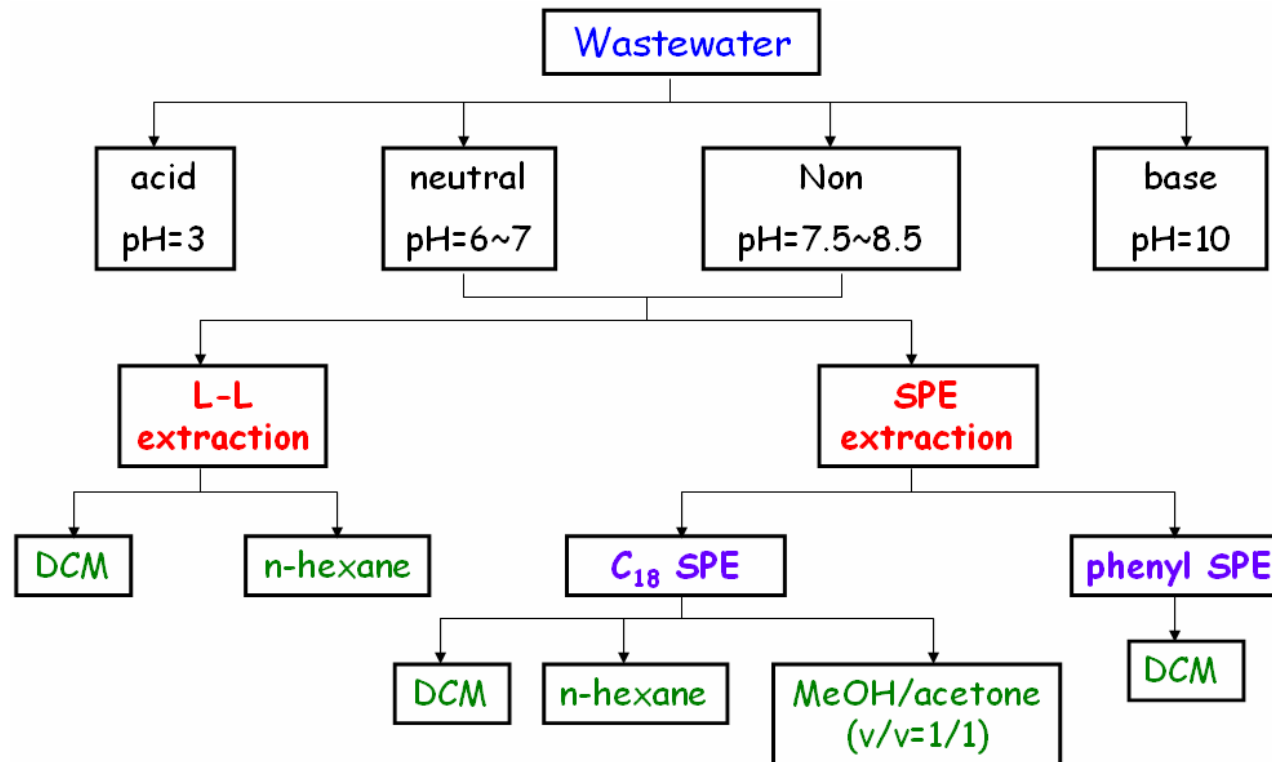
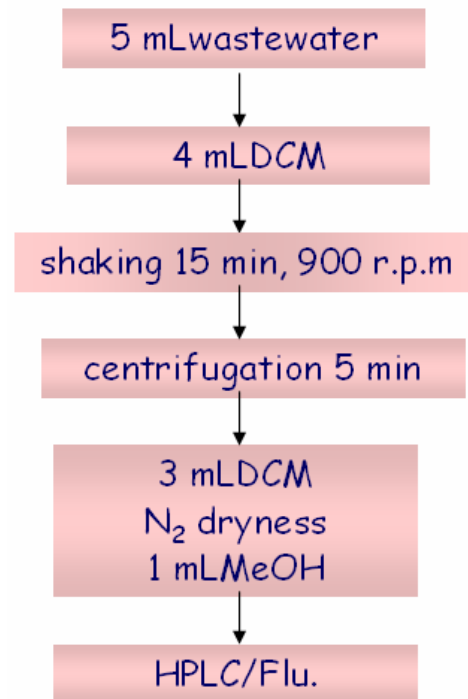


圖 7、污水樣本前處理方法之比較

acid：原水樣調整其 pH 值為 3；neutral：原水樣調整其 pH 值為 6~7

non：原水樣保持原本 pH 值；base：原水樣調整其 pH 值為 10

## Liquid-Liquid extraction



## Solid phase extraction

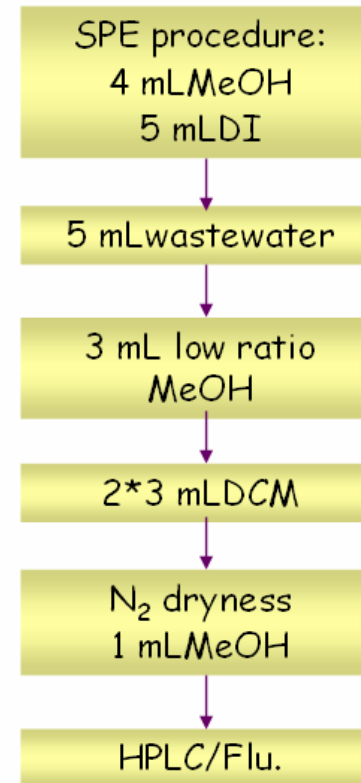


圖 8、污水樣本利用改良式液液萃取與固相萃取之前處理流程

## 第二項、污泥樣本之前處理與步驟

微量天平秤過篩之2 g( $\pm 0.01$ ) 乾基污泥樣本，利用分液漏斗進行固液萃取，加入50 mL二氯甲烷與100 mL去離子水，以900 rpm、15分鐘強烈搖晃後，利用茄型瓶收集下層有機相，取5 mL二氯甲烷利用氮氣濃縮裝置濃縮，並置換為5 mL甲醇；再利用固相萃取進行淨化與濃縮步驟，以4 mL甲醇與5 mL之去離子水活化固相萃尿管匣(SPE cartridge)，其真空壓力為10 mm汞柱高；將水樣倒入管匣後，控制其真空壓力為5~6 mm汞柱高，避免流速過快；利用低比例(3%)之甲醇(3 mL)清洗管匣，以利去除干擾物質，最後利用3 mL甲醇/丙酮(1/1=v/v)之混合液，沖提管匣2次。收集甲醇/丙酮(1/1=v/v)之萃取液，利用氮氣濃縮裝置再次濃縮，並置換為1 mL甲醇，即可上機分析(HPLC-Flu.)。

污泥樣本之前處理架構圖(圖9)說明，本研究比較不同萃取方式(固相萃取法-SPE、改良式液液萃取法L-L)，與萃取溶劑(正己烷n-hexane、二氯甲烷-DCM、甲醇/丙酮=1/1(v/v)-MeOH/acetone)；比較不同前處理條件，以獲得最佳化之污泥前處理方法。固相萃取法與改良式液液萃取之流程圖，由圖10說明污泥樣本之萃取步驟。

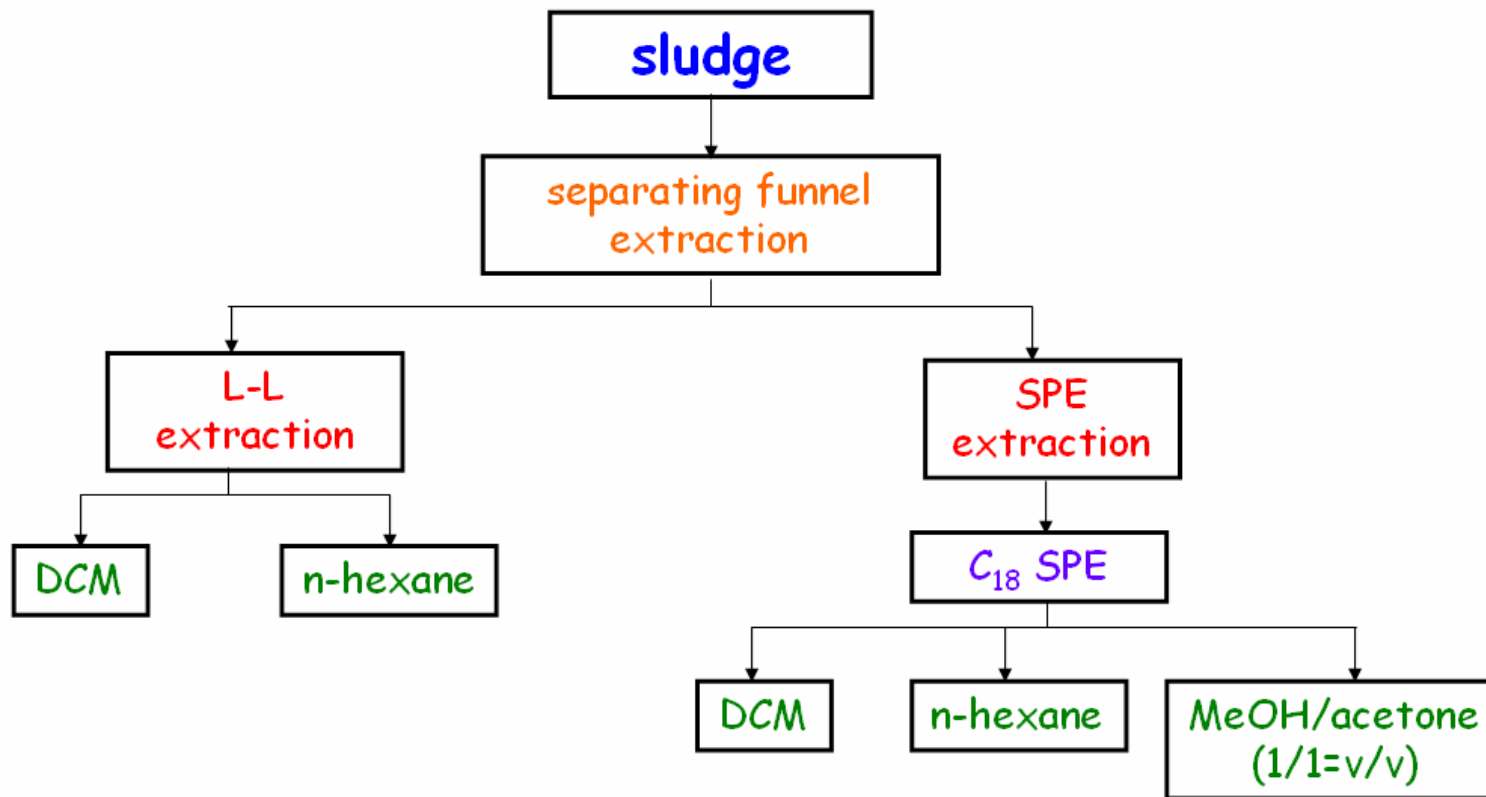


圖 9、污泥樣本前處理方法之比較

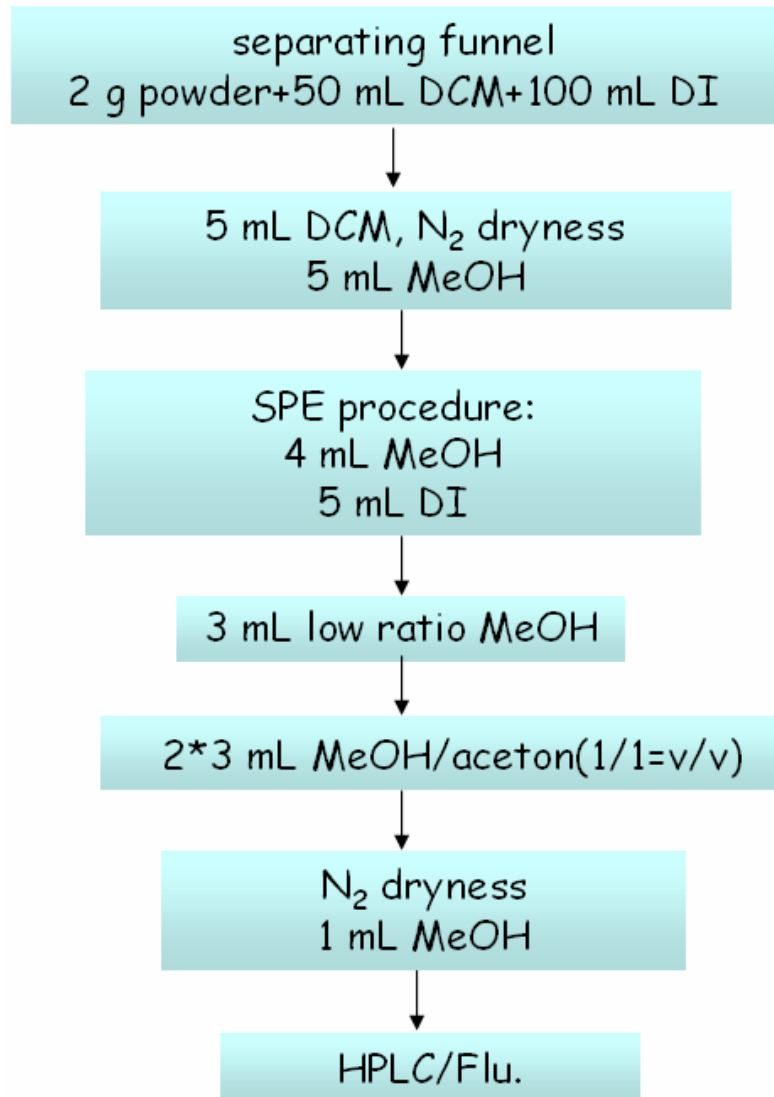


圖 10、污水樣本以固相萃取法之前處理流程

## 第六節、資料處理方法

本研究的分析物質經過螢光檢測器後，訊號由電腦訊號處理系統接收後：再利用Shimadzu Class-VP層析積分處理，將其接收的訊號轉為滯留時間與圖譜面積及高度，收集上述資料再輸入資料於Microsoft Excel 2003進行數據處理，分別以Microsoft Excel 2003的運算程式，計算平均值、變異係數、標準差，進一步繪出長條圖等。本研究進行多種前處理方法比較且樣本數較少，因此利用SPSS 12.0統計軟體進行無母數檢定，以Kruskal-Wallis test探討，比較多組前處理方法上是否達顯著差異。

## 第七節 高效液相層析儀之分析條件

### 第一項、儀器條件

利用螢光分光光度計(spectrofluorophotometer)掃描6種標準品，選擇出最佳激發波長(excitation, EX)與發射波長(emission, EM); DMP、DEP、DBP、BBP、DEHP、DnOP之激發波長為280 nm和發射波長為330 nm，以得到最佳分析感度；再利用高效液相層析儀與螢光偵測器進行檢測鄰苯二甲酸酯類。設備條件(表7)，高效液相層析儀(HPLC)進行標準品與樣本分析，使用的層析管柱為逆相管柱(5  $\mu$ m C<sub>18</sub> 250×4.6 mm)與螢光偵測器(fluorescence detector)之波長EX=280 nm和EM=330 nm，且於螢光偵測器加裝cell temp controller(CTC)，分析過程中可進行螢光偵測器之溫控，以提高分析時之穩定度，進而其敏感度相對提升。

表 7、HPLC 儀器分析條件

Instruments	System/Conditions
HPLC	Shimadzu system Pump : LC-20AD System controller : SCL-20A auto injector : SIL-20A column oven : CTO-20AC
Detector	Fluorescence RF-10AXL cell temp controller : RF-10AXL super CTC Temp : 23 °C
Column	Shiseido 5 μm C <sub>18</sub> 250*4.6 mm Temp : 40 °C
Mobile phase (gradient system)	acetonitrile/H <sub>2</sub> O (v/v)=70% : 30%(0~10 min) ↓ 70% : 30%→95% : 5% (10~11 min) ↓ 95% : 5%, (11~24 min) ↓ 70% : 30%, (24~33 min)
Flow rate	1 mL/min
Fluorescence wave	EX=280 nm EM=330 nm
Injection volume	20 μL

## 第二項、檢量線之建製

本研究選定之6種PAEs物質(DMP、DEP、DBP、BBP、DEHP、DOP)，以微量天平精秤後，溶於甲醇(MeOH)溶劑中，作為儲備溶液(stock solution)。以HPLC-Flu.分析獲得其層析圖譜，利用積分軟體積分圖譜，以相對滯留時間作為定性依據，而波峰面積與標準品濃度來建製檢量線濃度範圍，其中標準品須配置5點不同濃度，且各檢量線之相關係數(r)皆均須達0.999以上。

## 第三項、分析方法之再現性

探討分析方法的可信度，藉由重複分析以證明分析方法之再現性，本研究利用相同濃度之標準品進行5次的重複分析，針對波峰面積(peak area)與波峰高度(peak height)的變異係數(coefficient of variation；CV%)進行解釋。同時進行精密度測定，分別為日內精密度(intra-day precision)和日間精密度(inter-day precision)。日內精密度利用為高中低標準品之3種濃度，同一天進行重複分析3次，計算高中低三種濃度測量值之平均值(Mean)、標準差(S.D.)及變異係數(CV%)。日間精密度利用為高中低標準品之3種濃度，重複分析3次共三天進行，計算高中低三種濃度測量值之平均值(Mean)、標準差(S.D.)及變異係數(CV%)。



#### 第四項、方法偵測極限之測試

根據以美國材料試驗協會(American Society for Testing and Materials, ASTM)的定義，以本系統之分析檢量線最低可定量濃度進行7次重複分析，利用層析之波峰面積(peak area)進行計量，以其3倍標準差(S.D.)再除以平均值(Mean)，再乘以分析之絕對濃度所得結果即為方法偵測極限(Method detection limit, MDL)。

$$\text{MDL} = (3 \times \text{S.D.}/\text{mean peak area}) \times \text{concentration} \times \text{injection volume}$$

S.D.：標準差

Mean：算數平均數

Concentration：最低可定量濃度

Injection volume：注射體積



## 第五項、樣本分析品質管制

為確保分析過程中實驗數據之可信度，因此以固定濃度之標準品作為品管樣品，確保儀器穩定度及分析正確性，分析過程中於每分析10個樣本後，以一個品管樣品進行檢測，待分析結束後，合併計算品管樣品之滯留時間與波峰面積的變異程度。

## 第六項、樣本添加回收率

為確保實驗萃取過程之準確性，因此配置高低不同濃度之標準品進行樣本添加回收率，且添加樣本數為3個，在樣本中添加已知濃度的標準品溶液，經萃取步驟後進行分析，計算添加樣本之波峰面積而給予定量後，求得樣本添加回收率。

## 第四章、結果

### 第一節、檢量線線性範圍與層析圖譜結果

本研究之 PAEs 檢量線範圍(表 8)分別為 DMP 4.64 ~10150  $\mu\text{g/L}$ 、DEP 3.28 ~21500  $\mu\text{g/L}$ 、BBP 8.16 ~53570  $\mu\text{g/L}$ 、DBP 6.09 ~4607  $\mu\text{g/L}$ 、DEHP 5.63 ~11990  $\mu\text{g/L}$  與 DnOP 16.90 ~11090  $\mu\text{g/L}$ ，待測物分析可得檢量線  $R^2$  為 0.9996~0.9999，表示 r 值皆大於 0.999；6 種標準品之圖譜以圖 11、12 及 13 呈現。

表 8、六種 PAEs 之檢量線與個別  $R^2$

PAEs	Concentration( $\mu\text{g/L}$ )	Equation $y = bx+a$	$R^2$
DMP	4.64 ~10150	$y = 384216x - 21270$	0.9996
DEP	3.28 ~21500	$y = 203640x - 12986$	0.9997
BBP	8.16 ~53570	$y = 132614x - 24857$	0.9998
DBP	6.09 ~4607	$y = 152270x + 44499$	0.9997
DEHP	5.63 ~11990	$y = 57343x - 20693$	0.9998
DnOP	16.90 ~11090	$y = 55893x - 15131$	0.9998

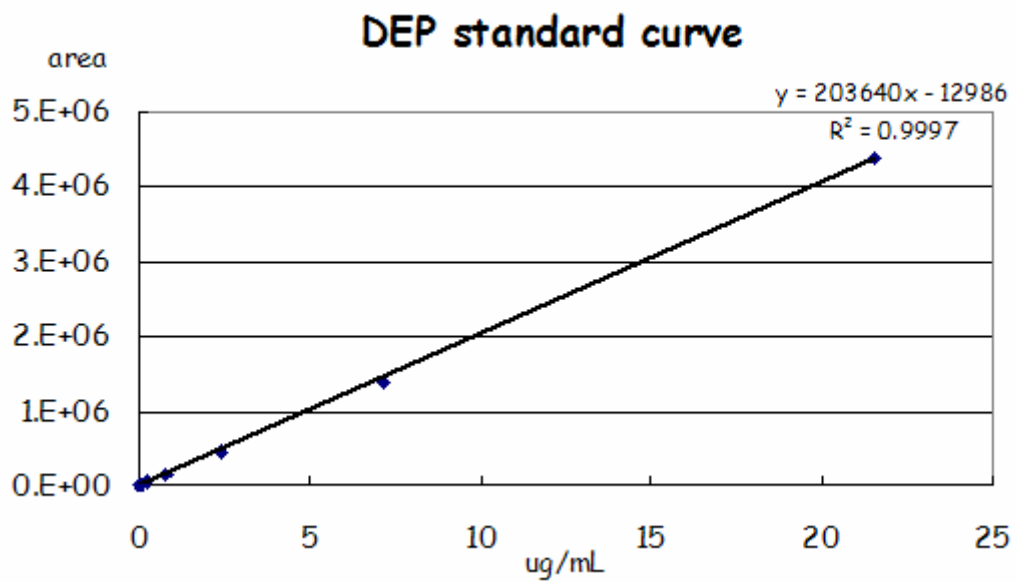
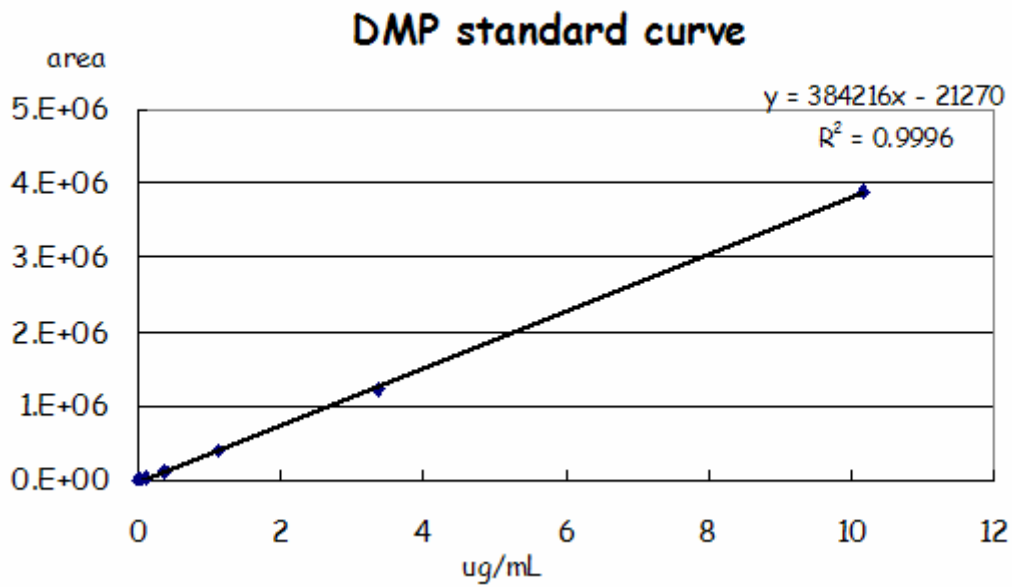


圖 11、DMP 與 DEP 之檢量線濃度範圍

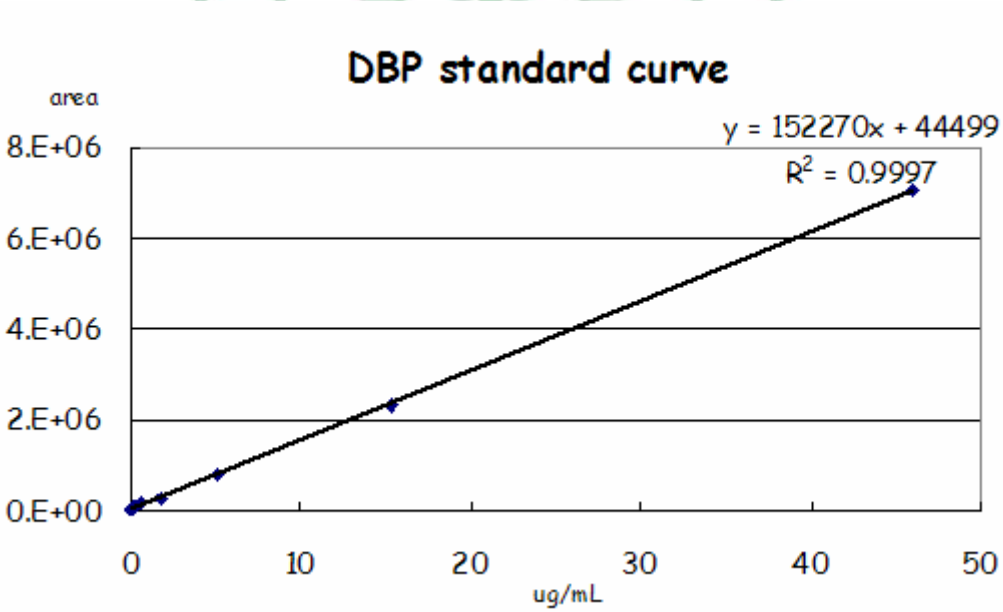
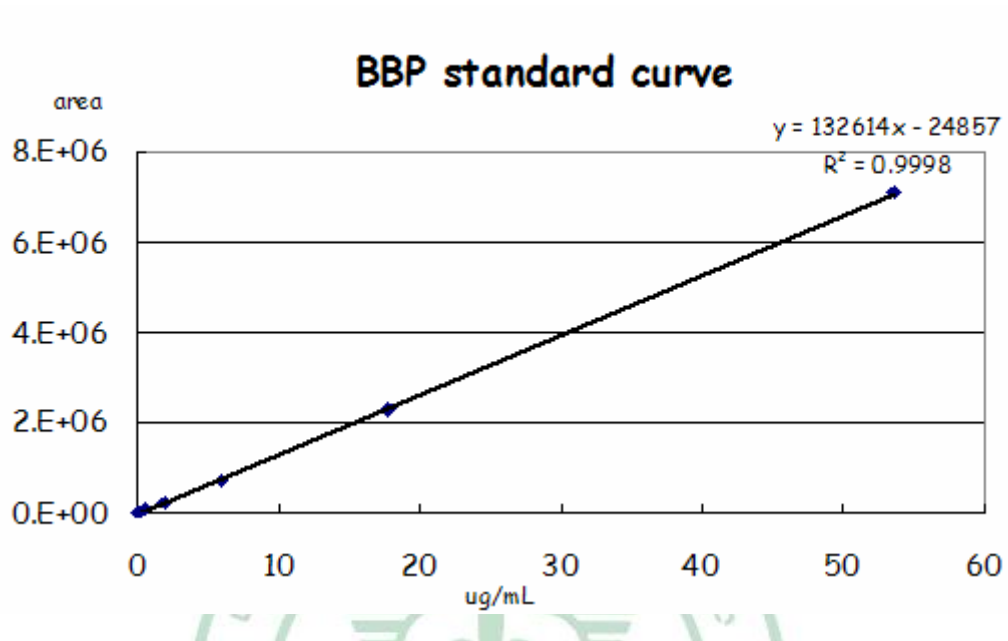


圖 12、DBP 與 BBP 之檢量線濃度範圍

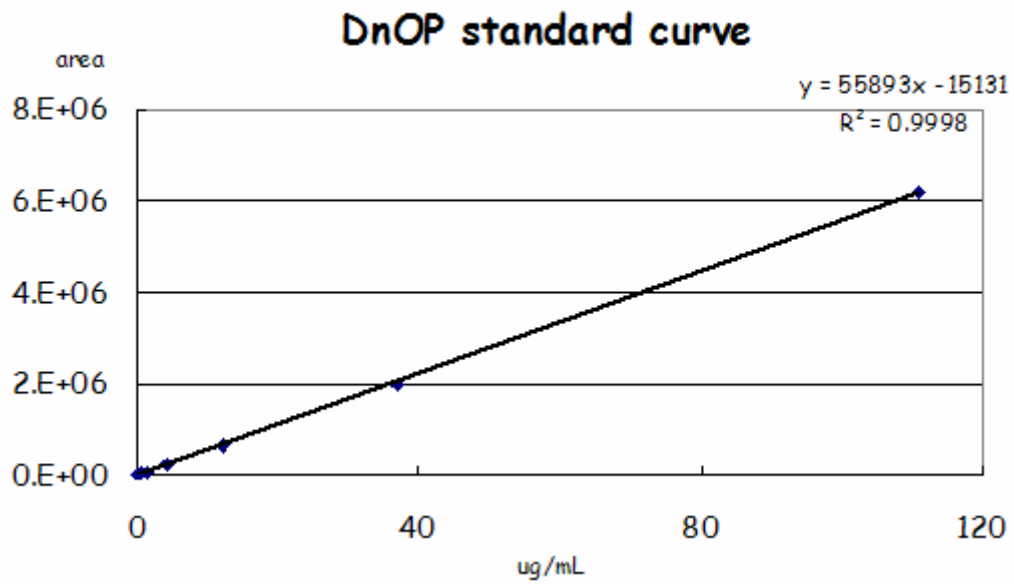
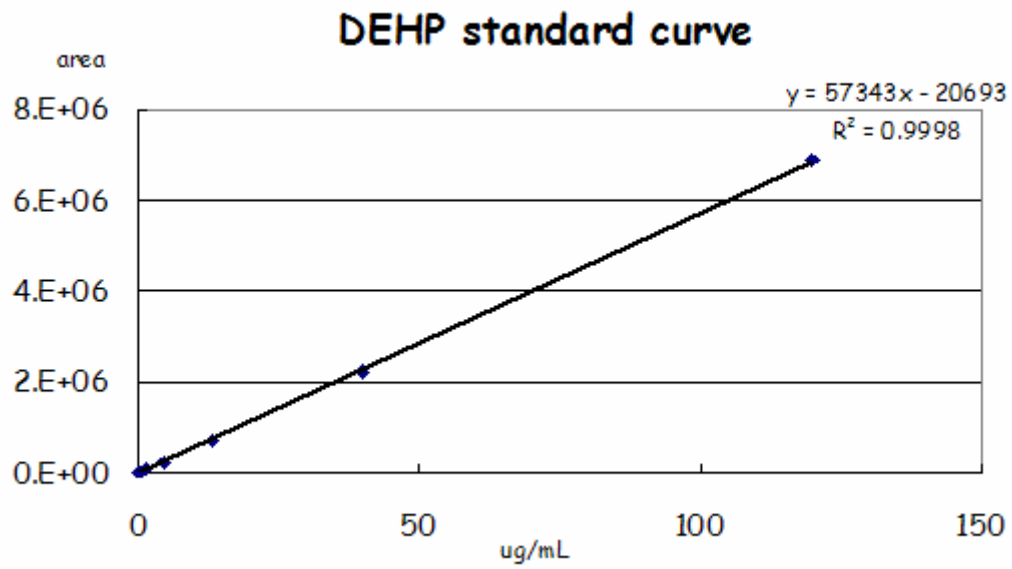


圖 13、DEHP 與 DnOP 之檢量線濃度範圍

## 第二節、方法偵測極限之結果

本研究之偵測極限的測試結果(表 9)，6 種 PAEs 皆可達 pg-level，其中以 DBP 可達最佳感度(7.38 pg)且變異係數為 5.24%；本次實驗中針對 HPLC-UV 與 HPLC-Flu.的偵測極限進行評估比較，PAEs 於 HPLC-UV 之最低可定量濃度為 DMP 43.50  $\mu\text{g/L}$ 、DEP 88.49  $\mu\text{g/L}$ 、BBP 73.48  $\mu\text{g/L}$ 、DBP 190.3 $\mu\text{g/L}$ 、DEHP 164.5 $\mu\text{g/L}$ 、DnOP 152.1 $\mu\text{g/L}$ 。結果為 HPLC-Flu.較佳，且比較兩者之最低可定量極限，HPLC-Flu.較 HPLC-UV 之最低可定量濃度約低於 10~80 倍。

表 9、HPLC-Flu.分析六種 PAEs 之方法偵測極限

PAEs	Concentration ( $\mu\text{g/L}$ )	Peak area (mean $\pm$ S.D.)	CV%	MDL (pg)
DMP	4.64	1066 $\pm$ 81.97	7.69	21.41
DEP	3.28	491 $\pm$ 33.89	6.90	13.68
BBP	8.16	540 $\pm$ 33.03	6.11	29.95
DBP	2.34	1208 $\pm$ 63.41	5.24	7.38
DEHP	6.09	578 $\pm$ 57.33	9.91	36.25
DnOP	16.90	430 $\pm$ 42.84	9.94	101

### 第三節、精密度

#### 第一項、分析方法之再現性

本研究進行探討之分析方法再現性的結果(表 10)，將比較層析圖譜與其波峰面積(peak area)與波峰高度(peak height)之變異係數。6 種 PAEs 波峰面積之變異係數範圍約 0.63~3.50%；波峰高度之變異係數範圍約 1.34~3.92%，表示儀器系統之穩定性良好。

表 10、六種 PAEs 之分析方法再現性

	Concentration ( $\mu\text{g/mL}$ )	peak area (mean $\pm$ S.D.)	peak area CV(%)	peak height (mean $\pm$ S.D.)	peak height CV(%)
DMP	3.38	1294070 $\pm$ 18087	1.40	155233 $\pm$ 2570	1.66
DEP	7.17	1426812 $\pm$ 15640	1.10	156635 $\pm$ 2094	1.34
BBP	17.86	2341135 $\pm$ 75077	3.21	161312 $\pm$ 4243	2.63
DBP	15.36	2398554 $\pm$ 83961	3.50	153709 $\pm$ 3039	1.98
DEHP	39.97	2265074 $\pm$ 14163	0.63	165019 $\pm$ 2632	1.60
DnOP	36.96	2085262 $\pm$ 31111	1.49	133971 $\pm$ 5246	3.92

(n=5)



## 第二項、精密度測試(intra/inter-day)

本研究比較日內精密度(intra-day precision)與日間精密度(inter-day precision)，由結果(表11)呈現。配製高中低3點濃度之6種PAEs之標準品，於檢量線之範圍內，進行在同日內(intra-day)與異日間(inter-day)之精密度比較，重複注入HPLC進行定量分析各(n=3)，並計算其變異係數(CV%)；高濃度之PAEs其同日間(intra-day)之CV%為0.33~2.22%，中濃度之PAEs其同日間之CV%為1.84~4.25%，低濃度之PAEs其同日間之CV%為5.81~9.24%。高濃度之PAEs異日間(intra-day)之CV%為1.05~2.83%，中濃度之PAEs異日間之CV%為2.29~5.57%，低濃度之PAEs異日間之CV%為5.88~8.17%；顯示此HPLC分析方法對於PAEs有良好的再現性。

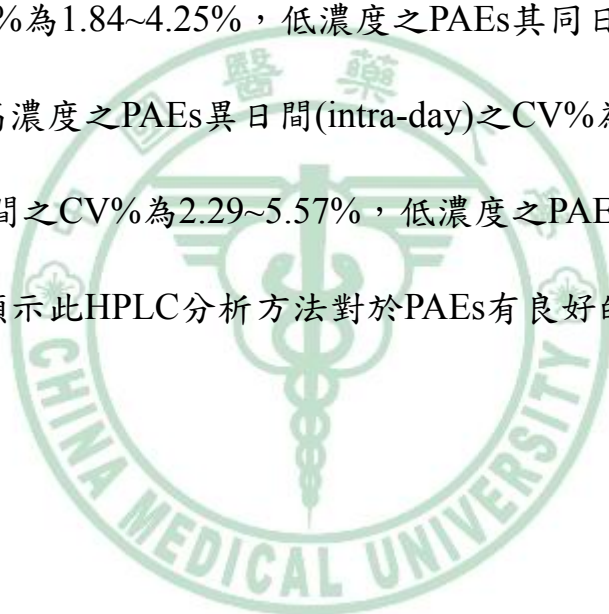


表 11、六種 PAEs 各別之日內與日間精密度

	Concentration ( $\mu\text{g/mL}$ )	Intra-day precision (CV%)	Inter-day precision (CV%)
DMP	3.39	1.63	2.83
	0.376	3.77	3.50
	0.042	7.87	7.97
DEP	7.17	0.90	1.24
	0.796	1.84	4.70
	0.088	9.24	8.17
BBP	17.86	0.33	2.17
	1.98	3.34	5.78
	0.220	5.81	7.92
DBP	15.36	1.31	1.05
	1.71	4.25	4.24
	0.190	7.91	6.94
DEHP	39.97	0.49	1.89
	4.44	3.84	2.46
	0.493	6.99	5.88
DnOP	36.96	2.22	1.66
	4.11	2.34	2.29
	0.46	7.27	8.14

(n=3)

### 第三項、樣本添加回收率

本研究進行樣本添加回收率已確定方法之準確性，因此配置高低不同濃度之標準品進行樣本添加回收率(表12)。污水樣本以固相萃取法(C<sub>18</sub>)以二氯甲烷進行沖提；污泥樣本以固相萃取法(C<sub>18</sub>)以甲醇/丙酮(1/1=v/v)混合液進行沖提。結果顯示DMP與DEP之添加回收率不佳且變異性較大，其原因為DMP和DEP為極性物質，與C<sub>18</sub>之非極性較不合適，因此兩種物質添加回收率不佳，且為了評估6種PAEs而選擇C<sub>18</sub>填充物之固相萃取管。與NIEA R811.21C(鄰苯二甲酸酯類檢測方法—氣相層析儀/電子捕捉偵測器法)相比，其DMP與DEP之添加回收率分別為40及57%，其他物質為80~115%，其他PAEs之添加回收率與本研究之結果相似。對於PAEs屬於較非極性物質則其添加回收率較佳且更為穩定，其中以DBP、DEHP、DnOP皆有較佳之添加回收率。

表 12、PAEs 之樣本添加回收率

	基質	添加濃度(μg/L)	Recovery (%)	CV(%)
DMP	污水	0.390	21.2	3.67
	污水	4.68	164.1	0.71
	污泥	1.17	29.1	10.69
DEP	污水	1.86	59.3	2.03
	污水	11.15	147.9	0.40
	污泥	5.57	30.8	14.49
BBP	污水	11.56	59.8	2.18
	污水	57.87	63.7	0.34
	污泥	11.57	69.8	4.66
DBP	污水	7.30	93.8	3.36
	污水	36.49	96.6	0.16
	污泥	11.57	82.0	4.92
DEHP	污水	20.01	87.4	7.22
	污水	80.07	99.2	0.27
	污泥	34.72	90.8	3.54
DnOP	污水	17.06	78.9	2.51
	污水	68.24	102.8	1.10
	污泥	32.42	98.57	5.50

(n=3)

## 第四節、前處理方法與比較

### 第一項、污水樣本酸鹼值測試

本研究將樣本取回實驗室後，污水進行去除雜質與漂浮物，進行污水樣本調整 pH 值。由於鄰苯二甲酸酯類檢測方法一氣相層析儀電子捕捉偵測器法(NIEA R106.00C)說明調整水樣之酸鹼值差異，導致 PAEs 之萃取效率不同。將水樣調為酸性、中性、鹼性與不添加酸鹼(保持污水之酸鹼值)不同狀態，pH 值分別 2.8~3.2，6~7，7.5~8.5，9.8~10.2；比較 4 種條件下之前處理，是否其萃取效率有所差異，以其波峰面積之大小來判定萃取效率之優劣，以 DBP、DEHP、DEP 探討(圖 14)萃取效能。結果為中性最佳、不添加酸鹼為次之，鹼性最差。由於樣本數少，因此利用無母數檢定(Kruskal-Wallis test)較為合適，以中位數代替平均值討論母群體分布情況，進行 Kruskal-Wallis test 檢定多組樣本是否其萃取效率有所差異，顯著水準( $\alpha$ )為 0.05，結果為 DBP(p-value=0.068)與 DEHP (p-value=0.057)皆為不顯著，而 DEP(p-value=0.037)之結果為達顯著差異，表示酸性、中性、鹼性與不添加酸 4 組間之萃取效率有統計上的差異；其中 DBP 與 DEHP 雖未達顯著差異但已接近顯著水準( $\alpha=0.05$ )，表示可能為樣本數較少，使檢定結果為不顯著，因此本研究仍將水樣之酸鹼值調整為中性進行前處理。

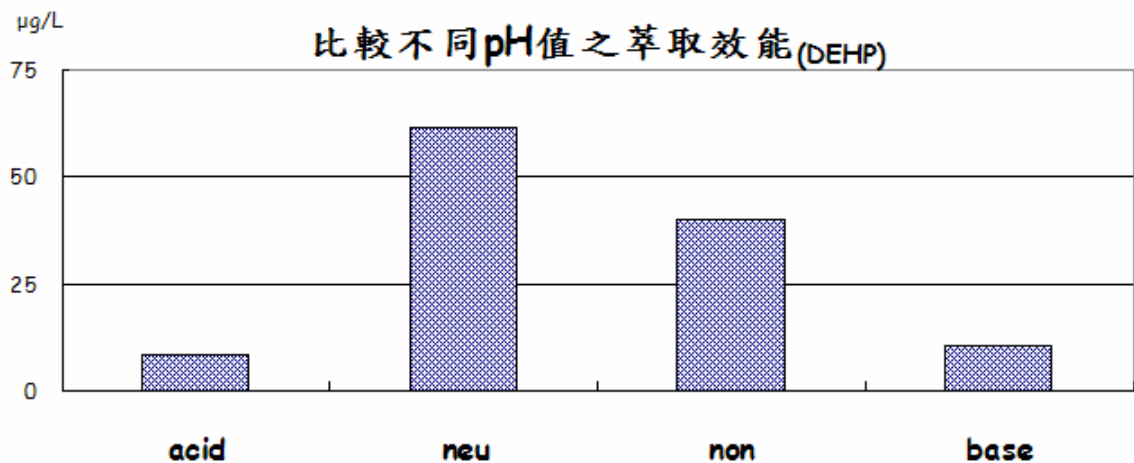
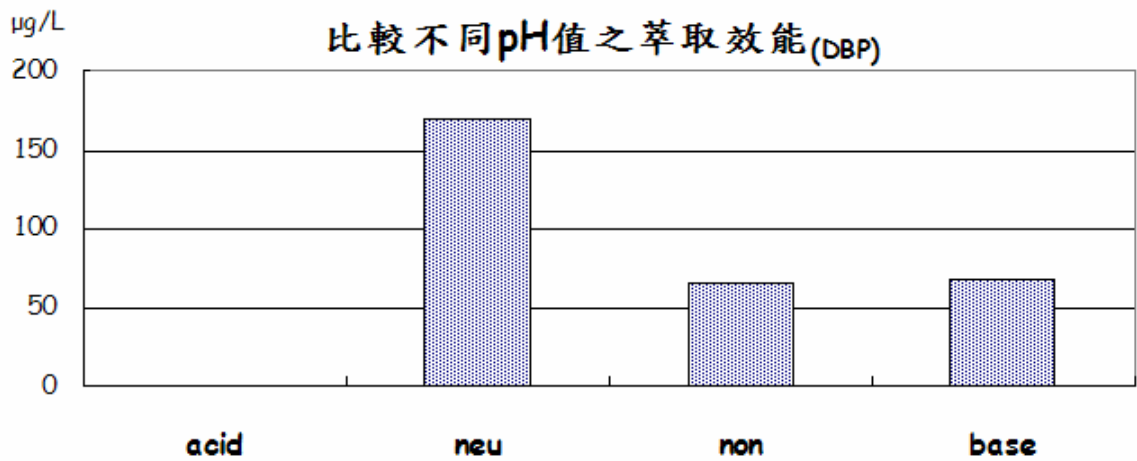
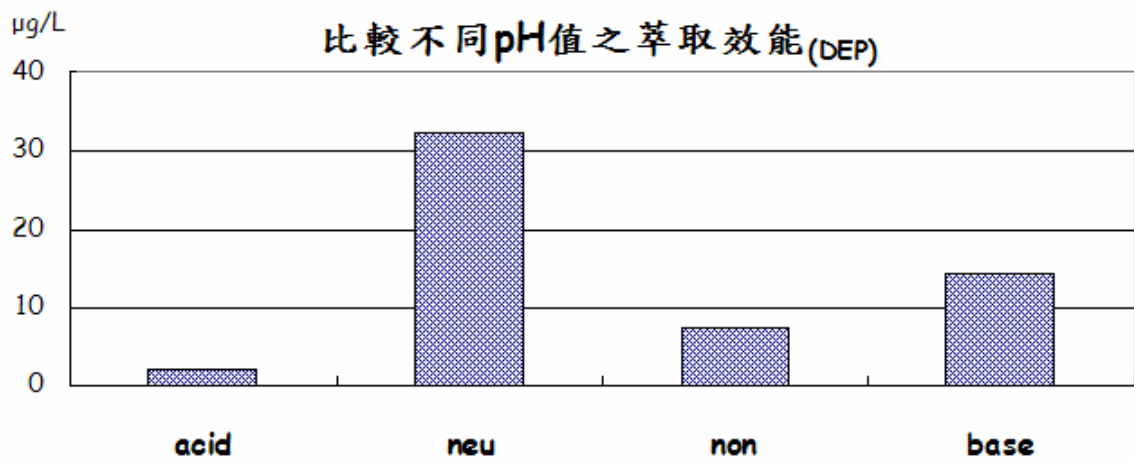


圖 14、DBP、DEP、DEHP 之水樣酸鹼度差異之萃取效率比較

(DBP 之酸性水樣濃度： $<MDL$ )

## 第二項、污水樣本之不同前處理比較

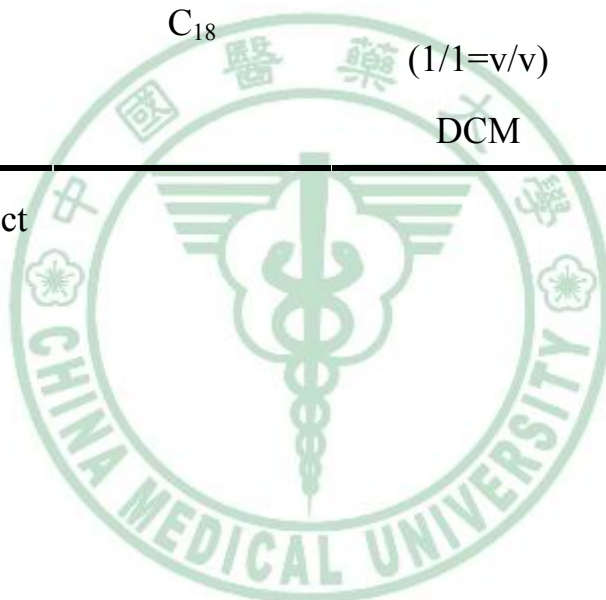
本研究進行之污水樣本前處理，以不同萃取方法比較固相萃取法(SPE extraction)和改良式液液萃取法(L-L extraction)之優劣，且比較不同種類之固相萃尿管匣(C<sub>18</sub>/ phenyl)；同時比較不同溶劑之沖提，包含二氯甲烷(DCM)、正己烷(n-hexane)與甲醇/丙酮(1/1=v/v)混合液，以 DBP 探討(表 13)萃取效能，於不同條件下其波峰面積之大小。同時進行無母數檢定(Kruskal-Wallis test)，其顯著水準( $\alpha$ )為 0.05，比較固相萃取法搭配不同之溶劑是否達顯著之差異，檢定結果 p-value=0.015，表示利用不同的萃取溶劑之前處理之萃取效率達統計上顯著差異。固相萃取法(SPE)優於改良式液液萃取法(L-L)；不同溶劑之萃取效率以二氯甲烷(DCM)最佳、甲醇/丙酮(MeOH/acetone=1/1=v/v)次之，又以正己烷(n-hexane)較差；雖然酚基(phenyl)管匣萃取效能略優於 C<sub>18</sub>，但 C<sub>18</sub> 較 phenyl 之分析方法更為穩健，變異係數(CV%)分別為 2.47%與 8.73%，因此本研究選擇最佳萃取效率之方法為 SPE extraction(C<sub>18</sub>)搭配二氯甲烷(DCM)沖提。

表 13、水樣之不同萃取前處理之比較表(以 DBP 為例)

method	SPE cartridge	solvent	peak area (mean±S.D)
L-L extraction	X	n-hexane	N.D.
		DCM	N.D.
SPE extraction	C <sub>18</sub>	phenyl	339848±29666
		n-hexane	62587±16295
		MeOH/acetone (1/1=v/v)	109627±10073
		DCM	304890±7539

N.D. : not detect

(n=3)





### 第三項、污泥樣本之不同前處理比較

本研究進行之泥水樣本前處理，先以分液漏斗萃取後，分別以固相萃取法(SPE extraction)和改良式液液萃取法(L-L extraction)比較之萃取效能；且以固相萃取法之C<sub>18</sub>管匣下，同時比較不同溶劑之沖提，包含二氯甲烷(DCM)、正己烷(n-hexane)與甲醇/丙酮(1/1=v/v)混合液，以DBP探討(表14)萃取效能，於不同條件下其波峰面積之大小。同時進行無母數檢定(Kruskal-Wallis test)，其顯著水準( $\alpha$ )為0.05，比較固相萃取法搭配不同之溶劑是否達顯著之差異，檢定結果p-value=0.027小於顯著水準( $\alpha$ )，顯示污泥樣本利用不同的萃取溶劑之前處理之萃取效率達統計上顯著差異。結果為固相萃取法(SPE)優於改良式液液萃取(LLE)，因此本研究選擇萃取效率最佳者進行萃取，結果為固相萃取法搭配甲醇/丙酮(1/1=v/v)混合液沖提可達最佳化。

表 14、污泥樣本之不同前處理比較表

method	SPE cartridge	solvent	peak area (mean±S.D)
L-L extraction	X	n-hexane	N.D.
		DCM	26943±13821
SPE extraction	C <sub>18</sub>	n-hexane	N.D.
		MeOH/acetone (1/1=v/v)	828424±23338
		DCM	638322±15838

N.D. : not detect

(n=3)



## 第五節、下水道污水處理廠之分析

### 第一項、下水道污水中 PAEs 之含量分析

本研究進行 2 次下水道污水處理廠之污水採樣，比較污水中 PAEs 濃度分布，以 DBP 最大宗、次之為 DEHP、再次之為 DnOP 與 DEP，第四為 DMP，最少者為 BBP。水樣處理單元為進流水(influent)、初沉池(primary sedimentation)、曝氣池(aeration tank)、終沉池(final clarifier)，處理後流至放流水後排放於河川水體。

第一次水樣採樣於 2009 年 4 月 28 日，氣溫約 30~33 °C，氣候狀況穩定。結果(圖 15)表示，進流水中 PAEs 之平均濃度，DMP 為 31.75 µg/L、DEP 為 53.29 µg/L、DBP 為 184.12 µg/L、DEHP 為 97.35 µg/L、DnOP 為 80.63 µg/L，BBP 為 N.D.；放流水中 PAEs 之平均濃度，DMP 為 24.64 µg/L、DEP 為 57.8 µg/L、DBP 為 205.3 µg/L、DEHP 為 98.50 µg/L、DnOP 為 58.13 µg/L，BBP 為 N.D.。以終沉池含 DBP、DEHP 和 DnOP 之濃度偏高，分別為 317.9、117.4、59.2 µg/L。將污泥單元之污水進行測定，包含曝氣池、迴流污泥(recycling sludge)、濃縮污泥(thickening sludge)、消化污泥(digested sludge)，結果發現於各單元之濾液以 DBP 與 DEHP 濃度偏高，又以迴流污泥之濾液含 DBP 最高(280.70µg/L)。

第二次水樣採樣 2009 年 5 月 20 日，由於梅雨季，因此前後兩天皆有下雨之情況，結果(圖 16)進流水中 PAEs 之平均濃度，DMP 為 4.72

µg/L、DEP 為 11.55 µg/L、DBP 為 76.15 µg/L、DEHP 為 79.44 µg/L、DnOP 為 56.34 µg/L、BBP 為 N.D.；放流水中 PAEs 之平均濃度，DMP 為 N.D.、DEP 為 10.23 µg/L、DBP 為 85.33 µg/L、DEHP 為 78.95 µg/L、DnOP 為 54.35 µg/L，BBP 為 N.D.。以終沉池含 DBP、DEHP 之濃度偏高，分別為 187.23 及 119.45 µg/L。將污泥單元之污水進行測定，包含曝氣池、迴流污泥(recycling sludge)、濃縮污泥(thickening sludge)、消化污泥(digested sludge)，結果發現於各單元之濾液以 DBP 與 DEHP 濃度偏高，又以迴流污泥之濾液含 DBP 最高(298.38 µg/L)。

比較二次污水採樣結果，由於第二次污水採樣時為下雨狀況，PAEs 濃度明顯下降，因此下雨造成濃度被稀釋可能為第二次水樣之濃度較第一次低之原因。污水中以 DBP 和 DEHP 為 PAEs 之最大宗之污染物，其因素可能為 DBP 與 DEHP 皆為最常用之塑化劑之材質，因此進流水中含高量 DBP 與 DEHP 可得知，為日常生活大量使用而排放於下水道中。對於長鏈烷基側鏈(如：DBP、DEHP、DnOP)經污水處理單元，濃度皆無顯著下降之趨勢；污泥樣本之濾液水樣，消化槽之濾液樣本含 DMP、DEP、DBP、DEHP、DnOP 之濃度皆有下降之趨勢，其他單元無明顯上升或下降之趨勢。

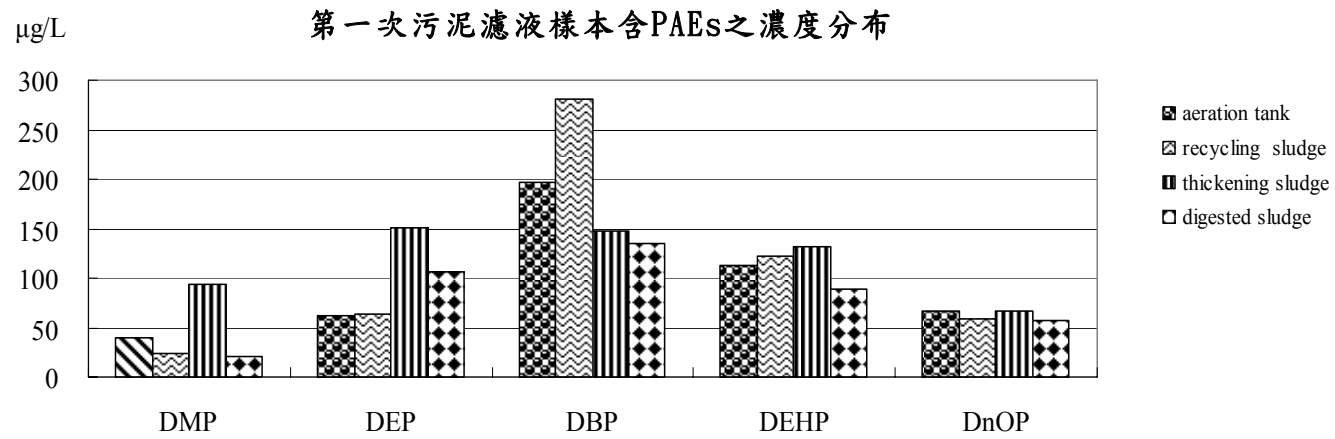
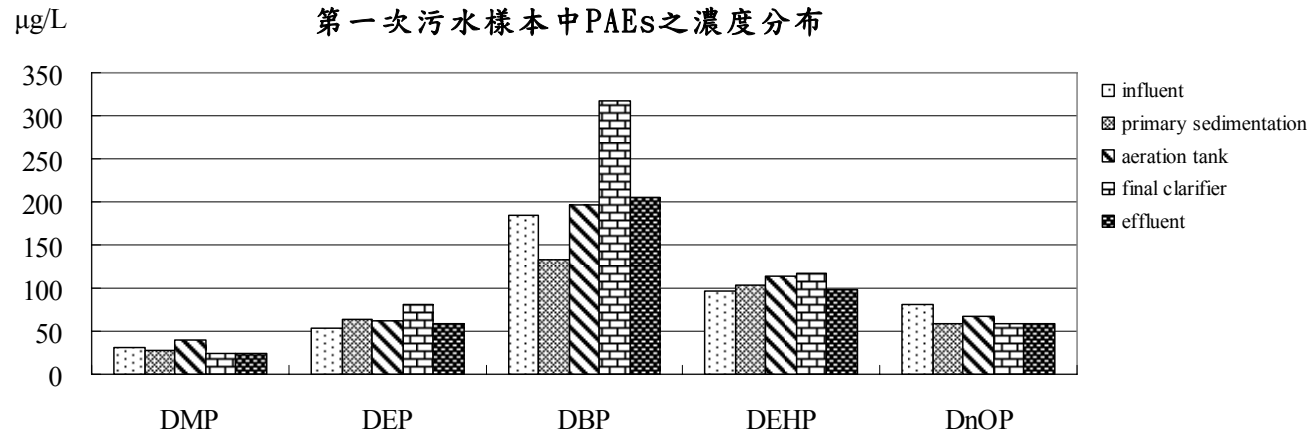


圖 15、第一次污水樣本之 PAEs 分析結果

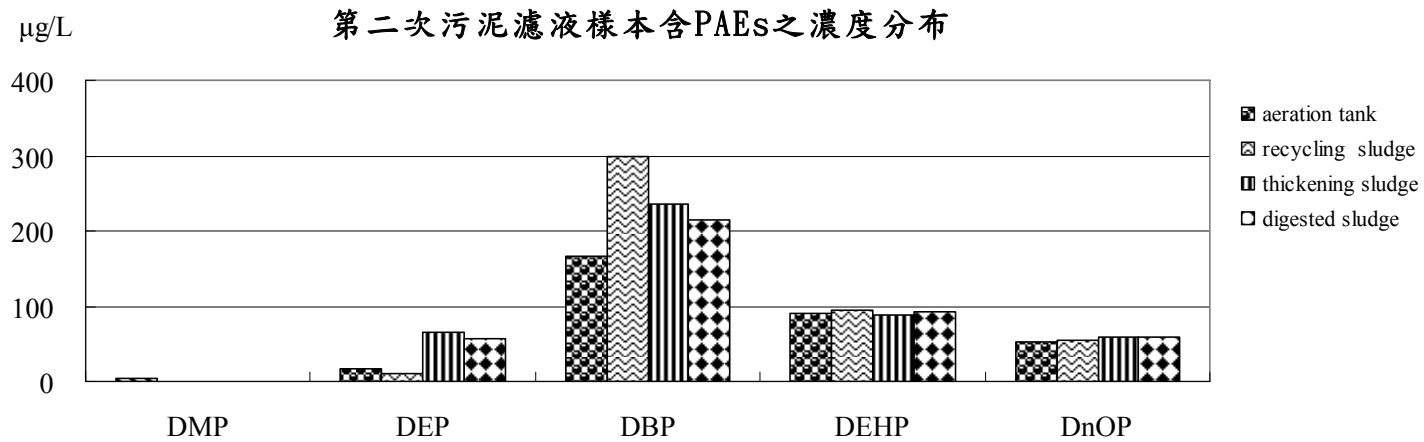
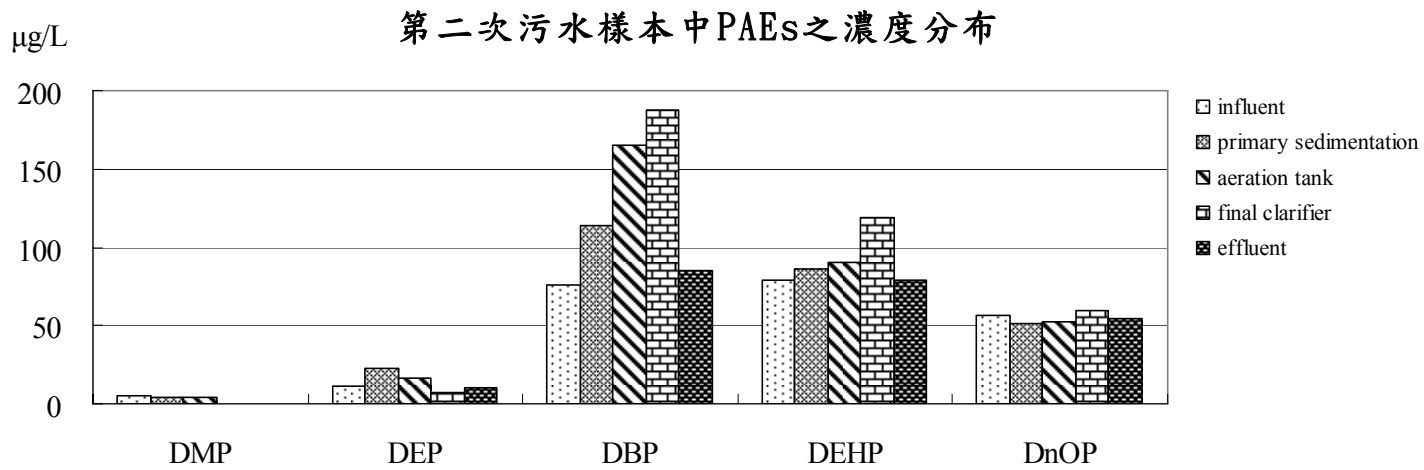


圖 16、第一次污水樣本之 PAEs 分析結果

## 第二項、下水道污泥中 PAEs 之含量分析

本研究進行 2 次下水道污水處理廠之污泥採樣，比較污泥中 PAEs 濃度分布(圖 15)，以 DBP 最多、次之為 DEHP、再次之為 DnOP 與 BBP，而 DMP 和 DEP 為低於偵測極限之 PAEs 之種類。污泥處理單元區分好氧性污泥(aerobic sludge)與厭氧性污泥(anaerobic)，好氧性污泥為曝氣池(aeration tank)、迴流污泥(recycling sludge)與濃縮槽(thickening sludge)，厭氧性污泥為消化槽(digested sludge)。第一次污泥樣本，脫水污泥中含 PAEs 之濃度分別為 BBP 為 4.11 mg/kg d.w.、DBP 為 91.84 mg/kg d.w.、DEHP 為 30.22 mg/kg d.w.、DnOP 為 12.86 mg/kg d.w.，DMP 和 DEP 皆為 N.D.。第二次污泥樣本，脫水污泥中含 PAEs 之濃度分別為 BBP 為 1.43 mg/kg d.w.、DBP 為 124.53 mg/kg d.w.、DEHP 為 38.22 mg/kg d.w.、DnOP 為 N.D.，DMP 和 DEP 仍皆為 N.D.。污泥各單元中 PAEs 濃度最高者為脫水污泥，以迴流污泥中含 PAEs 濃度偏低，

比較第一次與第二次之污泥採樣結果，好氧性污泥比較厭氧性污泥含 PAEs 濃度略有差異，DBP 濃度增加約 1.4~1.5 倍；PAEs 雖經過活性污泥處理但消化槽至污泥餅之 DBP 濃度具上升之趨勢，DEHP 濃度變化接近無差異。

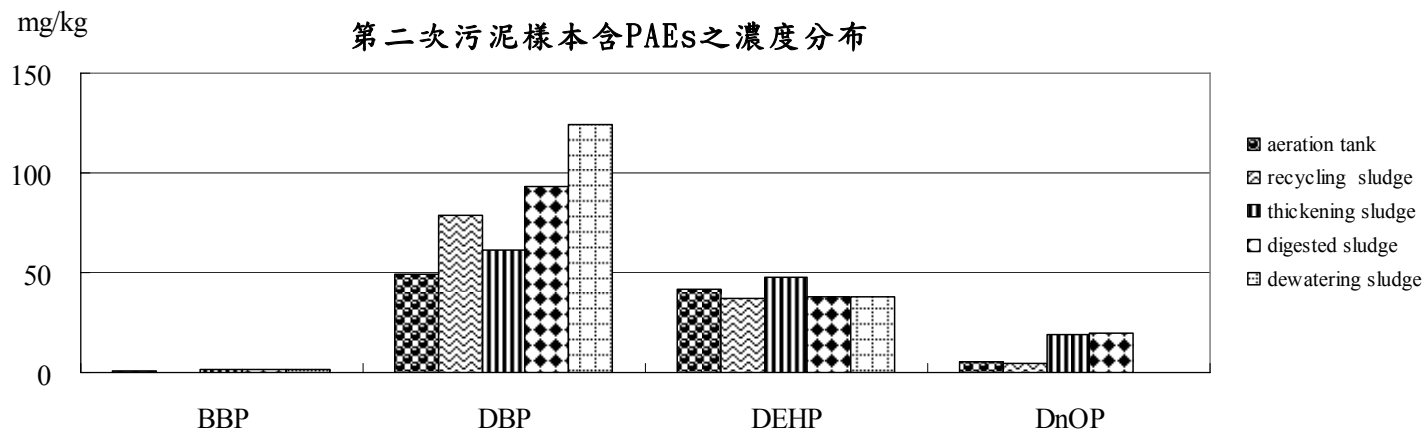
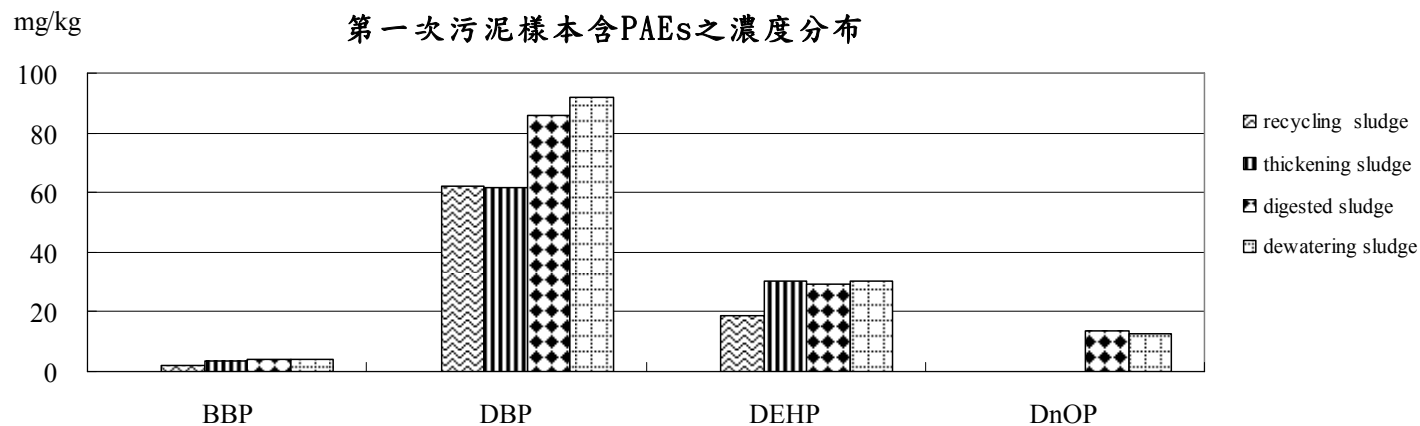


圖 17、第一與第二次污泥样本之 PAEs 分析結果



### 第三項、探討污泥樣本之固液比例

將污泥單元之液體與固體分離後，獲得濾液和污泥，為了解 PAEs 分配於水/污泥之情況，由圖 18 說明，結果為 DMP 與 DEP 於皆於污泥中為 N.D.，與 DBP、DEHP、DnOP 大多存在於污泥中；由於 BBP 於水樣中濃度為 N.D.，因此 BBP 皆存在於污泥樣本。迴流污泥與消化污泥含 DBP 之固體約佔 70%而液體佔 30%，濃縮污泥含 DBP 之固體約佔 90%而液體佔 10%；DEHP 和 DnOP 於迴流污泥、濃縮污泥與消化污泥之佔固體比例約 82~96%。

由結果可得知，長烷基側鏈之 PAEs 大多存在於污泥中，其因素為該類 PAEs 之水溶性低且易被污泥吸附，因此污泥單元分離之濾液和污泥，PAEs 濃度以污泥遠高於濾液。



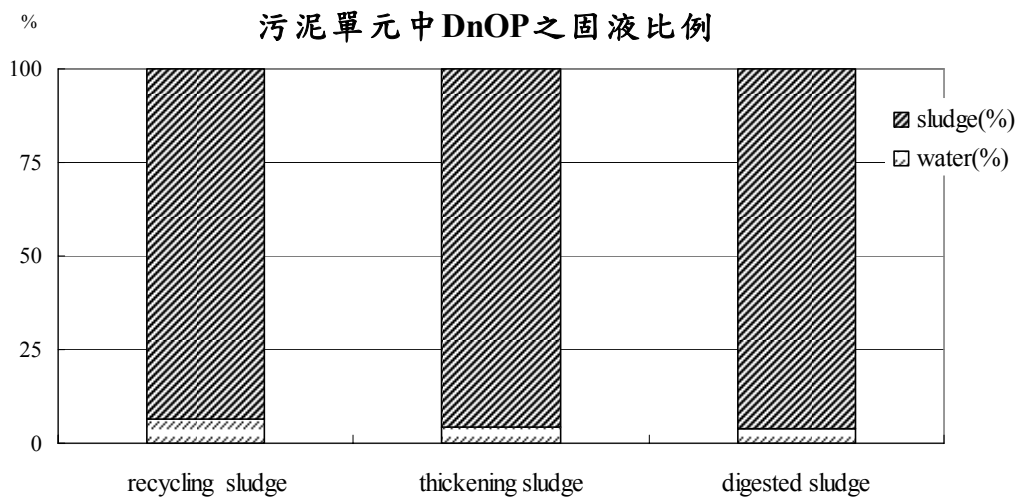
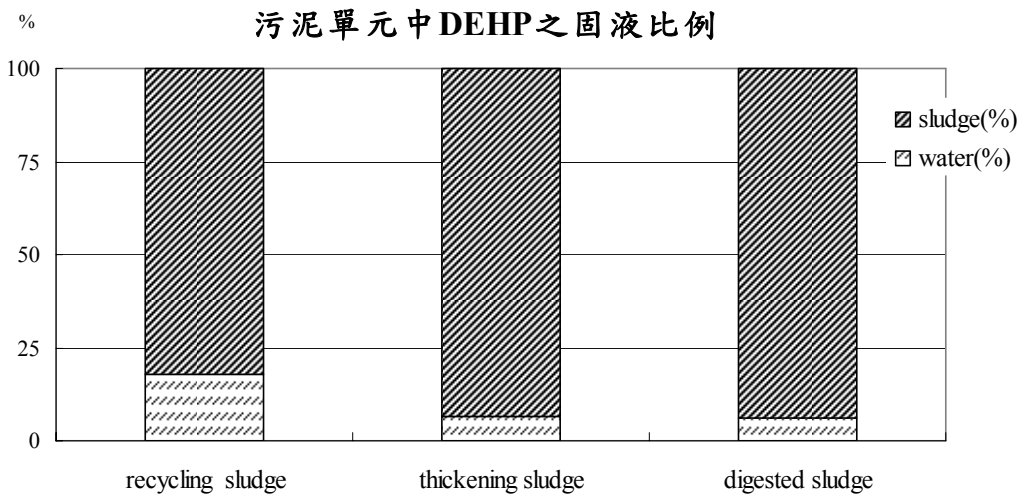
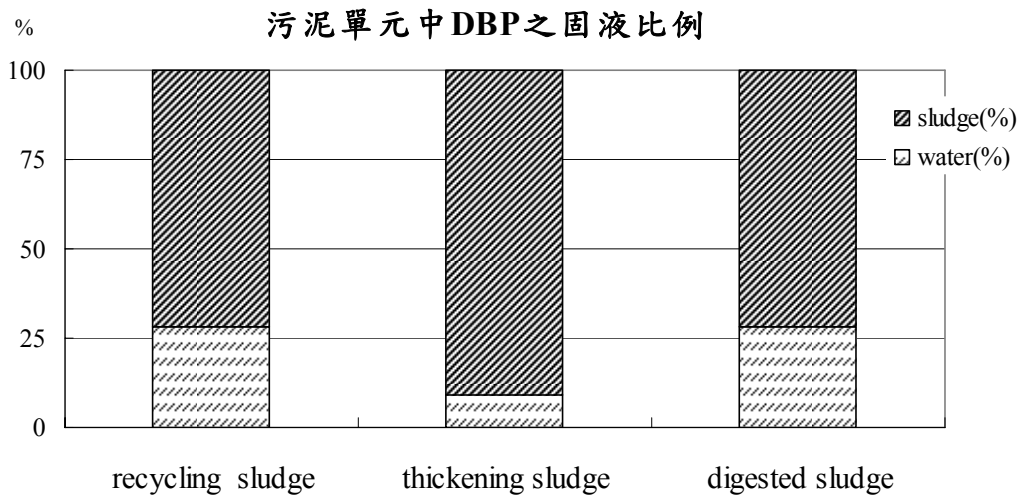


圖 18、比較污泥單元中污泥與濾液之固液比

## 第五章、討論

### 第一節、下水道污水處理廠鄰苯二甲酸酯類之含量調查

本研究調查台中市某下水道污水處理廠之各單元分布，水樣為進流水、初沉池、曝氣池、終沉池、放流水，與迴流污泥水、濃縮污泥水、消化污泥水及脫水污泥；污泥樣本則包含迴流污泥、濃縮污泥、消化污泥與脫水污泥等，結果發現，各單元中的污水樣本均可測得 PAEs 中 DBP 的含量，並且與我國經濟部工業局之資料對照後，DBP 為我國常用之塑化劑之一，表示於下水道污水處理廠所收集之生活污水雖為家用之污水，但一般民眾生活使用之產品中仍含有 PAEs，因此生活污水中仍有 PAEs 之存在。於污泥樣本中同時發現 DEHP、DBP 兩種 PAEs，且 PAEs 污泥濃度相較於污水樣本更高，其中的原因為大多的 PAEs 屬於脂溶性(非極性)的物質，因此 PAEs 更易吸附於污泥中。由文獻得知，PAEs 存在環境中污染濃度較高之處包括：塑膠工廠、工業及民生污水處理廠、垃圾掩埋場、河川底泥及下水道污泥等，與本研究結果一致。相較於國外文獻，可測得 PAEs 種類差異大，西班牙學者進行探討城市污水中內分泌干擾性物質(EDCs)的濃度分布，其中包含多種 PAEs，其結果為 DMP 為 N.D.( $<150$  ng/L)，DEP 為 N.D.至 LOQ( $<10$  ng/L)，DnOP 為 N.D. ( $<130$  ng/L)，DBP 為 N.D.( $<120$  ng/L)至  $0.3$   $\mu$ g/L (Ballesteros *et al.*, 2006)；澳洲學者 Tan 等人進行水樣與污泥樣本中 EDCs 之探討，水樣中發現

DEP、DBP、BBP，DEHP 之存在；污泥樣本中則有 DEP、DBP、BBP，DEHP，且消化污泥中則 BBP 低於 LOD( $<0.02$  ng/g)(Tan *et al.*, 2007)；大多文獻之數據為馴化污泥進行動力學或模式之研究，探討 PAEs 之生物降解的情況。歐盟國外針對廢棄污泥中 DEHP 符合農地利用之限量為 100 mg/kg，相較於本研究之脫水污泥中 DEHP 之濃度(38.2 mg/kg)，雖符合制定之標準值，但仍表示污泥樣本以受 DEHP 輕微污染；與國外相比，西班牙污水處理廠約為 93%的污泥均低於 100 mg/kg d.m.；但 DEHP 之濃度範圍為 1.5~3513.8mg/kg d.m.；表示污泥來源差異大，則 DEHP 之濃度變化大(Abad *et al.*, 2005)。

## 第二節、鄰苯二甲酸酯類之前處理探討

本研究探討不同酸鹼值(pH 值)是否為影響 PAEs 萃取效率之因素，以污水樣本進行探討。根據我國環檢所公告方法：鄰苯二甲酸酯類檢測方法—氣相層析儀/電子捕捉偵測器法(NIEA R811.21C)得知，水樣本於萃取前，先進行酸鹼值調整為中性者，PAEs 較無水解現象，因此其萃取效率較佳；可證實與本研究結果之相似趨勢，且 NIEA R811.21C 建議水樣調整為 pH=5~7，說明鹼性條件下促使水樣中 PAEs 水解；本研究結果為，採集污水各單元發現，其 pH 值範圍 7.1~至 8.5，除了終沉池之水樣 6.8~6.9、放流水為 6.5~6.6 趨近中性，因此本研究比較酸性

(pH=2.8~3.2)、中性(pH=6.1~6.3)、鹼性(pH=9.8~10.2)與不添加酸鹼保持水樣原本之 pH 值。顯示以 DEP、DBP、DEHP 之萃取效率以略近中性者為最佳，且其上述數據之變異係數均低於 10%。

### 第三節、分析方法之探討

本研究以高效率液相層析儀進行分析 6 種 PAEs，可於 30 分鐘內分析完成，且相較 UV-Vis 偵測器其感度更佳。本研究與利用環檢所公告方法，以公告方法中已知驗證之相關數據(如：添加回收率與穩定性等)相比較：(1)NIEA M731.00C(半揮發性有機物檢測方法—毛細管柱氣相層析質譜儀法)相比，由於 NIEA M731.00C 分析多種半揮發性有機物質，因此僅對 DEHP 和 DnOP 進行探討，以 DnOP 之添加回收率約 80~85%，但 DEHP 之回收率異常；與國外文獻比較，C<sub>18</sub> 固相萃取之 DMP 之添加回收率為 33(±8)~58(±17)% (Del-Carlo *et al.*, 2008)。(2) NIEA R811.21C(鄰苯二甲酸酯類檢測方法—氣相層析儀/電子捕捉偵測器法)，其公告之回收率數據為：DMP 與 DEP 之添加回收率分別為 40 及 57%，其他物質為 80~115%，與本研究之結果相似；分析定量上，以絕對量與本研究比較，皆可達 pg 之等級。(3) NIEA T505.30B(毒性化學物質鄰苯二甲酸二丁酯及鄰苯二甲酸二(2-乙基己基) 酯檢測方法—氣相層析儀/火焰離子偵測器法)，僅對 DBP 與 DEHP 進行探討，其公告之回

收率數據為：分別之添加回收率為 101~102%及 97~99%，與本研究結果相比較，兩者之添加回收率結果良好之趨勢。

#### 第四節、評估 PAEs 於下水道污水處理廠之排放量

目前 98 年 5 月台中市的家戶約數約 372265 戶與該下水道污水處理廠之接管率 18%，因此台中市約有 6701 戶的家庭生活污水會排放於該下水道污水處理廠，且 98 年 4 月該下水道污水處理廠之每日平均進水量約 52036 立方公尺，每日平均放流水約 52746 立方公尺；因此本研究粗估每年家庭污水排放量含 PAEs 之總量，DMP 約 603 kg、DEP 約 1012 kg、DBP 約 3497 kg、DEHP 約 1849 kg 與 DnOP 約 1531 kg，再推估於平均每家戶每年 PAEs 之貢獻量，分別為 0.09、0.15、0.52、0.28 與 0.23 kg。雖然家庭污水中主要污染物之來源並無 PAEs，但該類物質極可能藉由塑膠產品或輸送配置之管線等溶出現象(migration effect)，而導致污水中可測得 PAEs。

以第二次脫水污泥為例，DBP 為 1.43 mg/kg d.w.，DBP 為 124.5 mg/kg d.w.、DEHP 為 38.2 mg/kg d.w.，DnOP 為 20.0 mg/kg d.w.(消化污泥)；表示每公斤含全量之 PAEs 為 184.13 mg/kg d.w.，該下水道污水處理廠略估每月排放污泥量為 100~400 噸(含水率為 75%)，推估每年污泥含 PAEs 之總量約為 165.7~662.87 kg PAEs/年，若污泥未經處理而進行

資源化或利用，極可能 PAEs 二次污染環境。

## 第五節、生態風險評估

生態風險評估為應用於造成自然環境與人類健康與生活之影響下，對生態資源所進行之評估，但目前大多是評估因人類行為及活動所造成環境生態上的衝擊(Logan & Wilson, 1995)。綜觀各國文獻已指出部份 PAEs 為環境荷爾蒙，因此會干擾內分泌系統之正常作用，而具有生殖毒性，因此本研究利用進流水與放流水之數據進行評估是否對水生生物產生不良效應。利用風險商數(risk quotient, RQ)來評估是否具有危害性，利用環境測定濃度(measured environmental concentration, MEC)或環境預測濃度(predicted environmental concentration, PEC)與預測無效應濃度(predicted no effect concentration, PNEC)之比例(ratio)，則可計算為風險商數。若  $MEC > PNEC$  或  $PEC > PNEC$ ，表示為疑似對生態具有危害性(Stasinakis *et al.*, 2008)。表 15 說明 PAEs 個別之 PNEC(Parkerton & Staples, 2003; Press-Kristensen *et al.*, 2007; Staples *et al.*, 2000)，其中以 DEHP 之 PNEC 最低(0.04~10  $\mu\text{g/L}$ )表示微量的 DEHP 即可導致水域生物產生生殖方面的危害，其次為 BBP 和 DBP，而 DEP 與 DMP 之對生物體之危害性較小。

表 15、個別 PAEs 之預測無效應濃度值(PNEC)

PAEs	DMP	DEP	DBP	BBP	DEHP
PNEC( $\mu\text{g/L}$ )	3251~4780	940~1173	10~62	51~60	0.04~10

(摘錄：Parkerton & Staples, 2003; Press-Kristensen *et al.*, 2007; Staples *et al.*, 2000)

計算 MEC 與 PEC，MEC 即為水體測定之濃度值，PEC 為水體測定之濃度值除以係數因子(factor=10)(Press-Kristensen *et al.*, 2007)，因此以 PEC 所推估之風險商數(RQ)較 MEC 更為保守，且本研究為污水處理廠處理後之放流水則排放於河川，因此河川具稀釋作用，因此生態風險以 PEC/PNEC ratio 較為合適。以第一次污水採樣結果為例，以表 16 說明，DMP、DEP 與 DBP 之風險商數皆小於 1，因此 DMP 和 DEP 皆對水域生物不具有危害性；其中 DBP 進流水與放流水之風險商數為 0.297~1.84 與 0.331~2.05，表示 DBP 對水體生物仍有可能具有程度之危害；但是 DEHP 不論是進流水或放流水其風險商數皆遠大於 1，表示放流水排放於河川中，即有可能導致環境生態毒性(ecotoxicity)。

相較於歐盟標準，DBP 之沉積物  $\text{PNEC}_{\text{sediment}}$  為 3.1 mg/kg d.w. (Oehlmann *et al.*, 2008)，本研究之風險商數為 40.16；DEHP 為 > 100 mg/kg d.w. (Oehlmann *et al.*, 2008)，本研究之風險商數為 < 0.382，表示本研究之脫水污泥若直接丟棄或再利用均極可能造成 DBP 再次污染環境。



表 16、生態風險評估 PAEs 之風險商數

		DMP	DEP	DBP	DEHP
進流水	環境測定濃度 MEC( $\mu\text{g/L}$ )	31.8	53.3	184.1	97.3
	風險商數(RQ) <sup>a</sup>	$(6.65\sim 9.78)\times 10^{-3}$	0.045~0.057	2.97~18.4	9.73~2433
	環境預測濃度 PEC ( $\mu\text{g/L}$ )	3.18	5.33	18.41	9.37
放流水	風險商數(RQ) <sup>b</sup>	$(6.65\sim 9.78)\times 10^{-4}$	0.005~0.006	0.297~1.84	0.97~243.3
	環境測定濃度 MEC( $\mu\text{g/L}$ )	24.6	57.8	205.3	98.5
	風險商數(RQ) <sup>a</sup>	$(5.15\sim 7.57)\times 10^{-3}$	0.049~0.061	3.31~20.5	9.85~2463
	環境預測濃度 PEC ( $\mu\text{g/L}$ )	2.46	5.78	20.53	9.85
	風險商數(RQ) <sup>b</sup>	$(5.15\sim 7.57)\times 10^{-4}$	0.005~0.06	0.331~2.05	0.985~246.3

<sup>a</sup> MEC/PNEC ratio

<sup>b</sup> PEC/PNEC ratio

## 第六節、應用質量守恆於下水道污水處理廠

質量守恆(mass balance)觀念用於污染物的平衡，考量進流水含 PAEs 之總量與放流水含 PAEs 之總量與脫水污泥含 PAEs 之總量，及轉換過程中遺失 PAEs 之總量( $W_{lost}$ )，公式(1)說明。去除效率(removal%)為進流水與放流水含 PAEs 濃度差異之比例，公式(2)說明(Stasinakis *et al.*, 2008)。

$$W_{lost} = (Q_{inf} \times C_{inf}) - (Q_{eff} \times C_{eff}) - W_{sludge} \quad \dots\dots(1)$$

$Q_{inf}$ ：進流水水量( $m^3/day$ )

$Q_{eff}$ ：放流水水量( $m^3/day$ )

$C_{inf}$ ：進流水含 PAEs 之濃度( $\mu g/L/day$ )

$C_{eff}$ ：進流水含 PAEs 之濃度( $\mu g/L/day$ )

$W_{sludge}$ ：脫水污泥含 PAEs 之濃度( $mg/day$ )

$W_{lost}$ ：處理過程中 PAEs 遺失 PAEs 之總量(包含微生物降解)

$$Removal(\%) = (C_{inf} - C_{eff}) / C_{inf} \times 100 \quad \dots\dots(2)$$

應用上述公式於本研究污水與污泥數值之結果，結果顯示無顯著之微生物降解作用，且下水道污水處理廠近乎無去除 PAEs 之效率；上述可能原因為本研究僅進行短期時間的 PAEs 濃度變化，且並無考量下水道處理流程之因素(如水利時間、各單元之均質性等)及文獻得知壬基苯

酚對 PAEs 之生物降解有明顯之抑制，可能因為壬基苯酚會抑制菌群之活性(廖健森, 2002)，本研究團隊同時進行該下水道污水處理廠之壬基苯酚濃度之測定探討，結果發現該下水道污水處理廠中污泥樣本中含高濃度壬基苯酚，污泥濃度約 200 mg/kg d.w.，因此上述之因素皆可能導致微生物降解作用較為不顯著，因而 PAEs 之去除效率無顯著之趨勢。

本研究於第一次水樣採樣時，進行兩次放流水採樣，第一次為無水利滯留時間之放流水(effluent)、第二次經水利滯留時間之放流水(effluent\*);以兩次結果(圖 19)經無母數兩組樣本檢定(Mann-Whitney test)是否經水利滯留時間之放流水 PAEs 濃度具有差異，其顯著水準( $\alpha$ )為 0.05，結果為 DMP(p-value= 0.057)、DEP((p-value= 0.057)、DBP(p-value= 0.100)、DEHP(p-value= 0.400)，DnOP(p-value= 0.229)均為不顯著，表示未經水利滯留與經水利滯留之放流水中 PAEs 濃度為無差異；因此與本研究推論之微生物作用降解為較不顯著之結果相符合。

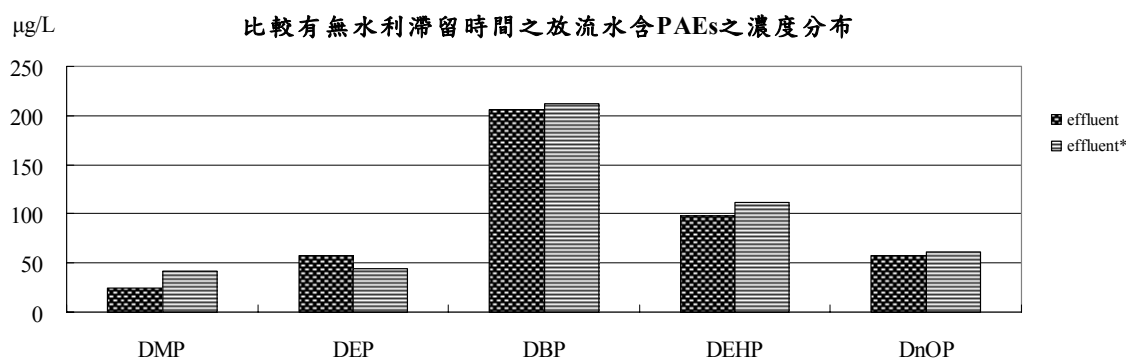


圖 19、比較有無經水利滯留時間之放流水含 PAEs 之濃度

## 第六章、結論與建議

國內外研究顯示環境中已受到 PAEs 之污染，本研究進行下水道污水處理廠 PAEs 之調查，結果為 DBP 與 DEHP 為主要之 PAEs 污染物，與我國常用使用塑化劑之種類符合，因此民生用品使用含該類 PAEs 之產品極可能導致 PAEs 污染物排放於生活污水，在進入下水道污水處理廠進行處理，但下水道處理廠對於處理 PAEs 之去除效果不同於一般有機物之去除，雖有文獻顯示污水處理廠仍可去除 PAEs 但大多的文獻尚無有利的數據能證實目前的污水處理廠是否能有效去除內分泌干擾性物質之污染物；因此最有效效率之移除 PAEs 途徑為污泥與懸浮固體之去除。

由於國際癌症研究中心將 DEHP 由 Group 2B 改為 Group 3，為無法判斷為人類致癌物，與 DBP 為非人類致癌物，但該類物質常用於塑化劑，但 PAEs 對生態環境與人類之影響也需要更長期且多元之研究來證實；雖然目前對 PAEs 之政策與其他 EDCs(PCB 與 DDT 等)相比，相關監測與管理為較不嚴格，目前歐盟，美國與加拿大進行管理兒童用品及玩具產品之管制，包含 DEHP、DINP、DBP、BBP、DNOP、DIDP 之 PAEs 化學原料，雖目前僅管制兒童(敏感族群)經常接觸之塑化劑，但仍須以源頭管制規範相關之使用量或提出 PAEs 之相關替代品，以維持經濟層面考量，但也能降低 PAEs 對環境與人類之衝擊。

分析 PAEs 之前處理方法以建立最佳化之條件，於水樣調整其酸鹼度後配合固相萃取法與合適之沖提溶劑，即可達到良好之分析方法。評估回收率上，由於 PAEs 之物化性差異大，因此以 DBP、DEHP、DnOP 有良好之結果，而水溶性高之 DMP、DEP 之添加回收率偏差，主因於選擇的固相萃取之管匣(C<sub>18</sub>)與 DMP、DEP 之吸附性質差異大而導致無法吸附；由於 6 種 PAEs 之極性差異大，為同時探討多種 PAEs 與主要污染物質為 DBP 與 DEHP，因此仍以 C<sub>18</sub> 固相萃取之管匣進行樣本前處理。

本研究探討二級污水處理流程，顯示污水與污泥樣本中含有高濃度之 DBP 與 DEHP，以風險商數(RQ)進行評估 DBP 與 DEHP 對水域環境的生物體之危害性，結果以放流水與脫水污泥之風險商數以 DEHP 與 DBP 遠大於 1，因此對水域生物極可能具有生殖之危害；不同下水道污水處理廠之處理流程為二級或三級，也可能導致放流水含 PAEs 之濃度也有所不同。

本研究之主要研究限制為：(1) 假設生活污水之 PAEs 污染物之排放量一致；(2) 採樣設計為短期之單點採樣，並長期監測之採樣；(3) 本研究並未以水利時間進行樣本之收集；(4) 計量估計值(如：平均家戶之 PAEs 貢獻量等)為粗略估計而非精準計量。(5) 生物降解受限於本研究為非長期監測，且無模擬菌種培養，因此較為缺乏相關資訊。

本研究之建議事項為:(1) 未來為更了解 PAEs 於下水道污水處理廠之流佈，可進行同天之每 1~2 小時進行採樣，以長期監測來確認 PAEs 之濃度變化機制;(2) 比較於工作日和假日期間是否 PAEs 之排放量有所差異。(3)由於下水道污水處理廠進行活性污泥處理步驟，由於文獻說明 PAEs 生物降解之菌種，因此可進行菌種判定，以釐清生物降解之機制。



## 第七章、参考文献

- Abad, E., Martinez, K., Planas, C., Palacios, O., Caixach, J., & Rivera, J. (2005). Priority organic pollutant assessment of sludges for agricultural purposes. *Chemosphere*, *61*(9), 1358-1369.
- Amir, S., Hafidi, M., Merlina, G., Hamdi, H., & Revel, J. C. (2005). Fate of polycyclic aromatic hydrocarbons during composting of lagooning sewage sludge. *Chemosphere*, *58*(4), 449-458.
- Aparicio, I., Santos, J. L., & Alonso, E. (2007). Simultaneous sonication-assisted extraction, and determination by gas chromatography-mass spectrometry, of di-(2-ethylhexyl)phthalate, nonylphenol, nonylphenol ethoxylates and polychlorinated biphenyls in sludge from wastewater treatment plants. *Analytica Chimica Acta*, *584*(2), 455-461.
- Ballesteros, O., Zafra, A., Navalon, A., Vilchez, J. L., Ballesteros, O., Zafra, A., Navalon, A., & Vilchez, J. L. (2006). Sensitive gas chromatographic-mass spectrometric method for the determination of phthalate esters, alkylphenols, bisphenol A and their chlorinated derivatives in wastewater samples. *Journal of Chromatography A*, *1121*(2), 154-162.
- Banat, F. A., Prechtel, S., & Bischof, F. (1999). Experimental assessment of bio-reduction of di-2-ethylhexyl phthalate (DEHP) under aerobic thermophilic conditions. *Chemosphere*, *39*(12), 2097-2106.
- Bright, D. A., & Healey, N. (2003). Contaminant risks from biosolids land application: contemporary organic contaminant levels in digested sewage sludge from five treatment plants in Greater Vancouver, British Columbia. *Environmental Pollution*, *126*(1), 39-49.

Chaler, R., Canton, L., Vaquero, M., & Grimalt, J. O. (2004). Identification and quantification of n-octyl esters of alkanolic and hexanedioic acids and phthalates as urban wastewater markers in biota and sediments from estuarine areas. *Journal of Chromatography, A*, 1046(1-2), 203-210.

CMA. 1999. Comments of the Chemical Manufacturers Association phthalate esters panel in response to request for public input on seven phthalate esters.

FR Doc. 99-9484. Washington, DC: Chemical Manufacturers Association.

Corton, J. C., Lapinskas, P. J., Corton, J. C., & Lapinskas, P. J. (2005).

Peroxisome proliferator-activated receptors: mediators of phthalate ester-induced effects in the male reproductive tract. *Toxicological Sciences*, 83(1), 4-17.

Del-Carlo, M., Pepe, A., Sacchetti, G., Compagnone, D., Mastrocola, D., & Cichelli, A. (2008). Determination of phthalate esters in wine using solid-phase extraction and gas chromatography-mass spectrometry. *Food Chemistry*, 111(3), 771-777.

Dolfing, J., & Bloeman, W. G. B. M. (1985). Acitivity measurements as a tool to characterize the microbial composition of methanogenic environments. *Journal of Microbiological Methods*, 4(1), 1-12.

Duty, S. M., Silva, M. J., Barr, D. B., Brock, J. W., Ryan, L., Chen, Z., Herrick, R. F., Christiani, D. C., Hauser, R., Duty, S. M., Silva, M. J., Barr, D. B., Brock, J. W., Ryan, L., Chen, Z., Herrick, R. F., Christiani, D. C., & Hauser, R. (2003). Phthalate exposure and human semen parameters.[see comment]. *Epidemiology*, 14(3), 269-277.

Eaton, R. W., & Ribbons, D. W. (1982). Metabolism of dimethylphthalate by *Micrococcus* sp. strain 12B. *Journal of Bacteriology*, 151(1), 465-467.

Fernandez, M. P., Ikonou, M. G., & Buchanan, I. (2007). An assessment of



estrogenic organic contaminants in Canadian wastewaters. *Science of the Total Environment*, 373(1), 250-269.

Gibson, R. W., Wang, M. J., Padgett, E., Lopez-Real, J. M., & Beck, A. J. (2007). Impact of drying and composting procedures on the concentrations of 4-nonylphenols, di-(2-ethylhexyl)phthalate and polychlorinated biphenyls in anaerobically digested sewage sludge. *Chemosphere*, 68(7), 1352-1358.

Huang, M., Li, Y., & Gu, G. (2008). The effects of hydraulic retention time and sludge retention time on the fate of di-(2-ethylhexyl) phthalate in a laboratory-scale anaerobic-anoxic-aerobic activated sludge system.

*Bioresource Technology*, 99(17), 8107-8111.

Jianlong, W., Xuan, Z., & Weizhong, W. (2004). Biodegradation of phthalic acid esters (PAEs) in soil bioaugmented with acclimated activated sludge.

*Process Biochemistry*, 39(12), 1837-1841.

Kuntz, J., Nassr-Amellal, N., Lollier, M., Schmidt, J. E., & Lebeau, T. (2008).

Effect of sludges on bacteria in agricultural soil. Analysis at laboratory and outdoor lysimeter scale. *Ecotoxicology & Environmental Safety*, 69(2), 277-288.

Liu, H. C., Den, W., Chan, S. F., Kin, K. T., Liu, H.-C., Den, W., Chan, S.-F.,

& Kin, K. T. (2008). Analysis of trace contamination of phthalate esters in ultrapure water using a modified solid-phase extraction procedure and automated thermal desorption-gas chromatography/mass spectrometry.

*Journal of Chromatography A*, 1188(2), 286-294.

Logan, D. T., & Wilson, H. T. (1995). An Ecological Risk Assessment Method for Species Exposed to Contaminant Mixtures. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 14(2), 351-359.

Lovekamp-Swan, T., Davis, B. J., Lovekamp-Swan, T., & Davis, B. J. (2003).

Mechanisms of phthalate ester toxicity in the female reproductive system.

*Environmental Health Perspectives*, 111(2), 139-145.

Mylchreest, E., Sar, M., Wallace, D. G., Foster, P. M., Mylchreest, E., Sar, M., Wallace, D. G., & Foster, P. M. D. (2002). Fetal testosterone insufficiency and abnormal proliferation of Leydig cells and gonocytes in rats exposed to di(n-butyl) phthalate. *Reproductive Toxicology*, 16(1), 19-28.

Oehlmann, J., Oetken, M., Schulte-Oehlmann, U., Oehlmann, J., Oetken, M., & Schulte-Oehlmann, U. (2008). A critical evaluation of the environmental risk assessment for plasticizers in the freshwater environment in Europe, with special emphasis on bisphenol A and endocrine disruption. *Environmental Research*, 108(2), 140-149.

Parkerton, T. F., & Staples, C. A. (2003). An Assessment of the Potential Environmental Risks Posed by Phthalates in Soil and Sediment. *The Handbook of Environmental Chemistry*, 3, 317-349.

Petersen, J. H., & Breindahl, T. (2000). Plasticizers in total diet samples, baby food and infant formulae. *Food Additives & Contaminants*, 17(2), 133-141.

Press-Kristensen, K., Ledin, A., Schmidt, J. E., Henze, M., Press-Kristensen, K., Ledin, A., Schmidt, J. E., & Henze, M. (2007). Identifying model pollutants to investigate biodegradation of hazardous XOCs in WWTPs. *Science of the Total Environment*, 373(1), 122-130.

Rhind, S. M., Kyle, C. E., Mackie, C., & Telfer, G. (2007). Effects of exposure of ewes to sewage sludge-treated pasture on phthalate and alkyl phenol concentrations in their milk. *Science of the Total Environment*, 383(1-3), 70-80.

Roslev, P., Vorkamp, K., Aarup, J., Frederiksen, K., & Nielsen, P. H. (2007). Degradation of phthalate esters in an activated sludge wastewater treatment

plant. *Water Research*, 41(5), 969-976.

Staples, C. A., Parkerton, T. F., & Peterson, D. R. (2000). A risk assessment of selected phthalate esters in North American and Western European surface waters. *Chemosphere*, 40(8), 885-891.

Staples, C. A., Peterson, D. R., Parkerton, T. F., & Adams, W. J. (1997). The environmental fate of phthalate esters: A literature review. *Chemosphere*, 35(4), 667-749.

Stasinakis, A. S., Gatidou, G., Mamais, D., Thomaidis, N. S., & Lekkas, T. D. (2008). Occurrence and fate of endocrine disruptors in Greek sewage treatment plants. *Water Research*, 42(6-7), 1796-1804.

Tan, B. L., Hawker, D. W., Muller, J. F., Leusch, F. D., Tremblay, L. A., Chapman, H. F., Tan, B. L. L., Hawker, D. W., Muller, J. F., Leusch, F. D. L., Tremblay, L. A., & Chapman, H. F. (2007). Modelling of the fate of selected endocrine disruptors in a municipal wastewater treatment plant in South East Queensland, Australia. *Chemosphere*, 69(4), 644-654.

Vavilin, V. A. (2007). Corrected first-order model of DEHP degradation. *Chemosphere*, 68(10), 1992-1995.

Wang, F., Xia, X., & Sha, Y. (2008). Distribution of phthalic acid esters in Wuhan section of the Yangtze River, China. *Journal of Hazardous Materials*, 154(1-3), 317-324.

Zeng, F., Cui, K., Xie, Z., Wu, L., Liu, M., Sun, G., Lin, Y., Luo, D., & Zeng, Z. (2008). Phthalate esters (PAEs): emerging organic contaminants in agricultural soils in peri-urban areas around Guangzhou, China. *Environmental Pollution*, 156(2), 425-434.

江宜昕 (2003). 以固相微萃取結合氣相層析質譜儀分析人體血清(漿)及

尿液中鄰苯二甲酸酯類之含量. 化學系, 國立清華大學, 134.

沈英宏 (2002). 利用吹氣捕捉技術與氣相層析質譜儀連線分析自來水、飲用水、地下水、飲水機水、礦泉水及工業廢水中六十種揮發性有機化合物之方法研究. 化學研究所, 國立臺灣師範大學, 246.

林琪閔 (2003). 鄰苯二甲酸二丁酯在環境中的降解. 微生物學系, 東吳大學, 102.

高博緒 (2003). 鄰苯二甲酸酯類在河川底泥中之聚積性. 環境工程與科學系, 屏東科技大學, 90.

許裕昌 (1998). 加速溶劑萃取法配合同位素稀釋氣相層析質譜法分析土壤及底泥中十二種鄰苯二甲酸酯類之方法研究. 化學學系, 國立臺灣師範大學, 136.

陳佳飛 (2002). 食品容器及包裝用塑膠材質之塑化劑溶出研究. 環境衛生研究所, 國立陽明大學, 66.

曾翠芬 (2008). 國人幼童的鄰苯二甲酸酯類化合物 (Phthalate) 內在暴露和相關的荷爾蒙及發育健康效應. 醫學研究所碩士班, 高雄醫學大學, 111.

游呈祥 (2002). 環境賀爾蒙壬基苯酚在河底泥生物分解特性之研究. 微生物學系, 東吳大學, 156.

黃靖容 (2006). 飲用水中鄰苯二甲酸酯類及揮發性有機化合物濃度之研

究. 原子科學系, 國立清華大學, 54.

楊涵雯 (2008). 離牧政策實施後之高屏溪水生態風險再評估. 生物科技系, 高雄師範大學, 106.

詹秀慧 (2008). 化妝品銷售員鄰苯二甲酸酯類暴露評估研究. 環境醫學研究所, 國立成功大學, 144.

廖健森 (2002). 環境荷爾蒙鄰苯二甲酸酯類化合物於台灣水體環境中含量調查與微生物分解之研究. 微生物學系, 東吳大學, 162.

蔡宜志 (2008). 環境荷爾蒙對人類t細胞的影響. 微生物學系, 東吳大學, 61.

鄭曉芬 (2000). 以超臨界流體萃取技術萃取都市下水污泥中鄰苯二甲酸-2-乙基己酯 (Dehp) 之研究. 環境工程所, 國立交通大學, 127.

鄭瓊婷 (2008). 新生兒出生前暴露到鄰苯二甲酸酯類與其固醇類荷爾蒙之間的關係. 環境醫學研究所, 國立成功大學, 72.

顏振義 (2002). 高溫好氧消化降解污泥中鄰苯二甲酸酯類之研究. 環境工程所, 國立交通大學, 64.

歐陽嶠暉：下水道與資源生利用。第一版。台北：財團法人中興工程科技研究發展基金會，2004；10-38

陳永仁：環境荷爾蒙管制。第一版。台北：財團法人孫運璿學術基金會，2001；306-352

行政院環保署，2001，毒性化學物質環境流布暴露調查分析。

行政院環保署，2002，毒性化學物質污染排放調查與模式之建立\_一般環境中。

行政院環保署，2005，河川及海洋水質維護改善計畫與斯德哥爾摩公約計畫\_毒性化學物質環境流布調查。

