

## 水污染防治

# 工業廢水毒性減少評估及Microtox方法介紹

林正芳\* 陳仁全\* 鄭福田\* 虢昌瑾\*\*

## 摘要

工業廢水毒性所指的不單是狹義地包括許多能引起致瘤性及致突變性的物質，廣義來講應包括處理過程中的抑制性物質，甚至包括不能被生物處理所去除的物質；比方說，它們不但抑制活性污泥的馴養及生長、減低污泥的沉降性，同時也可能抑制化學處理的膠凝過程，因此針對工業廢水之毒性污染物質的產生與流佈，實有加以探討的必要性，以了解其對處理效率影響及其可能對承受水體之衝擊，如此環境保護的投資報酬利益才能發揮至極限。

本文主要介紹工業廢水毒性之來源、轉化及目前先進國家熱門議題－毒性減少評估；並介紹一種快速方便的生物毒性測試法－Microtox，希望可以喚起工業界對於廢水毒性相關議題的重視，一方面從廢水源頭加強原料的減毒及減量工作，避免毒影響廠內污水處理效果或下游的承受水體；另一方面，由國際間逐漸對於廢水毒性議題的重視，國內環保單位在這方面的要求必定與日俱增，廠商應即早作好準備。

### 【關鍵字】

1. 毒性減少評估(Toxicity Reduction Evaluation, TRE)
2. 工業廢水毒性(Toxicity of Industrial Wastewater)
3. Microtox毒性測試法 (Microtox)

\*台灣大學環境工程研究所教授

\*\*美國馬里蘭大學土木所教授

## 一、前　　言

傳統的水質污染參數(如BOD，COD，SS，TOC，透視度…等)，以往及當前都用來作為工業廢水預處理的標準及處理後的放流水標準，同時也用來評估放流水對承受水體的影響。但實際的情況下，這些傳統的水質污染參數不能完全反映出廢水中的毒性大小。有時，廢水處理後各項傳統污染參數雖已達法規所要求的標準，但毒性反而比未處理前的進流水毒性來得更高；所以表面上看來，放流水合乎了所有的排放標準，但事實上廢水中的有毒物質反而對承受水體造成更嚴重傷害，或造成下游污水處理廠操作上的負荷。有些化合物（如含亞硝酸鹽及氯的芳香族化合物），甚至不能藉由COD檢定，然而這些物質往往具有極高毒性。

雖然國內的環保法規日趨嚴格，但廢水毒性的議題則尚未受到應有的重視，在歐美許多國家，廢水毒性的議題已經成為近年來注意焦點，以美國為例子，其廢水毒性受到注重及其演變的情況如下：1977年美國國會修改水污染法之後，便開始重視處理過的廢水毒性，因為科學家發現在一般的水處理過程中，為了達到大腸菌的標準，利用加氯來消毒，然而部分的氯會與有機物作用而形成更毒的有機氯化物(如三氯甲烷等物質)；另一方面由於許多進流水本身的有毒物質不能被生物分解而排出，甚至在生物處理的過程中所產生的副產物(By-Products)也會引起毒性，故美國環保署在1984年建議用毒性來當作一項放流水標準。1987年，當時美國國會特別注意到環保署所訂的129種優先列管污染物之管制。同一時期，工業廢水也面臨到一種新的規定－毒性減少評估(Toxicity Reduction Evaluation,簡稱TRE)。毒性的研討目前在先進國家是相當熱門的議題。例如近年來美國有關“毒性減少評估”的書就出版2本(Lankford And Eckenfelder, 1990;Ford, 1992a)；國際水污染協會也特別針對工業（化學及石化）廢水毒性辦了一次研討會議(Englande And Eckenfelder, 1992)。

## 26 工業廢水毒性減少評估及Microtox方法介紹

由上述經驗可知，國內未來工業廢水標準除了傳統的水質參數之外，也會逐漸注意到廢水毒性減少的議題，未來在環境法規的修定上可能將增列出許多個別毒性質的排放標準，並且包括放流水的毒性標準（如表 1）。

表1 歐美各國放流水毒性之生物監測方法

國 家	生 物 監 測	文 獻 來 源
丹 麥	不同工業廢水要達到LOEC（最低觀察濃度使水棲物死亡）的標準	Christensen, 1991
加 拿 大	造紙廢水96小時彩虹鱒LC <sub>50</sub> >100%	Kovacs & Voss, 1992
法 國	若排放水對水蚤(Daphnid)有反應，則可用Microtox來作進一步的篩檢	Vasseur et al., 1991
英 國	廢水處理廠放流水分4級 A(高毒性)：須進行毒性減少評估及生物監測 B(中毒性)：生物監測 C(低毒性／偶而)：Microtox法 D(無毒性／時常低毒性)：傳統水污染參數	Hunt et al., 1992
美 國	某些城市廢水：生物監測（小鱂魚，水蚤） 某些工業廢水：LC <sub>50</sub> (小鱂魚)>67%	Logue et al, 1989 Eckenfelder & Lankford, 1992

LOEC: Lowest-Observed-Effect-Concentration，最低可觀測有效濃度

LC<sub>50</sub>: 50% Lethal Concentration, 50%致死濃度。

## 二、毒性概說

廢水處理的最終目的就是為了減少其對承受水體的影響；同時，廢棄的污泥亦不能對最終的處置場所造成二次污染。廣義來講，任何物質都可能成為毒性物質，其毒性的大小則端視物質濃度及對何種生物受體而定。故毒性監測(Toxicity Monitoring)狹義而言可以定義如下：觀察某生物種對某物質（毒物）的反應情形，傳統的水毒性監測方法所使用的生物試種為小鱂魚(Fathead Minnow)，水蟲(Water Fleas)，水蚤(Daphnia)，小蝦(Mysid Shrimp)等等。

基本的（廢水）毒性表示法有濃度(mg/L)及釋稀度(%)，前者應用在單一種毒物的情況，比方說氯苯(Chlorobenzene)對小鱈魚的毒性為 $LC_{50}$ -96hr=13.2mg/L，即表示小鱈魚在含有氯苯濃度為13.2mg/L的廢水中，經過96小時之後將死亡一半（即50%， $LC$ =Lethal Concentration為致死濃度）。依此類推， $LC_{20}$ 就表示20%的死亡率。

濃度的表示法可以很清楚地指出單一種毒物的毒性大小，不過當廢水中含有多種毒物時，則利用總廢水(Whole Effluent)的方法較易測定廢水中所有物質的反應。舉例而言，當某廢水的毒性表示成 $LC_{50}\text{-}24\text{hr} = 80\%$ ；其中80%即相當於該廢水稀釋後的濃度（由80%的廢水和20%的稀釋水組合，例如800mL的廢水及200mL的稀釋水組合），該毒性意義可以解釋為：某生物試種在含有80%廢水中，經24小時後會死亡一半。

但是，測量毒物質或廢水對生物種影響時，有時也用其它參數（如重量變化、反應速率、發光度的改變…等）而不用最後的死亡數，如此所得的結果稱為效濃度 EC(Effective Concentration)以別前面所使用致死濃度 LC(Lethal Concentration)。值得注意的是：不論是LC<sub>50</sub>或EC<sub>50</sub>，值愈大者表示毒性愈低，故EC<sub>50</sub>=2%的毒性較高，而EC<sub>50</sub>=20%的毒性則相對較低。

為了比較上的方便， $EC_{50}$ (或 $LC_{50}$ )可以改變成另一種常用的表示法，即毒單位量(Toxicity Unit, TU)，毒單位就是100除以 $EC_{50}$ ：

舉例來說，某廢水的 $EC_{50} = 20\%$ ，則 $TU = (100/20) = 5$ ；而 $EC_{50} = 80\%$ 時，則 $TU = 1.25$ 。由於TU的值愈大則代表毒性愈高，所以使用上更加明確，較不會造成誤解！

不論利用那一種表示方法， $LC_{50}$ 或 $EC_{50}$ 僅能評估廢水毒性的程度，卻無法檢定出是何種物質造成的毒性。若要進一步知道毒性（毒物）的來源，則須要進行“毒性來源評估”(Toxicity Source Evaluation,TSE)以確定到底是什麼物質所引起的毒性反應。

當然，不同種生物對同一物質的毒性反應有時相差很大，例如鎘(Cd)對小鱸魚(Fathead Minnow)、水蚤(Daphnia)及鱒魚(Rainbow Trout)的LC<sub>50</sub>-96hr分別為38.2, 0.29, 0.04 μg/L(Lankford & Eckenfelder, 1990)；而且就算是使用同一種生物來進行毒性監測，因其生命週期(Life Stage)上的差異（例如幼魚與成魚）也可能造成相當程度的差別；同時，實驗時的許多狀況也對毒性測定的結果有所影響。

因此一個最完整的毒性監測計畫，應當要盡可能地對食物鏈中各層次的生物物種進行監測，即所謂的綜合毒性監測法(Battery Of Tests)(Ribo & Kaiser, 1987)，以達成最客觀的結果，不過愈完整的毒性監測結果往往亦須要愈鉅大的經費與時間才能獲得。

另外，利用毒單位可以進一步計算毒性排放量(Toxicity Emission Loading)，簡稱為TEL：式(2)

其中Q為流量。TEL是一重要的概念，該參數同時強調毒性與廢水量必須兼顧的重要性，因此即使在毒性很低但廢水量很大的情況下，也將受到注意，其意義與傳統的一些污染參數之負載率相似(如kgBOD/day)，可以作為毒性排放總量控制，或監測及處罰的參考工具之一，所以真正廢水減毒的努力目標是降低TEL，而不是僅只於降低TU。

### 三、毒物在廢水處理過程中的宿命

### 3.1 毒性來源及轉化

各種工業廢水本身就含有不同的毒物（有機物、無機物及重金屬等）；在工業區中，雖然各工廠利用不同的處理程序以期符合前處理標準，不過因國內並未進行工業廢水的毒性監測，故可以預見不同的毒物可能會被排進工業區的廢水處理廠。

毒物物質對廢水生物處理效率有巨大的影響。毒性不但抑制活性污泥之生化作用，甚至會影響二次沉澱池的沉降效率；這二種影響致生物處理效率的降低，以致放流水不符合國家標準。

毒物（性）來源也可能是廢水處理過程中所加入的化學藥劑所引起的。例如許多污水處理廠以化學混凝法協助沉降，在此過程中，各種的混凝劑（如多元氯化鋁PAC、硫酸鋁、硫酸亞鐵及氯化鐵等）加入混凝池中以助化學膠羽的形成。但是加入過量或操作不良而引起小膠羽時，則溢流中的三價鋁離子及小膠羽均會對生物（包括活性污泥及承受水體的水棲生物）有重大的負面影響(Van Benschoten & Edzwald,1990)，造成脫硝作用及去除油脂的效率降低(Dorn,1992)。另外高分子聚合物(Ploymer)中常含有其它雜質也會增加水中毒性(Letterman & Pew,1990)，比方說某些陽離子高分子聚合物對水蚤(Daphnids)的LC<sub>50</sub>只需微量0.7mg/L(Biesinger & Stokes,1986)。

國內許多污水處理廠在最後的廢水處理階段中，常利用次氯酸鈉(NaOCl)或其它氧化劑（如過氧化氫）來氧化有色物質，以期符合放流水透視度的標準。但這些物質本身及部分與有機物作用而形成的副產物，都會增加放流水的毒性(陳氏，1995)。部分污水處理廠用氯來控制污泥鬆化或用氯來做消毒劑，這些加氯後的放流水對實驗室中的小魚非常毒；反而消毒前的進流水較不毒(Logue et al., 1989)。在美國，這些使用氯氣作為消毒的處理程序，規定還要用脫氯程序來去除殘留氯，但此脫氯程序對於因加氯後才形成的有機氯化物則未必能去除。

還有一項毒物來源是生物作用所引起的。一般的有機物質可以在生物處理過程中被分解(Minealization)到無害的無機物(如CO<sub>2</sub>)；但有部分的多環有機物則很難被分解，甚至被轉化(Transformation)成更毒的中間物(Dosanjh And Wasa,1987)。有些物質還會直接抑制活性污泥的成長(Volskay And Grady, 1988)。另外有些物質可能會減少多碳化合物(Polysaccharide)的形成，而產生較小的膠羽，導致沉降不佳。硝化過程中（即氨轉化成硝酸鹽的過程），許多有毒物質（如氯酸鉀，KClO<sub>3</sub>；及鎳，Ni）也會抑制亞硝酸鹽氧化成硝酸鹽的

過程，造成亞硝酸鹽的大量累積，而變成更毒的廢水(Votes et al., 1975; Randall & Buth, 1984)。

### 3.2 污水廠中減毒的簡單操作處理

但從另外一個角度而言，經過長時間馴養的活性污泥，也是處理不同工業廢水最重要的方法之一，原因是污泥中的微生物已經對各別的廢水有一定的適應性(Adaptation)。因此某物質（毒物）是否可以被分解或分解的程度如何，完全依賴污泥本身的特性，環境特性及操作因素。例如：酚的分解速率在第二次與活性污泥作用(Acclimation)時比第一次接觸時高達5倍(Lewandowski, 1990)。活性污泥的解毒能力由Neiheisel et al.(1988)的報告得知：進流水的毒性愈大，活性污泥處理毒性的能力也愈大！美國馬里蘭州的Baltimore廢水廠，其活性污泥可去除之毒單位(TU)約為5%～40%(Wetzel & Murphy, 1991)。實驗室中馴養的活性污泥則能把紙漿廢水的毒性從 $EC_{50}=2.2\% \sim 50\%$ 降低到 $EC_{50}=54\% \sim 80\%$ (Gibbons et al., 1992)。至於對國內部分工業區污水廠所進行的調查則發現：凡操作正常的污水廠，其活性污泥的去毒效率可以達75%以上(陳氏，1995)。

從改變環境因子或操作技巧來降低毒性也是常用的方式，如表2所示。

研究指出：若污泥齡從5天增加11天時，則放流水中二氯酚(Dichlorophenol)濃度明顯下降或毒性減少(Eckenfelder, 1992)。另一研究則指出：含有任基酚(Nonylphenol; Mono & Diethoxylate)的進流水，其 $LC_{50}$ 原為5% ( $TU=20$ )；當污泥齡從4.5天增加到21天時該毒物濃度從1降到0.2mg/L；相對地，放流水的 $LC_{50}$ 則從21%升高到60%，即毒單位從5.0降低1.6。(Landford & Eckenfelder, 1990)。

活性碳方法可以吸附大部分的有機物及重金屬，在操作時，通常直接加粉狀的活性碳於曝氣池中，該方法對大部分的毒物都能達到90%以上的去除率，不過該方法有一些缺點：(1)成本較高；(2)操作不當反而傷害活性污泥及(3)吸附在活性碳上的毒物可能會造成二次公害(Eckenfelder & Landford, 1991)。

表2 改進活性污泥操作以減少毒性的方式(Eckenfelder &amp; Landford,1991)

控 制 參 數	方 法	說 明
(1)增加污泥齡	減少廢棄污泥量	曝氣池中溶氧量可能不足
(2)加活性碳	直接在曝氣池中加入粉末狀之活性碳	a.需要活性碳加量設備 b.需要訓練操作人員 c.可能造成2次公害
(3)增加曝氣量	於曝氣池內排放大量空氣	a.需要更多能源 b.可能造成空氣污染
(4)增強調整池功能	a.設計較大的調整池，並控制pH，使不致造成突增負荷(shock loading) b.或加H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	調整池需要更精密的控制
(5)採階段進水法	進流水分段流入曝氣池不同地方	需要不同的管和閥

增加曝氣量對於含有揮發性毒物的廢水具有較大的效用，但須注意操作人員的安全性，因為揮發性的氣體可能造成處理廠附近的空氣污染問題，當然，能源耗用成本也會增加。

有時候由於負荷暴增(Shock Loadings)的結果，許多有毒物質不易或來不及被生物分解，而影響活性污泥正常操作，最後導致較高毒單位的放流水，是故調整池(Equalization Basin)的功能務必要能處理突增的進流廢水，以較穩定的流量及濃度進入曝氣池。依不同的廢水特性，有些調節池可以加入過氧化氫以氧化有毒物質(Bower,1990)不過在正式使用前，一定要先進行實驗室的模擬，以了解效率及可能產生的副作用。

最後，活性污泥池若利用階段進水法(Step-Feed)，也可以降低突增負荷的影響。

#### 四、毒性減少評估

如前言所述，美國都市污水及處理過的工業廢水都面臨一種新的挑戰－毒性減少評估(Toxicity Reduction Evaluation)，簡稱TRE，「毒性減少評估」的

## 32 工業廢水毒性減少評估及Microtox方法介紹

目的就是要放流水排出較少的毒物以減少對承受水體的影響。整個「毒性減少評估」的流程圖可簡單如圖 1 所示。

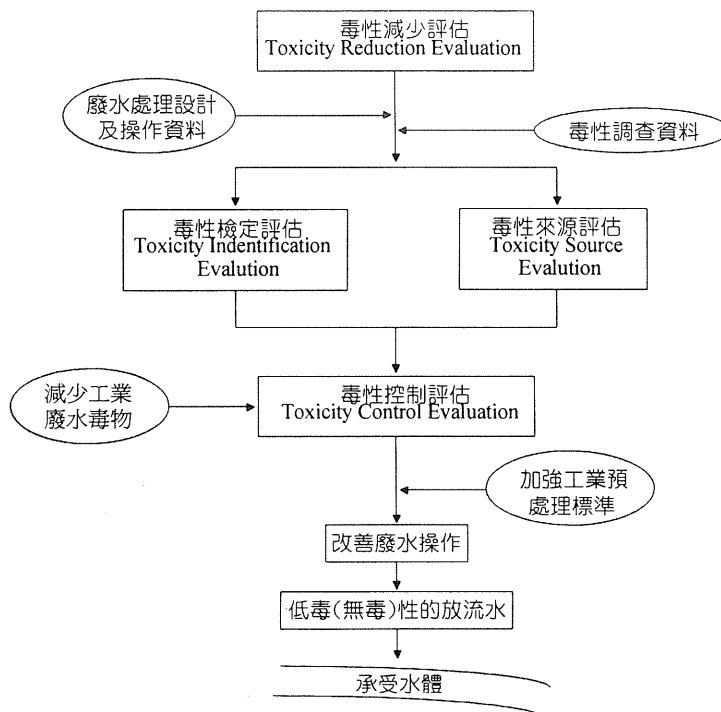


圖 1 毒性減少評估流程圖

第一步驟是收集污水處理廠基本設計及操作的資料，並測定廢水處理前後的毒性。廢水毒性測定可用不同的生物種類，該步驟的目的要確定處理過的放流水毒性是不是由於污水廠設計或操作不良所引起的。毒性調查資料非常重要，至少可以知道何種工業廢水有較高的毒性，以及各廢水對總混合廢水的毒性影響。同時也可能發現許多事實與理論之間的差距。

第二步驟是所謂的“毒性檢定評估”(Toxicity Indentification Evaluation)，目的是要知道那些物質或那些物質種類(Type Of Compounds)所造成的毒性；又可分為兩個步驟：(1)特性(Characterization)評估及(2)毒性檢定。利用實驗室不同處理方法來改變廢水特性，然後再觀察毒性的

變化情況，希望由此程序（即何種處理方法能降低毒性，而那些不能）推知何種類物質所造成的毒性；不同的處理方法或流程就會有不同程度的毒性減少。表2所列出的各種方法即是最基本的毒性評估時所可能用到的處理方法。

這樣分門別類，將各種不符合的條件一一去除，就如醫生把脈看病，希望最終可以找到引起毒性的物質種類。許多實例都用此法找出毒物的特性，至少如金屬離子、揮發性物質或非極性物質(Non-Polar)等可以很容易就找出(Mirenda & Hall, 1992)。

TIE的第一步驟，毒性特性評估可由實例來解釋。這是在美國北卡廢水處理廠的實例(Fillmore et al., 1990)。混合(Composite)的廢水經pH調節過後再過濾，pH調節再曝氣，及pH調節／過濾／C<sub>18</sub>樹脂三種不同的方式處理，結果只有經C<sub>18</sub>樹脂管柱(C<sub>18</sub> solid-phase extraction column)處理過的廢水毒單位減少到<1，見表3，事後以更精確的儀器加以證明，果然是非極性的有機物所引起的毒性。

TIE的第二步驟（毒性檢定）是再確認第一步驟所篩檢的初步結果，進一步用實驗的方法，其它的步驟或更精密的儀器來分離(Isolate)出毒物的種類。以上述的北卡廢水處理為例：這些非極性的有機物因被C<sub>18</sub>管柱所吸附，故用不同濃度的甲醇(Methanol)加入C<sub>18</sub>管柱來交換出(Desorb)這些非極性物質，這些不同的甲醇混合物先測定毒性是否由非極性物所引起，毒性大的混合物再經過C<sub>18</sub>管柱吸附，再一次用甲醇來溶出，最後混合物再經高效液相層析儀(HPLC)分類及用氣相層析／質譜儀(GC/MS)來解讀到底是何種毒性物質，最後發現主要是一種殺蟲劑(Diazinon)在非常低的濃度下(0.6 μg/L)所引起的毒性。

知道毒物來源的特性或種類後即可進行第三步驟：“毒性來源評估”(Toxicity Source Evaluation)，簡稱TSE。經毒性調查資料及以上TIE二個步驟的結果，看看是否能查出那種工業（工廠）廢水引起的毒性。首先從毒性調查資料中有較高毒單位的廢水著手，然後看看是否這廢水的特性與前面二步驟的檢定結果相似。比方說，某廢水毒單位原本很高，但經C<sub>18</sub>樹脂管柱吸附後的毒單位變低，則上述結果與第二步驟比較，可以間接證明是非極性的物質所引

### 34 工業廢水毒性減少評估及Microtox方法介紹

起的毒性。若毒性資料不健全，則各不同工業廢水在排入總工業區前之進流水口孔時也要取樣分析，做毒性調查；如此一步一步往廢水的源頭尋找，自然會找到毒物的來源。

表3 實驗室不同處理方法對毒物去除的影響

處理方法	毒物去除
1.空氣去除(stripping) 在pH=3及11	揮發物 氨(高pH)，硫化氫(低pH)
2.活性碳	有機物及重金屬
3.C <sub>18</sub> 樹脂(resin)吸附在pH=3.7及9	非極性(non-polar)有機物及金屬錯化合物(complexes)
4.過濾	懸浮物
5.泡沸石(zeolite)樹脂	金屬或氨
6.硫代硫酸鈉(Sodium thiosulfate)還原	氯及部分金屬(銅)
7.EDTA螯合劑(Chelation)	游離金屬(free metals)
8.離子交換	無機物
9.不同pH	金屬離子[溶解量不同，種類不同] 氨的離子化/ionization)
10.過氧化氫氧化	有機物
11.有機溶劑萃取(extraction)	油脂物
12.化學混凝及沉澱	重金屬
13.Silica樹脂	極性(polar)有機物
14.分子篩	特定的有機物

表4 毒性特性評估實例(Fillmore et al., 1990)

毒性特性篩檢處理方式	毒單位(TU)9/13~9/14/89	毒單位(TU)10/16~10/17/89
放流水(未處理)	2.8	2.8
pH調節	1.9	2.5
pH調節／過濾	1.8	1.6
pH調節／曝氣	2.0	1.6
pH調節／過濾／C <sub>18</sub> 樹脂	<1.0	<1.0

第四步驟即最後一步驟是“毒性控制評估”(Toxicity Control Evaluation)簡稱TCE。從現有的資料找出毒物來源後，一方面希望工廠能減少毒物的排放，另一方面則要加強工業廢水預處理的控制，這包括工業廢水稽查、採樣、分析、監測及執行，同時工業區內各工廠廢水預處理設施之操作人員應與

工業區聯合污水廠的操作人員保持密切聯繫，遇有緊急超量的毒物排放時應立即通知聯合污水廠以免影響其處理功能。

以上是整個TRE執行的實例描述，如何執行這些不同的程序，可以參考相關毒性減少評估方面的資料(Ford,1992a)。

## 五、Microtox毒性測試法

前面文章中曾提到可以利用傳統的生物毒性檢定方法（魚或小蝦等水棲生物種）來測定廢水的毒性，不過這些方法每測定一組樣本的時間至少須要24小時以上，而且事前事後的所有準備工作更加費時與煩雜，每次實驗須要的水樣體積也很可觀，同時就經濟上的考慮，這些方法可以說十分昂貴，因為如此，傳統的生物毒性檢定方法雖然仍有其不可替代的價值，卻幾乎不可能完全有效地應用到工業廢水方面的監測調查。舉例而言：當某污水廠決定要不要接受一個外來的廢水時，最重要的考慮除了流量負荷外，同時也應注意：“該廢水是否具有高毒性？”，以免活性污泥受害；另外，就環保單位對廢水毒性的稽查工作而言，一個小型的工業區可能就必須同時進行上百個樣本的調查，若利用傳統的生物毒性測試法如何因應？在承受水體的污染防治也一樣，首先要了解那些排放源具有較高的污染（包括毒性），以便能夠在有限的預算下，解決最大的問題，這同時也要面對無數的污染源調查方可得知……，在這許多的情況下，一種快速而有效的毒性測試法顯然是必要的，故特別介紹具有操作簡易，獲得毒性結果快速（5分鐘），而且和傳統方法比較起來也較為經濟等特點的Microtox毒性測試法。

### 5.1 Microtox原理

Microtox方法利用一種海洋中的發光菌種（學名為*Photobacterium phosphoreum*）作為毒性測試的依據，該菌種在正常的生長過程中會發出螢光，當水中有毒性物質時，則會抑制這種細菌的生長，導致發光強度的減少，毒性越強時，發光強度就越小，如此在不同稀釋的工業廢水中（若具有毒性）加入等

量的螢光菌種，將會產生不同的螢光強度數值，最後再利用統計的方法即可計算出發光強度減少50%時的廢水百分比濃度，即為EC<sub>50</sub>值。

## 5.2 Microtox測定程序

Microtox測定毒性的大小完全是依據發光菌的發光強度來計算，首先在各空白稀釋液中加入等量的菌種，等穩定後，測定各試管的初始發光強度( $I_0$ )，然後在各試管中加入不同濃度的待測廢水，通常以等比級數來配置廢水的濃度（如：7.5，15，30及60%），並預留一組為空白組，開始計時。自行選擇毒性的反應時間(一般選定5，15，20或30分鐘……等)，時間終止時將各試管置入光譜儀器中(如圖2之偵測孔)，測其發光強度( $I_t$ ,  $t=5, 15, 20$ 及30分鐘……等)。若廢水具有毒性，則會抑制發光菌活性，而減少發光強度；毒性愈大，發光強度就減少愈多，即 $I_t$ 值愈小。

由 $I_0$ 及 $I_t$ 可以計算毒性大小，並以 $EC_{50}$ 來表示。所以 $EC_{50}$ 值的單位在單一毒物時可用mg/L表示，在混合廢水時則用稀釋度%表示。為了方便計算 $EC_{50}$ 值，通常利用Gamma( $\Gamma$ )函數表示：

$$\Gamma = (\text{初始光度} - \text{剩下光度}) / \text{剩下光度}$$

如此  $\Gamma = 1$  即表示減少了 50% 發光強度。將不同濃度廢水下測得的  $\Gamma$  值與廢水濃度繪於 log-log 紙上（註：Microtox 方法測定時的結果皆與電腦連線，所以事實上並不須要真正地利用人工方式在紙上繪圖），便可以求出  $EC_{50}$  值，如圖 3 所示。

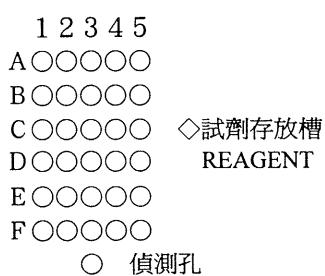
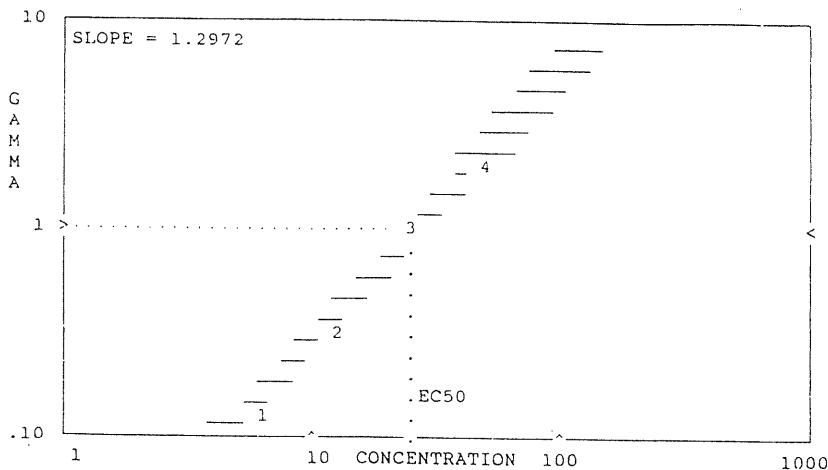


圖 2 M.T. 螢光測試儀示意圖

圖 3 Microtox EC<sub>50</sub>值的計算

### 5.3 Microtox的應用

利用Microtox來偵測水樣的毒性至少已數百篇以上的論文發表，重要的Microtox相關文獻整理在此不加以贅述，有興趣的讀者可以參考（陳氏，1995年之碩士論文），由各文獻之內容可知，Microtox應用範圍之廣泛，已不僅止於廢水處理廠的毒性監測，還可以用來測定底泥毒性；評估土壤清理的效率；以及對污泥應用到土壤處理方法的毒性標準……，可以說幾乎所有毒物對任何環境的影響皆可用Microtox來評估其嚴重性，其應用將來可以推廣到國內，除了在水污染方面，尚可用來研究研討重金屬對農田污染的情形；電廠對附近生態的影響或河水及底泥的污染及整治後的效果。部分學者亦利用Microtox可以快速獲得毒性反應結果的優點，而從物質的基本化學特性來計算化合物的毒性，最近Blume & Speece(1992)即導出Microtox毒性大小與化合物特性的關係：

$$\log EC_{50} = 6.8 - 6.0 \left( \frac{V}{100} \right) - 1.3(\pi) - 1.9(\alpha) + 2.9(\beta) \dots \dots \dots \quad (6)$$

其中  $V = \text{van der Waals molar column}$ ;

$\pi = \text{polarity factor}$ ;

$\alpha = \text{hydrogen bond donor acidity}$ ;

$\beta = \text{hydrogen bond donor basicity}$ 。

在廢水的監測方面，美國田納西州(Chattanooga,TN)的城市廢水廠用Microtox來測定其中的部分工業廢水，以加強前處理的控制(Kurz et al., 1984)，而且他們用Microtox的結果來接受或拒絕外地水肥車的廢水，一直到最近他們仍然用Microtox監測不同工業廢水的毒性；同樣的，在加州及馬里蘭州的二個城市廢水也是利用Microtox測定廢水毒性。Vasseur et al.(1984b)也描述在法國的一個大型工業區內不同廢水以Microtox來測定毒性的情形。Logue et al.(1989)在美國佛州某城市廢水的污水管線中取樣，先沉澱，再置於批發式活性污泥曝氣，之後也是利用Microtox及水蚤來測定這曝氣後的廢水毒性。

總之，在面對眾多的工業廢水或城市廢水水樣時，傳統小魚法、或小蝦法幾乎完全不可能負荷，舉例而言，若有100個樣本待測毒性時，以傳統的96小時小魚法，可能要好幾個月才能完成，然而Microtox方法在2天內就可以完作所有的工作，並且立刻分門別類，找出那些水樣有毒，那些沒有，所以Microtox至少十分適合作為廢水毒性初篩的工具，然後對於部分須要（或值得）進一步研究的水樣，再以台灣地區本土的生物試種加以測定。

## 六、結論

本實驗室三年來，以Microtox方法進行工業廢水毒性之監測，並進行的許多的研究中發現：很多的情況下僅僅利用傳統的水質污染參數竟完全不能改善放流廢水的毒性（換言之，亦即不能降低廢水對於個別生物的傷害，同時無法避免對整個承受水體生態的破壞），反而一些污水廠為了符合部分傳統水質參數的要求，而造成最終放流水的毒性高於進流水的困境。

舉例而言，目前國內許多污水廠（尤其是染整廠）在最後的物化處理程序中，經常利用強氧化劑（如次氯酸鈉，NaOCl）及不同的化學混凝劑（如多元氯化鋁，PAC）以符合透視度標準，但根據實驗的結果，這些化學物質皆具有毒性，尤其像次氯酸鈉這一類的強氧化劑，其毒性更強！這麼一來，最終放流水經常因為不當的加藥量而造成極高的毒性。對上述這些始料未及的事惟有透過毒性的監測才能加以發現，單單靠傳統的水質參數完全不可能表示（請見圖4）（陳氏，1995）。

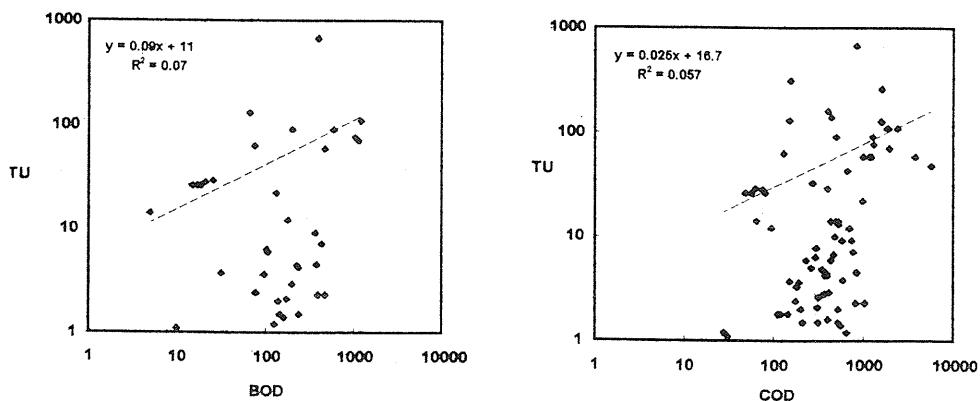


圖4 傳統參數(BOD, COD)與Microtox毒單位的關係

總而言之，在傳統水質參數已無法完全用來評估廢水對活性污泥、污水廠效率乃至於承接水體生態的衝擊程度時，廢水毒性的問題變得更加值得注重；對中央或地方政府的環保機關而言，從現在開始，在擬定水污染防治政策時就應該立刻加入廢水毒性的改善計劃與策略；對工業界（或其它毒性廢水排放源）而言，從原料的選用、製程的改善、廢水的減量與減毒一直到末端污水廠去毒效率的加強，亦應馬上著手進行；對學術界來講，廢水毒性的議題是一項值得探討的研究領域，舉凡廢水毒性對污水廠（或生物處理）的影響，污水廠中不同處理流程對毒性去除效率的影響，加藥種類、加藥量與毒性之間如何取捨，各類廢水如何減毒（原料、製程、污水廠）……等，都是學術單位可以發揮的議題。最後，若能結合學術界、產業界及政府機構三者的力量，推動國人

對廢水毒性的重視，並切實改善，對台灣地區水污染的問題不啻是更好的開始。（註：限於文章的字數，關於本實驗室三年來對廢水毒性議題的研究結果將於其它文章中出現）。

## 七、誌謝

本實驗室三年來對於工業廢水毒性議題的研究，承蒙工業局在經費與人力上的支持，在此特別感謝。

## 參考資料

- 1.Biesinger, K.E., and Stokes, G.N.(1986). "Effects of Synthetic Polyelectrolytes on Selected Aquatic Organisms. "J.Water Pollut. Control Fed., 58(3), 207-213.
- 2.Blum, D.J.U., and Speece, R.E.(1992). "The Toxicity of Organic Chemicals to Treatment Processes. "Water Sci. Technol., 25(3),23-31.
- 3.Bowers, A.R.,(1990). "Chemical Oxidation of Toxic, Inhibitory, and Refractory Organics, "in Toxicity Reduction in Industrial Effluents (P.L.Lankford and W.W. Eckenfelder, Eds.), van Nostrand Reinhold, New York.
- 4.Bulich, A.A.,(1986)."Bioluminescence Assays."in Toxicity Testing using Microorganisms, Vol. 1 (G. Bitton and B.J. Dutka Eds.), pp58-74,CRC Press,Boca Raton, FL.
- 5.Dosanjh, M.K.,and Wase, D.A.J.(1987). "Oxygen Uptake Studies on Various Sludge Adaption to a Waste Containing Chloro-,Nitro-,and Amino-substituted Xenobiotics, "Water Res., 21(2), 205-209.
- 6.Eckenfelder, W.W., and Lankford, P.W.(1992), "Protocol for Source Toxicity Evaluation. "Water Sci. Technol., 25,(3),45-54.

- 7.Eckenfelder, W.W., and Lankford, P.W.(1991)."Toxicity Reduction in Industrial and Municipal Effluents-The State of the Art."International J. Environment and Pollution, 1(1/2),29-43.
- 8.Eckenfelder, W.W.(1992)."Toxicity Reduction Methodologies-Biological Toxicant Control."in Toxicity Reduction Evaluation and Control (D.L. Ford, Ed), Technomic Publishing Co., Lancaster, PA.
- 9.Englande, A.J., and Eckenfelder, W.W.(Eds.1992)."Toxicity Waste Management in the chemical and Petrochemical Industries."Proc. IAWPRC 2nd International Conf.on Waste Management in the chemical and Petrochemical Industries-Toxics Management, New Orleans,LA, June 1991, Water Sci. Technology, 25(3).
- 10.Fillmore, et al.(1990)."Toxicity reduction Evaluation at the City of Fayetteville Cross Creek Wastewater Treatment Plant."Office of Reserch and Development, EPA, Cincinnati,OH.
- 11.Ford, et al.(1992a).Toxicity Reduction Evaluation and Control, Technomic Publishing Co., Lancaster, PA.
- 12.Gibbons, J.S. et al., (1992)."An Appraisal of the Effect of Biological Treatment on the Environmental Quality of High-Yield Mechanical Pulping Effluents."Water Res., 26(11), 1425-1432.
- 13.Hunt, D.T.E., Johnson, T., and Milne, R.(1992). "Control and Monitoringof Discharges by Biological Techniques."J.Inst, Water Environ. Management, 6(3), 269-277.
- 14.Kovacs, T.G., and Voss, R.H.(1992)."Biological and Chemical Characterization of Newsprint/Specialty Mill Effluents. "Water Res., 26(6), 771-780.
- 15.Kurz,G.E., Leslie, N., and Henderson, R.J.(1984)."A Rapid Industrial Waste Screening Method." Proc. 39th Purdue Industrial Waste Conf., Butterwoth Publishers, Woburn, MA, pp.395-406.
- 16.Lankford, P.W., and Eckenfelder, W.W.(Eds.1990). Toxicity Reduction in Industrial Effluents, van Nostrand Reinhold, New York, NY.

## 42 工業廢水毒性減少評估及Microtox方法介紹

- 17.Letterman, R.D.,and Pew, R.W.(1990). "Contaminants in Polyelectrolytes used in Water Treatment."J. American Water Works Assoc., 82(2), 87-97.
- 18.Lewandowski, G.A(1990). "Batch Biodegradation of Industrial Organic Compounds using Mixed Liquor from Different POTWs." Res. J. Water Pollut. Control Fed., 62(6), 803-809.
- 19.Logue, C.L., Koopman, B., Brown, G.K., and Bitton, G. (1989)."Toxicity Screening in a Large Municipal Wastewater System." J. Water Pollut. Control Fed., 61(5),632-640.
- 20.Logue, C.L., Koopman, B., Brown, G.K., and Bitton, G. (1989)."Toxicity Screening in a Large Municipal Wastewater System." J. Water Pollut. Control Fed., 61(5),632-640.
- 21.Mirenda, R.J., and Hail, W.S.(1992). "The Application of Effluent Characterization Procedures in Toxicity Identification Evaluations. "Water Science Technol., 25(3),39-44.
- 22.Neiheisel, T.W., et al.(1988). "Toxicity Reduction at Municipal Wastewater Treatment Plants. "J.Water Pollut. control Fed., 60((1), 57~67.
- 23.Randall, C.W., and Buth, D. .(1984)."Nitrite Bulid-up in Activated Sludge Resulting from Combined Temperature Toxicity Effects. "J. Water Pollut. Control Fed., 56(9),1039-1049.
- 24.Ribo, J.M.and Kaiser, K.L.E.,(1987)."Photobacterium Phosphoreum Toxicity Bioassay. I. Test Procedures and Applications, "Toxicity Assessment. Vol 2:305-323.
- 25.Van Benschoten, J. E., and Edzwald, J.K.(1990)."Measuring Aluminum During Water Treatment: Methodology and Application. " J. american Water Works Assoc., 82(5), 71-78.
- 26.Vasseur, P., Ferard, J.F. and Babut, M.(1991). "Biological Aspects of the Regulatory Control of Industrial Effluents in France."Chemosphere, 22(5/6), 625-633.

- 27.Vasseur, P., Ferard, J.F., Rast, C., and Larbaigt, G.(1984b), "Comparison des Test Microtox et Daphnid pour l'Evaluation de la Toxicite aigue d'effluents Industriels"Environ. Pollut.(Series A), 34,225-235.
- 28.Volskay, V.T., and Grady, C.P.L.(1988)."Toxicity of Selected RCRA Compounds to AS Microorganisms. "J. Water Pollut. Control Fed., 60(10), 1850-1856.
- 29.Votes, J.P., Vanstaen, H., and Verstraete, W. (1975). "Removal of Nitrogen from Highly Nitrogenous Wastewaters. "J. Water Pollut. control Fed., 47(2),394-398.
- 30.Wetzel, E.D., and Murphy, S.B.(1991). Treating Industrial Waste Interferences at Publicly-Qwned Treatment Works, Noyes Data Co., Park Ridge, NJ.
- 31.陳仁全“工業廢水生物性特探討”碩士論文，台灣大學環境工程學研究所  
(民83年,1995)