

廢水處理

以超臨界流萃取都市下水污泥中有機物及後續污泥處置評估之研究

鄭曉芬*、劉志皇*、馬英石**、林志高***

摘要

為了克服液相萃取 (liquid-liquid extraction) 與索氏萃取 (Soxhlet extraction) 程序耗費時間與溶劑量之缺點，超臨界流萃取 (supercritical fluid extraction, SFE) 技術具有取代傳統萃取法的趨勢。由於 SFE 具有縮短萃取時間、節省溶劑使用量以及樣品純化步驟較為簡單等優點。一般最常見的萃取對象為多環芳香烴化合物 (polyaromatic hydrocarbons, PAHs)、多氯聯苯 (polychlorinated benzenes, PCBs)、農藥 (pesticides) 及除草劑 (herbicides) 等；由於萃取物的極性 (polarity) 大小常間接的影響了萃取效率，因此可於超臨界流體中添加適量的有機修正劑 (organic modifier) 以提昇萃取效率；此外，污泥 (sludges) 或其他底淤泥沈積物 (sediments) 中常被檢出含有大量的清潔劑 (detergents) 或界面活性劑 (surfactants)，這些物質不論存在於水體或是污泥中對生態系統皆造成衝擊。

【關鍵字】

- 1.超臨界流萃取(supercritical fluid extraction)
- 2.界面活性劑(surfactant)

*國立交通大學環境工程研究所碩士班研究生

**國立交通大學環境工程研究所博士候選人

***國立交通大學環境工程研究所副教授

本文主旨主要在探討利用 SFE 萃取都市下水污泥中清潔劑或界面活性劑的技術與方法，並利用高效能液相層析儀 (HPLC) 及氣相層析儀/質譜儀 (GC/MS) 對有機物進行定性及定量。除此之外，並針對有機物在污泥中的行為 (behavior) 及宿命 (fate)，以及最終污泥處置 (sludge final disposal) 的方式如掩埋、焚化、堆肥與農地利用 (land application) 等，討論有機物的存在與含量對環境之影響，並針對各種處置方法之可行性做一整合性之評估。

一、前　　言

隨著都市的進步與開發，都市廢水的成分與性質亦日趨複雜，產生之廢水量與污泥量更是逐年提高。由於都市廢水中可能摻雜其他來源的事業廢水，導致都市廢水中亦可能存在具有毒性或不易被微生物分解的物質，這些物質中，最常被關切的對象即為有機污染物及重金屬。雖然都市廢水之性質日趨複雜，但目前仍以一般家庭生活污水佔絕大多數，因此，清潔劑或界面活性劑即為都市廢水中最常被發現的有機污染物質之一，且其含量有逐年提高的趨勢。

由於近幾十年來，清潔劑大量使用而對環境造成負面之影響，因此喚起社會大眾逐漸重視清潔用品所產生之污染問題。雖然清潔劑為人類帶來便利，但是由於它們的結構相當穩定，不易被微生物所分解，因此，當清潔劑隨著下水流到廢水處理場時，並不會隨著各個廢水處理單元的處理而完全分解礦化 (mineralization)，反而易因其疏水性質而大量累積在污泥中，並隨著污泥的處理與最終處置而進入生態系統，造成有機物在自然環境中累積；隨著廢水量的增加，進入污泥中之清潔劑量亦會隨著增加，最後殘存在污泥中的清潔劑則可能在污泥中被濃縮而使濃度大幅提高，因此，當廢水處理已達法規允許之範圍後，污泥處理與處置的重要性也日漸提高。

清潔劑的種類繁多，較具代表性的，主要以含礦酸基之脂肪族 (aliphatic) 和芳香族 (aromatic) 的界面活性劑佔絕大多數，其中更以二級烷基礦酸鹽類 (secondary alkanesulfonate, SAS) 與直鏈烷基苯礦酸 (linear alkylbenzenesulfonate, LAS) 為主要代表物種，此二類清潔劑亦為目前眾多污泥有機物中，最被關切且鎖

定為萃取對象的有機物。LAS 在 1987 年時，全世界的消耗量約為 1.8×10^6 噸，而 SAS 之使用量則約為 1.5×10^5 噸/年 (Field *et al.*, 1992)，且有逐年增加的趨勢。SAS 本身並不具有發色團 (chromophore)，因此無法利用 HPLC 進行分析，此外，礦酸鹽類為離子性相當大的有機物，並不利於 GC 的分析，必須於萃取過程中加入離子對試劑 (ion-pair reagent) 使之與礦酸鹽類產生酯化反應，以利後續 GC/MS 的分析。

本研究之目的主要在利用超臨界流體萃取污泥中有機物，並根據後續 GC/MS 或 HPLC 定性與定量之結果以決定最佳操作條件；除此之外並評估礦酸鹽類有機物對於環境及人類可能造成的影響。

二、超臨界流萃取法

由於 CO₂ 具有不易燃、毒性及反應性低，且其臨界溫度與壓力 (31°C, 72.8 atm) 亦較其他溶劑為低等特性，因此 CO₂ 常被選擇作為超臨界流體，用來萃取不含極性或微極性的有機物。此外，高純度的 CO₂ 氣體價格較其他種類之氣體為低，不但來源充足，亦可節省實驗進行中氣體消耗的費用。然而對於極性較大的物質，若完全使用純 CO₂ 來萃取，結果往往不盡理想，無法達到預期的萃取效果，此時可於超臨界流體中添加適量的有機修正劑 (modifier)，提昇對較高極性有機物之萃取效果。

對於不同結構、極性相異的有機物則通常使用不同的有機修正劑來配合萃取，一般較常使用的有機修正劑為甲醇、丙酮、氯仿以及二氯甲烷；隨著不同修正劑的使用，對於萃取結果，常具有不同的影響，通常其結果均較單純使用 CO₂ 萃取時更佳。甲醇最常被用來作為修正劑，主要原因在於甲醇能與土壤樣品中之活性位置產生矽甲醇基 (silanol groups) 的鍵結，使被分析物能在萃取過程中被輕易的脫附而達成萃取的目的。利用甲醇做為修正劑來萃取底泥沈積物中之除草劑時，於萃取前直接加入少量的甲醇於 SFE 萃取室中 (SFE vessel)，經過萃取後其回收率較未添加甲醇時有顯著提昇的現象。以甲醇當作修正劑來萃取土壤中的除草劑時，控制較高的萃取溫度或是較大的 CO₂ 密度，可使回收率提高至 90% 以上；若以丙酮

作為修正劑來萃取底淤泥沈積物中之除草劑 (*s*-Triazines 與 phenylurea)，在萃取溫度 100°C、CO₂ 密度為 0.71 g/cm³ 的條件下，經過 10 分鐘的靜態萃取 (static extraction) 與 30 分鐘的動態萃取 (dynamic extraction)，並添加適量 20% 的丙酮後，兩種除草劑的回收率幾乎可達 100% (Robertson and Lester, 1994)。Reindl and Hofler (1994) 對土壤樣品中之 PAHs 進行萃取，發現在萃取溫度 80°C、萃取壓力為 40 MPa 時，以 5% 的甲醇當做修正劑，其回收率較未添加甲醇時為高，但當甲醇量提高至 10% 後，反而使超臨界流體的極性過高，回收率有不升反降的趨勢。若將傳統液-液相萃取或索氏萃取法與 SFE 做一簡單之比較，則可大略歸納出以下幾個 SFE 所具備的優點 (Robertson *et al.*, 1994)：

- 1.萃取所需時間短 (SFE 只需 1 小時，而傳統萃取法最少則需 8 小時)。
- 2.有機溶劑使用量少 (SFE 只需不到 15 mL，傳統萃取法則需 200 mL 左右)。
- 3.減少萃取過程中對有機溶劑的暴露。
- 4.萃取過程中，人員需求量少 (SFE 只需一人操作即可)。
- 5.節省分析前樣品純化 (clean-up) 與濃縮 (concentration) 的步驟。

因此，發展一系列相容於萃取極性或非極性物種的技術，在時間就是金錢 (Time is money) 的前導觀念下，SFE 萃取技術勢必成為未來發展的趨勢。由於目前國內對於 SFE 技術的開發尚未成熟，因此，本研究多以國外利用 SFE 技術來萃取固相中有機物的例子加以說明，並可將其實驗所得之最佳操作條件與萃取方法作為日後相關實驗的參考。

三、超臨界流萃取技術在污泥中清潔劑與界面活性劑的研究與應用

3.1 利用超臨界流體萃取四價銨之界面活性劑

含四價銨的界面活性劑對帶負電之物質表面具有很高的親和力，因此常被用作軟化劑及洗滌劑，在布織品的軟化中，以二酯二甲基銨 (DTDMAC) 應用最為廣泛。軟化過程中，該化合物會附著於織布表面使布料軟化，並以帶負電形式的界面活性劑產生離子對錯合物後再被帶至廢水中。由於分子之疏水性及靜電力，使其易

吸附於沈澱物或污泥上，同時此一錯合物不易被微生物分解，因此會存在於厭氧程序所產生之廢棄污泥中。

自從 1991 年以後，歐洲軟化工業的業者，以較易被微生物分解的帶酯基四價銨化合物替代先前使用的二酯二甲基銨；瑞士的洗滌工業者也自律性的不再使用此種化合物，但最近仍在巴塞隆納的海岸發現存在著大量的二酯二甲基銨化合物，其含量尚未被界定出來。

Fernandez *et al.* (1996) 實驗中，以都市污水廠中厭氧污泥及巴塞隆納的海岸沈澱物為萃取樣品，除了研究超臨界流萃取時之最佳操作條件外，另一方面觀察自業者停止二酯二甲基銨的使用後有機物在污泥中的影響。實驗過程中，採用標準品添加的方式，以 380 atm、100°C 的萃取條件，使 CO₂ 處於超臨界流體的狀態下，進行 10 min 的靜態萃取及 15 min 的動態萃取。由於二酯二甲基銨的離子性與極性皆較高，若以純 CO₂ 進行萃取時，效果並不佳，因此添加甲醇為改良劑於超臨界流體中，如此可使二酯二甲基銨在 CO₂ 中的溶解度及離子強度增強藉以改善萃取效率；另一方面，由於二酯二甲基銨屬於離子性化合物，較易於萃取過程中造成壓力控制器 (restrictor) 與管線的阻塞 (plugging)，因此，可添加 TSA (tolune-4-sulfonic acid) 離子對試劑來克服此一現象。另外，底泥沈積物中通常含有大量的硫，亦可能於萃取過程中造成 restrictor 的阻塞，若於萃取室中加入酸化後的銅粒，使其反應生成硫化銅 (CuS) 沈澱後，則可避免元素硫隨著萃取液到達 restrictor 後造成阻塞，較利於萃取的進行。最終則以氯仿 (chloroform) 做為收集溶劑，收集經解壓後 CO₂ 中的二酯二甲基銨，以氮氣在無氧狀態下乾燥後進行分析。質譜儀光譜分析確認實驗中，證實經萃取收集後，存在於污泥中之界面活性劑成分確實為二酯二甲基銨。儘管歐洲軟化工業的業者已停止對二酯二甲基銨的使用，但仍存有其他二酯二甲基銨的來源，所幸經由 1991 年至 1994 年間的觀察，發現二酯二甲基銨的含量減少了 94%。對都市污泥而言，應用超臨界流萃取法並不需添加離子對試劑，因其對萃取效率的提昇並無顯著的影響，但是若對海岸沈積物而言，離子對的添加卻可增加 30%-40% 的萃取回收率。

3.2 利用 SFE 技術萃取污泥中 LAS 與 SAS 界面活性劑之研究

Field *et al.* (1992) 針對污泥中的界面活性劑，以 SFE 萃取後並利用 GC/MS

進行定性與定量。分析所得的有機物為脂肪族與芳香族的磺酸基鹽類 (SAS and LAS)。探討動機為：

1. 瞭解污泥中界面活性劑的含量。由於一般廢水處理廠的進流水與出流水中界面活性劑含量相差極大，顯示生物處理的效果相當良好（去除率可達 80 至 90%），而由質量平衡的觀點可知，應有相當濃度的界面活性劑進入污泥中，為瞭解污泥中界面活性劑的種類與性質，因此須對污泥進行萃取及分析；
2. 分析技術的探討。由於 SAS 不具發色團，無法以 HPLC 來分析，而磺酸鹽類又屬於離子性相當大的有機物，不利於 GC 的分析，因此須以酯化的方式加以修正。酯化作用的發生位置、離子對試劑添加的選擇、分析樣品量、樣品支持物 (sample support) 的種類等均會對磺酸鹽類有機物的分析造成影響。

Field *et al.* (1992) 的實驗過程中，以 100 mg 的樣品量，在 80°C、400 atm 的條件下進行萃取後，以氯仿為收集溶劑，並注入 GC/MS 進行分析。其結果顯示使用 TBA (tetrabutylammonium hydrogen sulfate) 做為離子對試劑的效果較佳。酯化作用並不會影響 SFE 的萃取效率，污泥樣品的多寡亦不會對萃取結果造成影響，但是基於多方面考量，以 100 mg 之樣品取用量較為合適。由實驗結果可知，使用玻璃纖維濾紙做為樣品支撐的中間物，其效果較玻璃棉為佳，且根據實際樣品之定性定量的結果，不論是已消化或未經消化的污泥，均含有一定濃度之界面活性劑，其中疏水性較大的異構物（磺酸基鍵結位置最接近碳鏈尾部的界面活性劑）所佔的比例最高。此結果顯示：

1. 此界面活性劑的使用量較大、用途較廣泛，所以存在於廢水中的濃度亦較高；
2. 由於活性污泥法無法有效的去除此種界面活性劑，因此殘留的量較大。因此若要分辨何者為主要影響機制，只要對整個廢水處理流程進行質量平衡的計算即可得到答案。

四、LAS 在污水、污泥處理與汙泥土 (sludge-amended soil) 中行為之研究

LAS 為直鏈之烷基苯磺酸鹽化合物，分子量較大、結構中又含有苯環，不但相當穩定且易累積於環境中，不易被微生物所分解。自 LAS 做為陰離子界面活性劑後，有關 LAS 在污水處理系統中之行為，陸續有學者提出說明，然而實廠之實驗卻在 1985 年之後才有較積極的發展。近年來，對於不同種類的 LAS 及其異構物，均可利用新穎之分析方法，對其做定性與定量的分析。Giger *et al.* (1989) 針對 LAS 在污水中、污泥中及汙泥土中的行為提出一系列之研究，並做了以下的說明：

4.1 LAS 在污水生物處理與污泥處理中的行為

有關溶解性 LAS 在污水處理系統中的降解率，已有很多學者進行研究。以瑞士為例，生污水中 LAS 之濃度範圍約在 1-5 mg/L 之間，而放流水中 LAS 濃度已降到原水的 1%。影響 LAS 在污水處理系統中宿命的兩個主要原因則分別為液/固相分佈（吸附/脫附）以及生物轉化。液/固相分佈主要受污水處理系統中各單元之懸浮微粒 (SS) 濃度的影響，亦即在較低之 SS 濃度時 (1-100 mg/L)，如初級放流水、二級放流水和生污水，大約有 70-90% 的 LAS 以溶解型態存在於水中，當 SS 因生物作用及膠凝作用而增加至 1,000-2,000 mg/L 時，此時溶解性之 LAS 則降低至 20%；而當 SS 濃度大於 10,000 mg/L，則有超過 90% 的 LAS 將被濃縮至 SS 上。以實廠之研究對於評估 LAS 在污水處理系統中轉移、轉換等過程，更能提供進一步的解釋。根據瑞士兩個污水處理廠的研究結果，可發現以下幾個重要的性質：

1. 溶解相的 LAS 有極佳的去除率，通常二級放流水中所含之 LAS 約為進流水的 2%；
2. 活性污泥系統中之生物有相當的能力來分解 LAS (約有 80% 的 LAS 可被分解)；
3. 僅有低於 2% 之 LAS 會經由迴流污泥再回到污水處理系統中；
4. 生污水經由初級沈澱池、沈澱污泥所移除之 LAS (約 26%) 是一個重要的機制；

5. 污泥若是經由厭氧消化，則 LAS 的濃度並無明顯的減少。

4.2 LAS 在污泥土 (sludge-treated soil) 中之行為

相當多的國家將都市污水處理廠產生之污泥，經脫水後大量運用於農地土壤改良，如瑞典便有 40%-50% 的污泥應用於農地改良。直到 1987 年以前，尚無學者從事 LAS 在土壤中完整的行為研究。Giger *et al.* (1989) 提出一項田野調查研究，藉以對 LAS 在土壤中的宿命有更進一步的瞭解。研究結果顯示，LAS 在土壤中的分解速率可分為三個不同的階段：第一階段 (約 0-10 天) LAS 的消失速率非常快，緊接著為大約 90 天的過渡期，之後則為一長時間 (大於 150 天) 的抵制期 (persistence)。第一階段中 LAS 的濃度衰減多為一階反應 (first-order reaction)，而過渡期則可視為半衰期反應。LAS 在實驗的過程中 (約 330 天)，當達到某一濃度值時即不再被繼續分解，對於如此之結果，可以生物分解/吸附之間的競爭來做一合理的說明。生物分解可發生於溶液及固體表面中，一開始於溶液中及固體表面之 LAS 和土壤中微生物之親和力較佳，因此 LAS 的消失速率較快，之後微生物則必須尋找位於固體顆粒內部的 LAS 來分解，此時內部之 LAS 與微生物之親和力已遠不及固體表面之 LAS，最後甚至無法為微生物所利用。因此，具親脂性 (即疏水性大) 之界面活性劑，在厭氧條件下並不容易被分解，因而豐富的存在於厭氧穩定污泥中。若直接利用於農地改良上，可能對土壤中微生物的代謝作用造成抑制並造成其在環境上的累積。為預防此類問題的發生，一般使用之清潔劑最好具有在好氧、厭氧狀態下皆能被生物分解的特性，這些難分解之界面活性劑，其對生態造成之影響目前較不易評估，因此，從管制污染源處著手，應為當前防止其在環境中繼續累積之較佳對策。

五、SAS 在都市廢水處理系統中的宿命

SAS 為二級烷基磺酸鹽類之界面活性劑，其結構中不含苯基，較不具生物毒性，較 LAS 易為微生物所分解，因此可用它來取代含苯基的 LAS。Field *et al.* (1994) 以瑞士的蘇黎世都市廢水處理廠為實驗對象，分別在原廢水、初沈池、出流水的部份採取水樣，並於第一階段及第二階段之厭氧消化反應槽，進行污泥樣品的取樣，

另以初沈池的沈澱污泥與活性污泥以 60:40 (V/V) 的比例混合做為生污泥，針對以上六個取樣點，水樣以 C₁₈ Empore disk 進行萃取，而污泥樣品則以 SFE 進行萃取，最後利用 GC/MS 分析樣品中的 SAS。

研究結果顯示，根據六個不同採樣點分析得到的 SAS 濃度，可由整個廢水廠的處理流程中看出 SAS 的變化。SAS 在整個處理程序中的確有大部份可自水相中被移除，在出流水中可達到 99.7% 以上的去除率，但是在水相中被移除的 SAS 最後會沈積在污泥中，較難被微生物做進一步的分解，這點可由消化污泥中的 SAS 日生成量而得到證明。進入厭氧污泥消化槽之 SAS 含量與出流污泥中之 SAS 含量並無太大的差異，亦即厭氧消化處理的效果不佳，大部份的 SAS 未經分解即已放流，因此可在出流污泥中檢測到極高濃度的 SAS。

關於 SAS 的含量在整個廢水處理廠流程中的變化情形，可藉由進一步的說明以利於瞭解。含有 SAS 界面活性劑的生污水進入廢水處理廠後，先經初沈池藉由沈澱作用，去除約 15.6% 的 SAS，再經活性污泥的作用將 SAS 由水相中移除將近 99.7%，最後經由終沈池出流，然而在活性污泥系統中仍有部份難分解的 SAS 被轉移至污泥。經由初沈池沈澱的污泥和活性污泥混合後，一同流至厭氧污泥消化槽中進行穩定消化，最後仍有 16.3% 具難分解結構的 SAS 會被殘留。由此可知，在整個廢水處理程序中，總共約有 83.4% 是真正被礦化或是被微生物分解吸收的部份，此結果顯示 SAS 亦並無法在廢水處理過程中被完全去除。

Giger *et al.* (1989) 對 SAS 工廠出產之商業 SAS 產品進行分析，其中以較易被微生物分解的含 14 或 15 個碳數為主的 SAS 佔主要成分，但是在經過傳統的處理程序後，易為微生物分解的部份明顯減少，因此不易被微生物分解的部份 (16 或 17 個碳數以上組成之 SAS) 比例即明顯突出。由此可判定，大於 16 個碳數以上的 SAS 並不易在廢水處理程序中，經由生物的作用而去除；由另一觀點來看，可以推測 SAS 的毒性會隨著其碳數的增加而增加它對生物的危害。LAS 的特性恰與 SAS 相反，透過實驗的結果，主要的影響因子為 SAS 與 LAS 氧化機制的不同。SAS 的氧化機制主要以氫氧官能基 (hydroxyl group) 鍵結於 α 位置的碳，使 SAS 最後具有類似醇類的性質以利於氧化的進行；而 LAS 的氧化機制則以 ω -oxidation 與 β -oxidation 為主，此為造成兩者差異的主要因素。

綜觀以上諸點，可得下列三項簡單的結論：

- 1.由整個廢水處理廠中 SAS 的質流平衡 (mass and flow balance)，可以得知廢水中的 SAS 約有 99.7% 可被移除，如此與 LAS 在經過整個廢水處理程序後具有 98% 移除效率之結果相近。
- 2.83.4% 的 SAS 可經由處理後被完全礦化或被微生物所分解利用，但仍有 16.3% 難分解的 SAS 殘存在厭氧消化污泥中；主要能被分解、礦化的 SAS 多以 14-15 個碳數為主，最後殘存在污泥中的部份，以 16 個碳數以上為組成成分的 SAS 為主要部份。
- 3.在 SAS 的產品分析後，希望能藉此建議、或藉由管制 SAS 的製造業者，控制 SAS 的產品品質，改以生產較易被微生物分解之 14-15 個碳數為主的 SAS 產品，如此亦可抑制難分解的 SAS 繼續地在污泥中累積。

六、污泥於農地土壤改良之應用及現況

關於污泥之再利用，不論是應用於農地改良、濱海地區之填海、甚至是建材上的利用，均可使污泥再次利用以達廢棄物資源化的目標，此觀念已成為近年來各國環保學者注目的焦點。然而有關這方面的研究與開發，國內卻著墨不多；反觀西方國家，污泥之再利用使之資源化以利其永續發展的相關研究，卻比亞洲國家早起步了將近二十年，因此，本文多以國外之應用實況為例，對污泥應用於農地利用時，其所可能遭遇的問題，或其對環境、人類可能造成之影響作一全盤之評估。

污泥或其他有害廢棄物以掩埋為最終處置的方式是現今丹麥政府逐漸重視的工作。過去此類廢棄物中含有部份的營養物質，可作為肥料再行利用，但近年來卻因石化工業的興起，使得污泥中含有許多化學成分或難以分解的毒性物質，造成環保人士對於污泥掩埋處置所可能導致的環境問題及健康影響紛紛抱持不同的意見。丹麥政府也有鑑於此，遂於 1997 年對於每乾重污泥中有可能導致危害的重金屬、化學物質及其總氮 (TN)、總磷 (TP) 的含量都予以規定其最大限值，環境主管部門並於 1995 年中旬就著手於各項污染物種的鑑定及針對各污染物訂定相關的排放標準，此外並成立一研究小組針對丹麥國內 19 種不同來源的污水處理廠產

生之污泥進行成分分析及毒性試驗，其結果指出 PAHs、LASs、NPEs 及 DEHPs 為主要有害的污染物種，並透過風險評估的技術來將污染物對環境可能造成之影響加以量化 (Madsen *et al.*, 1997)。

6.1 評估暴露途徑

污泥經掩埋處置後，其中之污染物質主要暴露之途徑有直接與間接兩種；如圖 1 所示：

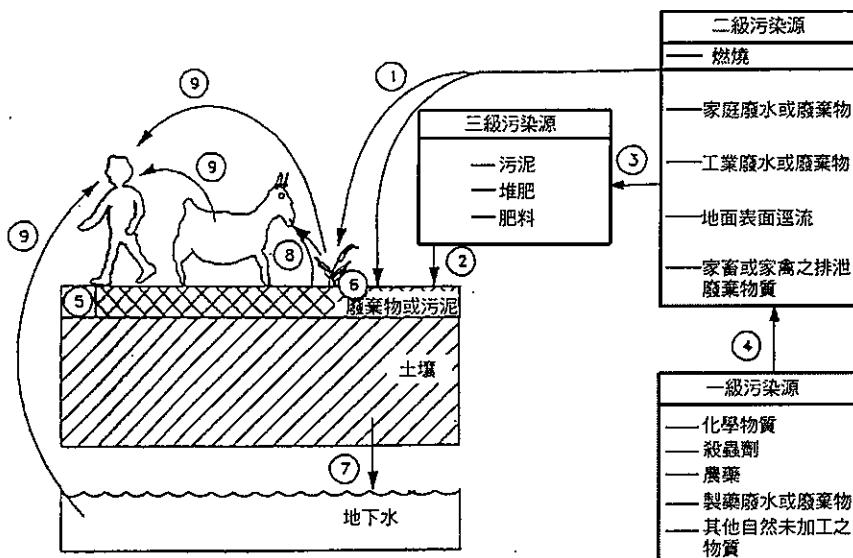


圖 1 污泥中污染物質於農地利用時之主要暴露途徑

污泥中所含的污染物種包含化學藥品、殺蟲劑、農藥、重金屬、清潔劑及營養鹽等，另一方面，掩埋場的掩埋物質亦可能包括家庭廢棄物、工業廢棄物、地表逕流水及家畜的排泄物，若這些物質直接掩埋於土壤中，其中所含的污染物質可能經

由植物吸收作用或藉由草食性動物的覓食行爲等途徑，最後傳達於人體，並透過生物濃縮作用而對人類健康構成威脅；另外，污染物質亦可經由擴散作用或其他複雜的機制而污染土壤、水域，進而影響各個微生物種、族群之間的生態平衡。

6.2 評估目標、特性及準則

進行風險評估之前先應確定評估的目標，之後再依照評估項目的特性訂定評估的準則，如此風險評估所得到的結果較具有客觀的代表性。以評估污泥處置的風險為例，首先應瞭解各污染物種的物化特性，再針對各個不同的產生源、暴露途徑、影響因子等項目予以分析，最後則根據風險評估的理論，將污染物的危害度及危害指標予以量化。評估污泥的處置風險中，必須清楚污泥如何被產生及其用途等，並且考量整體經濟因素及環境因素，最後才判定污泥是否應該以農地利用、掩埋的方式來處理，或有其他較可行的替代方法來處置，如此所做的風險評估較具代表性及意義。因此，針對各個不同污染物質所可能造成的污染濃度，科學家們透過物化及生物實驗的資料，再加上風險評估的安全係數運算，對不同的受體，訂定評估時的預警濃度，並以 $PNEC_{soil}$ (predicted no-effect concentration in soil)、 $PNEC_{plant}$ (predicted no-effect concentration in plant) 及 $PNEC_{groundwater}$ (predicted no-effect concentration in groundwater) 來分別表示污染物或有機物在土壤中、植物體內及地下水中，造成最低影響時之濃度，藉此來量化污染物的危害程度。

6.3 鑑定危害因子、暴露途徑及其風險評估

瞭解各污染物的特性之後，可針對其不同的暴露途徑所可能造成的影響作一評估，以下則針對農作物的吸收作用、地下水體的污染、生物體的危害進行說明及比較：

6.3.1 農作物的吸收作用

考量農作物對污染物的吸收時，必須先做下列的假設：

1. 在土壤中污泥污染物的濃度必須在丹麥法規所容許之最大濃度範圍內，並且採樣時取離地表 10 cm 處之表土；
2. 假設植物所吸收的污染物質均來自於土壤中，再經由生物濃縮作用累積至植物體內，並以胡蘿蔔為實驗對象，進行其對污染物之吸收試驗，以求取相關植物的吸收率資料；

3.針對不同種類的植物，皆假設其對污染物質之濃度有最大的吸收。

根據以上的假設，再分別對於金屬物質、有機物質、無機物質等相互間之因素的考量進行生物濃縮因子 (bioconcentration factors) 的風險評估，亦即以 PAHs、NPEs、DEHPs、LASs 與 Trichlorobenzene 等污染物種為對象，來判定植物對於此類污染物的吸收濃縮能力；其結果可以一風險評估後所得之商值來表示其生物濃縮的程度，藉此來量化植物吸收污染物的最低限值，此一表示方式可讓人們清楚的瞭解並更重視污泥以掩埋的方式處置時所可能衍生之植物吸收效應。

6.3.2 地下水體的污染

當污泥以農地利用的方式進行掩埋時，其中所含之親水性污染物質，亦可能經由溶解後入滲至地下水系統中，因此，可由地下水體被污染的情形作如下三點假設來證明：

- 1.大部份的污染物質都易溶解在水中，且其中一大部份被植物所吸收，另一部份則藉由入滲作用而到達地下水體；
- 2.土壤環境中有最大的污染物含量存在；
- 3.不同的污染物種在地下水體或土壤中有不同的吸附特性及濃度。

以 LASs 為例，取自丹麥 17 個都市廢水處理廠之水體樣品中的平均濃度為 2,000 mg/L，相較於其他物種則其濃度明顯高出許多；而 DEHPs 的平均濃度為 55 $\mu\text{g}/\text{L}$ ，最大之量測濃度為 310 $\mu\text{g}/\text{L}$ ；此一結果顯示這些污染物（包括 PAHs、NPEs、DEHPs、LASs）可以高濃度的方式存在於污泥的滲出水中，再入滲於地下水體內，因此，存在於地下水體內之污染物含量是不應被忽略的。

6.3.3 對生物體的危害

污染物質可經由食物鏈 (food-chain) 或食物網 (food-web) 的途徑，而使其藉著生物濃縮作用 (biomagnification) 進入生物體內累積，進而造成生物體的病變，例如：昆蟲的變異、土壤細菌相的改變、植物生長週期發生不正常的變化等，而最終則會間接的影響人體的健康，因此，可利用 LC_{50} 及 EC_{50} 來量化污染物對生物的影響。透過生物毒性試驗，可以將各種污染物質對於植物或其他物種的影響予以量化，藉此來規範污染物質存在時之最高容許濃度。

6.4 建議污泥處置最低限值

透過分析丹麥家庭污水之 19 種樣品後，發現以 PAHs、DEHPs、NPEs、LASs 此四種污染物與污泥中有機剩餘物質有密切的關係，同時被丹麥政府視為優先列管監測的主要物種。關於這些有機物在污泥中的最大容許濃度已在 1996 年 9 月丹麥部長級會議中通過，大致內容如表一所示。

表 1 污泥中主要有機污染物之限制值

(根據 1996 年 9 月 16 日丹麥部長級會議第 823 號規定)

列管之有機物種類	至 1997 年 7 月 1 日前之有效限值 毫克/每公斤乾重污泥	至 2000 年 7 月 1 日前之有效限值 毫克/每公斤乾重污泥
直鏈烷基苯礦酸鈉 (LAS)	2,600	1,300
11 種多環芳香烴碳氯化合物 (PAH) ^a	6	3
壬酚與壬基苯酚乙氧基醇類 (NPE) ^b	50	10
鄰苯二甲酸二乙基己酯 (DEHP)	100	50

^a Acenaphthene, phenanthrene, fluorene, fluoranthene, pyrene, benzofluoranthenes (b+j+k), benzo(a)pyrene, benzo(ghi)perylene, indeno(1,2,3-cd)pyrene

^b Nonylphenol and nonylphenolethoxylates with 1-2 ethoxy-group

PAHs 的濃度在一般污泥樣品中平均約為 0.3 mg/kg (乾污泥重)，主要來源多因石化燃料經不完全燃燒後產生，再經由各種途徑最後進入污泥中，最佳的控制方法即為由直接控制污染源著手。PAHs 的被分解能力隨著其環數的增加而降低，因此，當一多環之 PAHs 化合物吸附於土壤顆粒上時，很有可能無法被微生物分解而經年累月的存在於土壤中。LAS 的濃度則平均在 0.1-16 g/kg (乾污泥重) 左右，其主要來源多因界面活性劑等清潔用品的使用而產生；由於 LAS 在好氧條件下比厭氧的情況更易於被微生物分解，同時存在於污泥中的濃度遠比其他有機污染物

的濃度高出甚多，因此更易為植物所吸收而造成生物毒性，影響的範圍亦較大。

NPEs 於一般污泥樣品中的平均濃度約在 0.3-67 mg/kg (乾污泥重) 之間，其主要來源亦是因界面活性劑、清潔用品、化妝品及工業用之乳化劑或農用殺蟲劑的使用而產生；NPEs 不論是長鏈或短鏈的結構都具有類似賀爾蒙的構造，使其更易經由生物累積作用而對動植物造成嚴重的毒害，尤以長鏈的 NPEs 造成的影響更為顯著，且亦隨著入滲而影響地下水質。與 NPEs 有類似構造、並對生物有相似毒害影響的有機污染物質為 DEHPs。主要來源為工業上軟化劑之使用及油漆的添加物，平均濃度約在 4-170 mg/kg (乾污泥重) 之間，雖然有少部份的 DEHPs 在厭氧及好氧的條件下會逐漸被微生物所分解利用，但是對動植物的毒害仍是不容忽視。

根據以上所得之結果，透過污泥樣品分析來瞭解污泥中之組成，將有助於污泥處理及後續處置的程序設計，並且可利用風險評估的觀念來決定污泥處理與處置的決策，判斷掩埋法是否具可行性及一定的開發潛力；關於此階段之工作，長久以來，一直是丹麥政府努力進行的方向，相信不久之後，對於污泥處理與處置的風險評估觀念之建立亦會成為我國未來的環保課題。

七、污泥管理之應用現況及其未來趨勢

經濟與環保之考量為現今影響污泥管理與規劃的主因，污泥的產量在未來亦會隨著廢水處理量的增加而增加，其中所含的污染物之複雜性亦會提高，同時隨著放流水標準的提高，欲降低其危害性並合乎法規標準的困難度亦隨之上升。污泥中污染物質對環境及人體健康之衝擊一直受到大眾的廣泛注意，而在污泥處理與處置的過程，如運輸、土地利用等，皆會直接影響民眾的生活，因此，不當的處置將十分容易引起民眾的反彈而導致計畫失敗。污泥管理的成本相當高，從污泥的產生至其最終處置，所需之成本約為污水廠建造與操作費用的百分之五十，因此一個完善的污泥管理計畫則必須同時兼顧其經濟效益與民眾之接受度。1997 年 4 月在丹麥哥本哈根舉行的研討會議上，以加拿大的污泥管理方案為例，提出對此觀念的說明。

加拿大在 1981 年之污泥年平均產量為 422,000 公噸 (乾重)，其中 158,000 公噸

以焚化及掩埋的方式處理，佔 37%，122,000 公噸則應用於農地利用上，佔 29%，而剩餘的 142,000 公噸則以氧化塘的方式處理。安大略省的污泥產量，在 1981 年為 192,000 公噸，近 60,000 公噸的污泥被利用於農地改良上。在 1988 年間，污泥產量增加至 360,000 公噸，但以土地利用的處理方式之比例卻沒有相對的增加，主要原因在於污泥的性質已日趨複雜化 (Campbell *et al.*, 1997)。

7.1 污泥性質

都市廢水主要由家庭污水及事業廢水所組成，因此廢棄污泥中所含的有機物質與營養物質主要來自家庭污水，而重金屬與其他有機污染物則可能來自工業廢水。

7.1.1 重金屬

污泥中重金屬與有機污染物之濃度高低對於土地利用的影響極大，這些污染物可能會在土壤中累積而對農業及環境造成傷害。目前有關重金屬在土壤中的宿命及其影響已有許多資料可供查詢 (Campbell *et al.*, 1997)；另一方面，含重金屬之污泥用於農地改良時，對於其中之重金屬含量亦有明確之限制。

7.1.2 有機污染物

污泥中有機污染物的組成複雜、種類繁多，不僅分析鑑定上十分困難，且往往成本相當高，常需分析人員做密集的萃取，同時針對不同的有機物常需特定的分析方法與儀器，因此關於這方面的資訊與研究要比重金屬來得缺乏。所以，當一含豐富有機物的污泥應用於土地改良時，需考慮污染物的可能種類與濃度高低，評估是否會對環境造成影響，然而當前各國對於污泥利用於農地時，對於其中有機物的種類、含量，皆缺乏明確的限制。

7.2 影響污泥管理方案的因素

7.2.1 公共問題(Public Involvement)

在美國、加拿大及歐洲地區，污泥經處理後利用於農地之計畫，已有許多成功的例子，在計畫進行的整個過程中，民眾的配合與參與皆扮演了重要的角色，有時甚至會是計畫成功與否的關鍵。”Not in my backyard” 的觀念深植人心，因此決策者應提供正確的資訊並使人們瞭解計畫之利益。另外成立指導委員會與民眾建立良好的溝通亦是十分有效的方式 (Campbell *et al.*, 1997)。

7.2.2 許可權分配制度(Permitting)

許可權分配制度目前在許多已開發國家已被廣為利用，其目的仍在於欲達到一個預期的處理標準；不過，此制度的缺點容易過於複雜且較不具彈性，因而較易喪失原來設定此制度的目的。許可權的分配同樣易受到民意的影響。以焚化爐為例，由於民眾接受度低，在一些地區其地方政府甚至會限制這項技術的應用。而一些新穎技術不易獲得實廠操作經驗與結果來取信認可機構，這樣的結果對於新穎技術之開發無疑的是一種障礙 (Campbell *et al.*, 1997)。

7.2.3 大眾傳播(High profile media issues)

大眾傳播在目前這個資訊爆炸的時代有著十分重要的地位，但並不代表人們可以藉此從中獲得正確而客觀的訊息，同時容易受到有心人士的利用而刻意將事實掩蓋，甚至因此而導致管理計畫受到不必要的阻礙而無法落實 (Campbell *et al.*, 1997)。

7.2.4 民營化(Privatization)

給水廠及廢水處理場之民營化，在過去二十幾年來一直是被熱烈討論的話題；在英格蘭及威爾斯境內，所有的飲用水及都市廢水處理廠已在 1990 年時完成民營化；在法國，有將近 80% 的飲用水是由民營水廠所供應；在加拿大，水廠之民營化亦是勢在所趨，實際民營化的例子已不少，而在安大略省其中一些地區的污泥土地利用計畫皆是由民營化機構執行，同時均具有令人滿意的成效 (Campbell *et al.*, 1997)。

民營化之優點為較國營事業存在較大的利益，民營化以個人資本為出發點，以利益之獲得為考量基準，因此將採用較低成本的設備來追求較高之處理效率，減少不必要的開支，並選擇合理而符合經濟效益的方案以提高計畫之可行性。

7.3 未來污泥管理之趨勢

7.3.1 土地利用 (Land application)

土地利用仍是未來污泥處置的主要方法，對小型污水處理廠而言，較具經濟效益且需承擔的風險也較小。在美國，污泥作為土地利用之前提，必須是對土壤、水質、動植物及人類健康已做好適當的保護。對於有機污染物在這一方面的評估研究尚十分缺乏，除非是某些經主管機關認定之特殊難分解有機物存在，否則當污泥被應用於自然土壤中，其中大部份之有機物將會隨著時間而逐漸由微生物所降解，因

此相對產生的風險較小。污泥應用於土壤上為一具有高經濟效益的處理方法，為了避免民眾受到錯誤資訊的誤導，應適當的教育民眾正確瞭解土地利用法的優點及其施行後對環境與人類的利益貢獻。

7.3.2 堆肥化處置 (Composting of sludges and other organic wastes)

堆肥 (composting) 一直被視為”綠色科技”，亦是長久以來普遍被應用於廢棄物處理的方法之一，但是，由於整個堆肥的過程中若控制不當，會產生嚴重的惡臭而散逸至大氣中，較易引起附近居民的反彈；另一方面，堆肥產品的品質及產量不穩定，同時缺乏市場，因此目前幾乎不易見到堆肥廠的存在。不過，堆肥法仍具有不容取代的優點如價格低廉、有機物質含量高等，因此堆肥技術若能克服如前所述的缺點，如改以密閉廠的方式進行，建立可靠的行銷市場，都將有助於堆肥技術的推廣。

7.3.3 肥料生產 (Fertilizer production)

污泥經乾燥後與其他有機物質混合，使其所含之營養成分可以均衡的提供農業利用。不過，由於污泥乾燥的成本較高，因此對於長期市場的佔有率及競爭力之評估，都必須做更慎密的考量。

7.3.4 焚化 (Incineration)

焚化法一直是一般民眾接受度較低的處理方法，主要的原因在於焚化法會造成空氣之二次污染及飛灰處置的問題。目前焚化爐的空氣污染防治技術已可達合乎排放標準之能力，但其缺點為設備與技術費用皆相當昂貴而必須考慮經濟效益等問題。底灰中所含的金屬若為非水溶性，以掩埋法處置時，較不易發生滲出 (leaching) 的情形，不過，由都市固體廢棄物焚化所產生的飛灰，其中所含的可溶性金屬濃度一般均偏高，若以掩埋法來處置此類飛灰、底灰，則需注意日後是否會發生滲出的問題，避免再次造成土壤與地下水的污染。目前焚化廠選址及擴建所面臨最大的阻力來自於民眾的反對壓力，在某些地區政府甚至明文禁止焚化爐的設立，但以焚化法來處理廢棄物，具有極佳的減量效果，並可減少運輸成本，其操作亦可不受氣候的影響，另外，對於一些組成特別、無法以農地利用處置的污泥，以及在許多人口密集的大都市，焚化法依舊扮演了相當重要的角色。

7.3.5 新穎技術的開發 (New and emerging technologies)

對於新穎技術的開發，必須具有成本低與操作彈性佳之特性，但在管制機構尚未獲得實廠操作資料來證明此技術的可行性時，新穎技術較難獲得支持，同時由於不確定性高，通常需要較多的後援設備以防突發狀況的發生，不但大大的抵銷了經濟效益，因此也較不易為業者及民眾所接受。

利用熱轉換法將污泥變成液態燃料的方式，目前已有模廠 (pilot-scale plant) 證實其可行性且同時具有極高的發展潛力 (Campbell *et al.*, 1997)。此法不受污泥性質的影響，與焚化法同樣的具有相當良好的減量效果，而最終污泥中有 50% 的能量可以液態石油的形式回收，並且便於儲存與運送。關於此法之推廣與研究，目前在澳洲的 Perth 正在建立實廠即將進行運作。將污泥焚化後的底灰應用在建築材料上為一種風險性較低、但相對的經濟效益亦不高的處置方式。焚化法產生之底灰如果送至掩埋場處置，在掩埋費用較低的情況下，將為十分經濟的處理方式；不過，以日本為例，由於掩埋處理所需成本較高，所以焚化後之底灰多改以玻璃化的方式來取代掩埋。

水相氧化法亦是近年來開發的新技術之一，其基本原理是將污泥置於 1,200-1,500 公尺的地洞內，使其在高溫高壓的環境下，完全被氧化為二氧化碳、水和惰性灰。這樣的處理方式不但具有污泥殘餘量少、能源回收性高、佔地空間小等優點，並且可完全破壞污泥中的有機物。目前此項技術在荷蘭已有實廠建造完成，不久將會有相關的操作成效、運作成本等數據資料可供進一步研究 (Campbell *et al.*, 1997)。

鹼穩定法之基本原理，為將脫水後之污泥與強鹼性物質混合，經過七天的完全反應後，成品呈現顆粒狀且幾近無臭的程度，即可直接當作土壤之調理劑及肥料。在美國及世界上部份地區，鹼穩定法已成為商業化的技術，產品也具有一定的市場，唯當其用於農地利用時，必須注意其中重金屬含量是否會對環境造成影響。污泥中的重金屬含量較低時，可以較低成本的方式再利用，因此近年來有不少利用生物或化學方法嘗試將污泥中重金屬溶出移除的研究，均對環境之改善具有極高的貢獻；另外，對於污染源之管制亦是減少污泥中重金屬含量的良策之一。

由於工業污染、政府規範及民眾對環境改善之期望不斷的在改變，使得未來對於污泥管理與處置方式之規畫，很難做準確、實際的預測；因此，對一個環境規劃

與設計者而言，必須對於處理技術之發展及污泥組成的變化具備充分瞭解的能力，以期建立完善且具有彈性的規劃方案，配合多種處理方法，即可達成降低風險之目標。

八、結論

由國外數個污水處理廠的資料得知，污泥中之有機物，不論其成分或含量，皆佔了相當大的比例；以最普通的家庭污水而言，主要的污染物種仍以清潔劑為大宗，國外已有許多利用 SFE 萃取污泥中各種型式清潔劑，且能對萃取後之有機物建立分析資料庫，藉以瞭解有機物之性質而利用不同程序進行處理，更重要的是可成功的將其廢棄污泥進一步資源化。反觀國內對這方面的研究與技術之發展，卻是寥寥可數；以污泥利用在農地上而言，西方國家發展之技術更是遙遙的領先了國內有長達二十年之久，不但可將污泥再利用，更可減少廢棄物的增加，而使其轉變為資源以供永續利用，如此作法，在國外已獲得良好的成果，其應用潛力及價值將日益受到肯定。因此，此項技術可做為國內各學術研究單位之借鏡，以期日後能真正應用在實廠操作上，相信在不久的將來定能與歐美先進國家並駕齊驅，並在國內蓬勃的發展。

參考文獻

1. Field, J. A., Miller, D. J., Field, T. M., Hawthorne, S. B. and Giger, W. (1992). Quantitative determination of sulfonated aliphatic and aromatic surfactants in sewage sludge by ion-pair/supercritical fluid extraction and derivatization gas chromatography/mass spectrometry. *Anal. Chem.*, 64(24), 3161-3167.
2. Robertson, A. M.. and Lester, N. (1994). Supercritical fluid extraction of *s*-triazines and phenylurea herbicides from sediment. *Environ. Sci. Technol.*, 28(2), 346-351.
3. Reindl, S. and Hofler, M. (1994). Optimization of the parameters in supercritical fluid extraction of polynuclear aromatic hydrocarbons from soil samples. *Anal. Chem.*, 66(11), 1808-1816.

- 4.Fernandez, P., Alder, A. C., Suter, M. J.-F. and Giger, W (1996). Determination of the quaternary ammonium surfactant ditallowdimethylammonium in digested sludges and marine sediments by supercritical fluid extraction and liquid chromatography with postcolumn ion-pair formation. *Anal. Chem.*, 68(5), 921-929.
- 5.Giger, W., Alder, A. C., Brunner, P. H., Marcomini, A. and Siegrist, H. (1989). Behavior of LAS in sewage and sludge treatment and in sludge-treated soil. *Tenside Surfactants Detergents*, 26(2), 95-101.
- 6.Field, J. A., Field, T. M., Poiger, T., Siegrist, H. and Giger. W. (1995). Fate of secondary alkane sulfonate surfactants during municipal wastewater treatment. *Wat. Res.*, 29(5), 1301-1307.
- 7.Madsen, T., Kristensen, P., Samsøe-Petersen, L., Tørsløv, J. and Rasmussen, J. O. (1997). Application of sludge on farmland-quality objectives, level of contamination and environmental risk assessment. *Specialty conference on: Management and fate of toxic organics in sludge applied to land*, 30 April-2 May 1997, Copenhagen, Denmark.
- 8.Campbell, H. W. and Webber. M. D. (1997). Biosolids management in Canada: Current practice and future trends. *Specialty conference on: Management and fate of toxic organics in sludge applied to land*, 30 April-2 May 1997, Copenhagen, Denmark.