

## 利用河川微生物的 PRTR 管制化學物質生物分解性之評估

### Evaluation on Biodegradability of PRTR regulated chemicals by river microorganism

董榮輝

#### 摘 要

本研究利用二種生物分解模擬試驗法( TOC 阪大法及 River die-away 法)及生物分解特性之模型分析來評估 19 種 PRTR 管制化學物質於水中的生物分解性。於 TOC 阪大法的試驗中，19 種試驗物質之生物分解模式可分為三大類，亦即 1)短時間的延遲時間後迅速分解，2)短時間的延遲時間後緩慢分解，3)長時間的延遲時間後緩慢分解；其中，絕大部分的試驗物質於不同的取水地點或季節變化中呈現出些許差異的生物分解速率。由實驗結果進行模型分析後顯示，延遲時間、半生期、完全分解時間三者之間存在著有意義的相關。於 River die-away 法的試驗中，相較於 TOC 阪大法，試驗物質雖然呈現出較快的生物分解速率，但其生物分解速率的差異並不影響其分解模式。本研究的結果暗示著可以採用一些代表物質作為標準物質來表示大多數化學物質分解性之可能性。

#### Abstract

To evaluate the biodegradability of 19 PRTR regulated chemicals in river water, two biodegradation simulation tests (TOC Handai and River die-away method) and model analyses of biodegradation characteristics were carried out. In TOC Handai method, degradation pattern of the tested chemicals could be divided into three categories i.e., 1) rapidly degraded after short lag time, 2) gradually degraded after short lag time and 3) gradually degraded after long lag time. Most of the chemicals showed some differences in the degradation rate with the sampling points or with seasonal change. The model analyses of the degradation results showed that there are correlations between lag time, half life time and maximum degradation rate. Similarly, in River die-away method, most of the tested chemicals showed higher biodegradation rate than in TOC Handai method.

However, these differences on the degradation rate did not affect the degradation pattern. These results suggest the possibility to show biodegradability of most of the chemicals by some representative chemicals as standards.

## 目 次

- |           |
|-----------|
| 一、序論      |
| 二、實驗材料及方法 |
| 三、實驗結果及討論 |
| 四、結論及未來展望 |
| 五、參考文獻    |

關鍵詞：biodegradation, PRTR chemicals regulation law, Yodogawa river, seasonal change, simulation test

## 一、序論

### (一) 關於 PRTR(Pollutant Release and Transfer Register)制度

截至今日，已於美國化學協會中登錄的化學物質已超過 2200 萬種，並且以每年 2000~3000 種的速度持續增加<sup>1</sup>；而其中約 7~8 萬種化學物質被大量使用於工業生產。如此龐大數量的化學物質在為我們提供了良好生活品質的同時，其在製造、流通、使用、廢棄等各式各樣的階段中，排放到整個大自然環境中，其結果不單只有人類，對於所有棲息於大自然的動植物亦可能帶來不良的影響。近年來，國際癌症研究機關對於化學物質進行試驗，其結果指出，於試驗的 885 種化學物質中，388 種具有致癌性或有致癌的疑慮<sup>2</sup>。另外研究報告指出，因 1996 年美國 Colborn 所著「失竊的未來」一書出版而備受矚目的外因性內分泌擾亂物質至今約有 70 種<sup>3</sup>；其中並包含如塑膠原料的雙酚 A(Bis-phenol A, BPA)、塑膠可塑劑的鄰苯二甲酸酯(phthalate esters, PAEs)等在我們日常生活中切身使用的物質；因此，對於化學物質安全性及管理也日益被重視。於此背景下，有害化學物質排放移動量申報制度開始逐漸被倡導。

#### 1、PRTR 制度的演進背景

所謂 PRTR 即為掌握、收集、公佈各式各樣具有有害性化學物質從何種產生源，於環境中排放出多少，亦或包含於廢棄物中，被運送出事業所外等資料之流程<sup>4</sup>。

1984 年，因印度 Bhopal 的工廠事故，關於化學製品生產使用設備的危險、有害化學物質的種類、量及其對環境的影響之關心也日益升高。1986 年美國立法通過 EPCRA(Emergency Planning and Community Right-to-Know Act, 緊急應變計畫及區域社會之知的權利法)，而可稱為 PRTR 制度之雛形的 TRI(Toxic Chemical Release Inventory)制度也包含於其中。1992 年於巴西開議的聯合國環境開發會議(地球高峰會議)中所議決的「21 世紀行動計劃書」內容中，有害化學物質的管理亦被視為國際性的課題而被討論；1996 年 OEDC(經濟協力開發機構)亦視其為因化學物質所形成之環境污染的未來預防政策，而對其加盟國勸進，促其實行 PRTR 制度<sup>5</sup>。

#### (1)國際社會之實行現況

目前，雖然和 PRTR 相類似的制度已於國 廣泛地推展，但各國的實施內

容也有些許的差異。如表 1.1 所示，以各國中所選定的對象物質的範圍為例，美國約有 620 種，英國約有 150 種，而日本則有 354 種，而有所不同。此外，有義務申報業者和沒有義務申報業者的區分基準也依各國的國情而有所差異<sup>6</sup>。

#### (2)日本之化學物質管理現況<sup>7</sup>

在日本迄今為止，其關於化學物質管理為如表 1.2 所示，於化學物質的製造至廢棄為止一連串的循環中，制定數量不少的法律，對環境風險大的化學物質則實行個別的限制。此外，在化學物質的毒性或因其所造成的環境污染明確後，則實行更嚴格的強制限制。

雖然對環境風險大的化學物質實行了必要的限制，但因多數的化學物質多少均具有某種程度的環境風險，與其消極的對於特定的物質進行限制，不如積極的使全體化學物質的環境風險減少。

因此，不僅是政府方面，業者、全體國民、非營利法人機構也有必要從自身的立場來參予含有環境風險之化學物質的排放削減。為此，首先「何種物質，以多少的數量，從何處移往何處」之情報共享為第一要務。此外，為了評量個別活動、對策的效果，定期的追蹤、掌握化學物質的排放情形亦為重要事宜。

在此背景下，於 1996 年 OECD 的勸告後，日本政府開始致力於 PRTR 制度的導入。在政府方面，於設置「PRTR 技術檢討會」，進行各式各樣審議的同時，也開始各種試驗事業。1990 年於國會中通過並公佈「特定化學物質之環境排放量的掌握等及管理改善之促進」法案。依據此法，適用對象之業者從 2001 年度開始掌握對象物質在環境上的排放量，日本的 PRTR 制度也正式啟動。

PRTR 法的實施流程及情報流向如圖 1 所示。PRTR 對象業者被賦予申報之義務。其需依各個物質來掌握對象物質排放至環境(大氣、水、土壤)中的排

表 1.1 PRTR 制度之各國比較<sup>a</sup>

國名	制度	對象物質	對象設施	申報資料之處理	開始時間
美國	TRI(有害物質排放目錄)	約 620 物質	製造業等(以指定業種、員工數及每年使用量來區分)	公佈個別資料及彙總資料	1986 年
加拿大	NPRI(全國污染物質排放目錄)	268 物質	製造業等(以指定業種、員工數及每年使用量來區分)	公佈個別資料及彙總資料	1993 年
澳大利亞	NPI(全國污染物質目錄)	90 物質	製造業(依每年使用量)	公佈個別資料及彙總資料	1998 年
英國	PI(污染目錄)	約 150 物質	製造業等(列舉業種，以每年排放量來區分)	公佈個別資料	1990 年
荷蘭	IEI(個別排放目錄系統)	約 170 物質	須經環境管理法核准的設施	公佈彙總資料(個別資料亦可以利用別的方法查閱)	1974 年
日本	PRTR(環境污染物質排放、移動登錄)	354 物質	製造業等(以指定業種、員工數及每年使用量來區分)	公佈彙總資料(個別資料依申請而公開)	2001 年 4 月

表 1.2 日本國內主要化學物質管理之相關法律

1、化學物質製造・使用之相關法律	化審法 勞動安全衛生法 農藥取締法
2、化學物質輸送之相關法律	船舶安全法 航空法 道路法
3、化學物質排出・廢棄之相關法律	大氣污染防治法 水質污濁防止法 廢棄物處理及其清掃關係法

放量和包含在廢棄物中移動的數量，經由都道府縣，向政府進行申報。政府將申報的資料檔案化、以物種、業種、區域來區分彙總並公佈。另外，若有請求的情形下，亦必需公開個別事業所的資料。檔案化的資料則送到都道府縣，都道府縣則應地區的需求，獨自彙總公佈。

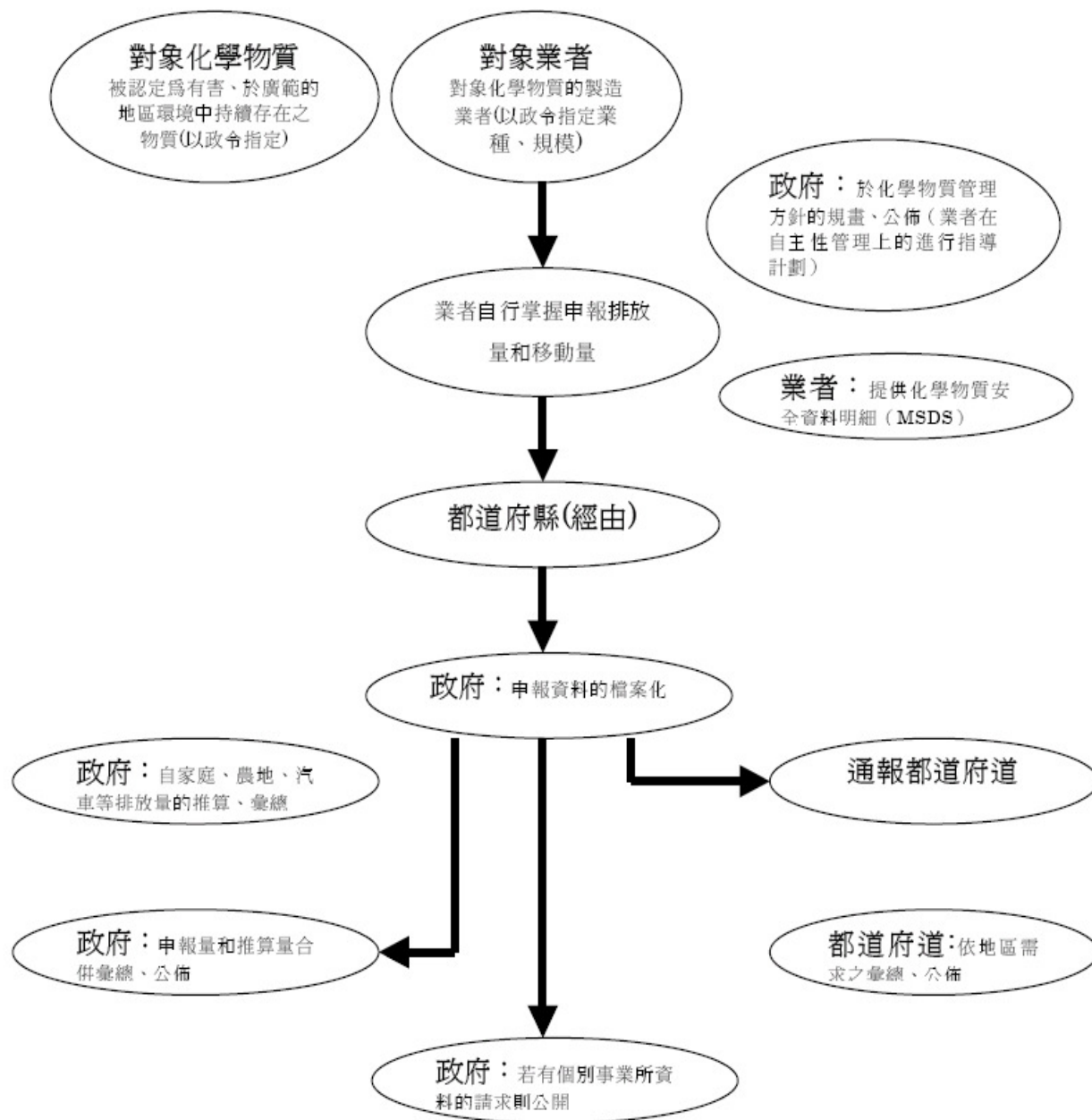


圖 1. PRTR 制度的實施流程及情報流向。

## 2、PRTR 制度今後的課題

雖然目前 PRTR 制度已經實行，但如何可以獲得更佳的效果，我們可以從以下幾點來考慮。

首先，關於 PRTR 法本身而言，目前雖然指定了 354 種第一類指定物質，但和現今流通之化學物質的數量相比，可說是九牛一毛。因此，今後隨著生態影響評估和環境分析結果，有必要進行追加新的指定物質或第二類指定物質更改為第一類指定物質等的檢討。另外，目前所使用的第一類指定物質若為營業秘密的情形下，其可經由向環境省提出申請，其相對應化學物質分類名稱來

取代第一類指定物質名稱之配套措施；因此對於此類情形應當注意如何適當的判定，而不成為將來的管理漏洞<sup>10</sup>。

於政府方面，如何透過各種媒體，使企業及國民理解，而徹底實行此制度是今後重要的課題。實際上，美國雖然於 1986 年就實行了 TRI 制度，但也發生了第一年的資料因為信賴性不足，而遭廢棄的情事。

另外在企業方面，雖然於導入、實行的初期要花費時間和勞力，但藉著 PRTR 資料的應用，在可能將所使用的對象物質轉換成有害性較低且便宜之物質的同時，亦可向消費者展示企業的環保技術。此外，也因對象物質的收支變得清楚，藥品的管理徹底，亦可以防止或將作業員暴露或土壤污染的風險等減至最低。另一方面，於 PRTR 制度實行的先進國家中，因 PRTR 資料的普及，企業間也形成了排放量削減競爭，預計日本在不久的將來也不可避免排放量削減的競爭<sup>11</sup>。

再者，於全體國民方面，如何應用已公佈的情報，透過和企業主等生產者的風險對話，致力於使其使用較低環境風險的化學物質或重新審視自身的生活型式，選擇由較低環境風險所生產的製品也是相當重要的。

如同上述，每個人從自身的立場，共同致力於減少化學物質的排放量是必要的課題。

## (二)關於生物分解試驗法

排放至自然界中的化學物質接受(1)光反應分解(2)氧化反應分解(3)加水分解等物理化學作用或生物作用，最後被無機化成為二氧化碳和水。於水和土壤的生態系中，由具有多樣性物質分解能力之微生物所造成的生物分解擔當著重要的角色。因此，化學物質的生物分解性可視為在掌握其在自然環境中的行為時之一重要因子。也因此，包含日本的「化學物質の審査及び製造などの規制に関する法律(化審法)」(1973)<sup>12</sup>，美國的「TSCA(Toxic Substances Control Act；有害物質控制法)」<sup>13</sup>、歐洲的 EC 化審法(1992)<sup>14</sup>等和化學物質管理相關的法律中，均有規定實行生物分解性試驗的義務。

現今，關於化學物質生物分解性的研究正熱烈地進行，化學物質的生物分解試驗法也有為數不少的提案。若以試驗目的來分類，則可如同表 1.3 大致上分為三大類<sup>15</sup>。

目前，在日本的「化學物質の製造と審査に関する法律」(化審法)中，採用 MITI 法來評估化學物質的生物分解性。但是，因 MITI 法採用活性污泥的微生物為植種源，很難說可以適切地評估化學物質在自然環境中的生物分解性。現今日本的下水道普及率為 65.2%<sup>16</sup>，並不盡然所有的化學物質在接受過廢水處理場的處理後再排放至自然環境中。因此，為了掌握化學物在自然環境中的行為，實行以自然環境中的微生物為植種源的生物分解性試驗可說是重要的事宜。

表 1.3 以試類目的區分之生物性分解性試驗法分類

1 · 易分解性試驗	BOD 法 MITI 法 OECD 法 阪大法
2 · 本質生物分解性試驗	SCAS 法
3 · 模擬試驗	river die-away 法 soil die-away 法

### (三)本研究的目

於本研究中，採用可以呈現河川環境中物質生物分解性的 TOC 阪大法及 River die-away 法，評估各種化學物質的生物分解性，透過掌握其生物分解特性，以將其分解模式分類為目的。

對象物質則於 PRTR 第一類指定化學物質 354 種中，注目於公共用水排出量多的化學物質，同時考量其使用量、水溶性、揮發性等，而以年度排放量 10 噸以上為基準，選取水溶性高(溶解度 200mg/L 以上)，揮發性小(常溫時蒸氣壓在 1mmHg 以下)的化學物質(表 1.4)。

此外，試驗對象河川則選擇關西地區中最重要的淀川為對象，分別自其上游、中游、下游的一地點採取河水的樣本，在評估因採水地點所造成之生物分解性差異的同時，也特別集中焦點於中游，每季重覆實行生物分解性試驗，評估因季節變化所形成之生物分解性差異。以獲得的生物分解性試驗結果為基礎，檢討包括化學物質的生物分解模式、半生期和分解速度等，試著選出可某種程度表示出各式各樣化學物質間之生物分解性的標準物質。

## 二、實驗材料及方法

### (一)利用 TOC 阪大法之生物分解性試驗

在化審法中所採用之生物分解性試驗法的 MITI 法因為以活性污泥為植種源，可說是化學物質是否能在廢水處理場中被除移的檢驗試驗。相較於此，大阪大學藥學部所開發之 TOC 阪大法<sup>17</sup>因其以河川微生物為植種源，可以對化學物質在自然環境中的生物分解性進行適當的評估。另外，因其以 TOC(全有機碳)為分解指標，不但測定容易，亦有可以評估是否有中間代謝物的殘留或完全分解的優點。

表 1.4 試驗化學物質一覽


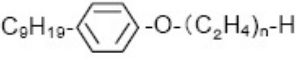
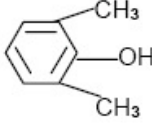
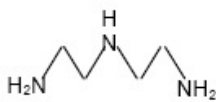
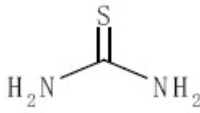
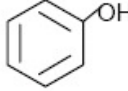
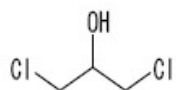
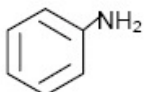

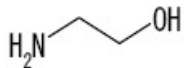
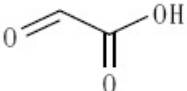
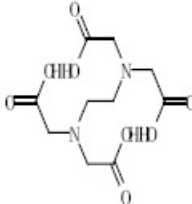
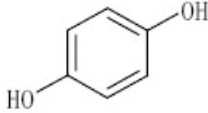
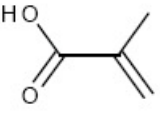
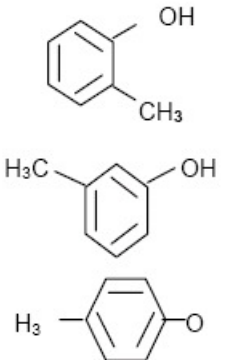
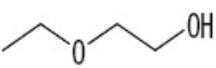
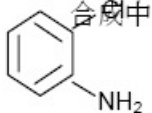

名稱	構造式	用途等	年度排放量 (環境檢出) **
Ethylene Glycol		合成原料 (聚酯纖維、染料香料)、溶劑	1,875 噸/年
Nonylphenol Ethoxylate (NPE)	$C_9H_{19}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-(C_2H_4)_n-\text{H}$ 	代表性非離子界面活性劑	295 噸/年
Alcohol ethoxylate (AE)	$C_9H_{19}-O-(C_2H_4)_n-\text{H}$	代表性非離子界面活性劑	228 噸/年
$\epsilon$ -Caprolactam		合成原料 (合成纖維、合成樹脂)	199 噸/年 ○
Diethylene- triamine		加工劑 (纖維、紙) 農藥原料 合成原料 (鉗合劑、接著劑)	120 噸/年
Thiourea		藥品原料、農藥 加工劑 (纖維·紙·樹脂用)	114 噸/年
Phenol		合成原料 (農藥、可塑劑) 消毒劑、染料中間體原料	59 噸/年 ○
1,3-dichloro- 2-propanol		架橋劑 (賽路絲系材料) 溶劑(合成樹脂用)、合成中間體	44 噸/年 ○
Aniline		合成原料 (染料) 醫藥品原料、合成中間體	39 噸/年 ○
Linear alkyl benzene sulfonate (LAS)	$C_{12}H_{25}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3\text{Na}$ 	代表性陰離子界面活性劑	37 噸/年
2-Aminoethanol		合成原料 (洗劑、乳化劑) 潤滑油 溶劑、中和劑	29 噸/年 ○

表 1.4 試驗化學物質一覽 —續—

名稱	構造式	用途等	年度排放量 (環境檢出)**
Acrylic acid		加工劑、合成原料 (增粘劑、凝聚劑)	27 噸/年
Ethylenediamine-tetraacetic acid (EDTA)		加工劑 (染色助劑) 安定劑 (氯乙烯用) 化粧品添加劑	25 噸/年 ○
Hydroquinone		顯影藥、安定劑、合成原料 合成中間體 (染料)	20 噸/年 ○
Methacrylic acid		合成原料 (熱固性樹脂) 加工劑 (皮革處理劑)	20 噸/年
Cresol		合成原料 (樹脂、可塑劑) 消毒	19 噸/年
Ethylene glycol monoethyl ester		溶媒 (各種樹脂用) 醫藥用抽出劑	15 噸/年
2-Cl-aniline		合成中間體(染料)	1.3 噸/年 ○
Acryl Amide		合成原料 (凝聚劑、土壤改良劑) 加工劑(樹脂)	0.97 噸/年 ○

\* 依據環境省平成 13 年度 PRTR 彙總結果

\*\* 依據環境省對象化學物質資料庫

在此,本研究先針對植種量和起始濃度等會影響生物分解試驗的因子進行檢討,以便選定最佳的試驗條件。而後,以表 1.4 所表示的 19 種化學物質為對象,採用 TOC 阪大法來評估其生物分解性。採用自淀川上、中、下游各 1 處所採集到的河川水來檢討採水地的差異對生物分解性所產生的影響。另外,於季節轉換時重覆生物分解性試驗,合併探討季節變化對生物分解性的影響。

### 1、採水地點及水質分析

試驗河川水的採水地點係選定淀川源流之琵琶湖出口(滋賀縣大津市瀨田)、宇治川和木津川、桂川匯流前(京都府八幡市)、淀川大堰(大阪府大阪市都島區毛馬町)分別作為上、中、下游的代表。採水則分別於 2003 年 6 月、9 月、11 月及 2004 年 1 月進行。採水地點的位置、採水地點及水質分析結果分別於圖 2.1、表 2.1 彙整表示。於各調查地點測定水溫、pH 值、溶氧、導電度後,用洗淨之 2 公升保特瓶採集表面水,冷卻後攜帶回研究室。於研究室中,以 10 $\mu$ m 薄膜濾紙(ミリポア社製)過濾所採集的河川水,過濾後的試驗水保存於冰箱中以維持 4 $^{\circ}$ C 以下,數日內進行 TOC、NH<sub>4</sub>-N、NO<sub>2</sub>-N、NO<sub>3</sub>-N、T-N、PO<sub>4</sub>-P 及生菌數的測定。水質分析則參照廢水試驗法<sup>18</sup>及飲用水試驗法<sup>19</sup>來實行。另外,河川水中生菌數的計數則採用低濃度有機物培養皿來實行<sup>20</sup>。

### 2、實驗材料

試驗化學物質係採用於表 1.4 中所選定的對象物質。

### 3、TOC 阪大法之生物分解性試驗的測定法

#### (1)微生物源的調整

以滅菌過之 0.22 $\mu$ m 薄膜濾紙(ミリポア社製:GVWPO4700)來過濾 1500ml 的採集水,利用超音波震盪器(TOMY ULTRASONIC DISRUPTOR UD-201、TOMY),以輸出功率 9 進行震盪 20 分將薄膜濾紙上所捕捉到的細菌分散於 150ml 滅菌過之人工河川水(如表 2.2),以其為微生物源(10 倍濃縮微生物源)。但是在探討植種量之影響時,則利用上述方法將 1000ml 河川水過濾、集菌後分散於 50ml 人工河川水作為 20 倍濃縮微生物源,另外於 25ml 的 10 倍濃縮微生物源中加入同量人工河川水作為 5 倍濃縮微生物源。

#### (2)培養液的調製

於已滅菌之 70ml 塑膠螺帽試管內加入已滅菌之人工河川水、微生物源及試驗物質,調整成 50ml 的培養液(如表 2.3),將培養液中試驗化學物質之 TOC 濃度調整為 20mg/L。於培養液加入後將試管遮光、緊密栓緊,以 28 $^{\circ}$ C、120rpm 之速率於回轉式振盪培養器中振盪培養。另外,在檢討起始濃度之影響時,培養液中試驗化學物質的濃度則分為調整為 50、20、10mg/L。

圖 2.1 採水地點的位置圖

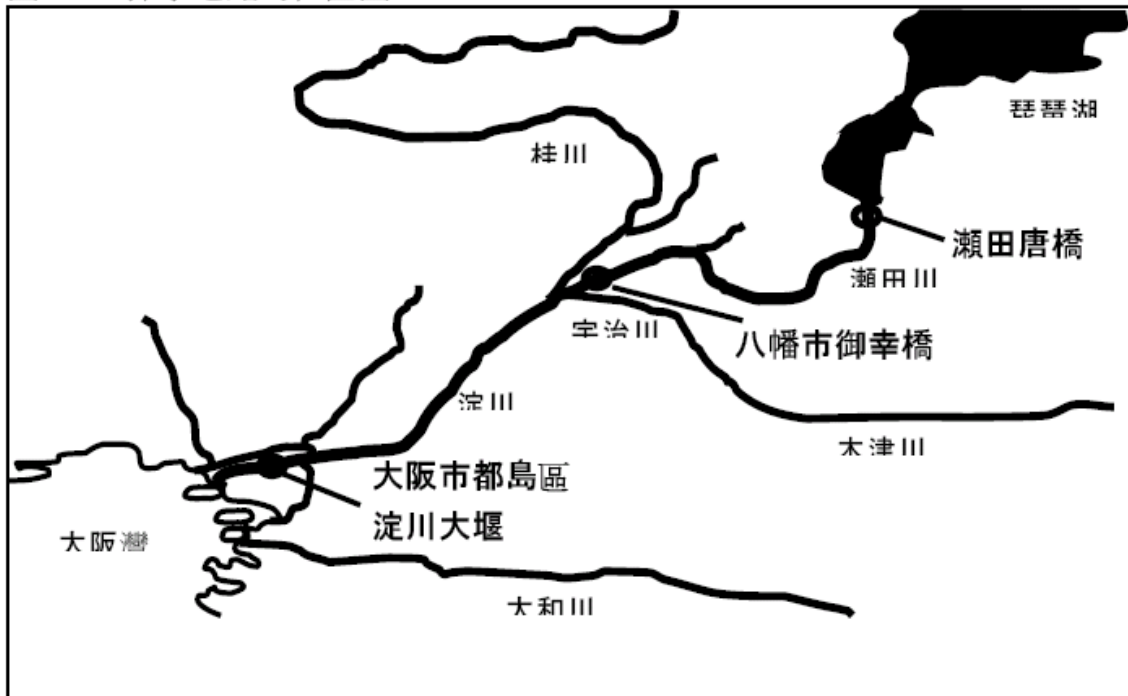


表 2.1 採水地點及水質分析結果

採水地點	2003年6月16日			2003年9月8日			2003年11月1日	2004年1月5日
	滋賀縣 大津市 瀬田	京都府 八幡市	大阪府 大阪市 都島區 毛馬町	滋賀縣 大津市 瀬田	京都府 八幡市	大阪府 大阪市 都島區 毛馬町	京都府 八幡市	京都府 八幡市
測定項目								
水溫(°C)	21.6	22.2	21.9	28.9	28.3	28.8	18.7	10.2
pH	6.45	6.24	5.81	6.81	7.34	7.6	7.57	7.97
溶氧 DO(mg/L)	4.42	5	4.25	6.58	5.52	5.9	9.02	10.58
導電度 (mS/cm)	0.192	0.31	0.216	0.156	0.205	0.175	0.02	0.05
TOC (mg/L)	3.591	3.970	3.868	0.965	1.580	0.852	3.7	2.85
NH <sub>4</sub> -N (mg/L)	0.25	0.33	0.33	0.10	0.30	0.03	0.123	0.092
NO <sub>2</sub> -N (mg/L)	0.005	0.018	0.018	0.026	0.116	0.016	0.095	0.072
NO <sub>3</sub> -N (mg/L)	0.31	2.22	1.02	0.04	1.94	1.06	1.59	1.38
T-N (mg/L)	0.49	3.34	1.34	0.45	2.60	1.92	1.74	1.54
生菌數 (CFU/mL)	6.9E+03	1.1E+04	8.5E+03	7.6E+03	1.2E+04	2.1E+04	4.8E+03	3.0E+03

表 2.2 人工河川水的組成成分 (pH=7.2)

K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	21.8	(mg/L)	MgSO <sub>4</sub> · 7H <sub>2</sub> O	2.5	(mg/L)
KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	8.5	(mg/L)	CaCl <sub>2</sub>	27.5	(mg/L)
Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> · 12H <sub>2</sub> O	44.6	(mg/L)	FeCl <sub>3</sub> · 6H <sub>2</sub> O	0.25	(mg/L)
NH <sub>4</sub> Cl	1.7	(mg/L)			

表 2.3 試驗培養液之組成成份

Test	人工河川水	40ml
	微生物源	5ml
	供試化學物質	5ml
Blank	人工河川水	45ml
	微生物源	5ml

### (3)測定 TOC(全有機碳素)

定期地自各培養液中採樣 1.5ml，而後馬上添加 1~2 滴的 HCl 以停止試驗化學物質之分解反應。將所採集到的試樣以 15000g 作離心分離 (himac CR15D、HITACHI)，收集其上部澄清液 1.3ml，再將其注入 TOC 分析器 (TOC-5000A、SHIMADZU) 測定其 TOC 值。

## (二)TOC 阪大法生物分解性結果之分析

一般的分析中，延遲時間係由研究者做適當的判斷，因此研究者主觀的人為判斷常嚴重地左右分析結果。對此，本研究為了排除研究者主觀的判斷，乃以分解模型來近似所得之分解曲線，從中算出延遲時間、半生期、最大分解速度等，進而檢討其和生物分解性的相關程度。

### 1、實驗材料

模擬分析軟體係採用 Berkeley 大學所販售之共享軟體「Modonna」<sup>21</sup>，而分析對象則採用上述實驗中之完全分解之試驗化學物質之分解曲線圖。

### 2、實驗方法

#### (1)模型方程式

結果分析係採用表示微生物增生的 Monod 模式，不考量微生物的死亡消失等影響，為一比較單純之模式。

Monod 模式如以下所示：

$$\mu = \mu_m \cdot S / (K_s + S) \quad (1)$$

$\mu$ ：增生速度

$\mu_m$ ：最大增生速度比

$S$ ：基質濃度（TOC 濃度）

$K_s$ ：半飽和常數

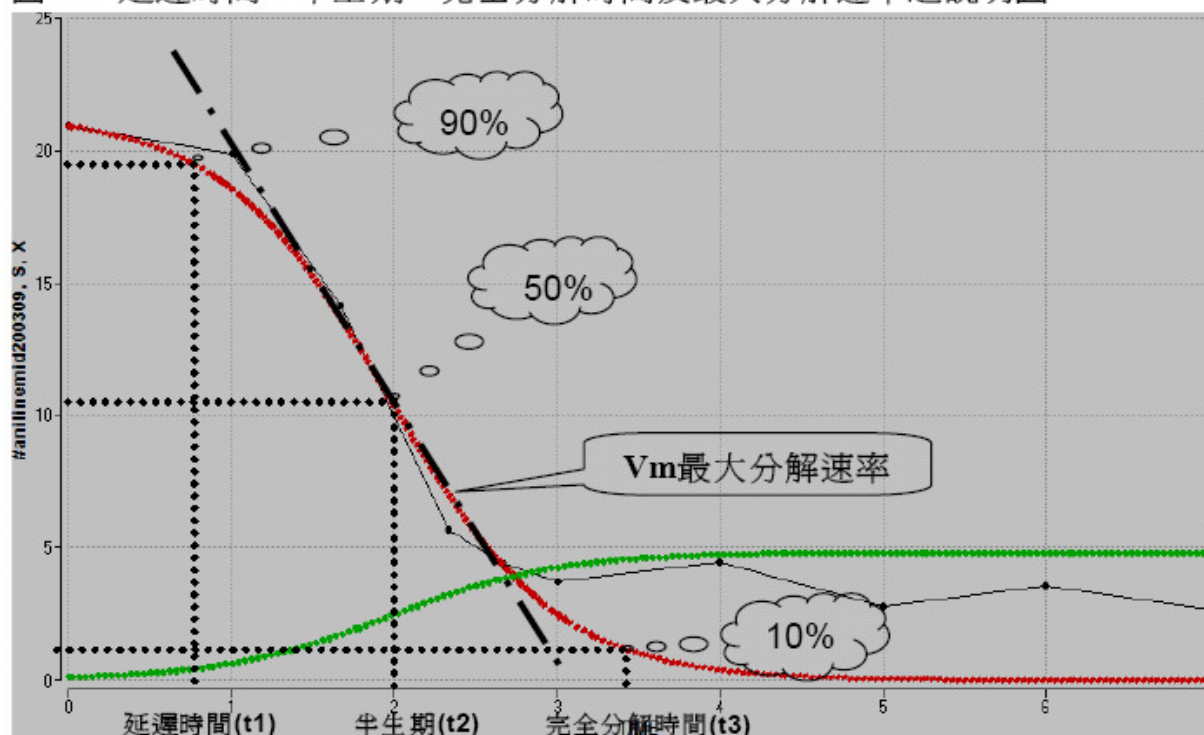
由(1)式中可得基質濃度  $S$  和微生物濃度的變化可用下列式子表示。

$$\frac{dS}{dt} = -\mu_m \cdot X \frac{S}{(K_s + S) \cdot Y} \quad (2)$$

$$\frac{dX}{dt} = \mu_m \frac{S}{(K_s + S) \cdot Y} \quad (3)$$

$Y$ ：增生回收率

圖 2.2 延遲時間、半生期、完全分解時間及最大分解速率之說明圖



## (2)延遲時間、半生期、完全分解時間及最大分解速度的計算

以 Monod 式為基礎，將其初期值分別設定為  $\mu = 0.5$ 、 $K_s = 10$ 、 $Y = 0.5$ 、 $X_0 = 0.1$ 、間隔時間  $\Delta t = 0.02$  (日)，採用 Runge—Kutta 法<sup>22</sup>、<sup>23</sup>對所得之分解曲線做模擬近似。從所得之近似曲線中，再分別取 TOC 濃度減少為起始值之 90%、50%、10% 所需之時間為延遲時間、半生期、完全分解時間。此外，近似曲線所得之最大斜率則取為其最大分解速度。

### (三)利用 River die-away 法之生物分解性試驗

#### 1、採水地點及水質分析結果

2003 年 11 月採水時，選定宇治川和木津川、桂川匯流前方處，採用淀川的河水做為生物分解性試驗之用。水質分析結果同表 2.2。

#### 2、試驗物質

同表 1.4 中所選定的對象物質。

#### 3、實驗方法

參照 TOC 阪大法，但用實際淀川之河水來代替人工河水做為培養液的成分，以進行生物分解性試驗。

## 三、實驗結果及討論

### (一) 利用 TOC 阪大法之生物分解性試驗

#### 1、TOC 阪大法之預備檢討

於探討 TOC 阪大法中植種量和起始濃度之影響時，本研究選用 Aniline 和 Phenol 做為標準物質。植種量之檢討結果如圖 3.1a 所示。雖然在 Phenol 中分解曲線有若干的變動，但兩物質不受植種量的影響，各自呈現幾乎相同的分解模式。因此，在考慮可以比較忠實地再現試驗物質在河川水中的分解行為，於本研究中決定採用和河川水中微生物相同的濃度為植種量。

另外，起始濃度的檢討結果如圖 3.1b 所示，不論 Aniline、Phenol 的濃度大小，均為相同的分解模式。一般而言，雖然在選定起始濃度時，濃度愈低者為佳，但在 10mg/L 的情況下，Aniline 急速地分解，不易掌握其分解特性，再者空白試驗的平均值為 2.3mg/L(1.8~2.8mg/L)。考慮以上因素，本研究決定 20mg/L 為較適當的起始濃度。綜合以上，TOC 阪大法的試驗條件為植種濃度 1 倍，起始濃度 20mg/L。

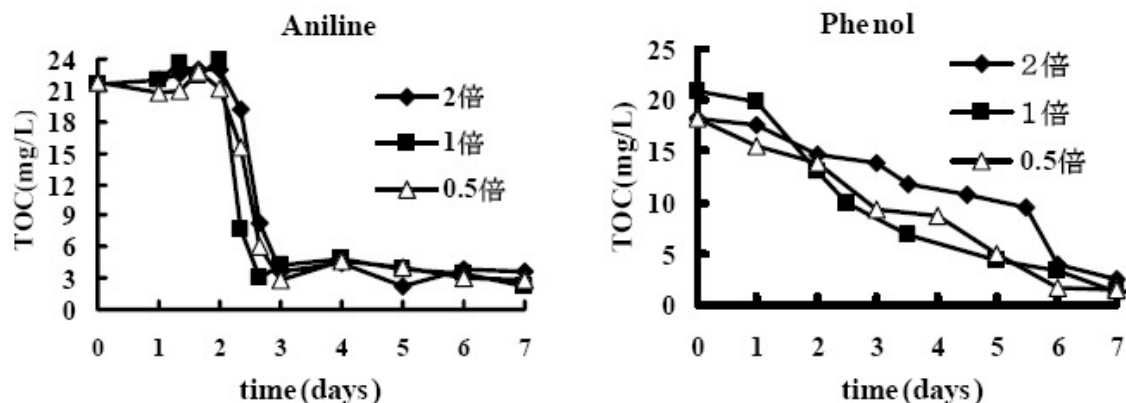


圖 3.1a 植種源濃度對 Aniline 和 Phenol 生物分解性試驗的影響

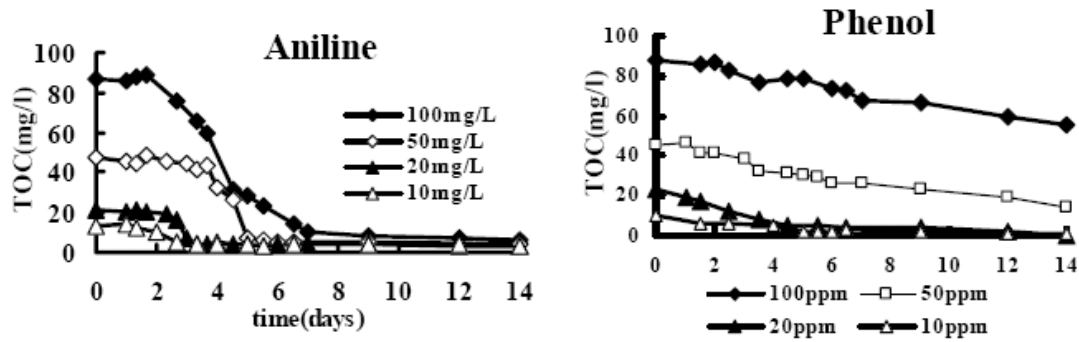


圖 3.1b 起始濃度對 Aniline 和 Phenol 生物分解性試驗的影響

2、試驗化學物質的分解特性

(1) 空白試驗

空白試驗於上、中、下游均取樣測量，於所有的樣品中，其 TOC 濃度均在 1.8~2.8mg/L 的範圍內，平均值為 2.3mg/L(於圖中以破折線表示)。因此，當 TOC 濃度降至 2.3mg/L 時，則視其為完全分解。

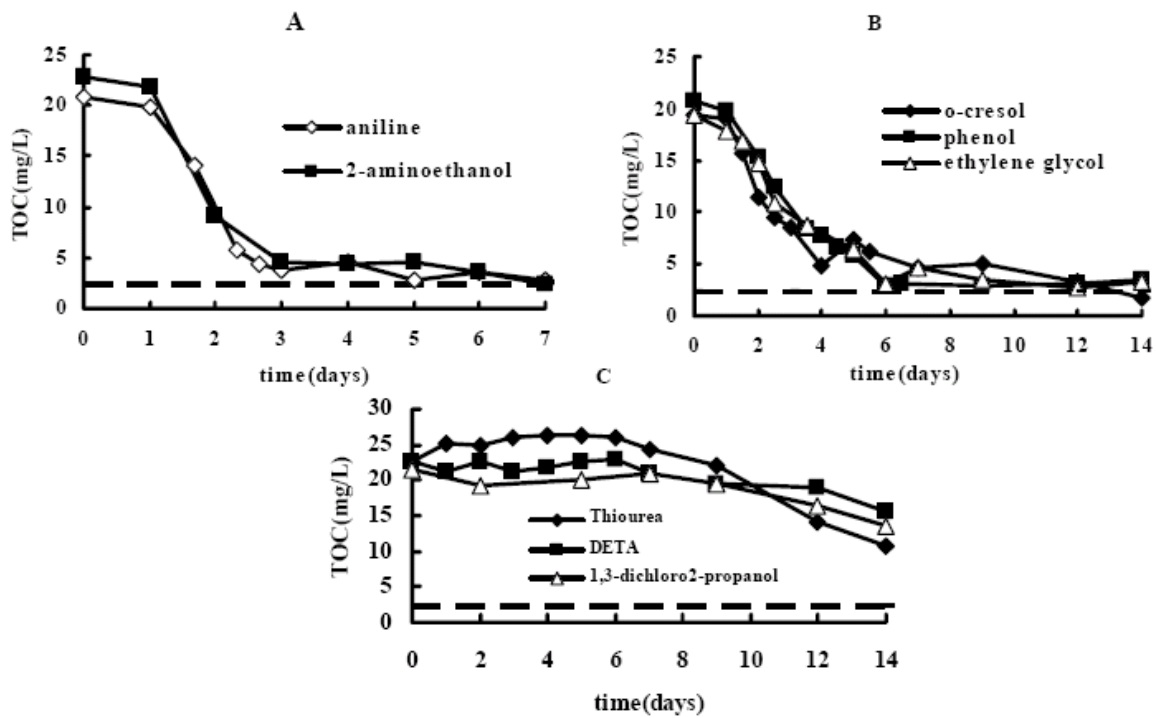


圖 3.2 試驗化學物質的分解模式

(2) 試驗化學物質的生物分解模式

依 TOC 阪大法所得之試驗化學物質生物分解曲線，可以將其概約分為三大類。

① 於短暫的延遲時間後，急速分解模式：

此類化學物質有 Aniline、2-Aminoethar 頁，其結果如圖 3.2A 所示

② 於短暫的延遲時間後，緩慢分解模式：

此類化學物質有  $\epsilon$ -Caprolactam、Phenol、Hydroquinone、Cresol(o-, m-, p-)、Nonylphenol Ethoxylate(NPE)、Alcohol ethoxylate(AE)、Ethylene Glycol、Methacrylic acid、Acrylic acid、Ethylene glycol monoethyl ester 等共計 12 類，其結果如圖 3.2B 所示(以 o-Cresol、Phenol、Ethylene Glycol 為代表)。

③ 於較長的延遲時間後，緩慢分解模式：

此類化學物質有 Linear alkyl bezenesulfonate(LAS)、Diethylenetriamine、Ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA)、Thiourea、1,3-Dichloro-2-propanol 共計 5 種，其結果如圖 3.2C 所示(以 Thiourea、DETA、1,3-Dichloro-2-propanol 為代表)。

### 3、採水地點對試驗物質生物分解性的影響

分別採集上、中、下游的河水對於試驗物質以 TOC 阪大法進行生物分解性試驗，其結果大致上可概分為二大類。

(1) 隨著採水地點的不同，分解速度有明顯的差異者：

此類化合物有 Aniline、 $\epsilon$ -Caprolactam、Phenol、Hydroquinone、Cresol、AE、LAS、DETA、EDTA、Methacrylic acid、Acrylic acid、Ethylene glycol monoethyl ester 等共 14 類。其圖示如圖 3.3A 所示(以  $\epsilon$ -Caprolactam 為代表)

(2) 隨著採水地點的不同，分解速度無明顯的差異者：

此類化合物有 NPE、Thiourea、1,3-Dichloro-2-propanol、2-Aminoethanol、Ethylene Glycol 共 5 類。其圖示如圖 3.3B 所示(以 Ethylene Glycol 為代表)

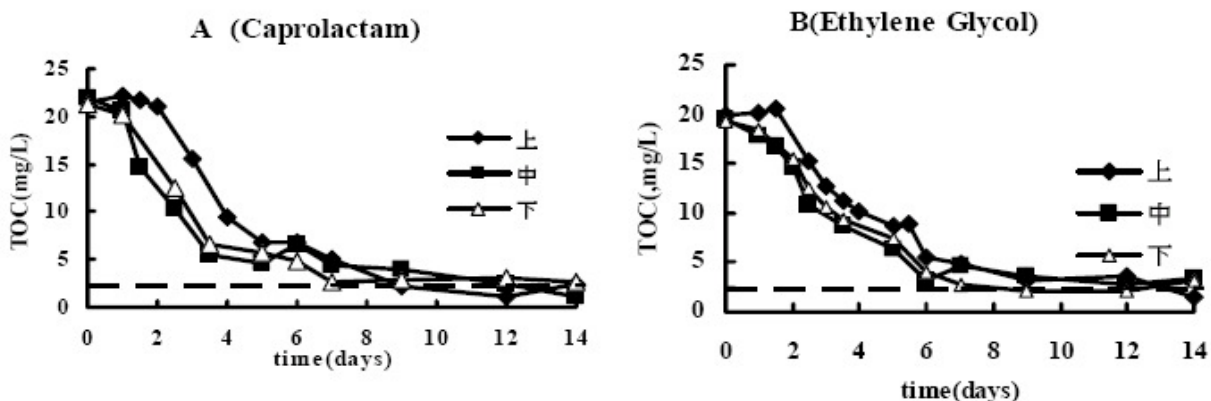


圖 3.3 採水地點對試驗化學物質生物分解試驗的影響

綜觀實驗結果，可得知不論何種試驗物質，其在中、下游的分解速度有較上游為快之傾向。Osaki (1990)<sup>24</sup>及 Goonewadena(1990)<sup>25</sup>研究指出，污染較為嚴重的區域，其微生物的分解能力也為之較高。於本研究的結果中亦有相同的傾向。

此外，關於 DETA、EDTA 等難分解的物質，其在下游處則表現出顯著的

分解性(如圖 3.4)。雖然推測其可能為在隨著河水往下游動和其支流匯流時，或從工、農業用地之排水流入河水時，EDTA 等難分解物質的分解菌也隨之流入，而存在於下游中；但於本研究中，並未實行微生物方面的觀測，並無法對此有具體的結論。

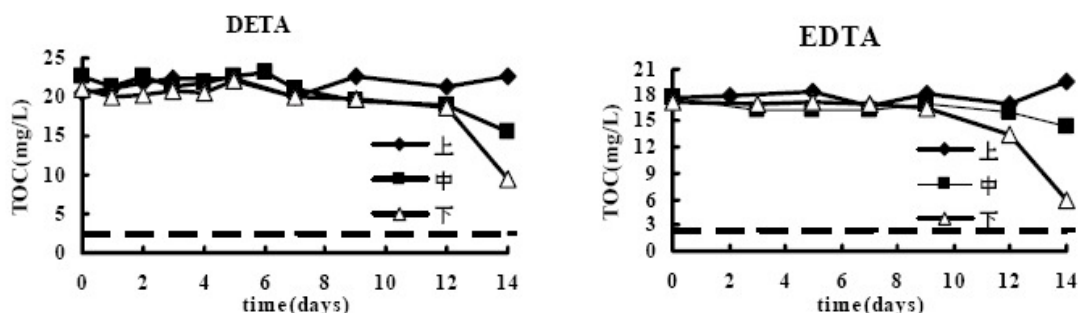


圖 3.4 採水地點對 DETA 及 EDTA 生物分解試驗的影響

#### 4、季節變化對試驗物質生物分解性的影響

分別於夏、秋、冬季重覆以 TOC 阪大法對試驗化學物質實行生物分解性的試驗，其結果大致可概分為二類。

(1) 隨著季節的變化，分解速度有明顯的差異者：

此類化合物有 Aniline、 $\epsilon$ -Caprolactam、Phenol、Hydroquinone、Cresol、AE、LAS、NPE、DETA、Thiourea、1,3-Dichloro-2-propanol、2-Aminoethanol、Ethylene Glycol、Methacrylic acid、Acrylic acid 等 17 種，其圖示如圖 3.5C 所示(以 Methacrylic acid 為代表)

(2) 隨著季節的變化，分解速度無明顯的差異者：

此類化合物有 EDTA、Ethylene glycol monoethyl ester 二者。其圖示如圖 3.5D 所示(以 Ethylene glycol monoethyl ester 為代表)

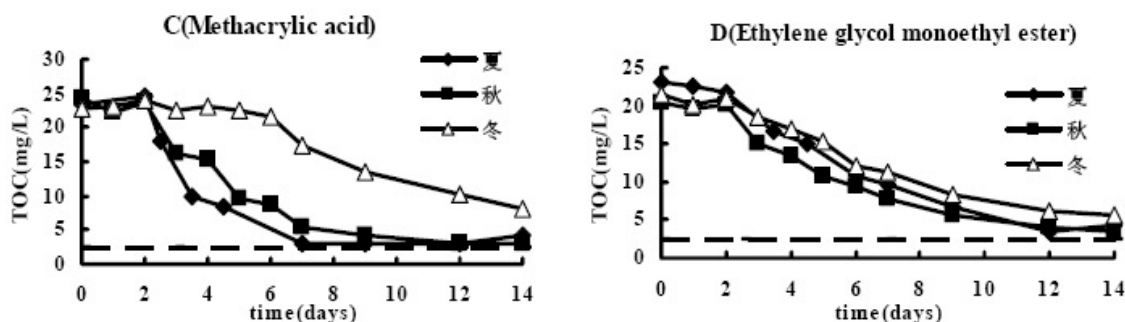


圖 3.5 季節變化對試驗化學物質生物分解試驗的影響

Vela (1978)<sup>26</sup>等針對工業廢水中菌種的分佈進行調查，其結果指出隨著季節的變化，其中的優勢菌種也有所差異；相較於夏季，在冬季時 Phenol 分解菌的數量大幅減少。另外 Hashizume(1994) 及 Zell(1980)<sup>28</sup>等的研究也指出，

於夏、秋季時，較冬季有較多的微生物存在，因此於夏、秋季時會呈現較高的生物分解性。本研究的結果亦呈現相同的傾向。依據此結果，當季節改變時，不僅微生物本身的活性可能會因為溫度下降而降低，其數量也會對化學物的生物分解性有著極大的影響。

於本研究中，另一值得注意的結果為 Phenol、Cresol、Aniline、2-Aminoethanol、Ethylene Glycol、Methacrylic acid、Acrylic acid、Ethylene glycol monoethyl ester 等化學物質具有類似生物分解模式，其暗示著這些化學物質間其生物分解性可能有某種的關連性。

### (二) TOC 阪大法生物分解性結果之分析

爲了實行可以排除實驗者其主觀的判斷的評價，利用 Parameter-fitting 來近似所得之分解曲線，並算出試驗物質之延遲時間、半生期、完全分解時間及最大分解速率，進而檢討其生物分解性之相關性。

延遲時間、半生期、完全分解時間及最大分解速率之間相關性的檢討結果如圖 3.6 所示，試驗物質可分爲兩大族群，於各族群中延遲時間、半生期、完全分解時間和最大分解速率之間呈現了良好的相關性。由此結果可得知，藉由選定一基準物質，可以某種程度的呈現試驗物質之間的生物分解性。

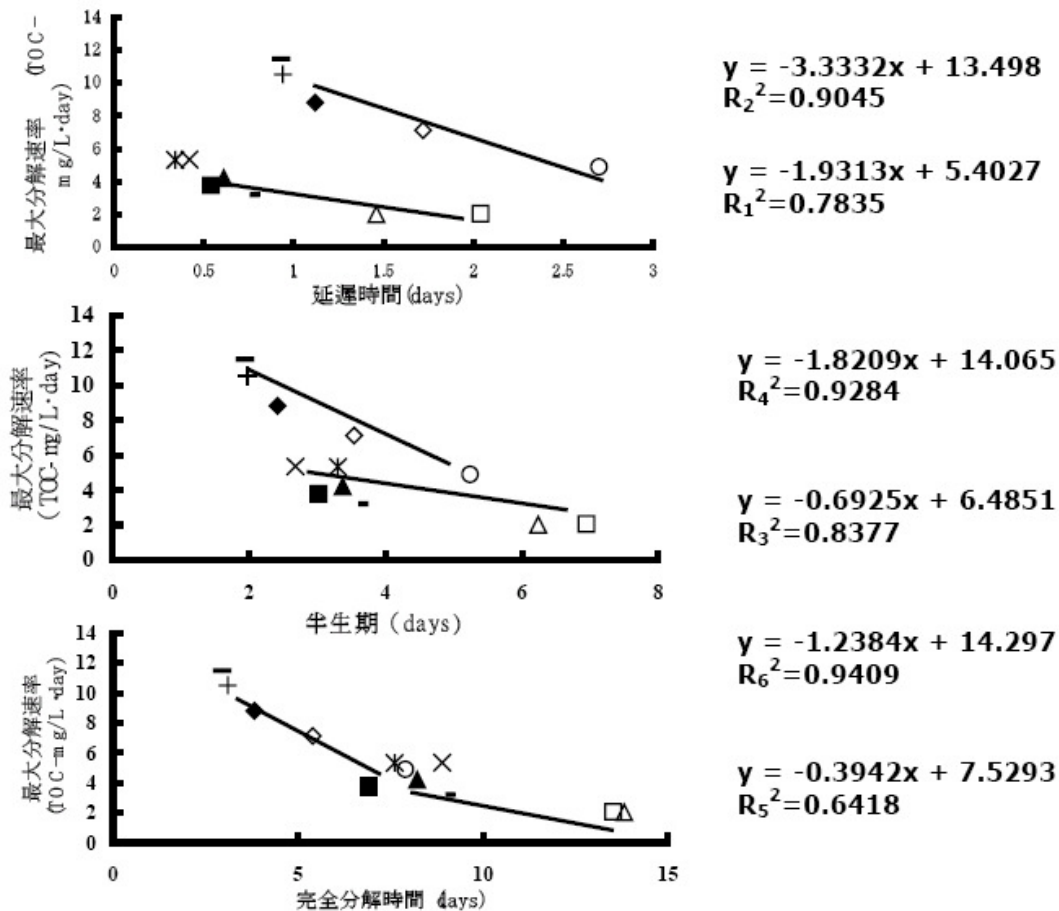


圖 3.6 最大分速率和延遲時間、半生期、完全分解時間之關係圖

### (三)利用 River die-away 法之生物分解性試驗

爲了掌握 TOC 阪大法的結果究竟可以表現多少化學物質在自然界中的生物分解性，本研究也藉由實際利用河川水的 River die-away 法來進行試驗物質的生物分解試驗，並將其和 TOC 阪大法的結果相互比較。其結果如圖圖 3.7 所示，相較於利用較單純之人工河川水的 TOC 阪大法，於採用實際河川水的 River die-away 法中，試驗物質大致上均呈現出較佳的生物分解性。但 Aniline、Diethylenetriamine、EDTA、Thiourea、2-Aminoethanol 等並不因試驗方質的生物分解性有著明顯的影響。

比較此次所採用實際河川水和人工河川水，我們發現實際河川水中含有較多的氮元素。另外考慮 Aniline、2-Aminoethanol 其分子內含有氮元素，因其所含的氮元素可於生物分解反應中作爲氮源而被使用的關係，我們可推論此次的結果中，氮元素是生物分解反應時重要的速率決定因素。也因此，欲將 TOC 阪大法的結果運用於實際環境中，尚需考慮各式各樣的環境因素所可能造成的影響，而進行更進一步的檢討。

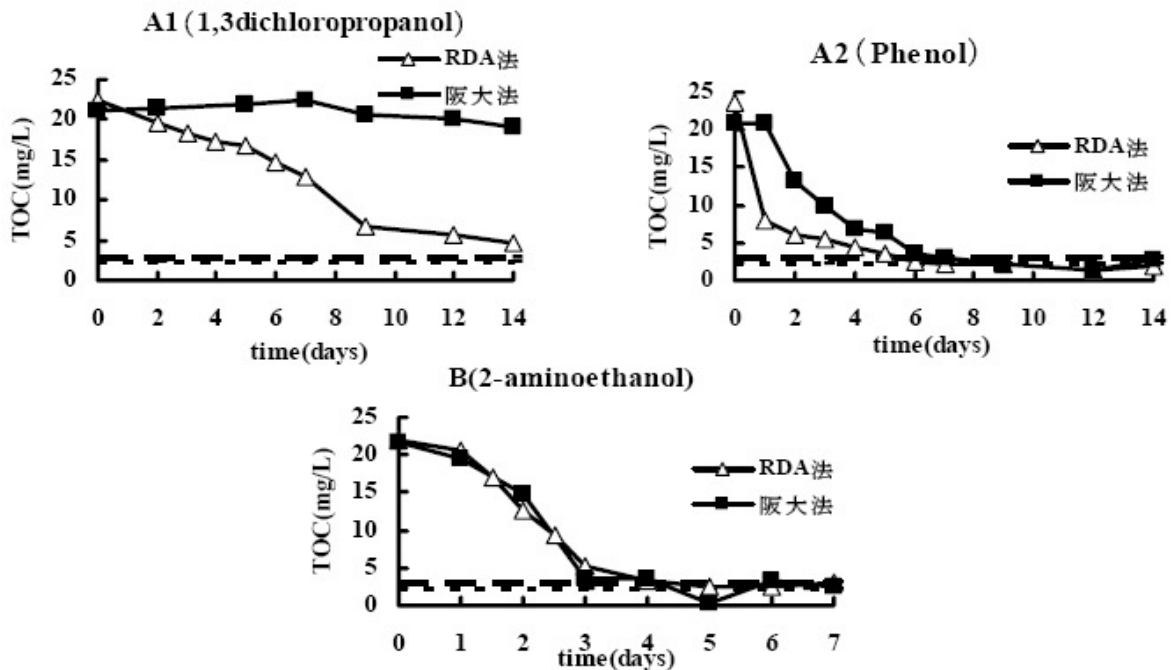


圖 3.7 RDA 法和 TOC 阪大法之結果比較圖

### 四、結論及未來展望

於本研究中，我們可得知所採用的試驗物質其分解模式可概分爲 1)短時間的延遲時間後迅速分解，2)短時間的延遲時間後緩慢分解，3)長時間的延遲時間後緩慢分解三大類；並且此傾向並不因採水地點及季節變化而改變。此

外，從模型分析的結果可得知，試驗物質的延遲時間、半生期、完全分解時間和最大分解速率之間呈現著明顯的相關。由此可得知，藉由選定一基準物質而於某種程度地表示各種化學物質的生物分解性是有可能的。

但是，於本研究中所採用的化學物質只不過是現有化學物質之九牛一毛，並不能因此就斷言可以藉此來掌握所有化學物質之生物分解性，因此有必要對更多的化學物質進行生物分解性試驗，做更進一步的檢討。此外，雖對實驗結果進行模擬近似，於解析時將微生物的初期濃度  $X_0$  設定為 0.1，此數值對所有的採水地點或所有的試驗物質而言，並不一定是最適當的數值，因此針對解析的方法及結果也需進行更進一步的檢討。因此，為了可以得到更佳的解析結果，在實行生物分解性試驗的同時，也有必要調查採水地點中所存有之該試驗物質分解菌。再者， $\epsilon$ -Caprolactam、Phenol、Aniline、2-Aminoethanol、Methacrylic acid 等因其依採水地點的不同，其最大分解速度也有顯著的差異，在作河川診斷的評估時，其可能為最適當的基準物質。

如上所述，藉由本研究的結果，其顯示著掌握河川中化學物質全盤性分解能力之可能性。以此為基礎，可將採水地點之生物分解性變化和採水地點之人口、產業活動等區域情報相結合，進一步可做為在進行流域管理時之一重要參考指標。

- 
- 1 美國化學協會(American Chemical Society; ACS)網址  
<http://www.cas.org/cgi-bin/regreport.pl>
  - 2 國際癌症研究機關 <http://193.51.164.11/monoeval/grlist.html>
  - 3 環境荷爾蒙戰略計劃 SPEED'98  
<http://www.env.go.jp/chemi/kurohon/http1998/html/speed.html>
  - 4 日本環境省網頁  
<http://www.env.go.jp/chemi/prtr/risk0.html>
  - 5 日本化學工業日報社 化學物質管理の新しい手法「PRTR（環境汚染物質排出・移動登録）」とは何か 3-35 日本化學工業日報社
  - 6 日本環境省網頁 <http://www.env.go.jp/chemi/prtr/1/1index.html>
  - 7 日本環境省網頁 <http://www.env.go.jp/chemi/prtr/1/1index.html>
  - 8 日本環境省網頁 <http://www.env.go.jp/chemi/prtr/1/1index.html>
  - 9 日本環境省宣傳手冊「PRTR について」
  - 10 黒山哲志 2000. PRTR の日米比較. 帝塚山法学 4:103-127
  - 11 島津製作所網頁  
<http://web.kyoto-inet.or.jp/org/eecon/kankyo-consul/prtr/prtr2.htm#system>
  - 12 日本化學物質管理中心網頁  
<http://www.safe.nite.go.jp/kasinn/genkou/kasinhoutop.html>
  - 13 EPA 網頁 <http://www.epa.gov/oppt/newchems/expbasedtesting.htm>

- 
- “Toxic Substances Control Act Premanufacture Testing of New Chemical Substances, Guidance for Premanufacture Testing”
- <sup>14</sup> <http://ecb.jrc.it/new-chemicals/>
- <sup>15</sup> 須藤隆一 1998. 環境微生物実験法. 215-220
- <sup>16</sup> 日本国土交通省 都市・地域整備局 下水道部網頁  
<http://www.mlit.go.jp/crd/city/sewage/information/fukyu/h14fukyu.html>
- <sup>17</sup> M. Nasu, S. Song, N. Yamaguchi, A. Shimasu, M. Kondo. 1993. Effect of Chemical Compounds on Microbial Population in Fresh Water. *Fresenius Environmental Bulletin* 2:7-12
- <sup>18</sup> 日本下水道協會 1984. 下水道試験法
- <sup>19</sup> 日本水道協會 1985. 上水試験法
- <sup>20</sup> T. Yoshikura, K. Oda, S. Iida. 1981. Enumeration of Heterotrophic Bacteria in River Water by Using a Low Nutrient Medium. *Bulletin of the Japanese Society of Scientific Fisheries*. 47:183-189
- <sup>21</sup> Berkeleymadonna 網頁  
<http://www.berkeleymadonna.com/download.html>
- <sup>22</sup> M. Rashid, J.J. Kaluarachchi. 1990. A simplified numerical algorithm for oxygen- and nitrate-based biodegradation of hydrocarbons using Monod expressions. *Journal of Contaminant Hydrology*. 40:53-77
- <sup>23</sup> S. Kim, C. Park, D. Kim, Jury, William A. 2003. Kinetics of benzene biodegradation by *Pseudomonas aeruginosa*: parameter estimation, *Environmental Toxicology And Chemistry / SETAC*. 22:1038-1045
- <sup>24</sup> Y. Osaki, T. Matsueda, M. Nagase, A. Ogo, K. Takahashi. 1990. The Microbial Degradability of Aniline in River Water and an Attempt to Use the Level of the Biodegradability as an Indicator of Water pollution. *Eisei Kagaku*. 37:411-417
- <sup>25</sup> N. Goonewadena, M. Goto, M. Nasu, Y. Takubo, T. Nishihara, M. Kondo. 1990. Comparison of Biodegradation of Aniline in two rivers. *Eisei Kagaku*. 36:385-389
- <sup>26</sup> G.R. Vela, J.R. Ralston. 1978. The Effect of Temperature on Phenol Degradation in Wastewater. *Can. J. Microbiol.* 24:1366-1370
- <sup>27</sup> K. Hashizume, M. Nozawa, C. Toda, T. Yasui and H. Nagano. 1994. Degradability of Chemicals by Microorganisms in Pond water. *Jpn. J. Toxicol. Environ. Health*. 40:78-90
- <sup>28</sup> C.R. Bell, M. A. Holder-Franklin and M. Franklin. 1980. Heterotrophic bacteria in two Canadian rivers-I. seasonal variations in the predominant bacterial populations. *Wat. Res.* 14:449-460
- <sup>28</sup> C.R. Bell, M. A. Holder-Franklin and M. Franklin. 1980. Heterotrophic bacteria in two Canadian rivers-I. seasonal variations in the predominant bacterial populations. *Wat. Res.* 14:449-460

