

論環境中之新興污染物

ENVIRONMENTAL EMERGING CONTAMINANTS

林郁真

國立台灣大學環境工程學研究所助理教授

摘要

因應未來水資源缺乏的問題，水回收再利用逐漸受到重視，對於再利用水質將會有更高的要求，因此近年來由「新興污染物」造成之環境及人體健康之危害問題也逐漸受到國際上的重視。在過去幾年，壬基苯酚(nonylphenol, NP)即被發現是一種環境荷爾蒙，由於台灣生產及使用量龐大，故受到許多學者的關注，但在工商業、農業，甚至一般家庭、醫療院所、藥廠等，皆會產生更多種類的新興污染物，其對人體及水中環境所造成的健康影響亦是全然未明的，因此對於新興污染物的基本瞭解與認知有其必要性，故本文將針對新興污染物之種類及來源、環境分佈、分析評估方法、自然環境下的宿命及工程系統處理方法作一概要的說明。

一、前言

全球的淡水含量僅占總水量的 2.5%，且可直接被人類運用的淡水量還不及其 1%，然而全球對於水資源的需求及使用量持續增加，未來勢必將面臨到水資源嚴重匱乏的問題。水回收再利用必定會受到重視，因此對於再利用水質將會有更高的要求，除了傳統 BOD、營養鹽、微量有機物等的處理外，近年來由「新興污染物 (emerging contaminants)」造成水環境及人體健康之危害也逐漸受到國際上的重視。

受到國內重視的壬基苯酚(nonylphenol, NP)亦為一種新興污染物，其產生的主要來源為非離子界面活性劑：壬基苯酚聚乙氧基醇 (Nonylphenol Polyethoxylates, NPnEO)，廣泛的應用於油污去除及洗滌產品之主要成分，如



乳化劑、清潔劑等，NPnEO 在使用後，會被排放至污水處理廠或直接排入自然水體中，經由微生物分解而產生代謝物質 NP，NP 在水環境中不易再被分解，使得在許多國家的河川中皆可檢測得到此類化學物質，而 NP 的化學結構式近似於動物之雌性激素，屬內分泌干擾物質（Endocrine Disrupting Compounds, EDCs），即俗稱的環境荷爾蒙（Environmental Hormones），此類物質於極低濃度下，即可形成假性荷爾蒙，干擾或抑制生物內分泌之正常生理機制，導致生殖機能病變、喪失繁衍能力甚至引發惡性腫瘤，因而受到關注。台灣 NP 生產及使用量龐大，我國環保署於 2002 年對台灣地區作清潔劑生產量與使用量的調查，發現非離子界面活性劑年使用量約為四萬六千公噸，占清潔劑使用量的三分之一。

由此可知台灣地區 NP 在工業與民生上具有重要的用途，因此使用情形極為普遍，但其具有對人體與環境造成影響的潛在特性，所以也已經被歸類在新興污染物當中。

新興污染物主要為「新認定或之前未確認」、「未受法規規範」、且「對人體健康及生態環境具有風險性」的化學污染物。其種類相當繁多，如藥物和個人護理用品(pharmaceuticals and personal care products, PPCPs)、內分泌干擾物質(endocrine disrupting chemicals, EDCs)、工業用化學物質(industrial chemicals)、及其他廢水排放之有機污染物(organic wastewater- related compounds, OWCs)等均屬新興污染物，且上述物質並非單一獨立之種類，會有互相含括之特性。如圖 1 所示，PPCPs、化學製品及 OWCs 等三個種類之物質也可能同時被歸類為 EDCs 物質。

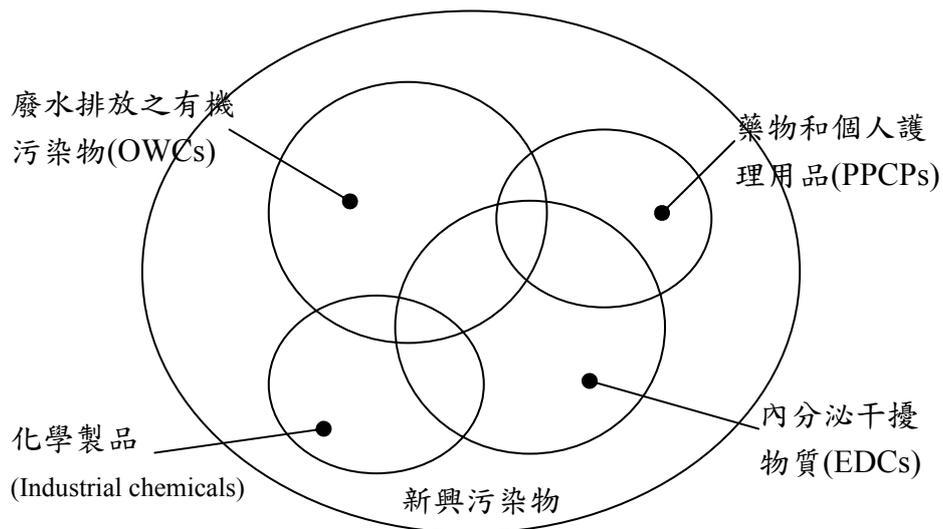


圖 1 新興污染物之種類(Emerging Contaminants Categories)

根據美國地質調查所(U. S. Geological Survey, USGS)[1] 檢測 139 條河川，發現其中之 80%的河川中含有一種或以上之藥物(pharmaceuticals)、荷爾蒙(hormones)、及 OWCs (其中 NP 被歸於此類污染物)。在一般環境中，新興污染物濃度較其他已管制之異質物濃度(xenobiotics)來得低。Williams [2]對全球地表水中之 218 種藥物進行分析，統整 27,000 筆以上之分析結果後發現，此 218 種藥物之平均濃度約為 $0.043 \mu\text{g/L}$ ，濃度甚低；與 USGS [1]檢測出的 NP 平均濃度 $1 \mu\text{g/L}$ 相較之下，NP 濃度是相對高出許多的。歐美各國也曾在二級及三級廢水處理廠之放流水中發現它的存在，因此新興污染物已成爲歐美等先進國家關注之對象。

雖然美國環保署(U. S. EPA) 仍持續評估新興污染物濃度於環境中之危害性，但目前仍尚未有明確的環境濃度限制，及其標準分析方法程序。目前全球正積極研究各種新興污染物於環境中之濃度，與探討此濃度是否會對人體健康或生態系統造成衝擊。不過到目前爲止尚未有切確的證據指出，暴露於低濃度(如藥物活性化合物(pharmaceutically active compounds))之新興污染物時會對人體健康造成不利之影響。同樣在國內許多學者對 NP 之公共衛生及人體濃度暴露效應作了一連串的研究，如陳美蓮 [3]在非職業暴露族群之研究，顯示相較於外國的研究結果，我國人血漿、尿液中 NP 濃度及檢出率明顯較高。莊欣怡 [4]研究分析纖維染整工人、清潔業工人與一般族群，如：辦公室工作人員及學生之尿液及血漿樣本中 NP 的濃度進行比較，結果顯示尿液樣本以纖維染整工人之 NP 濃度最高，其中於現場作業使用染整助劑的員工體內 NP 濃度顯著高於非現場作業的員工。但其濃度與人體健康效應之間的影响探討仍在進行當中，且國內除 NP 之研究外，針對其他種類新興污染物(如：PPCPs)的調查卻是極爲缺乏的，因此對於新興污染物的基本瞭解與認知有其必要性。

二、新興污染物之種類及來源

(一) 藥物和個人護理用品(Pharmaceuticals and Personal Care Products, PPCPs)

PPCPs 與人類之日常生活密切相關，但由於大量的使用及任意排放與丟棄，導致 PPCPs 普遍存在於生活廢水、處理廠排放水、和地表水等環境中。其主要來源爲一般人類或牲畜所使用的藥物，一部份由身體代謝排泄出來，另一部份則未經代謝排出體外，而這些代謝物或殘留物則直接排入環境。另一來源爲個人清潔與護理等日常生活用品，使用後經由家庭污水而排至環境中。



PPCPs 為多種化合物之集合名詞，其中包括處方籤用藥、獸醫用藥及人體用藥、診斷用劑 (diagnostic agents)、營養食品 / 草藥 (nutraceuticals/herbal remedies)、和其他一般消費用品 (consumer chemicals)。環境中常見之 PPCPs 種類彙整如下所示[5]：

1. 處方籤用藥、獸醫用藥、及人體用藥：止痛藥 (analgesics，如 ibuprofen, naproxen, and ketoprofen)、抗生素 (antibiotics)、抗憂鬱藥物 (antidepressants)、 β 受體阻滯藥 (beta-blockers)、降血脂藥 (blood lipid regulators)、生殖荷爾蒙 (reproductive hormones)、及類固醇 (steroids) 等。
2. 診斷用劑：顯影劑 (X-ray contrast media)。
3. 營養食品/草藥：卡瓦胡椒 (kava)、石杉鹼甲 (huperzine) 等。
4. 一般消費用品：芳香劑 (fragrance，如麝香)、防曬劑 (sunscreen agent，如 methylbenzylidene camphor)、抗氧化劑 (antioxidants)、抗菌劑 (antimicrobials)、及其他消毒劑 (disinfectants，如 triclosan) 等。

(二) 工業用化學物質及其他廢水排放之有機污染物 (Industrial Chemicals and Organic Wastewater-related Compounds)

工業化學製品之製造及使用主要是為了滿足社會之需求與生活之改善。自從化學製品工業化之後，工廠大量生產便利的生活用品，及隨著人類生活習慣和消費方式的改變，使得我們社會逐漸形成以"丟棄"為主的消費行為。因此，化學物質便容易隨著廢棄物的丟棄而流入環境中，目前有多種化學物質已證實會對人體健康、生態環境、及野生動物造成危害(如多氯聯苯(PCBs)和戴奧辛(dioxins)等)。

此外，其他化學物質，像非離子界面活性劑 (nonionic surfactant，如 alkylpheno polyethoxylates, APEOs)、塑膠添加劑 (plastic additives，如 di (2-ethylhexyl) phthalate, DEHP)、雙酚 A (bisphenol A)、及溴化二苯醚 (poly-brominated diphenyl ethers, PBDEs) 等化學物質也逐漸受到關注。其中，DEHP 為一般塑化劑 (plasticizer) 與商品製造時之添加劑，常做為 PVC、樹脂、建築材料、家俱、食品包裝材料、及驅蟲劑等製品中之添加劑。雙酚 A 常用於單體商品之製造，例如聚碳酸酯和環氧樹脂等，此外亦添加做為聚脂苯乙烯樹脂 (polyester-styrene resin) 和阻燃劑 (flame retardants) 之組成。PBDEs 為阻燃劑，常添加於塑膠、

室內裝潢之布料、及發泡材料(foams)中，且廣泛使用於電腦、電話機、家俱、及地毯/地墊中。N-亞硝基二甲胺(N-Nitrosodimethylamine, NDMA)為高致癌物質，此物質不僅為火箭燃料之成份，也是廢水加氯消毒之副產物，且近年來更於一般之水體中發現此物質之存在。

(三) 泌干擾物質(Endocrine Disrupting Compounds, EDCs)

EDCs 可因人為因素或自然因素而產生。由於 EDCs 之化學結構式和荷爾蒙形式相似，進入人體後會形成假性荷爾蒙，與細胞核內之受體錯誤結合，傳送假性化學訊號，影響與干擾人類或野生動物體內之內分泌系統，進而導致生物繁殖力的降低、天生畸形/天生缺陷機率的增加、性向表現方式的改變、與罹患癌症機率的增加等。

EDCs 影響內分泌系統主要透過下列之途徑：(1)模仿天然荷爾蒙並取代其鍵結位置。(2)阻礙天然荷爾蒙與自身生理鍵結位置之相互反應。(3)直接或間接與荷爾蒙產生反應。(4)改變荷爾蒙合成之天然形態。(5)改變荷爾蒙受體之接受程度[6]。研究至今，所有顯著之 EDCs 危害影響均著重於野生生物，而非在人體健康。因此 EDCs 是否對人體有害仍具有爭議性。

疑似為 EDCs 之物質包括有機氯殺蟲劑(organochlorine pesticides)、多氯聯苯、戴奧辛、三氮六環除草劑(triazine herbicides)、氨基甲酸酯殺蟲劑(carbamate pesticides)、烷基酚類化合物(alkylphenolic compounds)、與合成及天然之雌激素(synthetic and natural estrogens)等，且其種類仍持續增加中。目前許多 PPCPs、工業用化學物質、及 OWCs 也同時被認定為 EDCs 或疑似為 EDCs，例如雙酚 A、鄰苯二甲酸(phthalates)、及類固醇荷爾蒙(steroid hormones)等。然而絕大部份疑似為 EDCs 物質之雌激素活性(estrogenicity)均低於其他天然或合成雌激素(estrogens)(如表 1 所示)，但由於此物質仍會對野生生物或人類造成不良之影響，因此該物質也持續受到大眾的關切[6]。

三、新興污染物於水體中之分佈

(一) 污水處理廠放流水中之新興污染物

近年來由於水資源的不足，回收再利用污水處理廠之放流水以做為輔助水資源逐漸受到大家的重視，但 PPCPs 及 EDCs 可能存在於放流水中。



因此基於人體健康的危害風險評估考量，所以將這些水資源回收再利用成爲飲用水水源將受到關注(例如：經由地下含水層再填充方式成爲飲用水源)。同時亦有其他研究指出來自污水處理廠之排放水中含有 PPCPs、EDCs、及鄰苯二甲酸，且直接被排放至自然環境水體，故在一般的地表水、地下水，甚至飲用水的抽取樣本都有其蹤跡存在[1, 7]。

表 1 各 ECDs 之相對雌激素活性(Relative estrogenicity of selected EDCs)

化合物	Potency Factor (17 β -雌二醇相量)	
	Drewes et al.[26]	Cespedes et al.[30]
I. 天然及合成荷爾蒙(Natural and synthetic hormones)		
17 α -Ethinylestradiol (EE2)	1.36	0.17
17 β -Estradiol (E2)	1.0	1.0
Estriol (E3)	0.30	0.34
Estrone (E1)	0.14	0.019
Testosterone	1.3×10^{-5}	
Diethylstilbestrol (DES)		0.046
II. 清潔劑代謝物及雙酚A(Detergent metabolites and Bisphenol A)		
4-tert-Octylphenol	9.7×10^{-5}	
4-Octylphenol (OP)	7.2×10^{-6}	2.1×10^{-4}
Bisphenol A (BPA)	8.0×10^{-5}	2.4×10^{-5}
4-Nonylphenol (NP)	5.8×10^{-5}	5.1×10^{-4}
Nnonylphenol ethoxylates (NPEO)		1.3×10^{-5}
III. 鄰苯二甲酸及苯並噻唑(Phthalates and Benzothiazoles)		
di(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP)		1.7×10^{-5}
Dibutyl phthalate (DBP)		1.0×10^{-5}
Butyl benzyl phthalate (BBP)		7.8×10^{-6}
Dimethyl phthalate (DMP)		9.8×10^{-6}
Diethyl phthalate (DEP)		5.7×10^{-6}
Benzothiazoles		7.3×10^{-6}

許多研究顯示，EDCs 及 PPCPs 存在於二級處理及三級處理的放流水中[8]，Mansell et al. [9]和 Ladenburger et al. [10]之研究亦指出，不但於污水處理廠之放流水中發現 17 β -雌二醇、EE2、雌三醇、及睪丸素(testosterone)的存在，且還在此放流水排放的河川中發現過高的水體濃度且會對魚類內分泌有負面的影響。於一般污水、污水處理廠之放流水、及河川中，所檢測到的藥物濃度範圍相當低($\mu\text{g/L}$ 等級) [11-16]。而雌激素及鄰苯二甲酸的濃度範圍甚至只有 ng/L 等級 [16-22]。PBDEs 所被偵測到的濃度範圍則介於 pg/L 與 ng/L 之間[23, 24]。

由於傳統的飲用水及污水處理單元程序中並沒有特別地設計去除這些化合物之功能，因此各處理單元程序對於這些污染物去除效率的變化相當大。Schafer et al. [25]研究指出，一般污水處理單元對於 17 β -雌二醇的去除效率約為 60-70%。Drewes et al. [26]則指出對於總雌激素活性的去除效率可高達 94%以上，但在二級處理程序中只能去除部分的類固醇荷爾蒙及酚類化合物(phenolic compounds)。

在污水處理廠之處理程序中，新興污染物主要的去除機制為吸附作用及生物降解作用，其主要去除途徑可分為以下四種：吸附於懸浮固體上、好氧及厭氧之生物降解、化學性之降解(如水解作用)、及物理性的揮發作用[10]。Takigami et al. [27]研究也指出，17 β -雌二醇在污泥中的濃度較高於最終放流水中之濃度，主要原因為 17 β -雌二醇被污泥吸附所致。

(二) 環境水體中之新興污染物

早在 1990 年時就已發現水體中 EDCs 的出現，及其可能對生物體造成的危害 [28]，而於 1990 年之後仍陸續地發現其他存在於環境中的新興污染物。

USGS 也於 2002 年時，對 139 條河川進行檢測分析，結果發現，這些河川大多已受到新興污染物所污染，且主要之污染源大多為廢水之排放，例如高都市化之城市或畜牧業所排放之廢水[1]。且 USGS 針對了 95 種污染物進行分析，其結果發現，在 139 條河川中，有 80%的河川含有一種或一種以上之污染物；75%的河川中含有二種以上之污染物；50%的河川含有七種以上之污染物；34%的河川甚至含有十種以上之污染物[1]。

最常偵測到之化學物質為膽固醇(cholesterol)、coprostanol (a



fecal sterol)、N-N-待乙妥/敵避(N-N-diethyltoluamide, DEET, 爲一驅蟲劑)、咖啡因(caffeine)、三氯生(triclosan, 爲一消毒劑)、磷酸三(2-氯乙基)酯(tri(2-chlorethyl)phosphate, 爲一阻燃劑)、及 4-壬基苯酚(4-nonylphenol, 爲一清潔劑代謝物(detergent metabolites), 如洗髮精之成份)等。其中清潔劑代謝物、固醇(sterol)、及塑化劑爲所有檢測值中濃度最高的三種物質。

而這些環境中的新興污染物均未加以列管, 且於環境中之濃度約在 $\mu\text{g/L}$ 等級, 甚至爲 ng/L 等級。另外天然雌激素及合成雌激素濃度大約都於 ng/L 等級, 甚至更低。而目前所發展出的精密分析儀器已可精確地測得各污染物於環境中之濃度。

四、分析評估方法

新興污染物於環境中之濃度大都爲超微量等級($\mu\text{g/L}$ 或 ng/L), 且目前大部份之新興污染物並無標準檢測方法, 僅能依靠一些商業化實驗室、大學研究室、及政府組織所發展之分析方法, 並搭配使用最先進且精密之分析儀器才能進行污染物之測定, 但各實驗室之間對於分析數據品質保證並無一致性, 因此極需發展出標準檢測方法, 以提升分析結果之精確性、準確性、及一致性[29]。

雖然對於檢測新興污染物的分析能力已可達超微量等級($\mu\text{g/L}$ 或 ng/L), 但就目前研究上仍無法確認所偵測到之環境濃度是否對人類健康或野生生物造成危害。同時在河川中所偵測到之新興污染物濃度亦遠低於一般藥物之劑量, 且低於一般污染源周圍之濃度劑量, 因此對人體健康是否會造成危害需更一步之探討。此外, 亦有研究指出, 不具雌激素活性之藥物仍會對環境產生影響。但目前仍以 EDCs 對環境生態及人體健康所產生之危害較受到關注。

(一) 化學分析法與免疫分析法(Chemical and Immunoassay Analyses)

一般環境中新興污染物之檢測常使用下列二種分析方法：

1. 化學分析法：此方法需先選取特定目標物種, 經由萃取程序後(如固相萃取), 利用儀器偵測及分析(如氣相或液相層析質譜儀; GC/MS, LC/MS)來精確地量測出此物種之濃度或數量。但由於目前並無標準分析方法, 所以相關之研究均各自發展出獨特分析方法, 不過這些獨特分析方法經常遭遇到分析錯誤之問題, 而且也會增加分析低濃度時之困難

度。

2. 免疫分析法：測量各物種與特定抗體或抗原結合後之物種濃度，例如酵素連結免疫吸附分析(enzyme-linked immunosorbent assay, ELISA)及放射免疫分析(radioimmunoassay, RIA)均屬免疫分析法。此方法雖然相當精確，但分析費用也相當昂貴，故僅有少許特定新興污染物會使用此種分析方法來進行分析。

化學分析法及免疫分析法之偵測極限均相當低，對於分析較複雜之廢水或污水水樣時，其偵測極限皆可達 $\mu\text{g/L}$ 等級，當分析飲用水或承受水體之樣品時，其偵測極限更可達 ng/L 或更低。兩種分析方法都各有其優點和缺點，化學分析法方面，需先選取特定的化學物種，才能正確地辨識出樣品中之化學物種，不過對於未知之物種時，此方法便較難去辯認出污染物之物種及量測其濃度或數量，且此分析方法通常也較耗時，分析成本也頗高。而免疫分析法方面，則使用比化學分析法簡單之方式偵測低濃度之物種，但此方法之分析費用卻相當昂貴，且如有天然有機化合物存在時，便會干擾或影響分析結果。

(二) 相對雌激素活性(Relative Estrogenicity)

目前許多研究均認為，最可能對環境與人體健康造成影響之新興污染物為 EDCs，因 EDCs 會與人體之雌激素、男性荷爾蒙(androgen)、甲狀腺(thyroid)、或腎上腺系統(adrenal system)相互作用反應，且非常低量之 EDCs 便會對人體產生生理上之影響。

各種不同 EDCs 之相對荷爾蒙效應(hormone effects)範圍變化相當大，最大相差範圍約可達 10^6 倍以上，而存在於環境水體中之 EDCs 以雌激素相關化合物為主。

為進一步評估各種不同 EDCs 之雌激素活性差異，一般均以 17β -雌二醇(17β -estradiol, E2)為基準表示(如表 1 所示)。許多研究結合化學與生物之方式來評估自然水體、污水處理廠之排放水、與沉澱物中之雌激素活性[26, 29, 30]。此外，相對雌激素活性可用來評估各 EDCs 在水體中可能造成之最大內分泌干擾之衝擊，也可用來評估其加乘效應(additive effects)。

雖然天然或合成之雌激素(如 17β -雌二醇、雌三醇(estriol)、 17α -乙炔雌二醇(17α -ethinyl estradiol, EE2)、二乙炔二苯乙炔雌酚(diethylstilbestrol, DES)、及雌素酮(estrone)等)存在於水體中之濃



度相當低，但由於天然或合成之雌激素的相對雌激素活性相當高，因此該物質為水體中雌激素活性之主要貢獻源。Drewes et al. [26] 對初級放流水進行監測，其研究結果指出， 17β -雌二醇與雌三醇之雌激素活性約為總雌激素活性之 75~100%。且此研究也發現，雖然清潔劑代謝物及雙酚 A 之雌激素活性較天然或合成之雌激素來得低，但存在於水體環境中之濃度較高，因此這類之 EDCs 將成為未來主要控制之對象。此外，鄰苯二甲酸及苯並噻唑(benzothiazoles)等二種物質則為目前所有 EDCs 中雌激素活性最低之物質。

五、新興污染物在自然環境下及工程系統處理下的衰減

(一) 自然環境下的降解作用

1. 地表水的降解作用

地表水系統一般包含河川、湖泊、水庫、和濕地等，在這些水環境系統中，藉由自然程序的作用下，可對 EDCs 及其他的新興污染物有減少或去除的效果。這些程序一般包括物理程序(如：揮發作用、吸收、吸附作用)、化學轉化程序(如：水解作用、光分解作用)、及生物降解作用。

近年來，已得知河川具有分解微量有機化合物的能力，且其對污染物之去除機制主要為吸收作用、生物轉化作用、及光分解作用 [11, 17, 31-33]。在少數的案例中也證實河川對新興污染物同樣具有降解之能力，如 Gross et al. [11]及 Lin et al. [34]均發現美國南加州的桑坦安納河對於許多的藥物及 APECs 經由天然降解程序後，其去除率可達到 50-100% 的去除效果。Quandrud et al. [32]在美國亞利桑納州，針對一條河水均為污水處理廠放流水之河川進行沿途量測，發現於下游 40 公里處，其污染物之雌激素活性有降低 60% 的情形。

光化學降解作用可有效的降解在地表水體中易受光照射而產生斷鍵現象的有機化合物。Lin and Reinhard[35]及 Lam et al. [36]在實驗室及實場水環境試驗下，證實直接和/或間接光解作用對於許多持久

性的雌激素及藥物有相當大去除效率。Lin et al. [34]、Quandrud et al. [32]、及 Buser et al. [37]等研究在瑞士的湖泊中及美國的桑坦安納河發現，diclofenac、naproxen、及 ketoprofen 等三種新興污染物皆可藉由光化學分解反應去除。Bezares-Cruz et al. [38]之研究更指出，利用光分解作用降解十溴二苯醚(deca-brominated diphenyl ether, DeBDE)時，光解作用時間不到一小時便有 95%以上之降解效率，且在此研究中亦可發現，在 DeBDE 中超過四十種低溴 PBDE 的同分異構物可經由光解作用將其降解去除，且該同分異構物中有些是具有較高的毒性且/或易累積於生物體內的。

在地表水環境中，對於新興污染物有許多不同的降解機制存在，且不同污染物之降解速率範圍變化很大，有些極難分解之污染物可能於短時間內並無法分解，而有些污染物可能在極短之時間內可達到大幅的降解之效果。

2. 地下層的降解作用(土壤含水層處理系統; Soil Aquifer Treatment, SAT)

SAT的淨化程序一般發生在有水流通過的不飽和含水層及本身已飽和的地下含水層，其對於新興污染物之淨化機制包含許多生物(有機物質之生物降解)及非生物的作用(吸附作用)。在許多實場研究中指出，地下的傳輸過程對於新興污染物之降解去除是相當重要的[39-45]。同時也有許多研究指出 SAT 的淨化能力可去除某些新興污染物[46-48]。Drewes et. al. [48]的研究指出 SAT 能夠有效的去除止痛藥(如 ibuprofen、naproxen 等)和降血脂藥等新興污染物。Conroy et al. [49]也表示 SAT 能大幅地降低雌激素活性。Cordy et al. [50]使含有荷爾蒙的水樣入滲穿過三公尺的乾燥土壤，停留時間二十一天後，對經 SAT 的水樣做分析，發現檢測不到荷爾蒙的存在。其它實驗室更進行 SAT 模擬系統之研究，證明 SAT 可有效去除回收再利用之水體中的賀爾蒙，且發現吸附作用是去除 17 β -雌二醇、雌三醇、及睪丸素等化合物最主要的機制。

但也有部分研究則認為 SAT 無法達到那麼好的效果，如 Snyder et. al., [45] 及 Drewes et. al. [48] 之研究指出 SAT 並無法完全去除 ibuprofen，且無法有效地去除對抗癲癇藥物(anti-epileptics，如 carbamazepine 及 primidone)。在這些廣泛的研究當中，對於新興污染物去除機制的資訊仍然是相當的有限。



不過由於一般含污染物之水樣在土壤層或含水層中能有較長的停留時間，並能與土壤間緊密接觸，故 SAT 對許多的新興污染物有良好的降解效果，且其去除機制主要結合了吸附作用、好氧、及厭氧微生物的降解作用。但 SAT 對某些新興污染物(如 carbamazepine)去除效果較不顯著，主要由於這些污染物具有親水特性且不易被生物作用而降解。

(二) 工程系統技術的降解作用

目前對於使用傳統之廢水處理方法來有效地去除新興污染物仍為一大挑戰，但若結合高級處理技術(如高級氧化程序、薄膜技術、和活性碳吸附等)則對於新興污染物可有較佳的去除效果。Snyder et al. [51]並更進一步介紹各種不同之高級處理技術對於 EDCs 及 PPCPs 的去除效果。一般而言，在眾多高級處理程序中，薄膜逆滲透(reverse osmosis, RO)為最有效去除新興污染物的工程技術，其次為 O_3 /UV 程序、粒狀活性碳吸附，而後才是加氯消毒，其去除效率之比較可參見表 2。

1. 氧化程序

氧化程序主要是利用氧化劑的氧化能力將污染物質的鍵結打斷，而達到污染物降解之一種過程。一般如高錳酸鹽(MnO_4^-)、氯氣(Cl_2)、二氧化氯(ClO_2)、及臭氧(O_3)等物質較常被用來當作氧化劑的物質，其中臭氧為反應性極佳的氧化劑。新興污染物之氧化作用是具有選擇性的，且某些化合物的結構及官能基(functional groups)經氧化過後會產生轉換之變化。高級氧化程序(advanced oxidation processes, AOPs)主要是將臭氧(O_3)、過氧化氫(H_2O_2)、及紫外光(UV)等單元結合運用，如： O_3 /UV、 H_2O_2 /UV 程序等，而 AOP 所產生出的氫氧自由基($OH\cdot$)為一不具選擇性的氧化劑，且具有很高反應性的，因此大部分的 EDCs 及其他新興污染物可由 AOPs 處理。

2. 加氯消毒

消毒程序中之自由餘氯(次氯酸 $HOCl$ 及次氯酸根 OCl^-)僅可跟某些特定之 PPCPs 及 EDCs 發生化學反應。經實驗室試驗發現，自由餘氯可使某些含有胺類物質的抗生素、diclofenac、及咖啡因產生轉化現象，並能有效地降低整體之雌激素活性。但同時自由餘氯與 EDCs 及 PPCPs 之間的反應則會產生一些不希望得到之氯化消毒副產物。

表 2 工程系統技術對 EDCs 及 PPCPs 之去除效率彙整(Removal efficiency of engineered systems on EDCs and PPCPs) Recreated from [45]

	類 別	加氯消毒 (ClB _{2B})	臭氧/高級氧化處 理(OB _{3B} /AOP)	粒狀活性碳 (GAC)	奈米薄膜 (NF)	逆滲透 (RO)
PPCPs	抗生素 (antibiotics)	劣-良	差-優	普-良	優	優
	抗憂鬱藥物(antidepressants)	劣-普	差-優	良-優	良-優	優
	消炎藥(anti-inflammatory)	劣-普	優	優	良-優	優
	降血脂藥 (blood lipid regulators)	劣-普	優	優	良-優	優
	顯影劑 (X-ray contrast media)	劣-普	差-優	良-優	良-優	優
	人工合成麝香 (synthetic musks)	劣-普	差-優	良-優	良-優	優
	防曬劑 (sunscreens)	劣-普	差-優	良-優	良-優	優
	抗菌劑 (antimicrobials)	劣-普	差-優	良-優	良-優	優
	界面活性劑/清潔劑 (surfactants/detergents)	劣	普-良	優	優	優
EDCs	殺蟲劑 (pesticides)	劣-優	差-優	優	良	優
	化學製品 (industrial chemicals)	劣-優	普-良	優	良	優
	類固醇 (steroids)	優	優	優	良	優

優：>90%；良：90-70%；普：70-40%；差：40-20%；劣：<20%

3. 臭氧／高級氧化程序

臭氧處理程序顧名思義為利用臭氧(其既是消毒劑也是氧化劑)作為水處理的氧化劑，以破壞水中污染物之結構達到去除之效果。Snyder et al. [51] 指出，臭氧處理程序可去除許多 PPCPs (包括 clofibric acid(一種降血脂藥劑), diclofenac, 及 carbamazepine)，且對於 E2、EE2、及雌三醇也有去除的效果。然而臭氧分子對於某些化學結構是具



有選擇性的，但有很多(並非全部) EDCs 及 PPCPs 都具有這些化學結構。另外紫外光消毒法也對 EDCs 及 PPCPs 具有良好的破壞效果，其去除率的好壞則取決於紫外光消毒系統所供給的光照劑量強度的高低。如結合臭氧及紫外光(O_3/UV)之處理技術，結果發現對許多的新興污染物都具有很好的去除效果。

4. 過濾程序

(1) 粒狀活性碳(GAC)過濾

粒狀活性碳過濾之原理為讓水樣通過含有粒狀活性碳的濾材，利用活性碳之吸附與過濾特性將有機化合物去除，以達出流水的淨化作用，且使用本法時該活性碳必需週期性的更換及再填充。而 GAC 的過濾效能則視活性碳的特性(如表面積、孔徑大小分佈、和表面帶電特性)及其溶質特性(形狀、尺寸大小、帶電性、和疏水特性)而定[51]。Ternes et al. [7] 的研究指出，當降低水樣通過 GAC 濾材的流速時，可完全去除 clofibric acid。Ladenburger et al. [10] 的研究證明，若在二級處理的放流水中加入少量的活性碳，對於去除 EDCs 為一最佳之效率/成本方法。可是 De Rudder et al.[52]則發現當環境中 EDCs 之濃度在 0.1-20 ng/L 時，GAC 只能吸附 EDCs 中少量的 EE2。因此，如欲使用 GAC 來去除像在環境中如此低之 EDCs 濃度，仍須作更進一步的研究及探討其可行性。

(2) 薄膜過濾技術

薄膜處理可針對水中新興污染物提供一種高去除能力的物理性屏障。一般而言，薄膜去除效率的好壞是取決於薄膜本身的特性及污染化合物的結構。RO 及奈米薄膜(nano-filtration, NF)對於大部分的新興污染物及所有的內分泌干擾活性物質均可有效地處理。RO 薄膜為一高壓(high-pressure)的薄膜系統，其原理為提供透膜壓力(trans membrane pressures)迫使水分子穿過膜孔到達薄膜另一側，污染物則因尺寸排斥作用(size exclusion)及靜電交互作用(charge interactions)而被薄膜攔阻下來[25]。

在廢水處理中，利用 RO 薄膜降低水中無機離子及有機化合物的濃度有極佳的效果 [53]。許多學者亦指出，薄膜系統對於低分子量的有機化合物可達幾乎完全去除的效果。Heberer [47]指出藥

物活性化合物及其他有機污染物質經 RO 處理後，在水樣中幾乎偵測不到污染物的濃度。Ladenburger et al. [10] 的研究結果亦顯示，當水樣利用 RO 處理後，睪丸素及雌素酮被去除到低於偵測極限的濃度，且發現 nonylphenol 及 4-octylphenol 也幾乎完全被去除。因此由上述的研究可知，RO 薄膜的攔阻過濾能力，對於 PPCPs 及 EDCs 等的化學物質十分有效，幾乎可達到完全去除的效率。

誌 謝

在此特別感謝台灣大學環境工程學研究所博士班學生余宗賢和蔡宇庭先生協助作者整理、翻譯、與謄寫本文。

參考文獻

1. D.W. Kolpin, E.T. Furlong, M.T. Meyer, E.M. Thurman, S.D. zaugg, L.B. Barber, H.T. Buxton, "Pharmaceuticals, hormones, and other organic wastewater contaminants in U.S stream, 1999-2000: A national reconnaissance." *Environmental Science & Technology*, Vol. 36, 2002, pp. 1202-1211.
2. R.T. Williams, Ed., "Human pharmaceuticals assessing the impacts on aquatic ecosystems," SETAC Press, Pensacola, FL, 2005, pp. 22.
3. 陳美蓮, "國人烷基酚類清潔劑壬基苯酚環境荷爾蒙之生物偵測研究(II)", 國科會, 2004, NSC92-2621-Z-010-002。
4. 莊欣怡, "烷基酚類職業暴露族群之生物偵測研究(II)", 2004, 陽明大學環境衛生研究所碩士論文。
5. C.G. Daughton and T.A. Ternes. "Pharmaceuticals and Personal Care Products in the Environment: Agents of Subtle Change?" *Environmental Health Perspectives*, Vol. 107 (Supplement 6), Dec. 1999, pp. 907-938.
6. T. Colborn and C. Clement, *Advances in Modern Environmental Toxicology*, Vol. 21, Princeton Scientific Publishing, Princeton, NJ, 1992.
7. T.A. Ternes, M. Meisenheimer, D. McDowell, F. Sacher, H.J. Brauch, B. Haist-Gulde, G. Preuss, U. Wilme, Z. Zulei-Seibert, "Removal of pharmaceuticals during drinking water treatment," *Environmental Science & Technology*, Vol. 36, 2002, pp. 3855-3863.
8. S.A. Snyder, P. Westerhoff, Y. Yoon, and D.L. Sedlak, "Pharmaceuticals, personal care products, and endocrine disruptors in water: Implication for the water



- industry,” *Environmental Engineering Science*, Vol. 20, 2003, pp. 449-469.
9. J. Mansell, J.E. Drewes, and T. Rauch, “Removal mechanisms of endocrine disrupting compounds (steroids) during soil aquifer treatment,” *Water Science & Technology*, Vol. 50, 2005, pp. 229-237.
 10. S.J. Ladenburger, J.E. Drewes, J. Hemming, J. Schauer, and W. Sonzongi, “Endocrine disrupting activity changes in water reclamation systems,” *Proceedings of the 20th Annual WaterReuse Symposium: WaterReuse and desalination: mile high opportunities*, Denver, Colorado, Sep. 2005, pp. 18-21.
 11. B. Gross, J. Montgomery-Brown, A. Naumann, and M. Reinhard, “Occurrence and fate of pharmaceuticals and alkylphenol ethoxylate metabolites in an effluent-dominated river and wetland,” *Environmental Toxicology and Chemistry*, Vol. 23-9, 2004, pp. 2074-2083.
 12. C. Tixier, H.P. Singer, S. Oellers, S.R. Müller, “Occurrence and fate of carbamazepine, clofibrac acid, diclofenac, ibuprofen, ketoprofen, and naproxen in surface waters,” *Environmental Science & Technology*, Vol. 37, 2003, pp. 1061-1068.
 13. M.J. Hilton and K.V. Thomas, “Determination of selected human pharmaceutical compounds in effluent and surface water samples by high-performance liquid chromatography-electrospray tandem mass spectrometry,” *Journal of Chromatography A*, Vol. 1015, 2003, pp. 129-141.
 14. M.L. Farré, I. Ferrer, A. Ginebreda, M. Figueras, L. Olivella, L. Tirapu, M. Vilanova, D. Barceló, “Determination of drugs in surface water and wastewater samples by liquid chromatography-mass spectrometry: Methods and preliminary results including toxicity studies with *Vibrio fischeri*,” *Journal of Chromatography A*, Vol. 938, 2001, pp. 187-197.
 15. T.A. Ternes, “Occurrence of drugs in German sewage treatment plants and rivers,” *Water Research*, Vol. 32, 1998, pp. 3245-3260.
 16. T. Herberer, “Occurrence, fate, and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment: A review of recent research data,” *Toxicology Letters*, Vol. 131, 2002, pp. 5-17.
 17. R.J. Williams, A.C. Johnson, J.J.L. Smith, R. Kanda, “Steroid estrogens profiles along river stretches arising from sewage treatment works discharges,” *Environmental Science & Technology*, Vol. 37, 2003, pp. 1744-1750.
 18. M. Petrovic, M. Solé, M.J. Lopez de Alda, D. Barceló, “Endocrine disruptors in sewage treatment plants, receiving river waters, and sediments: Integration of chemical analysis and biological effects on feral carp,” *Environmental Toxicology & Chemistry*, Vol. 21, 2002, pp. 2146-2156.

19. D.A. Sheahan, G.C. Brighty, M. Daniel, S.J. Kirby, M.R. Hurst, J. Kennedy, S. Morris, E.J. Routledge, J.P. Sumpter, M.J. Waldock, "Estrogenic activity measured in a sewage treatment works treating industrial inputs containing high concentrations of alkylphenolic compounds-A case study," *Environmental Toxicology & Chemistry*, Vol. 21, 2002, pp. 507-514.
20. T.A. Ternes, M. Stumpf, J. Mueller, K. Haberer, R.D. Wilken, M. Servos, "Behavior and occurrence of estrogens in municipal sewage treatment plants-1. Investigations in Germany, Canada and Brazil," *Science of the Total Environment*, Vol. 225, 1999, 81-90.
21. C. Baronti, R. Curini, G. D'Ascenzo, A. Di Corcia, A. Gentili, R. Samperi, "Monitoring natural and synthetic estrogens at activated sludge sewage treatment plants and in a receiving river water," *Environmental Science & Technology*, Vol. 34, 2000, pp. 5059-5066.
22. H.B. Lee and T.E. Peart, "Determination of 17 β -estradiol and its metabolites in sewage effluent by solid-phase extraction and gas chromatography/mass spectrometry," *Journal of Association of Analytical Community International*, Vol. 81, 1998, pp. 1209-1216.
23. D.R. Oros, D. Hoover, F. Rodigari, D. Crane, J. Sericano, "Levels and distribution of polybrominated diphenyl ethers in water, surface sediments, and bivalves from the San Francisco Estuary," *Environmental Science & Technology*, Vol. 39, 2005, pp.33-41.
24. K. North, "Tracking polybrominated diphenyl ether releases in wastewater treatment plant effluents, Palo Alto, California," *Environmental Science & Technology*, Vol. 38, 2004, pp. 4484-4488.
25. A.I. Schafer, L.D. Nghiem, and T.D. Waite, "Removal of the natural hormone estrone from aqueous solutions using nanofiltration and reverse osmosis," *Environmental Science & Technology*, Vol. 37, 2003, pp. 182-188.
26. J.E. Drewes, J. Hemming, S.J. Ladengurger, J. Schauer, and W. Sonzogni, "An assessment of endocrine disrupting activity changes during wastewater treatment through the use of bioassays and chemical measurements," *Water Environment Research*, Vol. 77:1, 2005, pp. 12-23.
27. H. Takigami, N. Taniguchi, T. Matsuda, M. Yamada, Y. Shimizu, S. Matsui, "The fate and behaviour of human estrogens in a night soil treatment process," *Water Science and Technology*, Vol. 42, 2000, pp. 45-51.
28. D.W. Kolpin, J.E. Barbash, R.J. Gilliom, *Ground Water*, 1990.
29. H.-R. Aerni, B. Kobler, B.V. Rutishauser, F.E. Wettstein, R. Fischer, W. Giver, A. Hungerbuhler, M.D. Marazuela, A. Peter, R. Schonenberger, A.C. Vogeli, M.J.-F. Suter, and R.I.L. Eggen, "Combined biological and chemical assessment of



- estrogenic activities in wastewater treatment plant effluents.” *Analytical & Bioanalytical Chemistry*, Vol. 378, 2004, pp. 688-696.
30. R. Cespedes, M. Petrovic, D. Raldua, U. Saura, B. Pina, S. Lacorte, P. Viana, and D. Barcelo, “Integrated procedure for determination of endocrine-disrupting activity in surface waters and sediments by use of the biological technique recombinant yeast assay and chemical analysis by LC-ESI-MS,” *Analytical & Bioanalytical Chemistry*, Vol. 378, 2004, pp. 697-708.
31. D. Morrall, B. Schatowitz, J. Inauen, M. Jacob, A. Hauk, W. Eckhoff, A field study of triclosan loss rates in river water (Cibolo Creek, TX), *Chemosphere*, Vol. 54, 2004, pp. 653-660.
32. D.M. Quandrud, O. Controy, M.M. Karpiscak, C.P. Gerba, K.E. Lansey, W.P. Ela, R.G. Arnold, “Estrogenic activity and volume fraction of waste water origin in monitoring wells along the Santa Cruz River, Arizona,” *Ground Water Monitoring*, Vol. 24, 2004, pp. 86-93.
33. A. Laenen, B.K., “Transient storage assessment of dye-tracer injections in rivers of the Willamette basin, Oregon,” *Journal of American Water Resources Association*, Vol. 37, 2001, pp. 367-377.
34. A.Y.C. Lin, M. Plumlee, and M. Reinhard, “Natural attenuation of pharmaceuticals and alkylphenol polyethoxylate metabolites during river transport: photodegradation and biotransformation,” *Environmental Toxicology and Chemistry*, Vol. 25, 2006, in press.
35. A.Y.C. Lin, and M. Reinhard, “Photodegradation of common environmental pharmaceuticals and estrogens in river water,” *Environmental Toxicology and Chemistry*, Vol. 24, 2005, pp. 1303-1309.
36. M.W. Lam, C.J. Young, R.A. Brain, D.J. Johnson, M.A. Hanson, C.J. Wilson, S.M. Richard, K.R. Solomon, S.A. Mabury, “Aquatic persistence of eight pharmaceuticals in a microcosm study,” *Environmental Toxicology and Chemistry*, Vol 23 (6), 2004. pp. 1431-1440.
37. H.R. Buser, T. Poiger, M.D. Müller, Occurrence and environmental behavior of the chiral pharmaceutical drug ibuprofen in surface waters and in wastewater, *Environmental Science & Technology*, Vol. 33, 1999, pp. 2529-2535.
38. J. Bezares-Cruz, C.T. Jafvert, and I. Hua, “Solar Decomposition of decarbromodiphenyl ether: products and quantum yield,” *Environmental Science & Technology*, Vol. 38, 2004, pp. 4149-4156.
39. J.E. Drewes and Shore, “Concerns about pharmaceuticals in water reuse, groundwater recharge, and animal waste,” American Chemical Society Symposium Series 791: Pharmaceuticals and personal care products in the environment. Eds.

- Ch. Daughton and T.L. Jones-Lepp. Washington D.C., 2001.
40. S. Grünheid and M. Jekel, "Behavior of trace pollutants during bank filtration and ground water recharge of wastewater-impacted surface waters," *Proceedings of the 4th International Conference on Pharmaceuticals and Endocrine Disrupting Chemicals in Water*, October 13-15, National Ground Water Association. Minneapolis, Minnesota, 2004.
 41. G.B. Hudson, H. Beller, A. Grayson, S. Kane and C. Moody-Bartel, "Transport and fate of endocrine disrupting compounds in groundwater from non-potable reuse of municipal wastewater," Lawrence Livermore National Laboratory: University of California, 2004.
 42. J. Montgomery-Brown, M. Reinhard, J.E. Drewes, and P. Fox, "Behavior of alkylphenol polyethoxylate metabolites during soil aquifer treatment," *Water Research*, Vol. 37, 2003, pp. 3672-3681.
 43. M. Reinhard, J. Debroux, E. Litwiller, "Organic contaminant behavior during groundwater recharge with Santa Ana River Water," Stanford University Department of Civil and Environmental Engineering Technical Report 323, 2000.
 44. C.K. Schmidt, F.T. Lange, and H.J. Brauch, "Assessing the impact of different redox conditions and residence times on the fate of organic micropollutants during riverbank filtration," *Proceedings of the 4th International Conference on Pharmaceuticals and Endocrine Disrupting Chemicals in Water*, October 13-15, National Ground Water Association. Minneapolis, Minnesota, 2004.
 45. S.A. Snyder, J. Leising, P. Westerhoff, Y. Yoon, H. Mash, and B. Vanderford, "Biological and physical attenuation of endocrine disrupting and pharmaceuticals: Implication for water reuse," *Ground Water Monitoring & Remediation*, Vol. 24, 2004.
 46. K. Linton, and K. Ozekin, "Summary of AWWARF research project on endocrine disruptors and pharmaceutically active compounds," AWWA Research Foundation, 2002.
 47. T. Heberer, "Tracking persistent pharmaceutical residues from municipal sewage to drinking water," *Journal of Hydrology*, Vol. 266, 2002, pp. 175-189.
 48. J.E. Drewes, T. Heberer, and K. Reddersen, "Fate of pharmaceutical during indirect potable reuse," *Water Science and Technology*, Vol. 46, 2002, pp. 73-80.
 49. O. Conroy, K.D. Turney, K.E. Lansley, and R.G. Arnold, "Endocrine disruption in wastewater and reclaimed water," *Proceedings of the 10th Biennial Symposium on the Artificial Recharge of Groundwater*, Tucson, AZ, June 7-9, 2001.
 50. G. Cordy, N. Durna, H. Bouwer, R. Rice, D. Kolpin, E. Furlong, S. Zaugg, M. Meyer, and L. Barber, "Persistence of pharmaceuticals, pathogens, and other organic wastewater contaminants when wastewater is used for ground-water



- recharge,” *Proceedings of the 3rd International Conference on Pharmaceuticals and Endocrine Disrupting Chemicals in Water*, Minneapolis, MN, March 19-21, 2003.
51. S. Snyder, B. Vanderford, R. Pearson, O. Quinones, and Y. Yoon, “Analytical methods used to measure endocrine disrupting compounds in water,” *Practice Periodical of Hazardous, Toxic and Radioactive Waste Management*, Vol. 7, 2003, pp. 224-234.
52. J. De Rudder, T. Vande Wiele, W. Dhooge, F. Comhaire, and W. Verstraete, “Advanced water treatment with manganese oxide for the removal of 17 α -ethynylestradiol (EE2),” *Water Research*, Vol. 38, 2004, pp. 184-192.
53. Takashi Asano, “Wastewater Reclamation and Reuse,” Vol. 10, *Water Quality Management Library*, CRC Press, 1998.