

行政院國家科學委員會專題研究計畫 成果報告

飲用水中三鹵甲烷及含鹵乙酸之生成、散佈及健康風險評估

計畫類別：個別型計畫

計畫編號：NSC92-2211-E-002-034-

執行期間：92年08月01日至93年07月31日

執行單位：國立臺灣大學公共衛生學院公共衛生學系

計畫主持人：王根樹

計畫參與人員：張慧嫻

報告類型：精簡報告

處理方式：本計畫可公開查詢

中 華 民 國 93 年 10 月 27 日

行政院國家科學委員會專題研究計畫成果報告

飲用水中三鹵甲烷及含鹵乙酸之生成、散佈及健康風險評估(I)

Formation, Occurrence and Health Risks of DBPs in Drinking Water (I)

計畫編號：92-2211-E-002-034

執行期限：92年8月1日至93年7月31日

主持人：王根樹 國立台灣大學公共衛生學系

摘要

本年度計劃針對含鹵乙酸之分析及其在水中之流佈加以探討。結果顯示含鹵乙酸前處理之測試最佳條件如下：使用 4 ml MTBE 做為萃取溶劑，以 2ml 10% 硫酸甲醇溶液，75 °C，30 分鐘之水浴進行衍生後，衍生之乙酸甲酯以 4ml 10% 硫酸鈉溶液萃取，最後樣本添加 1ml 的正己烷後，再經吹氮濃縮，並注入氣相層析質譜儀 (GC-EIMS) 以 SIM mode 設定分析。本研究之 9 種含鹵乙酸之方法偵測極限介於 0.25-1.48 $\mu\text{g/L}$ 之間。

台灣各地區 9 種含鹵乙酸採樣分析結果顯示，HAA 總濃度大約分佈在 ND-117.44 $\mu\text{g/L}$ 之間，大多都符合美國現階段 HAA5 總濃度 60 $\mu\text{g/L}$ 之標準。然而不同地區由於水源特性的差異，使得各地區含鹵乙酸物種及濃度的分佈上也有所不同。HAA 與 THM 有類似之季節性變化趨勢，在夏季之濃度高於冬季，且外島地區濃度高於台灣本島。

關鍵詞：消毒副產物、含鹵乙酸、三鹵甲烷

Abstract

This year's project focus on the analysis of HAAs in drinking water. A procedure was proposed for best HAA analysis. In sample preparation, 4ml MTBE is use for the extraction of 60 mL water sample, and the methylation is conducted with 2ml of 10% sulfuric acid in methanol. The derivatization temperature is set at 75 °C for 30 minutes. After methylation, the acidic methanol mixture extract with 4ml 10% sodium sulfate solution. At last step, 1ml hexane was added to the mixture. After concentration to 0.3 mL, the mixture was then injected to GC-EIMS with selected ion monitoring (SIM) mode. The MDLs for all nine HAAs are between 0.25 $\mu\text{g/L}$ and 1.48 $\mu\text{g/L}$.

It was observed that total HAAs concentrations (HAA9) are between ND and 117.44 $\mu\text{g/L}$ in Taiwan. Most of the HAA5 concentrations are below the MCL specified by US EPA (60 $\mu\text{g/L}$). However, due to various raw water qualities, huge variation was observed for HAA concentrations in different water treatment plants. Both HAAs and THMs have similar trends: their concentrations vary seasonally and are typically highest in the summer. Water treatment plants in King-Men have highest HAA concentrations than in Taiwan.

Keywords: Disinfection byproducts, haloacetic acid, trihalomethane

前言

本計畫執行之目的，在於延續過去持續進行之消毒副產物（三鹵甲烷）研究結果，並以含鹵乙酸之生成及散佈為主軸；在進行飲用水中含鹵乙酸濃度分佈調查之同時，並持續進行三鹵甲烷之調查工作，以使消毒副產物之濃度資料能涵蓋三鹵甲烷及含鹵乙酸。本計劃嘗試建立含鹵乙酸之分析方法，並完成QA/QC體系之初步建立。本計畫預期可提供較為完整的含鹵乙酸之濃度分佈及季節性濃度變化資訊，配合已執行兩年之飲用水中三鹵甲烷濃度分析及健康風險評估結果，可具體的「描述」台灣地區主要水廠（含金門、澎湖）三鹵甲烷及含鹵乙酸等消毒副產物之濃度分佈及變化趨勢及評估其可能之健康風險。

結果與討論

含鹵乙酸之分析

本計劃以美國環保署標準方法 552.2 為基礎，依據不同分析參數試驗結果，選定分析流程如下：使用 4 ml MTBE 做為萃取溶劑，以 2ml 10 % 硫酸甲醇溶液，75 °C，30 分鐘之水浴進行衍生後，衍生之乙酸甲酯以 4ml 10 % 硫酸鈉溶液萃取，最後樣本添加 1ml 的正己烷後，再經吹氮濃縮，並注入氣相層析質譜儀 (GC-EIMS) 以 SIM mode 設定分析。分析流程如圖 1 所示。在此分析流程下，本計劃所使用之分析方法對 9 種含鹵乙酸之回收率約分佈在 75.76-118.47%，方法偵測極限則介於 0.25-1.48 $\mu\text{g/L}$ 之間，符合三鹵乙酸分析流程中 QA/QC 之基本要求。

台灣地區飲用水中含鹵乙酸濃度分析

本計畫於民國 92 年 9 月至 93 年 5 月間，針對台灣各地區飲用水中含鹵乙酸濃度分佈現況共進行 8 次採樣及分析。以美國環保署於 1998 年消毒劑-消毒副產物法 (D-DBP Rule) 中 HAA5 第一階段最大容許濃度標準 (60 $\mu\text{g/L}$)，及第二階段最大容許濃度標準 (30 $\mu\text{g/L}$) HAA5 濃度為參考標準，計算 HAA5 採樣分析數據超過 HAA5 參考標準之比例。依據分析結果，所分析的 84 個 HAA5 數據中不符合 60ppb 的比例為 0.60%，而不符合 30ppb 標準之比例為 13.10%；在總計 11 個不符合第二階段標準的樣本中，有 4 個南部地區的水樣以及 7 個外島地區的水樣。然而由本計畫的定期採樣分析結果亦觀察到，南部地區飲用水中的 HAAs 含量，在 92 年 11 月中高雄澄清湖高級淨水廠啟用後已

大幅下降(但傳統淨水處理供水區之 HAAs 濃度並無明顯的變化),因此高屏地區民眾對 HAAs 所承受的健康風險也隨之降低。但外島地區的飲用水 HAA 濃度仍須加以注意。

台灣各地區飲用水中含鹵乙酸濃度分佈之季節性差異

各地區的 HAA 採樣結果依採樣季節比較如圖 2,台灣各地區含鹵乙酸的總濃度有隨季節而變化之趨勢。除北部地區因 HAA9 濃度較低而無顯著趨勢外,各地 HAA9 都有較明顯之季節性變化。

各次飲用水中含鹵乙酸採樣分析結果之區域性比較

將本研究各次飲用水中含鹵乙酸採樣分析結果做區域性的比較,結果如圖 3。由圖 3 中可觀察到各次採樣結果中,各區 HAA9 濃度大多符合外島地區 > 南部地區 > 中部地區 > 北部地區。北部地區的區域變化趨勢。水源中有機物質較高之外島地區,或是水源水質受污染之南部地區,飲用水中 HAAs 之含量會較高;中部及北部地區水源水質較為良好,故 HAAs 水中濃度最低。此結果與國內部份研究結果有相同趨勢;也就是台灣各地區 HAAs 濃度分佈上,外島地區會高於南部地區,再其次為中部地區及北部地區。

在物種的分佈比例上,在本島所採集樣品中之 HAA 以 DCAA 及 TCAA 為最主要的物種,其次為 BC AA。北部、中部及南部地區之 HAA5 (MCAA、MBAA、DCAA、DBAA、TCAA) 在夏季佔所有 HAA9 幾乎都在 60% 以上, HAA6 (HAA5+BCAA) 也幾乎在 70% 以上,而在冬季, HAA5 幾乎都超過 80%, HAA6 更大多高達 90% 以上。但在金門、澎湖等外島地區所採集樣品的結果顯示,由於原水含有較高濃度之溴離子(0.5-1.0mg/L),所以產生的 HAAs 主要為含溴物種,包括 DBAA 及 BC AA,取代了 DCAA 及 TCAA 的出現,並出現在本島地區較少測出之含溴三鹵乙酸,此現象在夏季更為明顯。水中溴離子的存在導致生成較高比例的含溴 HAAs 種,所以使得不包括 DBAA 及含溴三鹵乙酸的 HAA5 所佔 HAA9 的比例上就較為本島地區低,而 HAA6 (HAA5+DBAA) 也多在 60-70% 之間。本計畫結果顯示,雖然外島地區 HAA5 含量並未明顯超過目前美國環保署公告之第一階段管制標準,但因含溴物種可能更具健康效應的特性,外島地區 HAA 物種之分部更需加以注意,環保署將來訂定 HAAs 的管制標準時,亦應考慮 HAA5 在 HAAs 暴露量上是否具有其代表性。

含鹵乙酸與三鹵甲烷之關係

由於加氯消毒副產物的生成(主要包括 HAAs 及 THMs)有類似的前質,此兩種消毒副產物的濃度具有一定的相關性。本計畫各月份例行性樣品含鹵乙酸與三鹵甲烷濃度間的關係如圖 4。

所有的採樣分析結果顯示台灣地區 HAA5 的平均濃度為 $14.05 \pm 13.26 \mu\text{g/L}$, HAA9 的平均濃度為 $23.07 \pm 23.32 \mu\text{g/L}$, 而 THMs 的平均濃度為 $25.67 \pm 26.54 \mu\text{g/L}$ 。若將各物種結果加以討論,則 HAA5 與 TTHM 進行 T-test 之 P-value = 5.05×10^{-6} , 統計上有顯著差異,而 HAA9 與 TTHM 進行檢定之 P-value = 0.2772, 統計上無顯著差異。但若將所有水樣調查結果分為本島及外島地區兩大部分加以比較,則會有不一樣的結果。本島地區 HAA5 的平均濃度為 $10.61 \pm 12.23 \mu\text{g/L}$, HAA9 的平均濃度為 $15.95 \pm 19.89 \mu\text{g/L}$, THMs 的平均濃度為 $15.22 \pm 16.84 \mu\text{g/L}$; HAA5 與 TTHM 檢定之 P-value = 0.0113, 統計上有顯著差異,而 HAA9 與 TTHM 進行檢定之 P-value = 0.7361, 統計上無顯著差異,與台灣地區全樣本之 HAAs 與 TTHM 的關係相似。而外島地

區 HAA5 的平均濃度為 $21.57 \pm 11.19 \mu\text{g/L}$, HAA9 的平均濃度為 $40.06 \pm 22.06 \mu\text{g/L}$, THMs 的平均濃度為 $56.32 \pm 27.36 \mu\text{g/L}$; HAA5 與 TTHM 檢定之 P-value = 6.30×10^{-6} , 統計上有顯著差異,而 HAA9 與 TTHM 進行檢定之 P-value = 0.0127, 與前述結果間不同的是,在外島地區 HAA9 與 TTHM 的濃度在統計上是顯著相關的。可能原因是外島地區飲用水中 DBPs 生成濃度約為本島地區水中濃度的 2 倍,較能顯示出 THMs 為消毒副產物中為最主要生成物種,而在飲用水中含量會高於次要生成物種-HAAs 的差異。由圖 4 可發現, THMs 與 HAA9 間線性關係的 R^2 為 0.3729 ($\text{HAA9} = 0.5497 \text{THMs} + 9.7611$ $R^2 = 0.3729$), THMs 的生成量可以用以估計 HAA9 的生成。但因本研究採集分析樣本的數據並不夠多,所以無法完整分析比較出 HAAs 與 THMs 之間的關係,此點尚待繼續進行。

各淨水流程中含鹵乙酸的生成差異

本研究所進行台灣各地區淨水廠各處理流程採樣分析結果,所有淨水廠在不同處理單元中添加消毒劑後,總含鹵乙酸的生成量隨即增加。以金門榮湖淨水廠為例,本研究於 93 年 4 月間配合該廠以不同的飲用水水源及加氯模式進行飲用水的消毒與處理,藉由觀察各處理流程中的水質參數及 DBPs 的生成情況,來加以瞭解淨水廠之不同操作處理流程對 DBPs 生成的影響,其結果顯示於圖 5。

在第一階段淨水處理模式中,水源引自榮湖水庫之蓄水,經淨水處理後,不同流程餘氯濃度的變化趨勢與 DBPs 的生成趨勢大約相符。在淨水廠處理流程中,原水前加氯之濃度為 4mg/L,但水中有機物與消毒劑作用快速反應,消耗絕大部分的餘氯,使得在浮除處理過後的水中,餘氯濃度僅剩 0.10mg/L,而 DBPs 也隨即快速生成。然而經過混凝、浮除、過濾的流程後,氯已幾乎完全消耗, DBPs 濃度也逐漸降低,不論是 THMs 或是 HAAs 都緩慢地被移除。在快濾處理中, HAAs 濃度下降的趨勢明顯,表示 HAAs 在快濾池有部分移除效果,但其移除作用機制尚待進一步釐清;而在 THMs 的部分,水中含量似乎明顯變化,顯示快濾單元對 THMs 並無明顯去除效果。在慢濾處理程序中,可能因微生物降解作用,使得 DBPs 濃度大幅地降低。在這些物種中,特別是 THMs 因其具揮發性,在開放性慢濾池中因容易揮發而移除;而 HAAs 為酸類物質,慢濾單元由微生物分解而移除。但在慢濾處理後之後加氯濃度(1mg/L)使得水中餘氯濃度再次提高,水中 THMs 及 HAAs 濃度隨即也再次提高。此結果亦顯示傳統處理程序雖能去除近 50% 之 TOC,但在原水含高 TOC 之金門地區無法有效降低 DBP 之濃度。

第二階段試驗中飲用水水源則與第一階段相同,但加氯點改於快濾處理流程前加藥(無前加氯),所以不同處理單元 DBPs 生成與第一階段顯著不同。但不論是 THMs 或是 HAAs 都在加藥後快速生成,但同樣地在慢濾單元中,大幅地被移除,所以在慢濾出水中濃度明顯降低;但在後加氯再次快速生成。

第三階段操作模式與第一階段相同,但原水取自山西水庫,其原水 TOC 濃度為 8.1mg/L,約僅為榮湖原水(TOC 14.5mg/L)之二分之一,但因其 TOC 仍高,加以消毒劑添加模式相同,故此階段水中 DBPs 的生成趨勢與第一階段的變化一致。

綜合以上所述,若原水 TOC 前質無法有效降低,在清水添加後氯後, DBPs 的濃度均會提高。這樣現象似乎說明即使在快濾及慢濾處理單元中已去除相當比例之

HAA5 及 THMs，但 DBPs 前驅物並未有效移除，因此後加氯程序會再次生成 DBPs。

結論

台灣北部地區 HAA9 濃度分佈在 4.85-16.20 μ g/L 間，中部地區約為 0.58-47.75 μ g/L 左右，南部地區介於 ND-117.44 μ g/L，外島地區則分佈在 13.24-103.11 μ g/L 左右；以 HAA5 而言，絕大部分皆符合美國環保署現行 HAA5=60 μ g/L 的標準。

台灣本島 HAA 檢測結果顯示 HAAs 主要出現物種為 DCAA 以及 TCAA，其次為 BCAA。但在外島部分因水源鹽化影響，主要出現物種則為 DBAA，其次為 DCAA 及 BCAA，TCAA 相對比例降低，且出現較高比例的含溴三鹵乙酸。

在季節性分布方面，飲用水中的含鹵乙酸濃度在夏季明顯高於冬季。此外，外島地區因鹽化影響，不同 HAAs 物種濃度以較具健康效應的含溴物種比例較高。而原本 HAA 濃度亦較高之南部地區在高雄地區高級淨水廠啟用後，飲用水中 HAAs 濃度已顯著下降，與中部、北部地區之 HAAs 濃度散佈已無顯著差異。

TTHMs 與 HAA9 相對有較好的線性關係， R^2 為 0.3729 ($HAA9 = 0.5497 TTHMs + 9.7611$ $R^2 = 0.3729$)，以 TTHM 推估 HAA9 生成量的預測能力較高，但此種關聯性需要較多的數據才能確認。

參考文獻

Anastasia D.N., Spyros K. Golfinopoulos and Themistokles D. Lekkas. Formation of organic by-products during chlorination of natural

waters. Journal of Environmental Monitoring.2002; 4:910-916.

Chang E.E., Lin Y.P. and Chiang P.C. Effects of bromide on the formation of THMs and HAAs. Chemosphere.2001;43:1029-1034.

Harish A., Mark W. Le C. and Kevin L.D. DBP occurrence survey. Journal American Water Works Association.1997;89(6):60-68.

Robert M.G., Singern P.C. and Obolensky A. Comparing total HAA and total THM concentrations using ICR data. Journal American Water Works Association 2002;94(1):103-114.

U.S. EPA.Methods for the determination of organic compounds in drinking water-Supplement . Determination of haloacetic acids and dalapon in drinking water by liquid-liquid extraction, derivatization and gas chromatography with electron capture detection (Method 552.2).EPA/600/R-95/131.

許正元(2000),台灣地區飲用水中鹵乙酸氯化消毒副產物分析方法及調查之研究,行政院環保署環境檢驗所研究調查報告。

蔣本基(2000),水源鹽化對加氯消毒副產物生成之影響與改善對策之研究,行政院環保署委託計畫, EPA-89-U1J1-03-003。

張慧嫻(2004),台灣地區飲用水中含鹵乙酸之分析與流佈調查,台灣大學環境衛生研究所碩士論文。

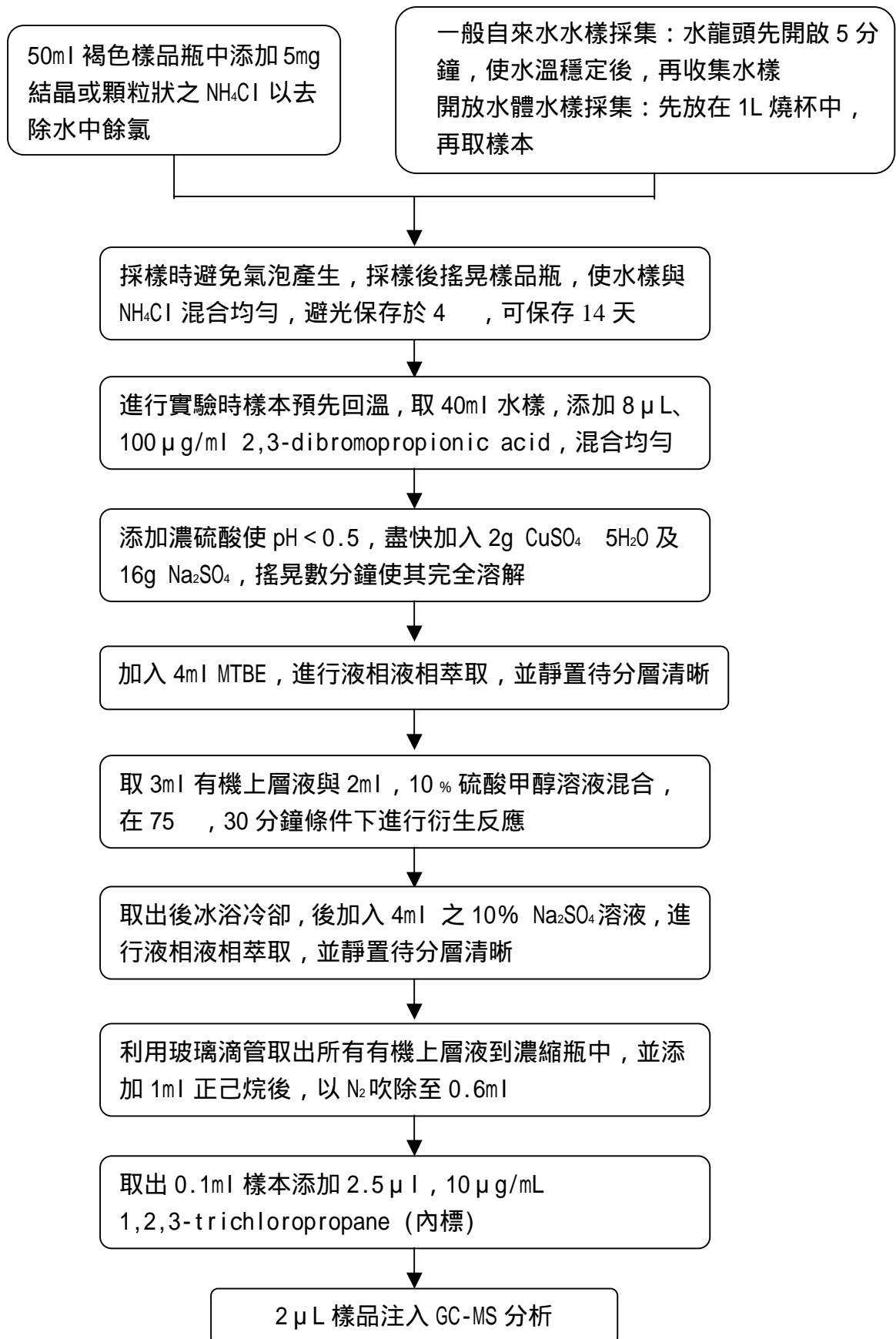


圖 1、本研究之實驗步驟

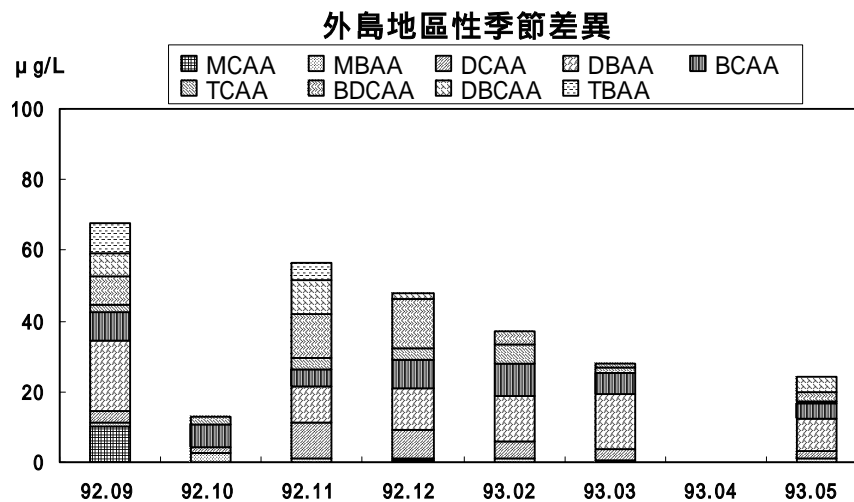
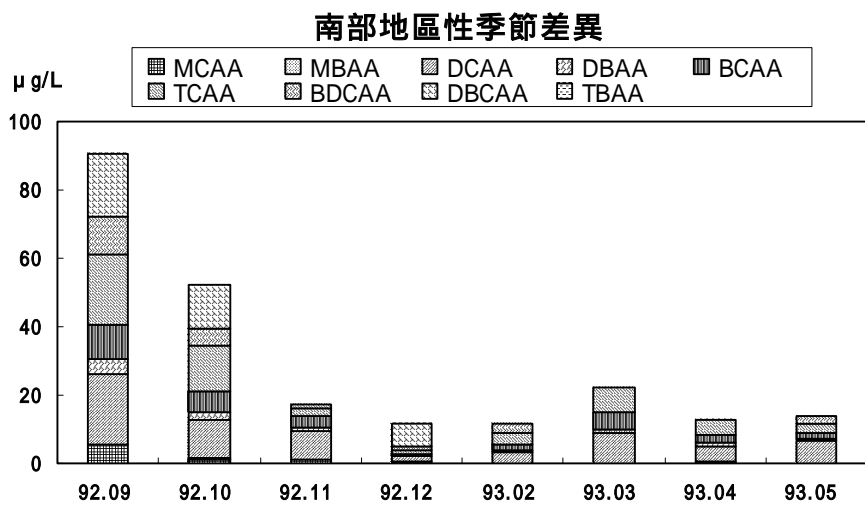
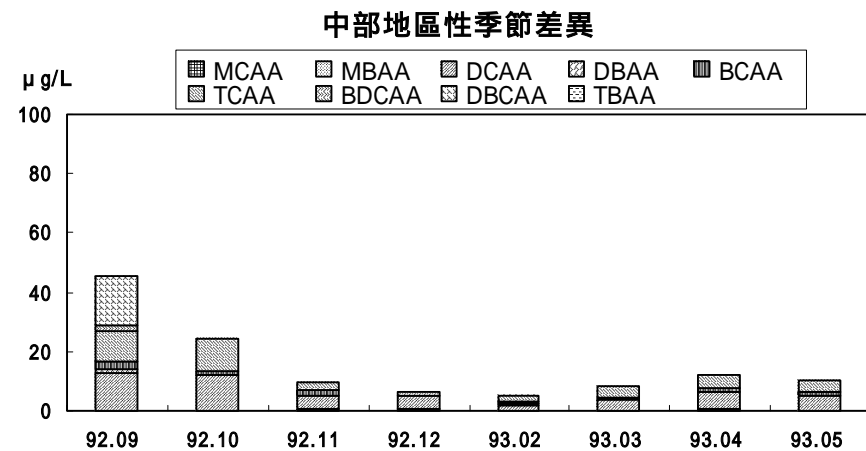
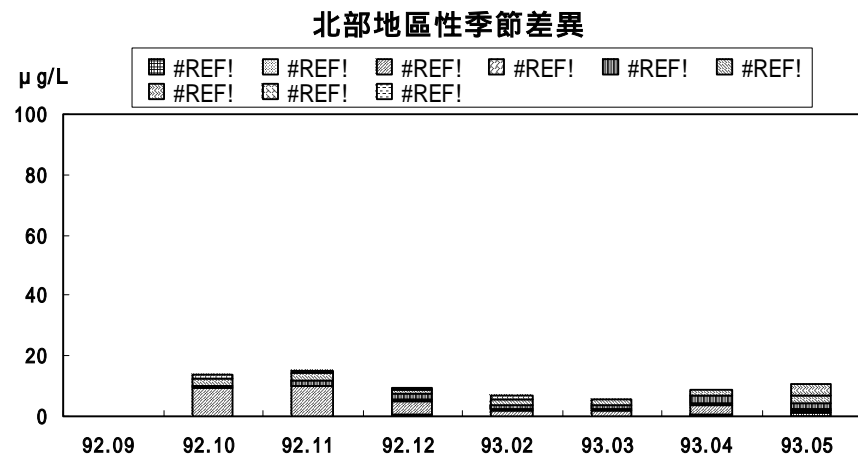


圖 2 台灣各地區飲用水中含鹵乙酸濃度分佈之季節性差異

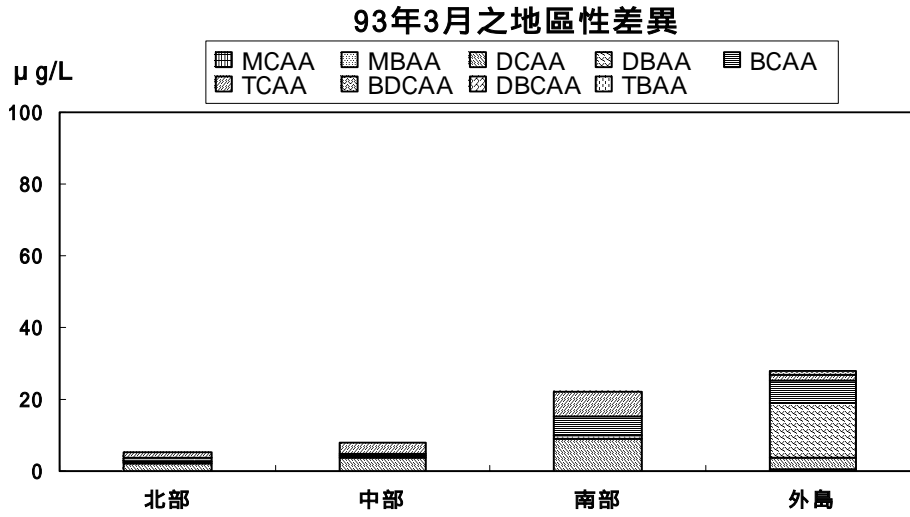


圖 3 93 年 3 月台灣各地區飲用水中含鹵乙酸之地區性濃度分佈差異

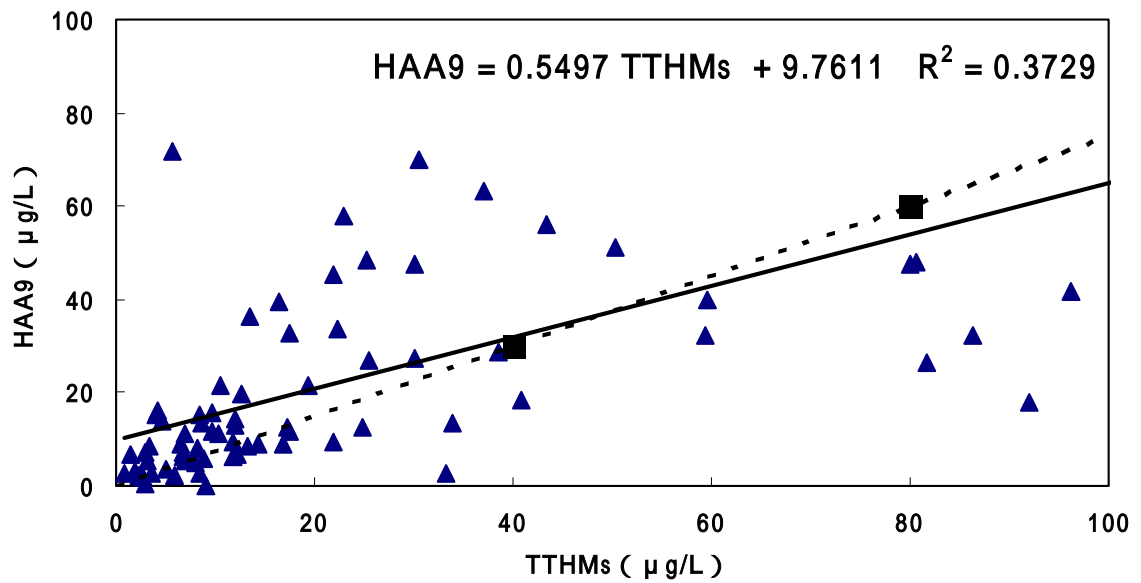


圖 4 HAAs 與 THMs 生成濃度之間的關係

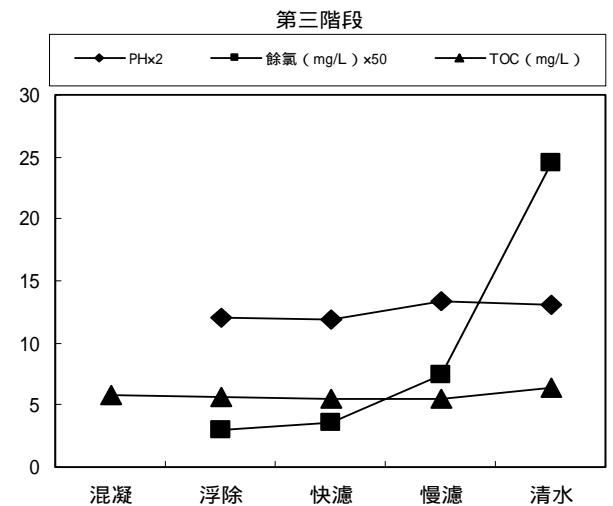
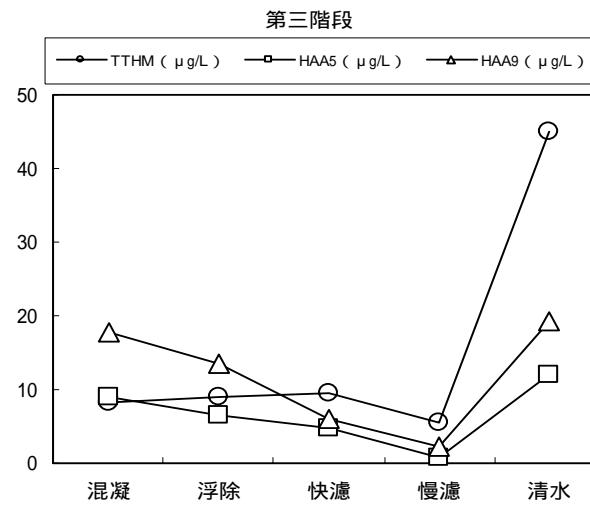
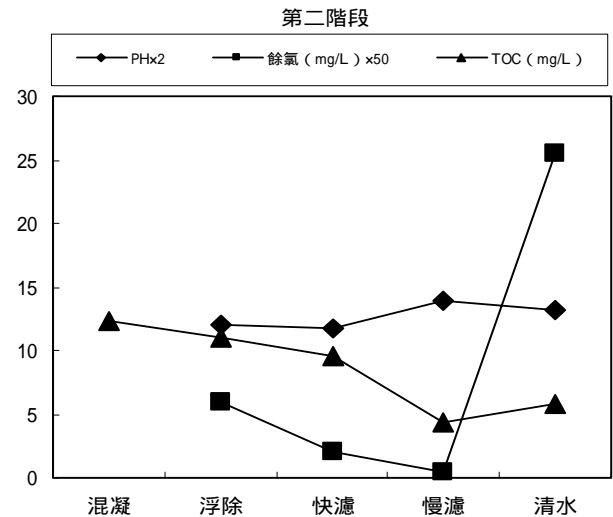
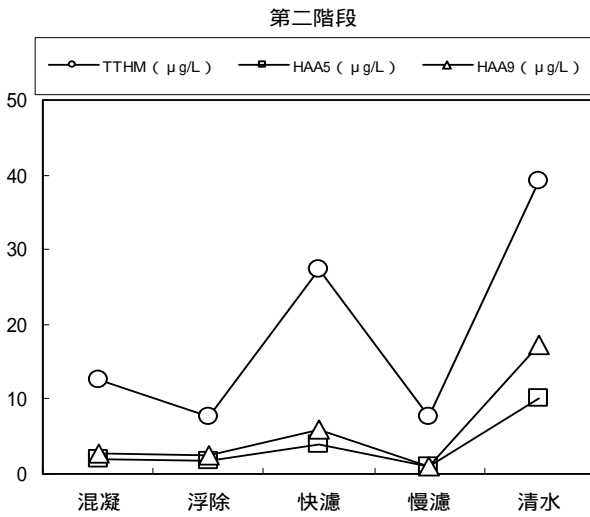
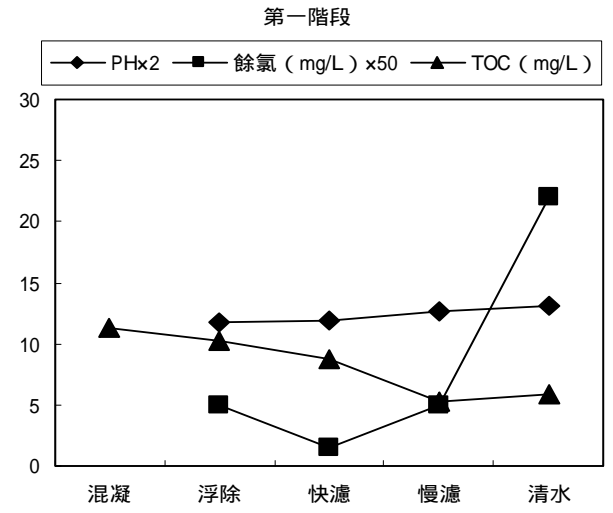
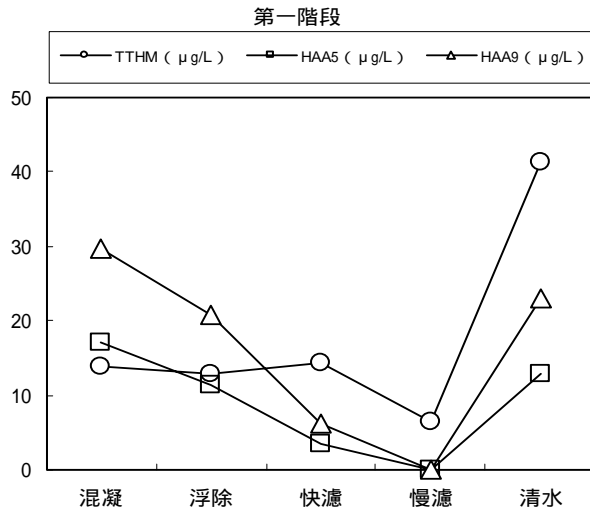


圖 5 榮湖淨水廠在不同處理流程下消毒副產物生成濃度變化