

飲用水中的奧客－鹵乙酸

如果說家中的自來水含有會致癌有機物－鹵乙酸，而且能透過淋浴、燒開水以及洗滌餐具被人體吸收。你會不會想知道為什麼處理過的水中還會有鹵乙酸？誰來把關？如何測量？本文將為您一一解答。

■ 金翁正

鹵乙酸，你從哪裡來

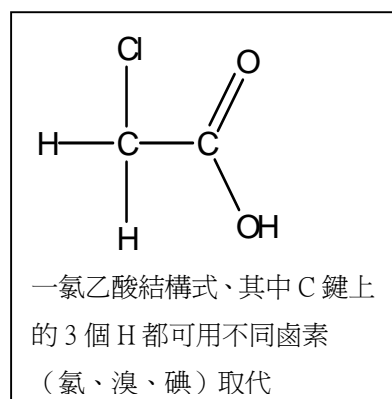
在台灣自來水幾乎是家庭用水唯一來源，所以自來水有多重要性不言而喻。但自來水怎麼來，怎麼生成？卻不是人人都很了解。自來水從水源地產出後需要經過很多流程後，輸送到每一個用戶家中，才能讓所有人享受到安全又方便的飲用水。這些流程簡單可以分爲：分水井→快混池→膠凝池(慢混池)→沉澱池→快濾池→清水池，這 6 個步驟。爲確保送到家家戶戶的自來水不會在輸送過程中產生致病菌，通常會將快濾後之清水經加氯消毒進入清水池，使淨水場有穩定出水量及確保加氯消毒停留時間、增加消毒效果。

本所曾針對全國水量較大的自來水場檢驗，結果顯示自來水水源中幾乎不存在鹵乙酸，但處理過的水中就有鹵乙酸的產出。翻遍國內外文獻發現問題就出在水場加氯消毒的環節。天然水中含有機質，氯氣跟有機質相結合就會產生消毒副產物 (disinfection by products, DBPs)。如果不用加氯消毒呢？有人嘗試以其他消毒劑來取代氯，如二氧化氯、氯胺和臭氧等，以用來控制三鹵甲烷和含鹵乙酸的生成量，但當以臭氧作爲消毒劑時，雖然確實能降低三鹵甲烷和含鹵乙酸的生成，不過當水體含有高的溴離子，卻會產生另一種對動物具有致癌性的消毒副產物－溴酸鹽。

此外，如果不用加氯消毒改以 UV 和臭氧消毒劑，所需的成本較高而且在自來水輸送過程中，無法維持殺菌效果。反之以氯做消毒劑，除了具有成本低的優點之外，還能使自來水保有殘存餘氯而能達到殺菌之效果。基於這些原因，加氯消毒還是最主要的消毒方式。目前台灣地區，自來水消毒主要採用加氯消毒爲主。

鹵乙酸，你是誰，家裡還有誰？

鹵乙酸是何方神聖，長什麼樣？簡單來說鹵乙酸跟家中吃水餃用的醋(學名乙酸，分子式 $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$)是同樣化學結構，主結構都是一個烷基跟一個羧基所構成(如下圖)，差別在於乙酸上有 3 個氫原子，當被鹵素家族(氯、溴、碘)



取代後就成為鹵乙酸。鹵乙酸有多少種？乙酸左邊的烷基有三個氫原子，當有氯、溴、碘三顆球可以選擇時依據排列組合會有 $3 \times 3 = 9$ 種組合，若再加上碘可以組合 19 種含氯、溴、碘的含鹵乙酸。不過並不是所有鹵乙酸化合物都可被測量，有些是含量過低有些是目前科技所不及，共有 9 種含鹵乙酸可

被測量，主要是含氯和溴之化合物；其餘 10 種還留待科學家努力開發新發法來研究這門課題。

美國環保署(USEPA)是最早在經加氯消毒的處理水中，發現到這些原本不存在水中的有機化合物，之後學者在 1974 年發現到經加氯消毒後的自來水中含有三鹵甲烷，因此將經由消毒而產生的這類化合物，命名為消毒副產物(DBPs)。這群消毒副產物家族龐大，有三鹵甲烷(trihalomethanes, THMs)、鹵乙酸類

(haloacetic acids, HAAs)、鹵乙腈類(haloacetonitriles, HANs)、鹵化酮類

(haloketones, HKs)、氯化苦味素(chloropicrin, CP)等；這些消毒副產物進入人體主要傳輸途徑可能為淋浴、游泳、燒開水以及洗滌餐具，經由空氣、皮膚暴露吸收，或直接飲用自來水。THMs對供試老鼠具致癌性，其中三氯甲烷、溴二氯甲烷具肝毒及腎毒；鹵乙酸經由動物實驗證實，會影響肝功能，同樣對成長、生育有極大的影響。更多研究也顯示，鹵乙酸亦具有致畸與致癌性。

三鹵甲烷和鹵乙酸為消毒副產物中主要產物，三鹵甲烷可以佔 DBPs 60%以上、鹵乙酸含量佔 DBPs 達到 14%。孫子兵法有云「知己之彼，百戰百勝」，先了解這兩種化合物特性才能知道如何分析，三鹵甲烷比重較水為輕，密度為 0.861，熔點 13.2°C ，沸點 61.7°C ，致癌率相當高，甚至有學者稱它是僅次於戴

奧辛的毒（戴奧辛外號「世紀之毒」）。話雖如此恐怖，但國人不用畏懼，因為三鹵甲烷的罩門早在上世紀的 1994 年已被本所及國外學者所破解。破解方法簡單到不行：煮開水時持續沸騰 3-5 分鐘就可去除。這是因為三鹵甲烷屬於揮發性有機物質，隨著水溫上升，三鹵甲烷就揮發越多；這點也符合國人飲食習慣，自來水煮沸過才飲用，因此經飲用水暴露到三鹵甲烷的機會不大。反而是鹵乙酸比較麻煩，雖然比例不多濃度又不高，但鹵乙酸具有氫鍵，極性高易溶於水，沸點皆在 180°C-250°C，無法用煮沸法去除，老老實實的存在於水中，造成飲水慢性中毒的風險。

峰迴路轉，怎樣找到你

既然知道自來水場用氯氣或次氯酸處理過的水中有鹵乙酸存在，為什麼從發現到 1990 年快 20 年沒有大篇幅記載？可分成樣品特性及經濟效益兩部分探討。從樣品特性來說－首先是鹵乙酸在自然界中含量很低，很難被儀器直接測量，再者鹵乙酸在水中的高解離度和高沸點之特性，不利於濃縮及儀器分析，因為鹵乙酸具有氫鍵讓它有極性無法用有機溶劑直接萃取，在自然界中又容易解離，形成酸根離子，這些特性讓鹵乙酸「很難測」。因此「如何測」成爲一門大學問。

從經濟效益來說－有不少科學家針對鹵乙酸特性採用不同分析方法如液相層析串連式質譜儀（liquid chromatography tandem mass spectrometry, LC-MS/MS）、電灑游離串連式質譜儀（electrospray ionization tandem mass spectrometry, ESI-MS/MS），毛細電泳法及其他液相層析方法，但考量偵測極限，又要避免回收率不佳等問題發生，最後還是採用氣相層析儀分析。雖然最近研究顯示 LC-MS/MS 可以用又快又省力的方式分析，但高成本（LC-MS/MS 基本款起跳爲千萬台幣），不是每家實驗室都能負擔的起，而且爲分析鹵乙酸還得加裝昂貴的前處理管柱，可說是「大炮打小鳥」、「殺雞用牛刀」大才小用，除教學實驗室外較少採用。

目前鹵乙酸標準分析方法，爲美國環保署公告之方法（USEPA Method 552.3），經環保署環境檢驗所自行驗證後公告爲「水中鹵乙酸與得拉本

檢測方法—液相-液相微萃取／氣相層析儀／電子捕捉偵測器法 (NIEA W538.51B)」。筆者將檢測方法概分為 4 階段：第 1 階段—「鹼酸加味法」；第 2 階段—「給我抱抱法」；第 3 階段—「乾坤大挪移法」；第 4 階段—「千中取一法」。第 1 階段針對鹵乙酸在水中的高解離度和高沸點之特性提出解決之道，依據國中化學所學的勒沙特列原理，分析時先將水樣酸化，增加水中氫離子的濃度，並添加鹽類增加水中離子濃度，降低鹵乙酸的解離度。第 2 階段利用「同性互溶」原理，用性質相同的溶劑將鹵乙酸從水中一點一點的「抱」出來。單單如此還是無法分析，第 3 階段利用性質轉換將鹵乙酸徹底改造，從酸類變成酯類，造成鹵乙酸高沸點的氫鍵被轉化了，沸點大幅下降，以一溴乙酸為例，原來沸點為 208°C，酯化後鹵乙酸沸點可以降低到 145°C，大大提高揮發性，也增加靈敏度。解決鹵乙酸天生高沸點不適用於氣相層析儀—電子捕捉偵測器分析

(gas chromatography–electron capture detection, GC-ECD) 的問題。為什麼酯化有如此神奇功效？首先要了解鹵乙酸結構式中醇基的構造，醇基是由氫氧原子組成，氫氧原子彼此吸引而具有氫鍵，氫鍵的鍵結力雖然不大（約為 151KJ/mol）卻比凡得瓦力（一般小於 5KJ/mol）大上一截，因此酯化就讓鹵乙酸中氫鍵變成凡得瓦力，沸點迅速下降。第 4 階段則是利用反萃取讓含有鹵乙酸甲酯「浮」在水面上，讓取樣更方便。

結語

放眼全球，美國環保署已將鹵乙酸中 5 種鹵乙酸（HAA₅，包含一氯乙酸、二氯乙酸、三氯乙酸、一溴乙酸、二溴乙酸）總濃度納入法規管理。目前、我國飲用水管理條例已規定消毒副產物中總三鹵甲烷(年平均値) 最大容許量，鹵乙酸管制值則尚未訂定。雖然如此，環保署已針對國內多座淨水場之原水及清水樣品進行鹵乙酸含量檢測，我國飲用水水質多能符合美國法規標準。

考量國際安全飲用水管理趨勢及考量民眾對水質、水量及服務品質等要求與日俱增，並基於新興污染物可能造成人體健康安全危害，相信不用多久環保署亦將立法管制鹵乙酸給予全民事用水安全更全面的保障。