

三鹵甲烷新偵測法應用於自來水廠快速監測之研究

許道平¹、林三能²

摘要

台灣地區自來水水源中含微量有機物，且自來水廠又以加氯消毒，所以水中的有機物會與氯反應形成消毒副產物，其中以三鹵甲烷含量最多也最為人所關切。三鹵甲烷-包含氯仿、一溴二氯甲烷、二溴一氯甲烷以及溴仿等四種化合物。現行的三鹵甲烷分析方法—吹捕法(purge and trap)需以密封瓶採樣並保存在低溫狀態下，再以注射針取出水樣注入吹氣捕捉再通入惰性氣體於水樣以產生氣泡，使三鹵甲烷隨惰性氣體轉移至內含吸附劑之玻璃管中，最後將吸附管迅速加熱，使三鹵甲烷脫附並進入氣相層析儀進行分析。此種方法操作繁雜且費時，更需使用的低溫吹捕裝置，因此對淨水廠長期監控三鹵甲烷是一項相當耗時費力的工作。

本研究係採用固相微萃取法(Solid Phase MicroExtraction, SPME)快速偵測自來水中的三鹵甲烷。SPME 是近年來一種新發展簡便、快速、高敏感度樣品製備的方法，且幾乎無須耗用任何溶劑，相當適合長期監測的工作。本研究的目標是將 SPME 結合氣相層析儀測定水中的三鹵甲烷，而 SPME 的吸附是以 100 μ m polydimethyl siloxane(PDMS) 為吸附劑，吸附的方式是採上空式(Headspace)。選取吸附時間、攪拌速率、萃取溫度及氣/液比（採樣瓶空氣部份與水樣之體積比）為四個因子。利用田口式直交表法中四個因子實驗設計決定固相微萃取最佳化條件，結果顯示最佳固相微萃取條件：(1)吸附時間：20min，(2)攪拌速率：400rpm，(3)萃取溫度：40 $^{\circ}$ C，(4)氣/液比：15/5(v/v)。

本研究之氯仿、一溴二氯甲烷、二溴一氯甲烷以及溴仿的偵測極限分別為：0.979、0.123、0.125 及 0.115ng/mL，除了氯仿比標準方法的偵測極限稍高外，其餘三種化合物的偵測極限皆極為接近標準方法。而在採樣的時間上 SPME 只需 20min 比標準方法短，且在採樣上 SPME 只需攜帶足夠的 SPME 吸附裝置便可在多處同時採樣，採樣後保存在低溫送回實驗室後以 SPME 自動進樣裝置結合氣相層析儀分析。故在分析的自動化程度上明顯比吹捕法高。

真實樣品是取自北部某淨水廠，該廠的淨水程序包括：原水池、膠凝池、沈澱池、過濾池和放流池；採用前後加氯法在膠凝池入口以及放流池入口處予以加氯消毒，故本研究水樣分別在各單元出口處採集。五個處理單元三鹵甲烷分析結果分別為：0, 11.5, 12.4, 9.4 以及 15.5 ng/mL，可知原水中原本並無三鹵甲烷存在，但前加氯之後的膠凝池以及後加氯之後的放流池中明顯有三鹵甲烷被偵測出，可證明自來水中三鹵甲烷大都由加氯消毒所引起。但仍都低於法規所規範之 100ng/mL 的範圍內。

關鍵字：三鹵甲烷、固相微萃取法、加氯消毒

1 任教於淡江大學水資源及環境工程研究所

2 淡江大學水資源及環境工程研究所碩士

一、前言

近年來台灣地區由於經濟蓬勃發展；加上土地利用不當，使得多數自來水水源受到工業廢水、畜牧廢水、農藥及家庭污水的污染，造成原水中普遍含有有機質。而目前國內自來水廠都採用加氯的方式來消毒殺菌，以因應受到污染的原水；水廠往往必須增加加氯劑量，甚至採用前後加氯的方式。如此將造成水中消毒副產物 (disinfection by-products ;DBPs) 增加⁽¹⁾。

目前已知數種因加氯消毒而產生的消毒副產物，包括三鹵甲烷(Trichloromethane; THM)、含鹵乙酸(Haloacetic acid; HAA)、鹵乙晴(Haloacetonitrile, HAN)、鹵丙酮(Haloketone, HK)等，無論是吸入，食入或是皮膚接觸，均具有致癌性和致突變性的可能⁽²⁻⁴⁾。而其中又以三鹵甲烷最為國人所熟知，在自來水中亦普遍可見，而所謂的三鹵甲烷乃由甲烷(CH₄)的四個氫原子中有三個被鹵素元素中的氟(F)、氯(Cl)、溴(Br)、碘(I)等任何一種或一種以上的元素取代時稱之為三鹵甲烷(Trihalomethane, THM)。水中常見的 THM 包括氯仿(CHCl₃)、一溴二氯甲烷(CHBrCl₂)、二溴一氯甲烷(CHBr₂Cl)、溴仿(CHBr₃)，因其檢出量及檢出頻率較高故規定這四種化合物為水中所稱之三鹵甲烷，並以此四種化合物之和稱之為總三鹵甲烷⁽⁵⁾ (Total THM, 簡稱 TTHM)。為維護國人的健康與提昇生活品質，對三鹵甲烷的控制自然相當重要；而一個正確、快速且有效地檢測自來水中三鹵甲烷的方法，其重要性自然不在話下。

目前公告的三鹵甲烷檢測方法，是以吹氣捕捉的方式進行⁽⁶⁾⁽⁷⁾，需使用特殊的設備 (吹捕設備)，處理程序繁多、前處理過程耗時；所需費用亦相當可觀，另外亦有其它方法，諸如：氣體吹送法、沖提吸附法、水樣直接注入分析法、上空間法、液-液萃取法等等，若不是前處理過於繁複、費時，就是靈敏度不夠，偵測效果不好，抑或是需要使用溶劑當萃取液。而近年來廣為應用的固相微萃取法⁽⁸⁻¹⁰⁾ (Solid Phase MicroExtraction; SPME)其設備相當簡單、操作方便容易且省時，已逐漸可以取代多種繁複的萃取法。而本研究的目的是在於建立適當的固相微萃取條件，採用上空式(headspace)的方式進行萃取。利用直交表法 L9(3⁴)設計實驗架構⁽¹¹⁾，進行選擇固相微萃取條件的研究。因此主要的內容為：以直交表法分析影響因子、因子間之交互作用及尋找較適合的固相微萃取條件。再以找出的固相微萃取條件對真實樣品進行萃取分析。

二、研究材料與方法

2.1 儀器設備及藥品

所有使用的試劑皆需為最高純度或是分析級以上。

1. 四種總三鹵甲烷(TTHMs)標準品：Supelco Inc., Bellefonte, PA, U.S.A. 試劑水：自來水經混床式純水製造器，所得之去離子水，通過蒸餾水製造機，再經過濾系統 (Millipore)收集後，得純水，最後用 EASY pure RF 純水機(Barnstead, Dubuque, Iowa, U.S.A.)，使用二支活性碳管柱去除有機物，並使其電阻值維持在 18.3 megohm.cm。
2. 手動式固相微萃取裝置：Supelco Inc., Bellefonte, PA, U.S.A. (如圖 1) 以注射針管內藏融熔矽纖維之前端塗 polydimethyl siloxane(PDMS) 100 μ m。

3. 氣相層析儀 China Chromatography 8700F 一臺，裝有電子捕獲偵測器(Electron Capture Detector，簡稱 ECD)：China Chromatography FID。(中國層析，臺北)
4. 層析管柱：DB-5：30m×0.53mm I.D.，靜相薄層厚度 1.5 μ m，含 5% diphenyl，95% dimethylpolysiloxane。(J & W Scientific Inc., Folsom, CA, U.S.A.)

2.2 尋求最佳固相微萃取條件試驗

取標準品進行實驗(分析步驟如圖 2)，其中固相微萃取設定條件採用直交表法：針對四個實驗因子、低中高三個水準尋求最佳微波條件(如表 1 及表 2)。

2.3 方法偵測極限試驗

配製 1~5 倍 SPME GC/ECD 儀器偵測極限範圍內之待測物，重複分析 7 次計算所得之標準偏差，取 3 倍標準偏差求得方法偵測極限。

2.4 真實樣品分析

選定淡江大學校區、淡水地區、彰化地區以及北部某淨水廠自來水水樣，各取 100mL，加入抗壞血酸 4 $^{\circ}$ C 低溫保存後，運送至實驗室後取 5mL 置於 20mL 玻璃製採樣瓶中加蓋後再放置在加熱攪拌裝置上，最後用微波最佳固相微萃取條件進行萃取、GC/ECD 分析。

三、結果與討論

3.1 最佳固相微萃取條件試驗

實驗結果顯示：四種三鹵甲烷經固相微萃取各實驗因子有相似趨勢，故以氯仿為例(詳表 3、圖 3)，最佳固相微萃取條件：(1)吸附時間為 20min，(2)攪拌速率—400rpm，(3)加熱溫度—40 $^{\circ}$ C，(4)氣/液比—15/5。此外，添加四種三鹵甲烷儲備溶液於自來水中並以固相微萃取最佳條件進行萃取、分析，所得 THMs 平均回收率為：氯仿為 108%，一溴二氯甲烷為 93%，一氯二溴甲烷為 106%，溴仿為 113% (圖 4)。

3.2 方法偵測極限試驗

由(表 4)可看出以氯仿的偵測極限稍高，其餘皆相當低，對照標準方法(吹捕法)可知以固相微萃取快速分析自來水中總三鹵甲烷的靈敏度相當高。

3.3 真實樣品固相微萃取結果

分別從各地區採集水樣進行分析，包括淡江校區、淡水、彰化以及北部某淨水廠各個淨水階段之出水口水樣進行分析，由表 5 可知各地區總四種三鹵甲烷皆普遍存在。而北部某淨水廠水樣乃取自各個淨水階段之出水口水樣進行分析；而淨水階段依序為原水、膠凝池、沈澱池、過濾池以及放流池，其加氯消毒的方式為前後加氯，前加氯地點在膠凝池入口處；後加氯的地點則在放流池入口處。由表 6 可知，淨水廠原水池中並無三鹵甲烷的存在，而混凝池及放流池中總三鹵甲烷的分析結果分別為 11.5 及 15.5ng/mL 可看出相當明顯的含量，由此可知自來水中三鹵甲烷的存在確實由加氯消毒所引起。

四、結論與建議

- (1) 研究結果顯示，以固相微萃取自來水中三鹵甲烷結果顯示四種三鹵甲烷的平均回收率介於 93~113%之間。因此，固相微萃取法結合氣相層析儀確實為一種快速、靈敏度高且經濟的檢測方法。
- (2) 配合試驗設計之直交表法找出最佳的固相微萃取條件中，四種化合物都有相同的趨勢，結果如下：
 - a. 萃取時間：20 分鐘
 - b. 攪拌速率：400rpm
 - c. 加熱溫度：40°C
 - d. 氣/液比：15/5
- (3) 研究結果顯示以固相微萃取自來水中三鹵甲烷並以 GC-ECD 偵測，方法偵測極限在 0.979~0.125ng/mL 之間，除了氯仿的偵測極限稍高於吹捕法的偵測極限外，其餘三種化合物的偵測極限皆極接近吹捕法，且實驗過程中精密度之標準偏差均要求在 20%以內。
- (4) 真實樣品固相微萃取結果顯示：

各地區自來水中總三鹵甲烷分析結果如下：淡江大學校區為 11.76ng/mL；淡水地區為 12.36ng/mL；彰化地區為 7.54ng/mL，均偵測出三鹵甲烷的存在但仍符合環保署公告 100ng/mL 以下的範圍內。
- (5) 由北部某水廠原水池分析中發現並無總三鹵甲烷存在，而在前後加氯中的膠凝池及放流池中明顯增加，可以確知自來水中的總三鹵甲烷的確與加氯消毒有直接關係。
- (6) 在自來水廠中三鹵甲烷的分析上，SPME 因吸附裝置費用經濟、加上體積小，因此適合同時攜帶相當數量的吸附裝置同時於不同地點現場採樣，低溫保存並運送至實驗室
- (7) 建議：在水中總三鹵甲烷的分析中，可另行選擇一根對氯仿有更好的分離效果且能有較高訊號值、但又不減其它三個化合物的效果之管柱。

五、參考文獻

1. 厲蜀光，“三鹵甲烷生成之經驗動力模式”，國立成功大學環境工程研究所碩士論文，中華民國 77 年。
2. Young, T. B. and D. A. Wolf, “Case-Control Study of Colon Cancer and Drinking Water trihalomethanes in Wisconsin”, Intern. Epidemiol. Associ., Vol. 16, No. 2, pp. 190-197, 1987.
3. Bove, F., m. C. Fulcomer and J. E. Sarrin, “Public Drinking Water Contamination and Birth outcome”, Am. J. Epidemiol., Vol. 141, pp. 850-862, 1995.
4. Weisel, C. P. and W. K. Jo, “Ingestion, Inhalation and Dermal Exposure to Chloroform and trihalomethane from Tap Water”, Environ. Health Perspect, Vol. 104, pp. 48-51, 1996.

5. Rook, J. T., "Haloform in Drinking Water", J. AWWA, Vol. 68, No. 3, pp. 168~172, 1976.
6. Greenberg, A. E., L. S. Clescent and A. D. Eaton, Standard Method for the Examination of Water and Wastewater, Method 6232C, "Purge and Trap Gas Chromatographic/Mass Spectrometric Method", 18th ed., American Public Health Association, Washington, DC, 1992.
7. 環保署公告水質檢測方法, "水中總三鹵甲烷檢測方法 — 吹氣捕捉氣相層析法", NIEA W781.50T, 中華民國 83 年 4 月。
8. Arthur, C.L., L.M. Killam, K.D. Buchholz and J. Pawliszyn", Automation and Optimization of Solid-Phase Microextraction", Anal. Chem., Vol.64, pp.1960-1966, 1992.
9. MacGillivray, Brian, Janusz Pawliszyn, Peter Fowlie and Cheryl Sagara, "Headspace Solid-Phase Microextraction versus Purge and Trap for the Determination of Substituted Benzene Compounds in Water", J. of Chromato. Sci., Vol. 32, August, 1994.
10. Santos, F. J., M. T. Galceran and D. Fraise, "Application of Solid-Phase Microextraction to the Analysis of Volatile Organic Compounds in Water", . Journal of Chromatography A., Vol. 742, pp. 181-189, 1996.
11. 沈明來, "試驗設計學", 九州圖書, 82 年。

表 1. 固相微萃取的 L9(3⁴) 因子條件水準表

因子 水準	A 吸附時間 (min)	B 攪拌速率 (rpm)	C 加熱溫度 (°C)	D 氣/液比 (mL/mL)
I	30	200	45	5/15
II	20	600	40	10/10
III	40	400	35	15/5

表 2. 實驗因子條件 L9(3⁴) 組合表

組別	A 因子	B 因子	C 因子	D 因子
1	I	I	I	I
2	I	II	II	II
3	I	III	III	III
4	II	I	II	III
5	II	II	III	I
6	II	III	I	II
7	III	I	III	II
8	III	II	I	III
9	III	III	II	I

表 3. 固相微萃取水中氣仿直交表法結果

組別	A 因子	B 因子	C 因子	D 因子	波峰* 高度
1	I	I	I	I	27.5
2	I	II	II	II	57.386
3	I	III	III	III	84.488
4	II	I	II	III	89.194
5	II	II	III	I	50.443
6	II	III	I	II	55.038
7	III	I	III	II	55.078
8	III	II	I	III	37.746
9	III	III	II	I	75.102
水準 I 總和	169.374	171.772	120.284	153.045	
水準 II 總和	194.675	145.575	221.682	167.502	
水準 III 總和	167.926	214.628	190.009	211.428	
水準差異	26.749	69.053	101.398	58.383	
水準和	531.975	531.975	531.975	531.975	

*單位：mv

表 4. SPME GC-ECD 偵測水中四種三鹵甲烷最後的方法偵測極限

THMs	方法偵測極限(ng/mL)
CHCl ₃	0.979
CHCl ₂ Br	0.123
CHClBr ₂	0.125
CHBr ₃	0.115

n = 7

表 5. 淡江校區、淡水以及彰化地區自來水水樣最佳固相微萃取條件萃取結果

化合物	淡江校區 (ng/mL)	淡水地區 (ng/mL)	彰化地區 (ng/mL)
CH ₃ Cl	4.93	5.18	6.07
CHCl ₂ Br	2.83	2.61	1.35
CHClBr ₂	2.30	2.47	0.00
CHBr ₂	1.70	2.10	0.12
TTHMs	11.76	12.36	7.54

表 6. 北部某淨水廠總三鹵甲烷分析結果

化合物	原水池*	膠凝池*	沈澱池*	過濾池*	放流池*
CH ₃ Cl	0.00	6.12	7.06	5.81	9.00
CHCl ₂ Br	0.00	4.16	4.00	2.89	4.47
CHClBr ₂	0.00	1.17	1.29	0.70	1.79
CHBr ₂	0.00	0.05	0.03	0.00	0.24
TTHMs	0.00	11.5	12.38	9.40	15.50

單位：ng/mL

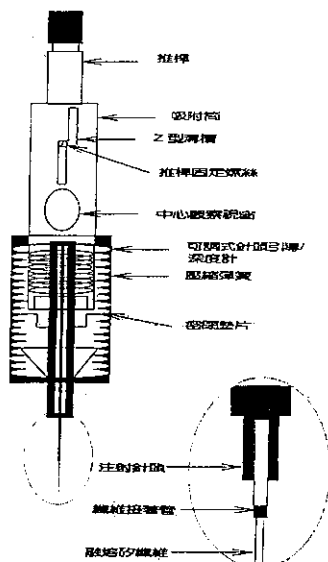


圖 1 手動式固相微萃取裝置

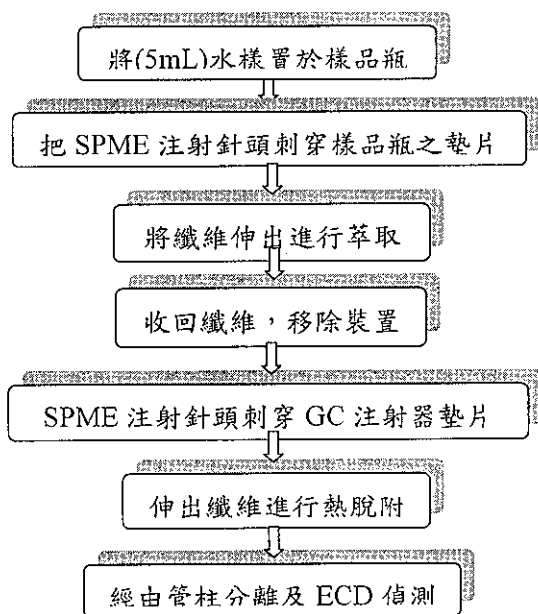


圖 2 SPME 萃取流程圖

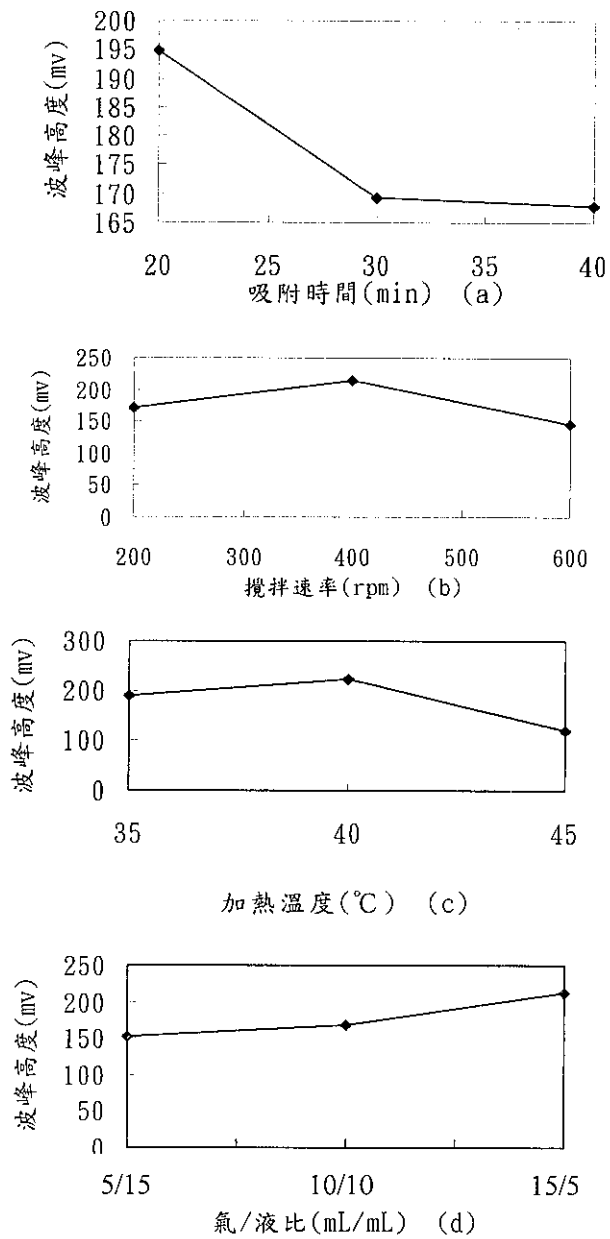


圖 3 固相微萃取水中氯仿實驗因子各水準值分佈圖

層析圖譜

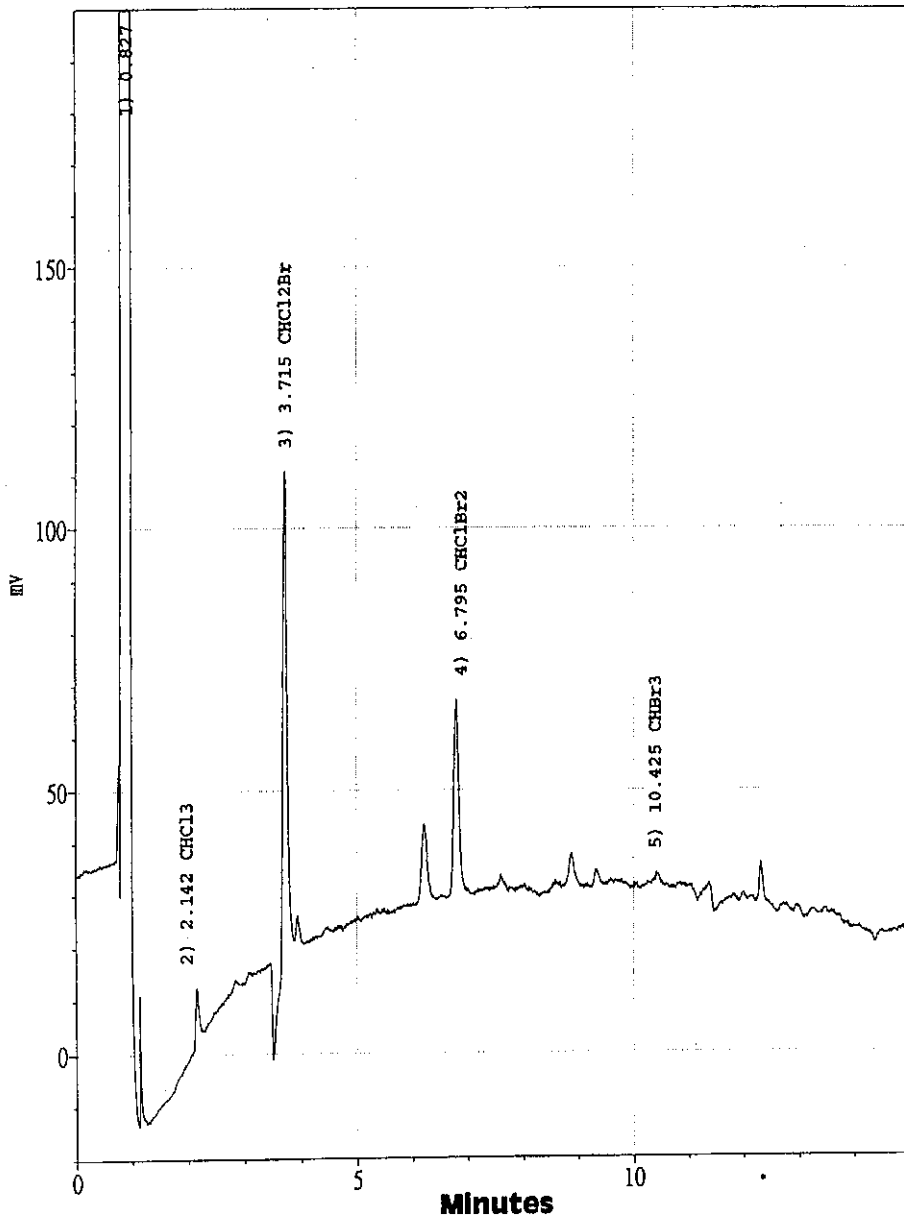


圖 4. 北部某淨水廠膠凝池固相萃取結合氣相層析圖譜

氣相層析儀操作條件如下：

ECD 溫度：300°C；注射器溫度：200°C

管柱：30m×0.53mm I.D.，靜相薄層厚度 1.5μm

烘箱升溫程式：40°C (5min) --8°C/min--160°C(2min)--10°C/min--200°C (2min)

He: 12 mL/min; 輔助氣體(N₂): 18 mL/min