

三鹵甲烷環境暴露之探討

一、前言

台灣地區自來水普及率至民國九十年已達 90.4 %，為國民最重要的飲用水。各縣市自來水淨水廠均採用加氯消毒法，以防水媒傳染病之發生。惟原水中若含有有機物污染，加氯消毒後，可能衍生鹵乙酸類 (haloacetic acids, HAAs)、鹵乙腈類 (haloacetonitriles, HANs)、鹵化酮類 (haloketones, HKs)、氯化苦味素 (chloropicrin, CP)、三鹵甲烷 (trihalomethanes, THMs) 等消毒副產物 (disinfection by products, DBP)。據 Shin 等 (1999) 之報告，THMs 佔 DBP 60% 以上，為最重要的自來水消毒副產物，亦為自來水最常見之污染物。

據 Keegan 等 (1998) 報告，THMs 具有肝毒、腎毒，更為致癌物。除了口服飲食外，亦可能因淋浴、游泳經由空氣、皮膚暴露吸收，進入人體。為了消滅可能存在飲用水中之病原微生物，自來水採用最經濟、有效的加氯方法消毒，但卻衍生三鹵甲烷等致癌性副產物，遂使人類陷於兩難。

二、三鹵甲烷之種類及形成

三鹵甲烷為自來水消毒最重要之副產物，其前驅物質主要為腐植酸 (humic acid)。亦即原水中如含有腐植酸等有機污染物，當加氯消毒時，即會衍生三鹵甲烷副產物。三鹵甲烷包括三氯甲烷 (氯仿, chloroform, CHCl_3)、二氯一溴甲烷 (bromodichloromethane, CHCl_2Br)、一氯二溴甲烷 (dibromochloromethane, CHClBr_2)、三溴甲烷 (溴仿, bromoform, CHBr_3) 等四種混合物，通稱為總三鹵甲烷 (total trihalomethanes, TTHMs)。本所 2002 年調查檢測各縣市自來水之 TTHMs，陽性率 86.1%，總平均濃度為 15.9 $\mu\text{g/L}$ (0.41-131 $\mu\text{g/L}$)。只有一個樣品超過我國飲用水的水質標準 100 $\mu\text{g/L}$ 。有 77.2% 之樣品低於美國環保署飲用水第三階段水質標準 40 $\mu\text{g/L}$ 。再進一步統計分析臺灣自來水中 THMs 各組成分之濃度，結果三氯甲烷檢出率 75 % 最高，陽性樣品平均濃度 10.5 $\mu\text{g/L}$ (0.41-43.9 $\mu\text{g/L}$)，其次依序為二氯一溴甲烷檢出率 73 %，平均濃度 4.60 $\mu\text{g/L}$ (0.40- 40.4 $\mu\text{g/L}$)；一氯二溴甲烷檢出率 64.5 %，平均濃度 2.84 $\mu\text{g/L}$ (0.42- 46.1 $\mu\text{g/L}$)；三溴甲烷檢出率 18 %，平均濃度 3.85 $\mu\text{g/L}$ (0.46- 54.5 $\mu\text{g/L}$)。自來水之水源取水口接近海邊時，THMs 濃度較高、溴化三鹵甲烷之比例亦較氯化三鹵甲烷為高。此外，THMs 之濃度及組成比例亦受季節之影響，春季 THMs 濃度較低，以氯化物為主；秋季 THMs 濃度則甚高，以溴化三鹵甲烷為主。據 Rodriguez 和 Serodes (2001) 的實驗報告稱，水溫對 THMs 形成之影響要高於氯離子之劑量；在相

同的餘氯之下，THMs 之濃度及組成比例隨季節而變化。Golfinopoulos (2000) 長期的調查公共給水之 THMs，亦報告稱夏秋之 THMs 要高於冬春。

Nieuwenhuijsen 等 (2000) 亦稱 THMs 為原水加氯消毒最主要之副產物，其形成且受加氯量、自由餘氯接觸時間、水質 (尤其是有機物之含量)、溴化物、溫度以及 pH 值等諸多因素之影響。

三、三鹵甲烷對健康之影響

Rook 於 1974 年首先證實自來水加氯消毒會產生多種的致癌性消毒副產物。其後，Cantor(1977)報告稱，飲用水中氯仿濃度與直腸癌、膀胱癌、大腸癌有直線相關。Hogan(1978)亦發現飲用水中 THMs 濃度越高，飲用者罹患膀胱癌之機率越大。據 Shin 等 (1999) 在韓國之調查，THMs 佔 60 %、HAAs 佔 20 %、HANs 佔 12 %、HKs 佔 5 %、CP 佔 3 %，以 THMs 為最大宗。

THMs 對供試老鼠具致癌性，其中 CHCl_3 、 CHCl_2Br 尚具肝毒及腎毒。Keegan 等 (1998) 報告對肝、腎之口服無明顯影響濃度 (no-observed-adverse-effect level, NOAEL) 及明顯影響最低濃度 (lowest-observed-adverse-effect level, LOAEL) 分別為 0.25 及 0.5 mMol/kg。美國環保署於 1994 年將飲用水中總三鹵甲烷之最大容許量，分三階段，分別訂定為 100 ug/l、80 ug/l、40 ug/l。日本、比利時及我國飲用水之總三鹵甲烷水質標準皆訂為 100 ug/l。

King 等 (2000) 分析五萬個嬰兒死胎案例，報告稱 THMs 與孕婦之流產有關；且可能造成先天性畸嬰、嬰兒體重不足等現象；所幸，Mandhare 等 (1991) 在母乳中檢測不出 THMs，證實 THMs 不會經由母乳轉移給嬰兒。

Chang 等 (2001) 曾報告在氯化消毒自來水過程中，溴的濃度為 THMs 及組成之重要影響因素。Keegan 等 (2001) 則稱，溴化三鹵甲烷比氯化三鹵甲烷對肝臟之毒害更嚴重。另據 Beliveau (1998) 等之報告，血液與空氣中 THMs 各成份的濃度比， CHCl_3 為 21.3、 CHCl_2Br 為 41.8、 CHCl_2Br 為 97.5、 CHBr_3 為 187，亦即溴化三鹵甲烷比氯化三鹵甲烷更容易積存於血液內。Pegram 等 (2001) 亦稱溴化三鹵甲烷比氯化三鹵甲烷具更強之致突變性；Nobukawa (2001) 則以 *S. typhimurium* 進行 Ames test，發現三鹵甲烷之 Br_/Cl_ 越高，突變性越強。Landi 等 (1997) 更具體證實暴露於溴化三鹵甲烷中，對結腸癌、膀胱癌更具有基因毒之風險。

四、三鹵甲烷之環境暴露

THMs 之暴露途徑，過去多認為係由飲用食入，但據 Nieuwenhuijsen 等 (2000)

之報告，自來水飲用、沐浴、淋浴、游泳、燒開水以及洗滌餐具，均有可能造成 THMs 之暴露。據 Lin 和 Hoang (2000) 之實驗報告，在淋浴、烹調前後及烹調過程中，THMs 每天之暴露量分別為 26.4、1.56、3.29 mg/day。Kerger 等 (2000) 則報告，THMs 具揮發性，淋浴比沐浴 THMs 之暴露量高。而 Backer 等 (2000) 從血液樣品中檢測 THMs 之濃度，亦發現淋浴、沐浴為居家 THMs 暴露最重要之來源，飲水暴露反而相形偏低。

另據 Fantuzzi 等 (2001) 測定以氯氣消毒之游泳池水，THMs 濃度為 17.8-70.8 mg/L，而空氣中亦達 25.6 mg/m³。Aggazzotti 等 (1998) 檢測室內游泳池空氣中之 THMs 為 200 µg/m³ 時，泳客游泳一小時，由肺泡共吸入 221 µg/h 的 THMs (CHCl₃:177 µg/h、CHCl₂Br:26 µg/h、CHClBr₂:18 µg/h)。而 Lindstrom 等 (1997) 則證實在室內游泳池游泳，THMs 可由皮膚途徑快速被吸收，其重要性較空氣吸入猶有過之，彼等甚至於推斷泳客血液中 80 % 之 THMs 係經由皮膚吸入。Batterman 等 (2002) 更具體的統計出水中與血液中 THMs 之濃度比值 (partition coefficient)，blood/water=2.92-4.14；而乳質與血液比值 milk/blood= 1.54-2.85；血液與尿液比值 blood/urine=3.41-4.93。氯仿比值最低，溴仿比值最高；亦即溴化三鹵甲烷比氯化三鹵甲烷更容易進入血液中。三鹵甲烷從呼吸道、皮膚進入人體，為過去常被忽略的重要暴露途徑。

五、三鹵甲烷之防範與處理

自來水為了消滅可能存在水中之病原菌，而採用最經濟有效的加氯消毒，卻衍生出消毒副產物，危害人體健康。由於三鹵甲烷之前驅物質，為原水中既存之腐植酸及一些有機污染物，所以防範自來水產生三鹵甲烷之最根本方法，即要慎選水源，或保護水源免受有機物污染。『飲用水管理條例』、『自來水法』均有劃定水源水量保護區之規定，其因在此。但近些年來，由於水資源之匱乏，難以覓得理想水源；尤其是當颱風豪雨之後。於是許多學者建議改採更安全的消毒方法；諸如臭氧、二氧化氯 (ClO₂) 等。

Lin 等 (1999) 嘗試以超薄膜 (ultrafiltration, UF) 過濾去除原水中之 THMs 前驅物質，但成效不佳。Chang 等 (1995、2001) 曾研究以二氧化氯取代氯氣消毒或以前臭氧 (preozonated) 及粒狀活性炭處理自來水原水。Gallard 與 Gu (2002) 證實以臭氧進行前氧化處理 (preoxidation) 可降低三鹵甲烷之形成，但無法減少所需之加氯量；但以二氧化氯行前氧化處理，不但可降低三鹵甲烷之形成，且可減少所需之加氯量。

三鹵甲烷一旦形成，即難以破壞分解。Kitis 等 (2000) 建議以逆滲透膜 (reverse osmosis, RO) 濾除，江木泳等 (1994) 稱煮沸法可去除自來水中之三鹵甲烷；Kuo 等 (1997) 則報告稱自來水煮沸，THMs 去除率可達 61-82 %。由於三鹵甲

烷為揮發性有機物質，因此 Thacker (2002) 等建議氣曝法（aeration）為三鹵甲烷有效的去除方法。