

模擬腐植酸官能基與含氯氧化劑反應生成 揮發性有機物機制之探討

張鎮南* 徐雅芬**

一、摘要

本文有鑑於三鹵甲烷問題的重要性，特別針對丙酮、間-苯二酚等三鹵甲烷前驅物質之加氯反應進行研究。於一升密閉的反應槽中進行反應，並以固定轉速之攪拌器攪拌之，更利用水浴裝置來保持反應系統溫度之恆定。

反應中所監測之變因有：反應時間、pH值、溫度和氧化還原電位，並與電腦連線以記錄反應過程中的數值變化。反應所生成之揮發性有機物及甲、乙、丙酸則利用 GC/MS 和 IC 來偵測之。

間-苯二酚之反應速率大於丙酮及乙醛，反應瞬間即有大部份的氯仿生成；平均每單位TOC間-苯二酚及丙酮分別有2.28和0.989 mg的氯仿生成。於丙酮加氯反應過程中，丙酮和自由餘氯之消耗比例約為1：3，氯仿和乙酸之生成比例約1：2。

二、文獻回顧

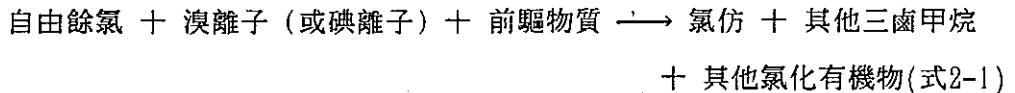
自1972年起，美國及荷蘭的水質專家(1)就陸續地發現，當原水中含有某些有機物質時，經淨水程序之加氯處理後，會形成有致癌性的鹵化有機物；美國環境保護署(2)認為，這些鹵化有機物中，以氯仿(Trichloromethane, CHCl_3)，一溴二氯甲烷(Bromodichloromethane, CHBrCl_2)，二溴一氯甲烷(Dibromochloromethane, CHBr_2Cl)，及溴仿(Tribromomethane, CHBr_3)

*張鎮南 東海大學環境科學研究所

**徐雅芬 靜宜大學應用化學研究所碩士

四種物質最常出現，由於其化學結構上皆為甲烷的三個氫原子被鹵素所取代而成，故稱為三鹵甲烷 (Trihalomethanes)，簡稱THMs。根據統計四種常見之三鹵甲烷有機物中，以氯仿的含量為最多，約佔總三鹵甲烷量之75%，其次依序為一溴二氯甲烷、二溴一氯甲烷及溴仿。

三鹵甲烷是淨水過程中，水中有機物質和氯反應所形成，其簡單的反應機制可表示為(3)：



前驅物質(Precursor)為有機物質，於自然界中以腐植質(Humic Substance)最常見，其為植物體腐敗的物質。






腐植質屬無定形酸(amorphous acid)(4,5,6)為芳香族、黃色環狀親水性之高分子電解質，且具有大量的羥基(-OH)、酚基(-OH)、甲氧基(-O-CH₂)及羧基(-COOH)、醌(quinones)等官能基，這些不飽和官能基易與鹵化物行替代、加成等反應，造成許多飲用水中微量的含鹵素毒性物質。而Steelink(7)對於土壤中的腐植酸、黃酸之含氧官能基的種類及含量亦作了分析比較(如表2-1)。

表2-1 腐植酸與黃酸之含氧官能基分析 (meq/g)

總酸度				
土壤中之腐植酸				
6.6	4.5	2.1	2.8	4.4
8.7	3.0	5.7	3.5	1.8
5.7	1.5	4.2	2.8	0.9
10.2	4.7	5.5	0.2	5.2
8.2	4.7	3.6	—	3.1
土壤中之黃酸				
14.2	8.5	5.7	3.4	1.7
12.4	9.1	3.3	3.6	3.1
11.8	9.13	2.7	4.9	1.1

Rook(8)也曾對腐植質建立一假想的模式如圖2-1；腐植質的分子量極為龐大，且無固定的型式存在，為聚異相的縮合物(Polyhetero Condensate)，有一些確實的官能基暴露在表面與Chlorine作用，最後生成THMs。Rook更指出，圖2-1中) Compound 頂端的 meta-hydroxy aromatic ring 為反應生成THMs最有

利之位置。但卻以酮類官能基失去一個質子之速率為最快。

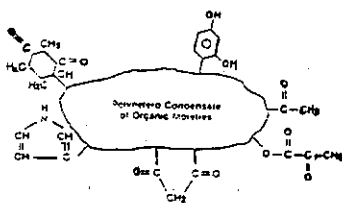


圖2-1 腐植質之可能結構模式

Senesi⁽⁹⁾亦認為腐植酸為海綿狀的聚合物，並以IR 光譜來分析聚合物表面之官能基，以-OH、C=O、C=C等為主。

1977年Rook⁽⁸⁾等人以丙酮氯化反應，生成三氯甲烷與乙酸之途徑來說明水中有機物質與氯反應生成三鹵甲烷之可能機制（如圖2-2）。

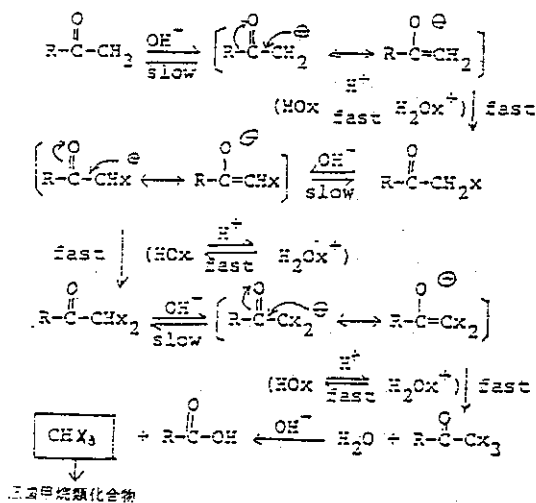


圖2-2 鹵化反應方程式

此反應交替的包含了水解反應(hydrolysis)及鹵素取代反應(halogenation)的步驟，最初的離子化步驟，即為速率決定步驟。

三、 實驗方法

本論文之研究方法乃參考 USEPA 所公佈之標準方法524.2，並先利用GC 尋找分析VOC之最佳條件，再以GC/MS、IC等儀器從事實驗中各類物質之定性、定量工作。

(1) THMs 標準品的配製及檢量線

□ 定性部份

取 $5\ \mu\text{l}$ THMs 之混合標準品 (CHCl_3 62.6ppb、 CHBrCl_2 23ppb、 CHBr_2Cl 51.7 ppb、 CHBr_3 17.9 ppb) 注入裝滿 100 ml reagent water 之量瓶中，使之充分混合，並取其中 1ml 以 Purge and Trap /GC/MS 定性之。

□ 定量部份

標準品以 Reagent water 稀釋配製成四種濃度，注入 Purge & Trap/GC/MS 中以 SIM 的方式定量之，以 peak area vs. concentration 作圖。

(2) IC 標準品之配製及檢量線

將甲、乙、丙酸依 1:1:3 之比例混合配製，以 Retention time 定性，Peak height 定量之。以甲酸 1、2、3、4、5mg/L，乙酸 20、30、40、50、60mg/L，丙酸 3、6、9、12、15 mg/L 製作檢量線。

(3) 加氯反應的方法

有機前驅物：丙酮、間- 苯二酚。

□ 選取一有機前質與次氯酸鈉以 1:3 之莫耳比混合溶於水中在玻璃反應槽內反應之，期間並以 100rpm 轉速之攪拌器攪拌之使反應完全。

□ 反應槽置於恆溫水槽中，以此方式控制溫度，以達到恆溫之目的。

□ 次氯酸鈉為一強氧劑，此有機物之加氯反應屬氧化還原反應之一例，故於反應槽中插有氯化還原電位 (ORP) 電極，以及 pH 電極和感溫棒，並利用電腦自動監測，每 6 分鐘記錄一次反應槽中 ORP (mv)，pH 值及 Temp ($^{\circ}\text{C}$) 之變化情形。

□ 於反應進行中，固定時間採樣，測定 THMs 和酸之生成量以及反應物之殘餘量。



(4) 分析條件

△ 取 $0.2\ \mu\text{l}$ Sample 以 reagent water 稀釋到 10ml，並取此稀釋溶液，1ml 注入

GC/MS測THMs含量。

△取1ml Sample注入IC測甲、乙、丙酸之含量。

△取1ml Sample，以不含氯之D.D.water稀釋到100ml，以DPD法測溶中的自由餘氯量。

□Purge & Trap的條件

1ml水樣以N₂(g)(流速40ml/min) purge 11min dry Purge 7min, trap at 23°C → Cap Cooldown: -150°C → Desorb Preheat: 180°C → Desorb: 5min at 180°C → Inject: 1min at 180°C → Bake: 6min at 250°C。

□GC/MS的分析條件

△GC部份

Carrir gas : He (Head pressure 0.8kg/cm², 流速10 ml/min) ,
Injection pore temperature: 150°C , Interface temperature: 250°C
Column program: 50°C, 3min, 4°C/min, 90°C, 3min

△MS部份

Electron energy: 70ev , Ion source temperature: 250°C , Mass range: 35~260amu , Solvent cut time: 9.0min。

四、 結果與討論

I、丙酮的加氯反應

本研究首先選用丙酮作為三鹵甲烷之有機前驅物質，並根據圖 2-2 所示，丙酮與次氯酸鈉約以 1:3之莫耳比進行反應，反應控制於 32°C±2°C進行，結果示如表 4-1。整個反應耗時46小時，研究中除分析自由餘氯量、耗氯量之外，並以GC/MS分析丙酮、CHCl₃等成份及以IC分析甲、乙、丙酸等成份，各項成份之濃度並經轉換算成mmole 以便進行反應動力探討。

(1) 由實驗結果發現，於反應槽中加入次氯酸鈉後，於短短0.5小時，已有 0.068mmole 丙酮與 0.194mmole的自由餘氯發生反應，並有0.09mmole的氯仿、0.037mmole 甲酸、0.22mmole 乙酸以及 0.09mmole的丙酸生成。

(2)以氧化還原的觀點來看此反應（如圖4-1）。反應過程中，於次氯酸鈉

加入之同時，氧化還原電位即迅速的開始增加，最高點可達 661.6mV，當然在電極偵測此電位之時，業已有部份次氯酸鈉被丙酮消耗，故實驗中因強氧化劑次氯酸鈉的加入，使ORP值增高了約200mV。水樣pH值之變化也由pH=7.6（純水）→ pH=6.1（純水+丙酮）→pH=10.8（純水+丙酮+次氯酸鈉），即整個反應是在強鹼性的環境下進行，本研究並未加以人為的控制。至於在反應溫度方面來說，本研究利用恆溫水槽來控制反應槽中的溫度，並自動作修正，大約可維持在32°C±2°C左右。

表4-1 丙酮加氯反應之結果

時間 (hr)	丙酮剩餘量	丙酮消耗量	自由餘氯量	耗氯量	氯仿生成量	甲醛生成量	乙酸生成量	丙酸生成量	酸總生成量
0	1.360	0	3.107	0	0	0	0	0	0
0.5	1.292	0.068	2.913	0.194	0.09	0.037	0.22	0.09	0.36
1	1.229	0.131	2.718	0.389	0.09	0.052	0.23	0.141	0.43
1.5	1.203	0.157	2.621	0.486	0.09	0.054	0.25	0.156	0.46
2	1.159	0.201	2.524	0.583	0.1	0.057	0.27	0.043	0.37
2.5	1.133	0.227	2.427	0.68	0.1	0.053	0.29	0.077	0.42
3	1.097	0.263	2.33	0.777	0.1	0.068	0.31	0.202	0.58
3.5	1.041	0.319	2.136	0.971	0.1	0.053	0.31		0.363
4	1.001	0.359	2.039	1.068	0.13	0.061	0.37		0.431
4.5	0.984	0.376	1.942	1.165	0.14	0.051	0.38		0.431
5.5	0.91	0.45	1.748	1.359	0.15	0.063	0.49	0.106	0.659
6.5	0.898	0.462	1.748	1.359	0.15	0.063	0.52	0.044	0.127
7.5	0.837	0.523	1.553	1.554	0.17	0.067	0.53	0.119	0.72
8.5	0.775	0.585	1.359	1.748	0.18	0.068	0.54	0.121	0.73
9.5	0.783	0.577	1.359	1.748	0.18	0.071	0.56	0.094	0.73
10.5	0.713	0.647	1.165	1.942	0.19	0.072	0.56		0.63
13.5	0.678	0.682	1.068	2.039	0.19	0.06	0.59		0.65
16.5	0.64	0.72	0.791	2.136	0.2	0.088	0.59	0.072	0.75
19.5	0.619	0.741	0.874	2.233	0.2	0.09	0.61	0.090	0.79
22.5	0.491	0.869	0.485	2.622	0.22	0.088	0.66		0.75
25.5	0.433	0.927	0.33	2.777	0.25	0.093	0.67	0.044	0.81
28.5	0.42	0.94	0.291	2.816	0.27	0.100	0.70	0.082	0.88
30.5	0.424	0.936	0.282	2.825	0.28	0.099	0.69	0.049	0.84
34	0.405	0.955	0.252	2.855	0.28	0.106	0.69	0.064	0.86
37	0.405	0.955	0.243	2.864	0.29	0.101	0.69	0.029	0.82
41	0.395	0.965	0.194	2.913	0.3	0.148	0.69	0.012	0.85
44	0.371	0.989	0.136	2.971	0.3	0.107	0.69	0.003	0.8
46	0.362	0.989	0.117	2.99	0.3	0.088	0.70		0.79

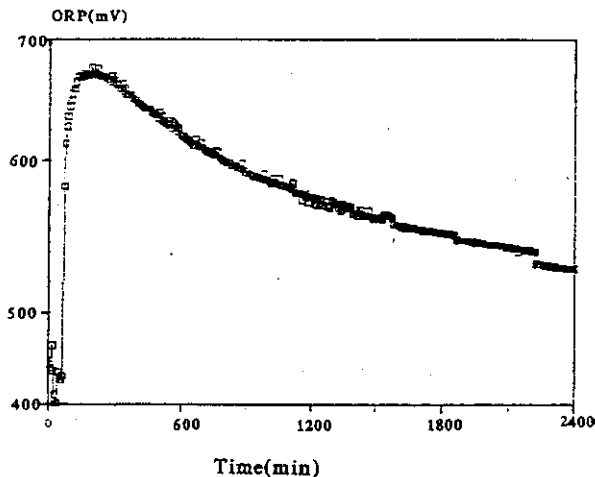


圖4-1 丙酮加氯反應之氧化還原電位(ORP)變化圖

(3)反應物：丙酮、次氯酸鈉之剩餘量和消耗量曲線示如圖4-2、4-3。由圖中不難看出，丙酮和次氯酸鈉之消耗情形一致，並依消耗率之快慢大致可分為三個階段：反應最快的階段是開始的前10個小時，10小時至30小時次之，30小時之後，則丙酮和次氯酸鈉消耗量明顯的趨於平緩，同時反應物的剩餘量亦漸達平衡，40小時之後，未作用之自由餘氯量已耗盡，並且反應似乎也不再繼續進行，ORP值大約在540mV處也不再下降。

(4)生成物部份，藉由 GC/MS 和IC兩種儀器，分別偵測到有 CHCl_3 、 HCOOH 、 CH_3COOH 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$ 之成份（如圖4-4及4-5）。就三氯甲烷來說，開始反應的前1.5小時，生成量非常小，僅0.09mmole 其生成的速率以反應4~13小時為最快速，13~30小時次之，超過30小時生成量之增加已微乎其微，反應到40小時之後，生成量一直維持0.3mmole已無任何改變了。三氯甲烷生成量對時間的曲線如圖4-6。對於反應所生成的酸，三種各有不同的趨勢，生成量曲線圖示如圖4-7及4-8。甲、乙、丙酸三者的生成量以乙酸為最多，且趨勢最為明顯，與三氯甲烷之生成趨勢一致，且生成量對時間所作之曲線圖外型亦很相似，反應槽中乙酸含量於反應30小時後達平衡。而甲酸和丙酸的生成曲線則與三氯甲烷及乙酸不盡相同；從反應中甲酸的含量曲線來看，反應時間愈長，則反應中甲酸的含量也就愈高，相反地丙酸的情形恰好與甲酸顛倒，反應中丙酸含量是隨著反應時間的增加而減少。由上述情形看來，乙酸為本反應之主要產物，而丙酸卻有可能因反應時間之增加而漸漸水解成甲酸；丙酸於本分析條件中為較不易測得之物質，其含量往往要為甲酸之三倍時才易得明顯的訊號，故可能造成在某些採樣點測不到丙酸的情形發生。

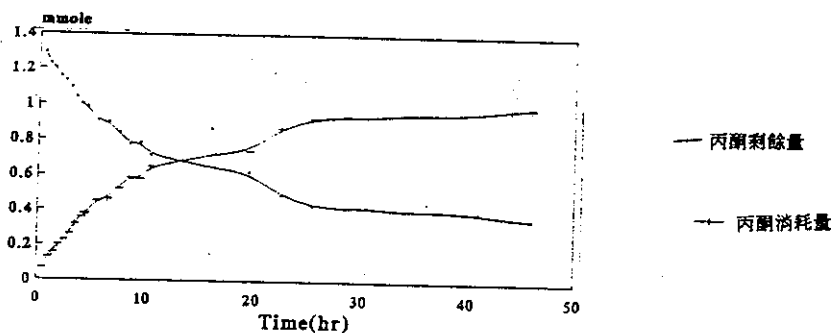


圖4-2 丙酮剩餘量及消耗量曲線圖

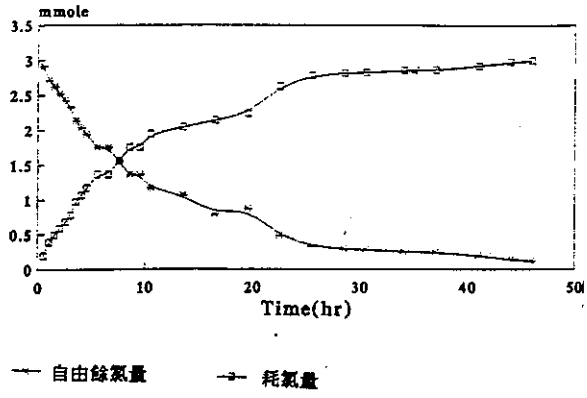


圖4-3 自由餘氯量及耗氯量曲線圖

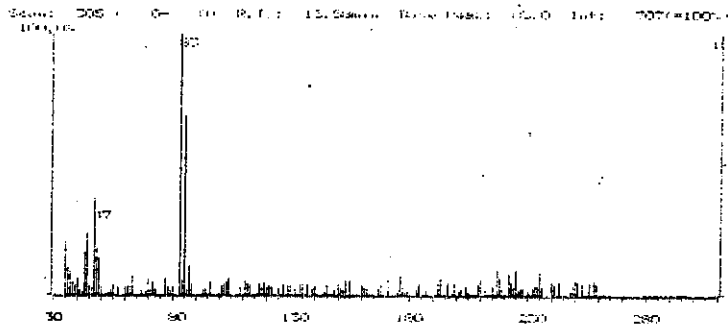
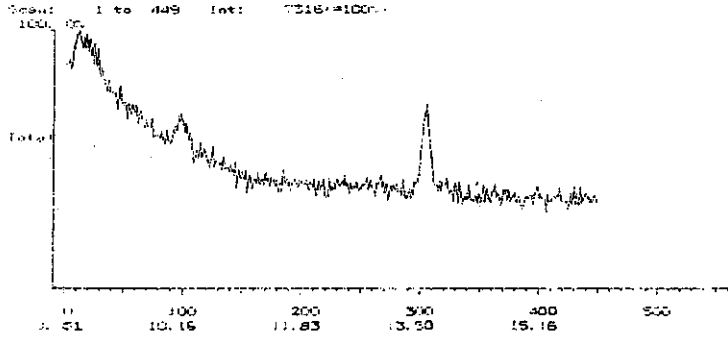


圖4-4 三氯甲烷生成之定性圖形

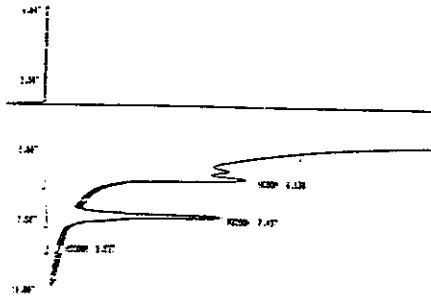


圖4-5 甲、乙、丙酸生成之定性、定量圖形

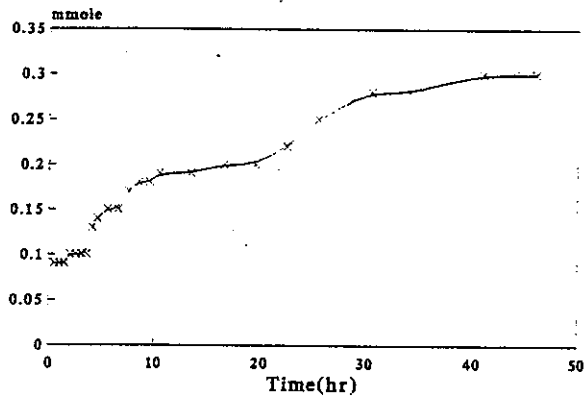


圖4-6 三氯甲烷之生成量對反應時間之關係圖

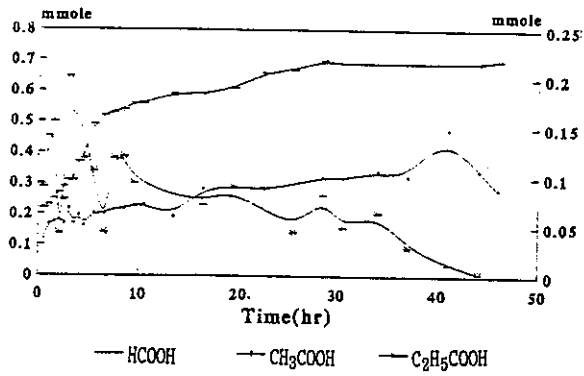


圖4-7 丙酮加氯反應中甲、乙、丙酸含量圖

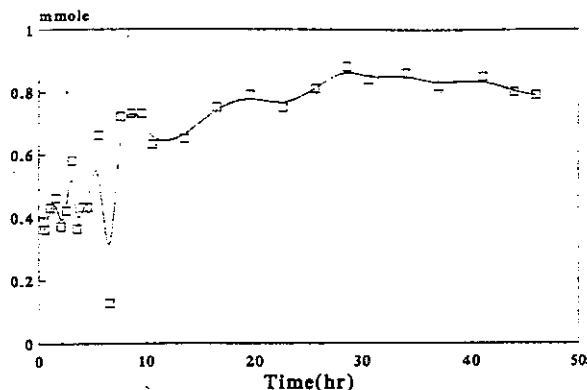


圖4-8 丙酮加氯反應中生成酸總含量圖

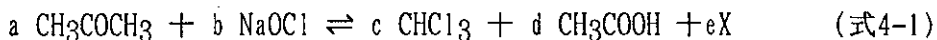
(5) 假設將三氯甲烷之生成量定為基準，逐一將推估反應物及生成物之含量比例示如表4-2。

表4-2 丙酮加氯反應中反應物及生成物之含量比例

時間 (hr)	丙酮消耗比例	氯消耗比例	氯仿生成比例	甲酸生成比例	乙酸生成比例	丙酸生成比例	酸總生成比例
0.5	0.8	2	1	0.4	2	1	4
1	1.5	4	1	0.6	3	2	6
1.5	1.7	5	1	0.6	3	2	6
2	2.0	6	1	0.6	3	0.4	4
2.5	2.3	7	1	0.5	3	1	4
3	2.6	8	1	0.7	3	2	6
3.5	3.2	10	1	0.5	3		4
4	2.8	8	1	0.5	3		4
4.5	2.7	8	1	0.4	3		4
5.5	3.0	9	1	0.4	3	0.7	4
6.5	3.1	9	1	0.4	3	0.3	4
7.5	3.1	9	1	0.4	3	1	4
8.5	3.3	10	1	0.4	3	1	4
9.5	3.2	10	1	0.4	3		4
10.5	3.4	10	1	0.4	3		3
13.5	3.6	11	1	0.3	3		3
16.5	3.6	11	1	0.4	3	0.4	4
19.5	3.7	11	1	0.5	3	0.5	4
22.5	4.0	12	1	0.4	3		3
25.5	3.7	11	1	0.4	3	0.2	3
28.5	3.5	10	1	0.4	3	0.3	3
30.5	3.3	10	1	0.4	2	0.2	3
34	3.4	10	1	0.4	2	0.2	3
37	3.3	10	1	0.3	2	0.1	3
41	3.2	10	1	0.5	2	0.04	3
44	3.3	10	1	0.4	2	0.01	3
46	3.3	10	1	0.3	2		3

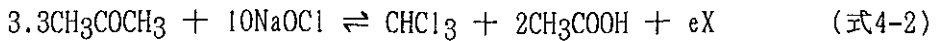
由表 4-2 之比例關係顯示：丙酮與自由餘氯消耗量大約呈1:3 的比例，而氯仿與乙酸之生成比例亦約為1:2之比例，甲酸和丙酸的生成量即看不出與反應物及其他生成物間有任何比例關係的存在。

假設本實驗之反應方程式為：



式中 a,b,c,d,e 為莫耳數；X 為甲酸、丙酸及其他有機生成物。

由前所述之反應情形得知，反應約 30 小時之後變化極微，故反應式可寫為：



本反應使用 1.36mmole 的丙酮為反應物，達平衡時共消耗丙酮 0.94mmole，且生成 0.28mmole 的氯仿，可換算成理論 TOC=33.84mg 時生成 33.46mg 氯仿，故每單位 TOC 之氯仿生成量為 0.989mg。

II、間-苯二酚之加氯反應

(1) 本實驗同樣以間-苯二酚和次氯酸鈉以 1:3 之莫耳比進行反應，反應條件皆與 I 節相同。

反應槽中僅有純水時，其 pH 值為 5.3，加入 1.036 mmole resorcinol ($\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$ 間-苯二酚) 之後，pH 值仍無改變，但一加入 NaOCl，瞬間 pH 值達到 10.8，且水樣呈黃綠色。就 ORP 值來看，於加氯之同時，resorcinol 即迅速的與之反應，並且瞬間水樣中之自由餘氯量降至 0 mg/L 其 ORP 之變化如圖 4-9，在未加氯前 ORP 值約 310mV，一加入氯之後，ORP 值立降到 30mV 左右，可見 resorcinol 耗氯之速度非常迅速，反應非常劇烈。再者即是當反應以 $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$: NaOCl = 1:3 之莫耳比來進行時，顯然加氯之比例太少，才會有自由餘氯量已降為 0 時，而水樣仍呈黃綠色不褪。

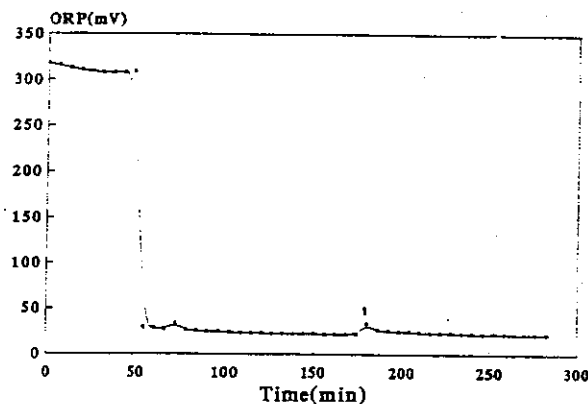


圖 4-9 間-苯二酚加氯反應 (1:3) 之氧化還原電位變化曲線

(2) 改變 resorcinol 與次氯酸鈉之比例，繼續進行反應，測試結果示如下

表4-3 間-苯二酚與次氯酸鈉依不同莫耳比例反應，加氯瞬間之自由餘氯量

反應物	比例	加氯瞬間自由餘氯量
C ₆ H ₄ (OH) ₂ +NaOCl	1:5	0ppm
	1:6	0ppm
	1:7	0ppm
	1:10	0ppm
	1:15	10ppm
	1:20	50ppm
	1:30	110ppm

(3)改以 C₆H₄(OH)₂:NaOCl=1:40 之比例進行反應，結果示如表4-4：

表4-4 間-苯二酚加氯反應 (1:40) 結果

時間(hr)	A	B	C	D	E	F	G	H	I
0	0.078	0	3.107	0					
0.5	未知		2.233	0.874	0.089	×	0.183	0.114	0.297
1.0	0	0.078	1.942	1.165	0.107	×	0.185	0.101	0.286
3.0	0	0.078	1.942	1.165	0.107	×	0.205	0.094	0.299

註：A=resorcinol 剩餘量(m mole) E=CHCl₃ 之生成量 (m mole)

B=resorcinol 消耗量(m mole) F=甲酸生成量 (m mole)

C=自由餘氯剩餘量 (m mole) G=乙酸生成量 (m mole)

D=耗氯量 (m mole) H=丙酸生成量 (m mole)

反應中發現有氯仿，乙酸和丙酸等有機物的生成如圖4-10、4-11雖然已降低resorcinol參與反應的量，但反應仍很快的在1小時內即達終點，此時水樣也已由黃綠色再度成為透明無色，應該間-苯二酚已作用耗盡；由於間-苯二酚之沸點極高（約208℃）故由本實驗所建立之分析方法無法測定其存在於水樣中之實際含量。在此反應中，自由餘氯之消耗量約為間-苯二酚之15倍。此反應之氧化還原電位變化情形如圖4-12所示，雖然加氯瞬間，esorcinol即開始快速的與氯反應，但未用完所加入之自由餘氯量，ORP值在反應達終點之後，仍因自由餘氯之存在而居高不下，一直維持在580mV左右。

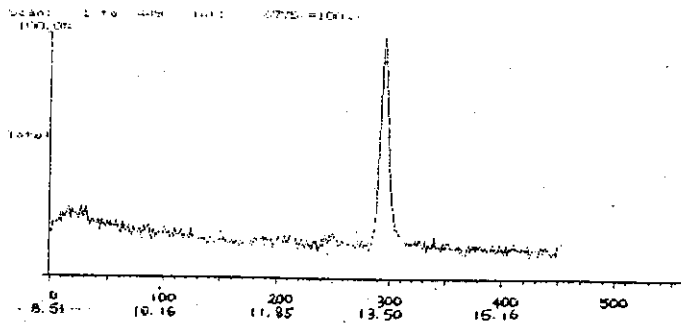


圖4-10 間-苯二酚加氯反應 (1:40) 中，三氯甲烷生成的定性圖形

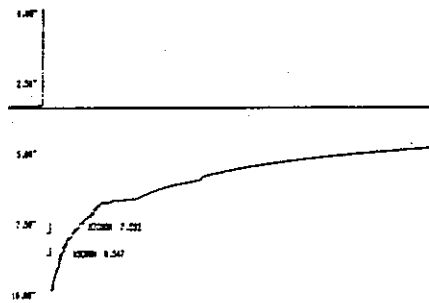


圖4-11 甲、乙、丙酸生成之定性、定量圖形

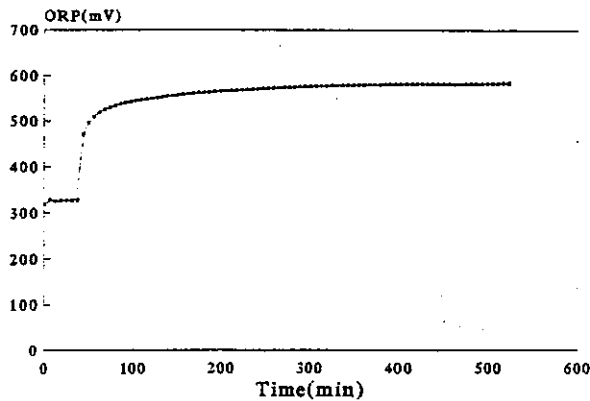
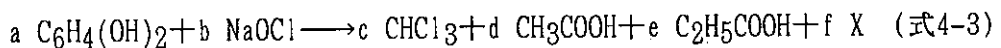
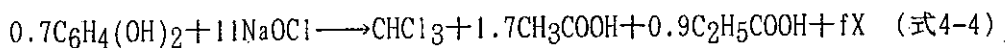


圖4-12 間-苯二酚加氯反應 (1:40) 之氧化還原電位變化曲線

假設反應為：




式中 a, b, c, d, e, f 為莫耳數， X 為未知生成物，又將 CHCl_3 之生成量當作基準，定為1 則可將上式寫為：



且0.078mmole之間-苯二酚之理論TOC值為5.62mg，故每單位TOC間-苯二酚即可生成CHCl₃ 2.28mg，與每單位TOC丙酮生成0.989mgCHCl₃比較起來，約為2.3倍；Rook (36) 以黃酸及間-苯二酚為前驅物質，在pH=7左右行加氯反應經二小時之後，發現間-苯二酚之三鹵甲烷生成量為黃酸之2~2.5倍。

(4) 由上述之實驗情形得知，間-苯二酚之反應特性是屬於瞬間而活性極高之反應，雖然反應物已由1.36 mmole降低到0.078mmole約降低17倍，但整個反應仍於短短一小時即達到終點。

III、丙酮與間-苯二酚加氯反應之比較

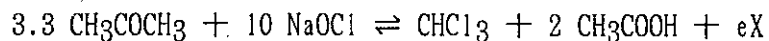
由 I 和 II 節結果發現，丙酮或間-苯二酚皆因與氯反應而產生了三氯甲烷，並且間-苯二酚更會於短時間內降至 0 mg/L。每莫耳丙酮必需與3莫耳自由餘氯作用，方可產生0.3莫耳的三氯甲烷，而每莫耳間-苯二酚必需消耗15莫耳的自由餘氯，才能生成1.4莫耳的三氯甲烷；可見間-苯二酚極易被氯進行親電子性取代反應，並且每單位莫耳間-苯二酚生成三氯甲烷之量亦遠大於丙酮。造成間-苯二酚迅速生成三氯甲烷的原因，可能來自間-苯二酚芳核上所連接官能基之活化性質較強之故間-苯二酚 () 乃為芳香核上連接兩個-OH 基，因為-OH本身的活性極強且易放出電子，所以連接到苯環上之後，會使之反應活性大增，易行親電子氯化反應生成三氯甲烷。

五、結論與建議

I、結論

1. 丙酮與自由餘氯反應於30°C下進行時：

(1) 反應式可寫為



(2) 丙酮與自由餘氯作用之比例關係大約為1:3，氯仿與乙酸生成之比例則約為1:2。

(3) 每單位TOC的丙酮可生成 0.989 mg氯仿。

2. 當使用間-苯二酚作為反應物時，其比例與自由餘氯比為1:40，反應一小時之後反應即達終點，且氯仿生成量亦很高，每單位TOC間-苯二酚可生成2.28mg氯仿，故比丙酮之反應強許多。

II、建議

1. 丙酮加氯反應雖能生成氯仿和酸，但對於反應過程中丙酮分子上的氫原子被鹵素逐步取代之步驟以及中間物水解成酸的情形將是本研究未來所關心的方向。
2. 本研究結果驗證，腐植酸外圍的官能基中，酮基和間-苯二酚皆為生成三鹵甲烷之重要的前驅物質，故今後於淨水過程中，若能先將有機物中的酮類及間-苯二酚類的部份去除，必能降低三鹵甲烷之產生，然而這種去除的技術仍有待研究。

六、參考文獻

1. Beller, T. A., Lichtenberg, J. J. and Kroner, R.C., "The Occurrence of Organohalides in Chlorinated Drinking Water," JAWWA, 66:12:703 (1974).
2. 陳耀仁, "飲用水採二氧化氯消毒以減低氯仿生成量之研究," 國立台灣大學環境工程研究所碩士論文, (1980)。
3. 蕭榮超、林幸美, "自來水與三鹵甲烷," 自來水第二十五期, P.5 (1980)。
4. "Drinking Water and Health," National Academy of Sciences (1977).
5. Pohl LR, Booshan B, Whitaker NF, Krishna G, "Phosgene: A Metabolite of Chloroform," Biochem Biophys Res Commun, 79:684 (1977).
6. 樓基中, "淨水系統單元操作對三鹵甲烷之去除機制與生成模式之研究," 立台灣大學環境工程研究所博士論文(1987)。
7. Steelink, C., "Humates and Other Natural Organic Substances in the Aquatic Environment," Journal of Chemical Education, 10:599 (1977).
8. Rook, J.J. "Formation of Haloforms During Chlorination of Natural Water," Water Treatment Exam, 23:234 (1974).
9. N. Senesi, T. M. Miano and J. P. Martin, "Elemental, Functional Infrared and Free Radical Characterization," Biol Fertil Soils, 5:120 (1987).