

自來水中三鹵甲烷處理技術之回顧與評估

Review and Evaluation of Treatment Techniques for Removal of Trihalomethane from Drinking Water

曾迪華* 應堅聖**

摘 要

本文有鑑於三鹵甲烷問題的重要性，特將國內外近年來有關自來水中三鹵甲烷處理技術的相關文獻資料，加以綜合整理比較，評估在淨水處理程序中，降低三鹵甲烷含量的各種不同處理方法，包括混凝、直接過濾、吸附（粉狀、粒狀活性炭）、離子交換樹脂、曝氣、生物分解、逆滲透、加氯點和加氯量的調整、替代消毒劑（氯胺、二氧化氯、臭氧）等。探討項目包括各處理技術之處理效率，影響因素、操作特性、優缺點等。

一、前言

1974年美國環境保護局（USEPA）發表從New Orleans市三個淨水廠之淨水中發現含三鹵甲烷（簡稱THM）在內之66種有機化合物⁽¹⁾，同年Rook⁽²⁾公佈了一項研究，認為原水經加氯消毒後，氯仿會大量增加，且隨後證明其形成原因乃氯氣與原水中有機物質反應而成，Bellar等⁽³⁾檢查美國地區一些飲用水，發現普遍含有有機氯化物，特別是氯仿。1975年NORS（National Organics Reconnaissance Survey）受美國環境保護局委託，對美國80個城市自來水及原水中六種有機物（ CHCl_3 ， CHBrCl_2 ， CHClBr_2 ， CHBr_3 ， CCl_4 ， CH_2Cl_2 ）進行調查，發現前四種的形成（即THM）和氯氣消毒有密切關係⁽⁴⁾，1976年，NCI（National Cancer Institute）更公佈了氯仿會使老鼠致癌⁽⁵⁾，故FDA（Food and Drug Administration）發佈禁令，禁止氯仿當做食品、藥物添加劑，既然THM證明為一致癌性物質，且存在於自來水中，雖然其含量不高，然而考慮生物累積影響人類健康，故世界各國紛紛訂定了最大容許標準，美國於1978年訂定自來水總三鹵甲烷（Total THM）最高許可量為100ppb，日本亦繼其後訂定了100ppb為標準，加拿大亦設定了350ppb。

而近年來台灣地區由於工商業發達，人口聚居由都市而擴至郊區，甚至河川上游，導致自來水水源受工業廢水、都市污水及畜牧廢水之污染日益嚴重，原水中之有機物及氮磷含量日益增多，將增加預氯處理之加氯量，以致生成三鹵甲烷等可能致癌物質，故對本省自來水來說，是一件重要且不可忽視的問題。根據最近之給水系統水質調查資料顯示，本省一些污染嚴重地

* 國立中央大學土木工程研究所副教授。

** 國立中央大學土木工程研究所研究生。

區其自來水中三鹵甲烷含量已偏高，如岡山大約 70~80 ppb，新營亦曾有高達 140 ppb⁽⁶⁾，此外黃教授⁽⁷⁾曾針對本省自來水廠，選擇出水量大，供應人口多的水廠，分成夏天及冬天兩個季節做三鹵甲烷分析，其結果顯示新營、東港、烏山頭、白河等水廠於冬季之三鹵甲烷皆超過 100 ppb，而超過 54 ppb 的淨水廠約佔飲用水人口 10%。

由於三鹵甲烷的問題受到重視，本省於民國 74 年修定自來水水質標準時，將總三鹵甲烷 (TTHM) 標準訂為 0.2 mg/l，以促使各自來水事業機構重視此問題。雖然至目前的調查結果顯示，本省淨水廠三鹵甲烷含量並無超過標準者，然而已有數處淨水廠之總三鹵甲烷含量超過美國 EPA 之標準，故今後三鹵甲烷的問題對本省而言實是不容忽視，且如何降低三鹵甲烷含量更是當今研究的一大課題。本文有鑑於三鹵甲烷問題的重要性，特將國內外近年來有關自來水中三鹵甲烷處理技術的相關文獻資料，加以綜合整理比較，並評估在淨水處理程序中，降低三鹵甲烷含量的各種不同處理方法，以供相關從業人員之參考。

三鹵甲烷處理技術之回顧

目前文獻中被考慮用來去除三鹵甲烷 (THM) 和三鹵甲烷先驅物質 (THM precursors) 之技術計有：氧化 (oxidation)、曝氣 (aeration)、吸附 (adsorption)、樹脂 (Resin)、澄清 (clarification；如混凝、直接過濾等)、原水控制 (source control)、pH 調整、降低加氯量 (reducing the chlorine dosage)、改變加氯點 (changing the point of chlorination)、逆滲透 (RO)、生物處理、替代消毒劑 (如臭氧、氯胺、二氧化氯、高錳酸鉀、紫外光) 等。

本節將就上述一些較重要的處理技術，做一文獻回顧。

1. 混凝

藉混凝降低 THM，一般是指去除 THM 先驅物質，因其對 THM 的去除並不有效。由於混凝處理是針對 THM 先驅物質之去除，故將前氯點移至混凝處理之後，可提高其去除效果。此外，在傳統的水處理過程，混凝是用來去除顆粒狀物質 (particulate)，如濁度 (turbidity) 的一種預處理過程，故當以混凝法去除 THM 先驅物質時，必須根據杯瓶試驗找出最佳混凝劑加藥量和 pH 值以修正混凝池之操作，而達到最適之 THM 先驅物質去除率，且仍能兼顧濁度之去除。目前台灣地區之淨水廠大部份均使用傳統淨水處理流程，其混凝沈澱單元主要著重於濁度之去除，對有機物之去除能力並未加以考慮，以台北市自來水事業處第一、二淨水廠 73 年初之檢測結果顯示，原水經淨水處理後其 TOC 去除率僅 11%⁽⁸⁾。

表一所示為文獻中以混凝方法去除水中有機物之結果，此顯示混凝程序可去除腐質酸 (Humic acid) 高達 90%，而黃酸 (fulvic acid) 可達 60%。Oliver⁽⁹⁾ 的研究亦指出混凝沈澱在過濾消毒後，其 TOC 雖僅減少 34%，但 THM 生成却減少了 60%。Babcock 和 Singer⁽¹²⁾ 指出，在加氯前以 Al(III) 為混凝劑去除腐質酸，其 TOC 濃度可從 10 mg/l 降低到 1.4 mg/l，同時降低氯仿生成大約 70%，若同法去除黃酸時，只去除了 22% TOC，却降低 70% 氯仿。

以上資料的顯示，以混凝去除 THM 先驅物質具選擇性，尤其是對腐植質 (humic subst-

表一 混凝方法去除水中有機物成份之結果

水 源	試 驗 條 件	成 份	去除率	參考文獻
NORS (63廠)	處理廠	NVTOC	~30	4
EPA - Ohio 河	模型廠	TOC	60	9
Rhine 河	混凝 / 沈澱 / 過濾, Al (III)	DOC	25~40	10
Alpine 湖	Lab test, Al (III), Fe (III)	腐質酸	60~90	11, 12, 13
	Lab test, Al (III), Fe (III)	黃 酸	10~60	14, 15, 16, 17
Contra Costa Canal	Lab test, Al (III)	TOC	66	18
大坑溪、基隆河	Al (III), Fe (III), PAC, pH=5.8	TOC	60~65	19
人工水樣	Lab test	腐質酸	80	19

ance))，這可能是由於黃酸和腐質酸之當量或電荷密度不同而導致的結果，亦可能因黃酸較難自水中淨化，故混凝效果差。據 Babcock 和 Singer⁽¹²⁾ 指出對相同濃度的黃酸和腐質酸，欲達 80 % 黃酸去除時，則硫酸鋁加量需二倍於腐質酸之用量。

由於混凝程序去除 THM 先驅物質其效率差異很大，一般其效率依有機物濃度和型式、pH 值、混凝劑用量和型式等而定。許多研究指出，去除有機物之最佳混凝劑加量，與原水中所含之腐植酸或黃酸，存有化學計量之關係^{(21)~(24)}，即有機物濃度愈高，所需之混凝劑加量也愈高，不過，一般而言，欲達良好的去除率，混凝劑加量需比正常混凝劑加量高。至於去除有機物的最適 pH 值，通常是在輕微的酸性條件下，以硫酸鋁而言，最適 pH = 5 ~ 6，對鐵鹽來說最適 pH = 4 ~ 5⁽¹⁰⁾⁽¹³⁾，此反應了鐵鹽較適用於低 pH 值的情況，不過以鐵或鋁鹽去除腐植質，均為有效的混凝劑⁽¹⁸⁾。

若考慮濁度和有機物同時經混凝去除，則情形如何，Edzward et al⁽²⁵⁾ 實驗指出處理水中含濁度、色度比僅處理含色度的水要容易且經濟，因為有較廣的 pH 和混凝劑加量範圍，且可使用較低的混凝劑加量。Kavanaugh⁽¹⁸⁾ 實驗顯示濁度去除和 TOC 去除的最佳 pH 相差無幾。Semens 和 Field⁽²¹⁾ 經一年實驗顯示，對濁度去除的最適條件，並不等於有機物去除之最適條件。然而有機物去除效果好時，濁度的去除效果亦佳⁽²⁶⁾，故以混凝去除有機物並不與濁度去除互相抵制，有時甚至濁度可於扮演助凝劑之功能幫助有機物去除時減少混凝劑用量。

2. 直接過濾 (Direct filtration)

直接過濾是過濾之前省略沈澱池的一種快濾程序，適於處理低濁度的原水。Lancto⁽²⁷⁾ 利用直接過濾模型廠進行研究，結果指出三氯甲烷形成潛能 (CHCl₃ FP) 可降低 60 %。Edzward⁽²⁸⁾ 以大型規模模型廠，使用內徑 10.8 cm 過濾管柱，雙層濾料 (無煙煤、砂)、濾率 1.3 mm/sec 和 3.3 mm/sec，去穩定劑為陽離子聚電解質，進行試驗結果指出可使濁度由 1 ~ 4 ntu 降至少於 0.3 ntu，色度由 100 鉑鈷單位降至少於 5 鉑鈷單位，三鹵甲烷形成潛能 (THMFP) 大約降低 50 %。Scheuch 和 Edzward⁽²⁹⁾ 以實驗室規模濾床，2.54 cm 內徑，

砂為濾料，床深 14 cm，濾率 1.3mm/sec，polymer 為去穩定劑，膠凝時間 13 分鐘，pH = 6，以含 5mg/l 腐植酸原水，色度 55 鉛鉍單位，經直接過濾後，結果在最適 polymer 加量 (4 mg/l)，可使色度降低 90%，經 4 小時後放流水濁度少於 0.2 ntu，顯示此種操作有很好的去除效果，經 5 天反應時間，放流水之 CHCl_3 FP 降低 50%；而以含 10mg/l 腐植酸原水做實驗可得 95% 色度去除，濁度小於 0.2 ntu，最適 polymer = 8mg/l，5 天反應時間後三氯甲烷先驅物質降低 40%。

由上可知直接過濾使用 polymer 為助濾劑，可減低 THM 先驅物質濃度大約 50%，但只適用於低濁度的原水。

3. 吸附 (Adsorption)

活性炭利用在淨水工程上，已有很久的歷史，最初被用來降低水中的臭味，近年來，由於水中微量有機污染物對人類健康造成威脅，活性炭更是廣被應用於給水工程上，其可有效的吸附 THM 和 THM precursors。活性炭可分為粉狀 (powder) 和粒狀 (granular)，其吸附速率依活性炭本身性質、溶液性質、被吸附物質之特性等而定。

粉狀活性炭 (Powder Activated Carbon, PAC)

Hoehn 等⁽³⁰⁾ 利用 PAC 採用下列兩種處理方式：

PAC 前處理：PAC 接觸 30 分鐘 (pH 7.9) + 混凝 / 膠凝 / 沈澱 + 10 mg/l Cl_2 。

PAC 後處理：10 mg/l Cl_2 30 分鐘 + 混凝 / 膠凝 / 沈澱 + PAC 接觸 30 分鐘 (pH 6.7) 處理含 3 mg/l 腐植酸原水，實驗結果顯示此二種方式的處理效果均很好，但 PAC 加量需 50 mg/l 以上始達良好的去除效果，而其中又以後處理的結果較佳，此可能是由於鹵仿反應不完全，一些先驅物質已先經混凝 / 膠凝 / 沈澱去除了，致使其 THM 生成較低，故再以 PAC 處理其效果較佳。針對預先加氯的 Ohio 河水 (Symons 1976)⁽⁹⁾，EPA 研究降低其 THM 濃度所需之 PAC 加量，結果指出以 100 mg/l PAC，可使 CHCl_3 濃度從 64 $\mu\text{g/l}$ 減少至 30 $\mu\text{g/l}$ ，降低了 53%，使 CHBrCl_2 從 9 $\mu\text{g/l}$ 減少至 2 $\mu\text{g/l}$ ，降低了 77%，不過 100 mg/l 之 PAC 加量遠超過正常處理廠之加量；而以未來加氯的 Ohio 之河水，EPA 實驗指出 100 mg/l PAC 可降低總三鹵形成潛能 (THMFP) 51%。Anderson 等⁽³¹⁾ 以 PAC 在 Kanauha Valley 水處理廠實際操作應用結果顯示，在 PAC 加量 21.6 mg/l 時，可降低 THM 56.3%。由上可知以 PAC 處理 THM 若欲達良好去除效果，所需 PAC 量多，故成本高，且會產生大量污泥，這些均使得 PAC 使用不經濟。

粒狀活性炭 (Granular Activated Carbon, GAC)

近年來由於 GAC 再生技術的進步，使 GAC 已逐漸廣泛應用於 THM 的控制，1978 年 2 月 9 日 USEPA 發表之國家飲用水暫定標準之修定，更規定了供應 75,000 人以上之飲用水，必須在淨水過程中使用 GAC 處理，以期控制飲用水所含合成有機物 (SOC) 量能在容許限值之內。

(1) 三鹵甲烷的去除

一般淨水處理，三鹵甲烷或含一個及二個碳的氯化物，其去除非常困難，若以 GAC 處理時，去除效果雖不如其它有機物 (發臭物質、農藥)，然亦可有效的去除。

在預先加氯的 Ohio 河水，EPA 研究 GAC 降低 THM 濃度的能力，發現當原水通過 30 吋深的 GAC 柱床，空床接觸時間 (EBCT) 5 分鐘，大約在操作三星期內可降低氯仿濃度 90%，而後放流水氯仿濃度逐漸上升，直到大約 9~10 星期，才與進流水濃度相等，而與氯仿比較，其它種類的 THM 其貫穿 GAC 床所需時間較長。Rook⁽¹⁾ 觀察 THM 被 GAC 吸附的情形，在接觸時間 12 分鐘的情形下，貫穿 (breakthrough) 的時間分別是 CHBr_3 : 22 天， CHCl_3 : 7 天，但使用後不只效果降低，且會有層析現象，常有處理水之 THM 含量比進流水多的現象。Symons 等⁽⁴⁾ 以 GAC 處理俄亥俄州辛那那市的飲用水，操作 4 週後 CHCl_3 及 CHBrCl_2 達到貫穿。一般而言，以 GAC 去除 THM，新鮮的 (fresh) GAC 比老的 (old) GAC 有效，去除含臭的 (brominated) THM 比氯仿有效。McCarty⁽³²⁾ 比較 CHCl_3 ， CHCl_2Br 、 CHClBr_2 被新鮮的 GAC 和老的 GAC 吸附的情形，結果顯示新鮮的 GAC 比老的 GAC 有效。此外，大部份的研究均指出 GAC 對 4 種三鹵甲烷吸附能力的大小依次為溴仿 > 二溴一氯甲烷 > 一溴二氯甲烷 > 氯仿⁽⁴⁾⁽¹⁾⁽³²⁾⁽³³⁾。

綜合上述資料可知 GAC 吸附 THM 之貫穿時間很短約數星期，其變化依進流水濃度，欲去化合物的型式，EBCT 及活性碳性質而定。

(2) 三鹵甲烷先驅物質的去除

EPA 針對未加氯 Ohio 河水，以 GAC (柱床深度 30 in 和 60 in ; EBCT 5 分鐘和 10 分鐘) 去除三鹵甲烷先驅物質，實驗結果顯示，GAC 去除氯仿先驅物質較有效，床深愈深，可使得去除效果變好，初期效率好，但無法持久，需再生⁽³³⁾。Symons et al⁽⁴⁾ 報告三處淨水廠以 GAC 吸附 THM 先驅物質之效果，結論是去除率因地而異，不過較長 EBCT 和較低進流水先驅物濃度均延長 GAC 床的壽命。

GAC 吸附腐植質的研究指出，腐植質的型式、溶液成份、活性碳性質等為很重要的影響因素，同時 pH 溫度，預處理步驟等亦會影響吸附速率，茲分別討論如下：

① 溶液成份：

McCreary 和 Snoeyink⁽³⁴⁾ 指出 GAC 吸附腐植質之能力因原水水質而異，並強調吸附能力必須由現場模型試驗決定之，同時發現在含較高磷酸鹽濃度時，GAC 對腐植質會產生較高的吸附能力，並推測陽離子會幫助磷酸鹽降低在碳表面之排斥力。Randtke 和 Jespen⁽³⁵⁾ 研究指出鈣鎂鈉鹽可提升活性碳吸附黃酸的能力，其中以鈣鹽最有效，而陰離子對 GAC 吸附黃酸並無影響。

② 腐植質的型式：

Snoeyink 等⁽³⁶⁾ 認為吸附能力及吸附速率隨腐植質的分子量增加而下降。

③ 活性碳性質：

Weber 等⁽³⁷⁾ 報告 GAC 吸附腐植質的速率與活性碳的粒徑成反比關係，Snoeyink 等⁽³⁶⁾ 比較兩種不同活性碳的吸附能力，發現具較大平均孔徑和較多表面積的活性碳對腐植酸而言，具較高吸附能力。

④ pH

pH 降低會使腐植質更易被吸附，Weber 等⁽³⁷⁾ 實驗證實此結果。Black 和 Christman⁽³⁸⁾

研究指出降低溶液 pH 會增加腐植質之顆粒大小和降低顆粒數目，故以 GAC 吸附時 效果 好。

⑤預處理的影響：

爲了增加 GAC 柱床的操作時間，減低再生和替換的頻率及增加對腐植質的吸附能力，可在 GAC 處理前先經一些預先處理步驟，以去除部份 THM 先驅物質。Snoeyink 等⁽³⁶⁾ 研究以混凝做爲前處理，探討對 GAC 吸附的影響，結果發現混凝可增加 GAC 對黃酸的吸附能力。又 GAC 可吸附 THM 和 THM 先驅物質，但對 THM 先驅物質之吸附能力大於 THM，若當原水經前氯處理後，THM 生成，但仍有一些 THM 先驅物質殘存，若此時以 GAC 去除 THM，則水中殘存的先驅物質和 THM 互相競爭，使得 GAC 很快的失去其對 THM 的吸附容量，故需相當大量的活性碳以吸附三鹵甲烷。所以原水常以混凝沈澱去除部份先驅物質，則在加氯後通過 GAC 床的 THM 量相對減少，而可增加去除容量，減少 GAC 使用量。

4. 合成吸附劑（離子交換樹脂）

近來樹脂亦被研究用來控制 THM 生成，主要的有強鹼性陰離子交換樹脂（strong base anion exchange resins）和弱鹼性陰離子交換樹脂（weak base anion exchange resins）用於去除腐植質，而 polymer 吸附劑（例 carbonized resin, C.R.）用於去除氯仿，至於強酸性和弱酸性陽離子交換樹脂則很少應用於去除水中有機物，這是因爲大多數的有機物在水中其電荷是負的或中性。Davis⁽³⁹⁾ 和 Boening 等⁽⁴⁰⁾ 指出強鹼性陰離子交換樹脂對腐植酸去除效果佳，且皆認爲以 NaOH 再生時，有 30 ~ 64 % 交換容量可被再生。Boening 等⁽⁴⁰⁾ 又認爲強鹼性陰離子樹脂雖比弱鹼性陰離子樹脂可去除較多有機物，但其再生較困難。Rook⁽¹¹⁾ 亦指出使用強鹼性陰離子樹脂可去除大多數三鹵甲烷先驅物。Kolle⁽⁴¹⁾ 在西德 Hannover，使用 Styrene-divinylbenzene（SDVB）macroporous strong anion exchange resin 去除帶色地下水中有機物，可去除 50 % TOC，但用相同樹脂在英國處理 Thomas 河水時，與活性碳相比，其 TOC 去除較差，但樹脂可以 NaCl-NaOH 溶液（100g/l，20g/l）再生。Boening 等⁽⁴⁰⁾ 亦指出 SDVB 樹脂（IR-904）對腐植質的吸附，有一很優良的能力，且在 pH = 5.5 ~ 9.5，其交換能力不會有很大變化。Wood 和 Demarco⁽⁶⁸⁾ 發現使用 IR-904 可去除 THM 先驅物 50 %。Rook 和 Evans⁽⁴²⁾ 對 Meuse 河水的實驗，證實使用弱鹼性陰離子樹脂可降低氯仿形成潛能 70 ~ 85 %，相對降低了三鹵甲烷形成潛能 60 %。Chudyk 等⁽⁴³⁾ 使用 carbonaceous resin（CR）去除氯仿，亦發現有很好的能力，且水中腐植酸不會和氯仿競爭。

5. 曝氣

曝氣在傳統的水處理上，是被用來增加溶氧，去除 H₂S 等用途，更有以氣提（air stripping）去除氨氮，而最近幾年研究建議曝氣對水中微量有機污染物（如 THM）是一種成本有效的方法。

以曝氣去除水中微量有機污染物的原理，主要是通空氣於水中，若其中含有某種揮發性污染物超過其平衡值時，則此污染物從液相（水）轉移到氣相（空氣）直到平衡爲止，故若連續

通入無污染的空氣於水裏，則最終所有的污染物將從溶液中被去除。曝氣的方法有①Diffused aeration ②Coke tray aeration ③Contercurrent packed tower 和④ Cross-flow tower，其中以contercurrent packed tower 對去除水中揮發性溶解污染物為最具成本有效的方法⁽⁴⁴⁾。

在Broward County, Fla.的一個石灰軟化廠由於原水含高濃度的腐植質及需高的加氯量，致使產生之TTHM $> 400 \mu\text{g}/\text{l}$ ，而以填充曝氣塔 (packing tower aeration) 處理，可將TTHM濃度降低到 $25 \mu\text{g}/\text{l}$ ⁽⁴⁴⁾。一般而言，污染物之亨利常數低者較難被去除，而含溴三鹵甲烷其亨利常數低，故其較氯仿難去除。又當水溫低，會使得亨利常數和質量傳遞係數降低，導致去除困難。

6. 生物處理

由於水中所存在的個別有機物，其濃度極微，一般範圍為 $\mu\text{g}/\text{l} \sim \text{mg}/\text{l}$ (as C)，此種微量有機物剛好可作為生物膜上生物的次要基質，供給生物細胞之代謝用⁽⁴⁵⁾。故以某種生物處理程序上生長的生物膜，來處理有害化合物和其先驅物質，實不失為一有效之方法。

利用生物處理來去除水中微量有機物的例子並不多見，目前尚未廣泛應用，濱野守⁽⁴⁶⁾採用蜂巢管接觸曝氣法與旋轉圓盤法兩種生物膜法來處理濱川原水，發現總有機鹵化物 (TOX) 之形成潛能大為降低。

另有實驗指出THM在厭氧狀況下較易被生物分解，且THM被生物分解去除，均是在低濃度的情況下。Bouwer等⁽⁴⁷⁾以含methanogenic bacteria的混合菌種分解THM，結果指出在好氧狀況下，無THM分解，在厭氧狀況下THM去除效果良好，且含溴THM比氯仿去除效果好。

7. 逆滲透

以逆滲透來去除THM先驅物，主要是由於腐植質分子量大，不能通過薄膜，故可被去除，相對的THM分子量較小，不能被去除。Odegaard和Koottatep⁽⁴⁸⁾利用實驗室規模RO裝置及數種反滲透膜，評估淨水廠處理水中腐植質以及去除色度及THM先驅物質的能力，結果發現可去除腐植質80~100%。

8. 加氯點和加氯量的調整

加氯點的調整

一般水廠為控制藻類、微生物、色、臭、改善過濾操作、增加濾程等種種因素之故，常採原水預先加氯法 (prechlorination)，但我們知當氯和水中三鹵甲烷先驅物反應形成三鹵甲烷，再進入單元處理程序，即很難被去除之，因三鹵甲烷為穩定之化合物，一旦形成後不易氧化去除，故最好能在THM形成前即把它控制住，亦即降低THM先驅物之量。

由於原水加氯的主要功能為改善過濾操作，增加濾程，故若變更加氯點時，考慮不致影響過濾池的操作，常將原水加氯調至過濾之前。在休倫水廠Harms和Looyenga⁽⁴⁹⁾所做之實驗，將原水加氯點移至再碳酸鹽化之後 (仍在過濾池之前)，則可降低75%的氯仿。而在羅德島州布里斯托郡水公司 (Bristol County Water CO.) 的瓦倫過濾廠 (Warren filter plant) 之實驗，該廠採用混凝、沈澱、過濾等處理流程，藉以處理6MGD之水量，若加氯點從取

水口移至沈澱池之出水口，如此加氯量可從原有的 5.5 mg/l 減少至 2.4 mg/l，處理每公噸水可節省 0.11 美元，而 THM 約減少了 76 %⁽⁵⁰⁾。Young 和 Singer⁽⁵¹⁾ 在 North Carolina 的水處理廠，將預先加氯點由混凝沈澱之前移至混凝沈澱之後，過濾池之前，結果使氯仿濃度由 129 ppb 降至 77 ppb。

加氯量的調整

由於加氯消毒已廣泛應用於各水廠，故要將之全面更新設計仍有其困難，同時許多替代消毒劑亦有其限制和缺點，故在加氯消毒無法避免時，可考慮減少加氯量，以減少 THM 之生成。要減少加氯量理論上應減少加氯消毒之接觸時間，而最能達到此種目的之加氯槽應為 plug flow 型式，因其擴散指標 (dispersion index, d) 等於 0。Sawyer 等⁽⁵²⁾ 探討消毒槽的型式與 d 之關係，研究結果顯示，圓形加氯消毒槽接近完全混合型 (complete mixing)，矩形槽則接近 plug flow，隔板增設可以改進加氯槽的水力特性，使更趨向於 plug flow 型式。國內蔣氏和樓氏⁽⁵³⁾ 研究水力改良對加氯池中 THM 生成量之影響，結果顯示矩形槽長寬比 (L/W) 愈大，其 THM 生成量愈大，但影響不大，在 $L/W = 6 \sim 40$ 之間時，其間 THM 生成量變化很小。

9. 替代消毒劑

從經濟與效力之觀點來看，氯與次氯酸鹽是自來水中之重要消毒劑，然而考慮 THM 生成情形，應另外選擇一種不會產生 THM 的消毒劑，而所選用之消毒劑，必須能符合下列條件：

- (1) 必須易於製造和廣泛使用。
- (2) 必須有效的殺菌。
- (3) 必須能保持殘餘量於配水系統中，且要易於測量。
- (4) 必須比氯產生較少的副產物。
- (5) 必須經濟有效。

在一些研究中，考慮的消毒劑有氯胺 (chloramine)、二氧化氯 (ClO_2)、臭氧 (O_3)

氯胺

氯胺廣泛使用於 1930 年代，但當折點加氯發現有較好的消毒效力後，氯胺的使用率即降低了。在美國氯胺主要是做為二級消毒劑，亦即使配水系統中有殘餘的消毒能力。而最近許多研究指出，淨水廠使用氯胺做為主要的消毒劑，具有可行性，且不會生成 THM⁽⁵⁴⁾⁽⁵⁵⁾⁽⁵⁶⁾⁽⁵⁷⁾⁽⁵⁸⁾。氯胺為氯與氨同時存在於水中發生反應而產生，主要有一氯胺 (NH_2Cl)、二氯胺 ($NHCl_2$)、三氯胺 (NCI_3)，其中以 NH_2Cl 最具消毒能力。在 Ohio 河水以自由氯 (free chlorine) 與結合氯 (combined chlorine) 消毒做一比較，結果顯示結合氯 (亦即氯胺) 消毒幾乎不會形成 THM⁽²⁰⁾。而當氯在氯之後加入以形成氯胺時，若先前氯之接觸時間愈長，THM 形成有增加趨勢⁽⁵⁹⁾。

二氧化氯

在美國二氧化氯並不是主要做為消毒劑之用，而是用來做為對臭味的控制，在歐洲大部份做為配水系統的殘餘消毒之用。一般使用二氧化氯，是將氯氣注入亞氯酸鈉 ($NaClO_2$) 溶液中，其反應為：



若有過剩的氯存在，將會與水中有機前質作用形成THM，因而減弱ClO₂消毒的優點。Miltner⁽⁶⁰⁾證明當ClO₂濃度約為Cl₂ 2倍時，THM生成量可減少90%，若ClO₂濃度為1.5mg/l，氯為1.5mg/l，亦即有過剩氯存在，THM生成量僅減少60%。Hubbs等⁽⁶¹⁾進行實驗，加入氨與過剩氯反應，形成氯胺，可解決過剩氯問題，且使THM生成量減少了95%，過剩氯亦可加磺酸來預防。但值得注意的是ClO₂並無直接氧化THM之能力，Love等⁽⁶²⁾以濃度高達10mg/l之ClO₂處理含THM之飲用水，接觸48小時，未有THM被氧化，故ClO₂不適於在THM形成後加入，因其只能破壞有機前質。

臭氧

在美國臭氧並不是一個廣泛被使用的消毒劑，而在歐洲大約超過1000家以上淨水廠使用。臭氧除可用於消毒，並可做為去除臭味、藻類、色度和有機物使用，其產生主要為將乾燥空氣通過高壓電流而成(3O₂ → 2O₃)。臭氧只能氧化THM先驅物，並不能將THM氧化，Love等⁽⁶²⁾以濃度高達25mg/l之臭氧處理含有THM之飲用水，接觸4~5分鐘，發現並無THM被氧化。Trussell和Umphres⁽⁶³⁾指出臭氧可有效去除先驅物質而減少THM生成量，以預臭氧(preozonation)取代前氯處理，可增加混凝沉澱去除先驅物質的效率。

許多報告指出，臭氧化後可降低THM生成，然而亦有一些報告顯示THM生成反而增加，Lawrence⁽⁶⁴⁾認為經臭氧化後THM增高的原因，可能為臭氧直接氧化水中碳化合物，造成第二THM先驅物的產生，而在某種情況下，將造成THM先驅物的微量增加。此種情況Glaze等⁽⁶⁵⁾認為只以臭氧化有機物時，由於第二先驅物對於臭氧之再氧化幾乎不能反應，因此必然在水中停留許久，另一方面臭氧化有機物質又產生先驅物，故導致總先驅物質量增多的事實。此外，亦有一些研究指出臭氧化不完全，會造成一些對人體健康有害的中間產物。

近來有人研究以O₃+UV (photolysis)來破壞THM先驅物，其程序會產生[O]、[OH]、[HO₂] group，可將中間產物繼續氧化，並可使THM先驅物加速分解。Glaze等⁽⁶⁵⁾以O₃/UV破壞THM先驅物質，去除效果比單獨使用臭氧佳，結果顯示在作用開始時，O₃/UV產生第二先驅物的速率，大於先驅物被破壞的速率，但O₃/UV對於這些第二先驅物的破壞仍具有很高的效率，若僅O₃作用時，第二先驅物仍可存留很長時間。

有研究指出在臭氧化後以GAC吸附，常稱為生物活性碳(BAC)，此過程臭氧不只能夠分解部份有機物成為CO₂、H₂O、NH₃，尚能把水中不易被生物分解的有機物變為易為生物分解，而增加活性碳上生物的繁殖，則可同時藉生物同化能力和物理吸附來去除更多種類的有機物，並能增加GAC壽命，降低再生成本。雖然此方法臭氧量可減少，GAC壽命可增加，但其總成本仍比其它處理方法為高。Wang等⁽⁶⁶⁾以O₃+GAC來去除THM，顯示為一有效方法，但需注意經一段時間後，放流水之氯仿含量會逐漸增加，最後可能比進流濃度還高。

三三鹵甲烷處理技術之評估

由THM的生成反應過程：

自由氯 + 先驅物（腐植質等） + 溴化物 \Rightarrow 三鹵甲烷 + 副產物
可引導出 3 個基本原則來控制 THM：

- (1) 在加氯之前，去除 THM 先驅物。
- (2) 在 THM 形成後去除之。
- (3) 使用另一種不會形成 THM 的消毒劑。

此三種原則可各別使用，亦可聯合使用之。前節所述的處理技術，均是遵循此三原則，然而當欲以這些技術控制 THM 時，必須考慮能獲致最大的好處，最小的成本費用，且能在既存的處理廠中，僅做稍微的改變即可達到最大的 THM 去除。以下將就這些原則加以評估討論。

1. 混凝：

以混凝程序減低三鹵甲烷形成潛能（THMFP），主要有下列數種好處：

- (1) 不再投資大量的金錢於現有的淨水設備。
- (2) 和其它技術比較，其年成本，單元操作成本可達最小。
- (3) 技術簡單，且已很了解。
- (4) 在良好的去除率下，可繼續使用氯做為消毒劑，以達良好的殺菌效果。

其主要缺點為：所需混凝劑加量多，以致污泥量多，處理效果不完全等。

由於原水水質會受各種環境因子而改變，故若欲以混凝方法減少 THM，許多研究均認為欲尋求最佳操作條件時，必須藉重杯瓶試驗所提供的資料，判斷在何種條件下，能有效的去除有機物和濁度。由前面所述，使混凝去除 THM 先驅物有許多好處（如降低色度和 TOC，以致減低 THMFP 和可選擇性去除生成 THM 的腐植物），且不會影響到濁度的去除，對有機物去除有一定值以上的處理效果。但由於混凝處理不易去除溶解性有機物，致使一般仍有 35 ~ 40 % TOC 殘存⁽²⁾，這些殘存的有機物會和後來的加氯處理形成 THM，所以對於 THMFP 高的原水，以修正性的化學混凝處理是無法滿足的，尚必須配合其他處理方法（如活性炭吸附等）。雖然如此，以化學混凝處理仍具有其重要性，至少它可減低其它處理程序的有機負荷，且當原水之 THMFP 低時，以化學混凝處理，在經濟觀點上是有效的，但必須注意的是，以化學混凝處理只能去除 THM 先驅物，其對 THM 去除並不有效，故在以前氯處理的自來水廠，若要以修正性的化學混凝程序來減低 THM 的生成，最好能將加氯點移至化學混凝之後，以增加其去除率。

2. 活性炭吸附

以粉末活性炭去除 THM 及 THM 先驅物，其效果良好，特別在原水水質季節性變化大時，於水質惡化期間採用粉末活性炭可立即控制問題，然而由於其無法再生，且所需量多，故不經濟，所產生的大量污泥亦為一大問題。粒狀活性炭因其可以再生，且除了可有效去除 THM 及其先驅物外，尚可去除如臭味等其它特殊之有機物，近來在歐美等地逐漸採用，然粒狀活性炭亦存在有許多問題⁽⁶⁷⁾：

(1) 粒狀活性炭有層析現象

自然水中含有各種不同的有機物，會產生競爭的吸附現象。當活性炭吸附飽和後，與活性炭結合較弱之有機物會被與活性炭結合較強之有機物取代，因此活性炭處理水中經常發現

有些有機物的濃度比進流水濃度要高，被取代而釋放於出流水中的有機物，也常是 U.S. EPA 所重視的危險性微量有機物。

(2) 粒狀活性碳本身會引發污染問題

許多科學家懷疑粒狀活性碳會將存於內部的重金屬或多環芳香族碳氫化合物釋放於飲用水中，也有將含高濃度有機物的細小碳粒流入飲用水中的可能，此種化學污染及細小粒子的污染，可能對人體健康有害。

(3) 粒狀活性碳本身為有毒化合物

U.S. EPA 曾從粒狀活性碳的樣品中發現包括鉛、汞、鎘（均為有毒物）在內的 18 種無機元素。亦有學者研究指出，粒狀活性碳本身可當作催化劑而產生原來不存在水中的化合物，這些化合物也許比其先驅物質更嚴重的影響人類健康。

(4) 粒狀活性碳濾床上之細菌問題

由於水中含有或多或少可被生物分解的有機物，在活性碳濾床上繁殖細菌是一種很自然的現象，許多學者曾在活性碳濾床上及其處理水中發現微生物，其中某些細菌可能會產生內毒素，對人體健康有威脅。

(5) 粒狀活性碳處理費用

一般而言，欲達良好的去除率，所需之費用極大，有二種可行的方法，可用來提高活性碳處理系統的處理效率，並減少其處理費用，一為改善前段處理之操作，使進入活性碳單元之有機負荷降低，二為利用化學氧化，混凝等其它處理方法以改變水源中有機污染質的特性，以增加活性碳的吸附能力。

3. 合成及吸附劑

近來使用合成吸附劑已具有替換粒狀活性碳用途的潛能，且已被考慮用在水處理的主要吸附劑種類有：聚合吸附劑（polymeric adsorbent）、含碳吸附劑（carbonaceous adsorbents）和強鹼及弱鹼性陰離子交換樹脂，這些吸附劑的主要優點為再生容易。然而使用這些吸附劑來控制 THM 時，必須注意下列問題：

(1) 樹脂操作時，由於污物阻塞所導致之容量損失的問題。

(2) 用何種型式的再生劑，且不會對環境有負面影響。

(3) 殘餘再生液處置問題，考慮回收或使用有機物沈澱，發展一種經濟有效的方法，且不會對環境造成影響。

4. 曝氣

以填充曝氣塔的方式可有效去除 THM，且和其它方法（如活性碳、臭氧）比較其成本相當便宜，Umphres⁽⁴⁴⁾ 指出去除 80% TTHM 的總處理成本，曝氣塔僅需 \$3/1000 gal，而粒狀活性碳須 \$16/1000 gal，而操作成本主要是用於抽送原水和空氣所消耗動力。不過使用曝氣塔主要缺點是可能會造成空氣污染問題，故設計時需加以注意，此外要達到良好的去除效果需大量氣液化，實施上有困難。

5. 替代消毒劑

使用氯胺、二氧化氯、臭氧三種替代消毒劑均可避免形成 THM，但各有其優缺點。

氯胺主要優點為：

- ①成本低。
- ②有持久的殘餘消毒能力。
- ③製造加藥容易。
- ④不會形成 THM。

主要缺點為殺菌力弱，特別是對virus 和 protozoans，早期研究指出氯胺欲達到氯的消毒能力，其接觸時間為 100 倍之氯的接觸時間，有效濃度為氯的25倍，所以若要求與氯有相同的殺菌效力，高氯胺濃度和長接觸時間是必須的。總而言之，在一合理的用量範圍，能有效的殺菌，則氯胺的使用不失為一可行的替代消毒劑。

二氧化氯其主要好處包括：

- ①消毒能力強，且在較廣的 pH 範圍為有效的。
- ②具殘餘的消毒效力，能持續的經過一配水系統。
- ③除可控制臭味外，亦可去除鐵、錳。
- ④對達到和氯同樣之消毒效果，二氧化氯只需較少加氯量和接觸時間。
- ⑤二氧化氯之製造設備，易於裝置操作和保養。
- ⑥不會和有機前質作用產生 THM，且不會氧化溴化物成 HOBr、OBr⁻，故不會生成含溴 THM。

其缺點主要為：

- ①ClO₂ 為一不穩定之化合物，對溫度、壓力、光敏感，故 ClO₂ 常在現場製造。
- ②與氯比較，ClO₂ 需較高成本，對相同加量而言，一般為氯的 3~4 倍。
- ③會產生 Chlorite (ClO₂⁻)，chlorate (ClO₃⁻)，會對健康造成危害，當 ClO₂ 濃度 > 10mg/l 時對紅血球細胞有不良影響，為此理由，USEPA 規定若處理廠使用 ClO₂ 消毒時，則其殘餘 ClO₂ + ClO₂⁻ 必須 ≤ 0.5mg/l。

由上知，雖然使用 ClO₂ 做消毒劑不會產生 THM 和有其它好處，但必須考慮 chlorite, chlorate 之濃度和其它未知副產物之毒性及 ClO₂ 成本問題。

臭氧的主要優點為氧化力強，為很有效的消毒劑，且不會形成 THM。

其缺點為：

- ①可能產生對人體健康造成危害的副產物。
- ②無殘餘消毒效果，故常使用臭氧後，再在配水系統加入其它消毒劑如 Cl₂、NH₂Cl 以達殘餘消毒效果。
- ③高成本。

綜合以上所述，可知各種替代消毒劑均各有其優缺點，在選擇以何種消毒劑替代氯以避免產生 THM 問題時，除考慮殺菌力，可能副產物和對健康影響外，尚須依各別水質狀況，操作難易，成本費用加以評估甄選，以符合各自要求條件。

6. 綜合討論

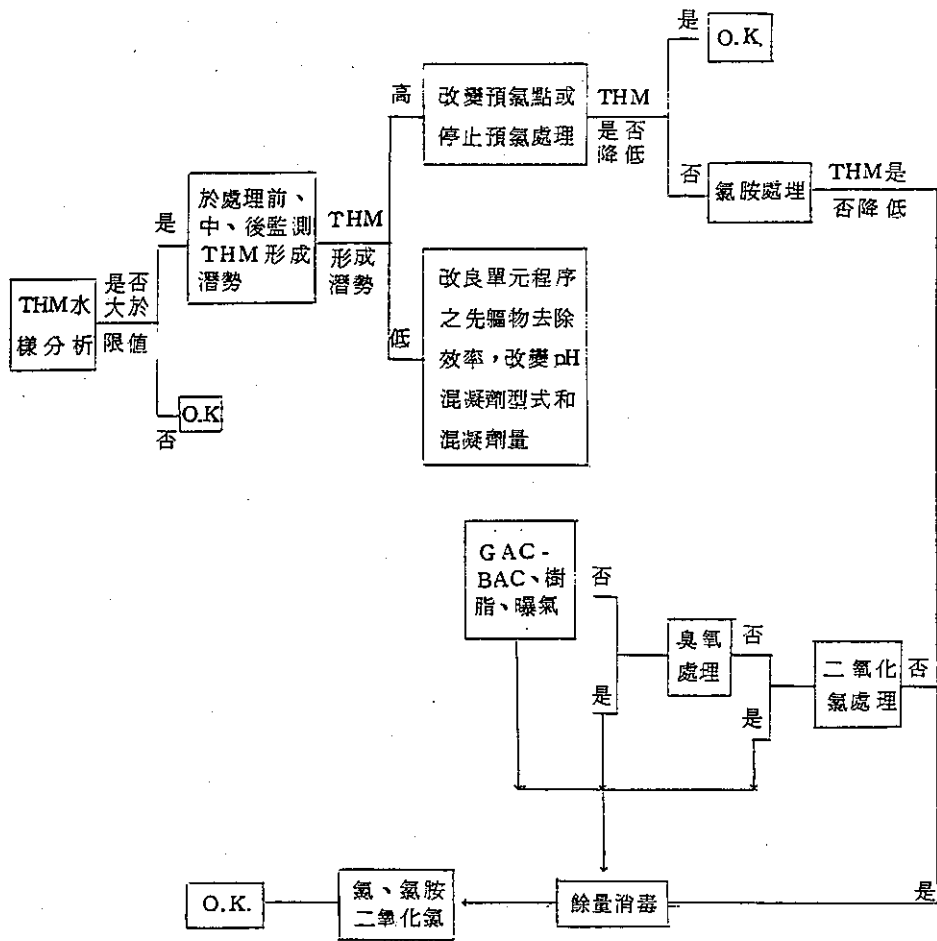
雖然去除 THM 和其先驅物質的方法有許多，但其處理效果不盡相同，根據前面所述，茲將各種三鹵甲烷處理技術加以綜合整理比較如表二。由表中資料知，去除 THM 和其先驅物質以活性碳和合成吸附劑效果最佳，但目前國內市場活性碳和合成吸附劑之單價成本過高，且

操作使用技術尚未熟練，故短期內恐未能針對三鹵甲烷問題普遍推廣使用，至於以替代消毒劑破壞 THM 先驅物質，在歐、日等國已普遍使用，國內目前尚停留在研究階段，若本法開發成功，可做為將來改善三鹵甲烷問題之替代方法。

Vogt 品 Regli⁽⁵⁹⁾ 建議在選擇 THM 控制技術時，若以成本為考慮因素時，應從最小成本的處理技術開始，尋找達到 THM 要求標準的最佳處理方法，圖一所示即為其所建議之 THM 處理方法選擇邏輯流程圖。由圖中知，最先被考慮用於 THM 控制的處理方法為修正混凝法和改變加氯點，其次為替代消毒劑，最後為活性炭、合成吸附樹脂、曝氣等方法。由於修正混凝法和改變加氯點，對於一現存淨水廠而言，其淨水單元設備和流程，所需改變程度最少，故能立即應變以應 THM 問題之解決，且操作人員能立即熟悉操作方法，故以本省目前大部份水廠之操作技術水準和所遭遇之有機物污染現況（即水質中 THM 濃度現況），採用修正混凝法和改變加氯點，在現階段當可適當的控制 THM 濃度於限值範圍之內。

表二 三鹵甲烷處理技術綜合評估比較

處理方法	先 驅 物 質	三 鹵 甲 烷	其他副產物	消 毒	附 註
臭 氯	破壞效果好且技術可行。需高劑量和長接觸時間以達良好破壞效果，但完全破壞是困難的。	無去除效果，但少量隨氣體脫除。	某些不含氯的副產物可能形成。隨後加氯時不會生成含溴 THM。	效果優良，但無餘氯，微生物可能在配水系統中再生長。	在高 pH 時較佳
二氧化氯	破壞效果好且技術可行，但無法達到完全破壞	無去除效果	某些含鹵族元素的副產物可能形成，如 ClO ₂ ⁻ ，ClO ₃ ⁻ 。	效果好有餘量，在高 pH 時效果較好。	因缺氯影響，餘量不能超過 0.5 mg/l。
氯 胺	破壞效果普通且技術可行，但無法達到完全破壞。	無去除效果。	未知。	效果普通，餘量維持時間久。	
曝 氣	無破壞效果。	去除效果良好且技術可行，但含溴 THM 較難去除。	未知。	須後續消毒。	可能造成空氣污染問題。可去除一定的污染物，和部份去除含成有機污染物及臭與味化合物。
粉末活性炭	去除效果良好且可行。去除效率受進流水濃度影響，加量與進流水濃度成正比。	去除效果良好且可行。含溴 THM 較易被吸附。去除效率受進流水濃度影響；加量與進流水濃度成正比。	無	因氯會被去除，故須採用後氯消毒。	部份去除合成有機污染物及臭與味化合物，污泥處理為一問題。
粒 狀 活 性 碳	去除效果良好且技術可行。當活性碳為新鮮時，幾乎可達完全去除，活性碳負荷與進流水濃度成正比，當進流水濃度降低時，可能有脫附情形發生。	去除效果良好且技術可行。含溴 THM 較易被吸附。活性碳負荷與進流水濃度成正比，當進流水濃度降低時，可能有脫附情形發生。	無副產物產生。因對 TOC 去除效果好，故於消毒時副產物產生量減少。	因氯會被去除，故須採用後氯消毒，當 TOC 被去除，消毒劑需量較少。	合成有機污染物及臭與味化合物可被去除，完全去除不能持久。放流水 TOC 濃度接近零時，可能有腐蝕問題，須再生或置換。
傳統混凝沈澱、過濾	去除效果好且可行，若將加氯點移至混凝程序之後，可增加去除率。在較低 pH 時去除效率可增加，但氯與先驅物質間之反應將趨緩慢。	無去除效果。	無副產物產生。因可去除部份 TOC，故於消毒時，副產物產生量可減少。	可減少消毒劑需量。	污泥處理問題。鐵劑可能較鉍鹽混凝劑佳。
直接過濾	去除效果好且技術可行，若加氯點移至此程序之後可降低 THM 濃度。	無去除效果。	無副產物產生。因可去除部分 TOC，故於消毒時，副產物產生量可減少。	可減少消毒劑需量。	污泥產生量較少。可能須要聚合物。
合 成 吸 附 劑	去除效果好且可行。	去除效果好。	無	須後續消毒	阻滯問題，及再生廢液處理問題。
逆 滲 透	去除效果良好。	無去除效果。	無	須後續消毒	成本高昂，需良好操作技術。



圖一 THM 處理方法選擇邏輯流程圖

四、結論

以 $0.2\text{mg}/1$ 的國內最大三鹵甲烷容許量為標準，目前本省的水廠都能符合標準，然而近年來水源污染日益嚴重，THM含量的增加是可預期的。又因自來水為吾人日常生活所必須之飲用水，故考慮生物累積、三鹵甲烷的問題，實不容忽視，而控制三鹵甲烷的方法有許多，各有其優缺點和處理效果，是故如何選擇一適當處理方法至為重要。以成本及副產物的產生而言，改變加氯點於混凝之後，藉修正混凝法來去除三鹵甲烷先驅物質而降低三鹵甲烷濃度，此過程成本最低，且不會產生有毒副產物，雖然此法無法達到很高的去除效率，但適於三鹵甲烷形成潛能低的原水。對於三鹵甲烷形成潛能高的原水而言，應用此法可減低有機物及三鹵甲烷負荷，因而可減低其他後續處理方法（如粒狀活性碳吸附）的操作成本。總而言之，防止飲水中THM的生成，應着重將THM先驅物質去除，因一旦THM生成後，不易去除，且處理成本高，然而最根本的辦法，就是防止水源污染，使加氯量減少，甚至不需前氯處理。

五、參考文獻：

1. "New Orlean Area Water Supply Study (Draft Analytical Report), Lower Mississippi River Facility," EPA, Slidell, LA (1974).
2. Rook, J. J., "Formation of Haloforms During Chlorination of Natural Water," Proc. Soc. Water Treat. Exam., 23:234 (1974).
3. Bellar, T. A., et al., "The Occurrence of Organohalides in Chlorinated Drinking Waters," J. AWWA, 66:703 (1974).
4. Symons, J., et al., "National Organics Reconnaissance Survey for Halogenated Organics," J. AWWA, 67:624 (1975).
5. "Report on Carcinogenesis Bioassay of Chloroform," National Cancer Inst., Carcinogenesis Program, Div. of Cancer & Prevention, Bethesda, Md. (March 1, 1976).
6. 吳美惠, "台灣西部主要地面水源及其供水系統中三鹵甲烷之調查研究", 第二屆給水工程技術研討會論文集, 民國74年。
7. 黃金旺, 徐璉廷, "全省自來水廠三鹵甲烷的分析及處理", 73年度環境工程研究計畫年終綜合研討會論文集, 民國74年。
8. 蔣本基, 曾四恭, 劉福智, 於幼華, "台北市公共給水源中有害物質調查及處理技術研究", 國立台灣大學環境工程學研究所環境工程研究報告No 98, 民國74年。
9. Symons, J., et al., "Interim Treatment Guide for Control of Chloroform and Other Trihalomethanes," U. S. EPA, Water Supply Research Div., Cincinnati (June, 1976).
10. Albert, G., "The Elimination of Organic Materials By Flocculation," Engler-Bunte-Institute, Heft 9, University of Karlsruhe (1975).
11. Rook, J. J., "Haloforms in Drinking Water," J. AWWA, 68:168 (March, 1976).
12. Babcock, D. B. and Singer, P. C., "Chlorination and Coagulation of Humic and Fulvic Acid," J. AWWA, 71:149 (March, 1979).
13. Edzwald, J. K. et al., "Polymer Coagulation of Humic Acid Waters," J. Environ. Eng. Div., ASCE, 103:EE6:989 (1977).
14. Christman, R. F., "Coagulation and Color Removal Problems," J. AWWA, 62:311 (May, 1970).
15. Kawamura, S., "Removal of Color by Alum Coagulation," Water Sewage Works, 114:282 (Aug. 1967) and 114:324 (Sept., 1967).
16. Narkis, N. and Rebhun, M., "The Mechanism of Flocculation Processes in the Presence of Humic Substances," J. AWWA, 67:101 (Feb., 1975).
17. Black, A. P., et al., "Stoichiometry of the Coagulation of Color Causing Organic Compounds with Ferric Sulfate," J. AWWA, 55: 1347 (Oct., 1963).
18. Kavanaugh, M. C., "Modified Coagulation for Improved Removal of Trihalomethane Precursors," J. AWWA, 70:613 (Nov., 1978).

19. 陳宇銘, "混凝劑對水中氯仿減低之研究", 台大環研所碩士論文, 民國69年。
20. Oliver, B. G. and Lawrence, J., "Haloform in Drinking Water: A Study of Precursors and Precursor Removal," J. AWWA, 71:161 (March, 1979).
21. Semmens, M. J. and Field, T. K., "Coagulation: Experiences in Organics Removal," J. AWWA, 72:476 (Aug., 1980).
22. Nava, N. and Menahem, R., "Stoichiometric Relationships Between Humic and Fulvic acids and Flocculants," J. AWWA, 69:325 (June, 1977).
23. James, K. E., "Coagulation of Humic Substances," AIChE Sym. Series, Water-1978, 75:199:54 (1979).
24. Brian, A. D., et al., "The Coagulation of Humic Substances by Means of Aluminum Salts," J. AWWA, 76:141 (April, 1984).
25. Edzward, G. A. and Amirtharajah, A., "Removing Color Caused by Humic Acids," J. AWWA, 77:50 (March, 1985).
26. Committee Report, "Organics Removal by Coagulation: A Review and Research Needs," J. AWWA, 71:588 (Oct., 1979).
27. Lancto, J. F., "Direct Filtration Studies of Trihalomethane Precursor Removal from Humic Acid Water and Grasse River," Master's Thesis, Clarkson College of Technol., Potsdam, N.Y. (1979).
28. Glaser, H. T. and Edzwald, J. K., "Coagulation and Direct Filtration of Humic Substances with Polyethyleneimine," Environ. Sci. & Technol., 13:299 (March, 1979).
29. Scheuch, L. E. and Edzwald, J. K., "Removing Color and Chloroform Precursors from Low Turbidity Waters by Direct Filtration," J. AWWA, 73:497 (Sept., 1981).
30. Hoehn, R. C., et al., "Chlorination and Water Treatment for Minimizing Trihalomethane in Drinking Water," in Water Chlorination - Environmental Impact and Health Effect, Vol. II, Ann Arbor Science (1977).
31. Anderson, M. C., et al., "Controlling Trihalomethanes with Powdered Activated Carbons," J. AWWA, 73:432 (aug., 1981).
32. McCarty, P. L., et al., "Operational Experiences with Activated Carbon Adsorbers at Water Factory 21," J. AWWA, 71: 683 (Nov., 1979).
33. Faust, S. D. and Aly, O. M., "Removal of Organics by Activated Carbon," in Chemistry of Water Treatment, Ann Arbor Science (1983).
34. McCreary, J. J. and Snoeyink, V. L., "Characterization and Activated Carbon Adsorption of Several Humic Substances," Water Research, 14:151 (1980).
35. Randtke, S. J. and Jespen, C. P., "Effects of Salts on Activated Carbon of Fulvic Acid," J. AWWA, 74:84 (Feb., 1982).
36. Snoeyink, V. L., et al., "Activated Carbon Adsorption of Trace Organic Compounds," EPA 600/2-77-223, U. S. EPA (1977).
37. Weber, W. J., et al., "Removal of Halogenated Organic and THM Precursor Compounds from Water by Activated Carbon," 98th AWWA Annual Conference Proceedings (1978).

38. Black, A. P. and Christman, R. F., "Characteristics of Color Surface Waters," J. AWWA, 55:753 (1963).
39. Davis, T. A., "Electro-Regenerated Ion Exchange Deionization of Drinking Water," EPA 600/1-77-035, U. S. EPA (1977).
40. Boening, P. H., et al., "Activated Carbon Versus Resin Adsorption of Humic Substances," J. AWWA, 72:54 (Jan., 1980).
41. Kolle, W., "Use Macroporous Ion Exchangers for Drinking Water Purification," EPA 600/9-76-030, U. S. EPA (1975).
42. Rook, J. J. and Evans, S., "Removal of Trihalomethane Precursors from Surface Water Using Weak Base Resins," J. AWWA, 71:520 (Sept., 1979).
43. Chudyk, W. A., et al., "Activated Carbon Versus Resin Adsorption of 2-Methylisoborneol and Chloroform," J. AWWA, 71:529 (Sept. 1979).
44. Umphres, M. D., et al., "Trihalomethane Removal by Packing Tower Aeration," J. AWWA, 75:414 (Aug., 1983).
45. Stratton, R. G., et al., "Secondary Utilization of Trace Organics by Biofilms on Porous Media," J. AWWA, 75:463 (Sept., 1983).
46. 陳從和譯, "以生物淨水法處理濱川原水的實驗報告", 自來水會刊, 第13期, 48 (74年2月)。
47. Bouwer, E. J., et al., "Anaerobic Degradation of Halogenated 1- and 2-Carbon Organic Compounds," Envir. Sci. & Technol., 15:596 (May, 1981).
48. Odegaard, H. and Koottatep, S., "Removal of Humic Substances from Natural Waters by Reverse Osmosis," Water Research, 16:613 (1982).
49. Harms, L. L. and Looyenga, R. W., "Chlorination Adjustment to Reduce Chloroform Formation," J. AWWA, 69:258 (May, 1977).
50. Blanck, C. A., "Trihalomethane Reduction in Operating Water Treatment Plants," J. AWWA, 71:525 (Sept., 1979).
51. Young, J. S. Jr. and Singer, P. C., "Chloroform Formation in Public Water Supplies: A Case Study," J. AWWA, 71:87 (Feb., 1979).
52. Sawyer, C. M. and King, P. H., "The Hydraulic Performance of Chlorine Contact Tanks," 24th Ind. Waste Conference, Purdue Univ. (1969).
53. 蔣本基, 樓基中, "水力改良對加氯池中三鹵甲烷生成量之影響", 第一屆給水技術研討會論文集, 73年10月。
54. Brodtmann, N. V. Jr. and Russo, P. J., "The Use of Chloramine for Reduction of Trihalomethanes and Disinfection of Drinking Water," J. AWWA, 71:40 (Jan., 1979).
55. Norma, T. S., et al., "The Use of Chloramine to Prevent Trihalomethane Formation," J. AWWA, 72:176 (March, 1980).
56. Kreft, P., et al., "Converting from Chlorine to Chloramines: A Case Study," J. AWWA, 77:38 (Jan. 1985).
57. Shull, K. E., "Experience with Chloramines as Primary Disinfectant," J. AWWA, 73:101 (Feb. 1981).
58. Hubbs, S. A., et al., "Trihalomethanes Reduction at the Louisville Water Company," in Water Chlorination - Environmental Impact and Health

- Effect, Vol. II, Ann Arbor Science (1978).
59. Vogt, C. and Regli, S., "Controlling Trihalomethanes While Attaining Disinfection," J. AWWA, 73:33 (Jan., 1981).
 60. Miltner, R., "The Effect of Chlorine Dioxide on Trihalomethane in Drinking Water," Master's Thesis, Univ. of Cincinnati (1976).
 61. Hubbs, S. A., et al., "Use of Chlorine Dioxide, Chloramines, and Short Term Free-Chlorination as Alternative Disinfectants," J. AWWA, 73:97 (Feb., 1981).
 62. Love, O. T. Jr., et al., "Treatment for the Prevention or Removal of Trihalomethanes in Drinking Water, Appendix 3 of Interim Treatment Guide for the Control of Chloroform and other Trihalomethane," U. S. EPA (1976).
 63. Trussel, R. R. and Umphress, M. D., "The Formation of Trihalomethanes," J. AWWA, 70:604 (Nov., 1978).
 64. Lawrence, J., "The Oxidation of Some Haloform Precursors with Ozone," 3rd International Sym. on Ozone Technol., International Ozone Inist., Paris (May, 1977).
 65. Glaze, W. H., et al., "Destruction of Pollutants in Water with Ozone in Combined with Ultraviolet Radiation, 2. Natural Trihalomethane Precursors," Environ. Sci. & Technol., 16:454 (Aug., 1982).
 66. Wang, B., et al., "Efficiency of O₃ and BAC in THMs Removal," J. Efflu. and Water Treat. (Aug., 1985).
 67. 蕭榮超, 林幸美, "自來水與三鹵甲烷", 自來水第25期, 5, (69年11月)。
 68. Wood, P. and Demarco, J., "Effectiveness of Various Adsorbents in Removing Organic Compounds from Water, Part II: Removing TOC and THM Precursors," in Activated Carbon Adsorption of Organics from the Aqueous Phase, McGuire, M. J. and Suffet, I. H., Eds., Ann Arbor Science (1980).