

# 自製CLSA分析淨水場之異臭物

## Determination of Off Flavours in Water by Self-Made Closed-Loop Stripping Analysis Apparatus

胡苔莉\* 蔣本芝\*\*

### 一. 緒言

臭味令人難以忍受，尤其是發生在飲用水及觀光區水域中，除了引起飲用者的不滿、降低觀光休閒的價值，而為了去除臭味，更增加水處理設備的花費。飲用水中的臭味，通常反應出水源受到某種形式的污染，或是水處理及分配系統功能不全；由生物所引起的臭味問題意味著生物學上的活性增加，會使致病的危險度提高(蔣本基等, 1990)。台灣高雄地區自來水水源因遭受嚴重污染，其中水中臭味也曾被民眾所抱怨(謝啓男, 1990；黃汝賢及陳國宏, 1991)。世界各國愈來愈重視給水中的臭味問題，南非於 1991年設計了一套飲用水源監測系統，對其中的臭味進行調查分析與處理(Wronowski, 1991)；巴黎的淨水場中，有專門的臭味測試小組(taste panels)，評估廠內每一個處理階段的水中臭味，以維持水質(Montiel, 1983)。

造成給水中的臭味主要來自於污染水源的無機物、自然代謝的有機物或淨水程序及配水系統中產生臭味物質，而由水生生物自然代謝釋放的有機異臭物質，在傳統之處理程序中，極難以去除(陳是瑩及曾怡禎, 1990)。水生生物自然代謝釋放之有機異臭物最常見的是由放線菌和特定的藍綠細菌產生的 geosmin及 2-Methylisoborneol (MIB) (Izaguirre et al., 1982)，其所造成的土霉味，被認為是最難處理的臭味(陳重男等, 1992)。

對於水中臭味的分析，最早採用訓練聞臭師的方式進行調查，以初嗅數(TON)表示臭味的程度。利用人的嗅覺作為檢驗工具，並不是很精確，且較主觀，同時無法正確指出引起臭味的物質。1973年，Grob發展出Closed-loop stripping analysis (CLSA)設備，水樣經CLSA濃縮，再以GC分離，對於水中引起臭味的微量有機物質，如 geosmin、MIB、2-Isopropyl-3-methoxy pyrazine等物質，可做定性及定量的分析。同時亦可偵測水中其它揮發性及半揮發性有機物(APHA, 1985)。該方法具高濃縮率，只須少量水樣和很短的操作時間

---

\* 逢甲大學環境科學系專任教授兼主任

\*\* 逢甲大學土木及水利工程研究所環工組碩士

(Grob, 1973)，故對於飲用水中異臭有機物質的分析，頗具發展性。

本研究嚐試自行製作 CLSA 系統探討其功能性，並以geosmin及MIB作為代表性的異臭有機物，分析含有藻類及藍綠細菌數量多之淨水場原水探討是否具有異臭有機物質。

## 二. 實驗設備及方法

### A. CLSA之組件

CLSA設備參考 Grob, APHA與 Jüttner 由本研究室自行組合而成(圖一)，組件有：

- (1) 捕捉瓶：採用氣體洗滌瓶，氣體進入管底部有一散氣裝置。洗滌瓶體積為2L。
- (2) 馬達：不銹鋼風箱，送風量為 1-1.5 L/min (Metal Bellows Crop., Model MB-21)。
- (3) 過濾器：2 支長3 cm，內徑2 mm，外徑6 mm的玻璃管；內充填5 mg、60-100 mesh 的顆粒活性炭(GAC)，以325 mesh的不銹鋼濾網分隔，避免活性炭的漏出(圖二)。使用前用 CS<sub>2</sub> (HPLC級)清洗數次。
- (4) 巡迴線路：內徑4 mm，外徑6 mm的銅管。
- (5) 馬達接頭：連接馬達及銅管。
- (6) 60 W燈泡：作為過濾器上的氣體加熱器，溫度可維持45-50℃，並與室溫相差10℃以上。
- (7) 線路與捕捉瓶、過濾器之接頭：採用內徑6 mm及7 mm的Teflon管。

### B. CLSA之操作程序

Geosmin與MIB 萃取前，先做一校正標準。在捕捉瓶內加入經過600℃乾燥12小時以上之NaCl (Jüttner, 1988)所配製成之NaCl溶液(即NaCl溶於不含有機物之水)；而不含有機之水是將去離子水以紫外線照射1 小時以上，再於CLSA中預先曝氣至少1 小時(APHA, 1985)；裝上備用的活性炭過濾器，過濾器旁放置一60 W燈泡，可維持過濾器的溫度在 45-50℃，預先氣提(strip) 30 min，以去除系統中污濁的空氣。而後更換一乾淨的過濾器，並於捕捉瓶內添加混合內標準品(combination internal standard, CIS)及參考標準品(reference standard, RS)，進行氣提。揮發性有機物在封閉迴路中，被反覆循環的空氣流，從水中淨化(purge)出來，再經活性炭將其從氣相中移出，而吸附於活性炭上。氣提進行一固定時間後，拆下過濾器，一端以蠟膜封口，由另一端在顆粒活性炭(GAC)上方注入10 μl的 CS<sub>2</sub>，將有機物從活性炭中活性碳中

萃取出來，並迅速以臘膜封口，避免 CS<sub>2</sub> 的揮發。5 min 後，以注射針 (SGE, 10 μl) 直接從顆粒活性碳 (GAC) 中抽取萃取液。CIS 含 1-chlorooctane, 1-chlorodecane 及 1-chlorododecane 以丙酮稀釋，混合，使各成分濃度為 10 mg/L。RS 為 1 mg/ml 的 geosmin 與 MIB 各以丙酮稀釋至 10 mg/L。CIS 由交大環工所贈予，geosmin 及 MIB 購自 WAKO。CIS 與 MIB 之添加量參考表一。自然水樣中 geosmin 與 MIB 的含量分析，乃直接對 2 L 的水樣進行氣提，其操作狀況與校正標準相同。

#### C. Geosmin 及 MIB 的定量分析

兩種異臭有機物經 CLSA 濃縮後，萃取液採用毛細管柱分離及 splitless 的注射方式。異臭有機物是以 GC (Shimadzu 14A) 分析，以毛細管柱 (BP-5 fused silica capillary, 50 m x 0.25 mm ID)，升溫程式為 60°C, 2 min; 60-255°C @ 7°C/min; 255°C, 60 min; 注射及偵測溫度均為 200°C，偵測器為 FID，以 He 為攜帶氣體，流速分別為分離 (split) 流速 78 ml/min，氣提 (purge) 7.6 ml/min，管柱 (column) 1.3 ml/min，樣品量為 1.5 μl。

geosmin 與 MIB 的定量分析 (APHA, 1985)，先從校正標準中求得 response factor (Rz)：

$$R_z = \frac{A_x \cdot C_i}{C_z \cdot A_i}$$

其中 Rz: 異臭物質 (z) 之 response factor

C: 各成份於捕捉瓶內的濃度 (μg/l)

A: 各成份 peak 的面積

z: geosmin 或 MIB

i: internal standard (1-chlorodecane)

Geosmin 及 MIB 在未知溶液 (x) 中的濃度 (C<sub>zx</sub>) 如下：

$$C_{zx} (\mu\text{g/l}) = \frac{A_{zx} \cdot C_{ix}}{R_z \cdot A_{ix}}$$

以內標準品之 1-chlorodecane 計算 Rz 值，其它 2 種內標準品 (1-chlorooctane, 1-chlorododecane) 作為定性上的對照。

#### D. 採樣：

本研究於 81 年 12 月至 82 年 4 月間，每 2 星期至某淨水場採樣一次，所採集的水樣為進入淨水場的原水。採樣瓶為 2 L 之棕色玻璃瓶，事先以鉻酸浸泡、去離子水清洗、180 °C 下烘乾。採樣前以水樣沖刷瓶子數次，採樣後蓋上瓶蓋，再以蠟膜 (parafilm) 封口，並於一天內完成 geosmin 及 MIB 的分析。

### 三．結果與討論

本研究結果可分為異臭有機物的分析方法及原水水質的分析。

#### 3-1 異臭有機物的分析方法

CLSA系統由 Grob(1973)所發展，該方法只須少量的水樣(一般為1 L)，在短時間內(約2小時)，即可濃縮出水樣內微量的異臭有機物，再用毛細管柱分離量測。對水樣中異臭有機物之偵測極限均可達到每公升 $10^{-9}$ g 的程度。一般而言樣品體積愈大，偵測極限愈低，相對氣提時間就必須愈長，水樣才能達到充份曝氣，反之亦然。所以對自然水樣的分析時，採取2 L之水樣氣提以降低有機物之偵測極限值，Jüttner(1984)甚至對10 L的水樣進行氣提。

CLSA的設備簡單，只需馬達、過濾器、捕捉瓶等主要組件，且易於操作。因此，本研究室嘗試自製CLSA系統，以分析水中異臭有機物質。其中GAC(Granular Activated Carbon)過濾器的製作，初期採用一支玻璃管，內充填GAC，GAC兩端以不銹鋼濾網分隔，但一經氣提，GAC即被吹出，而污染銅管及馬達。而後又利用其它充填方式，如用濾網包裹GAC等，其中只有以Teflon管串聯2支玻璃管，再充填GAC的方式(圖二)最為適用，但玻璃管之連接面必須磨平，以免氣提時活性炭漏出。

由於CLSA系統為分析微量揮發性有機物質之方法，因此先要了解系統使用之化學物質是否有 geosmin或 MIB，以及有關利用CLSA分析geosmin及MIB的濃縮、萃取過程，其標準偏差如何。在CLSA法中是以二硫化碳為異臭有機物之萃取液，每次使用  $CS_2$ 前均以GC證明其純度(圖三)。水樣中異臭有機物的定量分析之前，需先以 geosmin及 MIB 當作樣品，geosmin與MIB 定量分析的校正標準之 GC 分析，如圖四所示。在此分析條件下，geosmin 之滯留時間為18.0 min，MIB 為 13.05 min，其它則為內標準品。由於影響有機化合物萃取之參數有水樣氣提效率、過濾器吸附效率、過濾器之萃取效率、總萃取物傳送至GC管柱之比例及 GC 偵測器對個別成份之敏感度等，而這些因素可以使用內標準品以避免這些影響，所以須以對照組作為校正標準。以 CLSA-GC 方法偵測已知濃度之 geosmin 及 MIB，其分析結果如表二所示，geosmin(100 ng/L)以 CLSA-GC分析多次之結果，其偵測濃度分佈於91-152 ng/L之間，MIB(500ng/L)則分佈於337-596 ng/L之間。平均值分別為113 ng/L及446 ng/L，而標準偏差為17.1% 與18.2% (表三)。Standard Method (1985)中亦指出 CLSA-GC技術所得之值偏差在 $\pm 20\%$ 之間。以5 ml含geosmin與MIB標準品之水樣分析二者之平均值為17  $\mu$ g/L與100.5  $\mu$ g/L。而小體積水樣分析之標準偏差為14.7%及19.5%。以自製的CLSA方法分析水中 geosmin與MIB之偵測極限分別為2.6及95 ng/L。

CLSA系統對各種有機物之絕對回收率，與定量分析之結果沒有直接的影響，但卻可得知CLSA設備濃縮、萃取效率。回收率的計算可由各有機物經GC分析之標準曲線求得。2L樣品氣提2 hrs時，內標準品、geosmin及MIB在最佳狀況下，有機物的回收率為50%、10%、15%（表四）。當5 ml的樣品體積氣提40 min，geosmin與MIB在最佳狀況下，分別可達70%、90%的回收率；而2L樣品氣提2 hrs時，有機物的回收率卻只能達到10%、15%。可見採用大體積的水樣雖能降低偵測極限值，但必須有更長的氣提時間，否則會因曝氣不完全而降低CLSA系統之效率。

除對以上各項之分析以外，本研究亦對不含有機物之水分析其是否有異臭有機物，或在氣提系統中是否有異臭有機物之累積，由圖五顯示CLSA系統中，沒有geosmin及MIB累積於馬達或銅管的現象。

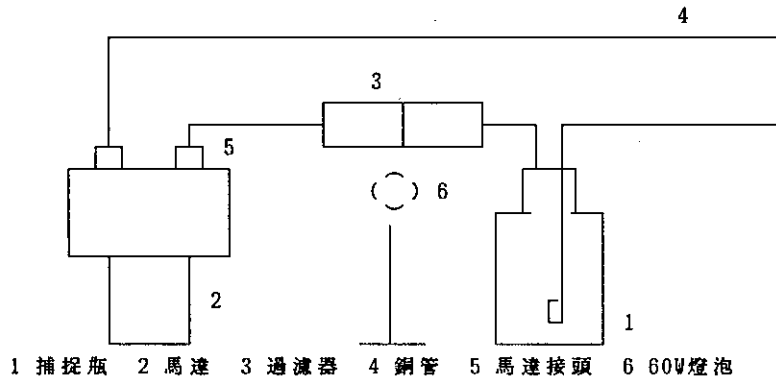
由回收率觀點比較自製CLSA與市售的CLSA設備，限於市售的CLSA設備僅配有1 L之曝氣瓶，而水樣經氣提1.5 hrs時，geosmin的回收率約為70%（資料未示）。由於自製與市售的CLSA設備分析之條件不盡相同，較難相比，然而市售之CLSA設備在管線、捕捉瓶、過濾器均控制在定溫下，並且散氣設備所產生的氣泡較小等因素，均可提高揮發性有機物之回收率。這亦是自製CLSA設備須再加強改進之處。

### 3-2 原水水質的分析

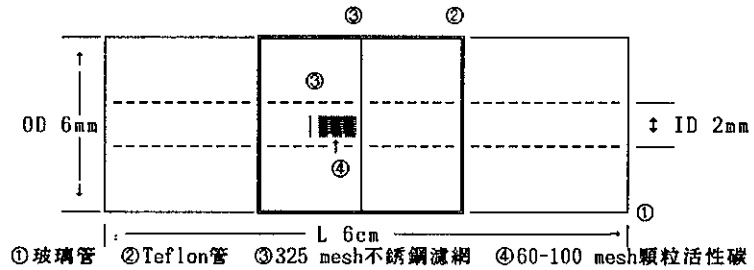
以自製的CLSA設備分析某淨水場原水中geosmin與MIB之情形如圖六，而表五為採樣期間（81年12月至82年4月）二者之含量分析結果。其中只有在1月及3月此2次採樣中偵測到geosmin，濃度分別為9.3及7.6 ng/L；而只在81年12月間偵測到MIB，濃度為110 ng/L，其它的分析結果皆低於偵測極限。雖然測得之geosmin與MIB濃度均不足以造成任何臭味，但是原水中存在之藍綠細菌及藻類值得重視。

## 四．結論

1. 以自製之CLSA系統，其可偵測geosmin及MIB之最低濃度分別為2.6 ng/L及95 ng/L，偵測此兩種有機物質之標準偏差分別在20%以內。
2. 自製之CLSA系統擬在控溫上加以改進，以提高分析之回收率。
3. 以自製之CLSA系統分析淨水場原水水樣，在8次樣品中只有3次偵測到geosmin或MIB，濃度分別為9.3、7.6及110 ng/L。



圖一 CLSA 設備示意圖



圖二 過濾器之裝置

表一 校正標準的CLSA之操作狀況及標準品之濃度

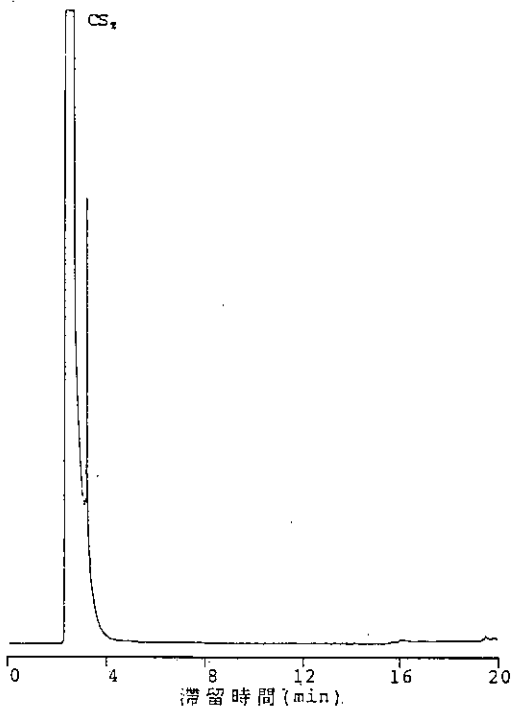
項 目	水 樣
NaCl濃度%(w/v)	5
樣品體積(ml)	2000
氣提時間(min)	120
combination internal standard 於捕捉瓶內的濃度(μg/L)	0.1
reference standard 於捕捉瓶內的濃度 — geosmin (μg/L) — MIB	0.1 0.5

表二 geosmin與MIB以CLSA-GC  
分析之重現性(2 L之樣品)

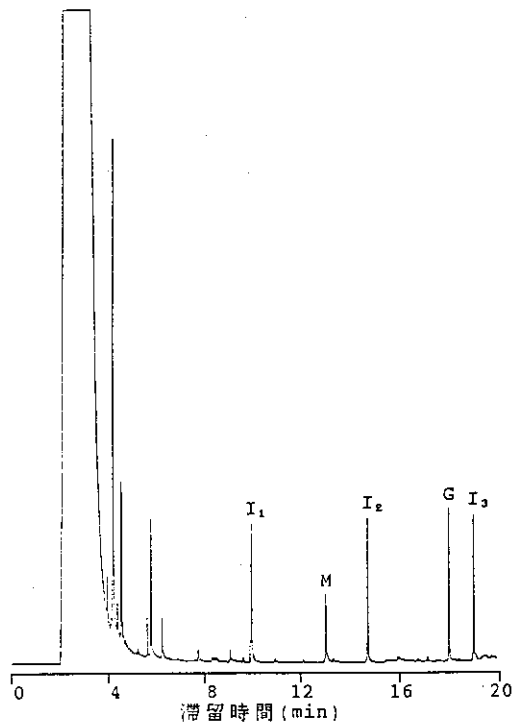
Concentration (ng/L)	
geosmin <sup>a</sup>	MIB <sup>b</sup>
94	337
91	552
95	596
103	421
130	479
152	457
97	418
123	437
128	348
114	412

a: geosmin 之濃度為 100 ng/L

b: MIB 之濃度為 500 ng/L



圖三 異臭有機物萃取液二硫化碳(CS<sub>2</sub>)之純度分析



圖四 geosmin (100 ng/l), MIB (500 ng/l)校正標準之GC分析  
(I<sub>1</sub>:1-chlorooctane, I<sub>2</sub>:1-chlorodecane, I<sub>3</sub>:1-chlorododecane)

表三 CLSA-GC偵測異臭有機物之標準偏差

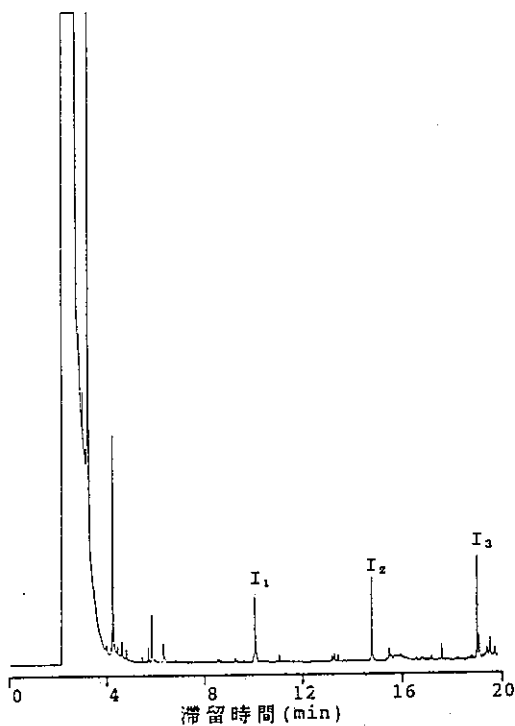
volume <sup>a</sup> (ml)	compound	dose <sup>b</sup> (µg/l)	number of samples	mean (µg/l)	absolute SD (µg/l)	relative SD (%)
5	geosmin	20	20	17.0	2.5	14.7
	MIB	100	17	100.5	19.6	19.5
2000	geosmin	0.1	10	0.113	0.020	17.7
	MIB	0.5	10	0.446	0.081	18.2

<sup>a</sup>樣品體積

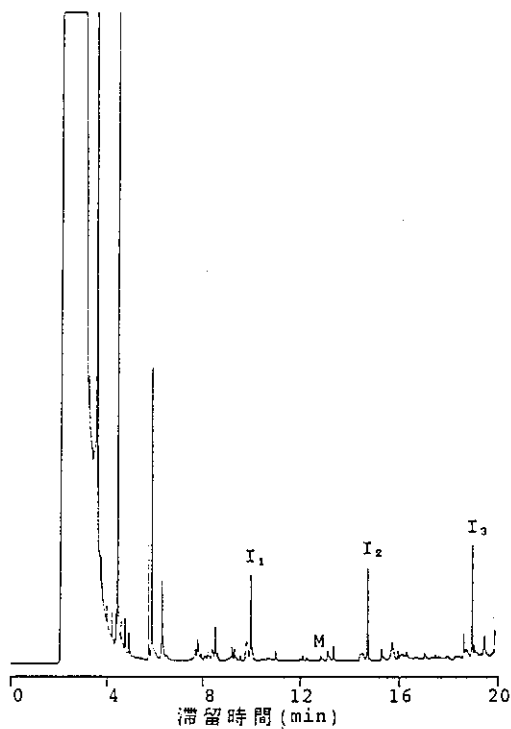
<sup>b</sup>odor-causing reference standard添加入organic-free water,即捕捉瓶內之濃度

表四 有機異臭物geosmin、MIB及內標準品以CLSA-GC分析之回收率(%)

geosmin		MIB		IS	
5 ml	2 L	5 ml	2 L	5 ml	2 L
40.85	7.57	83.30	10.35	28.67	45.35
38.93	8.69	84.49	10.02	31.38	43.66
47.71	10.09	47.70	14.98	28.86	49.33
55.64	5.57	73.11	7.70	31.35	35.63
59.58	8.80	75.03	11.77	41.31	45.89
41.50	6.04	69.21	7.74	36.37	38.91
52.15	7.57	78.07	7.41	34.68	41.73
53.34	7.24	67.82	8.10	36.17	35.09
39.10	6.04	79.66	7.04	41.87	38.60
62.97	4.30	80.26	6.74	41.77	37.15
55.35		59.81		31.65	
41.76		48.76		29.92	
41.90		63.25		28.63	
46.74		70.99		39.12	
70.00		90.18		44.92	
49.18		71.98		28.16	



圖五 經過CLSA設備之organic-free water及internal standard(IS)之GC分析  
(I<sub>1</sub>:1-chlorooctane, I<sub>2</sub>:1-chlorododecane, I<sub>3</sub>:1-chlorododecane)



圖六 淨水場原水水樣異臭物geosmin及MIB之分析  
(1992, 12, 18 採樣)  
(I<sub>1</sub>:1-chlorooctane, I<sub>2</sub>:1-chlorododecane, I<sub>3</sub>:1-chlorododecane, M:MIB)

表五 淨水場原水中異臭有機物之分析結果 (ng/l)

日期	geosmin	MIB
12/18/81	ND	110
1/ 5/82	ND	ND
1/18/82	9.3	ND
2/ 2/82	ND	ND
2/19/82	ND	ND
3/12/82	ND	ND
3/22/82	7.6	ND
4/28/82	ND	ND

ND=Not detected.  
Sensitivity was 2.6ng/l(geosmin)  
and 95ng/l(MIB)

## 參考文獻

- 陳重男等 (1992) "台灣省地區飲用水處理技術及其毒性物質之研究", EPA-81-E3J1-09-04.
- 陳是瑩, 曾怡禎 (1990) "鳳山水庫藻類與水質的季節性變化", 藻類與環境研討會論文集, pp.75-83.
- 陳從和 (1982) "高雄地區水臭發生原因之探討與處理", 自來水會刊雜誌, 第四期, pp.19-34.
- 黃汝賢, 陳國宏 (1991) "受污染水源淨水場之功能評估報告(澄清湖淨水場)", EPA-80-J101-09-30.
- 蔣本基, 張怡怡, 林宜長, 羅致遠, 樓基中 (1990) "飲用水水質標準研究", EPA-77-005-20-120.
- 謝啓男 (1990) "淨水工程的問題與展望", 第十屆自來水研討會論文集, pp.51-60.
- American Public Health Association. (1985) Standard methods for the examination of water and wastewater, 16th ed. American Public Health Association, Washington, D.C.
- Grob K. (1973) "Organic substances in potable water and precursor part 1. Methods for their determination by gas-liquid chromatography", J. Chromatogr. Vol.84, pp.255-273.
- Jüttner F. (1984) "Dynamics of the volatile organic substances associated with cyanobacteria and algae in aeutrophic shallow lake", Appl. Environ. Microbiol. Vol.47, No.4, pp.814.
- Jüttner F. (1988) "Quantitative trace of volatile organic compounds", Methods in Enzymology Vol.167, pp.609-616.
- Montiel A.J. (1983) "Municipal drinking water treatment procedures for taste and odour abatement - a review", Wat. Sci. Technol. Vol.15, pp.279-289.
- Wronowski A. (1991) "Sniffing out South Africa's unwanted smells", W.Q.I., No.2, pp.28-29.