

水中異臭味物質 Geosmin 及 2-MIB 分析技術之研究

Analysis of Geosmin and 2-MIB in Drinking Water

高小萍¹，林財富²

摘 要

本研究利用封閉迴路氣提分析法(closed loop stripping analysis, CLSA)探討自來水中兩種常見在極低濃度會引起異臭味的有機物質，Geosmin (trans-1,10-dimethyl-trans-9-decalol)及 2-Methylisoborenol (MIB)，的分析可行性，並應用此分析方法尋找該兩種有機物在南台灣地區的自來水體中的存在性。

研究中首先使用較高濃度(ppm級)之 Geosmin 及 2-MIB 標準溶液來尋找氣相層析儀與質譜偵測器(GC/MSD)適當操作條件，並配製低濃度範圍(10-數百 ppt)之 Geosmin 及 2-MIB 溶液來尋找 CLSA-GC/MSD 適當操作條件，結果顯示此四者檢量線線性均佳，而 2-MIB 之方法偵測極限為 12.33ppt，低於其臭味恕限值。

應用此建立之分析方法，研究中並對南台灣之高雄澄清湖給水廠及屏東港西抽水站之各處理單元進行採樣及分析。由 CLSA-GC/MSD 分析結果來看，2-MIB 物質在澄清湖清水中僅在一次採樣中觀測到，有待更進一步的監測。而港西抽水站及其輸送管線沿線鄰近之用戶用水中均發現 2-MIB 物質的存在，且濃度高達數百 ppt，可能是造成土臭味的原因之一。

¹ 成功大學環境工程學系碩士

² 成功大學環境工程學系副教授

前言

自來水中有一些在極低濃度即會引起異臭味的有機物質，如 Geosmin (*trans*-1,10-dimethyl-*trans*-9-decalol)及 2-Methylisoborenol (MIB)的臭味恕限值(odor threshold)各為 10 及 29ng/L，幾乎都低於傳統分析儀器的偵測極限，往往在儀器尚未偵測到之前，人就能查覺水中有異臭味的存在，因此必須借助適當的濃縮設備配合分析儀器可偵測這些物質。封閉迴路氣提分析法(closed-loop stripping analysis, CLSA)配合氣相分析儀及質譜偵測器(GC/MSD)即是一種常用於分析水中極低濃度的異臭味有機物的方法。CLSA 方法被廣泛的應用在分析 ppb 到 ppt 範圍的非極性及中間分子量的揮發性及半揮發性有機物。此方法是將空氣或氮氣吹入以水浴控制溫度的水中，帶出揮發性及半揮發性有機化合物，經由溫控管線通過活性炭吸附管而被吸附，再以二硫化碳將活性炭上所吸附的有機物萃取出來，以 GC/MSD 分析萃取液⁽¹⁾。

影響 CLSA 方法回收率有許多。Krasner 等人^(2,3)在不同水廠對於不同土霉味有機化合物的實驗結果顯示，在 45°C 的水浴下回收率大約為 42-91%，其中若管路溫度較水浴的溫度高至少 10°C 者，則可以減少水氣凝結在活性炭上而有較好的回收率。此外，McGuire 等人⁽⁴⁾則發現氣提時間為另一影響回收率的重要因子。

國內相關之水中異臭味分析技術的探討甚少，僅有交通大學陳重男教授⁽⁵⁾與逢甲大學胡苔莉教授^(6,7)，於台灣地區淨水廠及水庫所作的相關調查研究。於 1993 年，陳重男教授等人採用 CLSA 方法濃縮水中異臭味物質，並以 GC-FID 進行分析，採集寶山水庫、明德水庫、寶山淨水廠、滿雅淨水廠、高雄鳳山及澄清湖淨水廠之水

樣進行調查，惟並未發現 Geosmin 或是 MIB 物質的存在。而逢甲大學胡苔莉教授於 1991 年的調查中發現豐原淨水廠入水口處之壁，有棕色顆粒附著其上，經實驗室培養後，認為水中異臭味物質為 *Nostoc* sp. 所產生，之後經證實為絲狀菌 *Anabaena* sp.，經由 CLSA 濃縮由實驗室培養 *Anabaena* sp. 菌種所產生之臭味，結果發現 Geosmin 及 MIB 是 *Anabaena* 最主要的臭味產物⁽⁷⁾。

雖然國內已有研究成功使用 CLSA 來分離產生造成土霉味的 Geosmin，但因偵測極限及定性分析等因素仍未在台灣地區的自來水體中發現。因此本研究將探討 CLSA 方法來濃縮水中之異臭味物質的可行性，配合 GC/MSD 分析，期以建立一套本土化完整之分析方法，並對南台灣之代表性淨水場進行現場採樣分析，以了解 Geosmin 及 MIB 之存在性。

實驗設備與方法

實驗方法

本實驗方法參考美國 APHA 等單位之 *Standard methods*⁽¹⁾ 來設計實驗設備，實驗儀器設備之迴路是由 1/4-in.-OD 鐵弗龍(teflon)管所構成，吸附管為不銹鋼材質(Desorption tube, 781002, Envichem Corp.)，整體迴路以加熱帶纏繞的方式來維持恆溫的狀態，器提平則置於之溫度控制在 45°C 之恆溫水槽(SB-80, MFG, USA)中。其基本操作條件係參考 Standard Method⁽¹⁾ 及翁玉芬⁽⁸⁾ 研究報告，其中氣提時間=2 小時，水浴溫度=45°C，迴路溫度=75°C，氮氣循環氣體流量=1050 ml/min，活性碳顆粒吸附劑量=5mg，CS₂ 萃取劑量=25 μl，CS₂ 萃取時間=5min。

實驗中，首先量取 1L 的水樣(加入 5 μ l 的內標準試劑 1-chlorooctane)倒入玻璃氣提瓶中，連接管路，打開加熱帶的加熱器，以乾淨的氮氣預吹氣 10 秒後，裝上吸附管，利用鐵弗龍材質之氣體泵使氣體於迴路中及氣提瓶內循環。氣提兩個小時後，取下吸附管，以 25 μ l 的 CS₂(GR 級, Merck)萃取活性碳顆粒，取 1.5 μ l 的萃取液打入 GC/MSD(HP-6890, HP-5973)進行分析。

GC/MSD 之操作條件

研究中以 HP-5 管柱(30m 長，內徑 0.25mm，薄膜 0.25 μ m 厚)作為 GC 分離管。以 Geosmin 及 2-MIB 標準品分別配製 50ppm 的標準溶液，再以二段水稀釋，配製 10ppm、5ppm、2ppm、1ppm 及 0.5ppm 五種不同濃度的溶液來做為 GC/MSD 檢量線的標準溶液。GC 烘箱之升溫條件如下：

40°C (10min) $\xrightarrow{4^\circ\text{C}/\text{min}}$ 260°C (5min)

CLSA 之操作條件

研究中以 100ppt 的 2-MIB 溶液做為尋找 CLSA 最佳操作參數的標準溶液。由於 CLSA 分析法之回收率受迴路溫度、氣提時間及可能受吸附管中活性碳顆粒大小之影響，研究中選擇三種迴路溫度，分別為之 55、65 及 75°C；氣提時間則分別為 2 及 3 小時；活性碳顆粒大小則分別定為 1.5mm 及 0.84-0.25mm，其他操作條件則如實驗方法中所列出。此外，研究中並進行空白實驗，分別分析一升的二段水及加入內標準劑的二段水作為我們的空白實驗。在分析完採集回來的樣品後，亦做一次空白分析實驗，確保沒有殘留的現象發生。

結果與討論

GC/MSD 之操作

本研究採用之升溫程式須 1.5 小時至 2 小時始能完成分析，Geosmin 及 MIB 直接注射於 GC/MSD 分析所得到的檢量線分列於圖 1，其 R^2 均大於 0.998，顯示線性良好。

CLSA 之操作

1. 迴路溫度的改變

表 1 為不同迴路溫度所得到之回收率，迴路溫度為 65°C 之平均回收率為 82.45%，較 55°C 及 75°C 之回收率高。這是因為在 55°C 下的迴路溫度，會造成水汽凝結於管壁上，造成活性碳吸附能力的降低，因而回收率降低。而在 75°C 下的迴路溫度，則可能因溫度較高而造成活性碳吸附能力降低，導致回收率的減少。

2. 氣提時間的改變

不同氣提時間下所得到之回收率列於表 2，氣提時間為兩小時所得之平均回收率為 89.06%，較一小時來的高，而三小時之氣提時間與兩小時差異不大，在時間的考量下，以兩小時的氣提時間為本研究的基本操作條件。

3. 活性碳顆粒大小的改變

原活性碳顆粒大小為 1.5mm，改變顆粒大小為 20-60mesh (0.84-0.25mm)。由表 3 所得到的結果看出 1.5mm 反而比顆粒較小的 20-60mesh(0.84-0.25mm)活性碳顆粒大小所得到的回收率來的好，因此後續研究仍採用 1.5mm 的顆粒。

4. 最佳操作條件下之檢量線

經由上述改變操作參數尋找 CLSA 最佳操作條件，將 CLSA 基本操作條件改為迴路溫度為 65°C，其餘操作條件不變。在此操作條件下，配製 31.25ppt、62.5ppt、125ppt、250ppt 及 500ppt 五種不同濃度的 Geosmin 及 MIB 溶液，經由 CLSA 方法濃縮萃取後，再以 GC/MS 進行分析。圖 3 及圖 4 分別為 Geosmin 及 MIB 經由 CLSA 方法所得到的檢量線。由檢量線圖得知，兩檢量線線性均甚佳，相關係數超過 0.998 以上，且截距甚小，顯示檢量線效果良好。表 4 為 CLSA-GC/MS 分析 Geosmin 及 MIB 之分析參數⁽¹⁾，本研究分析所呈現之質譜圖與表中所顯示的 Quantification Mass AMU 及 Characteristic Ions 相符。MIB 出現時間為 25.73±0.04 min，本研究添加 1-chlorooctane 作為內標準試劑，其出現時間為 20.84±0.08min，兩者之時間間距為 4.89min。

5. 重覆分析與最小偵測極限

為探討 CLSA 之方法偵測極限，本研究以 62.5ppt、100ppt 及 250ppt 三種濃度之 MIB 溶液進行重覆分析，計算其回收率及標準偏差如表 5。其方法偵測極限為 12.33ppt。

6. 空白實驗

為確保沒有干擾的基質存在，本研究分析二段水作為我們的空白實驗。在分析完採集回來的樣品後，亦做一次空白實驗，確保沒有殘留的現象發生。經由空白實驗可知道並無殘留的待測物存在於管路中。

現場水質分析結果

本研究採集高雄第七區管理處澄清湖給水廠原水、清水、混沉池及過濾池這四種處理單元的水，以及屏東港西抽水站之原水、

RBC 處理後段池、混沉池及清水等四種處理單元的水進行分析。

從民國 86 年 11 月至民國 87 年 5 月止，針對澄清湖給水廠及港西抽水站進行採樣分析，經由 CLSA-GC/MSD 分析結果發現，在民國 86 年 11 月至民國 87 年 3 月間並無發現 Geosmin 及 MIB 的存在。但於民國 87 年 4 月 14 日的採樣中，於澄清湖給水廠及港西抽水站發現疑似 MIB 的物質，因此後續針對此二水廠進行採樣分析，以下分別討論：

1. 澄清湖給水廠

於 87 年 4 月之採樣中，發現澄清湖給水廠有疑似 MIB 之物質存在於各處理單元中，其分析所得之結果列在表 7，濃度均甚低。但於之後的採樣中，僅原水發現 MIB，但後續單元並無發現 MIB 物質的存在，是否屬季節變化而產生，則有待更進一步的研究。

2. 港西抽水站

圖 5 為港西抽水站原水以 CLSA-GC/MSD 分析所得之質譜圖。為了更進一步驗證是否為 MIB 物質，於民國 87 年 4 月 24 日的採樣中，在分析完原水樣後，於疑似有 MIB 物質存在之水質中，添加 50ppm 的 MIB 標準溶液 5 μ l(相當於水樣中有 250ppt)於原水樣中，經由 CLSA 再分析一次，進行比較分析。由表 8 中可發現在疑似 MIB 物質出現的相對時間，雖未如預期增加 250ppt，但其濃度有顯著的增加。

在後續的採樣中，藉由加入內標準試劑(1-chlorooctane)做重覆分析，由表 9 可看出 MIB 與內標準劑出現的時間關係與 MIB 標準品之檢量線作一比較，其 MIB 與 1-chlorooctane 出現時間及兩者時間間距約為 4.89min，與 MIB 標準品與 1-chlorooctane 出現間隔時間相同，以及 MIB 之 characteristic ions(95、107 及 135)的出現及類似

比值，證明港西抽水站引起水中異臭味的物質應為 MIB。

港西抽水站由四月到五月間，分析各處理單元之水質所得到之 MIB 濃度整理如表 10。由表中可看出，MIB 在水中之濃度在各處理單元均有隨時間上升的趨勢，甚至出現高達 402ppt 的濃度值，此部份未來應配合藻類或其他為生物分析結果，以進一步了解其生成原因。

為了瞭解港西抽水站用戶用水中是否有 MIB 之存在，以及與輸水管線之關係，研究中乃採集港西抽水站輸送管沿線之輸水管線水與其鄰近用戶(均位於東港鎮)之飲用水(間接用水)作更進一步的研究與比較(圖 8)，在烏龍取第一採樣點(輸水管線(1)及用戶(1))，進入東港鎮時取其第二採樣點(輸水管線(2)及用戶(2))，沿著東港鎮中正路取第三採樣點(輸水管線(3)及用戶(3))，沿中正路的輸送管最末端，即鎮海宮取第四採樣點(輸水管線(4)及用戶(4))。由分析結果顯示(表 11)輸水管線中出現的 MIB 濃度除了用戶(3)外，均大於用戶用水。經由輸送管線所得到之 MIB 濃度大多大於 100ppt 以上，甚至高達 232 ppt，而相對的用戶用水則較低。由於當日(87 年 5 月 21 日，參閱表 10)清水中 MIB 濃度本身即甚高，因此輸水管線濃度高是可以預期的，但用戶間接用水中 MIB 濃度低於輸水管線中濃度，可能由於水進入儲水塔中由於曝氣作用使 MIB 部分揮發而使濃度降低。

結論與建議

1. 研究中建立水中異臭味物質的分析技術，Geosmin 及 MIB 的 GC/MS 分析時間約為兩小時，再加上 CLSA 兩小時的氣提時間，

- 總分析時間需花上四個小時，為目前所能找尋到最佳的分析條件，如果能再找到更適合的分析條件，縮短其分析時間則更好。兩種物質的檢量線線性均相當良好，其 R^2 均大於 0.998 以上。其中 2-MIB 方法偵測極限為 12.33ppt，低於其臭味恕限值 29ppt。而 Geosmin 因其藥品變質，所以暫無法作出其方法偵測極限。
2. 添加 1-chlorooctane 作為內標準劑，由 CLSA-GC/MS 所得之質譜圖來看，發現港西抽水站及其輸送管線沿線鄰近之用戶用水中，引起水中異臭味物質應為 2-MIB。但澄清湖清水中僅在一次採樣中觀測到，有待更進一步的監測。
3. 水中藻類及其他為生物的代謝物是引起自來水中許多臭味的來源，國內在此領域的研究及監測技術仍待推廣，以其控制水中之臭味。

參考文獻

1. APHA, AWWA, WPCF, "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater", Washington, D.C. (16th ed.), (1985)
2. Krasner, S.W., Hwang, C.J., McGuire, M.J., "Development of a Closed-Loop Stripping Technique for the Analysis of Taste-and Odor-Causing Substances in Drinking Water", *In Advances in the Identification and Analysis of Organic Pollutants in Water*, Vol. 2, Edited by L.H. Keith. Ann. Arbor Science Publishers, Inc., Ann Arbor, Mich., 1981.
3. Krasner, S.W., Hwang, C.J., McGuire, M.J., "A Standard Method for the Quantification of Earthy-Musty Odorants in Water, Sediments, and Algal Cultures." *Wtr. Sci. & Technol.*, 15:6/7:127, 1983.
4. McGuire, M.J., Gaston, J.M., "Overview of Technology for

Controlling Off-Flavors in Drinking Water”, *Wtr. Sci. & Technol.*, 20, 215, 1988.

5. 陳重男、張家源、陳俊明、翁玉芬, “高級處理對水中微量有機物去除效能評估:子題(二)自來水中有機異臭味物質去除之研究” 行政院環保署(EPA-82-E3-J1-09-03), p6, 民國 82 年.
6. Hu, T.L., Chiang, P.C., “Odorous compounds from a cyanobacterium in a water purification plant in central Taiwan.” *Wat. Res.*, 30, 2522-2525, 1996.
7. Hu, T.L., “The Odor Production of *Anabaena* sp. Isolated from the Inlet of a Water Purification Plant.” *In Proceeding of 4-th International Workshop on Drinking Water Quality Management and Treatment Technology*, pp.149-158, Taiwan, R.O.C., March 4-5, 1998,
8. 翁玉芬, “水中超微量有機異臭味物質 Geosmin 之分析及去除”, 國立交通大學環境工程研究所碩士論文, 民國 82 年六月.

表 1、不同迴路溫度之 MIB 回收率

	回收率(%)				平均值(%)	標準偏差
	45.54	37.5	36.93	38.72		
55°C	45.54	37.5	36.93	38.72	39.67	3.98
65°C	84.09	80.47	80.71	84.54	82.45	2.16
75°C	62.70	61.62	60.00	55.28	59.90	3.27

表 2、不同氣提時間之 MIB 回收率

	回收率(%)				平均值(%)	標準偏差
	66.34	60.85	62.88	59.22		
1hr	66.34	60.85	62.88	59.22	62.32	3.07
2hr	92.05	86.22	91.4	86.56	89.06	3.09
3hr	86.64	73.46	85.78	75.85	80.43	6.75

表 3、不同活性碳顆粒大小之 MIB 回收率

	回收率(%)				平均值(%)	標準偏差
	92.05	86.22	91.41	86.56		
1.5mm	92.05	86.22	91.41	86.56	89.06	3.10
0.25-0.84mm	75.02	80.10	76.51	85.84	79.37	4.81

表 4、CLSA-GC/MSD 分析參數

化合物	Relative Retention Time	Quantification Mass AMU	Characteristic Ions (with relative intensities)
2-Methylisoborneol	0.855	95,107	95(100), 107(26), 135(9)
Geosmin	0.943	112	112(100), 111(28), 125(18)

Source : Standard Methods⁽¹⁾

表 5、經由 CLSA 不同濃度 MIB 溶液之回收率及再現性

	回收率(%)							平均值 (%)	標準偏差
	90.13	83.27	85.90	82.44	78.07	83.87	82.31		
62.5ppt	90.13	83.27	85.90	82.44	78.07	83.87	82.31	83.71	3.69
100ppt	70.74	74.01	92.05	86.22	86.56	91.41	78.92	82.85	8.40
250ppt	89.90	78.84	99.85	82.48	86.46	82.76	83.50	85.40	6.76

表 6、MIB 方法偵測極限

重覆分析結果(ppt)							MDL		
(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	S	S ²	3S
56.91	55.50	46.76	49.79	57.44	51.84	49.71	4.11	16.88	12.33

表 7、澄清湖給水廠各處理單元 MIB 之濃度(ppt)

採樣日期	原水	混沉	過濾	清水
1998.04.14	N.D.	24.1	31.3	28.9
1998.04.28	34.6	N.D.	N.D.	N.D.

N.D. : 表示沒有檢測到

表 8、港西抽水站(1998.04.24 採樣)

	未添加 MIB 前		添加 MIB 後		MIB 增加量 (ppt)
	出現時間 (min)	濃度 (ppt)	出現時間 (min)	濃度 (ppt)	
原水	25.72	46.0	25.72	107.3	61.3
清水	25.72	97.2	25.72	129.1	31.9
混沉	25.73	58.3	25.73	108	49.7
RBC 後段	25.72	51.4	25.72	97.7	46.3

表 9、港西抽水站 MIB 與 1-chlorooctane 出現之時間(min)

採樣日期		原水	清水	混沉池	RBC 後段池
1998.04.28	MIB	25.73	25.73	25.73	25.73
	1-chlorooctane	20.84	20.85	20.84	20.85
	時間間距	4.89	4.88	4.89	4.88
1998.05.06	MIB	25.73	25.73	25.73	25.73
	1-chlorooctane	20.84	20.85	20.84	20.85
	時間間距	4.89	4.88	4.89	4.88
1998.05.21	MIB	25.75	25.73	25.74	25.74
	1-chlorooctane	20.85	20.84	20.84	20.85
	時間間距	4.90	4.89	4.90	4.89

表 10、港西抽水站各處理單元 MIB 之濃度(ppt)

採樣日期	原水	RBC 後段池	混沉池	清水
1998.04.14	47.9	50.7	87.4	45.8
1998.04.24	46.0	51.4	58.3	97.2
1998.04.28	122.4	122.2	137.3	88.9
1998.05.04	130.8	91.7	150.9	101.7
1998.05.21	138.2	264.5	402.6	390.1

表 11、屏東東港鎮用戶與輸水管線 MIB 濃度值(ppt)(1998.05.21 採樣)

	用戶(1)	用戶(2)	用戶(3)	用戶(4)
濃度(ppt)	79.67	68.8	71.5	N.D.
	輸水管線(1)	輸水管線(2)	輸水管線(3)	輸水管線(4)
濃度(ppt)	108.1	232.6	60.7	165.9

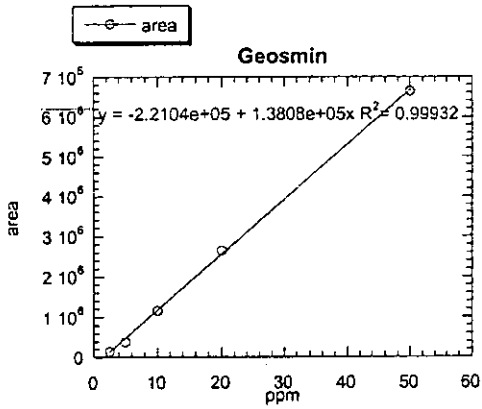


圖 1 Geosmin 樣品直接注射於 GC/MS 所得
到之檢量線圖

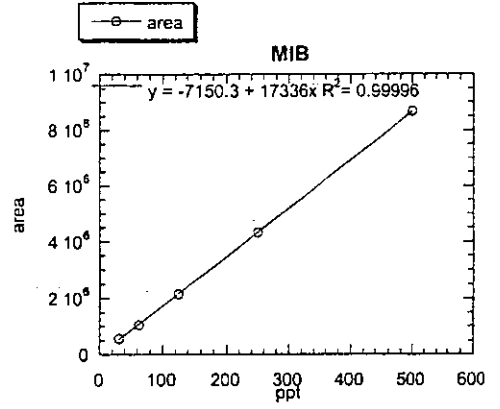


圖 4 MIB 樣品經由 CLSA-GC/MS 所得到之
檢量線圖

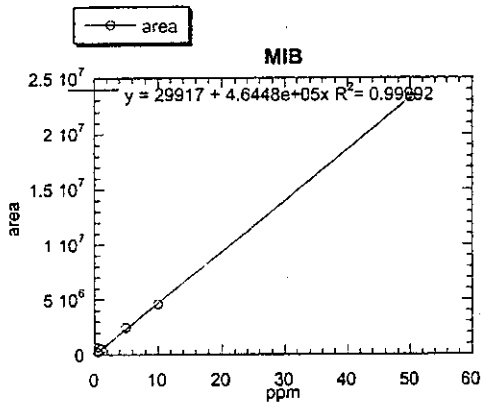


圖 2 MIB 樣品直接注射於 GC/MS 所得到之
檢量線圖

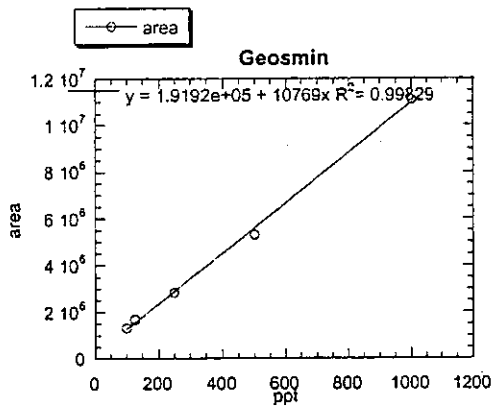


圖 3 Geosmin 樣品經由 CLSA-GC/MS 所得
到之檢量線圖

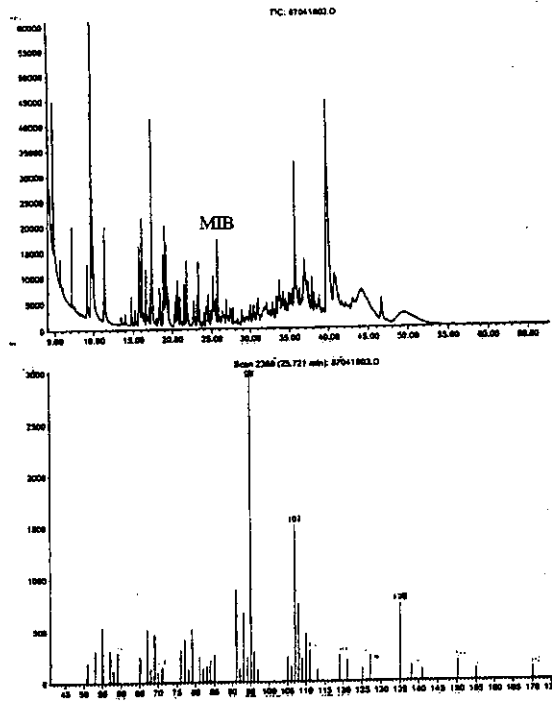


圖 5 港西抽水站原水之 CLSA-GC/MSD 圖譜

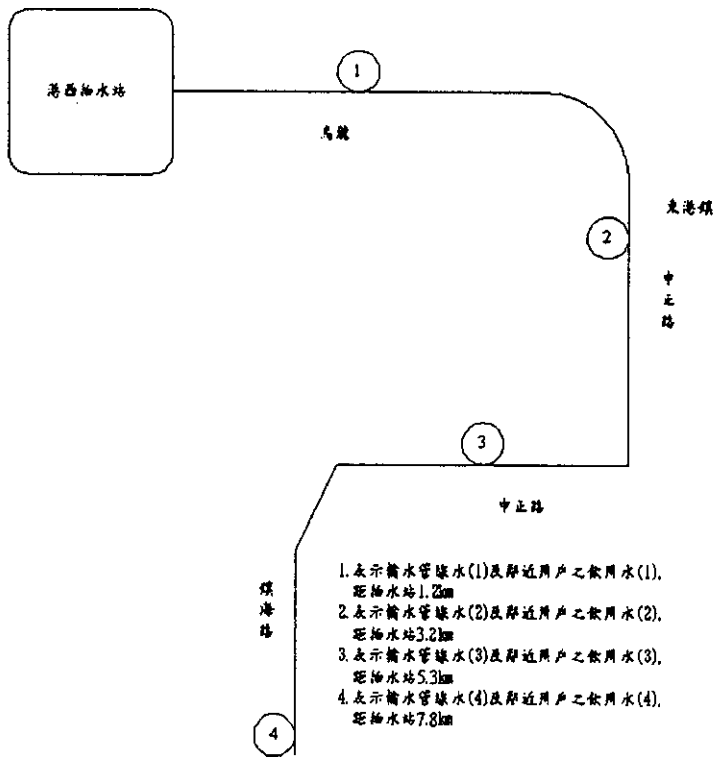


圖 6、港西抽水站輸水管沿線輸水管水及用戶用水之採樣點示意圖