

以嗅覺層次分析法及固相微萃取法分析水中異臭味

汪俊育¹ 林財富²

摘要

有鑑於國內對於水中臭味分析技術的缺乏，本研究同時建立感官分析方法及化學分析方法對其水源中臭味種類、強度及臭味物質進行探討。感官分析法係利用法嗅覺層次分析法(Flavor profile analysis, FPA)，而化學分析法則使用固態微萃取法(Solid-phase micro-extraction, SPME)作為濃縮技術，並配合氣相層析質譜儀(GC/MSD)，進行臭味物質之分離及鑑定。

其中 FPA 測試人員經過數十小時以上之訓練，對於南台灣水中常見的兩種臭味，即魚腥味和土霉味，均有良好之再現性結果。此兩種臭味，以及加氯所產生的氣味，在 FPA 分析中已達到定性及定量的成果。而以 SPME 分析水中的土霉味物質 MIB 及 Geosmin，探討吸附時反應瓶的溫度，發現其在 50°C 時有最大的吸附量。而吸附時間在 30 分鐘以後，MIB 濃度已達平衡狀態，而 Geosmin 則仍有增加的趨勢。在效率因素的考量下，選擇吸附溫度 50°C，吸附時間 30 分鐘為分析之條件。土霉味物質 MIB 及 Geosmin 以 SPME 濃縮配合 GC/MSD 分析，在高濃度範圍 100~1000 ng/L 以及低濃度範圍 10~100 ng/L 所得到之檢量線，R 值均可達到 0.995 以上。

¹ 國立成功大學環境工程學系碩士

² 國立成功大學環境工程學系副教授

前言

臭味問題乃人為的直接感受，與一般的水質分析項目不同，所以在針對臭味物質分析時，常以人之感受為主，此類方法稱為感覺分析法(sensory analysis)。另一部份，為鑑別造成各種臭味的化學物質，乃使用儀器分析的方式，此類方法稱為化學分析法(chemical analysis)。

在感覺分析法部分，最初是使用初嗅數法(Threshold odor number, TON)來表示，但因人為及主觀意識容易造成實驗誤差。1981年，美國南加州都會區水公司(the Metropolitan Water District of Southern California, MWDC)採用應用於食品業之嗅覺層次分析法(Flavor profile analysis, FPA)，分析自來水中之臭味物質。FPA分析原理，是利用4人以上的測試群，經過數十小時以上的訓練課程，而達到良好的結果，用以判定臭味種類及強度(Krasner et al., 1985; APHA et al., 1995)。

在化學分析法部分，因為造成臭味的化學物質濃度很低，在ng/L的濃度等級，就會造成感官上的臭味，於是分析上，常需藉助適當的濃縮技術，然後配合氣相層析儀或液相層析儀進行分析。Lloyd (1998)應用固相微萃取法(Solid Phase Micro-Extraction, SPME)分析水中臭味物質。其原理是分析水樣中的臭味物質，在衡溫的環境下，會在反應器的氣相與液相中存在一定比例，然後在頂部空間插入吸附纖維，以吸附氣相中臭味物質。再將此吸附纖維打入GC/MSD、GC/FID和GC/ITD等分析儀器進行分析。其分析的土霉味物質MIB及Geosmin濃度可以低到10 ng/L以下。所選擇的吸附纖維，為塗上一層材質polydimethyl siloxane塗料(Supelco公司, U.S.A.)，對於幾種常見的土霉味物質，具有強烈的選擇性吸附力。

本研究偏重在FPA以及SPME兩種臭味分析方法的建立。前者以人的感覺為主，測試群須經過專業的訓練，而後者則使用化學儀器分析方法，改進Lloyd的分析裝置，並尋找最佳的分析條件。在實驗室中，建立二個不同臭味分析方法後，可將其應用到具有臭味問題的各水源中，然後做進一步研究與探討，再思考應對的處理與控制方法。

實驗設備與方法

嗅覺層次分析法

本方法參考 Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (APHA et al., 1995)。在 FPA 方法中，每個測試員必須經過 40 小時以上的訓練課程，對於異臭味的描述，方能提供一個再現性的結果。測試人員需有參加訓練意願，且不易受他人意見支配者。進行臭味測試時，使用 500ml 附有瓶蓋的錐形瓶，內裝 200ml 的水樣，並在 45°C 恆溫水槽中 (Type SB-90, MFG Company, U.S.A.) 的水浴下操作。實驗開始時，取出錐形瓶蓋，以單手握取錐形瓶底部，輕晃水樣 (勿上下搖動)，以另一手打開玻璃瓶蓋聞之並記錄其味道及強度。測試人員在測試前 30 分鐘不能吃東西，以避免造成實驗誤差。

FPA 強度單位的符號表示法有多種，本研究小組採用 1-12 scale 的符號表示法，內含 7 個強弱等級的 7-point scale，其強度單位表示符號有 1 表示閾值 (Odor free)、2 及 4 (表示輕)、6 及 8 (表示中等)、10 及 12 (表示強) 共七個並採用測試群的共識值，來作為對於味道強度單位的表示。測試人員訓練及篩選流程如圖 1 所示。其中課程四到六，為因應不同種類的味道，依次使用不同的臭味物質，所進行的循環訓練。各課程的內容概述如下 (Mallevalle and Suffet, 1987; APHA et al., 1995; 高小萍, 1998)：

1. UPSIT 嗅覺測試簿 (the Initial Sifting)

以 UPSIT (University of Pennsylvania Smell Identification Test, Sensonics Inc., N.J., U.S.A.) 嗅覺測試簿，作為初步篩選成員的選擇。

2. 不同水樣辨認 (Learning to Recognize Different Water)

準備十瓶錐形瓶，內含未知的樣品，這些樣品可能為二段水、飲水機水、自來水讓測試人員辨別之。

3. 標準溶液練習 (Practice Session with Odor Reference Standard)

準備 15 瓶不同味道的溶液，由測試者聞後，描述並寫下其味道特徵。

4. 臭味閾值測試 (Threshold Odor Test)

選定欲測試的化合物，稀釋成不同倍數，讓測試人員從最淡味道開始聞。紀錄其可以聞到時之濃度值和味道描述。

5. 臭味強度練習 (Practice Sessions with Odor Intensity)

根據三種不同濃度(弱、中、強)的標準溶液，其強度分別為 4、8、12，讓測試員來定另外幾瓶的未知溶液之強度等級(odor intensity)。

6. 臭味強度進階練習 (Advanced Practice Session Odor Intensity)

同一種味道進行多次訓練後，可改變標準溶液之濃度範圍，以符合欲採水樣之適當濃度，並求得良好之關係。

固相微萃取法

固態微萃取法分析水中的超微量臭味物質，必須視水中臭味化合物的種類不同，而選擇使用不同的吸附劑的材質。其吸附纖維特點必須對欲分析物種有強選擇吸附性。本研究建立 SPME 土霉味分析方法，使用 Suplco 公司所製的 No.57348-UF 吸附纖維，其吸附纖維材質為 divinylbenzene/carboxen/polydimethylsiloxane。本實驗參照 Lloyd (1998)之分析方法，但是進一步將反應器改為雙層瓶，利用恆溫循環水槽 (Type TLC-10D, Wisdom apparatus MFG company)使定溫水流經外瓶，以使實驗過程中有更穩定的恆溫環境。研究中並且採取比較大的水樣分析體積，以求其準確性更高。實驗瓶內瓶體積為 325ml，分析水樣為 200ml，並加入 50g 的 NaCl (水質試驗用, Riedel-de Haën 公司, Germany)，置於 50°C 恆溫水浴中，然後插入吸附纖維在頂部空間吸附平衡 30 分鐘，裝置如圖 2 所示。

待吸附 30 分鐘後，將吸附纖維打入氣象層析儀(HP-6890)及質譜檢測器(HP-5973)分析，進流口的溫度採 250°C 以脫附臭味物質。研究中所使用的層析管為 HP-5MS 5% Phenyl Methyl Siloxane Column，管長 30m，內徑 0.25mm，薄膜厚度 0.25 μ m，可承受溫度範圍至 325°C。其升溫程式為 60°C 維持 1 分鐘，然後以每分鐘 8°C 升溫至 250°C，在 250°C 維持 5 分鐘，以確定各化學物質可完全分離，分析時間共為 29.75 分鐘。此外，氣相層析儀之載流氣體(carried gas)為氦氣，固定流量 20 ml/min，並且不分流(splitless)，注入口壓力則為 4.9 psi。MSD 掃描範圍為 40-200 之間。實驗主要的臭味化合物為 Geosmin 及 2-MIB，標準品購自德國 Sigma 公司和日本 Wako 公司，均為水質分析用，濃度分別為 2 及 0.1 mg/L。

結果與討論

FPA 訓練結果

課程一到三為測試人員的初步篩選。其中，課程一的 UPSIT 嗅覺測試簿，40 種常見的味道的判斷，本研究 6 位測試員均達到 60% 正確率以上，超過設定目標。課程二，不同來源的水樣之判斷，測試員的正確率達到 95%，顯示本測試群可正確判斷無嗅水與含氣的自來水之差異。而課程三，配製了 14 種不同臭味物質的標準溶液和 1 瓶二段水，讓測試人員對水中不同的味道，進行定性的練習描述，以取得整個測試群的共識，結果如表 1 所示。

訓練課程四到六，則是臭味強度循環訓練，本部分課程上包括臭味閾值測試及強度練習，並進行再現性試驗。首先，選定欲訓練之味道，並尋找可能造成此味道之化合物，然後配製溶液進行訓練。課程訓練中首先進行濃度閾值訓練(Threshold Odor Test)，以得知測試員可以聞到此臭味物質的怒限濃度。再反覆配製不同濃度之溶液進行臭味強度的測試，以增進測試人員對此臭味之敏感度與再現性之狀況。一個味道訓練完畢後，再進行下一個不同味道的訓練。

根據以往的研究顯示，南台灣水源地的臭味問題以魚腥味及土霉味為主，加上清水中存在之氣味，所以本訓練以土霉味、氣味、以及魚腥味為主。首先，以 MIB 當做土霉味訓練的標準試劑，標訂嗅覺強度(odor intensity) 4、8、12 時，分別為 MIB 濃度 10 ng/L、100 ng/L、1000 ng/L。然後，配製數瓶未知濃度之溶液，讓 6 個嗅覺測試員去聞，分別寫下其感覺之嗅覺強度。測試員討論後，取一共識的平均強度值，即完成一次盲樣測試。將同一種味道，反覆進行多次盲樣測試，在這個過程中，使測試員熟悉標準溶液的臭味強度。而魚腥味的訓練係以三甲基胺(Trimethylamine)為標準試劑，三個標準強度的濃度各為 1 mg/L、0.1 mg/L、0.01 mg/L。氣味以次氯酸鈉(NaOCl)為標準試劑，三個標準強度的濃度分別為 5 mg/L、1 mg/L、0.2 mg/L。

經過反覆不斷的訓練，FPA 測試群已可以對此三個味道作定性並且定量的分析，並已在實驗室得到良好的再現性結果。水樣中單獨存在此三種味道時，本測試群進行的 FPA 分析，其誤差均在一個臭味強度等級內。

SPME 分析

本研究即針對吸附纖維的吸附溫度及時間進行探討。研究中以 100 ng/L 的 MIB 及 Geosmin 作為測試濃度，反應瓶中水樣體積為 200 ml，頂部空間為 125 ml。研究中，二種臭味物質在 50°C 水浴下，不同吸附時間所得到的吸附量如圖 3 所示。由圖中可以看出，Geosmin 在 60 分鐘時的吸附量，仍在增加當中，而且其所得波峰積分面積大於 MIB。而 MIB 在 30 分鐘的吸附時間後，已達平衡狀態，吸附量並沒有再增加。

圖 4 則為 MIB 在三個水浴溫度下(40、50 及 60°C)，不同吸附時間的變化曲線，由圖中可以看出，水浴溫度 40 及 50°C 時，在 30 分鐘吸附後，吸附量已無明顯增加，而在 60°C 水浴中，則還有增加趨勢，不過吸附的量以 50°C 水浴溫度為最大，其次為 40°C，60°C 時則最小。而 Geosmin 在水浴 40、50 及 60°C 的吸附量如圖 5 所示。在 60 分鐘的吸附時間內，Geosmin 吸附量在此三個溫度下，其吸附量的大小以 50°C 時略大於 60°C，40°C 則為最小。在時間超過 1 個鐘頭時，吸附量仍持續上升。

雖然 30 分鐘的吸附時間對 Geosmin 而言仍嫌過短，Lloyd et al. (1998) 研究中也顯示，未必一定要到吸附平衡才能作分析。但為考慮實驗的最佳性及節省時間經濟性，因此吸附時間採 30 分鐘，並以水浴溫度 50°C，依此條件所得 MIB 與 Geosmin 之檢量線(100~1000 ng/L)，如圖 6 所示。而圖 7 為低濃度範圍 10~100 ng/L 之關係圖。計算而得其 R 值，均在 0.995 以上，顯示線性良好。

結論與建議

1. 本研究使用嗅覺層次分析法 FPA，所訓練的測試人員，對於水中異臭味強度，已經可以達到定性而且定量的程度。針對台灣南部地區水源地常見的臭味魚腥味及土霉味，和加氣所產生的氯味重複試驗的再現性良好，臭味平均誤差不超過一個強度等級範圍內。
2. 固相微萃取法 SPME 分析水中的土霉味物質 MIB 和 Geosmin，其最佳的吸附溫度均為 50°C，其中 MIB 在吸附時間 30 分鐘時已達平衡狀態，而 Geosmin 的平衡時

間則在 1 個小時以後。考慮時間經濟效益，選擇 30 分鐘吸附時間為分析條件，在 50°C 的平衡溫度下，MIB 及 Geosmin 在高濃度 100~1000 ng/L 及低濃度 10~100 ng/L 均有一良好的分析線性。

3. 本研究之 SPME 方法，分析臭味物質時，其濃縮時間為 30 分鐘，再加上 GC/MS 的分析時間 29.75 分鐘，分析一個水樣，全程共約 1 個小時左右。與以往的 CLSA 分析技術相比，固相微萃取法僅需花費 1/4 時間，實驗裝置簡便，且無需使用溶劑萃取，沒有污染的問題，並且有更佳的分析準確性。

參考文獻

1. APHA, AWWA, and WPCF (1995). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 19 ed.*, Washington, D.C.
2. Krasner, S.W., McGuire, M.J. and Ferguson, V.B. (1985) "Tastes and Odors: The Flavor Profile Method", *J. AWWA*, 77(3), 34.
3. Lloyd, S.W., Lea, J.M., Zimba, P.V. and Grimm, C.C. (1998) "Rapid Analysis of Geosmin and 2-Methylisoborneol in Water Using Solid Phase Micro Extraction Procedures", *Wat. Res.*, 32(7), 2140-2146.
4. Mallevialle, J. and Suffet, I.H. eds. (1987). *Identification and Treatment of Tastes and Odors in Drinking Water*.
5. 高小萍, "水中異臭味物質的分析", 國立成功大學環境工程研究所碩士論文, 民國 87 年六月。

表 1 不同臭味物質定性訓練

臭味物質	描述之臭味特徵
Styrene	模型膠味
Toluene	淡淡味道
Cumene	油漆味
m-xylene	刺鼻膠味
1,2,3-Trimethylbenzene	腐臭油味
Dimethyl sulfide	腐臭味
Butanol	腐臭味、腥味、蔥味
Pyridine	蔥味、腥味
Isobutyl methyl ketone	漆膠味
1,1,1-Trichloroethane	塑膠味
MIB	土味
Geosmin	土霉味
NaOCl	氣味、漂白水味
Trimethylamine	魚腥味
二段水	無味道

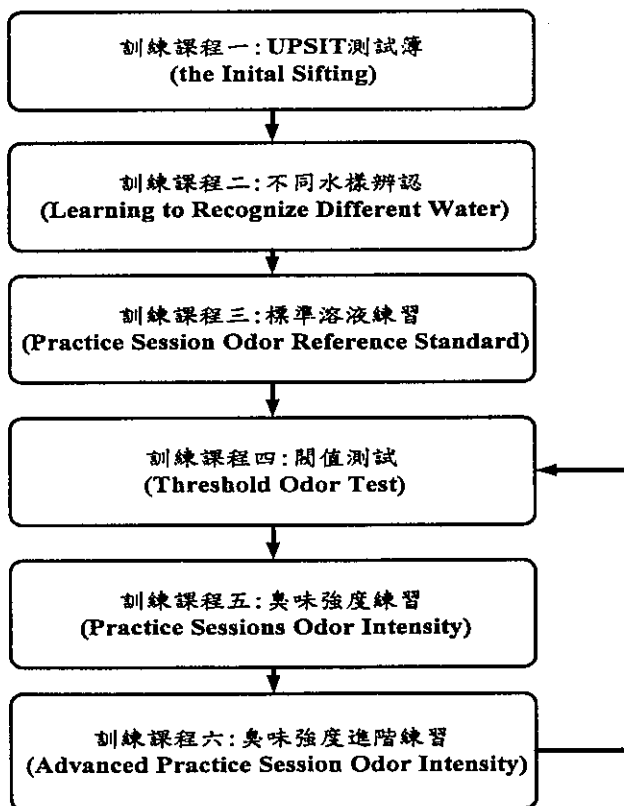


圖 1 FPA 嗅覺訓練流程圖

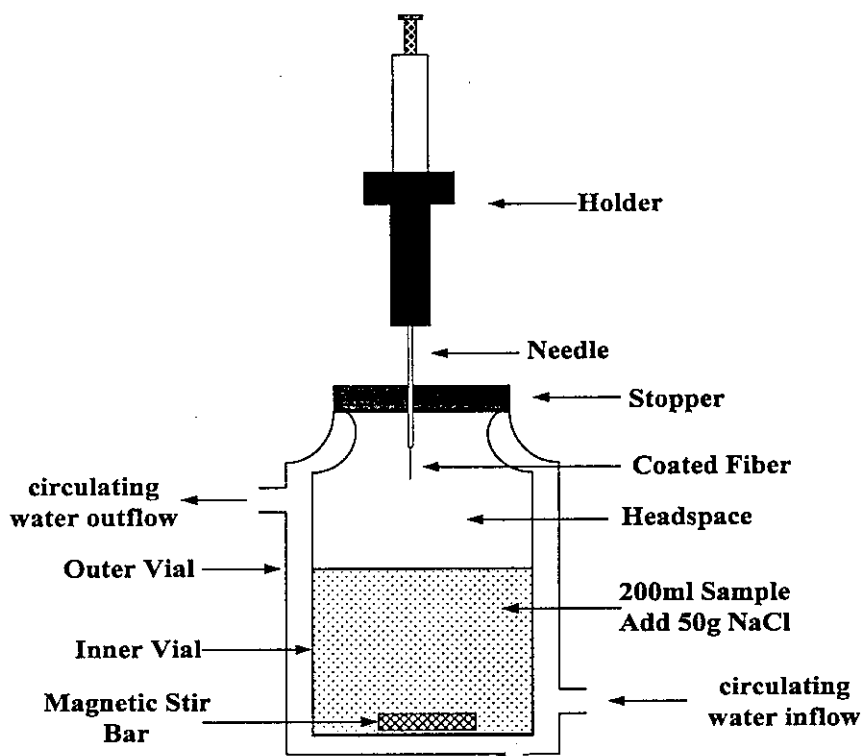


圖 2 SPME 微固相萃取法裝置圖

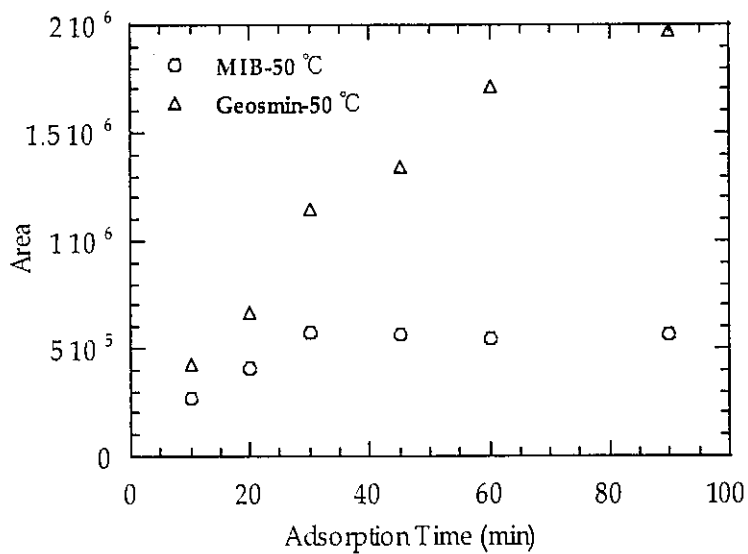


圖 3 Geosmin 和 MIB 在不同吸附時間與波峰積分面積之關係

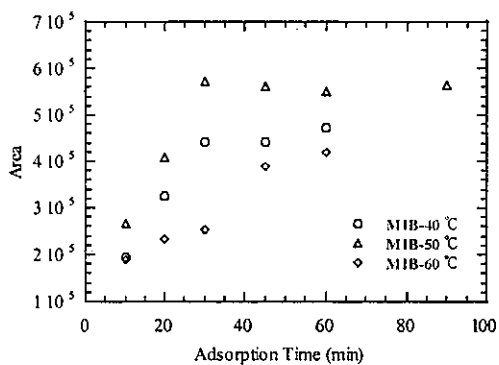


圖 4 MIB 在不同水浴溫度與吸附時間關係

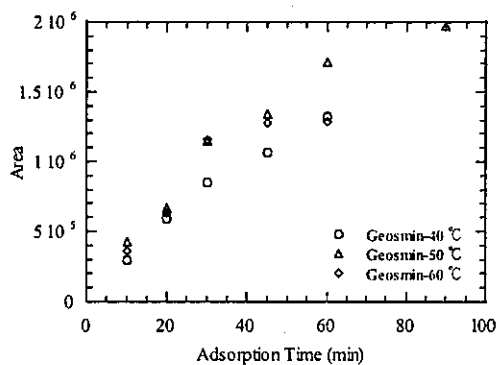


圖 5 Geosmin 在不同水浴溫度與吸附時間關係

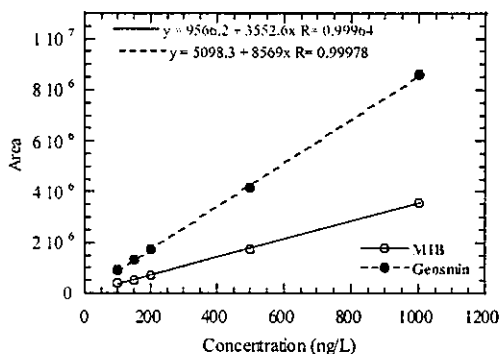


圖 6 Geosmin 和 MIB 在高濃度之檢量線

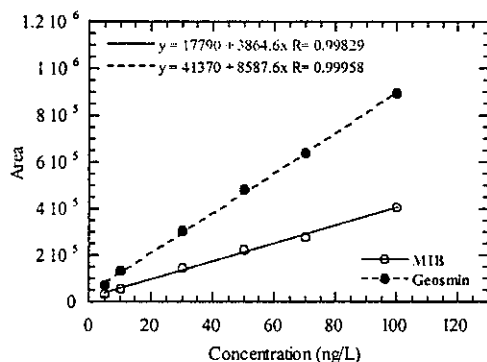


圖 7 Geosmin 和 MIB 在低濃度之檢量線