

鳳山與港西淨水廠臭味問題之研究

汪俊育¹ 林財富²

摘要

南台灣地區用水長期因臭味問題受到民眾抱怨，以往的研究顯示，魚腥味及土臭味為水源中常見的臭味種類。本研究之目的即在於探討水源中臭味物質及其與環境條件之關係。研究中主要以鳳山、港西為代表性水源地，同時採用感官分析方法及化學分析方法對其水源中臭味種類、強度及臭味物質與季節之關係進行探討。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，並以氣相層析質譜儀(GC/MSD)進行分離及鑑定。

FPA 結果顯示魚腥味與土臭味為此二個水源地之主要臭味種類，其臭味變化大致呈現冬天為魚腥味、夏天為土霉味的季節性效應。另外，SPME 分析結果顯示，土霉味物質 MIB 存於鳳山及港西水廠原水中，將歷次原水採樣 SPME 分析結果，作統計整理，可以得到 MIB 濃度的對數值，與溫度關係之 R 值達到 0.9 以上。若是進一步將 SPME 分析結果，與原水 FPA 分析比較，發現與實驗室人工配製之 MIB 對數濃度與 FPA 強度所得之檢量線非常相近，顯示土臭味來源之物質極可能是 MIB。

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

台灣南部地區，飲用水水質的問題嚴重，已經延宕多時，亟待解決，而飲用水中的異臭味問題，常是民眾抱怨的主要原因。南部地區由於水源地的污染，使水質惡化，產生有機物、硬度過高等問題，雖然經由自來水公司的淨水處理程序，可以解決這些問題。但是，水中的臭與味的問題卻一直存在，這也是一般民眾直接感受，而抱怨水質問題原因來源。

由於水中的異味，民眾不願飲用自來水，常以買水的方式來替代，於日常生活上實有諸多不便。臭味問題一直存在的原因，乃是因為水中只要存在極低濃度的臭味物質，約 10 ng/L 就可以讓人的鼻子感覺偵測到，但是在此一低濃度的範圍內，要使用儀器直接分析這些極低濃度臭味物質並不容易，再加上臭味在國內外每個地區，會有不同情況的問題，及不同的背景資料，而國內對於這方面的研究，也還十分缺乏。

港西及鳳山淨水廠，是台灣南部地區臭味問題比較嚴重的地方。本研究偏重在水源的採樣，建立背景資料並進一步分析其資料，以了解臭味的變化與環境的關係，以提供未來進一步的解決與控制。而本研究使用的臭味分析技術是使用嗅覺層次分析法(Flavor Profile Analysis, FPA)和固相微萃取法(Solid Phase Micro Extraction)，前者是人為感覺分析法，為一群受過訓練的測試員，對水樣進行臭味的分析(APHA et al., 1995)。後者則是化學分析方法，濃縮臭味化合物後，再經由氣相層析儀及質譜儀(GC/MSD)進行分析。

實驗設備與方法

FPA 嗅覺層次分析法

傳統的臭味分析方法為初嗅數法 (Threshold Odor Number Test, TON)。但由於 TON 法，容易過於主觀，而使 TON 法的公正性常遭人質疑，在同一時間，不同的

兩個團體來鑑定水樣，其文獻記載 TON 可得到 8 和 128，顯示其差異性非常大 (Mallevalle and Suffet, 1987)。為了改善 TON 方法的缺點，因而發展出 FPA 方法。

FPA 方法最先是被食品工業所發展，而在 1981 年，第一次被美國的南加州都會區水公司(The Metropolitan Water District of Southern California, MWDSC)應用於水中異臭味物質的分析(Krasner et al., 1985)。FPA 方法採用至少四個測試人員經過數十小時以上的訓練，達到可以描述臭味的特徵與強度，臭味強度值是以總體強度(overall intensity)來表示，也就是此一個 FPA 測試群所共同同意的臭味強度值。另外 FPA 的方法，並不像 TON 法，水樣需要稀釋，因此 FPA 方法可以減少因水樣稀釋等人為因素所造成的誤差。

本研究的 FPA 測試群，經過四十小時以上的訓練，而達到可以對水中臭味作定性及定量的分析。其臭味強度表示，採用 1(threshold)到 12 (strong) 的強度表示法，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)，並採用測試群的共識值，來作為對於味道強度單位的表示。事實上，感覺反應值(sensory responses)與臭味物質濃度的對數值通常呈一線性關係存在(the Weber-Fechner law) (Wright, 1982)。若應用在味道強度表示上，可將 W-F Law 改寫，用下式來表示 (Rashash, 1996)。

$$S = a \text{ Log}C + b$$

S=臭味強度

C=臭味物質濃度

a=常數

b=截距

SPME 固態微萃取法

本研究使用固態微萃取法，分析水中的超微量土霉味物質。選擇使用的吸附纖維為 Supelco 公司所製的 No.57348-UF 吸附纖維，其吸附纖維材質為 divinylbenzene/carboxen/polydimethylsiloxane。利用恆溫循環水槽(Type TLC-10D, Wisdom apparatus MFG company)以使實驗過程中有穩定的恆溫環境，然後將吸附纖維置於反應器上方頂部空間，對臭味物質進行吸附，吸附 30 分鐘後，將吸附纖維放入氣相層析儀(HP-6890)及質譜檢測器(HP-5973)進行脫附分析。

結果與討論

鳳山淨水廠

由 1999 年 10 月起到 2000 年 5 月，對鳳山水廠進行多次採樣，並且以 FPA 及 SPME 分析，其原水臭味變化趨勢圖，如圖 1 所示。考慮藻類或微生物生長，進而釋放臭味物質，並非快速的反應，因此圖中的溫度，採取中央氣象局高雄測站在每次採樣前 3 天及前 7 天日均溫的平均值，以及採樣時所量測的水溫。由圖中，在 12 月及 1 月，冬天溫度低時，FPA 分析可以看出魚腥味出現，而使用 SPME 分析有偵測到低濃度的 MIB 存在。而在 10 月份以及 4、5 月份，溫度比較高的月份，FPA 分析轉為土霉味，而 SPME 分析所偵測到的 MIB 濃度也同時升高。若將 FPA 分析所獲得的土霉味強度與採樣前七天日均溫的平均值，繪於圖 2，發現其迴歸相關性 R 值高達 0.8 以上。於是進一步將 SPME 分析所偵測到的土霉味物質 MIB 的濃度對數值與溫度的關係，繪於圖 3，發現其 R 值更高達 0.9 以上。顯示鳳山水廠的原水，其土霉味與溫度具有強烈的相關性。圖 4 為鳳山原水歷次進行 FPA 與 SPME 分析的關係圖，圖中的線是在實驗室所做的 FPA 土霉味再現性的迴歸線，分析點均落在此線附近，相關性極高，因此推測鳳山原水臭味中的土霉味，極可能為 MIB 所造成。圖 5 則為鳳山原水魚腥味與溫度的關係，由圖中可以得知，魚腥味與溫度並不是一個單純直接的線性關係。

圖 6 為今年度 5 月 20 日對鳳山水廠各流程採樣進行 SPME 分析所偵測到的 MIB，原水中有 91 ng/L 的 MIB，在混沉之後，濃度降至 63 ng/L，但是清水中仍殘留有 47 ng/L 的 MIB。由於水廠加氯，清水中雖含有 MIB 但是被水中氯味所掩蓋，所以 FPA 分析結果只有強度為 8 的氯味。若沒有氯味的干擾，此濃度等級的 MIB 若以本實驗的嗅覺層次分析法，對照 FPA 的土霉味迴歸線，將 MIB 濃度換算成 FPA 的土霉味強度，如圖 6 所示，可以發現其處理單元對臭味強度減少，只有很低的去除效果，臭味強度維持在一定範圍，此結果與 Yagi et al. (1985) 的研究的結果一致。歸納而言，傳統的混凝程序對於臭味濃度約有 50% 的去除能力，但是若換算成臭味強度的去除，則效果相當有限。

圖 7 為歷次採樣，鳳山水廠原水及清水進行 SPME 分析所得到的 MIB 濃度變

化圖。在 1999 年 10 月到 2000 年 5 月這段期間，一直有監測到 MIB 的存在，而原水到清水的 MIB 去除率平均為 51%。由圖中，此段時間中，清水中一直存在著濃度不等的 MIB，因為加氯的關係，未能於清水中聞出土臭味，然而根據本研究 FPA 小組的測試員表示，以二段水配製 30 ng/L 以上的 MIB 時，就已無法接受其水中產生的味道，因此若餘氯至配水系統中消耗掉，水中將明顯出現土霉味。

港西淨水廠

在港西淨水廠的多次採樣中，原水的臭味仍然以土霉味和魚腥味為主。圖 8 為歷次採樣分析結果變化圖。圖中溫度的資料，採取中央氣象局高雄測站在每次採樣前 3 天及前 7 天日均溫的平均值，以及採樣時所量測的水溫。由圖中，在 12 月及 1 月，魚腥味出現，而使用 SPME 分析有偵測到少量的 MIB 存在。到了 4、5 月份，溫度升高的月份，FPA 分析轉為土霉味，而 SPME 分析的 MIB 濃度也同時升高。其中在二月份時，水中出現非魚腥及土霉味的不明氣味，測試員敘述其氣味類似皮革味。圖 9 為 FPA 分析之土霉味與溫度的關係，其 R 值高達 0.88，表示在港西水廠原水中的土臭味隨溫度上升而增強，而圖 10 為 SPME 分析之 MIB 的濃度對數值與溫度關係，其迴歸所得的 R 值更高達 0.92，具有極高的相關性。此結果顯示在此段採樣時間中，幾乎可以說是溫度上升多少度，原水中 MIB 即增加一定量。另外，將 FPA 與 SPME 的結果交叉分析，如圖 11 所示，再與 FPA 訓練所得的回歸線比較，分析點大都落在此線附近，懷疑造成港西原水臭味中的土霉味化學物質，應該是 MIB。而圖 12 為 FPA 所得之魚腥味與溫度的關係圖，並無法像土霉味一樣，獲得良好的線性關係。

圖 13 為港西水廠各處理單元歷次採樣，以 SPME 分析到的 MIB 濃度變化圖。由圖中可得知，原水 MIB 濃度因溫度而有季節性變化，各處理單元，也有相同的變化趨勢。其中 RBC 處理單元，幾乎對 MIB 沒有什麼去除效果，甚至在 3 月中及 5 月等幾次的採樣分析，MIB 濃度甚至高於原水。RBC 流程後，水廠進行前加氯，一直到混沉後 MIB 約減少了一半，但是在過濾池之後的清水，濃度沒有再降低，在此濃度範圍，過濾去除 MIB 的成效似乎不大。

將圖 13 歷次採樣分析到的 MIB 濃度取平均值，繪製圖 14。圖中，MIB 在 RBC

後只有減少約 17%，到了混沉後約剩下一半，而清水則略為升高，不過約與混沉後相等。但是若是將此濃度的 MIB 換算成 FPA 的土霉味強度，如圖 14 中所示，可以發現，雖然表面上土霉味物質 MIB 有約一半的去除率，但是換算成土霉味強度時，其變化曲線相當平緩，顯示其處理單元對臭度的去除，以人的感覺而言相當有限。

MIB 濃度變化與日均溫的關係

由於鳳山與港西兩地原水，經 SPME 分析所得的 MIB 濃度，與溫度有強烈的相關性，於是進一步進行探討溫度與 MIB 土霉味物質的關係。溫度資料的來源，採用中央氣象局高雄測站的日均溫資料。將歷次採樣所偵測到的 MIB 濃度與溫度作回歸，可得 R^2 值。而這裡所用的溫度不同，可得到不同的 R^2 值。圖 15、16 分別為鳳山及港西原水歷次 MIB 濃度與溫度之回歸 R^2 的結果，採用統計上的三維分析，圖中 X 軸表示採用的高雄測站日均溫溫度，為採樣前 n 天，而 Y 軸表示連續採用的天數，採用兩天以上的溫度時，取其算術平均值。以圖 15 為例， R^2 值最高約為 0.94，落在座標軸(2,10)附近，代表我們採用的高雄測站日均溫，為採樣前 2 日開始計算，共計 10 天，也就是採樣前 2 日到前 11 日，共十天的日均溫平均值，然後與歷次採樣 SPME 分析獲得的 MIB 濃度作回歸，所得 R^2 值約為 0.94。而圖 16 為港西統計分析結果，其 R^2 值最高處約為 0.83，為採樣前 2 天到前 10 天、前 2 天到前 12 天日均溫平均值。

綜合圖 15、16 的結果，鳳山及港西的 MIB 濃度，與前 2 天到前 10~12 天的日均溫平均值，有一最高的相關性。因為根據文獻顯示，放線菌或藻類會產生 MIB 土霉味物質，而在自然的環境中，溫度則是影響放線菌及藻類生長的主要原因，而其繁殖必須經歷生長週期，於是我們懷疑此二個水源地，可能遭受生物性原因而產生 MIB 土霉味物質，才會與溫度有如此大的相關性。至於進一步的確認，必須進行原水純化的微生物培養，關於這部分則留待將來的研究。

結論與建議

嗅覺層次分析法結果顯示魚腥味與土臭味為此鳳山與港西之主要臭味種類，其臭味變化大致呈現冬天為魚腥味、夏天為土霉味的季節性效

應。SPME 濃縮配合氣相層析質譜分析結果顯示，土霉味物質 MIB 存於鳳山及港西水廠原水中，且其濃度的對數值，與溫度關係有強烈的正相關。將原水中 MIB 濃度與 FPA 強度分析比較，發現與實驗室人工配製之 MIB 對數濃度與 FPA 強度所得之檢量線非常相近，顯示兩水廠土臭味來源之物質極可能是 MIB。

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. Mallevalle, J. and Suffet, I.H. eds. (1987). *Identification and Treatment of Tastes and Odors in Drinking Water*
5. Yagi, M., Jajino, M., Matsuo, U., Ashitani, K., Kita, T., and Nakamura, T. (1985) Odor Problems in Lake Biwa, *Water Sci. Technol.*, 15, 311-321.

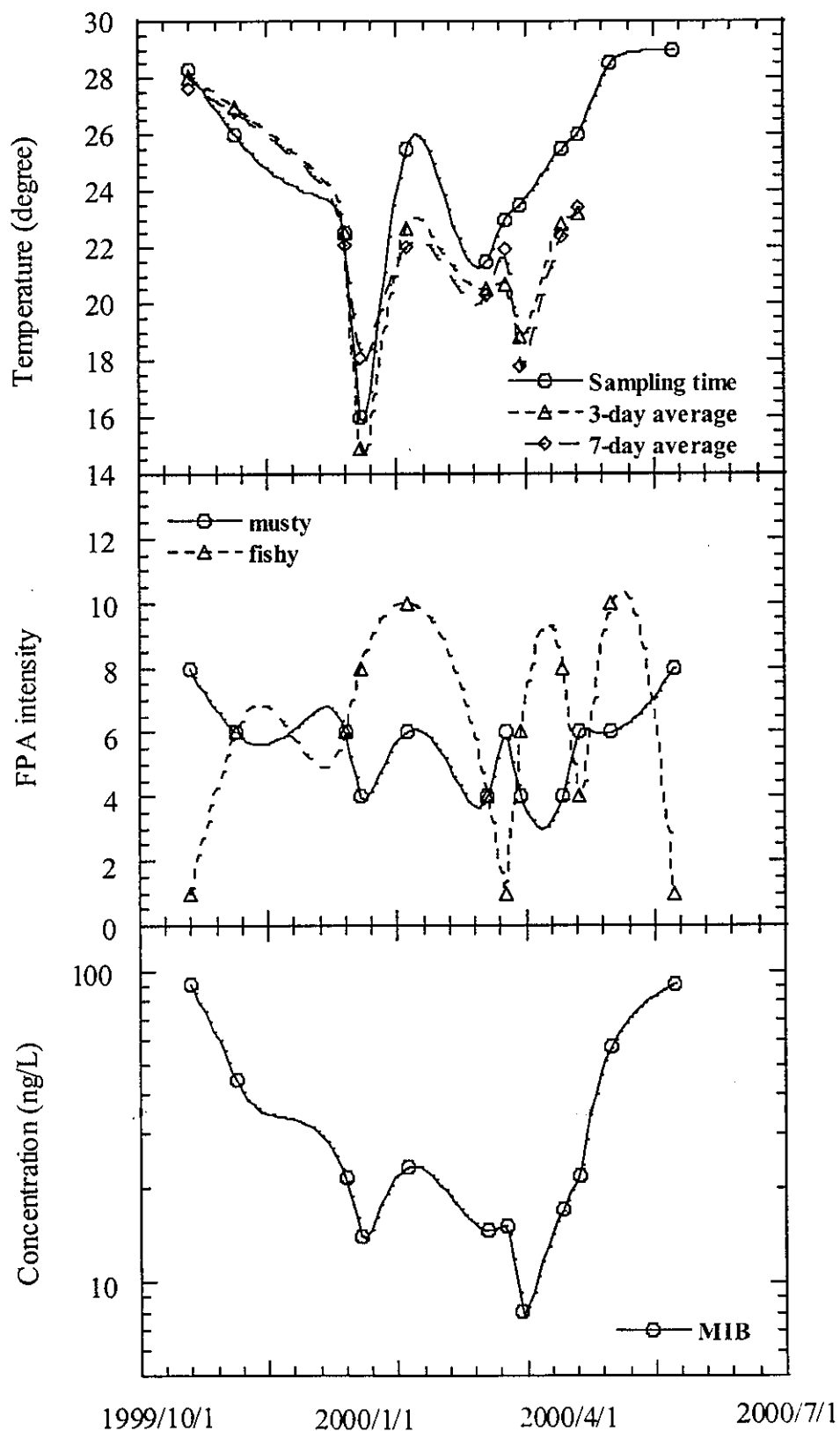


圖 1 鳳山水廠的原水 FPA 強度與 MIB 濃度和溫度變化圖

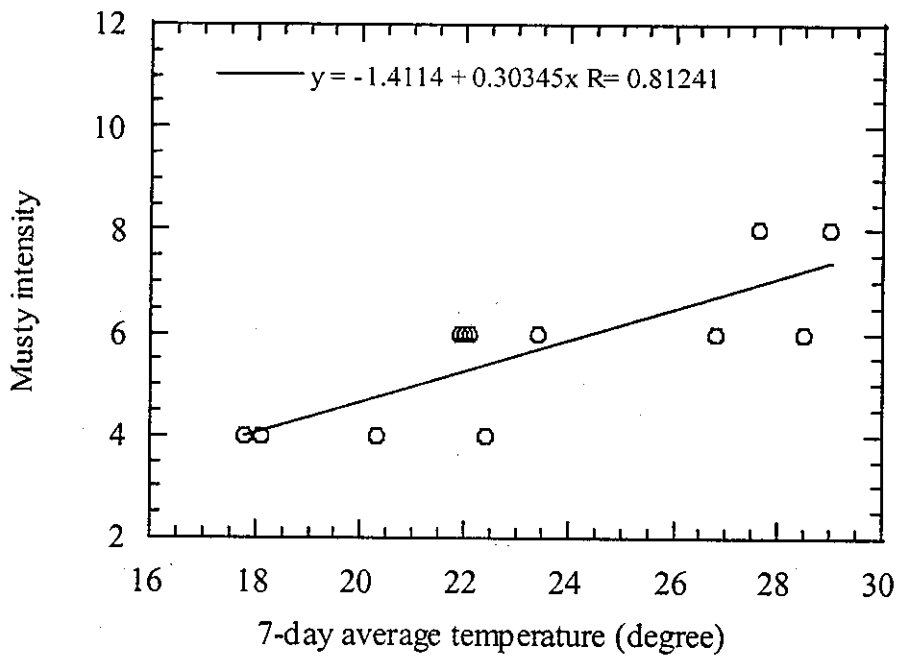


圖 2 鳳山原水土霉味強度與溫度的關係

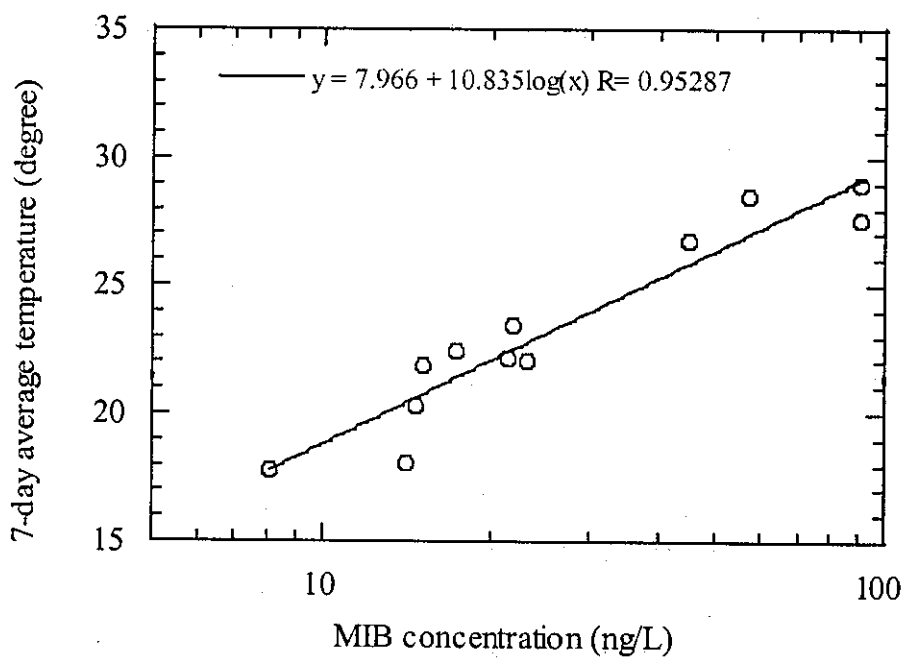


圖 3 鳳山原水 MIB 濃度對數值與溫度的關係

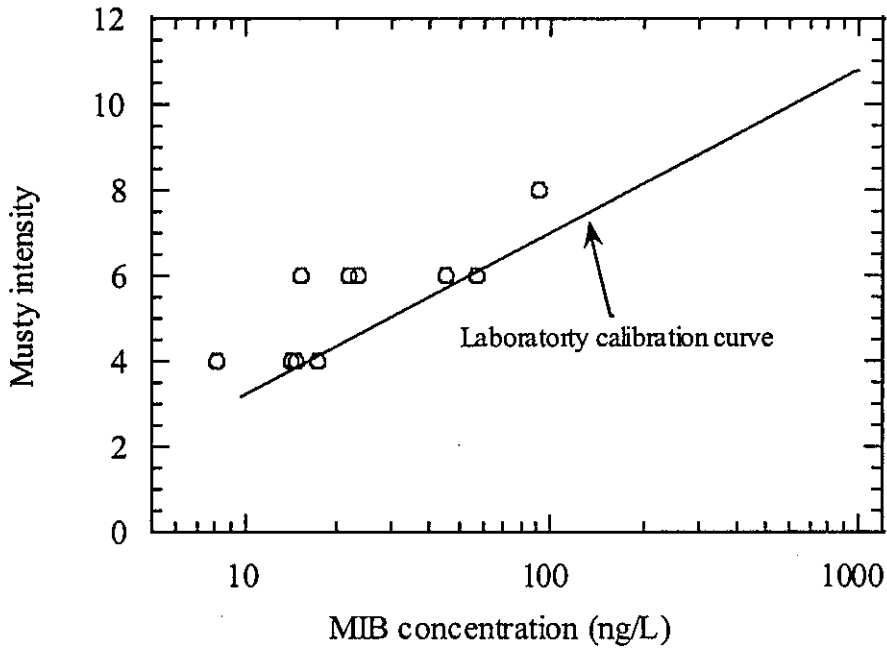


圖 4 鳳山原水 FPA 分析與 SPME 分析之 MIB 濃度對數值的關係

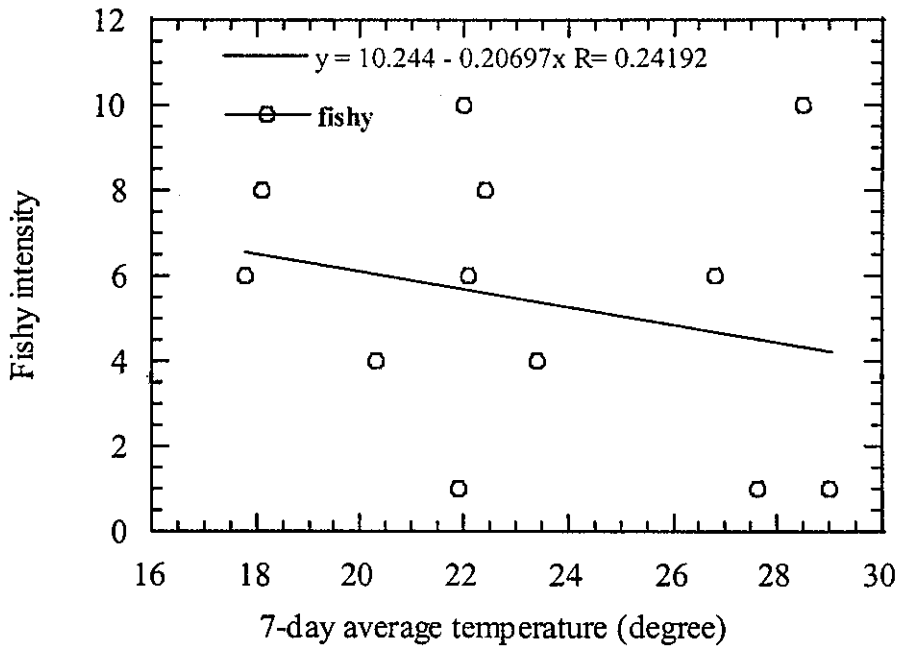


圖 5 鳳山水廠原水魚腥味與溫度的關係

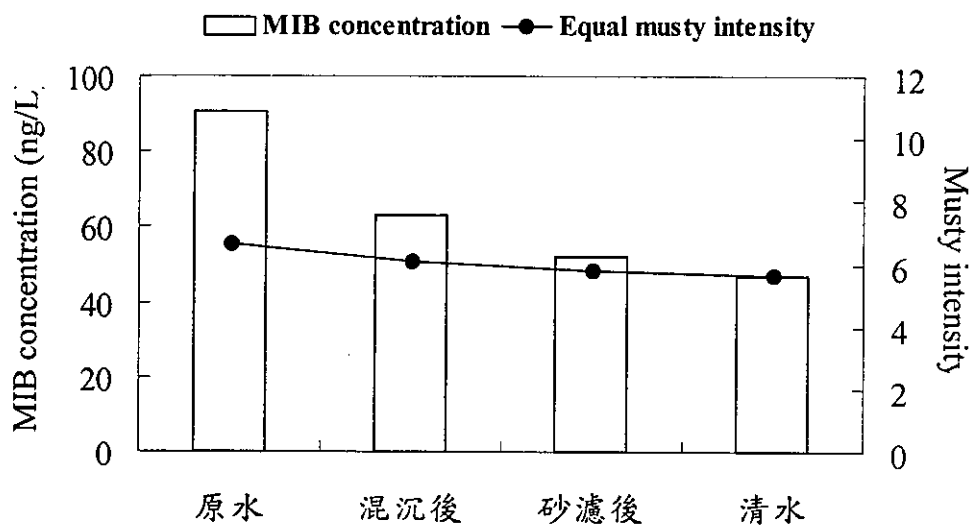


圖 6 鳳山水廠各程序之 MIB 濃度及換算後之土霉味強度

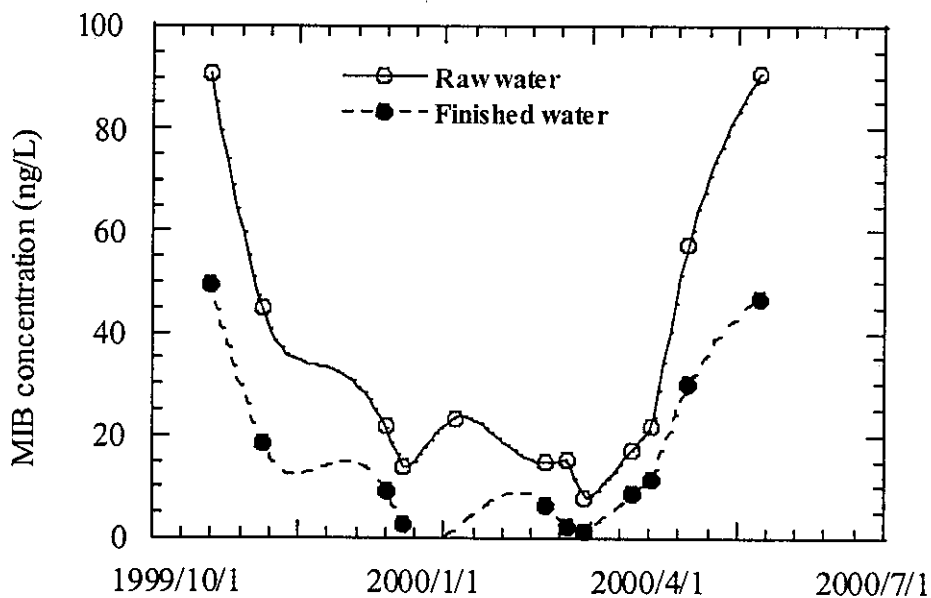


圖 7 鳳山水廠原水及清水之 MIB 濃度

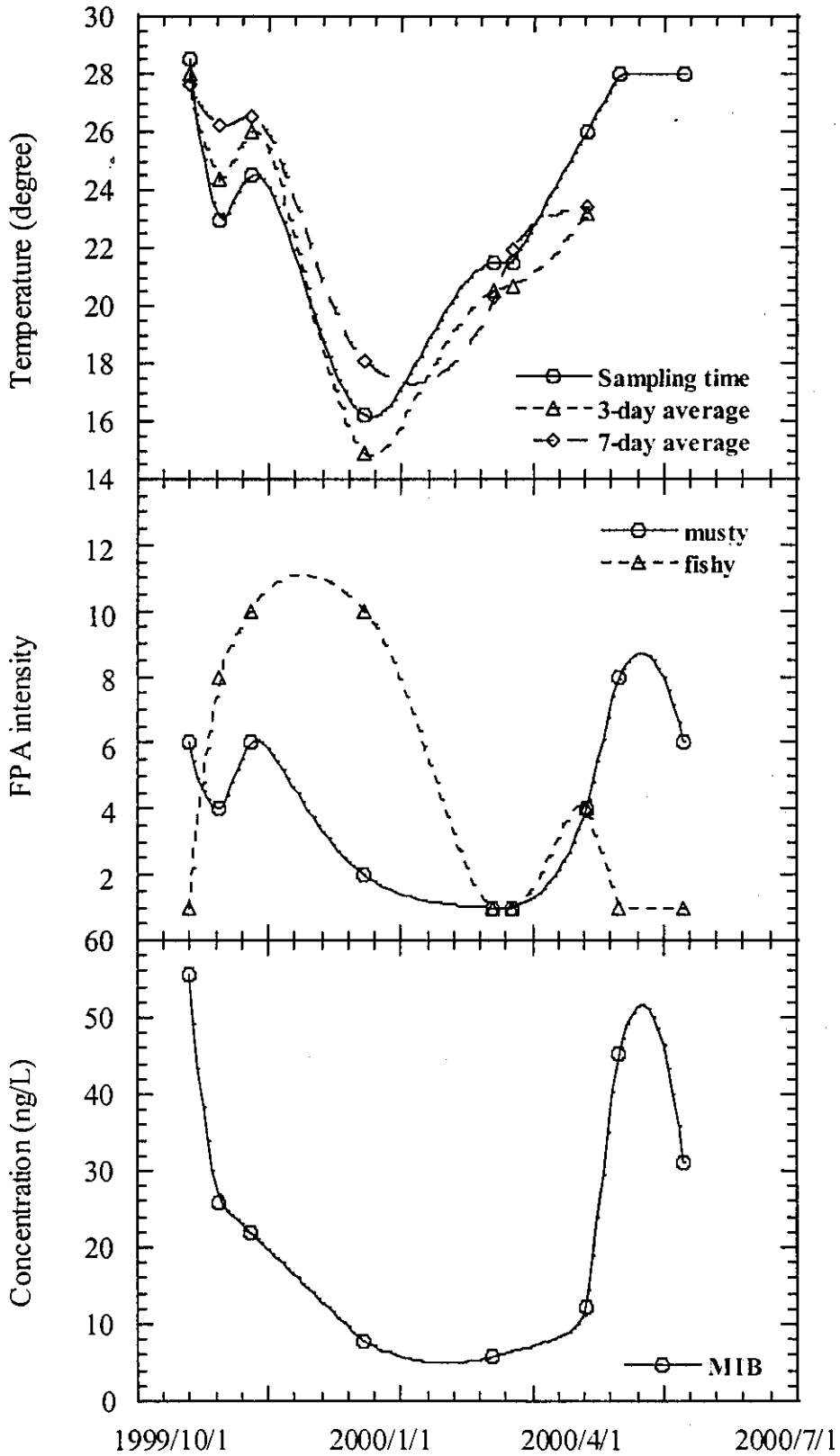


圖 8 港西水廠的原水 FPA 強度與 MIB 濃度和溫度變化圖

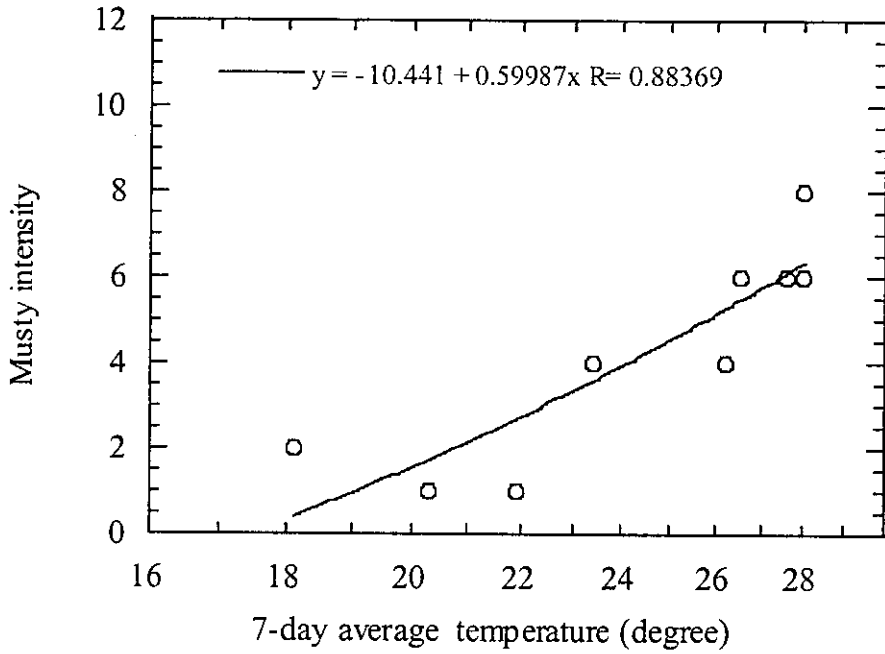


圖 9 港西原水土霉味強度與溫度的關係

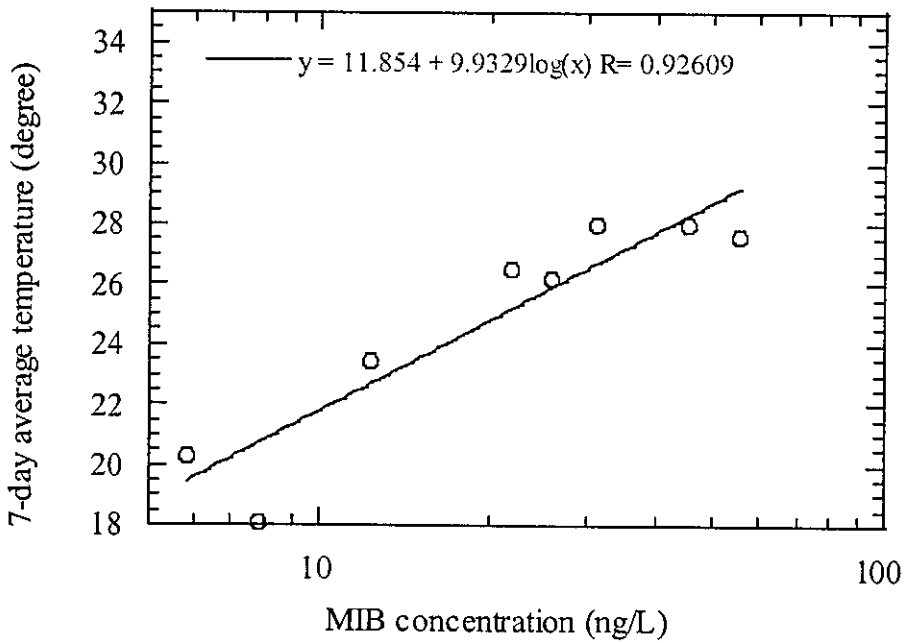


圖 10 港西原水 MIB 濃度對數值與溫度的關係

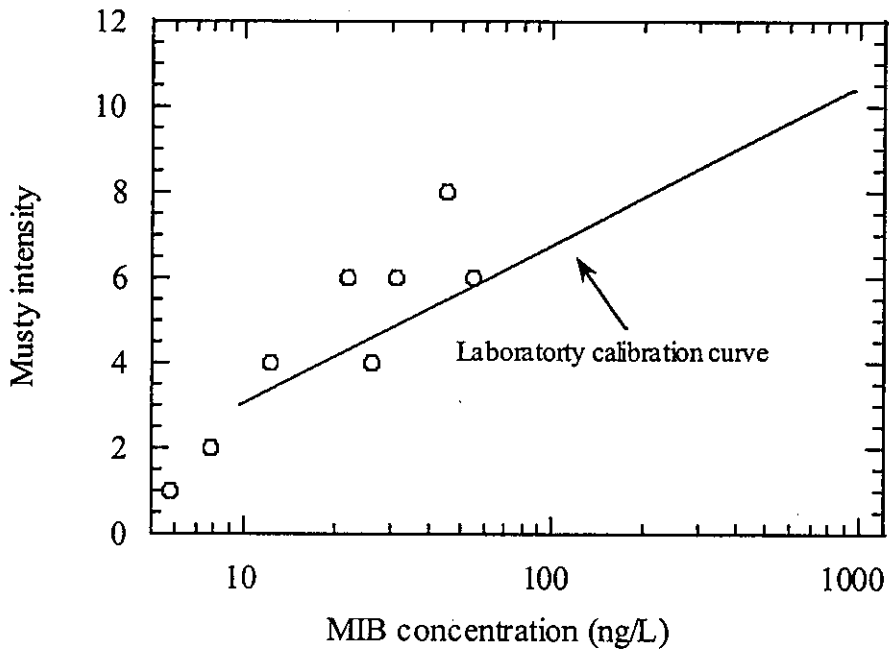


圖 11 港西原水 FPA 分析與 SPME 分析之 MIB 濃度對數值關係

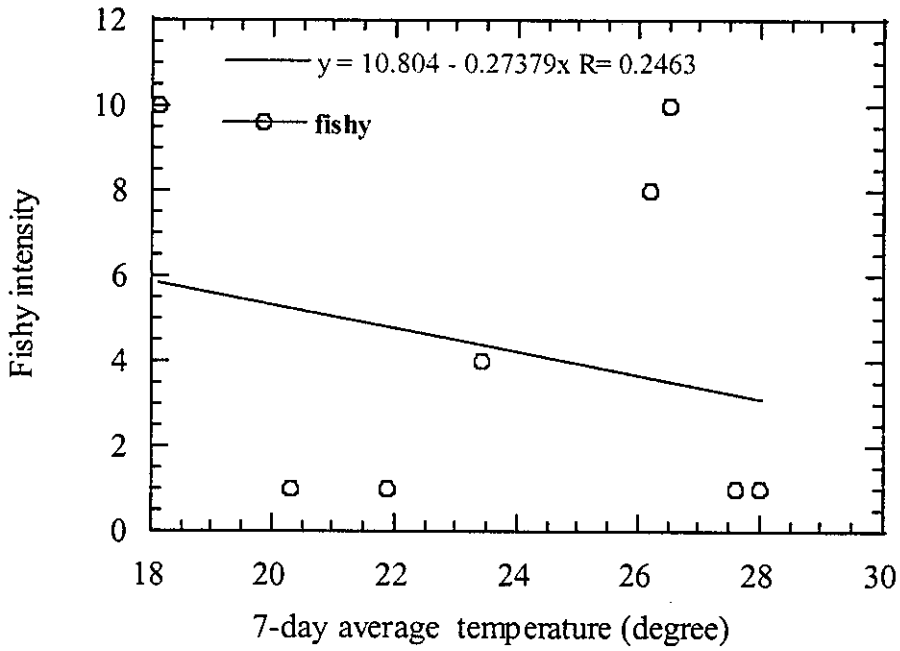


圖 12 港西原水魚腥味強度與溫度的關係

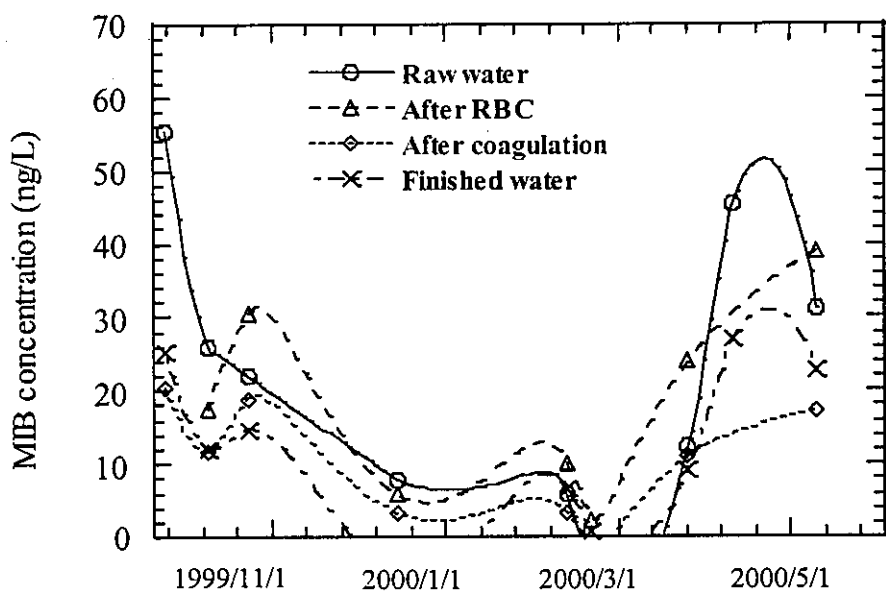


圖 13 港西水廠各處理單元之 MIB 濃度變化

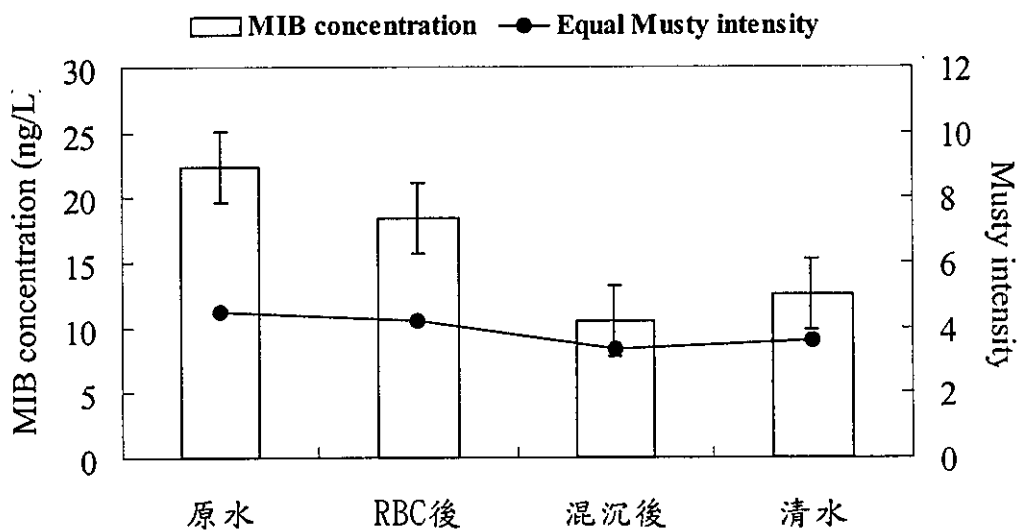


圖 14 港西水廠各程序之 MIB 濃度及換算後之土霉味強度

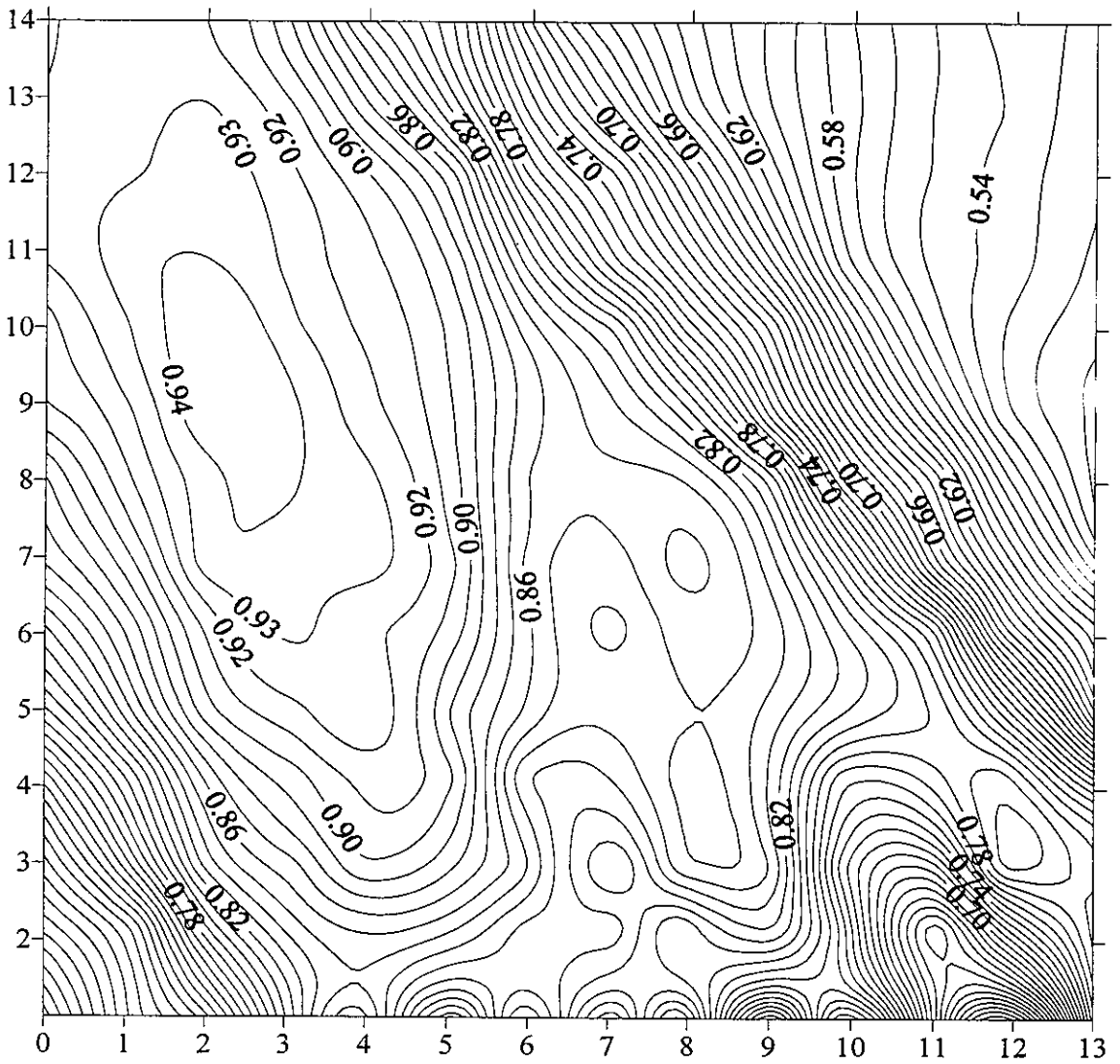


圖 15 鳳山原水的 MIB 濃度與溫度的 R^2 值之 3 維分析

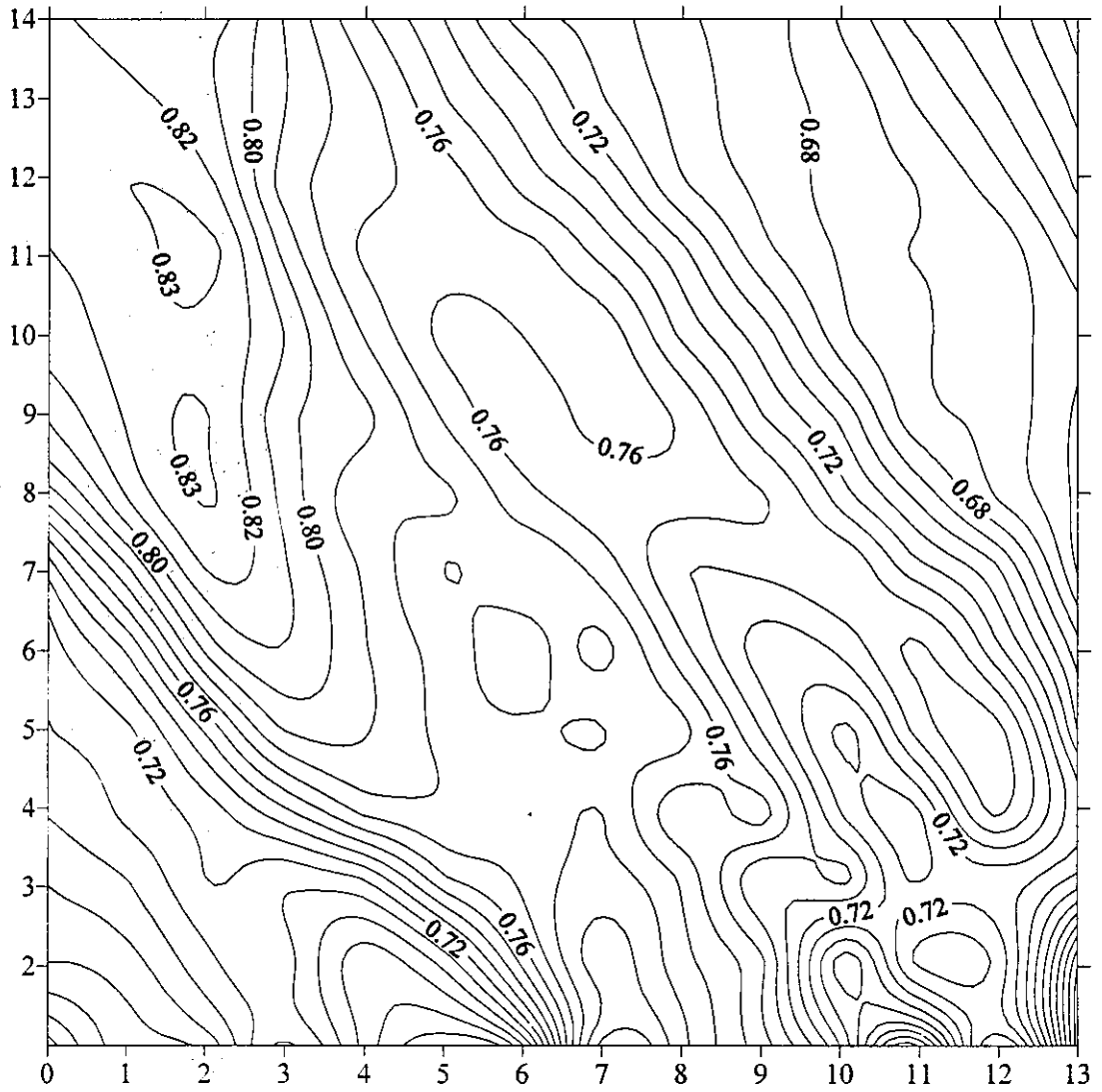


圖 16 港西原水的 MIB 濃度與溫度的 R^2 值之 3 維分析