

影響鳳山水庫土霉味物質 2-MIB 之環境因子探討

童淑珠^{1,2}、楊豐誠¹、劉家玲¹、林財富³

¹成功大學環境工程學系研究生

²崑山科技大學環境工程系講師

³成功大學環境工程學系副教授

摘要

本研究分析鳳山水庫中臭味物質與環境因子之相關性。研究中首先針對鳳山水庫原水進行多次採樣(1999 年 10 月至 2001 年 4 月)，使用固態微萃取法(Solid Phase Micro-Extraction, SPME)濃縮待測物質，再配合氣相層析質譜儀(GC/MSD)進行土霉味物質 2-MIB 之定量。研究中並收集當地氣象資料及現場水質水量資料，氣象資料包含氣溫、日照、降雨、風速、輻射量等，水量及水質資料包含水溫、水位、進水量、濁度、色度、臭度、酸鹼度、氯鹽、溶氧、游離氨氮、生化需氧量、化學需氧量、亞鐵離子、亞錳離子、比導電度、大腸菌類數及總菌數等。所收集到之環境因子與水中 2-MIB 濃度進行逐步迴歸分析。分析結果顯示，主要影響水中 2-MIB 濃度之因子為水溫與氣溫，且水溫與氣溫呈高度相關性。

為進一步瞭解所篩選出之氣象因子與 2-MIB 的關係，研究中並將歷次採樣所檢測的 2-MIB 濃度與日平均氣溫作迴歸，迴歸結果之相關係數值因所用的日平均溫度起始日與天數而有所不同。得到的迴歸線可有效描述採樣日之前 2 天至前 9 天，平均氣溫與 2-MIB 對數濃度的相關性最佳($R^2 > 0.9$)。若將 1999 年 10 月至 2001 年 4 月間 2-MIB 濃度與平均氣溫之關係做為預測模式，結果發現可預測 90 年 5 月至 8 月的 MIB 濃度，實測值皆落在 95%的預測範圍內。

前言

自來水水源的臭味可能是微生物或化學物質所造成(Suffet and Mallevialle,1995)，前者如藍綠細菌、藻類及放射線菌生長代謝所造成的臭味，後者則如消毒劑或化學物質洩漏等因素。而南部淨水場水源中的臭味問題，以微生物代謝物為主要的來源(陳與曾，1982；溫氏，1995b；高與林，1998；汪與林，2000)。微生物造成的臭味包括鞭毛藻類及少數矽藻產生的芳香臭，綠藻類所產生的青草臭，矽藻所產生的魚腥臭及放射菌及藍綠細菌產生的土臭味(Suffet and Mallevialle,1995；Mallevialle and Suffet,1987)。其中土臭味是最常發生於飲用水水源的一種微生物代謝物質，在許多造成土臭味的物質中，2-MIB (2-methylisobornel)是最常見的種類之一，南部的東港溪、鳳山水庫及澄清湖等水源，也曾被偵測到有 2-MIB 的存在(汪與林，2000；楊與林，2001)。經過長期監測的結果，鳳山水庫水源之土臭味強度被發現會隨季節而有所變動(陳與曾，1982；溫氏，1995b；高與林，1998；汪與林，2000)，因此推測臭味物質濃度應與季節性變動的水質有關係。本研究希望能利用簡單的統計模式，分析水質及氣候參數與水中 2-MIB 濃度之關係，期望不需複雜的分析方法即能得知 2-MIB 的濃度，以助於自來水廠處理臭味事件採取適當的應變處理措施。

實驗設備與方法

固相微萃取法

臭味物質 2-MIB 的分析包含濃縮步驟及氣相層析質譜儀定量分析，本研究採用固態微萃取法(Solid Phase Micro-Extraction, SPME)濃縮水中超微量的臭味物質，其原理乃利用吸附纖維對分析物種有高的選擇特性，而達到濃縮的目的，因此必須根據不同臭味化合物的種類特性不同，選擇不同的吸附纖維材質。本研究使用 Suplco 公司所製的 No.57348-UF 吸附纖維，其材質為 divinylbenzene/carboxen/polydimethylsiloxane 三層構造，實驗時參照 Lloyd(1998)之分析方法，但反應瓶更改為內外雙層，利用恆溫循環水

槽(Type TLC-10D, Wisdom apparatus MFG company)使定溫水流經外瓶，以提供濃縮過程更穩定的恆溫環境。反應瓶內瓶實際的容量為 325ml，分析水樣為 200ml，並加入 50g 的 NaCl 以增加萃取效率，將系統置於 50°C 的恆溫水浴中，再將吸附纖維伸出以吸附反應瓶頂部空間的 2-MIB，吸附平衡 30 分鐘。SPME 裝置請參考汪氏(2000)或楊氏(2001)。

氣相層析質譜儀定量分析

實驗中使用氣相層析儀(HP-6890)及質譜檢測器(HP-5973)。吸附纖維恆溫吸附 30 分鐘後，將吸附纖維打入氣相層析儀，樣品注入口的溫度設定 250°C 以脫附臭味物質。層析儀所使用的毛細分離管材質為 HP-5MS 5% Phenyl Methyl Siloxane，管長 30 公分，內徑 0.25mm，薄膜厚度 0.25 μ m，可承受溫度至 325°C。層析儀的烘箱(oven)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，分析時間共 29.25 分鐘。層析儀之載流氣體為氮氣，固定流量 20ml/min，採不分流(splitless)，注入口壓力為 4.9psi。MSD 掃描範圍 40~200amu。

逐步迴歸分析

複迴歸分析法主要是研究一群預測變數與反應變數之間的關係，而篩選預測變數的方法包括向前選擇(forward selection)、向後刪除(backward elimination)及逐步迴歸(stepwise regression)等三種程序。進行向前選擇程序時，當一個變數進入模式後便留在模式中，若預測變數間相關性很大時，因變數間的交互作用而導致較後進入模式的變數使先前進入模式的變數顯得不重要，向前選擇法無法排除此可能性。逐步迴歸分析修正了向前選擇法的缺失，即新變數進入模式時，先前進入模式的變數都會再確認其對於模式的重要性，並決定此變數的去留。逐步迴歸已漸漸成為搜尋變數組合的標準程序。因此本研究擬使用逐步迴歸分析找出個參數與水中 2-MIB 之關係。茲將逐步迴歸的程序以三個變數的複迴歸分析依下列三個步驟說明之：

1. 首先建立單一變數之簡單線性模式，以找出與反應變數關係最大的起始變數，三變數所建立的單變數方程式為：

$$\mu_{Y|X_1} = \beta_0 + \beta_1 X_1$$

$$\mu_{Y|X_2} = \beta_0 + \beta_2 X_2$$

$$\mu_{Y|X_3} = \beta_0 + \beta_3 X_3$$

選擇上述相關係數 R^2 值最大的模式，然後進行以下的統計檢定

$$H_0 : \mu_Y = \beta_0$$

$$H_1 : \mu_Y = \beta_0 + \beta_1 X_1$$

選定一信賴係數(如 0.95)，計算 t 統計數值，若拒絕 $H_0(\beta_1 \neq 0)$ ，則變數 X_1 被選入模式中。

2. 建立兩個變數的模式，以選擇加入模式的第二個變數，需再確認起始變數 X_1 的適切性。起始變數 X_1 與其餘兩變數(X_2 、 X_3)所建立的二變數模式如下：

$$\mu_{Y|X_1, X_2} = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2$$

$$\mu_{Y|X_1, X_3} = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_3 X_3$$

選擇其中 R^2 值較大的模式並進行以下統計檢定

$$H_0 : \mu_{Y|X_1} = \beta_0 + \beta_1 X_1$$

$$H_1 : \mu_{Y|X_1, X_2} = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2$$

如拒絕 $H_0(\beta_2 \neq 0)$ ，按逐步迴歸原則需再確認變數 X_2 留在模式中之適切性，檢定如下

$$H_0 : \mu_{Y|X_2} = \beta_0 + \beta_2 X_2$$

$$H_1 : \mu_{Y|X_1, X_2} = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2$$

如拒絕 $H_0(\beta_1 \neq 0)$ ，則 X_1 仍需留在模式中。

3. 建立包含三變數的模式，以選擇加入模式的第三個變數，並再確認 X_1 及 X_2 之適切性。

X_1 、 X_2 、 X_3 所建立的三變數模式如下：

$$\mu_{Y|X_1, X_2, X_3} = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \beta_3 X_3$$

進行檢定

$$H_0 : \mu_{Y|X_1, X_2} = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2$$

$$H_1 : \mu_{Y|X_1, X_2, X_3} = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \beta_3 X_3$$

拒絕 $H_0(\beta_3 \neq 0)$ 表示 X_3 包含於此模式中，確認 X_2 是否仍需留在模式中，檢定如下

$$H_0: \mu_{Y|X_1, X_2, X_3} = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_3 X_3$$

$$H_1: \mu_{Y|X_1, X_2, X_3} = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \beta_3 X_3$$

拒絕 H_0 ($\beta_2 \neq 0$) 表示 X_2 需留在模式中，進一步確認 X_1 是否仍需留在模式中，檢定如下

$$H_0: \mu_{Y|X_1, X_2, X_3} = \beta_0 + \beta_2 X_2 + \beta_3 X_3$$

$$H_1: \mu_{Y|X_1, X_2, X_3} = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \beta_3 X_3$$

假設 X_1 與 X_3 之相關性甚大，則無法拒絕 H_0 ($\beta_1 = 0$)， X_1 從模式中移除，因此得知此模式最佳的預測變數組合為 X_2 與 X_3 。

結果與討論

影響 MIB 濃度的因子篩選

本研究所考慮的影響水中 2-MIB 濃度之參數，包括有水質及氣象兩大類，前者取自第七區自來水管理處鳳山水庫現場水質監測資料，後者取自台南氣象站高雄測站監測資料。水質資料包含水溫、濁度、色度、臭度、酸鹼度、氯鹽、溶氧、游離氨氮、生化需氧量、化學需氧量、亞鐵離子、亞錳離子、比導電度、大腸菌類數及總菌數等十五項，氣象資料包含日均溫、降雨、日照時間、輻射量及風速等五項。文獻中(Suffet et al., 1999)顯示自來水水源的 MIB 是由水中的藻類或放線菌代謝所造成的，而微生物的生長與環境因子(溫度、照度、有機物、營養鹽)息息相關，因此採樣日的 MIB 濃度應與採樣前的環境特性有關聯。據此，吾人將採樣前 1 日至前 7 日，共 7 日平均水質及平均氣象數值，以統計軟體 SPSS 線性迴歸之逐步迴歸分析方法進行因子篩選，其步驟如下：

1. 將十五項水質項目與 MIB 濃度進行迴歸分析，藉由模式之變異數分析與各變數之係數 95%信賴度的 t 檢定，由表 1~表 4 篩選出影響 MIB 濃度的水質項目有水溫、比導電度及色度等三項，MIB 濃度與此三項水質所建立的線性模式為： $MIB = -155.373 + 8.408 \times \text{平均水溫} - 0.193 \times \text{比導電度} + 3.297 \times \text{色度}$ ，其相關係數(R^2)=0.91。
2. 依據 Webeler-Fechner 定律顯示，臭味物質之臭味強度與其濃度的對數值成正比(Theimer, 1982)，吾人遂將步驟 1 之 MIB 濃度修正為 $\log(MIB)$ ，再重新進行步驟 1 之迴歸分析，結果發現 $\log(MIB)$ 僅與平均水溫有關，見表 5。

3.將氣溫、日照時間、輻射量、風速、(日照時間*輻射量)等五項氣象資料，重複步驟 1 及步驟 2，結果顯示不論是 MIB 或是 $\log(\text{MIB})$ 都僅與平均氣溫有關，見表 6、表 7。

欲確認步驟 1 所得的結果是否可建立一預測模式，取採樣當天與前 1~6 日為起始日至起始日前 1~13 日的平均水質與 MIB 進行迴歸分析，經逐步迴歸結果，MIB 只確認與平均水溫有線性關係，其他二項水質(比導電度、色度)則與 MIB 的關係不甚確定，於是本研究捨棄其他水質項目，僅考慮水溫、氣溫與 MIB、 $\log(\text{MIB})$ 的關係，以尋求一模式預測 MIB 的濃度。一般 t 檢定與 F 檢定都設定為 95% 的信賴度，當顯著性(p 值)小於 0.05 即表示線性方程式的適切性高，由表 8 的結果顯見氣溫與 $\log(\text{MIB})$ 的相關性最佳。

MIB 預測模式之預測變數的遴選

從上述初步分析結果可知 MIB 的濃度與氣溫及水溫的相關性最大，且由圖 1 可知水溫與氣溫非獨立變數，另因為氣溫資料一般較水溫資料易取得，因此選擇平均氣溫做為預測模式之預測變數。研究中將歷次採樣所得之 MIB 濃度與氣溫作迴歸，平均溫度使用的起始日為當天至前 6 天，天數為當天至前 13 天，因開始日期與平均天數不同，會有不同的相關係數 R^2 值，圖 2 為鳳山淨水場原水歷次 $\log(\text{MIB})$ 與平均氣溫線性迴歸的 R^2 值以二次式迴歸所得的結果，X 軸表採樣的前 N 日做為溫度計算的起始日，而 Y 軸表示連續採用的天數。

最佳預測模式之建立

由圖 2 可知採樣日之前 2 天至前 9 天，平均氣溫與 $\log(2\text{-MIB})$ 的相關性最佳，迴歸方程式之 F 檢定與係數之 t 檢定都在合理的範圍，顯著性小於 0.05。本研究利用此程序將 89 年 10 月~91 年 4 月採樣分析的 2-MIB 濃度與氣溫 29 建立關係式，結果可得到以下方程式： $\log(2\text{-MIB}) = -0.352 + 0.084 \times \text{氣溫 } 29$ ，其結果如圖 3 所示，結果顯示與關係式相符。並應用此方程式預測 90 年 5 月~8 月的 MIB 濃度，發現模式有極佳的預測

結果，實測值皆位於 95%預測區間，75%的實測值位於 95%信賴區間，見圖 4，顯示此方程式的應用性佳。

結論與建議

由上述的分析結果，綜合以下三點結論：

1. 將收集的氣象與水質參數以逐步迴歸分析，所遴選出的預測變數為水溫與氣溫，即 2-MIB 或 $\log(2\text{-MIB})$ 僅與水溫、氣溫有關。
2. 88 年 10 月~90 年 4 月 2-MIB 實測濃度與氣溫 29 所迴歸的相關係數最大，氣溫 29 為採樣前 2 天至前 9 天共 8 日的平均氣溫
3. 將 88 年 10 月~90 年 4 月分析的 MIB 與氣溫 29 建立預測模式 $\log(2\text{-MIB}) = -0.352 + 0.084 \times \text{氣溫 } 29 (R^2 = 0.74)$ ，預測 90 年 5 月~8 月的 2-MIB 濃度，實測值皆位於 95%預測區間。

本研究所建立的 2-MIB 濃度預測模式目前僅知對氣溫 29 在 25°C 以上有較佳的預測，至於氣溫 29 在 25°C 以下的預測結果需進一步追蹤，才能評估此預測模式用於現場的可行性。此模式僅適用於鳳山水庫，因知 2-MIB 為藻類或放線菌所代謝的產物，尤其以藻類為主，藻類的生長受水溫、照度及營養鹽影響甚劇，而各水庫的藻種及豐度差異很大，需有長期的監測資料才能建立符合水質特性的預測模式。

表 1. 水質與 MIB 逐步迴歸所選入的水質項目

模式	選入的變數	刪除的變數	方法
1	水溫17		逐步迴歸分析法 (準則：F-選入的機率 ≤ 0.05 ，F-刪除的機率 ≥ 0.100)。
2	比導電導		
3	色度17		
4	氮鹽17		

a. 依變數：MIB

表 2. 表 1 之模式摘要

模式	R	R 平方	調過後的 R 平方	估計的標準誤
1	.869 ^a	.754	.734	14.1702
2	.917 ^b	.841	.812	11.9109
3	.952 ^c	.906	.878	9.5963
4	.980 ^d	.960	.943	6.5691

- a. 預測變數：(常數), 水溫17
- b. 預測變數：(常數), 水溫17, 比導電導
- c. 預測變數：(常數), 水溫17, 比導電導, 色度17
- d. 預測變數：(常數), 水溫17, 比導電導, 色度17, 氯鹽17

表 3. 表 1 各模式的變異數分析

模式		平方和	自由度	平均平方和	F 檢定	顯著性
1	迴歸	7397.863	1	7397.863	36.843	.000 ^a
	殘差	2409.527	12	200.794		
	總和	9807.391	13			
2	迴歸	8246.830	2	4123.415	29.065	.000 ^b
	殘差	1560.561	11	141.869		
	總和	9807.391	13			
3	迴歸	8886.492	3	2962.164	32.166	.000 ^c
	殘差	920.899	10	92.090		
	總和	9807.391	13			
4	迴歸	9419.017	4	2354.754	54.568	.000 ^d
	殘差	388.374	9	43.153		
	總和	9807.391	13			

- a. 預測變數：(常數), 水溫17
- b. 預測變數：(常數), 水溫17, 比導電導
- c. 預測變數：(常數), 水溫17, 比導電導, 色度17
- d. 預測變數：(常數), 水溫17, 比導電導, 色度17, 氯鹽17
- e. 依變數：MIB

表 4. 表 1 各模式之係數

模式		未標準化係數		標準化係數	t	顯著性
		B 之估計值	標準誤	Beta 分配		
1	(常數)	-243.516	46.281		-5.262	.000
	水溫17	11.099	1.829	.869	6.070	.000
2	(常數)	-141.433	57.051		-2.479	.031
	水溫17	10.052	1.596	.787	6.300	.000
	比導電導	-.121	.049	-.305	-2.446	.032
3	(常數)	-155.373	46.268		-3.358	.007
	水溫17	8.408	1.429	.658	5.885	.000
	比導電導	-.193	.048	-.490	-3.997	.003
	色度17	3.927	1.490	.321	2.636	.025
4	(常數)	55.713	67.925		.820	.433
	水溫17	4.546	1.472	.356	3.089	.013
	比導電導	-.489	.090	-1.238	-5.408	.000
	色度17	4.899	1.057	.400	4.635	.001
	氯鹽17	1.474	.420	.723	3.513	.007

- a. 依變數：MIB

表 5.水質與 log(MIB)逐步迴歸所選擇的變數

模式	選入的變數	刪除的變數	方法
1	水溫17		逐步迴歸分析法 (準則: F-選入的機率 $\leq .050$, F-刪除的機率 $\geq .100$)。

a. 依變數: LOGMIB

表 6.氣溫與 MIB 逐步迴歸所選擇的變數^a

模式	選入的變數	刪除的變數	方法
1	氣溫		逐步迴歸分析法 (準則: F-選入的機率 $\leq .050$, F-刪除的機率 $\geq .100$)。

a. 依變數: MIB

表 7.氣溫與 log(MIB)逐步迴歸所選擇的變數^a

模式	選入的變數	刪除的變數	方法
1	氣溫		逐步迴歸分析法 (準則: F-選入的機率 $\leq .050$, F-刪除的機率 $\geq .100$)。

a. 依變數: LOGMIB

表 8.水溫、氣溫與 MIB、log(MIB)的迴歸模式

預測變數	反應變數	相關係數 R ²	係數	t test		F test	
				t value	p value	F value	p value
水溫 17	MIB	0.754	常數-234.516	-5.262	0.000	36.843	0.000
			水溫 11.099	6.070	0.000		
水溫 17	log(MIB)	0.752	常數-1.834	-3.352	0.006	36.299	0.000
			水溫 0.130	6.025	0.000		
氣溫 17	MIB	0.794	常數-108.744	-4.628	0.001	38.580	0.000
			氣溫 6.338	6.211	0.000		
氣溫 17	log(MIB)	0.893	常數-0.327	-1.685	0.023	83.286	0.000
			氣溫 0.0769	9.216	0.000		

水溫 17 為採樣前 1 日至前 7 日，共 7 日之平均水溫

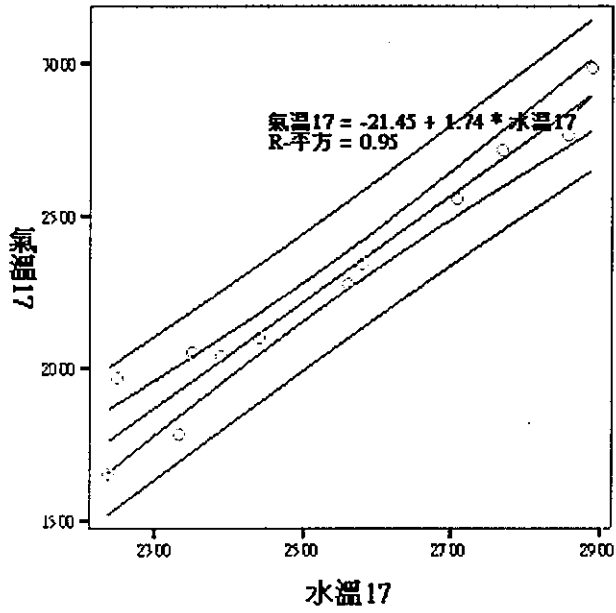


圖 1.氣溫與水溫的相關性

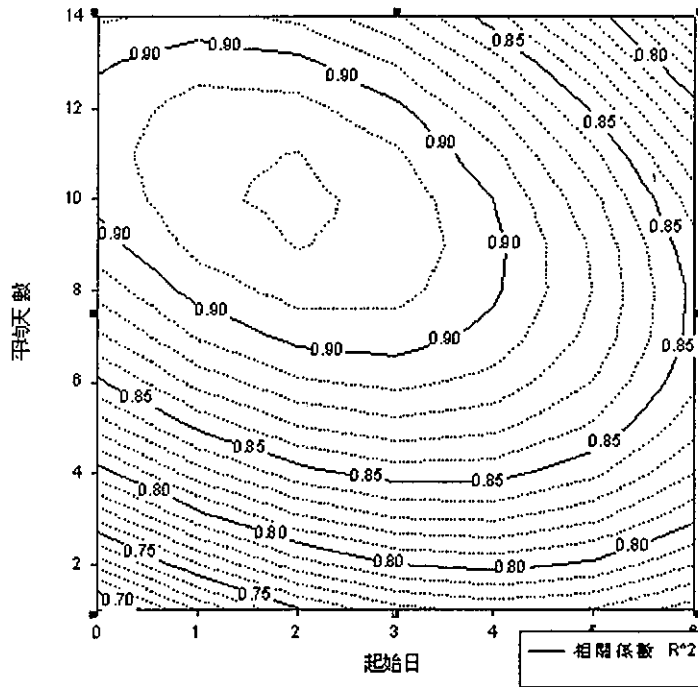


圖 2.鳳山原水 log(MIB 濃度)與氣溫的 R² 值之 3 維分析

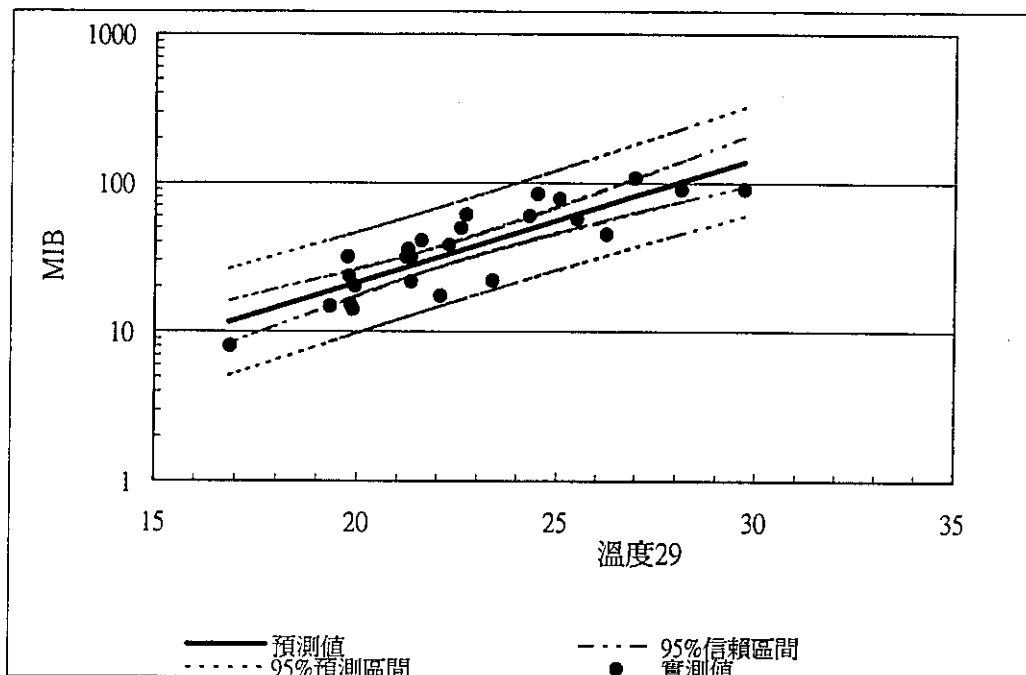


圖 3.預測模式之建立

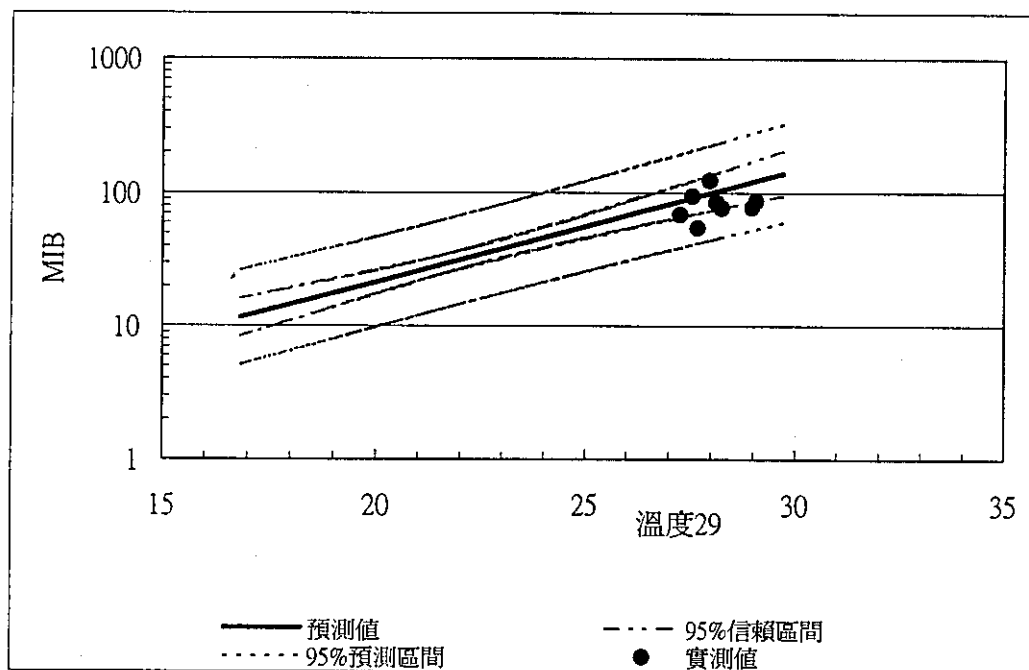


圖 4.預測結果

致謝

本研究承蒙國科會(NSC-89-2211-E-006-115)及中興顧問社(EV-6044)補助經費，特此致謝。

參考文獻

- Lloyd, S.W., Lea, J.M., Zimba, P.V. and Grimm, C.C. (1998) "Rapid analysis of geosmin and 2-methylisoborneolo in water using solid phase micro extraction procedure", *Wat. Res.*, 32(7), 2104-2146.
- Theimer, E.T. eds. (1982) *Fragrance Chemistry*. Academic Press .New York.
- Mallevalle, J. and Suffet, I.H. (1987) "Identification of taste and odor compounds in the drinking water", American Water Works Association Research Foundation and Lyonnaise des Eaux, Denver, Colo., USA
- Suffet, I.H., Mallevalle, J. and Kawczynski, E. (1995) "Advances in taste-and odor treatment and control", American Water Works Association Research Foundation Lyonnaise des Eaux..
- Suffet, I.H., Djanette, K. and Auguste, B. (1999) "The drinking water taste and odor wheel for the millennium: beyond geosmin and 2-methylborneol", *Wat. Sci. Tech.* Vol. 40, 1-13.
- Walpole, R.E., Myers, R.H. and Myers, S.L." *Probability and Statistics for Engineers and Scientists*" 6th, Prentice Hall, Inc. 1999
- 陳是瑩、曾怡禎(1982)澄清湖浮游植物的生態及其產量之研究 I：澄清湖浮游植物的季節性變化與阻塞水場濾池藻類的研究，*生物科學*，第 19 卷，pp.1-20.
- 溫清光等(1995b)鳳山水庫曝氣工程效益評估，國立成功大學環境工程研究所研究報告.
- 高小萍、林財富(1998)水中異臭臭味物質 geosmin 及 2-MIB 分析技術之研究，第十六屆自來水研討會論文集，pp.283-300.
- 汪俊育、林財富(2000)鳳山與港西臭味物質之研究，第十七屆自來水研討會論文集，pp.49-66。
- 汪俊育(2000)南部地區代表性水源臭味問題之研究，國立成功大學環境工程系碩士論文。
- 楊豐誠(2001)利用粉撞活性碳去除原水中 MIB 之研究，國立成功大學環境工程系碩士論文。
- 王慧君等"統計學"，高立圖書出版，民國 88 年 1 月。