

表1 各クロラミン生成の調製条件

	Cl/N	pH
遊離塩素	-	6.7
モノクロラミン	5	7.0
ジクロラミン	9.6	6.7
トリクロラミン	12	3.0

#### (4) 分析方法

遊離塩素とクロラミン濃度の定量は、DPD (N,N-ジエチルフェニレンジアミン) 比色法により行った。pHを7に合わせるためリン酸緩衝液をDPD指示薬と混和し、試料水を添加したのち分光光度計 (DR/4000, HACH社製) で波長510nmの吸光度を測定する。予め遊離塩素で作成した検量線を用いて、遊離塩素、クロラミン濃度(mg-Cl<sub>2</sub>/L)を算出した。DPD法の特徴として、クロラミンの化学種の違いによって反応性が異なることを利用して、分別定量ができることがある。遊離塩素・モノクロラミン・ジクロラミン・トリクロラミンの分別定量については、Standard Methods (21st Ed.; APHA, AWWA, WEF, 2005)に準拠した。なお、DPDは遊離塩素やクロラミン類以外の物質とも反応して呈色する場合もあるが、その影響は微小であるため無視した。

アンモニア態窒素の定量は、簡便法の一つであるサリチル酸法により行った。測定装置には分光光度計を用い、試料水にアンモニア性サリチル酸パウダーピロー (HACH社製) を添加、ガラス瓶に移して密栓し、よく混和して3分静置する。その後、アンモニア性シアヌール酸パウダーピロー (HACH社製) を添加して再度よく混和し、15分静置したのち、波長655nmの吸光度を測ることにより定量した。なお本法では、アンモニア態窒素をモノクロラミンへと酸化し、そのモノクロラミンを試薬で緑色に発色させることにより定量を行うため、モノクロラミンの存在下では適切な定量を行うことはできない。そのため、モノクロラミンの存在下においては、アンモニア態窒素の定量は行わなかつ

た。

#### C. 研究結果およびD. 考察

遊離塩素 (初期濃度: 2.0mg-Cl<sub>2</sub>/L) に活性炭を添加した後の遊離塩素濃度の経時変化について図2に示す。通常炭よりも微粉炭の方が遊離塩素濃度の減少速度が大きかった。

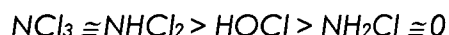
次に、微粉炭添加によるモノクロラミン濃度の経時変化を図3に示す。モノクロラミンは微粉炭5mg/Lを添加しても濃度は減少しなかった。本研究においては、モノクロラミン存在下においてアンモニア濃度の分析は行っていないものの、モノクロラミン濃度の変化から見ると、モノクロラミンが活性炭により分解してアンモニアに戻るといった現象は見られなかった。また、通常炭を用いた実験は行っていないものの、遊離塩素濃度の結果より微粉炭よりも通常炭の方が反応速度が大きくなるということは考えにくいので、通常炭においても同様の結果が得られると考えられる。

これらのことより、モノクロラミンが卓越して残留するような条件下では、モノクロラミンは分解されにくい。その上、そもそも窒素との当量よりも塩素添加量が少ないことから、アンモニアが残存していると考えられ、アンモニア態窒素除去という本研究の目的は達成されないと考えられた。さらに、モノクロラミンに対して再度遊離塩素を添加するとジクロラミンを生じることからも、モノクロラミンが卓越する条件においては本方法は不適と考えられる。

次に、活性炭添加前後のクロラミン濃度の経時変化について、ジクロラミンの場合を図4、トリクロラミンの場合を図5に示す。ジクロラミン、トリクロラミンについては活性炭添加により、経時的な濃度の減少がみられた。また、同量の活性炭添加では、通常炭よりも微粉炭の方が分解速度が優れていることが示された。特にトリクロラミンの分解速度でその差が顕著であった。

次に、クロラミンと遊離塩素について、活性

炭による分解反応が一次反応であると仮定し、それらの分解速度を算出した(図 6). その結果、一次反応速度定数の大きさは



の順となった。これは Snoeyink and Suidan (1975)の次の報告に似た傾向であった。



しかし、本研究では pH 等の条件が揃っておらず、活性炭によるクロラミン・遊離塩素の分解速度を定量的に評価するには至っていない。よって、一次反応であるのかも含め、今後の検討が必要である。

なおアンモニアの除去について、簡便法によりアンモニア態窒素濃度を分析した結果では、ジクロラミン、トリクロラミンの分解後(活性炭添加 60 分後)においてはアンモニア態窒素は検出されなかった。よって、すべて窒素(N<sub>2</sub>)に還元され排出されたと推測される。ただし、アンモニア態窒素濃度は簡便法による分析結果であるため、今後さらなる検討が必要である。

これらの結果より、塩素とアンモニアの反応が完了していない場合であっても、ジクロラミンが卓越して残留している場合であればこれを活性炭添加により還元分解し、かつアンモニア態窒素を残留させないことが可能であることが示された。さらに、トリクロラミンが生成してもこれを同様に分解可能で、アンモニア態窒素が残留しないことが分かった。

## E. 結論

本研究においては、アンモニア態窒素の物理化学的除去方法としての塩素と粉末活性炭の添加による除去性について検討を行った。粉末活性炭としては、市販の粉末活性炭(通常炭)と微粉化活性炭(微粉炭)を使用した。その結果、以下の知見が得られた。(1)モノクロラミンについては微粉炭の添加によっても濃度に変化が見られなかったのに対し、ジクロラミン、トリク

ロラミンにおいては粉末活性炭添加後に経時的な濃度の減少が見られた。(2)ジクロラミン、トリクロラミン分解後、アンモニア態窒素は簡易分析法において検出されなかった。(3)活性炭の微粉化によりクロラミンと遊離塩素の分解除去性が向上し、特にジクロラミン・トリクロラミンに対してその効果が大きかった。これらの結果から、アンモニアを含む原水に対して、ジクロラミン・トリクロラミンが卓越して残留するように塩素を添加することによって、これら2種のクロラミンを粉末活性炭により分解除去することができ、かつ水中にアンモニア態窒素が残留しないということが示唆された。その際、粉末活性炭の微粉化はクロラミン類の分解速度向上に寄与することが示された。

本研究においては、対象とした試料水は純水系であった。今後の課題としては、実際の河川水等に対して本処理方法が適用可能かどうかを検討することにある。特に環境水においては、トリハロメタンやハロ酢酸を初めとする塩素処理副生成物の前駆物質が存在するため、本法を適用する場合における、塩素処理副生成物の生成抑制あるいは生成後の除去の可能性について検討を行う必要がある。

## F. 健康危険情報

特になし

## G. 研究発表

### 1. 論文発表

- 1) Matsui, Y., Murai, K., Sasaki, H., Ohno, K. and Matsushita, T., Submicron-sized activated carbon particles for the rapid removal of chlorinous and earthy-musty compounds, *Journal of Water Supply: Research and Technology-AQUA*, accepted.
- 2) Matsushita, T., Matsui, Y., Ohno, K. and Sawaoka, D., Simultaneous removal of cyanobacteria and an earthy odor compound by a combination of activated carbon

adsorption, coagulation, and ceramic microfiltration, *Journal of Water Supply: Research and Technology-AQUA*, accepted.

2. 学会発表

1) Matsushita, T., Matsui, Y., Sawaoka, D. and Ohno, K., Release of a musty odor compound from cyanobacteria during ceramic microfiltration and its effective remove by a combination of activated

carbon adsorption, coagulation, and ceramic microfiltration, *Proceedings of 2nd IWA-ASPIRE Asia-Pacific Regional Group Conference & Exhibition*, #152, Perth, Australia, 28 October-1 November 2007.

H. 知的財産権の所得状況  
特になし

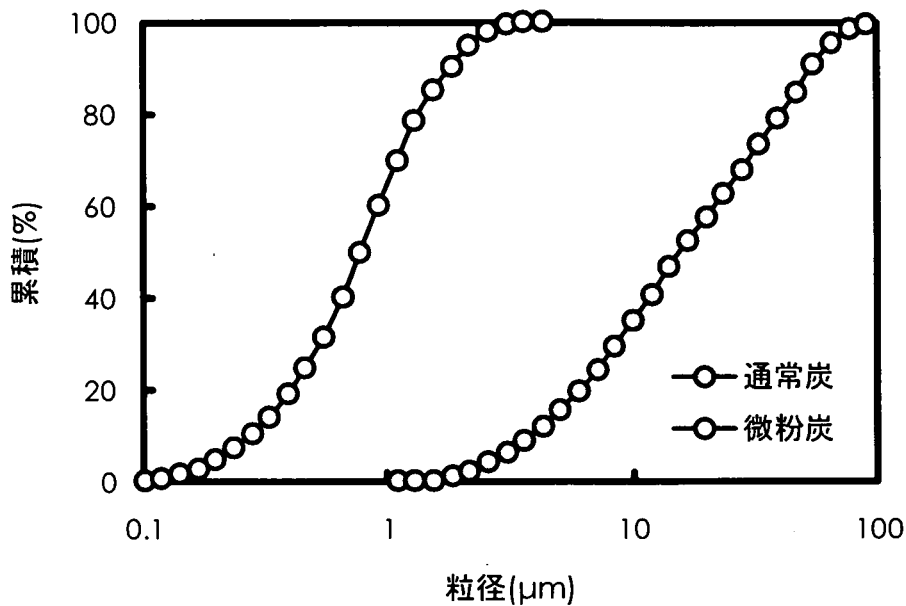


図1 通常炭と微粉炭の粒径分布

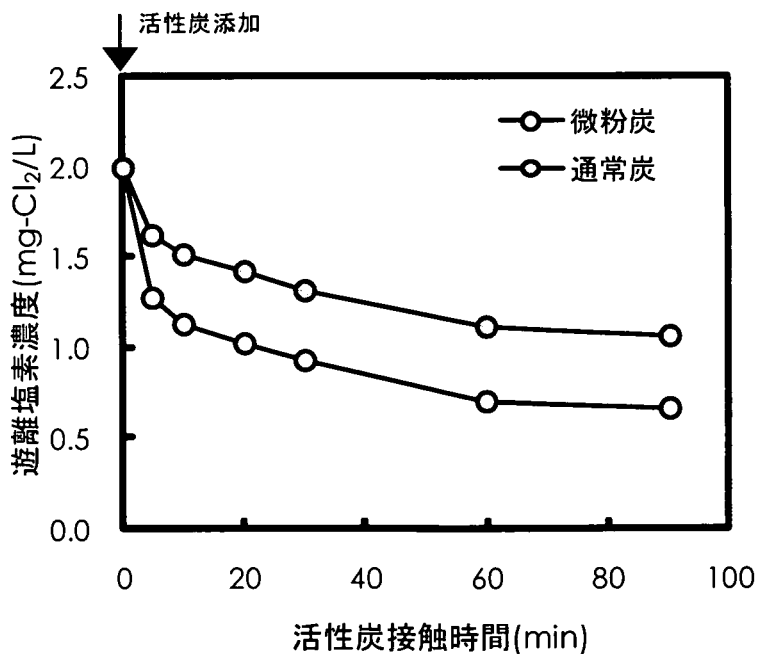


図2 活性炭添加後の遊離塩素濃度の経時変化

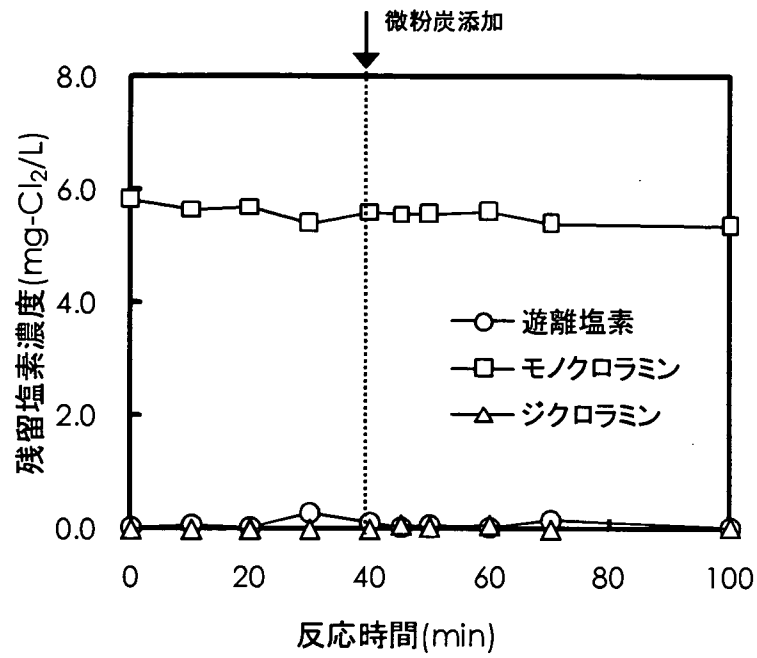


図3 微粉炭添加前後のモノクロラミン濃度経時変化

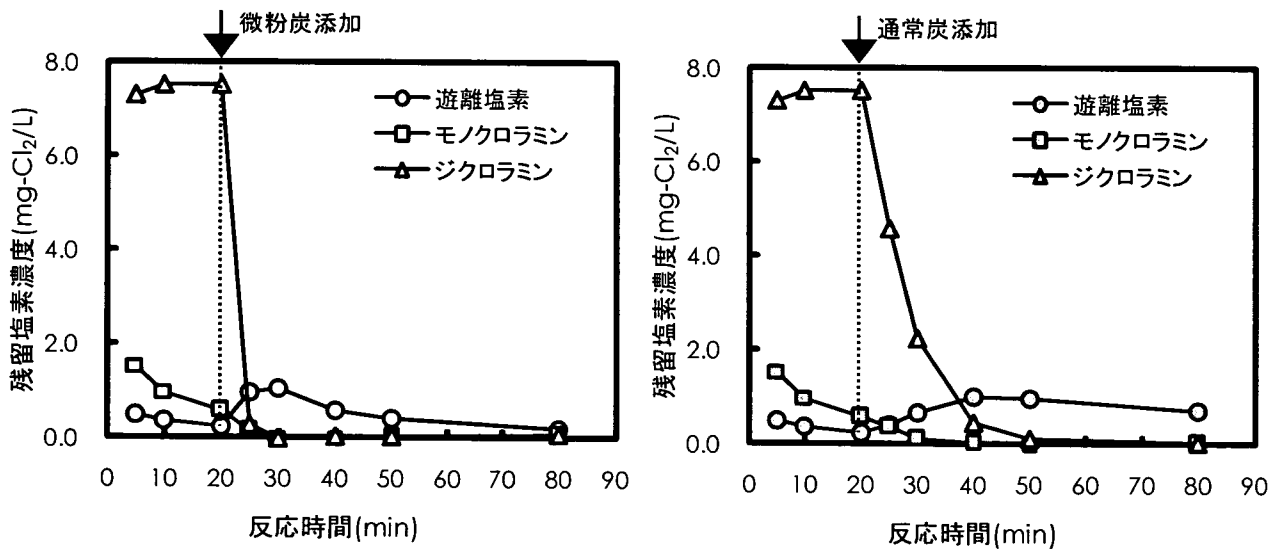


図4 活性炭添加後のジクロラミン濃度の経時変化 (左図: 微粉炭, 右図: 通常炭)

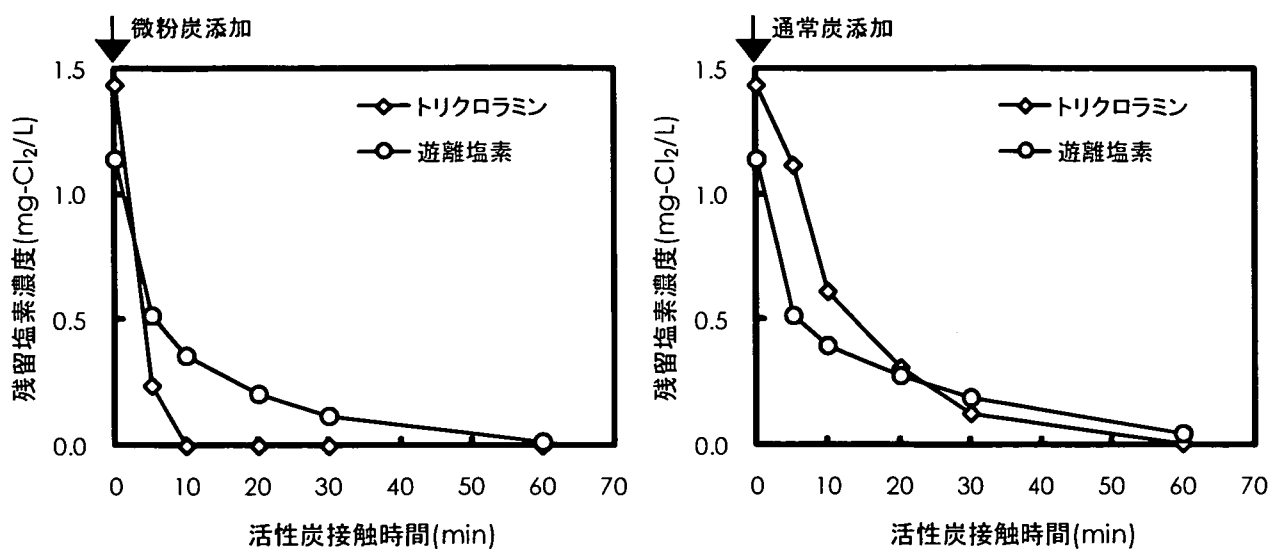


図5 活性炭添加後のトリクロロミン濃度の経時変化 (左図：微粉炭，右図：通常炭)

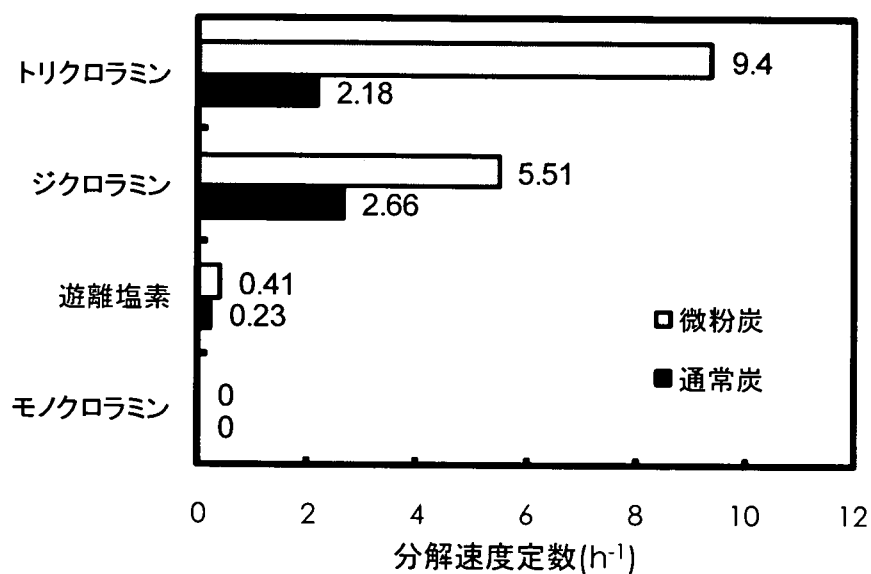


図6 クロロミンと遊離塩素の分解に一次反応を仮定した際の一次反応速度定数

### Ⅲ. 研究成果の刊行物・別刷

研究成果の刊行に関する一覧表

雑誌

発表者氏名	論文タイトル名	発表誌名	巻号	ページ	出版年
柳橋泰生、伊藤禎彦、宮本太一、越後信哉、大河内由	水道水の臭気測定における三点比較法の適用	環境衛生工学研究	21 (3)	35-38	2007
Matsui, Y, Murai, K., Sasaki, H., Ohno, K. and Matsushita, T.	Submicron-sized activated carbon particles for the rapid removal of chlorinous and earthy-musty compounds	Journal of Water Supply: Research and Technology -AQUA			accepted
Matsushita, T., Matsui, Y., Ohno, K. and Sawaoka, D.	Simultaneous removal of cyanobacteria and an earthy odor compound by a combination of activated carbon adsorption, coagulation, and ceramic microfiltration	Journal of Water Supply: Research and Technology -AQUA			accepted

## 1

## 水道水の臭気測定における三点比較法の適用

京都大学 柳橋泰生 伊藤禎彦 山本秀策特許事務所 宮本太一  
京都大学 越後信哉 大河内由美子

Application of triangle-tests to measurements of odor of tap water

Kyoto Univ. Yasuo YANAGIBASHI, Sadahiko ITOH,  
Shusaku Yamamoto Patent Attorneys Taichi MIYAMOTO  
Kyoto Univ. Shinya ECHIGO, Yumiko OHKOUCHI

**要旨**：水道水の臭気の測定を定量的、客観的、安定的に実施するため、三点比較法の適用を目指して確率論を用いた理論的考察、人工付臭水を用いた測定値の安定性に関する実験及び実際の水道水の臭気の測定を行った。理論的考察により、同じ希釈倍数において三点比較試験を2回行うことにより、三点比較法の欠点である偶然の正解の影響を大幅に小さくできることがわかった。水道水の異臭味の代表的な原因物質であるトリクロロミン及びジェオスミンにより人工的に付臭した試料を用いて、三点比較法を用いた場合と用いない場合で臭気強度を測定したところ、用いない場合はパネルが臭気の有無を判定するのに限界があることが示唆された。また、1週間後に同じパネルに対して同じ試料について測定したところ、三点比較法の方が臭気強度の測定値が安定している傾向が見られた。三点比較法を用いて実際の水道水の臭気強度を測定したところ、同時に測定したトリクロロミン濃度と高い相関のある測定値が得られ、実用性が裏付けられる結果となった。

キーワード：水道水、臭気、測定方法、三点比較法、トリクロロミン

Key Words: Tap Water, Odor, Measurement Method, Triangle-test, Trichloramine

## 1. はじめに

国民の飲用水としての水道水の使用が減少し、いわゆる水道水離れが進み、ボトルウォーターの消費量が増大している。水道水源の汚濁等により、水道水の異臭味被害が発生し、平成2年度には、全国の異臭味被害人口は2千万人を超えた<sup>1)</sup>。その後、水道事業体において高度浄水施設の導入が進むなどし、現在では、異臭味被害人口は2~3百万人程度に減少している<sup>2)</sup>。しかしながら、一旦、離れてしまった顧客は簡単には戻ってこない。顧客を取り戻すには、水道水の異臭味が改善されたことを客観的に示し、顧客とコミュニケーションを図り、顧客満足度を向上させることが重要であり、水道水の異臭味の客観的かつ説得力のある測定方法が必要とされている。

水道水の臭気の測定は、厚生労働省告示では、単純に、検査対象の水道水を入れたフラスコのヘッドスペースの臭気を鼻で嗅ぎ、異常でないかを判定することとされている<sup>2)</sup>。また、上水試験方法では、無臭の対照水と比較して、検水が無臭となるまで無臭味水で希釈した倍数(臭気強度)を測定する方法が示されている<sup>3)</sup>。一方、悪臭防止法では、事業場の排水の臭気測定法として、排水が含まれる試料水が入った1個のフラスコ及び無臭の対照水が入った2個のフラスコを用意し、パネルがフラスコのヘッドスペースの臭気を嗅ぎ、試料水が入ったフラスコをあてるという三点比較法が採用されている<sup>4)</sup>。試料水の希釈倍数を大きくし、パネルが試料水の入ったフラスコをあてることができなくなるまで試験を行い、閾値に相当する希釈倍数を求めるものである。

本研究は、水道水の臭気の測定を定量的、客観的、安定的に実施するため、三点比較法の適用を目指して理論的考察、人工付臭水を用いた実験、実際の水道水の臭気の測定を行い、実用性について検討したものである。

## 2. 偶然の正解の影響に関する確率論による考察

三点比較法の場合、パネルが実際には臭いの違いを認識していないのに関わらず、偶然に試料水が入ったフラスコをあてる可能性が3分の1存在する。各パネルの測定結果が本来の結果からずれてしまう確率は幾何分布を示す。

$$f(x) = p \cdot q^{x-1}$$

x : 当該パネルが無臭フラスコを選定するまでのフラスコ選定操作の数

p : 当該パネルが偶然に無臭フラスコを選定する確率



$q$  : 当該パネルが偶然に付臭フラスコを選定する確率

また、複数のパネルを用いて測定する場合、その測定値が本来の結果からずれてしまう確率は負の二項分布（パスカル分布）を示す。

$$f(x) = {}_{k+x-1}C_x p^k q^x$$

$x$  : パネルが偶然に付臭フラスコを選定した数の合計数

$k$  : パネルの人数

$p$  : 当該パネルが偶然に無臭フラスコを選定する確率

$q$  : 当該パネルが偶然に付臭フラスコを選定する確率

負の二項分布の平均  $E(x)$  及び標準偏差  $S(x)$  は次のとおりである。

$$E(x) = kq/p$$

$$S(x) = (kq)^{1/2} / p$$

複数のパネルで三点比較法により測定した場合、 $i$  人のパネルの1回の偶然の正解によるパネル全体の平均値（臭気強度）への影響は、パネルの人数で除した値となるので、臭気強度の測定値の本来の結果からのずれの平均及び標準偏差は次のとおりとなる。

$$\text{平均} : q/p$$

$$\text{標準偏差} : (q/k)^{1/2} / p$$

通常の三点比較法の場合、 $p=2/3$ 、 $q=1/3$  なるため、測定の際の次の希釈倍数との距離を  $i$  とした場合、平均は  $i/2$  ( $=0.5$ ) にまで達する。測定値の信頼性を高めるためには、偶然に正解する確率を無視できる程度に減ずる必要がある。このため、同じ希釈倍数で2回測定を実施し、2回とも的中してはじめて正解とみなす ( $p=8/9$ 、 $q=1/9$ ) と、偶然の正解による測定値のずれの平均は  $1/8$  ( $=0.125$ ) となる。3回では  $1/26$  ( $=0.038$ ) となる。なお、偶然の正解による測定値のずれの平均は、パネルの人数と関係がない。

同一希釈倍数における測定の数、パネルの数の違いによる測定値のずれの平均及び標準偏差を表1示した。

標準偏差は、1回の的中を正解とみなす場合と比べて、2回又は3回の的中を正解とみなす場合の方が大幅に小さくなるのがわかる。また、パネルの人数が多いほど標準偏差は小さくなるが、その効果は人数が多くなるに従って減衰する。

平均に標準偏差を加えた数値が0.5未満とする（四捨五入すると本来の測定値となる）ことを目標とすると、1回の的中を正解とみなす方法では、平均が0.5であるのでその目標を達成することはできず、2回の的中を正解とみなしパネルの人数を2人以上とすることが必要である。

表1 三点比較法の偶然の正解による臭気強度の測定値の影響

正解のみなし方 パネルの人数	同一希釈倍数で1回の的中 を正解とみなす		同一希釈倍数で2回の的中 を正解とみなす		同一希釈倍数で3回の的中 を正解とみなす	
	平均	標準偏差	平均	標準偏差	平均	標準偏差
i人	0.500	0.866	0.125	0.375	0.038	0.200
2人		0.612		0.265		0.141
3人		0.500		0.217		0.115
4人		0.433		0.188		0.100
5人		0.387		0.168		0.089
6人		0.354		0.153		0.082

### 3. 実験方法

#### 3.1 人工付臭水を用いた実験

上記の2の考察により、以下、同一希釈倍数で2回測定する三点比較法について検討した。三点比較法を用いる場合と用いない（三点比較を行わず臭気物質のみを入れたフラスコをパネルに与えて臭気の有無を判定してもらう（以下、「直接法」という。））場合の測定値の違い、また、異なる日に再度測定を実施した場合の測定値の変動を

調べるため実験を行った。無臭水に臭気物質（トリクロラミン、ジオスミン）を一定量加えた2種類の検体の臭気強度を測定した。パネルの人数は6人とした。希釈倍数は、3倍・10倍・30倍・100倍・300倍・1000倍で各パネルが無臭の判定（直接法）又は不正解（三点比較法）を出すまで実施した。1週間後に同一パネルに対して、同一の手順で作成した検体を用いて試験を実施し、測定値の変動を調べた。

### 3. 2 水道水の臭気の測定

ある都市の同一配水区域内の10地点（a～j）から水道水を採取し、各地点同一の3人のパネルを用いて臭気強度を三点比較法（同一希釈倍数で2回試験を行い、2回とも的中で正解）により測定した。測定は、残留塩素を除去せずに行った。同時に、遊離塩素、トリクロラミン等の濃度をDPD/FAS法により測定した。

## 4. 結果及び考察

### 4. 1 人工付臭水を用いた実験

各パネル（A～E）の直接法と三点比較法の臭気強度の測定値（対数値）の比較を図1から図4に示す。また、同一パネルに対して1週間の間隔をおいて測定を行った際の初日と1週間後の測定値の比較を図5から図8に示す。表2には、臭気強度の対数値（平均）の差及び測定値に差異があった人数を整理した。直接法と三点比較法による臭気強度測定値（6人の平均値）の差異をみたところ、統計的には有意ではなかったが、計4回（2種類の検体・2日間）の測定において3人以上で直接法と三点比較法の結果が異なっており、特に初日のジオスミンの測定では6人全員で異なっており、直接法では臭気の有無を判定するのに限界があることを示唆した。2回の測定における臭気強度の測定値の変化をみたところ、統計的には有意ではなかったが、直接法に比べ、三点比較法では、臭気強度の対数値（平均）の変化も小さく（0及び0.08）、測定値に変動があった人数も少なかった（2人及び3人）。

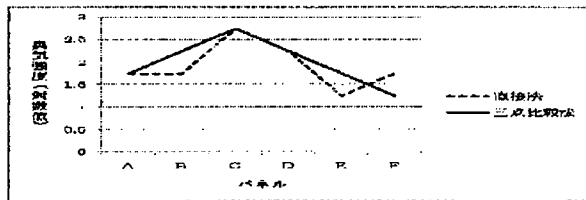


図1 直接法と三点比較法による臭気強度（初日・トリロミン）

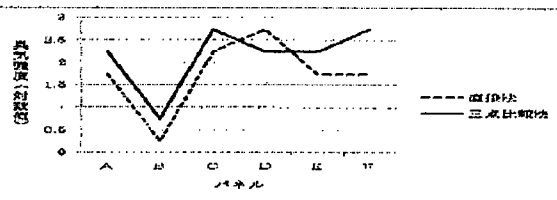


図2 直接法と三点比較法による臭気強度（初日・ジオスミン）

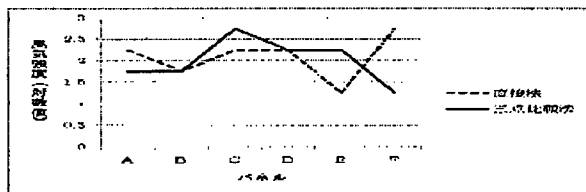


図3 直接法と三点比較法による臭気強度（1週間後・トリロミン）

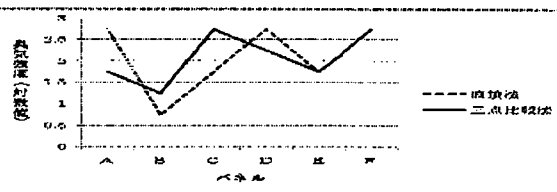


図4 直接法と三点比較法による臭気強度（1週間後・ジオスミン）

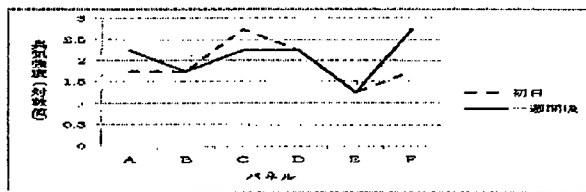


図5 臭気強度測定値の変化（直接法・トリロミン）

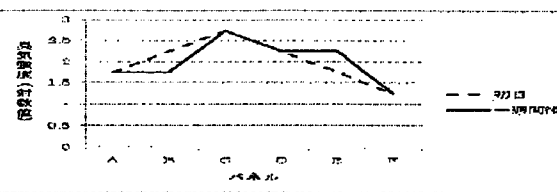


図6 臭気強度測定値の変化（三点比較法・トリロミン）

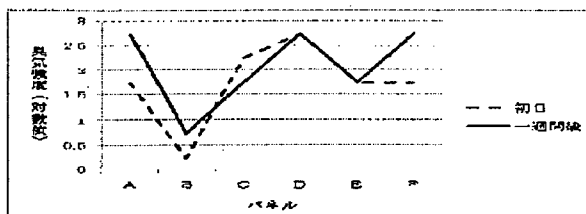


図7 臭気強度測定値の変化（直接法・ジオスミン）

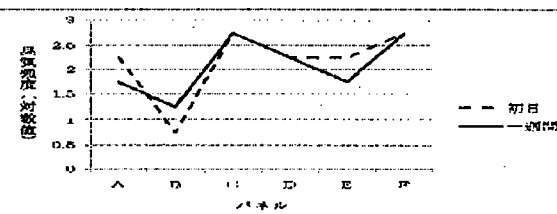


図8 臭気強度測定値の変化（三点比較法・ジオスミン）

表2 臭気強度の対数値(平均)の差及び測定値に差異があった人数

	臭気強度の対数 値(平均)の差	測定値に差異 があった人数		臭気強度の対数 値(平均)の差	測定値に差異 があった人数
【直接法と三点比較法による臭気強度測定値の差異】					
初日・トリクロミン	0.08	3人	初日・ジオスミン	0.41	6人
1週間後・トリクロミン	0.08	4人	1週間後・ジオスミン	0	4人
【2回の測定における臭気強度測定値の変化】					
直接法・トリクロミン	0.17	3人	三点比較法・トリクロミン	0	2人
直接法・ジオスミン	0.33	4人	三点比較法・ジオスミン	0.08	3人

#### 4.2 水道水の臭気の測定

10地点(a~j)の臭気強度、トリクロロミン等の測定結果を表3に示す。臭気強度(対数値)と他の測定項目の相関係数を求めたところ、トリクロロミンは0.76、遊離塩素は0.48で、他は負の値であった。

表3 各地点における臭気強度等の測定値

地点	a	b	c	d	e	f	g	h	i	j
遊離塩素	0.36	0.26	0.35	0.31	0.15	0.27	0.29	0.26	0.07	0.10
トリクロミン	0.05	0.06	0.05	0.05	0.06	0.04	0.06	0.06	0.05	0.06
ジオスミン	0.02	0.04	0.03	0.02	0.06	0.03	0.03	0.03	0.04	0.04
トリクロミン	0.15	0.12	0.15	0.13	0.11	0.14	0.10	0.13	0.09	0.10
臭気強度	32	15	68	15	7	32	7	15	15	15

#### 5. 結論

本研究では、水道水の臭気の測定を定量的、客観的、安定的に実施するため、三点比較法の適用を目指して理論的考察、測定値の安定性に関する実験、実際の水道水の臭気の測定を行った。その結果、得られた主要な知見を以下に記す。

- 1) 三点比較法により複数のパネルで臭気強度を測定する場合、偶然の正解により測定値が本来の結果からずれてしまう確率は負の二項分布を示し、各パネルの平均に標準偏差を加えた数値を0.5未満とするためには、各希釈倍数の測定において1回の的中を正解とみなす方法ではその目標を満たすことはできず、2回の的中を正解とみなしパネルの人数を2人以上とすることが必要である。
- 2) 人工的にトリクロロミン、ジオスミンで付臭した検体について、1週間の間隔をおいて同一パネルで三点比較法を用いた場合と用いない場合(直接法)で差をみたところ、計4回(2種類の検体・2日間)の測定において毎回3人以上で直接法と三点比較法の結果が異なっており、特に初日のジオスミンの測定では6人全員で異なっており、直接法における臭気の有無の判定の限界を示唆した。1週間の間隔をおいて行った測定における臭気強度の測定値の変化をみたところ、直接法に比べ、三点比較法では、臭気強度の対数値(平均)の変化も小さく、測定値に変動があった人数も少なかった。
- 3) 三点比較法を用いて実際の水道水の臭気強度を測定したところ、同時に測定したトリクロロミン濃度とも高い相関のある測定値が得られ、実用性を裏付ける結果となった。

今後は、上水試験方法の臭気強度の測定方法に三点比較法を適用した場合の実験等を行い、三点比較法を用いた水道水の臭気の測定方法の確立を目指す予定である。

#### 参考文献

- 1) 厚生労働省健康局水道課: 全国水道関係担当者会議資料(平成19年2月28日)
- 2) 平成15年厚生労働省告示第261号: 水質基準に関する省令の規定に基づき厚生労働大臣が定める方法
- 3) (社)日本水道協会: 上水試験方法2001年版, p. 103-106
- 4) 平成11年環境庁告示第18号: 臭気指数及び臭気排出強度の算定の方法

# Submicron-sized Activated Carbon Particles for the Rapid Removal of Chlorinous and Earthy-musty Compounds

MATSUI Yoshihiko\* (E-mail: matsui@eng.hokudai.ac.jp)

MURAI Kenji (o-iocha@eng.hokudai.ac.jp)

SASAKI Hiroshi (h-sasaki@eng.hokudai.ac.jp)

OHNO Koichi (ohnok@eng.hokudai.ac.jp)

MATSUSHITA Taku (taku-m@eng.hokudai.ac.jp)

Division of Built Environment, Graduate School of Engineering, Hokkaido University

N13W8, Sapporo 060-8628, Japan

Phone & Fax: +81-11-706-7280

\* Corresponding author

## Abstract

Submicron-sized powdered activated carbon (PAC) was produced from a commercially available normal PAC by a bead mill. The submicron PAC decomposed dichloramine and nitrogen trichloride, impairing aesthetic quality with chlorinous odor, at a much faster rate than did normal PAC. Moreover, decomposition rates were faster for dichloramine and nitrogen trichloride than for monochloramine and free chlorine. Selective removal of chlorinous odors among chlorine compounds in a short time was thereby possible. The earthy-musty compounds geosmin and 2-methylisoborneol were also much more rapidly removed by adsorption on submicron PAC than on normal PAC. The increased removal rate was partly due to the adsorption capacity increase owing to the particle size reduction of PAC to submicron range, which accounted for 40% of the improvement of geosmin removal at a PAC contact time of 10 min.

**Key-words:** adsorption – drinking water – flavor –particles

## Introduction

Adverse tastes and odors at the tap are the leading causes of consumer complaints and dissatisfaction with drinking water. Some of these tastes and odors are caused by chemical agents used for water treatment, such as chlorine (White 1999). Chlorine is sometimes added as a prechlorination agent to decompose ammonia, oxidize iron and manganese, and prevent algal growth in water treatment facilities. However, it often produces dichloramine and nitrogen trichloride, which have much greater chlorinous odors than does free chlorine. Naturally occurring compounds, such as geosmin and 2-methylisoborneol (2-MIB), also impair aesthetic quality. These compounds are produced by cyanobacteria and add earthy and musty odors to water.

Adsorption by powdered activated carbon (PAC) is regarded as one of the best available technologies for removing dissolved contaminants such as taste-and-odor compounds from raw water in drinking water production. However, the adsorption capacity of PAC is not fully utilized because of slow uptake of adsorbates (slow adsorption kinetics). Although activated carbon decomposes dichloramine and nitrogen trichloride (Sontheimer et al. 1988), its application in removing these compounds has been limited. This could be also due to the slow decomposition kinetics, which previously rendered this use of activated carbon impractical.

Although PAC particles of smaller sizes would overcome the problems of slow adsorption and decomposition kinetics, the particle size of available PAC was previously limited to about 5  $\mu\text{m}$ . However, recent advancements in nanotechnology enable pulverization of particles down to submicron and nanometer size ranges with reasonable costs. Membrane filtration technology should take advantage of the improved adsorption and decomposition capabilities of such fine particles in water and wastewater treatment (Matsui et al. 2005, 2006). In this study, we ground manufacturer-supplied PAC in a bead mill to produce submicron-sized PAC particles (less than 1.0  $\mu\text{m}$  median diameter). We investigated the ability of the submicron PAC particles to decompose dichloramine and nitrogen trichloride and to adsorb geosmin and 2-MIB.

## Methods

Two thermally activated wood-based PACs (Taikou-W, Futamura Chemical Industries Co., Ltd., Gifu, Japan; Shirasagi, Japan EnviroChemicals, Ltd., Osaka, Japan) were obtained from their manufacturers and designated as PAC-W and PAC-S, respectively. Submicron PACs were obtained by grinding these normal PACs in a bead mill. Particle-size distributions of PACs were determined using laser-light-scattering instruments (LMS-30; Seishin Enterprise Co., Ltd., Tokyo, Japan; Microtrac HRA; Nikkiso Co., Ltd., Tokyo, Japan), and nitrogen gas adsorption and mercury intrusion porosimetry were used to measure pore size distributions in the PAC particles (Prosorp VAS-3000, Seishin Enterprise Co., Ltd., Tokyo, Japan; Porosimeter 200; Carlo Erba, Milan, Italy).

Geosmin solution was prepared by diluting geosmin-MeOH liquid (Supelco, Sigma Aldrich Japan, Tokyo, Japan) with water, while 2-MIB solution was prepared by diluting 2-MIB (Wako Pure Chemical Industries, Ltd., Osaka, Japan) with water. Both solutions were diluted to concentrations of 100 ng/L before use. The concentrations of geosmin and 2-MIB were analyzed with TDS- (Thermal Desorption System-) GC/MS and SBSE (Stir Bar Sorptive Extraction) methods (GERSTEL K.K., Tokyo, Japan; Agilent Technologies Japan, Tokyo, Japan).

Chloramine solutions were prepared by the aqueous reaction of sodium hypochlorite and ammonium (reagent grade chemicals, Wako Pure Chemical Industries, Ltd., Osaka, Japan). The concentrations of free chlorine, monochloramine, dichloramine, and nitrogen trichloride were separately analyzed by the diethyl-p-phenylenediamine method according to *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (2005).

## Results and Discussion

### PAC particle-size distribution

The size distributions of the PAC particles revealed that the pulverized PAC had an effective particle size of 0.23  $\mu\text{m}$  and a median size of 0.65  $\mu\text{m}$ ; 70% by volume of PAC particles were smaller than 1  $\mu\text{m}$  (Figure 1).

### Removal of chlorinous compounds

Chlorinous odor is caused by free chlorine and notably chloramine. Among chloramine compounds, nitrogen trichloride causes the strongest chlorinous odor, followed by dichloramine and monochloramine. The chloramine compounds were produced by the oxidation reaction of ammonia with hypochlorous acid, and the type of the prevailing chloramine compound formed was determined depending on reaction conditions including  $\text{Cl}_2/\text{NH}_3$  ratio, pH, and temperature. In the experiment with dichloramine, which causes strong chlorinous odor, dichloramine was formed as the predominant and stable product among chloramines by the reaction condition of  $\text{Cl}_2/\text{NH}_3\text{-N}$  ratio of 9.6 at pH 6.7 and 5  $^\circ\text{C}$  (a small but nonnegligible dichloramine decrease owing to natural decomposition was observed at 20  $^\circ\text{C}$ , and therefore the dichloramine experiment was conducted at 5  $^\circ\text{C}$ ). After 20 min of the chlorine-ammonia reaction, 5 mg/L of normal PAC was added to the solution, and the dichloramine concentration decreased gradually over the following 60 min (Figure 2). On the other hand, very fast reduction of dichloramine

was observed when 4.9 mg/L of submicron PAC was added (Figure 3). Even though we used the same dosage of submicron PAC as of normal PAC, the dichloramine concentration dropped by 90% in 10 min and chloramine was not detected 20 min after the PAC addition. Ammonia concentration was 1.1 mg/L-N before the chlorine–ammonia reaction, but ammonia was not detected above the detection limit of 0.02 mg/L-N when the dichloramine concentration dropped to almost zero after the PAC addition. This result suggests that dichloramine was converted to nitrogen gas and chloride, but not converted back to ammonia (Bauer & Snoeyink 1973). A very small portion of dichloramine could have been converted to free chlorine, as suggested by Figures 3 and 4, which show that free chlorine concentration increased when dichloramine concentration decreased. When dichloramine concentration dropped to zero at 40 min time (Figure 3), free chlorine concentration started to decrease. However, the rate of decrease seems to be slower than that of dichloramine.

Monochloramine, which does not strongly impart chlorinous taste and odor, was produced as a dominant chloramine product after liquid sodium hypochlorite was added to ammonia solution (1 mg-N/L) at a  $\text{Cl}_2/\text{NH}_3\text{-N}$  ratio of 5, pH 7, and room temperature (20 °C). After 30 min of the reaction, during which the stability of monochloramine concentration was confirmed, submicron PAC was added to the monochloramine solution, but the monochloramine concentration did not change (Figure 4).

Next, we conducted a decomposition experiment of nitrogen trichloride, the most chlorinous-odor-causing compound. Nitrogen trichloride was formed at a high  $\text{Cl}_2/\text{NH}_3\text{-N}$  ratio, but the concentration of nitrogen trichloride at a neutral pH was very low and the concentration was unstable owing to natural decomposition (in practice, nitrogen trichloride causes perceptible chlorinous odor even at such low concentration). Therefore, in the experiment, nitrogen trichloride was formed as a dominant chloramine species with a stable form with reaction conditions of pH 3, 5 °C, and a  $\text{Cl}_2/\text{NH}_3\text{-N}$  ratio of 12. Nitrogen trichloride was formed at the concentration of 1.44 mg/L, while free chlorine beyond the stoichiometric quantities of  $\text{Cl}_2/\text{NH}_3\text{-N}$  ratio remained at the concentration of 1.14 mg/L. After the submicron PAC addition, nitrogen trichloride decreased faster than free chlorine (Figure 5). It disappeared by 10 min time. Nitrogen trichloride decrease was faster after submicron PAC addition than after normal PAC addition (Figure 6).

Figure 7 shows the concentration decay of free chloramine (hypochlorous acid) at pH 6.7 and pH 3.0; the nitrogen trichloride experiment was conducted at these low pH values. Free chloramine concentration also decreased after the S-PAC addition at a faster rate than after normal PAC addition. However, the concentration did not reach close to zero even after 90 min of contact time both for normal and submicron PACs.

In order to compare the concentration decay rate briefly but quantitatively, we described the decay curves by the first order reaction. Table 1 summarizes the decomposition rate constants. For chlorine and chloramines, decay rate constants were in the following order:

nitrogen trichloride  $\cong$  dichloramine > free chlorine > monochloramine  $\cong$  0

This order is similar to one previously reported (dichloramine > hypochlorous acid > hypochlorous ion > monochloramine; Snoeyink & Suidan 1975). Also, the decomposition rate constants of submicron PAC for dichloramine, monochloramine, and free chlorine is two times greater than those of normal PAC, respectively. For nitrogen trichloride, the decomposition rate constant of submicron PAC was almost 4 times greater than that of normal PAC. Finally, submicron PAC can quench chlorinous odor compounds, nitrogen trichloride and dichloramine, selectively among free and combined chlorine, and complete decomposition can be achieved in 10 min contact time with a dosage of only 5 mg/L.

#### **Removal of earthy-musty compounds**

An adsorption kinetic test for geosmin and 2-MIB also showed the superiority of submicron PAC particles. The addition of submicron PAC to a geosmin solution decreased the geosmin concentration by more than 95% in 30 min, while normal PAC decreased the concentration by only 20% with the same dosage (Figure 8).

Moreover, an adsorption equilibrium test showed that size reduction of PAC particles by pulverization increased the adsorption capacity of PAC for geosmin and 2-MIB. Figures 9 and 10 shows adsorption isotherms of geosmin and 2-MIB, in which the adsorption capacity of submicron PAC was higher than that of normal PAC. A similar phenomenon was reported for NOM adsorption on normal and submicron PACs (Matsui et al. 2004). Weber et al. (1983) reported the particle-size effect of granular activated carbon on NOM adsorption capacity, showing that smaller particles have greater capacity for adsorbing NOM. For low-molecular-weight (-MW) pure chemicals, however, the change of adsorptive capacity owing to carbon particle size has not been reported (Derick & Beckmann 1969; Letterman et al. 1974; Peel & Benedek 1980a; Najim et al. 1990; Matsui et al. 2004). The pore-size distribution data explained the adsorption capacity increase for adsorbates of high MW. The lack of adsorption capacity change for low-MW adsorbates showed that the volume of micro-pores, to which small molecules such as phenol (MW 98) adsorb, was not changed after the PAC pulverization produced submicron PAC, while the meso-pore volume for macro-molecule adsorption did increase (Matsui et al. 2004). However, geosmin and 2-MIB are rather small molecules with MW 182 and 168, respectively, and the higher adsorption capacity of submicron PAC for these compounds was not explained by the pore-size distribution data. Although we have not yet determined the reason for the increased adsorption capacity, the experimental data clearly show that geosmin and 2-MIB can be removed by submicron PAC at much lower dosages and much shorter PAC–water contact times than by normal PAC.

Besides the effect of the adsorption capacity increase, the particle size reduction of PAC should effectively increase its adsorption kinetics because more outer surface area is exposed to bulk water and because the diffusion pathway from a particle's surface to its centre decreases in size. Therefore, the improvement of geosmin removal at a given PAC contact time should be due to the two effects caused by PAC particle size reduction: equilibrium and kinetic effects. Adsorption kinetic model analysis was conducted to separately evaluate the equilibrium and kinetic effects. We applied a branched pore adsorption model (Peel & Benedek 1980b), since normal adsorption kinetic models (homogeneous surface diffusion and pore-surface diffusion models) could not describe the adsorption kinetic data. Changing surface diffusivity (or liquid-filled pore diffusivity) was needed, depending on PAC particle size, to describe the adsorption kinetic data of both submicron and normal PACs.

The branched pore model successfully described the kinetic data of both submicron and normal PACs with the same kinetic parameter values; diffusion coefficient and other model parameters did not change with PAC particle size (Figure 7). Upon the successful application of the model, we conducted model simulation to investigate the equilibrium and kinetic effect. Line S in Figure 8 is a simulated result based on the hypothesis that PAC particle size was reduced but adsorption capacity did not increase (the PAC particle size was that of submicron PAC, but the adsorption isotherm parameter values were those of normal PAC). Therefore, the area between the normal PAC line and Line S represents improvement in geosmin removal owing to the adsorption kinetic effect of PAC particle size, whereas the area between Line S and the submicron PAC line represents improvement in geosmin removal owing to the adsorption capacity effect of PAC particle size. The result revealed that the 60% of improvement in removal percentage was due to the kinetic effect by PAC size reduction, while the remaining 40% was due to the increase in adsorption capacity (Figure 8). Therefore, the improved adsorptive removal resulting from the PAC particle size reduction to submicron range was due to increases in both adsorption capacity and kinetics.

## Conclusions

- 1) Submicron PAC showed a very fast reaction rate in quenching chlorinous odors due to dichloramine and nitrogen trichloride. Dichloramine and nitrogen trichloride were decomposed, probably to nitrogen gas, in 10 min by submicron PAC at 5 mg/L dosage. The rates of decomposition by PAC were in the order of nitrogen trichloride  $\cong$  dichloramine  $>$  free chlorine  $>$  monochloramine  $\cong$  0, and selective removal of dichloramine and nitrogen trichloride among free and combined chlorines was possible.
- 2) Submicron PAC showed a very fast adsorptive removal rate for the earthy–musty compounds geosmin and 2-MIB. The improved adsorptive removal owing to PAC particle size reduction to submicron range

was due to both kinetic and adsorption capacity increases. The former accounted for 60% and the latter 40% of the improvement, according to the branched pore model analysis.

### References

- Bauer, R. C. & Snoeyink, V. L. 1973 Reactions of chloramines with active carbon. *Journal Water Pollution Control Federation*, 45(11), 2290-2301.
- Derick, R. L. & Beckmann, R. B. 1969 Kinetics of adsorption by activated carbon from dilute aqueous solution. *Chem. Eng. Prog. Symp. Ser.* 63(74), 68-78.
- Letterman, R. D., Quon, J. E., & Gemmill, R. S. 1974 Film transport coefficient in agitated suspensions of activated carbon. *J. WPCF* 46(11), 2536-2547.
- Matsui Y., Murase R., Sanogawa T., Aoki N., Mima S., Inoue T. & Matsushita T. 2004. Micro-ground powdered activated carbon for effective removal of natural organic matter during water treatment. *Water Science and Technology: Water Supply*, 4(4), 155-163.
- Matsui Y., Murase R., Sanogawa T., Aoki N., Mima S., Inoue T. & Matsushita T. 2005 Rapid adsorption pretreatment with submicron powdered activated carbon particles before microfiltration. *Water Science and Technology*, 51(6-7), 249-256.
- Matsui Y., Sanogawa T., Aoki N., Mima S. & Matsushita T. 2006. Evaluating submicron-sized activated carbon adsorption for microfiltration pretreatment. *Water Science and Technology: Water Supply*, 6(1), 149-155.
- Najim, I. N., Snoeyink, V. L., Suidan, M. T., Lee, C. H., & Richard, Y. 1990. Effect of particle size and background natural organics on the adsorption efficiency of PAC. *J. Am. Water Works Assoc.* 82(1), 65-72.
- Peel, R. G. & Benedek, A. 1980a Attainment of equilibrium in activated carbon isotherm studies. *Environ. Sci. Tech.*, 14(1), 66-71.
- Peel, R. G. & Benedek, A. 1980b Dual rate kinetic model of fixed bed adsorber. *J. Environ. Eng.-ASCE* 106, 797-813.
- Snoeyink, V. L. & Suidan, M. T. 1975 Dechlorination by activated carbon and other reducing agents. In: Johnson, J. Donald. *Disinfection: water and wastewater*. Ann Arbor, Ann Arbor Science, pp.339-58.
- Sontheimer, H., Crittenden, J. C., & Summers, R. S. 1988 *Activated Carbon for Water Treatment*, 2nd ed. DVGW-Forschungsstelle, Karlsruhe, Germany.
- Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater 2005. 21th edn, American Public Health Association/American Water Works Association/Water Environment Federation, Washington DC, USA.
- Weber, W. J. Jr., Voice, T. C. & Jodellah, A. 1983 Adsorption of humic substances: the effects of heterogeneity and system characteristics. *J. Am. Water Works Assoc.* 75(12), 612-619.
- White, G. C. 1999 *Handbook of Chlorination and Alternative Disinfectants*, 4th ed. Wiley-Interscience, USA.

### Acknowledgments

The authors thank Mr. Toshiaki Tanaka of Tokyo Metropolitan Water Works Bureau, who instructed us in the analysis of chloramine concentrations. This study was partly conducted as a funded research of the Tokyo Metropolitan Water Works Bureau, and was also partially supported by research grants from the Ministry of Health, Labor, and Welfare and the Ministry of Education, Science, Sports, and Culture of the Government of Japan.



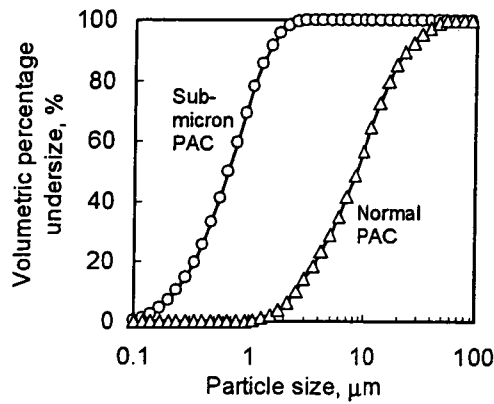


Figure 1. Size distributions of PAC particles before and after grinding (PAC-W).

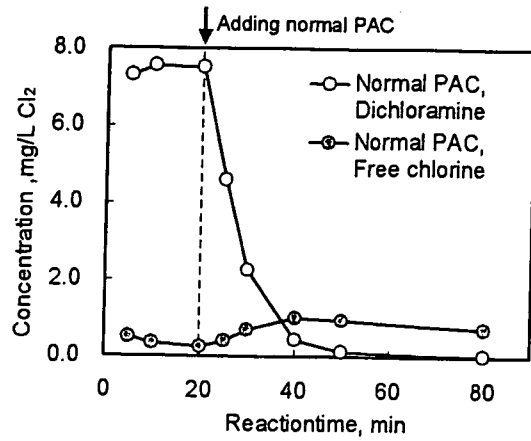


Figure 2. Dichloramine concentration decay by addition of 5 mg/L of normal PAC (PAC-S)

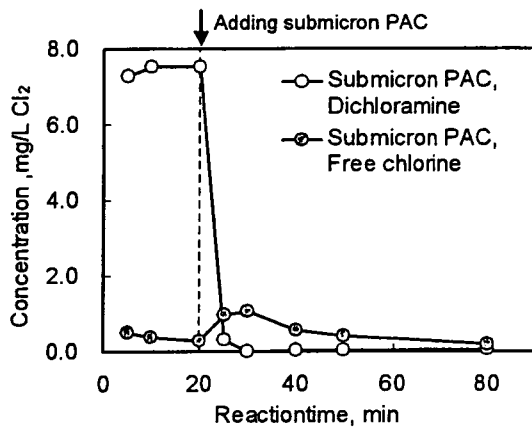


Figure 3. Dichloramine concentration decay by addition of 4.9 mg/L of submicron PAC (PAC-S)

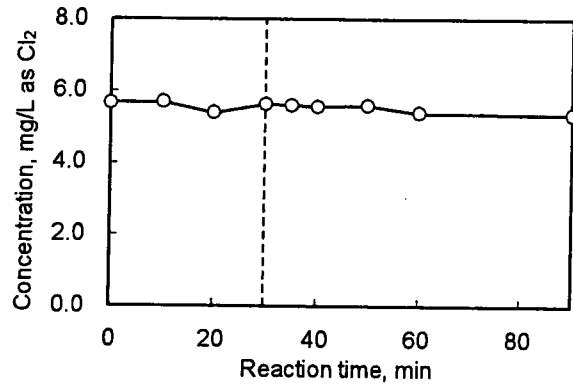


Figure 4. Change of monochloramine concentration. Submicron PAC-S was added at 30 min time.

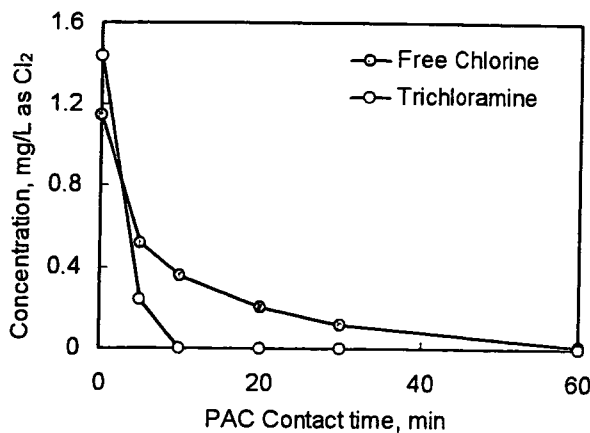


Figure 5. Concentration changes of free chlorine and nitrogen trichloride after submicron PAC-S dose (PACs were dosed at zero time).

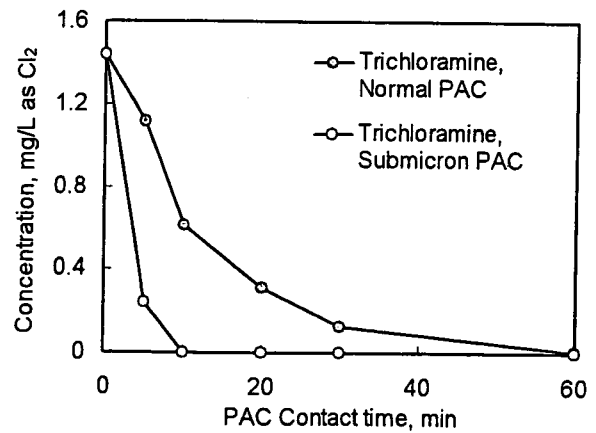


Figure 6. Concentration change of nitrogen trichloride after PAC-S dose (PACs were dosed at zero time).

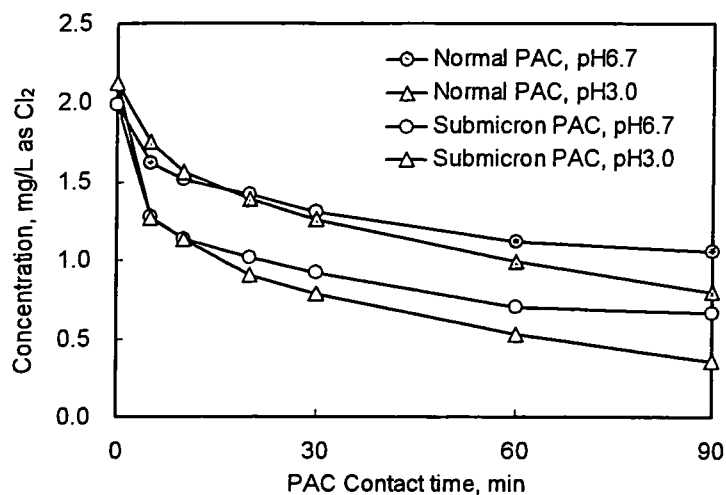


Figure 7 Concentration change of free chlorine after PAC-S dose (PACs were dosed at zero time)

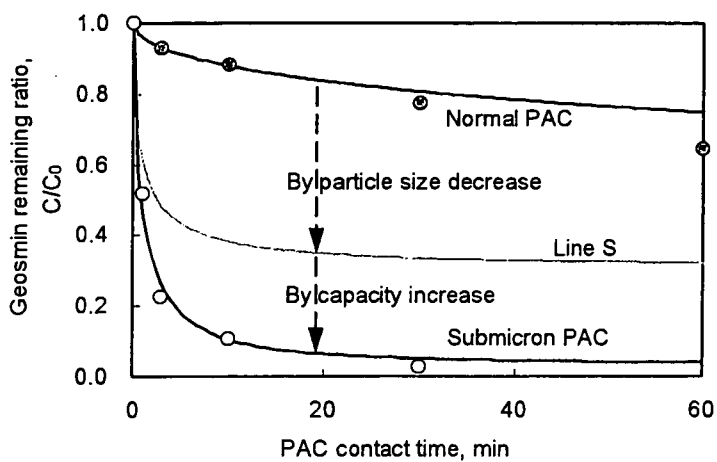


Figure 8. Effects of particle size on batch adsorption kinetics of geosmin on PAC-S (initial geosmin concentrations were 104 and 94 ng/L for normal and submicron PAC experiments, respectively; PAC dosages were 0.6 mg/L). Plots are observed data and lines are simulated by the branched pore adsorption model. (Surface diffusion coefficient =  $4.3 \times 10^{-13}$  cm<sup>2</sup>/s, rate coefficient for mass transfer between macropores and micropore =  $6.7 \times 10^9$  s<sup>-1</sup>, and fraction of adsorptive capacity available in macropore region = 0.46.)

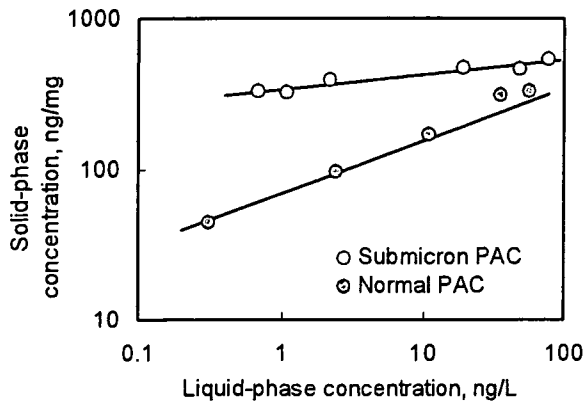


Figure 9. Effects of particle size on geosmin adsorption isotherm for PAC-S.

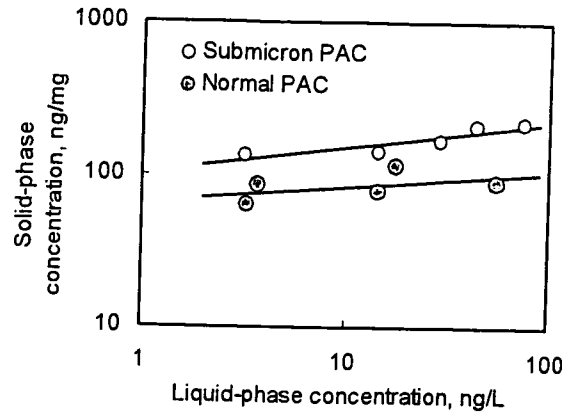


Figure 10. Effects of particle size on 2-MIB adsorption isotherm for PAC-W.

Table 1. Decomposition rate constants

	Normal PAC	Submicron PAC
nitrogen trichloride, pH 3.0	2.2 h <sup>-1</sup>	9.4 h <sup>-1</sup>
dichloramine	2.7 h <sup>-1</sup>	5.5 h <sup>-1</sup>
monochloramine	0.0 h <sup>-1</sup>	0.0 h <sup>-1</sup>
free chlorine, pH 3.0	0.32 h <sup>-1</sup>	0.59 h <sup>-1</sup>
free chlorine, pH 6.7	0.23 h <sup>-1</sup>	0.41 h <sup>-1</sup>

# **Simultaneous removal of cyanobacteria and an earthy odor compound by a combination of activated carbon adsorption, coagulation, and ceramic microfiltration**

MATSUSHITA Taku (E-mail : taku-m@eng.hokudai.ac.jp)

MATSUI Yoshihiko (matsui@eng.hokudai.ac.jp)

SAWAOKA Daisuke (sawaoka@eng.hokudai.ac.jp)

OHNO Koichi (ohnok@eng.hokudai.ac.jp)

Graduate School of Engineering, Hokkaido University, N13W8, Sapporo 060-8628, Japan

Phone & Fax: +81-11-706-7279

## **Abstract**

Engineers in drinking water treatment plants that employ activated carbon adsorption followed by microfiltration (MF) often ask why the removal ratio of compounds causing musty odors in real plants is smaller than that achieved in laboratory experiments. We investigated whether this difference in removal ratios was due to the release of intracellular geosmin under high pressure from cyanobacteria coexisting on the filter membrane surface. We conducted batch pressurization tests with a cyanobacterium-containing solution, laboratory-scale MF experiments, and pilot-scale experiments designed to remove both the geosmin and cyanobacteria in a hybrid system that used powdered activated carbon adsorption, coagulation, and ceramic microfiltration. Release of intracellular geosmin from cyanobacteria accumulated on the membrane surface was observed in both the laboratory-scale MF experiments and the pilot-scale experiments, but not in the batch pressurization tests. Geosmin was still observed in the MF permeate when the hybrid system was operated with commercially available powdered activated carbon (PAC), and its concentration increased with filtration time owing to the continued release of geosmin. In contrast, operation of the hybrid system with micro-ground PAC completely removed the geosmin.

**Keywords:** cyanobacteria – geosmin – microfiltration – operation pressure

## **Introduction**

Consumers sometimes complain of a musty odor or taste in tap water, and the presence of such taints is still a big problem in the field of drinking water treatment. Musty odor and taste are due to the presence of geosmin or 2-methylisoborneol (2-MIB); these compounds are produced mainly by cyanobacteria in lakes or ponds in the upper parts of drinking water catchments and remain in the tap water, although at very low levels (less than 10 ng/L). The question of how to remove these compounds from water is of great interest to managers and engineers of drinking water treatment plants.

Powder activated carbon (PAC) adsorption has been applied widely for the removal of compounds causing the musty odor. Membrane technologies have also recently been developed and are now being used in drinking water treatment plants. A technology that combines PAC adsorption with microfiltration (MF) is already being employed in some experimental plants, with excellent results. However, the engineers at these plants often raise the question of why the removal ratio of the musty odor compound in real plants is smaller than that achieved in laboratory experiments. Thus, although the operational parameters used in real plants (e.g., the PAC dose and PAC contact time) are determined from the results of laboratory experiments, the performance of the systems in these plants is sometimes below the expected value.