

Submicron-sized activated carbon particles for the rapid removal of chlorinous and earthy-musty compounds

Yoshihiko Matsui, Kenji Murai, Hiroshi Sasaki, Koichi Ohno and Taku Matsushita

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 compound geosmin was 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

Yoshihiko Matsui (corresponding author)

Kenji Murai

Hiroshi Sasaki

Koichi Ohno

Taku Matsushita

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

Tel.: & Fax: +81-11-706-7280

E-mail: matsui@eng.hokudai.ac.jp

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, 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 μm . However, recent advancements in nanotechnology enable pulverization of particles down to submicron and nanometre 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 μm median diameter). We investigated the ability of the submicron PAC particles to decompose dichloramine and nitrogen trichloride and to adsorb geosmin.

METHODS

A thermally activated wood-based PAC (Shirasagi, Japan EnviroChemicals, Ltd., Osaka, Japan) was obtained from its manufacturers. Submicron PACs were obtained by grinding this 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. The solution was diluted to concentrations of 100 ngL^{-1} before use. Batch kinetic tests were conducted with efficient mixing in a stainless steel rectangular container containing 5 L of the solution. After addition of a certain amount of PAC, samples were withdrawn at intervals and filtered immediately through a $0.22\text{-}\mu\text{m}$ membrane filter for concentration analysis. The bottle-point technique was used to determine adsorption isotherms of geosmin. Sample waters (150 ml) containing PAC were transferred to 160-ml vials from 3-L solution and the vials were agitated on a shaker for 1 week. The liquid-phase concentrations were measured by filtering the water samples through a $0.22\text{-}\mu\text{m}$ membrane filter. The amount of geosmin adsorbed per unit mass of PAC (solid-phase concentration) was determined according to the mass balance equation. The concentrations of geosmin 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 batch aqueous reaction of sodium hypochlorite and ammonium (reagent grade chemicals, Wako Pure Chemical Industries, Ltd., Osaka, Japan) in a 3-L cylindrical glass beaker and then divided into 1-L solutions for activated carbon experiments. Monochloramine, dichloramine, and nitrogen trichloride were each dominantly formed at a different sodium hypochlorite/ammonium concentration ratio ($\text{Cl}_2/\text{NH}_3\text{-N}$ ratio): concentrations of ammonia and

sodium hypochlorite (as chlorine) and reaction temperature are described in "Results and Discussion" and figures. 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 $0.27 \mu\text{m}$ and a median size of $0.77 \mu\text{m}$; 65% 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 Cl_2/NH_3 ratio, pH, and temperature. In the experiment with dichloramine, which causes strong chlorinous odor, dichloramine was

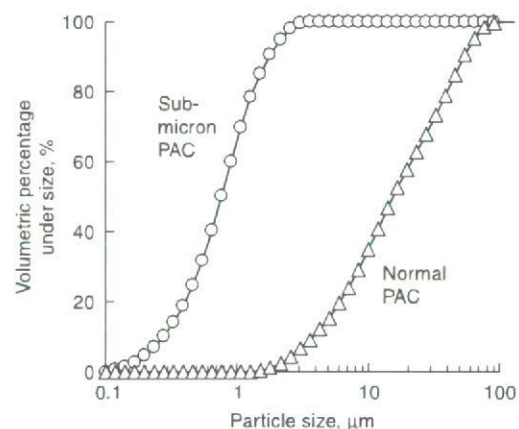


Figure 1 | Size distributions of PAC particles before and after grinding.

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°C (a small but nonnegligible dichloramine decrease owing to natural decomposition was observed at 20°C , and therefore the dichloramine experiment was conducted at 5°C). After 20 min of the chlorine–ammonia reaction, 5 mg L^{-1} 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^{-1} 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 $1.0\text{ mg L}^{-1}\text{-N}$ before the chlorine–ammonia reaction, but ammonia was not detected above the detection limit of $0.02\text{ mg L}^{-1}\text{-N}$ 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

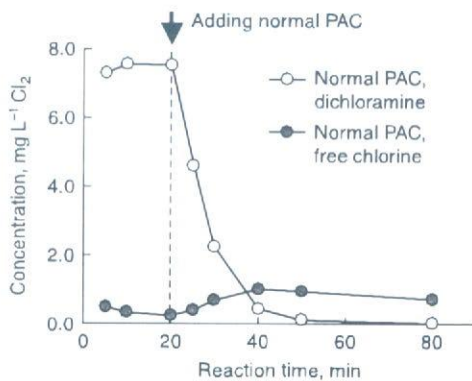


Figure 2 | Dichloramine concentration decay by addition of 5 mg L^{-1} of normal PAC. Dichloramine was formed in the reaction of ammonia (1 mg L^{-1} as N) and sodium hypochlorite (9.6 mg L^{-1} as Cl_2) at 5°C , and the normal PAC was added after 20 minutes of the reaction.

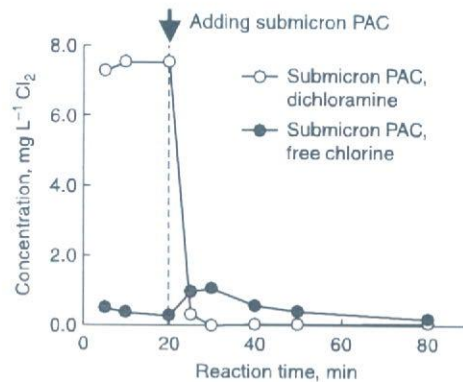


Figure 3 | Dichloramine concentration decay by addition of 4.9 mg L^{-1} of submicron PAC. Dichloramine was formed in the reaction of ammonia (1 mg L^{-1} as N) and sodium hypochlorite (9.6 mg L^{-1} as Cl_2) at 5°C , and the submicron PAC was added after 20 minutes of the reaction.

concentration started to decrease. However, the rate of decrease seems to be slower than that of dichloramine.

Next, 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^{-1}) 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

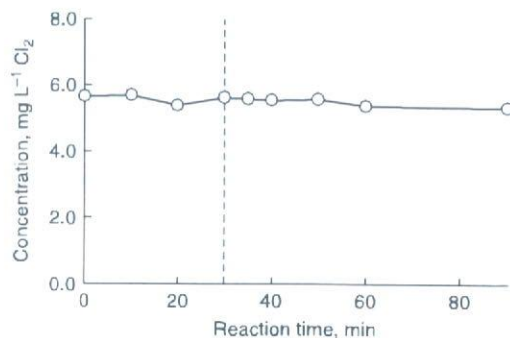


Figure 4 | Change of monochloramine concentration. Submicron PAC was added at 30 min time for a final concentration of 5.1 mg L^{-1} . Monochloramine was formed in the reaction of ammonia (1 mg L^{-1} as N) and sodium hypochlorite (5 mg L^{-1} as Cl_2) at a room temperature (about 20°C), and the submicron PAC was added after 30 minutes of the reaction.

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⁻¹, 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⁻¹. After the submicron PAC addition, nitrogen trichloride decreased faster than free chlorine (Figure 5). It disappeared by 10 min. 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

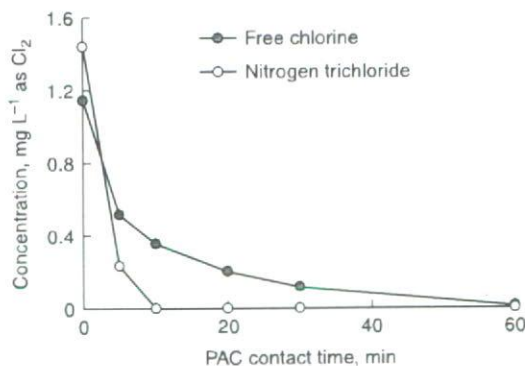


Figure 5 Concentration changes of free chlorine and nitrogen trichloride after submicron PAC dose (PACs were dosed at zero time). Nitrogen trichloride was formed in the reaction of ammonia (3 mg L⁻¹ as N) and sodium hypochlorite (36 mg L⁻¹ as Cl₂) at 5°C, and the normal PAC was added after 100 minutes of the reaction (zero time in the x-axis) for a final concentration of 5.0 mg L⁻¹.

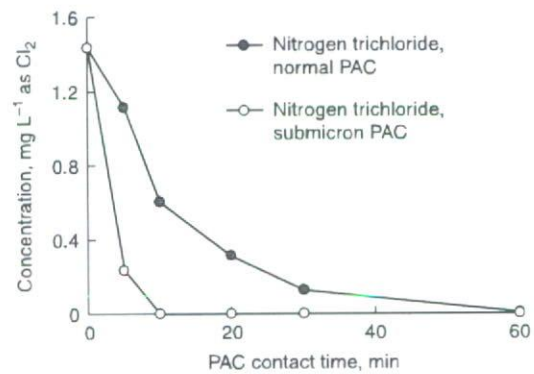


Figure 6 Concentration change of nitrogen trichloride after PAC dose (PACs were dosed at zero time). Nitrogen trichloride was formed in the reaction of ammonia (3 mg L⁻¹ as N) and sodium hypochlorite (36 mg L⁻¹ as Cl₂) at 5°C, and the normal and submicron PACs were added after 100 minutes of the reaction (zero time in the x-axis) for final concentrations of 5.2 and 5.0 mg L⁻¹, respectively.

rate constants. For chlorine and chloramines, decay rate constants were in the following order:



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

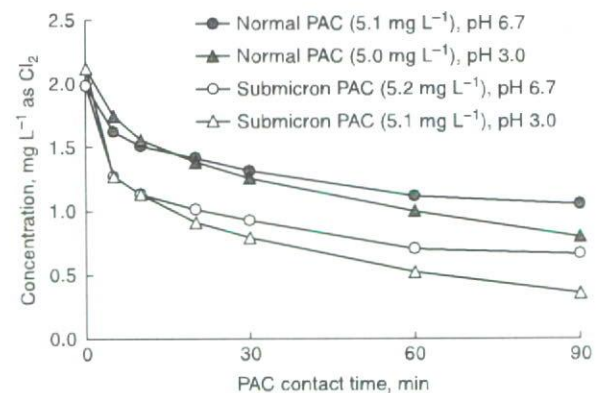


Figure 7 Concentration change of free chlorine after PAC dose (PACs were dosed at zero time and reaction temperature was 5°C).

Table 1 | Decomposition rate constants

	Normal PAC	Submicron PAC
Nitrogen trichloride, pH 3.0	2.2 h ⁻¹	9.4 h ⁻¹
Dichloramine	2.7 h ⁻¹	5.5 h ⁻¹
Monochloramine	0.0 h ⁻¹	0.0 h ⁻¹
Free chlorine, pH 3.0	0.32 h ⁻¹	0.59 h ⁻¹
Free chlorine, pH 6.7	0.23 h ⁻¹	0.41 h ⁻¹

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⁻¹.

Removal of earthy-musty compounds

An adsorption kinetic test for geosmin 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. Figure 9 shows

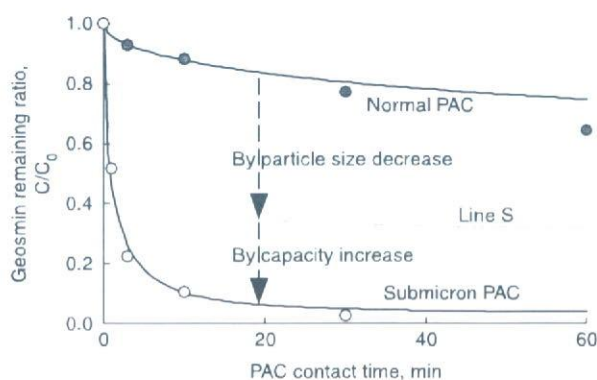


Figure 8 | Effects of particle size on batch adsorption kinetics of geosmin on PAC (initial geosmin concentrations were 104 and 94 ng L⁻¹ for normal and submicron PAC experiments, respectively; PAC dosages were 0.6 mg L⁻¹). Plots are observed data and lines are simulated by the branched pore adsorption model (surface diffusion coefficient = 4.3×10^{-13} cm² s⁻¹, rate coefficient for mass transfer between macropores and micropore = 6.7×10^{-2} s⁻¹, and fraction of adsorptive capacity available in macropore region = 0.46).

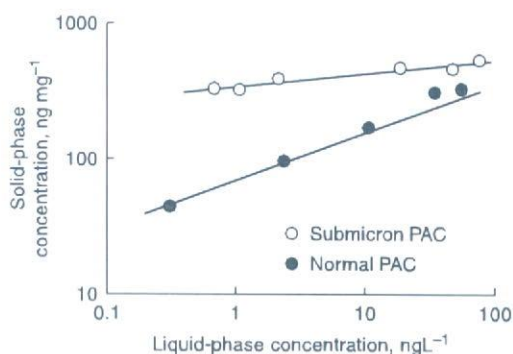


Figure 9 | Effects of particle size on geosmin adsorption isotherm for PAC.

adsorption isotherms of geosmin, 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 is rather small molecules with MW 182, 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 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^{-1} 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. 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.

ACKNOWLEDGEMENTS

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.

REFERENCES

- Bauer, R. C. & Snoeyink, V. L. 1973 Reactions of chloramines with active carbon. *J. Water Pollut. 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 Sci. Technol. 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 Sci. Technol.* **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 Sci. Technol. 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. D. (ed.) *Disinfection: Water and Wastewater*. Ann Arbor Science, Ann Arbor, pp. 339–358.
- Sontheimer, H., Crittenden, J. C. & Summers, R. S. 1988 *Activated Carbon for Water Treatment*. 2nd edition. DVGW-Forschungsstelle, Karlsruhe, Germany.
- Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* 2005 21st edition, 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 edition. Wiley-Interscience, USA.

First received 6 August 2007; accepted in revised form 25 December 2007

「論 文」

臭気強度 (TON) の測定における三点比較法の適用

柳 橋 泰 生
環境省大臣官房総務課企画官・工博

権 大 維
京都大学大学院工学研究科
都市社会工学専攻・工修

伊 藤 禎 彦
京都大学大学院工学研究科
都市社会工学専攻教授・工博

越 後 信 哉
京都大学大学院工学研究科
都市社会工学専攻准教授・Ph. D.

宮 本 太 一
京都大学大学院工学研究科
都市社会工学専攻・工修

大河内 由美子
京都大学大学院工学研究科
都市社会工学専攻助教・工博

要旨：水道水の臭気の測定を定量的、客観的に実施するため、臭気強度 (TON) の測定に三点比較法を適用した。まず、三点比較法で必然的に生ずる偶然の正解について確率論的考察を行い、各測定で2回以上の的中を正解としパネル人数が2人以上必要であることを示した。ついで、三点比較法と従来法を比較したところ、三点比較法では臭気強度の変化が小さく、また測定値に大きな変動があった人数も少なく、再現性に優れていた。さらに、実際の水道水を採取して、残留塩素を除去した場合と除去しない場合について臭気強度を測定したところ、両者に大きな差異がみられること、高度浄水処理水においても残留塩素が関与した臭気が存在する実態の一部を把握した。

キーワード：臭気強度、三点比較法、残留塩素、トリクロロミン、ジェオスミン

分類項目：水質試験その他 (120210)、消毒一般 (050701)、高度処理一般 (050801)

1. 緒言

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¹⁾。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¹⁾。しかし、伊藤ら²⁾の研究によると、高度浄水処理を導入したところでも、カルキ臭などの異臭味に不満をもつ需要者が依然として多く、水道水の満足度を向上させるには、異臭味の解消を図るとともに、需要者に適切に情報提供を行う必要があることを指摘している。したがって、水道水の異臭味が改善されたことを客観的に示し、需要者とコミュニケーションを図り、満足度を向上させることが重要であり、水道水の異臭味のより精度の高い判断指標が求め

られている。

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³⁾。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⁴⁾。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式フラスコ法が採用されている⁵⁾。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

的に実施するため、臭気強度 (TON) の測定に、偶然の正解の影響を排除することができるようにした三点比較法を適用することを目的としている。はじめに測定値に関する確率論的考察を行った上で、人工付臭水を用いた実験を行った。ついで、実際の水道水の臭気の測定等を行い、その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的考察

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にも関わらず、偶然に試料水が入ったフラスコを的中させる可能性が存在する。三点比較法を用いた測定の信頼性を損ねている最も大きな要因と考えられる。このため、偶然の正解が起こる確率と影響の大きさを確率論的に考察し、その影響を小さくする方法を検討した。

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 $f(x)$ は幾何分布を示す。一般に、幾何分布は最初に成功 (または失敗) をするまでに行われるベルヌイ試行数に関する確率分布である。

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

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 (4.3参照) 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。一般に、負の二項分布は、幾何分布の一般形で、 k 回成功 (または失敗) するまでに行われるベルヌイ試行数に関する確率分布である。

$$f(x) = {}_{k+x-1}C_k p^k q^x \dots \dots \dots \text{式-2}$$

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。

$$E(x) = k \cdot \frac{q}{p} \dots \dots \dots \text{式-3}$$

$$S(x) = \frac{\sqrt{k \cdot q}}{p} \dots \dots \dots \text{式-4}$$

複数のパネルで三点比較法により測定した場合、1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 (TON)) 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 (TON) 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。

$$\text{平均: } \frac{q}{p}$$

$$\text{標準偏差: } \frac{\sqrt{\frac{q}{k}}}{p}$$

通常の三点比較法の場合、 $p=2/3$ 、 $q=1/3$ となるため、測定の際の次の希釈倍数との距離を1とした場合、平均は $1/2 (=0.5)$ 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 (k) 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に示した。標準偏差は、1回の的中を正解とみなす場合と比べて、2回または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ことがわかる。平均に標準偏差を加えた数値を0.5未満とすること、すなわち、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。

3. 嗅覚の個人差に関する考察

パネルの嗅覚を用いた臭気の測定の信頼性に疑

表-1 三点比較法の偶然の正解による臭気強度 (TON) の測定値の影響

正解の方法 パネル人数	同一希釈倍数で1回の中を正解とみなす			同一希釈倍数で2回の中を正解とみなす			同一希釈倍数で3回の中を正解とみなす		
	平均	標準偏差	平均+標準偏差	平均	標準偏差	平均+標準偏差	平均	標準偏差	平均+標準偏差
1人	0.500	0.866	1.366	0.125	0.375	0.500	0.038	0.200	0.238
2人		0.612	1.112		0.265	0.390		0.141	0.180
3人		0.500	1.000		0.217	0.342		0.115	0.154
4人		0.433	0.933		0.188	0.313		0.100	0.138
5人		0.387	0.887		0.168	0.293		0.089	0.128
6人		0.354	0.854		0.153	0.278		0.082	0.120
7人		0.327	0.827		0.142	0.267		0.076	0.114
8人		0.306	0.806		0.133	0.258		0.071	0.109
9人		0.289	0.789		0.125	0.250		0.067	0.105
10人		0.274	0.774		0.119	0.244		0.063	0.102

問がもたれる大きな要因の一つに、パネルの嗅覚の個人差が大きく、パネルにより測定値が大きく変動する可能性があることがあげられる。このため、嗅覚の個人差の程度を確認し、臭気の測定における対処方法について考察した。

これまでの研究によると、嗅覚の個人差は相当大きいことが判明している。豊田ら⁶⁾が嗅覚測定用基準臭を作成する過程で、18歳から25歳の嗅覚正常者を対象として10種類の基準臭について637人から多いものでは1,030人の嗅力が調査された。鼻鏡検査により病的所見がなく、また自覚的にも嗅覚障害を有しないと判定された日本人男女が被検者とされた。各基準臭は、それぞれ10倍希釈系列で用意されたものである。各基準臭について薄い方から順に上昇系列で、ある希釈倍数で初めて臭いを感じたときに、その希釈倍数が閾値とされた。その結果、何らかの臭いを感じられた検知閾値については、10種類の基準臭の5パーセント値と95パーセント値の差は、基準臭の希釈倍数で平均 $10^{3.6}$ (範囲 $10^{3.2} \sim 10^{4.4}$) であり、当該臭気を感じられた認知閾値については、基準臭の希釈倍数で平均 $10^{3.1}$ (範囲 $10^{2.2} \sim 10^{3.7}$) と、1,000倍を超える大きなものであった。また、嗅覚の正常者と障害者では、基準臭に関して大きな差異がみられた。

なお、悪臭防止法にもとづく基準臭による嗅覚

障害者を除く方法では、基準臭は嗅覚正常者の平均値に近い濃度に設定されており、この方法を用いると嗅覚の個人差の影響を大幅に除くことができる。

嗅覚の個人差による測定値の差異を小さくする方法としては、パネルの人数を多くし、平均値を算出することが有効であるが、このような嗅覚の大きな差異がある中で、迅速な測定が求められる水道水の臭気の測定において、大人数のパネルを確保して臭気の測定を行うことは現実的でない。したがって、嗅覚の個人差の大きさを克服する方法としては、①悪臭防止法にもとづく測定のように、一定の基準臭を用いて、嗅覚障害者など嗅覚が他の者と大きく異なる者を除いた上で、実際の検体の測定を行うこと、②パネルを特定の者に限定するとともに、パネルを可能な限り多くし、平均値を算出すること、③上水試験方法において定められているように、一定の基準臭を用いて補正を行うことが有効と考えられた。

4. 新しい臭気強度 (TON) の測定方法の提案

4.1 基本的考え方

多くの水道事業体において、臭気強度 (TON) の測定は上水試験方法に従って実施されている。このため、新しい測定方法は、水道事業体において利用されやすいものとするため、これまでの測

定方法を基礎として、それを改良したものとし、上水試験方法の臭気強度 (TON) の測定における本試験で三点比較法を適用したものを提案する。

三点比較法を適用するに当たっては、濃度が高いものから測定を行う下降系列で測定を行う。これは、希釈倍数の高い (濃度が低い) 試料から上昇系列で測定すると、最初に偶然の正解が発生し、その次に、より小さな希釈倍数 (濃度が高い) 試料において不正解が発生するという矛盾した結果を生じさせる可能性があるためである。また、各希釈倍数の試料について、各パネルに2回以上測定をさせることとし、検水が入ったフラスコを全ての回で的中することができた場合にその希釈倍数での正解とみなす。なお、臭気を感知する能力は非常に大きな個人差があり、また、嗅覚に障害がある人は、臭気を嗅ぎ分ける人として適当でない。このため、予めパネルの選定試験を行い、嗅覚が他の者と大きく異なる者はパネルに採用しないこととする。

4.2 パネル

2における考察を踏まえ、パネルは2人以上とし、3における検討結果により、可能な限り多くする。なお、悪臭防止法にもとづく臭気指数等の判定ではパネルは6人以上充てることとされている (平成7年環境庁告示第63号)。悪臭防止法は事業場排水の規制を目的としており嗅覚の個人差による測定値の差異が小さくなることが強く求められるが、水道水の臭気強度 (TON) の測定は日常の水道水質管理のために実施されるため、三点比較法による偶然の正解の影響を排除する観点からパネルは2人以上とし、可能な限り多くすることとした。また、パネルは、平成7年環境庁告示第63号に示された、基準臭液を用いたパネルの選定方法により、正常な嗅覚を保持していることを確認する。

4.3 試験操作

予備試験は、現行の上水試験方法のとおりとし、本試験の操作は次のとおりとする。予備試験で求めた最小検水量を表-2の数値に照らして該当する予備試験検水量の縦系列に示す本試験に用いる検水量を求める。3個の三角フラスコのうち1個に検水を注入し、無臭味水で当初希釈倍数になるよ

表-2 臭気強度 (TON) 測定希釈検水量

予備試験の検水量 (mL)	200	40	10	4
本試験に用いる検水量 (mL)	200	40	10	4.0
	100	28.5	8.0	2.9
	67	20	6.7	2.0
	50	13.3	5.0	1.3
	40	10	4.0	1.0

う希釈し、検水と無臭味水を足した全量が200mLとなるよう調製し、三角フラスコを密栓する。調製した水の入ったフラスコ (付臭フラスコ) 1個と200mLの無臭味水のみを注入し密栓した三角フラスコ (無臭フラスコ) 2個を1組としてパネルに渡す。パネルは、三角フラスコをそれぞれ縦に2~3回強く振とうした後、3個の三角フラスコのうちから検水が注入されていると判定するフラスコ1個を選定する (以上の操作を「フラスコ選定操作」という。)。同一希釈倍数で、同じ操作を再度実施する。2回のフラスコ選定操作において、2回とも付臭フラスコを選定した場合は、当該希釈倍数における正解とみなす。希釈倍数を大きくしてフラスコ選定操作を繰り返し、当該パネルが無臭フラスコを選定するか付臭フラスコを選定することが不能となった時点で終了する。なお、高い希釈倍数で偶然と思われるような不自然に正解が出るような場合等必要と考えられる場合は、同一希釈倍数で3回以上フラスコ選定操作を行う。

4.4 臭気強度 (TON) の算出方法

各パネルについて、最後に正解した希釈倍数を各パネルの臭気強度 (TON) とする。複数のパネルで測定を実施した場合は、各パネルの臭気強度 (TON) を幾何平均した値を臭気強度 (TON) とする。

5. 新しい臭気強度 (TON) の測定方法の検証

5.1 臭気物質濃度の減衰に関する検討

フラスコ選定操作において、パネルが三角フラスコの蓋を開け、ヘッドスペース中の空気を嗅ぐことにより、試料水中の臭気物質濃度が低減する。同じ三角フラスコの試料を複数回測定に使用できるかどうかは、測定に要する労力、時間等に関係するため実用性に大きな影響を与える。このため、フラスコ選定操作を繰り返すことによる三角フラ

スコ中の試料のヘッドスペースガスの臭気物質濃度の減衰の程度について検討した。

(1) 理論的検討

気体の液中への溶解についてはヘンリーの法則があり、定温下において一定容積の液体中に溶解する気体の量は、平衡状態における気体の圧力に比例する⁷⁾。ジェオスミン及び2-MIBについて、Omur-Ozbekら⁸⁾は、次式で表わされるヘンリー定数の測定値(39℃)をそれぞれ0.0213、0.0199と報告している。

$$C_{\text{air}} = m \cdot C_{\text{water}} \cdots \cdots \text{式-5}$$

C_{air} : ヘッドスペースの濃度 (mol/mL)

m : ヘンリー定数 (無次元)

C_{water} : 水中濃度 (mol/mL)

式-5を $C=M/V$ (M : 当該物質の量、 V : 体積) として変形すると、

$$M_{\text{air}}/V_{\text{air}} = m \cdot M_{\text{water}}/V_{\text{water}} \cdots \cdots \text{式-6}$$

M_{air} : ヘッドスペース中の当該物質の量 (mol)

V_{air} : ヘッドスペースの体積 (mL)

M_{water} : 水中の当該物質の量 (mol)

V_{water} : 水の体積 (mL)

となる。ヘッドスペースの空気の臭いを嗅ぐ行為を1回実施することにより、 M_{air} がすべて消費されるとすると、 $n-1$ 回目の水中の当該物質の量 $M_{\text{water}}(n-1)$ 、 n 回目のヘッドスペースの当該物質の量 $M_{\text{air}}(n)$ 及び水中の当該物質の量 $M_{\text{water}}(n)$ の間には次式の関係が成り立つ。

$$M_{\text{water}}(n-1) = M_{\text{air}}(n) + M_{\text{water}}(n) \cdots \cdots \text{式-7}$$

式-6及び式-7を組み合わせると、式-8が導かれ、 $n-1$ 回目のフラスコ選定操作の際の水中の当該物質の濃度から n 回目のヘッドスペース中の濃度を推計することができる。

$$M_{\text{air}}(n) = M_{\text{water}}(n-1)/(1 + V_{\text{water}}/mV_{\text{air}}) \cdots \cdots \text{式-8}$$

39℃のヘンリー定数を用いて、 $V_{\text{air}}=100\text{mL}$ 、 $V_{\text{water}}=200\text{mL}$ とし、ヘッドスペース中の当該物質の濃度の初期値 $C_{\text{air}}(1)$ ($=m \cdot C_{\text{water}}(1)$) を100とした場合に、ジェオスミン及び2-MIBの $C_{\text{air}}(n)$ を計算したところ、ジェオスミン、2-MIBともに6回の測定で約95%の濃度となり、11~12回の測定で約90%となるという結果が得られた。

また、水道水におけるカルキ臭の原因物質とされる⁹⁾トリクロラミンのヘンリー定数について、

Holzwarthら¹⁰⁾は、トリクロラミンが最も安定的に水中に存在する pH1.8の条件で測定を行い、20℃で435.00、40℃で1067.00と報告している。40℃の時のヘンリー定数を用いて、上記のジェオスミン及び2-MIBと同様の計算を行うと、1回目のフラスコ選定操作のヘッドスペースの濃度を100とした場合に、2回目では0.19となり、非常に低い値となった。

(2) 実験的検討

ヘンリー定数が大きいトリクロラミンについては、理論的検討の結果、同じ付臭フラスコを複数回使用することが困難である可能性が示唆された。このため、実際に、トリクロラミンについて三角フラスコ中の試料の水中のトリクロラミン濃度の減衰の程度を調べる実験を行った。

調製したトリクロラミン溶液について、3つの三角フラスコに入れ、フラスコ選定操作の回数を変えて、操作を終えた後の水中のトリクロラミン濃度を測定した。フラスコ選定操作の回数は、0回、6回及び12回とした。それぞれ、操作を終了した後に三角フラスコの水中のトリクロラミン濃度をDPD/FAS法¹¹⁾で分析した。この場合、濃度は $\text{mg-Cl}_2/\text{L}$ で表されることに注意されたい。5回同じ操作を行った。

実験結果を表-3に示す。三角フラスコの水中のトリクロラミンの濃度は、フラスコ選定操作0回に比べると、5回の操作の平均で、6回後では89%、12回後では60%であった。この結果、フラスコ選定操作を6回行っても、濃度が10%程度の減少に止まることがわかった。原因としては、①理

表-3 フラスコ選定操作による三角フラスコの水中トリクロラミン濃度の減少

実験回	フラスコ選定操作の回数			操作後の残存濃度比率	
	0回 (mg/L)	6回 (mg/L)	12回 (mg/L)	6回 (%)	12回 (%)
1	0.22	0.19	0.13	86.4	59.1
2	0.20	0.18	0.11	90.0	55.0
3	0.18	0.16	0.12	88.9	66.7
4	0.22	0.20	0.13	90.9	59.1
5	0.20	0.18	0.12	90.0	60.0
平均	—	—	—	89.2	60.0

論的検討では、1回のフラスコ選定操作でヘッドスペース中の空気に含まれる臭気物質が全て消費されるという仮定が過大であったこと、②文献のヘンリー定数の算定条件が異なっていたこと、③三角フラスコ中のトリクロラミンが気液平衡に達していなかったこと等が考えられる。

以上により、濃度が10%程度減少するのを許容範囲と考え、トリクロラミンについても、実験の結果からは6回程度は同じ付臭フラスコで測定することが可能であると考えられた。

5.2 人工付臭水を用いた実験

(1) 三点比較法と直接法の比較

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(対照水を与えずに)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再現性を調べるため実験を行った。

臭気の測定を行う際の試料の希釈倍数については、3倍、10倍、30倍、100倍といったいわゆる3倍系列をとった。無臭味水に臭気物質(トリクロラミン、ジェオスミン)を一定量加えた2種類の検体の臭気強度(TON)を測定した。パネルの人数は、悪臭防止法にもとづく測定方法も参考として、6人とした。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、測定値の再現性を調べた。各パネルの臭

気強度(TON)は、正解した最大希釈倍数と不正解した最小希釈倍数の幾何平均値を用いた。3倍、30倍及び300倍の試料の調製を容易にするため、三角フラスコ中の水の量は150mLとした。直接法による測定は、各々の臭気物質溶液を入れ、蓋をした三角フラスコを40℃に保温した恒温槽に入れて試験を行った。三点比較法による測定は、各希釈倍数の試験において、調製した試験水の入ったフラスコ(付臭フラスコ)1個と150mLの無臭味水のみを入れたフラスコ(無臭フラスコ)2個を一組としてパネルに渡し、パネルは、3個のフラスコの中から検水が注入されていると判定するフラスコ1個を選定した。同一希釈倍数において2回同じ操作を行った。

表-4は、臭気強度(TON)の対数値(平均)の差及び測定値に差異があった人数を示す。まず、直接法と三点比較法による臭気強度(TON)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)の測定の全てにおいて3人以上で直接法と三点比較法の結果が異なっており、特に初日のジェオスミンの測定では6人全員で異なっていた。つぎに、トリクロラミン及びジェオスミンの2回の測定(初日と1週間後)における臭気強度(TON)の測定値の変化をみたところ、統計的に有意ではなかったが、三点比較法では、直接法に比べて臭気強度(TON)の対数値(平均)の変化も小さく、2回の測定結果において臭気強

表-4 臭気強度 (TON) 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 (TON) の対数値 (平均) の差	測定値に差異があった人数		臭気強度 (TON) 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 (TON) 測定値の差異】					
初日・トリクロラミン	0.08	3人	初日・ジェオスミン	0.42	6人
1週間後・トリクロラミン	0.08	4人	1週間後・ジェオスミン	0	4人
【2回の測定における臭気強度 (TON) 測定値の変化】					
直接法・トリクロラミン	0.17	3人 (1人)*	直接法・ジェオスミン	0.33	4人 (2人)*
三点比較法・トリクロラミン	0	2人 (0人)*	三点比較法・ジェオスミン	0.08	3人 (0人)*

* 括弧内の人数は、2回の測定値において臭気強度 (TON) の対数値の差が1以上あった者の数

度 (TON) の対数値の差が1以上あった者はいなかった。

同じパネルが同じ試料について、直接法と三点比較法を用いて臭気を測定した結果の半数以上が異なったことになったということは、直接法による臭気の測定には限界があると考えられた。また、三点比較法による2回の測定(初日と1週間後)の測定結果の変動が小さかった(トリクロラミンでは結果が一致した。)ことから、三点比較法による測定の再現性は高いと考えられた。

(2) 三点比較法と上水試験方法の比較

4で提案した、現行の上水試験方法の臭気強度(TON)の測定方法と同じ細かい希釈系列を用いた三点比較法による臭気強度(TON)の測定と現行の上水試験方法による臭気強度(TON)の測定を同時に行い、優劣を比較した。

臭気物質としてはトリクロラミンを用いた。パネルの人数は6人とした。2週間の間隔において、同じパネルに対して同じ測定を実施し、測定値の変動を調べた。検水のトリクロラミン濃度は0.1 mg/Lとした。予備試験では、検水4 mL(50倍希釈、トリクロラミン濃度0.002mg/L)の入った三角フラスコの臭気について、パネル6人全員が両日とも感じたため、本試験では、①検水4.0mL(50倍希釈)、②検水2.9mL(69倍希釈)、③検水2.0mL(100倍希釈)、④検水1.3mL(154倍希釈)、⑤検水1.0mL(200倍希釈)で試験を実施した。上水試験方法にもとづく臭気強度(TON)の測定では、各パネルは、対照水の臭気を嗅いだ後、検水量の少ない方から操作を行い、臭気を感じる最小検水量を求めた。三点比較法を用いた臭気強度(TON)の測定では、検水量の多い方からフラスコ選定操作を行い、測定を行った。同じ検水量で2回測定を行い、2回とも的中した場合に、その検水量での正解とみなし、その後、1段階検水量の少ない三角フラスコを用いて測定を行い、不正解となった時点で測定を終了した。

2つの方法の臭気強度(TON)の対数値の比較を図-1及び図-2に示す。また、同一パネルに対して2週間の間隔において測定を行った際の初日と2週間後の測定値の比較を図-3及び図-4に示す。表-5は、臭気強度(TON)の対数値(6人のパ

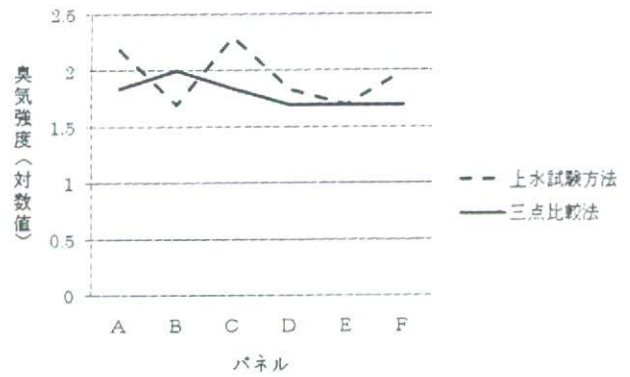


図-1 上水試験方法と三点比較法による臭気強度(TON)(初日・トリクロラミン)

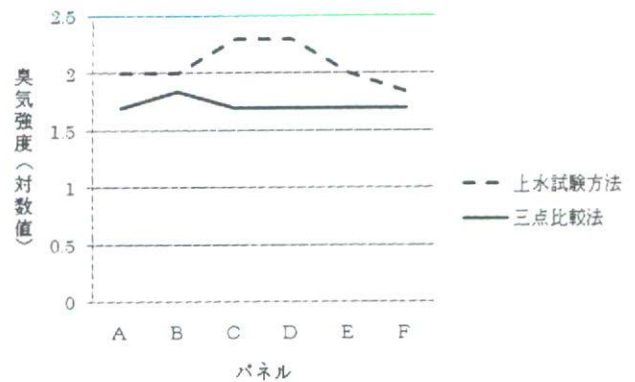


図-2 上水試験方法と三点比較法による臭気強度(TON)(2週間後・トリクロラミン)

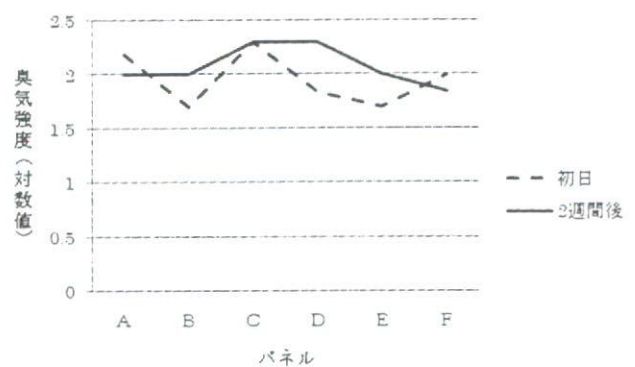


図-3 臭気強度(TON)の測定値の変化(上水試験方法・トリクロラミン)

ネルの平均値)の差及び測定値に差異があったパネルの人数を示したものである。まず、初日及び2週間後の測定において、上水試験方法と三点比較法による臭気強度(TON)測定値(6人のパネルの平均値)の差異をみたところ、初日で5人、2週間後では6人全員において上水試験方法によ

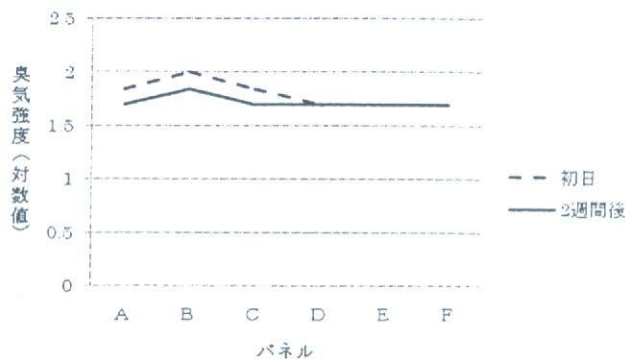


図-4 臭気強度 (TON) の測定値の変化 (三点比較法・トリクロラミン)

表-5 臭気強度 (TON) の対数值 (平均) の差及び測定値に差異があった人数

	臭気強度 (TON) の対数值 (平均) の差	測定値に差異があった人数
【上水試験方法と三点比較法による臭気強度 (TON) 測定値の差異】		
初日・トリクロラミン	0.16	5人
2週間後・トリクロラミン	0.35*	6人
【2回の測定における臭気強度 (TON) 測定値の変化】		
上水試験方法・トリクロラミン	0.12	5人
三点比較法・トリクロラミン	0.07	3人

*: 5%有意差有

る臭気強度 (TON) の測定結果と三点比較法を適用した臭気強度 (TON) の測定結果が異なっていた。2週間後の測定では、上水試験方法による臭気強度 (TON) と三点比較法を用いた臭気強度 (TON) には統計的に有意な差があった (有意水準: 5%)。つぎに、2回 (初日と2週間後) の測定における臭気強度 (TON) の測定値の変化をみたところ、統計的に有意ではなかったが、上水試験方法による方法では、臭気強度 (TON) の対数值 (6人のパネルの平均値) の変化が0.12であったが、三点比較法では、0.07と小さく、測定値に変動があった人数も、上水試験方法では5人であったのが、三点比較法では3人であり少なかった。

現行の上水試験方法により臭気強度 (TON)

を測定した場合と三点比較法を適用した場合で、1回目は6人中5人のパネル、2回目は全員の測定値が異なったことから、現行の方法では、臭気の有無の判断に難しい面があると考えられる。測定を行う希釈倍数を現行の上水試験方法と同じように細かくして三点比較法による臭気強度 (TON) を測定しても、三点比較法による2回の測定 (初日と2週間後) の測定結果の変動が小さかったことから、4で提案した、現行の上水試験方法と同じ希釈系列で行う三点比較法を用いた新しい臭気強度 (TON) の測定方法の再現性は高いと考えられた。

5.3 水道水を用いた測定

(1) 目的及び方法

4で提案した三点比較法を適用した臭気強度 (TON) の測定方法の実用性を検証するため、実際の水道水の測定を行った。三点比較法を適用した上で、現行の上水試験方法のように測定を行う希釈倍数系列を細かく設定しても実際に臭気強度 (TON) を測定することが可能かどうかを確認することを主目的とした。また、残留塩素の存在が臭気強度 (TON) に与える影響をみるため、残留塩素を除去した場合と除去しなかった場合の両方を実施し比較した。

伊藤ら²⁾が平成17年に実施した大阪市内におけるアンケート調査で、カルキ臭を強く感じると評価した回答者のいる地点 (a~eの5地点) とカルキ臭を全く感じないと評価した回答者のいる地点 (f~jの5地点) の水道水を大阪市内の給水栓 (表-6) から、平成19年10月~11月に採水し、遊離塩素、トリクロラミン等の濃度を測定するとともに、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) を用いて臭気強度 (TON) を測定した。パネルは3人とした (「4.2 パネル」の項参照)。残留塩素を除去した検水と除去しない検水の両方について試験を行った。残留塩素の除去は1000mLの検水に対して5%のチオ硫酸ナトリウム溶液を2mL添加することにより行った。遊離塩素、トリクロラミン等の濃度については、DPD/FAS法により、臭気強度 (TON) の測定の直前に測定した。

(2) 結果

表-6 採水箇所

カルキ臭を強く感じると評価された地点		カルキ臭を全く感じないと評価された地点	
地点	住所	地点	住所
a	大阪市旭区清水	f	大阪市旭区森小路
b	大阪市北区大淀中	g	大阪市北区天神橋
c	大阪市城東区野江	h	大阪市鶴見区浜
d	大阪市鶴見区鶴見	i	大阪市東淀川区西淡路
e	大阪市淀川区塚本	j	大阪市福島区吉野

10地点 (a~j) の臭気強度 (TON)、トリクロロラミン等の測定結果を表-7に示す。なお、残留塩素を除去した場合の遊離塩素、モノクロラミン、ジクロラミン及びトリクロラミンは検出下限 (0.01mg/L) 未満であった。

残留塩素を除去した検水の臭気強度 (TON) は、1.3から5.0の範囲であり、水道水の水質管理目標値である3を超過したのは1地点であり、10地点の臭気強度 (TON) の算術平均値は2.3、幾何平均値は2.1であった。

また、残留塩素を除去しなかった検水の臭気強度 (TON) は、8地点で目標値の3を超過しており、2.5から88の範囲であった。10地点の臭気強度 (TON) の算術平均値は19であり、幾何平均値は10であった。地点i及び地点jについては、採水から測定まで4日間経過しており、残留塩素が消費された可能性があることから、この2地点のデータを除くと、臭気強度 (TON) は、8地点全てで目標値の3を超過しており、3.6から88

の範囲であった。8地点の臭気強度 (TON) の算術平均値は23であり、幾何平均値は14であった。

カルキ臭を強く感じると評価された地点 (a~e) とカルキ臭を全く感じないと評価された地点 (f~j) に分けて、各測定項目の平均値と中央値を表-8に示した。地点i及び地点jの測定値を除いた値も併記した。カルキ臭を強く感じると評価された地点 (a~e) とカルキ臭を全く感じないと評価された地点 (f~j) または地点 (f~h) の各項目の結果について Wilcoxon-Mann-Whitney の検定を行ったところ、地点i及びjのデータを除くと有意差のある項目はなかった (有意水準: 5%)。

遊離塩素濃度及びトリクロラミン濃度と臭気強度 (TON) (対数値) の相関を図-5及び図-6に示した。遊離塩素濃度については負の相関を示した。なお、地点i及びjは除外して表示した。相関係数rは、遊離塩素は0.03、トリクロラミンは0.16であり、相関は認められなかった。

表-7 各地点における臭気強度 (TON) 等の測定値

地点	a	b	c	d	e	f	g	h	i	j
遊離塩素 (mg/L)	0.31	0.15	0.32	0.28	0.31	0.19	0.29	0.21	0.06	0.13
モノクロラミン (mg/L)	0.04	0.02	0.03	0.03	0.05	0.04	0.03	0.03	0.01	0.02
ジクロラミン (mg/L)	0.02	0.01	0.01	0.03	0.02	0.01	0.02	0.04	0.03	0.05
トリクロラミン (mg/L)	0.17	0.12	0.13	0.13	0.15	0.16	0.18	0.15	0.23	0.22
臭気強度 (TON) (残留塩素除去)	2.3	2.5	1.4	2.6	5.0	1.6	1.3	1.8	1.4	3.0
対数値	0.36	0.40	0.16	0.42	0.70	0.20	0.10	0.26	0.16	0.48
臭気強度 (TON) (残留塩素除去せず)	8.9	33	13	13	8.9	13	88	3.6	2.5	2.7
対数値	0.95	1.5	1.1	1.1	0.95	1.1	1.9	0.56	0.40	0.43

表-8 カルキ臭を強く感じる地点と全く感じない地点の比較

	カルキ臭を強く感じると 評価された地点 (a~e)		カルキ臭を全く感じないと 評価された地点 (f~j)	
	平均値	中央値	平均値	中央値
遊離塩素 (mg/L)	0.27	0.31	0.18 (0.23)	0.19 (0.21)
モノクロラミン (mg/L)	0.034	0.030	0.026 (0.033)	0.030 (0.030)
ジクロラミン (mg/L)	0.018	0.020	0.030 (0.023)	0.030 (0.020)
トリクロラミン (mg/L)*	0.14	0.13	0.19 (0.16)	0.18 (0.16)
臭気強度 (TON) (対数値) (残留塩素を除去せず)	1.1	1.1	0.89 (1.2)	0.56 (1.1)

() 内は、地点 i 及び地点 j の測定値を除いた値

* : 5% 有意差有 (ただし、地点 i, j を除かない場合)。

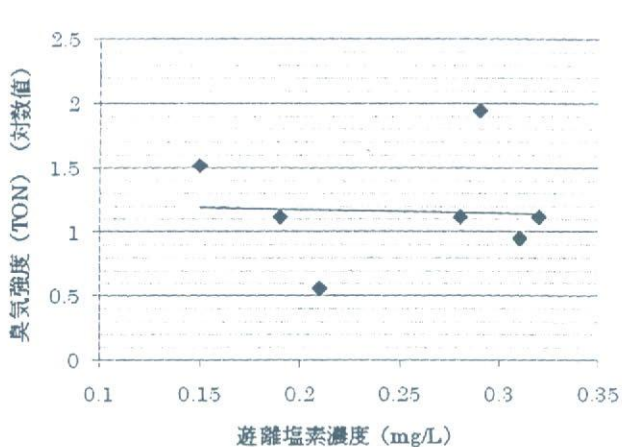


図-5 遊離塩素濃度と臭気強度 (TON) (残留塩素除去せず) の相関

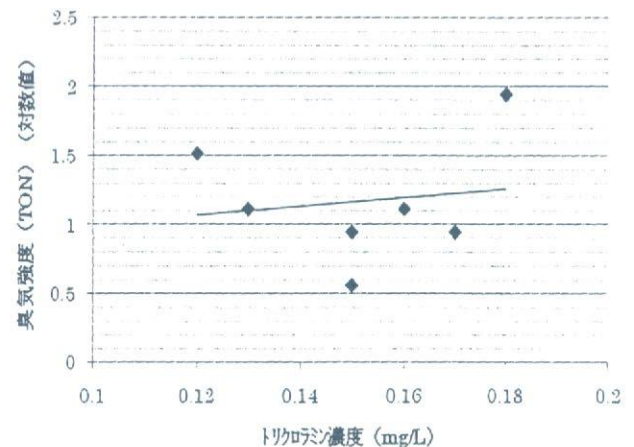


図-6 トリクロラミン濃度と臭気強度 (TON) (残留塩素除去せず) の相関

(3) 考察

残留塩素を除去する場合と除去しない場合で臭気強度 (TON) が大きく変化することが判明し、残留塩素を除去した場合はほとんどの地点で目標値を達成した。しかしながら、残留塩素を除去しない場合は、逆に、ほとんどの地点で目標値を達成することがなく、最大では臭気強度 (TON) が88にまで達しており、需要者にとっては、満足することができないことが理解できる結果となった。高度浄水処理水においても残留塩素が関与した臭気が存在する実態の一部を把握したといえる。

なお、カルキ臭を全く感じないと評価された地点で臭気強度 (TON) の最大値が検出されたことは、アンケート調査と採水時期の違い、アンケート調査で回答を行った者の給水設備の衛生状態、個人の嗅覚の感受性の違い等が理由として考えら

れた。

臭気の原因については、残留塩素が関係していると考えられるが、トリクロラミン濃度とは明確な関係がみられなかった。森實ら¹²⁾は、アミノ酸と塩素が反応することにより臭気が発生することを報告しており、和田ら¹³⁾は、平成19年に行った調査において、アンモニア態窒素が検出されていない期間でも水道水の臭気強度 (TON) が100以上になることがあり、塩素と反応して臭気を発現させる物質が多く存在していることを報告している。今回の測定で臭気強度 (TON) の最大値が88にまで達したことを含め、臭気の原因物質については今後の研究課題と考えられる。

6. 結言

本研究の結果得られた主要な知見を以下に記す。

(1) 三点比較法により臭気強度 (TON) 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(パスカル分布)を示すことが判明した。偶然の正解による測定値への影響を回避するには、2回以上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ことがわかった。

- (2) 水道水の臭気強度 (TON) の測定において測定値の安定性を図るためには、一定の基準臭を用いて嗅覚障害者等を除いた上で、一定のパネルによる測定することが現実的と考えられた。
- (3) 人工的にトリクロラミン、ジェオスミンで付臭した検体について、試料の希釈を3倍系列にして、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、直接法に比べ、三点比較法は、測定値の変動が小さかった。また、トリクロラミンで付臭した検体について、試料の希釈を上水試験方法と同様の細かい希釈系列で、三点比較法を適用した方法と現行の上水試験方法による方法で測定したところ、三点比較法による方法が再現性等において優れていることが明らかとなった。
- (4) 実際の水道水(高度浄水処理水)を10地点で採取して、残留塩素を除去した場合と除去しない場合の両方について臭気強度 (TON) を測定したところ、残留塩素を除去した場合の臭気強度 (TON) で水道水の水質管理目標である3を超過したのは1地点のみであった。残留塩素を除去しなかった場合の臭気強度 (TON) の最大値は88にも達しており、実際に供給されている残留塩素を含む水道水については臭気強度 (TON) が大きな値を示した。この結果、高度浄水処理水においても残留塩素が関与した臭気が存在する実態の一部を把握した。
- (5) 以上、現行の上水試験方法による臭気強度 (TON) の測定方法を生かしつつ、改良方法

を提案し、理論的検討、室内実験、実際の水道水の測定を実施した結果、偶然の正解の影響を排除することができるようにした三点比較法を適用した臭気強度 (TON) の測定方法が開発されたものと考えられる。

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) 伊藤禎彦、城征司、平山修久、越後信哉、大河内由美子：水道水に対する満足感の因果モデル構築と満足感向上策に関する考察、水道協会雑誌、Vol. 76、No. 4、pp. 25-37、2007
- 3) 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
- 4) 社日本水道協会：上水試験方法2001年版、pp. 103-106、2001
- 5) 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
- 6) 豊田文一、北村武、高木貞敬：嗅覚障害—その測定と治療、株式会社医学書院、1978
- 7) 合田健：水質工学 基礎編、丸善株式会社
- 8) Pinar Omur-Ozbek and Andrea M. Dietrich: Determination of Temperature-Dependent Henry's Law Constants of Odorous Contaminants and Their Application to Human Perception, Environ. Sci. Technol., Vol. 39, pp. 3957-3963, 2005
- 9) 鍋田好雄、西川真人：カルキ臭の原因物質と低減化、水道協会雑誌、Vol. 66、No. 4、pp. 16-23、1998
- 10) G. Holzwarth, R. G. Balmer and L. Soni: The Fate of Chlorine and Chloramines in Cooling Towers, Henry's Law Constants for Flashoff, Water Res., Vol. 18, No. 11, pp. 1421-1427, 1984
- 11) APHA, AWWA, and WEF: Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 20th ed., Baltimore, MD, USA, 1998.
- 12) 森實圭二、梅谷友康、寺嶋勝彦：浄水処理に起因する臭気の基礎的調査—塩素とアンモニア及びアミノ酸の反応—、大阪市水道局水質試験所年報、平成9年度
- 13) 和田浩一郎、立石浩之、宮田雅典：大阪市での高度浄水処理水に関する臭気について、日本水道協会関西地方支部第51回研究発表会発表概要集、2007

(平成20年4月24日受付)