

すべての実験は 300rpm の条件で行い、ES10 と NTR729HF は 0.75MPa で、NTR7250 は 0.4MPa で運転を行った。

各膜においては試料水 310ml を入れ、出てきた透過水のはじめの 10ml を捨てて次の 50ml をろ過水として採取した。また、平膜をセットした容器内は、試料水の攪拌のためマグネチックスターラーにより 300rpm で攪拌した。

原水、ろ過水及び濃縮水を採取し、アンチモン濃度を測定し、逆浸透膜におけるアンチモン阻止率を求めた。

$$R (\text{阻止率}) = (1 - C_m / C_o) \times 100$$

$$C_o = (C_1 + C_2) / 2$$

ただし、R：阻止率 (%)

C_m：ろ過水平均濃度 (mg/L)

C_o：原水濃度 (mg/L)

C₁：ろ過前の試料水濃度 (mg/L)

C₂：セル内の濃縮水濃度 (mg/L)

3. 結果及び考察

3-1. pH変化によるイオン阻止特性

膜自身が持っている荷電を表すため、間接的な方法とした塩化物イオンと硫酸イオンを用いて pH を変化させながら阻止率を求めた。用いたイオン混合液の構成を表-2 に示した。

表-2 混合液の構成

混合液	濃度
NaCl	50mg-Cl ⁻ /L
MgSO ₄	50mg-SO ₄ ²⁻ /L

イオンの種類による阻止特性を詳細に調べるため濃度を高めに設定し、実験の結果を図-1,2 に示した。塩化物イオンの阻止率は三つの種類の膜において pH3 で著しく減少した。一方、ES10 と NTR729HF による硫酸イオンの阻止率は pH に関係なく高かった。

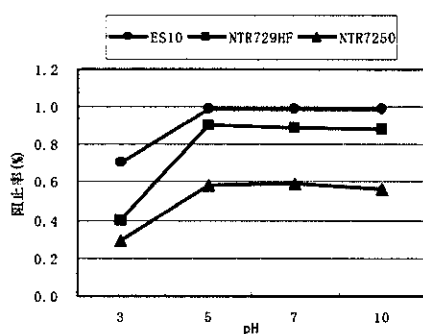


図-1 pH 変化による塩素イオン阻止率

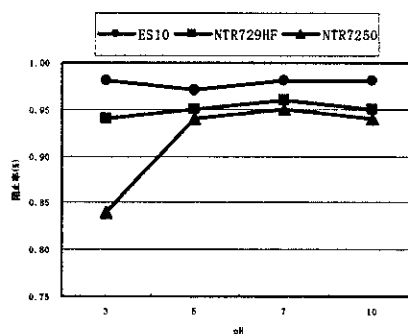


図-2 pH 変化による硫酸イオン阻止率

しかし、NTR7250による硫酸イオンの阻止率は塩化物イオンの阻止率より高かったが、低 pH 域で減少した。この結果は膜自体の等電点が低 pH 域であり、pH が下がるとともに膜の荷電が落ちる現象をうまく表現できた。負荷電を持つイオンなら一価イオンより二価イオンの方がこれらの膜による阻止率が高かったことから、膜による阻止特性は対象物質の荷電の影響に依存すると考えられた。

3-2. pH変化によるSb(III)の阻止特性

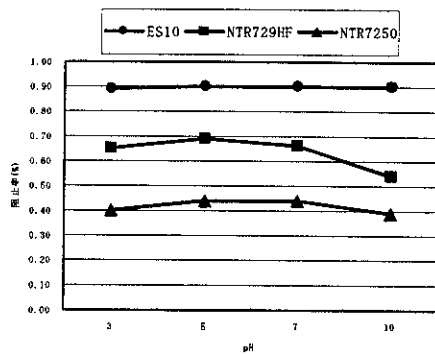


図-3 pH変化によるSb(III)阻止率

環境水中のSb(III)の挙動を明らかにするため、まず純水にSb(III)を溶解し、pH変化による阻止特性を調べ、その結果を図-3に示した。NaClの阻止率が非常に高いES10によるSb(III)の阻止率はpHの影響が殆ど見られず、一方、NTR729HFとNTR7250によるSb(III)の阻止率はpH10でやや減少した。これらの結果から水中のSb(III)は低pH域の方が高pH域より負荷電を持つ可能性があると考えられる。

3-3 pH変化によるアンチモン(V)の阻止特性

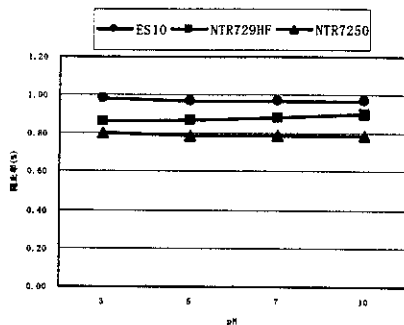


図-4 pH変化によるSb(V)阻止率

使用した三つの種類の膜においてSb(V)の阻止率を図-4に示した。NaClの阻止率が高くなるほどSb(V)の阻止率も高くなる傾向を示した。Sb(V)の阻止率はpH変化に関係なくほぼ一定な高い値を示した。この結果から、水中のSb(V)はpH3から10の範囲では同じ形態で存在しているものと考えられる。

3-4 pH変化による環境水中のSbの阻止特性

環境水のSbの特性を表-3に示したが溶解性Sbが98%以上であった。

表-3 環境水中のSbの形態

条件	濃度 (μ g/L)
0.45 μ m フィルター前	32.5
0.45 μ m フィルター後	31.9

pH 変化による環境水中の Sb の阻止特性の結果を図-5 に示した。すべての膜において pH の影響は見られなかった。また、純水系と環境水系の Sb の阻止特性を図-6 に示した。環境水中の Sb 阻止特性は Sb (V) の阻止特性と同様な傾向が見られ、環境水中の Sb は Sb (V) で存在していることが明らかとなった。

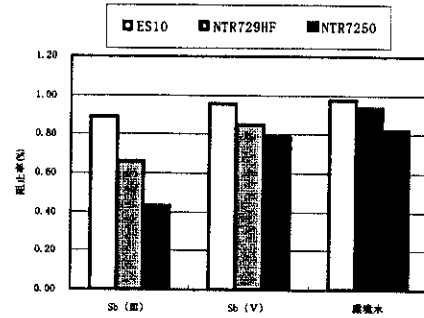
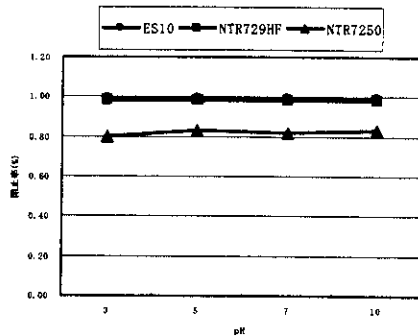


図-5 pH 変化による環境水中の Sb 阻止率

図-6 純水系と環境水系の Sb 除去特性

4. まとめ

- 1) 塩化物イオンと硫酸イオンの実験から膜による阻止特性は対象物質の荷電と密接な関係があることから、膜による Sb の阻止特性も荷電機構により説明できるものと考えられる。
- 2) 逆浸透膜における Sb (III) の阻止率は、高 pH 域で低くなった。この結果は少なくとも高 pH 域での Sb (III) の荷電が減少することを示していると考えられる。
- 3) 逆浸透膜における Sb (V) 及び環境水中の Sb の阻止率は pH に関係なく高い阻止率を示し、Sb (III) の阻止率よりが高かった。
- 4) 環境水中の Sb は溶解性が 98%以上を占め、Sb (V) で存在していると考えられる。

以上のように逆浸透膜によりアンチモンが効率よく除去できることが明らかとなったため、今後、チューブラー膜を用いた連続実験を行い、アンチモン除去施設の設計に資する知見を得ることとしている。

6. 低圧逆浸透膜におけるヒ素除去に関する研究

1. はじめに

水道原水のヒ素汚染は、地下水を水源とする小規模な浄水場で問題となることが多く、塩素消毒のみの簡易水道等では、原水のヒ素濃度が超過した場合、凝集沈殿等の処理施設の建設や代替水源の開発は困難であり、その対策が要望されている。低圧逆浸透膜による浄水システムは、プラントがコンパクトなため施設面積が小さくて済み、小規模な浄水処理に適したヒ素除去技術だと考えられる。また、ヒ素は、凝集法、イオン交換法、活性アル法など従来の処理技術で除去可能である。しかし最近ヒ素以外の有害金属や有機化合物、硬度成分も同時に除去可能な低圧逆浸透膜による処理が検討され始めている。

本研究では、回分式膜ろ過装置を用いて、低圧逆浸透膜による形態別ヒ素の除去機構について明らかにすること、また、実験結果を輸送方程式で解析することにより、透過水水質の予測、さらに、ヒ素の水道水質基準値を満たすために、適切な操作圧力や膜面流速などの運転条件と膜の選定を行うことを目的とし実験を行った。

2. 実験方法

膜透過実験：回分式膜ろ過装置(図 1)に平膜(日東電工社製：ES-10, NTR-729HF, NTR-7250 (表 1))をセットし、容器内の攪拌子で攪拌しながら、試料水(310mL)を窒素ガスで加圧し、透過水が 50mL 得られるまでろ過を行なった。見かけの除去率 (Robs) は、平均試料濃度(初期試料濃度と濃縮水濃度の平均値)と透過水濃度から求めた。またその時の透過流束(J_v ;25℃に温度換算)も求めた。試料水は純水及び北大工学部地下水(表 2)に As(III),As(V)を各 50 μ g/L 添加したものをを用いた。

分析：NaCl は導伝率計、アルコール類は TOC 計、As(III), As(V)は水素化物発生-ICP-AES で測定を行なった。

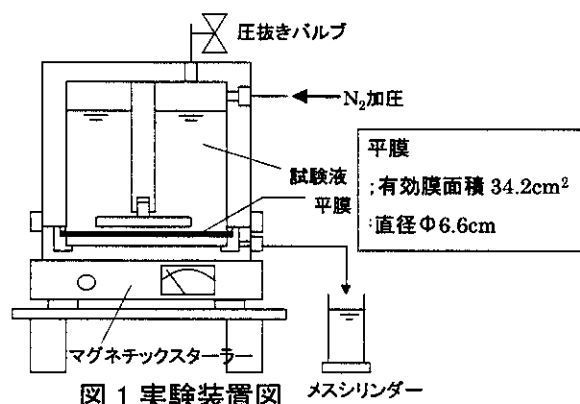


図 1 実験装置図

表 1 純水透過係数(L_p)と見かけの NaCl 除去率(Robs)

	ES-10	NTR-729HF	NTR-7250
L_p [$10^{-5} \cdot \text{m} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{MPa}^{-1}$]	1.84	1.48	1.89
Robs [-]	0.979	0.896	0.757

操作圧力：0.75MPa, 回転数：300rpm, NaCl 濃度：500mg/L

表 2 北大工学部地下水

種類	単位		種類	単位	
水温	°C	14.6	Mg	mg/L	16.9
pH	-	6.8	Na	mg/L	1.73
電導度	μ S/cm	415	K	mg/L	5.14
濁度	度	0.9	溶解性 SiO ₂	mg/L	41.4
色度	度	2.2	Cl ⁻	mg/L	13.4
Fe	mg/L	0.147	SO ₄ ²⁻	mg/L	50.8
Mn	mg/L	0.0265	E260 (50mm)	-	0.054
Ca	mg/L	50.1	Total As	mg/L	0.0014

解析：一般に逆浸透法の解析には Spiegler-Kedem¹⁾の式が用いられる。ここで R は真の除去率, σ は反発係数, P は溶質透過係数である。

$$R = (C_2 - C_3) / C_2 = \sigma (1 - F) / (1 - \sigma F) \quad (1)$$

$$F = \exp\{-(1 - \sigma) Jv / P\} \quad (2)$$

濃度分極(図 2)による膜面濃度(C₂)は次式で表される。

$$(C_2 - C_3) / (C_1 - C_3) = \exp(Jv/k) \quad (3)$$

(3)式を Robs を用いて書き直すと次式が得られる。

$$\ln\{(1 - Robs) / Robs\} = \ln\{(1 - R) / R\} + Jv/k \quad (4)$$

物質移動係数(k)は流速(N)の関数(k ∝ N)として表されるので、流速変化法により k を求め、R と 1/Jv を図示シカブフィッティングを行なうことにより σ と P を求めた²⁾。

SHP(Steric-hindrance pore)モデルは、膜に半径 r_p の細孔があり、ここを半径 r_s の剛体球とみなされた溶質分子が透過するというモデルである。このモデルによると、Stokes-Einstein の式(r_s = kT/6 π μ D)より求められる溶質半径(r_s)と、細孔半径(r_p)の比(η = r_s/r_p)によって輸送係数(σ, P)が次式のように表される³⁾。

$$\sigma_s = 1 - H_F S_F \quad (5)$$

$$H_F = 1 + 16/9 \times \eta^2 \quad (6)$$

$$S_F = (1 - \eta)^2 \{2 - (1 - \eta)^2\} \quad (7)$$

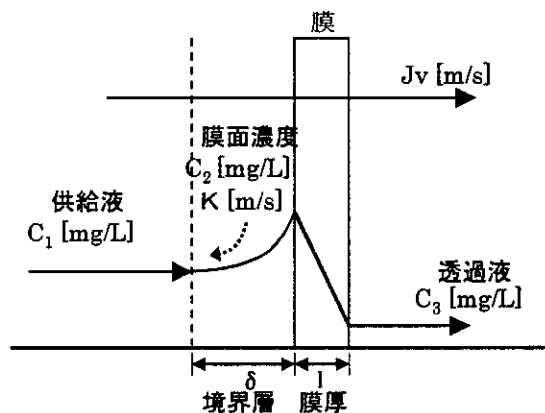


図2 膜表面近傍の濃度分布

3. 結果

NaCl 水溶液の透過実験：

NTR-7250 を用い操作圧力 0.4MPa で、スターラーの回転数(30~300rpm)を変化させて 1500mg/L NaCl 水溶液の透過実験を行なった。その結果求められた k の値をシャット数 (Sh)に直し、その膜面のレイノルズ数(Re)依存性を図3に示す。ここで各体の拡散係数の影響はシュミット数(Sc)で補正した。また相関式を求めると以下のようにになった。

$$Sh = 0.285 Re^{0.70} \cdot Sc^{0.25} \quad (8)$$

(8)式を用いることによりこの装置について他の溶質の k を求めた。

中性溶質の透過実験：

水溶液中で解離しないため荷電を持たないアルコール類(以下、中性溶質)を用い、膜の分子ふるい作用について明らかにするため以下の方法で実験を行なった。

純水に 100 mg/L の中性溶質を添加し、操作圧力を変化させて透過実験を行なった。その結果、中性溶質の σ と P が得られた。膜の細孔径(r_p)は、 σ から SHP モデル(式(5-7))に基づいて計算した(表 3)。ES-10, NTR-729HF, NTR-7250 の平均細孔半径(r_p)はそれぞれ 0.321, 0.461, 0.852 nm と見積もられた。

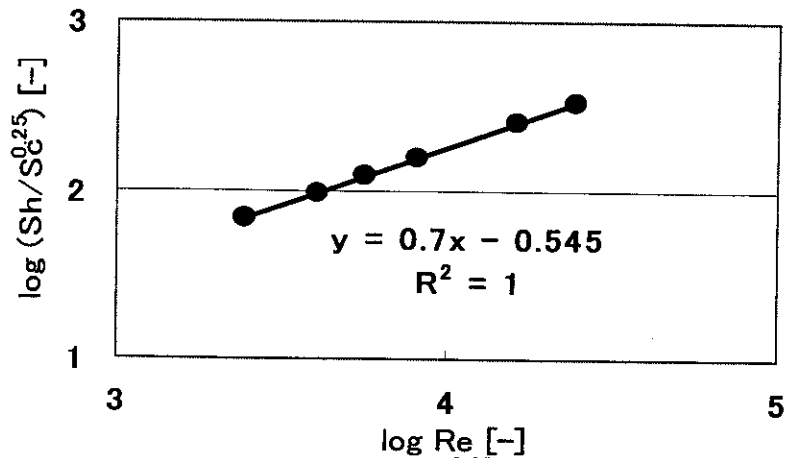


図3 $\log(Sh/Sc^{0.25})$ vs $\log Re$

膜:NTR-7250, 操作圧力:0.4MPa,
回転数:300rpm, NaCl濃度:1500mg/L

表 3 溶質半径(r_s)と平均膜細孔半径(r_p)の比較

	r_p [nm]	ヒ素化合物 —	pka [pH]	r_s [nm]	r_s/r_p [-]
ES-10	0.321	H_3AsO_3		0.200	0.623
		$H_2AsO_3^-$	9.2	0.201	0.626
		$H_2AsO_4^-$	2.26	0.220	0.685
		$HAsO_4^{2-}$	6.77	0.335	1.04
NTR-729HF	0.461	H_3AsO_3		0.200	0.434
		$H_2AsO_3^-$	9.2	0.201	0.436
		$H_2AsO_4^-$	2.26	0.220	0.477
		$HAsO_4^{2-}$	6.77	0.335	0.727
NTR-7250	0.852	H_3AsO_3		0.200	0.235
		$H_2AsO_3^-$	9.2	0.201	0.236
		$H_2AsO_4^-$	2.26	0.220	0.258
		$HAsO_4^{2-}$	6.77	0.335	0.393

As(III),As(V)の透過実験：

pHの影響：ヒ素はpHによって各形態(As(III), As(V))ごとに異なるイオンの形で存在している。そこで純水及び地下水に 50 μg/L の As(III), As(V)をそれぞれ添加し、回転数 300 rpm で、pH を 3,5,7,10 と変えて透過実験を行なった。結果を図 4,5 に示す。NaCl 除去率の高い ES-10, NTR-729HF, NTR-7250 の順に As(III), As(V)の除去率が高い傾向を示した。As(III)の除去率は pH3~7 に比べ pH10 で増加した。As(V)の除去率は、pH3 付近で低下し、特に NTR-729HF,NTR-7250 では著しかった。また、物質収支を計算したところ平均約 97%であった。純水及び地下水に As(III), As(V)を添加した場合を比較すると、各 pH における除去率の変化は同様の傾向が見られた。しかし、地下水に添加した場合わずかながら除去率が増加した。この理由として共存イオンの影響が考えられるが、今後の検討課題である。

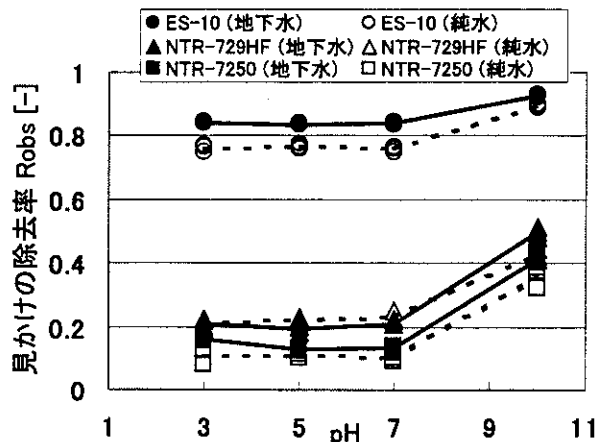


図4 As(III)の除去率におけるpHの影響
操作圧力:0.75MPa,回転数:300rpm,
As濃度:50 μg/L

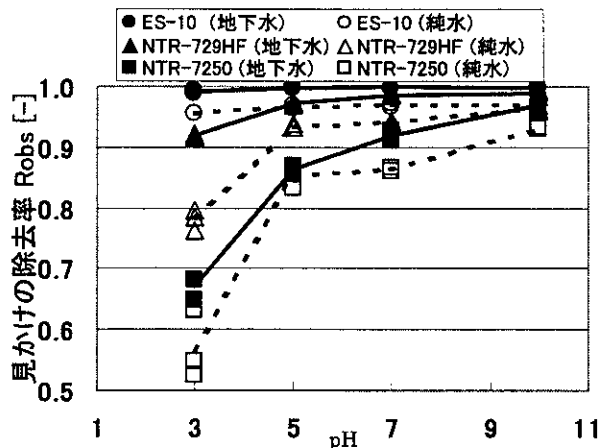


図5 As(V)の除去率におけるpHの影響
操作圧力:0.75MPa,回転数:300rpm,
As濃度: 50 μg/L

操作圧力の影響：地下水に As(III),As(V)を添加し各 pH(6,8,9,10)で操作圧力を変化させて透過実験を行った。その結果、As(III),As(V)のσとPが得られた(表 4)。As(III)のPは、pH を 6.8 から 10 に上げることにより減少した。なお、ES-10 を用い As(III),As(V)濃度を変えて同様の実験を行った結果、σ,P は As(III),As(V)濃度が 50~100 μg/L において濃度変化の影響は見られなかった。

回転数の影響：地下水に 50 μg/L の As(III), As(V)をそれぞれ添加し、操作圧力0.75MPa、

各 pH(6.8,10)でスターの回転数を 300,200,100,50rpm と変化させて透過実験を行なった。pH10 のときの結果を図 6 に示す。スターの回転数が高くなるに従い、Robs は増加した。

表 4 As(III), As(V)の膜輸送係数

膜	As	pH	σ [-]	P [$10^{-7} \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$]
ES-10	As(V)	6.8	0.999	0.109
	As(III)	10	0.999	6.65
	As(III)	9	0.984	13.0
	As(III)	6.8	0.955	13.0
NTR-729HF	As(V)	6.8	0.987	0.948
	As(III)	10	0.989	69.7
	As(III)	9	0.999	247
	As(III)	6.8	0.984	265
NTR-7250	As(V)	6.8	0.957	3.47
	As(III)	10	0.999	169
	As(III)	9	0.764	308
	As(III)	6.8	0.330	154

As 濃度：地下水中に As(III), As(V) を $50 \mu\text{g/L}$ 添加した

4. 考察

形態別ヒ素の除去特性：実験に用いた膜の平均細孔半径は、ヒ素化合物の溶質半径と比べて大きいことがわかった。また膜細孔半径が小さいほどヒ素除去率が高くなる傾向が見られた。As(III)は $\text{pKa} = 9.2$ であり、 $\text{pH} 3 \sim 7$ では解離しておらず、分子ふるい作用により除去されていると考えられる。pH10 ではイオンの形態で存在する割合が増加するため、静電的作用の影響により除去率が増加したと考えられる。一方、As(V)は、 $\text{pH} 3 \sim 10$ ではイオンの形態で存在しているため、静電的作用の影響により除去されていると考えられる。そのため膜が本来持っている有効荷電密度が高いほど、また pH が高くなるに従い有効荷電密度が高いほど、除去率が増加したと考えられる。

回分式装置における透過水濃度のシュミレーション：

濃度分極現象について：操作圧力一定(0.75MPa)で、スターの回転数を変化させて透過実験を行なった。その結果、Robs は回転数に大きく依存し、膜面流速(レイノルズ数)が小さくなるに従い低下した(図 6)。そこで表 4 の膜輸送係数の値を用い、膜面濃度および濃度分極の影響を含まない R を求めた。結果を図 6,7 に示す。初期試料濃度と濃縮水濃度との平均値から求められる平均試料濃度はレイノルズ数が小さくなるに従い、わずかに減少しているもののほぼ一定であった。一方、膜面濃度は、レイノルズ数が小さくなるに従い著しく増加した。そのため膜面濃度から求めた R はレイノルズ数が変化しても一定であった。これは、膜面流速(レイノルズ数)が小さくなるに従い、膜面付近の濃度分極の影響が大きくなったためだと考えられる。このことは、Robs は膜面流速(レイノルズ数)が高くなるに従い増加する現象を適切に説明することができることとなる。

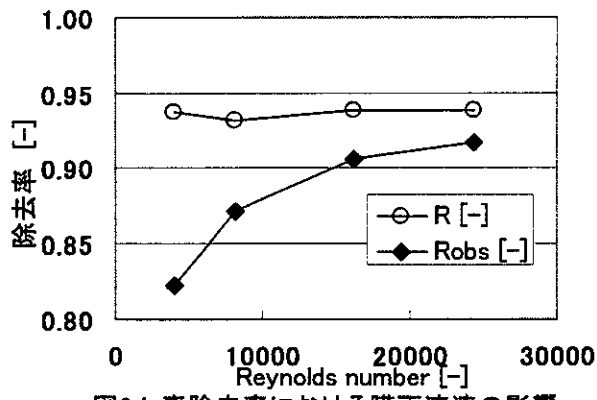


図6 ヒ素除去率における膜面流速の影響

膜:ES-10,操作圧力:0.75MPa,
 試料水:As(III) 50 μ g/L at pH10

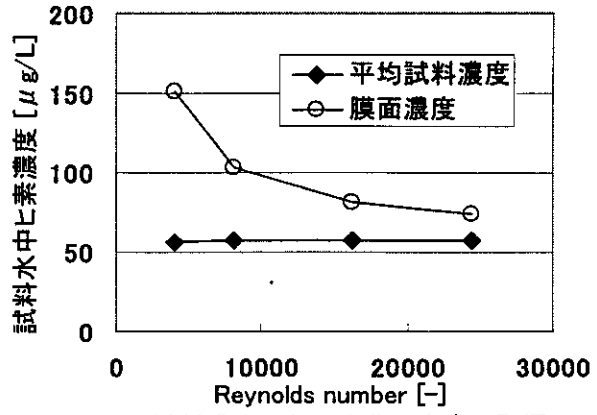


図7 試料濃度における膜面流速の影響

膜:ES-10,操作圧力:0.75MPa,
 試料水:As(III) 50 μ g/L at pH10

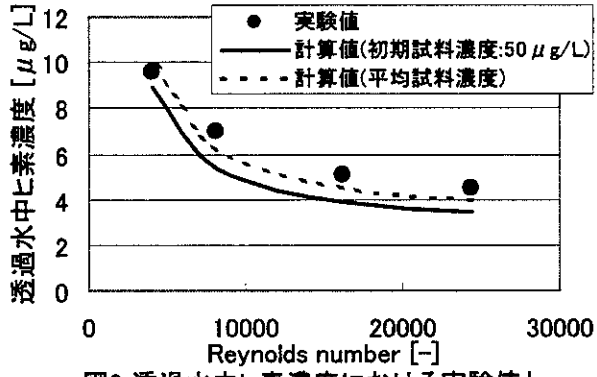


図8 透過水中ヒ素濃度における実験値と計算値の比較

膜:ES-10,操作圧力:0.75MPa,
 試料水:As(III) 50 μ g/L at pH10

輸送係数の値を用いて求められた計算値とを比較した。結果を図7に示す。透過水中ヒ素濃度は、回転数に大きく依存し、レイノルズ数が小さくなるに従い増加した。計算結果はそのような現象をよく再現し、実験値とよく一致をすることが確かめられた。しかし、計算結果は、実験値に比べわずかに低い傾向を示した。計算値は初期試料濃度(50 μ g/L)から透過水中のヒ素濃度を計算している。一方、実験値は初期試料濃度と濃縮水濃度との平均値から求められる平均試料濃度を基に透過水中のヒ素濃度を求めている。そこで、透過水中ヒ素濃度の計算値を求める際に、平均試料濃度を用いて計算し直すと、さらに良い計算結果が得られた(図8)。

ヒ素の水道水質基準値との比較：回分式膜ろ過装置での透過水濃度の予測を行なった結果、高圧化、高流速化が透過水中ヒ素濃度の低減に有効であることが確認された。ヒ素の水道水質基準である0.01mg/Lに適合するために、As(V)除去には、NTR-7250でも十分に適していると考えられる。一方、As(III)除去には、原水中のAs(III)濃度が70 μ g/L以下であれば、ES-10を用い、レイノルズ数24000、操作圧力1.1MPaで直接ろ過を行っても0.01mg/L以下に達成することができると考えられる。また、前処理として、As(III)をAs(V)に酸化すれば、NTR-7250で十分に0.01mg/L以下までヒ素濃度を低減することができるものと考えられる(図9)。

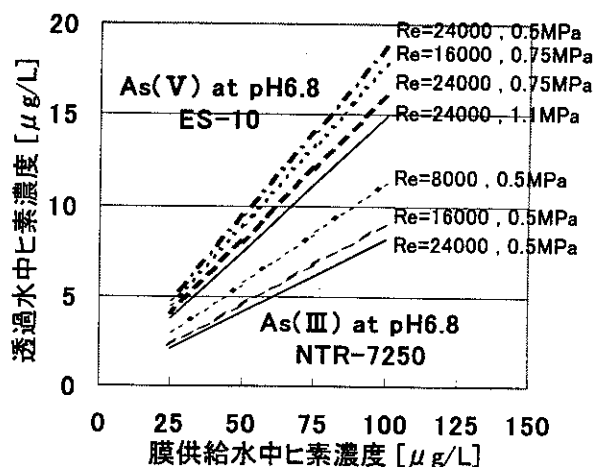


図9 透過水中ヒ素濃度の計算値

5. 結論

As(III)はpH3~7で膜細孔半径が小さいほど除去率が高かったことから、分子ふるい作用により除去されていると考えられる。またAs(V)および高いpH域でのAs(III)は、静電気的作用により高い除去率を示したと考えられる。

低圧逆浸透膜を用いたヒ素除去プロセスの設計に必要な係数(純水透過係数(L_p), 溶質反発係数(σ), 溶質透過係数(P))が求まった。また σ, P はAs(III), As(V)濃度が50~100 μ g/Lにおいて濃度変化の影響は見られなかった。これらの係数を用い、回分式膜ろ過装置での透過水濃度の予測を行なった結果、実験値と良く一致した。

As(V)除去には、NTR-7250でも十分に適していると考えられる。一方、As(III)はES-10を用い直接ろ過を行っても70 μ g/L以下であれば、また前処理として、As(V)に酸化すれば、NTR-7250で十分に0.01mg/L以下までヒ素濃度を低減することができると考えられる。

以上の結果から、低圧逆浸透膜によるヒ素除去は有効な方法であると考えられる。

参考文献

- 1) K. S. Spiegler and KO. Kedem: Desali., 1, 311(1966)
- 2) 木村尚史:人工膜の性能評価、喜多見書房、p84 (1981)
- 3) S. Nakao and S. Kimura: J. Chem. Eng. Japan, 15, 200 (1982)

7. 有機合成膜及び活性炭による鉛の除去法の検討

1. はじめに

水道水中の鉛については、世界的課題となってきたことから平成4年12月、水道水の水質基準が改定された際、従来の基準値である0.1mg/Lを、ヒトに対する健康影響から0.05mg/Lへと基準値が1/2に強化された。そして、水質基準の改定に際して、厚生省は水道事業体においては歴史的に鉛管を長期にわたり使用してきた実績があることや、わが国における大気中の鉛汚染が子供の血中鉛濃度から推定すると欧米諸国に比較して低レベルにあることなどから、おおむね10年後にWHOの飲料水のガイドラインである0.01mg/Lとすると発表し、時間的猶予が与えられた。しかし、その猶予期間も間もなく終了し、平成15年頃には鉛の基準値を0.001mg/Lに強化されるものと考えられる。

このような状況から、横浜市では配水管については鉛管対策の一環として鉛管を毎年徐々に撤去し、他の安全な材質に替え、現在では、配水管として使用されている鉛管の延長は、市内約400箇所0.7kmを残すのみになってきた。しかし、宅地内では、約4,000箇所の私有管には約10kmの鉛管が布設されているほか、給水装置としてまだ約270,000箇所に一部鉛管が使用されている。これらの鉛管を平成15年度までに完全に交換することは不可能であるため、横浜市では従来から、早朝などの使用初めの水道水については雑用水として使用するようPRを行うとともに、市内給水栓の鉛濃度の実態調査を行い、停滞水などが原因で給水栓から鉛が0.05mg/L以上検出された場合の除去方法などを検討してきた。

今回報告するものは、一般家庭で使用している浄水器の基本構成である高分子膜と活性炭のプロセスで鉛を除去することが可能かどうかを検討してみた。

2. 実験方法

2-1 鉛標準液（硝酸鉛）

硝酸鉛0.16gをメスフラスコに採り、精製水で100mLとした。これを1,000mg/L鉛標準液とした。

2-2 試験水の調製

西谷浄水場2号配水池水に鉛標準液を加え、0.1mg/Lとし、これを4つのビーカーに分取し塩酸及びアンモニア水で各々のpH値を6.0, 7.0, 8.0, 9.0に調整し、試験水とした。

2-3 有機合成膜（メンブランフィルター）による鉛の除去実験

pH調整後の試験水を、ポアサイズ1.0, 0.45, 0.20 μ mのメンブランフィルター（ミリポア社製オムニポア：ポリテトラフロオロエチレン製）で各々をろ過し、初めの10mlを捨て、その後の200mlを採取し、鉛分析を行った。

2-4 粉末活性炭による鉛除去実験について

pH調整後の試験水に、木質系粉末活性炭（武田薬品製）を濃度が10ppm及び30ppmになるように各々加え、マグネチックスターラーで1分間攪拌させた後、メンブランフィルター（ポアサイズ0.45 μ m）でろ過し、初めの100mlを捨て、その後、200mlを採取

し、鉛の分析を行った。

2-5 鉛の定量方法

2-3 の有機合成膜（メンブランフィルター）による鉛の除去実験における鉛の定量については、ICP 発光分析法（定量限界 0.01mg/L）で測定し、1-4 粉末活性炭による鉛除去実験については、フレームレス原子吸光光度計（定量限界 0.001mg/L）でそれぞれ鉛を測定した。

3. 試験結果

3-1 メンブランフィルターによる鉛の除去について

表-1 にメンブランフィルターによる鉛の除去結果を示した。

表-1 メンブランフィルターによる鉛の除去結果

試験水の水質		フィルターの孔径とろ液の鉛濃度、除去率								
pH値	鉛 (mg/L)	1.00 μmフィルター			0.45 μmフィルター			0.20 μmフィルター		
		鉛 (mg/L)	除去量	除去率 (%)	鉛 (mg/L)	除去量	除去率 (%)	鉛 (mg/L)	除去量	除去率 (%)
6.04	0.10	0.10	0.00	0.00	0.11	-0.01	-0.01	0.10	0.00	0.00
7.04	0.09	0.08	0.01	0.01	0.09	0.00	0.00	0.08	0.01	0.01
8.00	0.10	0.09	0.01	0.01	0.08	0.02	0.02	0.08	0.02	0.02
9.00	0.08	0.07	0.01	0.01	0.06	0.02	0.02	0.06	0.02	0.02

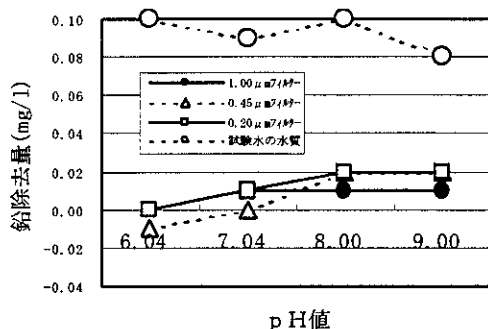


図-1 メンブランフィルターの孔径と pH 値の変化による鉛の除去率の変化

鉛の初期濃度が 0.1mg/L の水を孔径 1.0 ~ 0.20 μm までのメンブランフィルターでろ過すると、pH 値を 6.0 ~ 9.0 まで変化させるとともに、鉛の除去率は良くなり、pH 値が 9.0 の時が、それぞれの孔径とも最大除去率を示した。しかし、最大でも鉛の除去率は 25 % と期待したほどの結果は得られず、もし、鉛管を使用している家庭で、早朝などの停滞水中に鉛が 0.1mg/L 程度溶出している場合には、新しい基準となる 0.01mg/L まで除去できないことが判明

し、鉛の除去方法としては浄水器では無理なことが判明した。

また、今回検査した孔径 1.0 ~ 0.20 μm までのメンブランフィルターでは除去率に顕著な差は生じなかった（図-1）。

3-2 粉末活性炭による鉛の除去

粉末活性炭及びメンブランフィルターによる除去実験結果を表-2 及び図-2 に示した。これによると鉛の除去率は、活性炭濃度 10ppm、30ppm の両者とも pH 値には依存せず、活性炭濃度に依存し、10ppm では除去率が 50 % 前後、また 30ppm では 70 % 前後の除去

表-2 粉末活性炭による鉛の除去結果

試験水の水質		活性炭濃度と鉛濃度, 除去率			
pH値	鉛 (mg/l)	10ppm添加		30ppm添加	
		鉛(mg/l)	除去率	鉛(mg/l)	除去率
5.98	0.095	0.057	40.0	0.028	70.5
7.03	0.098	0.047	52.0	0.029	70.4
8.00	0.096	0.047	51.0	0.028	70.8
8.99	0.091	0.044	51.6	0.025	72.5

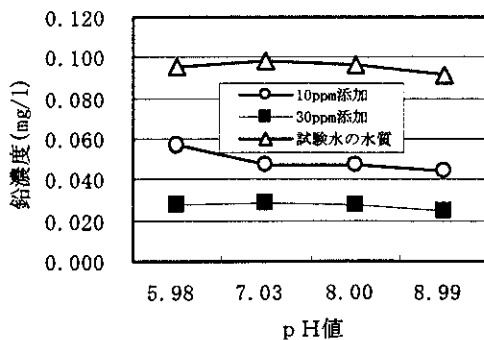


図-2 活性炭の注入率と各 pH 値毎の鉛の除去率の変化

依性はないことから、試験水は pH 調整を行わず、粉末活性炭 30ppm を添加し、緩やかに攪拌した後、超音波洗浄器（出力 35w）と振とう器を使い、活性炭に付着した鉛が物理的な力を加えて離脱するかを調査した。さらに鉛以外のマンガン、鉄（Ⅲ）、ニッケル、銅、亜鉛についてもその離脱率を求めた（表-3、図-3,4）。

率で一定となった。除去された鉛は、活性炭表面に単純に付着したものか吸着等の作用かを検討する必要がある。

つまり、通常の物理・化学的な吸着現象とは異なった場合には、鉛は見かけ上で除去されたにすぎず、水圧変化や衝撃を与えることにより再び活性炭から離脱する可能性が示唆されよう。

3-3 粉末活性炭に付着した金属の安定性

粉末活性炭で鉛が除去される兆候を示したことから、活性炭表面に付着した鉛が、水圧などの衝撃を受けることにより強度的に付着力が保持されるかを検討してみた。検査方法としては、活性炭への付着が pH 依存

表-3 超音波、振とうによる粉末活性炭からの鉛の離脱結果

	鉛初期濃度 (mg/l)		マンガン初期濃度		鉄(Ⅲ)初期濃度		ニッケル初期濃度		銅初期濃度		亜鉛初期濃度	
	0.24	除去率	0.104	除去率	0.342	除去率	0.114	除去率	0.141	除去率	0.102	除去率
活性炭添加直後	0.01	95.8	0.000	100.0	0.000	100.0	0.093	18.4	0.016	88.7	0.088	13.7
超音波1分間	0.00	100.0	0.001	99.0	0.012	96.5	0.096	15.8	0.014	90.1	0.081	20.6
超音波5分間	0.02	91.7	0.001	99.0	0.006	98.2	0.097	14.9	0.018	87.2	0.093	8.8
	鉛初期濃度 (mg/l)		マンガン初期濃度		鉄(Ⅲ)初期濃度		ニッケル初期濃度		銅初期濃度		亜鉛初期濃度	
	0.24	除去率	0.104	除去率	0.342	除去率	0.114	除去率	0.141	除去率	0.102	除去率
振とう器1分間	0.02	91.7	0	100.0	0.006	98.2	0.099	13.2	0.015	89.4	0.082	19.6
振とう器5分間	0.01	95.8	0.000	100.0	0.006	98.2	0.096	15.8	0.013	90.8	0.094	7.8
振とう器10分間	0.00	100.0	0.000	100.0	0.006	98.2	0.090	21.1	0.013	90.8	0.086	15.7

今回の調査では、活性炭添加による鉛の除去率は約 95 %と、前の実験結果である約 70 %と比べ、超音波や振とう器によっても除去率の低下は殆ど見られなかった。

一方、マンガンや鉄（Ⅲ）の除去率は約 100 %で、銅においては 90 %であった。しかし、亜鉛及びニッケルについては前者と比較すると、極端に除去率は悪く 10 ~ 20 %程度であった。

マンガン、鉄（Ⅲ）、銅については超音波洗浄器や振とう器のように外部から物理的な力を加えても活性炭からの離脱は見られず、金属の活性炭による除去率は種類によって大

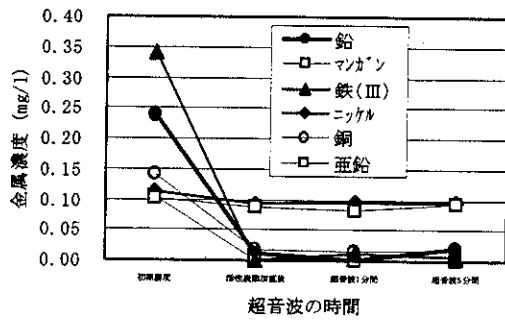


図-3 各金属の活性炭吸着後の超音波洗浄器による離脱状況

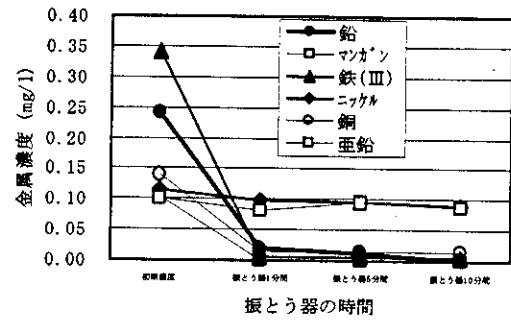


図-4 各金属の活性炭吸着後の振とう器による離脱状況

きな差があることが判明した。

4. まとめ

- (1) 孔径 $0.2 \sim 1.0 \mu\text{m}$ のメンブレンフィルターを用いて、鉛濃度 0.1mg/L の水道水をろ過した場合、pH 値が $6.0 \sim 9.0$ まで上昇するとともに鉛除去率は徐々に増加する傾向が見られたが、最大でも 25% 程度の除去率で除去効率はよくなかった。
- (2) 孔径 $0.2 \sim 1.0 \mu\text{m}$ のメンブレンフィルターでろ過した場合には、孔径別に鉛除去率には殆ど差がないことが判明した。
- (3) 粉末活性炭による鉛の除去では活性炭濃度に比例して鉛除去率は向上したが、pH 値には吸着効率は依存しなかった。
- (4) 活性炭で吸着除去されやすい金属としては鉛、マンガン、鉄、銅が確認され、吸着されたこれらの金属は超音波を与えても剥離しないことが確認された。

一方、ニッケルや亜鉛は活性炭には吸着されにくい金属であるといえる。

8. 浄水器による鉛の除去性（米国 Consumer Reports より）

米国では銅-鉛規則で水道水中の鉛濃度を 0.015mg/L 以下としているが、浄水器を用いて水道水中の鉛を低減化しようとする動きもある。ここでは、そのいくつかをコンシューマーレポート誌から引用して報告する。

表-1 は、逆浸透、蒸留、あるいは4種類のろ過システムを用いた浄水器の鉛除去効果について調査を行った結果である。

それぞれの浄水器に硝酸鉛を 100ppb となるように添加した水道水を 1000gal. (1gal.=4.5L) 通水して試験を行った。この量は4人家族の約1年分の水道使用量に相当する。試験の結果、蒸留方式及び逆浸透方式を用いて浄水器では、鉛の除去率が 98-99% であった。

試験に供した製品の処理方式

(1) 逆浸透方式

プレフィルター（沈殿物の除去）-半透性メンブレン-（鉛や他の汚染物質を除去）

水道水中からの鉛除去効果が非常に大きく、必要十分な貯水タンク容量を備えている。しかし、タンクを空にすると、満水にするまでに2~3時間必要であり、価格が高く、設置に関しても専門的な技術が必要である。また、1日当たり 15 ~ 30gallon を廃水することになる。

(2) 蒸留方式

鉛と水の沸点の差により鉛を除去する。

逆浸透方式と比べ水の消費量を抑えて、高い鉛除去効果が得られる。しかし、今回のテストを行った製品中、処理時間が7時間/gallon と最もかかった。設置コストは逆浸透方式より安い、ランニングコストは逆に高くなる。試験を行った製品では、1000gallon の水道水を蒸留するのに\$237 かかった。

(3) Undersink Filter 方式

沈殿物、バクテリア及び有機化合物を除去するためのフィルター通水後、鉛除去用フィルターに通水する。

毎分 0.3 ~ 3gallon の水道水を処理可能。逆浸透方式に比べ設置コスト及び取り付けが容易である。しかし、試験を行った製品間において、鉛の除去効果に差が認められた。

(4) Countertop Filter 方式

蛇口に取り付けられているバルブにより、処理水が必要な場合にフィルターを通過させる。浄水器には常時圧力が加わらない。

試験を行った製品の中の2製品については、100 ~ 150gallon の水道水を通水すると沈殿物による詰まりを生じた。これら製品の鉛除去率は 99% と高いが、フィルター交換に伴いランニングコストは高くなる。その他の製品においては、600 ~ 900gallon の水道水

を通水可能であった。

(5) Faucet Filter 方式

Countertop 方式と類似しているが、浄水器本体と蛇口とが配管でつながっていない、いわゆる蛇口直結タイプ。フィルター使用。

このタイプは設置スペースを必要とせず、取り付けも簡単である。試験を行った製品のランニングコストは、\$67/1000gallon であった。

(6) Carafe Filter 方式

給水管からは独立した水差しタイプ。上部に水道水を注ぎ、中のフィルターを通過した水が下部に集まる。

このタイプの製品は取り付けの必要がなく、設置スペースも自由に出来る反面、処理に時間がかかる。試験を行った製品では、1gallon の水道水をろ過するのに 20 分必要であった。このタイプの製品は、少量の飲料用として使用するのが最も適している。

最適な浄水器の選択

本誌では下図のようなダイアグラムにより、各家庭においての最適な浄水器の選択を紹介していた。

どのような行動を行うべきか？

あなたの水道水を試験した結果、鉛による汚染が確認されたなら、この図に従い浄水器が必要であるかどうかを決定してください。滞留水とは2~3時間、管内に水道水が留まった状態の水で、流水とは2~3分間、水道水を流した後の水のことです。

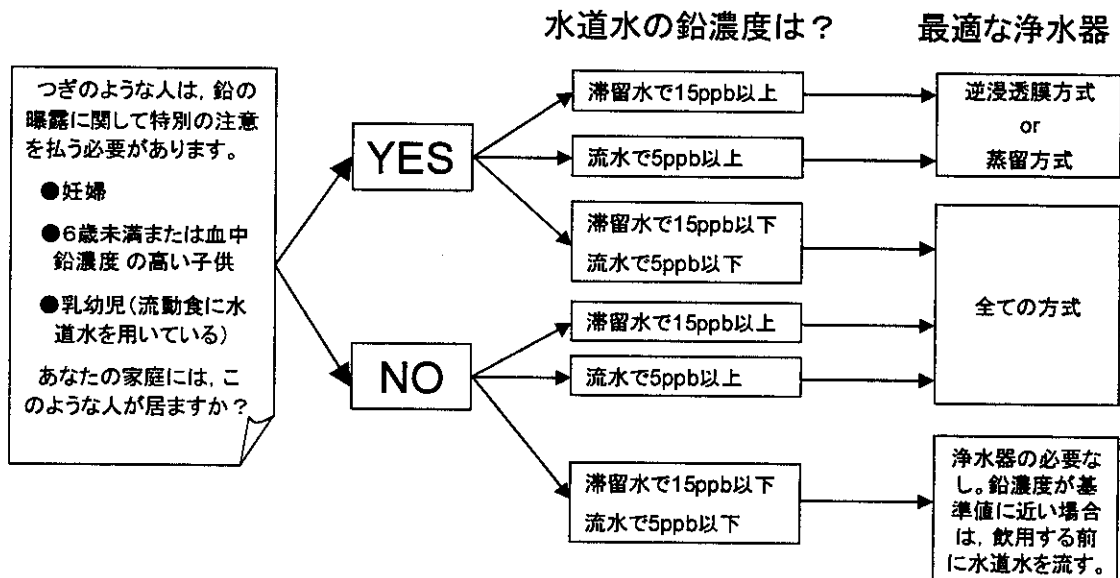


表-1 各種浄水器による鉛除去性

製 品 名	価格 (\$)	使用コスト (\$)	鉛除去 (%)	Filterの寿命	処理時間 (per gallon)	備考
逆浸透方式						
Culligan Aquadeer H-83 System	750	50	98	3-5yr.	180	A,F,J
Sears Kenmore 3490	399	45	99	3yr.	120	A,E,Q
蒸留方式						
Sears Kenmore Distiller 3450	100	237	99	-	420	Q,R
Undersink Filter方式						
Everpure QC4-VOC	312	226	92	500gal./1yr.	2.8	J
Multipure MPC500B	330	76	92	500gal./1yr.	1.6	J
Omni Total Plus OT-5	160	66	86	1yr.	1.1	-
Selecto Lead-Out 20	85	12	88	5000gal.	0.3	H,K
Teledyne WaterPik Instapure 100	189	44	92	1200gal./1yr.	1.6	B
Countertop Filter方式						
Ametek Water Filter CT CMR-10	65	36	88	750gal./1yr.	2.3	-
Amway Water Treatment System E-9225	127	110	90	750gal./1yr.	0.6	I,J
Sterling Spring CTS	119	25	81	1yr.	1.8	P
Bionaire H2O BT-820	100	-	99	700gal./1yr.	2.5	D,L,O
Club Watermaster's K6795ASF	499	-	99	700gal./1yr.	2.8	J,M
Faucet Filter方式						
Nordic Water 78100	76	67	83	3mo.	1.6	N
Carafe Filter方式						
Brita Water Filter System OB03/OB03	25	230	86	35gal./1-2mo.	20	C,J
Not Acceptable						
Glacier Pure Water Filter 62290	10	100	50	50gal.	60	C

備考)

- A: 2.7gallonのタンクに処理水を貯水可能
- B: 最も取り付けが容易
- C: 1gallonの瓶に貯水可能
- D: 65psi以上の水圧が必要
- E: 1日当たり15gallonの廃水が生じる
- F: 1日当たり30gallonの廃水が生じる
- G: 電気代がかかる
- H: 管類、継ぎ手、蛇口が必要
- I: 管類、継ぎ手が必要

- J: Certified by National Sanitation Foundation
- K: フィルター寿命のメーカー保証値の確認は出来なかった
- L: 100gallonの通水で目詰まりが生じた
- M: 150gallonの通水で目詰まりが生じた
- N: 200gallonの通水で目詰まりが生じた
- O: 試験中止
- P: 試験中止、Sterling Spring CTDに置き換えて試験
- Q: Ecowater ERQ-300としても販売されている
- R: Ecowater Distiller 10001としても販売されている

Ⅱ．塩素処理、オゾン処理等における副生成物の生成実態及び生成機構と処理技術

はじめに

ハロ酢酸は、水道水質基準でジクロロ酢酸及びトリクロロ酢酸が要監視項目として、それぞれに指針値が設定されているが、水道水中ではトリハロメタンに次いで検出濃度が高く、指針値を超過して検出される水道事業体があるなど、低減化対策を講じていく必要性が高まっている。また、ジクロロ酢酸は全国的な検出状況と新たな毒性評価等から基準項目への見直しが行われ、指針値が 0.04mg/l から 0.02mg/l (暫定) へと強化されたところであり (平成 10 年 12 月)、米国環境保護局 (USEPA) では飲料水中のハロ酢酸の基準値として、ハロ酢酸の最大許容レベル (Maximum Contaminant Level) をクロロ酢酸、ジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸、ブromo酢酸、ジブromo酢酸の総量で 0.06mg/l とすることが示された。そして、水質管理を行う上での代替指標となるトリハロメタンとハロ酢酸の挙動が必ずしも一致しないことや、臭化物イオンを多く含む水道原水では臭素化トリハロメタンが生成されるのと同様に、臭素化ハロ酢酸の生成が指摘されている。このような状況を踏まえ、ハロ酢酸類のその挙動及び生成要因を明確にするとともに、その生成量を低減、抑制するための浄水処理技術の検討を行っていく必要がある。

1. ハロ酢酸の検出状況

1. 1 目的

9 水道事業体におけるハロ酢酸 9 物質の検出状況を整理し、その濃度分布を把握する。

1. 2 解析方法

平成 10 年度及び平成 11 年度に 9 水道事業体が実施した浄水池、配水池及び給水栓におけるハロ酢酸 9 物質の検査結果について、物質ごとに検出濃度範囲に対するヒストグラムを作成した。なお、浄水池、配水池、給水栓は次のように定義した。

浄水池 … 浄水場内で最終的に浄水を貯留する施設

配水池 … 浄水場外にあり、給水栓までの間で一時的に浄水を貯留する施設

(用水供給事業を行っている事業体では受水団体の配水池、直接給水を行っている事業体では、浄水場外にあり、給水栓までの途中で拠点や中継点となる配水池)

給水栓 … 家庭、学校、公園等、末端の給水箇所

また、事業体ごとに、定量下限値が異なるため、定量下限値未満の場合はすべて 0 mg/L として扱い、グラフには掲載しなかった。HAA 5 についても、定量下限値未満の物質は 0 mg/L として計算した。

1. 3 結果

図-1～-9 に、ハロ酢酸 9 物質の濃度分布を示す。

(1) クロロ酢酸

浄水池、配水池、給水栓とも検出された濃度は 0 未満 0.005mg/L 以下の範囲にあったが、定量下限値を 0.005～0.01mg/L としている事業体が多いこともあり、検出頻度は少なかった。逆に、0.01mg/L 以上の検出例がないことから、生成した場合でも 0.005mg/L 程度と低濃度であることが推測される。

(2) ジクロロ酢酸

0 未満 0.010mg/L 以下の範囲における検出頻度が高く、総検査件数に占める割合は浄水池 67.4%、配水池 63.3%、給水栓 81.1% であった。また、暫定指針値の 70% 値 (0.014mg/L) を超過した件数は、浄水池 9 件 (総検査件数の 2.6%)、配水池 29 件 (総検査件数の 15.2%)、給水栓 12 件 (総検査件数の 2.2%) であり、そのうち暫定指針値 (0.020mg/L) を超過した件数は配水池 22 件 (総検査件数の 11.5%)、給水栓 5 件 (総検査件数の 0.9%) であった。

(3) トリクロロ酢酸

ジクロロ酢酸と同様に 0 未満 0.010mg/L 以下の範囲における検出頻度が高く、総検査件数に占める割合は浄水池 59.7%、配水池 60.7%、給水栓 72.0% であった。最大値は 0.040mg/L 以下 0.030mg/L 未満の範囲にあり、指針値 (0.3mg/L) 或いはその 70% 値 (0.21mg/L) を超過したものは 1 件もなかった。

(4) プロモ酢酸

浄水池、配水池、給水栓における検出濃度はいずれも低く、すべて 0 未満 0.005mg/L 以

下の範囲にあった。また、検出頻度も低く、浄水池 5 件、配水池 8 件、給水栓 4 件であった。

(5) ジブロモ酢酸

浄水池、配水池、給水栓とも、検出濃度のほとんどが 0 未満 0.005mg/L 以下の範囲にあり、また、総検査件数に占めるこの範囲に検出された件数の割合は浄水池 16.3%、配水池 48.0%、給水栓 59.8%であった。

(6) トリブロモ酢酸

定量下限値を 0.05mg/L 前後としている事業体もあることから、検出頻度は浄水池 8 件、配水池 9 件と少なかった。また、検出濃度はすべて 0 未満 0.005mg/L 以下であった。

(7) ブロモクロロ酢酸

浄水池、配水池、給水栓とも、検出濃度は 0 未満 0.010mg/L 以下の範囲にあった。0 未満 0.005mg/L 以下の範囲に検出された件数は、総検査件数に対し、浄水池 76.0%、配水池 98.9%、給水栓 78.6%であった。

(8) ブロモジクロロ酢酸

浄水池及び給水栓における総検査件数に対する検出率は 50%前後であり、すべて 0 未満 0.005mg/L の範囲にあった。配水池では、73.4%の検出率であり、0.005mg/L を超えて検出されたのは 1 件のみであり、その他は 0 未満 0.005mg/L 以下の範囲にあった。

(9) ジブロモクロロ酢酸

浄水池、配水池、給水栓の検出濃度は、ほとんどが 0 未満 0.010mg/L 以下の範囲にあった。総検査件数に対する 0 未満 0.010mg/L 以下の件数の割合は、浄水池 23.7%、配水池 43.0%、給水栓 44.0%であった。

(10) HAA5

US.EPA の MCL (0.06mg/L) を超過したものは 1 件もなかったが、MCL の 70%値を超過したものは、配水池 7 件、給水栓 1 件であった。

今回の分科会参加事業体のハロ酢酸検出実態調査を行ったところ、9 物質のうち検出頻度が高かった物質はジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸、ジブロモ酢酸、ブロモクロロ酢酸の 4 物質であった。ジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸は検出濃度も高く、最大では 0.04mg/L 以下 0.03mg/L 未満の範囲にまで検出された。

ジクロロ酢酸においては、暫定指針値の 70%値を超過した件数は延べ 50 件（総検査件数 1070 件の 4.6%）であり、そのうち暫定指針値を超過した件数は延べ 27 件（総検査件数の 2.5%）であった。

ジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸以外の 7 物質の検出濃度は概ね 0.010mg/L 以下であった。臭素系ハロ酢酸（ブロモ酢酸、ジブロモ酢酸、トリブロモ酢酸）のうち、検出頻度が高かったのはジブロモ酢酸であった。しかし、ジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸に比べ、検出濃度は低く、0.005mg/L 程度であった。

5 物質の合計（クロロ酢酸、ジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸、ブロモ酢酸、ジブロモ酢酸）が US.EPA の MCL (0.06mg/L) を超過したものは 1 件もなかったが、MCL の 70%値を超過したものは、延べ 8 件（総検査件数の 1.4%）であった。

全国でハロ酢酸の高い地点についてアンケート調査を行った結果、施設規模が中規模か