

## (2) 実験装置と測定項目

実験装置の概略を図2に示す。供試器具の流入口側（一次側）に発生する圧力（正圧）または供試器具出口（二次側）に発生する圧力（逆圧）の再現には、加圧タンクを用いた。また一次側に発生する負圧は負圧発生装置を使用した。より現実的な使用条件を想定し、供試器具二次側に加圧タンクによる配管または水槽を設置して負圧発生と同時に逆圧を発生させた。逆流の状況は、供試器具一次側の配管途中に透明管を設置し目視で確認した。各実験において、逆止弁の一次側、二次側にそれぞれ電磁式流量センサー、圧力センサーを設置し、流量および圧力を測定した。二重式逆止弁については、中間室の圧力も測定した。計測したデータはデータロガーで100ms毎に記録した。

## (3) 実験条件

### a) 異常状態の再現

各供試器具で発生する様々な異常状態のうち、状況の再現が容易で異常状態の程度を操作できる異物の噛み込み状態を実験対象とした。すなわち、逆止弁の弁体と弁座の間に、異物を想定した針金を挿入した。空気調和・衛生工学会規格「大気圧式バキュームブレーカ」(SHASE-S211)、「圧力式バキュームブレーカ」(SHASE-S215)における負圧試験、日本水道協会規格「水道用減圧式逆流防止器」(JWWA B 134)における耐逆サイホン試験及び耐逆圧試験を参考とし、口径20mmの供試器具に対して径1.0mmの針金を噛み込ませた状態を再現し、実験に用いた(図3)。

二重式逆止弁は器具に2つの逆止弁があるため、

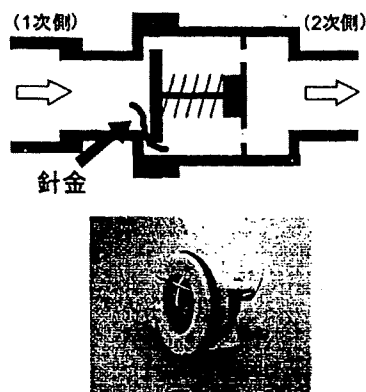


図-3 逆止弁に針金を噛み込ませた位置(上)および弁と針金の状況(下)

一次側の逆止弁（一次側弁）のみに針金を挿入した場合、二次側の逆止弁（二次側弁）のみに針金を挿入した場合、一次側弁二次側弁ともに針金を挿入した場合、のそれぞれについて検討した。

### b) 圧力条件

以下のように各圧力条件を設定した。

正圧：中高層建物に使用する増圧直結給水設備において日本水道協会規格「水道用直結加圧形ポンプユニット (JWWAB130)」が採用されることが多く、当該規格として最大吐出圧は0.75MPaと規定されているため、最大設定圧を0.8MPaとし、実験条件として0.1 MPaから0.8MPaに設定した。

逆圧：増圧直結給水設備により加圧した場合の給水立て管基部にかかりうる最大背圧を想定し、最大設定値を0.6MPaとし、実験条件として0.1 MPaから0.6MPaに設定した。

負圧：米国のバキュームブレーカ規格ASSE1001において、最大負圧値を-85kPaとしているため、これを最大設定値とし、実験条件として-5kPaから-85kPaに設定した。

なお各実験において、各条件に応じた圧力が一定値に収束することを確認できるまで一定時間圧力を加えた。

## 3. 結果と考察

### (1) 単式逆止弁の挙動

#### a) 正圧条件下での逆止弁の動作状況

正圧 0.8MPa を発生させて弁を段階的に開けながら流量を増加させた時の、弁正常状態の単式逆止弁 B の一次側圧力、二次側圧力、一次側と二次側の圧力差（弁差圧）、流量の変化の様子を図4に示す。弁正常状態では正圧上昇開始前の停水時において0.015MPaの弁差圧が生じていた。通水が開始し流量が増加すると、一次側および二次側の圧力はともに低下し、弁差圧は0.020MPa程度まで上昇した。その後は流量の増加に伴い、一次側および二次側の圧力は継続して低下するが、弁差圧は変化せずほぼ一定であった。その後、正圧を減少させ停水すると（83秒時点）、一次側および二次側の圧力、弁差圧ともに実験開始前と同じ値を示し、通水前と同じ状態になった。

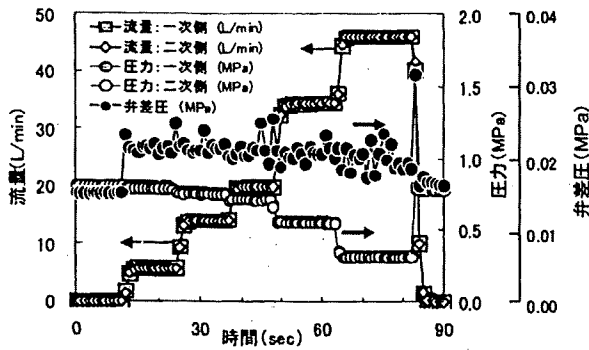


図-4 弁正常状態における単式逆止弁の弁動作の例  
(単式逆止弁B, 正圧: 0.8MPa)

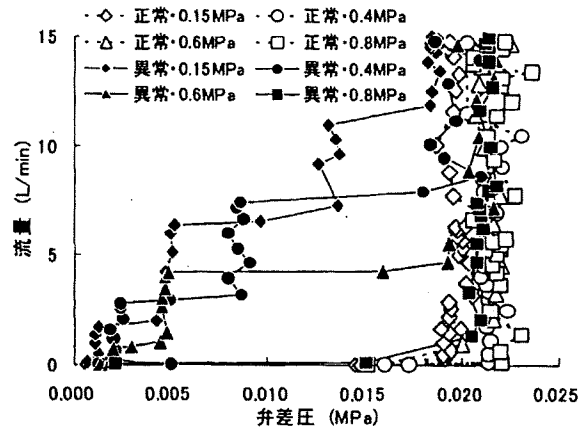


図-6 各正圧条件における弁正常状態および弁異常状態  
における単式逆止弁Bの弁差圧と流量の関係

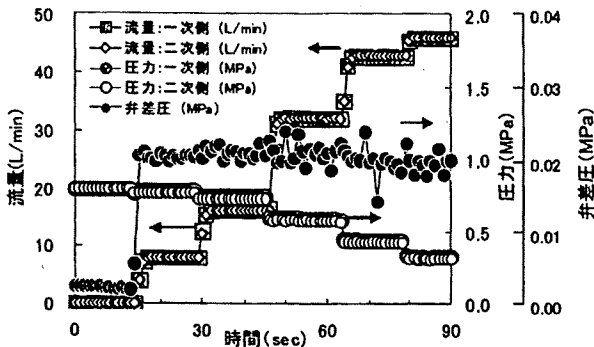


図-5 弁異常状態の単式逆止弁における弁動作の例  
(単式逆止弁B, 正圧: 0.8MPa)

径 1.0mm の針金を噛み込んだ弁異常状態の単式逆止弁 B における弁動作の状況を図 5 に示す。弁正常状態時と異なり、正圧が上昇開始前の停水時に弁差圧はほとんど発生せず 0MPa に近い値を示したが、正圧を上昇させ通水が開始した後の各圧力、流量の変化は弁正常状態時と同様の傾向であった。正圧を減少し停水すると通水前の状態と同様に回復し、弁差圧も 0MPa となった。流量は、実験中、一次側、二次側とも同じ値を示し両者に差がないことが確認できる。バネ定数の異なる単式逆止弁 A および C についても同様の実験を行った結果、弁正常状態における停水中の弁差圧、通水中の弁差圧の値は、逆止弁のバネ定数による差がみられたが、一連の正圧変化に対する弁に対する圧力および流量の変化は単式逆止弁 B と同様の傾向が確認できた。

以上の結果をもとに、弁正常状態及び弁異常状態について、各設定正圧条件下での弁差圧と流量の関係をまとめたものを図 6 に示す。弁正常状態において、正圧条件の大きさによらずほぼ同様の弁差圧と流量の関係があることが分かる。また、弁正常状態

と弁異常状態を比較した場合、弁正常時には流量が発生する通水開始時に 0.015MPa 程度の弁差圧（最低作動弁差圧）が必要であるが、弁異常時はより低い弁差圧で流量が発生している。すなわち日常の正圧状況においても弁の異常を弁作動の最低作動圧によって判定できることが示唆された。また、バネ定数の異なる単式逆止弁 A および C に対する実験結果から、逆止弁 A および C の最低作動弁差圧はそれぞれ 0.002~0.003MPa および 0.05MPa と、最低作動弁差圧がバネ定数に比例しており、逆止弁構造に応じた固有の最低作動弁差圧が存在していることが分かった。

#### b) 逆圧条件下での逆止弁の動作状況

弁の二次側に逆圧を発生させ、0.6MPa まで上昇させた時の、弁正常状態の単式逆止弁 B の一次側圧力、二次側圧力、弁差圧（一次側と二次側の圧力差）、流量の変化を図 7 に示す。弁正常時では実験当初に弁一次側に接続されている配管を大気開放し、弁二次側の配管から 0.6MPa の逆圧を瞬時に発生させた。その結果、実験開始 0 秒から一次側と二次側の圧力差である弁差圧は発生したものの流量は観測されず、逆流は発生しなかった。逆流防止装置として正常に機能していることが確認できた。その後、二次側圧力を徐々に低下させ、弁差圧を 0MPa まで近付けた場合においても逆流は発生しなかった。

一方、径 1.0mm の針金を噛み込んだ弁異常状態において、逆圧発生前は逆止弁の一次側と二次側は同圧となり弁差圧は 0MPa であったが、一次側圧力を低下させると直ちに負の弁差圧が発生し、針金噛み

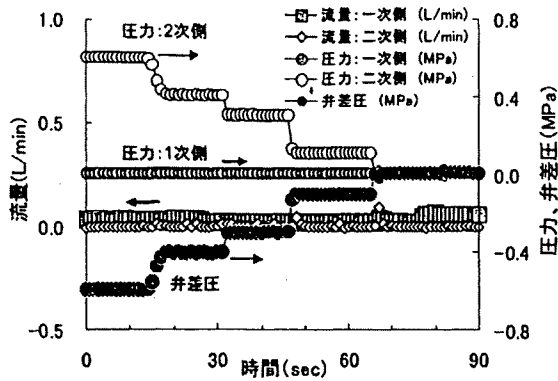


図-7 逆圧条件における弁正常状態の弁動作の例  
(単式逆止弁B, 逆圧: 0.6MPa)

による弁体と弁座との間の隙間から逆流が発生した。さらに一次側圧力を徐々に低下させると弁差圧が負方向に増大し、これに伴い逆流量も増大したが、弁差圧 $-0.011\text{MPa}$ 、流量 $-4.1\text{L/min}$ まで達すると、瞬時に弁差圧は $-0.25\text{MPa}$ に、流量は $-0.9\text{L/min}$ に急激に変化した(図8)。その後、一次側の減圧状態を徐々に解消しながら弁差圧を $0\text{MPa}$ に変化させると、逆流量はそれに伴い減少し、停水した。負方向への弁差圧を上昇させた時、弁差圧の急激な上昇と流量の急減少が観測されたのは、弁差圧上昇に伴い針金の弁体等への急激な陥入やパッキン等の急激な変形が起こることによって異物を噛み込ませた弁体と弁座の隙間が急に狭くなったためと考えられる。以降、この負方向への弁差圧による弁差圧の急上昇と流量の急減少を伴う変化現象を変形と呼ぶ。変形発生時の弁差圧及び流量は、弁のバネ定数により値が異なるが、一連の弁動作の特徴は同様の傾向が確認された。

以上の結果をもとに、逆圧条件における変形前後の弁差圧と流量の関係を図9に示す。弁正常状態で

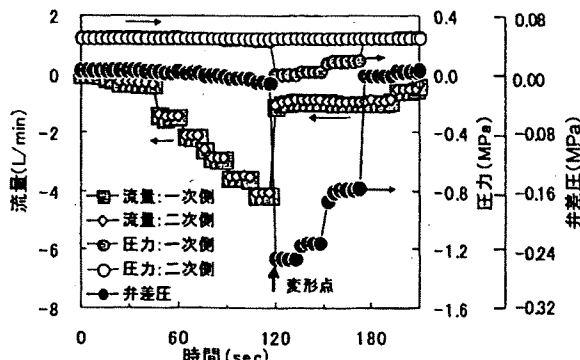


図-8 逆圧条件における弁異常状態の弁動作の例  
(単式逆止弁C, 逆圧: 0.25MPa)

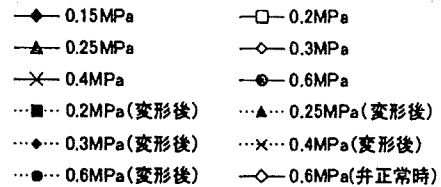
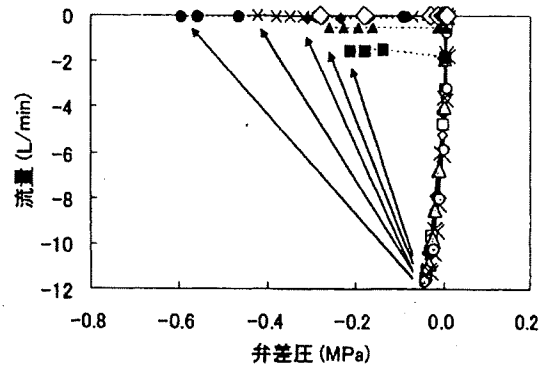


図-9 各逆圧条件における弁異常状態の単式逆止弁Aの弁差圧と流量の関係

は逆流はなく、弁異常状態では逆圧発生後に逆流が生じた。弁差圧が負方向に増大するとともに逆流量が増大し、ある一定の弁差圧を超えた時に逆流量が急減少し、それ以降は流量と弁差圧の関係が大きく変化したことが分かった。変形点における弁差圧はバネ定数の違いによらず $-0.05\text{MPa}$ 程度とほぼ一致していた。単式逆止弁A, B, Cの逆圧条件での逆流量の最大値は、それぞれ約 $-11.5\text{L/min}$ 、 $-10\text{L/min}$ 、 $-3.6\text{L/min}$ と、バネ定数が大きくなるほど少ない傾向がみられた。バネ定数の大きい逆止弁は弁体と弁座の隙間がより狭くなり、その結果同程度の弁差圧において逆流量が小さくなったと考えられる。

### c) 負圧条件下での逆止弁の動作状況

弁正常状態の単式逆止弁に対して、負圧を弁一次側に発生させて $-85\text{kPa}$ まで変化させた。負圧条件下での弁動作や弁差圧及び流量の変化は逆圧条件下と同様の特徴がみられた。すなわち、弁正常状態では実験当初に供試器具の一次側と二次側を同圧としたため弁差圧は発生せず、一次側を負圧状態とすると直ちに負の弁差圧 $-0.19\text{MPa}$ 程度が発生したが、逆流は発生せず、弁体が正常に機能していることが確認された。一方、弁異常状態では一次側を負圧状態とすると直ちに負の弁差圧と逆流量が発生しており、弁体と弁座との間の隙間から逆流が生じていることが確認された。さらに負圧を加えると弁差圧が

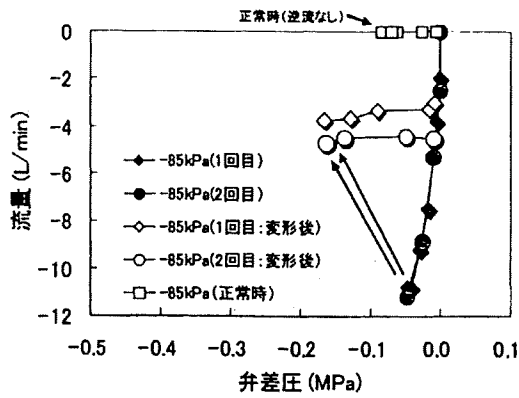


図-10 弁異常状態における単式逆止弁Aの弁差圧と流量の関係 (負圧:-85kPa)

負方向に増大し、これに伴い逆流量も増大したが、弁差圧 $-0.015\text{MPa}$ 、流量 $-2.5\text{L/min}$ 程度まで達すると、瞬時に弁差圧 $-0.055\text{MPa}$ 、流量 $-2.0\text{L/min}$ 程度まで急変動する変形現象が生じた。変形後は、一次側の負圧状態を徐々に解消しながら弁差圧を $0\text{MPa}$ に近付けるにつれて逆流量も次第に減少しながら停水した(図省略)。

負圧条件下における単式逆止弁Aの弁差圧と流量の関係を図10に示す。前述の逆圧条件下と同様に、負圧条件下でも弁正常状態では逆流は発生せず、弁異常状態で直ちに逆流が発生し、さらに弁差圧が負方向に増大すると変形が発生し、変形点以上の逆流量は発生しないという特徴が見られた。変形点に関しては、弁差圧 $-0.05\text{MPa}$ 、最大逆流量 $-11\text{L/min}$ 程度と逆圧条件の場合とほぼ一致しており、変形発生後の状況も逆圧条件の場合と同様であった。負圧条件では逆圧条件下よりも変形後の弁差圧が低く、逆流量が大きい。これは負圧による吸引力だけでは弁体と弁座を密着させるために必要な負方向への弁差圧を発生させられなかったことが原因と考えられる。

## (2) 二重式逆止弁の挙動

弁正常状態における二重式逆止弁Eにつき、正圧条件下での弁差圧および流量の変化の例を図11に示す。なお、二重式逆止弁において、一次側圧力と二次側圧力の差を弁差圧、一次側圧力と中間室(一次側弁と二次側弁との間の空間、図1(b)を参照)の圧力を一次側弁差圧、中間室の圧力と二次側圧力の差を二次側弁差圧とした。弁正常状態で一次側に正圧 $0.2\text{MPa}$ を加えて段階的にバルブを開けると、一次側弁、二次側弁ともに弁差圧がそれぞれ

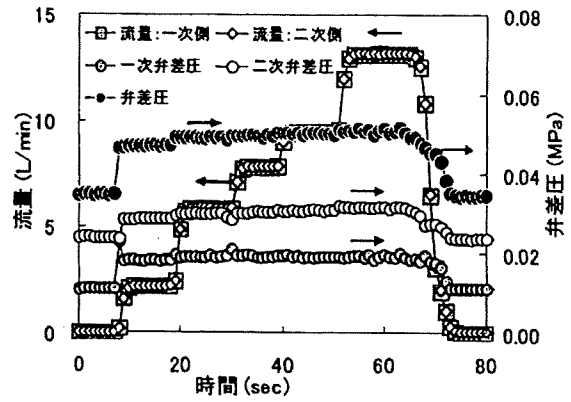


図-11 弁正常状態の二重式逆止弁の弁動作の例 (二重式逆止弁E, 正圧:  $0.2\text{MPa}$ )

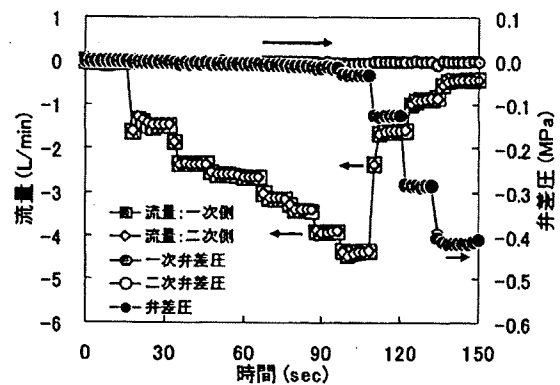


図-12 弁異常正常状態の二重式逆止弁の弁動作の例 (二重式逆止弁E, 逆圧:  $0.2\text{MPa}$ )

$0.018\text{MPa}$ 、 $0.029\text{MPa}$ の時に流量が $2.2\text{L/min}$ 流れ、その後、弁差圧が上昇するとともに、流量が増大している。一方、正圧を段階的に低下させた場合、二次側の弁差圧から低下し、次いで一次側から減少する挙動が見られた。逆圧条件及び負圧条件では弁が正常に機能し、逆流は発生しなかった。また、一次側のみ針金を噛み込ませた場合、二次側のみ針金噛み込ませた場合においても逆流は発生しなかった(図なし)。

一次側弁および二次側弁の両方に径 $1.0\text{mm}$ の針金を噛み込ませた弁異常状態の二重式逆止弁について、逆圧条件下での弁動作の状況を図12に示す。両側に針金が噛み込んだ弁異常状態においては、二次側に逆圧を加えると直ちに逆流が発生し、弁差圧が $-0.023\text{MPa}$ 、流量が $-4.3\text{L/min}$ 程度で変形が発生した。その後さらに逆圧を加えると逆流量が減少した。一次側に負圧を加えた場合においても同様に逆流が発生した。

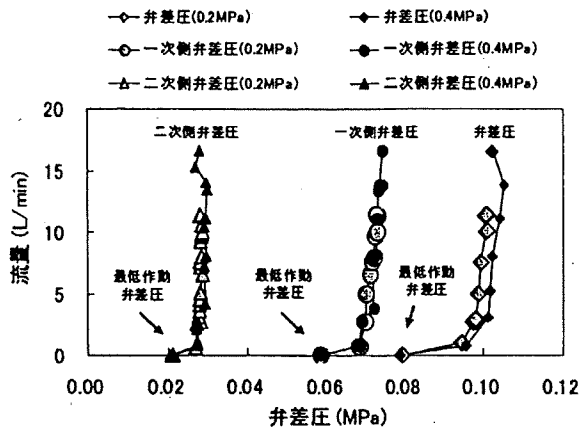


図-13 弁正常状態における二重式防止弁Fの弁差圧と流量の関係 (正圧: 0.2MPaおよび0.4MPa)

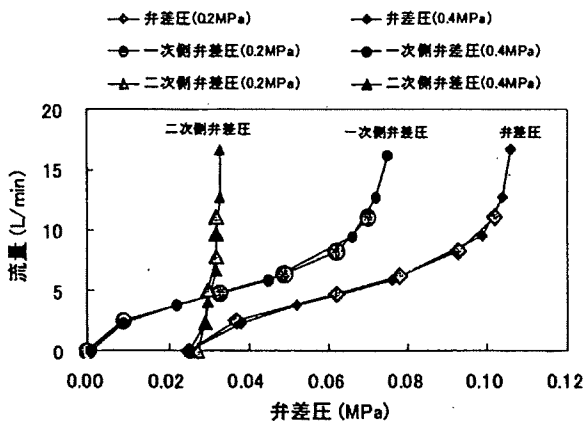


図-14 一次側弁に異常状態が生じた二重式逆止弁Fの弁差圧と流量の関係 (正圧: 0.2MPaおよび0.4MPa)

弁正常状態および一次側弁異常状態における二重式逆止弁Fの正圧条件での弁差圧と流量の関係をそれぞれ図13、図14に示した。弁正常時には一次側弁、二次側弁及び供試器具にはそれぞれ固有の最低作動弁差圧が存在していることがわかる。一次側弁、二次側弁、両側弁での針金噛み時には、針金を噛み込んでいる側の弁で、最低作動弁差圧以下で通水を開始することが明らかとなった(図14)。逆圧を加えた時、正常時、一次側弁あるいは二次側弁針金噛み時には逆流は発生しないが、両側ともに弁異常が発生している時に逆流が発生していた。以上より、二重式逆止弁では、停水時における弁差圧と最低作動弁差圧との比較が異常検知に有効であることが分かった。

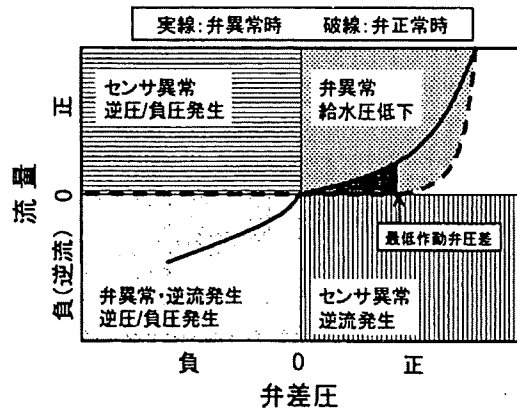


図-15 弁差圧と流量に基づく単式逆止弁の弁異常検知(概念図)

### (3) 逆止弁機能の異常検知手法の検討

これまでの結果から、変形点から正圧までの種々の圧力条件下において、逆止弁を有する逆流防止装置には弁差圧と流量との間に一定の関係があり、弁の状態によって異なることが明らかになった。すなわち、負方向への弁差圧が発生した場合、正常時には逆流は発生しないが、針金噛み時には直ちに逆流を発生する。また、正方向への弁差圧が発生した場合、正常時には最低作動弁差圧が確保できるまでは通水を開始しないが、針金噛み時には直ちに通水を開始する。

以上の結果から、単式逆止弁に関しては正圧条件で最低作動弁差圧を利用した異常検知、逆圧(負圧)条件で逆流の有無により、いずれの場合でも弁異常検知が可能であるといえる。これまでの結果をもとに、図15に、弁差圧及び流量による単式逆止弁の弁異常検知手法の概念図としてまとめた。

## 4. まとめ

本研究では、逆流防止装置として汎用的な単式逆止弁、二重式逆止弁を対象として、想定される圧力条件下で弁にかかる圧力と流量を観測し、弁動作の特徴を明らかにするとともに、弁差圧と流量の関係から逆流防止装置の異常状態を検知する手法を提案した。すなわち、単式逆止弁において、正圧によって弁が動作するための器具固有の最低弁差圧が存在し、弁差圧と流量の関係をモニタリングすることによって、弁最低作動圧の変化から逆止弁の異常状態を検知できる。また、二重式逆止弁について単式逆

止弁の弁差圧と流量の関係から、中間室圧力の検知を必要としない弁差圧だけを検知してもある程度まで異常検知に有効であることが分かった。

今後、異常検知装置付逆流防止装置の実用化に向け、様々な種類や程度の弁異常状態に対応するための精度の向上、低コスト化、維持管理方法の確立等について検討する必要がある。

謝辞：本研究の一部は、厚生労働科学研究費補助金「給水末端における水質および給水装置・用具機能の異常監視と管理に関する研究」により実施した。

#### 参考文献

1) 厚生労働省健康局: 水道ビジョン改訂版, 2008.

- 2) World Health Organization : 15.4 Guidance for protective devices, Health Aspects of Plumbing, pp93-94, 2006
- 3) 日本水道協会: 日本の水道生物 -写真と解説- 改訂版, pp209-218, 2008.
- 4) 坂本 武司, 平松 良規, 岡田 大輔: 逆止弁のメンテナンスに関する一考察, 第 57 回全国水道研究発表会講演集, pp.466-467, 2006.
- 5) 長谷川 均, 大杉 直希, 嶋 彰男, 田野井 隆, 岡崎 修二: 既設逆止弁の経年劣化による逆流防止性能試験報告, 第 57 回全国水道研究発表会講演集, pp.462-463, 2006.
- 6) 金子 晃, 関 隆幸, 金井 宏之, 濱野 喜衣: 逆止弁のゴム製パッキンの劣化と逆流防止性能に関する一考察, 第 58 回全国水道研究発表会講演集, pp.470-471, 2007.

(2009. 5. 22. 受付)

### Study on Failure Detection of Plumbing Check Valve

Masaki ITO<sup>1</sup>, Toshiro YAMADA<sup>1</sup>, Takashi BABA<sup>2</sup>, Takeshi HAYASHIDA<sup>3</sup>  
and Michihiro AKIBA<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Dept. of Water Supply Engineering, National Institute of Public Health

<sup>2</sup> Bureau of Waterworks Tokyo Metropolitan Government

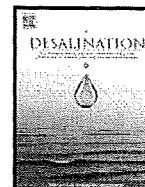
<sup>3</sup> Chiba Prefectural Waterworks Bureau

This study aimed at the development of a failure detection method on plumbing check valves based on monitoring results of differential water pressure between the valve inlet and outlet and flow rate through the valve. The relationships between the differential pressure and flow rate of both single spring check valve and double check valve under the positive pressure, back pressure and negative pressure was demonstrated and some different characteristics were found between the valve with regular function and the impaired one. A failure detection method with the differential water pressure and flow rate was proposed and shown to be available in this study.



Contents lists available at ScienceDirect

Desalination

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/desal](http://www.elsevier.com/locate/desal)

## NF membrane fouling by aluminum and iron coagulant residuals after coagulation–MF pretreatment

Koichi Ohno<sup>a,\*</sup>, Yoshihiko Matsui<sup>a</sup>, Masaki Itoh<sup>b,1</sup>, Yoshifumi Oguchi<sup>a</sup>, Takuya Kondo<sup>a</sup>, Yosuke Konno<sup>a</sup>, Taku Matsushita<sup>a</sup>, Yasumoto Magara<sup>c,2</sup>

<sup>a</sup> Graduate School of Engineering, Hokkaido University, N13W8, Sapporo 060-8628, Japan

<sup>b</sup> Department of Water Supply Engineering, National Institute of Public Health, Saitama, Japan

<sup>c</sup> Center for Environmental Nano and Bio Engineering, Hokkaido University, Sapporo, Japan

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 3 August 2009

Received in revised form 15 December 2009

Accepted 17 December 2009

Available online 13 January 2010

#### Keywords:

Nanofiltration

Microfiltration

Poly-aluminum chloride

Ceramic membrane

Silicate

Potassium

### ABSTRACT

The effects of coagulant residuals on fouling of a nanofiltration (NF) membrane were investigated. Experiments were carried out with a laboratory-scale microfiltration (MF)–NF setup and a pilot MF–NF plant. In the laboratory-scale experiments, NF feed water was pretreated with poly-aluminum chloride (PACl) or alum followed by MF. NF membrane permeability declined when the feed water contained residual aluminum at 18  $\mu\text{g/L}$  or more, but not when it was lower than 9  $\mu\text{g/L}$ . When pretreated with ferric chloride, no substantial decline of NF membrane permeability was observed; residual iron did not affect the permeability. When  $\text{SiO}_2$  was added to the water before the pretreatment with PACl, the NF membrane permeability declined at about double the speed. Thermodynamic calculations and elemental analysis of foulants recovered from the membranes indicated that the majority of inorganic foulants were compounds composed of aluminum, silicate, and possibly potassium. In the pilot plant, NF feed was pretreated by PACl. Transmembrane pressure for NF doubled over 4.5 months of operation. Although the aluminum concentration in the NF feed was not high (30  $\mu\text{g/L}$ ), analysis of membrane foulants revealed excessive accumulation of aluminum and silicate, also suggesting that aluminum residuals caused the membrane fouling by aluminosilicates or aluminum hydroxide.

© 2010 Elsevier B.V. All rights reserved.

### 1. Introduction

Nanofiltration (NF) is a promising advanced drinking water treatment process that offers an efficient alternative to conventional advanced treatment (ozone-activated carbon) and has the potential to produce potable water of better quality. NF is expected to perform better than conventional advanced treatment in removing natural organic matter, precursors of disinfection by-products [1,2] and trace hazardous chemicals such as pesticides [3] from water; however, NF is still more expensive, and its cost needs to be reduced if it is to be widely accepted.

Membrane fouling leads to a continuous decline in membrane permeability, and fouling mitigation considerably reduces the cost of designing and operating membrane filtration systems. In the case of NF of surface waters, the accumulation of particulate matter severely decreases the permeability of the NF membranes; such particulates

must be removed by pretreatment processes such as coagulation, followed by clarification and then multi-media filtration or microfiltration (MF).

Although these pretreatments can alleviate the effect of organic foulants as well as that of particulate, the pretreatment increases coagulant residuals to NF feed and they may precipitate on the membrane surface and reduce membrane permeability. Kim et al. [4] used three types of NF feed: untreated raw water (RAW water), pretreated by in-line coagulation followed by MF (MF water) and pretreated by coagulation, sedimentation and sand filtration (CS water). They found that the order of the ratio of inorganic foulants to the total amounts of foulants was CS water > MF water > RAW water. Gabelich et al. tested reverse osmosis (RO) membrane using feed pretreated with conventional or direct filtration treatment plants. They used either alum or ferric chloride, and also used cationic polymer and chloramines for pretreatment. The tests using alum with RO elements revealed rapid deterioration in specific flux, on the other hand, the specific flux using ferric chloride did not decrease over time [5]. They also suggested that three types of aluminum-based foulants: aluminum silicates, aluminum hydroxides, and aluminum phosphates [6]. Accordingly, both pretreatment methods and types of coagulants may play a crucial role in the control of NF/RO fouling. Application of conventional coagulation, clarification and multi-media filtration can

\* Corresponding author. Tel./fax: +81 11 706 7282.

E-mail addresses: [ohnok@eng.hokudai.ac.jp](mailto:ohnok@eng.hokudai.ac.jp) (K. Ohno), [matsui@eng.hokudai.ac.jp](mailto:matsui@eng.hokudai.ac.jp) (Y. Matsui), [itoh@niph.go.jp](mailto:itoh@niph.go.jp) (M. Itoh), [taku-m@eng.hokudai.ac.jp](mailto:taku-m@eng.hokudai.ac.jp) (T. Matsushita), [magara@eng.hokudai.ac.jp](mailto:magara@eng.hokudai.ac.jp) (Y. Magara).

<sup>1</sup> Tel.: +81 48 458 6298; fax: +81 48 458 6299.

<sup>2</sup> Tel./fax: +81 11 706 7278.

take advantage of preexisting facilities; however, the processes offset the benefit of small area required for NF membrane process. Pre-coagulated MF would be more advantageous process for pretreatment for NF.

Most of the surface water treatment plants in Japan that have coagulation process currently use aluminum coagulants [7]. During our pilot plant experiment [8], which is also discussed in this study, we found that residual aluminum coagulants in the NF feed might cause the membrane fouling. Therefore, the objective of this study was to investigate the effects of coagulant residuals on NF membrane fouling when NF is applied as an advanced water treatment process of surface or ground water. In laboratory-scale experiments, we used two types of aluminum coagulant: poly-aluminum chloride (PACl) and alum and pretreated by in-line coagulation and ceramic MF. As an alternative coagulant, iron coagulant (ferric chloride) was also used. To clarify the effect of residual coagulants, groundwater that contained low organic matter was used as raw experimental water. To elucidate the effects of SiO<sub>2</sub> on the NF membrane fouling, we added SiO<sub>2</sub> to the raw water in some of the experiments. The results of the pilot scale experiment, in which PACl was used as a coagulant agent, were also presented and discussed.

## 2. Experimental

### 2.1. Laboratory-scale experiment

In the laboratory-scale experiment, Hokkaido University groundwater was used as raw experimental water. The average quality of this water was: DOC 0.5 mg/L, EC 450 µS/cm, pH 7.2, Na 29 mg/L, K 9.6 mg/L, Ca 50 mg/L, Mg 15 mg/L, Cl 25 mg/L, SO<sub>4</sub> 40 mg/L. Types of coagulants used were PACl (10% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, basicity 52%, Japanese Industrial Standard (JIS) grade); alum (Aluminum Sulfate 14–18 Water, reagent grade, Wako Pure Chemicals, Osaka, Japan) or ferric chloride (Iron (III) Chloride Hexahydrate, reagent grade, Wake Pure Chemicals). The raw water was firstly treated with activated carbon cartridge filter to quench residual chlorine and then pretreated by in-line coagulation followed by MF. The MF filtrate (pH 7.0–7.1) was then pumped at a rate of 1.5 L/h to a flat sheet membrane test cell (filtration area 60 cm<sup>2</sup>, C10-T, Nitto Denko Matex Corp., Tokyo, Japan; Fig. 1) that housed the NF membrane (UTC-60, nominal NaCl rejection 55%, Toray Industries, Inc.). NF was performed at a filtration flux of 2.5 cm/h and a water recovery rate of 10%. The system flow is shown in Fig. 2. We conducted nine experimental runs and their conditions are summarized in Table 1. In all experimental runs, the coagulant

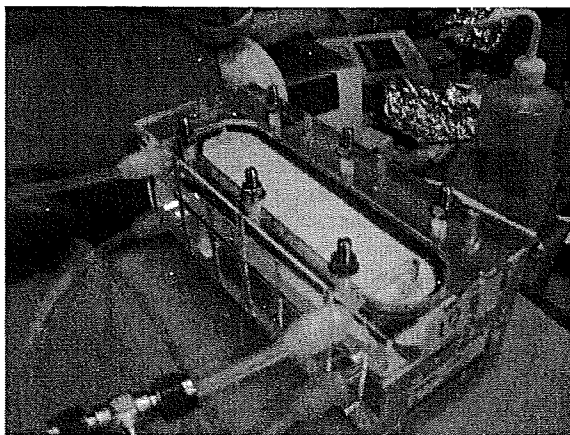


Fig. 1. Flat sheet membrane test cell.

dose was set at 0.04 mM (1.1 mg-Al/L, 2.2 mg-Fe/L). MF was performed with a laboratory-use ceramic membrane (nominal pore size 0.1 µm, membrane area 0.4 m<sup>2</sup>, NGK Insulators, Nagoya, Japan) at very low filtration flux (0.83 cm/h), without periodic hydraulic backwashing; the MF membrane was replaced with a chemically cleaned membrane when the inlet pressure reached 0.05 MPa. After the NF experiments, spent NF membranes were cleaned with 2% citric acid, and the aluminum and iron concentrations in the citric acid drain were analyzed.

After five experimental runs with the laboratory-scale experimental setup, an automatic hydraulic backwash system was introduced to the MF step; the MF was performed at a normal filtration flux (6.25 cm/h), and the MF membrane was hydraulically cleaned by backwash at a pressure of 500 kPa for 10 s every 2 h [9]. MF permeate (pH 6.8–7.0) was introduced to the NF membrane test cell at a filtration flux of 2.08 cm/h, which is slightly lower than the fluxes used for the previous experiments. Runs 6–9 were conducted with this system. Run 6 used PACl as a coagulant, and Run 7 used ferric chloride.

In the next two experimental runs (Runs 8 and 9), SiO<sub>2</sub> was added to the chlorine-quenched groundwater before coagulation with PACl and MF pretreatment. By comparing these results with the results of Run 6, in which the mean silicate concentration was 35 mg-SiO<sub>2</sub>/L, we investigated the effect of silicate on the NF membrane fouling. Diluted sodium silicate was added so that the silicate concentration in the NF feed would be approximately 80 mg-SiO<sub>2</sub>/L. Sodium silicate is a basic reagent, and thus the pH was adjusted to approximately 7 with hydrochloric acid. After Runs 6, 8, and 9, the spent NF membranes were cleaned sequentially with HCl, NaOH, and citric acid; and then the aluminum, silicate, calcium, and potassium concentrations in the cleaning water were analyzed.

### 2.2. Pilot MF–NF plant experiment

The pilot plant received water at a rate of 24 m<sup>3</sup>/h from the outlet of a sedimentation basin of the Ishikawa Water Treatment Plant, Okinawa, Japan, after PACl (basicity 50%, JIS grade) coagulation. In the pilot plant, MF (polyvinylidene fluoride membrane, nominal pore size 0.1 µm; Toray Industries, Inc., Tokyo, Japan) filtrates (pH 6.5–7.3) were transferred to the NF modules (nominal NaCl rejection 55%; polyamide SU-610, Toray Industries, Inc.), which were operated at constant flux (2.5 cm/h) and water recovery rate (95%) by adjustment of the feed pressure. Average quality of MF filtered water was: TOC 0.9 mg/L, EC 185 µS/cm, Na 19 mg/L, Ca 11 mg/L, Cl 27 mg/L, SO<sub>4</sub> 14 mg/L, and residual Al was 0.03 mg/L. The 15 NF modules were placed in a multistage array (8, 4, 2, and 1 modules in series), and the water recovery rate of each element was about 13%. Details of the process configuration and operation are given elsewhere [8]. After 4.5 months of system operation, foulants on the NF membrane surface were collected by gentle scraping of the membrane deposits. The foulants were then dried, weighed, combusted for 30 min in a muffle furnace at 550 °C, and then weighed again to obtain the mass of fixed solid. The recovered foulant was analyzed for Al, Ca, Fe, S, and Si.

### 2.3. Analytical methods

Aluminum and iron concentrations were measured by an inductively coupled plasma-mass spectrometer (ICP-MS; HP-4500; Agilent Technologies, Inc., Palo Alto, CA, USA). Ion concentrations (Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Mg<sup>+</sup>, Ca<sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) were measured by ion chromatograph (DX-120, Nippon Dionex K.K., Osaka, Japan). SiO<sub>2</sub> was measured by molybdenum yellow colorimetric method. TOC and DOC were measured by TOC-5000A (Shimadzu Corporation, Kyoto, Japan) or Sievers 900 Laboratory TOC analyzer (GE Analytical Instruments, Boulder, CO, USA).



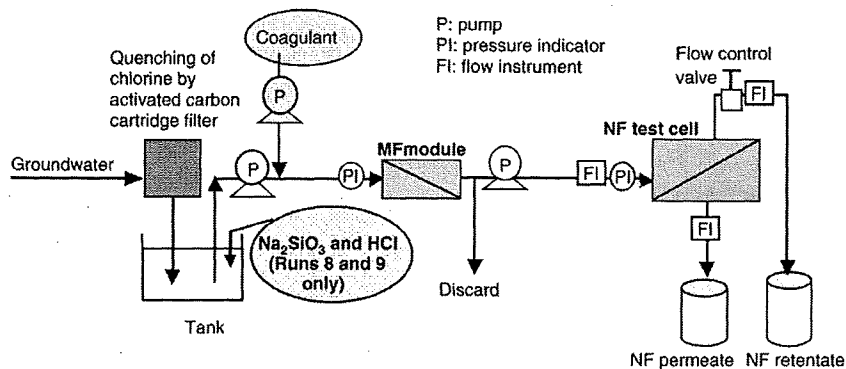


Fig. 2. Experimental setup for laboratory-scale MF–NF experiments.

### 3. Results and discussion

#### 3.1. Laboratory-scale experiment pretreated with aluminum coagulants (Runs 1–3)

Changes in NF membrane permeability over time in the laboratory-scale experiment with different aluminum coagulants (i.e., PACl and alum) are compared in Fig. 3. Because variation in the initial filtration flux of the pieces of NF membrane sheet used in the NF cross-flow cell was small, nanofilter permeability was evaluated in terms of the dimensionless standardized filtration flux, which is the standardized flux at 1 MPa and 25 °C divided by the standardized flux for pure water, as described by the following equations [10]:

$$J = \frac{Q}{A} \cdot \frac{\alpha}{\Delta P} \quad (1)$$

where  $J$  is standardized filtration flux [m/(h MPa)],  $Q$  is filtration rate (m<sup>3</sup>/h),  $A$  is membrane surface area (m<sup>2</sup>),  $\alpha$  is a temperature compensation factor to 25 °C, and  $\Delta P$  is transmembrane pressure (TMP) (MPa); and

$$J^* = \frac{J}{J_w} \quad (2)$$

where  $J^*$  is dimensionless standardized flux, and  $J_w$  is standardized filtration flux for pure water [m/(h MPa)].

After 25 days of operation of the laboratory-scale experiment with PACl coagulant (Run 1) in which MF permeate (NF feed) had a mean aluminum concentration of 20 µg/L, the filtration flux decreased by about 15% (Fig. 3). In an experiment with alum coagulant (Run 2) in which NF feed contained aluminum at a mean concentration of 18 µg/L, the filtration flux again decreased by about 15%. Lower mean

**Table 1**  
Laboratory-scale experimental conditions and mean concentrations of residual coagulant in NF feed water.

Run	Type of coagulant	Automatic backwash system in MF and filtration flux (cm/h)	SiO <sub>2</sub> was added to be ~80 mg/L	Mean concentration of residual coagulant in NF feed water	NF filtration flux (cm/h)
1	PACl	No (0.83)		20 µg-Al/L	2.5
2	Alum	No		18 µg-Al/L	2.5
3	PACl	No		8.7 µg-Al/L	2.5
4	FeCl <sub>3</sub>	No		10 µg-Fe/L	2.5
5	FeCl <sub>3</sub>	No		18 µg-Fe/L	2.5
6	PACl	Yes (6.25)		40 µg-Al/L	2.08
7	FeCl <sub>3</sub>	Yes		8.6 µg-Fe/L	2.08
8	PACl	Yes	Yes	103 µg-Al/L	2.08
9	PACl	Yes	Yes	85 µg-Al/L	2.08

aluminum concentration (8.7 µg/L) in NF feed was observed in another experiment with PACl coagulant (Run 3); we did not change any specific condition of coagulation and MF, and we could not elucidate the reason why we could achieve this lower residual aluminum concentration. In this Run 3, the NF membrane permeability did not change substantially. The percentage rejection of aluminum by NF was more than 85%; most of the aluminum remaining after MF obviously could not permeate the NF membrane and thus had the potential to be deposited on the NF membrane, reducing membrane permeability. However, the aluminum concentrations in the NF retentates were only slightly higher than the concentrations in the corresponding NF feed; more than 98% of the aluminum fed to the NF was discharged with the NF retentate. Therefore, the high rejection ratio of aluminum did not produce a retentate that was highly concentrated in comparison with the feed and did not necessarily result in a high deposition rate on the NF membrane.

#### 3.2. Laboratory-scale experiment with iron coagulant pretreatment (Runs 4 and 5)

Unlike Runs 1 and 2, Runs 4 and 5 did not show a large change in nanofilter permeability (Fig. 4). Mean iron concentrations in the NF feed after the ferric chloride coagulation and MF pretreatments in Runs 4 and 5 were 10 and 18 µg/L, respectively, and the aluminum concentration in the NF feeds was less than 2 µg/L. The percentage rejection of iron by NF was 60–90%, which was not as high as that of aluminum. These results suggest that the concentration of residual aluminum after coagulation influenced NF fouling more strongly than did the residual iron concentration.

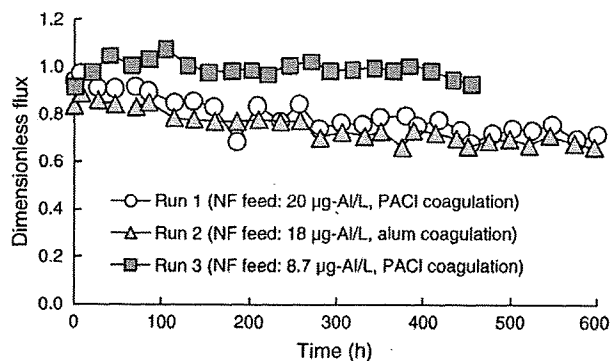


Fig. 3. Time dependence of dimensionless standardized flux (standardized flux/standardized flux for pure water) for NF after coagulation and MF in the laboratory-scale experiment (Runs 1–3).

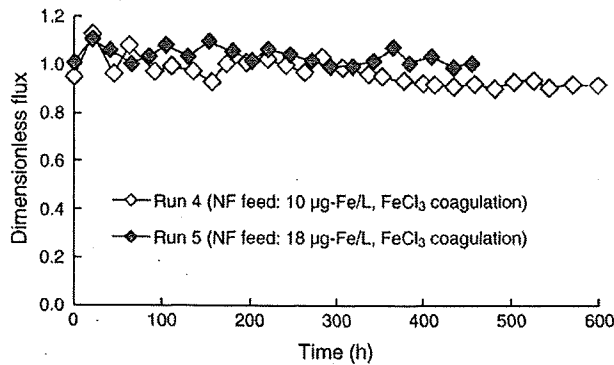


Fig. 4. Time dependence of dimensionless standardized flux (standardized flux/standardized flux for pure water) for NF after coagulation and MF in the laboratory-scale experiment (Runs 4 and 5).

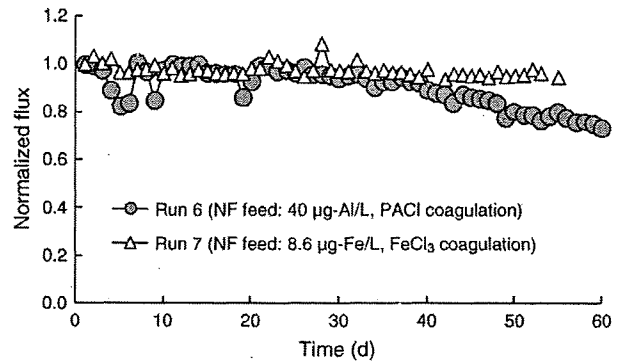


Fig. 5. Time dependence of normalized flux (standardized flux/first day standardized flux) for NF after coagulation and MF in the laboratory-scale experiment (Runs 6 and 7).

Table 2 summarizes the masses of aluminum and iron eluted from the spent NF membranes by citric acid. The membranes used in Runs 1 and 2, which showed larger permeability declines, contained more aluminum (3.6 and 4.0 mg/m<sup>2</sup>-membrane surface) than the others. The amount of iron eluted from the spent membranes was similar to the amount of aluminum (Table 2), but unlike the mass of aluminum, the mass of iron was not obviously correlated with membrane permeability decline (Figs. 3 and 4).

3.3. Laboratory-scale experiment with backwashing in the MF step

3.3.1. Comparison of aluminum and iron coagulation (Runs 6 and 7)

An automatic backwash was introduced to the MF step after Run 5, and this alteration permitted MF at a normal filtration flux. Under this altered condition, experimental runs with PACl coagulant (Run 6) and ferric chloride (Run 7) were performed. Nanofilter permeability declined during Run 6 (Fig. 5). In this run, the NF feed contained residual aluminum of 40 µg/L in average, and the membrane permeability declined by 25% after 60 days (1440 h) of operation. The permeability declined at lower rates in this run than in Runs 1 and 2; this result was probably due to the fact that the filtration flux (2.08 cm/h) was lower than in Runs 1 and 2 (2.5 cm/h). In the experiment with ferric chloride (Run 7), no substantial decline in NF membrane permeability was observed; this result was the same as those for Runs 4 and 5.

3.3.2. Effect of SiO<sub>2</sub> addition (Runs 6, 8 and 9)

When SiO<sub>2</sub> was added to the water before the pretreatment by coagulation with PACl and MF (Runs 8 and 9), the NF membrane permeability declined at about double the speed observed for Run 6 (Fig. 6). The pH in Run 8 was not strictly controlled (the pH of the NF feed water fluctuated between 6.6 and 7.5). Aluminum is more soluble at alkaline pH than at neutral pH [11], and therefore the mean aluminum concentration in the NF feed was as high as 103 µg/L. In Run 9, the pH was controlled more strictly (6.7–7.0 over the course of the run); nevertheless, the mean aluminum concentration was also rather high (85 µg/L) in this run. This higher residual aluminum may

have been due to the effect of excess silicate. Lartiges et al. [12] reported that flocculation of colloidal silica with polymerized aluminum begins with the formation of negatively charged aluminosilicate sites. Duan and Gregory [13,14] investigated the interaction of aluminum coagulants with silica and found that a small amount of dissolved silica can improve coagulation by affecting the charge-neutralizing behavior of hydrolyzed aluminum species, but silica coagulation is inhibited as the amount of silica is increased, as a result of the increasing negative charge of the particles.

To explore further the effect of a large amount of silicate on the faster decline of NF membrane permeability, we cleaned the spent membrane sequentially with HCl, NaOH, and citric acid after the experimental runs. Results after chemical cleaning with HCl are shown in Table 3; aluminum and silicate were recovered in molar ratios of 1:0.49 (Run 6), 1:1.52 (Run 8), and 1:1.78 (Run 9). These results suggest that aluminum and silicate were major inorganic foulants of the nanofilter.

We calculated the aluminum solubility diagram for the NF feed solution used in Runs 6, 8, and 9 (Fig. 7) with Geochemist's Workbench (ver. 6, RockWare, Inc., Golden, CO, USA). The major difference in the feed water quality of these runs was silicate concentration. The aluminum concentration in the NF feed water exceeded the upper solubility limit in the case of gibbsite (Al(OH)<sub>3</sub>), pyrophyllite (AlSi<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)), and kaolinite (Al<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub>), that is, an aluminum compound and two compounds containing both aluminum and silicate. Furthermore, changing the silicate concentration from 40 to 80 mg-SiO<sub>2</sub>/L led to a large decrease in the solubility of pyrophyllite and kaolinite (from dotted line to solid line), although the solubility of gibbsite did not change. This result implies that more aluminum silicate compounds may have deposited on the NF membrane as the amount of silicate in the feed water increased. Therefore,

Table 2  
NF membrane foulants in the laboratory-scale MF–NF experiment in Runs 1–5.

	Coagulant	Foulant	
		Al (mg/m <sup>2</sup> )	Fe (mg/m <sup>2</sup> )
Run 1	PACl	3.6	2.5
Run 2	Alum	4.0	1.7
Run 3	PACl	1.8	2.1
Run 4	FeCl <sub>3</sub>	0.2	3.3
Run 5	FeCl <sub>3</sub>	1.2	1.8

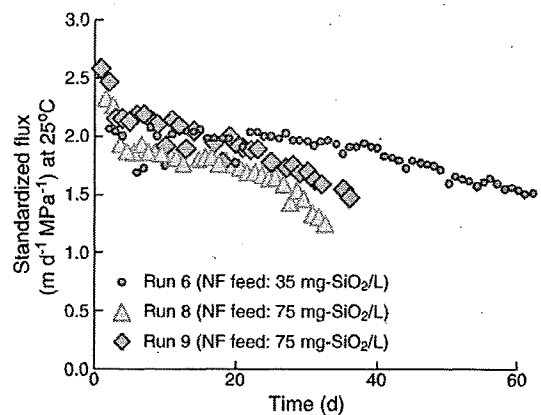


Fig. 6. Changes in standardized flux for NF after coagulation and MF in the laboratory-scale experiment (Runs 6, 8, and 9).

**Table 3**  
Molar ratio of Si and K to Al recovered by cleaning with HCl.

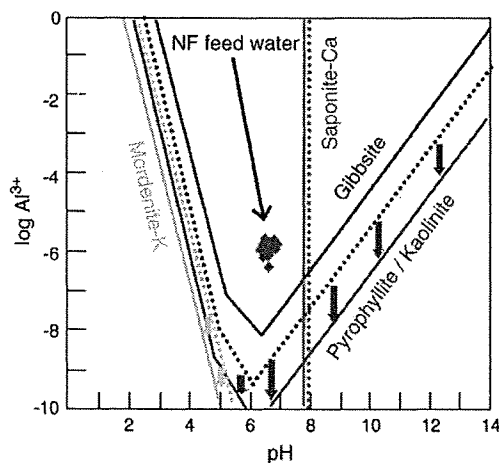
	Mean Si concentration in NF feed water (mg-SiO <sub>2</sub> /L)	Si/Al (mol/mol)	K/Al (mol/mol)
Run 6	35	0.49	0.48
Run 8	75	1.52	1.02
Run 9	77	1.78	0.70

the silicate concentration could play a major role in NF membrane fouling, even though the rejection rate of silicate itself was not high: the rejection percentages of silicate were only 10–20% in both the pilot plant and laboratory experiments.

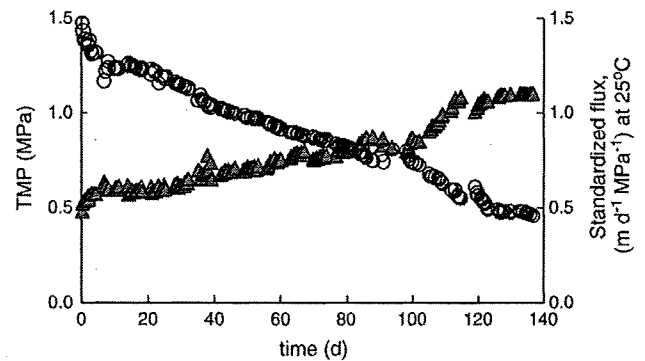
Calcium was not detected on the spent membrane from Run 6 but was detected in Runs 8 and 9. In these runs, calcium was detected in the NaOH cleaning solution, which suggests that calcium fouled the NF membrane in combination with organic substances. In contrast, potassium was largely detected in the HCl and citric acid cleaning solutions. The molar ratios of aluminum to potassium in the HCl cleaning solution were 1:0.48 (Run 6), 1:1.02 (Run 8), and 1:0.70 (Run 9) (Table 3). The thermodynamic calculation (Geochemist's Workbench) also suggests that the aluminum concentration in the NF feed water was higher than the solubility of mordenite-K ( $K_2Al_2Si_4O_{24} \cdot 7H_2O$ ) (Fig. 7), and in some calculations, clinoptilolite-K ( $K_6Al_6Si_3O_{72}$ ) also appeared as a candidate foulant (data not shown). These two minerals are siliceous zeolites [15,16], and the chemical formulas of natural zeolites are very complicated; not only potassium but also other cations, including sodium, calcium, and magnesium, are incorporated into the zeolites because zeolites have ion-exchange properties [17]. The foulants in the other experiments were not analyzed for potassium (because we did not consider potassium as a potential foulant when the research started) and other cations except calcium; we therefore could not elucidate further the effects of these cations.

### 3.4. Pilot MF–NF plant experiment

The permeability of the first stage modules in the multistage array of nanofilters declined with operation time (Fig. 8). Although no severe membrane fouling was expected for the first stage module, TMP doubled and the permeability (represented by standardized filtration flux at 25 °C and 1 MPa) was reduced to 1/3 the original permeability over 4.5 months of operation. The mean silt density index of the NF feed water was 2.25 (minimum 1.0, maximum 3.2), which suggests an absence of severe fouling by particulate matter. Gabelich et al. [18] recently reported that aluminum residuals, most



**Fig. 7.** Solubility diagram for aluminum at 25 °C: dotted lines, solubility diagram for the NF feed solution in Run 6 (40 mg-SiO<sub>2</sub>/L); solid lines, Runs 8 and 9 (80 mg-SiO<sub>2</sub>/L).



**Fig. 8.** Water permeability for the first stage of the multistage array in the NF pilot plant. Triangles, transmembrane pressure (TMP); circles, permeability represented by standardized filtration flux at 25 °C and 1 MPa of TMP.

notably from alum coagulation, cause colloidal fouling of RO membranes through interaction with the ambient silica to form aluminum silicate. They suggested that keeping the aluminum concentration at <50 µg/L would result in stable RO membrane performance. The aluminum concentration in the NF influent of our experiment was below this suggested limit (mean 30 µg/L, minimum 10 µg/L, maximum 47 µg/L).

Collection of the membrane deposits was followed by combustion at 550 °C, and we recovered remaining foulants (regarded as ash) at a rate of 330 mg/m<sup>2</sup>-membrane surface. We conducted elemental analysis of this ash for Al, Ca, Fe, S, SiO<sub>2</sub> and their concentrations were 46, 0.33, 2.5, 3.9, and 30 mg/m<sup>2</sup>, respectively. This excessive accumulation of aluminum and silicate also suggests that aluminum residuals probably caused the membrane fouling by forming aluminosilicates or aluminum hydroxide.

### 4. Conclusion

Residual aluminum in the NF feed water greatly increased the decline of NF membrane permeability both in a pilot MF–NF plant experiment and in laboratory-scale MF–NF experiments when aluminum coagulants were used in the pretreatment process. On the contrary, there was no substantial decline in NF membrane permeability in the laboratory-scale experiments when ferric chloride was used as a coagulant. In the laboratory-scale experiments with aluminum coagulants, NF membrane permeability declined when the feed water contained residual aluminum at 18 µg/L or more, but not when the aluminum concentration was lower than about 9 µg/L. Therefore, the control of residual aluminum in the pretreatment processes of NF is crucial for mitigation of severe fouling of the NF membrane. The silicate concentration in the NF feed water also greatly increased NF membrane fouling, and other cations, especially potassium, may have been incorporated in the foulants in the form of zeolites.

### References

- [1] M. Siddiqui, G. Amy, J. Ryan, W. Odem, Membranes for the control of natural organic matter from surface waters, *Water Res.* 34 (13) (2000) 3355–3370.
- [2] I. Mijatovic, M. Matosic, H. Cerneha, D. Bratulic, Removal of natural organic matter by ultrafiltration and nanofiltration for drinking water production, *Desalination* 169 (2004) 223–230.
- [3] B. Van der Bruggen, J. Schaep, W. Maes, D. Wilms, C. Vandecasteele, Nanofiltration as a treatment method for the removal of pesticides from ground waters, *Desalination* 117 (1998) 139–147.
- [4] H.A. Kim, J.H. Choi, S. Takizawa, Comparison of initial filtration resistance by pretreatment processes in the nanofiltration for drinking water treatment, *Sep. Purif. Technol.* 56 (2007) 354–362.
- [5] C.J. Gabelich, T.I. Yun, B.M. Coffey, I.H. Suffet, Effects of aluminum sulfate and ferric chloride coagulant residuals on polyamide membrane performance, *Desalination* 150 (2002) 15–30.

- [6] C.J. Gabelich, W.R. Chen, T.I. Yun, B.M. Coffey, I.H. Suffet, The role of dissolved aluminum in silica chemistry for membrane processes, *Desalination* 180 (2005) 307–319.
- [7] K. Ohno, E. Kadota, Y. Matsui, Y. Kondo, T. Matsushita, Y. Magara, Plant capacity affects some basic indices of treated water quality: multivariate statistical analysis of drinking water treatment plants in Japan, *J. Water Supply Res. T. AQUA* 58 (7) (2009) 476–487.
- [8] T. Ohgai, Y. Oguchi, K. Ohno, T. Kamei, Y. Magara, M. Itoh, Development of evaluation methods to introduce a nanofiltration membrane process in drinking water treatment, *Water Sci. Tech. Water Supply* 6 (2) (2006) 9–17.
- [9] Y. Matsui, H. Hasegawa, K. Ohno, T. Matsushita, S. Mima, Y. Kawase, T. Aizawa, Effects of super-powdered activated carbon pretreatment on coagulation and trans-membrane pressure buildup during microfiltration, *Water Res.* 43 (20) (2009) 5160–5170.
- [10] M. Itoh, S. Kunikane, Evaluation method of nanofiltration membranes by semibatch experiment, *J. Jpn. Water Works Assoc.* 68 (11) (1999) 21–31 (in Japanese).
- [11] MWH, *Water Treatment: Principles and Design* 2nd ed, John Wiley & Sons, Inc, Hoboken, New Jersey, 2005.
- [12] B.S. Lartiges, J.Y. Bottero, L.S. Derrendinger, B. Humbert, P. Tekely, H. Suty, Flocculation of colloidal silica with hydrolyzed aluminum: an  $^{27}\text{Al}$  solid state NMR investigation, *Langmuir* 13 (1997) 147–152.
- [13] J. Duan, J. Gregory, Influence of soluble silica on coagulation by aluminium sulphate, *Colloid. Surface A* 107 (1996) 309–319.
- [14] J. Gregory, J. Duan, The effect of dissolved silica on the action of hydrolysing metal coagulants, *Water Sci. Tech.* 38 (6) (1998) 113–120.
- [15] K. Itabashi, T. Fukushima, K. Igawa, Synthesis and characteristic properties of siliceous mordenite, *Zeolites* 6 (1986) 30–34.
- [16] D. Zhao, K. Cleare, C. Oliver, C. Ingram, D. Cook, R. Szostak, L. Kevan, Characteristics of the synthetic heulandite–clinoptilolite family of zeolites, *Micropor. Mesopor. Mat.* 21 (1998) 371–379.
- [17] R.Y. Ning, Discussion of silica speciation, fouling, control and maximum reduction, *Desalination* 151 (2002) 67–73.
- [18] C.J. Gabelich, K.P. Ishida, F.W. Geringer, R. Evangelista, M. Kalyan, I.H. Suffet, Control of residual aluminum from conventional treatment to improve reverse osmosis performance, *Desalination* 190 (2006) 147–160.

## (4-24) ナノろ過膜処理における原水 pH 制御の効果と薬品洗浄に関する検討

○長峯 知徳(国立保健医療科学院)                      伊藤 雅喜(国立保健医療科学院)  
 岡村 朗夫(神奈川県内広域水道企業団)              吉井 昭寿(神奈川県企業庁)  
 杉本 聡平(広島市水道局)

### 1. はじめに

高度浄水処理として利用が期待されるナノろ過(NF)処理の実施設への導入にあたっては、長期間安定した運転方法や効果的な薬品洗浄の確立が望まれる。そこで、本実験では、多段型 NF 処理設備の最終バンク最終エレメントにおける供給水相当の原水を用い、原水 pH 制御の有無による膜透過流束(フラックス)の経時変化等を見るとともに、ろ過実験に使用した膜を薬品洗浄した後、再度その膜を使用して、ろ過実験を行い、薬品洗浄の効果を評価した。

### 2. 実験方法

実験装置は、図1のように、3個の平膜用セル(有効膜面積 32.2cm<sup>2</sup>)が並列して取り付けられており、同時に3枚の膜からろ過される構造となっている。

実験は、極端な原水濃度の上昇が生じないように、ろ過水量分を原水槽に原水を補給し、半回分式として行ったり。原水の pH 制御には、原水槽内の pH が一定となるように、pH コントローラを用い、適宜、硫酸または塩酸を自動注入させた。

膜は東レ社製 UTC-60(平膜)を使用し、実験前に膜を圧密し、フラックスを安定させるため、事前に実験装置の上限に近い膜差圧 0.9MPa で3時間超純水を透過させた。

実験条件および実験に使用した原水の水質を表1に示す。原水は、河川水を塩化第二鉄で凝集沈殿、MF膜処理をした後、実験プラントでNFろ過した際に生じる濃縮水を使用した。

薬品洗浄は、ろ過実験終了後、NF膜を3つの平膜セルから取り外し、それぞれ硫酸溶液(0.05%)および水酸化ナトリウム溶液(約 pH11)、シュウ酸溶液(0.2%)に24時間浸漬させ、純水でその膜表面を洗い流した。この洗浄した膜を再度、平膜セルに取り付け、同じ原水を用いて、ろ過実験を行うとともに、膜洗浄溶出液の水質分析を行った。

### 3. 実験結果および考察

#### 3.1 フラックスの経時変化

RUN 1,2,3 について、洗浄効果を評価する為、各セルのフラックスを新膜状態での初期フラックス(実験開始3時間後のフラックス)で除した相対フラックスの経時変化を図2に示す。pH 制御を行うことで、フラックスの低下が大幅に抑制されたことが、新膜、薬品洗浄した膜を使用したいずれの実験からも確認出来た。この原因としては、原水 pH の無制御時、ろ過継続とともに pH が上昇し、ファウリング主要因物質と考えられるカルシウムの膜面への析出が抑制されたことが、これまでの実験や膜洗浄溶出液分析結果等から推測される。

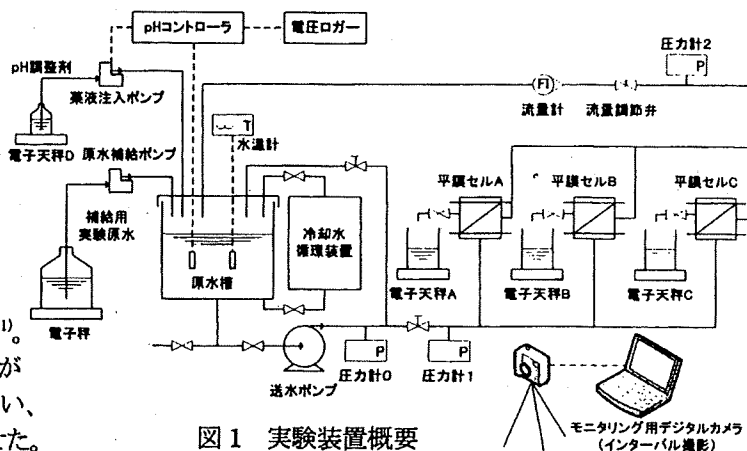


図1 実験装置概要

表1 実験条件及び実験原水水質

項目	RUN1-1,2	RUN2-1,2	RUN3-1,2
実験原水	河川水(NF濃縮水)		
ろ過時間	50時間	200時間	50時間
膜差圧	0.6MPa		
原水pH	7.0(調整)	7.0(調整)	7.7
TOC(mg/L)	5.6	5.7	6.5
E260	0.52	0.56	0.60
Ca(mg/L)	140	136	131
Na(mg/L)	55	57	61
Mg(mg/L)	35	36	38
Al(mg/L)	<0.01	<0.01	<0.01
Mn(mg/L)	0.46	0.52	0.52
Fe(mg/L)	<0.01	<0.01	<0.01
Cl(mg/L)	80	119	85
SO4(mg/L)	344	320	319
SiO2(mg/L)	50	46	46
EC(μS/cm)	1.22	1.28	1.23

RUN X-1:新膜を用いた実験。RUN X-2:洗浄した膜を用いた実験。

薬品洗浄によるフラックスの回復に着目すると、pH 制御を行った場合には、硫酸、シュウ酸による酸洗浄よりも、水酸化ナトリウム溶液によるアルカリ洗浄した膜のフラックスの回復が良好であった。一方、pH 制御を行わなかった場合、酸洗浄を行った膜のフラックスの回復がやや良好という結果となった。

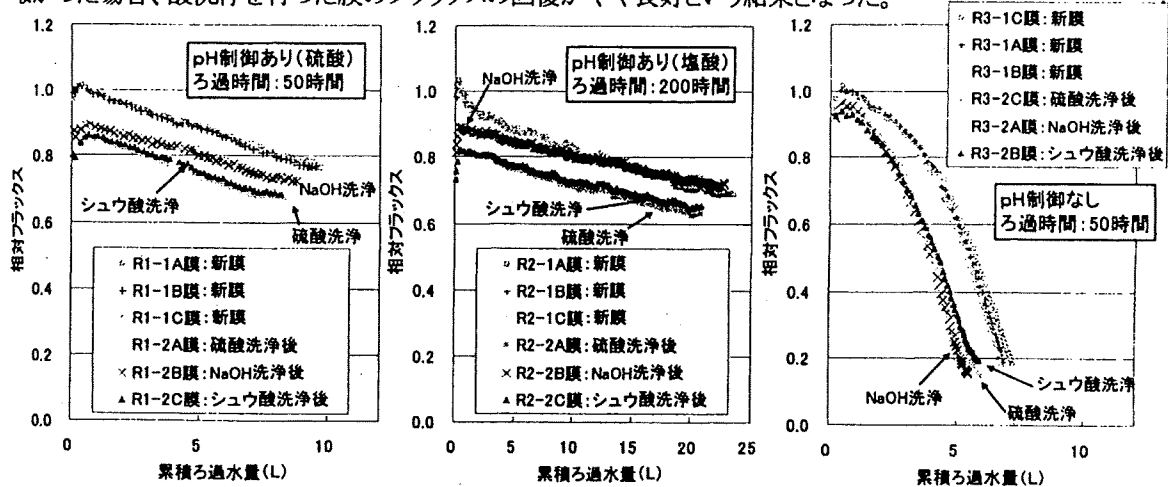


図2 相対フラックスの変化 (洗浄前の初期フラックスを1とする)

### 3.2 膜洗浄溶出液分析

分析は、金属類とTOCについて行い、溶出液を0.45 μmフィルタでろ過した試料と、ろ過しない試料を用意した。RUN1,2の洗浄溶出液中には、目視では沈殿物を確認出来なかったが、RUN3の溶出液中には、沈殿物が見られた。金属類の溶出は、アルカリ洗浄に比べて酸洗浄が多く、鉄の溶出は、硫酸洗浄に比べ、シュウ酸洗浄が全てのRUNにおいて、多い結果となった。一方、RUN3については、シュウ酸洗浄溶出液に比べて、硫酸洗浄溶出液中のカルシウム濃度が明らかに高い結果となった。(図3)

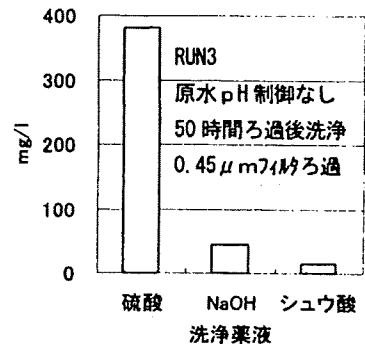


図3 薬品洗浄溶出液中のカルシウム濃度

### 3.3 シュウ酸洗浄溶出液中の白色沈殿物の検証

RUN3において沈殿物が見られたが、硫酸や水酸化ナトリウム洗浄溶出液中の沈殿物が粒子状であったことに対して、シュウ酸洗浄溶出液中には板状の結晶のような状態で白色の沈殿物が確認された。シュウ酸洗浄溶出液中にのみ存在することや、この溶出液中のカルシウム濃度が硫酸洗浄溶出液中の濃度と比べて低いこと、実験原水のカルシウム濃度が高いことなどから、この沈殿物の大半もしくは一部が、シュウ酸カルシウムであることが予想された。そこで、硝酸を用いて沈殿物を溶解させ、シュウ酸イオン濃度、カルシウム濃度を測定した結果、シュウ酸カルシウムのシュウ酸とカルシウムの分子量比と試料中の濃度の比がほぼ等しくなった。このことや沈殿物の乾燥重量の測定結果から、沈殿物の大半がシュウ酸カルシウムであったと推測される。

## 4. まとめ

- 金属類の除去には、アルカリ洗浄に比べ、酸洗浄が有効で、鉄の除去には、シュウ酸が有効であった。
- NF濃縮水を原水とした今回の実験では、原水のpH制御は、フラックスの低下の抑制に有効であり、制御した場合には有機物が、無制御の場合にはカルシウムが、ファウリングの主要因物質であったと思われる。
- カルシウムスケールが析出した膜の洗浄にシュウ酸を用いた場合、シュウ酸カルシウムが生成される可能性があることが示唆された。

### 参考文献

- 1) 伊藤、国包:半回分式試験によるナノろ過膜の評価方法、水道協会雑誌、第68巻第11号、1999

## (6-7) 給水装置の構造・材質基準に係る試験方法に関する検討

○林田 武志(国立保健医療科学院) 伊藤 雅喜(国立保健医療科学院)  
早瀬 久司(八戸圏域水道企業団) 洲澤 俊綱(堺市上下水道局)

### 1. 背景及び目的

平成 9 年に「給水装置の構造及び材質の基準に関する省令(厚生省令第 14 号)」及び「給水装置の構造及び材質に係る試験(厚生省告示第 111 号)」が制定され、従来の給水装置の型式承認・検査制度が廃止され、水道法に基づく性能基準化が図られた。これに伴い、当院では、市販されている給水装置の同省令に基づく基準適合性試験を毎年度実施している。主な目的としては、基準不適合情報(苦情や事故情報)による当該給水装置の性能確認、厚生労働省の給水装置データベースが提供する基準適合情報の信頼性確保、省令制定時に想定していなかった新たな給水装置に対する省令基準の適合確認及び告示の試験方法が当該装置の使用条件及び構造等から適正であるかの検討である。今回、これまで行ってきた市販給水装置の基準不適合事例等から試験方法に関するいくつかの検討を行ったので、これらを報告したい。

### 2. 試験方法

当院に設置された各種給水装置試験設備を用いて、告示に定められた試験方法に従い、各種試験を実施した。試験に当たっては、試験対象製品が一般的に使用される状況を想定し、同条件が得られるよう配慮した。

### 3. 基準不適合事例に関する考察

これまで行ってきた市販給水装置の基準適合性試験のうち、以下の基準不適合事例等について詳細な検討を行った。

#### 1) ダイアフラム式ボールタップ

ダイアフラム式ボールタップは、浮き玉の設計がコンパクトに出来るなどの理由から採用されてきている。構造としては、図 1 に示すように、ボールタップの浮き玉が下がると空気孔が開放され、圧力室の圧力が低下し、圧力室を構成するダイアフラムによる吐水管への閉止力が給水圧を下回り、タンクへの給水が開始されるものである。本方式のボールタップを有する給水装置に対し、負圧破壊試験を実施した。負圧破壊試験では、ボールタップの浮き玉を押下げる等により止水機構を全開として実施するが、参考試験として閉条件でも行った結果、いずれの条件でも逆流が認められ、閉条件では試験水位よりも低水位で逆流が認められた。

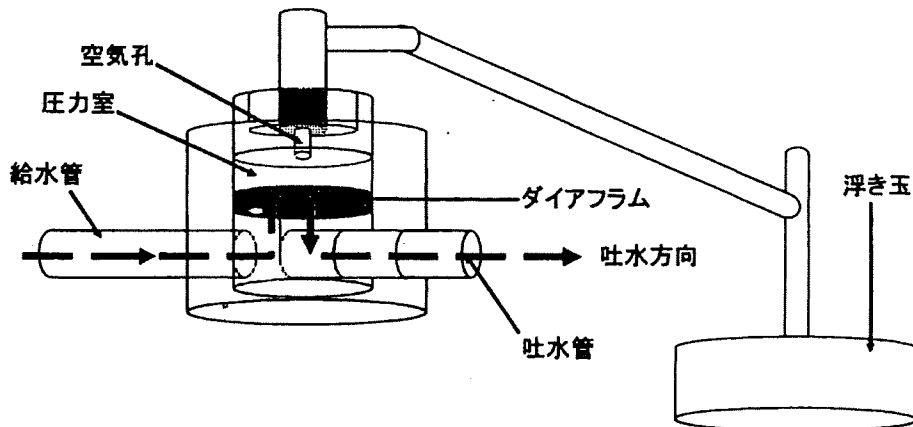


図 1 ダイアフラム式ボールタップ模式図

これは、一般的にはより安全側であると考えられる閉条件の方が負圧時には危険側であることを示すものであり、通常の使用状態では止水機構が閉条件となっていることを想定すると負圧発生時におけるダイヤフラム式ボールタップの現象解明を行うとともにより適切な試験方法の検討が必要と考えられる。なお、本不適合事例については製造者により製品改善等の措置が図られると共に、厚生労働省からも第三者認証機関等を通じて類似の製品の確認を行うよう要請し、同様のものがないことを確認している。

## 2) 空気吸入シート面

空気吸入シート面は、負圧破壊装置における空気吸込み面と考えられるが、図2に示すように吐水管水没型のボールタップを有する給水装置において空気吸込み面が給水管よりも上部にあるものがあつた。このため、このような器具では試験方法をそのまま適用すると水面と空気吸入シートの距離の1/2まで水位上昇がなければ適合となるが、実際には、その間に給水管があるため逆流が発生してしまう場合がある。このような場合には空気吸入シート面の位置により試験方法の区別を行う必要があると考える。なお、本不適合事例は、1)と同製品であり同様の措置が行われた。

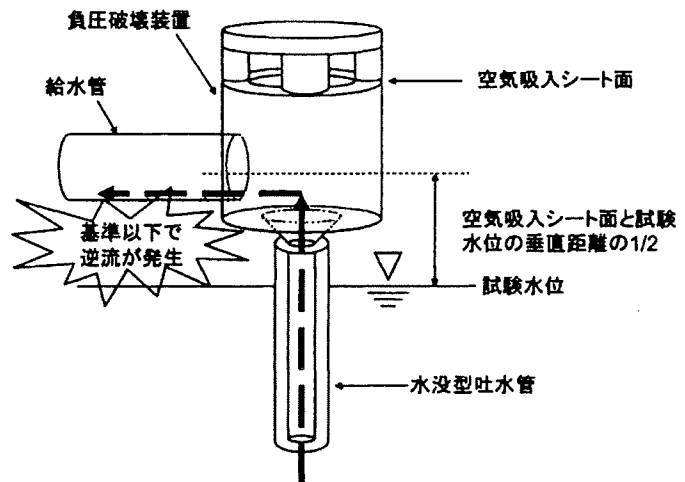


図2 空気吸入シート面が給水管上部に位置する負圧破壊装置模式図

## 3) オーバーフロー管を有する給水装置

ロータンク等のオーバーフロー管を有する給水装置は、設置される場所の給水圧に対応できるようボールタップの浮き玉位置を設定し、給水圧によらず止水面を一定にすることが可能となっている。このようなボールタップ式止水機構の耐圧試験において、圧力を上昇させたところ、ボールタップの位置が通常使用のところでは、止水機構からタンク内への水漏れ、さらにはタンクからオーバーフロー管への排水により圧力が1.75MPaに達しないものがあつた。しかし、これは正常な排水系統への装置内部での水漏れであり、給水装置としての水漏れではない。本来耐圧試験は、通常の使用状態における水圧にウォーターハンマーによる水撃圧等を考慮されたものである。このため、一般論としては1.75MPaの水圧に対する変形、破損、その他の異常がないことの要件は必須であると考えられるが、止水機構からのタンク内またはオーバーフロー管等の排水系統への水漏れは、給水装置の性能としては異常ではないものと考えられる。今後試験項目として、構造上規定の水圧に達しないような製品は、どのような試験条件を用いて適合を判断するかを明確にすることが必要と考える。

## 4. まとめ

現在、様々な給水装置が新たに開発されており、これまで行ってきた市販されている給水装置の基準適合試験の結果から、現行の試験方法では想定していないものが新しく開発されてきている。これらの新たに開発された給水装置については、現行の試験方法で評価することは可能であるが、より適切な試験方法について検討することも必要であると考えられる。また、逆止弁の経年劣化による逆流事故等、給水装置における事故防止に対する課題は未だ多く残されており、安心・快適な給水の確保のため、今後も引き続き、基準適合試験等から新たな課題の抽出や対応策の検討を行いたい。



Experimental investigation of drinking water treatment using high basicity PACl in a pilot-scale plant,

by Yusei KOBAYASHI, Masaki ITOH, Toshiro YAMADA (National Institute of Public Health), Noriyuki MINAKATA (Wakayama City Waterworks Bureau), Shuichi HORINO (Ihachinohe Regional Water Supply Authority), Kenichiro SATO (Kanagawa Water Supply Authority) and Yoshihiko MATSUI (Hokkaido Univ.)

**1. はじめに** 日本の浄水処理では、アルミニウム系の凝集剤が広く使用されており、中でもポリ塩化アルミニウム(PAC)は、全体使用量の90%以上を占めている。その一方で水道水中のアルミニウムは、着色の観点から基準強化が検討されており、平成21年水道水質基準改正において、水質管理目標設定項目としてアルミニウム0.1mg/Lが追加されている。このことから、凝集剤由来で水道水中に残留するアルミニウムの低減が課題となっている。そこで本研究では、残留アルミニウム低減を目的に試作された高塩基度PAC(B70%PAC)を用いて、凝集沈澱、砂ろ過、膜ろ過プロセスを有するパイロットスケールプラントにて浄水処理実験を行い、残留アルミニウム濃度と濁度、運転管理に関わる項目として砂ろ過損失水頭及び膜差圧挙動について、従来型PAC(B50%PAC)と比較した。

**2. 実験方法** 実験は当院内浄水実験プラント(15m<sup>3</sup>/日×2系統)にて行った。実験フロー及び主な実験条件を図1に示す。系統毎で凝集沈澱水を砂ろ過(ろ層厚60cm,ろ過継続時間24時間)と膜ろ過(酢酸セルロース製UF膜,分画分子量150,000,内圧全量ろ過,物理洗浄間隔3時間)に分岐するフローとした。実験原水には、原水調整槽で地下水と濁度成分のカオリン(和光純薬製)を混合したものを使用した。凝集剤は、1系にB50%PAC(塩基度50%)、2系にB70%PAC(塩基度70%)を使用し、凝集pHはともにpH7(pH6.9~7.1で制御)とした。それ以外の運転条件は統一した。時間経過と共に、原水濁度(5、30、300度)、凝集剤注入率(30、60mg/L)を変更した。

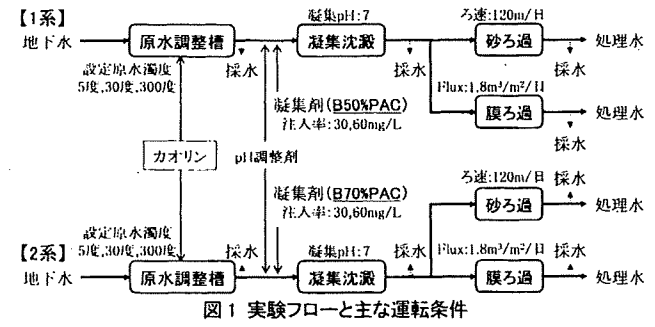


図1 実験フローと主な運転条件

**3. 結果と考察** 濁度の結果を図2に示す。原水濁度は、1系、2系とも設定原水濁度付近で調整できた。沈澱水濁度は、1系、2系とも、凝集剤注入率30mg/Lにおいて、設定原水濁度5度で約1度、設定原水濁度30度で約3度、設定原水濁度300度で約10度となったが、凝集剤注入率60mg/Lにすることで、設定原水濁度300度で約6度となった。このように原水濁度の変動及び凝集剤注入率の変更に対し、1系と2系の沈澱水には大きな差異が認められず、同等の除濁性が得られた。一方で、砂ろ過水濁度は、1系より2系が、ろ過池洗浄直後からろ過継続時間とともに濁度の低下が早くなる傾向を示し、1系と2系に差異が認められた。この傾向は、原水濁度や凝集剤注入率の変更によらず、全ての条件で見られたことから、凝集剤の違いによる影響と考えられ、沈澱水濁度が同程度であったことから、凝集沈澱池か

ら漏出したフロクにおける濁度以外の因子が影響しているものと考えられる。また砂ろ過損失水頭は1系より2系が早く上昇する傾向を示し、膜ろ過水濁度は、1系、2系とも高感度濁度計の検出限界以下で、差異は認められなかったが、1回の物理洗浄間で上昇する膜差圧については、1系より2系が小さい傾向を示した。

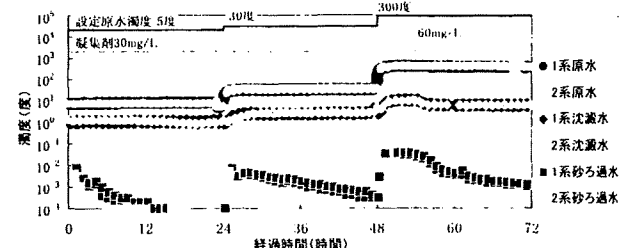


図2 原水濁度と沈澱水濁度、砂ろ過水濁度

沈澱水中及び砂ろ過水中の総アルミニウム(総Al)濃度と溶解性アルミニウム(溶解性Al)濃度(0.45µmメンブレンフィルターでろ過したもの)の関係を図3に示す。総Alと溶解性Alは、ばらつきはあるものの原点を通る直線で近似できることから、存在比は一定である傾向を示した。沈澱水中溶解性Alは、1系では概ね20~70µg/Lの分布に対し、2系では概ね10µg/L以下で分布し、1系と2系に差異が認められた。残留Al低減を目的に試作されたB70%PACの効果が現れているものと考えられる。沈澱水中総Alは、1系、2系とも、概ね100~500µg/Lで同程度分布しているが、沈澱水濁度の影響を受けたものと考えられる。砂ろ過水中の総Alは溶解性Alと同程度となり、砂ろ過により濁質と共に懸濁態のAlが除去されたものの、溶解性Alは沈澱水と同程度残留している。さらに、砂ろ過水中溶解性Al濃度と膜ろ過水中溶解性Al濃度の関係を図4に示すが、膜ろ過水中からも砂ろ過水中と同等のアルミニウムが検出されたことから、水道水中Al濃度の低減には、凝集沈澱池におけるコントロールが不可欠であることが改めて示された。

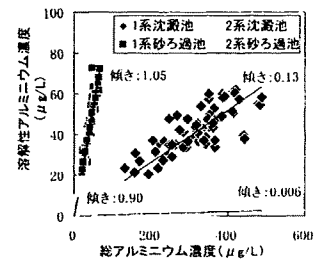


図3 沈澱水中及び砂ろ過水中のアルミニウム存在形態

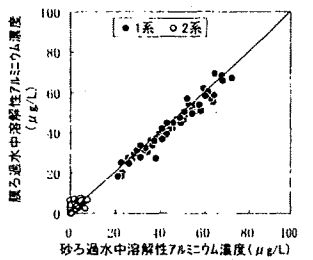


図4 膜ろ過水中及び砂ろ過水中の溶解性アルミニウム濃度

**4. まとめ** 検討の結果、B50%PACを用いた場合とB70%PACを用いた場合では、溶解性Alや砂ろ過水濁度、ろ過池損失水頭及び膜差圧等で異なる傾向を示した。この原因には、フロク性状の影響が考えられるため、今後詳細な調査が必要と考えている。

## Y107

## 塩素消費量低減の視点からの浄水処理工程の評価

(広大工)○(学)林 祐輝\*・(正)奥田 哲士・(正)中井 智司・(正)西嶋 渉・(正)岡田 光正

## 1. 緒言

水道水中の残留塩素濃度は、給水栓において 0.1mg-Cl/L 以上と定められているが、おいしい水を供給する観点からは 0.1~0.4mg-Cl/L の範囲でコントロールすることが求められている。しかし、浄水処理工程で処理しきれない残留溶存有機物などにより、残留塩素が配水中に消費されるため、上記の範囲内でコントロールすることは難しい。この有機物に関しては、分子量や構造により塩素との反応性が異なると考えられる。また、残留塩素と高い反応性をもつ溶存有機物がどの浄水処理法、またどのような条件で除去されやすいかは明らかになっていない。

そこで本研究では、水源の違いや浄水処理工程の違いによる残留溶存有機物の違いと、配水中の塩素消費量の関係を明らかにすることを目的とした。

## 2. 実験方法

三つの水源を対象に、異なる日に試料を採水し、処理条件を変えて凝集沈殿処理、活性炭処理を行った処理水を実験に用いた。本研究では溶存有機物に焦点を置いているため、上記の処理水を 1 $\mu$ m の孔径でろ過した水を実験に供した。

塩素消費量の測定には、実際の浄水場からの配水日数を参考にして 3 日後の残留塩素濃度が 0.2~0.4mg-Cl/L になるように塩素を添加することとした。

DOC、および構造の二重結合の指標である UV254 の測定を行い、塩素消費量の関係を検討した。

## 3. 実験結果と考察

既往の研究\*\*では、DOC、UV254 と塩素消費量に相関があるとの報告もある。また、初期には残留塩素の減少量が多いことも報告されているが、管理の面からは配水池を出た後が問題である。そこで、塩素添加後の浄水場内の反応時間を想定した 3 時間後の UV254 と 3 時間後から 3 日目までの塩素消費量の関係を図 1 に示す。結果、0.88 の高い相関係数が得られた。これは、DOC との関係で評価した場合にも同様の結果であった。しかしながら、図 1 において 3 時間後の UV254 が 0.3 付近のみの点に着目すると、同程度の UV254 の値であっても 0.5mg-Cl/L 以上の差が見られ、予測に使うには範囲が大きすぎるため、数日間の塩素消費量を単に UV254 で予測することは困難である。

次に、浄水処理工程・処理条件の違いによる塩素消費量の低減効果の違いを検討した。表 1 に代表的な原水(3 サンプル)、凝集沈殿処理水、活性炭処理水の 3 時間後の UV254 と 3 時間後から 3 日目までの塩素消費量、およびそれらの比である単位 UV254 当たりの塩素消費量を示す。原水と比較して凝集沈殿処理水は単

位 UV254 当たりの塩素消費量が低く、活性炭処理水は高くなっていることが分かる。このことは、原水に比べ凝集沈殿処理後の水には同程度の UV254 値でも塩素を消費しにくい有機物種が多いこと、すなわち凝集沈殿処理によって、塩素と反応性の高い有機物が選択的に除去された可能性を示唆する。同様に活性炭処理では、塩素と反応性の低い有機物が選択的に除去された可能性がある。またこのことは、同程度の DOC 濃度(2.5mg-C/L)になるような処理条件で凝集沈殿処理と活性炭処理を行なった水の塩素消費量を比較した結果、凝集沈殿処理のほうが塩素消費量が少なくなっていたことから分かる。

## 4. 結論

- ・ 数日間の塩素消費量を UV254 のみで予測すると 30%程度の誤差があるため、別の指標も必要である。
- ・ 凝集沈殿処理では塩素と反応性の高い物を除去し、活性炭処理では低いものを除去していると考えられる。

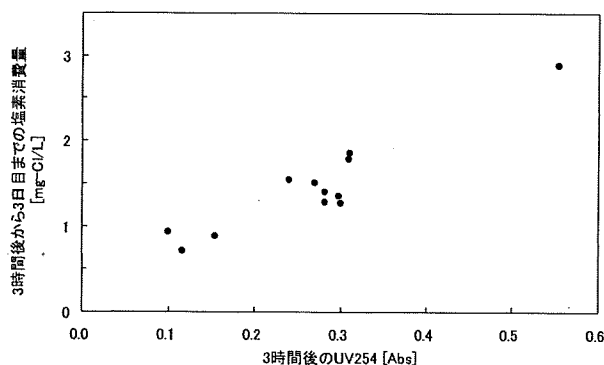


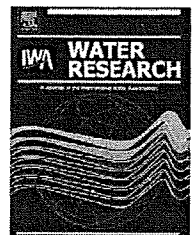
図1 ろ過水の3時間後のUV254と塩素消費量(3h~3d)の関係

表1 種々の浄水処理と単位UV 254 当たりの塩素消費量の関係

		3時間後のUV254 (-)	3時間以降の塩素消費量 (mg-Cl/L)	単位UV254当たりの塩素消費量 (mg-Cl/L)
原水		0.281	1.39	4.9
		0.309	1.78	5.8
		0.310	1.85	6.0
凝集沈殿処理	凝集剤添加量 (mg-Al/L)			
	2	0.202	0.94	4.7
	4	0.171	0.71	4.2
	4	0.172	0.76	4.4
	6	0.163	0.69	4.2
活性炭処理	活性炭添加量 (mg/L)			
	7	0.173	1.17	6.8
	7	0.172	1.18	6.9
	7	0.169	1.30	7.7

\* M093177@hiroshima-u.ac.jp

参考文献)\*\* Disinfectant demand prediction using surrogate parameters –a tool to improve disinfection control 2006 Journal of Supply 55.6

Available at [www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com)journal homepage: [www.elsevier.com/locate/watres](http://www.elsevier.com/locate/watres)

# Estimation of norovirus removal performance in a coagulation–rapid sand filtration process by using recombinant norovirus VLPs

N. Shirasaki\*, T. Matsushita, Y. Matsui, A. Oshiba, K. Ohno

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

## ARTICLE INFO

### Article history:

Received 29 July 2009

Received in revised form

2 October 2009

Accepted 29 October 2009

Available online 4 November 2009

### Keywords:

Bacteriophages

Coagulation

ELISA

Norovirus

Rapid sand filtration

Virus-like particles

## ABSTRACT

Norovirus (NV) is an important human pathogen that causes epidemic acute nonbacterial gastroenteritis worldwide. Because of the lack of a cell culture system or an animal model for this virus, studies of drinking water treatment such as separation and disinfection processes are still hampered. We successfully estimated NV removal performance during a coagulation–rapid sand filtration process by using recombinant NV virus-like particles (rNV-VLPs) morphologically and antigenically similar to native NV. The behaviors of two widely accepted surrogates for pathogenic waterborne viruses, bacteriophages Q $\beta$  and MS2, were also investigated for comparison with that of rNV-VLPs. Approximately 3-log<sub>10</sub> removals were observed for rNV-VLPs with a dose of 40  $\mu$ M-Al or -Fe, as polyaluminum chloride at pH 6.8 or ferric chloride at pH 5.8, respectively. Smaller removal ratios were obtained with alum and ferric chloride at pH 6.8. The removal performance for MS2 was somewhat larger than that for rNV-VLPs, meaning that MS2 is not recommended as an appropriate surrogate for native NV. By comparison, the removal performance for Q $\beta$  was similar to, or smaller than, that for rNV-VLPs. However, the removal performances for rNV-VLPs and Q $\beta$  differed between the coagulation process and the following rapid sand filtration process. Therefore, Q $\beta$  also is not recommended as an appropriate surrogate for native NV.

© 2009 Elsevier Ltd. All rights reserved.

## 1. Introduction

Norovirus (NV), which has been previously termed Norwalk-like virus or small round structured virus, is an important human pathogen that causes epidemic acute nonbacterial gastroenteritis worldwide. This virus belongs to the genus *Norovirus* in family *Caliciviridae* (Zheng et al., 2006). On the basis of the molecular characterization of complete gene sequences, the *Norovirus* genus has been classified into seven distinct genogroups (GI to GVII) (Phan et al., 2007). Among the seven genogroups, the GI, GII, GIV, GVI, and GVII strains are found in humans (Phan et al., 2007).

Acute gastroenteritis is one of the leading causes of morbidity and mortality in children in the developing countries, and NV is known to be present in a large fraction of stool samples from diarrhea hospitalizations (Ramani and Kang, 2009). NV outbreaks are caused mainly by consumption of contaminated food (Daniels et al., 2000; Fankhauser et al., 2002), or they can be spread person-to-person (Fankhauser et al., 2002). NV outbreaks due to contaminated drinking water have also been reported (Kukkula et al., 1999; Nygård et al., 2003; Maunula et al., 2005). The presence of NV in drinking water sources is a public health concern owing to the potential for widespread NV outbreaks. However, because of the lack of a cell culture system or an

\* Corresponding author. Tel.: +81 11 706 7281; fax: +81 11 706 7279.

E-mail address: [nobutaka@eng.hokudai.ac.jp](mailto:nobutaka@eng.hokudai.ac.jp) (N. Shirasaki).

0043-1354/\$ – see front matter © 2009 Elsevier Ltd. All rights reserved.

doi:10.1016/j.watres.2009.10.038

animal model for NV (Parker et al., 2005; Zheng et al., 2006), studies of drinking water treatments such as separation and disinfection processes are still hampered. Accordingly, the removal performance of NV in the coagulation–rapid sand filtration process, which is commonly used in drinking water treatment facilities, has not been investigated fully.

Feline calicivirus (FCV) has been widely used as an NV surrogate in studies of drinking water treatment processes to predict the treatability of NV (Thurston-Enriquez et al., 2003, 2005; Duizer et al., 2004; Abbaszadegan et al., 2007; Mayer et al., 2008), because FCV has a similar genome organization and capsid architecture to NV and it can be easily grown in cell cultures (Thurston-Enriquez et al., 2003). However, FCV belongs to the genus *Vesivirus*, family *Caliciviridae*, and it causes respiratory illness (Hashimoto et al., 1999); thus, FCV is unlike an enteric virus that is spread by the fecal–oral route. More recently, murine norovirus (MNV), genus *Norovirus*, family *Caliciviridae*, has been successfully propagated in cell culture (Karst et al., 2003). MNV is an enteric virus, and some researchers have reported MNV to be more suitable as a surrogate for NV than FCV in the aquatic environment (Cannon et al., 2006; Bae and Schwab, 2008). However, the suitability of MNV as a surrogate for NV in physical removal processes such as coagulation and filtration processes has not been investigated.

On the other hand, expression of the NV genome in a baculovirus expression system has made possible the production of recombinant NV virus-like particles (rNV-VLPs) (Jiang et al., 1992) that are morphologically and antigenically similar to native NV (Jiang et al., 1992; Green et al., 1993). Because the native NV source is the stools of human volunteers infected with NV, it is difficult to obtain a large amount of NV for spiking experiments of drinking water treatment processes, but the baculovirus expression system can produce enough rNV-VLPs to conduct spiking experiments. In addition, because rNV-VLPs lack RNA, which is necessary for infection and replication in host cells, they are harmless to humans during experiments, so they are easy to handle without any special facilities. In fact, rNV-VLPs have been used with the sandy aquifer treatment process to estimate the behavior of native NV (Redman et al., 1997). On the other hand, the fate of infectivity of NV in the treatment process, especially in response to disinfection processes such as chlorination, ozonation, and UV radiation, cannot be studied by using rNV-VLPs because of their lack of RNA. Thus, we can only discuss the fate of NV as particles.

Here, we used rNV-VLPs to investigate the removal performance of NV as particles during laboratory-scale coagulation–rapid sand filtration. We also experimentally investigated the behaviors of the F-specific RNA bacteriophages Q $\beta$  and MS2 for comparison with those of rNV-VLPs and to assess the suitability of these bacteriophages as surrogates for NV. This study represents the first attempt to apply rNV-VLPs to estimate the removal of native NV in a drinking water treatment process.

## 2. Materials and methods

### 2.1. Source water, coagulants, and filter media

River water was sampled from the Toyohira River (Sapporo, Japan, water quality shown in Table 1) on 12 June 2008. The

**Table 1 – Water quality of the Toyohira River.**

pH	7.2
DOC (mg/L)	0.76
OD260 (cm <sup>-1</sup> )	0.019
Turbidity (NTU)	0.63
Alkalinity (mg-CaCO <sub>3</sub> /L)	17.2

coagulants used for the coagulation process were two commercial aluminum coagulants, polyaluminum chloride (PACl) (PACl 250A; 10.5% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, relative density 1.2 at 20 °C; Taki Chemical Co., Ltd., Hyogo, Japan) and alum (8.1% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, relative density 1.3 at 20 °C; Taki Chemical Co., Ltd.), and one laboratory-made ferric chloride solution, which was prepared by dilution of reagent-grade iron (III) chloride (FeCl<sub>3</sub>, Wako Pure Chemical Industries, Ltd., Osaka, Japan) dissolved in Milli-Q water (Milli-Q Advantage, Millipore Corp., Billerica, MA, USA). Silica sand (effective size 0.6 mm, uniformity coefficient <1.3; Nihon Genryo Co., Ltd., Kanagawa, Japan) was used as the filter medium for the rapid sand filtration process.

### 2.2. rNV-VLPs

rNV-VLPs were produced by a baculovirus in silkworm, *Bombyx mori* (Katakura Industries Co. Ltd., Saitama, Japan). Subgenomic cDNA fragments of Chiba virus (AB042808, GI/4, Chiba407/1987/JP) genome were artificially synthesized and used for the expression of Chiba virus rNV-VLPs. Chiba virus, a Japanese strain in genogroup I of genus *Norovirus*, family *Caliciviridae*, was first identified as the cause of an oyster-associated outbreak of gastroenteritis that occurred in Chiba Prefecture, Japan, in 1987 (Kasuga et al., 1990). Someya et al. (2000) have determined the complete nucleotide sequence of the Chiba virus genome. Chiba virus has a positive-sense, single-stranded RNA of 7697 bases composed of a 5' untranslated region (UTR), three open reading frames (ORFs), and a 3'UTR; the large 5'-terminal ORF (ORF1) encodes a polyprotein with 1785 amino acids that is likely processed into functional proteins. ORF2 encodes the capsid protein with 544 amino acids, and the small 3'-terminal ORF (ORF3) encodes a basic protein with 208 amino acids (Someya et al., 2000). Because Bertolotti-Ciarlet et al. (2003) reported that expression levels of NV capsid protein are enhanced by the presence of ORF3 and 3'UTR in recombinant baculovirus, compared with expression in the absence of ORF3, 3'UTR, or both, we synthesized 2352 (positions 5346–7697) bases of Chiba virus genome containing ORF2, ORF3, and 3'UTR with attB1, EcoRI, attB2, and PstI restriction sites (total 2422 bases). The synthesized cDNA fragment was inserted into the vector (pDONR221, Invitrogen Japan K. K., Tokyo, Japan) by the Gateway BP reaction. After EcoRI and PstI digestion of the plasmid, the digested cDNA fragment was ligated into the baculovirus transfer vector (pMONHT04, Katakura Industries Co. Ltd.). The transfer vector was co-transfected with the linearized genomic DNA of baculovirus (*B. mori* nucleopolyhedrovirus; CPd strain, Suzuki et al., 1997) into the *B. mori*-derived cell line (BmN, Maeda, 1989) to generate the recombinant baculovirus, and then the recombinant baculovirus was injected into silkworm pupae to express the rNV-VLPs. Six days after