

活性炭およびポリエチレン多孔質中空糸膜による 水道水中の微量成分の除去

日野 隆信, 中西 成子

Removal of Trace Chemical Substances from Tap Water by the Activated Carbon and Membrane of Microporous Polyethylene Hollow Fibers

Takanobu HINO and Shigeko NAKANISHI

I 緒言

現在の浄水システムは、塩素注入、凝集、沈澱、ろ過の過程を経ることを標準として、原水中の懸濁物質、鉄、マンガ、アンモニア等を除去し、細菌やウイルスを殺菌、不活化する効果を目的としている。しかし、トリハロメタン問題が提起されて以来、水道水中の有機物に関して多くの調査がなされた。その結果、現行の浄水システムは原水中の溶解性有機物を完全に除去できる能力を有していないことが示された¹⁾。飲料水中に変異原性物質が存在することが報告されているが、橋爪らは²⁾、ポリエチレン多孔質中空糸膜（以下、EHF膜とする）モジュールに都市の水道水を通水し、吸着物質のメタノール抽出物に変異活性を有することを示した。このことはEHF膜が飲料水中の変異原の除去に利用できることを示唆している。また、EHF膜は医療用水の細菌、ウイルスの除去、エンドトキシンの除去などにも使用される³⁾。

以上の理由から、浄水システムを改良する試みも進められているが、最近、ユースポイントにおいても浄水器を設置することを多く見掛ける。著者らはEHF膜および活性炭による飲料水中のトリハロメタン（以下、THMとする）等の化学物質除去性能を試験し、若干の知見を得たので報告する。

II 実験方法

1. 機器

- ① ガスクロマトグラフ；島津製GC-4CM
- ② フレーム原子吸光度計；日本ジャーレルアッシュ製AA-880
- ③ フレームレス原子吸光度計；パーキンエルマー

製4000+HGA400

2. 活性炭モジュール

使用した活性炭は粒径24~48メッシュのヤシガラ系活性炭で、約190gを図1に示したようにABS製のモジュールに充填した。

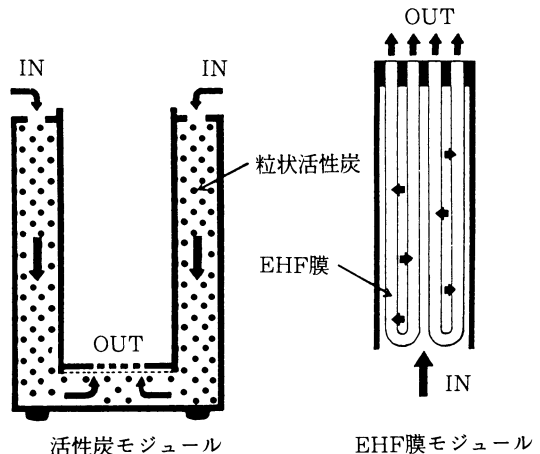


図1 活性炭モジュールおよびEHF膜モジュールの構造

3. EHF膜モジュール

使用したEHF膜（三菱レイオン製、EHF-270T）は、ポリエチレンの高結晶性未延伸中空糸を適当な温度条件で一段または多段に延伸したのち熱固定し、多孔質化した中空糸膜で、その基本的性能を表1に示した。EHF膜の孔径分布は0.01~1μmに相当する微細孔径を有し、膜の厚み方向に対しても複雑に積層された分布構造をとる。

表1 使用EHF膜の基本的性能

内径	270 μm
膜厚	55 μm
空孔率	70%
水フラックス	4.5 × 10 ² ℓ / m ² hr 0.5atm
バブルポイント	2.2kg/cm ²

千葉県衛生研究所
(1987年9月30日受理)

このEHF膜を180mmの長さに切断し、重ねあわせてループを作り、両端を図1に示したようにABS製のモジュール（内径40mm、高さ120mm）内に接着してある。モジュール1本につきEHF膜を0.6㎡（外表面積）使用してある。

飲料水は吸水口（IN）からモジュール内に入り、EHF膜の外側から内側にろ過され、中空部分を通して接着部から漏出する。

4. 通水方法

試料水はある都市の公営水道水を用いた。この水道の原水は表流水であり、浄水は実験施設の建屋内のコンクリート製貯水槽に貯留されたのち、実験装置の蛇口に給水されている。通水は図2に示すように、2系統で行っ

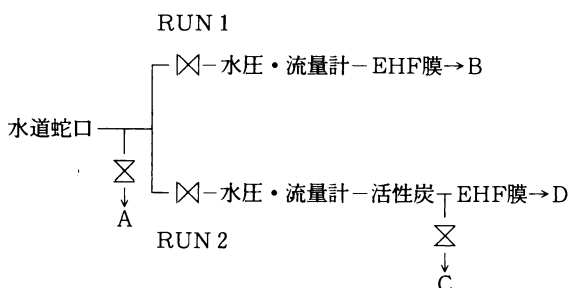


図2 通水実験フロー図

た。それぞれに水圧計、流量計を接続し、RUN 1はEHF膜モジュールに直接通水し、RUN 2は活性炭モジュールを通過したのち、EHF膜モジュールに通水した。流速は毎分2ℓとして実験を計画したが、蛇口の給水圧が低く、またEHF膜の目詰まりのため、通水終了時には毎分0.55ℓに低下した。採水箇所は図2のA、B、C、Dであり、Cの採水時はDの流速に等しくなるようにバルブを調整した。

全通水量はRUN 1、RUN 2のいずれも5㎡までとした。

5. 分析方法

1) 総THM：「上水試験方法」⁹⁾溶媒抽出法による。
 2) THM生成能：「上水試験方法」⁹⁾による。
 3) Term THM：試料を、pH7.0に調整して、20℃の暗所に7日間放置後、生成するTHMを上記1)の方法で測定した。

4) 有機体炭素（TOC）：湿式酸化法。

5) EHF膜捕捉元素の測定法：通水を終えたEHF膜モジュールを装置より外し、図3に示したフローシートに従ってEHF膜捕捉物質を分解した。また、未使用のモジュールのEHF膜部（約80mg）、接着部（約500mg）、

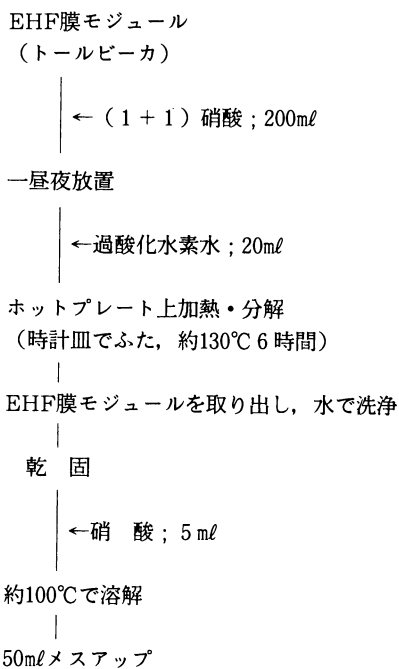


図3 EHF膜捕捉物質の分解法

ABS容器部（約500mg）を硝酸で加熱分解後、50mlにメスアップしてモジュールのブランクとした。金属元素の測定は、直接フレームまたはフレームレス原子吸光法により行った。

III 実験結果および考察

1. 通水による水質成分の変化

蛇口水のモジュール通過による水質成分の変化を調べるため、各採水点のpH、遊離残留塩素、総THM、THM生成能、Term THM、TOC、全鉄、Na、K、Ca、Mg、総アルカリ度、塩素イオン、硫酸イオンおよび硝酸イオンを測定し、結果を表2に示した。

測定成分中で、活性炭モジュールに捕捉された成分は遊離残留塩素、総THM、TOCおよび鉄であった。通水量に対する除去率の変化を見てみる。遊離残留塩素は、通水終了時まで100%の除去率を保持した。総THMは図4に示すように、通水開始時の96.1%から終了時の75.0%と良好に除去された。TOCの除去率は通水開始時に44.1%であり、終了時には17.9%であった。鉄も活性炭モジュールを通過することで除去されているが、これは水道水中の不溶性鉄が活性炭モジュール内のろ過作用で捕捉されたためであろう。

表2 通水実験測定結果

採水点	A	B	C	D
積算流量, m ³	×××	3.100	3.644	3.644
流速, l/min	×××	0.75	0.92	0.92
水圧, kg/cm ²	×××	1.1	0.2	1.1
pH	7.08	7.08	7.00	6.96
遊離残留塩素, mg/l	1.0	0.9	0.0	0.0
総THM, mg/l	0.028	0.025	0.008	0.009
THM生成能, mg/l	0.026	0.028	×××	×××
TOC, mg/l	1.87	1.76	1.45	1.47
Fe, mg/l	0.048	0.017	0.026	0.018
Na, mg/l	24.4	25.1	24.9	24.4
K, mg/l	3.7	3.7	3.7	3.8
Ca, mg/l	23.5	24.0	23.1	23.3
Mg, mg/l	5.6	5.6	5.5	5.5
総アルカリ度, CaCO ₃ mg/l	43.4	46.3	48.1	47.5
Clイオン, mg/l	35.0	42.8	36.1	37.5
SO ₄ , mg/l	44.4	44.5	44.4	44.5
NO ₃ , mg/l	9.6	9.5	9.6	9.7

(注) ×××は欠則

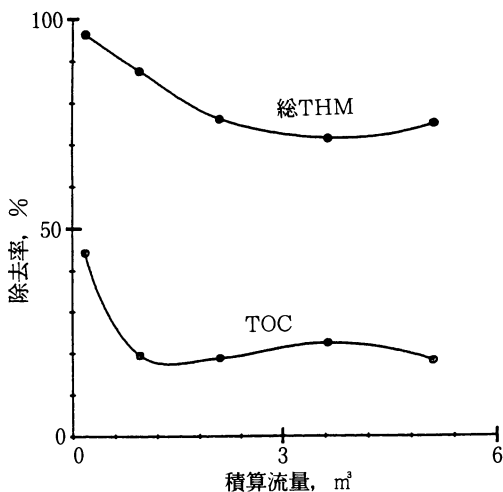


図4 総THMおよびTOCの除去率の変化
(注)除去率=(1-Cの濃度/Aの濃度)×100

EHE膜モジュールに捕捉された水質成分の変化を採水点A, Bの測定値で見ると、鉄はEHF膜で50%以上除去され、実験に使用した給水栓水は全鉄中の不溶性鉄の割合が多いことを示し、EHF膜は給水栓水中の鉄成分を効果的に除去する能力を有している。しかし、水道水中に存在するTHMはEHF膜だけでは除去されないことを示した。また、THM生成能、Term THMもEHF膜モジュール通過の前後で変化がないので、水道水中に残存するTHM前駆物質はEHF膜に捕捉されない溶解性有機物質として存在しており、THMの低減には活性炭の併用が必要である。

pH, Na, K, Ca, Mg, 総アルカリ度, 塩素イオン, 硫酸イオンおよび硝酸イオンは活性炭またはEHF膜モ

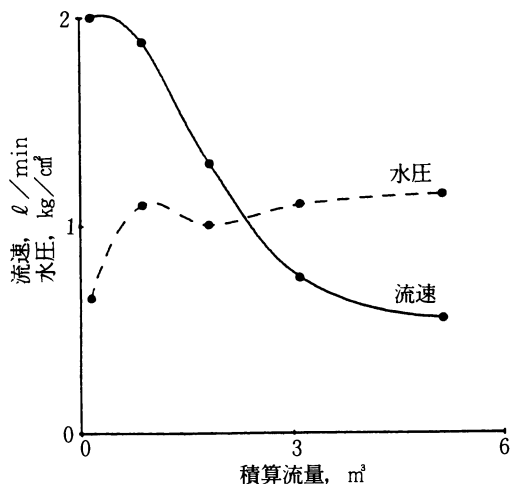


図5 RUN 1の水圧・流速の変化

ジュールの通過による成分量の変化はなかった。

2. EHF膜捕捉微量元素の測定

EHF膜モジュールに給水栓水を通して行くと、図5に示したように次第に圧力損失が大きくなるが、これは給水栓水中の不溶性成分がEHF膜に捕捉され目詰まりを起こさせるためである。この給水栓水中に含まれ、捕捉された不溶性成分を分解し、微量元素について測定した。結果を表3に示した。EHF膜捕捉微量元素は鉄、アルミニウム、マンガンを多く含む他、通常の濃縮方法では定量できない濃度レベルにあるバナジウム、ニッケル、ヒ素、ストロンチウム、コバルト、カドミウム、ベリリウムを容易に検出でき、日常の飲料水に未検出の多種の微量元素が存在することを明らかにする

表3 EHF膜捕捉金属の分析結果

元素名	EHF膜捕捉濃度	給水栓水濃度	(A)/(B)×100%
	ng/ℓ(A)	ng/ℓ(B)	
Fe	18 × 10 ³	52 × 10 ³	34
Al	8.8 × 10 ³	欠則	
Mn	1.1 × 10 ³	13 × 10 ³	8.4
Pb	560	3.0 × 10 ³	18
Cu	260	3.1 × 10 ³	8.3
Zn	130	28 × 10 ³	0.4
V	82	不検出	
Ba	25	9.1 × 10 ³	0.2
Ni	10	不検出	
As	9	不検出	
Sr	8	不検出	
Co	3	不検出	
Cr	3	2.0 × 10 ³	0.1
Cd	0.4	不検出	
Be	0.09	不検出	
Se	不検出	不検出	

(注)EHF膜捕捉濃度=EHF膜捕捉物質重量/積算流量

ことができた。EHF膜捕捉元素をすべて不溶解物質と仮定し、通水期間中の給水栓水の金属濃度の平均値（測定回数2）で除し、給水栓水中の不溶解性金属の存在率を求めた。塩素滅菌された水道水中では鉄は安定酸化数が3価であり、広範なpHで水酸化物を形成するため、測定元素中最も高く、約34%が不溶解性として存在する。クロムはEHF膜にわずかし捕捉されなかったが、この結果は、塩素滅菌された水道水中では6価の酸化数が安定⁹⁾であるため、EHF膜に捕捉されない水溶性の6価クロムイオンとして存在していることを示す。

EHF膜捕捉元素は鉄を主体としており、起源については給水管、貯水槽等の給配水システムからの他に、浄水場ろ過池を通過した懸濁物質も考えられる。

3. ろ過作用による土壌溶出成分の除去

通水実験ならびにEHF膜捕捉物質の分析で水道水中の微量物質がろ過作用で捕捉されることが明らかになった。このことを、さらに明確にするために土壌の溶出液を試料として多孔質フィルム状フィルター（ニトロセルロースタイプ）の孔径を変化させてろ液中の土壌からの溶出成分の変化を調べた。試料の調製は水田の作土層より採取した土壌（泥炭質土壌）に水を加え、40℃で27日間静置した上澄液を約1500×gで10分間遠心分離し、その分離液を用いた。フィルターの孔径は1.0 μmから0.01 μmとし、それぞれの孔径ごとに分離液を吸引ろ過した。

図6は孔径の変化とTOC、総THMおよびTerm THM（初期残留塩素濃度として50mg/ℓを注入し、II.5分

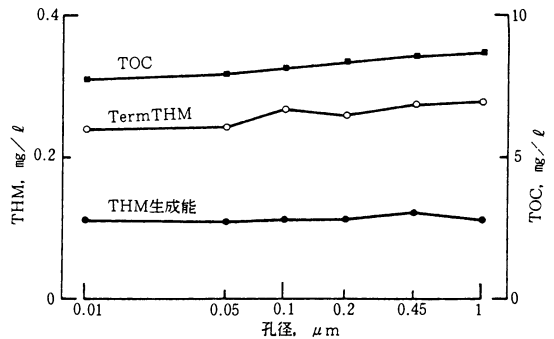


図6 フィルターの孔径とTOCおよびTHM濃度の変化

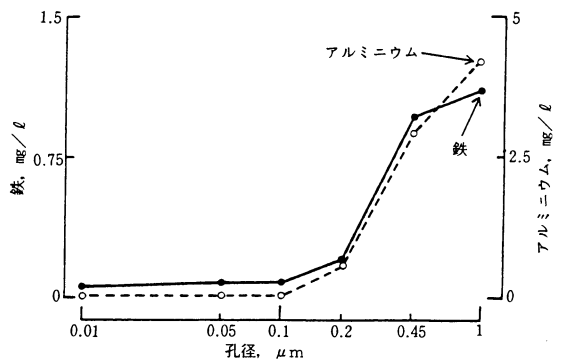


図7 フィルターの孔径と鉄およびアルミニウム濃度の変化

析方法の項に従う)の測定結果である。総THMはEHF膜モジュールの通水実験結果と同様に、ろ過による影響は全く見られない。一方、TOCおよびTerm THMは孔径が小さくなるにつれて、わずかながら直線的に減少した。これは、試料水中の $1\mu\text{m}$ 以下の懸濁性有機物はその粒子径にかかわらず、塩素とゆっくり反応してTHMを生成することを示している。

図7は孔径の変化と鉄およびアルミニウムの測定結果である。鉄およびアルミニウムはほぼ同様な傾向を示し、 $1\mu\text{m}$ から $0.2\mu\text{m}$ にかけて急激にろ液中の濃度が減少し、 $0.2\mu\text{m}$ では80%以上が除去された。

通水実験の結果と合せて考えると、EHF膜モジュールで除去される飲料水中の化学物質としては、懸濁物質の他に、コロイドを形成した物質を効果的に捕捉し、有機物質をわずかに吸着すると結論できる。

IV 要約

EHF膜および活性炭による飲料水中の化学成分の除去効果を試験した。活性炭 1g 当り 26.8l の連続通水では、遊離残留塩素は100%、THMは75%以上除去された。EHF膜は無機主成分イオンおよび溶解性有機物の

除去効果がほとんど認められないが、懸濁物質の他にコロイドを形成している物質を効果的に捕捉できることを示した。また、EHF膜に捕捉された物質を分析したところ、日常の飲料水に従来未検出な多種の微量元素が存在することが明らかになった。

引用文献

- 1) 丹保憲仁：水道とトリハロメタン，技報堂（東京），pp273，1983.
- 2) 橋爪崇，横山剛，沢田洋介，河合厚，伊神生雄，神木照雄，木苗直秀，富田勲：ポリエチレン多孔質中空糸膜による飲料水中変異原の吸着と吸着変異原の若干の性質，衛生化学，31，385-390，1985.
- 3) 河合厚：医療用中空糸，繊維学会誌，41，143-150，1985.
- 4) 厚生省監修：上水試験方法，日本水道協会（東京），pp1019，1985.
- 5) 日本水道協会抄録委員会訳：WHO飲料水水質ガイドライン(II)，水道協会雑誌，56(6)，49-139，1987.