

(4) 有機色度成分による限外ろ過膜のファウリングに関する実験的研究

EXPERIMENTAL STUDIES ON FOULING OF UF MEMBRANE BY ORGANIC COLORED MATTER

福士憲一*, 佐藤米司*, 佐藤敦久*, 織田真人*, 後藤光亀**

Ken-ichi FUKUSHI *, Yoneji SATO *, Atsuhsisa SATO *, Masato ODA *, Koki GOTO **

ABSTRACT; To investigate the fouling process and mechanism of UF membrane due to organic colored matter, continuous experiments were carried out. Ceramic membrane (CM 20,000, 150,000 Dalton) and cellulose acetate membrane (CA 100,000 Dalton) were tested for a diluted kraft pulp black liquor. The increase of transmembrane pressure difference of CM was higher than that of CA. The increase was mainly affected by setting flux and feed concentration. Shorter interval and longer time of back washing was effective for decreasing the pressure difference. Some decrease of the pressure difference was also observed after stoppage of electric current.

After an initial period in which little removal was shown, especially in CM 150,000, effective removal was revealed in accordance with an increase of the pressure, with more removal being achieved for higher feed concentration. Thus, the removal of colored matter would depend upon a growth of fouling on a membrane surface. SEM observation showed a tight gel layer of colored matter, which could not be easily detached by back washing. The layer on CA membrane, however, had many cracks and traces of back washing, which would be formed by some vibration and contraction of membrane elements during back washing. This would be because that the pressure difference of CA did not increase rapidly. After HPLC analysis, the molecular weight of colored matter retained in a gel layer was estimated to be in the order of 10^3 Dalton.

KEYWORDS; Membrane filtration, Ultra filtration, Organic colored water, Fouling

1. はじめに

浄水処理に膜を導入するにあたって、原水に共存するフミン質等の有機色度成分による膜のファウリングの機構や他成分の除去分離に対する影響を検討することはきわめて重要である。すでに、丹保らは河川水中および人工原水中の色度成分を対象に研究を行っており、フラックス低下やファウリングと膜の細孔径との関係、色度成分の分子量分布からの考察、色度成分と無機懸濁成分が共存した場合の膜ろ過特性等、多くの重要な知見を提示している¹⁻⁵⁾。一方、膜の実験は現段階では自然水を対象とした現場実験が主体であり、実運転に向けて多くの成果を上げている。しかし、原水の変動とその履歴によって基本的な現象や機構を解明できない場合が多く、基礎的な研究が必要とされるケースが増えている。

そこで、一連の実験の端緒として、色度成分を主成分とする人工原水を対象に限外ろ過膜（UF膜）を用いた連続実験を行い、膜のファウリングの過程、原水や操作条件の変動に対する応答、および膜の種類によるこれらの違いについて基礎的な検討を加えた。

*八戸工業大学工学部土木工学科 Dep. of Civil Eng., Faculty of Eng., Hachinohe Institute of Technology

**東北大学工学部土木工学科 Dep. of Civil Eng., Faculty of Eng., Tohoku University

2. 実験方法

2. 1 原水

原水として、クラフトパルプ黒液（KP液）を大学井戸水で希釈したもの用いた。希釈倍率は 10^4 ～ 10^5 倍の範囲であり、実験の目的に応じて濃度を変化させた。水質の一例はTable 1に示したとおりであり、濁度はほとんどない。

有機成分の処理性評価にあたって重要な因子であるTOC/E260比（全有機炭素/紫外外部吸光度波長260 nm, 1cmセル^{b)}）は25～30程度である。なお、希釈用の井戸水は大学の飲用水であるが塩素は添加されていない。また、若干のTOC成分があるだけでE260発現成分は存在しない。

2. 2 実験装置と運転

Fig. 1に示したような全自动運転の装置を用いた。同じ装置が2系列あり、同一の原水を対象に2系列並列の定流量運転を行った。実験は、膜の種類を変えてRun 1とRun 2の2種類行った。各Runの膜の種類や運転条件等はTable 2のとおりである。Run 1ではセラミックUF膜分画分子量2万（初期を除きクロスフロー運転）と酢酸セルロースUF膜同10万（クロスフロー運転）、Run 2ではセラミックUF膜同15万（デッドエンド運転）と酢酸セルロースUF膜同10万（クロスフロー運転）の比較を行った。なお、膜はすべて内圧型である。

流量、圧力、水

温等の運転記録は、

データロガーを通してパソコンで5分または10分毎に記録した。逆洗の排水量は毎日1回実測した。水温は膜ろ過直後で20±1℃となるように原水水温を制御した。

Table 1 Typical quality of raw water and well water for dilution

	Raw water (diluted KP water)		Well water (for dilution)	
	non-filtered	0.45μm pass	non-filtered	0.45μm pass
E220,1cm cell (abs.)	0.489	0.472	0.357	0.355
E260,1cm cell (abs.)	0.051	0.043	0.000	0.000
Color (deg.)	10.	8.8	0.0	0.0
TOC (mg/l)	1.69	1.51	0.52	0.50
pH (-)	7.16	7.21	7.40	7.44
Elec. Cond. (μS/cm)	192.	200.	163.	164.
Turbidity (deg.)	0.12	0.09	0.10	0.09
Total Fe (mg/l)	0.030	0.016	0.019	0.016
Total Mn (mg/l)	0.002	0.002	0.001	0.001
Dissolv. SiO ₂ (mg/l)	42.	42.	42.	42.
Hard. (mg/l as CaCO ₃)	52.	50.	51.	50.
Alkal. (mg/l as CaCO ₃)	46.	50.	46.	46.

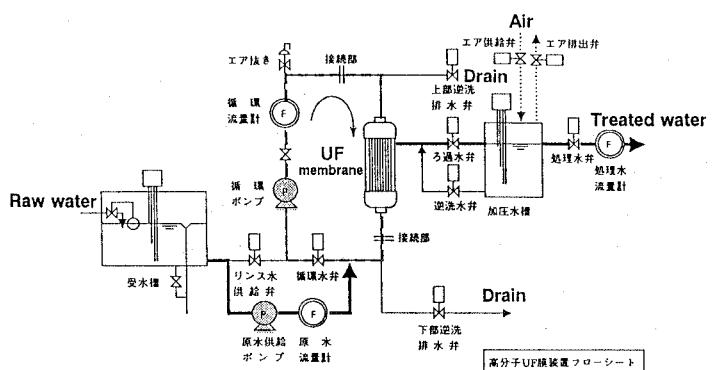


Fig. 1 Schematic diagram of membrane apparatus

Table 2 Specification and conditions

	Run 1-1	Run 1-2	Run 2-1	Run 2-2
Membrane, module	Ceramic UF 20,000 Monolith (37hole) $\phi 3/30 \times 500\text{mm} \times 4=0.7\text{m}^2$	Cellulose acetate UF 100,000 Hollow fiber $\phi 0.8/1.3 \times 440\text{mm} \times 544=0.6\text{m}^2$	Ceramic UF 150,000 Monolith (37hole) $\phi 3/30 \times 500\text{mm} \times 4=0.7\text{m}^2$	The same as Run 1-2
Conditions of filtration	Const. flow filt. Cross flow $v=0.5\text{m/sec}$	Const. flow filt. Cross flow $v=1.0\text{m/sec}$	Const. flow filt. Dead end	The same as Run 1-2
Conditions of back washing	20sec(b.w.)+10sec(rinse)/1hr Pressure 500kPa Adding NaClO (intermit.)	20sec(b.w.)+20sec(rinse)/1hr Pressure 200kPa Adding NaClO (intermit.)	5sec(b.w.)+10sec (b.w.&rinse)/1hr Pressure 500kPa Adding NaClO (intermit.)	The same as Run 1-2

2. 3 分析方法

水質分析はほぼ毎日1回の頻度で行った。水質項目は吸光度E220、E260、E390、TOC、pH、電気伝導度、濁度である。また、前3者の吸光度については、手分析値を補完する意味でフローセルを組み込んだ分光光度計で10~20分毎に連続モニターした場合もある。なお、分析結果の図示と評価は手分析のE260で行い、他の値は参考程度とした。これは、後掲の Fig. 7, Fig. 11 に示すようにE260とTOCに明確な相関が見られたこと、および他の吸光度値についてもE260値から判断できたためである。

原水、膜透過水、逆洗排水については、丹保・亀井⁶⁾の方法によりゲルクロマトグラフと高速液体クロマトグラフ(HPLC)を求めた。また、膜エレメントのサンプリングも行って走査型電顕(SEM)で観察した。サンプルはRun 1ではすべて自然乾燥としたが、Run 2では酢酸セルロースについて凍結乾燥法⁷⁾を採用した。

3. 実験結果

3. 1 原水の性状

Fig. 2 は原水の粒径構成を考察するためにメンブランフィルターで分離実験を行った結果である。Cellulose nitrate type(CN)とCellulose acetate type(CA)の2種類のフィルターを用いた。原水の大部分は0.1 μm以下の成分で構成されており、分子量数十万～数百万の成分の比率は少ないものと推定される。また、CN typeとCA typeの結果の比較より、CN typeに吸着されやすい成分が存在している。

Fig. 3 は原水のゲルクロマトグラムである。使用したゲルはSephadex G-15、押し出し液はH₂Oと0.1N-NH₄OHであり、試料は25倍濃縮した。他の条件は図に記載したとおりである。図より、Fraction No.20付近の分子量百万～数万程度の高分子成分は少ない。また、0.1N-NH₄OH押し出し区分の後半にピークが見られ、ゲルに対して吸着性の強いやや低分子の成分が存在する。Fig. 4 は日立ゲルパックGL-W520(排除分子量限界約6,000)による高速液体クロマトグラムである。原水は主として分子量数千の成分から構成されており、分子量数百の成分も若干存在している。以上より、本実験における原水は分子量数千を主体とし、これに分子量数万～数百万と数百の成分が若干加わった構成を持つ色度成分であると考えられる。

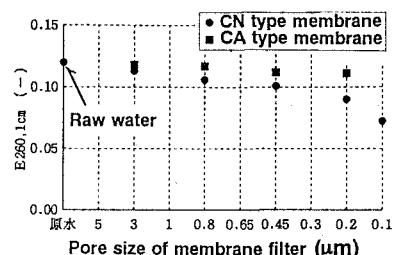


Fig. 2 Analysis of size distribution

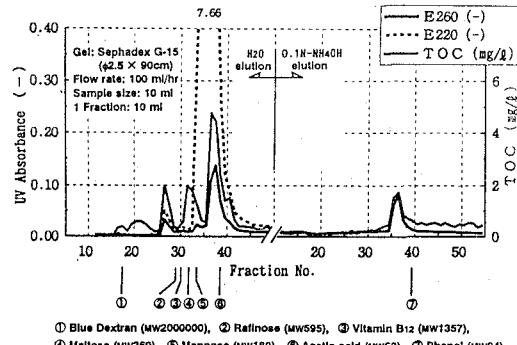


Fig. 3 Gel chromatogram of raw water

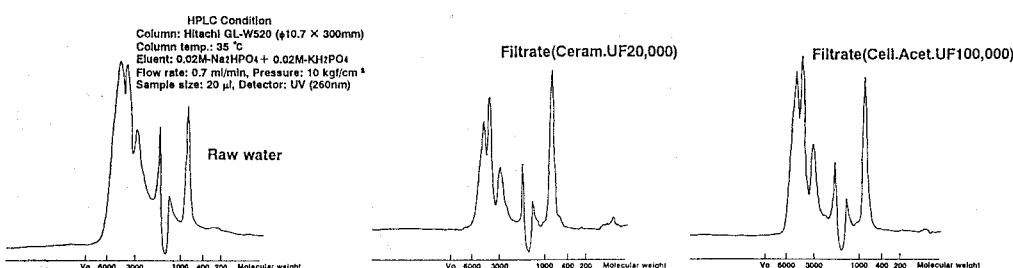


Fig. 4 HPLC chromatogram (Run 1)

3. 2 セラミックUF膜2万と酢酸セルロースUF膜10万の比較（Run 1）

(1) セラミック膜UF2万の結果

(1系 : Run 1-1)

Fig. 5に運転結果を示す。原水ポンプの不調のために欠測が多いが、膜差圧上昇の経過はほぼ取れている。当初はフラックス0.5m/dayでデッドエンド運転を試みたが、膜差圧の上昇が大きく3日目よりクロスフロー運転とした。11日目からは原水濃度を下げたが、その後も膜差圧の上昇が続いた。逆洗の効果はほとんど見られない結果となった。なお、運転を一旦停止した後に膜差圧がやや下がっている場合が多い。3日前後で逆洗排水量が大きく異なるのは、デッドエンド運転とクロスフロー運転の逆洗条件が違うためである。（前者が逆洗5秒+逆洗リヌス10秒、後者が逆洗上部・下部排出各10秒+リヌス10秒）

透過水と逆洗排水の水質は、原水濃度に対応して変動している。全般的に、原水濃度が高いほど透過水および逆洗排水の濃度も高い。ただし、除去率的に見た場合は原水濃度が高いほど除去率は高い。膜表面のゲル層が除去に関与している可能性が高い。

Fig. 5の最下段の図は、E260値基準の累積の物質収支である。原水、膜透過水、逆洗排水の手分析E260値、および各々の流量を用い、1時間（逆洗までの1サイクル）当たりの膜への蓄積量、透過水としての流出量、逆洗による剥離量を計算して累積をとったものである。水質分析の欠測があり、かつ離散データを用いた計算のために概略的・平均的な結果ではあるが、物質収支の変化過程をおおまかにとらえることはできる。図より、運転終了時点では膜への蓄積が7%、透過水流出が36%、逆洗剥離が57%となっている。

(2) 酢酸セルロース膜UF10万の結果

(2系 : Run 1-2)

Fig. 6に結果を示す。当初はフラックス1m/dayを目標にしたが、原水濃度がやや高いことによって膜差圧の上昇が大きい。

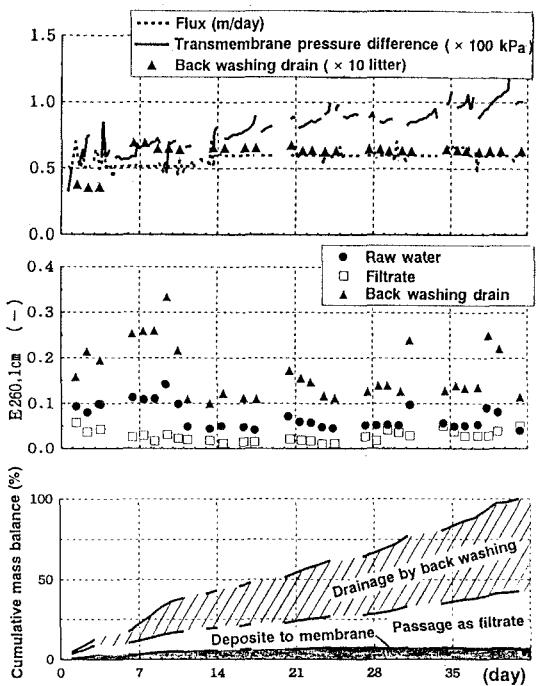


Fig. 5 Results of Run 1-1 (Ceramic UF20,000)

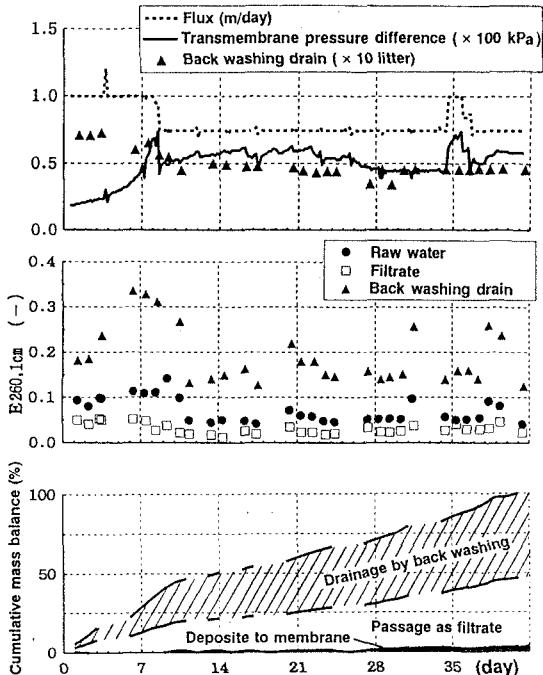


Fig. 6 Results of Run 1-2 (Cell.Acet.UF100,000)

日目からはフラックスを0.75m/dayに下げ、また11日目から原水濃度を下げるにより膜差圧の上昇がとまつた。セラミック膜と同様に逆洗の効果がさほど見られない結果となった。25日目より、逆洗排水中の残留塩素を約1ppmから約3ppmとなるように上げた結果、以降膜差圧が若干低下して安定した。34日目以降、フラックスと原水濃度を上下させたが、それに対応して膜差圧が変動している。

透過水と逆洗排水の水質は、セラミック膜と同様に原水濃度に対応して変動している。原水濃度が高いほど透過水および逆洗排水の濃度も高いが、除去率は原水濃度が高いほど高い。膜透過水の水質は、セラミック膜よりも若干劣る。排除限界分子量の違いによるものと考えられる。

最下段の図より、物質収支的には1系のセラミック膜の結果とよく似ているが、膜への蓄積が少ない。運転終了時点では膜への蓄積が3%、透過水流出が44%、逆洗剥離が53%となっている。

(3) クロマトグラムと電顕観察の結果

前掲 Fig.4 に運転最終日の原水、1系膜透過水、2系膜透過水の高速液体クロマトグラムを示した。原水に対して、膜透過水では1系・2系とも分子量数千の成分の減少が見られ、かつ膜の排除分子量限界が小さい1系の方が減少している。分子量数百の成分については両者ともほとんど変化がない。主として分子量数千の成分が除去されていることを示している。Fig. 7 はこれを補佐する結果であり、原水、膜透過水、逆洗排水のTOCとE260の相関をとった結果である。1・2系とも膜透過水のTOC/E260比（約40）は原水のそれ（約30）に比べて高い値となっている。丹保・亀井⁶⁾によれば、分子量数千のフミン質のTOC/E260比は約20、分子量数百のそれは約50であり、低分子のものはTOC/E260比の値が大きい。本結果はこれとよく合っており、膜により原水の高分子成分が除去され、構成成分が相対的に低分子化したためと考えられる。

Photo 1 はセラミック膜の電顕写真であり、新品以外はいずれも運転最終日に採取したものである。逆洗前・後の写真より、膜の表面もしくは表層部に緻密なゲル層状の層が発達しており、逆洗後もかなり残存しているのがわかる。最終的には、次亜塩素酸ナトリウムとショウ酸を用いて薬品洗浄を行った結果、ほぼ新

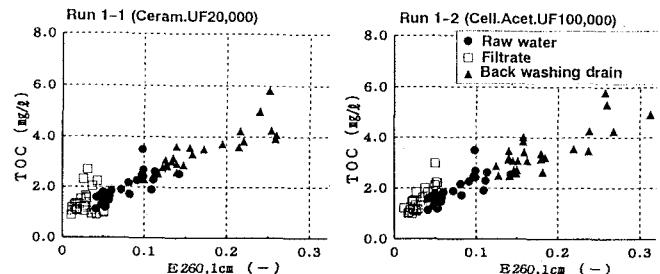


Fig. 7 E260 vs. TOC (Run 1)

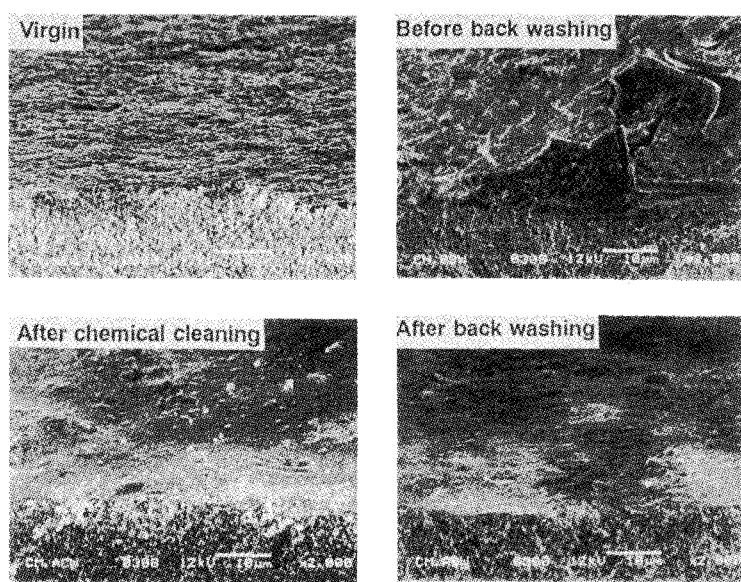


Photo 1 SEM photographs (Ceramic UF20,000)

品に近い状態に回復した。しかし、写真のようにゲル層が若干残存している。薬品で漬け置き後に洗浄するなど工夫が必要である。なお、酢酸セルロース膜については Photo 3 で後述する。

3. 3 セラミック膜UF15万と酢酸セルロース膜UF10万の比較（Run 2）

長期間の運転で種々の膜操作条件の影響を検討するために、セラミック膜の種類を変え、かつRun 1の場合より当初の原水濃度を下げる約2,000時間の連続実験を行った。

(1) セラミック膜UF15万の結果（1系：Run 2-1）

Fig. 8 に運転結果、

Table 3 に運転経過を示す。上述のRun 1より排除分子量限界が大きく、かつデッドエンド運転による結果である。運転経過に従って特徴をあげると次のようになる。運転開始から19日目までは膜差圧が徐々に上昇している。しかし、水質的には原水、膜透過水、逆洗排水の濃度には大差なく、Run 1のUF2万の場合に比べて運転初期の色度成分の除去はわずかである。長時間をかけて徐々に膜の目詰まり

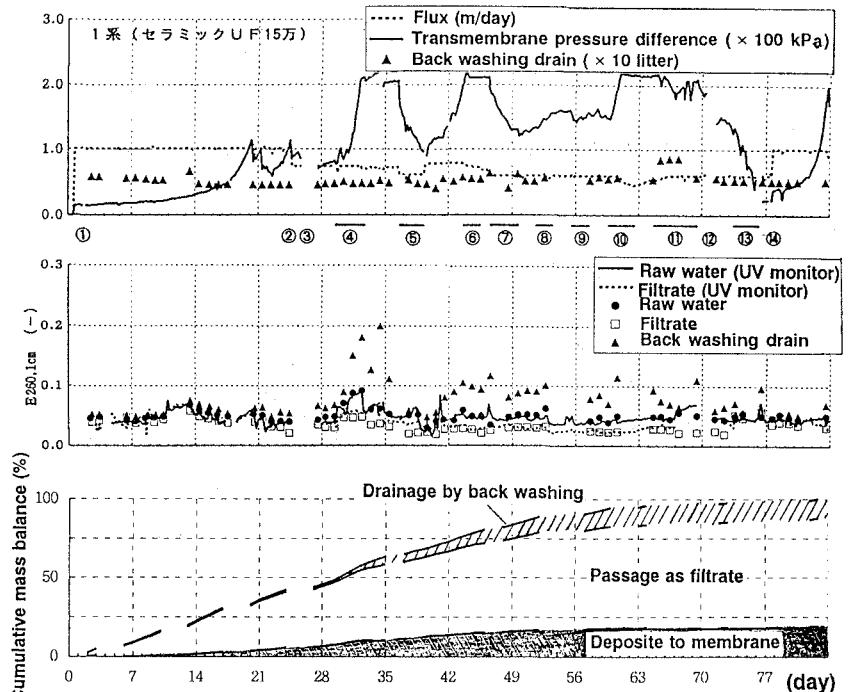


Fig. 8 Results of Run 2-1 (Ceramic UF150,000)

が不可逆的に進行してゆくものと考えられる。なお、20~23日目に膜差圧の一時的な減少と再度の上昇が見られる。この間、特に操作条件を変化させていないので、膜表面のゲル層状の物質が一時的に剥離した可能性がある。

29日目から3日間原水濃度を上げた結果、図中④のように直ちに膜差圧が急上昇している。濃度上昇の影響は大きく、その後濃度を下げても膜差圧は戻らない。なお、今回の系では膜差圧約210kPaでポンプがフル運転状態で限界である。水質的には初期の状況とは異なり、原水、膜透過水、逆洗排水の間に差が認められる。したがって、膜表面のゲル層の発達度合いが色度成分の抑留に関係するものと考えられる。36日目から3日間フラックスを下げた結果、⑤のように膜差圧は徐々に低下した。他にも②、⑦、⑭でフラックスを上下しているが、これらの影響はきわめ

Table 3 Variation of operational conditions (Run 2-1, Ceram.UF150,000)

Symb. (day)	Setting Flux (m/day)	Press. of b.w. (kPa)	Time of b.w. (sec)	Interval of b.w. (min)	Remarks
① 0	1.00	500			Standard Well water
② 24	0.75				
③ 26					
④ 29					Stoppage of elec. current
⑤ 36	0.60				Feed conc. up
⑥ 43		550			
⑦ 46	0.60	500	10+10		
⑧ 51		600			
⑨ 55		400			
⑩ 59					
⑪ 64				120	
⑫ 70			10+15		
⑬ 73	1.00				
⑭ 77				30	Stoppage of elec. current

て大きい。43日目以降は、原水濃度をできるだけ一定にして、⑥～⑬の棒線の期間のみ逆洗の圧力、時間、間隔を様々に変化させた。なお、この間、棒線の期間以外は Table 3 に示した標準条件（ただし、フラックス0.6m/day）とした。膜差圧減少に明らかな効果があったのは、⑬の逆洗間隔を短くした場合である。⑪の逆洗時間を長くした場合も若干効果があるが、⑥と⑧のように逆洗圧力を上げても効果はなかった。

なお、③、⑫に見られるように、停電後に運転を再開した場合は膜差圧が減少している。膜表面のゲル層の状態が運転停止により緩い目詰まり状態になるものと考えられる。逆洗間隔を短くすることが効果的であったことと相通する。Fig. 8 の最下段に累積の物質収支の結果を示す。Fig. 5 のセラミック膜UF 2万と比較して、本系のセラミック膜UF 15万の場合は膜への蓄積が多く、逆に逆洗による剥離がかなり少ない。運転終了時点では膜への蓄積が19%、透過水流出が69%、逆洗剥離が12%となっている。

(2) 酢酸セルロース膜UF 10万の結果 (2系: Run 2-2)

Fig. 9 に運転結果、

Table 4 に運転経過を示す。運転開始から約1カ月まで、膜差圧は徐々に上昇しているがセラミック膜ほど大きな上昇は見られない。また、水質的にも最初から若干の除去が認められ、セラミック膜の初期の結果とは異なる。図中③のように29日目から3日間原水濃度を上げても、セラミックの場合とは異なり膜差圧の上昇はほとんど見られない。38日目から設定フラックスを上下した結果、④のよう

に膜差圧は直ちに応答して上下した。他にも、⑥、⑬でフラックスを変えているが、セラミック膜の場合と同様に影響はきわめて大きい。

43日目以降は、セラミック膜の場合と同様に逆洗の圧力、時間、間隔を様々に変化させた。セラミック膜に比べて膜差圧の上昇が大きくないために効果ははっきりしない。⑩の逆洗時間を長くした場合と⑫の逆洗間隔を短くした場合に若干効果が現れている。なお、図中②、⑫に見られるように、セラミック膜の場合と同様に停電後の運転再開時に膜差圧が減少している。

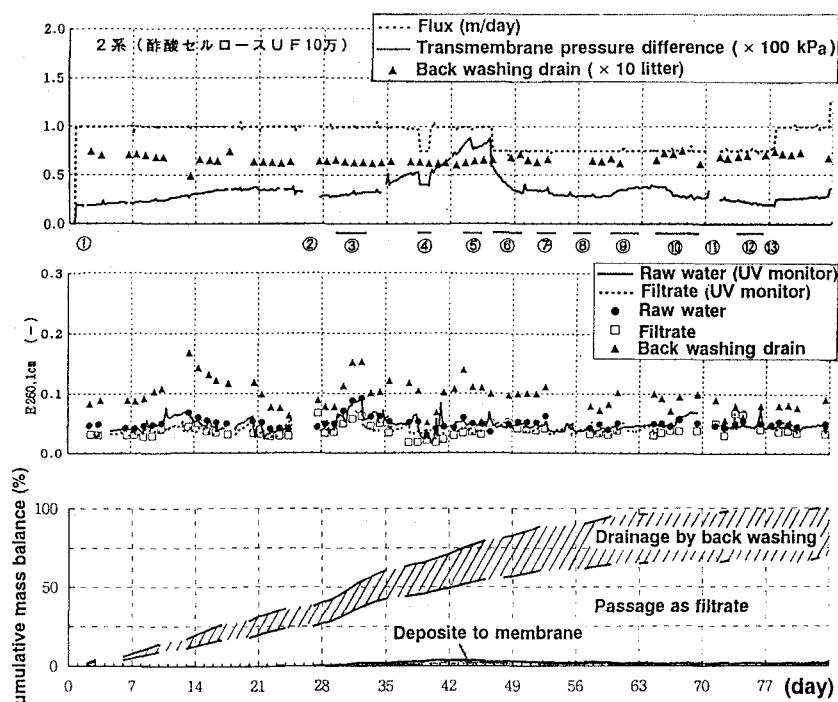


Fig. 9 Results of Run 2-2 (Cell.Acet.UF100,000)

Table 4 Variation of operational conditions (Run 2-2, Cell.Acet.UF100,000)

Symb. (day)	Setting Flux (m/day)	Press. of b.w. (kPa)	Time of b.w. (sec)	Interval of b.w. (min)	Remarks
① 0	1.00	200	10+10	60	Standard Well water Stoppage of elec. current Feed conc. up
② 26					
③ 29					
④ 38	0.75				
⑤ 43		250			
⑥ 46	0.75	200	15+15		
⑦ 51		250			
⑧ 55		150			
⑨ 59				120	
⑩ 64			15+15		
⑪ 70				30	
⑫ 73	1.00				Stoppage of elec. current
⑬ 77					

Fig. 9 の最下段に累積の物質収支の結果を示す。**Fig. 8** のセラミック膜UF15万の場合と比較して、膜への蓄積ははるかに少なく、逆洗による剥離もかなりある。運転終了時点では膜への蓄積が2%、透過水流出が66%、逆洗剥離が32%となっている。

(3) クロマトグラムと電顕観察の結果

Fig. 10 に1系、2系の運転最終日の膜透過水、逆洗排水の高速液体クロマトグラムを示した。膜透過水と逆洗排水の分子量分布の形はまったく同じである。主として分子量数千の成分が膜による分離され、逆洗でそれが排除されていることを示している。

Fig. 11 はTOCとE260の相関をとった結果である。Run 1(3.2(3)節)の場合と同様に、膜ろ過によって透過水の成分構成が相対的に低分子化している。

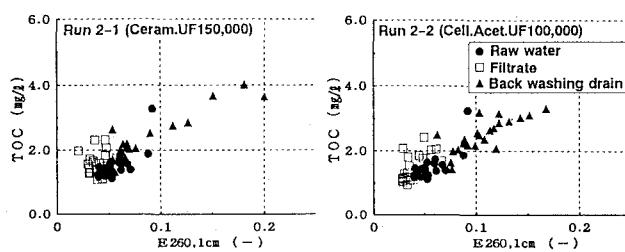


Fig. 11 E260 vs. TOC (Run 2)

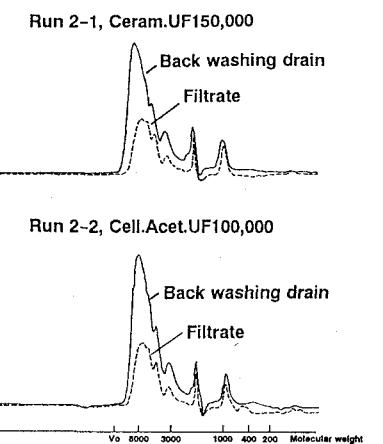


Fig. 10 HPLC chromatogram (Run 2)

Photo 2 はセラミック膜の電顕写真であり、いずれも運転最終日にサンプルを採取したものである。逆洗前の写真から、膜の表面もしくは表層部に非常に緻密なゲル層が発達している。また、膜面上に堆積物が見られ、Run 1(**Photo 1**)の状態とはかなり異なっている。これは、デッドエンド運転とクロスフロー運転の違いによるものと考えられる。逆洗後の写真より、膜面上の堆積物はかなり剥離しているが、ゲル層はほとんど剥離していない。

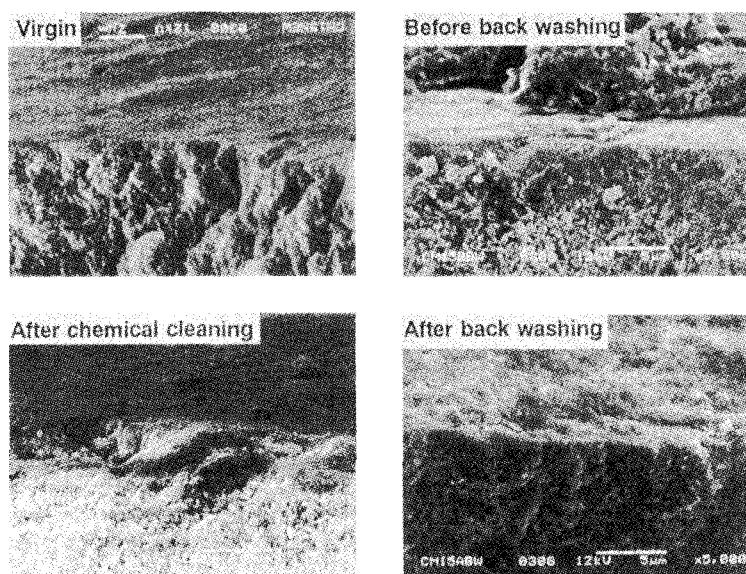


Photo 2 SEM photographs (Ceramic UF150,000)

Photo 3 は酢酸セルロース膜の電顕写真である。逆洗前の写真から、膜の表面もしくは表層部に非常に緻密なゲル層が発達している。逆洗後の写真より、セラミックに比べるとゲル層はかなり剥離しており、かつひび割れや逆洗が効いたような痕跡が目立つ。酢酸セルロース膜の場合、逆洗時の水流によるモジュールの動搖や圧力による膜エレメント壁の振動・収縮等があり、これらの効果が効いている可能性がある。

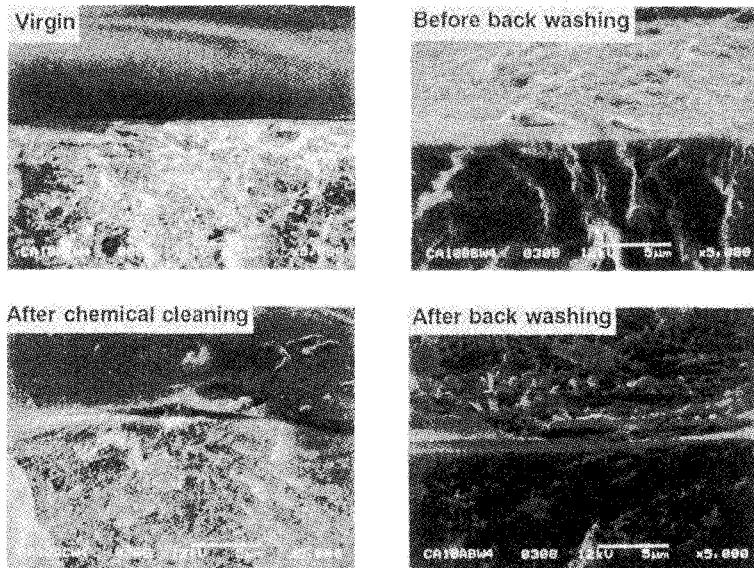


Photo 3 SEM photographs (Cellulose Acetate UF100,000)

4. まとめ

色度成分による限外ろ過膜のファウリングの機構を検討するために、K P 黒液の希釀水を原水として、セラミック UF 膜 2 種類と酢酸セルロース UF 膜を対象に人工条件下で連続実験を行った。本実験の範囲内で結果をまとめると次のようになる。

(1) セラミック UF 膜は膜差圧の上昇が大きい。セラミック UF 2 万膜は同10万膜に比べて膜差圧の上昇は極めて大きく、デッドエンド運転は事実上不可能であった。これに対して、酢酸セルロース膜の膜差圧の上昇は相対的に小さい。

(2) 膜差圧の変動にもっとも影響するのは、設定フラックスと原水濃度である。原水濃度については、セラミック膜の方が大きな影響を受け、一旦高濃度原水を通水すると膜差圧が急激に上昇し、濃度を下げても容易に復帰しない。

(3) 膜差圧の低下に効果があるのは、セラミック膜では逆洗頻度を上げることと逆洗時間を長くすることである。酢酸セルロース膜でもこの傾向が見られたが、膜差圧の変動が小さいためあまり明確ではない。逆洗圧力を上げることはほとんど効果がなかった。

(4) 停電等による一時停止後に運転を再開した場合、膜差圧の一部減少が見られた。この現象は、セラミック膜の方に特に顕著に現れた。

(5) セラミック膜（UF 15万）では、運転初期の約 3 週間は色度成分の除去がわずかであり、膜差圧が上昇した後に除去が始まる。一旦除去が開始されると、膜透過水と逆洗排水の水質は原水濃度に対応して上下するが、除去率は高濃度原水の場合ほど高い。色度成分の除去は、膜表面のゲル層状の成分の蓄積度に大き

く関係しているものと考えられる。酢酸セルロース膜（UF10万）でも同様の傾向が見られるが、膜差圧の上昇が大きくないため上記の運転初期の状況は明確に見られない。

(6) 電顕写真の結果より、セラミック膜・酢酸セルロース膜とも膜のごく表面に緻密なゲル層が形成されており、逆洗ではほとんど剥離していない。ただし、酢酸セルロース膜のゲル層にはひび割れや剥離の痕跡らしきものが多く認められ、これが膜差圧の急激な上昇を防いでいる可能性がある。その理由として、酢酸セルロース膜は逆洗時に揺動・振動・収縮を受けやすいことが考えられる。

(7) HPLCの結果より、ゲル層を構成している成分は分子量数千を中心とした成分であり、分子量数百の成分はほぼ膜を通過していると考えられる。なお、膜の分画分子量以下の分子量数千という成分が除去される機構については必ずしも明らかではないが、膜表面に形成されるゲル層による抑留効果があるものと考えられる。

参考文献

- 1)丹保憲仁, 中埜渡丈嘉, 龜井翼, 松井佳彦, 竹田浩之; 外圧式セラミック膜処理による有機色度成分の除去特性, 第44回全国水道研究発表会, pp. 348-350 (1993.5)
- 2)丹保憲仁, 小澤源三, 江原康浩, 岩崎康浩; UF膜システムの処理特性評価－札幌市豊平川表流水－, 第45回全国水道研究発表会, pp. 100-101 (1994.5)
- 3)龜井翼, 松井佳彦, 小崎倫典, 山田寛之; UF膜処理に関する水質因子の検討, 第45回全国水道研究発表, pp. 102-103 (1994.5)
- 4)丹保憲仁, 中埜渡丈嘉, 龜井翼, 松井佳彦, 川下将克; 外圧式セラミック膜処理による濁度, 色度共存系の分離特性, 第45回全国水道研究発表会, pp. 110-111 (1994.5)
- 5)丹保憲仁, 小澤源三, 池谷佳久, 江原康浩, 阿部信樹; 分離寸法を異にするMF膜とUF膜システムの処理特性評価－札幌市豊平川水－, 水道協会雑誌, 第718号, pp. 16-28 (1994.7)
- 6)丹保憲仁, 龜井翼; 水処理における処理性評価マトリックス, 水道協会雑誌, 第708号, pp. 28-40 (1993.9)
- 7)鈴木武雄, 柴田昌照, 田中和明, 上田恵子, 戸田龍樹; 低真空走査型電子顕微鏡を利用したプランクトン観察のための新しい凍結乾燥法とその応用, *Bull. Plankton Soc. Jap.* (受理掲載待ち)