

(28) ナノろ過プロセスでの種類および化学形態の異なる金属の阻止特性

Rejection characteristics of metals under different chemical speciation
in the nanofiltration membrane process

呉 政益*、浦瀬 太郎**、山本 和夫**

Jeong-ik OH*, Taro URASE**, Kazuo YAMAMOTO**

ABSTRACT ; Rejection characteristics of metals by nanofiltration membranes were examined. Chloride ions, sulfate ions, and organic compounds represented by TOC, which are found in high concentration in the landfill leachate, were more highly rejected by nanofiltration membranes than metals. Separation coefficient, which is the ratio of the metal permeation rate to the chloride ion or TOC permeation rate, was introduced to consider the rejection characteristics of various heavy metals in the leachate by the nanofiltration membrane. In spite of different materials and different nominal salt rejection of nanofiltration membrane used, the rejection tendency of every metals in the leachate was nearly the same. In particular, the separation coefficient of arsenic against chloride ion and TOC was larger than any other separation coefficient of heavy metals. That is to say, arsenic is easy to go through the nanofiltration membrane. To certify why the rejection of arsenic is low in nanofiltration membrane, the rejection characteristics of arsenic species such as arsenite, arsenate, and DMAA, was investigated in nanofiltration membranes. Both arsenate and arsenite showed high rejection in the pH range where they exist in ion form. In the case of DMAA, the high rejection was always observed in wide range of pH. A high rejection of DMAA by nanofiltration membranes might be caused by a certain mutual interaction between membrane and solute.

KEYWORDS ; Nanofiltration, Heavy metal, Arsenite, Arsenate, DMAA

1. はじめに

海水淡水化をはじめとして、逆浸透法・ナノろ過法の水処理への応用は、1960年代からなされているところであるが、近年、低圧力で運転できる逆浸透膜が複合膜製造技術の成功により開発されており¹⁾、これらの膜はナノろ過膜と呼ばれ、水処理での応用が期待される。こうした技術的状況に加え、1992年の水道水質基準の改訂、環境中での微量汚染物質への関心の高まりを契機として、ナノろ過法に新たな期待がよせられている。このうち、有害金属類の除去は、ナノろ過法に期待される重要な性能の一つである。

廃棄物処分場浸出水は、多くの有機、無機の汚染物質を含む²⁾。無機の金属類に関しては、排水基準を超過することはほとんどないようであるが³⁾、より、高いレベルでのリスク管理を行い、周辺住民の同意を得ていくためには、逆浸透法による浸出水処理も考えられる選択である⁴⁾⁵⁾。すでに、ドイツなどでは、膜汚染に強く、浸出水の高い浸透圧に打ち勝つだけの圧力で操作できる新しいタイプの膜モジュールが開発されすでに実用に供されている⁶⁾。また、わが国においては埋め立てられる廃棄物が焼却残さ中心となり、浸出

* : 東京大学 都市工学科、Dept. of Urban Eng., Univ. of Tokyo.

** : 東京大学 環境安全研究センター、Environmental Science Center, Univ. of Tokyo.

2.2 浸出水ろ過における重金属の阻止実験

都市ゴミを主体とする廃棄物埋立地から採取した実浸出水(pH8.5)を対象原水としてろ過実験を行い、原水とろ液とに含まれている重金属、TOC および陰イオン成分を測定した。浸出水の塩化物イオン濃度は約3000mg/L、TOC 濃度は約350mg/L であり、茶褐色で浮遊物質はほとんど含まない状態であった。ナノろ過実験で用いた膜は低阻止率タイプのNTR7250、NTR7410 および高阻止率タイプのES10 であり、Table 2 のような運転条件でろ過実験を行った。本実験条件の付近では、阻止率は循環流量の影響を受けず、いわゆる濃度分極が小さかったものと思われる。ナノろ過膜には、高阻止率タイプ、低阻止率タイプ（通称ルーズ RO）など様々なタイプがあるが、ナノろ過膜の低圧運転できるという特性を生かそうとすると、浸出水の高い浸透圧は大きな障害となる。そこで、ES10 を用いた場合では、運転圧力を他のナノろ過膜と同じにするために、原水を純水で3.5 倍薄めてろ過実験を行った。

Table 2.Operational conditions of the experiment.

Nanofiltration membrane	NTR7250	NTR7410	ES10	
			Diluted leachete	Groundwater
Presuure (MPa)	0.24			
Circulating Flow (L/min)	1.80			
Flux(m ³ /m ² /day)	0.18	1.34	0.12	0.18
Temprature(℃)	25			

2.3 ヒ素の形態別阻止

ヒ素は pH によって各形態ごとにおける異なるイオンの形で存在する。そこで、高阻止率ナノろ過膜である ES10 を用いてヒ素の形態ごとの阻止率の pH 依存性を調べた。対象原水は東京大学構内の地下水に亜ヒ酸(本研究では以降 As(Ⅲ) とかく)、ヒ酸(本研究では As(V) とかく)およびカコジル酸（本研究では DMAA とかく）それぞれ 200μg/L を同時に加え、NaOH,HCl によって pH を 3、5、7、10 に調整したものである。また、対象原水に NaCl,MgSO₄ を加えて対象溶液の塩化物イオンおよび硫酸イオンの濃度はそれぞれ約 300mg/L, 200mg/L とした。なお、ES10 の運転条件は Table 2 に示した。

2.4 分析方法

(1) ICP/MS による重金属類の一斉分析

重金属およびその他の金属類は ICP/MS（誘導結合プラズマ・質量分析装置, H P 4500, 横河アナリティカルシステム）によって測定した。浸出水の元素分析について本装置を用いて検討したところ、Cr(m/z=53)は同位体比が異常であり、³⁷Cl¹⁶O などの酸化物の影響を受けている可能性が高いと考えられる。全ヒ素の定量については As(m/z: 75)に対して ArCl(m/z: 40+35)が妨害するため塩化物イオンの影響を塩化物イオンの濃度から補正した。実浸出水中の全ヒ素は 10μg/L 以上の濃度で存在するので本補正方法での誤差は小さいと考えた。Cu については ⁶³Cu に対して ²³Na⁴⁰Ar の妨害が認められたため、⁶⁵Cu で定量した。また、浸出水原水については、原子吸光光度法と ICP 発光分光分析法による分析結果から ICP/MS による測定が正しいことを確認した。また、浸出水中の溶解性金属の濃度は孔径 0.45μm のセルロースアセテート膜のろ液について測定した。

(2) IC/ICP/MS によるヒ素の形態別分析

イオンクロマトでヒ素化合物を化学形態ごとに分離したのち、イオンクロマトと ICP/MS をダイレクトに接続することにより、ヒ素の形態別分析方法を検討した。As(Ⅲ)に対する他の形態のヒ素や塩化物イオンの妨害を避けるために種々のクロマト条件を検討した結果、以下の条件によって As(Ⅲ)、DMAA、塩化物イオン由来の妨害ピーク、As(V)の分離が可能であった。溶離液は 3mM (NH₄)₂CO₃ を使い、pH 6.0 に調整し、カラム流量 0.5mL/min で流した。分離カラムは ExcelPak ICS-A23 を使い、温度 40℃で、ICP/MS にダイレクトに

クロスフローナビライザーを介して接続した。各形態のヒ素は ICP/MS で m/z75 のイオンをモニタリングして検出した。

(3) 塩化物イオン、硫酸イオン、および TOC の分析

塩化物イオン(Cl^-)および硫酸イオン(SO_4^{2-})はイオンクロマトグラフィー (IC-7000、横河アナリティカルシステム) によって測定し、TOC(Total Organic Carbon)は全有機炭素計(TOC500、島津)によって測定した。

3. 結果

3.1 浸出水中に含まれている重金属の阻止

浸出水中の全金属の濃度、溶解性金属の濃度、塩化物イオン、硫酸イオン、TOC の濃度、NTR7250、NTR7410 膜による阻止率および ES10 膜による 3.5 倍希釈浸出水に対する全金属の阻止率を Table 3 に示した。ただし、阻止率は透過液濃度の原液溶解性金属濃度に対する割合で評価した。

浸出水中には塩化物イオン成分、硫酸イオン成分および TOC 成分が多く含まれていた。NTR7250 と NTR7410 による塩化物イオンの阻止率は 12.8%、3.5%であり、膜の公称の脱塩率よりもかなり小さくなった。これは、本実験の運転圧力が 0.24MPa の低圧であり、公称の脱塩率の測定圧力と大きく違っており、また、浸出水の塩分が高いため膜の荷電による阻止効果が小さくなったからと思われる。硫酸イオンは多価イオンであり、ナノろ過膜で塩化物イオンに比べ阻止しやすいと考えられ、NTR7250 と NTR7410 による硫酸イオンの阻止率はそれぞれ 78%、9.3%であった。TOC は、NTR7250 と NTR7410 による阻止率はそれぞれ 70.4%、26.2%であった。浸出水中の TOC の主成分はフミン様の着色成分であると考えられ、分子サイズが塩化物イオンなどよりかなり大きいいため阻止率が塩化物イオンより大きくなったと考えられる。また、塩化物イオンおよび硫酸イオンの阻止率と比べて重金属の阻止率はおおむね高かった。しかし、重金属類のなかではヒ素の阻止率は低かった。NTR7250 膜の場合では、クロム、鉄、銅、亜鉛、スズ、鉛などの阻止率がおおむね 90%を超えているのに対してヒ素は約 75%となった。

Table 3.The concentration of metals in the leachate and the rejection of them by nanofiltration membrane.

	Concentration of total metals in leachate ($\mu\text{g/L}$)	Concentration of dissolved metals in leachate ($\mu\text{g/L}$)	Rejection of dissolved metals in leachate by NTR7250(%)	Rejection of dissolved metals in leachate by NTR7410(%)	Rejection of metals in diluted leachate by ES10(%)
Cr	350	300	92.5	69.9	98.1
Fe	1100	990	90.9	81.6	92.4
Cu	118	100	93.1	87.0	94.6
Zn	50	42	92.6	73.3	94.9
As	12	10	74.6	15.2	87.0
Sn	80	70	97.3	80.1	99.0
Pb	13	11	93.4	87.7	98.8
Cl^-	3000000		12.8	3.5	95.1
SO_4^{2-}	150000		78.0	9.3	99.9
TOC	350000		70.4	26.2	91.7

3.2 ES10 による希釈浸出水のろ過実験

重金属類のみならず陰イオン及び TOC 成分全てが 90%以上の阻止率を示した。しかし、ヒ素は他の重金属類に比べて阻止率が低かった。クロム、鉄、銅、亜鉛、スズ、鉛などの阻止率がおおむね 92%を超えているのに対してヒ素は 87%となった。

3.3 模擬地下水溶液における ES10 によるヒ素の形態別阻止

ヒ素の阻止率が他の金属に比べ低いことが以上よりわかったが、その理由をさらに調べるため模擬地下水溶液を作成し、pH によるヒ素各形態の阻止率の変化を詳しく調べた。pH を変化させた場合のヒ素の各形態の ES10 による阻止特性変化を Figure 2～Figure 4 に示した。また、塩化物イオンおよび硫酸イオンの ES10 による阻止特性に関しては Figure 5 に示した。

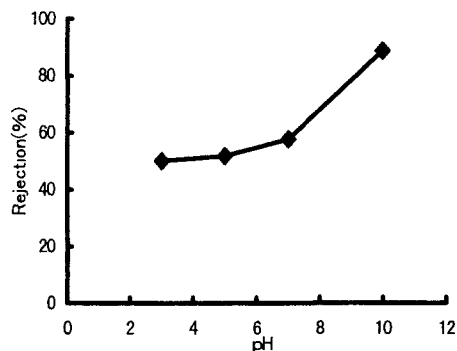


Figure 2 Effect of solution pH on the rejection of arsenite by nanofiltration membrane ES10

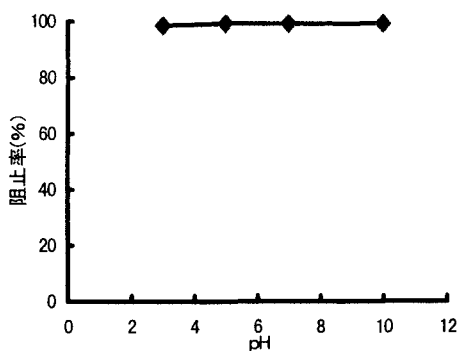


Figure 3 Effect of solution pH on the rejection of DMAA by nanofiltration membrane ES10

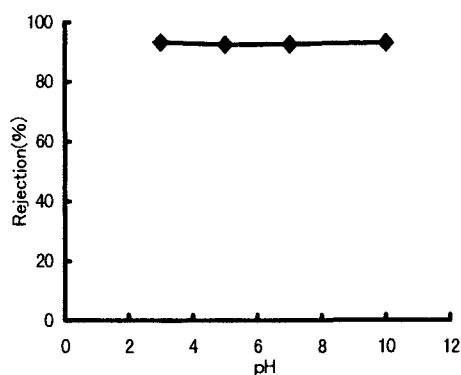


Figure 4 Effect of solution pH on the rejection of arsenate by nanofiltration membrane ES10

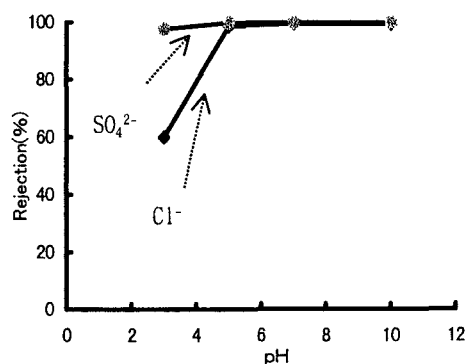


Figure 5 Effect of solution pH on the rejection of Cl^- , SO_4^{2-} by nanofiltration membrane ES10

(1) As(Ⅲ)の阻止

ES10 による As(Ⅲ)の阻止率を Figure 2 に示した。As(Ⅲ)の阻止率は、pH3、pH5 では約 50%であり、pH7 では約 58%である。しかし、pH10 では As(Ⅲ)の阻止率が約 89%であり、他の pH 領域より比較的に高い阻止率を示した。これは、As(Ⅲ)は pK_{a1} が 9.1 であり、pH が低いところにはイオンではない H_3AsO_3 の形で存在するが、pH9.1 以上では一価の陰イオン H_2AsO_3^- の形が主な存在形態となるため、ES10 による阻止率が高くなったと考えられる。

(2) DMAA および As(V)の阻止

pH 変化における ES10 による DMAA および As(V)の阻止率を Figure 3、Figure 4 に示した。DMAA の阻止率は pH3～pH10 において 98%以上であり、As(V)の阻止率は pH3～pH10 の範囲ではほぼ 93%であった。pH3～pH10 における DMAA および As(V)の阻止率は As(Ⅲ)の阻止率より高かった。

(3) 塩化物イオンおよび硫酸イオンの阻止

ヒ素と同時に原液中に含まれている塩化物イオンおよび硫酸イオンの阻止率を Figure 5 に示した。塩化物イオン(Cl^-)は pH3 では阻止率が約 60% のやや低い阻止率を示すが、pH5 以上では 98% 以上の高い阻止率を示した。また、硫酸イオン(SO_4^{2-})は全ての pH 範囲において阻止率が 98% 以上と高かった。

4. 考察

4.1 各金属の塩化物イオン等に対する分離係数

今回阻止対象とする有害金属類の排水中、環境中の濃度は、それらの水の中の主要成分であるナトリウム、カルシウム、塩化物イオン、硫酸イオンなどに比較すると、極めて微量であることから、それらの主要イオンの阻止特性が有害金属イオンの阻止特性に影響を与えることはあっても、有害金属イオンの存在が膜の性能全体に影響する程度は極めて小さいと考えられる。つまり、塩化物イオンの阻止特性が実験的にわかれば、そこから金属の阻止特性を知ることができる可能性がある。

浸出水中には塩化物イオン、TOC が高濃度で存在し、それらの分離性能はそれぞれイオン性物質、有機物の阻止特性を代表すると考えられる。そこで、分離係数を用いてそれぞれの膜による重金属類の阻止をこれらの代表的な物質の阻止率と比較し、膜の選択性を議論することにした。それぞれの膜における浸出水中に含まれている重金属類、塩化物イオンおよび TOC 成分の透過率から分離係数を次のように定義する。

$$\alpha_i = \frac{\text{重金属 } i \text{ の透過率}}{\text{塩化物イオンの透過率}} = \frac{[\text{重金属 } i \text{ のろ過液中の濃度} / \text{重金属 } i \text{ の原水溶液中の濃度}]}{[\text{塩化物イオンのろ過液中の濃度} / \text{塩化物イオンの原水溶液中の濃度}]}$$

$$\beta_i = \frac{\text{重金属 } i \text{ の透過率}}{\text{TOC の透過率}} = \frac{[\text{重金属 } i \text{ のろ過液中の濃度} / \text{重金属 } i \text{ の原水溶液中の濃度}]}{[\text{TOC のろ過液中の濃度} / \text{TOC の原水溶液中の濃度}]}$$

α_i が大きいということは、その金属が膜をより透過しやすいということであり、もし、荷電や拡散の影響を無視して考えれば、膜に何らかの親和性を塩化物イオンより持っていると考えることができる。

本研究では材質が異なる三種類のナノろ過膜を用いた。NTR7410 の材質は Polysulfonate であり、NTR7250 の材質は Polyvinyl Alcohol/Polyamid である。また、高阻止率膜である ES10 は材質が Aromatic Polyamid である。個々のナノろ過膜(NTR7250、NTR7410、ES10)における塩化物イオンおよび TOC の阻止率に対する重金属類(クロム、鉄、銅、亜鉛、ヒ素、スズ、鉛)の分配係数(α_i 、 β_i)を Figure 6～Figure 7 に示した。

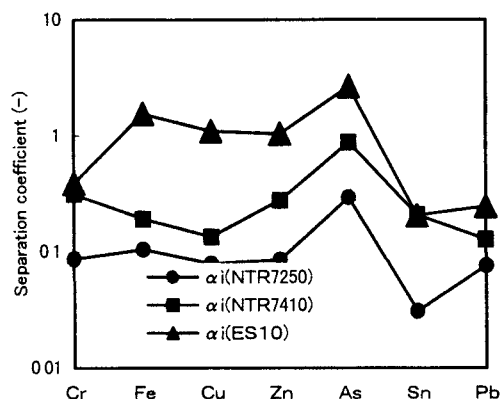


Figure 6 Comparison of separation coefficients of metals to chloride ion with NTR7250, NTR7410 and ES10 membranes

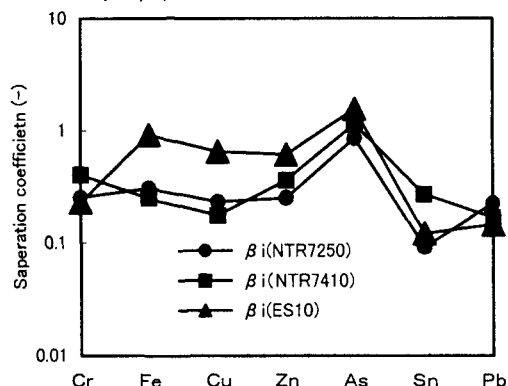


Figure 7 Comparison of separation coefficients of metals to TOC with NTR7250, NTR7410, and ES10 membranes

Figure 6、Figure 7 より、NTR7250、NTR7410 では金属の分配係数は 1 以下であり、金属は塩化物イオンあるいは TOC 成分より膜を透過しにくいことがわかる。一方、ES10 は、荷電密度を大きくしイオン性成分への阻止率を高めた膜である¹⁵⁾が、金属についての阻止率はそれほど NTR7250、NTR7410 に比べ向上していないため、金属の塩化物イオンに対する分離係数は高くなった。

NTR7250、NTR7410 および ES10 におけるヒ素の分離係数は他の重金属類の分離係数に比べて大きかった。また、三種類の膜全てでヒ素の分離係数が他の重金属類の分離係数に比べて大きかった。これは本実験で用いたナノろ過膜が素材、公称の脱塩率が異なるにもかかわらず、ヒ素はそれぞれの膜を透過しやすいことを示している。

4.2 イオンのモル伝導率と分離係数

浸出水中に含まれている重金属の形態は明らかではないが、水中での代表的な金属の存在形態のイオンとしての動きやすさを表すパラメーターとしてイオンのモル伝導率(λ)を考えた。イオンのモル伝導率はイオン移動度(u)、イオンの価数($|z|$)およびファラデー定数(F)の関係から求める。重金属イオンおよび塩化物イオンにおけるモル伝導率(λ)の値を Table 4 に示した。

Table 4. Molar conductances λ of various heavy metal ions at infinite dilution in water.¹⁶⁾ (25℃)

Type of ions	Molar conductances $\lambda * 10^4 (Sm^2/mol)$
1/2 CrO_4^{2-}	85
1/3 Fe^{3+}	68.4
1/2 Cu^{2+}	53.6
1/2 Zn^{2+}	54.3
$H_2AsO_4^-$	34
1/2 Pb^{2+}	69.5
Cl^-	76.3

塩化物イオンのモル伝導率を λ_0 とし、塩化物イオンのモル伝導率に対する各重金属イオンの相対的モル伝導率比(λ_i/λ_0)と膜による阻止特性を表す分離係数(α_i)との関係を Figure 8~Figure 9 に示した。モル伝導率比が大きい重金属イオンであるほどその重金属イオンの分離係数は小さくなる傾向が得られた。ただし、その理由は明らかではない。金属の存在形態を明らかにし、ナノろ過膜中での物質輸送モデルを考える必要がある。

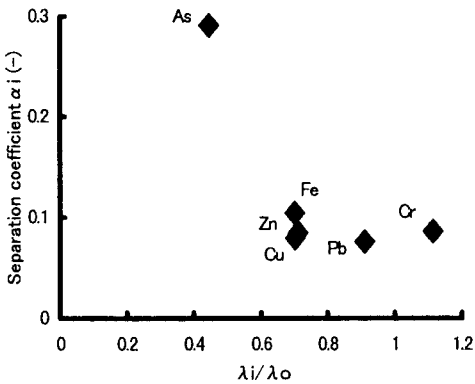


Figure 8. Separation coefficient α_i and molar conductance rate λ_i/λ_0 of heavy metal ions to chloride ion on the rejection of heavy metals by nanofiltration membrane NTR7250

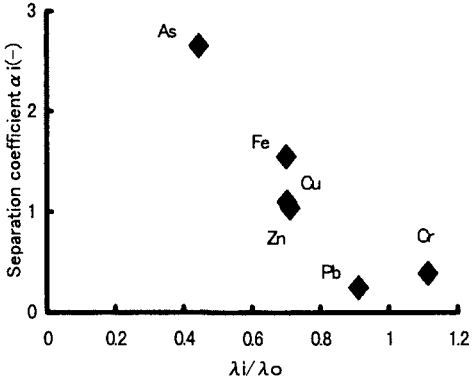


Figure 9. Separation coefficient α_i and molar conductance rate λ_i/λ_0 of heavy metal ions to chloride ion on the rejection of heavy metals by nanofiltration membrane ES10

4.3 ヒ素の存在形態別阻止特性

ヒ素は異なる化学的性質を示す多くの有機、無機ヒ素化合物が知られている。一般に、中性付近の酸化的条件の下では価数(Valence State) 5 価の状態 で安定に存在するが、還元的条件下や生物作用の下では容易に還元、アルキル化されて、反応性、毒性の高い 3 価の化合物になり易い。Table 5 に各ヒ素のイオンへの解離定数を示す。As(Ⅲ)は、 $pK_{a1}=9.1$ であり、pH 中性条件では荷電を持たない。As(V)は $pK_{a1}=2.19$ であり、pH 中性条件では 1 価または 2 価の陰イオンとして存在する。DMAA についても pH 中性条件で陰イオンであるが、酸性が非常に強くなるとさらにプロトンが付加して陽イオンとなるとされている¹⁷⁾。As(Ⅲ)はイオンではない存在形態を示す低い pH 範囲ではナノろ過膜による阻止率が低かったが、イオンで存在する高い pH 範囲に行くほどナノろ過膜による阻止率が高くなった。一方、pH3~pH10 においては、As(V)はイオンの形で存在するので、ES10 による阻止率が常に As(Ⅲ)より高かったと考えられる。しかし、DMAA の場合、荷電を持たない pH 範囲であっても高い阻止率を示したことからサイズふるい効果など何らかの荷電以外の因子によって DMAA の阻止率が高くなったものと思われる。ただし、分子量を As(V)と DMAA で比較すると両者とも 126~142 で差はない。ES10 による塩化物イオンの阻止率が低 pH 領域に低くなったのは、膜自体の pI(等電点)が低 pH 側にあり¹⁵⁾、pH を下げると膜の有効密度が落ちるためと思われる。また、多価イオンである硫酸イオンの場合には ES10 による阻止率が全ての pH 範囲で塩化物イオンより高かった。なお、浸出水のろ過実験で用いた浸出水を化学形態別にヒ素の分析を行った結果、浸出水に含まれるヒ素のうち少なくとも半分以上 As(V)の形態であることが示された。As(V)以外の残りはアルセノベタイン(AsBe)、メタンアルソン酸(MMAA)、As(Ⅲ)および DMAA 等であった。したがって、浸出水のろ過実験でヒ素の阻止率が低かった理由としては、As(V)以外の阻止率の低い化学種のヒ素が浸出水中に含まれることが考えられる。

Table 5. Chemical characteristics of arsenic compounds.

Arsenic compounds	Ionization step	Equilibrium constant, pK_a	Molecular weight
H_3AsO_3	1	9.1	Arsenite[As(Ⅲ)]:126
	2	12.1	
	3	13.4	
H_3AsO_4	1	2.19	Arsenate[As(V)]:142
	2	6.94	
	3	11.50	
$(CH_3)_2AsO_2H$	1	6.2	DMAA:138

5. 結論

ナノろ過膜による金属類の阻止特性を調べた。浸出水中には塩化物イオン、硫酸イオン、TOC で表される有機物が多量に含まれるが、それらの浸出水の重要な構成物質の阻止率よりも重金属のナノろ過膜による阻止率が高かった。また、浸出水中に含まれている種々の重金属の阻止特性を塩化物イオンあるいは TOC に対する分離係数の形で考察した。ナノろ過膜の素材、公称の脱塩率にかかわらず、金属の挙動は類似しており、特にヒ素の塩化物イオンおよび TOC に対する分離係数が他の重金属類の分離係数に比べ大きく、ヒ素が膜を透過しやすいことがわかった。ヒ素の阻止率が低い原因を明らかにするため、ヒ素の化学形態別の阻止特性を調べた。As(Ⅲ)、As(V)および DMAA について形態別分析を行い、それらのナノろ過膜による阻止特性を調べた結果、As(Ⅲ)についてはイオンの形で存在する pH 範囲では阻止率が高かったが、イオンではない形で存在する pH 範囲では阻止率が低かった。As(V)の場合は、pH3~pH10 の範囲では常にイオンの形で存在

するため、阻止率が高かった。しかし、DMAA はイオンではない pH 範囲にあっても高阻止率を示し、膜と溶質との何らかの相互作用から阻止率が高くなったものと考えられる。一方、浸出水のろ過実験でヒ素の阻止率が低かった理由としては、As(V) 以外の阻止率の低い化学種のヒ素が浸出水中に含まれることが考えられる。

謝辞:本研究は、文部省科学研究費基盤研究(B)(2)09450196「低圧運転・共存物質存在下でのナノろ過膜の分離特性・物質移動機構の解明(山本和夫)」および奨励研究(A)09750634「逆浸透膜を用いた廃棄物処分場浸出水の処理における有害物質の阻止から見た膜の選択(浦瀬太郎)」の補助を受けて行ったものである。

参考文献

- 1)池田健一(1991):低圧逆浸透膜の開発と実用化, 膜, 16, 4, 223-232.
- 2)安原昭夫, 宇野由利子, 中杉修身(1993): 廃棄物埋立地浸出水中の化学成分, 環境化学, 3, 3, 539-547.
- 3)T. Urase, M. Salequzzaman, S. Kobayashi, T. Matsuo, K. Yamamoto, N. Suzuki(1997): Effect of high concentration of organic and inorganic matters in landfill leachate on the treatment of heavy metals in very low concentration level, Wat. Sci. Technol., 36, 12, 349-356.
- 4)K. Linde, A. S. Jonsson(1995): Nanofiltration of salt solution and landfill leachate, Desalination, 103, 223-232.
- 5)梶山吉則(1997): 逆浸透膜によるごみ浸出水の高度処理, 造水技術, 23, 1, 62-65.
- 6)R. Rautenbach, Th. Linn(1996): High pressure reverse osmosis and nanofiltration, a "zero discharge" process combination for treatment of wastewater with severe fouling and scaling potential, Desalination, 105, 63-70.
- 7)寺島泰, 尾崎博明(1997): 浸出水処理への膜分離法の適用, 廃棄物学会誌, 8, 7, 547-552.
- 8)安藤正典, 真柄泰基(1997): インド・西ベンガル州に起きた世界最悪のヒ素汚染, 資源環境対策, 33, 2, 113-122.
- 9)徳永修三(1997): 水中からのヒ素の除去技術, 水環境学会誌, 20, 7, 452-454.
- 10)J. J. Waypa, M. Elimelech, J. G. Hering(1997): Arsenic removal by RO and NF membranes, J. of American Water Works Assoc., 89, 10, 102-114.
- 11)C. Ratanatamskul, K. Yamamoto, T. Urase, S. Ohgaki (1996): Effect of operating conditions on rejection of anionic pollutants in the water environment by nanofiltration especially in very low pressure range, Wat. Sci. Tech., 34, 9, 149-156.
- 12)Y. Magara, T. Aizawa, S. Kunikane, M. Itoh, M. Kohki, M. Kawasaki, H. Takeuchi(1996): The behavior of inorganic constituents and disinfection by products in reverse osmosis water desalination process, Wat. Sci. Tech., 34, 9, 141-148.
- 13)木曾祥秋, 李 桿東, 北尾高嶺(1996): ナノフィルトレーション膜による農薬の分離, 水環境学会誌, 19, 8, 648-656.
- 14)尾崎博明, 金時浚, 寺島泰, 山田佳子(1995): 低圧逆浸透膜における溶質透過特性と焼却灰模擬浸出液の処理, 環境工学研究論文集, 32, 39-48.
- 15)河田一郎(1996): ポリアミド系超低圧逆浸透膜, 工業材料, Vol44, No6, 37-41
- 16)日本化学会編, 化学便覧, 基礎編Ⅱ(1996), 1042.
- 17)柴田康行(1997): ヒ素の形態別分析法, 水環境学会誌, 20, 7, 443-456.