P 762.2-56 : U 628.34

パルプ製造排水の凝集処理に関する研究 (第3報)

— リグニンの凝集機構 —

東京大学農学部 徐道太郎, 飯塚堯介, 中野準三

Studies on Coagulation Treatment of Spent
Water from Pulp Process (Part 3)

— Coagulation Mechanism of Lignin —

Michitaro Jo, Gyosuke Meshitsuka, Junzo Nakano

Faculty of Agriculture, University of Tokyo

Coagulation mechanism of lignin with $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ as a coagulant was investigated. Aluminium ion combines to acidic groups of lignin, such as sulfonic acid and carboxylic acid groups, and then aluminium polynuclear complexes and insoluble aluminium hydroxide are formed by pH adjustment in a state including lignin combined with aluminium ions. Floc thus formed becomes larger by binding each together, and readily precipitates.

ζ -Potential of floc measured by microelectrophoresis is generally considered to be the indicator for setting the best coagulation pH. However, in the case of lignin as pollutant, it is not easy to find the best coagulation pH by ζ -potential measurement, because its value changes remarkably with both coagulation pH and relative concentration of lignin. Lignin floc formed by coagulation with excessive amount of $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ shows the minimum value of ζ -potential at the best coagulation pH. On the other hand, ζ -potential of lignin floc formed with a small amount of $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ by the usual way increases simply with the increase of pH.

1. 緒 言

パルプ・紙製造排水の処理法として、凝集処理法は最も基本的な方法である。凝集処理は上・下水道での水処理法として古くから実用化されており、凝集機構に関しても多くの報告がある。河川水の汚濁質としては、カオリン、ベントナイトなどの粘土系濁質及び着色の原因となるフミン系濁質がある。これらの濁質を対象として、アルカリ滴定による凝集過程の検討¹⁾²⁾、電気泳動上の挙動^{3)~5)}、ゼータ電位の変化^{6)~9)}などから凝集機構が論じられている。パルプ・紙製造排水に関連しては、排水中のリグニンとの不溶性の塩の形

成¹⁰⁾及びキレート¹¹⁾などの報告があるが、動電学的な面からの研究はほとんどない。そこで本研究においては、パルプ・紙製造排水中の主要な汚濁成分であるリグニンをモデルとして、凝集フロックのゼータ電位を顕微鏡電気泳動法で測定することにより、パルプ・紙製造排水の凝集機構について新たな知見を加えることを目的とした。

2. 実 験

2.1 試 料

リグノスルホン酸塩 (LSA と略す); 市販針葉樹リグノスルホン酸塩の10%水溶液をセファデックスG-

* 本報をリグニンの研究第90報とする。

25 を用いたゲル汙過法により分別し、その高分子量区分のみを集めて試料とした。メトキシル基量は 12.1 %であった。

チオリグニン (TL と略す); 市販針葉樹チオリグニンをジオキサンに溶解し不溶部を汙別したのち、エーテル中に滴下沈殿させた。遠心分離により沈殿を単離しエーテルで 1 回、石油エーテルで 2 回洗浄したのち、乾燥して試料とした。メトキシル基量は 14.5 %であった。

塩素処理チオリグニン; TL を塩素水に懸濁させ、撈拌しながら室温で 1 時間処理した。塩素添加量は TL の重量当たり 70 %とした。処理液中の残存塩素を減圧下で除去し、濃縮・乾固して試料とした。

スルホメチル化チオリグニン (SMTL と略す); 老田らの方法¹²⁾によって調製した。TL 1.5 g、亜硫酸ソーダ 1.1 g 及びホルムアルデヒド 0.27 g を 20 ml 容オートクレープに採り、水を加えて全量を 15 ml にした。反応は 100°C で 1 時間及び 140°C で 2 時間の 2 種類の条件で行なった。反応終了後、処理液は陽イオン交換樹脂 (IR-120) を通したのち、遊離の亜硫酸を減圧下で除去した。更に残存する無機イオンを除去するために、セファデックス G-25 を用いたゲル汙過を行ない、流出液の所定の区分を濃縮・乾固して試料とした。得られた SMTL のスルホメチル化度は、前者の条件では 6.8 %, 後者の条件では 9.9 % で、それぞれを SMTL-I 及び SMTL-II とする。

2.2 凝集処理

凝集剤として硫酸アルミニウム及び硫酸第二鉄を使用した。LSA 及び SMTL は水溶液とし、TL 及び塩素処理 TL は 0.1 N カセイソーダ水溶液に溶解させたのち、pH 10.5 に調整して試料液とした。試料液を 200 ml のビーカーに入れ、所定量の凝集剤を添加し、カセイソーダ水溶液あるいは希硫酸水溶液で pH を調整し、全量を 100 ml とした。ジャーテスターで 1 分間急速撈拌したのち、5 分間緩速撈拌して凝集処理した。処理液は東洋汙紙 No. 5 C で汙過し、汙液の 280 nm の吸光度からリグニン除去率を求めた。

2.3 ゼータ電位

各種リグニン水溶液の凝集処理によって生成したフロックのゼータ電位を、Black¹³⁾ 及び丹保¹⁴⁾の方法に従って、顕微鏡電気泳動法による泳動速度から求めた。処理液の pH、電気伝導度、温度を測定したのち、ミキサーで凝集フロックを破壊して電気泳動用試料とした。セルにはブリッグスセルを用い、微細なフロック粒子が一定距離を移動するのに要する時間を、極性を変換してそれぞれ約 10 回測定し、その平均時間を

求めた。

$$\zeta = \frac{4\pi\mu}{D} \times \frac{l}{t} \times \frac{A}{iR_s} \times 9 \times 10^{10}$$

ζ : ゼータ電位 (mV) μ : 水の粘性 (Poise)
 D : 水の誘電率 l : 泳動距離 (cm)
 t : 泳動時間 (sec) A : セルの断面積 (cm²)
 i : 電流 (mA) R_s : 試料液の比抵抗 (ohm-cm)

3. 結果と考察

コロイド系の安定性・不安定性 (凝集性) を説明する際に、以前から二つの異なる考え方が存在してきた¹⁵⁾。第一は化学説ともいわれ、コロイドはその表面に無機あるいは有機のイオン性基 (解離性基) を有し、凝集剤とコロイドとの間の化学的相互作用によって凝集するという考え方である。第二は物理説あるいは電気二重層説といわれる考え方である。すなわち凝集剤の添加により、コロイド粒子表面の電気二重層がカウンターイオンの吸着が起こり、表面の電位が減少するとともに、電気二重層が圧縮されることによりコロイドの凝集が起こるという説である。後者については、その後多くの研究が行なわれ、現在では有力な考え方とされている。Black⁶⁾ あるいは丹保⁹⁾ は、カオリンあるいはベントナイト等の粘土系物質を濁質とした場合について、電気二重層中のゼータ電位と凝集性の関係を検討し、この考え方を支持している。

パルプ製造排水中には、多数の成分が混在しており、このような複雑な系では凝集のメカニズムを解析することは困難である。そこで本研究においては、排水中の主要成分であるリグニンを濁質のモデルとし、凝集性とゼータ電位の関係について検討した。

3.1 リグノスルホン酸塩の凝集機構

LSA 水溶液 (1,000 ppm) に 45, 75 及び 112.5 ppm の Al³⁺ を添加した場合について、LSA 除去率及びゼータ電位に及ぼす pH の影響を検討した (図 1)。Al³⁺ 添加量 45 ppm では LSA の除去率は非常に僅かであるが、75 及び 112.5 ppm では、pH 4.5~5.0 の範囲で 85~95 % の除去率を示す。一方ゼータ電位は Al³⁺ 添加量が異なるにもかかわらず、処理 pH に対してほぼ一定の傾向を示している。pH の上昇に伴ない電位は負に増加し、pH 6.0 付近で -50~-60 mV となり、それ以上の pH ではほぼ一定の値を示す。Al³⁺ の代りに Fe³⁺ を凝集剤として用いた結果を図 2 に示した。LSA の除去には Fe³⁺ は Al³⁺ に比べて多量の添加が必要であり、また最適凝集 pH は 3.5 付近である。処理 pH に対するゼータ電位の変

Fig. 1 Effect of pH on lignosulfonate removal and ζ -potential
 LSA : lignosulfonate, 1,000 ppm
 ○—○ Al^{3+} 45 ppm
 ●—● Al^{3+} 75 ppm
 □—□ Al^{3+} 112.5 ppm

化は、 Fe^{3+} 添加量の相違によってはほとんど変わらず、pH の上昇とともに電位は負の大きな値を示すようになる。これは Al^{3+} の場合とほぼ同様の傾向である。LSA 水溶液の凝集処理で認められた処理 pH に対するゼータ電位の変化のパターンは、カオリン、ベントナイトなどの粘土系物質、あるいはフミン質のような有機物を濁質として用いた場合に認められるパターン⁹⁾¹⁷⁾ とは著しく異なっている。すなわち、これらの濁質においては、ゼータ電位が低下してある範囲の電位（臨界ゼータ電位）に達した点において濁質の凝集除去が良好に行なわれ、それは最適凝集 pH とほぼ一致している。臨界ゼータ電位は濁質の大きさによっても異なるが、水道用水中の濁質では $-10 \sim -12 \text{ mV}$ ⁸⁾ であるとされている。 Al^{3+} 添加の場合の最適凝集 pH は 4.5~5.0 であるが、この pH でのゼータ電位の低下は認められなかった。この原因は前記濁質と異なり、LSA がスルホン酸基及びフェノール性水酸基を有する高分子電解質であるためと考えられる。

LSA とフロックを形成することなく、汙液中に残存しているアルミニウム量は、図 3 に示すように最適凝集 pH 付近で最も減少し、pH の上昇とともに徐々に増加する。この傾向は LSA の除去率の傾向とよく類

Fig. 2 Effect of pH on lignosulfonate removal and ζ -potential
 LSA : lignosulfonate, 1,000 ppm
 ○—○ Fe^{3+} 500 ppm
 ●—● Fe^{3+} 700 ppm

Fig. 3 Effect of pH on residual Al^{3+}
 Lignosulfonate : 1,000 ppm
 ○—○ Al^{3+} 75 ppm
 ●—● Al^{3+} 112.5 ppm

似しており、効果的にフロックが生成した場合ほど、残存するアルミニウム量が少なくなること示す。後藤ら¹⁷⁾はアルミニウム塩の溶解性について検討し、pH 5.8~7.0 の範囲でアルミニウム塩はすべて不溶性の水酸化アルミニウムになるとしている。しかし、水溶液中に LSA などの濁質が共存する場合、このような水酸化アルミニウムのフロック形成に大きく影響する

Fig. 4 Effect of pH on ζ -potential of coagulant

○—○ Al^{3+} 22.5 ppm
●---● Fe^{3+} 500 ppm

と考えられる。一般にアルミニウム塩水溶液の性状は、pH によって極めて多様に変化することが知られている。pH 4 以下では Al^{3+} として存在するが、pH が上昇すると $\text{Al}_6(\text{OH})_{15}^{3+}$, $\text{Al}_7(\text{OH})_{17}^{4+}$, $\text{Al}_8(\text{OH})_{20}^{4+}$, $\text{Al}_{13}(\text{OH})_{32}^{7+}$ などの多核錯体を形成し、また不溶性の水酸化アルミニウムにもなる。しかし、これらの物質の pH に対する存在割合については不明な点が多い。硫酸アルミニウムあるいは硫酸第二鉄単独で生成するフロックのゼータ電位を図 4 に示す。硫酸アルミニウムの場合 pH 4.0 で等電点となり、pH の上昇とともに正に逆転し、pH 4.5 を過ぎると徐々に減少し、pH 7.5 付近で二番目の等電点に達する。硫酸第二鉄の場合ゼータ電位は pH の上昇とともに負に変化し、pH 4.0 付近に等電点が存在する。図 4 から、これら二種類の凝集剤が LSA に対して良好な凝集性を示す pH 領域において、凝集剤自身のフロックは正の比較的大きなゼータ電位を有していることがわかる。このことは負の大きな表面電位を有する LSA の凝集処理において、LSA と凝集剤フロックとの化学的相互作用の寄与を示唆しているといえよう。

LSA の各種濃度における処理 pH とゼータ電位との関係を図 5 に示す。ここで用いた凝集処理条件は、図 1 に示した条件とは異なり LSA 濃度が非常に低い。 Al^{3+} 添加量も低い、LSA 濃度に対する Al^{3+} 量比を考えると、図 1 の条件に比較して Al^{3+} 量が圧倒的に多いことがわかる。LSA 濃度 12.5 ppm の場合、ゼータ電位は pH 4.4~5.0 の範囲で正に逆転している。pH 5.2 付近で再び負に逆転し、更に pH が高くなると僅かに負に増加する。LSA 濃度 25 及び 50 ppm の場合、pH 4.4 までは負に増加し、pH 4.4 を過ぎると減少し、pH 4.8 において極小を示す。更に pH が上昇すると急激に負に増加する。LSA 濃度 100 ppm

Fig. 5 Effect of pH of ζ -potential at various level of lignosulfonate concentration

LSA : lignosulfonate,

Al^{3+} : 22.5 ppm

□—□ LSA 12.5 ppm

■---■ LSA 25 ppm

○—○ LSA 50 ppm

●---● LSA 100 ppm

の場合においても、25 及び 50 ppm の場合とほぼ類似の傾向を示すが、pH 4.8 付近にショルダーが認められるにすぎず、図 1 に示した pH とゼータ電位とのパターンに近づく。また、同一 pH でのゼータ電位の値は、LSA 濃度が高くなるに従って負に増加している。このことはフェノール性水酸基及びスルホン酸基量の増加による、負の荷電の増大に起因していることは明らかである。図 5 の処理条件はいずれの場合も LSA 量に対して十分な Al^{3+} 添加量となっている。そのため良好な凝集は pH 4.4~7.5 と図 1 の場合に比較して非常に広い範囲で認められ、前述したゼータ電位の変化と凝集性との関連が明瞭ではなかった。しかし、図 5 においてゼータ電位が極小値を示した pH 4.8 付近が、LSA 濃度が高い場合（図 1）において最適凝集 pH となっていることは、LSA の凝集機構を考えるうえで非常に興味深い結果であるといえる。図 6 は LSA 量を一定（100 ppm）とし、 Al^{3+} 添加量を変化させた場合のゼータ電位の挙動を示す。図 4 及び 5 から予想されるように、正の荷電を有する Al^{3+} の増加によって、凝集フロックのゼータ電位は負から正に逆転する。

以上の結果、硫酸アルミニウムによる LSA の凝集機構は次のように結論できる。

(a) LSA 水溶液に硫酸アルミニウムを加えると、LSA 中のスルホン酸基 (Na あるいは Ca 塩) で Al^{3+} との間にベース交換が起こり¹⁸⁾、スルホン酸アルミニ

Fig. 6 Effect of the amount of added Al^{3+} on ζ -potential
Lignosulfonate : 100 ppm, pH 4.80

ウム塩が生成する。続いてカセイソーダで pH を調整した段階で、アルミニウムの多核錯体イオンあるいは不溶性の水酸化アルミニウムフロックが形成される。この場合アルミニウムフロックは、LSA 中のスルホン酸基においてベース交換した Al^{3+} を含んだ状態でも形成されると考えられる。生成したアルミニウム多核錯体イオンは、LSA あるいは LSA を含むフロック表面の電位の減少に寄与し、その結果ゼータ電位が減少する。表面電位の低下によりフロックどうしの反発が減少し、van der Waals 力により一層大きなフロックを形成して沈殿するといえる。

(b) Al^{3+} 添加量に比べて LSA 濃度が高い場合、LSA の表面にアルミニウム多核錯体イオンや水酸化アルミニウムフロックが吸着し、それらが別の LSA を吸着して、図 7 に示すような中間に正の荷電を持つアルミニウム多核錯体イオンや不溶性の水酸化アルミニウムをはさんだフロックを形成する。このようにして生成したフロックの表面電位は LSA 中のフェノール性水酸基及びスルホン酸基のために、負の大きな値になると考えられる。

(c) Al^{3+} 添加量に比べて LSA 濃度が低い場合、生成するフロックの表面には、正荷電を持つアルミニウム多核錯体イオンが吸着されているため、ゼータ電位は LSA 濃度によって負又は正の小さい値となると考えられる。

3.2 チオリグニンの凝集機構

本研究に使用した TL は、市販 TL 中に含まれる炭水化物、抽出物及び低分子量 TL を除去したものであり、未晒クラフトパルプ洗浄排水中のリグニンモデルとした。塩素処理 TL はクラフトパルプ製造排水で最も汚濁負荷の大きい、漂白時のアルカリ抽出排水中のリグニンモデルとして用いた。すなわち塩素処理 TL は、0.1 N カセイソーダ水溶液に溶解させ、次の

Fig. 7 Tentative structure of lignosulfonate-aluminium floc
○ : Lignosulfonate
● : Aluminium floc

Fig. 8 Effect of pH on removal of thiolignin and Cl_2 treated thiolignin
TL : thiolignin, 1,000 ppm
 Cl_2 -TL : Cl_2 treated thiolignin, 1,000 ppm

○—○ TL, Al^{3+} 22.5 ppm
●—● TL, Al^{3+} 45 ppm
×—× TL, Al^{3+} 67.5 ppm
△---△ Cl_2 -TL, Al^{3+} 45 ppm
▲---▲ Cl_2 -TL, Al^{3+} 67.5 ppm

で pH 10.5 に調整したものを試料として凝集処理を行なった。TL 及び塩素処理 TL は LSA と異なり、強力な解離基を持たないため、硫酸アルミニウム無添加の状態でも pH 3.0 以下では懸濁を生じる。図 8 に示したように、TL は pH 5.0 以下ではいずれの Al^{3+} 添加量でも 95% 以上の除去率を示すが、更に高い pH 領域では除去率が低下する。また、このように高い pH 領域では、 Al^{3+} 添加量が多いほど TL の除去率は良好であり、有効な凝集 pH が広がっている。

Fig. 9 Effect of pH on ζ -potential of coagulated thiolignin and Cl_2 treated thiolignin

Thiolignin : 1,000 ppm

Cl_2 -TL : Cl_2 treated thiolignin, 1,000 ppm

○—○ Al^{3+} 22.5 ppm

●—● Al^{3+} 45 ppm

×—× Al^{3+} 67.5 ppm

△---△ Cl_2 -TL, Al^{3+} 45 ppm

▲---▲ Cl_2 -TL, Al^{3+} 67.5 ppm,

塩素処理 TL は TL に比較して除去率が低く、最適凝集 pH は Al^{3+} 45 ppm で pH 4.0, Al^{3+} 67.5 ppm で pH 4.0~5.0 に認められる。塩素処理 TL において、LSA の場合に認められたように最適凝集 pH が存在することは、塩素処理によるカルボキシル基の生成、あるいはカセイソーダにより二次的に変質して生成した解離性基の存在に起因すると考えられる。また、塩素処理 TL の除去率が TL のそれに比較して約 10~15% 低いことは、塩素処理によって生成した低分子量 TL の凝集除去が困難なためであろう。TL 及び塩素処理 TL の凝集フロックのゼータ電位と処理 pH との関係を図 9 に示す。処理 pH の上昇とともにゼータ電位は徐々に減少し、pH 4.0 付近で極小値を示す。なお、TL の Al^{3+} 添加量 67.5 ppm の場合には、負から正に荷電の逆転が認められている。更に pH が上昇すると急激に負に電位が増加し、pH 7.0 付近で $-60 \sim -65$ mV に達する。この値は LSA の場合に得られた値とほぼ同じである。このことは TL 及び塩素処理 TL には LSA におけるスルホン酸基のような強力な解離基は存在しないが、フェノール性

Fig. 10 Effect of pH on sulfomethylated thiolignin removal and ζ -potential

TL : thiolignin, 500 ppm,

SMTL : sulfomethylated thiolignin, 500 ppm

○—○ TL

●---● SMTL-I (sulfonic group : 6.8%)

□—□ SMTL-II (sulfonic group : 9.9%)

水酸基あるいはカルボキシル基などが多量に存在するために、水溶液中で強く負に荷電していることを示している。pH 3.0 以下での凝集処理では、 Al^{3+} として存在するアルミニウムが TL の表面電荷を中和することにより、低い値のゼータ電位を示す。pH 4.0 以上においてアルミニウムは、凝集に一層有効な多価のアルミニウム多核錯体イオンあるいは不溶性の水酸化アルミニウムフロックを形成する。一方 TL 及び塩素処理 TL 中の解離基の解離もこの pH 付近から徐々に始まり、TL 及び塩素処理 TL 表面の負電荷は増加する。このようなリグニンの表面電荷と、凝集剤自体の表面電位との関連から、凝集フロックのゼータ電位は pH 4.0 付近で極小を示し、それ以上の pH では急激に負に増大しているといえる。また、図 8 において TL 及び塩素処理 TL のゼータ電位は、 Al^{3+} 添加量の増大によって明らかに減少している。このような現象は粘土系濁質やフミン質において一般的に認められている傾向であるが、先に述べた LSA の場合

においては、その濃度に著しく依存していた。すなわち、LSA 濃度の大きい場合は Al^{3+} 添加量によらずほぼ一定のゼータ電位を示した(図1)。このようなリグニン試料による相違は、リグニン中に存在する官能基の性状の相違、特に LSA に存在するスルホン酸基に起因すると考えられる。

TL にスルホメチル基を導入した SMTL の凝集挙動を図10に示す。スルホメチル化反応は、リグニン側鎖においても若干起こるものの、主としてフェノール性水酸基のオルソ位に起こることが知られている¹²⁾。従って、主として側鎖 α 位にスルホン酸基を有する LSA とは、結合位置及び分子量の相違から同一凝集挙動を示すとは考えにくい、凝集フロックのゼータ電位に及ぼすスルホン酸基の影響を検討するには十分なモデルであると考えられる。凝集除去率は SMTL-I (スルホメチル化度 6.8%) が SMTL-II (スルホメチル化度 9.9%) に比べて高く、また SMTL-II では pH 4.3 に最適凝集 pH が存在する。SMTL-I の処理 pH に対するゼータ電位の変化は pH の上昇とともに減少し、pH 4.3 で極小値に達したのち急激に増大し、TL に類似したパターンを示す。SMTL-II では pH の上昇とともに単調に負に増大し、この変化のパターンは LSA に極めて良く似ている。このことから TL 及び塩素処理 TL と LSA の間に認められる凝集フロックのゼータ電位の相違は、主として LSA 中のスルホン酸基に起因しているといえる。

以上の結果から TL 及び塩素処理 TL の凝集機構は以下のように結論できる。

(a) pH 3.0 以下での凝集処理では、アルミニウムは主として Al^{3+} として存在し、低 pH のために懸濁状態にある TL の表面電荷を中和し、凝集を促進する。

(b) pH 4.0 以上での凝集機構は LSA のそれと同様である。なお、この場合 TL 及び塩素処理 TL 中の解離基において、 Al^{3+} との間にベース交換が起こっていると考えられる。

(c) TL 及び塩素処理 TL と LSA の間のゼータ電位の相違は、主として LSA 中のスルホン酸基に起因する。

4. 総 括

パルプ製造排水中の主要な汚濁成分であるリグニンを濁質のモデルとし、硫酸アルミニウムを凝集剤として用いた場合の凝集機構について検討した。以下に得られた結果を総括する。

添加されたアルミニウムイオンは、まずリグニン中のスルホン酸基等の酸性基においてベース交換をする。

pH 調整によりこれらのアルミニウムイオンを含んだ状態で、アルミニウム多核錯体イオンや不溶性の水酸化アルミニウムが形成され、他のリグニン分子を吸着し、より大きなフロックを形成し沈殿すると考えられる。

通常の凝集処理においては、最適凝集 pH において凝集フロックのゼータ電位が最小となることが知られている。しかしながら、リグニンの凝集処理においてはリグニン濃度と凝集剤添加量によって、凝集フロックのゼータ電位は極めて異なった挙動を示す。凝集剤添加量に比較してリグニン濃度が高い場合、生成するフロック表面にはリグニン分子が比較的多量に存在し、そのため最適凝集 pH においてもゼータ電位は負の大きな値を示す。一方凝集剤添加量が高い場合には、最適凝集 pH においてゼータ電位が極小値を示すことが認められた。以上の結果から、凝集処理における最適凝集 pH をゼータ電位の面から検討する場合、濁質の濃度及び性質を十分考慮する必要があるといえる。

(受理 51. 7. 7)

文 献

- 1) W.Stumm, J.J.Morgan : J. Am. Water Works Assoc., **54**, 971 (1962)
- 2) W.Stumm, C.R.O'Melia : ibid., **60**, 514(1968)
- 3) E.S.Hall, R.F.Packam : ibid., **57**, 1149(1965)
- 4) 後藤克己, 四ツ柳隆夫, 永山政一 : 日化誌, **72**, 1871 (1969)
- 5) 四ツ柳隆夫, 岩瀬政吉, 後藤克己 : ibid., **72**, Dence 1932 (1969)
- 6) A.P.Black, C.L.Chen : J. Am. Water Works Assoc., **57**, 354 (1965)
- 7) A.P.Black, C.L.Chen : ibid., **59**, 1173 (1967)
- 8) 丹保憲仁 : 水道協会雑誌, **361**, 2 (1964)
- 9) 丹保憲仁 : ibid., **365**, 25 (1965)
- 10) D.J.Benett, C.W.Dence, F.-L. Kung, P. Luner, M. Ota : Tappi, **54**, 2019 (1971)
- 11) 鮫島一彦, 住本昌之, 近藤民雄 : 木材誌, **20**, 21 (1974)
- 12) 老田靖, 中野準三, 右田伸彦 : ibid., **12**, 239 (1966)
- 13) A.P.Black, A.L.Smith : J. Am. Water Works Assoc., **54**, 926 (1962)
- 14) 丹保憲仁 : 水道協会雑誌, **363**, 22 (1964)
- 15) Committee Report : J. Am. Water Works Assoc., **63**, 99 (1971)
- 16) R.L.Williams : ibid., **57**, 801 (1965)
- 17) 後藤克己 : 日化誌, **80**, 349 (1960)
- 18) 徐道太郎, 飯塚亮介, 中野準三 : 紙パ技協誌, **28**, 604 (1974)