

新規下水処理プロセスの開発を目的とした オゾン処理の性能評価

京都大学大学院工学研究科 水野 忠雄

1. はじめに

1.1 背景

我が国でも広く採用されている生物による水浄化機能を活用した活性汚泥法を中心とする下水処理プロセスは、浮遊物質(SS)、生物化学的酸素要求量(BOD)の除去、消毒などの機能を有し、公共用水域の水質汚濁の防止と水環境保全の一翼を担っている。一方で、富栄養化防止の観点から、窒素やリンの除去が求められたり、未規制の微量化学物質などの生態系への影響が懸念されたり、二枚貝などを介してヒトが摂取する可能性があるノロウイルスのような病原微生物のヒトへの健康影響が懸念されるなど、これまで想定してこなかった新たな課題も明らかとなってきた。昨今では、下水道および終末下水処理場には、水辺環境の保全やさらなる水辺環境の改善、再生水利用を通じた水資源開発などにも期待が寄せられており、水質及び安全性の向上を目的として、最終沈殿池後段にオゾン処理、紫外線処理や促進酸化処理を適用したり、適用のための研究が進められている。一方で、活性汚泥法を用いると余剰汚泥の発生があり、汚泥の適切な処理・処分も課題となっている。余剰汚泥は、バイオマスとしての有効利用も進められているが、初沈汚泥と比べると含有する有機分率が低く、タンパク質を主要有機物とするため、ガス発生効率は低い。

1.2 想定する新規下水処理プロセス

以上のような背景から、余剰汚泥を発生せず、全有機炭素(TOC)や化学的酸素要求量(COD)などの指標で表される有機物の除去が可能な処理方法としてオゾン処理及びオゾン/過酸化水素を用いた促進酸化処理を想定し、これらを中心とした物理・化学処理によって構成されるプロセスを、新たな下水処理プロセスとして提案することを考えた。具体的なプロセスの主な基本単位操作は、SSの除去を目的とした「高効率固液分離部」、本プロセスの中心的な役割を果たす「オゾン/促進酸化処理部」、および更なる高度処理、資源回収、有害物質除去を目的とした「オプション部」である。本研究では後述するように、「オゾン/促進酸化処理部」の性能評価を行うが、その他の各単位操作自体も必ずしも確立された方法が存在するわけではなく、すべての単位操作について、既存のものについては性能改善による有用性の向上、さらには新たな技術開発の促進も意図している。例えば、「高効率固液分離部」では、十分なSS除去性能を有する技術が確立されることで、「オゾン/促進酸化処理部」への負荷が軽減されるとともに、回収可能なSS量が増加するため、メタン発酵におけるエネルギー回収率の向上といった、単位操作としての有用性の向上が見込める。「オゾン/促進酸化処理部」では、必要水質に応じた制御や自動化の技術開発、処理槽としての反応速度を上昇させるための装置開発への発展が期待できる。また、もともと徹底した有機物の除去を目的に適用を想定しているため、多くの微量化学物質や病原微生物の除去・不活化を同時に達成が可能と考えられるため、二次処理水等に対する付加的な単位操作とは異なる有用性を有することとなる。「オプション部」では、更なる高度処理の必要性、資源回収、有害物

質除去などの目的に応じた技術開発を促す。具体的には、活性炭、イオン交換剤、吸着剤、触媒などが考えられるが、このような物理・化学的な操作によってオプション部を運転できれば、例えば富栄養化の問題が発生する場合には、オプション部において窒素やリンの除去を行い、貧栄養の問題が生じる場合には、敢えてオプション部を起動しないなど、空間的な適用条件のみならず、時間的な適用条件にも柔軟に対処しうるプロセスを組むことが可能になると考えられる。

1.3 本研究の目的

先述したように二次処理水へのオゾンの適用は行われているが、流入下水へのオゾン処理の性能評価はほとんどなされていないため、本研究ではまず、オゾン処理/促進酸化処理の性能評価を行うこととした。主な対象水質項目としては、TOCの除去・低減と、その過程における低分子有機物の生成・分解(有機物の質変換)、および窒素化合物の質変換とし、オゾン消費量(必要オゾン量)を指標として評価した。また、微量汚染物質の除去、および病原微生物の不活化についても、SSの影響も含めて評価を行った。

2. 実験方法

2.1 実験装置

本研究で用いた実験装置の概要を図1に示す。実験装置の主な構成要素は、PSA オゾン発生器(SGA-01A-PSA4、住友精密株式会社)、オゾンガスモニター(EG-600、荏原実業株式会社)、ガス流量計(RK-1350V、コフロック株式会社)、反応器、スターラー、及びペリスタルティックチューブポンプ(MP-1000、東京理科器械株式会社)である。反応器はアクリル製で底面積 254 cm²の円筒形であり、実験時には有効水深 19.7 cm、すなわち有効容積 5 Lとして使用した。本研究では、オゾン処理性能として各種水質項目と必要オゾン量との関係を明らかにすることを目的としており、オゾンガスを連続的に供給する半回分式の運転とした。そのため、オゾンガスを供給する散気部は反応器底部に設置し、孔径 100~120 μmのものを使用した。オゾンの収支をとるために、オゾンガス濃度はオゾンガスモニターによって測定を行い、データロガー(GL220、グラフテック株式会社)にて1分間隔でデータの収集を行った。オゾンガスモニターは、実験日ごとに校正を行い、あらかじめ所定の流量及び濃度でオゾンを発生させておき、反応器にオゾンを導入するように流路を変更することで実験開始とするとともに、同じオゾンモニターで排出オゾンガス濃度の測定が可能となるようにした。オゾン/過酸化水素の促進酸化処理を行う場合には、過酸化水素を連続的に注入する様式とし、過酸化水素注入のために、ペリスタルティックチューブポンプを用いた。実験時には、過酸化水素の注入の有無にかかわらず、常に攪拌を行った。

2.2 分析項目及び方法

本研究では、オゾンの収支をとるために液相及び気相オゾンともに測定を行った。液相(溶存)オゾンはインジゴ吸光光度法¹⁾で、気相(ガス)オゾンはよう素滴定法¹⁾により校正を行ったオゾンガスモニターにて測定を行った。また、過酸化水素はDMP法²⁾によって測定を行った。全有機炭素及び無機炭素の測定には、全有機炭素計(TOC-L、株式会社島津製作所)を用いた。なお、全有機炭素の測定方法としてはNPOC法を用いた。有機物の酸化状態を明らかにすることを目的として、オゾン処理過程における最終産物と考えられる酢酸、ギ酸、及びシュウ酸の定量を、電気伝導度検出によるイオンクロマトグラフ法を用いて行った(サーモフィッシャーサイエンティフィック株式会

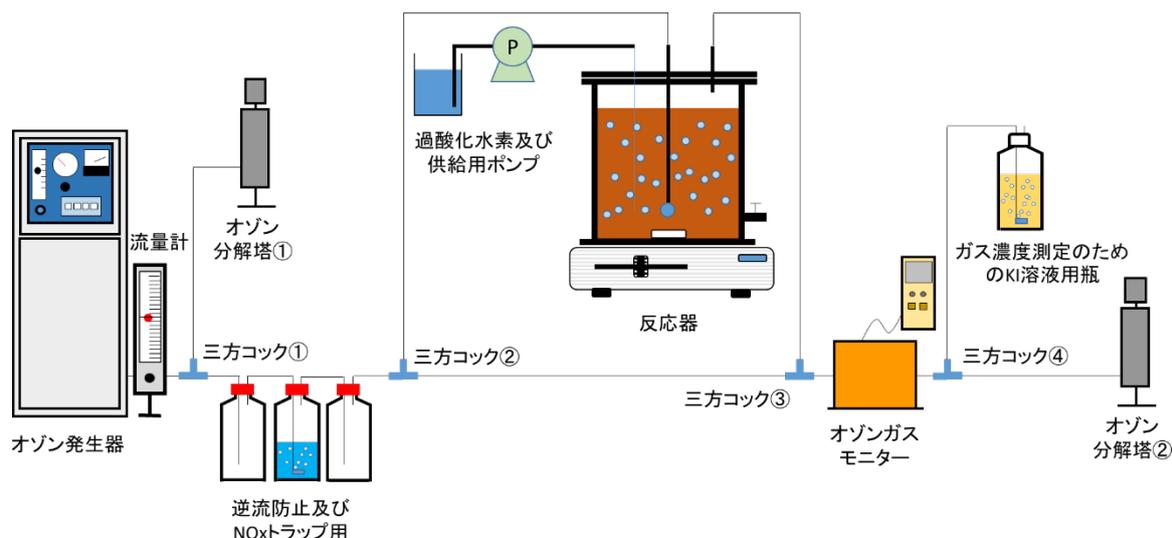


図1 実験装置概要

社)。同じく、窒素成分としての亜硝酸イオン、硝酸イオンの定量についても電気伝導度検出によるイオンクロマトグラフ法を用いた。全窒素及びアンモニア態窒素については、それぞれ銅-カドミウムカラム還元-N-(1-ナフチル)エチレンジアミン吸光光度法及びインドフェノール青吸光光度法を適用したオートアナライザー(BL-TEC 株式会社)を用いて測定を行った。SSはガラス繊維ろ紙法で、大腸菌は培養法にて測定を行った。個別の化学物質として、アセトアミノフェン、カフェイン、ケトプロフェン、及びDEETを選定し、Oasis HLBカートリッジ(Waters)による固相抽出の後、高速液体クロマトグラフ-質量分析法(LC/MS/MS)(株式会社島津製作所)によって定量を行った。なお、大腸菌及び4種の化学物質に関しては、所定の濃度になるように実験対象水に添加を行い実験に供した。pHは、pH/DO METER D-55(電極: 9625-10D)(ともに株式会社堀場製作所)を用いて測定した。紫外/可視吸光度の測定は、紫外可視近赤外分光光度計(UV-1800、株式会社島津製作所)によって行った。

2.3 対象水

実験対象水として、琵琶湖・淀川流域に位置する下水処理場の最初沈殿池越流水を用いた。表1に、有機物の除去及び窒素化合物の質変換の評価を目的とした際に使用した実験対象水の水質を示す。これらは、採水後直ちに実験室にて、ろ紙(GF-B、Whatman)にてろ過を行ったもので、すべて溶存態の成分を表している。また、本検討は溶存態成分の水質変換を評価することを目的に実験を行った。有機物としてのTOCは20.9~26.3 mgC/L、全窒素TNは21.8~30.1 mgN/L、アンモニア態窒素は14.7~23.5 mgN/Lと標準的な下水であったと言える。

表2には、SSの影響も含めた大腸菌及び化学物質の除去を目的とした際に使用した実験対象水の水質を示す。SSを含む試料については、採水した最初沈殿池越流水をそのまま使用した。SSを含まない試料については、上記と同様にろ紙にてろ過したものをを用いた。なお、大腸菌及び4種の化学物質は実験開始前に表2の濃度となるように添加した。

表 1 有機物除去及び窒素化合物の質変換評価を目的とした対象水の水質

水質項目	単位	Run				
		1	2	3	4	5
pH		7.1	7.3	7.3	7.4	7.4
UV ₂₅₄	cm ⁻¹	0.623	0.462	0.334	0.335	0.335
UV ₄₅₄	cm ⁻¹	N. A.	0.069	0.034	0.033	0.033
UV ₆₀₀	cm ⁻¹	0.070	0.041	0.022	0.020	0.020
TOC (NPOC)	mgC/L	26.3	21.9	26.1	20.9	23.9
IC	mgC/L	45.4	42.0	38.2	39.5	37.9
CH ₃ COOH	mgC/L	0.0	0.0	0.0	0.0	0.2
HCOOH	mgC/L	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
(COOH) ₂	mgC/L	0.0	0.0	0.0	0.2	0.2
TN	mgN/L	30.1	21.8	23.5	21.4	28.9
NH ₄ ⁺ -N	mgN/L	23.5	17.2	15.9	14.7	20.7
NO ₂ ⁻ -N	mgN/L	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
NO ₃ ⁻ -N	mgN/L	0.0	0.1	0.2	0.0	0.2

表 2 大腸菌及び化学物質の除去を目的とした対象水の水質

水質項目	単位	Run
		6
pH		7.0(SSなし)/7.2(SSあり)
TOC (NPOC)	mgC/L	24.5(SSなし)/31.1(SSあり)
IC	mgC/L	38.1
SS	mg/L	0(SSなし)/44(SSあり)
大腸菌*	CFU/mL	1.8x10 ⁶
アセトアミノフェン*	μg/L	16
カフェイン*	μg/L	45
ケトプロフェン*	μg/L	5.6
DEET*	μg/L	1.9

*実験開始前に添加

2.4 実験条件

実験条件としてのオゾン注入条件を表3に示す。

表3 オゾン注入条件

対象水量	5 L
オゾンガス濃度	100 mg/L
オゾンガス流量	1 L/min.

また、過酸化水素の注入条件を表4に示す。過酸化水素の注入は、原液として、1 g/L、2 g/L、4 g/Lを作成し、反応器に1 mL/min.を基準として注入した。表4には、実際に注入した質量から算出した過酸化水素供給速度を示す。

表4 過酸化水素注入条件 (mg/L/min.)

Run	O ₃	O ₃ /H ₂ O ₂		
		1 g/L	2 g/L	4 g/L
1	-	-	-	-
2	-	0.18	0.37	0.75
3	-	0.19	0.37	-
4	-	0.15	0.29	-
5	-	0.20	0.39	-

3. 結果及び考察

3.1 有機物

NPOC法で測定した全有機炭素濃度の経時変化を図2に示す。特筆すべきは、全有機炭素濃度はオゾン単独処理、及びオゾン/過酸化水素処理ともに初期に上昇した。この原因は定かではないが、可能性の一つとして、触媒を用いた680℃の燃焼法による有機炭素測定では燃焼せずに検出されない物質が、オゾン等との酸化反応によって、親水化及び低分子化することで燃焼しうる物質へと変換したことが考えられる。表5にも

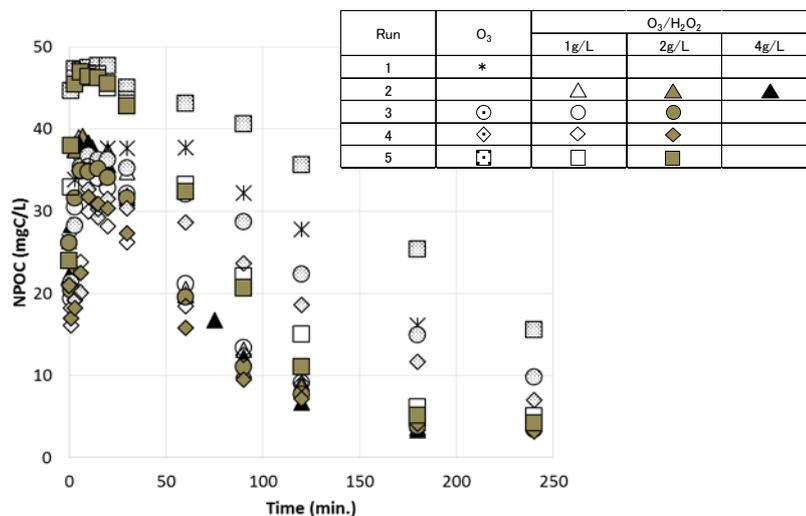


図2 全有機炭素濃度の経時変化

表 5 初期全有機物濃度と処理時における最高全有機物濃度

Run	初期 NPOC (mg/L)	最高 NPOC (mg/L)	濃度上昇幅 (mg/L)
1	26.3	37.7	11.4
2	21.9	39.1	17.2
3	26.1	36.8	10.7
4	20.9	32.7	11.8
5	23.9	47.7	23.8

示す通り初期の分析値としての全有機炭素濃度は、20.9～26.3 mgC/L であったが、各 Run において検出された最高濃度は、32.7～47.7 mgC/L で、濃度上昇幅は、10.7～23.8 mgC/L と倍程度の濃度になることもあった。その後は、濃度は低下し、オゾン単独処理でも、処理時間 240 分の時点で、7.0 mgC/L まで除去可能であった (Run4)。同じ対象水について、オゾン/過酸化水素処理では、オゾン処理よりも低い濃度まで除去が可能で、3.2 mgC/L まで除去されていた。ただし、処理時間 180 分から 240 分においては、濃度の低下が少なく、最大でも 1 mgC/L 程度で、ほとんど除去されない場合もあった。

各態有機物として測定した酢酸、ギ酸、及びシュウ酸の炭素換算濃度の経時変化は、多くの実験において同様の傾向が得られ、またオゾン単独処理とオゾン/過酸化水素処理における傾向に違いが認められた。

酢酸は、処理初期に濃度が急上昇し、30 分以降に低下が認められた。オゾン単独処理でも低下は認められたが、オゾン/過酸化水素処理では、低下の程度が大きく、90～180 分以降ではほぼゼロとなっていた。酢酸は、3 つの低級カルボン酸の中で蓄積時の濃度が最も高かった。

ギ酸は、処理初期に濃度が急上昇し、30 分程度まで上昇した。その後は、ほぼ一定になる場合と濃度が低下する場合があった。ギ酸は、3 つの低級カルボン酸の中で蓄積時の濃度が最も低かった。

シュウ酸は、処理初期に濃度が急上昇し、その後、オゾン単独処理では濃度の低下がない場合がほとんどで、ほぼ一定の値をとった。一方、オゾン/過酸化水素処理では処理 90 分程度から濃度が低下した。

有機炭素濃度の収支の例として促進酸化処理条件である Run5-3 について図 3 に示す。ここで全有機炭素濃度は、処理における上昇時の最大濃度を初期からの濃度として扱っている。概ねどの条件でも同様の結果が得られており、まず、未同定有機炭素成分として評価される有機物濃度が低下し、その後、生成した酢酸濃度の低下、ギ酸濃度の上昇と蓄積、シュウ酸濃度の上昇と低下を伴いつつ、未同定有機炭素成分濃度も低下することで、全有機炭素濃度は低下していた。オゾン単独処理の場合には、先にも述べたように、シュウ酸の蓄積が認められた。

オゾン消費量に対して NPOC 濃度を整理しなおした結果を図 4 に示す。先述した通り、NPOC 法で検出される有機物濃度は上昇するが、その間に消費されたオゾンは、Run1 で 102.6 mg/L、それ以外の条件では、10.0～32.9 mg/L であった。また、オゾン消費量としては 400 mg/L 程度、有機物濃度としては 3～5 mg/L 程度になるとオゾン消費量が増えてもほとんど有機物が除去されていないことがわかる。

単位有機物を除去するために必要となるオゾン量を求めることを目的として整理した、有機炭素除去量とオゾン消費量との関係を図 5 に示す。オゾン処理、オゾン/過酸

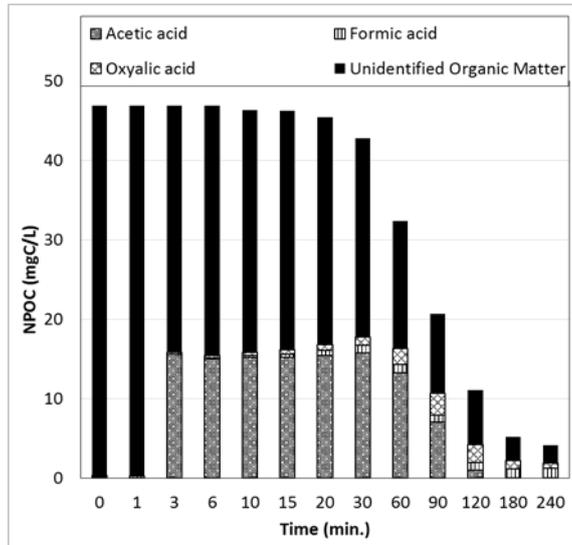


図3 全有機炭素濃度の収支の例 (Run5-3)

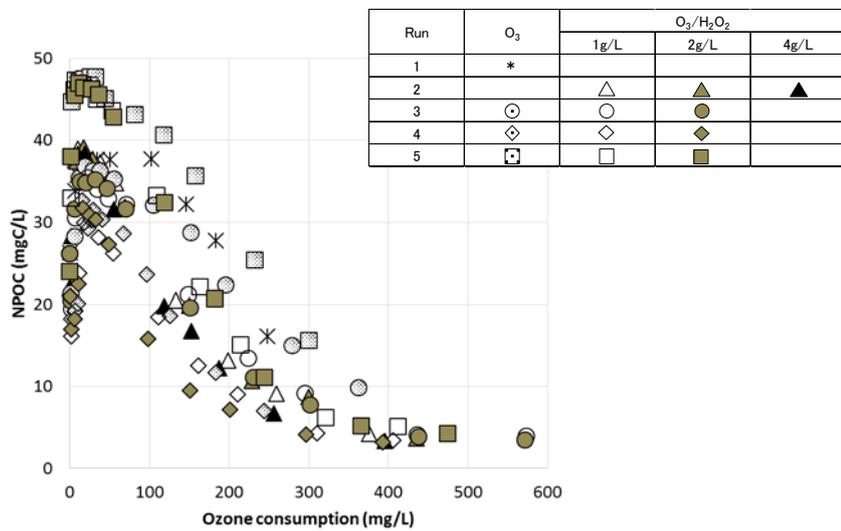


図4 オゾン消費量と全有機炭素濃度の関係

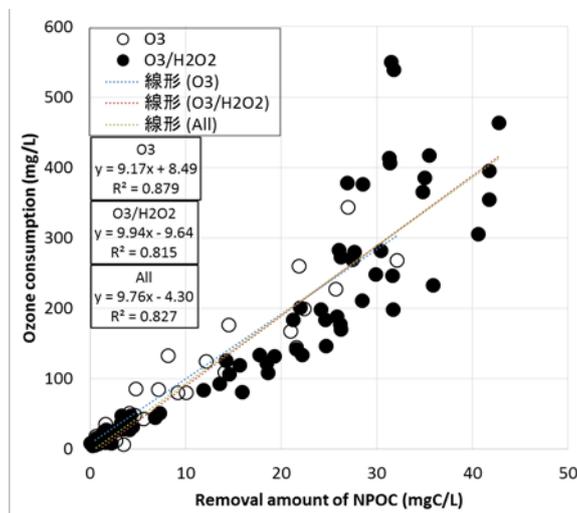


図5 有機炭素除去量とオゾン消費量の関係

化水素処理によらず、それほど大きな違いはなかった。全体で見ると、1 mgC の有機物を除去するのに必要なオゾン量は 9.8 mgO₃であった。ただし、同じ対象水では、促進酸化処理の方が多くの有機物が除去されていた。また、オゾン消費量も多くなっていた。すなわち、過酸化水素を併用した促進酸化処理の効果としては、単位有機物を除去するために必要とされるオゾン量は大きくは変わらないものの、単位時間あたりに利用されるオゾンの量を増加させるとともに、増加した利用可能オゾンによって、同様の効率で有機物をさらに除去する効果であったと考えられる。

3.2 窒素化合物

全窒素(TN)濃度については、ほぼ変化がなく、脱窒は起こっていなかった。

アンモニア態窒素濃度の経時変化を図 6 に示す。処理初期に最大で 2.2 mgN/L とわずかに濃度上昇が認められた。これは、有機態窒素から生成したものと考えられる。その後は、徐々に濃度が低下し、240 分の処理で最大 8.1 mgN/L の濃度低下であった。

亜硝酸態窒素濃度については、処理初期にわずかに上昇したが、濃度としては非常に低く、0.06 mgN/L 以下の範囲であった。

硝酸態窒素濃度の経時変化を図 7 に示す。処理時間とともに徐々に蓄積が認められた。

全窒素については、先述の通り概ね濃度としての低減はなく、窒素の収支は保存されていると考えられたが、若干のばらつきがあったため、ここでは、有機態窒素としての評価は行わなかった。ただし、アンモニア態窒素の酸化によっては最終的には硝酸態窒素として検出されると考えられるため、また亜硝酸態窒素濃度が非常に低かったため、低減したアンモニア態窒素濃度と蓄積した硝酸態窒素濃度の関係について図 8 に整理した。ここでは、最大濃度を示したアンモニア態窒素を用いて差分をとっている。低減したアンモニア態窒素濃度と蓄積した硝酸態窒素濃度がほぼ、1:1 であるため、初期に生成したアンモニア態窒素を含め、ほぼ酸化されたアンモニア態窒素が硝酸態窒素として蓄積していると考えられた。

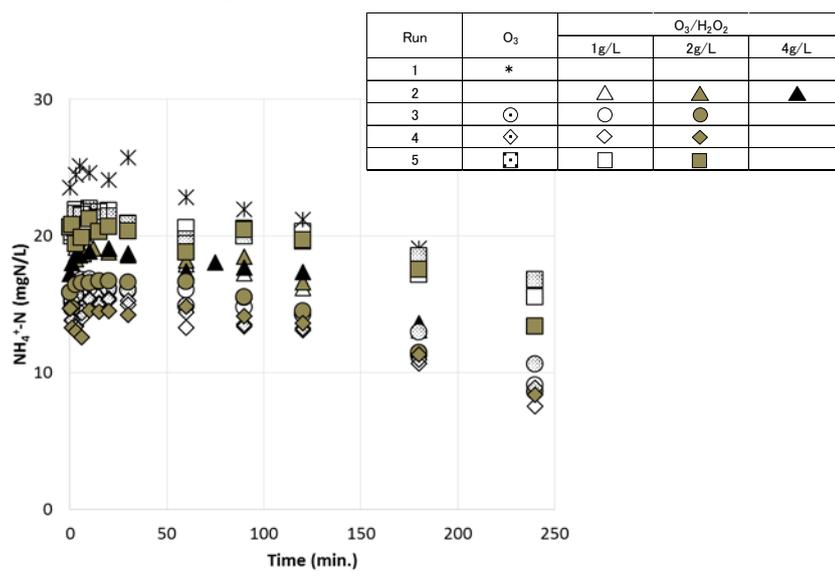


図 6 アンモニア態窒素濃度の経時変化

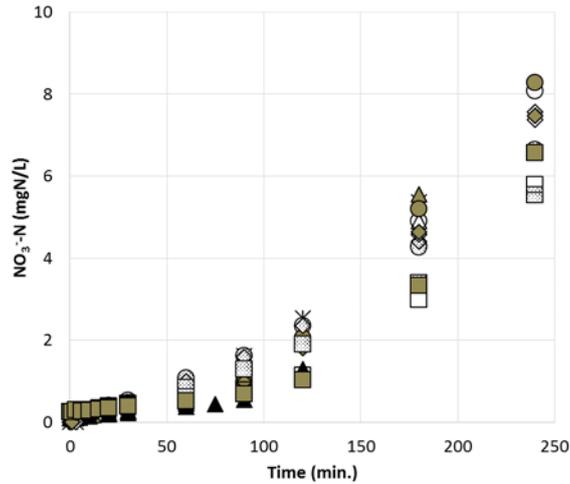


図 7 硝酸態窒素濃度の経時変化

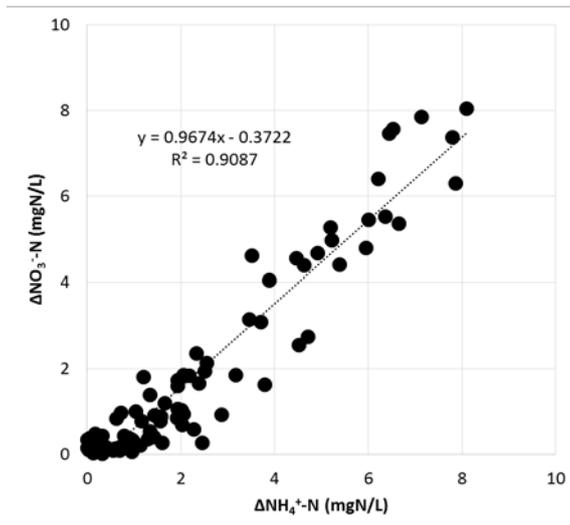


図 8 低減したアンモニア態窒素濃度と生成した硝酸態窒素濃度の関係

3.3 大腸菌及び化学物質

オゾン消費量と大腸菌の不活化率との関係を図 9 に示す。ここでは、SS の有無による影響についても評価を行った。若干データにばらつきはあるものの、SS を含有しない条件では、オゾン消費量 15 mg/L 程度で 4log 以上の不活化率が得られた。また、SS を含有する条件においても、オゾン消費量 15 mg/L 程度で 3log 程度の不活化率があると考えられた。有機物の節でもまとめた通り、徹底した有機物の除去を目的とした場合、添加するオゾン量は数百 mg/L 程度になるため、このような処理条件においては、十分な不活化が達成できると考えられる。

オゾン消費量と 4 種の化学物質の残存率との関係を図 10 に示す。これら 4 種の化学物質の選定は、下水中での検出頻度及び検出濃度³⁾、ならびにオゾン及び H₂O₂ ラジカルとの反応速度定数^{4~10)}を参考として行った。オゾン及び H₂O₂ ラジカルとの二次反応速度定数を表 6 に示す。選定した 4 種の化学物質の H₂O₂ ラジカルとの反応速度定数は同程度の値が報告されており、これらの物質の除去率は、オゾンとの反応速度定数の大小と

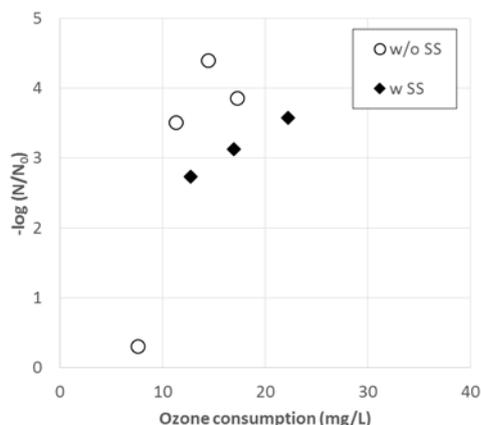


図 9 オゾン消費量と大腸菌の不活化率との関係

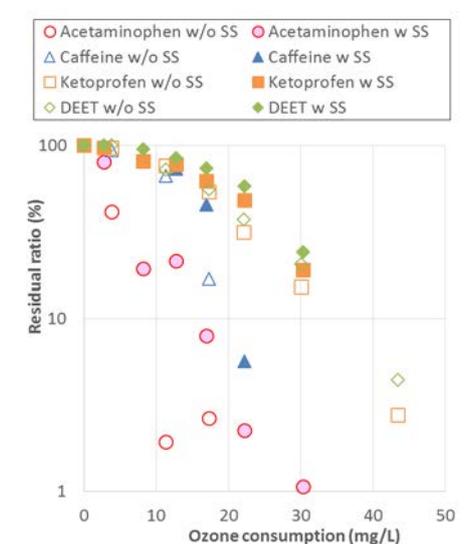


図 10 オゾン消費量と化学物質の残存率との関係

表 6 選定した化学物質のオゾン及びHO ラジカルとの反応速度定数

化学物質	反応速度定数 ($M^{-1}s^{-1}$)		文献	
	O_3	$HO\cdot$	O_3	$HO\cdot$
アセトアミノフェン	1.4×10^3	2.2×10^9	4)	4)
カフェイン	6.5×10^2	6.4×10^9 6.9×10^9	5)	6) 7)
ケトプロフェン	0.40	6.9×10^9 8.4×10^9	8)	6) 8)
DEET	0.123	5.0×10^9	9)	10)

傾向が一致した。すなわち、オゾンとの反応速度定数が大きい物質の方が同じオゾン消費量において除去率が高かった。また、SSの影響としてはそれほど大きくなかった。最も除去率が低かったDEETでも、SSを含有しない条件では、43 mg/Lのオゾン消費量で95%以上除去されていた。SSを含有する条件でも同程度のオゾン消費量で90%程

度は除去が可能と考えられた。このように、微量化学物質についても徹底した有機物除去を目的としたオゾン処理によって、十分に除去しうると考えられた。

4. おわりに

本研究では、余剰汚泥を発生しない物理・化学処理によって構成される新規下水処理プロセスの開発を目的として、まず全有機炭素(TOC)や化学的酸素要求量(COD)などの指標で表される有機物の除去を担う単位操作としてのオゾン処理及びオゾン/過酸化水素を用いた促進酸化処理の性能評価を行った。

オゾン単独処理によっても有機物の除去は可能で、本研究の範囲内でも 7.0 mgC/L までの除去が出来ていた。促進酸化処理では、同じ試水に対して、同じ処理時間で 3.2 mgC/L までの除去が可能であった。ただし、オゾン消費量として 400 mg/L 程度、有機物濃度として 3~5 mgC/L 程度になると、さらに処理を行ってもほとんど有機物が除去されなくなった。

単位有機物量除去に必要なオゾン量は、オゾン単独処理、オゾン/過酸化水素処理によらず、それほど大きな違いはなく、全体で見ると、1 mgC の有機物を除去するのに必要なオゾン量は 9.8 mgO₃であった。ただし、同じ対象水では、促進酸化処理の方が多くの有機物が除去されていた。また、オゾン消費量も多くなっていた。すなわち、過酸化水素を併用した促進酸化処理の効果としては、単位有機物を除去するために必要とされるオゾン量は大きくは変わらないものの、単位時間あたりに利用されるオゾンの量を増加させるとともに、増加した利用可能オゾンによって、同様の効率で有機物をさらに除去する効果であったと考えられる。

有機物除去過程における窒素化合物の質変換としては、全窒素については、ほぼ変化がなく、脱窒は起こっていなかった。アンモニア態窒素は、処理初期に最大で 2.2 mgN/L とわずかに濃度上昇が認められ、その後は、徐々に濃度が低下し、最大 8.1 mgN/L の濃度低下が確認された。亜硝酸態窒素は、濃度としては非常に低く、0.06 mgN/L 以下の範囲であった。一方、硝酸態窒素は、処理時間とともに徐々に蓄積が認められた。低減したアンモニア態窒素濃度と蓄積した硝酸態窒素濃度の関係について整理したところ、ほぼ酸化されたアンモニア態窒素が硝酸態窒素として蓄積していると考えられた。

大腸菌の不活化及び微量化学物質の除去に関して、SS の有無による影響も含めて評価を行った。大腸菌の不活化については、SS を含有しない条件では、オゾン消費量 15 mg/L 程度で 4log 以上の不活化率が得られた。また、SS を含有する条件においても、オゾン消費量 15 mg/L 程度で 3log 程度の不活化率があると考えられた。化学物質については、報告されているオゾンとの反応速度定数が大きい物質ほど同じオゾン消費量において除去率が高かった。また、SS の影響としてはそれほど大きくなかった。最も除去率が低かった DEET でも、SS を含有しない条件では、43 mg/L のオゾン消費量で 95% 以上除去されていた。SS を含有する条件でも同程度のオゾン消費量で 90% 程度は除去が可能と考えられた。このように、徹底した有機物除去を目的としたオゾン処理によっては、大腸菌の不活化、微量化学物質の除去とともに、十分な効果が得られると考えられた。

オゾン発生器によるオゾン生成効率の上限は約 400 g/kWh (2.5 kWh/kgO₃)¹¹⁾とされ、実際の装置では現在 7~8 kWh/kgO₃¹²⁾と言われている。仮に、処理水量当たりの必要オゾン量を 400 g/m³とすれば、オゾン処理のみで 3 kWh/m³程度となり、必ずしも省エネ

ルギーの技術ではない。一方で、既存のプロセスと比べると処理水質として向上している部分もある。さらには、オゾン処理や促進酸化処理を中心とした物理・化学処理による下水処理プロセスでは、余剰汚泥の発生が無く、その処理・処分に必要とされるエネルギー消費を削減できるなどエネルギー的なトレードオフもある。また、上下水道を一体とした新たな水循環など、想定する境界条件や今後の社会状況の変化によっては、新たな下水処理プロセスの検討は、一定程度の有効性を見いだせる可能性もあり、適用に向けた議論の余地があると考えられた。本研究では、まず必要となるオゾン量を把握するために量論的な議論を行った。今後は、実際の装置設計や運転条件の検討に必要な速度論的な評価を行っていく予定である。

参考文献

- 1) 特定非営利活動法人日本オゾン協会：オゾン濃度測定方法—改訂版，2012
- 2) Kosaka, K., Yamada, H., Matsui, S., Echigo, S. and Shishida, K.: Comparison among the methods for hydrogen peroxide measurements to evaluate advanced oxidation processes: Application of a spectrophotometric method using copper (II) ion and 2,9-dimethyl-1,10-phenanthroline, *Environ. Sci. Technol.*, 32, 3821-3824, 1998
- 3) 田中宏明：河川水中で見出される医薬品の底質汚染の実態と生物影響に関する研究，平成19年度河川整備基金助成事業報告書，2008
- 4) Yang, X., Flowers, R.C., Weinberg, H.S., Singer, P.C.: Occurrence and removal of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in an advanced wastewater reclamation plant, *Water Research*, 45, 5218-5228, 2011
- 5) Broséus, R., Vincent, S., Aboulfadl, K., Daneshvar, A., Sauvé, S., Barbeau, B., Prévost, M.: Ozone oxidation of pharmaceuticals, endocrine disruptors and pesticides during drinking water treatment, *Water Research*, 43, 4707-4717, 2009
- 6) Wols, B.A., Hofman-Caris, C.H.M.: Review of photochemical reaction constants of organic micropollutants required for UV advanced oxidation process in water, *Water Research*, 46, 2815-2827, 2012
- 7) Kesavan, P.C., Powers, E.L.: Differential modification of oxic and anoxic components of radiation damage in *Bacillus megaterium* spores by caffeine, *International Journal of Radiation Biology*, 48, 2, 223-233, 1985
- 8) Real, F.J., Benitez, F.J., Acero, J.L., Sagasti, J.J.P., Casas, F.: Kinetics of the Chemical Oxidation of the Pharmaceuticals Primidone, Ketoprofen, and Diatrizoate in Ultrapure and Natural Waters, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 48, 3380-3388, 2009
- 9) Benitez, F.J., Acero, J.L., Garcia-Reyes, J.F., Real, J.F., Roldan, G., Rodriguez, E., Molina-Díaz, A.: Determination of the Reaction Rate Constants and Decomposition Mechanisms of Ozone with Two Model Emerging Contaminants: DEET and Nortriptyline, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 52, 17064-17073, 2013
- 10) Song, W., Cooper, W.J., Peake, B.M., Mezyk, S.P., Nickelsen, M.G., O'Shea, K.E.: Free-radical-induced oxidative and reductive degradation of N,N'-

diethyl-m-toluamide (DEET): kinetic studies and degradation pathway, *Water Research*, 43, 635-642, 2009

11) 特定非営利活動法人日本オゾン協会オゾンハンドブック編集委員会: オゾンハンドブック, サンヨー書房, 2004

12) 私信