

淀川流域下水オゾン処理場における定期調査とリアルタイム水質を用いた省エネルギーな制御法の開発

2025年3月27日

京都大学大学院地球環境学堂 川口康平

京都大学工学部 山部海

1. はじめに

現在世界的に行われている下水処理の手法は微生物で有機物を分解したのちに、塩素によって病原性微生物・ウイルスを不活化する方法である。しかし、この処理フローでは耐塩素性のある微生物・ウイルスや色度、微量化学汚染物質の除去に弱点を抱えている。この弱点を克服する方法として、塩素に替えてオゾンによる処理が世界的に有力視されており、琵琶湖・淀川流域でも数件の導入事例が存在する。

オゾンは様々な効果を有するが、現行の一般排水基準ではオゾン処理の効果を検証可能であるのは、實際上、大腸菌群のみである。一般排水基準で指定されている物質のほとんどは流入水の時点で検出不可能であるからである。大腸菌群は極めてオゾン耐性が低い指標であり、大腸菌群の実績からオゾン耐性が中程度以上の指標を推定するのは困難である。加えて、大腸菌群（大腸菌）の測定には24時間要するため不便である。

よって、本研究では下水オゾン処理の効果を網羅的かつ簡便に定量可能な方法を開発することを目的とした。この方法が開発されることで、下記に記す様々な利点が得られる。

- 数百数千もの物質の除去率を推定可能（微生物・ウイルスの予測は今後の課題とする）でオゾン処理の効果を定量化できる。
- オゾン処理が正常に動作しているかを保証することが可能であり、不調が疑われる時にも不調なのかを検討可能である。
- オゾン処理の効果のデータを蓄積することで、どのような水質の時にどれくらいの除去率が得られるのかが予想できるようになり、必要なオゾン投与量の算出に役立つ。

オゾン処理の効果を考える際には、オゾンとの反応性だけではなくヒドロキシルラジカルとの反応性も考慮する必要がある。ヒドロキシルラジカルはオゾンが分解するときに生じ、非常に高い反応性を有する酸化剤である。逆に多くの場合で、オゾンとヒドロキシルラジカルとのみの寄与を考えれば十分である。よって、オゾンとヒドロキシルラジカルとの反応速度が異なる複数の物質の除去率を測定し、適当なモデルで内挿すれば網羅的にオゾン処理による物質の除去率を推定可能になると考えられる。

本研究は簡便な処理性能評価手法の構築を目指しているから、できるだけ簡単な装置を使用することが望ましい。最も簡単な測定装置としては分光蛍光強度計が挙げられる。しかし励起蛍光マトリクスの変化と様々な物質の除去率を関連付けることは可能かもしれない。

いが、この関連付けが長期的に成り立つ保証はない。流入下水の変化、オゾン処理の前段の処理方式の運用の変更などの影響により、少しずつ関連付けがずれていき、定期的に校正が必要になるであろう。

一方で、分光蛍光強度計よりは複雑な装置とはなるが、分光蛍光強度計の前で物質の分離を行うシステム、つまり液体クロマトグラフ-蛍光強度計(HPLC-RF)ならば、1 つ 1 つの物質がもつ不変の反応速度定数に基づいた議論が可能であるため長期的にも堅牢である。一般排水基準のチウラムの測定方法には液体クロマトグラフ法が指定されており、液体クロマトグラフ用の蛍光強度計（百万円程度）を購入するだけで実施可能である。装置代のみの比較では、スタンドアロンの分光蛍光強度計（二百万円程度）よりも安価である。より高額な液体クロマトグラフ-質量分析計（二千万円程度）を利用すると、数多くの物質を定量可能であるが、あまりにも高額であるため本研究では対象外とした。

よって、本研究ではオゾン処理槽流入水及び流出水中の液体クロマトグラフ-蛍光強度計で測定できる物質の探索から実施した。続いて、探索した物質が性能評価に適しているかスクリーニングを行った。最後に複数の探索した物質の除去率から他の物質の除去率を推定できるモデルを検討した。

2. 方法

2.1 化学・生物分析方法

蛍光物質濃度は島津製作所製 HPLC-RF で測定した。移動相 A を 0.1%リン酸水溶液とし、移動相 B をメタノールとしたグラジエント溶出を行った。グラジエント条件は、初期%B を 5%とし、30 分後の%B を 100%となるように直線的に%B を増加させた。合計流量は 1mL/min で一定とした。カラムはクロマニックテクノロジー社の Prominert Biphenyl カラム（長さ:150mm、内径 4.6mm、粒子径 5 μ m）を用いた。オープン温度は 40°Cとし、注入量は 100 μ L とした。本システムにおいて励起蛍光波長は 1 度に 4 組まで設定可能である。できるだけ多数のピークを検出できるように図 1 に示す励起蛍光マトリクスを参考に以下のように設定した。（励起波長, 蛍光波長）=（230 nm, 280 nm）、（325 nm, 420 nm）、（370 nm, 410 nm）、（230 nm, 350 nm）。

p-クロロ安息香酸（*p*-CBA）濃度は上記と同様な測定条件でフォトダイオードアレイ検出器で波長 234nm で検出した。

オゾン濃度は筆者が開発した *p*-ビニル安息香酸法で行った。本法は下水中の臭化物イオン濃度や色度の影響に妨害されず正確にオゾン濃度のみを定量可能な方法である[1]。

過マンガン酸消費速度は 2.92 mL のサンプルに対し硫酸 0.080 mL を加えた溶液に 15 mM の過マンガン酸カリウム溶液を 0.080 mL 加えた直後から波長 525nm での吸光度の経時変化を分光光度計で測定した。

色度は未ろ過のサンプルを光路長 5 cm のセルと色度標準液を利用して波長 390 nm の吸

光度を測定することで測定した。

2.2 サンプルリング

琵琶湖・淀川流域のとある下水処理場から全 15 回採水を行った。ただし、最初の 1 回目以外は同日 09:00 と 15:00(第 9 回のみ 16:00)に採水を行っている。加えて、第 2 回～第 9 回の採水分は試行錯誤の段階であったため、本報告書では結果を記載していない。

採水地点は最初沈殿池、オゾン処理槽流入水（生物処理水）、オゾン処理槽流出水の 3 地点である。採水地点ごとに未処理のサンプル水と孔径 0.22 μm のフィルターでろ過したサンプル水を持ち帰った。

サンプル水の基礎的な水質及びその時のオゾン注入率を表 1 に記す。第 10 回から第 15 回は一定のオゾン注入率で運転されていた。加えて、第 10 回の励起蛍光マトリクスを代表例として図 1 に示す。

表 1. サンプル水の基礎的な水質とオゾン注入率

実施回	採水日時	水温 ($^{\circ}\text{C}$)	pH	SS (mg/L)	TOC (mg/L)	オゾン注入率 (mg/L)
第 1 回	2024-07-08T09:00	25.1	7.3	2.2	4.8	3.0
第 10 回	2024-11-13T09:00	22.0	7.4	1/6	4.7	2.0
第 11 回	2024-11-13T15:00	21.6	7.4	2.3	4.3	2.0
第 12 回	2024-12-06T09:00	19.6	7.2	3.6	5.0	2.0
第 13 回	2024-12-06T15:00	19.8	7.1	4.5	5.6	2.0
第 14 回	2024-12-10T09:00	19.0	7.0	2.7	5.5	2.0
第 15 回	2024-12-10T15:00	19.4	7.1	2.4	4.6	2.0

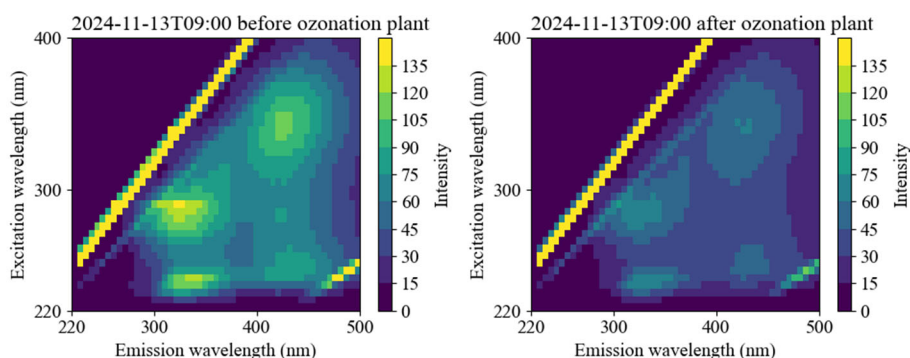


図 1 第 10 回サンプルリング時のオゾン処理槽前後の励起蛍光マトリクス

2.3 蛍光物質時間安定性試験

オゾン処理の性能を測定可能な蛍光物質はオゾン又はヒドロキシルラジカルとの反応によってのみ濃度が減少する物質である必要がある。採水から蛍光物質濃度の測定に少なくとも 2 時間は必要である。この 2 時間の間に大きく濃度が変化する物質はオゾン処理の性

能を測定可能な蛍光物質としては不適である。蛍光物質の安定性を評価するために採水後の測定に加え、それから 24 時間後にも蛍光物質濃度を測定し、濃度の変化を測定した。

2.4 超音波処理実験

採水したサンプルを超音波処理して、処理前後の蛍光物質の増減を調査した。オゾン処理の性能を測定可能な蛍光物質はオゾン又はヒドロキシルラジカルとの反応によってのみ濃度が減少する物質である必要がある。超音波処理ではヒドロキシルラジカルが発生するため、濃度が減少するのは問題ないが濃度が増加する物質は性能評価に用いる物質としてふさわしくないので、除外することを目的として本実験を行った。

2.5 蛍光スペクトル安定性実験

蛍光物質が毎回同一であることの保証はリテンションタイムが一致していることに基づくが、この方法ではリテンションタイムが同一の蛍光物質に入れ替わっている場合は判別できない。よって、物質は固有の蛍光スペクトルを有することを利用して、通常メソッドと検出波長を 10 nm 前後にずらしたピーク面積も取得し、これらとの通常メソッドのピーク面積比が一定となっているかを確認した。

2.6 蛍光物質の反応速度測定（低オゾン反応性）

オゾン処理槽流入水に対しては、オゾン処理を実験室で行い蛍光物質のオゾン、ヒドロキシルラジカルとの反応速度定数を測定した。加えて、オゾン注入率 1 mg/L の時の大腸菌除去率も測定した。オゾン処理は回分式で行われ、採水時の水温に制御し、攪拌したサンプル水に対して高濃度オゾン水を注入する形式で行った。サンプル水には微量の *p*-CBA を事前に添加した。*p*-CBA はオゾンとは反応せず、ヒドロキシルラジカルとのみ反応する物質であり、*p*-CBA の減少からヒドロキシルラジカルの反応量を間接的に測定可能である。オゾン水注入後、20、60、120、240、480 秒後の蛍光物質濃度、オゾン濃度、*p*-CBA 濃度を測定した。

ある蛍光物質のオゾンとの反応速度定数($M^{-1} s^{-1}$)を k_{O_3} 、ヒドロキシルラジカルとの反応速度定数($M^{-1} s^{-1}$)を k_{OH} とすると、蛍光物質の残存率 R_F は式(1)で表される。

$$R_F = \exp \left[-k_{O_3} \int [O_3] dt - k_{OH} \int [\cdot OH] dt \right] \quad (1)$$

本実験では攪拌しながら均一に反応させているため、 $\int [O_3] dt$ 、 $\int [\cdot OH] dt$ には分布がないと考えた。 $\int [O_3] dt$ に関しては x 軸を時間(s)、y 軸をオゾン濃度(M)としたグラフ上に測定点をプロットして直線で結び、この折れ線と x 軸、y 軸で囲まれる面積とした。 $\int [\cdot OH] dt$ に関しては、式(2)より求めた。ここで R_{p-CBA} は *p*-CBA の残存率、 k_{p-CBA} はヒドロキシルラジカルと *p*-CBA の反応速度定数($M^{-1} s^{-1}$)である。

$$\int [\cdot \text{OH}] dt = \frac{-\ln R_{p-\text{CBA}}}{k_{p-\text{CBA}}} \quad (2)$$

実測可能な R_F 、 $\int [\text{O}_3] dt$ 、 $\int [\cdot \text{OH}] dt$ 、 $R_{p-\text{CBA}}$ 及び既往文献で報告されている $k_{p-\text{CBA}}$ の値 [2] を式(1)に代入し、左辺と右辺の残差が最も小さくなる k_{O_3} と k_{OH} を最小二乗法で推定した。

推定精度を上昇させるために、実験でのオゾン注入率は 1.9 mg/L と 2.8 mg/L とし、2.8 mg/L の場合では 1 mM の tert-butanol を添加した系も行い、計 3 条件全ての残差の和が最も小さくなる k_{O_3} と k_{OH} を求めた。tert-butanol はオゾンとは反応せずにヒドロキシルラジカルとのみ反応して、不活性の反応生成物を与える物質であり、これを添加することで、オゾンを高濃度に残存させながらヒドロキシルラジカルが蛍光物質と反応するのを阻害するため、蛍光物質がオゾンと反応しているのかヒドロキシルラジカルと反応しているのかを判別しやすくさせることができる。

2.7 蛍光物質の反応速度測定（高オゾン反応性）

高速にオゾンと反応する物質は 2.6 の方法では最初のサンプリング時点で蛍光物質の濃度が検出下限となり、測定できない。そこで、サンプルにオゾンとの反応速度定数 k_{CA} が既知である桂皮酸(CA)を添加した溶液に対してオゾンを注入する競合法を用いた。競合法では式(2)のように蛍光物質(F)の残存率 R_f と桂皮酸の残存率 R_{CA} の実測値から蛍光物質とオゾンの反応速度定数を算出可能である。 k_{CA} は 2 つの研究の報告値[3], [4]の平均値である $7.9 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ を用いた。

$$k_{\text{O}_3} = \frac{\ln R_f}{\ln R_{\text{CA}}} k_{\text{CA}} \quad (3)$$

2.8 実オゾン処理モデルの構築

式(1)において、実オゾン処理槽内の水の流れ及び溶存オゾン濃度は不均一であり、 $\int [\text{O}_3] dt$ と $\int [\cdot \text{OH}] dt$ には分布がある。そこで本研究ではこれらの分布をよく知られた分布で近似することで残存率の推定が可能かどうかを検討した。下記の 4 つの分布を検討した。

$$\text{指数分布 } f(x; \lambda) = \lambda \exp[-\lambda x], x \geq 0, \lambda > 0 \quad (4)$$

$$\text{半正規分布 } f(x; \sigma) = \frac{\sqrt{2}}{\sigma\sqrt{\pi}} \exp\left[-\frac{x^2}{2\sigma^2}\right], x \geq 0, \sigma > 0 \quad (5)$$

$$\text{半コーシー分布 } f(x; \gamma) = \frac{2}{\pi\gamma \left[1 + \left(\frac{x}{\gamma}\right)^2\right]}, x \geq 0, \gamma > 0 \quad (6)$$

$$\text{ガンマ分布 } f(x; \alpha, \beta) = \frac{\beta^\alpha}{\int_0^\infty t^{\alpha-1} \exp[-t] dt} x^{\alpha-1} \exp[-\beta x], x \geq 0, \alpha > 0, \beta > 0 \quad (7)$$

ここで $x = \int [\text{O}_3] dt$ または $\int [\cdot \text{OH}] dt$ であり、 $\lambda, \sigma, \gamma, \alpha, \beta$ はそれぞれの分布のパラメータで

ある。この時ある処理槽での蛍光物質の残存率は、 k_{O_3} 、 k_{OH} と分布パラメータの関数となる。 $\int [O_3] dt$ と $\int [\cdot OH] dt$ に関して各 4 分布の 16 通りの関数が考えられる。この関数に 2.6 で測定した k_{O_3} と k_{OH} を代入し、実測した残存率との残差が最も小さくなる分布パラメータを最小二乗法により推定した。

分布パラメータがオゾン処理の除去性能を決定する。よってこのパラメータをリアルタイムに測定可能な水質（水温、pH、色度残存率、1 分間の過マンガン酸消費量、全有機炭素濃度、波長 254nm での吸光度）から推定できるかを検討した。

優れたモデルを選択するために式(7)で表される修正赤池情報量基準 $AICc$ を 16 通りの関数に対して計算した。

$$AICc = n \ln \left(\frac{SSE}{n} \right) + 2p + \frac{2p(p+1)}{n-p-1} \quad (8)$$

ここで、 n はサンプルサイズであり、 p はモデルのパラメータ数である。 $AICc$ が小さい程優れたモデルである。

3. 結果および考察

3.1 蛍光物質の検出

図 2 に第 10 回目のオゾン処理槽流入水をろ過した水を代表例とした HPLC-RF のクロマトグラムを示す。固相抽出や濃縮などの手間の要する前処理なしに 15 個のピークが観察され、HPLC-RF は日常使用に適した分析方法であると考えられた。以後各蛍光物質を F1~F15 と記載する。また、試料を 4 倍、16 倍して検量線を引くと全てのピークで良好な直線性を得られた。後述するように、実オゾン処理での残存率は少なくとも 10%以上であるから、これは全てのピークで十分な感度を得られていることを示している。

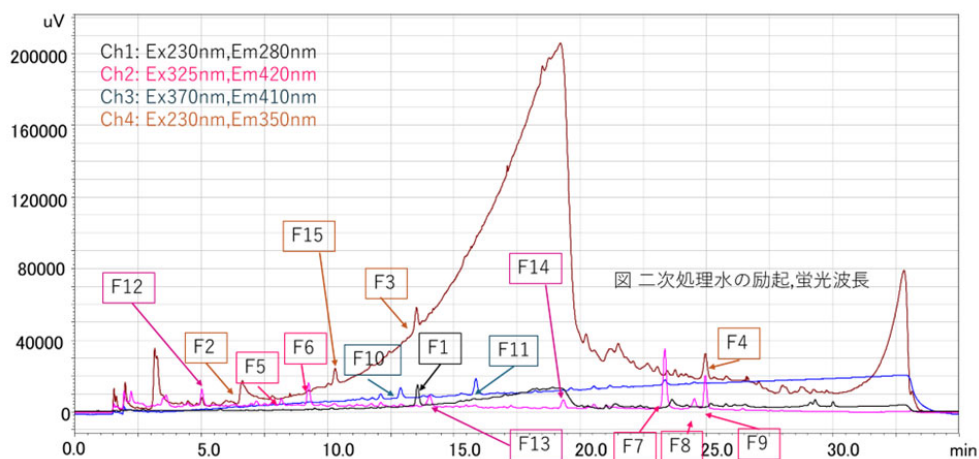


図 2 オゾン処理槽流入水の HPLC-RF でのクロマトグラム

図 3 に各採水地点ごとの蛍光物質のピーク面積を示す。F1 のみオゾン処理後に増加した。本研究では式(1)に従う物質の残存率を予測することを目標としているが、F1 は式(1)からは逸脱する。濃度が増加する要因としては、細胞内に取り込まれていた蛍光物質の溶出などが考えられる。オゾン処理でも細胞内物質を溶出させることができる。細胞内にある物

質が一度オゾン処理で溶出して濃度が増加し、その後オゾン、ヒドロキシルラジカルと反応して減少する挙動の予測は今後の課題としたい。

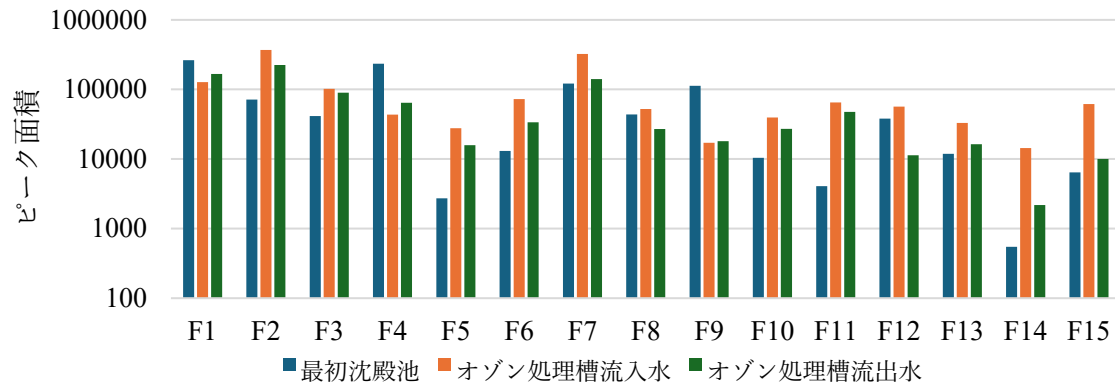


図 3 採水地点ごとのピーク面積の変化（第 10 回分を代表例として）

3.2 蛍光物質時間安定性試験

オゾン処理槽流入水をろ過したサンプルを室温（ $20 \pm 1^\circ\text{C}$ ）で保管したときの蛍光物質濃度変化を表 2 に示す。F5 に関しては安定性が悪くオゾン処理性能を測定する物質としてふさわしくないとわかった。

表 2 蛍光物質時間安定性試験の結果

蛍光物質名	24 時間後の増減率
F1	+1.6%
F2	+7.5%
F3	+7.6%
F4	+4.0%
F5	+80%
F6	+9.6%
F7	+5.0%
F8	+2.8%
F9	+1.9%
F10	+7.0%
F11	+12%
F12	+1.1%
F13	+11%
F14	+0.40%
F15	-2.2%

3.3 超音波処理実験

未ろ過のオゾン処理槽流入水を超音波処理した時の各蛍光物質の濃度変化を図 4 に示す。F2, F3, F4, F15 に関しては、超音波処理で濃度の増加がみられた。本研究では式(1)に従う物質の残存率を予測することを目標としているが、これらの蛍光物質は式(1)からは逸脱する。よって、オゾン処理性能を測定する物質としてふさわしくないと判断した。増加する

要因としては細胞内蛍光物質の溶出などが考えられる。

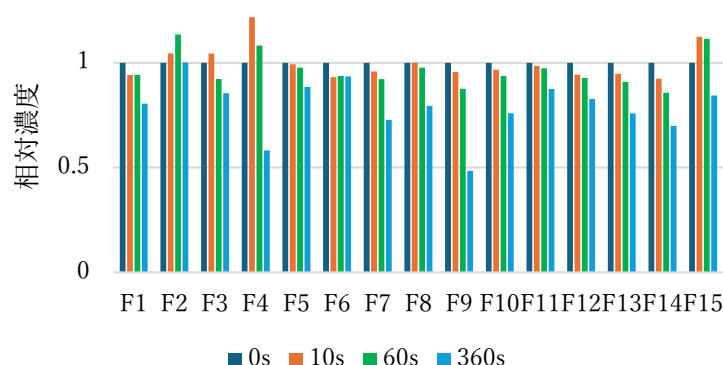


図 4 超音波処理時間ごとの蛍光物質のピーク面積の相対変化. 超音波処理前のピーク面積を 1 として正規化を行っている。

3.4 蛍光スペクトル安定性実験

第 10 回から第 15 回のオゾン処理槽流入水の蛍光スペクトル安定性実験の結果を表 3 に示す。表 3 に記載のない蛍光物質は希釈を行うだけで、ピーク面積の比が異なった。よって、カラム溶出部の影響を受けていると考えられ評価ができなかった。評価ができた蛍光物質のピーク面積比は安定しており、この間にかけて同一の物質であることを強く保証できた。

表 3 蛍光スペクトル安定性実験の結果

蛍光物質名	ピーク面積比(+10 nm/標準)の相対標準偏差(%)	ピーク面積比(-10 nm/標準)の相対標準偏差(%)
F5	1.56	1.53
F6	0.94	0.77
F7	1.53	1.22
F9	1.50	0.54
F10	2.76	2.28
F11	0.28	0.96
F12	0.83	0.13

3.5 蛍光物質と色度のオゾンとヒドロキシルラジカルとの反応速度定数

3.1 から 3.4 の結果でオゾン処理性能評価物質としてふさわしくないと判断されなかった物質のオゾンとヒドロキシルラジカルと反応速度定数を図 4 に示す。ただし、オゾンと高速に反応する物質のヒドロキシルラジカルとの反応速度定数は求めることができないので、本研究では一般的な値の $5.0 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ とした。これらの物質はオゾンによって高速に除去されるためヒドロキシルラジカルとの反応速度定数の影響を実質的にほとんど受けない。また、F13 に関しては非常にオゾンとの反応速度定数が速い ($2.8 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) にも関わ

らず、実測された残存率が高く、クロマトグラム上でのピークが重なりなどが懸念されたためオゾン処理性能評価物質としては除外した。

オゾンとの反応速度定数に関しては $10^2 \sim 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ の幅広いレンジであった。ヒドロキシルラジカルはほとんどの有機物と高速に反応することを考慮すると、十分に広いレンジが得られた。よって本研究で定量した蛍光物質はオゾンやヒドロキシルラジカルと様々な反応性を有し、これらを用いると様々な反応性の物質の残存率が予測できると考えられた。

また、色度を 1 つの物質としてみなして反応速度定数を評価しても、色度の減少が十分に再現できることを確認できた。この時、色度の反応速度定数はオゾンに関して $2.5 \sim 10 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 、ヒドロキシルラジカルに関して $2.7 \sim 4.6 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ の範囲であった。

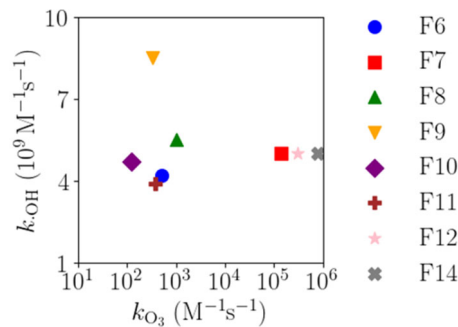


図 5 蛍光物質のオゾンとヒドロキシルラジカルとの反応速度定数

3.6 実オゾン処理モデルの構築

第 10 回から第 15 回の水に対してモデル構築を行い $AICc$ を求めた結果を表 4 に示す。分布に 2 パラメータモデルであるガンマ分布を採用すると $AICc$ が悪くなる傾向が判明した。ガンマ分布以外の分布に明確な違いはなかったが、本研究では $AICc$ が最小であった、オゾンに関しては指数分布、ヒドロキシルラジカルに関しては半正規分布を用いて後述の解析を進めた。

この時の蛍光物質の残存率の推定値と実測値を図 6 に示す。高～低残存率の物質を網羅的に小さな残差で推定することができた。よって、この解析によって求められた分布パラメータを用いると、高～低残存率の物質を網羅的に推定可能であると考えられた。

構築したモデルの汎化性能を示すために交差検証を行った結果を図 7 に示す。全テストデータの平均では、推定誤差は平均値 7%、中央値 6%と低く、未知のデータに対してもこの程度の誤差で推定可能であることが示された。

上記で求めた分布パラメータを用いると図 8 のオゾン処理での残存率プロファイルが得られる。この表より、例えば下水でよく検出されるカフェインのオゾンとの反応速度定数は $650 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [5]であり、ヒドロキシルラジカルとの反応速度定数は $5.9 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [6]を用いると残存率は 0.57 とわかる。このようにオゾンとヒドロキシルラジカルとの反応速度定数が利用可能な物質は残存率を推定することが可能となった。また既にオゾンやヒドロキシルラジカルとの反応速度定数は多数報告されており [7]、本研究で示したようにオゾ

ンとヒドロキシルラジカルの測定は容易であるから、本手法を用いれば網羅的な除去率の推定が可能である。

3.5 で記載した色度のオゾンとの反応速度定数の $2.5 \sim 10 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 辺りは図 8 の等値線が水平であり、オゾンとの反応速度定数と残存率は無関係であることが分かる。よって、色度はオゾンではなくヒドロキシルラジカルによって除去されることが示された。色度がオゾンとヒドロキシルラジカルのどちらで除去されるのかを示したのは本研究が世界で初めてである。色度は有機物中の $\text{C}=\text{C}$ 結合に由来し、 $\text{C}=\text{C}$ 結合はオゾンとの反応速度が速いため意外な結果であった。

分布パラメータとリアルタイムに推定可能な水質との相関係数を表 5 に示す。2 つの分布パラメータは水温で高精度に予測できることが示された。そして、水温が高くなるほど、オゾンによって除去される物質もヒドロキシルラジカルによって除去される物質も高い除去率が得られることが分かった。オゾンの減衰は高水温時ほど速くなるが、高水温時ほど水の粘度が小さくなり気泡や混合の均一性が向上する。後者の効果の方が大きいと考えられた。

pH に関して、低 pH の方がオゾンの減衰は遅くなるためこちらも予測される現象とは逆を示している。これは測定期間中の pH の変動が大きくなり、水温と pH にも相関があるため pH の効果は水温の効果によって打ち消されていると解釈できる。

水中の有機物と関連した水質指標としては、色度残存率が最も相関が高く、次いで過マンガン酸消費量、全有機炭素量、波長 254 nm の吸光度の順であった。全有機炭素量や波長 254 nm の吸光度はよく検討される水質指標であるが、本研究はよりよい有機物関連指標があることを示した。

$\int [\text{O}_3] dt$	$\int [\cdot\text{OH}] dt$	A/Cc
Gamma	Gamma	-17
Gamma	Exponential	-26
Gamma	Half-Cauchy	-27
Gamma	Half-Normal	-26
Exponential	Gamma	-27
Exponential	Exponential	-32
Exponential	Half-Cauchy	-32
Exponential	Half-Normal	-32
Half-Cauchy	Gamma	-27
Half-Cauchy	Exponential	-32
Half-Cauchy	Half-Cauchy	-32
Half-Cauchy	Half-Normal	-32
Half-Normal	Gamma	-27
Half-Normal	Exponential	-32
Half-Normal	Half-Cauchy	-32
Half-Normal	Half-Normal	-32

表 4 A/Cc の計算結果

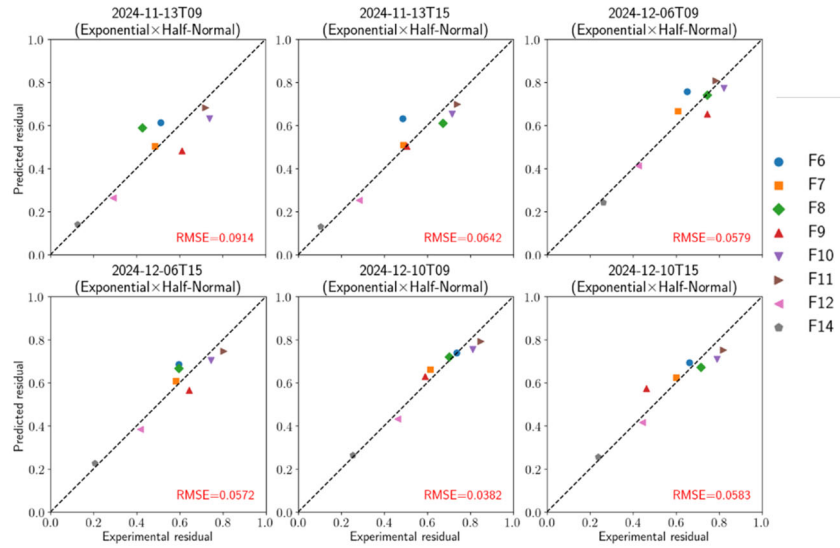


図 6 蛍光物質のオゾン処理での残存率の推定値と実測値

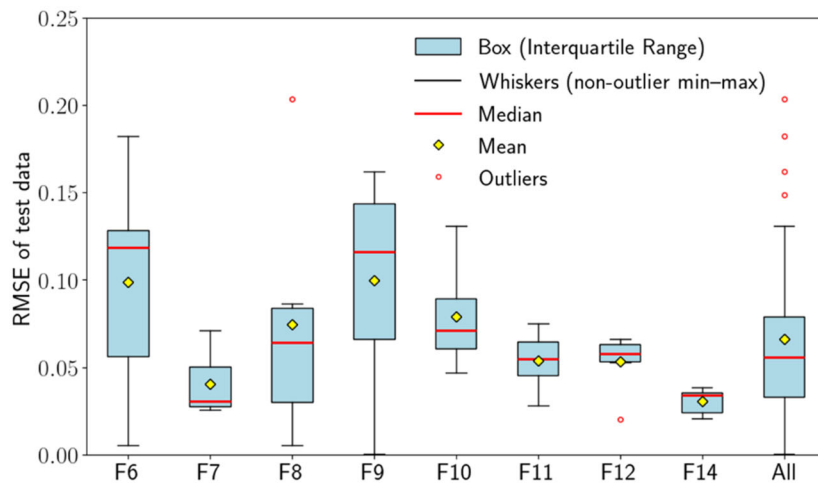


図 7 交差検証での RMSE(二乗平均平方誤差)

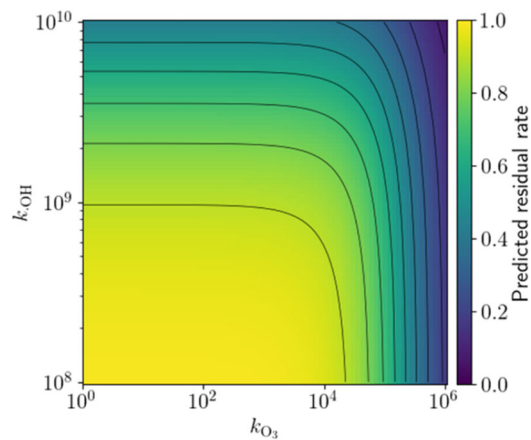


図 8 オゾン処理での残存率プロフィール (第 10 回目採水時を代表例として)

表 5 分布パラメータと水質項目の相関係数. λ は $\int [O_3] dt$ に関する指数分布パラメータ、 σ は $\int [\cdot OH] dt$ に関する半正規分布パラメータ

水質項目	λ	σ
水温	-0.96	0.91
色度残存率	0.94	-0.80
pH	-0.93	0.79
1分間の過マンガン酸消費量	-0.77	0.68
全有機炭素	0.58	-0.58
波長254nmの吸光度	0.57	-0.46

4. 結論と今後の展望

前処理なしに HPLC-RF で検出できる蛍光物質を用いると高い精度でオゾン処理での残存率を予測できる方法を開発した。本法は従来されてこなかったオゾン処理の性能評価を飛躍的に容易にし、日常点検や最適な運転条件の探索に利用可能である。

オゾン処理における下水二次処理水の色度はオゾンではなく、ヒドロキシルラジカルによって除去されることが世界で初めて示された。

オゾン処理の性能は水温によって高精度に予測可能であることが示された。高水温時はオゾンとヒドロキシルラジカルによる反応が両方とも高まり処理が高効率になる。すなわち、高水温時はオゾン注入率をある程度低下させても、低水温時と同等な処理性能が得られる。どの程度オゾン注入率を低下させることが可能かの定量化は今後の課題としたい。

謝辞

本研究の実施においては、琵琶湖・淀川水質保全機構および 2024 年度京都大学研究費獲得支援事業【いしずえ】の助成を受けた（申請代表者：川口康平）。また、採水においては琵琶湖・淀川流域の下水処理場 A の方々の協力を得た。ここに謝意を表する。

参考文献

- [1] Kawaguchi et al., *Water Res.*, vol. 231, 119541, 2023.
- [2] Kawaguchi et al., *Ozone: Sci. Eng.*, vol. 44, 274–280, 2022.
- [3] Leitzke et al., *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, vol. 0, 793–797, 2001.
- [4] Jans, ETH Zurich, 1996. doi: 10.3929/ETHZ-A-001705058.
- [5] Broséus et al., *Water Res.*, vol. 43, 4707–4717, 2009.
- [6] Shi et al., *Food Chem. Toxicol.*, vol. 29, 1–6, 1991.
- [7] von Sonntag and von Gunten, *Chemistry of ozone in water and wastewater treatment*. London, England: IWA Publishing, 2012.