化学的酸化処理法による下水二次処理水中の有機物除去 —オゾン・紫外線・二酸化チタン触媒を用いた処理法の比較—

田 中 哲 也* 都 築 浩 一* 高 木 武 夫*

Reduction of Organic Matter in Secondary Treated Municipal Wastewater by Chemical Oxidation Processes —Comparison of Methods Involving Ozone, Ultraviolet Radiation and TiO₂ Catalyst—

Tetsuya TANAKA*, Koichi TSUZUKI* and Takeo TAKAGI*

* Mechanical Engineering Research Laboratory, Hitachi, Ltd., 502 Kandatsu, Tsuchiura, Ibaraki 300-0013 Japan

Abstract

The efficiencies of chemical oxidation of organic matter in genuine secondary treated municipal wastewater by using O₃, O₃/UV, O₃/TiO₂, UV/TiO₂, and O₃/UV/TiO₂ methods were compared experimentally. Effects of carbonates on these efficiencies were also investigated. Elimination of carbonates from the water increased TOC reduction efficiency for all the methods. The effect of the carbonates was less significant for the O₃ method than for the other methods. The O₃/UV method was the most effective for reducing TOC under both carbonate-present and decarbonated conditions. The least effective method was the O₃/TiO₂ under the carbonate-present condition, and the UV/TiO₂ method under the decarbonated condition. The catalytic ozone process (O₃/TiO₂) showed a tendency to increase the ozonation at the beginning of the reaction under the decarbonated condition, but the addition of the TiO₂ catalyst inhibited the ozonation under the carbonate-present condition. The photocatalytic oxidation process (UV/TiO₂) did not reduce TOC compared with the other methods, but it could reduce TOC over a long time; namely after six hours of treatment, TOC reduction efficiency reached 60% under the decarbonated condition and 30% under the carbonate-present condition. And the O₃/UV/TiO₂ method did not show a synergistic effect of ozonation and photocatalytic oxidation.

Key words: municipal wastewater, refractory organic matter, ozonation, UV irradiation, TiO₂ catalyst

1. はじめに

下水道処理人口の増加に伴い生物化学的酸素要求量 (BOD) を指標とした水環境汚染は改善が見られるが、化学的酸素要求量 (COD) を指標とすると改善が遅れている。これは現在の下水処理は活性汚泥法に代表される生物処理が主流であるため、生物難分解性有機物の除去が不十分であることが大きな原因の一つであると言われている¹⁾。また、水資源有効利用の立場から下水処理水の再利用を図っていくことが重要であり、下水高度処理の必要性が高まっている。例えば、農業用水、環境用水 (湖沼) の COD 水質基準は各々 6.0, 4.0 mg・l⁻¹ であるが、通常の二次処理でこれを満足することは困難である²⁾。

近年、下水の高度処理法としてオゾン処理の導入が広がりつつある。しかし、オゾン処理は主として殺菌、脱臭、脱色を目的としており、オゾン単独での難分解有機

物の分解除去能力は低い。そこで、有機汚染物質を化学的に酸化分解する手法として促進酸化法と呼ばれる高度水処理技術の開発が近年盛んである。促進酸化法とは一般にオゾン、紫外線、過酸化水素などを組み合わせて水中の有機汚染物質を分解除去する処理法の総称であり、Glaze ら³⁾によると強い酸化力を持つヒドロキシルラジカルを効率良く生成して有機物質を酸化する処理法と定義されている。

下水高度処理を目的とした促進酸化法の研究はパイロットプラント規模の試験が行われている例もある^{4,5)}。また、促進酸化法はこれまでに様々な手法が考案されており⁶⁾、フェノール類など特定化学物質の分解については手法比較を行った例は多い^{7,8)}。しかし、実排水を用いた下水高度処理に関する手法比較の知見は数少ない⁹⁾。また、促進酸化法では水中の炭酸イオンや重炭酸イオンはラジカルスカベンジャーと呼ばれ、ヒドロキシル

* (株)日立製作所機械研究所 〒300-0013 茨城県土浦市神立町502

ラジカルと有機物の反応を阻害することが知られている。Beltran ら¹⁰⁾によると、下水一次処理水を原水としてオゾン・紫外線・過酸化水素を組み合わせた酸化処理を行った場合、炭酸・重炭酸イオンの存在がCODの除去を阻害していることが報告されている。炭酸・重炭酸イオンの影響についての実排水による研究例も数少なく、下水二次処理水を原水とした場合、あるいはその他の酸化処理法については検討されていない。

そこで本研究では幾つかの促進酸化法において実際の下水二次処理水（活性汚泥処理水）を原水とした酸化処理実験を行い、有機物の除去特性について比較検討を行った。処理法としては広く知られているオゾン法(O_3)、オゾンと紫外線の併用法(O_3/UV)に加えて、光触媒法(UV/TiO_2)、触媒オゾン法(O_3/TiO_2)、オゾンと光触媒の併用法($O_3/UV/TiO_2$)の5つの手法について検討した。二酸化チタンによる光触媒反応を利用した UV/TiO_2 法は有機物を完全分解して中間生成物ができにくい処理法と言われており¹¹⁾、水処理への応用が期待されている手法である。 O_3/TiO_2 法は二酸化チタンなどの固体触媒によりオゾン処理の効率を向上させる手法^{12,13)}である。また、 $O_3/UV/TiO_2$ 法はオゾンと光触媒の併用により相乗効果を発揮することが報告されており¹⁴⁾、新しい処理法として期待される。しかし、 UV/TiO_2 、 O_3/TiO_2 、 $O_3/UV/TiO_2$ 法については下水処理水中の有機物除去特性についての知見は非常に少ないのが現状である。さらに本研究では、酸化処理効率に影響する要因の一つである炭酸種（炭酸・重炭酸イオン）の影響について検討するため、水中の炭酸種を予め除去した試料水を用いた実験を行った。

2. 実験方法

2.1 実験装置

Fig. 1 に実験装置の概要を示す。直径80mm、高さ500mmの石英ガラス製円筒型反応容器を用いて試料水（2

Fig. 1 Experimental reactor set-up

l)を酸化処理し、サンプリングポートより試料水の一部を適時採取して分析を行った。全ての実験において反応中はマグネチックスターラーにより試料水を連続的に攪拌した。

オゾン (O_3) を用いる処理法では、ガラス製の散気球を通してオゾン化ガスを反応容器内に連続的に通気することでオゾン注入を行った。オゾン発生器は住友精密工業製、PSA オゾナイザ (SG-01-PSA2) を使用した。注入オゾン濃度はオゾン発生器からバイパスした流路に設置した隔膜型ポーラログラフ電極式オゾン濃度計（東亜電波工業製、OZ-20）により連続的に測定した。なお、オゾン発生器はオゾン発生量を安定化させるために各実験の前に十分なウォーミングアップ運転を実施した。注入オゾン化ガスはオゾン濃度： $42\text{mg}\cdot O_3\cdot l^{-1}$ 、流量： $160\text{ml}\cdot \text{min}^{-1}$ に設定した。よって、試料水 1 l あたりのオゾン注入量は約 $3.4\text{mg}\cdot O_3\cdot l^{-1}\cdot \text{min}^{-1}$ である。

紫外線 (UV) を用いる処理法では、反応容器の周囲に設置した4本の15W 低圧水銀灯（殺菌灯）により紫外線照射を行った。この光源は主波長254nmの紫外光を照射するもので、光源中心と反応容器中心との距離は100mmであり、光源1本を点灯して反応容器中心付近における紫外線強度を測定したところ波長254nmにおいて約 $1\text{mW}\cdot \text{cm}^{-2}$ であった。すなわち、4本を点灯した場合は約 $4\text{mW}\cdot \text{cm}^{-2}$ となる。 O_3/UV 法の実験において排気オゾン濃度を測定したところ注入オゾンの10%以下に低下していたことから、この紫外線量は注入オゾンのほぼ全量を光分解するのに十分な量であった。一方、紫外線を照射しない場合の排気オゾン濃度は、反応開始直後は注入オゾンの50%程度であったが、徐々に上昇し約1時間以降は90%以上であった。なお、光源は点灯直後の紫外線出力が安定しないので、ウォームアップとして各実験の開始前に20分以上点灯した後に実験を行った。

触媒 (TiO_2) を用いる処理法では、触媒としてアナターゼ型の結晶構造を有する微粉体二酸化チタン（石原産業製、ST-01、一次加工粒子径：7 nm）を使用した。これを試料水中に直接添加し、均一に分散させるため反応開始前に10分間攪拌した。触媒の添加濃度は文献^{6,7,15,16)}を参考にして $1000\text{mg}\cdot l^{-1}$ とした。

2.2 試料水とその評価法

試料水は著者が所属する事業所内の排水処理場から主としてし尿、手洗いなどの雑排水、食堂からの厨房排水を含む生活系排水の二次処理水（活性汚泥処理水）を採取して用いた。これを 4°C 以下で冷蔵保管し、実験毎に室温に戻してから使用した。一部の実験では炭酸・重炭酸イオンによる阻害の影響について調べるために、試料水に含まれる炭酸種を予め除去して実験を行った。炭酸種の除去方法としては、酸性条件下では炭酸類の溶解度が極端に低くなることを利用して、酸性条件下で曝気を行うことにより炭酸ガスとして気相に放出させる方法をとった。具体的には試料水のpHを2以下に調整した後、コンプレッサからの圧縮空気により1時間の曝気を行い、pHをもとの値に戻した。pHの調整には硫酸（4 N）および水酸化ナトリウム溶液（2 N）を使用した。

評価水質項目として全有機炭素 (TOC) と 100°C における過マンガン酸カリウムによる化学的酸素要求量 (COD_{Mn} 、以下単にCODと表記) について処理時間（反

応時間)に対する経時変化を分析した。TOC の除去を図ることができれば有機汚濁物は無機化されたことを意味するので酸化処理性能を評価する上で最適である。また、COD も従来から広く用いられている有機汚濁指標であるので同時に評価を行った。また、粉体触媒 (TiO₂) が分散した試料については、遠心分離 (2000×g, 15分) した後の上澄水について分析を行った。TOC の分析は、酸性曝気法により無機炭素 (IC) を除去した後に全有機炭素計 (島津製作所, TOC-5000A) を使用して燃焼酸化法により行った。その他の水質分析は、工場排水試験法 (JIS K 0102) などに従い行った。

3. 実験結果および考察

Table 1 に実験に使用した試料水 (下水二次処理水) の水質を示す。E₂₆₀ は波長260nm における紫外線吸光度 (cm⁻¹), SS は懸濁物質 (mg・l⁻¹), DOC は溶存態有機炭素 (mg・l⁻¹), BOD は生物化学的酸素要求量 (mg・l⁻¹), IC は無機炭素濃度 (mg・l⁻¹) を表す。SS, DOC, BOD については試料水採取時に分析した値であり、その他は実験毎に分析した値の平均値である。Table 1 に示す通り、試料水中の有機物はほとんどが溶存態成分であった。

また、BOD は1.3mg・l⁻¹と低く、残存する有機物はほとんど生物難分解性であることが窺える。試料水中には IC として約200mg・l⁻¹の炭酸種が含まれていたが、前述の炭酸種除去操作を行った場合は IC として 2 mg・l⁻¹程度であった。

ここで、炭酸種の除去操作に伴う pH 調整および曝気により有機物の変質することが考えられる。しかし、Table 1 に示した通り炭酸種除去操作の前後で TOC, COD, E₂₆₀ ともほとんど変化が見られなかったで、このような影響は小さいものと思われる。また、E₂₆₀ の変化が小さいことは UV を用いた実験において紫外線の透過率に差がなかったことを示している。なお、本実験では反応中の pH 調整は行っていない。試料水をそのまま用いた実験では実験終了後の pH 変化はほとんどなかった (pH8.4~9.0, 平均8.8)。炭酸種を除去した試料水の場合は、除去操作での pH 調整により pH 緩衝能が低下するため、実験終了後の pH は若干低下した (pH6.5~7.6, 平均7.0)。

3.1 炭酸種有無の影響

Fig. 2 に各手法により試料水をそのまま用いた場合と炭酸種を除去した場合の処理時間に対する TOC の変

Table 1 Characteristics of test waters

Water samples	TOC (mg・l ⁻¹)	DOC (mg・l ⁻¹)	COD _{Mn} (mg・l ⁻¹)	BOD (mg・l ⁻¹)	E ₂₆₀ (cm ⁻¹)	SS (mg・l ⁻¹)	IC (mg・l ⁻¹)	pH
Raw test water (n=5)	6.5 (6.4-6.6)	6.3	11.0 (10.8-11.1)	1.3	0.21 (0.20-0.21)	3	204 (201-207)	8.5 (8.4-8.7)
Decarbonated test water (n=6)	6.6 (6.5-6.7)	—	10.5 (9.8-11.1)	—	0.19 (0.19-0.20)	—	1.7 (1.3-2.2)	8.4 (8.0-8.6)

Fig. 2 Effect of carbonates on TOC reduction by O₃, O₃/UV, O₃/TiO₂, UV/TiO₂ and O₃/UV/TiO₂ methods

Fig. 3 Effect of carbonates on COD_{Mn} reduction by O₃, O₃/UV, O₃/TiO₂ and UV/TiO₂ methods

化を示し、Fig. 3にCODの変化を示す。ここでUV/TiO₂法は処理時間0～6 hの結果であり、その他の手法については0～3 hの結果である。なお、TOC, CODは初期濃度で規格化 (C/C₀) して表記した。

Fig. 2によると全ての手法において炭酸種を除去することによりTOC除去効率が向上しており、炭酸種による阻害が認められる。一方、Fig. 3によるとCOD除去効率に関しても炭酸種による阻害が認められるが、TOCに比べるとその影響は小さいという傾向が窺えた。特に、O₃法ではCOD除去効率に与える影響はほとんど見られなかった。O₃法はTOC除去についても炭酸種の影響が小さく、反応初期にその差が見られたものの、3 hでのTOC除去率はいずれも約50%であった。これはO₃法ではラジカル反応ではなくオゾンによる直接的な反応が主体であるため、炭酸種の存在がラジカルスカベンジャーとして作用しなかったものと考えられる。

一方、オゾンと紫外線を併用する処理法 (O₃/UV, O₃/UV/TiO₂) では、紫外線によるオゾンの分解により生成されるヒドロキシルラジカルの反応が主体的と考えられるため、ラジカルスカベンジャーとしての阻害が顕著に現れた。1 hでのTOC除去率で見ると、炭酸種を除去することによりO₃/UV法では約30%から80%、O₃/UV/TiO₂法では約20%から60%に除去率が向上した。UV/TiO₂法について見ると、TOC変化が緩やかな反応初期 (0～3 h) はその影響はほとんど見られなかったが、それ以降 (3 h以降) は影響が現れ、6 hでのTOC除去率は炭酸種を除去することで約30%から60%に向上した。このことからUV/TiO₂法についてもラジカル反応が主体であったものと推察される。

O₃/TiO₂法については、Volkら¹²⁾、Allemaneら¹³⁾によると触媒オゾン処理はラジカル反応の寄与が小さいため、炭酸・重炭酸イオンの影響は小さいと言われている。しかし、Fig. 2に示した通り本実験ではTOC除去効率に関して炭酸種の阻害が大きく、炭酸種が存在する場合はTOCをほとんど除去できなかった。TiO₂触媒がラジカルの生成に寄与するとは考えにくいので、ラジカルスカベンジャーとは別の作用による阻害が現れたものと思われる。

3.2 各手法の比較

Fig. 2およびFig. 3の結果より、炭酸種の有無に関わらずO₃/UV法がTOC, CODともに最も高い除去効率を示した。TOC除去に関して見ると、炭酸種が存在する場合はO₃/TiO₂法の除去効率が最も低く、炭酸種を除去した場合はUV/TiO₂法の除去効率が最も低かった。COD除去に関して見るとTOC, CODともにUV/TiO₂法の除去効率が最も低かった。

以上の結果から各手法の特徴について得られた知見を以下に述べる。

1) O₃法

前述のようにO₃法では炭酸種による阻害の影響が他の手法に比べて小さく、ヒドロキシルラジカルによる酸化反応よりもオゾンの直接反応が主体であると推察される。また、O₃法ではTOCに比べてCODは速やかに低下し、オゾンの直接反応によりCODの除去は容易に行えるものと思われる。

2) O₃/UV法

オゾンと紫外線の併用法は紫外線の照射によりオゾンが分解して効率良くヒドロキシルラジカルを生成するこ

Fig. 4 TOC reduction by O₃, O₃/TiO₂ and TiO₂ (adsorption) methods (decarbonated test water)

とのできる手法として知られている。本実験でも O₃/UV 法が最も短時間で TOC, COD ともに低減できる結果となった。しかし、前述の通りラジカル反応が支配的な酸化処理であるため炭酸種による阻害の影響が大きく、炭酸種の存在により TOC, COD ともに除去効率が低下した。ここで、炭酸種が存在する場合で O₃/UV 法と O₃法を比較すると、反応初期（処理時間 0～0.5h）は TOC, COD 除去効率ともに両者の差は小さい。この結果はオゾン注入初期は紫外線照射による併用効果が小さかったという高橋らの報告⁴⁾と同じ傾向である。以上のことから、炭酸種が存在する条件下で短時間（低オゾン注入率）で処理を行う場合は、紫外線照射に必要なコストを考慮すると O₃/UV 法よりも O₃法が有利であることが推察される。

3) O₃/TiO₂法

前出の Volk, および Allemann らの報告^{12,13)}によると、二酸化チタンなどの固体触媒表面における有機物吸着作用によりオゾン処理効率を向上させる手法である。前述の通り、本実験では炭酸種が存在する条件では触媒の添加により逆に O₃処理を阻害する結果となった。炭酸種を除去した条件では短時間（0～1.5h）の処理において O₃処理に比べて TOC, COD 除去効率を向上させる傾向が見られた。ただし、この結果は触媒表面での吸着作用による有機物除去を含んだ結果である。そこで暗条件かつオゾン注入なしで触媒（TiO₂）のみを添加した条件の実験を行った。Fig. 4 に炭酸種を除去した場合の O₃, O₃/TiO₂, TiO₂（吸着のみ）法における TOC の変化を示す。吸着により TOC は速やかに約 10% 低下し、処理時間に対してほぼ一定値で推移した。Fig. 4 の結果を整理し、TiO₂吸着による TOC 除去率と O₃処理による TOC 除去率を加算したものと O₃/TiO₂処理による TOC 除去率を比較した結果を Fig. 5 に示す。処理時間 0.25, 0.5h では O₃/TiO₂処理による TOC 除去率は TiO₂吸着と O₃処理を加算した除去率よりも大きく、触媒作用と思われる効果が認められる。しかし、処理時間 1 h ではその触媒効果は見られなかった。以上のことから O₃/TiO₂法は、炭酸種が存在しない条件で短時間（低オゾン注入率）の処理を行った場合に O₃法よりも有効であることが示唆された。

4) UV/TiO₂法

Fig. 5 TOC reduction rate by O₃, O₃/TiO₂ and TiO₂ (adsorption) methods (decarbonated test water)

UV/TiO₂法と O₃, O₃/UV 法の比較について過去の研究例^{7,17)}を見ると対象物質や処理条件により異なるため一概には言えないが、本実験では UV/TiO₂法は他の手法と比較すると TOC, COD, ともに除去効率が低かった。特に COD に関して他手法との差が顕著であった。これは他の手法はオゾンを利用しているのでオゾンの直接反応によって COD が速やかに低下したものと考えられる。野口ら¹⁶⁾によると UV/TiO₂法では 1.5h の処理で下水二次処理水中の TOC をほとんど除去することができないと報告されており、本実験結果と一致した。しかしながら、本実験では合計 6 h の長時間処理を行ったところ、TOC 除去率は炭酸種が存在する場合は約 30%, 炭酸種を除去した場合は約 60% が得られた。このように UV/TiO₂法は反応速度は低いものの長時間の処理により下水処理水中の有機物除去が可能であることがわかった。

5) O₃/UV/TiO₂法

本手法は O₃/UV 法と光触媒反応を併用することにより処理効率を向上させることを狙ったが、Fig. 2 より本実験ではオゾンと光触媒の相乗効果は見られず、むしろ O₃/UV 法に比べて TOC 除去効率が低下した。これは試料水中に分散した粉体触媒が紫外光の透過を妨害するという悪影響が顕著に現れた結果であると考えられる。また、前出の野口ら¹⁶⁾によれば光触媒法とオゾン処理を併用した場合、波長 254nm の紫外線はオゾンによる吸収が大きいので、光触媒反応の効果が現れ難いとしている。そこでオゾンに吸収されにくい波長の紫外線を発するブラックライト（主波長 352nm）を用いて光触媒とオゾンを併用することで O₃/UV 法と同等な処理効率を得られたと報告している。本実験では紫外線的主波長は 254nm であり、触媒添加濃度も固定としたが、今後 O₃/UV/TiO₂法を検討する場合は光源の波長域や触媒添加濃度などについてさらに検討する必要がある。

4. ま と め

下水処理水中の有機物除去を目的としてオゾン（O₃）、紫外線（UV）、二酸化チタン触媒（TiO₂）を組み合わせた化学的酸化処理法（O₃, O₃/UV, O₃/TiO₂, UV/TiO₂, O₃/UV/TiO₂）について実際の排水を用いて実験的に比較検討した。同時に炭酸種の有無が有機物除去に与える影響について検討した。結果より以下の知見が得られた。

1) 全ての処理法において炭酸類を予め除去すること

で TOC 除去効率が向上し、炭酸種の存在による阻害が見られた。COD 除去に対しても炭酸種による阻害が見られたが、TOC 除去に比べるとその影響は小さかった。

2) O_3 法は他の手法に比べて炭酸種による影響が少なかった。特に COD 除去に対してはほとんど影響がなかった。

3) TOC 除去効率は炭酸種の有無に関わらず O_3 /UV 法が最も高く、炭酸種が存在する場合は O_3 /TiO₂ 法、炭酸種を除去した場合は UV/TiO₂ 法が最も低かった。COD 除去効率は炭酸種の有無に関わらず O_3 /UV 法が最も高く、UV/TiO₂ 法が最も低かった。

4) O_3 /TiO₂ 法は O_3 法に比べて炭酸種を除去した場合は反応初期に TOC 除去効率が向上したが、それ以降は明確な効果は見られなかった。炭酸種が存在する場合はかえって除去効率を低下させた。

5) UV/TiO₂ 法は他手法に比べて TOC 除去効率が低かったが、長時間の処理により TOC 除去が可能であった。

6) O_3 /UV/TiO₂ 法は O_3 /UV 法と比べて炭酸種の有無に関わらず TOC 除去効率が低下し、本実験では光触媒とオゾンの相乗効果は見られなかった。

なお、本研究は科学技術庁の平成10年度科学技術振興調整費による「相模湖・津久井湖の藻類による汚濁機構解明とその浄化・資源化技術に関する研究」の一環として行われたものである。

(原稿受付 1999年6月11日)

(原稿受理 1999年8月2日)

参 考 文 献

- 1) 和田英太郎, 安成哲三 編 (1999) 岩波講座地球環境学 4「水・物質循環系の変化」, 269pp., 岩波書店, 東京。
- 2) 高橋正策, 弓倉純一, 若山正憲 (1998) 水環境及び再利用用途に応じた水処理技術に関する調査, 日本下水道事業団技術開発部技術開発部報, pp.93-101。
- 3) Glaze, W.H., Kang, J.W. and Chapin, D.H. (1987) The Chemistry of water treatment involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation, *Ozone Science & Engineering*, 9, 335-352。
- 4) 高橋正策, 野月宏美, 若林淳司 (1996) オゾン・紫外線・活性炭を使った二次処理水の処理, 第34回下水道研究発表会講演集, pp.587-589。
- 5) 河相好孝, 安永望, 廣辻淳二 (1997) 過酸化水素添加オゾン処理法による水再生技術, 第6回日本オゾン協会研究講演会講演集, pp.24-27。
- 6) Huang, C.P., Dong, C. and Tang, Z. (1993) Advanced chemical oxidation: its present role and potential future in hazardous waste treatment, *Waste Management*, 13, 361-377。
- 7) Ruppert, G. and Bauer, R. (1994) UV- O_3 , UV- H_2O_2 , UV-TiO₂ and the photo-Fenton reaction-comparison of advanced oxidation processes for wastewater treatment, *Chemosphere*, 28, 1447-1454。
- 8) Trapido, M., Veressina, Y. and Munter, R. (1998) Advanced oxidation processes for degradation of 2,4-dichloro- and 2,4-dimethylphenol, *Journal of Environmental Engineering*, 124, 690-694。
- 9) Ito, K., Jian, W., Nishijima, W., Baes, A.U., Shoto, E. and Okada, M. (1998) Comparison of ozonation and AOPs combined with biodegradation for removal of THM precursors in treated sewage effluents, *Water Science & Technology*, 38(7), 179-186。
- 10) Beltran, F.J., Garcia-Araya, J.F. and Alvarez, P. (1997) Impact of chemical oxidation on biological treatment of a primary municipal wastewater. 1. Effects on COD and biodegradability, *Ozone Science & Engineering*, 19, 495-512。
- 11) 田中啓一 (1996) 光触媒を利用した排水・地下水の浄化処理, 環境管理, 32, 923-928。
- 12) Volk, C., Roche, P., Joret, J-C. and Paillard, H. (1997) Comparison of the effect of ozone, ozone-hydrogen peroxide system and catalytic ozone on the biodegradable organic matter of a fulvic acid solution, *Water Research*, 31, 650-656。
- 13) Allemann, H., Delouane, B., Paillard, H. and Legube, B. (1993) Comparative efficiency of three systems (O_3 , O_3/H_2O_2 and O_3/TiO_2) for the oxidation of natural organic matter in water, *Ozone Science & Engineering*, 15, 419-432。
- 14) 田中啓一 (1996) 光触媒とオゾンによる促進酸化処理, PPM, No.12, 10-15。
- 15) 小浦克之, 宗宮功, 小野芳朗 (1995) オゾン, 紫外線, 二酸化チタン併用によるフミン酸の処理に関する研究, 第32回下水道研究発表講演集, pp.619-621。
- 16) 野口寛, 加賀美理恵, 佐藤茂雄 (1997) オゾンと二酸化チタン, ブラックライトの併用による下水の高度処理, 第6回日本オゾン協会年次研究講演会講演集, pp.28-31。
- 17) Mansilla, D.H., Yeber, M.C., Freer, J., Rodriguez, J. and Baeza, J. (1997) Homogeneous and heterogeneous advanced oxidation of a bleaching effluent from the pulp and paper industry, *Water Science & Technology*, 35(4), 273-278。