

オゾンによる大腸菌不活化過程への共存有機物の影響評価 —実験的検討—

Impact of co-existing organic compounds on inactivation of *Escherichia coli* during ozonation
-experimental approach-

○中山恵裕*、野田清治*、水野忠雄**

*：三菱電機株式会社 先端技術総合研究所，**：摂南大学 理工学部

論文要旨

本研究では、下水へのオゾン処理における反応競合を模擬するため、オゾンとの反応速度定数が既知のギ酸を用い、共存有機物としてギ酸のみが存在する系と、浮遊物質を除去した下水にギ酸を添加した系において大腸菌のオゾン不活化特性を評価した。両系においてギ酸添加により大腸菌の不活化速度が低下し、反応競合をギ酸によって模擬できることがわかった。反応速度定数が既知の物質を用いることで、下水によるオゾン消費速度や大腸菌不活化率に関する速度論解析が可能と考えられる。

The effect of formic acid addition to disinfection rates of *Escherichia coli* by ozone were experimentally studied for sewage treatment. The characteristics of the inactivation were measured in formic acid aqueous solution and in sewage after suspended solids removal. In both cases, the inactivation rate of *E. coli* decreased in case of formic acid addition.

キーワード：不活化，微生物，反応速度

1. はじめに

下水道には、生活廃水が排出されるが、その中にはヒトや家畜などへ投与された抗微生物薬などの薬剤や病原微生物が含まれる。下水処理場では、廃水に対して生物処理や塩素消毒などを行い、処理水を河川、湖や海に放流している。すなわち、処理過程で十分に除去されない病原微生物や抗微生物薬の一部が水環境中に放流されている¹⁾。各種水処理技術の中でオゾン処理は、下水中の病原微生物や抗微生物薬の除去に有効であるという報告がある²⁾。一方、下水処理向けにオゾン処理装置を設計するには、下水中の病原微生物などの処理対象物質とオゾンとの反応特性や、下水中の共存物質による妨害反応に関して定量的に理解する必要がある。そこで本実験では、オゾン処理における大腸菌不活化効果に対する共存有機物(オゾン消費物質)の影響を評価した。具体的には、オゾンとの反応速度定数が既知であるギ酸を共存有機物として用い、ギ酸のみが存在する系(純水系)と、下水にギ酸を添加して共存有機物を増加させた系(下水系)において大腸菌のオゾン不活化特性を実験的に評価した。

2. 実験方法

2. 1 実験装置

本実験では、図1に示すような半回分式の反応器からなる実験装置を用いた。本実験装置は、オゾン発生器(SOP-150C、三菱電機製)、ガス流量計(RP-300、LINTEC社製)、オゾンガスモニター(EG600 G6CV-TP1、荏原実業製)、反応器(アクリル製円筒型、容量5 L)、攪拌用スターラー、データロガー(GL200A、GRAPHTEC社製)、およびオゾン分解塔(オゾン分解剤MR-4、品川化成製)で構成した。実験開始前にガス流路を反応器からバイ

パスさせた状態で、オゾンガスを発生させ、ガス濃度および流量が安定したことを確認後、オゾンガスを反応器に吹き込む経路に流路を変更し、オゾン処理実験を行った。実験終了後、再度反応器をバイパスする経路に流路を変更して供給オゾンガス濃度および流量に変化がないことを確認した。

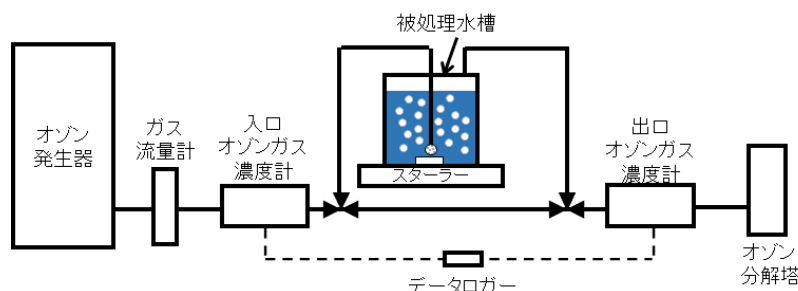


図1 実験装置概略図

2. 2 被処理水

2. 2. 1 ギ酸溶液

ギ酸と大腸菌を添加した 10 mM リン酸緩衝液を用いた。初期ギ酸濃度は 0.1、1 mM、初期大腸菌濃度 (CFU/mL) は 10^5 オーダとした。

2. 2. 2 下水とギ酸の混合溶液

A 下水処理場で採水した流入下水をろ過し、SS を除去した流入下水にギ酸と大腸菌を添加して被処理水を調製した。初期ギ酸濃度は、0.3、0.6 mM、初期大腸菌濃度 (CFU/mL) は 10^4 オーダとした。

表 1 純水系(共存有機物としてギ酸のみが存在する系)のオゾン処理条件

Run	1-1	1-2
被処理水	大腸菌、ギ酸添加10 mMリン酸緩衝液	
ギ酸濃度(mM)	0.1	1
被処理水量(L)	5	
オゾンガス流量(L/min)	1	
オゾンガス濃度(g/Nm ³)	50	
オゾン処理時間(分)	20	40
採水時間(分)	0、2、4、6、8、10、12、14、16、18、20	0、2、4、6、8、12、16、20、26、32、40

表 2 下水系(流入下水にギ酸を添加した系)のオゾン処理条件

Run	2-1	2-2	2-3
被処理水	大腸菌添加SS除去下水流入水		
ギ酸濃度(mM)	0	0.3	0.6
被処理水量(L)	5		
オゾンガス流量(L/min)	1		
オゾンガス濃度(g/Nm ³)	50		
オゾン処理時間(分)	40		
採水時間(分)	0、2、4、6、8、10、12、16、22、30、40	0、2、4、6、8、12、16、20、26、32、40	

2. 3 純水系における大腸菌のオゾン不活化特性評価実験

被処理水は 2. 2. 1 に記した方法で調製した。この被処理水に対し、表 1 の条件でオゾン処理を実施した。オゾン消費量は、気液相におけるオゾンの物質収支および溶存オゾン濃度から算出した。各採水時間において溶存オゾン濃度、ギ酸濃度、および大腸菌数を測定した。溶存オゾン濃度は、吸光光度法(インジゴ法)で測定した。ギ酸は、イオンクロマトグラフィーを用いて測定した。大腸菌の測定には、XM-G 培地を用いた。採水時間 0 分は平板混釈法、それ以外の採水時間では Millipore 社製 Microfil (孔径 0.45 μ m) を用いたメンブレンフィルター法で測定した。平板混釈法とメンブレンフィルター法の定量下限はそれぞれ 1、

0.05 CFU/mL である。

2. 4 下水系における大腸菌のオゾン不活化特性評価実験

被処理水は2. 2. 2に記した方法で調製した。この被処理水に対して表2に示す条件でオゾン処理を実施した。オゾン消費量、溶存オゾン濃度、ギ酸濃度、および大腸菌数は2.3と同様に測定した。

3. 結果と考察

3. 1 純水系における大腸菌のオゾン不活化特性評価実験

図2にRun1-1、1-2における処理時間に対する溶存オゾン濃度を示す。Run1-1、1-2においてそれぞれ2、32分以降に溶存オゾン濃度は検出され始め、それ以降は徐々に上昇した。Run1-1、1-2ともにギ酸存在下ではオゾンがギ酸に消費されて溶存オゾン濃度は上昇せず、大半のギ酸が分解された後に溶存オゾンが検出された。Run1-1、1-2におけるオゾン消費量とギ酸分解量の関係を図3に示す。ギ酸存在下では、オゾン消費量とギ酸分解量の間には比例関係があり、初期ギ酸濃度によらず、オゾン消費量あたりのギ酸分解量は、0.86 mM-ギ酸/mM-O₃であった。ギ酸とオゾンの量論比が0.8程度と理論的な量論比1より小さかった理由は、オゾンの自己分解の影響と考えられる。図4にギ酸分解量に対する大腸菌数変化をそれぞれ示す。ギ酸0.1 mM分解時の大腸菌不活化率はRun1-1、1-2でそれぞれ6.8、0.5Logで約13倍の差がみられ、オゾンとの反応競合物質が多いほど大腸菌不活化が阻害されることが確認された。Run1-2では、ギ酸が8割程度分解された時点で大腸菌不活化速度が上昇し、競合反応の緩和が示唆された。既報^{3,4)}ではギ酸との反応速度定数は、 $1.0 \times 10^2 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ 、大腸菌の不活化反応速度は $6.24 \times 10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ と報告されている。ギ酸と大腸菌が共存した場合、ギ酸の対数除去率に対する大腸菌の対数不活化率の比は反応速度定数の比 (6×10^4) と考えられるが、今回の結果は 10^1 程度と小さかった。この結果より、大腸菌1 molの不活化に必要なオゾン分子数が、ギ酸と比べ 10^3 程度多い可能性が考えられる。

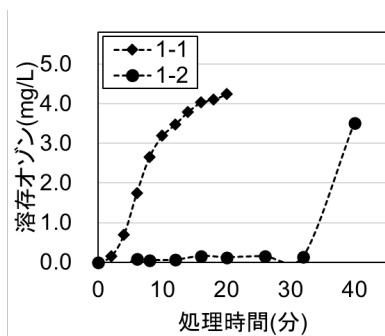


図2 溶存オゾン濃度の経時変化 (Run1-1, 1-2)

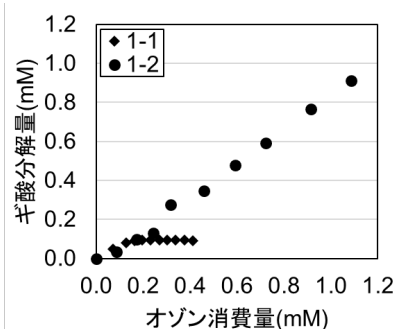


図3 オゾン消費量とギ酸分解量の関係 (Run1-1, 1-2)

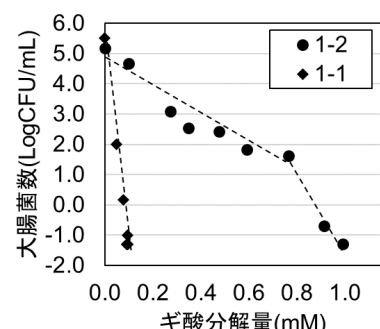


図4 ギ酸分解量と大腸菌数の関係 (Run1-1, 1-2)

3. 2 下水系における大腸菌のオゾン不活化特性評価実験

図5にRun2-1、2-2、2-3における処理時間に対する溶存オゾン濃度を示す。溶存オゾン濃度は、添加ギ酸濃度が高いほど、溶存オゾン濃度が増加し始めるまでの時間が長くなった。Run2-1では処理開始直後に溶存オゾン濃度が立ち上がり始めたため、前述のRun2-2、2-3における溶存オゾン濃度が増加し始めるまでのオゾン消費量は添加したギ酸により消費され、ギ酸が分解された後、溶存オゾン濃度が増加し始めたと考えられる。Run2-2、2-3におけるオゾン消費量とギ酸分解量の関係を図6に示す。ギ酸存在下では、オゾン消費量とギ酸分解量の間には比例関係があり、オゾン消費量あたりのギ酸分解量はRun2-2、2-3でそれぞれ0.44、0.58 mM-ギ酸/mM-O₃で、ギ酸濃度が高いほど優先的にオゾンと反応することが示唆された。添加ギ酸濃度による単位オゾン消費量あたりのギ酸分解量の違いは、オゾンとギ酸との反応と、オゾンとギ酸以外の下水中物質との反応との競合によるものと考えられる。図7にギ酸分解量に対する大腸菌数変化をそれぞれ示す。大腸菌濃度が定量下限値以下となるまでのオゾン消費量はRun2-1、2-2、2-3においてそれぞれ7.3、28.9、

57.3 mg/L で、ギ酸濃度が高いほど、オゾンによる大腸菌不活化は阻害された。以上の結果より、オゾンを消費する有機物を共存させることにより、大腸菌の不活化を阻害し、不活化率を低下できることがわかった。この結果と 3. 1 の結果から、ギ酸により、オゾン処理における反応競合を模擬できることが示された。

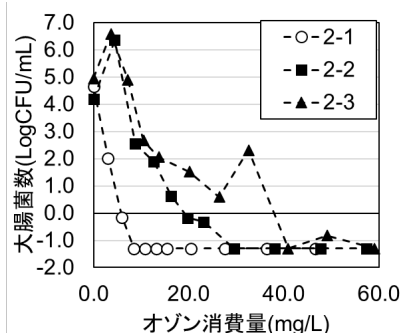
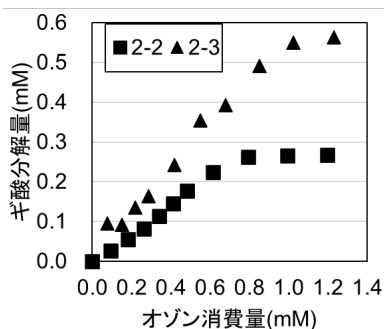
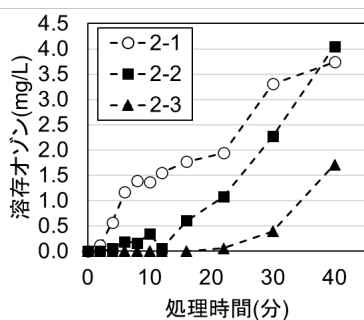


図5 溶存オゾン濃度の経時変化 (Run2-1, 2-2, 2-3)

図6 オゾン消費量とギ酸分解量の関係 (Run2-1, 2-2, 2-3)

図7 オゾン消費量と大腸菌数の関係 (Run2-1, 2-2, 2-3)

4. 結論

本実験では、オゾン処理による大腸菌不活化効果に対する共存有機物(オゾン消費物質)による影響を評価することを目的として、オゾンとの反応速度定数が既知であるギ酸を共存有機物として用い、ギ酸のみが存在する系(純水系)と、下水にギ酸を添加して共存有機物を増加させた系(下水系)において大腸菌のオゾン不活化特性を評価した。純水系、下水系ともに、添加したギ酸によるオゾン消費により、大腸菌のオゾンによる不活化効果が低下させることが可能であった。このことから、オゾン処理における反応競合をギ酸により模擬できたと考えられる。今後は、大腸菌とオゾンとの反応における反応速度定数や量論関係の評価が必要と考えられる。

謝辞：本研究の一部は JST 未来社会創造事業(重要管理点での高規格水処理によるバイオリスク低減)の助成を受けて実施した。ここに記して謝意を表す。

- 1) 成宮正倫ら：下水処理プロセスにおける医薬品の存在状況と分解・除去性, *EICA*, 17(4), 49-53, 2013
- 2) Paucar, N.E., Kim, I., Tanaka, H., Sato, C.: Ozone treatment process for the removal of pharmaceuticals and personal care products in wastewater, *Ozone Science & Engineering*, 41(1), 3-16, 2018.
- 3) Hoigné, J. and Bader, H.: Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water-I: Nondissociating organic compounds, *Water Research*, 17(2), 173-183, 1983.
- 4) Hunt, N.K. and Mariñas, B.J.: Kinetics of *Escherichia coli* inactivation with ozone, *Water Research*, 31(6), 1355-1362, 1997.