

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—モデル解析—

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

○水野忠雄*、中山恵裕**、野田清治**

*：摂南大学 理工学部、**：三菱電機株式会社 先端技術総合研究所

論文要旨

反応速度論に基づき、物質移動も含めたオゾン処理過程の水質変換評価・予測を目的として、モデルの構築を試みた。特に、オゾン処理による下水中大腸菌の不活化の再現に焦点を当てた。下水中有機物の反応性の変化を速度論的に取り込むことで、複雑な溶存オゾン濃度の変化を再現でき、大腸菌の不活化についても良好に再現できた。

A model was developed to assess and predict water quality changes during ozonation, based on reaction kinetics coupled with mass transfer of ozone. In particular, disinfection of *Escherichia coli* was focused. A novel evaluation of changes in reaction characteristics of sewage organic compounds in the model enabled to reproduce complicated time courses of dissolved ozone concentration, consequently disinfection ability of ozonation of *Escherichia coli* in sewage.

キーワード：不活化、微生物、反応速度

Keywords：Disinfection, Microorganisms, Inactivation rate

1. はじめに

オゾン処理過程の反応については、既報¹⁾以降、反応速度定数の算出や反応速度定数に基づく処理効果の評価の導入が進んだ。浄水に消毒目的でオゾンを適用する際には、その効果を保証するため、反応器内のオゾン Ct 値による制御を行ったり²⁾、Ct 値に基づき、合わせて HO ラジカル濃度を推定することで、微量な化学物質の除去を予測することが可能であることが示されてきたりしている³⁾。一方で、下水を対象とした場合には、実処理装置内でのオゾン濃度が低いなどもあってか、経験式による予測にとどまっていたりする⁴⁾。

そこで研究では、反応速度論に基づき、物質移動も含めたオゾン処理過程の水質変換評価・予測を目的として、半回分式実験装置を用いた実験結果を対象としてモデルによる再現を試みた。特に、オゾン処理による下水中大腸菌の不活化に焦点を当て、溶存オゾン濃度の結果を再現することで、不活化は反応速度に応じて進行するものとした。溶存オゾン濃度の再現精度向上のため、下水中でのオゾンの反応速度の変化を追跡可能となるよう下水中の有機物の反応性の変化を評価しうる反応モデルを構築した。また、反応速度が既知の物質としてギ酸を用いて、競合反応の評価のため、ギ酸中での不活化、および下水にギ酸を添加した系での不活化についても評価した。

2. 実験方法

反応器の有効水深および容積は、それぞれ 20 cm および 5 L で、反応器中央底部に設置した孔径 100~120 μm の散気球からオゾンガスを供給した。また、対象水は攪拌状態を良好に保つため、スターラーを用いて回転数 500 rpm で攪拌を行った。オゾンガスの注入条件としては、濃度は 50~60 mg/L、流量は 1 L/min と一定とした。すべて実験は、室温 (20~25 $^{\circ}\text{C}$) にて行った。実験方法の詳細については、既報⁵⁾を参照されたい。

3. 数値解析モデル

3. 1 オゾンの物質収支

液体側の流動を完全混合、気体側の流動を水深方向に 10 槽の完全混合槽列モデルとした。それぞれの相におけるオゾンの物質収支は式(1)及び(2)のように表すことができる。なお、本研究で取り扱う反応については、

3. 2 の記述および表 1 を、各記号の詳細は、表 2~3 を参照されたい。

$$\frac{d[\text{DO}_3]}{dt} = K_L a (m[\text{GO}_3]_{\text{ave}} - [\text{DO}_3]) + R \quad (1)$$

ここで、 R はオゾンの分解項を表す。

$$\frac{V_g}{n} \frac{d[\text{GO}_3]_i}{dt} = Q_g ([\text{GO}_3]_{i-1} - [\text{GO}_3]_i) - \frac{V_l}{n} K_L a (m[\text{GO}_3]_i - [\text{DO}_3]) \quad (2)$$

ここで、 i は水中気体の水深方向の槽列モデルにおける下層からの槽の番号、 n は水中気体の水深方向の槽列モデルにおける槽数 (10) を表している。

3. 2 反応

反応としては、オゾンと大腸菌、ギ酸、下水中有機物を対象とした (表 1 参照)。下水中有機物の反応については、全有機炭素 (TOC) 濃度に比例してオゾンと反応する部位が存在するとして定式化した。すなわち、 $X_1[\text{TOC}]$ の変化が部位の量の変化を表すとした。本研究では TOC 濃度の変化はないと設定しているため、実際には X_1 が 1 から 0 へと減少していく。つまり、 $X_1[\text{TOC}]$ で表される部位が減少すると理解することができるし、TOC の反応速度定数 $k_{X_1} X_1$ が低下していくとも解釈できる。なお、式(1)における R は、表 1 の溶存オゾン濃度の時間変化について、すべての反応を加えたものになる。

表 1 本研究で取り扱う反応の反応速度式

	$R_F = k_F[F][\text{DO}_3]$	$R_E = k_E[E][\text{DO}_3]$	$R_{X_1} = k_{X_1} X_1[\text{TOC}][\text{DO}_3]$	$R_{O_3} = k_{O_3}[\text{DO}_3]$
$\frac{d[\text{DO}_3]}{dt}$	$-\eta_F$	$-\eta_E$	-1	-1
$\frac{d[F]}{dt}$	-1			
$\frac{d[E]}{dt}$		-1		
$\frac{dX_1[\text{TOC}]}{dt}$			$-\eta_{X_1}$	

表 2 オゾンの物質移動に関連する定数

記号	説明	設定値、単位など
Q_g	ガス流量	1 L min. ⁻¹
V_l	液容積	5 L
V_g	液中のガス容積	16.7 × 10 ⁻² L
$K_L a$	物質移動容量係数	0.1 min. ⁻¹
m	気液分配係数 ⁶⁾	-0.0067 × 水温(°C) + 0.4474
i	水中気体の水深方向の槽列モデルにおける槽の番号	-
n	水中気体の水深方向の槽列モデルにおける槽数	10
t	時間	-

表3 オゾンの反応に関連する変数および定数

記号	説明	設定値、単位など
$[GO_3]_i$	水深方向に i 槽目のオゾンガス濃度 なお $i=0$ は、供給オゾンガス濃度とする	M
$[GO_3]_{ave}$	$[GO_3]_i$ の $i=1\sim 10$ の平均濃度	M
$[DO_3]$	反応器中溶存オゾン濃度	M
$[E]$	大腸菌濃度	M
$[F]$	ギ酸濃度	M
$[TOC]$	有機物濃度	mgC L ⁻¹
X_1	単位有機物当たり存在するオゾンと反応する部位の量	0-1
k_E	大腸菌とオゾンとの反応速度定数 (大腸菌側)	$4.0 \times 10^3 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$
k_F	ギ酸とオゾンとの反応速度定数 (ギ酸側)	$5.0 \times 10^2 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$
k_{X_1}	オゾンと反応する有機物の部位の量とオゾンとの反応速度定数 (オゾン側)	$4.0 \times 10^{-3} (\text{mgC L}^{-1})^{-1} \text{ s}^{-1}$
k_{O_3}	オゾンの自己分解 (ギ酸のみの場合に適用)	$4.0 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$
η_E	ギ酸大腸菌とオゾンとの量論関係	$0 (\text{M-O}_3) (\text{M-E})^{-1}$
η_F	ギ酸とオゾンとの量論関係	$1.00 (\text{M-O}_3) (\text{M-F})^{-1}$
η_{X_1}	オゾンと反応する有機物の部位の量とオゾンとの量論関係	$4.0 \times 10^3 \text{ mgC } (\text{M-O}_3)^{-1}$

4 結果および考察

4.1 ギ酸溶液

図1にギ酸溶液を対象とした数値解析結果について、溶存オゾン濃度、ギ酸濃度、および大腸菌濃度の経時変化を示す。どの項目についてもギ酸濃度によらず実験結果を良好に再現できた。ただし、大腸菌 ($6.24 \times 10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$)⁷⁾およびギ酸 ($1.0 \times 10^2 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$)¹⁾ともに既報の反応速度定数から、それぞれ $4.0 \times 10^3 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ および $5.0 \times 10^2 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ に修正が必要であった。大腸菌については、既報⁷⁾では溶存オゾン濃度として数 $\mu\text{g/L}$ として大腸菌のみを対象とした純水系で導出された結果である。既報の速度定数を用いれば、オゾン Ct が $0.1 \text{ mg}\cdot\text{L}\cdot\text{s}$ でも 6 log 程度の不活化が可能となる。本研究でも示しているように、溶存オゾン濃度が mg/L オーダーで検出されても大腸菌が残存していることはしばしばあることから、モデル上の問題ではなく、実態として既報と比べて定数が小さくなることは妥当と考えられた。ギ酸については、オーダーとしては同程度であり妥当な結果と考えられるが、既報は、比較的古いデータであるため、再評価が望ましいと考えられた。

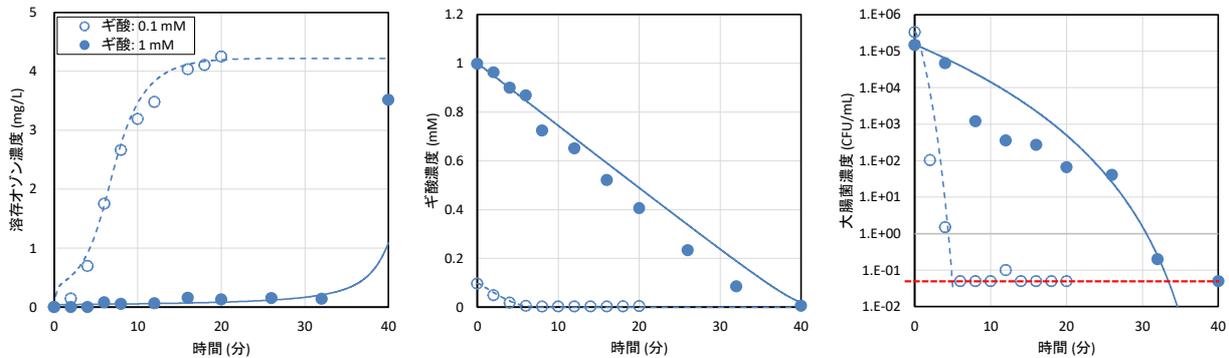


図1 ギ酸溶液を対象とした数値解析結果

4. 2 下水

図2に下水を対象とした数値解析結果について示す。大腸菌やギ酸の速度定数は、ギ酸溶液での検討結果によって得られた値を用い、下水によるオゾンの消費を再現できるようにオゾンと下水中有機物との反応について校正を行っている。どの項目についてもギ酸濃度によらず実験結果を良好に再現できた。特に、溶存オゾン濃度の複雑な変化についても追従できていたことから、下水中有機物の反応性の変化についても適切に評価できていたと考えられる。得られた速度定数も既報⁸⁾の範囲であることから、反応速度論に沿った科学的な評価ができていると考えられる。また、溶存オゾン濃度を良好に再現できたことから、溶存オゾン濃度に対して敏感な大腸菌濃度の経時変化も良好に再現できていたと考えられる。

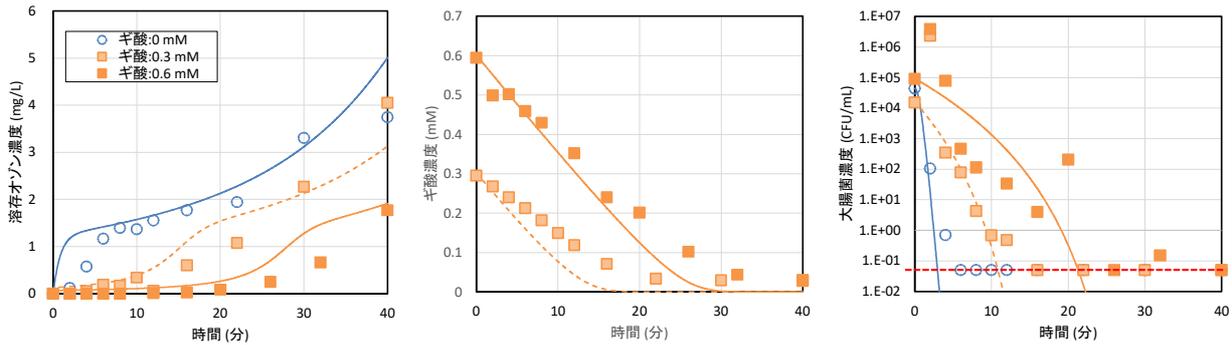


図2 下水を対象とした数値解析結果

5. まとめ

反応速度論に基づき、物質移動も含めたオゾン処理過程の水質変換評価・予測を目的として、モデルの構築を試みた。大腸菌およびギ酸について既報の反応速度定数の修正が必要となったが、ギ酸のみの溶液系でも、下水系でも修正した同じ定数を用いることで良好なモデル構築が可能であった。どちらも比較的古いデータであるため、再評価が望ましいと考えられた。また、下水中有機物の反応性の変化を速度論的に取り込むことで、複雑な溶存オゾン濃度の変化を再現でき、大腸菌の不活化についても良好に再現できた。既知物質・微生物の速度定数を確実に評価することで、複雑な下水中有機物の反応性についても科学的に評価していくことが可能になると考えられた。

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る。

参考文献：

- 1) Hoigné, J. and Bader, H., 1983. Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water-I: Nondissociating organic compounds, *Water Research*, 17(2), 173-183.
- 2) United States Environmental Protection Agency, 2010. Long Term 2 Enhanced Surface Water Treatment Rule Toolbox Guidance Manual, U.S.EPA 815-R-09-016, April.
- 3) Kaiser, H.-P., Köster, O., Gresch, M., Pérusset, P.M.J., Jäggi, P., Salhi, E., and von Gunten, U., 2013. Process control for ozonation systems: A novel real-time approach, *Ozone Sci. Eng.*, 35(3), 168-185.
- 4) Xi, J., Zhang, F., Lu, Y., Hu, Hongying, 2017. A novel model simulating reclaimed water disinfection by ozonation, *Separation and Purification Technology*, 179, 31, 45-52.
- 5) 中山恵裕, 野田清治, 水野忠雄, 2021. 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—, 第30回日本オゾン協会年次研究講演会講演集, 109-112.
- 6) Mizuno, T. and Tsuno, H., 2010. Evaluation of solubility and the gas-liquid equilibrium coefficient of high concentration gaseous ozone to water, *Ozone: Science and Engineering*, 32(1), 3-15.
- 7) Hunt, N.K. and Mariñas, B.J., 1997. Kinetics of *Escherichia coli* inactivation with ozone, *Water Research*, 31(6), 1355-1362.
- 8) 小坂浩司, 2002. 促進酸化処理法による内分泌攪乱化学物質の分解に関する基礎的研究, 京都大学博士学位論文.