

オゾンを活用した排水処理技術

オゾン処理の原理と応用*

水 野 忠 雄

1. はじめに

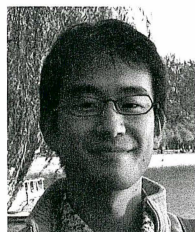
オゾンを用いた水処理は、脱色、脱臭、消毒、微量有機物質の除去、有機物・無機物の酸化／分解・無害化をはじめ、その適用可能範囲・目的は幅広く、公共の上下水道をはじめ、各種産業分野でも用いられており、今後もその適用範囲の拡大が期待されている。一方で、これまでオゾン処理装置に求められる仕様や要求項目を定めた規格がなく、昨年11月に日本工業規格「排水・用水用オゾン処理装置－仕様項目及びオゾン濃度測定方法」

(JIS B 9946) が制定されたばかりである。これにともない、特定非営利活動法人日本オゾン協会によってオゾン濃度測定方法の改訂が行われた。筆者は委員の1人としてこれらの作成にかかわったので、本稿ではその制定・改訂の経緯やポイントを簡単に紹介する。また、オゾンを活用した排水処理技術の目的別の各論やオゾン処理の適用状況・効果については、本特集でも述べられているので、ここでは一般的なオゾンの水中での反応についてまとめる。

2. 日本工業規格の制定

2.1 経緯および概要

平成23年11月21日に、日本工業規格「排水・用水用オゾン処理装置－仕様項目及びオゾン濃度測定方法」(JIS B 9946)¹⁾ が制定された。その経緯は、特定非営利活動法人日本オゾン協会が、平成18年度から4年間にわたって独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)の委託事業として「オゾン応用技術の安全管理に関する標準化調査事業」を実施し、この成果を引き継ぐ形で、平成22年度に「オゾン応用技術の安全管理に関する標準化事業」を実施したことによる。最終的には、平成22年度の標準化事業委員会がJIS原案の作成委員会となり、昨年11月にJIS B 9946として制定された。その適用範囲は、排水、下水、し尿処理、工業用水・上水などとし、オゾンを用いた処理を行う装置(オゾン処理装置)



Tadao Mizuno

平成11年 京都大学工学部卒業
13年 同大学院工学研究科修士課程修了
同年 三菱電機株式会社入社
14年 同社退社
17年 京都大学大学院工学研究科博士後期課程修了
同年 同大学院寄附講座教員
20年 同大学院工学研究科助教
博士(工学)
日本オゾン協会論文賞(平成17年)
Harvey Rosen Award, 国際オゾン協会(平成21年)

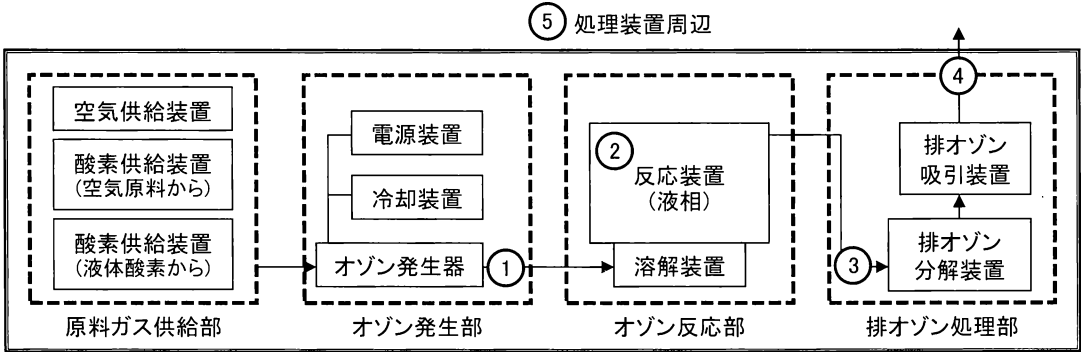
* Principles and Application of Ozonation

に求められる一般的な仕様項目およびオゾン濃度測定方法とされている。ここで言う、オゾン処理装置とは、オゾンの“発生”、“反応”および“分解”を担う工程を含む装置で、オゾン濃度管理点（後述参照）でオゾン濃度を適切に測定し、所定の目的を達成するための処理を行う装置を指している。現在でも、幅広い分野においてオゾンを用いた処理が利用され、さらなる適用分野の拡大が期待されている。一方で、これまでこのようなオゾン処理装置について、製品構造、仕様項目、オゾン濃度管理方法、オゾン濃度測定方法などについての規格がなく、製造、受注、売買などを行うための技術的裏付けとなる標準化がなされていなかったことが、今回の規格制定の背景となっている。なお、これに対応する国際規格は現時点でもない。ただし、オゾンを用いた処理技術は様々な目的で、種々の機器構成で利用されていることから、すべてのオゾン処理装置を標準化するには多大な期間と労力が必要になる。そこで、現状、市場に出ている大容量の処理装置に共通する仕様項目や濃度測定方法を整理するとの基本方針で規格が制定されている。このような方針の下、その適用範囲・用途は、排水、下水、し尿処理、工業用水・上水などとされた。これは、これらの分野で取り扱うオゾン発生量が大容量かつ／もしくは濃度が高濃度となり、オゾン処理装置の構成要素が最大になるとの理由からである。まず、最大構成となる大型の装置の標準化を行い、その後、必要に応じて用途あるいは規模別の標準化へ段階的に展開するという趣旨である。なお、この規格で対象としている最大オゾン発生量は0.5 kg・h⁻¹以上である。これは、「オゾン処理技術の技術評価に関する報告書」²⁾において、“オゾン注入率は、一般的に5～

15 mg・L⁻¹ 程度で設計される”との報告を基にオゾン注入率を10 mg・L⁻¹とし、オゾン処理を導入している都市下水処理場のうち、設計オゾン処理流量が1,000 m³・d⁻¹以上である施設数が80%以上であるという報告³⁾などを基に、処理水量下限を1,000 m³・d⁻¹として算出されている。排水、下水、し尿処理、工業用水・上水などの分野はほぼこの範囲内にあり、高濃度のオゾンガスを使用する半導体製造業や、水を循環利用するプール、水族館などは概ねこれ以下の発生量で適用範囲外となる。

2.2 オゾン処理装置の基本構成概念と管理のためのオゾン濃度測定箇所

JIS B 9946におけるオゾン処理装置の基本構成概念と管理のためのオゾン濃度測定箇所を図1に示す。処理装置は、原料ガス供給部、オゾン発生部、オゾン反応部、および排オゾン処理部からなる。原料ガス供給部としては、空気供給装置、および酸素供給装置（空気原料、もしくは液体酸素から）が挙げられているが、通常はどれか1つの方式が採用される。供給酸素濃度が高い方が生成するオゾン濃度も高くなるため、最近ではPSA（Pressure Swing Adsorption）を利用して空気中の酸素を濃縮して原料酸素としたり、ガス会社から直接酸素の供給を受ける、または液体酸素を貯蔵し原料酸素として利用したりする場合がある。オゾン発生部は、オゾン発生器のほかには付随する電源および冷却装置からなる。現在、オゾンを用いた水処理では通常オゾンをガスとして生成させて対象水に溶解するため、オゾン反応部は溶解装置と、溶解したオゾンを対象水中で反応させるための反応装置からなる。排オゾン処理部は、反応装置に溶解しなかった排オゾンを分解するための装置と排オゾン分



- ・番号付きの丸は、管理のためのオゾン濃度測定箇所
- ・構成装置それぞれに仕様項目および要求事項が設定されている。ただし、原料ガス供給部、オゾン発生部の冷却装置、およびオゾン反応部の溶解装置には要求事項は設定されていない。

図1 処理装置の基本構成

表1 各管理点における濃度測定対象の名称と濃度測定方法

管理点		①	②	③	④	⑤
濃度測定対象の名称		発生オゾン	溶存オゾン	排オゾン	排気オゾン	環境オゾン
濃度測定方法	設置・切替時	◎	○	◎ 濃度目安を目的とする場合には検知器の使用可	◎	○
	運用時	◎ 少なくとも1か所以上で濃度を制御することとし、測定箇所および測定方法は当事者間で決定	●	●	○	○

◎：化学分析または濃度計、○：当事者間で測定の有無および方法を決定、●：当事者間で測定方法を決定
設置・切替時：処理装置の設置・移設・更新・オーバーホール時など、オゾン処理装置の停止をとまなう時
運用時：通常運転・維持管理時などオゾン処理装置が稼働している時

解装置によって処理された排気オゾンを系外へ排出するための吸引装置からなる。それぞれの名称の定義にも注意されたい。図1に管理点としてのオゾンの濃度測定箇所を番号で示した。また、表1に各管理点における濃度測定対象の名称および測定方法をまとめた。②の反応装置内の対象のみが液相中のオゾンであり、その他は気相中オゾンが対象となる。③が排オゾン、④が排気オゾンにあたる。排気オゾンについてはその濃度が0.4 ppm未満になる能力を有することが排オゾン分解装置に対する要求事項とされている。強い酸化力を持つがゆえに様々な効力を発揮するオゾンであるが裏を返せば、直接曝露されれば人体への影響は大きい。そのため、環境オゾンに対しても監視することが求められる。日本産業衛生学会の許容濃度等の勧告では、1963年の提案以降、気相中オゾンの許容濃度は0.1 ppmとされている¹⁾。このことから、JIS B9946でも定期保守・点検として、従事者がオゾンを検知できる手段を備えて、気相中オゾン濃度が0.1 ppm以下であることを確認して作業することとしている。なお、許容濃度とは、労働者が1日8時間、週間40時間程度、肉体的に激しくない労働強度で有害物質に曝露される場合に、当該有害物質の平均曝露濃度がこの数値以下であれば、ほとんどすべての労働者に健康上の悪い影響が見られないと判断される濃度¹⁾とされている。通常、人間はオゾン濃度が0.01～0.02 ppmで多少の臭気を覚え、0.1 ppmであれば、明らかな臭気を感じ、鼻やのどに刺激を感じるとされる⁵⁾。JIS B 9946でも、規格利用者はオゾンの取り扱いに精通することが求められている。オゾン利用に関する普及および適正・安全管理のために、現在、特定非営利活動法人日本オゾン協会による安全管理者講習会やオゾン発生器規格の認定制度が実施されている。

2.3 オゾン濃度測定方法

濃度測定方法としては、手分析を主体とした化学分析、濃度計、および濃度の目安を得るための検知器を取り上げている。化学分析としては、よう素滴定法、紫外線吸光光度法、およびインジゴ吸光光度法が、濃度計としては、紫外線吸収式、隔膜ポーラログラフ式、および定電位電解式が、検知器としては、半導体式、および検知管式が示されている。ただし、測定方法自体は、日本オゾン協会編の濃度測定方法、上水試験方法、下水試験方法など分析方法を解説した一般の公知マニュアルなどを適用することが前提となっており、オゾン処理装置の性能や運転制御、維持管理をするうえで、どこで、どのような測定方法を選択するのかを標準化するという方針でJIS B 9946は作成されている。

3. オゾン濃度測定方法の改訂

日本オゾン協会は、1994年にオゾン濃度測定方法⁶⁾を発刊しているが、JIS B 9946の制定、1994年以降の研究成果、現在実用的に使用されている濃度測定方法などの現状を基に、オゾン濃度測定方法－改訂版⁷⁾が発刊された。

JIS B 9946では、オゾン濃度測定（化学分析・濃度計）のための校正標準としてよう素滴定法を用いることとしており、それに合わせてオゾン濃度測定方法－改訂版も作成されている。化学分析については、分析操作手順に

についても従来方法に修正を加えている。濃度計、および検知器については、操作手順、性能および試験は既存マニュアル等の記述を参考にすることを原則とし、校正、精度、適正に測定するための試料採取方法、測定装置の保全・維持管理のための必要事項等について記述を補強することとし、これまでよりも充実した内容となっている。1994年版のオゾン濃度測定方法、およびJIS B9946ならびにオゾン濃度測定方法－改訂版において選定されている濃度測定方法の分類対応を表2に示す。今回のJIS B 9946、および濃度測定方法の改訂版では、気相・液相にかかわらずオゾンは（自己）分解しやすいこと、その他物質との反応が速いこと、気散しやすいこと等、濃度の低減が容易に起こりうることを意識し、その対応方法や対応した測定方法の選定、操作手順などをまとめている。

以下、とくに修正を加えている液相オゾンを対象とした化学分析についていくつかのポイントをまとめる。

液相を対象とした化学分析では、紫外線吸光光度法を除けば、オゾン进行特定の物質と反応させ、生成物（よう素滴定法）もしくは特定物質の減少の量（インジゴ吸光光度法、ACVK吸光光度法）からオゾン濃度を算出する方法である。このことから、オゾンの分解が起こる前にできるだけ速やかに特定物質と反応させることが重要となる。この目的のために、改訂版では、質量法を推奨するとともにその手順についても具体的に示している。質量法とは、“採取した液体の質量を測定することで体積に換算し、定量する方法”と定義している。具体的には、オゾン含有する試料水を採取するガラス容器に先に特定物質（溶液）を加えておき、この容器に試料水を直接採取することで、採取時間中におけるオゾンの分解・気散を最小限に抑えることを目的としている。試料採取前後の質量差をもって、採取試料容量を得る。このことにより、従来の容量法に比べ、より真のオゾン濃度を得ることができるとともに、測定者の熟練度による差を最小限にしようと考えられる。

校正標準としてよう素滴定法を用いるということから、試料水を直接よう化カリウムと反応させる方法として記載している。なお、1994年版と改訂版では、液相を対象とした場合、よう素滴定法と名称は同じであるが内容が異なるので注意を要する。1994年版では、試料水中のオゾンをいったんエアレーションによって気相へ

表2 オゾン濃度測定方法の分類対応表

測定区分	方 法	測定対象	1994年版	改訂版
化学分析	よう素法	よう素滴定法	気/液	○
		吸光光度法	気	○
	紫外線吸光光度法		気/液	○
	インジゴ吸光光度法	気	○	○
		液	○	○
	ACVK吸光光度法		液	○（付録）
濃 度 計	紫外線吸収式		気/液	○
	化学発光式		気	○
	隔膜ポーラログラフ式	気	○	○
		液	○	○
	定電位電解式		気	○
	ガルバニセル式		気/液	○
検 知 器	半導体式		気	○
	検知管式	気	○	○
		液	○	○

*改訂版は、JIS B 9946で選択、および改訂版に記載された方法
*よう素滴定法は、1994年版と改訂版では内容が異なる

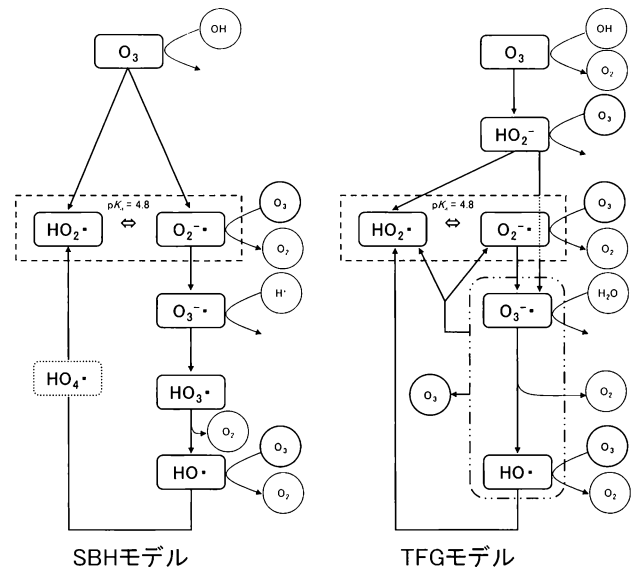
置換し、再度気相オゾンを用化カリウム溶液中に溶解し、チオ硫酸による滴定を行う方法としている。先述したように、操作時間中のオゾンの分解を最小限に抑えよとの目的から、改訂版では、この方法は選定されなかった。ただし、液相中に測定に影響を与える共存物質がある場合には、有効手段といえる。塩素の測定にも用いられる原理であり、酸化性の物質が共存するとその適用は難しいと考えられる。そのため、その他吸光光度法を用いた濃度測定方法の校正標準として、純水中オゾンを用い、モル吸光係数などの校正用として用いられる役割が大きくなると考えられる。なお、注意点も含めて要素の反応については詳細に記述されている。

色素を用いた吸光光度法として、インジゴ吸光光度法、および ACVK 吸光光度法を記載している。JIS B 9946 では、上水対応でインジゴ吸光光度法がよく利用されている一方、ACVK 吸光光度法はあまり利用されている実績がないことなどから、選定されなかったが、ACVK 吸光光度法は比較的高濃度の酸化性物質が存在しても妨害を受けないという特性を有するため^{8,9)}、改訂版では参考という位置づけで記載されている。これまでは、上水など比較的清澄な水への対応が主であったため、あまり考慮されてこなかったが、排水への対応も考慮し、これらの色素を測定する波長での試料水自体が持つ吸光度の影響も考慮した手順、および濃度算出方法を記載している。なお、1994 年版⁹⁾、上水試験方法¹⁰⁾、下水試験方法¹¹⁾ など、インジゴを用いた測定方法では、名称が“インジゴカルミン”を用いた吸光光度法となっているものの、使用試薬はインジゴトリスルホン酸カリウムとなっていた。インジゴカルミンは、ジスルホン酸のナトリウム塩であり、非常によく似た波長で最大吸光を示す¹²⁾ものの、別の試薬であるので注意を要する。いずれにしても、使用する機器を用いてモル吸光係数の確認を行うことが推奨される。吸光光度法に基づくオゾン濃度分析方法は、現在、装置としては市販されていないと思われるが、フローインジェクションとして自動分析法として適用できると考えられ、その構成例も記されている。

なお、各特定物質とオゾンとの反応については、量論関係やモル吸光係数などを記し、 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 単位で記されるオゾン濃度計算式中の係数の算出根拠がわかるように説明も加えている。

4. オゾン反応の原理

4.1 オゾンの分解反応機構と HO ラジカルの生成
オゾンを用いた水処理における制御は、反応装置出口における水中オゾン（溶存オゾン）濃度の制御、溶解せずに排出された排オゾンガス濃度による制御、一定のオゾン注入による制御など様々であるが、水質浄化に果たす役割、水中での反応の観点からみると、オゾンのみならずオゾンが水中の物質と反応することによって二次的に生成する HO ラジカルが重要な酸化剤とされている。またかつてより、純水中でも pH が高くなると溶存オゾンの分解が速くなることが知られており、生成物としての HO ラジカルを含むオゾン分解反応機構に関する研究が活発に行われた。その結果、1980 年代に 2 つのモデルが示された。それぞれ、研究者の名前の頭文字をとって、SBH (Staehelin, Bühler, Hoigné) モデル¹³⁻¹⁵⁾、お



（オゾンからの OH ラジカル生成過程および連鎖反応を取り上げており、各種ラジカル同士および過酸化水素の反応は示していない）

図2 SBH モデルおよび TFG モデルの概念図

よび TFG (Tomiyasu, Fukutomi, Gordon) モデル¹⁶⁾と 呼ばれている。それぞれの概念図を図 2 に示す。こ こでは、簡単のために、オゾンからの HO ラジカルの 生成および連鎖反応を取り上げており、各種ラジカル種 同士もしくは過酸化水素の反応は示していないが、こ れらの相互反応により複雑な連鎖反応系が形成されて いる。

基本的には、オゾン (O_3) はまず水酸化物イオン (OH^-) と反応し、分解が始まる。その後、スーパーオキサイドアニオン ($\text{O}_2^{\cdot-}$)、オゾニドイオン ($\text{O}_3^{\cdot-}$) を経てヒドロキシルラジカル ($\text{HO}\cdot$) を生成する。後述する各物質との反応においても生成する $\text{O}_2^{\cdot-}$ (もしくは $\text{O}_3^{\cdot-}$) は連鎖反応の促進酸化剤と位置づけられる重要な中間生成物である。

これらのモデルを基に、水処理工学における時間スケールでのオゾン分解反応モデルの検討が行われている。筆者ら¹⁷⁾は、 $\text{pH}2.7\sim7.8$ の幅広い pH において最長 60 分のオゾン濃度の時間変化の実験結果と計算結果が一致する分解モデルを提案している。また、Bezbarua and Reckhow¹⁸⁾は、HO ラジカルプローブ物質を用いて、溶存オゾンおよびプローブ物質の変化から HO ラジカルの両方を評価することを試みている。ただし、ラジカルスカベンジャーを添加した（ラジカル連鎖反応を抑制した）系での検討であり、スカベンジャーの反応項を除いて計算を行うと、数秒でオゾンが分解してしまうという難点がある。結局のところ、ラジカル連鎖反応の評価の難しさにあると考えられる。現在、オゾンの添加量はある程度制御できることも考え合わせると、オゾン処理の理解は、ラジカル連鎖反応の理解にあると考えられる。

4.2 反応からみた物質の分類
廃水処理のみならず、通常オゾンを用いた水処理が対象とする水には、各種物質が存在する。オゾンおよび HO ラジカルとの反応、ラジカル生成の観点から、物質の性質は以下のように分類できる¹⁹⁾。

- (1) オゾンと反応し、ラジカル連鎖反応に寄与するラジカルを生成しないもの。

- (2) オゾンと反応し、 $O_3\cdot$ 生成を経て HO ラジカルを生成するもの。
- (3) HO ラジカルと反応し、ラジカル連鎖反応に寄与するラジカルを生成しないもの。
- (4) HO ラジカルと反応し、最終的に $O_2\cdot$ を生成するもの。

(2)～(4)は、それぞれラジカルイニシエーター、インヒビター（ターミネーター）、およびプロモーターと呼ばれる。オゾンの分解反応機構でも説明したとおり、 $O_2\cdot$ および／もしくは $O_3\cdot$ はラジカル連鎖反応にとって非常に重要な中間生成物で、(2)および(4)に分類される物質はその存在濃度が低い場合でも、ラジカル連鎖反応中に生成する活性酸素・ラジカル種の反応を通じて、オゾンの分解を促進したり、HO ラジカルの濃度を上昇（もしくは生成量を増加）させる可能性がある。オゾンと過酸化水素を組み合わせた処理方式は、促進酸化処理の1つとされるが、過酸化水素はイニシエーターにあたる。(3)に分類される物質は、その存在濃度が高くなるとオゾン安定させたり、HO ラジカルの濃度を低下（もしくは生成量を減少）させる。重炭酸／炭酸イオンはこれにあたり、無機炭素が多いとオゾンは安定する一方、HO ラジカルの効果が低下する。

4.3 各種物質との反応速度

前項では、ラジカル連鎖反応への寄与という観点から各物質の分類をみたが、各物質とオゾンおよび HO ラジカルとの反応については、各物質が持つ固有の二次反応速度定数が知られており、それらをまとめた文献^{20,21)}もある。また、農薬、内分泌攪乱化学物質、医薬品などの微量汚染物質の問題もあり、これらの物質とオゾンおよび HO ラジカルとの反応速度定数についても次々と報告がなされている。これらの報告によれば、オゾンについては $10^{-3} \text{ M}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ 以下から拡散律速 ($10^{10} \text{ M}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$) に近い値まで幅広い範囲で示される一方、HO ラジカルについては、概ね $10^8 \sim 10^{10} \text{ M}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ の範囲が示されている。このように、HO ラジカルは様々な物質と速い速度で反応するため反応選択性がないと言われる。ただし、オゾンについては対象物質の解離・非解離状態によって速度定数が数桁異なることもあり、一般には、解離状態の方が反応が速い。そのため、各物質の酸解離定数 (pK_a) も重要な情報で、pH によってみかけの速度が変化する。オゾンについては4.1でも見たように、pH が上昇すると自己分解が促進され HO ラジカルの生成が活発になるが、pH の上昇により対象物質の除去率が上がった場合、必ずしも HO ラジカルによる反応の結果とは言えず、オゾンとの反応速度の上昇による効果もある。

現在、下水中の医薬品などの微量物質については実態調査や、酸化処理の研究が活発に行われているが、反応速度定数を用いれば、各対象物質間の除去率の相対的な関係は議論しうると考えられる。また、オゾン分解反応機構にみたようなモデルにこれらの物質の反応を組み込むことによって定量的な評価も可能となると考えられる。ただし、下水中の医薬品のように対象物質が水質マトリクスとしての有機物等に比べて微量な場合には、優先的な反応は水質マトリクスとしての有機物となり、微量な物質の反応はあくまでも付随的となる。そのため、有機物によるオゾン消費やラジカル連鎖反応への寄与を

評価する必要がある、このことはオゾン処理の体系的な評価のための課題と言える。

5. おわりに

オゾン処理装置に関する日本工業規格が制定されたことを紹介した。この範疇にはないが、昨今脱臭や洗浄などを目的としたオゾン発生器が市販されトラブルも起きている。オゾンの毒性に関する無知により直接触れたことによるトラブルであるが、よりよい技術の利用・普及のためには安全面への配慮が必要であることを今一度喚起したい。各種研究機関でオゾンの研究を立ち上げる際には同様の配慮が必要になるであろう。オゾン濃度測定方法に関しては、様々な分野への適用を考えると課題もあると感じている。処理目的対象となる微量物質や病原微生物などの評価系の確立の発展は目覚ましい。オゾン濃度測定は、オゾン処理の最適設計・制御・評価のためのもう片輪であり、基礎的な事項である。筆者自身もその発展に少しでも貢献できればと考えている。

オゾン処理の実適用に関しては後段で述べられるということで、オゾン処理の原理としてオゾンの反応および HO ラジカルの生成に関して基礎的な事項を紹介した。実際には、オゾンはガスとして生成される場合が多いため、オゾンを用いた水処理では気液接触、物質移動をとまなう。そのため、廃水処理では見かけ上溶存オゾンがない状態で目的物質が除去される場合もある。下水処理における消毒の効果や微量物質の除去についても同様のことが言える。このように、必ずしも水中での反応として扱えない場合もあるが、速度論的な評価は、現象の理解の助けになるし、理論的な解析も可能にする。過酸化水素や紫外線を併用した促進酸化処理の研究・開発、および適用も行われている。最適制御条件としてオゾンとの添加量の比や照射強度を検討する上でも速度論的な解析はより必要とされるようになるであろう。オゾンや紫外線の単独の効果を期待しつつ、HO ラジカルを活用するのか、オゾンおよび紫外線を HO ラジカルの原料とみるのかによっても、最適制御条件は異なってくるであろう。また、発生可能なオゾンガス濃度が高くなってきているため、装置のコンパクト化も期待される。速度論的な評価を積極的に取り入れることによって、より一層、最適装置設計および制御条件の提案が期待できる。

参考文献

- 1) 日本規格協会 (2011) 排水・用水用オゾン処理装置－仕様項目及びオゾン濃度測定方法 (JIS B 9946), 36pp., 日本規格協会, 東京.
- 2) 日本下水道事業団技術開発部 (2009) オゾン処理技術の技術評価に関する報告書, p.10, 地方共同法人日本下水道事業団, 東京.
- 3) Hashimoto, T., Nakazawa, H. and Murakami, T. (2009) State of ozonation to municipal wastewater treatment in Japan, *Proceedings of 19th Ozone World Congress & Exhibition*, Tokyo, Japan, CD-R 4-K-1.
- 4) 日本産業衛生学会 (2011) 許容濃度等の勧告 (2011年度), 産業衛生学雑誌, 53, 177-203.
- 5) 多田治 (1967) 有害管理のための測定方法:無機編第1巻, p.102, 労働科学研究所出版部, 神奈川.
- 6) 日本オゾン協会 (1994) オゾン濃度測定方法, 64pp., 日本オゾン協会, 東京.
- 7) 特定非営利活動法人日本オゾン協会 (2012) オゾン濃度測定方法－改訂版, 79pp., 特定非営利活動法人日本オゾン協会, 東京.

- 8) Masschelein, W. J. and Fransolet, G. (1977) Spectrophotometric determination of residual ozone in water with ACVK, *J. AWWA*, **69**, 461-462.
- 9) Masschelein, W. J., Fransolet, G., Laforge, P. and Savoir, R. (1989) Determination of residual ozone or chlorine dioxide in water with ACVK-An updated version, *Ozone Sci. Eng.*, **11**, 209-215.
- 10) 日本水道協会 (2011) 上水試験方法 2011年版II. 理化学編 (無機物部会), pp.230-231, 社団法人日本水道協会, 東京.
- 11) 日本下水道協会 (1997) 下水試験方法上巻 - 1997年版 -, pp.241-242, 社団法人日本下水道協会, 東京.
- 12) Bader, H. and Hoigné, J. (1981) Determination of ozone in water by the indigo method, *Water Res.*, **15**, 449-456.
- 13) Staehelin, J. and Hoigné, J. (1982) Decomposition of ozone in water: rate of initiation by hydroxide ions and hydrogen peroxide, *Environ. Sci. Technol.*, **16**, 676-681.
- 14) Bühler, R. E., Staehelin, J. and Hoigné, J. (1984) Ozone decomposition in water studied by pulse radiolysis. 1. HO_2/O_2^- and HO_3/O_3^- as intermediates, *J. Phys. Chem.*, **88**, 2560-2564.
- 15) Staehelin, J., Bühler, R. E. and Hoigné, J. (1984) Ozone decomposition in water studied by pulse radiolysis. 2. OH and HO_4 as chain intermediates, *J. Phys. Chem.*, **88**, 5999-6004.
- 16) Tomiyasu, H., Fukutomi, H. and Gordon, G. (1985) Kinetics and mechanism of ozone decomposition in basic aqueous solution, *Inorg. Chem.*, **24**, 2962-2966.
- 17) Mizuno, T., Tsuno, H. and Yamada, H. (2007) Development of ozone self-decomposition model for engineering design, *Ozone Sci. Eng.*, **29**, 55-63.
- 18) Bezbarua, K. B. and Reckhow, D. A. (2004) Modification of the standard neutral ozone decomposition model, *Ozone Sci. Eng.*, **26**, 345-357.
- 19) Staehelin, J. and Hoigné, J. (1985) Decomposition of ozone in water in the presence of organic solutes acting as promoters and inhibitors of radical chain reactions, *Environ. Sci. Technol.*, **19**, 1206-1213.
- 20) Buxton, G. V., Greenstock, C. L., Helman, W. P. and Ross, A. B. (1988). Critical review of reactions of hydrated electrons, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **17**, 513-886.
- 21) Neta, P., Huie, R. E., and Ross, A. B. (1988). Rate Constants for Reactions of Inorganic Radicals in Aqueous Solutions, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **17**, 1027-1284.