

(9) 下水二次処理水のオゾン処理による臭素酸イオンの生成特性と除去に関する研究

Formation Characteristics of Bromate Ion during Ozonation and its Removal in Sewage Treatment

金 孝相*, 山田春美*, 津野 洋*

Hyo-sang KIM*, Harumi YAMADA*, Hiroshi TSUNO*

Abstract ; Bromate ion, an anion with carcinogenic properties, may be formed when bromide-containing water is ozonated during treatment. Investigation showed that bromide and bromate level in sewage effluents were in a range of 44~447 $\mu\text{g/L}$ and 1.2~15 $\mu\text{g/L}$, respectively. In this study it is showed that bromate ion is a principal disinfection by-product during ozonation in sewage effluents. Formation amount of the bromate ion is affected by coexistence matters like nitrite ion and organic groups, which have high absorbance at 254nm. To control the formation of bromate ion, it is good to apply ozone at consumption amount in the range of 1.0~2.0 mgO_3/mgC . Bromate ion in sewage was reduced to bromide in biological filtration for denitrification after nitrate was denitrified.

Keywords ; bromate ion, ozonation, biological filtration, nitrate, sewage effluents

1. はじめに

下水処理水は、都市で安定的に利用できる貴重な水資源として認められ、オゾン処理などの高度処理を行うことによってその利用範囲が広がる。下水のオゾン処理は、再利用水の製造、内分泌攪乱化学物質をはじめとする環境微量汚染物質の除去、有機汚濁負荷の低減などの目的で期待される高度処理技術である。しかしながら、オゾン処理では、臭化物イオン(Br^-)を含有する水に対してオゾン処理を行うことにより発ガンの可能性がある臭素酸イオン(BrO_3^-)の生成をはじめ、ハロゲン化有機化合物、アルデヒドやケトン類といった中間産物を生成することが問題になっている。特にオゾン処理の特徴的な副生成物である臭素酸イオンに関しては、水道水中の臭素酸イオンの最大許容濃度(MCL)が、U.S.EPA 10 $\mu\text{g/L}$ 、WHO の場合 25 $\mu\text{g/L}$ ¹⁾ となっている。わが国でも 10 $\mu\text{g/L}$ が水道水で新しく基準化され施行されようとしている。従って、水道水源の上流に放流口を有する下水道やさらには地域の健全な水循環の観点から下水処理水のオゾン処理においても臭素酸イオンの生成を制御することは重要であると考えられる。臭素酸イオンの制御方法としては、1) HSO_3^- 、 Fe^{2+} などの化学的還元剤による除去、2)活性炭による臭素酸イオンの吸着、3)UV 照射による臭化物イオンへの分解、4)嫌気性条件による還元などが挙げられる²⁾。特に、生物学的活性炭ろ過(BAC Filter)などで脱窒微生物により臭素酸イオンが電子受容体として利用され臭化物イオンへの還元が行われる^{3, 4)}ことが知られている。そこで、本研究では下水二次処理水のオゾン処理において生成する臭素酸イオンの挙動を把握し安全な水を得るためのオゾン処理

*京都大学大学院工学研究科都市環境工学専攻

の操作因子について検討を行うとともに臭素酸イオンの脱窒過程での除去法について提示を試みる。

2. 実験方法

2.1 下水二次処理水のオゾン処理による臭素酸イオン生成特性

都市下水処理場であるA、B、C およびD 処理場から採水した2次処理水をろ紙(GF/B、Whatman)でろ過し、そのろ液を試水とした。B 処理場は分流式下水道、A、C、D 処理場は合流式下水道であり、特にC 処理場は染色廃水が一部流入していた。まずこれらの試水の水質特性を把握するために、DOC、pH、Br⁻、BrO₃⁻、UV₂₅₄ の各水質項目についての水質分析を行った。ついでこれらの試水を対象に図1に示される実験装置を用いて半回分式でオゾン処理を行った。オゾン処理反応器は、5Lのガラス製のカラム型で、その反応器に試水

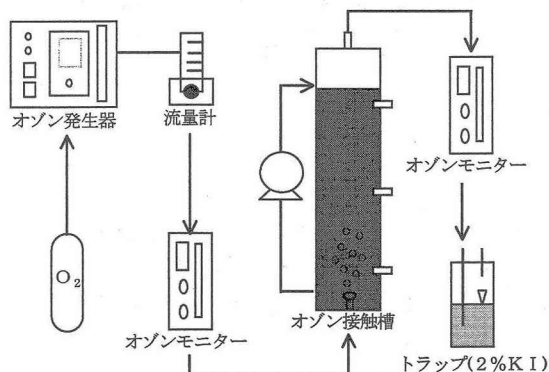


図1 実験装置概要図

5Lをオゾン送入前に注入した。オゾンガスは高純度酸素（日本エア・リキード株式会社製）を原料としオゾナイザー（OS-1N、三菱電機株式会社製）で生成し、200ml/minの流量で連続的に10、30あるいは60mg/Lのオゾン濃度で反応器に送入した。オゾンガスの接触方式は、反応器底部の散気球を通して連続的に送入する半回分式であり、反応槽の入口および出口においてオゾンガス濃度をオゾンモニター（EG-500、EG-600、荏原実業株式会社製）によって測定した。オゾン処理条件を表1にまとめて示す。各オゾン処理操作において経時的に試水を採取し、Br⁻、BrO₃⁻、DOC、UV₂₅₄などの水質項目について分析を行い、オゾン処理特性の把握を試みた。

表1 オゾン処理条件

RUN	処理対象	試水名	オゾン処理条件		備考
			送入オゾン濃度	送入ガス流量	
1	A 処理場二次処理水	A-1、2、3	30mg/L	200ml/min	いずれも pH 調整 はなし
	B 処理場二次処理水	B-1、2、3			
	C 処理場二次処理水	C-1			
2	A 処理場二次処理水	A-1、2、3	60mg/L	200ml/min	
	B 処理場二次処理水	B-1、2、3			
	C 処理場二次処理水	C-1			
3	D 処理場二次処理水	D-1、2	50mg/L	200ml/min	
4	D 処理場二次処理水	D-1、2	25mg/L	200ml/min	

2.2 脱窒過程での臭素酸イオンの除去特性

現存する臭素酸イオンの除去を行う方法として脱窒過程の還元を考え、連続式生物膜ろ過反応器での臭素酸イオンの除去特性、およびその反応器より採取した微生物による回分式実験での臭素酸イオンの除去特性について検討を行った。

(1) 連続式生物膜ろ過反応器

A 処理場の下水二次処理水を対象として、パイロット規模の連続実験を行っている生物膜ろ過反応器の脱窒過程での臭素酸イオンの除去特性について把握することを試みた。生物膜ろ過反応器は、図2に示されるように直列二塔式で硝化ろ床と仕上げろ床より構成されていた。硝化ろ床は円筒形で、直径 50cm、高さ 381cm とした。仕上げろ床も円筒形で、直径 20cm、高さ 400cm とした。ろ床厚は、ともに 2 m とした。水質を把握するため、図中の 1～4 番の位置にサンプリングタップを設置した。生物付着ろ材として発泡ポリスチレン製のろ材を用い、その

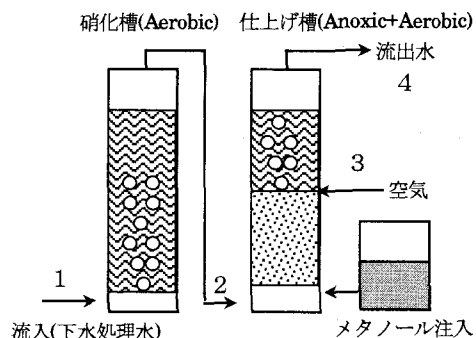


図2 下水三次処理法としての生物膜ろ過反応器

有効径は硝化ろ床では 4mm、仕上げろ床では 3mm であった。硝化ろ床では有機物酸化および硝化を目的とし、底部から曝気を行った。仕上げろ床下部は無酸素条件として脱窒を行うことを目的としており、有機炭素源としてメタノールを添加した。また、余剰有機物の酸化及び DO の回復のため、仕上げろ床中間において曝気を行い、その上部を好気性条件とした。操作条件は、津野らの研究⁵⁾に依った。この操作で脱窒の程度が異なる操作条件の時にサンプリングタップより採水を行い、Br⁻、BrO₃⁻、硝酸態窒素 (NO_x-N) などの水質項目について分析を行った。実験時の条件を表3に示す。

(2) 臭素酸イオン還元の回分式実験

ろ床における脱窒微生物及び硝酸態窒素の存在と臭素酸イオンの除去との関係を把握することを目的として回分式実験を行った。ここでは脱窒微生物を洗浄時にろ床内に残留する付着微生物と洗浄時に排出される捕捉微生物の2種類に分類した。まずろ床の洗浄を行い、その後ろ材および洗浄排水をそれぞれ 1L 採取した。ろ材についてはネットにより 5 L ビーカー内に固定し、表2に示される人工下水を 3L 添加した。洗浄排水についてはそのまま 1L ビーカー内に 1L 採取し、100 倍濃縮の人工下水を 10ml 添加した。その後、スターラーによる攪拌を行った。時間経過とともに採水を行い、採水後直ちに 0.45 μm フィルターによりろ過したサンプルについて硝酸態窒素と臭素酸イオン濃度を分析し、それらの経時変化を測定した。実験時の条件を表3に示す。

表2 人工下水の組成

構成物	添加量
KBrO ₃	65 μg
KNO ₃	180mg
CH ₃ COONa	200mg
NaHCO ₃	5mg
KH ₂ PO ₄	7.5mg
MgSO ₄ ·7H ₂ O	50mg
水	1L

表3 連続式生物膜ろ過反応器および回分式実験での条件

区分	脱窒時間	流入硝酸態窒素 (NO _x -N)	流入臭素酸イオン (BrO ₃ ⁻)	処理方法
連続式	11-14 分	12-24mg/L	6.3-15.4 μg/L	付着+捕捉微生物
回分式	0-120 分	24mg/L	48 μg/L	付着 / 捕捉

(付着微生物量：8, 100mgCOD_{Cr}/L-反応器/捕捉微生物量：1, 500mgCOD_{Cr}/L-反応器)

2.3 分析法

TOC は燃焼赤外線分析法(SHIMADZU TOC-V_{C_{SH}})、NO_x-N は Cu-Cd 還元 N-1-ナフチルエチレンジアミンスルファニル酸法(ブランルーベ社製オートアナライザーⅡ)、COD_{Cr} は Standard Methods(Closed Reflux,

Titrimetric Methods)により測定した。ろ床内に付着増殖した微生物量を測定するために、取り出したろ材に対して 0.1N NaOH による振盪・抽出(1hr)を 4 回行った。得られた微生物量は COD_{Cr} として測定した。溶存オゾン濃度の測定⁶⁾は、インジゴ法により紫外/可視分光光度計 (UV-1600、島津製作所) を用いて行った。方法としては、あらかじめ試験管にインジゴ溶液を注入しておき、そこに処理水を注入して攪拌した後、光路長 1 cm のセルを用いて、波長 600 nm において吸光度を測定した。臭化物イオンと低級脂肪酸(ギ酸、酢酸、シュウ酸)は採水後直ちに窒素ガスによりパージを行い残留オゾンを揮散させた後、イオンクロマトグラフーUV検出法で、臭素酸イオンは α -ダイアニシジンをを用いポストカラム誘導体化イオンクロマトグラフ法により測定を行った。イオンクロマトグラフは DAIONEX 社製の DX-500 (CD20/ UVD-500 UV/VIS) を用い、ガードカラムおよび分析用カラムはそれぞれ AG9HC および AS9HC (DAIONEX 社) を用いた。

3. 実験結果と考察

3.1 下水二次処理水中の臭化物イオンと臭素酸イオンの存在量

表 4 に、下水二次処理水の水質分析結果を示す。下水二次処理水の臭化物イオン濃度は 44~447 $\mu\text{g/L}$ の範囲であり 1 桁異なる範囲で検出された。琵琶湖南湖の表流水では 30 $\mu\text{g/L}$ 前後の値を示すことから、下水二次処理水中の臭化物イオン濃度は人為的に変動していることが考えられ、再利用に際してのオゾン処理副生成物の挙動を把握する上においては二次処理水中のその濃度を把握することの重要性が示されている。また、臭素酸イオン濃度も 1.2~15.0 $\mu\text{g/L}$ の濃度で検出された。下水処理水および河川水中の臭素酸イオンの負荷源については人間活動によるもので、その主要源は毛髪用のパーマメント液(3~10%のオーダーで臭素酸イオンが含まれている)であることが知られている⁷⁾。

表 4 下水二次処理水の調査結果

区 分		DOC(mg/L)	pH	$\text{Br}^- (\mu\text{g/L})$	$\text{BrO}_3^- (\mu\text{g/L})$	$\text{UV}_{254}(\text{cm}^{-1})$
A 処理場	A-1	7.4	6.9	232	15.0	0.130
	A-2	6.1	6.9	118	5.2	0.090
	A-3	8.6	6.7	447	-	-
B 処理場	B-1	4.2	7.0	230	1.2	0.100
	B-2	4.8	7.0	273	9.7	0.094
	B-3	4.4	7.0	270	7.5	0.088
C 処理場	C-1	8.9	6.9	110	6.5	0.176
D 処理場	D-1	3.0	6.8	75	2.6	0.091
	D-2	6.1	6.7	44	4.2	0.087

3.2 下水二次処理水のオゾン処理による臭素酸イオン生成特性

(1) 臭化物イオンの挙動

表 4 で示されたように下水二次処理水の臭化物イオンは 44~447 $\mu\text{g/L}$ と広い範囲の濃度で検出された。それらのオゾン処理を行うことにより臭化物イオンは臭素酸イオンへ酸化される。図 3 に臭素に関する物質収支の例を示す。オゾン処理初期には臭化物イオンの変化は認められなかったが、オゾン処理時間の経過に従って臭化物イオンが急激に減少する傾向が認められた。特に、オゾン処理により減少した臭化物イオンは、オゾン消費量が多くなればなるほど多くなり、臭素酸イオンに酸化される割合が大きくなることが分かった。送入オゾンガス濃度 60mg/L($\text{CO}_3=60\text{mg/L}$)で 45 分のオゾン処理(オゾン消費量 3.4(mgO_3/mgC))では臭化物イオンの 80%が臭素酸イオンに酸化されたことが示されている。したがって

オゾン処理での操作因子では、オゾン処理適用目的の達成とともに生成される臭素酸イオン濃度の観点から検討することも重要である。

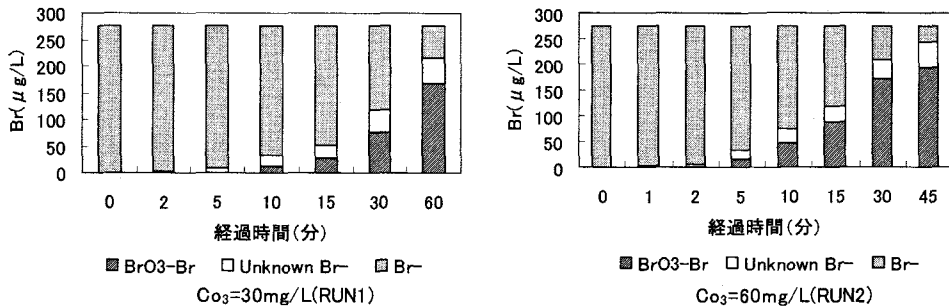


図3 オゾン処理による臭化物イオンの挙動(B-2)

(2) 臭素酸イオンの生成特性

a. CT 値との関係

消毒操作指標である CT 値と臭素酸イオンの生成量との関係を図4に示す。臭素酸イオンの生成量は CT 値の増加とともに直線的に増加することが示されている。特に、B処理場の結果から分かるように性状が類似する場合、CT に対する臭素酸イオン生成の傾向は一致することが分かった。また、C-1 処理水の場合、含有臭化物イオン量が約 1/2 程度であったことや染色排水が一部含まれ、染料由来の有機物などが臭化物イオンと競合してオゾンと反応したため CT に対する臭素酸イオンの生成量が少なかったと考えられる。オゾンとの反応性を示す UV_{254} 値(表4)によると B 処理水は 0.088~0.100 であったが、C-1 処理水は 0.176 とかなり高かったことが確認された。

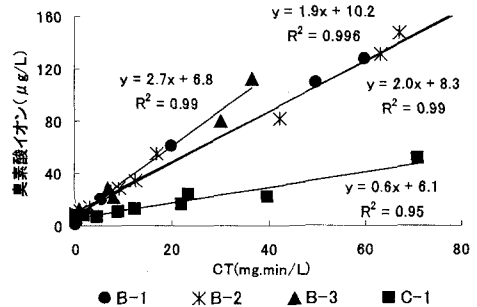


図4 オゾン処理による消毒操作指標の CT と臭素酸イオンの関係

b. pH と共存物質の影響

図5に、送入オゾンガス濃度の違いによるオゾン消費量(mgO_3/mgC)と溶存オゾン濃度の関係を示す。オゾン消費量は式(1)によって求めた。初期では、溶存オゾン濃度は低く、その差は小さかったがオゾン消費量が大きくなると高濃度の送入オゾンガス濃度の方が同じオゾン消費量でもより高い溶存オゾン濃度を示した。上述の知見によると同じオゾン消費量の場合、高い溶存オゾン濃度となる高濃度の送入オゾンガス濃度の方が処理時間が同じであれば臭素酸イオン生成量も大きくなると推定されるが、しかしながら図6に示されるように高濃度の送入オゾンガス濃度でより低い臭素酸イオンの生成量を示した。このような結果は、オゾン処理時における反応器内の水質特性の差と関係があると考えられ、まず、曝気による pH の変化を検討した。

$$\text{オゾン消費量}(mgO_3/mgC) = [(Co_{3, gas in} - Co_{3, gas out}) \times Q \times \text{Time} - (Do_3 \times V)] / DOC_0 \quad (\text{式1})$$

ここで Co_3 : ガスオゾン濃度(mg/L_G)、 Q : ガス流量(L/min)、 Time : 処理時間(min)、 Do_3 : 溶存オゾン濃度(mg/L_W)、 V : 水量(L)、 DOC_0 : 初期溶存有機性炭素(mg/L)

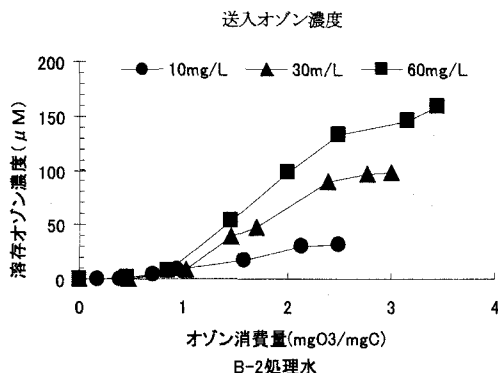


図5 オゾン消費量と溶存オゾン濃度の関係
に及ぼす送入オゾン濃度の影響

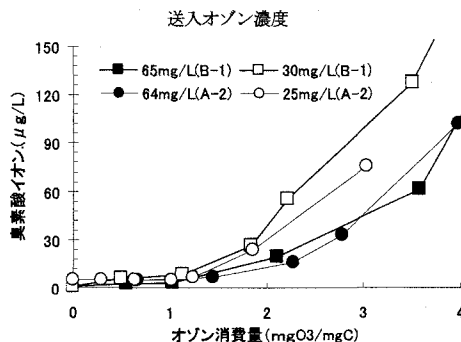
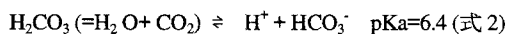


図6 オゾン消費量と臭素酸イオン生成量の関係
に及ぼす送入オゾン濃度の影響

図7には、空気での曝気とオゾン含有ガス(送入濃度; 50mg/L)で曝気した場合のpH変化を示す。曝気は、アルカリ度(IC)成分であるCO₂を脱気させ、式(2)によって示されるようにpHの上昇に繋がると考えられる。



空気曝気の場合、1時間処理でpHは6.9から7.5まで高くなったがオゾン含有ガス(送入濃度; 50mg/L)で曝気した場合では7.0にとどまった。これはオゾンが有機物と反応し、図8に示されるように弱酸であるカルボン酸類が生成し、pHに影響を与えたと考えられる。pHは臭素酸イオンの生成に影響する因子の中で最も重要な因子である。

図9にpHによる臭素酸イオンの生成特性を示すが、弱酸性のpH6.0の場合は、オゾン消費量が大きくなっても臭素酸イオンの生成は制御されることが認められた。即ち、臭素酸イオン生成は反応時のpH変化に大きく影響を受けることが分かった。また、図6、図9によるとオゾン消費量が1.0~2.0(mgO₃/mgC)を超えると臭素酸イオンが生成し始めることが示されている。オゾン反応の初期に変化が生じなかったのは図10、図11に示されるように共存物質の影響を受けたものと考えられた。即ち、オゾンと反応が早い物質である亜硝酸イオンなどの共存物質が存在する場合、それらが酸化された後で臭素酸イオンを生成し始めることが示されている。また、オゾンと反応しやすい有

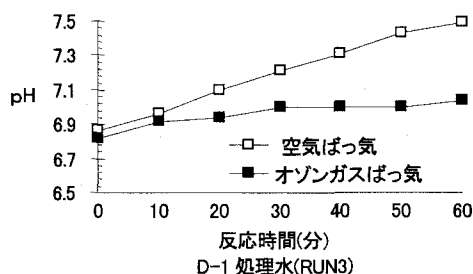


図7 オゾン処理時の反応器内pHの変化

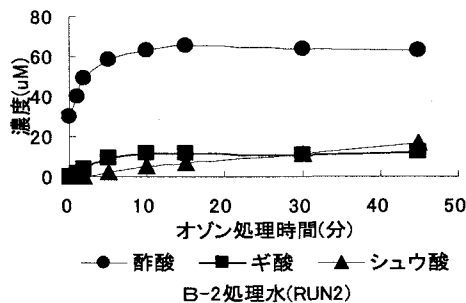


図8 オゾン処理によるカルボン酸類の生成特性

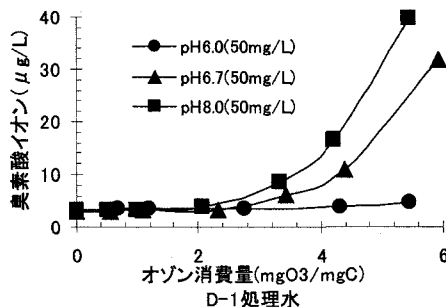


図9 pHによる臭素酸イオンの生成特性

機物質を表す UV_{254} も急激な減少が終わった地点から臭素酸イオンが生成し始めることが示されている。そして、これらと一致するように溶存オゾン濃度もこの時期より増加し始めている(図5)。

オゾン処理の目的によりオゾン投入量は異なるが、下水処理水のオゾン処理における安全なオゾン処理水を得るためには、臭素酸イオンの生成が少ないオゾン消費量($1.0 \sim 2.0 \text{ mgO}_3/\text{mgC}$)の範囲内でオゾン処理を行うことが望ましいと判断された。もしそれ以上のオゾン処理が必要な場合、臭素酸イオンの制御方法が重要となる。さらに表3で示されたように現に二次処理水で臭素酸イオンが含まれている場合は、臭素酸イオンの除去も重要となる。

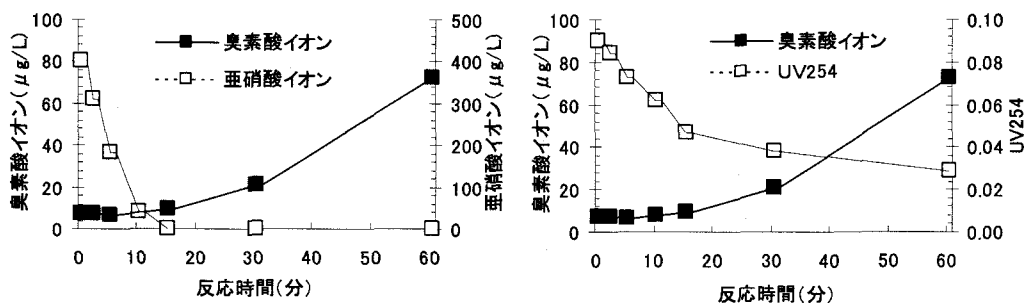


図10 臭素酸イオンの生成に及ぼす共存物質(亜硝酸イオン、 UV_{254})の影響 (RUN4)

3.3 脱窒過程での臭素酸イオンの除去特性

下水処理の場合、高度処理において生物学的脱窒法が用いられている。特に著者らの研究室では二次処理水を対象とした生物膜ろ過反応器による脱窒処理法の開発を行っている。このため、脱窒での臭素酸イオンの除去特性の把握とともに、その方法の適用性について検討を行った。

(1) 連続式生物膜ろ過反応器内の臭素酸イオンの挙動

下水二次処理水には、 $10 \mu\text{g/L}$ 前後の臭素酸イオンが含まれることが明らかになり、特に A 下水処理場では約 $15 \mu\text{g/L}$ まで検出された。そこで、再利用に先立ち下水二次処理水中の臭素酸イオンを除去することの重要性が認識されたため、下水二次処理水内の臭素酸イオンが生物学的高度処理工程である生物膜ろ過反応器で制御可能であるかを検討した。対象とした下水処理水は A 処理場二次処理水であり、それを原水とする図2の生物膜反応器の特に無酸素条件の仕上げろ床下部での臭素酸イオンの挙動に注目した。図11に、脱窒の程度の異なる操作を行っていた2月28日から5月16日までの臭素酸イオンと硝酸態窒素の挙動を示す。この結果から完全な脱窒が生じた2/28と4/22の場合は臭素酸イオンが $2 \mu\text{g/L}$ 以下に制御され、それぞれの除去率が85%と96%であった。しかし硝酸態窒素が残っている場合、臭素酸イオンの除去率は6~30%にとどまり、臭素酸イオンの低減が少なかった。このような連続運転の結果から、臭素酸イオンの制御は硝酸態窒素の残存量と関係があると判断され、硝酸態窒素濃度が臭素酸イオンの還元の指標として活用できると考えられる。

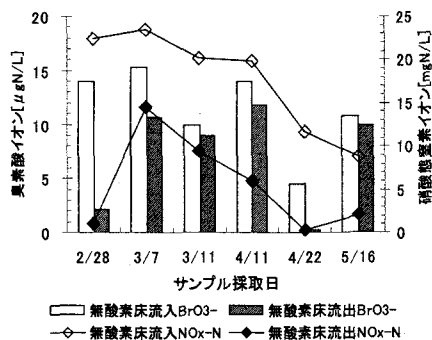


図11 連続式生物膜ろ過反応器内の臭素酸イオンの挙動

(2) 回分式実験での臭素酸イオンの挙動

ろ床における脱窒微生物及び硝酸態窒素の存在と臭素酸イオンの還元との関係を把握するために回分式実験を行った。図 12 に、付着性微生物を用いた回分式実験の結果を示す。臭素酸イオンは経過時間とともに減少し、一方臭化物イオンは増加した。両者の合計より判断されるように、臭素酸イオンは物理的な吸着によらず、生物学的あるいは化学的に還元されたと考えられる。図 13 には捕捉性微生物と付着性微生物に分けて回分式脱窒実験を行った時の臭素酸イオンと硝酸態窒素の挙動を示す。脱窒効率に関

しては微生物の量が著しく少なかったにもかかわらず（表 3 参照）、捕捉性微生物の方がより高かった。また、顕著に脱窒が生じた 60 分以降から臭素酸イオンの還元が始まり、2 時間後では 74% の臭素酸イオンが低減された。このような臭素酸イオンの挙動は連続実験と同じ結果となっている。一方、付着性微生物による臭素酸イオンの還元は捕捉性微生物と異なり、硝酸態窒素の残存と関係なく両者とも時間の経過とともに減少傾向にあった。このことは、捕捉性微生物のみの回分式実験では反応器の全体が無酸素条件であるが、付着性微生物の場合は、捕捉微生物量と比べより多い微生物量（付着微生物量：8, 100mgCOD_{Cr}/L-反応器/捕捉微生物量：1, 500mgCOD_{Cr}/L-反応器）が付着していることから、硝酸態窒素が残存しても嫌気性状況の部分があり、臭素酸イオンの還元が行われたものと推定される。完全な脱窒が終了した場合の捕捉性微生物の臭素酸イオンの還元速度は、硝酸態窒素が残存している場合の付着性微生物の臭素酸イオンの還元速度よりは速かった。従って連続実験の結果のように付着性と捕捉性微生物が混合されている条件での短時間処理では、硝酸態窒素の残存量が臭素酸イオンの除去率に影響を与えると判断される。

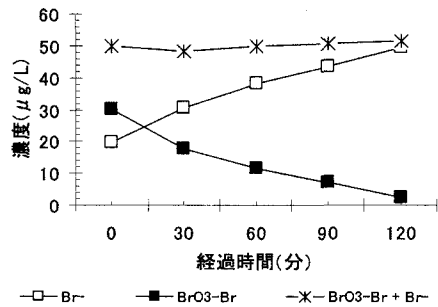


図 12 回分式実験での経時変化による Br の物質収支

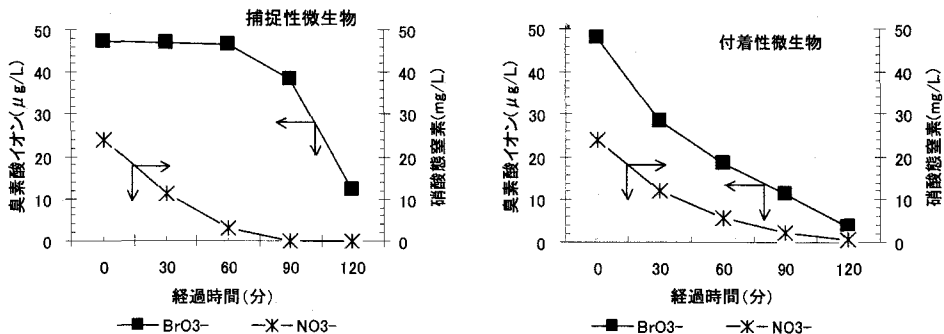


図 13 回分式実験での臭素酸イオンと硝酸態窒素の挙動

4. 結論

本研究では、オゾン処理の特徴的な副生成物である臭素酸イオンのオゾン処理時の生成特性を把握し安全な処理水を得るための処理条件を提示し、また臭素酸イオンの脱窒工程適用による除去法の提示を試みた。その結果、次のような知見を得た。

(1) 下水処理水のオゾン処理における臭素酸イオンと CT は 1 次の関係であった。しかし、同じオゾ

ン消費量でより高い溶存オゾン濃度を示した高濃度の送込オゾンガス濃度の方が低濃度の方より低い臭素酸イオン生成量を示した。これは、オゾン処理時の反応器内の曝気と低級脂肪酸の生成による pH の影響と関係があることを明らかにした。また、臭素酸イオンを制御するためには、1.0 ~ 2.0mgO₃/mgC のオゾン消費量の範囲内でオゾン処理を行うことが望ましいと判断できた。

- (2) 下水二次処理水内の臭素酸イオンが、生物学的高度処理工程である生物膜ろ過反応器で制御可能であるかを検討した。その結果、完全な脱窒が生じた場合臭素酸イオンは2μg/L以下に制御されたが、硝酸態窒素が残っていると臭素酸イオンの除去率は6~30%にとどまった。一方、捕捉性微生物のみの回分式実験では、反応器の全体が無酸素条件であって連続実験の結果のように脱窒が完全に生じた時点から臭素酸イオンの還元が始まるが、付着性微生物の場合には、臭素酸イオンの還元が脱窒と併行して生じた。このことより生物膜反応器での脱窒は臭素酸イオンの除去に効果的であることが示された。

謝辞

本研究を遂行するにあたり、京都大学大学院工学研究科都市環境工学専攻博士課程鄭晋宇氏から生物膜ろ過反応器の運転および採水に御協力をいただいた。ここに記して謝意を表します。

参考文献

1. World Health Organization: Guidelines for drinking water quality., Vol 1(1993)
2. American Water Works Association: Water Quality and Treatment; A handbook of community water supplies., fifth edition 12.22(1999)
3. W.A.M. Hijnen etc: Bromate reduction by denitrifying bacteria., Applied and Envir. Microbiol., 61 239-244(1995)
4. Mary Jo Kirisits and Vernon L. Snoeyink: Reduction of bromate in a BAC filter., Jour. AWWA., 91 74-84(1999)
5. 竹島 大祐、鄭 晋宇、日高 平、岸本 直之、津野 洋、織田 稔幸：下水三次処理法としての生物膜ろ過反応器の開発., 第40回下水道研究発表会講演集、832-834(2003)
6. 日本オゾン協会：オゾン濃度測定方法(1994)
7. 吉田直志ら：第48回全国水道研究発表会講演集、672-673(1997)