

(19) 初期オゾン消費量を考慮した 下水二次処理水の効果的オゾン処理

長谷川 絵里^{1*}・山田 春美¹・津野 洋¹

¹京都大学大学院工学研究科 (〒615-8540 京都府京都市西京区京都大学校)

* E-mail: eri.hasegawa@t13.mbox.media.kyoto-u.ac.jp

下水二次処理水の回分式オゾン処理において、初期20秒間に消費されるオゾン量を初期オゾン消費量と定義し、溶存オゾンが出現するまでに消費されるオゾン量がこの初期オゾン消費量に相当することを明らかにした。初期単位TOCあたりの初期オゾン消費量は 0.3~0.5 mgO₃/mgC₀であり、この条件下で、副生成物を抑制しつつ、17β-エストラジオール (E2) を 90% 以上低減できた。また、UV₂₅₄ 値、ならびに 345 nm (励起波長) / 435 nm (蛍光波長) および 240 nm/435 nm における蛍光強度が、初期オゾン消費量によるオゾン処理指標となることが示され、本研究では、それらの値はそれぞれ 0.06 /cm, ならびに 35 および 15 であった。

Key Words : Ozonation, Secondary Effluent, Initial Ozone Demand, UV₂₅₄, Fluorescence Intensity, 17β-Estradiol (E2)

1. はじめに

水域生態系の保護、上水原水の水質保全の観点から、下水処理場からの放流水の水質向上や有害微量有機汚染物質の除去が求められている。エストロゲン性物質は有害微量有機汚染物質の一つであり、メダカやコイといった水生生物等に生殖異常等の影響を与えるとされている。しかし、従来の標準活性汚泥法では十分な除去が困難であることが報告されている¹⁾。

オゾン処理は、強力な酸化剤であるオゾンおよびヒドロキシルラジカルを利用した処理であり、有害微量有機汚染物質除去、臭気物質除去、色度低減、塩素耐性の強い病原性微生物およびウイルスの不活化、塩素消毒副生成物生成能の低減等の効果があり、非常に有効な処理方法である。エストロゲン性物質とオゾンの反応速度定数は、非解離状態においても 10⁴ M⁻¹s⁻¹ 以上と高く^{2,3,4)}、オゾン処理により、エストロゲン性物質が初期の段階で低減されることが示されている^{5,6,7)}。しかし、一方で、過度な処理を行うことで、アルデヒド類、臭素酸イオンおよび有機臭素化合物といった副生成物も生成する。そのため、副生成物の挙動を把握し、その生成抑制条件下においてエストロゲン性物質の低減を達成できる適切なオゾン処理条件の提示が希求されている。

そこで、本研究では、オゾン処理の初期段階における処理特性とその重要性を示し、より効果的なオゾン処理を行うための操作条件を検討することを目的とした。

2. 実験方法

(1) 試水

試水として、分流式下水道のI および M 下水処理場の下水二次処理水を用いた。試水の水質特性を表-1 にまとめて示す。試水は、採水後保冷状態でただちに実験室へ運び、4℃で暗所に保存し、速やかに実験に供した。

(2) 実験方法

a) 回分式実験

溶存オゾン濃度の時間変化を測定するため、容量 50

表-1 試水の水質特性

試水	TOC (mgC/L)	IC (mgC/L)	UV ₂₅₄ (/cm)	蛍光強度 F11 (-) Ex/Em 345nm/435nm	蛍光強度 F12 (-) Ex/Em 240nm/435nm	Br ⁻ (μg/L)
M-1	5.6	14.9	0.098	230	62	80
M-2	4.7	17.0	0.096	230	60	79
M-3	5.2	19.3	0.092	207	60	73
M-4	7.8	24.2	0.100	266	77	94
I-1	3.7	—	0.090	—	—	658
I-2	4.3	—	0.091	—	—	716

— : 測定せず

mL のガラス製シリンジに 15 mL の処理対象水 (M-1) を入れ、マグネチックスターラーで攪拌状態にしておき、初期溶存オゾン濃度が 3.2 および 2.3 mgO₃/L となるように O₃ 消費 free 水およびオゾン水をガラス製シリンジを用いて設定量添加し反応させ、設定時間後にインジゴ溶液を加え、反応を停止するとともに溶存オゾン濃度の測定に供した。

オゾン処理による水質変化を把握するためには、300 mL の三角フラスコにスターラーにより攪拌しながら、設定量の処理対象水、O₃ 消費 free 水およびオゾン水を、ヘッドスペースが可能な限り少なくなるように計 360 mL 入れて密栓し、1日以上20°Cの恒温槽に放置し、オゾンを含めて反応させた後、水質分析に供した。用いた試水はM-1で、オゾン注入量は 0, 1.3, 2.2, 4.7, 6.4 mgO₃/L とした (Run A-1)。

b) 半回分式実験

用いた実験装置の一例を図-1 に、反応器の概要を表-2 にまとめて示す。処理対象水をあらかじめ反応器 (有効容積 0.3~5.2 L) に入れておき、反応器の下部に設置した散気板を通してオゾンガスを連続的に送入了。オゾン処理条件を表-3 にまとめて示す。送入オゾンガス濃度は 20 あるいは 30 gO₃/Nm³ とし、吹き込み率 0.019 ~0.100 m³/(m²・min) で送入了。

c) 実証プラントにおける連続式実験

オゾン反応槽は、直径 22 cm で有効水深 4 m の円柱型で、直列に2 槽設けられており、被処理水とオゾンガスの接触方法は向流式であった。オゾン処理条件を表-4 に示す。12.5 gO₃/Nm³ の濃度のオゾンを送入率 5.1 あるいは 3.5 mgO₃/L で送入了。

(3) 分析方法

本研究で行った測定項目および分析方法を表-5 に示す。なお、蛍光強度は、50 µg/L (0.1N H₂SO₄) の硫酸キニーネを標準液としてその強度を100 として算出した。

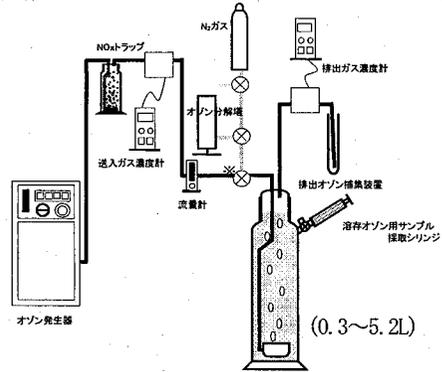


図-1 半回分式オゾン処理実験装置図

表-2 反応器の概要

反応器	形状	断面積 (cm ²)	有効水深 (cm)	有効容積 (L)
A	ガス洗浄瓶	18	16	0.3
B	ガス洗浄瓶	52	21	1.1
C	円筒	50	105	5.2

表-3 半回分式実験のオゾン処理条件

Run	試水	反応器	オゾンガス濃度 (gO ₃ /Nm ³)	オゾンガス流量 (mL/min)	凡例
B-1	M-1	A	20	50 (0.028)	□
B-2	M-2	B	30	100 (0.019)	△
C-1	I-1	C	30	500 (0.100)	○
C-2	I-2		30	500 (0.100)	◇

() 内は、吹き込み率 m³/(m²・min) である。

表-4 連続式実験のオゾン処理条件

Run	試水	処理水量 (L/min)	滞留時間 (min)	オゾンガス濃度 (gO ₃ /Nm ³)	オゾンガス流量 (L/min)
D-1	M-3	25	4.85	12.5	5
D-2	M-4	35.7	3.40	12.5	5

Run	オゾン注入率 (mgO ₃ /L)			オゾンガス吸収率 (%)	凡例
	1段目	2段目	total		
D-1	2.6	2.5	5.1	—	◆
D-2	1.75	1.75	3.5	90.4	■

表-5 測定項目および分析方法

測定項目	単位	分析方法
溶存オゾン	mg O ₃ /L	インジゴ法、紫外/可視分光光度計 (UV-1600, 島津製作所)
TOC	mg C/L	燃焼赤外線分析法 (TOC-V _{C_{SH}} , 島津製作所)
UV ₂₅₄	/cm	紫外/可視分光光度計 (UV-1600, 島津製作所)
Br ⁻	µg Br/L	イオンクロマトグラフ (DX-500 (CD20/UVD-500 UV/VIS), DIONEX), UV検出法
Cl ⁻	µg Cl/L	イオンクロマトグラフ (DX-500 (CD20/UVD-500 UV/VIS), DIONEX), CD検出法
BrO ₃ ⁻	µg/L	イオンクロマトグラフ (DX-500 (CD20/UVD-500 UV/VIS), DIONEX), ポストカラム誘導体化法
アルデヒド	µg/L	ガスクロマトグラフ (Agilent 6890 Series GC System, Agilent), 電子捕獲型検出器 (ECD)
カルボン酸	µg/L	イオンクロマトグラフ (DX-500 (CD20/UVD-500 UV/VIS), DIONEX), CDおよびUV検出法
CAOX (Carbon Adsorbable Organic Halide)	µg X/L	全有機ハロゲン吸着装置 (TXA-03型, 三菱化学), 自動試料燃焼装置 (AQF-100型, 三菱化学), イオンクロマトグラフ (DX-500 (CD20/UVD-500 UV/VIS), DIONEX), UV検出法
HAAs	µg/L	ガスクロマトグラフ (Agilent 6890 Series GC System, Agilent), 電子捕獲型検出器 (ECD)
THMs	µg/L	ガスクロマトグラフ (Agilent 6890 Series GC System, Agilent), 電子捕獲型検出器 (ECD)

3. 結果および考察

(1) 初期オゾン消費量とは

回分式オゾン処理におけるオゾン消費量および初期単位 TOC あたりのオゾン消費量の時間変化を図-2 に示す。オゾン処理の初期 20 秒間でオゾンが急速に消費され、その消費量は 2.4 mgO₃/L で、初期単位 TOC あたりのオゾン消費量に換算すると、0.4 mgO₃/mgC₀ であった。図-3 は半回分式オゾン処理における溶存オゾン濃度の初期単位 TOC あたりのオゾン消費量に対する変化を示している。溶存オゾンは、オゾン消費量が 0 から 0.3 もしくは 0.5 mgO₃/mgC₀ までの範囲では出現せず、それ以上の処理ではオゾン消費量の増加に伴い上昇した。溶存オゾンは、オゾンと物質との反応において過剰にオゾンが供給された場合に出現すると考えられることから、半回分式実験における溶存オゾンが出現するまでに消費されるオゾン量は、回分式実験での初期 20 秒間に急激に消費されるオゾン量に相当すると考えることができる。このオゾン消費量を「初期オゾン消費量」と定義し、これに相当するオゾン量でオゾン処理することを「初期オゾン消費量によるオゾン処理」と定義することとする。下水二次処理水の初期オゾン消費量は、処理方法によらず、0.3~0.5 mgO₃/mgC₀ であった。

(2) 初期オゾン消費量における オゾン処理特性

a) TOC, UV₂₅₄, 蛍光強度

TOC および UV₂₅₄ 値の初期単位 TOC あたりのオゾン消費量に対する変化を図-4 および図-5 にそれぞれ示す。TOC は、ほとんど変化が見られなかった。UV₂₅₄ 値は、不飽和結合や芳香環部分と相関があるとされている指標である。UV₂₅₄ 値は、初期オゾン消費量でのオゾン処理により、0.09~0.10 /cm から 0.06 /cm まで急速に減少し、その後はゆっくりと約 0.04 /cm まで減少した。

励起波長および蛍光波長がそれぞれ 200~400 nm および 240~500 nm の範囲で三次元スペクトルを測定したところ、励起波長/蛍光波長が 345 nm/435 nm および 240 nm/435 nm を中心としたフミン様物質のピークが測定された。以下、励起波長/蛍光波長が 345 nm/435 nm および 240 nm/435 nm の蛍光強度をそれぞれ FI1 および FI2 と呼ぶこととする。FI1 および FI2 の初期単位 TOC あたりのオゾン消費量に対する変化を図-6 に示す。FI1 および FI2 の初期値はそれぞれ 200~270 および 60~80 であり、初期オゾン消費量でそれぞれ 80% および 70% 減少した。また、蛍光強度の 50% がそれぞれオゾン消費量 0.1 および 0.15 mgO₃/mgC₀ までで減少しており、UV₂₅₄ 値が半減するオゾン消費量 0.3 mgO₃/mgC₀ と比較するとその減少が早い段階で起こることがわかった。

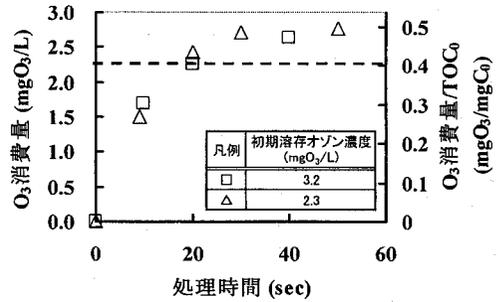


図-2 回分式実験におけるオゾン消費量の経時変化

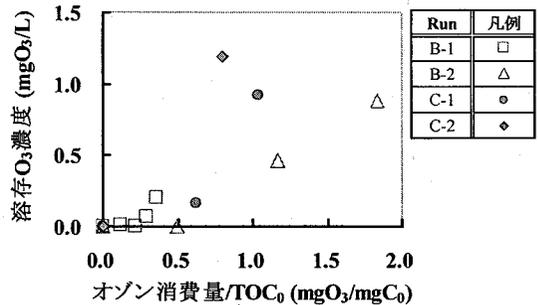


図-3 半回分式実験における溶存オゾン濃度の初期単位 TOC あたりのオゾン消費量に対する変化

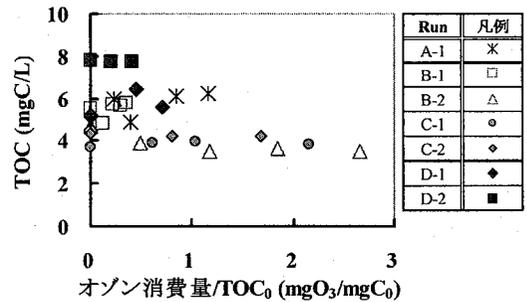


図-4 TOC の初期単位 TOC あたりのオゾン消費量に対する変化

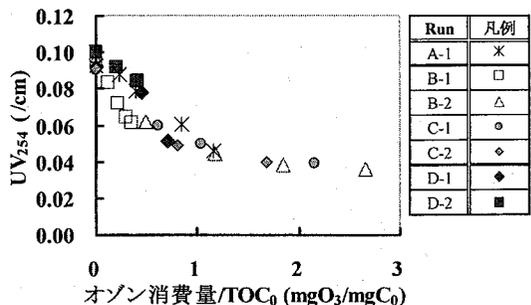


図-5 UV₂₅₄ 値の初期単位 TOC あたりのオゾン消費量に対する変化

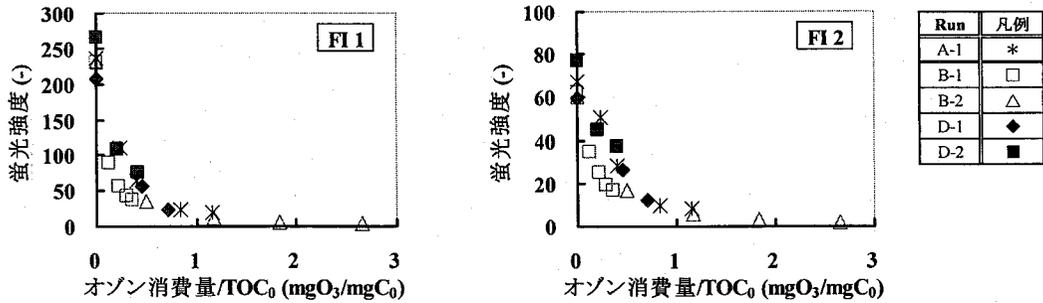


図6 蛍光強度の初期単位 TOC あたりのオゾン消費量に対する変化

b) アルデヒド類, カルボン酸類

オゾン処理により, アルデヒド類の生成が見られ, 初期のオゾン消費量を越えてから最大濃度となり, それ以上の処理で減少した. TOC に占めるアルデヒド類の割合は, 初期で 0.2 % 以下であったのが Run C-1 では最大で 3.9 % まで増加した. アルデヒド類の中では, ホルムアルデヒドの生成量が大きく, それに続いてグリオキサール, メチルグリオキサール, アセトアルデヒド, プロピオンアルデヒドの順で生成量が大きかった. ホルムアルデヒドの初期単位 TOC あたりのオゾン消費量に対する変化を図-7 に示す. 初期オゾン消費量によるオゾン処理では, ホルムアルデヒドの生成は 50 $\mu\text{g/L}$ 以下であった.

図示はしていないが, カルボン酸類に関しても, オゾン処理により濃度の増加が見られた. Run C-1 では, TOC に対するカルボン酸類濃度は, 初期で約 0 % であったのが, オゾン消費量 6.0 $\text{mgO}_3/\text{mgC}_0$ までの処理で 10 % まで増加した.

c) 臭素系副生成物

臭素酸イオンおよび CAOBr (Carbon Adsorbable Organic Bromide) の初期単位 TOC あたりのオゾン消費量に対する変化をそれぞれ図-8 および図-9 に示す. オゾン処理により臭素酸イオンの生成が見られたが, 初期オゾン消費量によるオゾン処理では, どの Run においても 10 $\mu\text{g/L}$ 以下に抑制されていた. また, 図-9 より, CAOBr は, オゾン処理の初期で分解され, 初期オゾン消費量で最小となった. しかし, それ以上に過度に処理を行うと有機臭素化合物の生成が見られた. これは, オゾン処理の初期においては, 有機臭素化合物のうち, 反応性の高いものがオゾンやヒドロキシルラジカルにより分解されたことで濃度が減少したが, 過度な処理により次亜臭素酸が生成し, その次亜臭素酸と溶存有機物が反応することで, 有機臭素化合物が生成されたためと考えられる. また, 臭素酸イオンおよび CAOBr の生成量は, 初期臭化物イオン濃度が高いほど大きい傾向が見られた. 臭素系副生成物の代表的な物質としてトリハロメタン

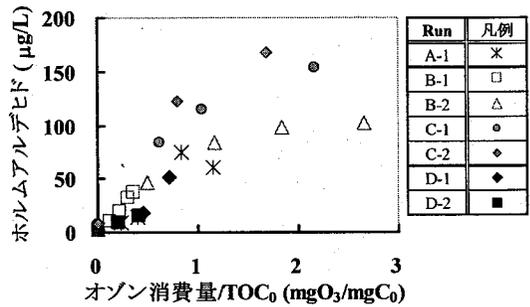


図-7 ホルムアルデヒドの初期単位 TOC あたりのオゾン消費量に対する変化

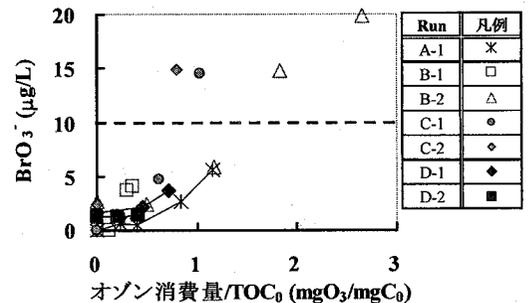


図-8 臭素酸イオンの初期単位 TOC あたりのオゾン消費量に対する変化

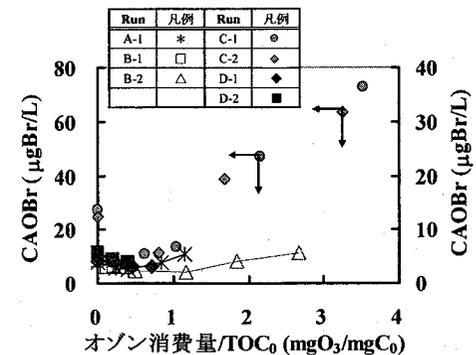


図-9 CAOBr の初期単位 TOC あたりのオゾン消費量に対する変化

類やハロ酢酸類が知られている。臭素系のトリハロメタン類の中ではプロモホルム、ハロ酢酸類の中ではジブプロモ酢酸 (DBAA) およびトリブプロモ酢酸 (TBAA) の生成が見られた。しかし、初期オゾン消費量によるオゾン処理では、プロモホルムおよび TBAA の生成は見られず、DBAA に関しても $6 \mu\text{g/L}$ 以下に抑制されていた。

d) まとめ

初期オゾン消費量によるオゾン処理では、TOC の減少はほとんど見られず、有機物の無機化はほとんど起こらないと考えられる。しかし、 UV_{254} 値や蛍光強度の減少が見られたことから、有機物中の不飽和結合や芳香環部分、フミン物質の分解が進み、アルデヒド類やカルボン酸類の増加に見られるように、有機物が低分子化されることがわかる。また、張⁹⁾、山内⁶⁾ および金⁷⁾ らによって、下水二次処理水からエストロゲン性物質である17 β -エストラジオール (E2) を90%以上低減するためには、初期オゾン消費量でのオゾン処理で十分であることが示されている。以上のことから、初期オゾン消費量によるオゾン処理を行うことで、臭素酸イオンおよびホルムアルデヒドの生成をそれぞれ10および50 $\mu\text{g/L}$ 以下に抑制しつつ、 UV_{254} 値やフミン様物質ならびに有機臭素化合物を低減し、エストロゲン性物質を90%以上低減することができることが明らかとなった。

4. 初期オゾン消費量によるオゾン処理を行うための処理指標の検討

前章で述べたように、オゾン消費量や溶存オゾン濃度は、初期オゾン消費量によるオゾン処理特性を把握する上で重要な指標である。しかし、オゾン消費量は送入および排出オゾンガス濃度、溶存オゾン濃度ならびにTOCから算出されるため、実時間で連続的に測定することは困難であること、溶存オゾン濃度は、それが出現する直前で操作することが難しいことから、操作指標としては適切でない。そこで、実時間で連続的に値を測定でき、操作可能な指標として UV_{254} 値および蛍光強度に注目し、処理指標の把握を試みた。

(1) UV_{254} 値

溶存オゾン濃度の UV_{254} 値に対する変化を、山内⁶⁾ の半回分式実験の結果とともに図-10に示す。なお、 UV_{254} 値はオゾン処理により減少するため、経時方向は、図中右から左である。溶存オゾンは、どの Run においても UV_{254} 値が $0.06 / \text{cm}$ に低減するまでは出現しなかったが、それ以下となると、急激に濃度が上昇した。3(1)において、半回分式実験における溶存オゾンが出現するまで

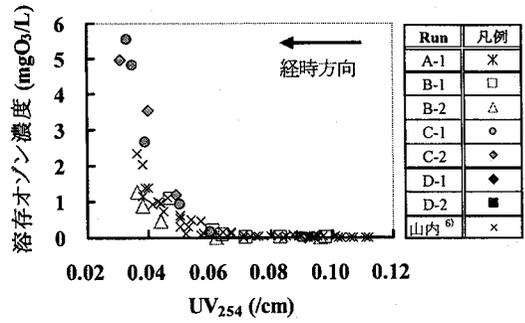


図-10 溶存オゾン濃度の UV_{254} 値に対する変化

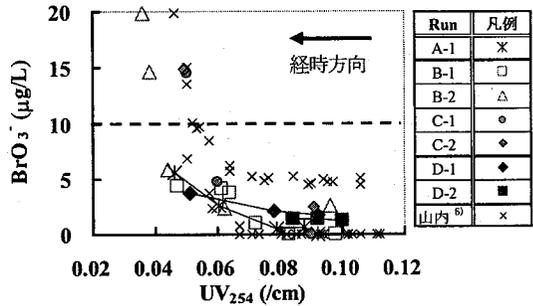


図-11 臭素酸イオンの UV_{254} 値に対する変化

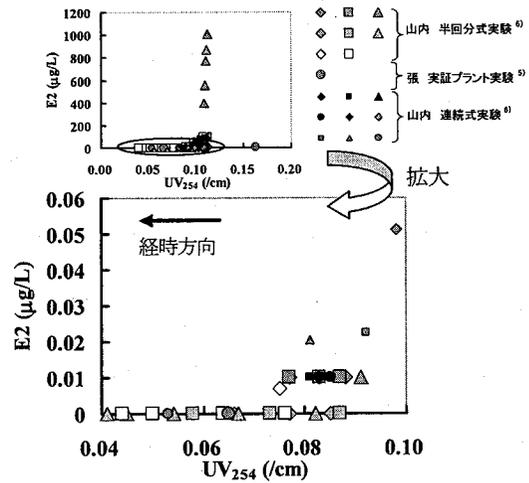


図-12 E2 の UV_{254} 値に対する変化

に消費されるオゾン量を初期オゾン消費量と定義したことから、 UV_{254} 値が $0.06 / \text{cm}$ に低減するまでの処理が初期オゾン消費量によるオゾン処理と考えることができる。

図示はしていないが、オゾン処理による副生成物であるホルムアルデヒドの生成量は、 UV_{254} 値が $0.06 / \text{cm}$ までの処理では $90 \mu\text{g/L}$ 以下に抑制されていた。臭素酸イオンの UV_{254} 値に対する変化を、山内⁶⁾ の結果とともに

に図-11 に示す。この図より、臭素酸イオンの生成は、 UV_{254} 値が 0.06 /cm までの処理では 10 $\mu\text{g/L}$ 以下に抑制されていたことがわかる。CAOBr は、 UV_{254} 値が 0.05~0.06 /cm で最小値をとった。

張⁹ および山内⁹ の実験結果より、E2 と UV_{254} 値との関係の解析を行った結果を図-12 に示す。E2 は、 UV_{254} 値が 0.07 /cm まで低下するまでの処理を行うことで、初期値 0.1~1000 $\mu\text{g/L}$ から検出限界値 7.0 ng/L 以下まで低減でき、その低減率は90% 以上であった。

処理目的である E2 の低減、副生成物であるホルムアルデヒドおよび臭素酸イオン、ならびに CAOBr の観点からも、 UV_{254} 値が 0.06 /cm まで低減するまでの処理を行うことで、初期オゾン消費量によるオゾン処理を達成できると判断される。

(2) 蛍光強度

溶存オゾン濃度の蛍光強度に対する変化を、山内⁹ の半回分式実験の結果とともに図-13 に示す。なお、蛍光強度に関してもオゾン処理により減少するため、経時方向は、図中右から左である。溶存オゾン濃度は、FI1 および FI2 でそれぞれ 35 および 15 に低減するまでの処理では 0.2 mgO_3/L 以下であったが、蛍光強度がそれ以下となると、急激に増加した。図示はしていないが、ホルムアルデヒドの生成は、FI1 および FI2 でそれぞれ 35 および 15 に低減するまでの処理では 50 $\mu\text{g/L}$ 以下に抑制されていた。臭素酸イオン濃度の蛍光強度に対する変化を、山内⁹ の結果とともに図-14 に示す。臭素酸イオンの生成は FI1 および FI2 でそれぞれ 35 および 15 に低減するまでの処理では 10 $\mu\text{g/L}$ 以下に抑制されていた。また、CAOBr は、FI1 および FI2 でそれぞれ 35 および 15 において最小となった。

また、山内⁹ の実験結果より、E2 と蛍光強度との関係の解析を行った結果を図-15 に示す (FI2 は省略)。FI1 および FI2 がそれぞれ 50 および 25 に低減するまでの処理で 90% 以上の除去がなされていた。

以上のことから、FI1 および FI2 を処理指標とする場合、それぞれ 35 および 15 まで低減するまでの処理を行うことで、副生成物の生成を抑制しつつ、エストロゲン性物質の除去も可能であることが明らかとなった。

5. まとめ

本研究では、オゾン処理の初期における処理特性の把握、および初期オゾン消費量によるオゾン処理を行うための処理指標の検討を行った。溶存オゾンが検出されるまでに消費されるオゾン量は、回分式処理の初期 20 秒で急激に消費されるオゾン量に相当し、下水二次処理水

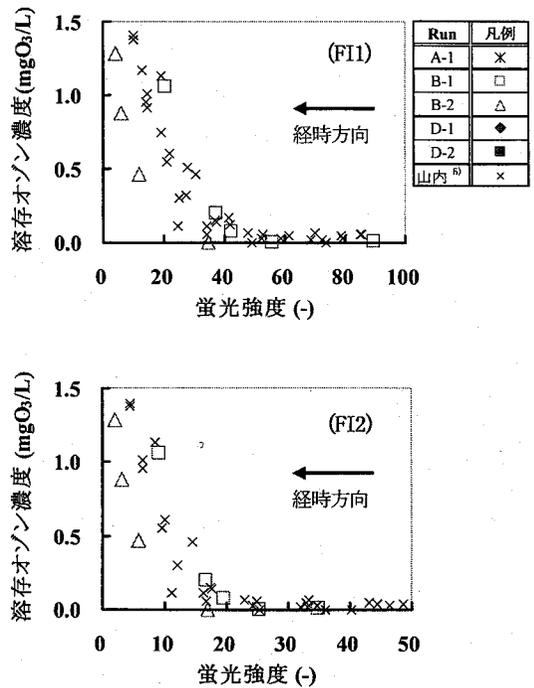


図-13 溶存オゾンの蛍光強度に対する変化

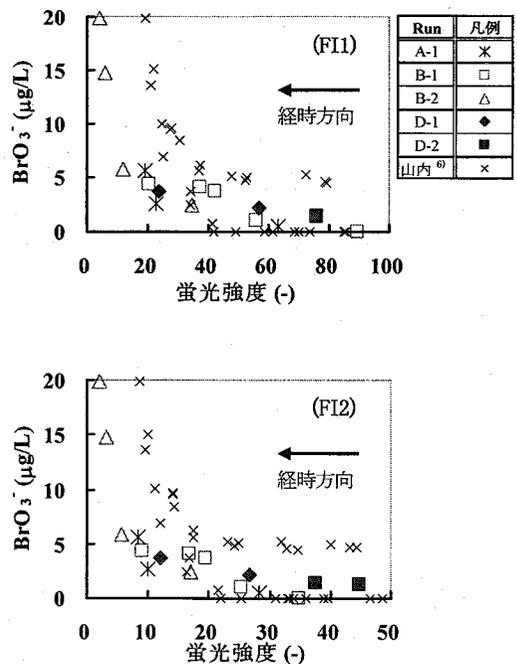


図-14 臭素酸イオンの蛍光強度に対する変化

においては初期オゾン消費量は0.3~0.5 mgO₃/mgC₀であった。初期オゾン消費量でのオゾン処理特性を以下にまとめて示す。

- TOCの減少は見られなかったが、UV₂₅₄値が0.06/cmまで低減し、FI1およびFI2がそれぞれ80%および70%低減した。また、アルデヒド類やカルボン酸類といったより低分子の有機物濃度が増加した。
- エストロゲン性物質である17β-エストラジオール(E2)が90%以上除去された。
- 副生成物であるホルムアルデヒドおよび臭素酸イオンの生成は、それぞれ50および10 μg/L以下に抑制され、有機臭素化合物が分解された。

また、UV₂₅₄値ならびに励起波長/蛍光波長が345 nm/435 nmおよび240 nm/435 nmにおける蛍光強度が、初期オゾン消費量によるオゾン処理を達成するための処理指標となることが示された。そして、本研究で用いた試水では、それらの値は、それぞれ0.06/cmならびに35および15であった。

謝辞：実証プラントでの実験は、日本オゾン協会と日本下水道事業団の共同研究で行われたものであり、関係者に謝意を表わします。

参考文献

- 1) 河野里名：下水処理場におけるエストロゲン性物質の実態調査，東京都下水道局技術調査年報，2002。
- 2) 小坂浩司，山田春美，津野洋，清水芳久，松井三郎：フタル酸-α-ブチルおよび17β-エストラジオールのオゾン，ヒドロ

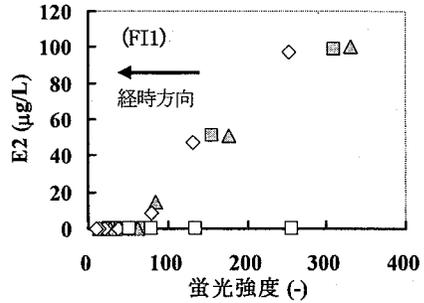


図-15 E2の蛍光強度(FI1)に対する変化

キシラジカルとの反応速度定数の測定，水環境学会誌，Vol. 26, No. 4, pp.215-221, 2003。

- 3) Huber M.M., Canonica S., Park G.Y. and von Gunten U.: Oxidation of Pharmaceuticals during Ozonation and Advanced Oxidation Processes, *Environmental Science and Technology*, Vol. 37, No. 5, pp.1016-1024, 2003.
- 4) Deborde M., Rabouan S., Guguet J.P. and Legube B.: Kinetics of Aqueous Ozone-Induced Oxidation of Some Endocrine Disruptors, *Environmental Science and Technology*, Vol. 39, No. 16, pp.6086-6092, 2005.
- 5) Zhang H., Yamada H., Kim S.E., Kim H.S. and Tsuno H.: Removal of endocrine-disrupting chemicals by ozonation in sewage treatment, *Wat. Sci. Tec.*, Vol. 54, No. 10, pp.123-132, 2006.
- 6) 山内芳准：オゾン処理による下水二次処理水からのエストロゲン性物質の効率的除去に関する研究，京都大学大学院工学研究科都市環境工学専攻修士論文，2006。
- 7) Kim H., Yamada H. and Tsuno H.: The removal of estrogenic activity and control of brominated by-products during ozonation of secondary effluents, *Wat. Res.*, Vol.41, pp.1441-1446, 2007.

(2007.5.25受付)

Effective Ozonation of Secondary Effluents with Initial Ozone Demand

Eri HASEGAWA¹, Harumi YAMADA¹ and Hiroshi TSUNO¹

¹Dept. of Urban and Environmental Engineering, Graduate School of Engineering, Kyoto University

In this study, treatment performances at the initial stage of ozonation were discussed, and the indicators to control ozonation were proposed and estimated. As a results, the ozone consumption during the initial stage of ozonation before dissolved ozone appearance shows the same value with that during initial 20 seconds in batch mode experiment. This initial ozone consumption was defined as initial ozone demand here. The initial ozone demand was 0.3~0.5 mgO₃/mgC₀ for the secondary effluents of sewage. More than 90% of 17β-estradiol (E2) and brominated organic matters were reduced, and formations of ozonation by-products such as formaldehyde and bromate ion were controlled within this ozone demand. The values of UV₂₅₄, fluorescence intensity at 345 nm (Excitation)/435 nm (Emission) and that at 240 nm/435 nm can be used as the indicators to conduct ozonation with initial ozone demand, and they were 0.06/cm, 35 and 15, respectively.