



Title	除草剤シマジンの分解法に関する研究
Author(s)	平山, 照康; 田沢, 竜三
Description	第1回衛生工学シンポジウム (平成5年11月17日 (水) -18日 (木) 北海道大学学術交流会館) . 5 有効利用、高度処理、廃棄物処理 . 5-6
Citation	衛生工学シンポジウム論文集, 1, 178-181
Issue Date	1993-11-01
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/7445
Type	departmental bulletin paper
File Information	1-5-6_p178-181.pdf



5 - 6

除草剤シマジンの分解法に関する研究

○平山照康（清水建設株式会社） 田沢竜三（同左）

1. はじめに

近年、ゴルフ場等からの農薬の水環境への流出が懸念されている。ゴルフ場使用農薬の一つである除草剤シマジンは、生分解性が悪く、周辺の水環境への出現頻度が高い。シマジン含有水の水処理法として活性炭吸着処理が考えられるが、この方法では、一時的にシマジンを水から移動させるだけで、処理が完結したことにはならない。本報では、シマジン及び中間生成物の分解を目的として、シマジン水溶液のオゾン／紫外線同時処理による酸化分解および中間生成物の生物学的処理を行い、酸化分解過程と生物分解特性について若干の知見が得られたので報告する。

2. トリアジン環物質の一般構造

図-1にシマジンを含むトリアジン環物質の一般構造について示す。図-1の例からシマジンはCEE Tと表すことができる。

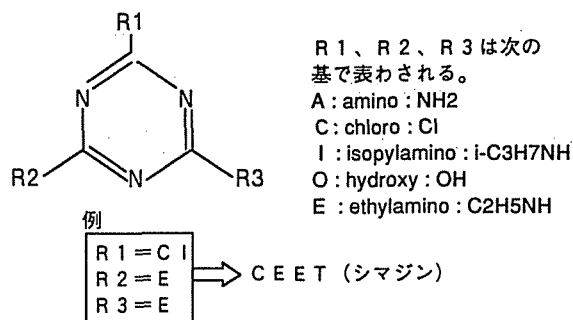


図-1 トリアジン環物質の一般構造

3. オゾン単独およびオゾン／紫外線同時処理による実験

文献調査および振とう機を用いた回分式活性汚泥法予備実験により、除草剤シマジンは生分解性が悪く、また、塩素処理等の既往の浄水方法でも殆ど除去できないことが分かった。そこで、オゾン処理等の物理化学的処理によるシマジン水溶液の処理程度および分解により生じる中間生成物の挙動を検討した。

(1) 実験装置および実験方法

実験に用いたオゾン反応槽は容量2 lの縦長の水槽である。オゾンは散気装置により槽内に供給され、紫外線は槽の側面からUVランプにより照射される。

オゾン注入量は4.6~39.2mg/分であり、紫外線照射強度は0.2~0.5wである。本実験では、オゾン処理（図-2参照）とオゾン／紫外線処理の両場合について検討した。

またシマジン及び反応により生じた各種トリアジン環物質の測定にはHPLCを用いた。

(2) 実験結果

図-3にオゾン注入量12mg/分の条件での、pHをパラメーターとした反応時間とシマジン濃度との関係を示す。pHが高いほど、シ

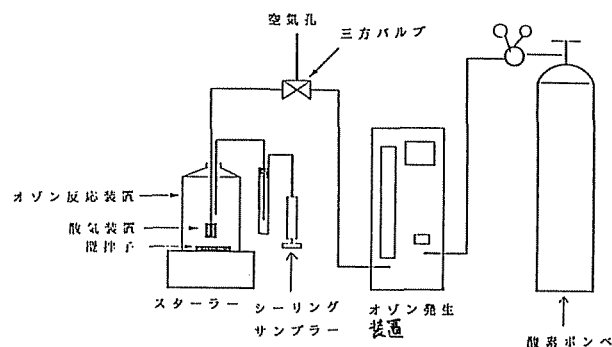


図-2 オゾン処理実験装置

マジンの減少速度も高いことが分かった。

図-4にオゾン注入量51mg/分、pH7.2での反応時間とシマジンおよび反応により生じた各トリアジン環物質の挙動を示す。シマジンは急速に減少する。CEATは反応の初期に生じるが、すぐに消失する。最終的にはOAAT、CAAT、OOATの3つのトリアジン物質が生じた。

図-5にオゾン、紫外線同時処理における反応時間と各トリアジン環物質との関係を示す。

本場合の条件は、pH7.2、オゾン注入量12mg/l、UV照射強度0.2Wである。シマジンは急速に減少し、CEATが反応の初期に僅かに生じたが、すぐに消失し、代わりにCAATが生じ、60分後に消失した。120分後に残ったトリアジン還物質は、OAAT、OOAT、OOOTである。

4. 浮遊微生物を用いたトリアジン環物質の連続処理実験

シマジンのオゾン/紫外線処理により生じたトリアジン環物質(CAAT、OAAT、OOAT、OOOT)の混合液について、浮遊微生物を用いて連続処理実験を行い、生分解性について検討した。

(1) 実験装置および実験方法

図-6に実験装置の概要を示す。反応槽は有効容量10lの亚克力製の水槽であり、これを5つ用いた。散気装置からの気泡により、槽内水の攪拌混合と酸素供給を行う。本装置では沈澱槽や返送汚泥ラインを設けていないので、水理的滞留時間と汚泥の滞留時間は等しい。

また、処理水の水質分析は、流出する微生物混合液をろ過して行った。

本実験においては次の3通りの検討を行った。

- ①水理的滞留時間とトリアジン環物質除去量との関係
- ②C/Nモル比とトリアジン環物質除去量との関係
- ③外部からの流入窒素量とトリアジン環物

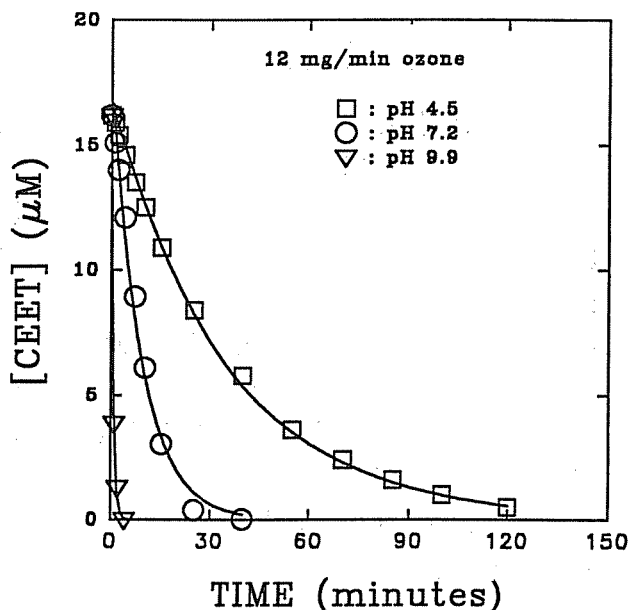


図-3 オゾン処理による反応時間とシマジン濃度との関係

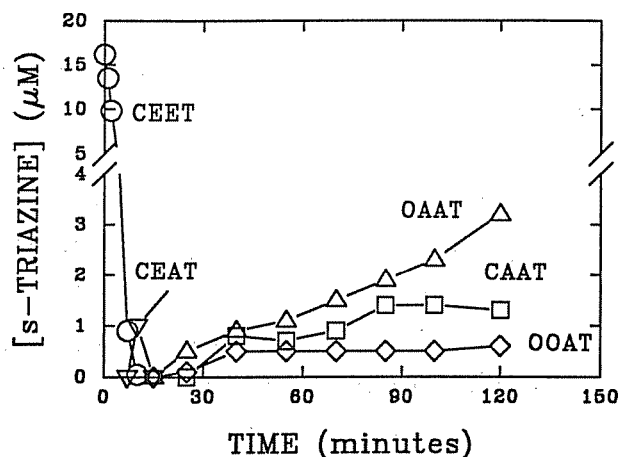


図-4 オゾン処理におけるトリアジン環物質の挙動

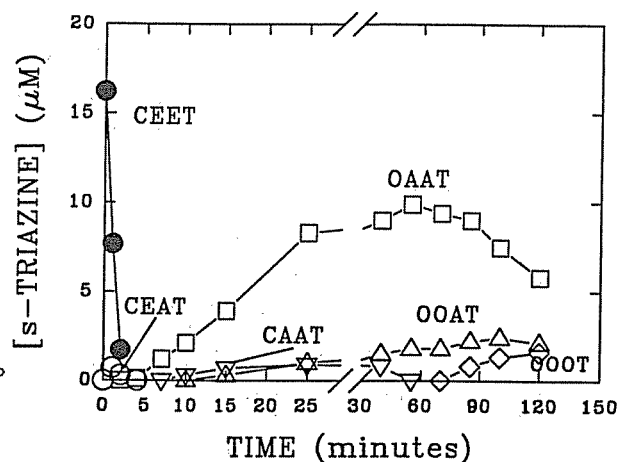


図-5 オゾン、紫外線同時処理におけるトリアジン環物質の挙動

質除去量との関係

①では、水理的滞留時間を1、2、3、5、7日の5通りに変化させた。また、後述するC/Nモル比を20:1に設定した。

②では、外部から導入する炭素源として廃糖蜜を用いた。C/Nモル比のCとは、廃糖蜜の全有機炭素量(TOC)であり、Nはトリアジン環物質に含まれる窒素量を表したものである。
(以下この窒素をトリアジン環Nと定義する。)

③では、外部から流入する窒素としてアンモニア性窒素と硝酸性窒素を用いた。また、水理的滞留時間を1日とし、C/Nモル比を20:1とした。

表-1、表-2に、①の条件での原水の組成とトリアジン環物質の添加濃度を示す。また、表-3に②の条件での廃糖蜜(モラセス)DOC濃度とC/Nモル比との関係を示す。

表-4にアンモニア性窒素と硝酸性窒素の添加濃度を示す。

(3) 実験結果

図-7に、水理的滞留時間と処理水のトリアジン環N濃度との関係を示す。水理的滞留時間の短いところ(1日、2日)では、トリアジン環Nは100%除去されていたが、水理的滞留時間が増すに従って、処理水のトリアジン環N濃度が増大した。

図-8にC/Nモル比と処理水トリアジン環N濃度との関係を示す。C/Nモル比の小さいところでは、トリアジン環Nの残存濃度は大きく、トリアジン環物質の除去性能は低い。しかし、C/Nモル比の増大とともにトリアジン環Nの残存濃度は低下し、モル比が30:1ではトリアジン環Nが100%除去されていた。

次に、反応槽への外部窒素導入比をGRを次式のように定義する。

$$GR(\%) = (\text{外部窒素導入濃度} / \text{原水のトリアジン環N濃度}) \times 100$$

図-9にGRと処理水トリアジン環N濃度との関係を示す。GRが0では、トリアジン環Nは100%除去されていたが、GRの増大とともに残存濃度が増加してきた。また、その増加傾向はアンモニア性窒素と硝酸性窒素の

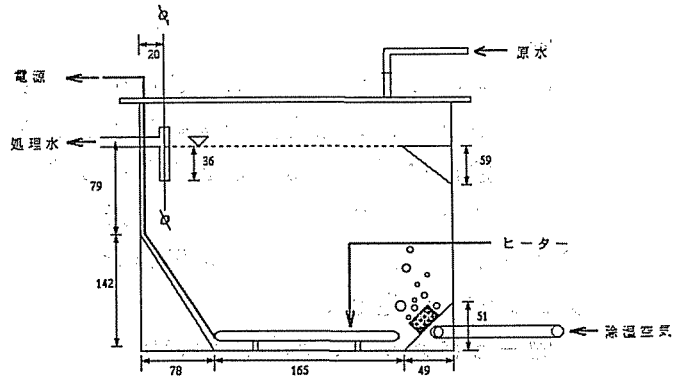


図-6 生物処理装置の概要

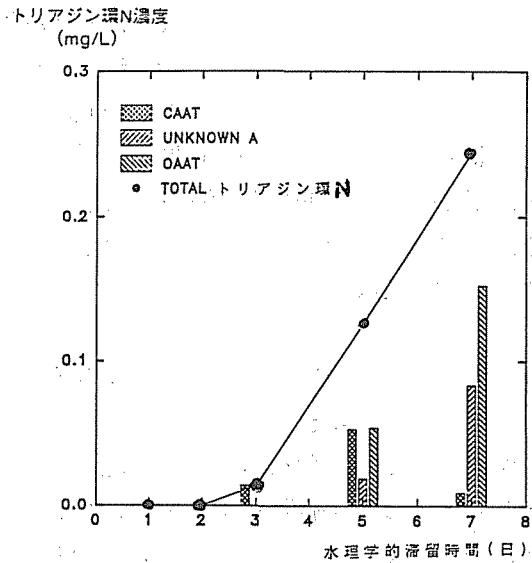


図-7 水理的滞留時間とトリアジン環N濃度との関係

表-1 原水の組成

成分名	単位	数値
モラセス	mg C / ㍓	20.5
トリアジン環N	mg N / ㍓	1.2
MgSO ₄ ·7H ₂ O	mg / ㍓	8
CaSO ₄ ·2H ₂ O	mg / ㍓	0.4
リン酸	M	0.005

表-2 トリアジン環物質の添加濃度

成分名	濃度 (mg / ㍓)	濃度 (mg N / ㍓)
CAAT	0.624	0.3
OAA T	0.544	0.3
OOA T	0.686	0.3
OOO T	0.920	0.3

両場合とも殆ど一致していた。

5. 実験結果のまとめ

①シマジンのオゾン/紫外線による分解において、本実験条件では最終的な中間生成物として、O A A T、O O A T、O O O Tの3つの中間生成物が得られたが、トリアジン環を破壊するまでには至らなかった。

②生物処理において、水理的滞留時間の増大はトリアジン環物質の除去性能を低下させる。

③生物処理により、トリアジン環物質を除去するためには、外部からの有機炭素源の導入が必要となる。

④外部からの窒素の導入は、アンモニア性窒素や硝酸性窒素の違いにかかわらずトリアジン環物質の生物分解に悪影響を与える。つまり、生物にとってはトリアジン環よりもアンモニア性窒素や硝酸性窒素のほうが除去しやすいことを意味している。

6. おわりに

除草剤シマジン水溶液の物理化学的処理、中間生成物の生物処理を行い、オゾン/紫外線による処理工程と生物処理工程の組み合わせにより、シマジンおよび中間生成物の分解が可能であることを示した。

今後の検討課題としては、下記に示した各項目が考えられる。

①シマジンと他の農薬の混合液の水処理法の検討

②フミン質を含んだ自然水に溶解した農薬の分解法に関する検討

これらの実験を行い、実装置の設計に必要な基礎データを取得する予定である。

なお、本研究は米国のニューヨーク州立大学有害廃棄物マネジメントセンターと共同研究で行ったものである。

表-3 C/N原水DOCとの関係

C/Nモル比	DOC (mg/l)
0:1	0
10:1	10.5
20:1	20.5
30:1	30.5

表-4 NH₄-N、NO₃-N添加濃度

実験番号	アンモニア性窒素 (mg/l)	硝酸性窒素 (mg/l)
RUN1	0.6	0.8
RUN2	1.2	1.2
RUN3	2.4	2.4

トリアジン環N濃度 (mg/L)

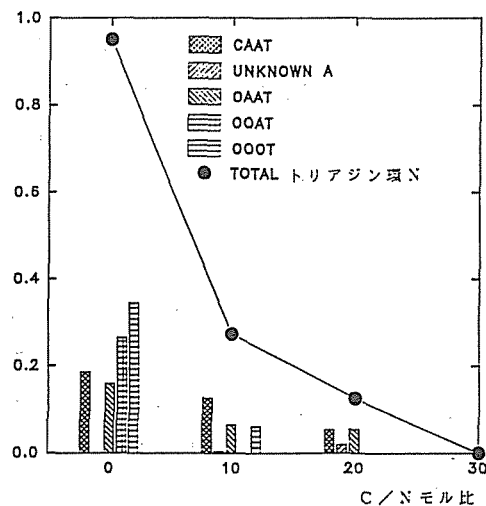


図-8 C/Nモル比と処理水トリアジン環N濃度との関係

トリアジン環N濃度 (mg/L)

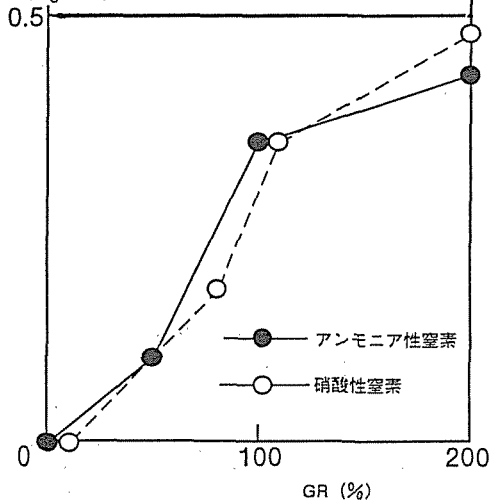


図-9 GRと処理水トリアジン環N濃度との関係