

VII-87 オゾンとUV、H₂O₂併用処理による農薬の除去特性

クボタ 正会員 前田 勝史
同 上 非会員 堤 行彦
同 上 非会員 杉本 隆仁

1. はじめに

高度浄水処理においてオゾンは、かび臭や色度の除去、トリハロメタン前駆物質の低減化などを目的として用いられており、最近では農薬や微量有害物質への対応も期待されている。しかしながら、一部の農薬や微量有害物質に対しては、オゾン単独処理ではその低減化が有効とはいえない場合もあり¹⁾、オゾンと紫外線照射（以下、UVと記す）や、過酸化水素（以下、H₂O₂と記す）などを併用した促進酸化処理法（Advanced Oxidation Process）が有効となりうる²⁾。そこで、本研究では水道水質に関する基準の中から13種の農薬を取り上げ、それらの農薬に対するオゾン単独及びオゾンとUV、H₂O₂との併用処理による除去特性について実験的に検討したので結果の一部を報告する。

2. 実験方法

原水として河川表流水を用い、凝集沈殿、砂ろ過処理を行った。これに、13種の農薬を基準値や指針値のオーダー、また分析上の問題を考慮の上、それぞれ約 1.0 µg/L となるように添加したものを試料水とした。図-1に実験フローを示す。オゾン処理は内径 200 mm、高さ 4000 mm のオゾン反応塔（接触時間 8 分）を用いて行い、注入率はオゾン単独処理では 0.5～2.0 mg/L とし、併用処理においては 0.5 mg/L で一定とした。オゾンとUVの併用処理（以下、O₃/UV処理と記す）では、オゾン反応塔の後段に滞留時間 8 分の紫外線照射塔を設け、UVの光源には照射強度 90 W/m²（at 254 nm）の低圧水銀ランプを用いた。また、オゾンとH₂O₂の併用処理（以下、O₃/H₂O₂処理と記す）では、後段に滞留塔（滞留時間 8 分）を接続し、オゾン処理の直前、あるいは直後にH₂O₂を添加する2通りの場合（以下、それぞれH₂O₂→O₃処理、O₃→H₂O₂処理と記す）について実験を行った。なお、農薬の分析は上水試験方法に従い、GC-MS法により行った。

3. 実験結果

(1) オゾン単独処理

オゾン単独処理による各農薬の除去率を表-1に示す。シマジン、クロロトロフェン、クロロクロル以外の農薬に対しては注入率 1.0 mg/L で除去率が 75 % 以上であり、さらに 1.5 mg/L では 90 % 以上を示している。一方、

シマジンとクロロトロフェンの除去率は注入率の増加とともに直線的に向上しているが、注入率 1.0 mg/L ではそれぞれ 49、54 % と比較的低い値である。さらに、クロロクロルについてはオゾン単独処理ではほとんど除去で

表-1 オゾン単独処理による各農薬の除去率

	オゾン注入率 (mg/L)			
	0.5	1.0	1.5	2.0
シマジン (CAT)	31	49	74	88
チオベンカルブ (ベンチオカーブ)	50	77	90	98
イソキサチオン	78	91	100	100
ダイアジノン	81	92	97	99
フェニトロチオン (MEP)	83	93	100	100
イソプロチオラン	81	98	100	100
クロロクロル (TPN)	3	4	0	16
プロピザミド	3	97	100	100
ジクロルボス (DDVP)	53	91	92	94
フェノピカルブ (BPMG)	47	76	92	98
クロロニトロフェン (CNP)	30	54	75	94
イプロベンホス (IBP)	80	89	98	99
EPN	88	100	100	100

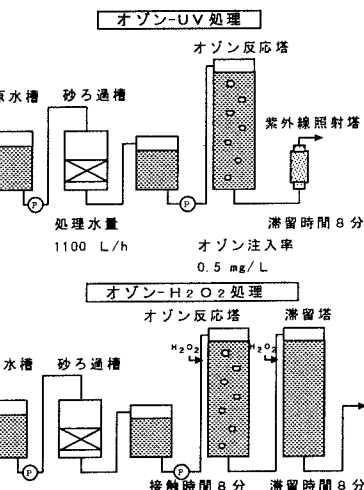


図-1 実験フロー

表-2 オゾン単独処理におけるpHの影響

	pH				
	6.0	6.5	7.0	7.5	8.0
シマジン (CAT)	33	31	33	18	28
チオベンカルブ (ベンチオカーブ)	83	68	61	48	56
イソキサチオン	98	73	67	62	68
ダイアジノン	99	93	73	64	64
フェニトロチオン (MEP)	99	82	71	55	65
イソプロチオラン	98	98	93	89	85
プロピザミド	93	92	83	77	71
ジクロルボス (DDVP)	100	100	99	99	95
フェノピカルブ (BPMG)	46	46	53	37	51
クロロニトロフェン (CNP)	43	35	47	43	36
イプロベンホス (IBP)	40	40	52	44	59
EPN	99	99	98	96	92

きていない。これより、オゾン単独処理により、多くの農薬に対してその低減化が可能であるといえるが、種類によってはオゾン単独では処理効果があり期待できない農薬もあることがわかる。また、オゾン単独処理におけるpHの影響を調べるため、pHを6～8まで変化させて処理を行った。このときの各農薬の除去率を表-2に示す。これによると、全体としてpHの上昇とともに除去率が低下する傾向にあるものが多い。

（2）オゾンとUVの併用効果

オゾン単独処理において低注入率では比較的除去率の低かったシメジソンとクロルニトロフェンに対しては、図-2に示すように、照射時間12分の O_3 /UV処理によりそれぞれ100、82%の除去率となり、オゾン単独処理よりも処理性が大きく向上している。さらに、オゾン単独処理ではほとんど除去できなかったクロロクロニルに対する O_3 /UV処理の結果を図-3に示す。これをみても、12分間UV照射を併用することで除去率が68%になっており、処理性の大きな向上がみられる。ちなみに、UV単独処理では12分間の照射で80%の除去率であり、 O_3 /UV処理よりも高い除去率を示している。これより、UVによる処理効果が非常に大きいことが示唆される。また、pHを変化させてUV単独処理を行った結果、クロロクロニルとクロルニトロフェンはpH 7.5付近で除去率が最大となったが、他の農薬はpHの変化によらずほぼ一定であった。なお、オゾン単独処理で高い除去率が得られた農薬は、UV単独、 O_3 /UV処理のいずれにおいても良好に除去できていた。したがって、オゾン単独処理では除去効果の小さい農薬に対して、UV単独処理や O_3 /UV処理が有効であるといえる。

（3）オゾンと H_2O_2 の併用効果

O_3/H_2O_2 処理では、図-4に示したクロルニトロフェンについて、 $H_2O_2 \rightarrow O_3$ 処理で1.0 mg/L、 $O_3 \rightarrow H_2O_2$ 処理では2.0 mg/Lの H_2O_2 注入率で除去率が約50%となり、オゾン単独処理よりは良い傾向となることが示された。しかし、クロルニトロフェン以外の農薬に対してはオゾンと H_2O_2 の併用効果はほとんどあらわれなかった。また、 H_2O_2 単独処理では、全ての農薬に対してほとんど効果がなかった。

4. おわりに

オゾン単独では処理効果の小さい農薬に対して、UV単独処理や O_3 /UV処理により処理性が向上し、高い除去率が得られることが示唆されたが、 O_3/H_2O_2 処理では、クロルニトロフェンに対して併用の効果が少しあらわれる程度であった。今回の実験は促進酸化処理による農薬の除去性の確認を目的に行ったため、反応の副生成物やそのメカニズムについての詳しい検討は行わなかった。しかし、今後は反応副生成物やメカニズムについての検討を行うとともに、各種共存物質の影響や、粒状活性炭を組み合わせたシステムとしても検討していくつもりである。

参考文献

- 1) 中村, 松原, 木下: 高度浄水処理における農薬除去, 第44回全国水道研究発表会講演集 P216-218, 1993
- 2) Duguet, J.P et al.: Removal of atrazine from the SEINE river by ozone-hydrogen peroxide combination in a full scale plant, Proceeding of 10th IOA OZONE WORLD CONGRESS, 1991

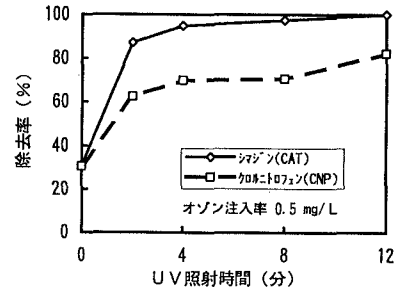


図-2 O_3 /UV処理によるシメジソン、クロルニトロフェンの除去

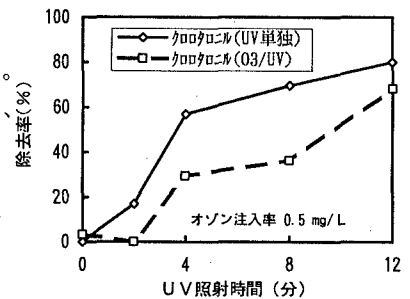


図-3 UV単独、 O_3 /UV処理によるクロロクロニルの除去

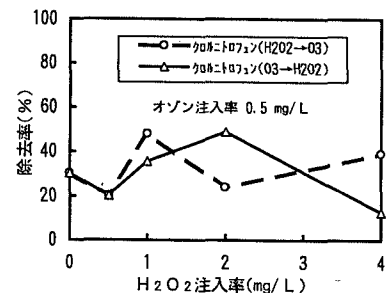


図-4 O_3/H_2O_2 処理によるクロルニトロフェンの除去