第4回専門委員会における指摘事項への対応

【1.4-ジオキサン関係】

指摘事項·意見

① 輸送用機械器具製造業については「規制対象として新たに検討する必要はないと考えている」となっているが、輸送用機械器具製造業についても特定施設になっているところがある。輸送用機械器具製造業には全く特定施設がないと考えて「新たに検討する必要がない」と言うのか、一方で「大学や研究機関は特定施設に設定されており規制の対象となっているため」と書いてある。

輸送用機械器具製造業でも、例えば溶剤として トリクロロエチレン等を使っていて排水が出て いれば、当然特定施設になるはずであり、輸送用 機械器具製造業について「規制対象として新たに 検討する必要はない」という意味合いはどういう 意味か。(中杉委員)

② 最終処分場は水濁法ではなく廃掃法で対応していくことになるが、中間処理施設は水濁法で対応していくことになる。

実際に今、特定施設になっていない廃棄物処理施設にはどんなものがあるのか。輸送用機械器具製造業と似たような話だが、もれている部分を入れなければいけないかどうかという議論になってくる。どういうところが対象になっていて、どういうところが特定施設になっていないか整理してもらいたい。その際には、廃棄物処理施設に入らないリサイクル施設についても併せて整理してもらいたい。(中杉委員)

対応

特定施設の追加検討については、新たに規制の対象とすべき施設の有無について再度論点を整理した上で御審議いただきたいと考えている。

水質汚濁防止法施行令にて規定している特定施設のうち産業廃棄物処理施設に係る施設は別紙1のとおりである。

これまでに確認できた 1,4-ジオキサンを含む廃棄物 (汚泥、廃油、廃アルカリ)の処理方法 (焼却 (※一部セメント燃料)、中和処理、堆肥化)のうち、処理過程で排水があると回答のあった施設は、廃アルカリを受入れ中和処理している施設及び廃油を受入れ焼却処理している施設 (廃ガス洗浄設備有り)であった。中和処理に関しては廃酸又は廃アルカリの中和施設、焼却処理に関しては汚泥又は廃油の焼却施設が水質汚濁防止法の特定施設 (両施設ともに規模要件あり)となっているが、追加の実態調査を実施しているところであり、その結果を踏まえて御審議いただきたいと考えている。

なお、「水質汚濁防止法施行令の別表第一 71 の4」の特定施設については、当該処理施設がリサイクルを目的とした施設であっても、廃棄物を処理する場合には該当し、当該事業場からの排出水は排水基準の適用対象となる。

③ 輸送用機器の関係で、塗料、接着剤に1,4-ジオキサンが含まれているということだが、そのように非意図的といったような形で排出するケースは他にも考えられるのではないか。添加物あるいは混ざってしまっているのかもしれませんが、そういった形でどんなところにジオキサンが含まれているのか、もう少し広く把握できたらいいのではないか。(柿沼委員)

特定施設の追加検討にあたっては、PRTRのデータを活用し 1,4-ジオキサンが排出されている事業場を絞り込んだ上で、各事業場のどの過程で 1,4-ジオキサンが使用・生成されているかを確認することで、どういった施設から 1,4-ジオキサンが排水系統に混入しているかを押さえていく。

④ 検定方法について、「1,4-ジオキサンの検定方法については、昭和 46 年の環境庁告示に掲げる方法とする」とあり、このままでは、40年前の分析方法と読んでしまう。(森田委員)

報告をまとめて頂く際には、平成 21 年 11 月の 1,4-ジオキサンを環境基準に追加した際に定めた 検定方法であることが分かるようにする。

【1.4-ジオキサンの処理技術関係】

① 処理技術に関する表について、例えばオゾン処理ならオゾンの注入率に相当するもの、活性炭吸着ならどのぐらい活性炭の使用量など、除去物質と量の関係で除去率は大きく異なるので、そういう情報も併せて示してほしい。(西村委員)

指摘事項・意見

前回資料 7「1,4-ジオキサンの処理技術に関する 状況」の検証事例の欄に、量や接触時間の情報につ いて、確認できたものを前回資料に追記した(別紙 2)。

対応

- ②オゾンや活性炭の処理結果の表があるが、これは結果だけが記載されている。例えばオゾンをどれぐらい入れたのに対してどれだけ分解したのか等、効率という指標でも整理が必要である。活性炭についても、1グラム使ったのか100グラム使ったのかによって除去率は異なるので、ある種、基準化したようなまとめ方も必要である。(細見委員)
- ③ 促進酸化処理で、例えばオゾン、過酸化水素をかけると、いわゆる有機物、TOC としては変化しなくてもBOD 成分が上がるなど、排水として処理しなければいけない方向にBOD の濃度が上がることもある。どのプロセスに導入するかで最終的な処理水の水質が影響を受けて、効率にも非常に効いてくると思う。どのプロセスこの促進酸化処理を組み込むことを想定した研究か。(西村委員)

高濃度の 1,4-ジオキサンを処理するのがいいのか、あるいは低濃度になった段階で処理するのがよいか、最適なシステムを今、検討しているところ。(前回専門委員会にて NEDO より回答)

④ NEDO 資料に、実排水水質で1,4-ジオキサンが963mg/L、TOC が450mg/L とあるが、TOC の中身は何か。ほとんど1,4-ジオキサンだけなのかなと見ているが、オゾンにしろ過酸化水素にしろ、有機物があるとそれに食われてしまうので、どこで入れるかということに物すごく絡んでくると思う。(中杉委員)

1,4-ジオキサン $[C_4H_8O_2]$ の分子量は 88.1 であり、 963mg/L 中の炭素量は 525mg/L となる。このため、 実排水中の TOC (450mg/L) については、ほぼ 1,4-ジオキサンによるものと考えられる。

なお、TOC の濃度が 1,4-ジオキサンの炭素量を下回った理由は不明である。

⑤ サンプリングされた4つの排水は、各工場で通常、最後の排水処理に持っていく排水かと思うが、1,4-ジオキサンの処理ということだけを考えると、この4つの排水は、もっと前工程で何かをやる可能性はないのか。すなわち他のものが混ざらない状態で、1,4-ジオキサンだけが出ているところに集中的に 1,4-ジオキサンのための処理を入れることが可能か。(原田委員)

対象とした工場では、1,4-ジオキサンを濃縮することは仮にできたとしても、他のCOD成分、BOD成分の影響を受けないとは言い切れない。(前回専門委員会にてNEDOより回答)

⑥ オゾン処理の条件について、かなり高濃度な処理だと思うが、どのような感じでの処理を想定しているのか。(浅見委員)

現在、回分試験で、どれだけの濃度のオゾンを反応させると1,4-ジオキサンが分解できるかという基礎的な項目を確認しており、最適なシステムの構築に資するデータを収集しているところです。(前回専門委員会にてNEDOより回答)

⑦ 排水処理で促進酸化を入れることができれば ジオキサンの処理は可能だとするには、処理条件 としてかなり厳しいかなという感じがするので、 コスト面とか実用性といったところでも見通し を教えてほしい。(浅見委員) コスト面等の検討については、エネルギーをかければ、促進酸化処理をすることによって1,4-ジオキサンが分解できることは自明の事実だと思う。したがって、NEDOでは省エネを、従来法に比べて50%削減するという目標を掲げてやっている。そのための回分試験、基礎実験を、現在まだ始めたところで、コスト等にいては今後、その目標値に合うようにシステムを構築していきたいと考えている。(前回専門委員会にてNEDOより回答)

⑧ 促進酸化法で非常に効果的であった時、過酸化 水素をどのぐらい添加したかについて、実験条件 で何グラム、例えば何モル入れられたといったこ とが分かれば教えてほしい。(細見委員) 今回の実験では、過酸化水素のモル濃度は、1,4-ジオキサン1モル当たり0.4モルを入れている。

⑨ コストの話がなかったが、大体どのぐらいを目	現在、検討しているところであり、提供できる状
標にされているのかだけでも、感じがつかめると	況にない。(前回専門委員会にて NEDO より回答)
ありがたい。(森田委員)	
⑩ NEDOの説明を踏まえ、1,4- ジオキサンの	御指摘のとおり修正する。
論点整理の中に「オゾン処理」となっている部分	
について「オゾン処理(促進酸化法を含む)」と	
修正しておいてほしい。(細見委員)	

【塩化ビニルモノマー、1,2-ジクロロエチレン関係】

指摘事項・意見	対応
地下浸透規制のレベルについて、今回は、現行	地下水汚染の未然防止を考えていく上で、今
の考え方に基づいてやるということを一番最初	後、検討すべき事項と認識している。
に整理したのでこれで結構だが、今後の地下水汚	
染の未然防止の対応を考えていく上では、この規	
制レベルが本当に適当なのかどうか少し議論し	
ていく必要がある。	
基本的には、水と土壌との分配平衡ということ	
を考えると、飲料水として飲める水も地下浸透し	
てはいけないというのが適当かどうか、論理的に	
検討する必要がある。(中杉委員)	

【1,1-ジクロロエチレン関係】

指摘・意見なし

水質汚濁防止法施行令に規定している特定施設のうち産業廃棄物処理施設に係る施設は以下(下 線部)のとおりである。

水質汚濁防止法施行令(昭和四十六年六月十七日政令第百八十八号)

(特定施設)

第一条 水質汚濁防止法 (以下「法」という。) 第二条第二項 の政令で定める施設は、別表第一 に掲げる施設とする。

別表第一 (第一条関係)

- 七十一の四 産業廃棄物処理施設 (廃棄物の処理及び清掃に関する法律第十五条第一項に規定するものをいう。) のうち、次に掲げるもの
 - イ 廃棄物の処理及び清掃に関する法律施行令(昭和四十六年政令第三百号)第七条第一号、第 三号から第六号まで、第八号又は第十一号に掲げる施設であつて、国若しくは地方公共団体又 は産業廃棄物処理業者(廃棄物の処理及び清掃に関する法律第二条第四項に規定する産業廃棄 物の処分を業として行う者(同法第十四条第六項ただし書の規定により同項本文の許可を受け ることを要しない者及び同法第十四条の四第六項ただし書の規定により同項本文の許可を受け ることを要しない者を除く。)をいう。)が設置するもの
 - ロ 廃棄物の処理及び清掃に関する法律施行令第七条第十二号から第十三号までに掲げる施設

廃棄物の処理及び清掃に関する法律(昭和四十五年十二月二十五日法律第百三十七号)

(産業廃棄物処理施設)

第十五条第一項

産業廃棄物処理施設(廃プラスチック類処理施設、産業廃棄物の最終処分場その他の産業廃棄物の処理施設で政令で定めるものをいう。以下同じ。)を設置しようとする者は、当該産業廃棄物処理施設を設置しようとする地を管轄する都道府県知事の許可を受けなければならない。

廃棄物の処理及び清掃に関する法律施行令(昭和四十六年九月二十三日政令第三百号)

(産業廃棄物処理施設)

- 第七条 法第十五条第一項 の政令で定める産業廃棄物の処理施設は、次のとおりとする。
 - 一 汚泥の脱水施設であつて、一日当たりの処理能力が十立方メートルを超えるもの
 - 二 汚泥の乾燥施設であつて、一日当たりの処理能力が十立方メートル(天日乾燥施設にあつて は、百立方メートル)を超えるもの
 - <u>三 汚泥(ポリ塩化ビフェニル汚染物及びポリ塩化ビフェニル処理物であるものを除く。)の焼</u> 却施設であつて、次のいずれかに該当するもの
 - イ 一日当たりの処理能力が五立方メートルを超えるもの
 - ロ 一時間当たりの処理能力が二百キログラム以上のもの
 - ハ 火格子面積が二平方メートル以上のもの

- 四 廃油の油水分離施設であつて、一日当たりの処理能力が十立方メートルを超えるもの(海洋 汚染等及び海上災害の防止に関する法律第三条第十四号 の廃油処理施設を除く。)
- 五 廃油 (廃ポリ塩化ビフェニル等を除く。) の焼却施設であつて、次のいずれかに該当するも
 - の (海洋汚染等及び海上災害の防止に関する法律第三条第十四号 の廃油処理施設を除く。)
 - イ 一日当たりの処理能力が一立方メートルを超えるもの
 - ロ 一時間当たりの処理能力が二百キログラム以上のもの
 - ハ 火格子面積が二平方メートル以上のもの
- <u>六</u> 廃酸又は廃アルカリの中和施設であつて、一日当たりの処理能力が五十立方メートルを超えるもの
- 七 廃プラスチック類の破砕施設であつて、一日当たりの処理能力が五トンを超えるもの
- <u>八</u> <u>廃プラスチック類(ポリ塩化ビフェニル汚染物及びポリ塩化ビフェニル処理物であるものを</u> 除く。) の焼却施設であつて、次のいずれかに該当するもの
 - イ 一日当たりの処理能力が百キログラムを超えるもの
 - ロ 火格子面積が二平方メートル以上のもの
- 八の二 第二条第二号に掲げる廃棄物(事業活動に伴つて生じたものに限る。)又はがれき類の 破砕施設であつて、一日当たりの処理能力が五トンを超えるもの
- 九 別表第三の三に掲げる物質又はダイオキシン類を含む汚泥のコンクリート固型化施設
- 十 水銀又はその化合物を含む汚泥のばい焼施設
- 十一 汚泥、廃酸又は廃アルカリに含まれるシアン化合物の分解施設
- 十一の二 廃石綿等又は石綿含有産業廃棄物の溶融施設
- 十二 廃ポリ塩化ビフェニル等、ポリ塩化ビフェニル汚染物又はポリ塩化ビフェニル処理物の焼 <u>却施設</u>
- 十二の二 廃ポリ塩化ビフェニル等(ポリ塩化ビフェニル汚染物に塗布され、染み込み、付着し、 又は封入されたポリ塩化ビフェニルを含む。)又はポリ塩化ビフェニル処理物の分解施設
- 十三 ポリ塩化ビフェニル汚染物又はポリ塩化ビフェニル処理物の洗浄施設又は分離施設
- 十三の二 産業廃棄物の焼却施設(第三号、第五号、第八号及び第十二号に掲げるものを除く。) であつて、次のいずれかに該当するもの
 - イ 一時間当たりの処理能力が二百キログラム以上のもの
 - ロ 火格子面積が二平方メートル以上のもの
- 十四 産業廃棄物の最終処分場であつて、次に掲げるもの
 - イ 第六条第一項第三号ハ(1)から(5)まで及び第六条の五第一項第三号イ(1)から(6) までに掲げる産業廃棄物の埋立処分の用に供される場所
 - ロ 安定型産業廃棄物の埋立処分の用に供される場所(水面埋立地を除く。)
 - ハ イに規定する産業廃棄物及び安定型産業廃棄物以外の産業廃棄物の埋立処分の用に供される場所(水面埋立地にあつては、主としてイに規定する産業廃棄物及び安定型産業廃棄物以外の産業廃棄物の埋立処分の用に供される場所として環境大臣が指定する区域に限る。)

1.4-ジオキサンの処理技術に関する状況

1,4-ジオキサンは、親水性が高く沸点も水に近い事などから、従来から一般に行われている加圧浮上、凝集沈殿のような物理化学的処理や、活性汚泥法のような生物処理による除去が困難とされている。文献収集にて得られた 1,4-ジオキサンを含む排水の処理技術とその概要を下表に示す。

活性汚泥による生物処理方法、砂ろ過、浮上分離、凝集沈殿などの固液分離方法では 1,4-ジオキサンの除去効果は認められない。活性炭吸着も吸着効率はあまり高くない。塩素による酸化やキレート剤による吸着除去も除去効果は認められない。

一方、オゾンによる酸化は 1,4-ジオキサンの低減効果が確認できている。過酸化水素と鉄を併用させたフェントン法は廃棄物浸出水を対象にして高い除去率が得られている。活性炭表面に生物を付着させた生物活性炭も廃棄物浸出水で高い除去率が確認されている。また、膜濾過の一種で逆浸透法を適用すれば、1,4-ジオキサンを除去することができる。

以上のように、1,4-ジオキサンの除去に対して有効な方法としては、強力な酸化作用を持つ方法(オゾン処理、フェントン法)、生物活性炭、逆浸透膜が挙げられるが、検証事例は、高濃度の1,4-ジオキサン含有水を対象としているものや実際の工場排水を対象としたものは確認されなかった。

なお、米国環境保護局では、地下水等の 1,4-ジオキサン処理技術をまとめている (別紙参照)。

表 排水処理技術とその概要 (14-ジオキサン)

	表	F 小処理技術 とて の 核	世要 (1,4-シオキサン)
排水処 理技術	原理	適用性	検証事例
オ 処理 ジ	水のじよな物でなった。	浄化効果が確認されている。ただし、 高度な処理施設が 必要。	 ・ 1,4-ジオキサンが含む排水(0.0003mg/L ~0.001mg/l) が流入する浄水場高度浄水処理系(オゾン処理)の除去率は50%程度であった。(①) 処理条件: ・ 中オゾン注入率 0.5mg/L(接触時間4分)、後オゾン注入率 1.0mg/L(接触時間40分)・室内実験で、河川水凝集沈殿水に0.004mg/Lとなるように1,4-ジオキサンを添加し、オゾン処理を実施すると除去率は10~30%であった。(①) 処理条件: ・ 中オゾン注入率 0.5mg/L(接触時間不明)、後オゾン注入率 1.0mg/L(接触時間不明)・実験室規模で低濃度(5mg/L)における除去率は60%以下、高濃度(100mg/L)における除去率は40%以下であった。(②) 処理条件:オゾン注入率 15mg/L(接触時間120分)

排水処 理技術	原理	適用性	検証事例
活性炭吸着	排水中の成分を 活性炭に吸着されて せて排水の有機 去する。(有機 素系化合物の 去に利用されて いる。)	1,4-ジオキサンは 他物質と比較して 活性炭吸着率が低 い。また、吸着し た後の活性炭を処 理することが必 要。	 精製水に1,4-ジオキサン濃度が20mg/Lとなるよう調整した試料に対する吸着実験の、除去率は20~30%程度であった。(③)活性炭投入量:1g/L(接触時間240分) 1,4・ジオキサンを含む排水(0.0051mg/l程度)を5ppmの粉末活性炭処理、GAC(粒状活性炭)では除去効果が得られなかった。(①)活性炭投入量:5mg/L(接触時間不明) 活性炭処理等の従来技術ではほとんど処理されない。(④)活性炭投入量:不明
生物活性炭	活性炭の吸着機能と活性炭に付着した微生物の有機物分解機能の相互作用により有機物を分解除より有機物を分解除去。	浄化効果が高い。 効果は付着生物作 用に起因するため、活性炭処理よりも長持ちする。	 廃棄物浸出水を 1 年間処理してきた生物 活性炭を用いた現場小規模実験施設で、廃棄物浸出水の 1,4-ジオキサン濃度を 100mg/L とした試料の分解率は 69%を示した。(⑤) 活性炭投入量: 不明(接触時間: 24h) 1,4-ジオキサンを(0.0008mg/L)含む最終処分場浸出水を用いた室内実験では、24時間で 90%以上の除去率が得られた。(⑥) 活性炭投入量:約50g/L(接触時間: 24h)
活性汚泥	活性汚泥を形成 する微生物群の 代謝機能により、 有機物を酸化及 び同化	広く一般的に使用 される処理法であ るが、除去率はあ まり高くない。	・ 1,4-ジオキサンを含む (0.003mg/L 程度) 下水処理場での調査結果では、48 時間で 除去率は 8.5%程度であった。(⑦) 計画滞留時間: 22 h
膜処理	懸濁物質や、溶解物質等の様々なサイズの不純物を膜で分離・除去	除去効率は高い が、高度な処理設 備が必要。	・ ベンチスケールの室内実験設備にて 1,4- ジオキサンを含む (76.7mg/L) 試料を逆 浸透膜でろ過すると概ね 90%程度の除去 率が得られた。(⑧) 諸条件: 不明
ろ過	ろ過:砂やアンスラサイトをろ材として 粒子間に立体的に浮遊物を捕捉。	溶解性物質に対し ては浄化効果が低 い。	 砂ろ過、加圧浮上分離、凝集沈殿処理では ほとんど除去できない(⑨) 諸条件:不明 複数浄水場を調査した結果、1,4-ジオキサ いた合む。(* 0.0 m/L) 原本など集ま駅
浮上分離	浮上分離:浮遊物 に気泡を付着さ せ浮上分離し除 去。 凝集沈殿:凝集剤		ンを含む(~0.2mg/L)原水を凝集沈殿― 急速ろ過した結果の平均除去率は 1.2%程 度であった。(⑩) 諸条件:不明
殿処理	により懸濁物質 を粗大化させて 沈殿除去。		

排水処	原理	適用性	検証事例
理技術			
その他 (酸化、 吸着 ど)	酸化:酸化剤(過酸化水素、塩素)などを用いて方法。 吸着:キレート樹脂を使用して水中る汚濁物を吸着:ま。	過酸化酸素と鉄を 用いたフェントン法で 高い除去率が観測 されたが、薬剤費 を要する上に、発 生汚泥量が多い。 キレート吸着は除去効 果が低い。	 現場小規模実験施設を用い、廃棄物浸出水(1,4・ジオキサン濃度不明)を対象にフェントン法を実施すると除去率は99%であった。(⑤) 諸条件:不明 浄水場で1,4・ジオキサンを含む原水(~0.00002mg/L)を塩素処理したが、除去効果は見られなかった。(⑩) 諸条件:不明 1,4・ジオキサンを含む(0.0006mg/L)排水を事業場で凝集沈殿ーキレート吸着では処理を行ったところ、除去率は16%に止まった。(④) 諸条件:不明

- 出典:・ 「新・公害防止の技術と法規 2008 水質編Ⅱ」(公害防止の技術と法規 編集委員会)
 - ・ 「化学物質の初期リスク評価書」 (独立行政法人 製品評価技術基盤機構)
 - ・ 「詳細リスク評価書シリーズ 2 1,4-ジオキサン」(NEDO 技術開発機構、産総研化学物質リスク管理研究センター)
 - 「水質基準の見直しにおける検討概要(平成 15 年 4 月 厚生科学審議会・生活環境水道部会・水質管理専門委員会)」
 - 「1,4-ジオキサンの水源での実態及び高度上水処理における挙動について」(宮田・塩出、2004、水道協会雑誌 73(4): 2-10(①)
 - ・ 「1,4-ジオキサン含有排水のオゾン処理」(森田、2005、化学と工業 79(9):408-414) (②)
 - ・ 「活性炭による 1,4 ジオキサン除去」(久保・藤田、20005、香川県環境保健研究センター所報 4:188-190) (③)
 - ・ 「1,4-ジオキサンおよび界面活性剤の事業所からの排出実態」(庄司・安部、2001、用水と 排水 43(12):1046-1052) (④)
 - ・ 「廃棄物埋立地浸出水等に含有される微量化学物質ジベンゾフラン、1,4·ジオキサンなどの 高度処理」(稲森他、1999、用水と廃水)(⑤)
 - ・ 「1,4-ジオキサンの生物学的処理特性」(三好益美、2009、香川県環境保健センター所報)(⑥)
 - ・ 「1,4-ジオキサンの下水処理場における除去率について」(牧野良治、2005、水環境学会誌) (⑦)
 - ・ 「膜分離法によるジオキサン含有排水の高次処理」(森田美幸、2004、科学と工業)(⑧)
 - 「DISTRIBUTION OF 1,4-DIOXANE IN RELATION TO POSSIBLE SOURCES IN THE WATER ENVIRONMENT」(安部明美 、1999、Science of the Total Environment)(⑨)
 - ・ 「大阪府内水道水源および淀川水系における 1,4-ジオキサンレベルの実態調査」(高木、2006、 環境化学)(⑩)
 - 「1,4-ジオキサンのオゾン処理における挙動」(宮田雅典、2001、造水技術)(⑪)