

中央環境審議会水環境部会 排水規制等専門委員会（第11回）

【参考資料】より抜粋

処理技術に関する状況

1,4-ジオキサンの排水処理は、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。このため、より有効かつ、省コストな処理技術の開発が更に必要と考えられ、例えば、NEDOにおいては、促進酸化処理と生物処理等を組み合わせることにより、1,4-ジオキサンの高効率分解処理と、省エネルギー化を図るシステムの構築に向けた研究開発が進められている。

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表11-1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（表11-2）。

表 11-1. 排水処理技術とその概要 (1,4-ジオキサン)

排水処理技術	原理	適用性	検証事例
オゾン処理	水中でオゾンとの化学反応を生じさせることにより、生分解可能な物質へと分解する。	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。	<ul style="list-style-type: none"> • 1,4-ジオキサンを含む排水 (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)
活性炭吸着	排水中の成分を活性炭に吸着させて排水から除去する。(有機塩素系化合物の除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。	<ul style="list-style-type: none"> • 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

排水処理技術	原理	適用性	検証事例
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。	<ul style="list-style-type: none"> ・ 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：24 h） ・ 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 50 g/L（接触時間：24 h）
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。	<ul style="list-style-type: none"> ・ 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。	<ul style="list-style-type: none"> ・ 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：砂やアンソナ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。	<ul style="list-style-type: none"> ・ 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
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。		<ul style="list-style-type: none"> ・ 複数浄水場を調査した結果、1,4-ジオキサンを含む（～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
凝集沈殿処理	凝集沈殿：凝集剤により懸濁物質を粗大化させて沈殿除去。		

排水処理技術	原理	適用性	検証事例
その他 (酸化、吸着など)	酸化:酸化剤(過酸化水素、塩素)などを用いて分解する方法。 吸着:キレート樹脂を使用して水中の汚濁物を吸着除去。	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。	<ul style="list-style-type: none"> 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-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、2005、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)

表 11-2 Treatment Technology for 1,4-dioxane

Exhibit 7: Summary of Full- and Pilot-Scale Treatment Projects for Dioxane in Groundwater

Site Name, Location	Initial Contaminant Concentration (µg/L) ¹	Final Contaminant Concentration (µg/L) ¹	Scale	Technology	Period of Operation	Cleanup Goal (µg/L)	Operating Parameter(s)	Source
Advanced Oxidation Processes (AOP) (Ex Sim)								
WP 68, McClellan AFB, Sacramento, CA	64.1 (samples collected in September 2004)	16.5 (samples collected in September 2004) < 6.1 (samples collected after September 2004)	Full	UV-hydrogen peroxide	October 2003 to date unknown	6.1 (EPA tap water PRG)	NA	Zabaneh 2004
Gloucester Landfill, Ontario, Canada	NA	NA	Full	UV-hydrogen peroxide	1992 to present	NA	Addition of acid to reduce pH; passing groundwater through series of UV lamps in presence of hydrogen peroxide; addition of caustic to increase pH	Ludwig 1997
Charles George Landfill, Tyngsborough, MA	NA	7	Full	UV-hydrogen peroxide	NA	NA	NA	USACE 2004
Pall-Gelman Sciences, Ann Arbor, MI	3,000 to 4,000	ND to 10	Full	UV-hydrogen peroxide	NA	NA	Addition of acid to lower pH; injection with 50 percent hydrogen peroxide solution; passing groundwater through series of UV lamps; addition of caustic to increase pH	GRAC 2003
Confidential Site, South El Monte, CA	20.2	< 2	Pilot	HiPOx (ozone + hydrogen peroxide) <i>pre-treatment for air stripping</i>	July to August 1998	< 3	9.4 ppm ozone; 14.2 ppm hydrogen peroxide; 18-reactor system	Bowman and others 2003; GRAC 2003

Exhibit 7: Summary of Full- and Pilot-Scale Treatment Projects for 1,4-Dioxane in Groundwater (continued)

Site Name, Location	Initial Contaminant Concentration (µg/L) ¹	Final Contaminant Concentration (µg/L) ¹	Scale	Technology	Period of Operation	Cleanup Goal (µg/L)	Operating Parameter(s)	Source
	4.6	0.85	Full	HiPOx (ozone + hydrogen peroxide) <i>pre-treatment</i> for air stripping	August 2000 to September 2004	< 3	3.1 ppm ozone; 6.9 ppm hydrogen peroxide; 3-reactor system (pre-treatment step for GAC treatment)	
Confidential Site, City of Industry, CA	610	9.5	Pilot	HiPOx (ozone + hydrogen peroxide) <i>pre-treatment</i> for air stripping	August 2000 to January 2001	< 3	NA	Bowman and others 2003; GRAC 2003; APT 2005a
	320	<0.95	Full	HiPOx (ozone + hydrogen peroxide) <i>post-treatment</i> for air stripping	February 2001 to present	< 3	70 gpm at startup; eventually reduced to 50 gpm	
Middlefield-Ellis-Whisman Superfund Site, Mountain View, CA	15	< 0.94	Full	HiPOx (ozone + hydrogen peroxide)	December 2003 to present	5 (statutory discharge limit)	50 gpm	Boarer and Milne 2004
Confidential Site, Pacific Northwest	200	< 6	Full	HiPOx (ozone + hydrogen peroxide) <i>post-treatment</i> for carbon and air stripping	April 2003 to present	< 6	20 gpm	APT 2005b
Confidential Site, Orange County, CA	170	< 3	Pilot	HiPOx (ozone + hydrogen peroxide)	January 2004	< 3	10 gpm	APT 2005c
			Full	HiPOx (ozone + hydrogen peroxide) <i>pre-treatment</i> for GAC	March 2004 to present			
GAC Adsorption								
SLAC, Menlo Park, CA (Former Underground Storage Tank Area)	7,300	NA	Full	GAC	NA	NA	NA	GRAC 2003

Exhibit 7: Summary of Full- and Pilot-Scale Treatment Projects for 1,4-Dioxane in Groundwater (continued)

Site Name, Location	Initial Contaminant Concentration (µg/L) ¹	Final Contaminant Concentration (µg/L) ¹	Scale	Technology	Period of Operation	Cleanup Goal (µg/L)	Operating Parameter(s)	Source
Bioremediation								
Lowry Landfill Superfund Site, Aurora, CO	8,000 to 12,000 NA	< 200 NA	Pilot Full	Bioremediation (fixed film bioreactor using Kaldnes media)	NA	NA	NA	GRAC 2003

Notes:

¹ Based on available data, initial and final contaminant concentrations for projects with treatment trains may be for the entire train or for technologies within the train that were intended to treat dioxane

NA = Not available in information reviewed

ND = Nondetect

gpm = Gallons per minute

ppm = Parts per million