

表2 下水処理場調査結果

下水処理場	流入水	排水量 (m <sup>3</sup> /d)	試料	陰イオン界面活性剤 (mg/l)	非イオン界面活性剤 (mg/l)	陰イオン界面活性剤 / 非イオン界面活性剤	1,4-ジオキサン (μg/l)
A	生活排水 n=1	60,000	流入水	2.4	0.49	4.9	0.4
			二次処理水*	0.09	0.01	9.0	0.3
			放流水	0.11	0.02	5.5	0.3
			(除去率) (%)	95.4	95.9		25.0
B	生活排水 事業所排水 n=1	600,000	流入水	2.6	0.21	12.4	2.5
			放流水	0.12	<0.02	—	4.4
			(除去率) (%)	95.4	100		0
C	生活排水 事業所排水 n=4 (非イオン系 のみ n=3)	230,000	流入水	平均 3.5	0.70	6.5	50
			範囲 (2.30~5.10)	(0.39~1.20)	(1.9~10.2)	(2.8~170)	
			標準偏差 1.2	0.44		80	
			放流水	平均 0.10	0.07	3.1	43
			範囲 (0.03~0.18)	(0.02~0.17)	(0.2~8.0)	(2.4~150)	
			標準偏差 0.08	0.08		71	
			除去率 (%)	平均 97.3	91.4		15.4
			範囲 (95.0~99.0)	(85.8~96.0)		(11.8~21.5)	
D	生活排水 事業所排水 n=7 (陰イオン系 のみ n=6)	200,000	流入水	平均 2.3	2.2	1.2	0.4
			範囲 (1.65~3.60)	(1.40~3.77)	(0.4~2.0)	(0.1~0.6)	
			標準偏差 0.72	0.88		0.16	
			放流水	平均 0.14	0.16	2.1	0.53
			範囲 (0.05~0.46)	(0.02~0.70)	(0.6~7.0)	(0.1~0.8)	
			標準偏差 0.14	0.24		0.23	
			除去率 (%)	平均 92.7	93.9		2.2
			範囲 (76.4~97.0)	(77.4~98.8)		(0~25.0)	

\* : 砂ろ過施設への流入水

表3 下水処理場処理施設

下水処理場	一次処理施設	二次処理施設	高度処理施設
A	最初沈殿池	曝気槽(標準活性汚泥法)	砂ろ過
B	最初沈殿池	曝気槽(標準活性汚泥法)	砂ろ過
C	最初沈殿池	曝気槽(標準活性汚泥法)	—
D	最初沈殿池	曝気槽(標準活性汚泥法)	—

面活性剤について分析を行なった。また、測定値が高かった事業所では、使用製品等の聞き取りやそれらの一部について分析を行なった。分析結果を表4に示す。なお、比較のために表4の下欄に一例ではあるが河川水の値<sup>10)</sup>を掲載した。

1,4-ジオキサンは、繊維工業A<sub>1</sub>社の原水と放流水、化学工業B<sub>1</sub>社の放流水、B<sub>5</sub>社の原水および電気機械器具製造業のC<sub>4</sub>社の工程排水で100 μg/l以上と高濃度で検出され、とくにC<sub>4</sub>社の工程排水は11,000 μg/lと高かった。聞き取り調査の結果では金属製品製造業のE<sub>2</sub>社で1,4-ジオキサンを使用していることが判明したが、原水および放流水中の濃度は低かった。また、ほぼすべての事業所排水で低濃度であるが1,4-ジオキサンが検出された。

界面活性剤はほぼすべての事業所において使用されていたが、工程排水中の濃度が高かったのは、非イオン系が繊維工業のA<sub>1</sub>社と輸送用機械器具製造業のD<sub>2</sub>社、陰イオン系がD<sub>2</sub>社であった。

繊維工業のA<sub>1</sub>社では、使用している製品のMSDS(製品安全データシート)から、原糸の油、汚れなどを除去するための前処理剤(精練剤)、染色工程の分散剤、後処理(色止め)の洗浄剤、反応釜の洗浄剤に、非イオン系や陰イオン系の界面活性剤が含有されていることがわかった。そのうち、反応釜の洗浄剤にはポリオキシエチレン・ノニルフェニルエーテルが約30%含有されていた。しかし、これらの洗浄剤等のMSDSには1,4-ジオキサンの含有についての記載はなかった。

そこで、これらの洗浄剤等の1,4-ジオキサン含有量について分析を行なった。ポリオキシエチレン・アルキルエーテル、ポリオキシエチレン・アルキルフェニルエーテルに代表されるエーテル型の非イオン界面活性剤を合成するさい、15mg/l以下ではあるが1,4-ジオキサンを副生するという報告<sup>11)</sup>がある。しかし、ポリオキシエチレン・ノニルフェニルエーテルを約30%含んでいる反応釜の洗浄剤からは、1,4-ジオキサンは確認できなかった。前処理剤、後処理の洗浄剤にも1,4-ジオキサンは確

表4 事業所原水および放流水など調査結果

事業所	業種	排水量 (m <sup>3</sup> /d)		非イオン界面活性剤 (mg/l)	陰イオン界面活性剤 (mg/l)	1,4-ジオキサン (μg/l)
A <sub>1</sub> 社	繊維工業	200	原水	55	0.07	140
			放流水	0.07	<0.03	150
			除去率(%)	99.9	100	0
			原水	41	0.68	220
			放流水	0.03	<0.03	350
			除去率(%)	99.9	100	0
B <sub>1</sub> 社	化学工業	400	原水	—	—	—
			放流水	<0.02	<0.03	100
			除去率(%)	—	—	—
			凝集沈殿処理後	0.07	0.06	620
			放流水	0.06	0.06	520
			除去率(%)	—	—	—
B <sub>3</sub> 社	化学工業	8,000	原水	0.09	<0.03	0.3
			放流水	0.15	0.05	0.2
			除去率(%)	0	0	33.3
B <sub>5</sub> 社	化学工業	下水放流	原水	0.03	<0.03	170
			放流水	—	—	—
			除去率(%)	—	—	—
			原水	—	—	67
			放流水	—	—	—
			除去率(%)	—	—	—
C <sub>1</sub> 社	電気機械器具製造業	700	原水	0.65	0.08	1.6
			放流水	0.12	0.03	1.8
			除去率(%)	81.5	62.5	0
C <sub>2</sub> 社	電気機械器具製造業	500	原水	—	—	—
			放流水	0.02	<0.03	1.5
			除去率(%)	—	—	—
C <sub>3</sub> 社	電気機械器具製造業	90	原水	0.29	0.05	1.1
			放流水	0.24	0.19	1.2
			除去率(%)	17.2	0	0
C <sub>4</sub> 社	電気機械器具製造業	20	工程排水	0.25	0.82	11,000
			放流水	—	—	—
			除去率(%)	—	—	—
D <sub>1</sub> 社	輸送用機械器具製造業	50	原水	—	—	—
			放流水	<0.02	<0.03	3.7
			除去率(%)	—	—	—
D <sub>2</sub> 社	輸送用機械器具製造業	350	原水	550	750	<0.1
			放流水	0.05	0.05	0.7
			除去率(%)*	—	—	—
E <sub>1</sub> 社	金属製品製造業	130	原水	—	—	—
			放流水	<0.02	<0.03	0.2
			除去率(%)	—	—	—
E <sub>2</sub> 社	金属製品製造業	下水放流	原水	—	0.39	4.4
			放流水	—	0.15	3.7
			除去率(%)	—	61.5	15.9
河川水				<0.02~0.07	0.06~0.21	<0.1~22

\*：排水処理の途中で生活排水が流入してくるため、除去率は算出していない。

認められなかったが、染色工程の分散剤が1,4-ジオキサンを0.14%含有していることが判明した。なお、この分散剤には非イオンおよび陰イオン界面活性剤が合計で約40%含有されており、分散剤の製造メーカーが分析した結果、非イオン界面活性剤の副生成物として1,4-ジオキサンが含まれていることが判明した。

放流水中の1,4-ジオキサン濃度が高かった化学工業のB<sub>1</sub>社では、聞き取り調査の結果1,4-ジオキサンを使用しておらず、非イオン、陰イオン界面活性剤も使用していなかった。しかし、同じ敷地内にある電気機械器具製造業C<sub>4</sub>社の工程排水をB<sub>1</sub>社が一括処理しており、C<sub>4</sub>社の工程排水に1,4-ジオキサンが高濃度に含まれているこ

とがわかった。C<sub>4</sub>社は1,4-ジオキサンを含む塗料を使用していることは承知していたが、使用形態から大気への排出、廃棄物としての移動はあるが、水系への排出はないと考えていた。

化学工業のB<sub>5</sub>社では、過去にレジストの製造工程で1,4-ジオキサンを使用していた。現在は使用していないとのことであったが、放流水中の1,4-ジオキサン濃度は67~170 μg/lとなっており、排出源については、現在、調査中である。

輸送用機械器具製造業のD<sub>2</sub>社では、使用している複数の洗浄剤および脱脂剤に非イオン界面活性剤、脱脂剤に陰イオン界面活性剤が含有されていた。原水中における非イオンおよび陰イオン界面活性剤濃度はおのおの550mg/l、750mg/lと他の事業所と比べ非常に高い値であったが、1,4-ジオキサンは定量限界以下であった。使用されている脱脂剤の1つにはポリオキシエチレン・ノニルフェニルエーテルが6%含有されていたが、他の工程排水も混合する原水中では、1,4-ジオキサンは検出さ

表5 非イオンおよび陰イオン界面活性剤の業種別使用用途

繊維工業：染色工程の分散剤、原糸の前処理剤(精練剤)、染色用釜の洗浄剤
化学工業：剥離剤(製品)、溶剤、分散剤
電気機械器具製造業：脱脂剤、洗浄剤、染料、封孔剤
輸送用機械器具製造業：脱脂剤、部品洗浄剤
金属製品製造業：脱脂剤

表6 1,4-ジオキサンの業種別使用用途

繊維工業：染色工程の分散剤に含有
化学工業：フォトレジスト製造時の反応溶媒、溶剤、医薬品製造時のガス吸収溶媒
電気機械器具製造業：塗料中の溶剤
輸送用機械器具製造業：情報なし
金属製品製造業：塗料の分散剤

表7 各処理工程後の濃度と除去率

	非イオン界面活性剤		陰イオン界面活性剤		1,4-ジオキサン	
	(mg/l)	(%)	(mg/l)	(%)	(μg/l)	(%)
A <sub>1</sub> 社 原水	55	—	0.07	—	140	—
加圧浮上処理後	5.2	90.5	<0.03	100	160	—
(砂ろ過+活性炭処理)後	0.07	99.9	<0.03	100	150	—
B <sub>1</sub> 社 凝集沈殿処理後	0.07	—	0.06	—	620	—
キレート吸着処理後	0.06	14.3	0.06	0	520	16.1
D <sub>2</sub> 社 加圧浮上処理前	550	—	750	—	<0.1	—
加圧浮上処理後	390	29.1	13	98.3	<0.1	—
凝集沈殿処理後*	0.05	—	0.05	—	0.7	—

\*：加圧浮上処理後に生活排水流入による希釈効果があるため、除去率を算出していない。

れなかった。

金属製品製造業のE<sub>2</sub>社では自動車部品の塗料中に含まれるフッ素を分散させるため、分散剤として1,4-ジオキサンを混入した溶剤を使用していた。1,4-ジオキサンが50%程度含まれている溶剤もあったが、工程中で水と接触する機会がないため原水、放流水中での検出濃度は低かった。また、非イオン界面活性剤については、原水等の成分中に分析を妨害する物質があり、分析できなかった。

調査の結果明らかとなった界面活性剤、1,4-ジオキサンの使用実態について、表5、6に示した。

#### (2) 排水処理工程における除去効果

表7にA<sub>1</sub>社、B<sub>1</sub>社、D<sub>2</sub>社における1,4-ジオキサン等の各処理工程後の濃度と除去率、図2にA<sub>1</sub>社の排水処理工程での除去実態を示す。

A<sub>1</sub>社は加圧浮上処理、砂ろ過処理、活性炭処理、B<sub>1</sub>社は凝集沈殿処理、キレート吸着処理を行なっている。しかしながら、1,4-ジオキサンはほとんど処理されずに放流されていた。なお、C<sub>4</sub>社の工程排水はB<sub>1</sub>社の排水処理施設に混入することにより約20倍に希釈されており、B<sub>1</sub>社での分析結果は、C<sub>4</sub>社の値のほぼ1/20程度に薄まっている。

界面活性剤については、A<sub>1</sub>社では加圧浮上処理により非イオン界面活性剤が約90%、陰イオン界面活性剤は100%除去されていた。また、砂ろ過処理と活性炭処理により、残りの非イオン界面活性剤もほぼ100%除去された。

D<sub>2</sub>社では、加圧浮上処理により陰イオン界面活性剤は98%、非イオン界面活性剤は29%除去されていた。その後、生活排水が処理施設に流入してくるため正確な除去率は算出できないが、さらに凝集沈殿処理が行なわれることにより、放流水では陰イオン、非イオン界面活性剤ともさらに低くなっていた。