

- 9 下水道における白色固形物の成分組成変化調査

中部管理事務所 芝浦処理場

安田 勉

庄司 桂子

1. はじめに（調査の背景）

いわゆる白色固形物問題*は当局の重要課題の一つで、平成13年度の中部管理事務所経営管理会議でも重要項目として対策に取り組んでいるところである。

白色固形物の成分はこれまでの調査（芝浦処理場分析調査委託）から表-1に示すとおり、パルミチン酸、ステアリン酸、ミリスチン酸、オレイン酸等の高級脂肪酸及びその金属塩を主成分とした生物由来の油脂をベースにしたものであることが明らかとなっている。特に、パルミチン酸の含有比が70～80%と高いのが特徴である（低いものも1検体見つかっている）。天然の油脂やそれを原料とした石けん等の製品はパルミチン酸の含有比が20～30%であり、本固形物のように含有比が極めて高い物質は既存の油脂製品としては考えにくい。しかし、一方でこのような物質がどこかで使われている可能性も否定できない。

そこで今回、白色固形物の起源を探るためラードの成分組成に着目し、下水に長時間接触した場合どのように構成成分が変化するかを調査した。その結果2, 3の知見が得られたので報告する。

表1 白色固形物の脂肪酸基組成一例

脂肪酸基 試料	含有比（%）			
	ミリスチン酸	パルミチン酸	オレイン酸	ステアリン酸
試料1	5.3	73.2	4.5	16.9
試料2	4.5	86.4	2.3	6.9
試料3	4.1	83.0	2.1	10.8
試料4	2.1	40.0	30.7	10.3
ラード	1～2	24～33	40～60	8～15
大豆油	-	5～12	20～35	2～7

*備考：白色固形物問題（下水道局；下水道における白色固形物流出緊急対策報告書より一部抜粋）

白色固形物が表面化したのは、平成9年4月に産経新聞が「お台場に流れ着く生ゴミや白い油塊」と報道したのが最初であった。白色を呈した固形物がお台場海浜公園に漂着し、美観上の問題と共に同公園の利用者に不快感を与えることが問題となった。

この報道を契機として、東京海上保安部は白色固形物の発生由来を明らかにする取り組みを行ってきた。その中で、屋形船からの排水も検討されたが、白色固形物の発生原因として特定することはできなかった。

その後、平成11年8月には再び産経新聞が「お台場海浜公園に大量オイルボール」との見出しで、引き続き白色固形物の漂着は続いていること、原因特定が進んでいないことを報道した。

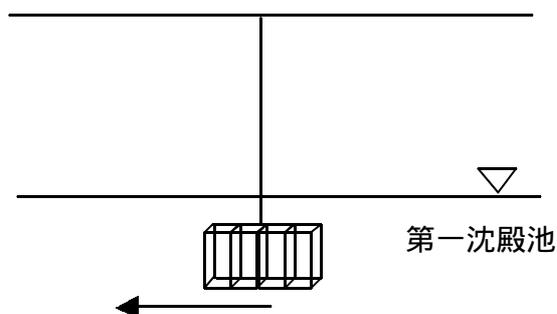
このような状況の中で、平成11年11月に海上保安庁海上保安部から芝浦処理場が白色固形物と下水道施設からの雨天時排水との関連性について事実確認を受けた。下水道局では施設内の点検や成分分析等によりその関連性について調査した。その結果、類似の白色固形物が下水道施設内で確認されたことや成分の類似性、漂着状況から雨天時に下水道施設から流出している可能性が類推された。

そこで、下水道局は次長を委員長とする「東京都下水道局白色固形物等流出対策検討委員会」を設置し（平成12年10月）、同年12月に「下水道における」白色固形物流出緊急対策を発表した。

2. 調査方法

2.1 試料の作成

市販の食用ラードを複数のガラス板(100×200mm)に薄層状(約3mm厚)に塗り、それをステンレスカゴに固定し、芝浦処理場本系第一沈殿池上部の緩やかな水流部分に浸せきするように吊した。調査開始から10, 20, 30, 70日後にガラス板を順次回収し、高級脂肪酸等の分析・測定を試料に供した。



2.2 分析・測定方法

調査項目及び各項目の分析・測定方法を表-2に示す。詳細は別添資料1, 別添資料2に示す。

表2 調査項目の分析・測定方法

調査項目	分析・測定方法
油分組成	赤外分光法(IR)
脂肪酸濃度	ガスクロマトグラフ質量分析法(GC/MS)
高級脂肪酸塩の対イオン分析	プラズマ発光分光分析法(ICP) 炎光光度法

3. 調査結果及び考察

3.1 浸せきラードの外観

ガラス板に塗ったラードは調査期間を通して、剥がれ落ちることはなく、1週間目頃からラード表面が固くなり始めるという変化がみられた。また、試料の一つには、ラード表面にマジックで文字を書いていた。しかし、調査期間中その文字が消えることはなかった。すなわち、ラード表面には下水中の油状物質等が付着しなかったことが確認できた。

3.2 水温

調査期間中の水温は表-3に示す。
本調査は水温が低い時期（平成13年2～4月）に実施したものである。

表3 調査期間中の水温

調査期間	平均水温（
0～10日	16.3
11～20日	15.2
21～30日	18.7
31～70日	20.4

3.3 油脂量の変化

浸せきラードの構成成分の経時変化を表-4及び図-1に示す。

これによれば、ラードの油脂は10日目で約1/2に減少し、時間経過と共にさらに減少し、70日目では8.5%になった。逆に、高級脂肪酸と脂肪酸塩の割合が時間経過と共に増加していくのが分かる。これは油脂が加水分解により高級脂肪酸になり、さらに下水中の金属イオンと反応して脂肪酸塩（金属セッケン）を生成したものと考えられる。このように、下水に浸せきしたラードの成分組成は速やかに変化することがわかった。

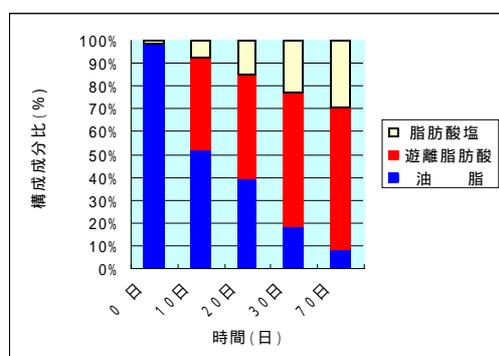


表4 ラードの構成成分の経時変化

	構成成分比 (%)		
	油脂	高級脂肪酸	脂肪酸塩
0日	99以上	0	1以上
10日	51.9	40.6	7.5
20日	39.7	45.7	14.6
30日	18.8	58.0	23.2
70日	8.5	62.6	28.9

図1 ラードの構成成分の経時変化

3.4 高級脂肪酸基組成変化

浸せきラード中のオレイン酸、リノール酸、パルミチン酸、ステアリン酸の高級脂肪酸基組成比の経時変化を表-5及び図-2に示す。

これによれば、0日目のラードの脂肪酸組成比は一般に云われているラードの組成比である。これが時間経過と共にオレイン酸は減少し、パルミチン酸が増加していることが明らかとなった。また、これほど顕著でないが同様にリノール酸は減少し、ステアリン酸は増加している。

この理由は次のように考えられる。一般に、高級脂肪酸はその化学構造から飽和脂肪酸と不飽和脂肪酸に分かれる。動物油に多く含まれるパルミ

表5 浸せきラード中の脂肪酸基組成比の経時変化

	脂肪酸成分 (%)			
	オレイン酸	リノール酸	パルミチン酸	ステアリン酸
0日	46.3	7.5	25.6	14.7
10日	45.5	10.2	29.6	6.9
20日	42.4	6.3	38.0	8.4
30日	36.8	3.3	40.0	14.8
70日	27.7	1.7	52.0	13.8

チン酸やステアリン酸は飽和脂肪酸で、動物及び植物油の両方に多く含まれるオレイン酸や植物油に多く含まれるリノール酸等は不飽和脂肪酸である。

また、飽和脂肪酸は生物分解速度が遅く、不飽和脂肪酸は生物分解速度が速いといわれている。このことから、オレイン酸やリノール酸は短時間で生物分解されて減少し、その結果、生物分解速度が遅いパルミチン酸の比率が相対的に高くなったものであろう。

さらに時間が経てば高級脂肪酸基は白色固形物に類似した組成に達すると思われる。

図-3はこれまで各現場で採取した白色固形物のオレイン酸とパルミチン酸の含有比をプロットしたものである(印)。さらに、同図に本調査における浸せきラードの経時変化試料のオレイン酸とパルミチン酸の含有比を同様にプロット(印)したところ、両者は一直線上にきれいに並んだ。このことから、白色固形物の油脂はラードを主成分したものが下水中で変化した可能性が高いといえる。

4.5 脂肪酸基の対イオン

浸せきラードの脂肪酸塩中のイオンの経時変化を表-6に示す。この結果から、脂肪酸塩の対イオンは主にカルシウムで、経時変化は見られない。つまり、浸せきラードで生成された金属セッケンは大部分がカルシウムによるものである。これは白色固形物調査の高級脂肪酸塩がどれもカルシウム塩であったことと一致している。

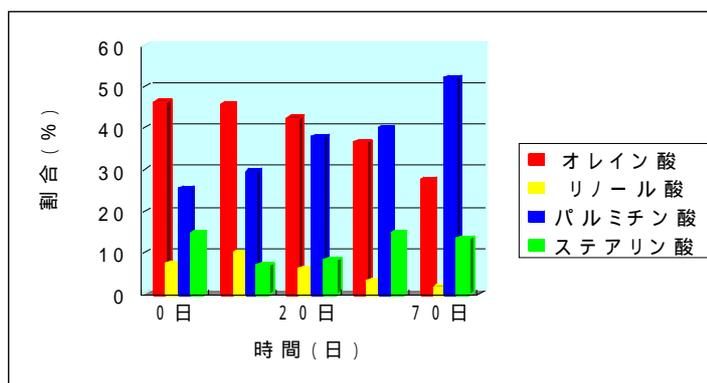


図2 ラード中の脂肪酸基組成比の経時変化

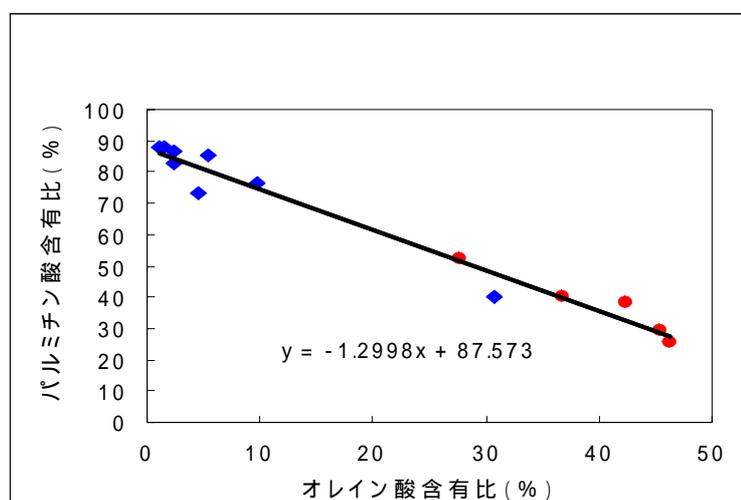


図3 オレイン酸・パルミチン酸含有比の関係

表6 各脂肪酸塩中の対イオン含有量

試料	含有量 (wt%)		
	カルシウム	ナトリウム	カリウム
10日後脂肪酸塩	5.4	0.11	0.034
20日後脂肪酸塩	5.8	0.05	0.018
30日後脂肪酸塩	5.8	0.05	0.018
70日後脂肪酸塩	6.5	0.02	0.005

4．白色固形物の生成過程

これまでの白色固形物の性状分析や生成実験及び今回の調査結果から、同固形物の生成過程は以下のとおり考えられる。

事業所等から下水に排出された液状の油脂（ラード等）は流下しながら一部は、管壁等に付着したり流れの緩やかなところでスカムとして堆積する。ラード等は管渠内で固化し、粘着性が強く他の夾雑物も取り込んで塊り（白色固形物）となりやすい。

同時に、下水道施設内に滞留したラード等は下水中の微生物（細菌）の加水分解酵素（リパーゼ等）あるいは一部には酸等の化学物質による触媒作用で加水分解が速やかに進行する。

このようにして加水分解された白色固形物は、高級脂肪酸とグリセリンに分かれる。高級脂肪酸は下水中の主にカルシウムイオンと反応して容易に金属セッケンを生成するが、この反応は白色固形物の表面で起っている。

さらに、白色固形物は下水中の微生物（細菌）により生物分解を受ける。この生物分解の速度は高級脂肪酸の種類により異なる。このため、パルミチン酸のように生物分解速度が遅い物質の含有比が高い白色固形物となる。

以上のようにして、下水に流入したラード等は下水に滞留しながら微生物の分解を受け、特有の成分組成を持った白色固形物が形成される。さらに、白色固形物は海水と接触することにより一層金属セッケン化が進行すると考えられる。

5．おわりに

今回の調査によって、いわゆる白色固形物は既製品としてそのような物質が存在するものではなく、大部分は人々が日常社会生活で使用しているラード等が下水道施設内で変化して生成されることが明らかとなった。したがって、下水道施設からの白色固形物流出防止対策は、すでに当局が実施している緊急対策3本柱： 施設改善対策 維持管理対策 ラード等の発生源・排出者対策を確実に実行することである。

中でも、管渠清掃への期待は大きいですが、清掃方法については白色固形物を確実に回収し、系外へ搬出する方法を早急に確立しなければ、ほとんど効果はないであろう。

また、これまで一部では検討されているが有用微生物の活用等による白色固形物の削減技術の開発も積極的に進める必要があると考える。

「謝辞」

本調査に関して貴重な助言を頂きました東京都生活文化局消費生活総合センター商品テスト課高橋課長、宮元課長補佐、(株)分析センター小林主任研究員に謝意を表します。

別添資料 1 分析条件

1) 赤外分光法 (I R)

装置 : 島津製作所製 IR-460 型
 測定範囲 : 4000~400
 測定方法 : KBr 錠剤法

2) ガスクロマトグラフ質量分析法 (GC/MS)

装置 : 日本電子社製 AUTOMASS-50 型
 MS 条件 : イオン化法 . . . EI
 イオン化電圧 . . . 70eV
 イオン源温度 . . . 250
 GC 条件 : カラム . . . CP-sil 5CB 30m × 0.25mm
 カラム温度 . . . 40 ~ 250 (15 /min)
 キャリア-ガス . . . He 1 ml/min
 試料導入 : スプリットレス法

3) プラズマ発光分光法 (ICP)

装置 : 島津製作所製 ICPS-8000 型
 焦点距離 : 1000 mm
 測定波長 : 160 ~ 850 nm
 定量元素 : Ag、Al、As、Ba、Be、Bi、Ca、Cd、Co、Cr、Cu、Fe、Ge
 K、Mg、Mn、Mo、Na、Ni、Pb、Sb、Sn、Sr、Ti、V、Zn、Zr
 . . . 計 27 元素

4) 炎光光度法

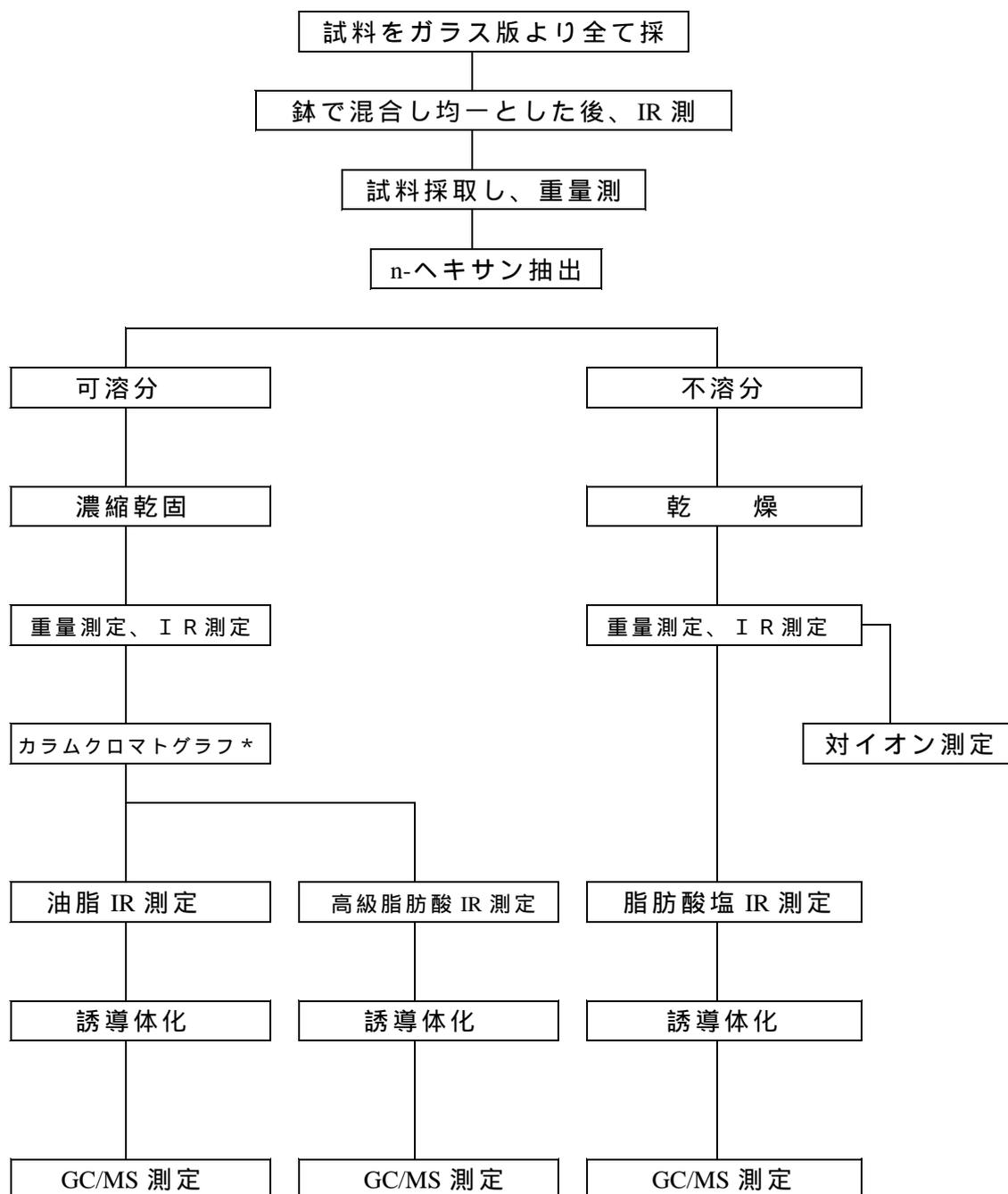
装置 : VALIAN 社製 SPECTRA AA 50 型
 定量元素 : Na、K

5) シリカゲルカラムクロマトグラフ法

シリカゲル : Silica gel 60
 展開溶媒 : クロロホルム / n-ヘキサン 3/1
 検出方法 : よう素

別添資料 2 試験操作

本試験操作フローを以下に示す。



* IR により高級脂肪酸、脂肪酸塩が認められた 10、20、30、70 日後について実施。