

## 手作り石けんの有機汚濁負荷

## Organic Pollution by Home-made Soaps Made from Used Frying Oil

吉川	サナエ	Sanae	YOSHIKAWA
稲森	悠平*	Yuhei	INAMORI
宇都宮	曉子**	Akiko	UTUNOMIYA
岡田	光正***	Mitumasa	OKADA
菊地	幹夫****	Mikio	KIKUCHI
須藤	隆一*****	Ryuichi	SUDOU

キーワード：手作り石けん, BOD, COD, TOC

Key words : soaps made from used frying oil, BOD, COD, TOC

## 1 はじめに

1993年6月に、滋賀県は「廃食用油を利用した手作り石けんは、市販の石けんに比べ品質が劣り琵琶湖を汚す」として手作り石けんの自粛を県民に呼びかけた。これに対し、兵庫県立生活科学研究所は同年8月「COD, BODは限られた条件の中で、有機物が分解する時に必要な酸素量であり、手作り石けん和市販石けんのように分解しやすい有機物について、その有機物の絶対量(TOC)が同じである以上、必要な酸素量の全量も変わらない。」と発表した。両者による差異は何に起因するのかということを知ることは手作り石けんによる水質汚濁を考える上で重要である。

そこで今回、手作り石けん、市販石けんの有機汚濁負荷原単位を6機関において測定を行い、機関間の測定値の差、BOD測定時の植種源による差、石けんの性状、製造方法、ご飯などの添加物による差などについて検討したので報告する。

## 2 分析実施機関

本調査における手作り石けん、市販石けんの分析については、東北大学工学部、広島大学工学部、国立環境研究所、東京都環境科学研究所、神奈川県衛生研究所および川崎市公害研究所が実施した。

## 3 分析試料

試料A, Bは家庭での手作り固形石けん, C, D, E, F, G, Hは家庭での手作りプリン状石けん, I, J, K, Lはミグラントによる手作り粉末状石けん, Mはミグラントによる手作り固形石けん, Nはミグラントによる手作りプリン状石けん, O, Pは市販粉末状石けんである。これらをまとめてTable 1に示す。家庭での手作り石けんは、手作り石けん運動を進めている人からの提供によるものであり、ミグラントによる手作り石けんは、その運営にあっている団体からの提供による。また、市販品は1993年

夏に購入したものである。なお、副成分の含有量は、ミグラントと家庭での手作りでは製造方法から計算し、市販品の場合は表示の数値を用いた。

## 4 実験方法

### 4.1 石けんの水分の測定

JIS K3304 せっけん試験方法に準じて、105℃での加熱減量法で行った。

### 4.2 試料水溶液の作製とBOD等の測定

試料1g(湿重量)を蒸留水1ℓに溶解させた後、必要に応じて希釈し分析に供した。

BOD, COD: JIS K 0102工場排水試験方法及び下水試験方法に準じて行った。BODの植種源は国立環境研究所、川崎市公害研究所が下水処理水、東北大学工学部、広島大学工学部、東京都環境科学研究所、神奈川県衛生研究所が河川水を用いた。

TOC: 島津製作所製TOC5000分析装置による自動分析を用いて行った。なお、通常のTOC分析のように、酸性条件下での曝気により無機炭酸を除去しようとする、泡立ちが生じて分析値に再現性がなくなった。このため本研究では加熱法で無機炭酸を除去し、TOCデータの再現性を確保した。T-N, T-P: アルカリ性アルカリニウム硫酸カリウム分解法に準じて行った。また、BOD, COD等の値は洗剤1g(乾燥重量)当りで示した。

## 5 結果および考察

### 5.1 各洗剤中のBOD, COD, TOC, T-N, T-P濃度

各試料について各機関でBOD, COD, TOCを測定し、その結果をTable 2からTable 4に示す。手作り石けんの測定値を各機関の平均値でみるとBODは970mg・g<sup>-1</sup>から1630mg・g<sup>-1</sup>, CODは290mg・g<sup>-1</sup>から580mg・g<sup>-1</sup>, TOCは390mg・g<sup>-1</sup>から620mg・g<sup>-1</sup>であった。また、市販粉末状石けんのBODは1200mg・g<sup>-1</sup>と1230mg・g<sup>-1</sup>, CODは260mg・

\* 国立環境研究所      \*\*\*\* 東京都環境科学研究所  
\*\* 神奈川県衛生研究所      \*\*\*\*\* 東北大学工学部  
\*\*\* 広島大学工学部

Table 1 Properties of samples

Sample	Shape	Manufacturing	Percentage of water(%)	Additive (dry base)	Salting out	Glycerine
A	Solid	Home-made	8.5	-	-	Contain
B	Solid	Home-made	19.2	-	-	Contain
C	Puddingy	Home-made	78.2	Rice(1%)	-	Contain
D	Puddingy	Home-made	79.2	Rice(1%)	-	Contain
E	Puddingy	Home-made	81.5	Rice(1%)	-	Contain
F	Puddingy	Home-made	76.3	Rice(1%)	-	Contain
G	Puddingy	Home-made	77.9	Rice(1%)	-	Contain
H	Puddingy	Home-made	71.6	Rice(1%)	-	Contain
I	Powdery	Miniplant-made	9.0	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (36%)	-	Contain
J	Powdery	Miniplant-made	7.7	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (36%)	-	Contain
K	Powdery	Miniplant-made	11	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (36%)	-	Contain
L	Powdery	Miniplant-made	15	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (40%)	-	Contain
M	Solid	Miniplant-made	18.1	-	-	Contain
N	Puddingy	Miniplant-made	76.6	-	-	Contain
O	Powdery	Article on the market	9.2	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (36%)	Salting out	-
P	Powdery	Article on the market	10.4	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (36%)	Salting out	-

g<sup>-1</sup>と300mg・g<sup>-1</sup>, TOCは450mg・g<sup>-1</sup>と470mg・g<sup>-1</sup>であった。これらの変動要因については、5.2以降で検討する。なお、手作り石けんのT-Nの測定値を各機関の平均値で見ると0.23mg・g<sup>-1</sup>から1.57mg・g<sup>-1</sup>, T-Pの測定値では0.025mg・g<sup>-1</sup>から1.4mg・g<sup>-1</sup>, 市販の粉末状石けんのT-Nでは、0.28mg・g<sup>-1</sup>と0.32mg・g<sup>-1</sup>, T-Pでは0.027mg・g<sup>-1</sup>と0.25mg・g<sup>-1</sup>であった。これらのT-N, T-Pはともに2mg・g<sup>-1</sup>以下でありBOD, CODに比べ不純物程度の低いレベルであった。

5.2 BOD, COD, TOCの測定機関間の精度

BOD, COD, TOCについて、変動係数を比べると、TOCの場合に一番小さく3~17% (平均9%)である。TOCは自動機器分析であり、人為的な要素が入る余地が小さいためと考えられる。

BODの測定では、植種源として、河川水, 下水処理水を用いた。しかし、Table 2に示したとおり変動係数は3.0~27% (平均11%)であり大きいとはいえない。また、国立環境研究所において各石けんについて植種源に下水処理水を用いた場合とPOLYBAC社製のPOLYSEED-USを使用した場合の差を検討しTable 5に示す。これより差は認められなかった。さらに、各石けんについて各測定機関相互の差の検定を行ったところ、有意差は認められなかった。これは、石けんの主成分の脂肪酸ナトリウムが一般的に分解され易い基質であるためと考える。以上のことから、今までの報告で手作り石けんと市販石けんのBODの比較で異な

った結果が出ているのは、BOD測定にあたっての植種源の違いあるいは測定機関の違いから生じたデータの偏りとは考えられない。

CODの場合は変動係数は、7~38% (平均22%)であり、TOCやBODの場合と比べて大きな値となった。

Table 2 BOD of soaps measured by 6 laboratories (mg・g<sup>-1</sup>)

Sample	Laboratory						Mean	S. D.	C. V. (%)
	1	2	3	4	5	6			
A	1500	1800	1400	1700	1500	-	1630	200	12
B	1600	1500	1600	1600	1400	1900	1540	89	5.8
C	1500	1300	1800	1800	1400	-	1600	230	14
D	1300	1400	1400	-	1200	1800	1360	110	8.1
E	1500	1500	1400	-	-	1500	1470	58	3.9
F	1400	1400	1100	-	-	-	1300	170	13
G	1400	1600	920	-	-	-	1300	350	27
H	1400	1100	1200	-	-	-	1230	150	12
I	860	930	1100	990	-	-	970	100	10
J	990	1100	1000	-	-	-	1030	61	5.9
K	950	1100	930	-	-	-	990	90	9.1
L	1100	1100	1100	1200	1000	1200	1120	75	6.7
M	1600	1600	1600	1700	-	-	1630	50	3.1
N	-	1500	1300	1900	1400	1500	1520	230	15
O	-	1300	1000	1300	1300	-	1230	150	12
P	1100	1000	1200	1400	1300	-	1200	160	13

Table 3 COD of soaps measured by 4 laboratories  
( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ )

Sample	Laboratory				Mean	S. D.	C. V. (%)
	1	2	3	6			
A	550	450	450	560	500	61	12
B	580	410	470	550	480	71	15
C	740	480	480	500	550	130	24
D	700	440	410	470	500	130	26
E	760	510	480	-	580	150	26
F	65	460	41	-	500	130	26
G	590	440	270	-	430	160	37
H	650	450	450	-	520	120	23
I	490	260	270	-	340	130	38
J	350	240	270	-	290	57	20
K	340	270	290	-	300	36	12
L	330	300	250	430	330	76	23
M	510	320	370	-	400	98	25
N	-	510	480	550	510	35	6.9
O	-	270	300	340	300	35	12
P	310	210	210	290	260	53	20

Table 4 TOC of soaps measured by 3 laboratories  
( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ )

Sample	Laboratory			Mean	S. D.	C. V. (%)
	1	2	3			
A	490	610	530	540	61	11
B	510	610	580	570	51	8.9
C	560	630	660	620	51	8.2
D	550	530	-	540	-	-
E	570	620	-	600	-	-
F	570	660	-	620	-	-
G	530	530	-	530	-	-
H	560	560	-	560	-	-
I	450	430	450	440	12	2.7
J	420	430	-	430	-	-
K	480	290	-	390	-	-
L	490	370	510	460	76	17
M	500	470	570	510	51	10
N	-	440	630	540	-	-
O	-	450	290	470	-	-
P	430	440	480	450	26	5.8

## 5.3 石けんの性状とBOD, COD, TOC値との関係

手作り石けん、市販石けんの性状とBOD, COD, TOC値との関係を明らかにするため、平均値の差の検定を行った。値は5.2の検討を踏まえて、各機関での平均値を用いた。まず、固形石けんとプリン状石けんのBODを比較すると、平均値はそれぞれ $1600\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $1400\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ で有意水準5%で差が認められたが、1%では差がなかった。CODの平均値はそれぞれ $460\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $510\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 、TOCの平均値はそれぞれ $540\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $570\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ でともに有意水準5%で差は認められなかった。

プリン状石けんと粉末状石けんを比較すると、粉末状石けんのBOD平均値は $1090\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 、CODの平均値は $300\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 、TOCの平均値は $440\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ でともに有意水準1%で差が認められ、プリン状石けんが高い値を示した。

これらのことから、製品の乾燥重量当たりのBOD, COD, TOC負荷原単位はプリン状石けんと固形石けんにはあまり差はなく、炭酸ナトリウムが添加されている粉末状石けんが低い傾向を示した。

## 5.4 手作り石けんと市販石けんの有機汚濁負荷の比較

洗濯用の固形石けんは、純石けん分がほぼ100%のものもあるが、粉末石けんには、一般に洗浄力増強剤として炭酸塩やケイ酸塩などの添加剤が配合されている。このため、製品の有機汚濁負荷を比較するために製品のBOD, CODの値( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ )をそのまま用いたり、あるいはすべて使用濃度を $40\text{g}/30\text{l}$ など一定と仮定して比較すると評価を誤ることになる。1回の洗濯当りの使用量つまり最適使用濃度で補正して評価すべきである。しかし、最適使

Table 5 Effect of seeding on BOD

( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ )

Seeding Sample	Effluent from sewage treatment Plant	POLYSEED US
A	1400	1500
B	1600	1500
C	1800	1500
D	1400	1400
E	1400	1500
F	1100	1200
G	920	810
H	1200	1300
I	1100	1100
G	1000	1000
K	930	960
L	1100	1100
M	1600	1400
N	1300	1600
O	1000	1200
P	1200	1100

用濃度は科学的に個々の石けんについて必ずしも求められていない。そこで、最適使用濃度は純石けん分(脂肪酸ナトリウム)濃度として一定値であると仮定し、TOCを製品中の純石けん分(脂肪酸ナトリウム)の指標とした。そして手作り石けんと市販石けんの有機汚濁負荷の比較を行うため、BOD/TOC, BOD/CODを検討した。Table 6に石けんのBOD/TOCと製法との関係、Table 7には石けんのBOD/TOCと性状との関係、Table 8にBOD/TOCと不純物及び配合剤

(以下には単に添加剤と記す)との関係を示す。BOD/TOCを各種の石けんについてみると、家庭での手作り、ミニプラトでの手作り、市販という製造方法による違い、あるいは

Table 6 BOD/TOC of soap classified by manufacturing methods

Manufacturing	BOD/TOC		
	Min, ~Max	Mean	S. D.
Home-made	2.10~3.02(n=8)	2.50	0.29
Miniplant-made	2.20~3.20(n=6)	2.60	0.36
Article on the market	2.62~2.67(n=2)	2.85	-
Total	2.10~3.20(n=16)	2.58	0.33

Table 7 BOD/TOC of soap classified by shaopes

shapes	BOD/TOC		
	Min, ~Max	Mean	S. D.
Made from used frying oil			
Solid	2.70~3.20(n=3)	2.97	0.25
Puddingy	2.10~2.81(n=7)	2.44	0.24
Powdery(miniplant-made)	2.20~2.54(n=4)	2.39	0.14
Total	2.10~3.20(n=14)	2.60	0.21
Article on the market			
Powdery	2.62~2.67(n=2)	2.65	-

Table 8 BOD/TOC of soap classified by additives

Additive	BOD/TOC		
	Min, ~Max	Mean	S. D.
Nothing	2.70~3.20(n=4)	2.93	0.22
Rice	2.10~2.58(n=6)	2.38	0.19
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	2.20~2.67(n=6)	2.48	0.17

Table 9 BOD/COD of soap classified by manufacturing methods

Manufacturing	BOD/COD		
	Min, ~Max	Mean	S. D.
Home-made	2.37~3.26(n=8)	2.83	0.32
Miniplant-made	2.85~4.08(n=6)	3.36	0.44
Article on the market	4.10~4.62(n=2)	4.36	-
Total	2.37~4.62(n=16)	3.52	0.38

Table 10 BOD/COD of soap classified by shaopes

Shapes	BOD/COD		
	Min, ~Max	Mean	S. D.
Made from used frying oil			
Solid	3.21~4.08(n=3)	3.50	0.49
Puddingy	2.37~3.02(n=7)	2.73	0.25
Powdery(miniplant-made)	2.85~3.55(n=4)	3.27	0.30
Total	2.37~4.08(n=14)	3.17	0.35
Article on the market			
Powdery	4.10~4.62(n=2)	4.36	-

Table 11 BOD/COD of soap classified by additives

Additive	BOD/COD		
	Min, ~Max	Mean	S. D.
Nothing	2.98~4.08(n=4)	3.38	0.48
Rice	2.37~3.02(n=6)	2.69	0.24
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	2.85~4.62(n=6)	3.64	0.63

は固形、プリン状、粉末状という形状による差も小さい。また、添加剤の含有の有無によっても大きな差はなかった。TOC当たりのBODがほぼ一定であることは、有機物として一定量を使う限り、排出されるBOD負荷は同じであることを意味する。つまりそれが市販の石けんであれ、手作り石けんであれ、洗浄には脂肪酸トリウム $\mu$ の一定量が必要であると仮定すると、1回の使用当りのBOD負荷はほとんど変わらないことになる。

次に、Table 9に石けんのBOD/CODと添加剤との関係、Table 10にはBOD/CODと製法との関係、Table 11にはBOD/CODと性状との関係を示す。BOD/CODについて各種の石けんの種類別にみると、家庭での手作り、ミニプラトでの手作り、市販という製造方法による違い、あるいは廃油を利用したものの中でも固形、プリン状、粉末状という性状による差がいずれも大きい。総合的に判断すると、BOD/CODは、ごはんを添加した石けんで小さくなり、また市販石けんよりも廃食油から製造した石けんで小さくなるのがわかる。脂肪酸トリウムは過マンガン酸カリウムで分解されにくいいためCODは低く、したがって添加剤の含有量によってCODが大きく変化することから、石けんの場合にはCODの大小は有機汚濁の指標となりにくい。

## 6 まとめ

今回、手作り石けんの有機汚濁負荷を明らかにするため、6機関においてBODなど5項目について分析を行った。その結果を下記に示す。

- (1) 各機関の平均値でみると手作り石けんのBODは $970\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ から $1630\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 、CODは $290\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ から $580\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 、TOCは $390\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ から $620\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ であった。また、市販粉末状石けんのBODは $1200\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ と $1230\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 、CODは $260\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ と $300\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 、TOCは $450\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ と $470\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ であった。
- (2) 各石けんについて各測定機関相互の差の検定を行ったところ有差は認められなかった。
- (3) 植種源として、下水処理水、河川水、合成植種源を用い検討したところ、差は認められなかった。
- (4) 石けんの乾燥重量当たりのBOD、COD、TOC値はプリン状と固形に差はなく、粉末状が低い傾向を示した。
- (5) BOD/TOCは、性状、製造方法、添加剤の有無によって大きな差は認められなかった。
- (6) T-N、T-Pはともに $2\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 以下でありBOD、CODに比べ不純物程度の低いレベルであった。
- (7) (1)~(5)の結果より、手作り石けんも市販石けんも有機汚濁負荷は変わらないということがわかった。

## 文献

- 1) びわ湖を守る水環境保全県民運動県連絡会議編、家庭で作る手作りせっけんの取扱いについて、び県連第47号 (1993)
- 2) 兵庫県生活科学研究資料、県内の手作り石けん実態調査について (1993)