

地下経由で汚染された井戸水の油分の分析

岡山大学医学部公衆衛生学教室

実成文彦・緒方正名

岡山県環境保健センター

大西 昇・畑 宏・石田立夫

(昭和53年8月31日受稿)

緒 言

石油化学工業の発達に伴って石油成分による環境の汚染が社会問題となっており、これらに関してはすでにいくつかの報告がある。これらは主として、石油化学コンビナート地帯における事故や工場廃水中の油分による汚染¹⁾、あるいは異臭魚の発生^{2,3)}であり、内陸部においては重油貯蔵タンクのプロートの故障による河川の汚濁などであった。著者等は最近農山村地帯において地下経由の鉱物油による井戸水の汚染という、著者等が現在までに報告に接していない事件を経験し、調査と若干の分析を行なったのでここに報告する。

調査の概要

昭和52年2月、岡山県北部の農山村地帯にあるK町の民家の井戸に油分が湧出した。現場は国道に面した比較的市街化したところであり、附近には大きな工場はないが、各種建造物のボイラーやガソリン・スタンドの鉱物油の貯蔵タンク等が数ヶ所ある。事件発生と同時に保健所、警察署、消防署、町役場が協力して調査にあたったが、これら施設の地上部分におけるタンクの事故や廃油等による井戸水以外の環境汚染は明確には認められなかった。結局のところ地下浸透や地下水系経油の井戸水の汚染が疑われ、附近一帯の井戸にも油分による汚染が推定されたので、その井戸水の油分の分析を行なった。

材料と方法

1. 試料

油分の湧出した民家の近所の民家の井戸水2検体 (A : A氏所有井戸より採取, B : B氏所有井戸よ

り採取)と湧出油 (C : C氏所有井戸より採取)について分析を行なった。A, Bの井戸水は外観的には異常は認められなかったが、Aについては明らかに鉱物油性臭気があった。Bについては明確な油臭は感知できなかった。Cについては、井戸の中で重油そのものと思われる層をなしていたものである。なお、比較検討のためにM石油会社製C重油と鯨油の分析も同時に行なった。

2. 分析方法

1) 井戸水中の油分定量法

① n-ヘキサン抽出法⁴⁾ : JIS・K 0102 (1974)の方法によりn-ヘキサン抽出物として求めた。

② 赤外線吸収法^{5)~8)} : 試料に四塩化炭素(精密分析用, 片山化学)を加えて油分を抽出し、四塩化炭素を脱水した後、その含有量を非分散型の赤外線油分濃度計(柳本, OIL-102型)で、B重油標準液(半井化学)を用いてB重油換算量として求めた。

2) 湧出油の分析

湧出油を四塩化炭素に溶解し、脱水後、分散型赤外分光光度計(日本分光, IRA-1型)により、波数 650 cm^{-1} ~ 4000 cm^{-1} の範囲のスペクトログラムをとった。また、比較のため、M石油会社製のC重油及び鯨油を四塩化炭素に溶かし同様のスペクトログラムをとった。

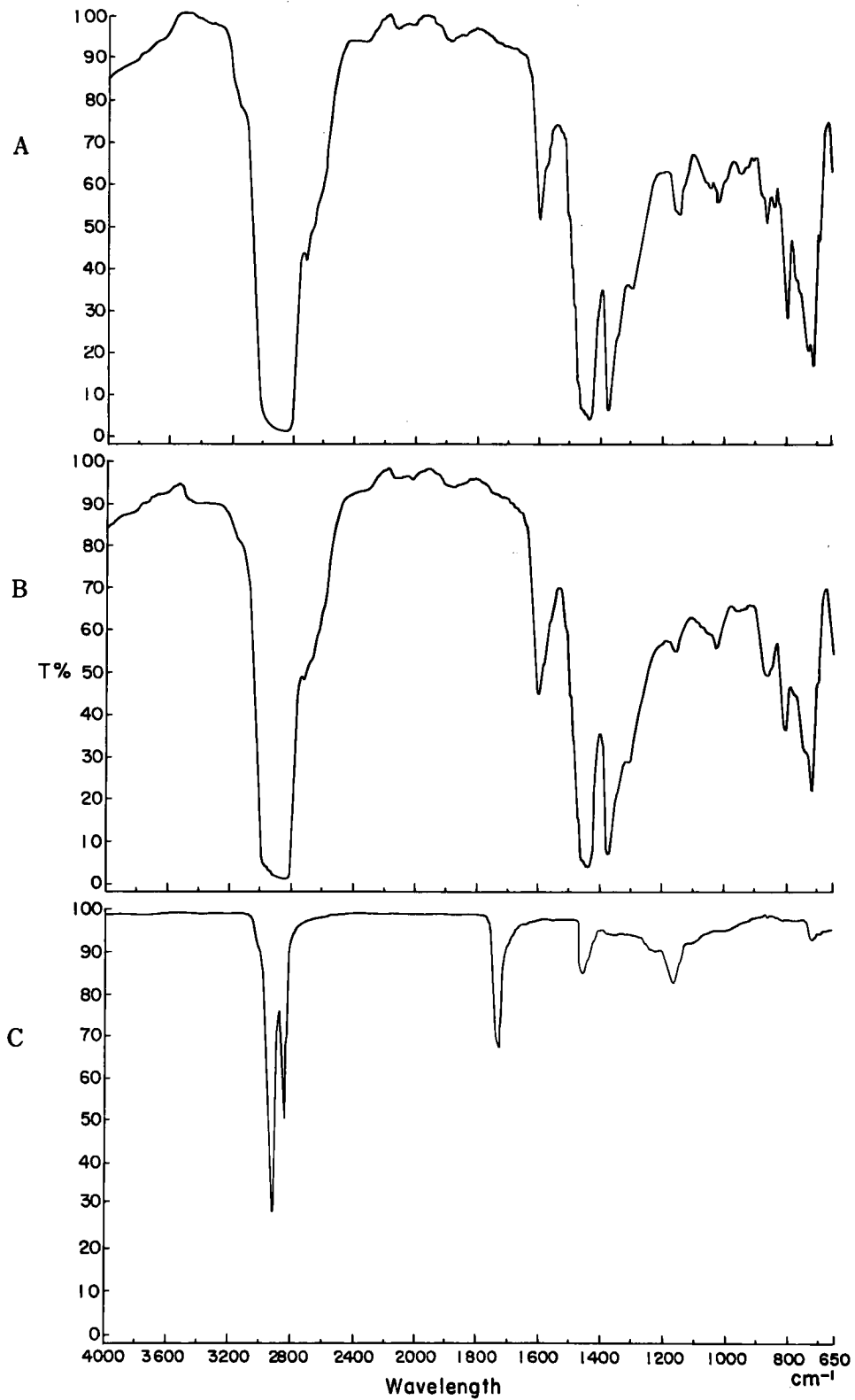
結 果

1) 井戸水中の油分の定量

① n-ヘキサン抽出法による測定成績
A氏宅の井戸水では痕跡を認め、B氏宅の井戸水では不検出であった。

② 赤外線吸収法による測定成績
非分散型赤外線油分濃度計の測定成績ではA氏宅

図1 油分の赤外線吸収スペクトル (A : 湧出油, B : C重油, C : 鯨油)



の井戸水では0.3 ppm, B 氏宅の井戸水では ≤ 0.1 ppmを示した。

なお C 氏宅の井戸水については、あきらかに油分の層が認められたので定量は行なわれなかった。

2) 湧出油の分析

〔図1〕の赤外線スペクトログラムにみられるごとく、C 重油では 2900 cm^{-1} 附近と 1400 cm^{-1} 附近に吸収がみられ、鯨油ではさらに $1700\text{ cm}^{-1}\sim 1760\text{ cm}^{-1}$ 附近に吸収が認められた。湧出油では 2900 cm^{-1} 附近および 1400 cm^{-1} 附近に吸収がみられ、 $1700\text{ cm}^{-1}\sim 1760\text{ cm}^{-1}$ 附近のカルボニール基による吸収が認められず、明らかに鉱物油由来であることが確認された⁹⁾。

考 察

定量方法：油分はこれまで一般に n-ヘキサン抽出物質をもって代用されてきた⁹⁾。この n-ヘキサンに抽出される物質は、鉱物油、動植物油、界面活性剤、その他多種多様の物質にわたっており^{9)~11)}、さらに、試料中の油分を構成する低沸点化合物の多くは、定量途中の溶媒の揮散とともに、あるいは乾燥中に揮散してしまっており、定量値より除外されている^{9)~11)~12)}。また、n-ヘキサン抽出法は重量法であるため、感度、繰返し精度も悪く、検体量も1 l ~ 10 l の多くを要する欠点を持っている^{9)~10)}。今回採取した井戸水中の油分定量においても、これらの問題点が指摘される。n-ヘキサン抽出法では、試水量が少なかったこともあるが、官能試験では鉱物油臭が認められたにもかかわらず痕跡、不検出という結果になった。参考までに石油製品の水巾着臭限界濃度は〔表1〕のとおりである¹¹⁾。一方、近い将来 JIS に採用を予定されている¹⁰⁾四塩化炭素-赤外線吸収法を用いた結果では、0.3 ppm, ≤ 0.1 ppm が得られた。微量油分の定量には適した方法と考えられる。この赤外線吸収法においても、油分が単一物質でないために、標準物質を何にするかななどの問題点が指摘されている⁹⁾。いずれにしても、油分は各種炭化水素あるいは各種脂肪酸のグリセリンエステルからなるものであり、その化学的、物理的性質は一様ではなく、全てを正確に定量することはむづかしい。

湧出油の分析：鉱物油由来の確認については、外観、臭気などの官能試験と、赤外線スペクトログラムによって動植物油由来のカルボニール基の有無を $1700\text{ cm}^{-1}\sim 1760\text{ cm}^{-1}$ 附近の吸収によって確認することで充分であり、本湧出油もカルボニール基の吸

収の存在しない点から鉱物油であることが決定づけられた。さらに詳しく鉱物油の種類、品名、メーカーなどを究明するためには、構成炭化水素成分の分析、特殊な炭化水素の分析、S 分量、ニッケル、バナジウム等の分析、引火点、動粘度、屈折率などの測定結果¹¹⁾と油分が地下浸透する過程で変質することも考慮し、また疫学的方法も考慮に入れて総合的に判断しなければならないと思われる。

汚染源および汚染経路：以上に述べたように鉱物油による井戸水の汚染であることは確認されたが、汚染源および汚染経路については不明な点が多い。しかしながら、油分が鉱物油であることから、動植物性油を使用している工場や民家が汚染源ではなく、附近の建造物のボイラーやガソリン・スタンドなどの鉱物油の貯蔵タンクやその関連設備が汚染源として考えられる。これらの調査では地上部分におけるタンクの事故や井戸水以外の環境汚染は明確には認められなかったため、これらの施設の地下部分（地下タンク等）から何らかの原因で油分が漏出し、地下浸透やあるいは地下水系を経て当該井戸が汚染されたものと考えられる。なお事件発生後附近の重油の貯蔵タンクの改修がなされ、同じ頃に井戸水の油分臭は消失したという事実がある。しかしながら、附近の地下タンク等は数多くあり、直接の汚染源との因果関係の究明はさらに詳しい調査と分析を必要とする。

過去の鉱物油による環境汚染は石油化学コンビナート地帯や都会地におけるものが大部分であり、今回のような農村地帯において、かつ地下経由のものは稀である。しかしながら、生活の近代化にともない農村地帯でも各種貯蔵タンクが増加しており、これらの老朽化も相俟って、今回のような形態の環境

表1 石油製品の水巾着臭限界濃度¹¹⁾

製 品	着臭限界濃度 (mg/l)	製 品	着臭限界濃度 (mg/l)
粗製石油	0.1~0.5	燃 料 油	0.22
精製石油	1~2	加 熱 油	0.3~0.6
脱臭ケロシン	0.082	ディーゼル油	0.0005
市販ガソリン	0.005	潤 滑 油	25
ペトロロール (オイル添加)	0.00005	潤 滑 油	0.5
燃 料 油	0.5	エンジンオイル	1

汚染の発生は充分に考え得ることである。特に、鉱物油以外の有害物質の貯蔵もあり得ること、地下における汚染は発見しにくいこと、もし地下水が汚染されると影響が計り知れないこと、農村においてはいまだ井戸の利用者が多いこと、さらに油種の識別等の検査体制はいまだ不十分であることなどを考えると、今回のような環境汚染は公衆衛生上の新しい問題として十分に留意し、対応策を検討する必要がある。

結 論

昭和52年2月、岡山県北部の農山村地帯にあるK町の民家の井戸水の油分による汚染に関して、調査と分析を行ない以下の結論を得た。

1. 油分の湧出した井戸においては、あきらかに油分の層が認められた。附近の井戸水2検体の油分の定量においては、n-ヘキサン抽出法では痕跡および不検出であったが、非分散型赤外吸光度法では0.3 ppm および ≤ 0.1 ppmを示した。

2. 湧出油の赤外線吸収スペクトルの分析によって、井戸水を汚染した油分は鉱物油由来のものであることが確認された。

3. 汚染源は不明であるが、附近のボイラーのある建造物やガソリン・スタンドなどの鉱物油の貯蔵タンクやその関連設備の地下部分から鉱物油が漏出し、地下経由で井戸水が汚染されたと推定された。

4. 農村地帯においてもかかる形態の鉱物油による環境汚染が起り得ることが確認され、公衆衛生上の新しい問題としての考察がなされた。

稿を終るにあたり本調査に御協力を頂いた津田明良氏、下池勝磨氏、岡健一氏、池上孝氏、板谷勉氏に感謝の意を表します。

文 献

- 1) 環境庁企画調整局研究調整課編：流出油処理技術に関する研究，環境保全研究成果集(1)昭和50年度，49，1～2，1976.
- 2) 吉田克己，上住南八男：石油化学地帯の異臭魚問題(1)，生活衛生，5，351～353，1961.
- 3) Masana Ogata, Yoshio Miyake: Identification of Substances in petroleum Causing Objectionable Odour in Fish, Water Research, 7, 1493～1504, 1973.
- 4) 田原正邦：工場排水試験法，日本規格協会，47～56，1974.
- 5) 小川浩，大森正男，安田誠：n-ヘキサン油出物質，用水と廃水，18，1281～1292，1976.
- 6) 近藤五郎：含油廃水中の油分測定上の問題点，ppM，10，46～53，1972.
- 7) 斎藤俊英，萩原一芳，小篠善雄：排水中の微量油分の溶媒抽出—赤外線分析法による定量，分析化学，21，1235～1237，1972.
- 8) 山本宏司，松下千明，石谷寿，久下芳生：水処理技術，15，1081～1084，1974.
- 9) 鈴木良一，山田直司，松本龍太郎：排水中の微量油分の分析，分析化学，23，1296～1303，1974.
- 10) 山本宏司，久下芳生，宇野源太：油分測定法の問題点，環境技術，7，7～11，1978.
- 11) 植松喜稔：石油系工場排水中の油分定量，工業用水，165，26～33，1972.
- 12) 排水油識別専門委員会：各種排出油の識別手法の開発に関する研究，環境保全研究成果集(II)，86，1～60，1977.

**Analysis of oil components in well water
contaminated through underground**

Fumihiko JITSUNARI and Masana OGATA

(Department of Public Health, Okayama University Medical School)

Noboru OHNISHI, Hiroshi HATA and Tatsuo ISHIDA

(Okayama Prefectural Research Center for Environment and Public Health)

Well water was contaminated by oil components in three houses living in K town located in the rural district in the northern part of Okayama prefecture in February of 1977. Authors conducted epidemiological survey and analysis of the well water. The results were obtained as follows.

- 1) Oil layer was recognized in the well erupted oil. Quantitative determination of oil components of well water obtained from two wells located in the neighbourhood was conducted. Data indicated that trace or no oil was detected by n-hexane extractive method and 0.3 ppm and 0.1 ppm of oil was detected by nondispersion type ultrared spectrophotometry.
- 2) It was recognized that oil components contaminating well water were derived from mineral oil by ultrared spectrophotometry of erupting oil.
- 3) Source of contamination was not clear. However, mineral oil-tanks and relational equipments in buildings with boilers or gasoline stands located in the neighbourhood of houses with contaminated well were considered. And it was suggested that mineral oil leaked from these sources and contaminated well water through underground.
- 4) It was confirmed that environmental pollution with mineral oil in such case could occur in rural district. Discussion was made that these evidence could be new problem in the field of public health.