寄 書

流出油分散処理の可否について

神戸商船大学 近 藤 五 郎
橋 本 武
西 田 修 身

1. は し が き

先般来新潟（11月30日）をはじめとして、西宮（10月19日）、神戸（12月20日）、山口県（12月9日）、東京湾（12月10日）などの各地沿岸でタンカー事故による流出油事故が立てつづけに起こっている。

海上に石油が流出した時、この油を捕集回収するか、または焼却消去する方法が海洋環境の保全の目的から考えると最も理想的であり、「比較的荒天下でも流出油を捕集しうる装置を設備し、同時に焼却処理方法を検討し、このような合理的な処理法を事故海上で有効に実施するための技法の研究と訓練とを行なうことが急務である」ことは当然である。しかし事故のおこる海域はややもすれば気象条件が非常に悪く、きめの細かい作業を要する上述のような処理作業は現実には実施できない場合がある。そこでこのような場合に、比較的簡易な作業で実施できるための分散処理法が利用される。

ところが今回の新潟における事故対策において、一部の生態学者グループから、処理剤の毒性が2次公害をおこすとして、海上保安庁にその使用中止を申し入れた¹⁾。筆者は現在の処理剤の一部のものはトリ・キャニオン号事件当時の処理剤に比べてはるかに毒性が低いことを指摘した²⁾が、一方なお処理剤の毒性が報じられている³⁾。

そこでこの機会に流出油の挙動、処理剤の実態などについてのべ、ついで流出油分散処理法の可否を論じるとき正確な焦点を提示するものである。

2. 流出油の挙動

流出した油は海面に拡散すると同時に風潮の作用により漂流するが、流出油の分散処理の可否論に直接関係が深いと思われる流出油の2、3の化学的な挙動についてのべる。

2-1 流出油の蒸発⁴⁾

流出油が原油である場合、油は流出後拡散すると同時にその低沸点成分はすみやかに気化蒸発する。その速度は油の成分の蒸気圧によるよりもむしろ流出油面に吹きつける風の速さによる影響が大きく、荒天の場合は海面の油は空中にとび散って、蒸発速度は著しく促進される。比較的平穏な海面でも低沸点の引火性ガスの蒸発速度は大きく、現に昭和43年八丈島近海で科学技術庁が行なった実験結果⁵⁾によると、水温気温とも25～27°C、風力2の状態では約100klのイラン・ヘビー原油を流出し、流出油附近の海上70cmの点で引火性ガスの濃度を測定した結果、引火性ガスが検知されたのは最初の25分間で、それ以後は全々検知されなかった。

また筆者らの実験によると径30cmの管内に浮上させた10lの原油（ミナス、マーバン、イラン・ヘビー、キュートおよびカフジ）中ミナス原油以外のものは6月～8月の夏季において、C₁₂以下の炭化水素は約90日でほとんど気化蒸発している。

したがって、気化蒸発してしまう成分中の有害物質は長時間の拡散または漂流中に大気中に消失して、その分だけ海洋生物に被害をあたえる度合いが軽減されることが考えられる。

2-2 流出油のエマルジョン化⁴⁾（オイルボールの生成）

海上に流出した油は意外に早くエマルジョン化する。そして水中油滴型のエマルジョンは後述の流出油処理剤を添加しなければ生成しにくい、油中水滴型エマルジョンは容易に生成し、20～80%の海水滴を含むした油塊となる。

この油塊は、トリ・キャニオン号事件当時いわゆる“Chocolate mousse”（日本ではオイルボールとよばれている）とよばれ、後述の処理剤によっても容易に乳化分散しない厄介なものである。そしてたまたまそ

の比重が海水より大きくなったものは海没し、1965年におこったアンネプロビト号の2万トンの流出油の行方不明事件⁹⁾の原因はこの現象による可能性が大きいとされている。

いずれにしてもこのオイルボールは長期にわたって観光的な損失と海面または海底生物に大きな被害とをあたえるものである。

2-2 流出油の化学変化

流出油に起こる化学的变化は酸化反応と、生物化学的な消化作用である。酸化反応は、もちろん大気中の酸素によるもので、海水はもちろんその深度による差はあるが、表面水で約8mg/lの酸素を溶解しており、 4×10^5 lの海水は1mlの油を酸化するに要する酸素を含んでいる⁷⁾。

油の酸化は炭化水素の遊離基生成による自己酸化であり⁸⁾、3級炭素、2級炭素、1級炭素の順で酸化されやすい。さらに共鳴構造をとるテトラリン、キュメンといった成分の自己酸化はさらに迅速となる。その上、日光による光学的な酸化も複雑にからんでくるもので、この場合はバナジウムのような多原子価を取る金属の存在が、酸化を促進し、硫黄化合物が抑制的に働くとされている。

炭化水素が酸化した時は、有機酸、カルボニル化合物、アルコール、パーオキサイド、スルフォキサイドなどを生成して、水溶性となり、一部界面活性剤的な性質を示して、油を分散しながら海水中に溶出する⁴⁾。

生化学的变化は海水中に存在する微生物により起こる変化であり、その速度は溶存酸素、栄養分、水温などにより決るが、Zobell は50°Fにおいて 8×10^6 個/mlのバクテリア密度で約1g/日の酸化速度であるとしており⁶⁾、したがって、微生物による変化は時間的には日よりむしろ月単位で考えられるものである。そして、油の微生物による消化は3級炭素より1級炭素の順に困難さが低下するのに反して、前述の酸素による化学的酸化作用はこれと反対に3級炭素のほうが1級炭素より酸化されやすく、両者の作用が相呼応して、ついには炭化水素が完全に分解されてしまうとされている。

この化学的酸化と生物的消化との総合作用がいわゆる自然浄化作用であり、油滴の表面積は油滴径の2乗に比例するから、微粒油滴の自然浄化速度はかなりの大きさが期待される。

3. 分散処理と処理後の油の挙動

流出油を分散処理した場合、当然処理剤と流出油自

体との環境に及ぼす影響を考慮しなければならない。そこで今、処理剤の実態、処理剤の撰択および乳化分散と流出油の毒性の3項について記述する。

3-1 処理剤の実態

筆者は昭和42年度の科学技術庁の「巨大タンカーの油流出事故対策に関する特別研究」において、流出油の化学処理に関する研究分野を担当し、主として処理剤の性能、毒性などについて検討し⁹⁾、さらに処理剤の改良研究を行なっており¹⁰⁾、現在に至るまでの処理剤の実態を正確に把握しているので、ここにその内容をのべる。

1) 処理剤の歴史

流出油処理剤なるものが市販されたのは約15年前であるが、トリ・キャニオン号事件に多量の処理剤が用いられて以来、世間の注目を浴びたものである。

この事件に関する英国政府の報告¹¹⁾によると、事件当時陸上施設または機械の油によるよごれを洗浄するために製造されたギャムレン（商品名）などの油洗浄剤を急ぎょ使用したものである。したがってこの洗浄剤は洗浄効果のみを主目的にして製造されたもので、その対生物毒性については考慮されていなかったという見方も可能である。

そして当時処理剤の影響については使用した量が広さ20マイル平方、深さ10フィートの海域に拡散し、その濃度が1ppm以下になるので海洋環境を害するものではないとされたが、後になって処理剤を用いた海域で多くの野鳥がへい死し、また海生動物が著しく死滅したことがわかった。

事実当時用いた洗浄剤の組成は表1に示すように、その主成分である界面活性剤はともかく、毒性の強い芳香族炭化水素を多量に含有していた。

表 1 トリ・キャニオン事件に用いられた
処理剤の組成

品 名	活 性 剤 含 量 (%)	溶 剤 中 の 芳 香 族 化 合 物 (%)
BP 1002	20	16
Dasic	25	多
Gamlen	30	24
Dutch	—	—
Atlas	30	8
Petrofina	8	15
Basol	15	82
Gramos	—	—
そ の 他	—	—

表 2 トリ・キャニオン事件に用いた

処理剤の毒性

処 理 剤	供 試 動 物	半数以上致死する濃度 (ppm) (試験時間 hr)		
		(1)	(8)	(48)
EP 1002	cockle	3300	250	81
	shrimp	32	3	6
	lobster	200	20	45
Polyclens	cockle	10500	800	70
	shrimp	50	12	16
Gamlen	cockle	12000	890	16
	shrimp	90	7	9
Cleansol	cockle			19
Esslevene	cockle			25

そしてこれらの油洗浄剤の対生物毒性は表 2 に示すようにかなり毒性が高いことがわかった。

一方当時わが国でもすでに流出油処理剤は実用されており、その種類として

- ① 流出油分散剤……流出油を乳化分散させるもの
- ② 流出油沈降剤……流出油の比重を海水のそれよりも大きくして沈降させるもの

の 2 種があった。そして沈降剤としてはパークロルエチレン (比重 1.62) そのものが用いられており、このものはその毒性と海底の汚染の問題とから当時すでにあまり実用されておらず、現在では全々市販さえされていない (処理剤を用いると油が海底に沈降するというのは、この辺の事情を知らないものの説である)。

2) 流出油処理剤の検討と改善

前述の科学技術の特別研究において、筆者らは昭和 43 年 4 月現在の市販処理剤 16 種 (うち 3 種は外国品) について、その性能、毒性などについて試験⁹⁾、ついで低毒性処理剤の開発研究を行なった¹⁰⁾。その結果判明した 2, 3 の点をつぎにのべる。

(a) 処理剤の流出油処理状況を分類すると、油を海面に散らせる型 (表面拡散型) と油を微粒にして海水中に乳化させる型 (乳化分散型) とがある。

(b) 対魚類急性毒試験を行なった結果、処理剤の濃度を 15 ppm とし 10 匹の供試魚 (金魚) の経時的な生存数は表 3 に示すように、市販品 16 種中毒性が低いと判断されるものは 4 種であり、そのうち 3 種は表面拡散型のものであった。

(c) 流出油処理剤の主成分である各種の界面活性剤の毒性を試験した結果は表 4 に示すようにエステル型非イオン界面活性剤が低毒性である。

表 3 市販処理剤の毒性 (昭和 43 年 4 月)

処理剤	最初の水の状態		生 存 魚 数			
	pH	溶存酸素 (ppm)	2hr	4hr	6hr	24hr
A	8.46	8.4	9	0		
C	8.93	8.5	7	1	0	
D	8.37	8.5	10	10	10	10
E	8.36	8.4	10	10	8	2
F	7.85	8.4	6	1	0	
G	7.78	8.5	10	9	6	3
H	8.55	8.4	10	10	10	10
I	8.61	8.4	10	5	0	
J	9.04	8.5	10	10	10	10
K	8.65	8.6	10	10	10	7
L	8.95	8.5	10	10	10	10
M	8.55	8.6	10	10	10	0
N	8.18	8.5	10	9	6	1
O	8.95	8.4	10	10	9	0
P	8.70	8.5	10	10	10	7

表 4 界面活性剤の無毒限界

界 面 活 性 剤	無毒限界 (ppm)
ポリオキシエチレンラウリルエーテル (エチレンオキサイド 4 mol 付加)	<10
" (" 47 ")	60~70
ポリオキシエチレンオレイルエーテル (エチレンオキサイド 4 mol 付加)	<20
" (" 20 ")	40~50
ポリオキシエチレンノニルフェノールエーテル (" 1 ")	10
" (" 3 ")	10~20
" (" 20 ")	>100
ソルビタンモノステアレート (ス パ ン 60 ")	>100
ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート (トウイン 60 ")	>100
ポリエチレングリコールラウレート	>100
" オレート	>100
アルカノールアマイド	20~30
ブロックポリマー	>100
D.B.S ³⁾	10

(d) 希釈剤に用いる有機溶剤の毒性については芳香族化合物が毒性が高く、これがトリ・キャニオン号事件で海生動物に大きな被害をあたえた原因の一つと思われる。

3) 現在の市販処理剤の毒性

以上の研究成果は多くの処理剤メーカーに利用され、その製品が改造されたため、昨年4月海上保安庁、日本海難防止協会よりの依頼で、昭和46年4月現在の市販品(17社34種)について再度その性能、毒性について試験した。その毒性試験は処理剤の濃度を50ppmとし、24時間後の生存魚数を記録した結果、表5に示すとおり致死魚のないものは34種中11種あり、流出油処理剤の毒性は3年間で著しく改善されていることがわかる。

表 5 魚類による急性毒試験 (昭和46年4月)

	1hr	2hr	3hr	4hr	5hr	24hr
ア	7	0	—	—	—	—
①	10	10	10	10	10	10
②	10	10	10	10	10	10
エ	9	5	1	0	—	—
オ	5	0	—	—	—	—
カ	0	—	—	—	—	—
キ	0	—	—	—	—	—
ク	10	10	10	0	—	—
ケ	10	10	10	8	7	0
コ	2	0	—	—	—	—
サ	9	6	2	1	0	—
シ	2	0	—	—	—	—
③	10	10	10	10	10	10
セ	10	9	7	6	6	1
ソ	10	10	9	8	8	7
④	10	10	10	10	10	10
⑤	10	10	10	10	10	10
⑥	10	10	10	10	10	10
テ	7	0	—	—	—	—
⑦	10	10	10	10	10	10
⑧	10	10	10	10	10	10
⑨	10	7	6	4	3	0
ニ	10	7	6	4	3	0
ヌ	10	10	0	—	—	—
⑩	10	10	10	10	10	10
ノ	10	10	10	6	5	0
⑪	10	10	10	10	10	10
⑫	10	10	10	10	10	10
フ	1	0	—	—	—	—
ヘ	10	4	0	—	—	—
ホ	10	2	2	—	—	—
マ	2	0	—	—	—	—

供試魚：和金 体長：5～7cm 平均体重：3.5g
処理剤濃度：50 ppm

3-2 処理剤の選択

流出油を分散処理する時、用いる処理剤は当然可及的に低毒性のものを撰択しなければならない。そして今回の新潟事故のニュースから、今後の問題点としてつぎの2点があげられる。

- ① 市販処理剤の毒性はここ3年間かなり改善されているが、なおいまだに毒性の強いものもある。
- ② 処理剤の現地への輸送にかなりの時間を要する。

この2点を考慮するとつぎの方策が合理的である。すなわち、とくに毒性の低いエステル型非イオン界面活性剤(具体的には牛脂脂肪酸ポリエチレングリコールエステル300～400)そのものを処理剤に用いる。

幸い牛脂脂肪酸ポリエチレングリコールエステル300～400は粘度は高いが高圧スプレーガンで散布することができるし、もちろんこれを灯油に20%位溶解すれば粘度は低下して散布しやすくなる。ただしこの際用いる灯油は当然芳香族炭化水素の少ないパラフィン系炭化水素よりなるものを選択使用しなければならない。

上述のように原材料を処理剤として用いると処理剤自体の低毒性は保証され、現地でパラフィン系灯油で希釈すれば、輸送量が現在の1/5となる。

なお、牛脂脂肪酸ポリエチレングリコールエステル300～400の流出油乳化分散能は表6に示すように、市販処理剤の性能に劣らないと思われる。

3-3 乳化分散と流出油の毒性

処理剤を適正に散布することは實際上非常にむずかしい。なぜならば流出油の層の厚さはかならずしも一定していないため、厚い油層に対しては、ややもすれば散布量が不足し、油層が薄い時は処理剤が海中に射出され、肝心な油の乳化分散が行なわれず、表面拡散性能が支配的になり、海面の油を散布点から押しのけるにすぎない。

理論的にいって、適量以上の処理剤がよく流出油と混和したのち海水と混合し、まず油中水滴型エマルジョンを生成し、これが海水の混合量の増大によりついには水中油滴型に相の転換がおこる。この時に油は超微粒化して理想的な乳化分散状態になる。

このように微粒化した油滴は沈降も浮上もせずに、海面近くの海水中に安定に乳濁しており、次第に拡散する。

このような状態の油の毒性については表7のとおり報告されている¹²⁾が、油滴と海水の接触面積は非常に大きく、そのために、これに対する2-2のべた自然

表 6 市販処理剤と脂肪酸エステルとの油乳化能

処 理 剤 また は 界 面 活 性 剤		乳 化 率 (%)		乳化安定度 (%)
		30秒後	10分後	
市 販 処 理 剤 A		96.0	60.0	62.5
〃 B		100.0	36.0	36.0
〃 C		88.0	16.0	18.1
ポリエチレングリコールオレート	200	75.9	42.4	55.9
〃	300	88.3	81.2	92.0
〃	400	84.8	63.6	75.0
〃	600	67.1	35.3	52.6
ポリエチレングリコールステアレート	200	0	—	—
〃	300	0	—	—
〃	400	44.1	0	0
〃	1,000	0	—	—
市 販 処 理 剤 の 主 成 分	A	84.8	60.0	70.8
〃	B	75.9	37.1	48.8
〃	C	74.2	42.4	57.1
牛脂脂肪酸ポリエチレングリコールエステル	300	90.0	83.0	92.2
〃	400	90.1	68.9	76.5

表 7 分散油の毒性

	供試魚	致死濃度 ppm	
		止水式	流水式
原油（分散状態で）	ハ ゼ	25	10
	ボ ラ	22	8
灯油（分散状態で）	ハ ゼ	30	12
	ボ ラ	30	10
重油（分散状態で）	ハ ゼ	90	35
	ボ ラ	85	33

浄化作用は予想外に早い。ただC重油のような粘度の高い油には処理剤がよく混和しないため、処理剤の乳化分散能は著しく悪い。

4. 分散油と浮上油との毒性試験

筆者はかねてから現在の市販処理剤の一部のものはその毒性が低く、海生動物への被害の原因にはならないと考えていた。そこで今回の事故後、急拠処理剤を一切用いないで、分散油と浮上油との毒性 JIS 0102 をに準じて実験した。以下にその内容をのべる。

〔供試魚〕 金魚、体長4～5cm、体重1.5～2g

〔分散油〕 家庭用ミキサーのカップに1lの水を入れ、全速でかきまぜながら1gの鉱油（A重油と沸点150～200℃のパラフィン系炭化水素）を投入し、30分かきまぜ続け、含油量10,000ppmの分散油とした。この分散油の油滴の径は顕微鏡写真より平均

2～3μとみなされた。

〔対魚類急性毒試験〕

i) 水槽に10lの50～500ppmの油を含む分散油含
有水を調製し、各々の槽に10匹ずつの供試魚を入
れ、エアーポンプで送気する。水温は22～25℃で
ある。

ii) 水槽に10lの水と供試魚とを入れ、200～500
ppmに相等する重油を水面に浮かべ、i)と同様
送気する。

〔実験結果〕

経過時間による供試魚の状況を表8に示す。

この結果から、明らかに分散油は浮上油よりもはるかに魚類に有害であり、分散油でもパラフィン系炭化水素は無害である。

したがって、この事実から流出油自体の毒性を考慮すれば、流出油の分散処理において分散油の毒性を軽々しく処理剤に結びつけることは当をえていない。

5. 流出油の環境におよぼす影響

流出油の分散処理の可否を論じるためには、分散処理を行なって乳化分散した状態の油と流出油をそのまま放置して浮上した油との環境に及ぼす影響を比較検討しなければならないが、さしあたって分散油と浮上油との環境に及ぼす影響を推定すればつぎのとおりである。

表 8 経過時間による供試魚の状況

触油と状態	濃度(ppm)	4 hr	20hr	24hr	30hr	48hr	72hr
分散油	A { 50	—	—	—	—	—	—
	100	—	—	—	—	—	—
	150	—	—	—	—	—	—
	200	—	△-2	△-5	△-2 ×-3	△-2 ×-3	△-2 ×-3
	500	×-10	—	—	—	—	—
	パラフィン炭化水素	—	—	—	—	—	—
浮上油 (A 重油)	200	—	—	—	△-2	△-2	△-3
	500	—	—	△-2	△-2	△-2	△-2

(注) —: 全々異状をみとめず, △: 衰弱, ×: へい死 をそれぞれ示す。

浮上油 (流出油放置の場合)

- 1) 海岸線は長期にわたって汚染され, 観光価値を損なう。
- 2) 流出油が広大な海面に拡がり, 海面生物 (ノリなど) の被害は大きい
- 3) オイルボールが生成しやすく, 場合によっては油塊として海底に沈降し, 海底生物に被害を与える。
- 4) 魚類野鳥のような移動する海生物は油害を忌避することも可能である。
- 5) 流出油は浮上中に低沸点有害成分が気化し, その分だけ毒性は軽減する。

分散油 (分散処理した場合)

- 1) 海岸線の汚染は比較的早く洗浄される。
- 2) 海面下数mの海水は一時的に著しく汚染されるが, 汚染海水は比較的早く拡散し, 油分は自然浄化され, 環境の復元は早い。
- 3) 海面生物の被害の及ぶ面積はかなり局限される。
- 4) 流出油の低沸点有害成分は気化することなく全部海水中に移行する。

6. 総括と今後の問題

以上, 要約すれば, 流出油の分散処理の可否については, 現在批判のまとなっている処理剤の毒性よりも, むしろ浮上油層と分散油滴との海洋環境に及ぼす

影響を詳細に比較検討した上で論じなくてはならない。

この意味で分散原油の留分別による対海生動物毒性, 分散油の海域における拡散状況, 海岸線の分散油および浮上油による汚染の回復の早さの比較などについて早急に検討すべきである。

文 献

- 1) 朝日新聞, 昭和46年12月4日
- 2) " , 同 8日
- 3) " , 同 9日
- 4) S.A. Berridge & R.A. Dean, The Properties. of Persistent Oils at Sea, *Journ. of the Inst of Pet.*, Nov., 1968
- 5) タンカーの油流出事故対策に関する特別研究報告書, 昭44.3 (科学技術庁)
- 7) C.E. Zobell, *Inst. of Air Wat. Poll.*, **7**, 173 (1963)
- 8) A. Robertson, *Journ. of Chemical Soc.*, 1574, 1578, 1585 (1968)
- 9) 近藤ほか, 油化学, **18**, 673 (1969): 火災, **19**, 72 (1969)
- 10) 近藤ほか, 大阪工業技術試験所季報, **21**, 13 (1970)
- 11) The Torrey Canyon (Her Majesty's Stationary Office) 1967

About the Propriety of Dispersing Method for Spilled Oil on Sea

by Goro Kondo, Takeshi Hashimoto & Osami Nishida

(Kobe Merchantile Marine University)

SYNOPSIS:—At the treatment of spilled oil on sea, dispersing method using oil dispersers is frequently applied and the toxicity of oil disperser has been called in question. We studied on the toxicity of marketed oil dispersers and some of them were found to be almost non-toxic.

We also studied on the toxicity of oil itself and found the oil in floating state had low toxicity for fishes, nevertheless dispersed oil droplets had high toxicity and the toxicity of oil due to the aromatic and naphthenic component contained in oil.

We compared the damage of environment caused by both floating oil layer and dispersed oil droplets and deduced as follows;

1. Spilled oil when abandoned as floating oil layer has low toxicity for fishes, but gives heavy damages to marine life on sea surface (laver or sloke) and the pollution of environment will continue for long period.
 2. Spilled oil when treated by oil dispersers comes into sea water as fine oil droplets which have high toxicity for fishes but the damages of marine life on sea surface are controlled locally and the pollution of environment will discontinue in short period by natural digestions.
-