流出油処理剤について

近 藤 五 郎・本 田 繁

大阪工業技術試験所（池田市緑丘1の8）

Oil Disperser

Gorō KONDŌ and Shigeru HONDA

Government Industrial Research Institute, Osaka

(1-8 Midorigaoka, Ikeda-shi Osaka)

1 は じ め に

石油消費量の増大に伴って原重油の海上輸送量がこれに比例し、同時に海上におけるタンカー事故またはタンカーより送油時の不手ぎわなどに原因して石油類が海上に流出するいわゆる流出油事件が多発しており、流出油による海水汚濁は世界的に問題とされている。

とくに昭和 43 年 3 月英国コンウォール沖において坐礁したトリー・キャニオン号は 10 万 t 以上の原油を海上に流出させ、当時の世界の注目をあびたことは吾人の記憶に残るものであり、最近は米国ロスアンゼルス沖における海底油田の原油噴出事件も新聞報道の話題となっている。

わが国においても昭和 41 年には室蘭港においてタンカー船の接岸時における衝突により原油が流出引火炎上し、昭和 42 年 11 月には紀伊水道においてテキサダ号が鉱石運船銀光丸と衝突して燃料油を流出し、さらには昭和 43 年 6 月伊豆沖において霧島丸の衝突による重油流出などかなり大きな流出油事故が記録されており、さらに規模の小さい流出油事故は絶えず報道されている。

一方、タンカー事故だけではなくタンカーより陸上設備への送油時においてもしばしばバルブ操作のミスにより少量ではあるが海上に油を流出する事故は多い。

上記のような事故で海上に流出した油は海域を汚染し、沿岸漁業に悪影響を及ぼすほか付近海浜の観光価値を損傷する。

かかる流出油の処理法としてはいろいろ考えられるが、その内油剤に関係のあるものとして流出油処理剤による乳化分散処理法が行なわれている。前述のトリー・キャニオン号事件においては流出油量が莫大であったことと他の適切な処理方法が検討されていなかったため、流出油処理剤による処理方法が最も有力な手段として行なわれたようである。

そこで本稿はトリー・キャニオン号事件における流出

油処理剤の利用状態、わが国における流出油処理剤の現況などについて紹介することにする。

2 トリー・キャニオン号事件における流出油の乳化処理¹⁾

1967 年 3 月 18 日約 12 万 t のクェート原油を載せたトリー・キャニオン号は英国コンウォール沖でいわゆる「七つ岩」(Seven stones reef) に坐礁した。

船底の 3/4 以上が岩礁に乗り上げ、事故後搭載油の放出および破口よりの流出で数時間後に 3 万 t、1 週間後に計 5 万 t の油が流出したとされている。ついで 26 日波浪による船体の破損時にさらに 5 万 t の油が流出し、残る 2 万 t の油の油害を防止するために船体の一部を爆破炎上させたものである。

事故発生と同時に英海軍はすでに艦艇のタンク清掃用または建造物洗浄用として保有していた処理剤（ガムレン）と散布機を準備して 4 hr 後に現場に到着したという。もちろん処理剤の保有量は第 1 日目で消費しつくされ、急遽処理剤を大量に発注した。そして 4 月 6 日迄に使用された処理剤は表-1 に示すとおりであり、さらに 4 月 17 日迄に 50 万ガロンが沿岸各地で用いられ、全作業で合計 250 万ガロンの処理剤が散布された。

表-1

品 名	活 性 剤 含 量 (%)	溶剤中の芳香族化合物 (%)	消費量 (1000 gallons)		
			海 上	海 岸	合 計
BP 1002	20	66	250	540	790
Dasic	25	多	180	400	580
Gamlen	30	24	36	75	111
Dutch	—	—	66	—	66
Atlas	30	8	5	45	50
Petrofina	8	15	15	34	49
Basol	15	82	4	44	48
Gramos	—	—	25	20	45
その他	—	—	11	6	17

散布船体は各団体よりチャーターされ、最高 42 隻まで使用され内 29 隻は沖合 13 隻は海浜で作業したが 1 日休みの 2 日作業という計画で 1 日では 25 隻がか動した。

ワーレンスプリング研究所の初期の実験では流出油を処理するのに油に対して約 1/4 量の処理剤を必要としており、コーニッシュ海岸に接近した油は主として坐礁当初の 5 万 t の流出油であり、その約 1/3 は漂流中に気化したり自然に乳化散失したものと判断され、約 70 万ガロンすなわち 2.5 万 t の処理剤ではば 15,000 t の流出油が処理され、多分残る 2 万 t 足らずが海岸に漂着したものと推定されている。

海上における処理剤の散布による流出油の処理効果はしばしば航空機により観察され、散布船が厚い油層面にはっきり航跡を残しており、その処理効果の良いことを報告しているが、著者らの考えでは後述するようにこれは必ずしも処理効果とは結びつかないと思う。

しかも流出油面は時々刻々また場所によりその油層の厚さが変化するため適正に処理剤を散布することは困難であったようである。

海岸線に漂着した油についても処理剤は使用されたが、漂着した油は約 80% の水を含んだチョコレート状の塊りであり、処理剤を散布しても薬剤が塊中に浸透せず、したがって乳化分散されず、その処理には困難をきわめた。砂浜では地下 12 in 迄油が浸透しており、これらは工兵隊を動員して砂を掘り起こして処理剤で洗浄したという。

以上がトリー・キャニオン号事件における処理剤の利用状況であるが、前述のとおり事情で当時としては、この方法が一応効果の良い方法であったと英政府は報じている。

3 市販流出油処理剤の性能試験²⁾

市販の流出油処理剤は非イオン界面活性剤を希釈剤として石油系炭化水素に溶解したもので、その詳細な組成については各社とも発表していない。現在、わが国で 10 数社が計 20 種以上の処理剤を市販しており、その流出油処理能については統一した試験がなされていない。その意味で著者らは市販品 16 種（内外国製品 4）について、各処理剤の乳化分散能などについて検討した。

3.1 処理剤および使用油

検討の対象とした市販処理剤はいずれも昭和 43 年 3 ～5 月に入手したもの 16 種であり、以下 ABC…で記載した。使用油はキュート原油、A 重油および C 重油で、以後処理剤混合油と称するのは原、重油に一定濃度で処理剤を混合したものである。

なお、海水 1 は食塩 3% 溶液、海水 2 は JIS K 2510 による人工海水であり、実験時の水温はいずれも 20 ±

1°C で行なった。

3.2 処理剤の分留試験および pH

処理剤はいずれも淡黄色ないしは茶色の油状液であり、その比重は 0.85～1.0 で、15 mmHg 減圧蒸留した結果 200°C 迄の留分は 60～85% であった。

処理剤の濃度を 1% とした水混合液の pH は 20°C で 4～10.5 と測定された。

3.3 乳化分散に要する処理剤量

500 ml のビーカーに海水 1 を 300 ml 入れ、各種濃度の処理剤混合油 0.25 ml を静かに水面に浮上させたのち、ジャーテスターで 100 rpm で 10 min かきまぜ油が乳化分散し始めるときおよび完全に乳化分散するときの処理剤の濃度を調べた結果、表-2 の通りであった。G、J は他の処理剤とかなり性質が異なり、とくに J は親水性が著しく大きいため原、重油とは一様に混合しなかった。

3.4 拡散性能

径 30 cm のさらに海水 1 を 300 ml 入れ処理剤混合油（20% 処理剤濃度）1 滴を水面上 3 cm より滴下して油の拡散状態を観察した結果を表-3 に示す。この結果原油に対してはその差が顕著ではないが C 重油については乳化分散するにはかなりの時間を要するのに反して、油膜のまま拡散する速度は著しく大きい。そして処理剤の性能として乳化分散型と表面拡散型とに大別される。

3.5 乳化分散油の経時変化と処理剤の最適使用量

処理剤により乳化分散された油の安定性を検討するた

表-2

処理剤	分散し始めるときの 処理剤の濃度(%)	完全に分散するに必要 な処理剤濃度(%)	使用油
A	10	20	A 重油
B	10	20	
C	10	20	
D	10	20	
E	10	20	
F	5	20	
G	20	×	
H	15	20	
I	15	20	
J	××	××	
A	10	15	C 重油
B	5	15	
C	5	20	
D	5	20	
E	10	20	
F	5	20	
G	20	×	
H	15	30	
I	15	20	
J	××	××	

× 分散不充分 ×× ぜんぜん分散せず

表-3

処理剤	分散時間 (sec)	分散状態	使用油	処理剤	分散時間 (sec)	分散状態	使用油
A	10	27 小粒状	C重油	A	15	4 微粒状	原油
	20	87 微粒状	"		20	3 "	"
B	10	10 小粒状	"	B	15	7 小粒状	"
	20	17 微粒状	"		20	6 "	"
C	10	7 油膜状	"	C	15	8 "	"
	20	26 微粒状	"		20	7 "	"
D	10	8 油膜	"	D	15	3 小円状	"
	20	8 "	"		20	3 "	"
E	10	2 "	"	E	15	3 微粒状	"
	20	11 油膜一部小粒状	"		20	3 "	"
F	10	8 油膜	"	F	15	7 "	"
	20	9 油膜一部小粒状	"		20	7 "	"
G	10	2 油膜	"	H	15	4 油膜	"
	20	8 "	"	G	15	3 網状	"
H	10	2 "	"		20	4 "	"
	20	2 "	"	I	15	3 小円状	"
I	10	2 "	"		20	3 "	"
	20	7 小粒状	"	J	15	2 小粒状	"
J	10	4 油膜	"		20	2 "	"
	20	4 "	"				

めにつぎの試験を行なった。すなわち、径 3.5 cm 長さ 15 cm の分液漏斗に海水 1 を 100 ml 入れ、これに処理剤混合油 0.15 ml を加え 5 min 200 rpm で振とうし、静止後一定時間放置し、油濁層を 517 m μ の波長で比濁した結果を図-1～図-4 に示す。この結果をみると処理剤の濃度、対称油の組成より影響されるが、大約して処理剤の最適濃度はつぎの通りである。

図-1

図-2

図-4

C重油に対していずれも 20%，原油 A 重油に対しては A は約 15%，CDI は約 20%，BEFGH は約 30% と判断され、J についてはこの結果より断定し兼ねる。

3-6 処理剤の油乳化率および散布方法

処理された油の何%が乳化されているかを判断するため、50 ml の径 3 cm 長さ 10 cm の分液漏斗に約 50 ml の海水 2 を入れ、これに A 重油の場合 2 ml，C 重油の場合 1 ml の処理剤混合油（処理剤濃度はいずれも 20%）を加え、200 rpm で 1 min 振とうし、30 min または 60 min 後水層を一定量取り出し、クロロホルムで抽出クロロホルム層を 655 m μ の波長で比色して乳化乳分を測定し乳化率を計算した結果を表-4 に示す。

一方、処理剤の散布法として処理剤を海水と混合して散布する方法が採用される場合があるので、この散布法に似た実験として、前記の分液漏斗に海水 2 を 40 ml 入れ、油（A 重油のときは 2 ml，C 重油のときは 1 ml）を

図-3

表-4

処理剤	放置時間 (sec)	乳化された油(%)		処理剤	放置時間 (sec)	乳化された油(%)	
		A 重油	C 重油			A 重油	C 重油
A	30	81.5	76.3	I	30	80.0	75.5
	60	78.5	72.5		60	76.0	61.8
B	30	70.0	63.3	J	30	66.0	38.8
	60	46.0	58.3		60	66.0	28.8
C	30	83.5	76.3	K	30	40.0	49.0
	60	74.5	77.5		60	25.0	41.0
D	30	74.0	73.0	L	30	32.5	31.3
	60	61.5	73.0		60	31.5	23.3
E	30	79.0	70.8	M	30	62.0	67.5
	60	78.0	73.8		60	46.0	44.3
F	30	58.5	73.0	N	30	81.0	80.8
	60	41.0	54.3		60	72.5	51.3
G	30	58.5	50.0	O	30	70.0	85.0
	60	58.5	43.8		60	32.5	70.0
H	30	83.5	43.8	P	30	80.0	68.3
	60	39.0	—		60	65.5	48.3

表-5

処理剤	放置時間 (sec)	乳化された油(%)		処理剤	放置時間 (sec)	乳化された油(%)	
		A 重油	C 重油			A 重油	C 重油
A	30	84.0	45.0	I	30	45.0	35.0
B	—	—	—	J	"	94.0	63.0
C	30	82.0	20.0	K	"	13.0	10.0
D	"	40.0	15.0	L	"	26.0	—
E	"	44.0	15.0	M	"	50.0	35.0
F	"	29.0	40.0	N	"	73.0	43.0
G	"	20.0	10.0	O	"	66.0	21.0
H	"	—	5.0	P	"	55.0	9.0

添加し、ついで海水2に5%の処理剤を混合したもの8mlを加え、1min 200rpmで振とうし、30minまたは60min放置後上記と同じ方法で油の乳化率を算出した結果を表-5に示す。

表-4、5の結果よりC重油の場合海水混合散布による乳化率は著しく低下しているか、Jのみは例外であり逆の現象を示している。

そのほか乳化分散した油のクリーミングないしは安定度などについても検討したが、その結果については割愛する。

以上はいずれも市販処理剤の使用面からみた表面的現象を実験室的に検討したものであり、ここに現われた傾向は実際の海上実験においても同様の傾向が体験されたものであり、海上実験における体験と上述の諸結果を総括するとつぎの通りである。

1) 処理剤は大約して乳化分散型と表面拡散型に分けられ、後者はおそらく前者に比べて高いHLBのものである。

2) 表面拡散型のものは概して乳化分散能が小さく、

実際海上で使用した場合、2に記したように散布地域には青い海が望みられるが、接近して観察すると油は乳化分散されていない。したがって、湾内のように半閉鎖された海域においては常識的に乳化分散型のものを用いなくてはならない。

3) 散布適量は3・5に示した通りであり、散布方法として多くの処理剤は直接散布した後、船舶の推進機でかきまぜる方式を採用すべきである。

4 処理剤の毒性

トリ-・キャニオン号事件において用いられた処理剤は、最終的には深さ10ft、20マイル平方に希釈され1ppm以下の濃度になり、魚貝類などの海産資源には悪影響を与えなかったとされている¹⁾。しかし、ある時期にはかなりの濃度で存在し、現に多くの海鳥がそのために死滅している。当時用いた処理剤の対魚貝類に対する毒性については表-6のように報告されている¹⁾。

一方、わが国においても播磨灘において流出油処理剤による貝類の死滅が報ぜられて以来³⁾、流出油事故において処理剤を散布することを嫌

表-6

処理剤	供試動物	半数以上致死する濃度 (ppm)		
		試験時間		
		1 hr	8 hr	48 hr
BP 1002	cockle	3,300	250	81
	shrimp	32	3	6
	Lobster	200	20	45
polyclens	cockle	10,500	800	70
	shrimp	50	12	16
gamlen	cockle	12,000	890	16
	shrimp	90	7	9
cleansol	cockle			19
Esslevene	cockle			25

う傾向が各地の漁民の間に認められている。

いま流出油自体の魚貝類に対する毒性はつぎのように報告されている⁴⁾。

	供試魚	致死濃度 (ppm)	
		止水式	流れ式
原油 (分散状態で)	ハゼ	25	10
	ボラ	22	8
燈油 (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

そして市販処理剤のかかる毒性については、日本海難防止協会より東大および東海地区水産試験所に依頼して詳細に検討中であるが、著者らが JIS K 0102 工業廃水の対魚類急性毒試験法に準じて、金魚 (当才魚体長約 3 cm) を供試魚として 15 ppm の濃度で 24 hr 後の生存数を記録した結果 表-7 の通りであり、外国品の表面拡散型のものは毒性が低い傾向を示している。

したがって、著者らは低毒性の処理剤 (致死濃度 50 ppm 以上を目標としている) の開発に留意しているが、現在のところ毒性の検討結果はつぎの通りである。

表-7

O.S.D.	最初の水の状態		生 存 魚 数			
	pH	溶存酸素 (ppm)	2 hr	4 hr	6 hr	24 hr
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	8.6	10	10	10	7

1) 界面活性剤自体の毒性は一般にエステル型のものはいずれも 100 ppm 以上であるが、エーテル型のものはエチレンオキシドの付加モル数が少ないとき毒性が強く、10 個以上になると毒性が低下する。アルカノールアミド系のものは毒性が強い。

2) 希釈溶剤の毒性については、芳香族炭化水素はなるほど重油の粘度低下能は大きい毒性が大きく、この点 表-1 に示した処理剤の芳香族溶剤の含量が大きいことは疑問である。アルコール類は低級のもの毒性が少ないが、高級アルコールは毒性が大きい。

一方、一般的に毒性が大きいと考えられている塩化炭化水素中、メチレンクロリド、ジクロロエタン、ジクロルプロパンは案外に毒性が小さい (50~100 ppm)。しかも重油の粘度低下能は脂肪族炭化水素に比べて比較にならず良好であり、流出油処理剤の希釈剤として検討されるべきであろう⁵⁾。

5 お わ り に

以上、界面活性剤を利用した流出油処理剤の現状について述べたが、初めに記載したように現在のところ流出油処理対策技術研究が浅いために、流出油事故が起これば安易に処理剤による乳化分散処理が行なわれており、ために処理剤の消費量は年間約 3,000 t と概算され、処理剤メーカーも約 20 社の多きを数えている。

一方、これらの処理剤の消費団体としては、海上保安庁をはじめ各船舶会社および石油コンビナート管理者などであり、実際これらの消費者側においては、処理剤の購入に当たってその品種の選定に迷う場合が考えられ、この意味において流出油処理剤の規準としてたとえば外観、色調、比重、粘度、引火点、油に対する分散能、分散油の安定性、魚貝類に対する毒性などの項目を設けて、規格化することが好ましく、現に米海軍においてはこの規格が存在する⁶⁾。そしてこのような規準を設けることによりさらに高性能の処理剤の開発が行なわれるのではないかと思われる。

(昭和 44 年 3 月 24 日受理)

文 献

- 1) The Torrey Canyon. London; Her Majesty's Stationery Office (1967)
- 2) 本田, 近藤, 大工試季報, **19**, 209 (1968)
- 3) 朝日新聞, 昭和 43 年 8 月 27 日夕刊 (大阪)
- 4) 科学と工業, **20** (4), 73
- 5) 特願 昭 41-007562
- 6) Military specification solvent-emulsifier, oil slick Mils-22864 (SPIPS) 1966