

船舶から発生する有害揮発性ガスによる 複合汚染の低減に関する研究

間島 隆博^{*}、蒲生 昌志^{**}、岡西 茂実^{***}、宮田 修^{*}
上田 浩一^{*}、山之内 博^{*}、柴田 清^{*}

Study on Reduction of Pollution by Emission Gas of Harmful Volatile Cargoes During Marine Vessel Transfer Operation

by

Takahiro MAJIMA, Masashi GAMO, Shigemi OKANISHI, Osamu MIYATA,
Koichi UEDA, Hiroshi YAMANOUCHI and Kiyoshi SHIBATA

Abstract

IMO (International Maritime Organization) recognized that chronic exposure to benzene vapor in air may cause leukemia even if the concentration is very low, such as a few parts per million. Chemical tankers in Japan, however, transport various kinds of chemical substances over 15 million tons per year. Not only benzene but also other chemicals transported by marine vessels have adverse effects to the human health condition.

Considering this background, the purpose of this report is to evaluate the emission amount of the cargo vapors and the health risks posed by the exposure, and to pursue the possibility of a vapor recovery system. To achieve the purpose, we conducted a research composed of following three sub-themes. The first one is to make clear the pollution level on chemical tankers by conducting field measurements. We collected working environmental concentration, exposure concentration of tanker crews and emission concentration during loading operation. The second is evaluation of pollution level by a human health risk analysis with LLE (Loss of Life Expectancy). We computed LLEs of seven typical chemical substances transported as cargoes in Japan and summarized in the form of a “risk ranking” for tanker crews. The third is to collect fundamental data to develop an air pollution control system recovering the vapor gas discharged from cargo tank during tank cleaning or gas free operation.

^{*} 海上技術安全研究所 環境・エネルギー研究領域

^{**} 産業技術総合研究所 化学物質リスク管理研究センター

^{***} 出光エンジニアリング株式会社 事業部 商品開発課

原稿受付 平成 年 月 日

審査済 平成 年 月 日

目 次

1. はじめに	2
2. 汚染レベルの把握	3
2. 1 作業環境濃度	4
2. 2 乗組員の曝露濃度	7
2. 3 計算モデルによる排出量予測	10
2. 3. 1 積み荷役の排出量	10
2. 3. 2 揚げ荷役後の船内残留量	12
2. 3. 2. 1 タンク内のガス残留量	12
2. 3. 2. 2 タンク内の液体残留量	13
2. 3. 2. 3 配管内の液体残留量	14
2. 3. 3 排出量の解析	16
2. 3. 3. 1 積み荷役時	16
2. 3. 3. 2 揚げ荷役時	16
2. 4 陸上への影響	17
2. 4. 1 東京湾の排出量推定	17
2. 4. 2 クリーニング作業	17
2. 4. 3 大気拡散解析	18
2. 5 汚染レベルの把握、まとめ	19
3. 健康リスク解析	20
3. 1 損失余命計算モデル	20
3. 1. 1 損失余命	20
3. 1. 2 曝露と死亡率 λ の関係	21
3. 1. 2. 1 発がん性物質の場合	21
3. 1. 2. 2 非発がん性物質の場合	21
3. 2 損失余命の解析	22
3. 2. 1 曝露濃度データがある場合	23
3. 2. 2 曝露濃度の推定と損失余命解析	23
3. 3 健康リスク解析のまとめ	24
4. 船舶搭載型、揮発性ガス排出低減化装置	25
4. 1 設計方針	25
4. 2 圧力上昇	25
4. 2. 1 既存配管による圧力上昇	25
4. 2. 2 吸着塔による圧力上昇	25
4. 3 吸着、脱着性能の把握	27
4. 3. 1 吸着性能	27
4. 3. 1. 1 定常濃度の実験	27
4. 3. 1. 2 非定常濃度の実験	28
4. 3. 2 脱着性能（単一吸着塔）	29
4. 3. 2. 1 実験手順	30
4. 3. 2. 2 実験結果	30
4. 3. 3 多塔式システムの脱着性能	31
4. 3. 3. 1 実験手順	31
4. 3. 3. 2 実験結果	32
4. 4 揮発性ガス排出低減化装置のまとめ	33
5. まとめ	33
謝辞	33
参考文献	33
研究発表等	35

1. はじめに

国際海事機関（IMO）はタンカー乗組員への健康被害を憂慮し、ベンゼンを0.5%以上含む物質を輸送する船上でTWA(Time Weighted Average)が1(ppm)、STEL(Short Term Exposure Limit)が5(ppm)を越える場合、マスクなどの保護具を装着するよう勧告している。我が国において、ケミカルタンカーは多品目の化学物質を大量に輸送しており、その中にはベンゼンをはじめ健康に悪影響を及ぼす物質が多数含まれる。そのため輸送に従事する乗組員や岸壁での作業員、周辺住民への化学物質曝露による健康影響が懸念される。輸送作業中に船内で蒸発した化学物質の一部は、船舶から排出・漏洩し、環境が汚染される。その環境中で活動する乗組員は主に呼吸により化学物質に曝露される。ケミカルタンカーの輸送品目は多種であり、輸送物質ごとに健康影響の種類や程度が異なる。これら化学物質に多様に曝露される乗組員のトータルの健康影響を予防的観点から評価し、対策を立て、管理する必要がある。

本研究テーマの目的は、ケミカルタンカーからの化学物質排出に起因する汚染レベルを、ある1物質に限定せず複合的に把握、解明し、その結果を受けて健康影響リスク評価を実施するとともに、タンカーからの化学物質排出抑制技術を確立することである。この目的に則して本研究テーマは以下の3つの研究要素から構成される。

- (1) 現状の汚染レベルの把握(濃度、排出量推定計算モデルの開発含む)
- (2) 健康影響リスク評価
- (3) 船舶搭載型、揮発性ガス排出低減化装置開発のための基礎データ収集

それぞれの研究要素の関係と研究の流れを図1に示す。

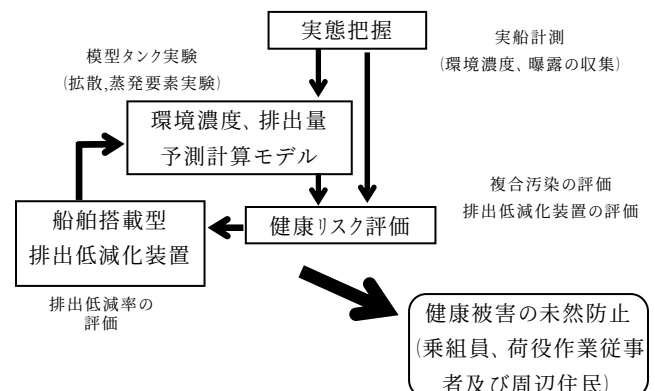


図1 研究の流れ

なお、本報告内で解析したすべての化学物質は常温で液体であるが、揮発性有機化合物と称される化学物質である。

2. 汚染レベルの把握

平成13年の統計データによると、我が国の内航ケミカルタンカーによる化学物質の海上輸送品目数は160、年間輸送量1,500万トン、年間航海数25,000回、ケミカルタンカー数260隻、航海あたりの積み荷量は500～1,000トンである。最近数年間、データは大きく変動していないが、総輸送量は減少傾向にある。

平成10年から13年までの4年間の貨物別の年平均航海数と年平均輸送量¹⁾を図2-1に示す。キシレン、ベンゼン、スチレンの3品目は特に大量、頻繁に輸送されており、それぞれ年間航海数1,500回を超え、年間輸送量は100万トン以上である。出荷地および受荷地は全国の沿岸地域に広く分布しており、主たる海上輸送路は太平洋沿岸と瀬戸内海である。

船毎の輸送品目は船により大きく異なり、特定の物質のみを輸送する専用船、品目があまり変化しない船、かなり変化する船と多様である。

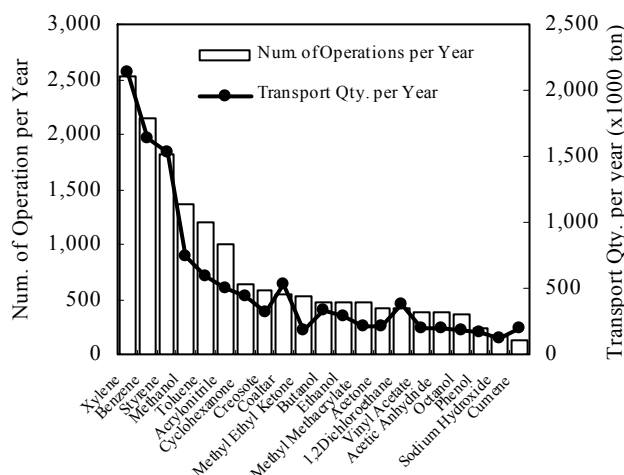


図2-1 化学物質の国内年間海上輸送量と航海数

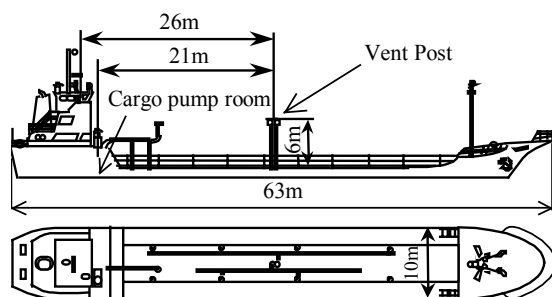


図2-2 499GT 内航ケミカルタンカー

図2-2には国内の代表的なケミカルタンカーである、499GT船の概要図を示す。このクラスのタンカーでは左舷、右舷にそれぞれ1つ、船長方向に4つ、計8つの貨物タンクを有し、合計で1,300kL程度の貨物を積載できる能力を持つ。ここで報告する化学物質の海上輸送で利用されるケミカルタンカーの構造、設備や基本的作業手順に大きな違いはなく、図2-3に示す、積み荷役、航海、揚げ荷役、タンククリーニングの各作業から成る輸送サイクルを繰り返して貨物が輸送される。

図2-3の積み込み作業では、化学物質は陸上の貯液タンクから陸上のポンプによって固定配管を通して船の貨物タンクに移送される。移送中の貨物タンクからガスが排出され、配管切り離し時にガス、液体の漏れが起こる。航海は貨物の海上輸送作業であり、輸送中、貨物タンクからガス漏れが起こる。揚げ荷役では、船内ポンプにより貨物タンクから陸上の貯液タンクに固定配管を通して移送され、タンク内貨物の残量の確認、配管切り離し時にガス、液体の漏れが起こる。タンククリーニングでは揚げ荷役後、貨物タンク内、あるいは配管内に残留した化学物質の通風清浄を行い（船によっては水洗浄後に通風乾燥を行う）、次に積み込む化学物質との混合による品質低下を防ぐ目的で行われる。これらの作業中、大気へ漏出、排出されるガスにより汚染された空気を呼吸することで乗組員は化学物質に曝露される。平均的な船の年間航海数は約120回、乗組員年間航海数は約90回である。

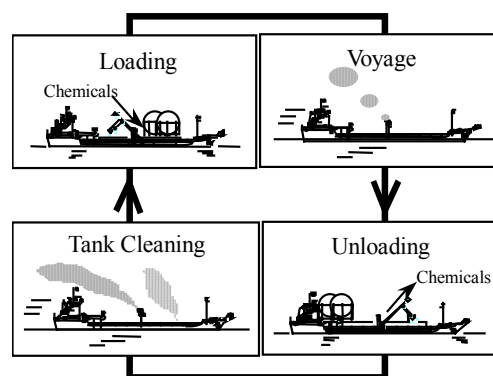


図2-3 ケミカルタンカーの輸送サイクル

本研究では汚染レベルを把握すべく、船上の環境濃度、乗組員の曝露濃度を実船計測により収集した。また、海上輸送される多品目の化学物質をすべて計測することは困難であるため、物理化学

的諸性質を考慮した計算モデルを作成して補足した。
以下では実船計測の調査結果と計算モデルによる排出量の予測結果、さらにベンゼンについては関東地方の拡散解析結果についても記述する。

2.1 作業環境濃度

作業環境濃度の計測手法は、キャニスターによるガス採取²⁾を行った。計測期間は図2-3に示す輸送サイクルを構成する各作業（積み荷役、航海、揚げ荷役、タンク洗浄）に分離し、図2-2に示す甲板を代表するベントポストの付近、居住区（食堂）及びポンプルーム内の3ヶ所にキャニスターを設置した。採取されたガスは、後にガスクロマトグラフ質量分析法（GC-MS）により物質の同定およびその濃度が分析される。よって、ここで示す濃度は各作業中の時間平均濃度である。作業環境濃度ではベンゼン、トルエン、キシレン輸送船を対象に計測を行った。ここでキシレンとはo-,m-,p-キシレンとエチルベンゼンが含まれる混合キシレンである。以降のキシレン濃度は3つのキシレン異性体の合計値を表している。

表2-1(a) 環境濃度計測データ (ベンゼン)

船舶ID	総ト	積載量(トン)	作業 ^(*)	気温(°C)	濃度(ppm)	作業時間(分)	計測場所 ^(**)
A-BZ	499	1000	LO	16-24	0.01	210	M
					0.13	210	P
					0.14	210	D
B-BZ	344	500	UL	21-24	0.03	90	M
					0.13	90	P
					0.04	90	D
		CL	N.A.		2.60	300	M
					10.00	300	P
					1.60	300	D
		500	UL	18.5	0.17	90	M
					2.60	90	P
					1.90	90	D
		CL	N.A.		2.90	220	M
					7.30	220	P
					38.00	220	D
C-BZ	499	1000	LO	30	0.01	180	M
					0.55	180	P
					0.00	180	D
			VO	28	0.03	70	M
					0.46	70	P
					0.18	70	D
			UL	31	0.01	165	M
					0.08	165	P
					0.34	165	D
D-BZ	499	1000	VO	23-30	0.01	1800	M
					0.02	1800	P
					0.07	1800	D

表2-1(a) 環境濃度計測データ (ベンゼン, 続き)

船舶ID	総ト	積載量(トン)	作業 ^(*)	気温(°C)	濃度(ppm)	作業時間(分)	計測場所 ^(**)
E-BZ	499	1000	CL	23	0.21	240	M
					5.80	240	P
					2.80	240	D
		500	VO	22-24	0.03	1075	M
					0.16	1075	P
F-BZ	489	500	LO	10	0.01	94	M
					0.14	94	P
					0.09	94	D
G-BZ	498	1000	LO	10	1.78	180	M
					0.25	180	P
					0.04	180	D
H-BZ	498	1000	UL	30	0.02	150	M
					9.60	150	P
					0.01	150	D
			CL	30	0.20	330	M
					0.51	330	P
					8.30	330	D
I-BZ	499	500	LO	31.5	0.01	90	M
					0.003	90	P
					0.01	90	D
			VO	31.5	0.02	135	M
					0.95	135	P
					0.03	135	D
			UL	31.5	0.04	110	M
					3.10	110	P
					0.10	110	D
J-BZ	263	500	LO	32	0.08	135	M
					0.08	135	P
					0.01	135	D
			VO	25	0.01	120	M
					0.01	120	P
					0.32	120	D
K-BZ		1000	LO	16	0.14	180	M
					0.24	180	P
					0.11	180	D

*1) LO:積み荷役, VO:航海, UL:揚げ荷役, CL:タンククリーニング(乾燥作業含む)
*2) M: 居住区(食堂), P: ポンプ室, D: 曝露甲板

表2-1(b) 環境濃度計測データ (トルエン)

船舶ID	総ト	積載量(トン)	作業 ^(*)	気温(°C)	濃度(ppm)	作業時間(分)	計測場所 ^(**)
A-TL	401	260	LO	12	0.080	149	M
					0.034	142	P
					0.13	125	D
		260	VO	12	0.023	217	M
					0.071	217	P
					0.034	217	D

表2-1(b) 環境濃度計測データ (トルエン, 続き)

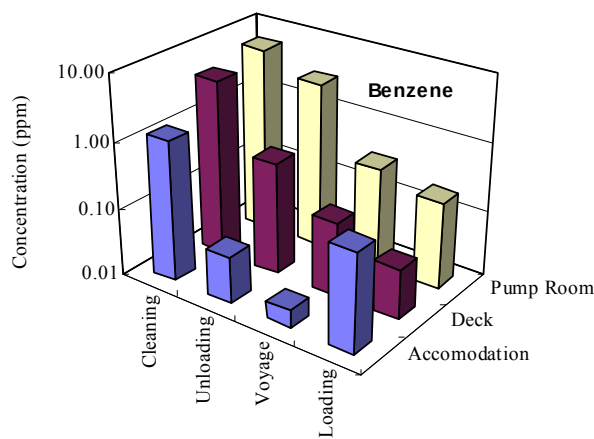
船舶ID	総トン	積載量(トン)	作業 ^{(*)1}	気温(℃)	濃度(ppm)	作業時間(分)	計測場所 ^{(*)2}
B-TL	498	350	LO	24	0.006	120	M
					0.008	120	P
					0.009	120	D
C-TL	499	500	LO	20	0.002	142	M
					0.005	144	P
					0.005	144	D
		500	VO	20	0.022	101	M
					0.030	101	P
					0.128	101	D
D-TL	355	150	UL	13.5	0.016	53	M
					0.52	53	P
					1.6	53	D
E-TL	434	500	UL	16	0.28	123	M
					0.35	123	P
					0.21	123	D
		500	CL	N.A.	0.30	884	M
					870	884	P
					0.41	884	D
F-TL	498	500	CL	10	0.19	915	M
					8.0	915	P
					0.94	915	D

*1) LO:積み荷役, VO:航海, UL:揚げ荷役, CL:タンククリーニング(乾燥作業含む)
 *2) M: 居住区(食堂), P: ポンプ室, D: 曝露甲板

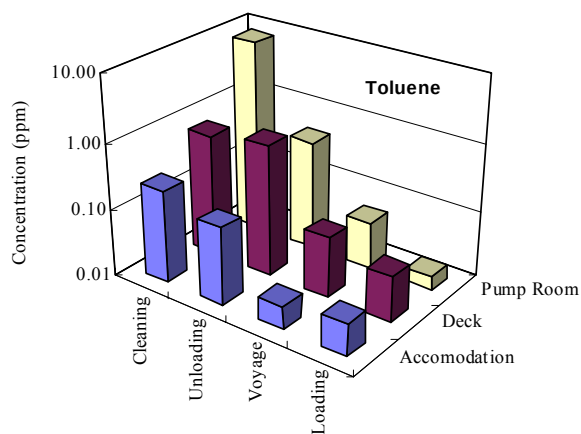
表2-1(c) 環境濃度計測データ (キシレン, 続き)

D-XY	749	1000	CL	5.5	0.16	535	M
					53.0	535	P
					3.49	535	D
E-XY	498	800	CL	10	0.14	790	M
					2.59	790	P
					4.80	790	D
F-XY	699	1500	CL	12	1.20	570	M
					3.20	570	P
					3.80	570	D

*1) LO:積み荷役, VO:航海, UL:揚げ荷役, CL:タンククリーニング(乾燥作業含む)
 *2) M: 居住区(食堂), P: ポンプ室, D: 曝露甲板



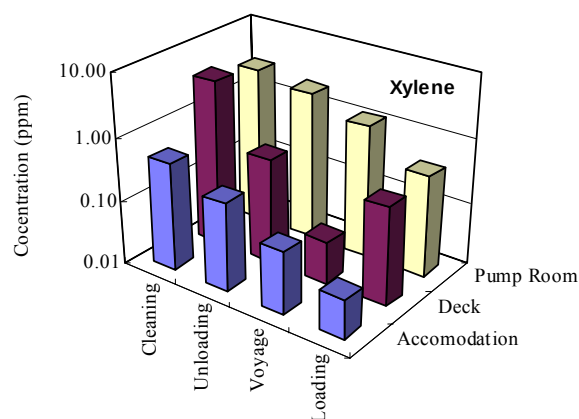
(a) ベンゼン



(b) トルエン

表2-1(c) 環境濃度計測データ (キシレン)

船舶ID	総トン	積載量(トン)	作業 ^{(*)1}	気温(℃)	濃度(ppm)	作業時間(分)	計測場所 ^{(*)2}
A-XY	699	500	LO	27.4	0.05	120	M
					0.15	120	P
					0.00	120	D
B-XY	464	500	LO	25	0.04	120	M
					0.97	120	P
					1.01	120	D
		500	VO	25	0.15	132	M
					2.40	132	P
					0.02	132	D
		880	UL	27	0.24	95	M
					1.16	95	P
					0.39	93	D
C-XY	401	130	LO	12	0.25	105	M
					3.18	105	P
					0.53	105	D
		130	VO	12	0.03	149	M
					0.06	142	P
					0.03	125	D
					0.04	217	M
					0.04	217	P
					0.08	217	D



(c) キシレン
図2-4 船上環境濃度

各物質とも、夏から冬にかけて計測を行い、表2-1に示すようにベンゼンでは11隻、21作業、63検体、トルエンでは6隻、9作業、27検体、キシレンでは6隻、10作業、30検体のデータが得られている。なお、表中の気温は作業が長くなると変化が大きくなり、正確な値ではないため、参考までに示した。

得られた計測データを作業別、場所別にまとめて算術平均を取った結果を図2-4に示す。なお、各物質で、タンククリーニング中に甲板上やポンプルームで記録された平均濃度と桁違いに異なる高濃度データは液体の飛沫などの吸入による異常値と判断して図2-4を作成する過程で除外されている。図より、作業別に見てみるとタンククリーニング中の環境濃度が大きな値を示し、積み込み作業あるいは輸送航海作業が比較的小さな濃度である。また、場所別に見てみるとポンプルームが高く、居住区が小さな値となる。これらの定性的傾向は3物質に共通している。まとめると、タンククリーニング中は他の作業と比較して1桁程度大きな環境濃度となり、居住区内の環境濃度は他の場所と比較して1桁程度低くなる。

次に、図2-4の濃度を3つの場所に対して算術平均をとってまとめ、作業別の濃度として表すと図2-5のようになる。この図からも、物質によらず、タンククリーニング中の濃度が大きく、積み荷役、航海中の濃度が低いことが確認できる。また、図2-6は各作業の平均時間である。貨物の出荷先により航海時間は大きく変化し、船長や荷主、次の輸送物質などによりタンククリーニング（乾燥作業含む）にかかる時間も変化する。一方、積み荷役、揚げ荷役の時間はポンプ能力で決まり、どの事業所、船舶とも同等なポンプを利用し、安全移送速度内で運転されていることから、同じような作業時間になる。

図2-5の各作業別濃度を図2-6で示される各作業時間で重み付けを行った1輸送サイクルの作業環境濃度として計算してみる。この濃度はケミカルタンカー上の作業環境濃度の代表値として考えることができる。この結果、トルエン輸送船は2.1ppm、キシレン輸送船は1.7ppm、ベンゼン輸送船は1.1ppmとなった。オーダーとしてみればどの物質に関しても、1ppm程度の濃度となっている。各物質の20℃における蒸気圧と上記濃度の関係を表すと、図2-7が得られる。キシレンとベンゼンの蒸気圧には1桁程度の差があるものの、作業環境濃度はかならずしも蒸気圧によらない結果となった。

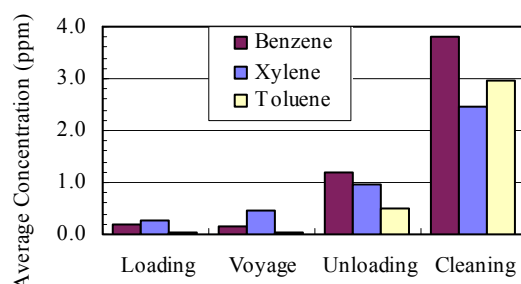


図2-5 作業別環境濃度の比較

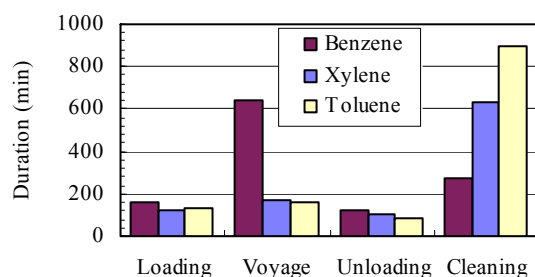


図2-6 各作業時間の比較

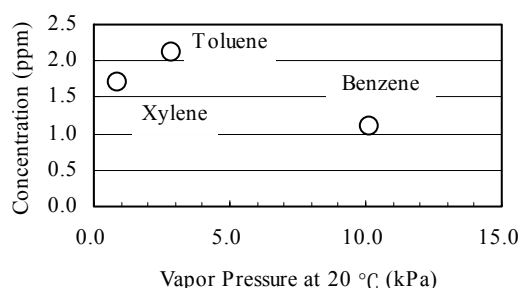


図2-7 蒸気圧と船上の作業環境濃度

この理由について考察を加えると、以下のようになる。船上の環境濃度はタンククリーニング中の濃度が支配的である。このタンククリーニングで排出される物質は、揚げ荷役後にタンク内、配管内で残留した成分であり、残留量は物質に大きく依存しない（理由は2.3.2に記載されている通り、残留量に影響する物理的な物性値が物質により大きく変化しないことによる。）。一方、タンククリーニングは、物質によらず、揚げ荷役が終了し港域外へ航行した時点から始まり、できる限り長時間継続して排出、乾燥を行う。よって、排出量が物質によらず変化なく、作業時間、すなわち計測時間も物質によらず一定であれば、時間平均濃度も変化が少なくなるはずである。

2.2 乗組員の曝露濃度

作業環境濃度はケミカルタンカー上の場所の濃度であり、その濃度は1輸送サイクルの平均で見ると物質による差は大きくなく、図2-7から1ppmのオーダーであることが分かった。つぎに、この環境中で活動するケミカルタンカー乗組員の曝露濃度の計測結果について記述する。

計測方法は、積み込み作業開始からタンククリーニング（通風乾燥も含む）が終了するまで、写真1のパッシブサンプラー（3M、有機ガスモニター、#3500、#3520）を乗組員の襟元に付けて、図2-3で示される1輸送サイクル中の時間平均濃度としてデータを収集した。曝露濃度の計測対象は、ベンゼン、トルエン、キシレン、スチレン、アクリロニトリル輸送船である。



写真1 有機ガスモニター、3M #3500 (左) 及び #3520 (右)

表2-2(a)～(e)に計測した全データを示す。ベンゼンで11隻、12輸送サイクル、64名、アクリロニトリルは5隻、6輸送サイクル、36名、キシレンは6隻、8輸送サイクル、35名、トルエンは8隻、8輸送サイクル、37名、スチレンは6隻、6輸送サイクル、33名のデータが得られた。いくつかのデータでは1輸送サイクルが2日を越えている場合もある。この場合、長期計測

に適したパッシブサンプラー、#3520でも保証できる計測時間を越えているが、分析された濃度から活性炭吸着による捕集を原理とするパッシブサンプラーが破過に至らない程度の低濃度であったと判断し、解析データに用いることとした。また、キシレン濃度は作業環境濃度と同様、混合キシレン中のキシレン異性体濃度の和である。これらのデータを曝露濃度の頻度分布として、図2-8に示す。一般的に、曝露濃度分布は対数正規分布となり、タンカー乗組員の曝露濃度もこの分布に従う。図2-8と表2-3では、各物質の対数正規分布の標準偏差 σ を計算し、幾何平均値（中央値）から 2σ を越える範囲のデータは除外して示している。

表2-2(a) 曝露濃度計測データ (ベンゼン)

船舶 ID	総トン	計測月	計測時間 (分)	曝露濃度 (ppm)
A-BZ	498	Jul.	454	0.1
			365	0.6
			360	0.7
			360	0.03
			360	9.9
			220	0.05
B-BZ	499	Aug.	630	1.6
			645	1.4
			650	2.4
			585	0.7
			605	1.4
C-BZ	499	Aug.	355	8.6
			355	2.9
			355	9.9
			455	2.1
			335	6.4
D-BZ	263	Sep.	487	1.4
			415	29.5
			473	1.7
			485	90.9
		Jan.	485	0.4
			480	4.2
			470	6.2
			485	2.8
E-BZ	499	Oct.	1411	0.1
			1550	0.5
			1535	0.7
			805	9.7
			665	1.4
			1525	9.4
F-BZ	499	Nov.	530	0.4
			650	0.2
			648	0.6
			645	1.3
			650	1.6
			640	2.0
G-BZ	499	Nov.	1350	0.05
			1220	1.3
			1875	0.5
			1360	0.7
			2790	0.8
			1550	4.3
H-BZ	498	Sep.	420	1.8
			594	1.7
			495	4.7
			715	4.3
			590	3.2
			770	15.8

表2-2(a) 曝露濃度計測データ (ベンゼン, 続き)

船舶 ID	総トン	計測月	計測時間 (分)	曝露濃度 (ppm)
I-BZ	499	Sep.	675	4.2
			665	12.4
			665	5.5
			720	7.6
			690	6.9
J-BZ	497	Oct.	650	1.6
			630	3.9
			575	2.5
			610	4.9
			660	1.6
K-BZ	N.A.	Mar.	605	5.5
			2165	0.2
			2165	0.6
			2165	0.4
			2165	0.2
			2165	0.4

表2-2(b) 曝露濃度計測データ (アクリロニトリル)

船舶 ID	総トン	計測月	計測時間 (分)	曝露濃度 (ppm)
A-AN	696	Aug.	1715	2.3
			1715	4.4
			1715	4.5
			1715	10.5
			1715	8.3
			1715	7.9
			1715	3.4
B-AN	499	Sep.	475	2.1
			475	3.5
			475	2.4
			475	3.2
			475	1.4
		Oct.	1900	0.6
			1900	2.2
C-AN	499	Oct.	1900	0.5
			1900	3.2
			1900	0.3
			1425	0.07
			1425	0.1
			1425	0.2
			1425	0.4
D-AN	498	Feb.	1425	0.3
			1425	0.6
			500	0.2
			500	0.4
			500	8.3
			500	5.0
			500	7.1
E-AN	499	Mar.	500	3.1
			500	0.7
			510	15.1
			510	0.1
			510	2.5
			510	2.1
			510	2.6
			510	0.8

表2-2(c) 曝露濃度計測データ (キシレン)

船舶 ID	総トン	計測月	計測時間 (分)	曝露濃度 (ppm)
A_XY	144	Jan.	215	0.6
			215	0.3
			215	1.8
			215	0.6
			215	0.6
		Aug.	605	1.0
			605	2.7
			605	0.9

表2-2(c) 曝露濃度計測データ (キシレン, 続き)

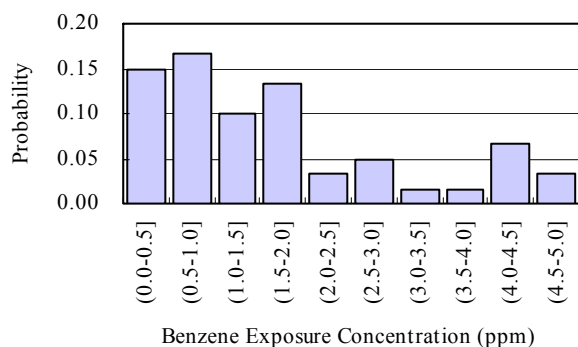
船舶 ID	総トン	計測月	計測時間 (分)	曝露濃度 (ppm)
B-XY	263	Feb.	375	5.9
			385	1.6
			385	8.6
			385	5.6
		Feb.	820	2.1
C-XY	365	Oct.	760	1.4
			780	11.3
			780	0.5
			2940	0.1
			2940	0.2
D-XY	699	Aug.	2940	0.5
			2940	0.2
			3330	0.1
			3330	0.2
			3330	0.2
E-XY	464	Sep.	3330	0.3
			3330	0.1
			3330	0.3
			320	0.4
			320	1.1
F-XY	401	Nov	320	0.8
			320	1.2
			320	0.9
			640	0.1
			640	0.2
			640	0.3
			640	2.0

表2-2(d) 曝露濃度計測データ (トルエン)

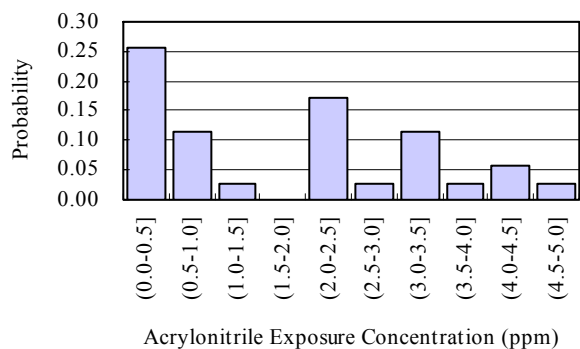
船舶 ID	総トン	計測月	計測時間 (分)	曝露濃度 (ppm)
A-TL	263	Jul.	1380	2.6
			1380	6.7
			1380	1.2
			1380	0.3
B-TL	144	Aug.	480	1.0
			480	2.7
			480	0.9
C-TL	340	Aug.	1740	0.4
			1740	0.2
			1740	0.2
			1740	0.3
			1740	0.1
D-TL	499	Oct.	2970	665.8
			2970	11.5
			2970	12.6
			2970	0.8
			2970	1.5
E-TL	401	Nov.	640	1.0
			640	1.2
			640	2.9
			640	1.8
F-TL	498	Jul.	430	0.1
			430	0.5
			430	0.4
			430	1.5
			430	1.1
			430	0.2
G-TL	499	Oct.	540	0.17
			540	0.2
			540	0.1
			540	0.1
			540	0.5
H-TL	499	Aug.	560	0.3
			560	2.6
			560	2.2
			560	1.2
			560	5.5

表2-2(e) 曝露濃度計測データ (スチレン)

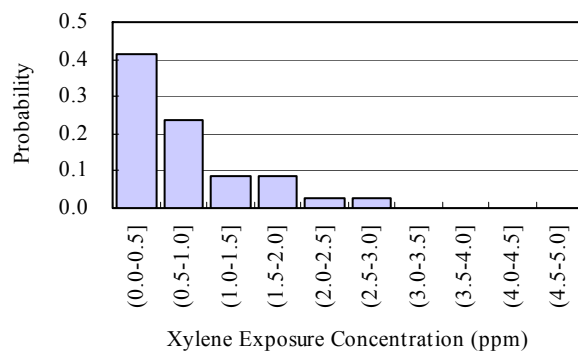
船舶 ID	総トン	計測月	計測時間 (分)	曝露濃度 (ppm)
A-ST	498	Nov.	713	0.24
			713	0.65
			713	0.34
			713	4.66
			713	0.51
			713	0.40
B-ST	696	Dec.	2230	7.10
			2230	2.81
			2230	37.83
			2230	4.08
			2230	8.82
			2230	11.13
			2230	16.88
C-ST	379	Sep.	1640	1.19
			1640	1.01
			1640	0.01
			1640	0.30
			1640	2.88
D-ST	498	Oct.	1630	0.01
			1630	0.58
			1630	0.10
			1630	0.29
			1630	0.12
E-ST	499	Nov.	1610	0.13
			1610	0.10
			1610	0.53
			1610	0.16
			1610	0.18
F-ST	452	Dec.	1810	0.14
			1810	0.04
			1810	0.03
			1810	0.09
			1810	0.02



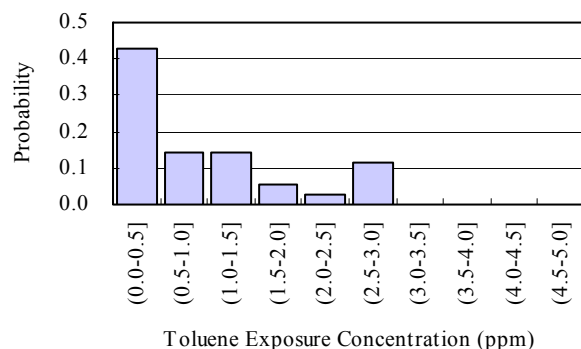
(a) ベンゼン



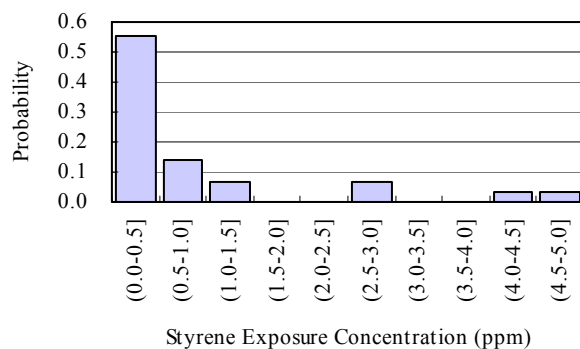
(b) アクリロニトリル



(c) キシレン



(d) トルエン



(e) スチレン

図2-8 物質別曝露濃度の確率分布

各物質の幾何平均（中央値、GM）、幾何標準偏差(GSDe)、算術平均、をppmとmg/m³で表2-3にまとめる。オーダーで表現すれば、作業環境濃度と同様、どの物質も同じ曝露濃度であり、算術平均で数ppm、幾何平均では1ppmとなった。また、データのばらつきの度合いを示す幾何標準偏差に関しては、スチレンで若干大きめの値となるが、およそ4であることが分かる。さらに、各物質の1輸送サイクルに要する時間に大きな差はなく、およそ1日で作業が完了している。この表には20℃における蒸気圧も示してある。この蒸気圧を横軸に、

縦軸には曝露濃度の算術平均値、幾何平均値(GM)を図示すると、図2-9となる。

蒸気圧が増加すると曝露濃度も増加する傾向を示しているが、スチレンとアクリロニトリルで1桁以上の蒸気圧差があるものの、曝露濃度はそれほど大きな差は生じていない。さらに、図2-9には前節で明らかになった、ベンゼン、トルエン、キシレンの環境濃度も図示している。これより、環境濃度と曝露濃度がほぼ同じ値になることが分かる。まとめると、曝露濃度と環境濃度は同じオーダーとなり、物質の蒸気圧に大きく依存せず、オーダーで言えば1ppm程度となることが明らかになった。

表2-3 曝露濃度、作業環境濃度のまとめ

化学物質 ^{*)}		BZ	AN	XY	TL	ST
対象人数		60	35	34	36	30
蒸気圧 (at 20C)	(kPa)	10.1	11.0	0.9	2.9	0.6
幾何平均 濃度、 <i>GM</i>	(ppm)	1.8	1.5	0.70	0.78	0.5
	(mg/m ³)	5.8	3.4	3.1	3.0	1.9
算術平均 濃度	(ppm)	3.7	3.1	1.6	1.9	2.2
	(mg/m ³)	12	6.9	7.1	7.1	8.4
幾何標準 偏差、 <i>GSD_e</i>		3.7	4.0	3.5	3.9	6.2
作業時間	(day)	0.6	0.8	0.8	0.8	1.1
作業環境 濃度、	(ppm)	1.1	---	1.7	2.1	---
	(mg/m ³)	3.5	---	7.6	8.1	---

*) BZ: Benzene, AN: Acrylonitrile, XY: Xylene, TL: Toluene, ST: Styrene

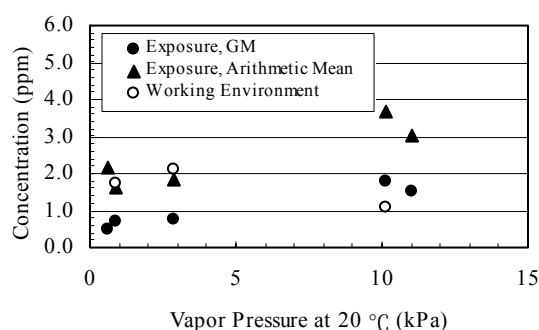


図2-9 物質の蒸気圧と曝露濃度、作業環境濃度の関係

2.3 計算モデルによる排出量予測

海上輸送される化学物質(図2-1)のケミカルタンカーからの排出量を推算すべく、計算モデルを構築してきた。ここでは、これらのモデルを利用して、各物質の国内年間排出量を計算してみる。なお、対象とするケミカルタンカーは国内輸送の主力である、499GTケミカルタンカー(図2-2)とする。このタンカーは8つの

貨物タンクに分離されており、合計1,300KL程度の貨物を輸送する能力を持つ。計算ではこの1つの貨物タンクを対象として、得られた排出量を8倍することで1隻当たりの排出量とする。

ケミカルタンカーの輸送作業は図2-3のように4つの作業から構成されている。それぞれの作業で排出機構が異なるため、計算では以下のように作業別に分離して考える。

積み込み作業：積み込み時の排出量

揚げ荷役作業：揚げ荷役終了後の船内残留量

(タンククリーニング中の排出量)

なお、輸送航海中の作業では、図2-5の作業別環境濃度の測定結果で見られるように、他の作業と比較して環境濃度が低いことから排出量も少ないと考え、ここでは省略する。また、上記、揚げ荷役後に船内に残留する物質がタンククリーニング中に船外へ排出されることになる。よって、揚げ荷役後の船内残留量をタンククリーニング中の排出量として考えた。

以下では、モデル化の概要及びそのモデルによる解析結果について記述し、妥当性に関する詳細な議論については各文献^(3~10)を参照されたい。

2.3.1 積み荷役の排出量

ケミカルタンカーで海上輸送される化学物質の多くは図2-1に見られるように、揮発性有機化合物(VOC)である。そのため、貨物タンクに積載される貨物はその液面で蒸発するが、ガス比重が空気より重い場合、液面直上に高濃度ガス層を形成する。貨物タンクの排気管はタンク天井(甲板上)に配置されており、液面の上昇に伴い高濃度ガスが排気管に近づく、大気への排出濃度は急激に上昇する。なお、排気管は図2-2に示した甲板上的ベントポストに集約されており、この最上部に設置されたフレームアレスターを通して大気中へ放出される。また、ケミカルタンカーでは航海ごとに貨物に変化する場合が多く、タンククリーニングを行って次に積み込む貨物への汚染を防ぐ。事業所によっては積み込み直前に窒素パージを行い、タンク内の酸素濃度を下げて爆発を回避する場合もある。よって、積み荷役中の化学物質の蒸発ガスは貨物タンク内の清浄な空気、または窒素中を拡散していくことになる。

この現象を考慮し、積み込み作業中に排出される蒸発ガス濃度のオーダーを予測する計算モデル^{3), 4)}を提案した。このモデルでは、1/10縮尺の貨物模型タンクによる実験データ及び実船計測の排出濃度データをもとにモデル化している。図2-10に

示すタンク内拡散の模式図を参考にして、本計算モデルは液面から垂直方向に進行する1次元拡散方程式を基礎としている。さらに拡散、排出機構として以下の現象を考慮している。

- 1) 積み込み初期における、液面の乱れによる渦拡散。
- 2) 渦拡散が影響しない程度の液面高さにおける分子拡散。
- 3) タンク天井と排気管接続部付近の3次元的な流れの構造による移流の影響。

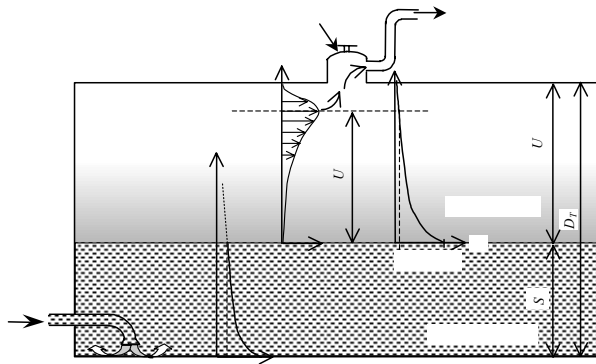


図2-10 積み荷役時、タンク内拡散の模式図

上記1)、2)の機構を考慮し、タンク内の濃度分布の時間履歴を以下の式で求める。ただし、方程式の解は液面の位置で飽和濃度 c_{sat} 、天井の存在を無視して数値解析で求める。

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left\{ D_{eff} \frac{\partial c}{\partial z} \right\} \quad (2-1)$$

$$D_{eff} = D + D_t \quad (2-2)$$

$$D_t = l \sqrt{k_G} \quad (2-3)$$

$$k_G = k_{0L} \exp \left\{ - \sqrt{\frac{2c^*}{3}} \left(\frac{S+z}{l} \right) \right\} \quad (2-4)$$

$$k_{0L} = \frac{1}{2} (Q_L / A_p)^2 \frac{A_p}{F_{GM}} \quad (2-5)$$

上記した拡散、排出機構の3)については図2-10のように係数 ζ を導入し、参照高さ、 z_{ref} を下式(2-6)から計算して、式(2-1)で求められる垂直方向濃度分布で $z = z_{ref}$ の位置における濃度を排出濃度とする。

$$z_{ref} = \zeta U \quad (2-6)$$

$$\begin{cases} \zeta = 0.8 & , \quad 0 \leq S/D_T < 0.55 \\ \zeta = m(S/D_T - 0.55) + 0.8 & , \quad 0.55 \leq S/D_T \leq 1 \end{cases} \quad (2-7)$$

$$m = 13.7 Re^{-0.632} \quad (2-8)$$

$$Re = V_s L / \nu_s \quad (2-9)$$

$$L = \sqrt{L_T^2 + B_T^2} \quad , \quad V_s = Q_L / (B_T L_T) \quad (2-10)$$

ここで、

A_p : 積み込み配管の断面積 (m²)

B_T : タンクの幅(m)

c : 蒸発ガス濃度 (ppm)

c_{sat} : 蒸発ガス飽和濃度 (ppm)

c^* : 散逸率係数 (=25)

D : 蒸発ガスの分子拡散係数 (m²/s)

D_t : 渦拡散係数 (m²/s)

D_T : タンク深さ (m)

k_G : ガス相の乱流エネルギー (m²/s²)

l : 積み込み配管の直径 (m)

L : レイノルズ数の代表長さ(m)

L_T : タンク長さ (m)

Q_L : 積み込み流量 (m³/s)

Re : レイノルズ数

S : タンク内液位 (m)

U : 温度, (K) To Vent Post

Profile : 拡散時間 (sec)

z : タンク内ガス相の高さ(m)

V_s : 液面上昇速度 (m/s)

z : 液面に原点を持つ垂直座標, (m)

z_{ref} : 参照高さ (m) Concentration

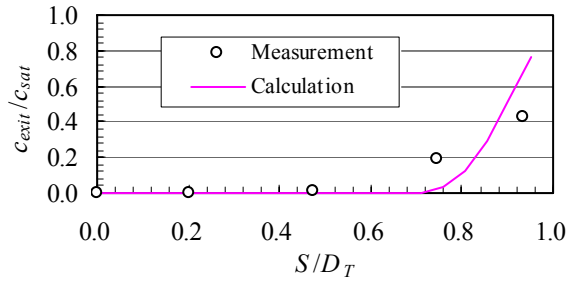
ν_s : 空気又は窒素の動粘性係数(m²/s) Profile by

ζ : 参照高さの係数 Molecular

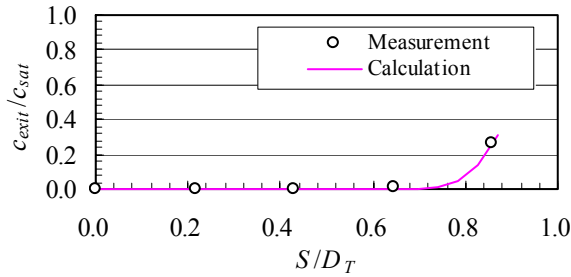
Diffusion

Gas Phase

キシレン、ベンゼンに関する実船実験の測定結果と計算結果の比較を図2-11に示す。計算結果は測定結果と一致し、本モデルの妥当性が示され、オーダー解析であれば十分利用できることが明らかとなった。なお、この図で横軸はタンク高さに対する液面高さの割合、縦軸は計測時における温度から計算した飽和濃度に対する排出濃度の割合である。なお、排出量としては、この図中の濃度を積み付け高さまで積分することで得られる。



(a) ベンゼン, $c_{sat}=11.7\text{Vol}\%$



(b) キシレン $c_{sat}=0.99\text{Vol}\%$

図2-11 計算結果と実験結果の比較

2.3.2 揚げ荷役後の船内残留量

揚げ荷役後のタンク内残留量は気体と液体、タンク内と配管内に分離して考える。揚げ荷役後の残留形態は以下のように分類でき、排出量はこれらの総和となる。

- (1) 貨物タンク内底面の液体付着量
- (2) 貨物タンク内天井の液体付着量
- (3) 貨物タンク内壁面の液体付着量
- (4) 貨物タンク内気相部蒸発ガス量
- (5) 船内ポンプ、貨物タンク間の配管内残留量
- (6) その他の配管内残留量

2.3.2.1 タンク内のガス残留量

以下では揚げ荷役後、タンク内にガスとして残る量(上記残留形態(4))を推定するための計算モデル⁵⁾について記述する。気体成分は揚げ荷役を行う以前の、積み込み中及び航海中にアレジスペース(タンク内のガスで満たされる空間)へ蒸発した成分であり、ほぼ飽和濃度と考えて良い。一方、揚げ荷役中は化学物質を含まない新鮮な空気がタンク内に流入するため、新たな蒸発が起これ、気相内の残留量が増加することになる。ここで得られる残留量は次に積み込まれる化学物質への汚染を回避するために行われるタンククリーニングで排出され、大気中へ放出拡散し、環境を汚染する。

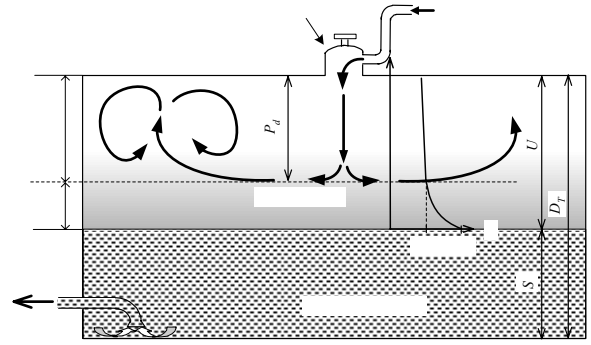


図2-12 揚げ荷役中、タンク内拡散の模式図

揚げ荷役中のタンク内蒸発、拡散の模式図を図2-12に示す。この図を参考に、次の仮定を行う。

タンク内濃度は空間的に垂直方向のみに変化する一次元的な分布とする。タンク内に流入する空気がタンク内の拡散、蒸発に影響を及ぼす領域(以降、混合領域)は、突入深さ p_d で決まり、その深さからタンク天井までの領域内では渦動拡散係数が支配的であり、それ以外の領域(以降、拡散領域)では分子拡散に従うとする。

支配方程式は次に示す垂直方向に関する1次元拡散方程式である。

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left\{ D \frac{\partial c}{\partial z} \right\} \quad (2-11)$$

$$\begin{cases} c = c_0 & \text{at } 0 \leq z \leq U, t = 0 \\ c = c_0 & \text{at } z = 0, t \geq 0 \\ c = 0 & \text{at } z = U, t \geq 0 \end{cases} \quad (2-12)$$

タンク天井から流入する空気がタンク内に存在する空気より重い蒸発ガスを含む層を突入できる深さは、次式を用いて評価する。⁶⁾

$$p_d = \xi d \sqrt{\frac{v_{in}^2 (\rho_G / \rho_A)^{1.5}}{(\rho_G / \rho_A - 1) g d}} \quad (2-13)$$

c : 濃度(Vol%)

c_0 : 液面上のガス濃度(Vol%)

d : 空気流入口の直径(m)

D : 拡散係数(m²/s)

g : 重力加速度(9.8 m/s²)

p_d : 突入深さ(m)

ρ_A : 流入空気の密度(kg/m³)

ρ_G : タンク内ガス密度(kg/m³)

t : 時間(sec)

U : タンク内、気相部高さ(m)

v_{in} : 空気の流入速度(m/s)
 z : 液面に原点を持つ上向きの座標(m)
 ξ : 実験定数 (=1.85)

ただし、 ρ_G は濃度に依存し、濃度は z により変化するため、天井からある深さまでの平均値を用いることにする。タンク天井から深さ p_d までの混合領域内で、式(2-11)の拡散係数は次の式で見積もる。

$$D = k \frac{A_p}{A_T} v_{in} l, \quad l = \min(p_d, U) \quad (2-14)$$

A_p : 空気流入口の断面積(m²)
 A_T : タンク底面積(m²)
 k : 実験定数(=0.4)

一方、流入空気の影響が無い、拡散領域内で拡散係数 D は分子拡散係数に置き換えて計算を行う。なお、本支配方程式の計算は数値解析が必要となる⁷⁾。この計算モデルの妥当性は長さ2m、幅1m、高さ1mの模型タンク(実サイズの約1/4)及びベンゼンを用いた実験により検証した。図2-13では揚げ荷役後のタンク内垂直方向ガス濃度分布について実験結果と計算結果の比較を示している。

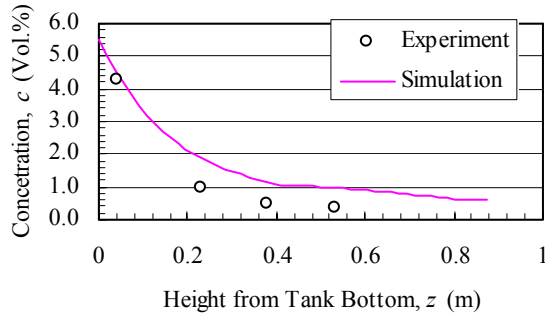


図2-13 揚げ荷役後のタンク内、垂直方向濃度分布

計算結果は若干大きめな値を示すが、オーダー評価を目的とすれば、十分な精度と考える。この解析結果から飽和濃度に近いガス濃度が底面付近に存在し、タンク底面に近い壁面に付着した残留液体があっても、蒸発せず液体として残りやすいことが示される。一方でタンク天井付近では濃度が低く、この高さでの壁面付着液体は容易に蒸発することが予想される。ケミカルタンカーの貨物タンク内の観察結果によると、本実験で用いたベンゼンと同程度の蒸気圧となるメタノールやシクロヘキサンの揚げ荷役終了後、タンク底面付近の壁面のみが濡れている様子が記録されており⁸⁾、この傾向は本モデルによる解析結果と一致する。

2.3.2.2 タンク内の液体残留量

次に、液体のタンク内残留量について、計算モデルを示す。このモデルでは本節はじめに記述した残留形態(1)(2)(3)(5)を対象とし、文献^{9),10)}を参考として見積もる。まず、Schuurmansの手法⁹⁾を記す。

揚げ荷役後のタンク内全残留量、 Q_{RES} m³は、

$$Q_{RES} = V_p + Q_d + Q_w + Q_b + Q_{sp} \quad (2-15)$$

ここで、右辺第1項は、タンク内貨物配管の吸入口から船内ポンプ流入口高さまでの垂直配管内の液体は、陸揚げできないと仮定した配管内残留量、第2、3、4項はタンク天井、タンク内垂直壁面、タンク内底面への付着量、第5項はタンク内貨物吸入口の下で吸入しきれない残留量であり、それぞれ以下の式で見積もる。

$$V_p = \pi d_p^2 l_c / 4 \quad (2-16)$$

$$Q_d = h_d A_d, \quad h_d = 0.000615 \quad (2-17)$$

$$Q_w = h_w A_w, \quad h_w = 1.6(\mu U_L / \rho)^{2/3} + C_r \quad (2-18)$$

$$Q_b = h_b A_b, \quad h_b = \frac{0.45 T_L^{1/3} U_L^{2/3} (\mu / \rho)^{1/3}}{\sin^{1/3} \tau} \quad (2-19)$$

$$Q_{sp} = (h_{sp} - 1.5 h_b) A_{sp} \quad (2-20)$$

$$A_{sp} = w(h_{sp} - 1.5 h_b) / (2 \tan \tau) \quad (2-21)$$

ここで、

A_d : タンク天井の面積(m²)
 A_w : タンク垂直壁面の面積(m²)
 A_b : タンク底面の面積(m²)
 C_r : ZiコーティングあるいはSUS製の壁面の場合は0.00001
 Q_d : 天井への付着量(m³)
 Q_w : タンク内垂直壁面の付着量(m³)
 Q_b : タンク内底面の付着量(m³)
 T_L : タンク長さ(m)
 Q_{sp} : タンク内貨物吸入口の下の残留量 (m³)

h_{sp} : タンク内貨物吸入口とタンク底面との距離(m)
 U_L : 液面降下速度(m/s)
 w : タンクの幅(m)
 μ : 液体の粘度(Pa・sec)
 ρ : 液体密度(kg/m³)
 τ : トリム (船の長さ方向の傾き,度)

一方、他の積算方法として、Uedaの手法¹⁰⁾では液体の粘性係数に応じて次の式が提案されている。

$$\mu < 5(\text{mPa} \cdot \text{s})$$

$$Q_{RES} = 2.5 \times 10^{-5} A_d + 2.1 \times 10^{-5} A_w + 1.9 \times 10^{-5} T_L^{1/2} A_b \quad (2-22)$$

$$5(\text{mPa} \cdot \text{s}) < \mu < 50(\text{mPa} \cdot \text{s})$$

$$Q_{RES} = 1.1 \times 10^{-4} A_d + 2.9 \times 10^{-5} A_w + 3.1 \times 10^{-4} T_L^{1/2} A_b \quad (2-23)$$

$$\mu > 50(\text{mPa} \cdot \text{s})$$

$$Q_{RES} = 8.5 \times 10^{-4} A_d + 1.1 \times 10^{-4} A_w + 2.3 \times 10^{-4} T_L^{1/2} A_b \quad (2-24)$$

なお、Schuurmansの条件は揚げ荷役を貨物配管のみで行い、荷揚げ終了直後にバルブを閉鎖した時の残留量を表し、Uedaでは揚げ荷役後、90分程度時間をおき、さらにストリップング操作を行って、出来る限り残留量を低減させた操作における残留量を示す。すなわち、Uedaの計算手法はタンク内残留量を最小化した（または最良の）条件のもとで適応でき、逆にSchuurmansの手法は最大値（つまり最悪）を表すと考えられる。実際のケミカルタンカーでは両者の作業が混在しているが、その程度、割合などが不明である。よって、ここでは両手法の平均値を液体の標準的な残留量とし、気体の残留量と合わせて全残留量を割り出すことにする。

なお、ケミカルタンカーに義務づけられているストリップング試験（タンク内液体残留量を確認する試験）の結果の平均値は、上記2手法の平均値として得られる液体残留量の結果とオーダーで一致している。

2.3.2.3 配管内の残留量

最後に、2.3.2で示した残留形態の分類で、配管内の残留量(6)について記述する。結論から言えばこの残留量はタンク内の残留量と比較して無視できるため、以降の解析には考慮していないが、以下ではその妥当性が明らかになる。実験に使用した装置を図2-14に示す。

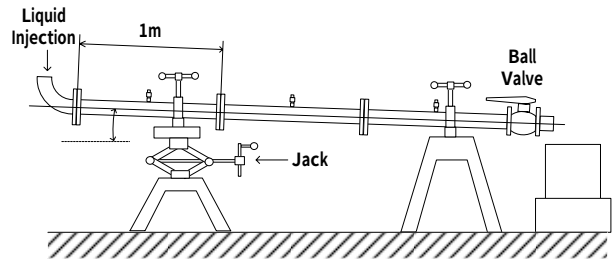
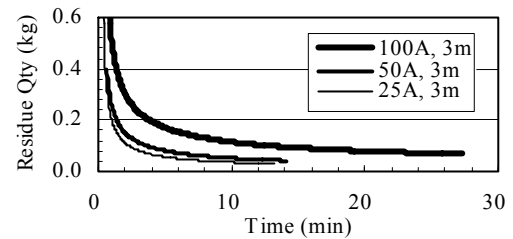
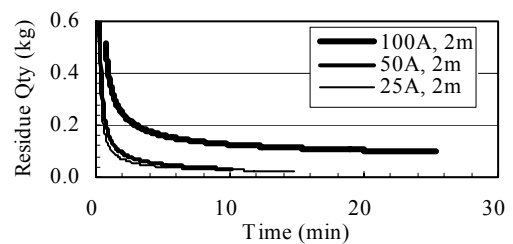


図2-14 揚げ荷役後の配管内残留量、試験装置

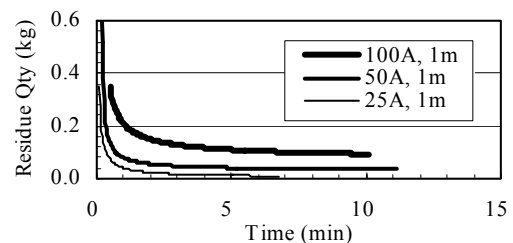
SUS製、長さ1mの配管をフランジにより3本連結して3mの配管を構成する。この配管は2つの支持台で支えられており、片方の支持台に取り付けられたジャッキにより、トリム（水平方向に対する角度）を変化させることができる。配管の一方はエルボにより、垂直方向上向きに曲げられ、ここから液体を注入する。配管のもう一方はボールバルブがつけられている。配管は直径の異なる25A(内径28mm)、50A(内径54mm)、100A(内径107mm)の3種を用意した。



(a) 配管長さ3m



(b) 配管長さ2m



(c) 配管長さ1m

図2-15 配管内残留量の時間履歴
(エチレングリコール)

実験方法は、まず、ボールバルブを封鎖しエチレングリコールをポンプにより注入して、配管内を満たす。このとき、注入した液体重量、 Q_i (kg)を測定するが、注入前後の使用したポンプ重量の差も考慮する。次に、封鎖していたボールバルブを開放し、液体を一気に放出してバケツで受け、その回収量 Q_{rb} (kg)を測定する。配管からの放出の勢いが収まり、液体が滴るような現象になった時点で、小さなバケツに切り替え、PCに接続した台秤に乗せて、回収量の時間履歴 $Q_{rs}(t)$ (kg)を記録する。

放出の勢いが強い時に使用したバケツの回収量とPCに記録した小さなバケツの回収量との和をとり、さらに初期注入量との差をとれば次式のように配管内残留量 Q_p (kg)が時間履歴として得られる。

$$Q_p(t) = Q_i - \{ Q_{rb} + Q_{rs}(t) \} \quad (2-25)$$

実験では、エチレングリコールを用い、配管径、長さを変化させ、トリム（配管の水平面に対する傾き）はタンカーの荷役状況を考慮して 1° とした。図2-15(a)、(b)、(c)、には配管長さ3m、2m、1mの結果を配管内残留量の時間履歴として示す。図中、横軸の時間0がバルブを開放した時間を示している。バルブの解放直後、管内の液体は勢いよく排出され急激に残留量は低下し、その後滴り落ちる現象へと変化していく。この滴る現象が起きる以前に90%以上の液体が排出される。

実際のケミカルタンカー上の操作は荷役終了後1時間程度のオーダーで配管、タンクは放置された後、タンククリーニングの操作を行う。すなわち、揚げ荷役後に十分な時間経過があるため、配管内残量も図2-15中で時間変化がなくなった残量に対応していると考えて妥当である。（揚げ荷役後の経過時間中に配管から徐々に排出される液体量は、配管内ではなく、タンク内残留量として見積もられる。）各配管長さ、径における最終的な残量、すなわち図2-15の各図、各曲線の右端の値を縦軸に、横軸には配管径をとって図2-16に図示する。

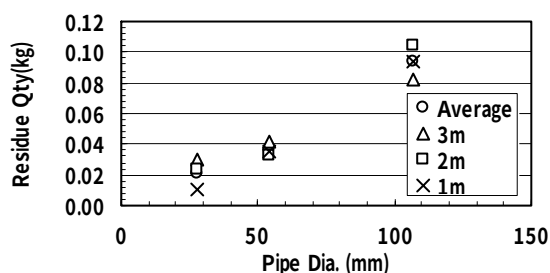


図2-16 配管長さ、直径と残留量の関係

図から直径25Aの約2.4倍の配管径に対して残留量もおおよそ2.4倍になっており、配管長さより、直径に依存する傾向が見られる。これは、残留量を支配しているメカニズムが配管内面への付着より、配管内の凹凸、特に配管の継ぎ目にあたるパッキンとフランジの段差にたまる機構が支配的であるものと考えられる。

この段差の数は今回実験を行った配管長さ1～3mに比例しておらず、1mで3ヶ所、3mで5ヶ所となっている。このことから、配管長さに対する明確な残留量の違いが見いだせなかったものと推察される。なお、この段差の容積は直径に比例すると仮定すれば、図2-16の直径と残留量の比例関係が説明できる。

残留量が配管長さに比例する傾向が明確に見られなかったが、各配管長さ1,2,3mにおける残留量の平均値を長さ2mの配管の残留量とすれば、直径100A、長さ2mの配管にエチレングリコールは0.1kg程度残留するという結論が導ける。実際のケミカルタンカーでは、フランジ数、すなわち液体が溜まる段差の数は今回実験した4ヶ所/2mより少ない。よって、この結果を実際のタンカーに適用すると過大評価になる可能性がある。

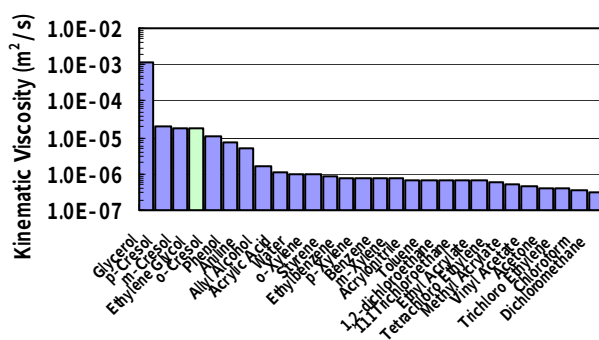


図2-17 海上輸送される化学物質の動粘性係数

また、図2-17はケミカルタンカーで輸送される化学物質の動粘性係数を示している。これより、多くの物質がエチレングリコールと同程度、あるいは低い動粘性係数である。よって、エチレングリコールを用いた本実験結果をより流動性が高い他の物質に適用すると過大評価となるはずである。

過大評価となる本実験結果を用いて実際のタンカーの配管内残留量を計算する。タンカーの配管径は150～200A程度で、約2倍である。図2-16の結果を参考に、残留量は配管直径に比例するとして2倍し、1m当りに換算すると残留量は0.1kg/mとなる。499GTケミカルタンカーでは貨物タンクが

左右舷に分かれており、貨物主配管も左舷、右舷にそれぞれ1本敷設されている。両舷合わせた貨物配管全長のオーダーはおよそ100m程度である。過大評価である単位長さ当たりの残留量0.1kg/mを乗じて単純に計算しても、揚げ荷役後、配管内残留量は約10kg/隻程度である。一方、前述の貨物タンク内の液体残留量は後に示すように動粘性係数がエチレングリコールより小さいベンゼンにおいても約400kg/隻と見積もられている。これより、オーダー解析であれば、配管内残留量はタンク内残留量に対して無視しても良いと判断した。

2.3.3 排出量の解析

海上輸送される化学物質は百種を越え、図2-1はそのうち、輸送量が大きな物質を示している。この化学物質の中で、健康影響が懸念され、さらに今回構築した解析手法が適用できる7つの物質、ベンゼン(略称BZ)、キシレン(XY)、トルエン(TL)、スチレン(ST)、アクリロニトリル(AN)、1,2-ジクロロエタン(DE)、酢酸ビニル(VA)、を解析対象とする。モデルタンクとして499GTケミカルタンカーの代表的なタンクを用いて解析を行い、8つの貨物タンクを有することから1タンクに対する解析結果を8倍して1隻当たりの排出量とする。このタンクの要目を表2-4に示す。

表2-4 解析対象タンクの要目

長さ	9(m)
幅	4(m)
深さ	4.5(m)
トリム	1.5 (deg)
貨物配管径, d_p	0.2(m)
タンク内垂直配管部長さ, l_c	0.6(m)
積み荷役、揚げ荷役の流量	150 (kL/hr)
タンク底と吐出口の距離	0.01(m)
アレジドームの直径	0.45(m)

計算は四季別に、春と秋は20℃、冬10℃、夏は30℃と仮定して行った。なお、計算モデルに使用されている物性値の温度依存性については文献¹¹⁾、¹²⁾を参考に計算している。

2.3.3.1 積み荷役時

2.3.1で示した解析手法を用いた結果を表2-5、図2-18に示す。図表で示した最終的な年間排出量は、各物質の年間輸送量を499GTケミカルタンカーの満載積載量(1,000トン)で除して積み荷役回数を算出し、さらに四季別の排出量を年間平均した値に乗じて計算している。図より、特にベンゼンの排出が大きく、40(トン/年)程度の排出量となった。これは、輸送量(すなわち積み込み回数)が大きく、蒸気圧が高いことが

原因となっている。その他の物質については5～10(トン/年)程度の排出量であるが、スチレンはさらに小さな値となる。

本解析結果では排出抑制策の効果を考慮していないため、過大評価の可能性があることに注意を要する。しかしながら、ペーパーリターン装置の設置など排出抑制に対する取り組みは途についた段階であり、オーダー評価を目的とすれば現状の状況を表している数値と考える。

表2-5 積み荷役時の排出量

貨物	排出量 (kg/作業)				年間輸送量 (x1,000トン)	年間排出量 (トン)
	春,秋季	冬季	夏季	年平均		
BZ	23	14	35	24	1629	38.5
TL	8	4	13	8	597	4.8
XY	2	1	4	3	2144	5.5
ST	1.7	0.9	3.1	2	1529	2.9
AN	18	11	28	19	499	9.3
DE	24	14	38	25	378	9.5
VA	30	18	47	31	191	6.0

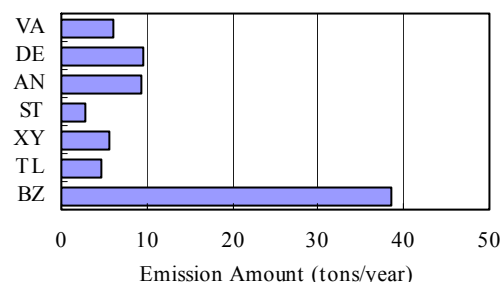


図2-18 積み荷役時の年間排出量

2.3.3.2 揚げ荷役時

2.3.2で示した計算モデルを利用してタンク内の残留量、すなわち、タンククリーニング中の排出量を見積もる。なお、2.3.2.3で示した配管内の液体残留量は本解析では考慮していない。表2-6、図2-19に解析結果を示す。

図2-18の積み込み時の排出量より一桁以上大きな値が示されている。残留量(すなわちタンククリーニング中の排出量)はキシレン、ベンゼン、スチレンが大きく、図2-1の輸送量の順番に一致している。これは、残留量の大部分はタンク内の液体であり、物性値が物質により大きく異なるためである。図2-20は季節別のベンゼン残留量を気体、液体に分けて表示した。気体液体の合計残留量は季節、すなわち温度による影響は小さい。そもそも、液体残留量が全残留量に対して支配的

であるが、気体の残留量は夏場に増加し、液体は減少する。一方、気体は冬に減少して、液体は増加する。よって、気体と液体の残留量の増減が相殺して、合計残留量は季節による変化が無くなる。これは、タンククリーニング中の船上環境濃度に関する実船計測結果に温度依存性が見られない現象と合致している。

表2-6 揚げ荷役後残留量 (標準残留量を使用)
(タンククリーニング中の排出量)

貨物	排出量 (kg/作業)				年間輸送量 (x1,000トン)	年間排出量 (トン)
	春、秋季	冬季	夏季	年平均		
BZ	361	355	373	363	1629	590.7
TL	360	325	330	344	597	205.2
XY	314	318	312	315	2144	674.8
ST	329	331	328	329	1529	503.4
AN	324	316	336	325	499	162.4
DE	491	482	506	492	378	186.1
VA	385	372	406	387	191	74.0

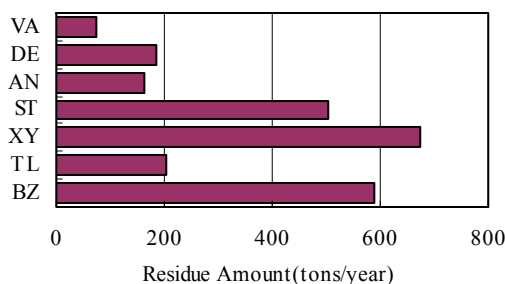


図2-19 揚げ荷役後の年間残留量
(タンククリーニング中の年間排出量)

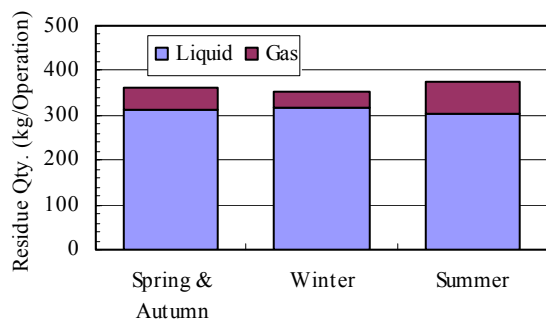


図2-20 ベンゼン揚げ荷役後残留量の季節変化

なお、実際のケミカルタンカーでは水洗浄を行う場合があり、この効果についてはここで考慮されていない。水洗浄を行うことにより、大気中への直接的排出は減少すると考えられるが、汚染された洗浄水はスロップタンクへの移送後、条件が揃うと海中へ放出できることから、環境中への排出という点では変化がない。

2.4 陸上への影響

PRTR制度¹³⁾では、陸上の事業所からの排出データを推計しており、ケミカルタンカーの積み荷役時における排出量はその中で考慮されている。一方、揚げ荷役後残留量すなわち、タンククリーニング中の排出は含まれていない。ここではタンククリーニング中の排出を対象とし、大気拡散解析からケミカルタンカーの活動が陸上へ与える影響について見積もる。しかしながら、ケミカルタンカーへの出入荷量は地域別に集計されておらず、唯一ベンゼンについてのみ推定結果が得られている¹⁴⁾。よって、ここで対象とする物質はベンゼンのみとし、出入荷量が大きな東京湾における解析を試みることにした。

2.4.1 東京湾の排出量推定

平成14年における東京湾内での船舶へのベンゼン出入荷量は表2-7の通りである。

表2-7 東京湾内のベンゼン出入荷量

港	千葉・市川	川崎	根岸
入荷	356	40	0
出荷	709	199	117

単位：1,000トン

このデータをもとに東京湾内でのタンククリーニング中のベンゼン排出量を見積もる。表2-7より東京湾内のベンゼン入荷量はおよそ40万トン/年である。499 G T 船のベンゼン満載量はおおよそ1,000トンであるので揚げ荷役の回数は年間400回程度となる。1回の荷揚げ後のタンク内貨物残留量は図2-20から年間通じて変化がなく平均すると0.36トンとなっている。この残留量はタンククリーニングの排出量であるから荷役回数400回を乗じて約140トンが東京湾におけるクリーニング中の排出量となる。

2.4.2 クリーニング作業

次に、クリーニング作業についてふれておく。クリーニング作業は様々な方法があり¹⁵⁾、貨物、荷主、タンカーの条件等により変化する。実際にどのような操作方法がどの程度の割合で行われているのか、正確に把握することは困難であるが、代表的な方法を2つ挙げる。

- (1) 蒸気圧>5kPa(20℃)の貨物の場合
→通風清浄 (以降、ガスフリーと呼ぶ)
- (2) 蒸気圧<5kPa(20℃)の貨物の場合
(→通風清浄)→水洗浄→乾燥

ベンゼンでは(1)が該当し、残留成分である液体、ガスの区別無しに大気中へ送風機により排出される場合が多い。(2)の場合は、トルエン、キシレン等が該当するが、水洗浄後の化学物質と水との混合液はタンカー内のスロップタンクへ移送され、ガス成分のみが送風機を用いた乾燥作業で大気中へ排出される。

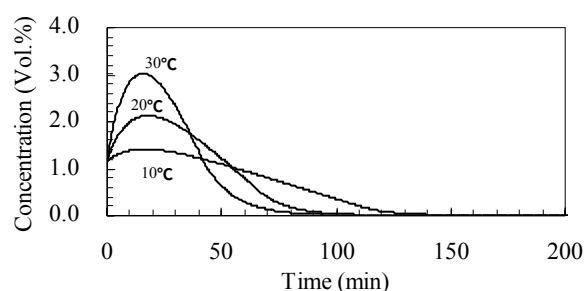


図2-21 ガスフリー時のベンゼン排出濃度



図2-22 東京湾内のベンゼン排出海域

ベンゼン通風清浄時の排出濃度に関する時間履歴について、計算モデルによる解析を行うと図2-21のような結果が得られる。ここで、文献¹⁶⁾の計算モデルを用い、計算条件として図2-20の全液体残留量をタンク底面に均一な厚みで設定し、ガス残留量はタンク体積で除して平均濃度として利用している。また、送風機風量はケミカルタンカーの実体に則して100m³/minを仮定し、8つの貨物タンクに均一に分配されることを前提としている。さらに、底面の濡れている面積は時間に対して線形に減少することを仮定しており、オリジナルの計算モデルより蒸発に時間がかかる条件を課している。この時間遅れの効果を考慮した計算結果においても、20°Cの場合、通風清浄開始から1時間で初期残留量の90%以上が大気中へ放出される結果と

なった。よって、タンククリーニングまたはガスフリーの排出は実際の送風機の運転時間より短時間で終了することになる。

東京湾内の港域境界線（東京港、千葉港、木更津港、横浜港、川崎港）を描くと図2-22の点線のようになり、ガスフリー作業はこの港域を出た直後から行われる。（港湾内で行うにはあらかじめ届け出が必要であるためである）また、図2-21に見られるようにガスフリー作業の初期段階で残留量の大部分が排出され、表2-5で示す東京湾内入荷量（荷揚げ量）の推計値の多くが千葉側であることが分かる。これらのデータから、東京湾内での排出場所は図2-22で斜線が引かれた矩形領域内で行われていると仮定した。また、東京湾内の海上輸送作業は早朝に積載し、昼から日没前にかけて荷揚げを行う場合が一般的である。よって、ガスフリーの排出は夕刻に始まり、数時間で大部分が排出されることになる。

2. 4. 3 大気拡散解析

前節の排出条件に対して、ADMER(Ver1.0、産業技術総合研究所)¹⁷⁾を用い、大気拡散解析を行った。以下解析条件を羅列する。

- ・ 風速、日射量等の気象データは「2001年アメダス観測年報」¹⁸⁾をCD-ROMから読み込み、ADMERのマニュアルに沿って、「AMeDAS及び日射量と雲量(各気象官署)データ」から作成した。
- ・ 対象地域は関東地方（茨城、栃木、群馬、埼玉、千葉、東京、神奈川、山梨）とした。
- ・ 排出が起こる海域は前述の理由から図2-22に示した東経139° 50' 00" 北緯35° 36' 00"を北西の頂点とする、7km×17kmの矩形領域内と考えた。この矩形領域をADMER内では点源排出データにより東西方向3分割、南北方向6分割して計18点の排出点として表現した。
- ・ 各点源の年間排出量は東京湾内の排出量140トンとを18地点へ均等に割り振り、7.77トンとした。
- ・ 排出が起こる時間帯は前述の理由より、夕刻17:30～19:30と仮定し、ADMER内の時間帯に合わせて16:00～20:00に100%排出されるとした。
- ・ その他の計算条件はADMERのデフォルト設定に従い日平均値を求めた。

上記大気拡散解析の結果を日平均濃度として図2-23に示す。東京湾、湾岸地域に沿って、

0.1($\mu\text{g}/\text{m}^3$)というオーダーの濃度が示されている。また、東京湾から離れるに従い濃度は減少し、関東地方の端では $1 \times 10^{-4} \mu\text{g}/\text{m}^3$ のオーダーとなる。

また、PRTRの集計データから計算された濃度分布を図2-24に示す¹⁹⁾。なお、この計算では、ここで示したケミカルタンカーのタンククリーニング中の排出は考慮されていない。

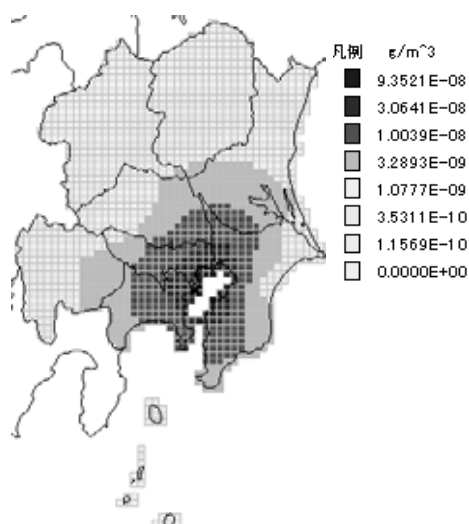


図2-23 ケミカルタンカーのベンゼン排出による日平均濃度の分布

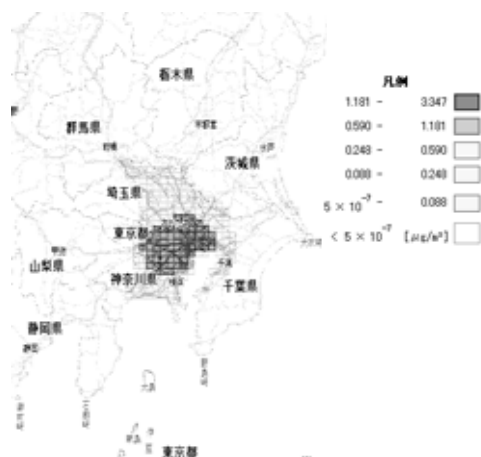


図2-24 PRTRデータによる日平均ベンゼン濃度の分布

高濃度の分布は東京都を中心としており、そのオーダーは $1(\mu\text{g}/\text{m}^3)$ で、タンカーにより形成される最高濃度より1桁大きな値となっている。平成14年のPRTR集計データによれば、ベンゼンの排出量は自動車などの移動体からが圧倒的に大きく、19千トン（その他は合計で2.9千トン）となっている。そのため、幹線道路沿いに高濃度分布が広がるようである。次に、図2-24のベンゼン濃度に対する、図2-23の濃度の比を関東平野の無作為に選んだ18地点について計算した。こ

の結果を評価地点と図2-22に示したケミカルタンカーの排出海域中心の距離を横軸にとって図2-25に示す。東京湾沿岸ではタンカーによるベンゼン濃度に対する寄与率は1割程度であり東京湾から離れるに従い、急激に減少する。

さらに、本報告4章に示す、船舶搭載型揮発性ガス排出低減化装置では条件が悪くても9割程度の排出抑制が期待できる。ここで解析を行った東京湾内のベンゼン排出量も9割削減されるとして解析を行うと図2-23の日平均濃度も9割削減される結果になった。

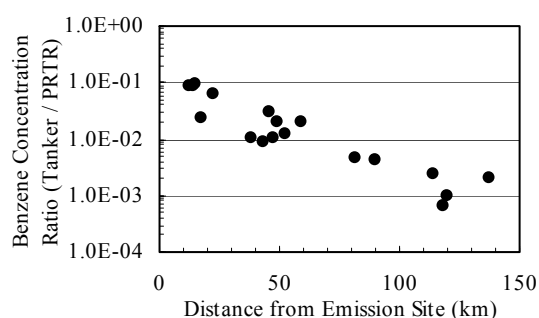


図2-25 ベンゼン濃度比(ケミカルタンカー/PRTR)と排出海域からの距離

2.5 汚染レベルの把握、まとめ

ケミカルタンカーからのVOC排出の実態は十分把握されていなかった。本報告では発がん性物質である、ベンゼン、アクリロニトリル、非発がん性物質であるトルエン、キシレン、スチレンを海上輸送するケミカルタンカーにおける実船計測を行い、その作業環境濃度、曝露濃度を収集した。その結果、作業環境濃度は物質によらずおよそ1ppm程度のオーダーであることが分かった。濃度が物質によらずほぼ一定となる理由は本文に記述した通り、環境濃度を形成する貨物の揚げ荷役後の残留量とその後に続くタンククリーニングの作業時間との関連から推察できる。一方、曝露濃度の計測結果は物質の蒸気圧と弱い相関が見られる。これは、液体が露出した近傍で乗組員が短時間の作業を行うことによる影響と推測される。しかしながら、蒸気圧の違いほど曝露濃度の差は大きくなく、オーダーで言えば環境濃度と同様、ほぼ1ppmであった。頻繁に海上輸送される他の化学物質の蒸気圧は、今回計測した5物質の蒸気圧の範囲に入るため、他の物質においても、濃度のオーダーは同じになるものと推測できる。

また、ケミカルタンカーにおける積み込み作業時の排出量及び、揚げ荷役後のタンク内残留量、すなわちタンククリーニング中の排出量について計算モデルを構築して年間排出量を見積もった。

排出量の多くは揚げ荷役後にタンク内に残留する液体成分によるものであり、その量は四季の温度変化に依存しなかった。この解析結果から、海上輸送量が大きい物質では年間数百トン程度が環境中へ排出されていると考えられ、オーダーとして輸送毎（満載を仮定）に0.35トンが環境中に排出されることになる。

さらに、ケミカルタンカーにおけるベンゼンのタンククリーニング（ガスフリー）を対象とし、東京湾での排出後の大気拡散解析を実施した。解析結果を平成14年のPRTR集計データをもとにした拡散解析結果と比較し、ベンゼン環境濃度に対するケミカルタンカーの寄与は東京湾周辺で全体の1割程度であることが明らかになった。

3. 健康リスク評価

国内のケミカルタンカーは多種、大量の化学物質を輸送しているが、その多くは揮発性有機化合物であり、低濃度であっても長期的な曝露により健康への影響が懸念される物質が含まれる。ケミカルタンカー乗組員は貨物の蒸発ガスに曝露する環境下で日々作業を繰り返しており、冒頭で記した通りIMOではベンゼンについて保護具装着に関する勧告を出している。本研究では、多種の化学物質の曝露を受けるケミカルタンカー乗組員に対して、損失余命という指標により健康リスクを解析した。損失余命を評価指標として利用する利点の1つは従来困難であった発がん性、非発がん性、両物質の影響を比較できる点にある。ここでは2.2で示した曝露濃度が得られているベンゼン、アクリロニトリル（発がん性物質）、キシレン、トルエン、スチレン（非発がん性物質）について評価を行うとともに、海上輸送される他の化学物質についても、損失余命によるリスク解析を進める。さらに、この解析結果を元に、ケミカルタンカー乗組員という集団にとって健康影響への度合いが大きな物質（貨物）に順位付けを行い、リスクランキングを作成する。

3.1 損失余命計算モデル

3.1.1 損失余命

ここで用いる健康影響リスクの評価指標である損失余命の計算では蒲生らが提案したモデル^{(20), (21)}を用いる。ここではモデルの大略を記述するに止め、モデルの妥当性等の詳細は各文献を参照されたい。

発がん性物質への曝露による損失余命の計算は参考文献²⁰⁾によるものである。なお、文献中でいくつかのモデルが示されているが、基準モデルと称されるモデルを用いる。また、乗組員が就業期間中に高濃度の曝露を受けることから、曝露を受ける年齢を考慮した手法を採用する。なお、曝露を受ける年齢を考慮でき

る点も損失余命を用いた評価手法の長所である。ここでいう「発がん」とはがん死亡と同義ではないものの、生涯発がんリスクを、生涯がん死亡リスクと解釈する。よって、発がん後の治癒は考慮しない。

一方、非発がん性物質への曝露による損失余命の計算は文献²¹⁾による手法を踏襲し、曝露の年齢を考慮した手法を採用する。

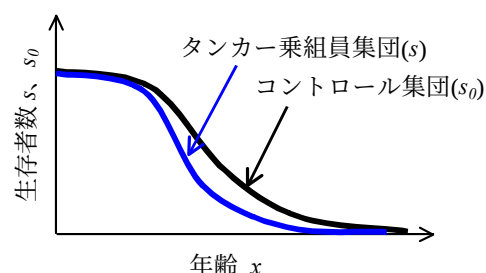


図3-1 生存曲線の模式図

本モデルで用いる損失余命は余命の短縮を意味し、死亡年齢が早まることを扱った指標である。ここでは曝露の影響を受けないコントロール集団と曝露の影響を受けるケミカルタンカー乗組員集団との余命の差を表す。本報で曝露とはケミカルタンカーから排出される化学物質への曝露を意味する。両集団の生存曲線を模式的に示すと、図3.1のようになり、乗組員集団の曲線は曝露に起因する過剰な死亡率の上昇により、下方へ移動することが示されている。ここで、コントロール集団の生存曲線は平成7年生命表（男性）を用い、平均余命は年齢死亡率をもとに、生命表を用いた計算により各年齢について得られる。

損失余命は以下のように計算される。

コントロール集団の $x-1$ 歳における全死因死亡率を $\lambda_0(x-1)$ とすると、 x 歳における生存者数 $s_0(x)$ は以下の式で表される。

$$s_0(x) = s_0(x-1) \times \{1 - \lambda_0(x-1)\} \quad (3-1)$$

次に、乗組員集団の x 歳における全死因死亡率を $\lambda(x)$ とする。これには後述のように曝露による新たな死亡率が加味される。 $\lambda(x)$ を用いて乗組員集団の x 歳での生存者数 $s(x)$ は、

$$s(x) = p \times s(x-1) \times \{1 - \lambda(x-1)\} + (1-p) \times s(x-1) \times \{1 - \lambda_0(x-1)\} \quad (3-2)$$

ここで、 p は曝露を受ける集団の中で影響を被る割合を意味し、発症する閾値と関連している。発

がん性物質の場合は閾値が存在せず、微小な用量であってもそれに比例したリスクを被ると考えられており、 $p=1$ となる。非発がん性物質については後述する。

次に、 x 歳の平均余命はコントロール集団の生存者数、乗組員集団の生存者数から、それぞれ次のように表される。

コントロール集団

$$L_0(x) = \frac{\frac{s_0(x) + s_0(110)}{2} + \sum_{y=x+1}^{109} s_0(y)}{s_0(x)} \times 1 \text{ (year)} \quad (3-3)$$

乗組員集団

$$L(x) = \frac{\frac{s(x) + s(110)}{2} + \sum_{y=x+1}^{109} s(y)}{s(x)} \times 1 \text{ (year)} \quad (3-4)$$

ここで、式中の110という数字は男性の最高齢者の年齢を示している。

曝露により乗組員集団の生存者数はコントロール集団の生存者数より小さくなるため、上式で示される平均余命も乗組員集団のほうが小さい値となる。この差がコントロール集団より乗組員集団が損失している余命、つまり損失余命(LLE)である。最終的に x 歳での損失余命は以下の式により計算される。

$$LLE(x) = L_0(x) - L(x) \quad (3-5)$$

なお、0歳における損失余命 $LLE(x=0)$ を損失寿命と呼び、本報では損失寿命により議論を進める。

3.1.2 曝露と死亡率 λ の関係

乗組員集団の x 歳における全死因死亡率 $\lambda(x)$ は、曝露により生じる死亡率の上昇が加味され、発がん性物質、非発がん性物質に分けて考える。

3.1.2.1 発がん性物質の場合

$$\lambda(x) = \lambda_0(x) + \Delta\mu(x) \quad (3-6)$$

がん死亡率の上昇(発がんリスク) $\Delta\mu(x)$ は放射線曝露の疫学調査の結果にもとづく、いくつかの定性的な傾向^{22), 23)}をまとめた以下の式による。

$$\begin{aligned} (x < d) \\ \Delta\mu(x) &= 0 \\ (x \geq d) \end{aligned} \quad (3-7)$$

$$\Delta\mu(x) = \alpha \times \mu(x) \times \sum_{y=d}^x \{E(y-d) \times k(y-d)\}$$

ここで、

$\mu(x)$: コントロール集団の x 歳でのがん死亡率²⁴⁾
(5歳階級の値を各年齢に内挿して得た)

$E(x)$: x 歳での曝露の有無

(x 歳で曝露有り $E(x)=1$, 無し $E(x)=0$)

d : ある年齢での曝露が発がんに対して有効となる時間遅れで、10年とする。

また、 $k(x)$ は発がん率が曝露を受ける年齢に依存することを表現するための係数であり、0歳を1とした相対的な値として表すと、図3-2のような曲線となる。

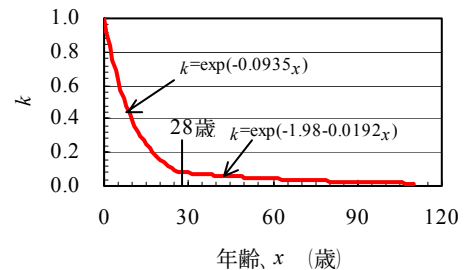


図3-2 k の分布

α の値を求めるため、式(3-7)を用いて生涯曝露を設定(すべての年齢で $E=1$)し、生涯の間に生じる過剰ながん死亡率が次式で表される。

$$R' = \frac{1}{s(0)} \sum_{y=0}^{110} \{\Delta\mu(y) \times s(y)\} \quad (3-8)$$

式(3-7)の α の値は現在リスク解析で広く用いられる生涯発がん確率 R (曝露濃度とユニットリスクの積で求められる²⁵⁾)が上式で示される過剰な死亡率と一致($R=R'$)するように選ぶ。曝露を受ける年齢はこの操作で α を得た後、変化させることができる。

3.1.2.2 非発がん性物質の場合

$$\lambda(x) = R^{E(x)} \cdot \lambda_0(x) \quad (3-9)$$

ここで、 $E(x)$ は x 歳での曝露の有無を表し、曝露がある場合は1、無い場合は0となる。 R は健常者を1とした相対死亡率を示し、曝露により被る健康状態の悪化の度合い、すなわち重篤度に応じて表3-1のように6つの段階に分類される²¹⁾。この相対死亡率は9年間の追跡調査²⁶⁾により得られた重篤度と生存率の関係から得られた数値である。分類

VIは最も健康状態が良く自覚症状がない集団を意味し、相対死亡率は1となる。

表3-1 相対死亡率と重篤度

	健康状態	相対死亡率, R
I	重度の障害（日常生活が不可）	3.67
II	軽度の障害（日常生活が困難）	1.81
III	慢性の病態（複数の慢性疾患 *）	1.37
IV	慢性の病態（一つの慢性疾患 *）	1.21
V	自覚症状（痙攣や疲労など）	1.11
VI	無症状	1.00

*) 高血圧, 喘息, てんかん, 糖尿病, がん, 結核, 胃潰瘍, 慢性の肝障害, 等.

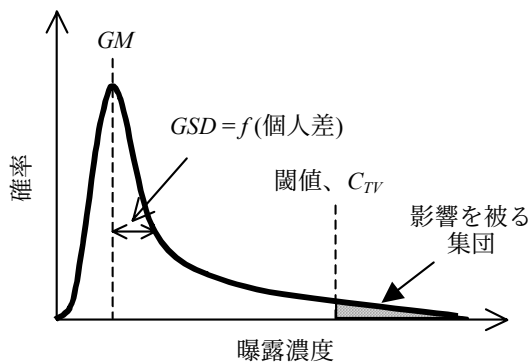


図3-3 曝露濃度分布の模式図

また、式(3-2)での p は、曝露濃度分布を模式的に表した図3-3のように、曝露を受ける集団の中で閾値（それ以下では毒性が発現しないと見なせる用量）を超える割合を示す。健康リスク評価において非発がん性物質が発がん性物質と異なる点は、閾値、 C_{TV} が存在すると考えられている点にある。

通常、閾値は大多数の人が健康被害を受けない用量を表す。一方、本モデルでは個人差を以下に示す式(3-10)の中で組み込んでいるため、一般的に用いられる値より大きくなっている。

曝露濃度分布は対数正規分布とみなせ、幾何平均値(GM)と幾何標準偏差(GSD)により一意に決定される。ここで、幾何標準偏差(GSD)には、感受性($GSD_s=2.7$)²⁷⁾、代謝($GSD_m=1.4$)²⁸⁾の個人差が加味され、曝露濃度分布の GSD_e と合わせて、以下の式により値を算出する。

$$\log GSD = \sqrt{(\log GSD_s)^2 + (\log GSD_m)^2 + (\log GSD_e)^2} \quad (3-10)$$

図3-3のように閾値 C_{TV} を越える割合 P は次式により得られる。

$$P = \int_{\log(C_{TV})}^{\infty} \frac{\exp\left\{-\frac{(\log(c) - m)^2}{(2\sigma^2)}\right\}}{\sqrt{2\pi}\sigma} dc \quad (3-11)$$

$$m = \log(GM), \sigma = \log(GSD)$$

上記計算手順は実質的には計算機が必要となる。文献^{29), 30)}では、電卓で答えが得られるような簡易計算法を紹介している。

3.2 損失余命の解析

損失余命を計算する上で基準となるコントロール集団の生存曲線は生命表から得られるが、この表の時間に関する最小単位は1年である。よって曝露濃度も年間平均値に換算する必要が生じ、以下の式により輸送サイクル中の平均曝露濃度 c_o を年間曝露濃度 c_{year} に換算する。なお、前述の解析モデルの特性上、発がん性物質では c_o に算術平均曝露濃度を用い、非発がん性物質については、幾何平均曝露濃度(中央値、 GM)を用いることになる。

$$c_{year} = \frac{c_o n T}{365} \quad (3-12)$$

ここで n はある物質の輸送に従事する年平均回数、 T は輸送サイクルの時間(day)である。

さらに、発がん性物質については式(3-7)の α を決定するために、式(3-8)に用いる生涯発がんリスクを計算する必要が生じる。これは従来のリスク解析手法と同様、物質固有のユニットリスク(UR)と曝露濃度を乗じて得る。（これより、従来手法との整合性が保たれる）

表3-2 物質の毒性データ

化学物質	$UR(m^3/\mu g)$	$C_{TV}(mg/m^3)$	健康状態	n
Benzene	5.0×10^{-6} (*)	-----	-----	8
Acrylonitrile	6.8×10^{-5} (**)	-----	-----	4
Xylene	-----	5 (***)	V (***)	10
Toluene	-----	12 (***)	V (***)	5
Styrene	-----	34 (+)	V (+)	8
1,2-Dichloroethane	2.6×10^{-5} (++)	-----	-----	2
Vinyl Acetate	-----	5 (+++)	V (+++)	2

(*) USEPA IRIS(Integrated Risk Information System), Benzene Average of $2.2 \times 10^{-6} \sim 7.8 \times 10^{-6}(m^3/\mu g)$

(**) USEPA IRIS, Acrylonitrile (***) Gamo(2003)³¹⁾

(+) USEPA (IRIS) determined the NOAEL to be 34(mg/m³) based on an occupational study, and it was assumed that the most sensitive person in the occupational population would be of average sensitivity in the general population.

(++)USEPA IRIS(Integrated Risk Information System),1,2Dichloroethane

(+++) USEPA (IRIS) determined the NOAEL to be 5(mg/m³) based on an occupational study, and it was assumed that the most sensitive person in the occupational population would be of average sensitivity in the general population.

一方、非発がん性物質については、 p に関連する閾値 C_{TV} と相対死亡率 R に関連する表3-1の重篤度

を決定しなければならない。表2-3に示した曝露濃度が得られている5つの物質についてこれらの数値をまとめると表3-2のようになる。

3.2.1 曝露濃度データがある場合

曝露濃度データが得られた物質について上記解析を行う。図3-4はケミカルタンカーに20歳から59歳まで、40年間勤務すると仮定して計算した、各物質の年間平均航海数と損失寿命の関係である。

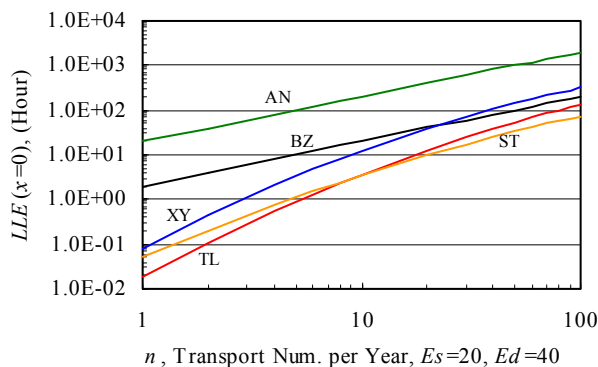


図3-4 1隻当たりの年間平均輸送回数 n と損失寿命 $LLE(x=0)$ の関係

発がん性物質は航海数に対して直線的に増加するが、非発がん性物質は曲線となる。トルエン、スチレンの損失寿命はほぼ同じオーダーとなり、5つの物質の中で最も小さい。輸送回数が増えるとキシレンはベンゼンと同程度となるが、5物質中最大のアクリロニトリルほどにはならない。この図から明らかなように、損失余命という評価指標を使うと、必ずしも発がん性物質が発がん性物質より高いリスクを示すとは限らない。

USEPA(US Environmental Protection Agency)ではベンゼンをA(発がん性の十分なデータがある物質)としており、IMOではマスク装着に関する勧告が出されているが、それ以上にアクリロニトリルにも注意が必要であることが分かる。さらに、1隻当たりの年間平均輸送回数 n を図2-1で示した年間輸送航海数とケミカルタンカーの隻数から各物質について計算し、この n に対する損失寿命として表3-3、図3-5が得られる。

本来は上記計算に各物質の1人あたりの年間平均輸送従事回数、 n を用いるべきである。しかし、ケミカルタンカー乗組員総数または1隻あたりの平均乗組員数などの数値が明確でないため、各物質の1隻あたりの年間平均航海数を用いた。(n を用いることで、曝露濃度分布の拡がりを示す標準偏差(GSD_e)は影響を受けるが、過大評価の効果と過小評価の効果が相殺することが期待できる³⁰⁾。人によって輸送従事回数に

ばらつきがあるはずだが、この影響を無視しているので過小評価となり、一方、年間の平均値を用いることで、 $\log GSD_e$ は $\log GSD_e / \sqrt{n}$ となるはずであるが、これを用いないことで過大評価となる)

表3-3 損失寿命の解析結果

貨物	n	$LLE(x=0)$, 時間	
		マスク装着無	マスク装着
Benzene	8	16	3.2
Acrylonitrile	4	80	16
Xylene	10	12	0.45
Toluene	5	0.9	0.02
Styrene	8	2.4	0.13
1,2-Dichloroethane	2	21	4.3
Vinyl Acetate	2	2.1	0.06

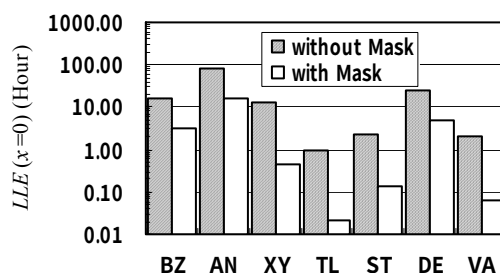


図3-5 $LLE(x=0)$ の解析結果とマスク装着の効果

実船計測で得られた曝露濃度データは保護具による効果を反映していないが、適切な時期、場所でマスクを装着すれば80%程度的大幅な曝露量の低減が期待できる³²⁾。マスク装着の効果を80%の曝露濃度の低下(c_{year} が80%減)とすれば、発がん性物質の場合、曝露の低減率はそのまま損失寿命の低減率となるため、ベンゼンで3時間、アクリロニトリルでは16時間へと削減できる。一方、非発がん性物質の場合、マスク装着の効果を同様に80%の曝露濃度(GM , 中央値)の低減、 GSD は変化しないと仮定すると、表3-3、図3-5の結果となり、濃度の低減率80%を大きく上回るリスク削減率が期待できる。非発がん性物質の損失寿命は、閾値を超える割合 p に依存するためであり、発がん性物質より効果的にリスクを削減できることが示唆された。

3.2.2 曝露濃度の推定と損失余命解析

ここでは、曝露濃度の計測データがない、他の海上輸送化学物質について濃度の推定を行い、その推定濃度を用いて損失余命の計算を試みる。図2-9から曝露濃度については蒸気圧との弱い相関

が見られるが、スチレンとアクリロニトリルで1桁以上の蒸気圧差があるものの、曝露濃度ではそれほどの差は生じていない。さらに、タンカー上の作業環境濃度（ベンゼン、トルエン、キシレン）は曝露濃度の算術平均値とほぼ同じ値になることが分かる。まとめると、曝露濃度と環境濃度は同じオーダーとなり、物質の蒸気圧に大きく依存せず、オーダーで言えば1ppm程度となっている。よって、ここで計測されていない他の物質について曝露濃度を推定する際、算術平均曝露濃度では表2-3に示した5物質の算術平均曝露濃度の算術平均値として見積もっても、オーダーの解析では問題ないと考えられる。また、幾何平均曝露濃度についても、表2-3に示した5物質の算術平均値を用いてもオーダー上問題はない。

さらに、損失余命の見積もりには式(3-12)で使われる T 、輸送サイクルの時間(day)や非発がん性物質の場合には曝露濃度分布の幾何標準偏差(GSD_e)が必要である。これらの数値は表2-3の通り、どの物質もほぼ同じ値であることから、5物質の平均値を用いても解析結果のオーダーに影響はないと考える。これより、データが無い物質のデフォルトの値として表3-4が得られる。

表2-4 曝露のデフォルトデータ

算術平均曝露濃度	2.5(ppm)
幾何平均曝露濃度、 GM	1.1(ppm)
輸送サイクルの時間、 T	0.8(日)
曝露濃度幾何標準偏差、 GSD_e	4.2

(ただし、20℃で蒸気圧0～10kPa程度の物質)

図2-1で輸送量が多く、健康影響が懸念される物質として、ここでは1,2-ジクロロエタンを取り上げてみる。なお、1,2-ジクロロエタンについてUSEPAではB2（ヒト発がん性があるかもしれない物質）に分類され、表3-2に示すようなユニットリスク(UR)が提示されている。この数字を用いて、発がんリスクから損失余命を見積もることにする。前述の通り、発がん性物質の場合、利用する曝露濃度は算術平均濃度である。この値は先のデフォルト値から、2.5ppm、10mg/m³を使う。なお、1,2ジクロロエタンの20℃における蒸気圧は8.7kPaでありデフォルト値が利用できる範囲内となっている。また、図2-1の年間輸送航海数から、ケミカルタンカー1隻あたりの年間航海数は $n=2$ となる。

次に、非発がん性物質として、海上輸送量が多い酢酸ビニルについても損失寿命を求めてみた。解析に利用する数値は上記デフォルトの各値と表3-2の閾値である。なお、酢酸ビニルの蒸気圧は20℃で12kPaとなり、上記適用範囲を若干超えているものの、オーダー

解析では問題ないと考えた。両物質の結果は前述の表3-3、図3-5の通りである。

以上、ケミカルタンカー乗組員の海上輸送化学物質の蒸発ガス曝露による損失寿命を解析した。この結果を解析した7物質のリスクランキングとして図3-6に示す。この図では曝露濃度、物質の毒性、輸送量といった情報をすべて考慮して作成されているため、我が国のケミカルタンカー乗組員のリスクを包括的に捉えており、今後の施策展開に際し、極めて有効な情報になると期待できる。

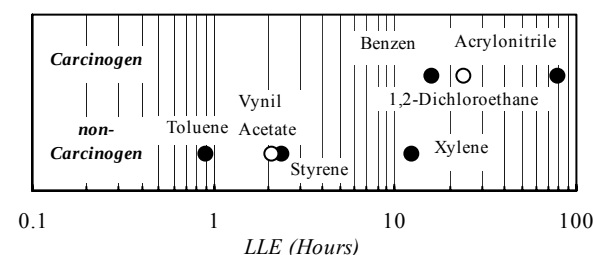


図3-6 日本におけるケミカルタンカー乗組員の貨物別リスクレベル (○は推定曝露濃度による解析結果であることを示す)

3.3 健康リスク評価のまとめ

発がん性、非発がん性、両物質の比較が可能となる損失余命によるタンカー乗組員の健康リスク解析を実施した。さらに、濃度データが得られていない物質についても解析を行える事例を示した。

解析結果として、海上輸送量が多く健康影響が懸念される7つの物質についてリスクランキングとして示した。この結果、IMOから勧告が出されているベンゼン以上に、アクリロニトリルや1,2-ジクロロエタンにも注意が必要であることが示唆された。

最後に参考文献²⁰⁾の注記をここにも記載する。損失余命は曝露集団に対するリスク指標であって、曝露した個人のリスクの指標ではない。例えば、1時間の損失寿命が計算されたとして、曝露集団であるケミカルタンカー乗組員すべてが等しくこの時間を損失するものではない。実際には特定できない一部の乗組員が1時間以上の損失を被ることになる。

4. 船舶搭載型、揮発性ガス排出低減化装置

ケミカルタンカーで海上輸送される化学物質の多くは揮発性有機化合物であるため、輸送作業中に容易に蒸発して環境中へ排出されている。特にタンククリーニングで行われるガスフリー（通風清浄）では次に積み込む貨物への準備を早めるために、蒸発、排気を促す送風機は大流量となっており、大量の化学物質が大気中へ排出されることになる。一方、VOCの回収技術には様々な手法が提案されている³³⁾。ここではタンククリーニングにおける化学物質の排出低減化を目的とした船舶搭載型装置の開発を目指し、基礎的データを収集して考察を試みる。上述の現状から船舶搭載型の回収、低減化技術に対する課題は厳しい条件が課せられ、以下のように分類できる。

- 課題1：大流量→ 圧力上昇によるタンク損壊防止
- 課題2：高濃度、大流量→ 除去効率悪化の防止
- 課題3：タンカー上の狭隘な空間→ 装置の小型化
- 課題4：爆発雰囲気→ 着火源の除去

本テーマでは既存の回収技術を調査し、さらに上記課題も考慮して最も現実的と思われる吸着剤による回収方法を選択し、課題4の危険性を回避すべくシリカゲルを吸着剤として採用した。シリカゲルは活性炭より吸着による発熱が低く、着火源になりにくい。吸着剤による回収方法は排ガス中のVOCを除去する吸着過程と除去したVOCを液体に戻す脱着過程に分かれる。一般的に、吸着のしやすさは脱着のしにくさにあたるため、両過程は表裏一体の関係にある。

4.1 設計方針

図2-2に示した499GTタンカー上で曝露甲板が装置の設置場所として候補にあげられる。しかしながら荷役作業中、乗組員は甲板上で目視及び声による確認を行いながら配管のバルブを操作するため、甲板上に設置する装置は、小型化が必要となる。さらに船舶の復元性等の問題も考え合わせて、大きく重い装置を重心が高い位置に設置することは避けたい。

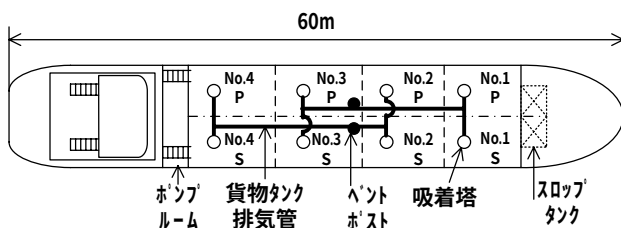


図4-1 タンク、排気管、吸着塔の配置図

これらの理由から吸着塔は一括せず、図4-1のように8つある各タンクに分散する形式をとることとした。

4.2 圧力上昇

4.2.1 既存配管による圧力上昇

ケミカルタンカーでは曝露甲板が貨物タンクの天井を兼ねている。図4-2のようにタンク内の貨物の蒸発ガスは、曝露甲板にあるアレジハッチやエアハッチに接続された排気管を通して主排気管へ送られ、ベントポストから大気中へ排出される。このアレジハッチから大気に至る既存配管の圧力損失は次式³⁴⁾により計算する。

$$\Delta p_L = 4f \left(\frac{l}{d} + \sum n \right) \frac{\rho v^2}{2g} \quad (4-1)$$

ここで

- Δp_L : 配管によるタンク内の上昇圧力(Pa)
- g : 重力加速度9.8(m/s²)、
- l : 配管の長さ（499GT船の貨物区画の長さとして40mとする）
- d : 配管直径（代表的な150Aとする）
- f : 摩擦係数で管の内径から0.00464
- v : 流速(m/s)
- ρ : 流体密度（20℃の空気として1.2(kg/m³））
- n : 継ぎ手類の相当抵抗長さ（エルボー：50、球形弁：75、図4-2では
 $\sum n = 50 \times 8 + 75 \times 2 = 550$ ）

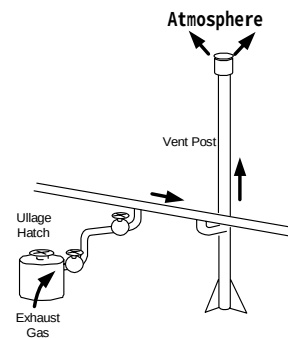


図4-2 排気管の概要図

なお、全タンクを同時に通風すると、ベントポスト及び主排気管は2系統あるため、流量は半分になり、図4-2の球形弁、エルボーを通過する流量はタンク数から1/8となる。

4.2.2 吸着塔による圧力上昇

化学物質を除去する吸着剤は吸着塔に充填され排気管に接続されるため、新たな抵抗となり圧力

上昇が起こる。利用した吸着剤は次節に示す球形のJIS-A型シリカゲルをもとにしており、平均直径は3.5(mm)、細孔を含む見かけの密度³⁵⁾は1.3、吸着剤粒子の間隙を含むかさ密度は0.8となっている。これより、ボイド率 ε を計算すると0.35となる。この平均粒径、ボイド率を用いて次式で示すErgun の式³⁶⁾により圧力上昇を計算する。

$$\Delta p_V = \frac{150\mu u_0 H_B}{D_p^2} \cdot \frac{(1-\varepsilon)^2}{\varepsilon^3} + \frac{1.75\rho H_B u_0^2}{D_p} \cdot \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon^3} \quad (4-2)$$

ここで、

- Δp_V : 吸着剤の存在による圧力上昇(Pa)
- D_p : 吸着剤粒径、 3.5×10^{-3} (m)
- ρ : 流体の密度 (20℃の空気、1.2kg/m³)
- μ : 粘性係数 (空気 1.8×10^{-5} (Pa・s))
- H_B : 吸着剤充填高さ(m)
- u_0 : 流速 (吸着剤がない容器内の流速、m/s)
- ε : ボイド率 (0.35)

なお、前述のシリカゲルを用いた実験結果が、本式による推定結果と一致することを確認している。ただし、流速が0.8m/sを越えると最高部の吸着剤に流動化現象が見られた。

吸着塔は8つのタンクそれぞれに配置し、代表的な送風機流量80m³/minで全タンク同時に通風する条

件を考える。吸着塔の直径及び吸着剤充填高さを変化させ、タンク内の圧力上昇分を式(4-1)と式(4-2)の和として図4-3に示す。

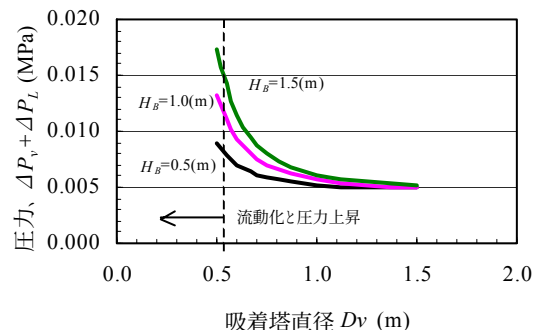


図4-3 タンク内上昇圧力
(送風機流量10m³/min・Tank)

499GTケミカルタンカーの貨物タンクの耐圧は0.02MPa程度である。図より吸着塔直径、 D_v が0.5m以下、吸着剤高さが1.5mではほぼタンク耐圧のオーダーに達する。それと同時に、吸着剤の流動化も懸念される状況となる。直径を1m以上にすれば、吸着剤高さを1.5mとしても、圧力上昇分はタンク耐圧の3割以下となる。図では流動化現象（同時に圧力の急上昇）が見られる吸着塔直径を限界値として点線で示した。

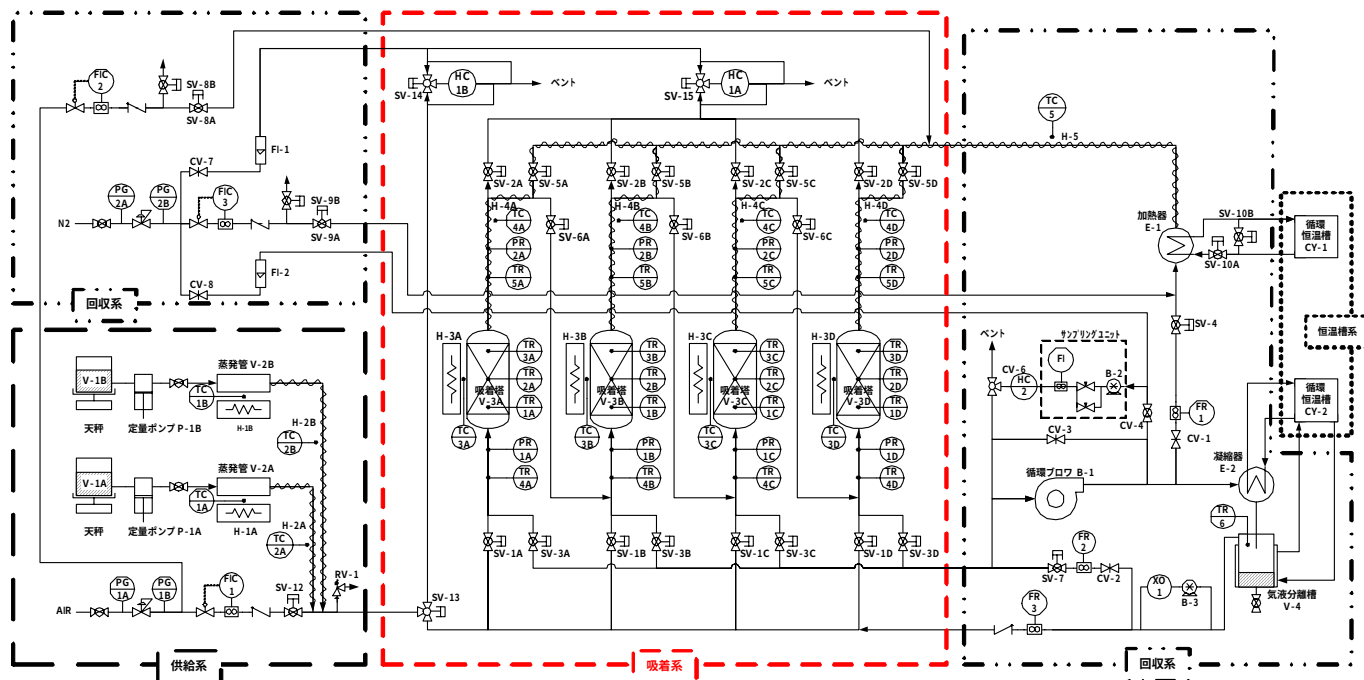


図4-4 揮発性ガス排出低減化模型装置 (流れ図)

4.3 吸着、脱着性能の把握

4.3.1 吸着性能

吸着中の現象を詳細に観察するため、図4-4のように揮発性ガス排出低減化模型装置を作成した。この模型装置は主に、所定の濃度を吸着塔に供給する供給系、シリカゲルが収められた吸着塔を含む吸着系、吸着した物質を液化回収する回収系に分離できる。(図4-4は平成14～16年度にかけて拡張、改良を継続した最終版であり、その過程は各年度の報告書を参照されたい) 吸着塔は図4-5に示すように、内径110mmの円筒形であり、3ヶ所に熱電対が挿入され、充填された吸着剤中心の温度を測定できる。また、吸着塔への入り口、出口にも圧力計、温度計が設置され、出口側には排ガス濃度の確認のため、赤外線式ガス分析計(図4-4のHC1A)を装備している。一方、供給側は定量ポンプで水分、溶剤の投入量を、マスフローコントローラー、FIC1で希釈空気(又は窒素)流量を調整して所定の供給濃度を維持できる。なお、実験はベンゼン排ガスを主体に行い、他の物質についても参考データを得た。

4.3.1.1 定常濃度の実験

吸着剤性能、吸着現象に関する基礎的データの取得を目的とし、まずは図4-4の供給系を用いて定常排出濃度による実験を行った。吸着剤は疎水化処理を意図して400、500、600、700℃にて30分間焼成したJIS-A型シリカゲルを使用した。どの焼成温度が適しているのか調査するため、空間速度(排ガス流量/充填されたシリカゲル体積) SV を 3000Hour^{-1} 、水分量は20℃の飽和濃度に相当する2.3%、排ガス中のベンゼン濃度 c_{in} を 1000ppm とした条件下で破過時間を測定した。なお、実験開始から吸着塔出口における濃度、 c_{out} が 100ppm になるまでの経過時間を破過時間とする。この結果を図4-6に示す。

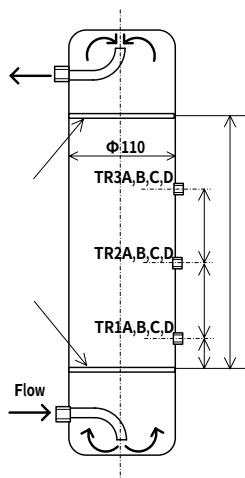


図4-5 吸着塔概略図

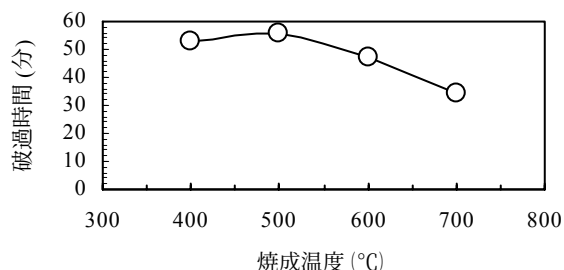


図4-6 シリカゲル焼成温度と破過時間の関係
($SV=3000\text{Hour}^{-1}$ 、 $c_{out}=100\text{ppm}$)

これより、焼成温度500(°C)が最良の吸着性能を示したため、以下の実験ではすべてこのシリカゲルを用いた。

次に空間速度 SV 及び吸着塔入り口濃度(c_{in})を変化させて実験を繰り返した。結果を破過時間(破過濃度は100ppm)と空間速度 SV との関係で表すと図4-7(図中の○、□)のようになる。これより、空間速度の累乗に比例して破過が起こることが分かる。また、吸着剤の充填量が同じであるため図中、 $C_{in}=1000\text{ppm}$ 、 $SV=3000\text{Hour}^{-1}$ と $C_{in}=3\%$ 、 $SV=100\text{Hour}^{-1}$ ではベンゼン流束(単位時間当たりに装置へ流入するベンゼンの量)は同じであるが、図4-7のように破過に至る時間は大きく異なる。一般的に、流速を低く、濃度を濃くすると吸着量の増加、すなわち効率的な吸着に繋がる。

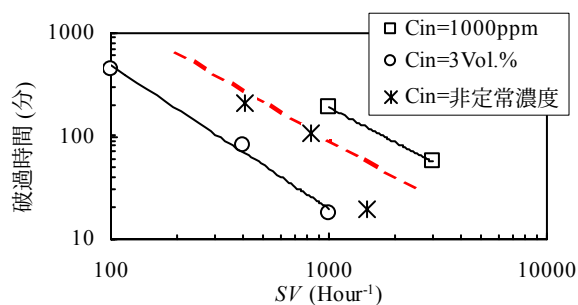


図4-7 空間速度 SV と破過時間の関係
(破過濃度: $c_{out}=100\text{ppm}$)

ベンゼン以外の物質についても SV を 1000Hour^{-1} 、排ガス濃度 c_{in} を $3\text{Vol.}\%$ とした条件下にて実験を行った。これらの結果を図4-8に示す。一般的に沸点が高い物質は吸着が起こりやすく、シクロヘキサノンの沸点は155℃、他の物質は65～85℃である。また、吸着現象は気体から液体への相変化に似た現象とも考えられ、沸点による傾向を裏付けることができる。よって、本吸着剤による吸着

現象は化学的な吸着ではなく、物理的な吸着であることが推察できる。

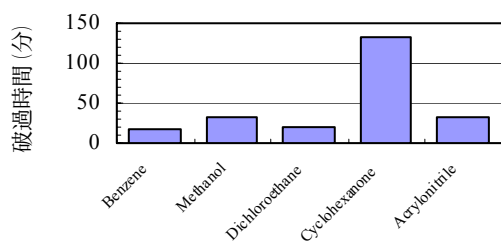


図4-8 5物質の破過時間(破過濃度: $C_{out}=100\text{ppm}$)

4.3.1.2 非定常濃度の実験

次に、非定常な排ガス濃度に対する吸着性能を確認するため、図4-4の模型装置を図4-9に示す模型貨物タンク (1/10縮尺、 $0.9\text{m} \times 0.4\text{m} \times 0.45\text{m}$) に接続して実験を行った。この時、図4-4の供給系の代わりに図4-9の排気管が吸着塔に接続される。なお、模型タンクからの排ガス濃度はPID検知器によるVOCガスモニター (横河電機、VM-76、図4-9のHC-2A) および、FID検知器を持つGCによって濃度分析を行っている。VOCガスモニターは今回のような高濃度に対応できないため、窒素による希釈を行って装置に導入し、同時に計測する流量 (流量計FM1、2) から希釈率を計算して実際の排出濃度を得た。

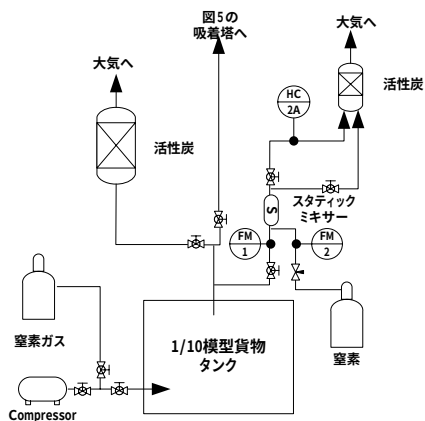


図4-9 模型貨物タンクの排ガスの流れ

実験はベンゼンを用いて行った。まず、貯液タンク内の液体ベンゼンをあらかじめクリーニングされた図4-9の模型貨物タンク内に移送する。液面高さが326mm、積み込み率にして74%となった時、貨物タンクに積まれた液体ベンゼンを貯液タンクへ戻す。これより、揚げ荷役後に貨物タンク内に残留するベンゼンの雰囲気形成される。その後窒素によるタンククリーニング(ガスフリー)を行い、図4-4の低減化装置に排ガスを導入した。実験では、クリーニングガスの流

量 Q 、吸着剤充填量 V_B を以下のように変化 (すなわち、空間速度 SV を変化) させてデータを収集した。

$$SV=410 \quad (Q=15(\text{L}/\text{min}), V_B=2.2(\text{L}))$$

$$SV=830 \quad (Q=30(\text{L}/\text{min}), V_B=2.2(\text{L}))$$

$$SV=1500 \quad (Q=30(\text{L}/\text{min}), V_B=1.2(\text{L}))$$

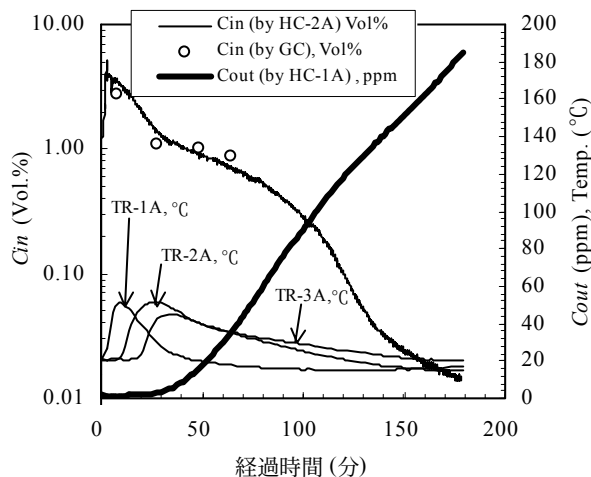


図4-10 非定常排出濃度の実験結果

$$SV=830 \quad (Q=30\text{L}/\text{min}, V_B=2.2\text{L})$$

一例として $SV=830$ の実験結果を図4-10に示す。図中で C_{in} は模型貨物タンクの排出濃度、つまり吸着塔入り口濃度であり、 C_{out} は吸着塔出口濃度である。

まず、 C_{in} について見てみる。初期には壁面、底面における液体ベンゼンの蒸発と揚げ荷役中にガスとなった成分の排出が同時に起こり、濃度は大きく減少する (3分~30分)。その後、揚げ荷役後のガス成分の排出が終わり、液体を蒸発させながら排気を行う時間帯が存在し減少の傾きが鈍る (30分~100分)。ただし、液体により濡れている面積は減少するため、排出濃度が水平に推移する (排出率と蒸発率が釣り合う) ことはない。さらに、液体の蒸発がほぼ終了すると、さらに傾きが急になり、蒸発によって滞留したタンク内ガス成分の除去に移る (100~135分)。この時点で濃度は0.01Vol.%のオーダーで、これ以降は再び傾きがにぶり、濃度の減少が起こりにくくなる。この時の濃度はクリーニング初期に見られる最高濃度より2桁ほど小さくなり、クリーニングがほぼ終了した段階に達している。

一方、 C_{out} について見ると、初期にはほぼ0ppmの濃度が観測されるが、破過が起こると濃度が上昇する。その傾きは時間に対してほぼ一定で、1 ppm/min程度と小さな値で抑えられている。 $SV=830\text{Hour}^{-1}$ 以下ではタンククリーニング終了と見なせる、 C_{in} が0.01Vol.%のオーダーに達する

頃、 C_{out} も同じオーダーとなっており、この時間以降、通風作業を継続しても吸着による低減効果は期待できない。実験中の平均濃度の比較から、 $SV=410 \text{ Hour}^{-1}$ と $SV=830 \text{ Hour}^{-1}$ で99%の回収率が実現できた。一方、 $SV=1500 \text{ Hour}^{-1}$ では88%となっている。よって、90%程度の低減率を確保するには SV を 1500 Hour^{-1} 以下としたほうが良い。これより、タンク内圧力の検討で得られた図4-3に対して90%の回収率を確保するための限界線を描くと図4-11が得られる。但し、縦軸は圧力ではなく、空間速度 SV に変換してある。吸着塔のサイズはこの図の限界線で仕切られた、右下（吸着塔直径0.5m以上、 SV は 1500 Hour^{-1} 以下）の範囲に収めなければならない。

各非定常濃度の実験条件における SV を横軸に、 C_{out} が100ppmとなる破過時間を縦軸にプロットすると、図4-7（図中*）を得る。両者の関係は定常状態の実験と同様、累乗に近い関係にあり、非定常濃度の実験中の平均濃度は0.7~1%で定常濃度の0.1%と3%の間にある。この定常濃度の回帰式に表れるパラメータを線形補間すると図中の点線が描ける。これより、非定常濃度の破過時間がオーダー評価として見積もれることが示唆される。

図2-21は499GTケミカルタンカーのベンゼン排出濃度の予測結果である。排出開始から2時間までの時間平均濃度はどの温度も0.9%程度で図4-10の非定常濃度の平均値と同程度である。この時、 SV が 800 Hour^{-1} 以下となるような吸着塔を設置すれば、図4-10で得られた99%程度の低減率が期待できることになる。仮に吸着塔直径は1mとすれば、図4-11から、吸着剤充填高さは1m程度となり、妥当なサイズで回収が可能であることが示唆された。

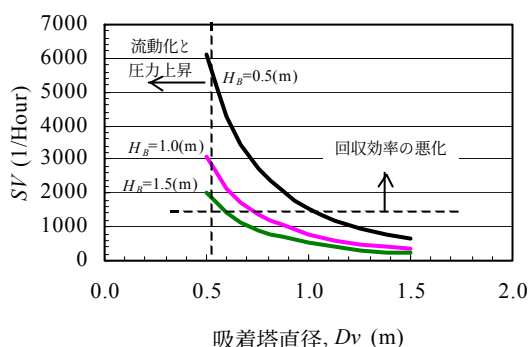


図4-11 SV 、吸着塔サイズの関係

4.3.2 脱着性能(単一の吸着塔)

本装置は吸着剤を用いた回収方法を採用していることから吸着剤の再生、すなわち吸着質を脱着、液化

する過程が必要となる。本装置の脱着過程は図4-12に示した4つのモードから構成される。

- モード1：パージモード1（酸素除去、爆発防止）
- モード2：加熱モード（VOC脱着）
- モード3：パージモード2（残留VOC除去）
- モード4：冷却モード

なお、図4-12と図4-4では吸着塔数が異なるが、媒体の流れに関して本質的な違いはなく、以降の実験で得られる結果に変化はない。

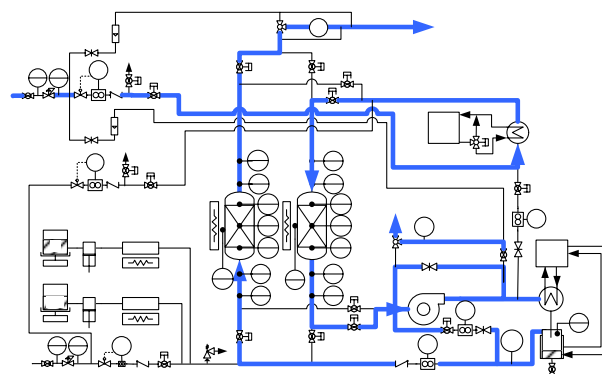


図4-12(a) モード1: パージモード1

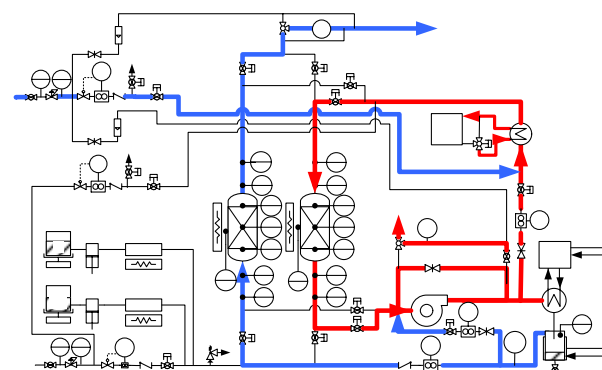


図4-12 (b) モード2: 加熱モード

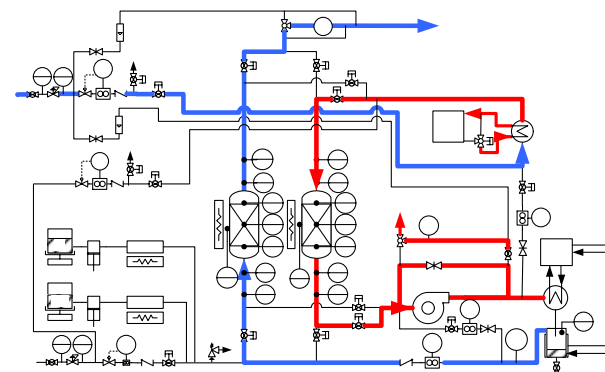


図4-12 (c) モード3: パージモード 2

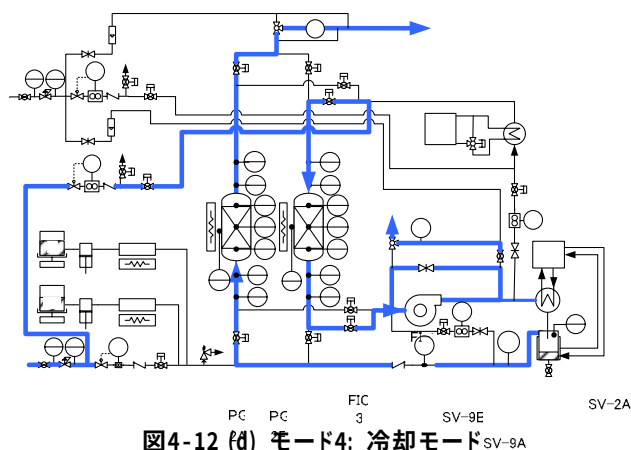


図4-12 (d) モード4: 冷却モード

4.3.2.1 実験手順

以下に実験手順、表4-1に実験条件をRun No.Sとして示す。

(1) 吸着剤サンプル作成

供給系により、ベンゼン3%蒸気を27分30秒通気し、吸着量としてシリカゲル重量に対し5%吸着したサンプルを作成した。なお、シリカゲルの吸着塔への充填量は1kgである。

(2) 脱着実験

① モード1：パージモード1（酸素除去）

爆発を回避するため、脱着開始にあたり回収系内、循環ループ（プロワ～流量計FR-1～加熱器～吸着塔）を窒素ガスでパージし酸素を除去した。ただし図4-4のSV-4は閉じており窒素はワンスルーで流している。

② モード2：加熱モード（VOC脱着）

循環ループの加熱器に循環恒温槽から熱媒油を循環させ循環ガスを加熱した。また配管と吸着塔をヒーターで加熱した。吸着塔の加熱温度は140℃、空間速度SVが1600 Hour⁻¹である。同時に循環ガスの一部（SV、460 Hour⁻¹に相当）を凝縮ループ（プロワ～凝縮器～気液分離槽～流量計FR-2）で循環させた。凝縮器には6℃の冷水を循環させている。

③ モード3：パージモード2（残留VOC除去）

循環ループを窒素ガスでパージしVOCを除去した。ただしSV-4は閉じており窒素はワンスルーで流している。

④ モード4：冷却モード

循環ループに空気を流し、吸着塔を冷却した。ただしSV-4は閉じており空気はワンスルーで流している。

表4-1 脱着過程の実験条件

Run No.	S	M1	M2
吸着塔構成	単塔	多塔式	多塔式
VOC		ベンゼン	
排気濃度		3 %	
吸着剤充填量		1 kg	
吸着時空間速度、h ⁻¹	800	800	600
VOC吸着量		5%	
脱着時パージガス(窒素)			
空間速度、h ⁻¹	800	800	600
脱着時パージガス(空気)			
空間速度、h ⁻¹	800	800	600
脱着時循環ガス温度、℃		140℃	
脱着時循環ガス空間速度、h ⁻¹	1600	1600	1600

4.3.2.2 実験結果

図4-13に実験結果として温度、濃度データの時系列を示す。

- ① 脱着操作においては、非定常排出濃度の吸着実験、SV=800 Hour⁻¹相当（図4-10）の結果をベースにしており、流通時間を調整し吸着剤（JIS-A型シリカゲル焼成品）への同等な吸着量5%（吸着前のシリカゲル重量を100%とする）にしたところ、最終の出口濃度は130ppmとなった。この値はSV=800 Hour⁻¹の吸着実験で、発生蒸気の濃度が下がり、実質的な吸着が終了している2時間後の値にほぼ相当することから、吸着剤サンプルとして適切であると考えられる。
- ② 脱着操作初期の酸素パージモードにおいて、循環ガス濃度は2.5%で始まり徐々に低下している。これは吸着塔入口配管中に残っていたベンゼン蒸気を検出されたものと考えられる。
- ③ 加熱脱着において、吸着塔温度が上昇するにつれ、循環ガス中のベンゼン濃度が上昇しており、吸着塔下部TR-1Aが120℃を超えた時点で極大値をとり、その後徐々に低下している。ベンゼン濃度が低下するのは濃度計HC-2で測定した後のガスをバントに排気し、その排気量と同等量の窒素を循環ループ内に供給しており、これによって希釈されるためである。（排気量は1L/minでありSVでは46に相当）加熱脱着は2時間実施したが、ベンゼン濃度が極大値を取った段階で脱着は終了していると考えられる。従って本条件における必要加熱時間は約1時間と想定される。なお実装置では配管長さによりこの時間は多少変動する可能性がある。
- ④ VOCパージモードにおいては10分で循環ループ内の配管中のベンゼン蒸気を除去できている。

- ⑤ 冷却操作は40分実施した。この操作は連続して吸着操作を行わないときは不要であり、自然放冷でも十分である。

以上より、脱着条件としては140℃のガスを $SV=1600 \text{ Hour}^{-1}$ で供給した場合、加熱時間は約1時間必要であることが分かった。酸素パージとVOCパージは実際の配管系によって異なるが併せて15～30分程度と予想される。冷却操作は40分程度もしくは次回使用まで数日ある場合は不要である。よって吸着剤の再生操作全体は単純に合計すると1塔当たり2時間程度と見込まれる。

また、加熱モード時の循環ガス流量を $SV=800 \text{ Hour}^{-1}$ と半分にした場合の実験結果では吸着剤の再生操作全体は2時間半程度と予想された。この30分の遅れは、加熱モードでの昇温に時間がかかることが原因となっており、循環ガス流量を $SV=1600 \text{ Hour}^{-1}$ としたほうが脱着性能として高いことが分かった。

以上の実験結果から、単一の吸着塔に関して、脱着過程におけるデータが収集でき、吸着過程の後、数時間で吸着剤の再生が可能であることが判明した。なお、現在運行している多くのケミカルタンカーには、圧力 6 kgf/cm^2 、蒸発量 $1,000 \sim 2,000 \text{ kg/ Hour}$ 程度のボイラーが装備されており、吸着剤再生化の熱源として利用可能である。

4.3.3 多塔式システムの脱着性能

本システムでは図4-1のように1隻のケミカルタンカーに複数の吸着塔を設置するシステム構成を考えている。この分散化による利点として、吸着塔の小型化が可能で甲板上の視認性が良くなること、タンク毎に異なる貨物を混載する場合、複数のVOCの競合吸着を回避できること、等が挙げられる。さらに、VOCは脱着過程で回収系にて冷却し液化回収されるが、こ

の操作により液化しきれない未凝縮VOCを他の吸着塔で吸着処理することが可能となり、さらなる排出抑制効果が生まれる。本説では、図4-4に示した船舶への搭載条件に近い多塔式(4塔)による、トータルシステムとしての脱着性能を確認する。つまり、貨物タンク毎に設置されたそれぞれの吸着塔にてVOCを吸着除去し、その後順次脱着再生(未凝縮成分は他の吸着塔にて吸着)するように配管を構成し、切り替えバルブをシーケンサーにて自動切換えすることとした。その際、出口濃度を監視するため炭化水素濃度計を設置した。

トータルシステムとして性能を発揮するためには、脱着操作時の未凝縮ガスの処理までを含めて吸着除去することが必要である。しかしこの未凝縮ガスの処理において吸着剤が破過する可能性があり、その場合は空間速度の低下(吸着剤量の増加)が必要となってくる。以下では、上記要因を考慮した実験から導出したトータルシステムとしての性能を発揮する妥当な操作条件を示す。

4.3.3.1 実験手順

実験の手順は前節4-3-2の単一吸着塔による実験と同じであり、実験条件は表4-1に、Run No.M1、M2として示した。ただし、吸着操作は4塔をA→B→C→Dの順に行い、吸着剤サンプルを4つ作成した。また、脱着操作は4塔の吸着塔をA→B→C→Dのように順次行い、冷却で液化しきれない未凝縮ガスは次回脱着予定の吸着塔(A塔脱着時はB塔)で吸着している。すなわち、その吸着塔は一旦クリーニングのモデルガスを吸着除去した後、さらに未凝縮ガスを処理することとなり、吸着剤の負荷が増大する。

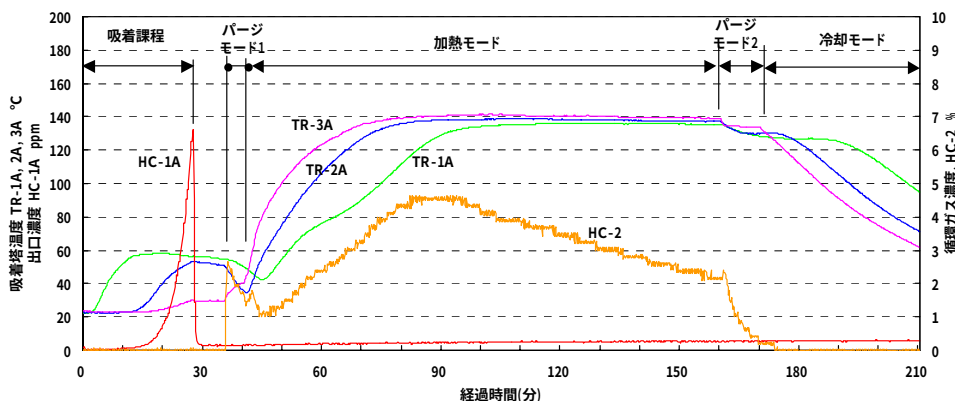


図4-13 濃度と温度の時間履歴 (Run S, $SV=1600$)

4.3.3.2 実験結果

表4-1、Run No.M1の実験結果について吸着塔温度、循環ガス濃度、吸着塔出口濃度を図4-14(a)に示す。

- ① 吸着操作は図4-14(a)で0～2時間の範囲である。4-3-2節の吸着過程と同様、非定常排出濃度の吸着実験（図4-10、 $SV=800\text{Hour}^{-1}$ 相当）の実験結果をベースにしている。流通時間を調整し同等の吸着量5%にしたところ、最終の出口濃度は80～150ppmとなったため4-3-2節と同様な理由から、吸着剤サンプルとして適切である。
- ② 加熱脱着において、吸着塔温度が上昇するにつれ、循環ガス中のベンゼン濃度が上昇しており、吸着塔下部TR-1Aが100℃を超えた時点で極大値を取り、その後徐々に低下している。ベンゼン濃度が低下するのは冷却器での液化回収によるものである。
加熱脱着は4-3-2節Run No.Sの結果より必要十分と判断された1時間実施した。
- ③ VOCパージモードにおいては10分で循環ループ内の配管中のベンゼン蒸気を除去できている。
- ④ 冷却操作は10分実施した。この操作は連続して吸

着操作を行わないときは不要であり、自然放冷でも十分である。

- ⑤ 脱着時の出口ガス濃度を見ると、A塔脱着時は180ppmと低いレベルであるが、B塔、C塔脱着時は吸着剤の破過が起こり、出口濃度が急激に増大し濃度計の測定レンジ（900ppm）を越えている。最終出口濃度が不明であるためはっきりとは言えないが、例えば測定レンジの2倍の2000ppmで5分間流出した場合、全体の除去効率は90%を下回ることとなる。従って、この運転条件ではVOC排出の低減化には不十分と考えられる。

Run No.M1において脱着性能が不十分であった。そこで、空間速度（風量）を落とした表4-1、Run No.M2の条件で実験を行った。結果として吸着塔温度、循環ガス濃度、吸着塔出口濃度を図4-14(b)に示す。

- ① Run No.M1同様に吸着サンプルを作成した。吸着操作（0～2hの範囲）においては、空間速度を低くしたことにより、吸着終了時の出口濃度は3～8ppmと非常に低くなった。

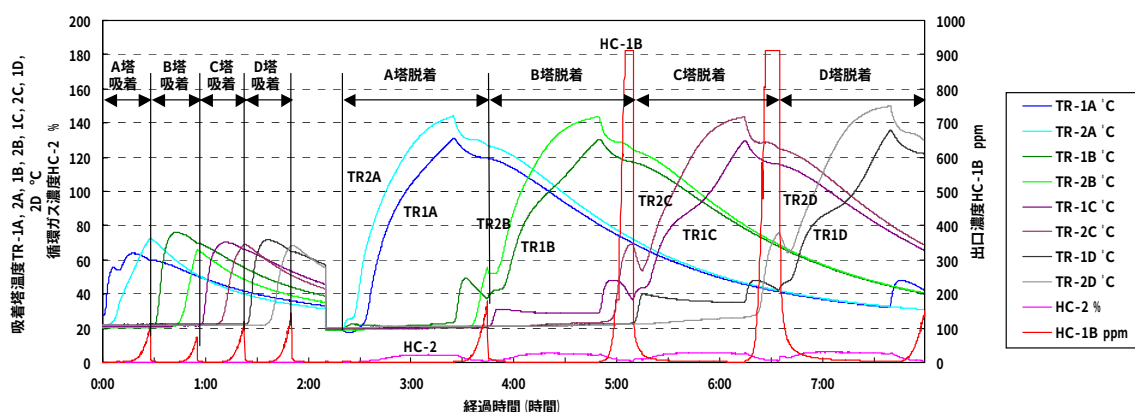


図4-14(a) 濃度と温度の時間履歴 (Run M1)

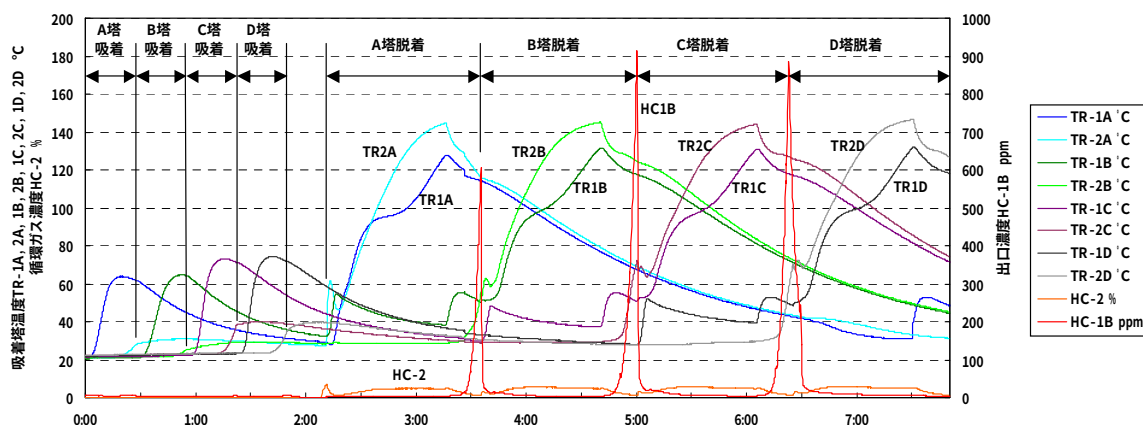


図4-14(b) 濃度と温度の時間履歴 (Run M2)

- ② 加熱脱着はRun No.M1と条件が同じであるため、吸着塔温度の上昇や循環ガス濃度は同様である。
- ③ 吸着塔出口ガス濃度は脱着終了時に破過が起るものの、最大値は900ppm程度で収まっている。出口濃度の積分により、吸脱着操作全体の除去率を求めると99%となった。よってこの運転条件で十分なVOC排出の低減化効果が確認できた。
- ④ この条件における脱着サイクルの時間は一塔あたり85分であった。各タンクに1基ずつ吸着塔を設置すると仮定すると、4タンクを搭載したケミカルタンカーでは6時間弱、8タンクを搭載したケミカルタンカーでは12時間弱で再生操作が完了することとなる。従って夜間の自動運転で吸着剤の再生が可能であることが示された。
- ⑤ なおこの脱着操作においては、最後のサイクルで発生した未凝縮ガスは吸着されたままとなるが（この場合はA塔）、次回のクリーニングガス吸着除去の後、脱着操作から始まるため、負荷は他の吸着塔と同等であり問題ない。

4.4 揮発性ガス排出低減化装置のまとめ

本研究において、ケミカルタンカーからのクリーニングガス中のVOC排出低減化について検討した結果、以下のことが明らかとなった。

- ・ JIS-A型シリカゲル焼成品を用いた多塔式吸着・循環ガス加熱型のシステムにより、最高濃度3%のベンゼンのクリーニングガスを99%の除去率で処理可能である。
- ・ 吸着剤充填量は処理に必要な空間速度600Hour⁻¹からタンク1基あたり1.3m³である。
- ・ 吸着剤の脱着に必要な加熱温度は140℃、脱着ガスの冷却温度は6℃である。
- ・ 本システムにより、4吸着塔式の場合6時間、8吸着塔式の場合12時間で脱着再生が可能と推論される。

なお今後の実用化にあたっては、貨物毎の運転条件設定、地域・季節による気候変化への対応、吸着剤寿命評価、実船への設置レイアウトを考慮した機器仕様決定等の検討が必要となる。

5. まとめ

PRTR法に見られるように化学物質の排出管理への要求は今後ますます高くなると思われるが、ケミカルタンカーからの排出は十分調査されていなかった。本研究テーマではケミカルタンカーからの排出化学物質に起因する問題を包括的に扱い、大きく分けて「汚染レベルの実態把握」、「健康リスク解析」、「排出

低減化装置の船舶への搭載要件」の3つの項目について調査を行った。

汚染レベルの実態把握では実船計測によりタンカー上の作業環境濃度、乗組員の曝露濃度のオーダーが明確になり、合わせて排出量を見積もる計算モデル群を構築して実船計測では得られないデータを補足した。さらにベンゼンについては大気拡散解析からケミカルタンカーの活動が東京湾周辺地域へ与える影響について見積もることができた。

健康リスク解析では発がん性物質と非発がん性物質のリスクを統一的に評価する損失余命を尺度とした手法をタンカー乗組員に適応した。さらに、曝露に関するデータが得られていない物質についても解析を行える実例を示した。解析結果として、海上輸送量が多く健康影響が懸念される7つの物質について、ケミカルタンカー乗組員という集団にとって健康への影響の度合いが大きな物質（貨物）に順位付けを行った表、すなわちリスクランキングを作成した。このランキングでは、曝露濃度、物質の毒性、輸送量といった情報をすべて考慮して作成されるため、現状のリスクを包括的に捉えており、今後の施策展開に際し極めて有効な情報が提供できる。

揮発性ガス排出低減化装置の船舶搭載型を目指し、装置開発に向けた基礎的データを収集した。本システムは吸着剤を用いた回収方法を採用し、吸着塔は複数の貨物タンクに対応して多塔式とした。吸着、脱着、再生に関する基礎的データ及び多塔式の利点を活かしたトータルシステムとしての実験結果は、妥当なサイズで船舶への搭載が可能であることを示唆しており、技術的には回収可能であることが証明できた。

謝 辞

本研究は地球環境保全試験研究費（公害防止等試験研究費）により平成14年度から16年度に実施しました。

参考文献

- 1) 全国内航タンカー海運組合、内航ケミカル船輸送品目、全国内航タンカー海運組合調査資料
- 2) 環境庁大気保全局大気規制課、有害大気汚染物質測定方法マニュアル、(1997)

- 3) T. Majima, et al, Calculating Benzene Concentration Emitted during Tanker Loading, Transaction of the ASME, Journal of Energy Resources Technology, Vol.126, No.1, pp.6-12, (2004)
- 4) T. Majima et al, Study on the Vapor Gas Emissions from Chemical Tanker during Benzene Loading Operation, Papers of National Maritime Research Institute, Vol.1 No.4, pp.257-295, (2001)
- 5) 間島 隆博、上田 浩一、ケミカルタンカー揚げ荷役後の貨物残留量、第14回環境工学総合シンポジウム2004講演論文集, pp.266-269, (2004)
- 6) T. Johannessen, J. Riksheim, Exchange of Atmosphere in Cargo Oil Tanks by Using the Mixing Method, Norwegian Maritime Research, No.3, (1977)
- 7) Crank, J.: The mathematics of Diffusion, Oxford at The Clarendon Press, (1955)
- 8) 日本海難防止協会, “海洋汚染防止の調査研究事業報告書、一ばら積み有害液体物質の調査研究一”, (1987)
- 9) Schuurmans, H.J.A., Schilder, J.G.M., “Residue Calculation Method for Chemical Tankers”, International Shipbuilding Progress, Vol.26, pp.77-86, (1979)
- 10) Ueda, K., “Tank Washing of Chemical Tanker”, papers of Ship Research Institute, Vol. 28, No.3, pp.97-135, (1991)
- 11) 日本化学会編、化学便覧 基礎編II、改訂2版、表7.58、丸善株式会社、(1975)
- 12) Reid, R.C., Prausnitz, J.M., and Poling, B.E.: The Properties of Gases & Liquids, fourth edition, McGraw-Hill, pp.208, (1987)
- 13) http://www.meti.go.jp/policy/chemical_management/law/, (2005)
- 14) 日本芳香族工業協会の調査に関する私信、(2004)
- 15) 全国内航タンカー海運組合編、内航タンカー安全指針、平成10年新訂版、成山堂書
- 16) W.J. Astleford, T.B. Morrow et al, “Hazard Chemical Vapor Handbook for Marine Tank Vessels, Final Report – Phase II”, Report No. CG-D-12-83, USCG, May. 1983
- 17) <http://www.riskcenter.jp/ADMER/> (2004、2月現在)
- 18) 気象業務支援センター、アメダス観測年報(2001年)、(CD-ROM)
- 19) 独立行政法人製品評価技術基盤機構ホームページにおける大気中の濃度マップ
<http://www.prtr.nite.go.jp/prtr/densitymap.html>, (2004,1月現在)
- 20) 蒲生 昌志、岡 敏弘、中西 準子：発がん性物質への曝露がもたらす発がんリスクの損失余命による表現－生命表を用いた換算－、環境科学会誌、第9巻1号、pp.1～8、(1996)
- 21) 蒲生昌志、環境汚染物質の健康リスク評価に関する研究、東京大学博士論文、(1995)
- 22) Gofman, J.W. : Radiation and Human Health、Sierra Club Books、(1981)、今中哲司他(訳)：人間と放射線－医療用X線から原発まで、社会思想社、(1991)
- 23) Gofman, J.W. : Radiation-Induced Cancer from Low-Dose Exposure : An Independent Analysis、Committee for Nuclear Responsibility、(1990)
- 24) 国立がんセンター：悪性新生物死亡率(平成9年、男性)、http://wwwinfo.ncc.go.jp/jp/statistics/1999/tables/t04_j.html
- 25) Kolluru, R.V. *et al* : Risk Assessment and Management Handbook、McGraw-Hill、(1996)、平石 次郎、池田 三郎他(訳)：リスクアセスメントハンドブック－化学物質総合安全管理のための－、丸善株式会社、(1998)
- 26) L.F. Berkman, L. Breslow, Health and Ways of Living – The Alameda County Study, Oxford University Press, (1983)、森本兼義 監訳、星旦二 編訳、生活習慣と健康 ライフスタイルの科学、HBJ出版局(1989)
- 27) Nordberg, G.F., Strangert, P., In Effects and Dose-Response Relationships of Toxic Metals, pp.273-282, (Nordberg, G.F. Ed., Elsevier, (1976)
- 28) Masuyama, M.: Rep. Stat. Appl. Res. **24**, 200-206, (1977)
- 29) 間島隆博、山口勝治、山之内博、他”化学物質輸送船乗組員に及ぼす有害ガス曝露の健康影響評価－発がん性物質の場合－”、日本航海学会論文集、108号、PP.39-46、(2003)
- 30) 間島隆博、山口勝治、柴田 清、蒲生昌志：化学物質輸送船乗組員に及ぼす有害ガス曝露の健康影響評価－非発がん性物質の場合－、日本航海学会論文集、110号、pp.157-164、(2004)
- 31) Gamo, M., Oka, T., Nakanishi, J., Ranking the Risks of 12 Major Environmental Pollutants that Occur in

- Japan, Chemosphere, 53, pp.277-284, (2003)
- 32) Majima, T., Yamaguchi, K., Fujii, S. *et al.*: Working Environment Level on Chemical Tanker Engaged in Benzene Transfer Operation, Proceedings of 6th ISME Tokyo, Vol. I, pp.101-106, (2000)
 - 33) Paige Hunter, S. T. Oyama, Control of Volatile Organic Compound Emissions: Conventional and Emerging Technologies, John Wiley & Sons, Inc., (2000)
 - 34) 小栗富士雄、小栗達男、「配管設計ガイドブック」第2版、共立出版、(2001)
 - 35) 近藤精一、石川達雄、安部郁夫他、吸着の科学、第2版、丸善株式会社、(2001)
 - 36) Froment, F. Gilbert, Bischoff, B. Kenneth, Chemical Reactor Analysis and Design, 2nd Edition, John Wiley & Sons Inc., (1990)
 - 7) 間島隆博、宮田修、山之内博、柴田清ケミカルタンカー乗組員の健康リスク解析（第3報、ケミカルタンカー乗組員のリスクレベル）、第5回海上技術安全研究所研究発表会講演集、pp.341-344、(2005)
 - 8) 宮田修、間島隆博、上田浩一他、ケミカルタンカーの環境汚染レベル、第1報：キシレン輸送の場合、海上技術安全研究所第3回研究発表会講演集、pp.259-264、(2003)
 - 9) 宮田修、間島隆博、上田浩一他、ケミカルタンカーの環境汚染レベル、第2報：トルエン輸送の場合、海上技術安全研究所第4回研究発表会講演集、pp.323-324、(2004)
 - 10) 宮田修、間島隆博、上田浩一他、ケミカルタンカーの環境汚染レベル、第3報；主成分分析、海上技術安全研究所第5回研究発表会講演集、pp.337-340、(2005)
 - 11) 間島隆博、上田浩一、ケミカルタンカー揚げ荷役後の貨物残留量、第14回環境工学総合シンポジウム2004講演論文集、pp.266-269、(2004)
 - 12) 間島隆博、上田浩一、ケミカルタンカーからのVOC排出と大気拡散解析－東京湾の場合－、第15回環境工学総合シンポジウム2005講演論文集、pp.303-306、(2005)
 - 13) T. Majima, H. Yamanouchi, K. Yamaguchi, Calculating Benzene Concentration Emitted During Tanker Loading, Transaction of the ASME, Journal of Energy Resources Technology, Vol.126, No.1, pp.6-12, (2004)
 - 14) T. Majima, K. Yamaguchi, M. Gamo, Assessment of Risk Levels for Chemical Tanker Crew Exposed to Cargo Vapors, ISME2005 Proceedings, (2005, to be published)
 - 15) 上田浩一、山之内博、間島隆博、ケミカルタンカーのタンク配管系に残留する液及びガス量と低減対策、日本マリンエンジニアリング学会誌 第38巻9号、(2003)
 - 16) 宮田修、間島隆博、上田浩一他、ケミカルタンカーの環境汚染レベルの主成分分析による要約、第73回マリンエンジニアリング学術講演会講演論文集、(2005)

研究発表等

- 1) 間島隆博、山口 勝治、山之内 博、蒲生 昌志、化学物質輸送船乗組員に及ぼす有害ガス曝露の健康影響評価－発がん性物質の場合－、日本航海学会論文集、第108号、pp.39-46 (2003)
- 2) 間島隆博、山口 勝治、柴田 清、蒲生 昌志、化学物質輸送船乗組員に及ぼす有害ガス曝露の健康影響評価－非発がん性物質の場合－、日本航海学会論文集、第110号、pp.157-164、(2004)
- 3) 間島隆博、山口 勝治、蒲生 昌志、化学物質輸送船乗組員に及ぼす有害ガス曝露の健康影響評価－乗組員のリスクレベル－、日本航海学会論文集、(2005、印刷中)
- 4) 間島隆博、宮田修、上田浩一、山之内博、化学物質輸送船における貨物の蒸発ガス濃度について、日本航海学会論文集、(2005、印刷中)
- 5) 間島隆博、宮田修、上田浩一、山之内博、ケミカルタンカー乗組員の健康リスク解析（第1報、発がん性物質の場合）、第3回海上技術安全研究所研究発表会講演集、pp.385-386、(2003)
- 6) 間島隆博、上田浩一、山之内博、柴田清、ケミカルタンカー乗組員の健康リスク解析（第2報、非発がん性物質の場合）、第4回海上技術安全研究所研究発表会講演集、pp.249-254、(2004)