

# 海上流出化学物質の蒸発ガス拡散解析

環境・エネルギー研究領域 \* 間島 隆博

## 1. はじめに

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いる。その多くは揮発性有機化合物(VOC)であり、健康に悪影響を及ぼす物質が多数含まれる。また、緊急防除に関する国際協力体制の構築を主たる目的とした OPRC 条約では対象物質を油から有害危険物質に広げている。

本報告では、ケミカルタンカーの座礁、衝突事故などにより水上に流出した化学物質の挙動を予測すべく、解析プログラムを作成した。海上輸送される化学物質は海面に浮遊し、揮発しやすい物質が多く含まれる。ここではこの特性に特化し、海面上の液体拡散、蒸発、大気中のガス拡散を解析対象として、ガス濃度の時間履歴や、液体の海上拡散の様子を捉えることを目的とした。計算結果は東京湾で起きた油流出事故の記録と比較され、妥当な結果が得られた。

## 2. 計算モデル

計算モデルは3つの要素からなる。1つは海面上の液体拡散解析、2つ目はその液体からの蒸発量算定、最後に、大気中のガス拡散解析である。水面上及び大気中の両拡散解析を行うため、流出液体及びガスの挙動を粒子の動きにより模擬するランダムウォーク法を採用した。

### 2.1 海上拡散

海上拡散では文献<sup>(1)</sup>を参考にした。粒子は風速、海流の合成ベクトルにより海面上を移流し、拡散係数の1/2乗と乱数の積に比例して散逸する。なお、レイノルズアナロジーにより拡散係数には潮流解析の渦粘性係数を用いる。以下の記述で、 $n$ は現時間ステップ、 $n+1$ は $\Delta t(\text{sec})$ の時間幅を持たせた次のステップを表し、 $x_i$ は各粒子の $i$ 方向の座標を示すものとする。

$$x_i^{n+1} = x_i^n + \Delta t \cdot (\alpha_w W_i + V_i + V'_i)$$

$$V'_i = (4D / \Delta t)^{1/2} R_n e^{i\theta'}$$

$i$  :  $x, y$  水平方向

$x$  : 粒子の座標(m)

$W$  : 水面上 10m の風速(m/s)

$V$  : 水面流速(m/s)

$D$  : 渦動拡散係数( $\text{m}^2/\text{s}$ )

$R_n$  : 平均 0、標準偏差 1 の正規分布乱数

$\theta'$  :  $0 \sim 2\pi$  の一様乱数

$\alpha_w$  : 係数(=0.03)

### 2.2 蒸発量算定

蒸発量を見積もるためには流出液体の表面積を求める必要がある。ここでは、文献<sup>(1)</sup>と同様油の拡がりを見積もる際に良く用いられる、FAY のモデル<sup>(2)</sup>を利用する。このモデルでは拡がりを支配する力(重力、慣性力、粘性力、表面張力)の均衡を考慮し、時間的に3段階に分離され円形に拡がる液体の半径、 $Sr(\text{m})$ が計算される。この計算過程はすべての粒子について行われるが、各粒子同志の液体の重なりは考慮していない。よって、過剰に面積を求める可能性があるが、後に示すように、海上の拡散は比較的早く進行し、油の重なりはさほど重要な要素とはならない。ここでは、計算速度確保のため無視した。

$$Sr^{n+1} = Sr^n + \Delta t \phi_s$$

$t \leq t_1$  (重力 - 慣性力)

$$\phi_s = 0.285(\Lambda g)^{1/4} (t^{1/2} Q^{-3/4}) \left( \frac{dQ}{dt} + \frac{2Q}{t} \right)$$

$t_1 < t \leq t_2$  (重力 - 粘性力)

$$\phi_s = 0.98(\Lambda g \nu^{-1/2})^{1/6} \left( \frac{Q^{-2/3} t^{1/4}}{3} \frac{dQ}{dt} + \frac{Q^{1/3} t^{-3/4}}{4} \right)$$

$t_2 < t \leq t_3$  (粘性力 - 表面張力)

$$\phi_s = 1.2(\sigma^2 \rho_w^{-2} \nu^{-1} t^{-1})^{1/4}$$

ここで、

$$t_1 = 0.55(Q \nu^{-1} \Lambda^{-1} g^{-1})^{1/3}$$

$$t_2 = 0.38(\rho_w / \sigma)(\Lambda g \nu Q^2)^{1/3}$$

$$t_3 = 500Q^{1/2}\sigma^{-2/3}\rho_w^{2/3}\nu^{1/3}$$

$$\Lambda = 1 - \rho_o / \rho_w$$

$Q(t)$  : 各液体粒子に割当てられた液体体積(m<sup>3</sup>)

$\nu$  : 水の分子動粘性係数(m<sup>2</sup>/s)

$g$  : 重力加速度(9.8m/s<sup>2</sup>)

$\rho_w$  : 海水密度(1025kg/m<sup>3</sup>)

$\rho_o$  : 流出液体密度(kg/m<sup>3</sup>)

$\sigma$  : 流出液体の表面張力(N/m)

なお、 $t_3$  は液体の拡がり停止する時間である。化学物質の場合、蒸発量は上式の半径から求まる面積を用いて、以下の式<sup>(3)</sup>などにより見積もることができる。

$$E^{n+1} = E^n + \Delta t(Sr^2 \pi)(D_m MP_v)/(Q_m RT_a F_m)$$

$$1/F_m = 21.7Sc^{-0.9}(W Sc)^{0.625Sc^{0.3}}$$

ここで、

$E$  : 各粒子の初期液量に対する蒸発量の割合

$Q_m$  : 各液体粒子に割当てられる  
初期流出液量(Kg)

$P_v$  : 蒸発物質の蒸気圧(Pa)

$M$  : 分子量(kg/kmol)

$D_m$  : 蒸発ガスの分子拡散係数(m<sup>2</sup>/s)

$\Delta t$  : 時間幅(s)

$Sc$  : シュミット数( $= \nu_a / D_m$ )

$\nu_a$  : 空気の動粘性係数(m<sup>2</sup>/s)

$R$  : ガス定数( $8.31 \times 10^3$  J/kmol K)

$T_a$  : 大気温度(K)

$F_m$  : 等価拡散層厚さ(m)

後述する解析では化学物質ではなく油を対象としている。この場合は以下の式<sup>(1),(4)</sup>などが使える。

$$E^{n+1} = E^n + \Delta t K_E P_v \exp(-CE^n)$$

$$K_E = 0.0025W^{0.78}(\pi Sr^2)\nu/(RT_a Q_v)$$

$$P_v = 1.01 \times 10^5 \exp[10.6(1 - T_b / T_a)]$$

$$C = 1158.9API^{-1.1435}$$

$$T_b = 542.6 - 30.275API + 1.565API^2 - 34.39API^3 \\ + 2.604 \times 10^{-4} API^4$$

$$d = 141.5/(API + 131.5)$$

ここで、

$E$  : 初期液量に対する蒸発量の割合

$Q_v$  : 各液体粒子に割当てられる  
初期流出液量(m<sup>3</sup>)

$\nu$  : モル体積(m<sup>3</sup>/kmol)

$T_b$  : 流出油の沸点(K)

$d$  : 流出油の比重

## 2.3 大気拡散

蒸発ガスの挙動も海洋拡散と同様、ランダムウォークによる。各粒子の位置は拡散するパフの中心座標を表し、パフの拡散は別途計算される。多くの大気拡散モデルで利用される方法<sup>(5)(6)</sup>と同様、本モデルもラグランジュの時間の積分スケール<sup>(7)</sup>を使用し、前時間ステップとの相関を考慮した形式を採用した。海上における乱流の構造は陸上と異なる。これは、海水が日射を受けるためであり、温度が陸ほど急激に変化しない理由による。そのため、一般的に海上の拡散幅は陸より小さく見積もられる傾向にある。ここでは、海上の大気拡散のために開発された OCD (Offshore Coastal Dispersion)モデル<sup>(8)</sup>を参考にし、その乱流速度成分及び平均風速の鉛直方向分布を本モデルに適用する。

$$x_i^{n+1} = x_i^n + \Delta t \cdot u_i$$

$$u_i = \bar{u}_i + u_i'$$

$$u_i'^{n+1} = u_i'^n R(\tau) + \{1 - R(\tau)^2\}^{1/2} \sigma_\beta R_n$$

$$R(\tau) = \exp(-\tau), \tau \equiv \Delta t / \tau_{L\beta}$$

ここで、

$i$  :  $x, y$ =水平方向、 $z$ =垂直方向

$\beta$  :  $i$  に対応して、 $u, v, w$

$x$  : ガス粒子の座標(m)

$\bar{u}$  : 後述する平均風速(m/s)

$u'$  : 後述する乱流速度成分(m/s)

$\sigma_\beta$  : 後述する乱流速度成分の標準偏差(m/s)

$\tau_{L\beta}$  : 後述する時間積分スケール(s)

$\sigma_\beta$ は、以下のように水平、垂直成分を分離し、水平2方向には同じ値を用いることとした。

$$\sigma_v = \sigma_u = u_* F_y(z_i / L)$$

$$\sigma_w = u_* F_z (z/L)$$

$$L > 0 \quad F_y = 1.7, \quad F_z = 1.3$$

$$L < 0 \quad F_y = (4.9 - 0.5 z_i / L)^{1/3}, \quad F_z = 1.3(1 - 3 z / L)^{1/3}$$

ここで、

$\sigma_u, \sigma_v$  : 水平乱流速度成分の標準偏差(m/s)

$\sigma_w$  : 垂直乱流速度成分の標準偏差(m/s)

$z_i$  : 混合層高さ(ここでは 500(m)とした<sup>(9)</sup>)

$u_*$  : 摩擦速度(m/s)

また、 $L$  は Monin-Obukhov の大気安定度長であり、次式による。

$$L = (C_{UN} W^2 / k) / (g C_{TN}^{1/2} (\theta_v - \theta_{vs}) / \theta_v)$$

$$C_{TN} = 1.3 \times 10^{-3}$$

$$C_{UN} = (0.75 + 0.067 W) \times 10^{-3} \quad (9)$$

ここで、

$k$  : カルマン定数(=0.4)

$\theta_v$  : 高さ 10m の大気温度(K)  
(後述の解析では大気温度とした)

$\theta_{vs}$  : 海面温度(K)  
(後述の解析では海水温度とした)

ラグランジュの時間の積分スケールは数値計算等の複雑な計算手順を省くため、上記乱流速度成分の標準偏差から推察できるモデルを採用し、文献<sup>(10)</sup>を参考にして次式<sup>(11), (12)</sup>を用いることにした。ただし、水平の2方向成分については同じ値を用いる。

$$L < 0 \quad \tau_{Lu} = \tau_{Lv} = 0.15 z_i / \sigma_v$$

$$\tau_{Lw} = 0.15 \frac{z}{\sigma_w} (1 - e^{-5z/z_i})$$

$$L > 0 \quad \tau_{Lu} = \tau_{Lv} = 0.07 z_i / \sigma_v (z / z_i)^{0.5}, \quad \tau_{Lw} = l / \sigma_w$$

上式中の  $l$  は、

$$1/l = 1/l_s + 1/l_n, \quad l_n = 0.36 z, \quad l_s = \gamma^2 \sigma_w / N$$

$$\gamma = 0.52, \quad N = \left( \frac{g}{T_a} \frac{d\theta}{dz} \right)^{1/2}, \quad \frac{d\theta_v}{dz} = \frac{\theta_{v*}}{kz} \phi_T \left( \frac{z}{L} \right)$$

$$\theta_{v*} = c_{TN}^{1/2} (\theta_{vs} - \theta_v)$$

$$L < 0 \quad \phi_T = (1 - 9z/L)^{-1/2}, \quad L > 0 \quad \phi_T = 1 + 6.5z/L$$

平均風速の鉛直分布は次式により求め、各粒子の高さに応じて、与える速度を変化させた。

$$\bar{u}(z) = \frac{u_*}{k} \{ \ln(z/z_0) - \psi_u(z/L) \}$$

ここで、

$$z_0 = 2.0 \times 10^{-6} \cdot W^{2.5}$$

$L < 0$

$$\psi_u = 2 \cdot \ln \left\{ \frac{(1 + \phi_u^{-1})}{2} \right\} + \left\{ \frac{(1 + \phi_u^{-2})}{2} \right\} - 2 \tan^{-1}(\phi_u^{-1}) + \frac{\pi}{2}$$

$$\phi_u = (1 - 15z/L)^{-1/4}$$

$$L > 0 \quad \psi_u = -4.7z/L$$

最終的に濃度分布は、ガスの粒子座標をパフの中心点として捉え、以下のガス拡散による式を用いて評価点(X,Y,Z)での濃度 $\chi$ を得る。<sup>(13)</sup>

$$\begin{aligned} \chi(X, Y, Z) = & \frac{q}{(2\pi)^{3/2}} \sum_{k=1}^{Na} \frac{1}{\sigma_{xk} \sigma_{yk} \sigma_{zk}} \\ & \times \exp\left(-\frac{1}{2} \frac{(x_k - X)^2}{\sigma_{xk}^2}\right) \times \exp\left(-\frac{1}{2} \frac{(y_k - Y)^2}{\sigma_{yk}^2}\right) \\ & \times \left[ \exp\left(-\frac{1}{2} \frac{(z_k - Z)^2}{\sigma_{zk}^2}\right) + \exp\left(-\frac{1}{2} \frac{(z_k + Z)^2}{\sigma_{zk}^2}\right) \right] \end{aligned}$$

ここで、 $k$  は各ガス粒子を、 $Na$  はガス粒子数を表し、水平方向の拡散幅 $\sigma_x, \sigma_y$ (m)、及び垂直方向の拡散幅 $\sigma_z$ (m)は次式による時間積分を行う。

$$\sigma_i(t + \Delta t) = \sigma_i(t) + \Delta t \sigma_{i\beta}, \quad \Delta t < 2\tau_{L\beta}$$

$$\sigma_i(t + \Delta t) = (\sigma_i(t)^2 + 2\tau_{L\beta} \sigma_{i\beta}^2 \Delta t)^{1/2}, \quad \Delta t \geq 2\tau_{L\beta}$$

上式中で  $i=x, y, z$ 、に対して $\beta=u, v, w$ である。

### 3. 解析結果

本モデルを平成9年7月2日午前10時、東京湾内横浜港沖で起きた Diamond Grace 号の油流出事故に適用してみる。この事故では、比較的軽い成分を多く含む原油が流出した。南風が強いこともあり、東京湾最奥部にあたる、東京江戸川区を中心として流出油の蒸発ガスが原因とされる異臭が報告された事故である。事故の状況を Fig.1 と表 1

にまとめる。

表1 流出事故の概要<sup>(14)</sup>

|            |                                         |
|------------|-----------------------------------------|
| Spill Time | 10:05, July 2 <sup>nd</sup> , 1997      |
| Spill Site | 35.22.99:N, 139°42.44"E<br>(予想位置, 図1参照) |
| Ship Name  | Diamond Grace (256,999 DWT)             |
| Spill Qty. | 1500(KL)                                |
| Oil        | Light Crude Oil (Umm Shaif)             |

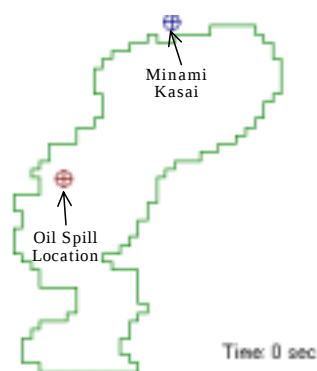


図1 流出位置とガス濃度の評価位置

東京湾のような閉鎖系湾内では特に潮流の影響が大きいと言われており<sup>(15)</sup>、実際の事故時に対応する場合は、潮汐残差流を用いるより、潮流分布を時系列として得た方が望ましい。ここでは海面の流速分布を得るために(株)構造計画研究所、Water Design<sup>(16)</sup>を利用した。本ソフトウェアは有限差分法を用いた浅水方程式解析プログラムである。本ソフトウェアにより予め計算された潮流ファイルを保存しておき、流出液体を表す粒子の位置、時間に応じて潮流が内挿処理され、粒子に速度が与えられる。潮流解析で用いた渦粘性係数は水平方向に  $100(\text{m}^2/\text{s})$ 、垂直方向には  $0.01(\text{m}^2/\text{s})$  とし、東京湾の解析に良く用いられる値とした。また、差分法の分割数は東西方向には 30、南北方向には 50、垂直方向は 10 層として多層モデルによる準三次元の解析を行った。境界条件は湾口部において、M2 及び S2 分潮を模擬するため、12 時間周期の正弦波を入力した。事故の前日から事故日までの、東京湾、湾口部付近にある検潮所、布良での潮位観測結果<sup>(17)</sup>を参考にして、振幅は  $0.6(\text{m})$  とした。

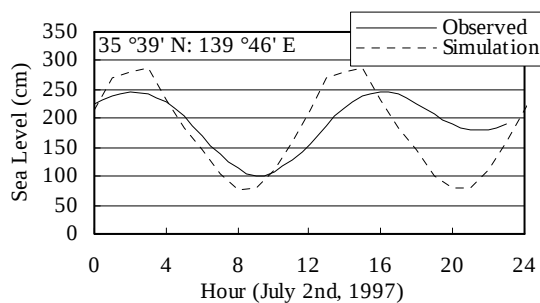


図2 潮位変化の比較

図2には事故当日の東京検潮所での潮位観測結果<sup>(17)</sup>と計算開始から4周期目にあたるシミュレーションの比較を示す。16時以降、振幅に大きな違いがあるが、周期的な傾向は一致する。

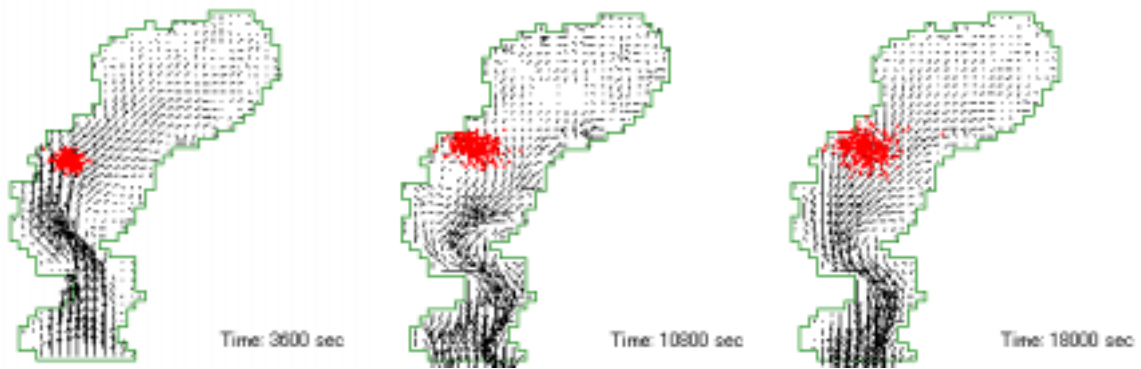
また、流出位置に近い横浜、東京、羽田における Amedas 観測データ<sup>(18)</sup>によると、事故当時は、どの地点でも、南西あるいは南南西の風、風速  $6 \sim 10(\text{m/s})$  の比較的強い風が吹いていた。よって、計算に用いる風速データは一樣と仮定し、時刻 10 時から 13 時までの上記3地点の平均値を求め、 $7.4(\text{m/s})$  の風速（東西方向成分  $4.4(\text{m/s})$ 、南北方向に  $6.0(\text{m/s})$ ）を与えることとした。流出形態は  $1,500\text{KL}$  の油が瞬間的に流出したと仮定し、その他の計算パラメータは Table 2 にまとめる。

表2 計算パラメータ

|                                     |                                  |
|-------------------------------------|----------------------------------|
| Time Step Interval, $\Delta t$      | 10 (sec)                         |
| No. of Particles for Spill          | 300                              |
| Interval of Producing Gas Particles | 400(sec)                         |
| No. of Produced Gas Particles       | 1 / 1 Liquid Particle            |
| Air Temperature                     | $25( )^{(14)}$                   |
| Sea Temperature                     | $23( )^{(14)}$                   |
| API Gravity of the Spilled Oil      | $37^{(19)}$                      |
| Molar Vol. of the Spilled Oil, $v$  | $0.3 (\text{m}^3/\text{kmol})^*$ |

\*) Assumed as Middle Value of the Report<sup>(11)</sup>

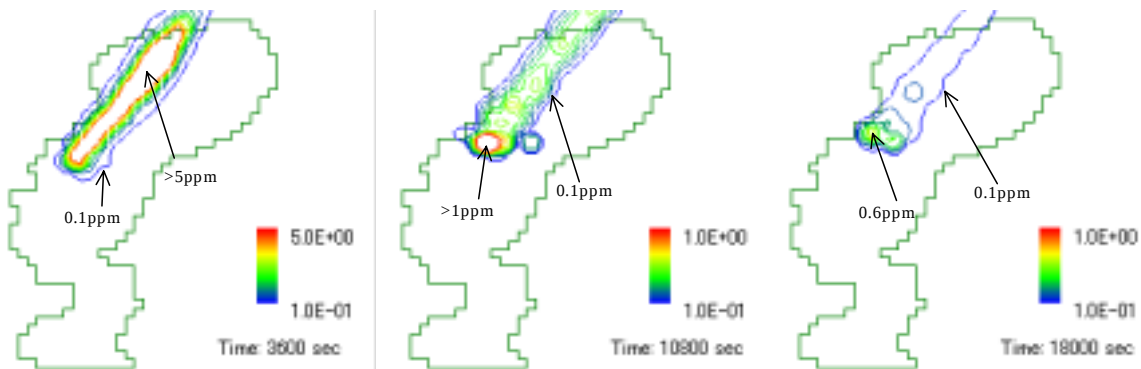
解析結果として流出事故発生から、1、3、5 時間後の状況を Fig.3 にまとめる。Fig.2 に見られるように、事故は満潮時近くに発生したため、潮流もさほど大きくなかったと考えられる。よって流出直後、油の粒子は流出地点から大きく移動しない。しかしながら3時間後に見られる横浜港沖に形成される時計回りの渦により、千葉県側へ移流を起こし、拡散が助長されたことが分かる。蒸発は流出後油に見られる風化の中で初期段階におきる現



(a) 潮流ベクトルと液体粒子の拡散状況



(b) ガス粒子の拡散状況



(c) ガス濃度の等高線図

図3 計算結果

象である。この事故では軽い成分を多く含む原油であったため、流出直後に比較的高い濃度が示され、風によって北東方向へ流れていく様子が描かれている。

また、当時の新聞報道によると、東京ディズニーランド、葛西臨海公園、等で異臭があったこと

が記録されている。江戸川区南葛西の測定局では、午前 11 時で 0.2(ppm)であった炭化水素濃度が正午には 5.1(ppm)に上昇した。図 4 には同地点における濃度の時間履歴を示した。若干齟齬があるものの、南葛西での濃度変化をほぼ再現できている。

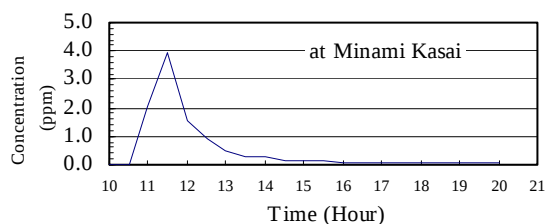


図4 計算結果と観測濃度値との比較

#### 4. まとめ

海上流出事故における流出液体からの蒸発ガス濃度の分布を得ることを目的とした計算モデルを作成した。本計算モデルを東京湾内で起きた油流出事故に適応し、妥当な結果を得ることができた。

#### 【参考文献】

- 1) Shen, H.T., Yapa, P.D., Petroski, P.D., "Simulation of Oil Slick Transport in Great Lakes Connecting Channels", Report No.86-1, Department of Civil and Environmental Engineering, Clarkson University, 1986
- 2) Fay, J.A. "The Spread of Oil Slicks on a Calm Sea", Oil on the Sea, (ed. by Hoult, D.), pp.53-64, PLENUM Press, New York, 1969
- 3) Gray, D.C., "Solvent Evaporation Rates", American Industrial Hygiene Association Journal, pp.695-710, 1974
- 4) Mackay, D., Paterson, S., Nadeau, S., "Calculation of the Evaporation Rate of Volatile Liquids", Proc. National Conference on Control of Hazardous Material Spills, Louisville, KY, pp.361-368, 1980
- 5) Kao, C.J., Yamada, T. "Use of the CAPTEX Data for Evaluations of a Long-range Transport Numerical Model with a Four-Dimensional Data Assimilation Technique", Monthly Weather Review, Vol. 116, pp.293-306, 1988
- 6) McNider, R.T., "Investigation of the Impact of Topographic Circulations of the Transport and Dispersion of Air Pollutants, Ph.D. thesis, University of Virginia, 1981
- 7) Tennekes, H., Lumley, J.L., "A First Course in Turbulence", MIT Press, 1972, 藤原仁志, 荒川 忠一(訳), "乱流入門", 東海大学出版会, 1998
- 8) Hanna, S.R., Paine, R.J. Schulman, L.L., "Overwater Dispersion in Coastal Regions", Boundary-Layer Met., Vol.30, pp.389-411, 1984
- 9) DiCristofaro, D. C., Hanna, S. R. "The Offshore and Coastal Dispersion Model", Prepared for Minerals Management Service, U.S. Department of the Interior, No. AO85-1, Vol I, User's Guide, 1989 (<http://www.epa.gov/scram001/tt22.htm#ocd>, 2004,1 月現在)
- 10) Gillani, N.V., Godowitch, J.M., "Plume-in-Grid Treatment of Major Point Source Emissions", Science Algorithms of The EPA MODELS-3, Community Multiscale Air Quality (CMAQ) Modeling System, EPA/900/R-99/030, Chapter 9, 1999, <http://www.epa.gov/asmdnerl/models3/doc/science/science.html>, 2004, 5 月現在
- 11) Hanna, S.R., "Turbulent Energy and Lagrangian Time Scales in the Planetary Boundary Layer", Fifth Symposium on Turbulence, Diffusion and Air Pollution, AMS, pp.61-62, 1981
- 12) Venkatram, A., Strimaitis, D., Dicristofaro, D., "A Semiempirical model to Estimate Vertical Dispersion of Elevated Releases in the Stable Boundary Layer", Atmospheric Environment, Vol.18, No.5, pp.923-928, 1984
- 13) 横山 長之 編, "大気環境シミュレーション - 大気の流れと拡散 - ", 白亜書房, 1992
- 14) Okamoto, K., Spaulding, M.L., "Oil Spill Simulation on the Diamond Grace Accident in Tokyo Bay", 第 15 回海洋工学シンポジウム講演集, 391-396, 2000
- 15) 柳 哲雄, "海の科学", 恒星者厚生閣, 1988
- 16) <http://www4.kke.co.jp/kaiseki/packages/Water-design/inquiry.htm> 2004, 5 月現在
- 17) 気象業務支援センター、潮汐観測データ 1997 年 (1 月 - 12 月), (CD-ROM)
- 18) 気象業務支援センター、平成 9 年アメダス観測年報(時日別値), 1997, (CD-ROM)
- 19) [http://www.jodco.co.jp/english/e\\_com4.html](http://www.jodco.co.jp/english/e_com4.html), 2004, 5 月現在