

# 「油槽洗浄水中の貨物残留濃度に関するデータベースの作成」

平成 27 年 3 月 31 日

一般社団法人 日本海事検定協会

検査第二サービスセンター

石油・化学品チーム

## 目次

1. 目的
2. 調査方法
3. 調査結果
4. まとめ

## 1. 目的

本事業は、タンカーの揚げ荷後に実施される油槽洗浄の最終洗浄水中の揚げ荷貨物残留濃度（以降、前荷残留濃度という）を化学分析し、船舶の要目別、貨物の種類別及び洗浄方法(所要時間、使用温度及び水量)別に纏め、その結果をデータベース化して WEB 上で公表するものである。

タンカーは、ガソリン・灯油及び軽油などの燃料、ならびに多品種の液体化学品を積荷として輸送を行なっていることから、積載貨物と直前の揚げ荷貨物（以降、前荷という）の種類が異なる場合は、コンタミネーションによる積荷の品質劣化を防止するため、積載前に清水、蒸気等を使って貨物油槽、およびポンプ等荷役関連設備内部の清掃・洗浄を行なっている。

通常、油槽清掃の終了時、本船荷役責任者である一等航海士又は船長が清掃状況を独自で判断していることから、洗浄不十分な状態で油槽清掃を終了した場合、貨物積載前に貨物積載の適否を検査する清掃検査で不合格と判定され、その際には再洗浄を行なうか代替船を手配する必要が生じ、運航者の配船計画だけでなく、出荷主・受荷主間の貨物引渡しの計画にも支障をきたすことになる。

このため、船社又は船舶運航会社から本船が油槽清掃を終了した時点の油槽内部及び荷役関連配管の洗浄状態を化学的、客観的に判断するために必要なデータベースの整備が要望されている。

本事業のデータベースの整備は、タンカーの計画的な配船及び該貨の輸送、つまり出荷主・受荷主間の安定した貨物引渡しに貢献し、ひいては国民の生活に不可欠な液体化学品の輸送の効率化、円滑化に寄与するものである。

## 2. 調査方法

本事業は、昨年度に引き続き各船社、船舶運航会社又は物流会社からの協力を仰ぐために訪問する。協力いただく船会社毎に対象船を選定いただき、あらかじめ訪船し概要について船長および一等航海士に説明を行い、サンプル容器を預ける。およそ一ヶ月から二ヶ月間程度本船が可能な限り洗浄水を採取してもらい、その後本船の動静に合わせて再訪船しサンプルを回収する。目標としてはおよそ 100 種類のサンプルが回収できるよう試みる。回収したサンプルは当会横浜分析センターに送付し、前荷性状に合わせた化学分析方法を採用し、洗浄水中の前荷残留濃度を化学分析する。

## 3. 調査結果

船会社を 15 社ほど訪問し、協力を申し出ていただいた 4 社においてその後個別に打合せを重ね、選定した 6 隻のケミカルタンカーでサンプルを採取することとした。本船が一定期間採取したサンプルを、本船の川崎、袖ヶ浦、名古屋、四日市、姫路、水島、岩国、ならびに徳山港への入港時に再度訪船しサンプルを回収した。予定していたサンプルは数にして 100 種類の前荷の洗浄水サンプルを入手の上で当会横浜分析センターに郵送または直接持ち込み化学分析を実施する予定であったが、本船の配船予定が合わない、または船務多忙により予定通りのサンプル採取が達成できず、結果として 66 種類の前荷に対し、のべ 236 検体の洗浄水サンプルを集めるに至った。検体数は昨年比の 4 割増、前荷種は 66 種類を集めることができた。

回収されたサンプルの試験方法としては前荷毎の性状並びに残留濃度を考慮し最適な試験方法をガスクロマトグラフ法、液体クロマトグラフ法、不揮発残分法、赤外線吸収スペクトル法および紫外蛍光法の中から選択した後、化学分析を行なった。

236 検体の洗浄水サンプルの化学分析が終了しており、結果は表①の通りである。

表①：船槽洗淨水中の前荷残留濃度分析結果（1/6）

採取場所区分	コーティング	洗淨状態	前荷	分析結果(前荷)
スロップ配管	SUS304	最終	P-100	10 wtppm 未満
スロップ配管	SUS304	最終	アクリル酸 2-エチルヘキシル	10 wtppm 未満
貨物配管	SUS304	最終	メタパラクレゾール	2325 wtppm
スロップ配管	SUS304	最終	MIBK	5740 wtppm
スロップ配管	SUS304	最終	キシレン	10 wtppm 未満
貨物配管	SUS304	最終	酢酸ビニル	10 wtppm 未満
貨物配管	SUS304	最終	ノルマルパラフィン	10 wtppm 未満
スロップ配管	SUS304	最終	キシレン	10 wtppm 未満
スロップ配管	SUS304	一次	アクリル酸ブチル	135 wtppm
スロップ配管	SUS304	最終	アクリル酸ブチル	160 wtppm
スロップ配管	SUS304	最終	$\alpha$ -メチルスチレン	10 wtppm 未満
スロップ配管	SUS304	最終	スチレンモノマー	10 wtppm 未満
スロップ配管	SUS304	最終	MIBK	8170 wtppm
スロップ配管	SUS304	最終	ホルマリン	570 wtppm
貨物槽内	SUS304	最終	酢酸ビニル	10 wtppm 未満
貨物配管	SUS304	最終	ノルマルヘキサン	10 wtppm 未満
貨物配管	SUS304	最終	トルエン	10 wtppm 未満
貨物配管	SUS304	最終	IP2028(イソパラフィン)	445 wtppm 未満
貨物配管	SUS304	最終	メチルエチルケトン	10 wtppm 未満
貨物配管	SUS304	最終	ジイソプロピルベンゼン	10 wtppm 未満
貨物配管	SUS304	最終	トルエン	10 wtppm 未満
貨物配管	SUS304	最終	アセトン	2140 wtppm
貨物配管	SUS304	最終	アセトン	990 wtppm
貨物配管	SUS304	最終	アクリロニトリル	10 wtppm 未満
貨物配管	SUS304	最終	アクリロニトリル	10 wtppm 未満
貨物配管	SUS304	最終	スチレンモノマー	10 wtppm 未満
貨物配管	SUS304	最終	メタノール	400 wtppm
貨物配管	SUS304	最終	メタノール	1335 wtppm
貨物配管	SUS304	最終	フタル酸ジイソノニル	10 wtppm 未満
貨物配管	SUS304	最終	アニリン	10 wtppm 未満
貨物配管	SUS304	最終	キシレン	10 wtppm 未満
貨物配管	SUS304	最終	メタノール	10 wtppm 未満
貨物配管	SUS304	最終	キシレン	10 wtppm 未満
貨物配管	SUS304	最終	酢酸	10 wtppm 未満
貨物配管	SUS304	最終	キシレン	10 wtppm 未満
貨物配管	SUS304	最終	トルエン	10 wtppm 未満
貨物配管	SUS304	最終	デセン	10 wtppm 未満
貨物配管	SUS304	最終	キシレン	10 wtppm 未満
貨物配管	SUS304	最終	メチルメタクリレート	1620 wtppm
貨物配管	SUS304	最終	トルエン	10 wtppm 未満

表①：(続き, 2/6)

採取場所区分	コーティング	洗浄状態	前荷	分析結果(前荷)
貨物配管	SUS304	最終	アセトン	7000 wtppm
貨物配管	SUS304	最終	デセン	10 wtppm 未満
貨物槽内	SUS304	最終	トルエン	15 wtppm
貨物配管	SUS304	最終	トルエン	10 wtppm 未満
貨物配管	SUS304	最終	ジイソブチレン	10 wtppm 未満
貨物配管	SUS304	最終	メチルイソブチルケトン	13200 wtppm
貨物配管	SUS304	最終	アセトン	15400 wtppm
貨物配管	SUS304	最終	酢酸エチル	1160 wtppm
貨物配管	SUS304	最終	アクリロニトリル	36100 wtppm
貨物配管	SUS304	最終	酢酸ビニルモノマー	10 wtppm 未満
貨物配管	SUS304	最終	アクリロニトリル	50900 wtppm
貨物配管	SUS304	最終	アニリン	14.2 vol%
貨物配管	SUS304	最終	トルエン	10 wtppm 未満
貨物配管	SUS304	最終	メタノール	5530 wtppm
貨物配管	SUS304	最終	キシレン	10 wtppm 未満
貨物配管	SUS304	最終	トルエン	15 wtppm
貨物配管	SUS304	最終	ホルマリン	10 wtppm 未満
貨物配管	SUS304	最終	SS-100 (solvent naphtha)	10 wtppm 未満
貨物配管	SUS304	最終	ホルマリン	10 wtppm 未満
貨物配管	SUS304	最終	トルエン	15 wtppm
貨物配管	SUS304	最終	メチルエチルケトン	35800 wtppm
貨物配管	SUS304	最終	スチレンモノマー	10 wtppm 未満
貨物配管	SUS304	最終	アクリロニトリル	29300 wtppm
貨物配管	SUS304	最終	トルエン	15 wtppm
貨物配管	SUS304	最終	キシレン	10 wtppm 未満
貨物配管	SUS304	最終	トルエン	10 wtppm 未満
貨物配管	SUS304	最終	メタノール	10 wtppm 未満
貨物配管	SUS304	最終	トルエン	10 wtppm 未満
貨物配管	SUS304	最終	SS-100 (solvent naphtha)	10 wtppm 未満
貨物配管	SUS304	最終	トルエン	10 wtppm 未満
貨物配管	SUS304	最終	メタクリル酸メチル	2570 wtppm
貨物配管	SUS304	最終	キシレン	10 wtppm 未満
貨物配管	SUS304	最終	メタノール	3600 wtppm
貨物配管	SUS304	最終	トルエン	20 wtppm
貨物配管	SUS304	最終	トルエン	10 wtppm 未満
貨物配管	SUS304	最終	メタノール	4040 wtppm
貨物配管	SUS304	最終	エチレングリコール	95 wtppm
貨物配管	SUS304	最終	メタノール	3360 wtppm
貨物配管	SUS304	最終	アジピン酸ジイソノニル	10 wtppm 未満
貨物配管	SUS304	最終	トルエン	10 wtppm 未満

表①：(続き, 3/6)

採取場所区分	コーティング	洗浄状態	前荷	分析結果(前荷)
貨物配管	SUS304	最終	メタノール	5295 wtppm
貨物配管	SUS304	最終	酢酸ビニルモノマー	10 wtppm 未満
貨物配管	SUS304	最終	トルエン	2180 wtppm
貨物配管	SUS304	最終	メタノール	10 wtppm 未満
貨物配管	SUS304	最終	スチレンモノマー	10 wtppm 未満
貨物配管	SUS304	最終	SS-100 (solvent naphtha)	10 wtppm 未満
貨物配管	SUS304	最終	アクリル酸 2-エチルヘキシル	10 wtppm 未満
貨物配管	SUS304	最終	アクリル酸ブチル	10 wtppm 未満
貨物配管	SUS304	最終	キシレン	10 wtppm 未満
貨物配管	SUS304	最終	メタノール	3540 wtppm
貨物配管	SUS304	最終	ジイソブチレン	180 wtppm
貨物配管	SUS304	最終	キシレン	10 wtppm 未満
貨物配管	SUS304	最終	メタノール	25800 wtppm
貨物配管	SUS304	最終	ホルマリン	5715 wtppm
貨物配管	SUS304	最終	ベンゼン	10 wtppm 未満
貨物配管	SUS304	最終	IP ソルベント	10 wtppm 未満
貨物配管	SUS304	最終	ターシャリーブチルアルコール	55140 wtppm
貨物配管	SUS304	最終	トルエン	25 wtppm
貨物配管	SUS304	最終	ホルマリン	10 wtppm 未満
スロップ配管	SUS304	最終	トルエン	10 wtppm
スロップ配管	SUS304	最終	アクリル酸ブチル	205 wtppm
スロップ配管	SUS304	最終	MIBK	7700 wtppm
スロップ配管	SUS304	最終	MeOH	13300 wtppm
スロップ配管	SUS304	最終	MIBK	10120 wtppm
スロップ配管	SUS304	最終	αメチルスチレン	10 wtppm 未満
スロップ配管	SUS304	最終	アーコソルブ	5830 wtppm
スロップ配管	SUS304	最終	IBA	9660 wtppm
スロップ配管	SUS304	最終	ノルマルパラフィン	10 wtppm 未満
スロップ配管	SUS304	最終	アクリル酸ブチル	110 wtppm
スロップ配管	SUS304	最終	MIBK	5215 wtppm
スロップ配管	SUS304	最終	MIBK	6970 wtppm
スロップ配管	SUS304	最終	AN	5200 wtppm
スロップ配管	SUS304	最終	キシレン	10 wtppm 未満
スロップ配管	SUS304	最終	アクリル酸ブチル	200 wtppm
ポンプストレーナー	SUS304	最終	ブタノール	6760 wtppm
ポンプストレーナー	SUS304	最終	パラキシレン	10 wtppm 未満
ポンプストレーナー	SUS304	最終	メタノール	16800 wtppm
ポンプストレーナー	SUS304	最終	エチレングリコール	2640 wtppm
スロップ配管	SUS304	最終	MIBK	8420 wtppm
ポンプストレーナー	SUS304	最終	キシレン	30 wtppm

表①：(続き, 4/6)

採取場所区分	コーティング	洗浄状態	前荷	分析結果(前荷)
ポンプストレーナー	SUS304	最終	シクロヘキサン	10 wtppm 未満
ポンプストレーナー	SUS304	最終	エチレングリコール	2305 wtppm
ポンプストレーナー	SUS304	最終	オクタノール	285 wtppm
ポンプストレーナー	SUS304	最終	キシレン	25 wtppm
ポンプストレーナー	SUS304	最終	トルエン	40 wtppm
ポンプストレーナー	SUS304	最終	ブタノール	890 wtppm
ポンプストレーナー	SUS304	最終	パラキシレン	10 wtppm 未満
貨物槽内	SUS304	最終	ターシャリーブチルアルコール	4040 wtppm
ポンプストレーナー	SUS304	最終	ターシャリーブチルアルコール	12890 wtppm
ポンプストレーナー	SUS304	最終	エチレングリコール	4440 wtppm
ポンプストレーナー	SUS304	最終	キシレン	15 wtppm
ポンプストレーナー	SUS304	最終	メタクリル酸メチル	1330 wtppm
ポンプストレーナー	SUS304	最終	キシレン	20 wtppm
ポンプストレーナー	SUS304	最終	クレゾール	3400 wtppm
マニホールド	SUS304	最終	プロピレングリコール	3145 wtppm
ポンプストレーナー	SUS304	最終	エチレングリコール	1325 wtppm
マニホールド	SUS304	最終	スチレンモノマー	25 wtppm
マニホールド	SUS304	最終	ジシクロペンタジエン	10 wtppm 未満
貨物配管	SUS304	最終	キシレン	10 wtppm 未満
マニホールド	SUS304	最終	パラキシレン	20 wtppm
ポンプストレーナー	SUS304	最終	フタル酸オクチル	10 wtppm 未満
貨物配管	SUS304	最終	ベンゼン	40 wtppm
ポンプストレーナー	SUS304	最終	エチレングリコール	1040 wtppm
貨物配管	SUS304	最終	スチレンモノマー	20 wtppm
ポンプストレーナー	SUS304	最終	スチレンモノマー	20 wtppm
ポンプストレーナー	SUS304	最終	スチレンモノマー	10 wtppm 未満
マニホールド	SUS304	最終	メタクリル酸メチル	3530 wtppm
ポンプストレーナー	SUS304	最終	クレゾール	6410 wtppm
ポンプストレーナー	SUS304	最終	ターシャリーブチルアルコール	4315 wtppm
マニホールド	SUS304	最終	キシレン	15 wtppm
ポンプストレーナー	SUS304	最終	ホルマリン	14300 wtppm
ポンプストレーナー	SUS304	最終	トリメリット酸トリオクチル	10 wtppm 未満
マニホールド	SUS304	最終	ホルマリン	570 wtppm
ポンプストレーナー	SUS304	最終	フタル酸ジイソノニル	10 wtppm 未満
ポンプストレーナー	SUS304	最終	メタキシレン	15 wtppm
マニホールド	SUS304	最終	ホルマリン	8570 wtppm
ポンプストレーナー	SUS304	最終	キシレン	10 wtppm 未満
マニホールド	SUS304	最終	エチレングリコール	5810 wtppm
マニホールド	SUS304	一次	アクリル酸 2-エチルヘキシル	10 wtppm 未満
マニホールド	SUS304	最終	アクリル酸 2-エチルヘキシル	87.3 vol%

表①：(続き, 5/6)

採取場所区分	コーティング	洗浄状態	前荷	分析結果(前荷)
マニホールド	SUS304	最終	アクリル酸ブチル	205 wtppm
マニホールド	SUS304	一次	ターシャリーブチルアルコール	10 wtppm 未満
マニホールド	SUS304	一次	ベンゼン	160 wtppm
マニホールド	SUS304	一次	オクテン	10 wtppm 未満
マニホールド	SUS304	一次	エチレングリコール	122405 wtppm
マニホールド	SUS304	一次	キシレン	10 wtppm 未満
マニホールド	SUS304	最終	CAA	180 wtppm
マニホールド	SUS304	最終	GAA	70 wtppm
マニホールド	SUS304	一次	トリエタノールアミン	21340 wtppm
マニホールド	SUS304	一次	メチルプロキシトール	67200 wtppm
マニホールド	SUS304	一次	アクリル酸エチル	10 wtppm 未満
マニホールド	SUS304	一次	アクリル酸エチル	10 wtppm 未満
マニホールド	SUS304	一次	アクリル酸エチル	10 wtppm 未満
貨物配管	SUS304	一次	エピクロロヒドリン	10 wtppm 未満
貨物配管	SUS304	一次	メタクリル酸メチル	10 wtppm 未満
貨物配管	SUS304	一次	メタクリル酸メチル	10 wtppm 未満
貨物配管	SUS304	一次	エピクロロヒドリン	10 wtppm 未満
マニホールド	SUS304	一次	アクリル酸エチル	8170 wtppm
マニホールド	SUS304	一次	スワソルブ ETB	30 wtppm
貨物配管	SUS304	一次	メチルエチルケトン	81000 wtppm
貨物配管	SUS304	一次	メチルエチルケトン	76600 wtppm
貨物配管	SUS304	一次	メチルエチルケトン	77100 wtppm
貨物配管	SUS304	一次	メチルエチルケトン	95900 wtppm
貨物配管	SUS304	一次	メチルエチルケトン	92400 wtppm
貨物配管	SUS304	一次	メチルエチルケトン	78700 wtppm
貨物配管	SUS304	一次	メチルエチルケトン	79800 wtppm
貨物配管	SUS304	一次	メチルエチルケトン	75900 wtppm
マニホールド	SUS304	一次	LAWS	1300 wtppm
貨物配管	SUS304	一次	LAWS	1250 wtppm
マニホールド	SUS304	一次	LAWS	1320 wtppm
貨物配管	SUS304	一次	LAWS	1200 wtppm
マニホールド	SUS304	一次	LAWS	1200 wtppm
貨物配管	SUS304	一次	LAWS	1200 wtppm
マニホールド	SUS304	一次	LAWS	1200 wtppm
貨物配管	SUS304	一次	LAWS	1180 wtppm
マニホールド	SUS304	一次	エチレンジクロライド	2650 wtppm
貨物配管	SUS304	一次	エチレンジクロライド	3320 wtppm
マニホールド	SUS304	一次	エチレンジクロライド	99.9 %
貨物配管	SUS304	一次	エチレンジクロライド	5970 wtppm
マニホールド	SUS304	一次	エチレンジクロライド	99.9 %

表①：(続き, 6/6)

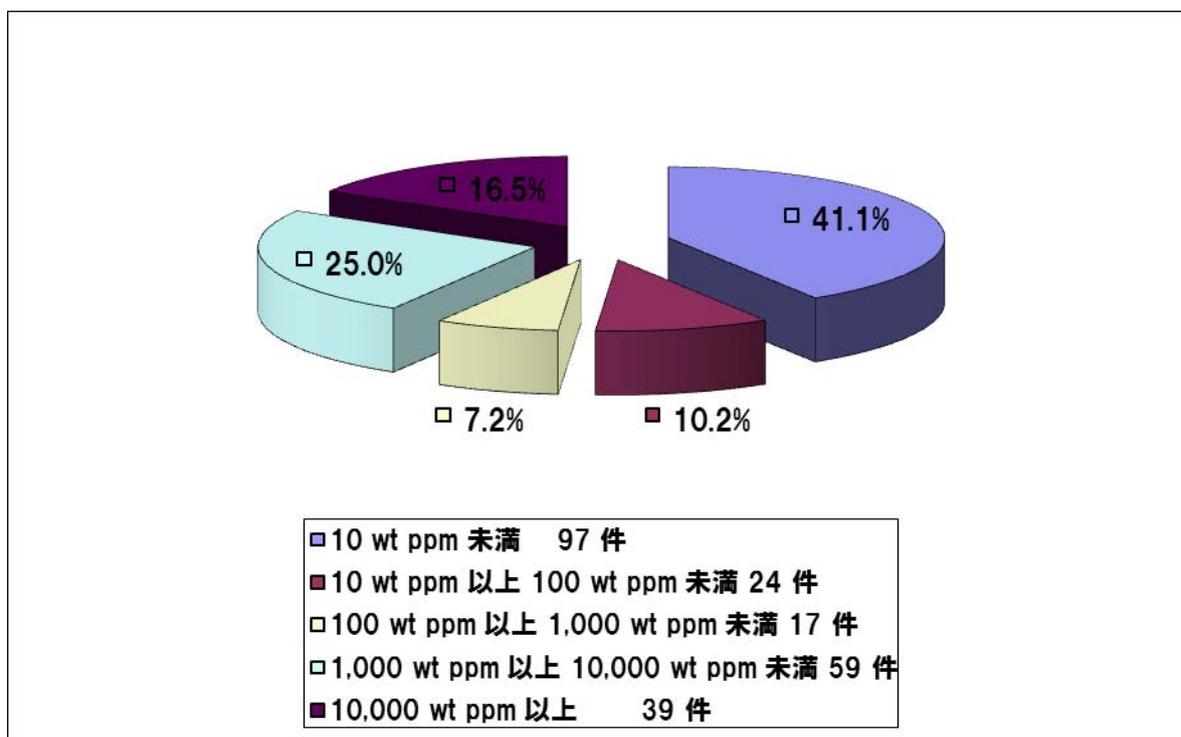
採取場所区分	コーティング	洗浄状態	前荷	分析結果(前荷)
貨物配管	SUS304	一次	エチレンジクロライド	3730 wtppm
マニホールド	SUS304	一次	エチレンジクロライド	99.9 %
貨物配管	SUS304	一次	エチレンジクロライド	99.9 %
マニホールド	SUS304	一次	エチレンジクロライド	3590 wtppm
貨物配管	SUS304	一次	エチレンジクロライド	1750 wtppm
マニホールド	SUS304	一次	エチレンジクロライド	99.9 %
貨物配管	SUS304	一次	エチレンジクロライド	99.9 %
マニホールド	SUS304	一次	エチレンジクロライド	5610 wtppm
貨物配管	SUS304	一次	エチレンジクロライド	99.9 %
マニホールド	SUS304	一次	エチレンジクロライド	2420 wtppm
貨物配管	SUS304	一次	エチレンジクロライド	99.9 %
マニホールド	SUS304	最終	モノエチレングリコール	10 wtppm 未満
スロップ配管	SUS304	最終	モノエチレングリコール	10 wtppm 未満
貨物配管	SUS304	最終	モノエチレングリコール	10 wtppm 未満
貨物配管	SUS304	最終	モノエチレングリコール	10 wtppm 未満
貨物槽内	SUS304	最終	モノエチレングリコール	10 wtppm 未満
貨物槽内	SUS304	最終	モノエチレングリコール	10 wtppm 未満
貨物槽内	SUS304	最終	モノエチレングリコール	10 wtppm 未満
貨物槽内	SUS304	最終	モノエチレングリコール	10 wtppm 未満
マニホールド	SUS	最終	アクリル酸	55 wtppm
マニホールド	SUS	一次	シクロヘキサン	10 wtppm 未満
マニホールド	SUS	一次	アリルクロライド	10 wtppm 未満
マニホールド	SUS	一次	エピクロロヒドリン	64.6 vol%
マニホールド	SUS	最終	CAA	35 wtppm
マニホールド	SUS	最終	ポリプロピレングリコール	10 wtppm 未満
マニホールド	SUS	一次	ブチルカルビトール	1600 wtppm
マニホールド	SUS	一次	エチレングリコールモノブチルエーテル	23.3 wt%
マニホールド	SUS	一次	メタクリル酸メチル	11100 wtppm
マニホールド	SUS	一次	メチルイソブチルケトン	8110 wtppm
マニホールド	SUS	最終	アクリル酸ブチル	215 wtppm
マニホールド	SUS	最終	アクリル酸 2-エチルヘキシル	10 wtppm 未満
マニホールド	SUS	一次	エチレンジクロライド	99.8 %
マニホールド	SUS	一次	エチレンジクロライド	99.8 %
マニホールド	SUS	一次	エチレンジクロライド	6790 wtppm
ポンプストレーナー	SUS316	最終	ベンゼン	10 wtppm
マニホールド	SUS316	最終	ベンゼン	10 wtppm 未満

計 236 検体の化学分析を行った結果、前荷種類や洗浄状態、採取場所および採取時期の違いにより 10 wt ppm 未満から 10,000 wt ppm 以上の広範な前荷残留濃度が得られた。洗浄水中の前荷残留濃度の範囲別件数および割合は下記の通りであった。

【前荷残留濃度範囲で分類した件数および割合】

表②：前荷残留範囲別件数およびその割合

残留範囲		件数	割合
10 wt ppm 未満		97 件	41.1%
10 wt ppm 以上 100 wt ppm 未満		24 件	10.2%
100 wt ppm 以上 1,000 wt ppm 未満		17 件	7.2%
1,000 wt ppm 以上 10,000 wt ppm 未満		59 件	25.0%
10,000 wt ppm 以上		39 件	16.5%
合計		236 件	100.0%



図①：前荷残留濃度の範囲別割合

【考察①：洗浄水中の前荷残留量の評価】

今年度分析実施した 236 検体の洗浄水サンプルの内訳として、『最終洗浄水』が全体の 75% を占める 176 検体で、その内 7 検体のみが貨物槽内サンプル、残りは貨物配管、マニホールどならびにポンプストレーナーから採取されたサンプルであった。

残り 25% 相当の 60 サンプルは一次洗浄直後に採取された『一次洗浄水』で、その全てが貨物配管またはマニホールどから採取されたサンプルであった。

236 検体中の 40% 以上のサンプルにおいて前荷残留濃度が 10 wt. ppm 未満であった反面、42% に上るサンプル中から 1,000 wt ppm 以上の前荷残留が確認されており、例年と比較すると多くのサンプル中から 1,000 wt.ppm 以上の前荷残留が確認された要因として以下の理由を考えた。

- ・ 全体の 25%に相当する『一次洗浄水』サンプルはタンク内部の洗浄途中に採取されたサンプルであり、しかも採取されたサンプル全てがタンク内部を洗浄した洗浄水をカーゴポンプで吸い揚げて配管内部を通じた洗浄後に、貨物配管またはマニホールド箇所でのドレインコックから採取したサンプルであることから、その 73%の検体から 1,000 wt ppm 以上の高い濃度の前荷残留が検出されたと考えられた。
- ・ 全体の 75%を占める『最終洗浄水』サンプルの 96%が貨物配管、マニホールドならびにポンプストレーナー、すなわち貨物槽以外の箇所から採取されたサンプルであったことから 1,000 wt ppm 以上の前荷残留が検出されたと考えられた。

最終洗浄水が採取された後の貨物槽および貨物配管内部はターボファンを使用して通風乾燥されるが、揮発性のある前荷貨物は洗浄残水と共に揮発することで油槽内部の残留濃度は更に減少すると考えられ、これらサンプル中 83%のサンプルが揮発性のある前荷であることからその一因と考えられた。

上記を鑑みると、洗浄水中に 10,000 wt ppm 以上の前荷が検出されているものがあるが、それらの大半は洗浄過程のものであり、また前荷の残留濃度、ならびに揮発性の高さより、通風乾燥後には前荷が揮発して油槽内部の残留濃度は減少していくので、最終的な洗浄状態は次航貨物の積載に適したものであったことが示唆される。

実際に 10,000 wt ppm 以上が検出されたケースは前荷が低級アルコールやケトン類であり、その性状は水溶性かつ高い揮発性を有するものであった。

#### 【考察②：前荷残留量と貨物種の相関】

本考察をするにあたり、キーワードは次の三つである。

- ・ 水溶性 / 非水溶性
- ・ 蒸気圧
- ・ 粘度

1. 水溶性 / 非水溶性：昨年度までの報告書でも触れたように、傾向としては非水溶性の貨物は洗浄水中への残留が概ね 10 wt ppm 以下であり、また水溶性の貨物は 1,000 wt ppm 以上残留するケースが散見される。そこで、3つ以上の検体が集まった貨物種において、水溶性 / 非水溶性の代表的な貨物種を選別し下記の通りまとめた。なお、ここでは本船や油槽材質、洗浄状態等は考慮しないものとする。

2. 蒸気圧：蒸気圧の高い貨物は揮発性が高いことから、水による洗浄を一通り実施し、その後の通風乾燥により油槽外の大気中に揮散させていく方法が採られることもある。

3. 粘度：一般的に粘度の高い貨物は、油槽そのものは水洗いにより十分洗い落とせるが、本船デッキ上配管、ポンプ/ストレーナー、そして揚げ荷配管中に薄膜状で僅かに残っていることが予想され、これらの部分の洗浄が非常に重要となる。

共通貨物ポンプ（コモンポンプ）を有するタンカーでは貨物油槽中に油槽底部の貨物吸い込み口、ベルマウス部分からポンプ/ストレーナーに至るまでの水平に延びる揚げ荷配管中に滞留してしまう前荷および洗浄残水への配慮が必要となる。一方で昨今増加している独立ポンプおよび独立配管構造を有するタンカーの場合、油槽中の揚げ荷または積み込時に使用される配管は共に垂直構造となるため、前荷を含む洗浄残水が滞留し難く、更に前荷としての残留量は減るものと考えられる。

上記三つの項目について検討を行うため、水溶性および非水溶性毎に貨物を分類し、前荷残留濃度の結果を示す。

水溶性貨物

表③：水溶性貨物種の前荷残留量（1/2）

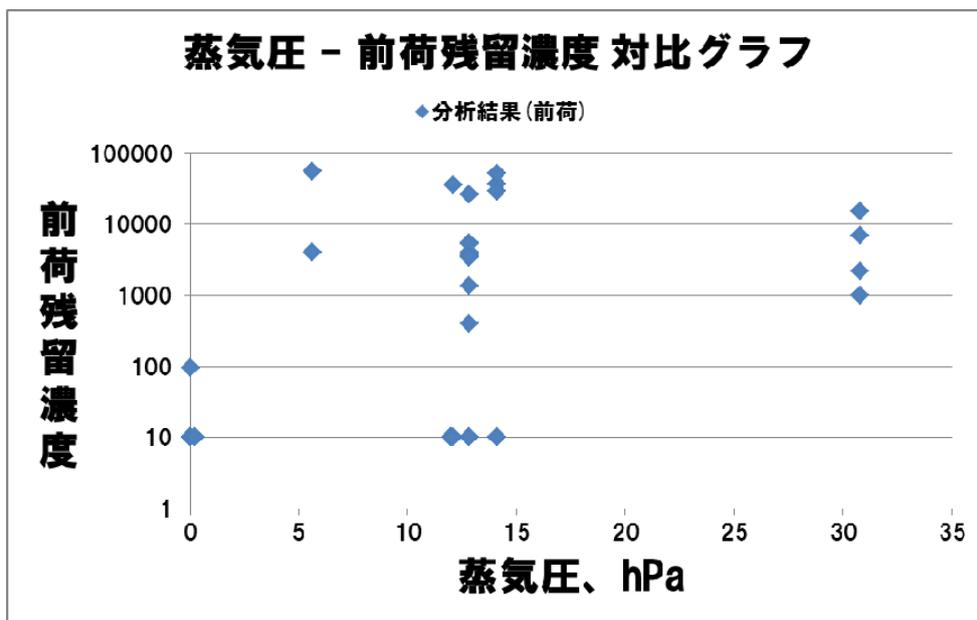
前荷	採取場所区分	洗浄状態	分析結果(前荷)
アクリロニトリル	スロップ配管	最終洗浄水	5200 wtppm
アクリロニトリル	貨物配管	最終洗浄水	10 wtppm 未満
アクリロニトリル	貨物配管	最終洗浄水	10 wtppm 未満
アクリロニトリル	貨物配管	最終洗浄水	36100 wtppm
アクリロニトリル	貨物配管	最終洗浄水	50900 wtppm
アクリロニトリル	貨物配管	最終洗浄水	29300 wtppm
アセトン	貨物配管	最終洗浄水	2140 wtppm
アセトン	貨物配管	最終洗浄水	990 wtppm
アセトン	貨物配管	最終洗浄水	7000 wtppm
アセトン	貨物配管	最終洗浄水	15400 wtppm
エチレングリコール	貨物配管	最終洗浄水	95 wtppm
エチレングリコール	ポンプストレーナー	最終洗浄水	2640 wtppm
エチレングリコール	ポンプストレーナー	最終洗浄水	2305 wtppm
エチレングリコール	ポンプストレーナー	最終洗浄水	4440 wtppm
エチレングリコール	ポンプストレーナー	最終洗浄水	1325 wtppm
エチレングリコール	ポンプストレーナー	最終洗浄水	1040 wtppm
エチレングリコール	マニホールド	最終洗浄水	5810 wtppm
エチレングリコール	マニホールド	一次洗浄水	122405 wtppm
エチレングリコール	マニホールド	最終洗浄水	10 wtppm 未満
エチレングリコール	スロップ配管	最終洗浄水	10 wtppm 未満
エチレングリコール	貨物配管	最終洗浄水	10 wtppm 未満
エチレングリコール	貨物配管	最終洗浄水	10 wtppm 未満
エチレングリコール	貨物槽内	最終洗浄水	10 wtppm 未満
エチレングリコール	貨物槽内	最終洗浄水	10 wtppm 未満
エチレングリコール	貨物槽内	最終洗浄水	10 wtppm 未満
エチレングリコール	貨物槽内	最終洗浄水	10 wtppm 未満
酢酸ビニル	貨物配管	最終洗浄水	10 wtppm 未満
酢酸ビニル	貨物槽内	最終洗浄水	10 wtppm 未満
酢酸ビニル	貨物配管	最終洗浄水	10 wtppm 未満
酢酸ビニル	貨物配管	最終洗浄水	10 wtppm 未満
ターシャリーブチルアルコール	貨物配管	最終洗浄水	55140 wtppm
ターシャリーブチルアルコール	貨物槽内	最終洗浄水	4040 wtppm
ターシャリーブチルアルコール	ポンプストレーナー	最終洗浄水	12890 wtppm
ターシャリーブチルアルコール	ポンプストレーナー	最終洗浄水	4315 wtppm
ターシャリーブチルアルコール	マニホールド	一次洗浄水	10 wtppm 未満
ホルマリン	スロップ配管	最終洗浄水	570 wtppm
ホルマリン	貨物配管	最終洗浄水	10 wtppm 未満
ホルマリン	貨物配管	最終洗浄水	10 wtppm 未満
ホルマリン	貨物配管	最終洗浄水	5715 wtppm

表③：(続き, 2/2)

前荷	採取場所区分	洗浄状態	分析結果(前荷)
ホルマリン	貨物配管	最終洗浄水	10 wtppm 未満
ホルマリン	ポンプストレーナー	最終洗浄水	14300 wtppm
ホルマリン	マニホールド	最終洗浄水	570 wtppm
ホルマリン	マニホールド	最終洗浄水	8570 wtppm
メタクリル酸メチル	貨物配管	最終洗浄水	2570 wtppm
メタクリル酸メチル	ポンプストレーナー	最終洗浄水	1330 wtppm
メタクリル酸メチル	マニホールド	最終洗浄水	3530 wtppm
メタクリル酸メチル	貨物配管	一次洗浄水	10 wtppm 未満
メタクリル酸メチル	貨物配管	一次洗浄水	10 wtppm 未満
メタクリル酸メチル	マニホールド	一次洗浄水	11100 wtppm
メタノール	スロップ配管	最終洗浄水	13300 wtppm
メタノール	貨物配管	最終洗浄水	400 wtppm
メタノール	貨物配管	最終洗浄水	1335 wtppm
メタノール	貨物配管	最終洗浄水	10 wtppm 未満
メタノール	貨物配管	最終洗浄水	5530 wtppm
メタノール	貨物配管	最終洗浄水	10 wtppm 未満
メタノール	貨物配管	最終洗浄水	3600 wtppm
メタノール	貨物配管	最終洗浄水	4040 wtppm
メタノール	貨物配管	最終洗浄水	3360 wtppm
メタノール	貨物配管	最終洗浄水	5295 wtppm
メタノール	貨物配管	最終洗浄水	10 wtppm 未満
メタノール	貨物配管	最終洗浄水	3540 wtppm
メタノール	貨物配管	最終洗浄水	25800 wtppm
メタノール	ポンプストレーナー	最終洗浄水	16800 wtppm
メチルイソブチルケトン	スロップ配管	最終洗浄水	5740 wtppm
メチルイソブチルケトン	スロップ配管	最終洗浄水	7700 wtppm
メチルイソブチルケトン	スロップ配管	最終洗浄水	10120 wtppm
メチルイソブチルケトン	スロップ配管	最終洗浄水	5215 wtppm
メチルイソブチルケトン	スロップ配管	最終洗浄水	6970 wtppm
メチルイソブチルケトン	スロップ配管	最終洗浄水	8420 wtppm
メチルエチルケトン	貨物配管	最終洗浄水	10 wtppm 未満
メチルエチルケトン	貨物配管	最終洗浄水	35800 wtppm
メチルエチルケトン	貨物配管	一次洗浄水	81000 wtppm
メチルエチルケトン	貨物配管	一次洗浄水	76600 wtppm
メチルエチルケトン	貨物配管	一次洗浄水	77100 wtppm
メチルエチルケトン	貨物配管	一次洗浄水	95900 wtppm
メチルエチルケトン	貨物配管	一次洗浄水	92400 wtppm
メチルエチルケトン	貨物配管	一次洗浄水	78700 wtppm
メチルエチルケトン	貨物配管	一次洗浄水	79800 wtppm
メチルエチルケトン	貨物配管	一次洗浄水	75900 wtppm

上記表③に掲げたアセトン、エチレングリコール、ターシャリーブチルアルコールおよびメタノールは水と任意の割合で相溶する、つまり無限大に溶ける貨物種である。分析結果を見ると、およそ半数の検体において顕著な前荷残留が確認された。

蒸気圧はアセトン>メタノール>ターシャリーブチルアルコール>ホルマリン>(水)>エチレングリコールの順で高く、前荷の残留量は後述する非水溶性貨物に比べれば比較的高い値を示したが、ホルマリン以上の蒸気圧を持つ貨物はバターワース洗浄後の本船の通風乾燥により積荷に問題ない程度まで除去できていると考えられる。ここで、条件を水溶性貨物・貨物配管/槽内・最終洗浄水に限定し、蒸気圧と残留濃度の相関をプロットしたところ下記の通りとなった(グラフ①)。



グラフ①：蒸気圧・前荷残留濃度 対比グラフ

これを見ると、

- ・蒸気圧の低い貨物は、非常に洗浄が良く行われていることが分かる。
- ・蒸気圧の高い貨物は、残留濃度に非常に幅があるが、これはその後の通風乾燥による洗浄工程を考慮して水だけで洗いきることをしているわけではないということが伺えるが、具体的な要因については今回検証することが出来なかった。

一方で、上記水と任意の割合で相溶する5種類の貨物の中で最も粘度が高いのはエチレングリコールであるが、最終洗浄後にマニホールドやポンプストレーナーから採取された検体からは高い濃度の前荷が検出されたが、貨物槽内から採取した検体からはさほど検出されていない。これは貨物槽内の洗浄は十分に行われているが、検体を採取する際にマニホールドやストレーナーでは排水管を通じた洗浄水を採取することから、粘度が高いため排水管内部に残留付着していたエチレングリコールが洗浄水に洗い流される形で検体に入り込んだ結果として実態よりも数値が高くなっているものと思料される。

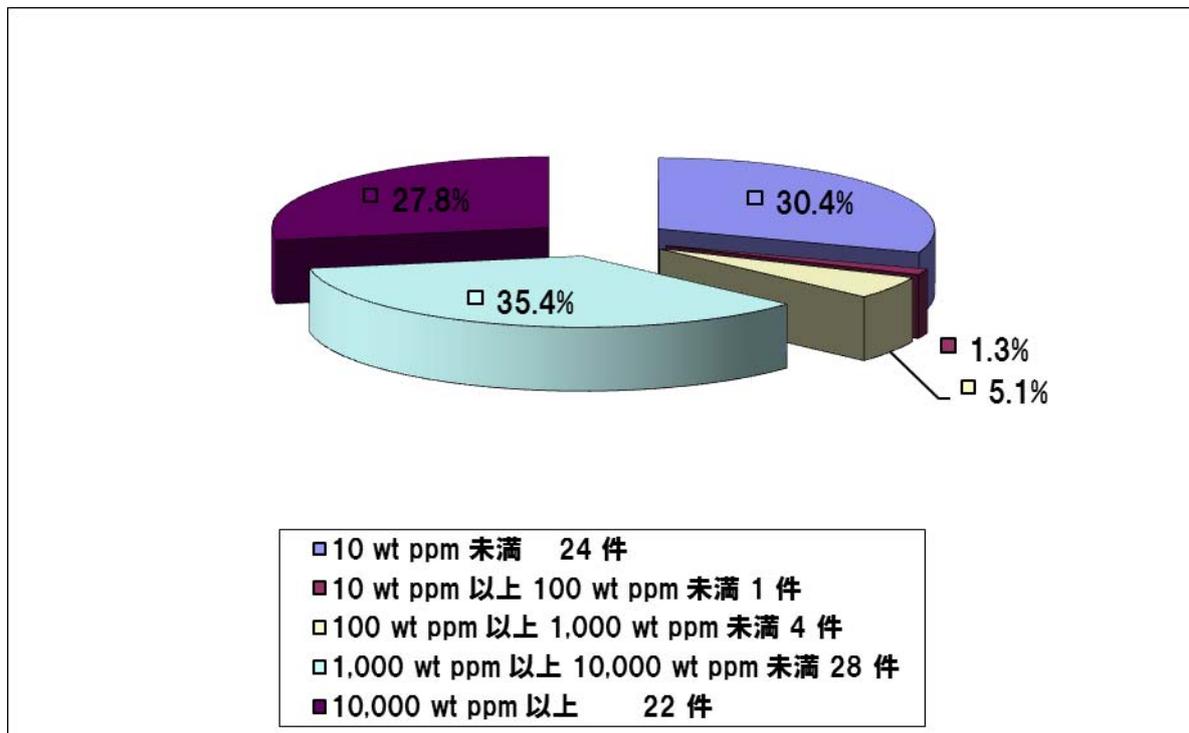
ここで、表③中に掲載してある貨物の船槽洗浄方法を調べたところ、ホルマリンを除くと全てのタンクの洗浄方法が、清水洗浄 → 排水 → 乾燥（→ 通風乾燥）のみとなっており、洗浄方法の違いによる差異については知見を得ることが出来なかった。

水溶性貨物表③における前荷残留濃度の範囲別件数および割合は下記の通りであった。

【前荷残留濃度範囲で分類した件数および割合】 - 水溶性貨物表③中の 28 検体

表④：前荷残留範囲別件数およびその割合

残留範囲		件数	割合
10 wt ppm 未満		24 件	30.4%
10 wt ppm 以上 100 wt ppm 未満		1 件	1.3%
100 wt ppm 以上 1,000 wt ppm 未満		4 件	5.1%
1,000 wt ppm 以上 10,000 wt ppm 未満		28 件	35.4%
10,000 wt ppm 以上		22 件	27.8%
合計		79 件	100.0%



図②：水溶性貨物表③における前荷残留の濃度範囲別割合

非水溶性貨物

表⑤：非水溶性貨物種の前荷残留濃度（1/2）

前荷	採取場所区分	洗浄状態	分析結果（前荷）	
SS-100 (solvent naphtha)	貨物配管	最終洗浄水	10 wtppm	未満
SS-100 (solvent naphtha)	貨物配管	最終洗浄水	10 wtppm	未満
SS-100 (solvent naphtha)	貨物配管	最終洗浄水	10 wtppm	未満
アクリル酸 2-エチルヘキシル	スロップ配管	最終洗浄水	10 wtppm	未満
アクリル酸 2-エチルヘキシル	貨物配管	最終洗浄水	10 wtppm	未満
アクリル酸 2-エチルヘキシル	マニホールド	一次洗浄水	10 wtppm	未満
アクリル酸 2-エチルヘキシル	マニホールド	最終洗浄水	10 wtppm	未満
キシレン	スロップ配管	最終洗浄水	10 wtppm	未満
キシレン	スロップ配管	最終洗浄水	10 wtppm	未満
キシレン	貨物配管	最終洗浄水	10 wtppm	未満
キシレン	貨物配管	最終洗浄水	10 wtppm	未満
キシレン	貨物配管	最終洗浄水	10 wtppm	未満
キシレン	貨物配管	最終洗浄水	10 wtppm	未満
キシレン	貨物配管	最終洗浄水	10 wtppm	未満
キシレン	貨物配管	最終洗浄水	10 wtppm	未満
キシレン	貨物配管	最終洗浄水	10 wtppm	未満
キシレン	貨物配管	最終洗浄水	10 wtppm	未満
キシレン	貨物配管	最終洗浄水	10 wtppm	未満
キシレン	スロップ配管	最終洗浄水	10 wtppm	未満
キシレン	ポンプストレーナー	最終洗浄水	30 wtppm	
キシレン	ポンプストレーナー	最終洗浄水	25 wtppm	
キシレン	ポンプストレーナー	最終洗浄水	15 wtppm	
キシレン	ポンプストレーナー	最終洗浄水	20 wtppm	
キシレン	貨物配管	最終洗浄水	10 wtppm	未満
キシレン	マニホールド	最終洗浄水	15 wtppm	
キシレン	ポンプストレーナー	最終洗浄水	10 wtppm	未満
キシレン	マニホールド	一次洗浄水	10 wtppm	未満
パラキシレン	ポンプストレーナー	最終洗浄水	10 wtppm	未満
パラキシレン	ポンプストレーナー	最終洗浄水	10 wtppm	未満
パラキシレン	マニホールド	最終洗浄水	20 wtppm	
スチレンモノマー	スロップ配管	最終洗浄水	10 wtppm	未満
スチレンモノマー	貨物配管	最終洗浄水	10 wtppm	未満
スチレンモノマー	貨物配管	最終洗浄水	10 wtppm	未満
スチレンモノマー	貨物配管	最終洗浄水	10 wtppm	未満
スチレンモノマー	マニホールド	最終洗浄水	25 wtppm	
スチレンモノマー	貨物配管	最終洗浄水	20 wtppm	
スチレンモノマー	ポンプストレーナー	最終洗浄水	20 wtppm	
スチレンモノマー	ポンプストレーナー	最終洗浄水	10 wtppm	未満

表⑤：(続き, 2/2)

前荷	採取場所区分	洗浄状態	分析結果(前荷)
トルエン	貨物配管	最終洗浄水	10 wtppm 未満
トルエン	貨物配管	最終洗浄水	10 wtppm 未満
トルエン	貨物配管	最終洗浄水	10 wtppm 未満
トルエン	貨物配管	最終洗浄水	10 wtppm 未満
トルエン	貨物槽内	最終洗浄水	15 wtppm
トルエン	貨物配管	最終洗浄水	10 wtppm 未満
トルエン	貨物配管	最終洗浄水	10 wtppm 未満
トルエン	貨物配管	最終洗浄水	15 wtppm
トルエン	貨物配管	最終洗浄水	15 wtppm
トルエン	貨物配管	最終洗浄水	15 wtppm
トルエン	貨物配管	最終洗浄水	10 wtppm 未満
トルエン	貨物配管	最終洗浄水	10 wtppm 未満
トルエン	貨物配管	最終洗浄水	10 wtppm 未満
トルエン	貨物配管	最終洗浄水	20 wtppm
トルエン	貨物配管	最終洗浄水	10 wtppm 未満
トルエン	貨物配管	最終洗浄水	10 wtppm 未満
トルエン	貨物配管	最終洗浄水	2180 wtppm
トルエン	貨物配管	最終洗浄水	25 wtppm
トルエン	スロップ配管	最終洗浄水	10 wtppm
トルエン	ポンプストレナー	最終洗浄水	40 wtppm
ベンゼン	貨物配管	最終洗浄水	10 wtppm 未満
ベンゼン	貨物配管	最終洗浄水	40 wtppm
ベンゼン	マニホールド	一次洗浄水	160 wtppm
ベンゼン	ポンプストレナー	最終洗浄水	10 wtppm
ベンゼン	マニホールド	最終洗浄水	10 wtppm 未満

上記表⑤には今年度採取・化学分析を行った非水溶性貨物の全結を果示しているが(ただし1油種につき3検体以上の貨物のみ掲載)、前荷として100 wt ppm または1,000 wt ppm 以上検出された一件ずつを除けば、ほとんどが10 wt ppm 以下の検出であった。

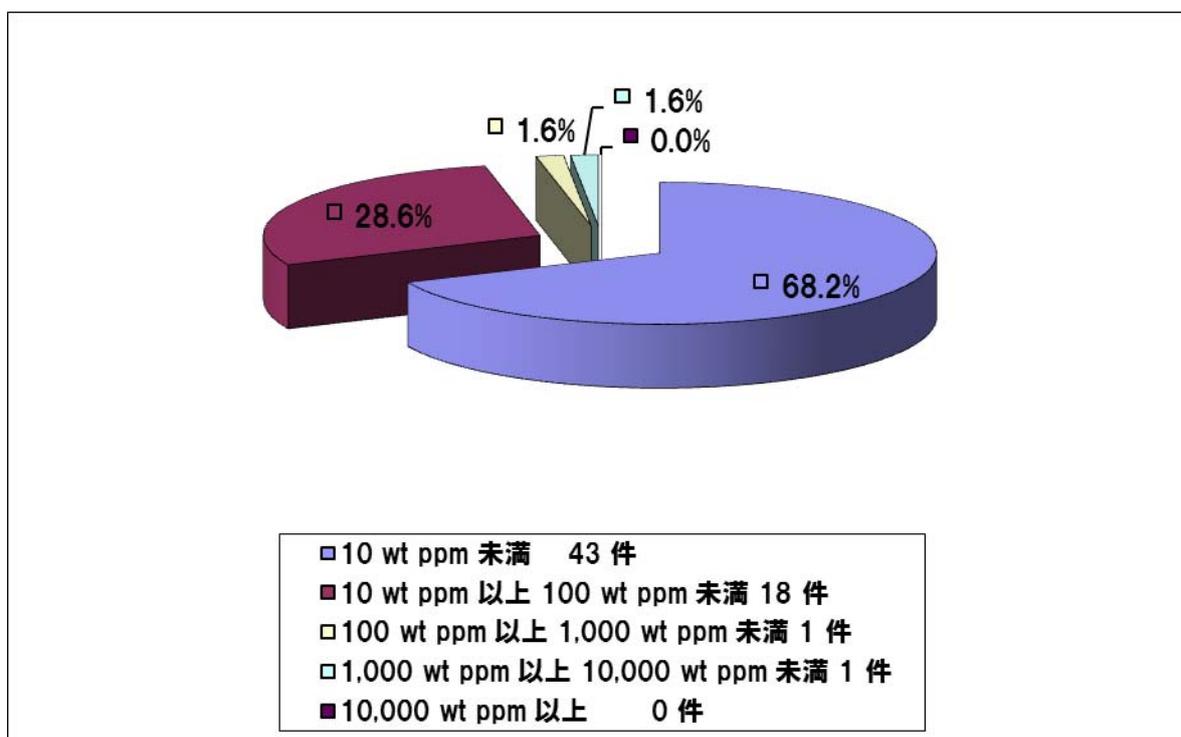
非水溶性の前荷が洗浄水中からはさほど多く検出されていない理由としては、洗浄が十分に行われ前荷がほとんど残留していないか、もしくは洗浄水中に溶けていないことから分析では検出できていない可能性が考えられたが、この事象を更に検討するには、油槽洗浄後に油槽内部壁面等のウォールウォッシュテスト(WWT)を実施してタンク壁面上ならびに底面上を適切な溶剤で洗い流したサンプルを採取・分析することによって、洗浄水に含まれる前荷のみではなく、その壁面や底面に残留している前荷についても評価を行い総合的に判定する必要がある。

非水溶性貨物表⑤における前荷残留濃度の範囲別件数および割合は下記の通りであった。

【前荷残留濃度範囲で分類した件数および割合】 - 非水溶性貨物表⑤中の 63 検体

表⑥：前荷残留範囲別件数およびその割合

残留範囲	件数	割合
10 wt ppm 未満	43 件	68.2%
10 wt ppm 以上 100 wt ppm 未満	18 件	28.6%
100 wt ppm 以上 1,000 wt ppm 未満	1 件	1.6%
1,000 wt ppm 以上 10,000 wt ppm 未満	1 件	1.6%
10,000 wt ppm 以上	0 件	0.0%
合計	63 件	100.0%



図③：非水溶性貨物表⑤における前荷残留の濃度範囲別割合

ここで、過去三年間の結果に今年度分を含めた洗浄水中の前荷残留濃度の範囲別件数および割合を下記の通り纏めた。

【前荷残留濃度範囲で分類した件数および割合】

表⑦：前荷残留範囲別件数およびその割合

残留範囲						件数	割合
10	wt ppm	未満				353 件	54.4%
10	wt ppm	以上	100	wt ppm	未満	105 件	16.2%
100	wt ppm	以上	1,000	wt ppm	未満	46 件	7.1%
1,000	wt ppm	以上	10,000	wt ppm	未満	96 件	14.8%
10,000	wt ppm	以上				49 件	7.5%
合計						649 件	100.0%

上記表⑦を三つ以上の検体が集まった貨物種のみ限定し、水溶性および非水溶性毎に分けた結果は次の通りであった。

表⑧：水溶性前荷貨物の残留範囲別件数およびその割合

残留範囲						件数	割合
10	wt ppm	未満				66 件	34.4%
10	wt ppm	以上	100	wt ppm	未満	32 件	16.7%
100	wt ppm	以上	1,000	wt ppm	未満	19 件	9.9%
1,000	wt ppm	以上	10,000	wt ppm	未満	44 件	22.9%
10,000	wt ppm	以上				31 件	16.1%
合計						192 件	100.0%

表⑨：非水溶性前荷貨物の残留範囲別件数およびその割合

残留範囲						件数	割合
10	wt ppm	未満				203 件	77.8%
10	wt ppm	以上	100	wt ppm	未満	54 件	20.7%
100	wt ppm	以上	1,000	wt ppm	未満	3 件	1.1%
1,000	wt ppm	以上	10,000	wt ppm	未満	1 件	0.4%
10,000	wt ppm	以上				0 件	0.0%
合計						261 件	100.0%

表⑧を見ると、洗浄水中から検出された水溶性の前荷濃度は、非常に広範囲に渡っており、また貨物槽内に比べ配管中の濃度が高い傾向にあることが分かった。しかしながら、同表には一次洗浄後に採取された検体が多く含まれ、一次洗浄後には最終洗浄を行い、また蒸気圧の高い前荷においては最終洗浄後に通風乾燥を行うことにより、更なる洗浄ならびに前荷を揮散させて最終的な仕上げをしていると考えられた。事実、上記のような高濃度の前荷が積載貨物から検出されたというトラブルは聞き及んでいない。

表⑨において、洗浄水中から検出された非水溶性の前荷濃度が 1 0wt.ppm 未満と非常に低い検体が全体の 77.8%を占めていることが判った。洗浄水中に残留していた前荷濃度は何れも極微量であり、バターワース洗浄によりタンク壁面上および底面上の前荷を剥ぎ落す要領でクリーニングが程度良く行われていることが伺える。

表⑨において非水溶性貨物の残留濃度が高いものが4件ほど検出されているが、その検出濃度がそれぞれの前荷物質の水中へ溶解し得る濃度を大きく超えていること、ならびに分析サンプルの前処理としてサンプル瓶中の洗浄水を振盪させ全体を均一にした後に分析していることから、サンプル瓶中で洗浄水中に溶解していない状態の前荷物質を含めた洗浄水を分析した結果と考えられた。

#### 4. まとめ

今年度は計画を上回る多くの検体数、ならびにかなりの種類の前荷貨物種の洗浄水サンプルを回収することが出来、化学分析に供することが出来た。得られた前荷残留濃度、ならびに『水溶性 / 非水溶性』、『蒸気圧』そして『粘度』をキーワードとして、前荷の残留濃度について考察を行った。

その結果、以下の知見を得ることが出来た。

- 水溶性の高い貨物は、洗浄水に高濃度で残ることもあるが、その後の最終洗浄や通風乾燥により、次航海貨物を積むのに問題がない程度にクリーニングを仕上げている(グラフ①参照)。
- 一方で非水溶性貨物は、洗浄水中にはあまり溶け込むことがないため、洗浄水中の濃度のみでクリーニングが仕上がったかどうかを正当に評価することは一概には出来ないが、水に全く溶けないわけではないため、前荷の有無を知ることに関しは洗浄水中の濃度を調べることは有効であると言える。
- 一般に貨物槽内の前荷は非常によく洗い落とせているが、視認できない配管やポンプルーム等、排水管を介して採取したサンプル中には局所的に高濃度の前荷が残留しているケースが多く見受けられ、特に高粘度貨物の排水管への残留の影響は非常に高い結果となった。言い換えると、サンプルを採取する箇所により見かけ上高い残留濃度が検出されたケースがあるが、実際にはタンククリーニング自体は適切に行われており、またそれらのサンプルの結果はタンク内のコンディションを正しく反映したものではないと言える。
- 本報告書内では特にサンプルが採取された時期等は明記していないが、季節毎に採取された洗浄水中に残留していた前荷の濃度は、外気温度・海水温度によって影響を与えているというを示唆するような結果は得られなかった。
- 本船タンクコーティングに関し、SUS 船ばかりであったこと並びに WWT によってコーティングに浸み込んでいる前荷の評価を行えなかったため、コーティングの違いによる検討は行うことが出来なかった。
- 洗浄水中の前荷濃度だけでなく、次航積載貨物の荷役時に WWT や試し積みを実施することによってサンプルを採取・分析出来れば、洗浄水の分析前荷濃度からタンク内部の洗浄状態すなわちタンク内部への前荷残留絶対量をどの程度把握可能か検証および検討することが出来たかもしれないが、その機会がなかったために考察することは出来なかった

#### 5. 委員会開催状況

特になし。

#### 6. その他必要事項

特になし。