

石油系混合溶剤の成分分析の結果とインベントリへの反映方針(案)

1. 成分分析の目的

VOC 排出抑制対策は、光化学オキシダントや浮遊粒子状物質対策を目的としており、VOC 排出インベントリ(以下、「インベントリ」という。)において、可能な限りその成分別の内訳を示すことが求められている。

現在のインベントリは成分不明の VOC 排出量が含まれ、平成 26 年度推計値において全体の約 30%を占めていたが、既存文献を活用して細分化したところ約 11%まで減少した。しかしながら、過年度の検討会において、既存文献として使用した東京都の石油系混合溶剤の成分分析調査¹(以下、「東京都調査」という。)が、約 10 年前のデータであることから、近年の状況を踏まえてデータ更新の必要性を検証する必要があると指摘された。

そのため、今年度の調査では石油系混合溶剤のひとつであるクリーニングソルベント 7 製品を対象に成分分析を実施した。

2. 成分分析の方法

今年度第 1 回検討会の資料で示したとおり、石油系混合溶剤の成分分析は GC-FID による定量分析と、GC-MS による定性分析を組み合わせ実施した。

なお、今年度の第 1 回検討会の指摘事項(資料1参照)を踏まえ、光化学オキシダント生成能が高いと考えられる MIR 値の高い物質や、二重結合を有する物質、炭素数の大きい物質を成分分析の対象とした。その他の物質については、効率的に成分分析を進めるため、組成の大きさが 1%以上を成分分析の対象とした。

表 1 成分分析の対象物質

判断基準		対象となる目安
①	光化学オキシダント生成能 ^{注2}	MIR 値 ^{注1} が 5 以上 (SAPRC-11 ² のデータを利用。一部データを抜粋したものを本資料末尾に参考として添付)
②	二重結合等の有無 ^{注2、注3}	二重結合(または三重結合)を有する物質
③	炭素数 ^{注2、注3}	炭素数が 15 以上の物質
④	組成の大きさ ^{注4}	組成が 1%以上の物質

注1: MIR 値 = オゾン増加量(mg) / VOC 増加量(mg)

注2: ①～③に該当する・しないは GC-MS による定性分析で始めに機械的にライブラリと照合した際の同定結果に基づく。対象とした物質はその後、個別に物質の同定を行い成分分析結果とした。

注3: GC-FID による定量分析結果に基づき、把握可能な組成の合計値が少なくとも 6 割程度になるように対象範囲を設定した。

1 石油系混合溶剤の成分組成調査(東京都環境科学研究所年報 2007)

2 <http://www.engr.ucr.edu/~carter/SAPRC/>(2016 年 12 月 19 日閲覧)

3. 成分分析の結果

国内で流通するクリーニング溶剤(ドライクリーニング溶剤として使用する石油系混合溶剤)7 製品の成分分析結果を参考資料3-1に示す。

また、アルカン等の分類別に集計した結果を表 2 に示す。主成分がアルカン類であることは全ての検体に共通しているが、他の検体と比較して検体 B と G のアルカン類の割合が高い。その理由は他の検体と原材料が異なるためと考えられる。検体 A、C、E、F のシクロアルカン類の割合が高い理由は、製品を製造する際に芳香族を水素化してシクロアルカン類に変えているためと考えられる。

表 2 クリーニング溶剤の成分分析結果(分類別)

分類名	組成(重量%)						
	検体 A	検体 B	検体 C	検体 D	検体 E	検体 F	検体 G
アルカン	40.9	76.7	42.8	40.8	41.1	41.2	60.3
アルケン	0.9		1.5	2.4	0.8	1.5	
シクロアルカン	17.1		16.2	2.4	16.4	13.4	
シクロアルケン			0.9	0.3			0.2
芳香族				27.7			5.1
その他物質	5.5		2.6	0.8	1.7	1.3	1.2
未同定	35.6	23.3	36.0	25.7	40.1	42.7	33.1
合計	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0

注:参考資料3-1の成分分析結果をアルカン等の分類別に集計した結果を示す。空欄はゼロを意味する。

4. 平均組成の算出

成分分析結果を基に国内シェアで加重平均して算出したクリーニング溶剤の平均組成を参考資料3-1に示す。また、アルカン等の分類別に集計した結果を表 3 に示す。なお、国内シェアは溶剤の製造事業者である石油元売等に対するヒアリングで得られた情報を基に推計している。

東京都調査と比較すると、アルカン類の割合が少ない結果となった。また、組成全体として東京都調査よりも多くの種類の物質の組成が把握された。光化学オキシダント生成能が高いと考えられる二重結合を有するアルケン、シクロアルケン、芳香族についても多くの種類の物質が把握された。

表 3 クリーニング溶剤の平均組成(分類別)

分類名	平均組成(重量%)	
	今年度	東京都調査
アルカン	50.0	64.1
アルケン	0.8	0.2
シクロアルカン	11.7	8.0
シクロアルケン	0.1	
芳香族	1.4	0.2
その他物質	3.4	
未同定	32.6	27.5
合計	100.0	100.0

注1:参考資料3-1の成分分析結果をアルカン等の分類別に集計した結果を示す。

注2:空欄はゼロを意味する。

5. インベントリへの反映

(1) 反映方法(案)

成分分析結果のインベントリへの反映は、今年度第 1 回の検討会における指摘事項(資料1)を踏まえ、表 4 に示す方法で行うこととしたい。

本年度以降、新たに成分分析を行うことで、平成 18 年度に実施した東京都調査の結果と合せて、年度が異なる 2 つの平均組成をインベントリにおける成分不明の VOC 排出量の細分化に使用することができる。そのため、インベントリの推計対象年度を 3 つの期間に分けて、それぞれ異なる方法で成分分析結果をインベントリに反映することとしたい。

なお、次年度以降に成分分析を行う予定の溶剤(ミネラルスピリット、ソルベントナフサ、印刷用高沸点溶剤、ゴム揮発油)については、新たな成分分析の結果が得られるまでは東京都調査の平均組成を用いて全期間の成分不明の排出量の細分化を行うこととしたい。

表 4 成分分析結果のインベントリへの反映方法(案)

期間	インベントリ推計対象年度	反映方法の内容
①	平成 12 年度、平成 17～18 年度	<ul style="list-style-type: none"> 東京都調査^{注2}の平均組成をインベントリに反映。新たな成分分析結果と組成の補完は行わない。 <p>理由</p> <ul style="list-style-type: none"> 東京都調査の対象製品を特定することができないため(製造事業者名、型番が非公開)、今年度実施した分析結果が異なる原因が<u>分析した製品の違いなのか、同じ製品の組成の経年変化なのか、あるいは分析方法の違いによるものか</u>特定することができない。 分析結果が異なる原因が解明できない状況で組成の補完を行うと、実際には含まれていない物質を組成に含めてしまう可能性があるため。
②	平成 19 年度～検体収集年度 ^{注1} の前年	<ul style="list-style-type: none"> 東京都と今年度の成分分析の組成を均等配分で増減させて年度ごとの平均組成を推計し、インベントリに反映(図 1)。 <p>理由</p> <ul style="list-style-type: none"> 今年度第 1 回検討会で別に提案した「ある年を境に組成を切り替える方法」は、組成を切り替える年を決めるための十分な根拠が得られない。 上記の方法を採用すると、物質別に国内の VOC 排出量を集計した際、ある年を境に急に増加、もしくは減少する物質が生じる可能性がある。
③	検体収集年度 ^{注1} ～	<ul style="list-style-type: none"> 今年度実施した成分分析結果による平均組成をインベントリに反映。東京都調査との補完は行わない。 <p>理由 表中の上記(期間①)と同様</p>

注1:クリーニング溶剤については昨年度の業務で検体を収集したため、検体の収集年度は平成 27 年度となる。

その他の石油系混合溶剤については来年度以降に収集を行い、成分分析を実施する予定である。

注2:東京都調査では平成 18 年度に検体収集及び成分分析を実施している。

成分	平均組成(%)									
	東京都調査	インベントリ推計対象年度								新たに実施
		H19	H20	H21	H22	H23	H24	H25	H26	
ノナン	10.2	10.8	11.3	11.9	12.4	13.0	13.5	14.1	14.6	15.2
		約0.6	約0.6	約0.6	約0.6	約0.6	約0.6	約0.6	約0.6	約0.6
3,4-ジメチルヘプタン	0.2	0.2	0.2	0.1	0.1	0.1	0.1	0.0	0.0	
3-エチルオクタン		0.3	0.5	0.8	1.1	1.3	1.6	1.9	2.1	2.4
ウンデカン	6.8	6.6	6.4	6.2	6.0	5.9	5.7	5.5	5.3	5.1
...
その他	27.7	27.0	26.4	25.7	25.1	24.4	23.8	23.1	22.5	21.8
合計	100	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100

出典:平成 28 年度 揮発性有機化合物(VOC)排出インベントリ検討会(第 1 回) 資料 3-2

注1:表の数字は実際の分析結果とは異なる。

注2:東京都調査と今年度調査のどちらか一方で組成を把握できた物質については、把握できなかった調査の組成をゼロと見なして均等配分する。

図 1 組成を均等配分で増減させる方法のイメージ図

(2) 反映結果

前述した方法に従い算出した平成 12 年度、及び平成 17~27 年度のクリーニング溶剤の平均組成を表 5(一部の物質を抜粋)に示す。また、これらの平均組成を用いてインベントリの成分不明の排出量を細分化した結果を参考資料3-2に示す。

今年度の成分分析結果を反映することで、物質名が不明であった VOC 排出量が 9,382t/年から 6,616t/年に減少する(図 2)。

表 5 インベントリ対象年度毎のクリーニング溶剤の平均組成の例(1/2)

分類名	炭素数	物質名	平均組成(重量%)					
			東京都調査			推計値		
			H12	H17	H18	H19	H20	H21
アルカン	8	n-オクタン	0.1	0.1	0.1	0.09	0.08	0.07
		3,3-ジメチルヘキサン				0.01	0.02	0.04
	9	n-ノナン	10.2	10.2	10.2	10.0	9.8	9.6
		2-メチルオクタン	0.3	0.3	0.3	0.3	0.4	0.4
		3-メチルオクタン	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
		2,3,4-トリメチルヘキサン				0.03	0.06	0.08

注1:今年度分析結果、及び東京都調査の平均組成(参考資料3-1参照)を基に算出。表には例として一部の物質の組成を示す。

注2:空欄はゼロを意味する。

表 5 インベントリ対象年度毎のクリーニング溶剤の平均組成の例(2/2)

分類名	炭素数	物質名	平均組成(重量%)					
			推計値					今年度調査
			H22	H23	H24	H25	H26	H27
アルカン	8	n-オクタン	0.06	0.04	0.03	0.02	0.01	
		3,3-ジメチルヘキサン	0.05	0.06	0.07	0.09	0.1	0.1
	9	n-ノナン	9.4	9.2	9.0	8.8	8.6	8.4
		2-メチルオクタン	0.4	0.5	0.5	0.5	0.6	0.6
		3-メチルオクタン	0.6	0.6	0.6	0.6	0.5	0.5
		2,3,4-トリメチルヘキサン	0.1	0.1	0.2	0.2	0.2	0.3

注1:今年度分析結果、及び東京都調査の平均組成(参考資料3-1参照)を基に算出。表には例として一部の物質の組成を示す。

注2:空欄はゼロを意味する。

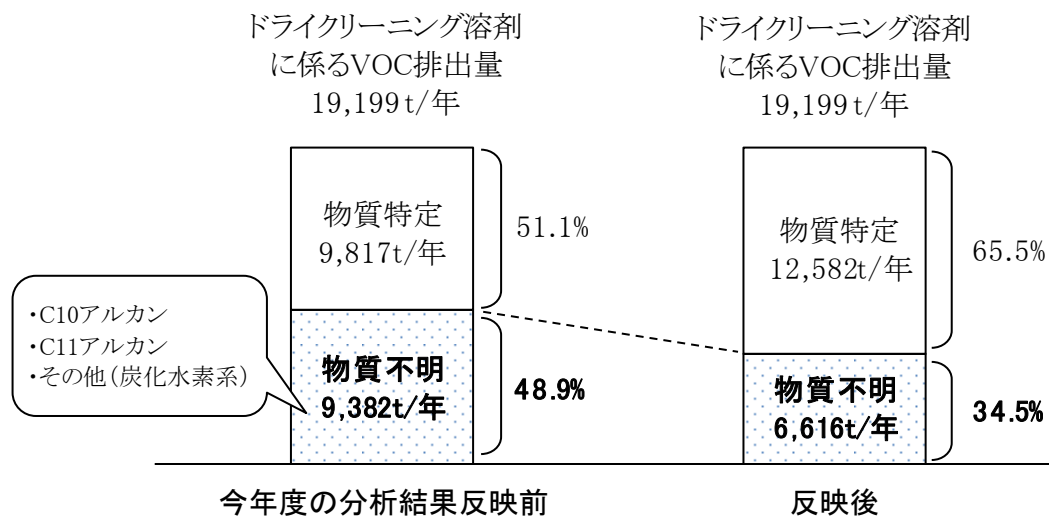


図 2 今年度の成分分析結果の反映前後の VOC 排出量 (発生源品目:ドライクリーニング溶剤、平成 26 年度)

6. 次年度以降の成分分析

(1) 成分分析の基本方針(案)

次年度以降の石油系混合溶剤の成分分析は、基本的には表 6 に示す方針(案)に基づき進めることとしたい。

表 6 次年度以降の成分分析の基本方針(案)

項目	内容
① 分析方法	<ul style="list-style-type: none"> ● GC-FID による定量分析+GC-MS による定性分析 (今年度の成分分析で採用した方法) ● 溶剤の種類ごとに複数の製品を混合して作成した検体を分析。 混合の比率は国内シェアに基づき算出 <p style="border: 1px solid black; padding: 2px;">⇒ 詳細は、「(2) 分析方法(案)」で後述</p>
② 分析対象	<ul style="list-style-type: none"> ● 下記に示す石油系混合溶剤(※インベントリにおいて成分不明の排出量として推計) <ul style="list-style-type: none"> ・ クリーニング溶剤(今年度調査で実施済み) ・ ミネラルスピリット(工業ガソリン 4 号) ・ ソルベントナフサ(コールタールナフサ) ・ 印刷インキ用高沸点溶剤 ・ ゴム揮発油(工業ガソリン 2 号) <p style="border: 1px solid black; padding: 2px;">⇒ 成分分析を実施する溶剤の優先順位は、「(3) 分析対象溶剤の優先順位(案)」で後述</p> <ul style="list-style-type: none"> ● 代表的な組成を有する検体を作成するため、混合する製品の合計シェアが一定以上の割合(目安として8割以上)となるように製品を選定
③ 分析のスケジュール	<ul style="list-style-type: none"> ● 当面はクリーニング溶剤以外の溶剤の成分分析を実施 ● クリーニング溶剤の平均組成が著しく変化したことを示唆する情報が得られた場合は、再分析の必要性について検討する

(2) 分析方法(案)

今年度の成分分析では個別の製品ごとに分析を行い、得られた各製品の組成を基に溶剤としての平均組成を算出した。製品ごとの組成を把握したことで、溶剤の製造事業者に組成を確認いただくなど、分析結果の検証が可能となり、分析の精度や分析方法の妥当性について確認することができた。

今年度の調査で分析方法を確立したため、今後の成分分析では、分析を効率的に進めるために溶剤の種類ごとに複数の製品を混合して 1 つの検体を作成し、成分分析を行うこととしたい。

(3) 分析対象溶剤の優先順位(案)

次年度以降の石油系混合溶剤の成分分析は排出量の多い溶剤から優先的に実施することとしたい(表 7)。

表 7 溶剤の種類・発生源品目別の VOC 排出量(t/年)(平成 26 年度)

発生源品目 溶剤の種類	化学品 (塗料製造)	塗料	印刷 インキ	接着剤	ゴム 溶剤	ドライクリー ニング溶剤	合計
クリーニング溶剤 (工業ガソリン 5 号)						18,541	18,541
ミネラルスピリット (工業ガソリン 4 号)	318	37,730		1,260	52		39,360
溶剤ナフサ (コールタールナフサ)	251	29,752			22		30,025
印刷インキ用 高沸点溶剤			5,255				5,255
ゴム揮発油 (工業ガソリン 2 号)				169	4,454		4,623
合 計	570	67,482	5,255	1,429	4,529	18,541	97,805

注1:石油系混合溶剤の成分分析結果(平均組成)を使用して細分化する排出量を示す。

注2:クリーニング溶剤(網掛け)は今年度の調査で成分分析を実施した溶剤を示す。

光化学オキシダント生成能の例

物質名		MIR	物質名		MIR	
アルカン	エタン	0.28	芳香族	p-エチルトルエン	5.6	
	プロパン	0.49		1,2,3-トリメチルベンゼン	11.41	
	n-ブタン	1.15		1,2,4-トリメチルベンゼン	9.35	
	イソブタン	1.23		1,3,5-トリメチルベンゼン	10.87	
	n-ペンタン	1.31	アルコール	メタノール	0.67	
	イソペンタン	1.45		エタノール	1.53	
	n-ヘキサン	1.24		イソプロピルアルコール	0.61	
	シクロヘキサン	1.25		ブタノール	2.88	
	2-メチルペンタン	1.50		イソブタノール	2.51	
	3-メチルペンタン	1.80	アルデヒド	ホルムアルデヒド	9.46	
	n-ヘプタン	1.07		アセトアルデヒド	6.54	
	オクタン	0.90		プロパナール	7.08	
	ノナン	0.78		アクロレイン	7.45	
	デカン	0.68		ブタナール	5.97	
ウンデカン	0.61	2-メチルプロパナール		5.25		
ドデカン	0.55		ペンタナール	5.08		
アルケン	エチレン	9.00	ケトン	アセトン	0.36	
	プロペン	11.66		メチルエチルケトン	1.48	
	1-ブテン	9.73	エステル	酢酸メチル	0.07	
	cis-2-ブテン	14.24		ギ酸メチル	0.07	
	trans-2-ブテン	15.16		酢酸エチル	0.63	
	1-ペンテン	7.21		酢酸ブチル	0.83	
	2-メチル-2-ブテン	14.08		酢酸 tert-ブチル	0.18	
芳香族	ベンゼン	1.43	含ハロゲン化合物	クロロメタン	0.04	
	トルエン	5.3		ジクロロメタン	0.04	
	エチルベンゼン	4.12		クロロホルム	0.02	
	m-キシレン	10.37		1,2-ジクロロエタン	0.21	
	o-キシレン	8.73		1,1,2-トリクロロエタン	0.09	
	p-キシレン	7.21		トリクロロエチレン	0.64	
	n-プロピルベンゼン	2.84		トリクロロエタン	0.00	
	クメン	3.63		テトラクロロエチレン	0.03	
	m-エチルトルエン	8.41		他	エチレンオキシド	0.04
	o-エチルトルエン	6.75			イソプレン	10.61

出典: Carter, William PL, and Gookyoung Heo. "Development of revised SAPRC aromatics mechanisms." Atmospheric Environment 77 (2013): 404-414.

注1: 揮発性有機化合物(VOC)排出インベントリ検討会(第30回)の参考資料3より作成。

注2: MIR = オゾン増加量(mg)/VOC増加量(mg)

注3: 網掛けは値が5以上の物質を示す。