

ジクロロメタン等有機塩素系脱脂剤処理技術について

本モデル事業の新規対象分野として、「ジクロロメタン等有機塩素系脱脂剤処理技術」が選定された。これは、めっき・金属加工業等において金属類を脱脂、洗浄する際に利用するジクロロメタン等有機塩素系脱脂剤による排ガスを浄化するための技術分野をさしている。

1. ジクロロメタン等有機塩素系脱脂剤について

有機塩素系脱脂剤であるジクロロメタン、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン（以下「ジクロロメタン等」という。）は、工業用の洗浄剤や脱脂溶剤などとして広く使用されている化学物質であり、いずれも人体に対する影響が懸念されている。

ジクロロメタンは「塩化メチレン」とも呼ばれ、メタンの水素原子 4 個のうち 2 個を塩素で置換した化合物で、トリクロロエチレンは「トリクレン」とも呼ばれ、エチレンの水素原子 4 個のうち 3 個を塩素で置換した化合物、テトラクロロエチレンはエチレンの水素原子 4 個のすべてを塩素で置換した化合物である。いずれも無色透明の液体で、揮発性で皮膚や粘膜への刺激があり、ヒトの発ガン性の懸念も指摘されている。

また、他の VOC（揮発性有機化合物）と同様、大気中での光化学反応を通じて、光化学オキシダントや浮遊粒子状物質（SPM）の原因物質であると考えられている。

平成 14 年度の化学物質排出移動量届出制度（PRTR）による届出結果によると、大気環境への排出量は、ジクロロメタンが約 2 万 5 千トン（第 3 位）、トリクロロエチレンが約 6 千トン（第 5 位）、テトラクロロエチレンが約 2 千 3 百トン（第 10 位）である。

図表 1 平成 14 年度大気への届出排出量上位 10 物質（トン/年）

順位	物質名	排出量
1	トルエン	122,790
2	キシレン	47,305
3	塩化メチレン（ジクロロメタン）	25,386
4	エチルベンゼン	9,871
5	トリクロロエチレン	6,044
6	二硫化炭素	4,905
7	N,N-ジメチルホルムアミド	4,614
8	スチレン	4,130
9	塩化メチル	3,867
10	テトラクロロエチレン	2,323
	全物質合計	255,676

資料) 環境省 PRTR 集計結果 より

東京都の環境確保条例に基づく集計結果によれば、電気めっき業は、印刷業、輸送用機械器具製造業、化学工業に次いで、4番めに環境への排出量が多い。

電気めっき業からの排出は、大気への放出が主であり、なかでもトリクロロエチレンの占める割合が高い(図表2)。

図表2 東京都における電気めっき業からの排出量等の状況(単位:トン)

	使用量	排出量	移動量
ジクロロメタン	73	53	11
トリクロロエチレン	470	370	52
テトラクロロエチレン	64	58	6.3
その他	3,200	19	250
合計	3,800	500	320

資料) 東京都ホームページ「平成14年度の都内における化学物質の環境への排出量等について(環境確保条例に基づく集計結果)」より抜粋

ジクロロメタン等3物質の中では、ジクロロ以外の2物質が、比較的発がん性が高く、肝臓・腎臓障害の毒性もある。また、沸点、水溶性等の物性もそれぞれ異なるため、処理・回収の容易性にも格差がある(図表3)。

図表3 ジクロロメタン等の特徴

	ジクロロメタン	トリクロロエチレン	テトラクロロエチレン
化学式/分子量	CH ₂ Cl ₂ /84.94	C ₂ HCl ₃ /131.38	C ₂ Cl ₄ /165.82~.85
別名	塩化メチレン メチレンクロライド	トリクレン 三塩化エチレン	パークロロエチレン 四塩化エチレン
沸点	39.8~40.2	86.7~86.9	121.2
蒸気圧	400mmHg(24)	60mmHg(20)	14mmHg(20)
発火点/燃焼性	662 /不燃性	410 /難燃性	なし/不燃性
水溶性	わずかに溶解	難溶	水に不溶
発がん性	IARC評価 2B 日本産業衛生学会 2B	IARC評価 2A 日本産業衛生学会 2B	IARC評価 2A 日本産業衛生学会 2B
急性毒性	皮膚、粘膜の刺激あり	皮膚、粘膜の刺激あり 肝臓・腎臓障害	目、皮膚、気管の刺激、 肝臓・腎臓障害
主な用途	ペイント剥離材、プリント基板洗浄剤、金属脱脂洗浄剤、ウレタン発泡助剤など	金属脱油脂洗浄、フロンガス製造、溶剤、羊毛の脱脂洗浄、皮革・膠着剤の洗浄など	ドライクリーニング溶剤、フロンガス製造、原毛洗浄、溶剤、金属部品洗浄剤など
価格	180-190円/kg	220-300円/kg	180-240円/kg

IARC(国際がん研究機関)2004:2Aは「人に対しておそらく発がん性を示す(probably)」、2Bは「人に対する発がん性の可能性がある(possibly)」

日本産業衛生学会:2Bは「人間に対しておそらく発がん性があると考えられる物質(証拠が比較的十分でない物質)」

参考資料)化学物質安全情報研究会「化学物質安全性データブック」,「化学物質安全性(ハザード)評価シート(経済産業省監修)」,国立医薬品食品衛生研究所ホームページ国際化学物質安全性カード、製品評価技術基盤機構 化学物質総合情報提供システム、化学工業日報社「14504の化学商品」2004、等

2. ジクロロメタン等への規制の状況について

3物質はいずれも、平成8年10月18日中央環境審議会「今後の有害大気汚染物質対策のあり方について（第二次答申）」において、有害大気汚染物質（234物質）の中で優先的に対策に取り組むべき物質（優先取組物質）22物質として選定されている。

トリクロロエチレン及びテトラクロロエチレンは、「大気汚染防止法」において、「人の健康被害を防止するため、その排出又は飛散を早急に抑制しなければならない物質（指定物質）」（ベンゼンとあわせ3物質）として、指定物質排出施設からの抑制基準が定められている。

さらに今年5月、大気汚染防止法の一部が改正され、VOCの排出濃度基準が定められることが決まった。（規制対象施設や基準等の検討の後、2年以内の施行の予定）

また、水質汚濁防止法においても、人の健康に関わる物質として排水基準が定められている。

地方自治体においては、小規模事業所を対象とした、ジクロロメタン等への排出や届出等の規制を定めた条例も見られる。

図表4 ジクロロメタン等への規制

	ジクロロメタン	トリクロロエチレン	テトラクロロエチレン
大気汚染防止法 分類 指定物質	優先取組物質 --	優先取組物質 指定物質	優先取組物質 指定物質
水質汚濁防止法 排水基準	0.2mg/l	0.3mg/l	0.1mg/l
日本産業衛生学会 許容濃度	50（最大100）ppm 170（最大340）mg/m ³	25ppm 135mg/m ³	（検討中） （検討中）
作業環境評価基準	100ppm	50ppm	50ppm
労働安全衛生法	第2種有機溶剤 表示対象物質	第1種有機溶剤 表示対象物質	第2種有機溶剤 表示対象物質
化審法	指定化学物質	第2種特定化学物質	第2種特定化学物質

大気汚染防止法の指定物質排出施設として、トリクロロエチレン等による洗浄施設のうち、トリクロロエチレン等が空気に接する面の面積が3m²以上のものが指定されており、既設：500 mg/m³N、新設：300 mg/m³Nの抑制基準が設定されている。

労働安全衛生法（有機溶剤中毒予防規則）：第1種と第2種とでは、屋内作業場における許容消費量や、換気装置に要求される性能などが異なる。（第1種の方が厳しい）

化審法：第2種特定化学物質とは「分解性：難、蓄積性：低、長期毒性：有」の物質であり、指定化学物質よりも、規制が厳しい。

作業環境評価基準は、見直しを検討されており、ジクロロメタン、トリクロロエチレンについて、それぞれ50ppm、25ppmへ強化される可能性がある。

資料) 各法令、厚生労働省ホームページ、国立医薬品食品衛生研究所国際化学物質安全性カード等

図表5 ジクロロメタン等有機塩素系溶剤についての条例事例（大気）

地方自治体	条例の内容
東京都 「都民の健康と安全を確保する環境に関する条例」	ジクロロメタン、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン等を有害ガスとして指定し、規制基準値をジクロロメタンについては200mg/m ³ _N 、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレンについては300mg/m ³ _N （この2物質については計12物質との合計値での規制値が別途設置されている）と定めている。対象は工場及び指定作業所。
大阪府 「大阪府生活環境の保全等に関する条例」	炭化水素に係る溶剤施設におけるジクロロメタン、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレンの使用については届出義務及び規制基準（構造基準）が定められている。

資料) 自治体からのヒアリングによりUFJ総合研究所作成

3. めっき脱脂工程でのジクロロメタン等の使用状況と対策について

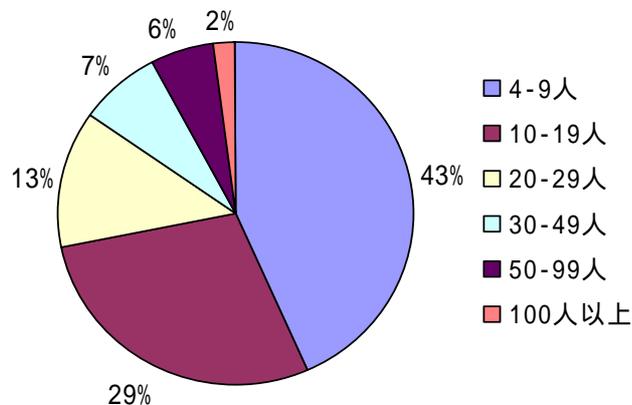
めっき工程の前処理として、被めっき物の表面の油脂などを除去する必要があり、その脱脂工程において、ジクロロメタン等が使用されている。

脱脂工程は、三槽に仕切った脱脂槽において、前洗い（浸漬）、本洗浄（浸漬）、仕上げ洗浄（蒸気）を行うのが一般的である。

大企業では、脱脂槽設備のクローズ化や脱脂剤の転換等の対策が進められているが、中小企業においては、操業形態や経費の面から対策が遅れているのが実情である。

多くの中小企業では、槽上部に設置されたパイプを循環する水により冷却し、揮発を抑制する対策や工程の見直しが実施されているものの、依然、開放系の脱脂槽を用いており、揮発溶剤は局所排気され未処理のまま大気に排出されている。

図表6 電気めっき業の従業者数別事業所割合（平成14年）1574事業所



注) 3人以下事業所は除く。表面処理鋼材製造業を除く。

資料) 工業統計表

4. VOC対策技術

現在、主に行われているVOC対策技術を以下の表にまとめた。

主にVOCの種類、濃度、風量によって、最適な技術が異なるが、実際の購入選択の際には、コストやスペースなどの要因も重要となる。

図表7 主なVOC対策技術の原理と特性・留意点

	原理	特性	留意点
吸着方式	活性炭やゼオライト等に吸着させ、脱着させる。脱着には蒸気、温風、真空などの種類がある。	低濃度～高濃度対応	水蒸気脱着を行う場合、排水処理が必要
冷却凝縮方式	冷却器により、液化凝縮させ回収する	高濃度、小ガス量向き	除去率・回収率が低い
(湿式) 吸収方式	液体や噴霧蒸気に吸収し回収する。	大ガス量にも対応	排水処理が必要
膜分離	膜を通過できないVOCのみを液化回収する。	高濃度向き	数%以下の濃度では経済性が悪い
燃焼方式	直接または蓄熱、触媒により燃焼分解する。	高濃度向き 小ガス量	回収再利用ができない

資料) 各種資料・ヒアリングよりUFJ総合研究所作成

5. 今後の取り組みについて

大企業では、設備のクローズ化等によって排出抑制が進んでいるが、中小企業においては、操業形態や経費の面から対策が遅れており、中小規模の工場・事業場から排出されるジクロロメタン等の削減のための推進策をさらに実施することが必要である。

ジクロロメタン等有機塩素系溶剤の処理にあたっては、通常の燃焼・分解処理では塩素系化合物発生リスクがあるものの、脱脂槽で純度の高い状態で使用されるため、処理回収ができればコスト面のメリットを見込むことができ、一気に普及することも期待される。

近年、有機塩素系脱脂剤の性状に合致した処理技術を用いた装置の開発・実用化が進み、特に中小規模の工場・事業場において後付けで導入することが可能な小型処理装置の商品化も進みつつあるが、事業者から認知されていないことから、市場での普及が遅れているのが現状である。

そこで、ジクロロメタン等の有機塩素系脱脂剤の処理技術を、環境保全効果等に関する客観的な情報提供を行う本モデル事業の対象技術分野として取り上げ、技術実証を行うことで、排出抑制策の一助としたい。