

〔報告〕

石油系混合溶剤の成分組成調査

星 純也 上野 広行 飯村 文成* 天野 冴子**

(*現・東京都多摩環境事務所 **現・東京都環境局環境改善部)

1 はじめに

大気中の VOC は光化学オキシダントや浮遊粒子状物質の生成に関与することが知られており、平成 18 年 4 月からは排出規制も含めた削減対策が実施されている。VOC の排出量は有害性のある成分を中心に PRTR や東京都の環境確保条例等で推計され、また排出量調査なども実施されている¹⁾。各業界で使用されている VOC 類は単一成分の溶剤だけではなく、石油系の混合溶剤も多く用いられているが、これらの排出量は各種調査でも「ミネラルスピリット」や「その他の混合溶剤」のように混合物としての排出量が推計されるに留まっている。VOC 対策を効果的に推進していくためには個々の VOC 成分の排出量を把握することが不可欠である。本調査では大気への VOC 排出の基礎資料を得るため、石油系混合溶剤のうち市販されている代表的な 23 種の溶剤の成分組成を明らかにしたので報告する。

2 調査方法

(1) 対象溶剤

調査対象とした溶剤は大手メーカーの製品の中で比較的使用用途がはっきりしている製品とした。選択した溶剤製品はメーカーからサンプル譲渡を受けた。各メーカーが製造している溶剤は多岐に渡る上、同一の溶剤を複数の用途に使用している。そこで、使用用途ごとに入手した溶剤を分類し、測定した溶剤の成分組成を用途ごとの平均組成として算出した。平均組成算出の際は、メーカーへのヒアリングによって得た販売シェアの情報を基に、設定した係数を乗じた。使用・販売の割合が不明な用途分類については分析した溶剤の算術平均を求めた。入手した溶剤の種類、用途及び販売量比率を表 1 に示した。なお、No. 23 の溶剤はデカンの単一成分であったため、分析は行わなかった。

(2) 分析方法

試料は、はじめに水素炎イオン化検出器付きガスクロマトグラフ (GC-FID: Agilent 製 GC6890) を用いて分析を行った。得られたピークのうち、ピーク面積がクロマトグラム合計面積の 0.5% 以上を占めるピークを組成把握

のためのピークとして抽出した。これらのピークを同定し、成分組成を求めるにあたり、初めに、GC-FID による石油分析用炭化水素混合標準溶液 (SUPELCO 製、体積比既知) の結果と照合したが、標準溶液に含まれていない成分が多数見られた。GC-FID では、標準がないピークについて同定ができないことから、ライブラリ検索により未知ピークの同定が可能なガスクロマトグラフ質量分析計 (島津製作所製 GC17-A/QP-5000) により、Scan モードでの分析を行った。その際、GC-FID と同一のカラム、昇温条件とすることにより、GC-FID 分析で得られた情報との相互補完を行った。炭素数が多く、標準溶液に含まれていない成分については、異性体の同定までは困難だったため炭化水素の種別 (アルカン、アルケン、シクロアルカン、芳香族) と炭素数のみの同定を行った。成分の定量に際しては GC-FID で得られたピーク面積を GC-FID 分析による石油分析用炭化水素類混合標準溶液のピーク面積と比較することにより、各成分の試料中の体積%を算出した。ここで、既存の排出量調査報告が重量で出されている関係から、その成分組成も重量ベースで算出する必要があり、換算のため、各試料溶剤の比重を測定した。この値と各々の成分の比重 (標準試薬の添付資料) から試料溶剤中の各成分の重量%を求めた。

3 結果

測定した各溶剤の成分組成 (重量%) を表 2 に示した。また、表 1 に示した販売シェアに従って用途別に溶剤の平均組成を算出した (表 3)。

(1) 塗料用溶剤

塗装施設で塗料として使用される石油系混合溶剤は、ミネラルスピリットと芳香族ナフサとに大別される²⁾。そのため、平均組成はこれらを分けて算出した。芳香族ナフサ (A-2) はほとんどの成分が芳香族炭化水素であったが、ミネラルスピリット (A-1) は芳香族のほかに直鎖の炭化水素類の含有率が高くなっていた。

(2) 印刷用溶剤

印刷に使用される石油系混合溶剤は、スクリーン印刷に使用されるミネラルスピリット (B-1) と、オフセット

印刷等に使用される高沸点溶剤(B-2)に大別される³⁾。印刷用に用いられるミネラルスピリットは塗料と共通のため、平均組成はA-1と同じ値となった。高沸点溶剤は炭素数が13以上の高沸点成分のみが検出された。

(3) 接着剤用溶剤・ゴム製品製造用溶剤

接着剤、ゴム用溶剤に使用される石油系混合溶剤は、主にゴム揮発油と考えられる。測定したゴム揮発油2種類の組成は低沸点成分が主な成分となった。

(4) 金属表面処理用溶剤

金属表面処理に使用される炭化水素系溶剤には、ターペンやナフテン系溶剤、芳香族系溶剤がある。ここでは、ターペン1種、ナフテン系溶剤2種、芳香族系溶剤1種を分析した。平均組成では直鎖の炭化水素のほか、広範な成分が含有していた。

(5) クリーニング用溶剤

ドライクリーニングに使用されている主な溶剤の組成は分析した8種に単一成分の溶剤1種を加え、平均的組成を算出した。クリーニング用溶剤はアルカンとシクロアルカンが主な成分であった。

4 まとめ

本調査で測定対象とした石油系混合溶剤は各メーカーの比較的用途のはっきりしている23種の製品であり、用途別に代表的な溶剤の成分は把握できたと考えられる。しかし、業界全体の個々の製品の販売シェアなどは不明な部分が多い。また、各溶剤の使用形態によって大気への排出実態も異なることが予想される。これらの情報を収集、精査していくことによって、今後、石油系混合溶剤の大気環境へ与える影響の推定も可能であると考えられる。

参考文献

- 1) 東京都環境局：炭化水素類排出量調査報告書（ライテック）、平成14年1月
- 2) (社)日本塗料工業会、揮発性有機化合物(VOC)の排出抑制ガイドライン、平成16年5月
- 3) 相原次郎：印刷インキ入門、印刷学会出版部(2002)

表1 溶剤の種類、用途及び販売シェア

No.	溶剤の種類	用途	用途別販売シェア						
			(A-1)	(A-2)	(B-1)	(B-2)	(C)	(D)	(E)
1	ミネラルスピリット	(A-1)塗料用 (B-1)印刷用	0.33		0.33				
2	ミネラルスピリット	(A-1)塗料用 (B-1)印刷用	0.33		0.33				
3	ミネラルスピリット	(A-1)塗料用 (B-1)印刷用	0.33		0.33				
4	芳香族ナフサ	(A-2)塗料用		0.2					
5	芳香族ナフサ	(A-2)塗料用		0.2					
6	芳香族ナフサ	(A-2)塗料用		0.2					
7	芳香族ナフサ	(A-2)塗料用		0.2					
8	芳香族ナフサ	(A-2)塗料用		0.2					
9	高沸点溶剤	(B-2)印刷用				1			
10	ゴム揮発油	(C)接着剤・ゴム用					0.6		
11	ゴム揮発油	(C)接着剤・ゴム用					0.4		
12	ターペン	(D)金属表面処理 (E)クリーニング						0.5	0.4
13	ナフテン系	(D)金属表面処理						0.2	
14	ナフテン系	(D)金属表面処理						0.2	
15	芳香族系	(D)金属表面処理						0.1	
16	ターペン	(E)クリーニング							0.1
17	ターペン	(E)クリーニング							0.1
18	ターペン(低芳香族)	(E)クリーニング							0.05
19	ターペン(低芳香族)	(E)クリーニング							0.05
20	ターペン(低芳香族)	(E)クリーニング							0.05
21	ターペン(低芳香族)	(E)クリーニング							0.1
22	ターペン(低芳香族)	(E)クリーニング							0.05
23	単一成分溶剤(テカン)	(E)クリーニング							0.1

注)A-1、A-2、B-1は販売シェアが不明なため比率は均等とした

表2 石油系混合溶剤の組成 (重量%)

	溶剤の種類 成分	ミネラルスピリット			芳香族ナフサ					高沸点 溶剤	ゴム揮発油		
		No.1	No.2	No.3	No.4	No.5	No.6	No.7	No.8	No.9	No.10	No.11	
アルカン	ヘキサン										5.1	2.8	
	ヘプタン										13.0	10.1	
	2,4-ジメチルペンタン										1.2	0.0	
	2-メチルヘキサン										7.9	4.7	
	3-メチルヘキサン										6.5	3.8	
	C7アルカン												
	オクタン												1.7
	C8アルカン												
	ノナン	8.0	5.9	3.1									
	3,4-ジメチルヘプタン												
	2-メチルオクタン												
	3-メチルオクタン		0.7										
	C9アルカン												
	デカン	13.4	10.1	6.1									
	2-メチルノナン	2.8		2.1									
	3-メチルノナン	1.7	2.1	1.4									
	3-エチルオクタン												
	ジメチルオクタン類	1.2											
	C10 アルカン	3.2	10.2	3.2									
	ウンデカン	8.1	6.5	4.1									
	C11 アルカン	6.3	7.4	8.5									
	ドデカン	1.0											
	C12アルカン												
トリデカン									0.2				
テトラデカン									4.3				
C14アルカン									17.6				
ヘンタデカン									1.0				
C15アルカン									20.2				
アルケン	C9アルケン												
	C10アルケン		4.1										
	C11 アルケン												
	C13アルケン									0.4			
	C14アルケン									6.3			
	C15アルケン									2.0			
	C16アルケン									0.4			
シクロアルカン	シクロヘキサン										16.2	13.5	
	メチルシクロペンタン										13.2	15.8	
	1,1-ジメチルシクロペンタン										1.0		
	シス-1,3-ジメチルシクロペンタン										4.1	3.7	
	トランス-1,3-ジメチルシクロペンタン										2.7	2.5	
	トランス-1,2-ジメチルシクロペンタン										3.2	3.7	
	メチルシクロヘキサン										12.7	11.6	
	エチルシクロペンタン										5.4	5.7	
	C7シクロアルカン												
	n-プロピルシクロペンタン												
	C8 シクロアルカン												
	n-ブチルシクロペンタン		0.6										
	トリメチルシクロヘキサン類												
	C9 シクロアルカン	1.4	0.8	0.5									
	tert-1メチル-2-プロピルシクロヘキサン												
	C10 シクロアルカン	6.6	0.5										
	C13シクロアルカン									2.1			
C14シクロアルカン									8.9				
C15シクロアルカン									0.7				
C11シクロアルカン													
C12シクロアルカン													
芳香族	トルエン												
	o-キシレン	0.5	0.6	0.7			0.5						
	1,2,4-トリメチルベンゼン		8.6	17.8	37.5	5.9	26.6	5.0					
	1,3,5-トリメチルベンゼン	18.0	0.1	6.2	10.1		8.0						
	メチルエチルベンゼン類	5.8	8.0	20.3	36.3		30.9						
	プロピルベンゼン類	0.7	1.8	4.0	6.1		5.4						
	C9アロマティック												
	n-ブチルベンゼン					1.0							
	1,2,4,5-テトラメチルベンゼン					6.7							
	メチルプロピルベンゼン類		1.5	1.1		10.7		5.4					
	ジメチルエチルベンゼン類		1.4	0.7	1.4	24.4		19.4	13.7				
	ジエチルベンゼン類												
	C10アロマティック	2.9	3.9	5.4	8.0	25.9	10.2	19.7	11.9				
C11アロマティック		0.6			18.3		25.8	42.1					
C12アロマティック					2.7		1.7	3.4					
その他	その他	18.5	24.5	14.6	0.5	4.3	18.4	23.0	28.8	35.9	7.8	20.6	
合計	合計	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	

表2 石油系混合溶剤の組成 (重量%) (続き)

成分	溶剤の種類	ターペン			含芳香族系	ターペン		ターペン(低芳香族)				
		No.12	No.13	No.14		No.15	No.16	No.17	No.18	No.19	No.20	No.21
ヘキサン												
ヘプタン												
2,4-ジメチルペンタン												
2-メチルヘキサン												
3-メチルヘキサン												
C7アルカン												
オクタン							0.6		0.7	0.8		
C8アルカン												
ノナン		10.9	8.8	3.2	7.7	24.6	4.1	11.3	21.9	4.2	5.1	10.7
3,4-ジメチルヘプタン						1.0			1.2			
2-メチルオクタン						1.5			1.7	0.5		
3-メチルオクタン		0.5				1.8	0.7	0.7	1.9	0.9		
C9アルカン												
デカン		18.9	30.6		17.9	20.4	11.5	18.5	18.7	9.9	11.0	17.8
2-メチルノナン		2.4			6.1	4.0	2.5	2.5	3.8	1.3	2.0	3.5
3-メチルノナン		2.2			3.8	3.4	2.1	2.8	3.8	1.6	2.4	4.2
3-エチルオクタン					0.6							
ジメチルオクタン類			0.6		0.6	0.8						
C10 アルカン		9.5	22.0		10.7	6.5	8.9	10.2	6.5	4.9	8.4	16.3
ウンデカン		9.9			0.6	3.1	6.4	7.6	3.1	10.3	8.5	0.0
C11 アルカン		8.2	2.7		11.0	8.4	10.7	6.5	9.8	10.0	9.1	2.1
ドデカン		0.7					0.8	0.5		0.8		
C12アルカン												
トリデカン												
テトラデカン												
C14アルカン												
ヘンタデカン												
C15アルカン												
アルケン												
C9アルケン			0.8	4.9								
C10アルケン			4.6		4.0							
C11 アルケン			1.2		1.5		0.6			0.6	0.7	0.6
C13アルケン												
C14アルケン												
C15アルケン												
C16アルケン												
シクロアルカン												
シクロヘキサン												
メチルシクロペンタン												
1,1-ジメチルシクロペンタン												
シス-1,3-ジメチルシクロペンタン												
トランス-1,3-ジメチルシクロペンタン												
トランス-1,2-ジメチルシクロペンタン												
メチルシクロヘキサン												
エチルシクロペンタン												
C7シクロアルカン												
n-プロピルシクロペンタン				2.5								
C8 シクロアルカン							0.5			1.1		
n-ブチルシクロペンタン		1.1					0.7	1.5		0.7	1.5	2.3
トリメチルシクロヘキサン類				14.4								
C9 シクロアルカン		1.5	8.9	30.0	1.2		1.0	3.1		2.6	3.6	4.3
tert-1メチル-2-プロピルシクロヘキサン					0.7							
C10 シクロアルカン		5.1	13.8	44.4	3.0	0.8	7.7	7.5	1.0	7.7	9.6	15.1
C13シクロアルカン												
C14シクロアルカン												
C15シクロアルカン												
C11シクロアルカン												
C12シクロアルカン												
芳香族												
トルエン												
o-キシレン												
1,2,4-トリメチルベンゼン					5.4	1.5						
1,3,5-トリメチルベンゼン					1.4							
メチルエチルベンゼン類					4.8							
プロピルベンゼン類					1.6							
C9アロマティック												
n-ブチルベンゼン					0.5							
1,2,4,5-テトラメチルベンゼン												
メチルプロピルベンゼン類					4.8							
ジメチルエチルベンゼン類					2.3							
ジエチルベンゼン類					0.6							
C10アロマティック					3.8							
C11アロマティック												
C12アロマティック												
その他	その他	29.0	5.9	0.6	5.3	22.1	41.3	27.3	25.9	41.9	38.2	23.3
合計	合計	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100

表3 石油系混合溶剤の用途別平均組成 (重量%)

	溶剤の種類 成分	塗料用	塗料用	印刷用	印刷用	接着剤・ ゴム用	金属表面 処理用	クリーニング 用
		(A-1)	(A-2)	(B-1)	(B-2)	(C)	(D)	(E)
アルカン	ヘキサン					4.2		
	ヘプタン					11.9		
	2,4-ジメチルペンタン					0.7		
	2-メチルヘキサン					6.6		
	3-メチルヘキサン					5.4		
	C7アルカン							
	オクタン					0.7		0.1
	C8アルカン							
	ノナン	5.7		5.7			8.6	10.2
	3,4-ジメチルヘプタン							0.2
	2-メチルオクタン							0.3
	3-メチルオクタン	0.2		0.2			0.3	0.6
	C9アルカン							
	デカン	9.9		9.9			17.3	25.1
	2-メチルノナン	1.6		1.6			1.8	2.4
	3-メチルノナン	1.8		1.8			1.5	2.3
	3-エチルオクタン						0.1	
	ジメチルオクタン類	0.4		0.4			0.2	0.1
	C10 アルカン	5.5		5.5			10.2	8.1
	ウンデカン	6.2		6.2			5.0	6.8
	C11 アルカン	7.4		7.4			5.8	7.5
	ドデカン	0.3		0.3			0.4	0.4
	C12アルカン							
トリデカン					0.2			
テトラデカン					4.3			
C14アルカン					17.6			
ヘンタデカン					1.0			
C15アルカン					20.2			
アルケン	C9アルケン						1.1	
	C10アルケン	1.4		1.4			1.3	
	C11 アルケン						0.4	0.2
	C13アルケン					0.4		
	C14アルケン					6.3		
	C15アルケン					2.0		
C16アルケン					0.4			
シクロアルカン	シクロヘキサン					15.1		
	メチルシクロペンタン					14.2		
	1,1-ジメチルシクロペンタン					0.6		
	シス-1,3-ジメチルシクロペンタン					3.9		
	トランス-1,3-ジメチルシクロペンタン					2.6		
	トランス-1,2-ジメチルシクロペンタン					3.4		
	メチルシクロヘキサン					12.2		
	エチルシクロペンタン					5.5		
	C7シクロアルカン							
	n-プロピルシクロペンタン						0.5	
	C8 シクロアルカン							0.1
	n-ブチルシクロペンタン	0.2		0.2			0.5	0.9
	トリメチルシクロヘキサン類						2.9	
	C9 シクロアルカン	0.9		0.9			8.7	1.6
	tert-1メチル-2-プロピルシクロヘキサン						0.1	
C10 シクロアルカン	2.4		2.4			14.5	5.4	
C13シクロアルカン					2.1			
C14シクロアルカン					8.9			
C15シクロアルカン					0.7			
C11シクロアルカン								
C12シクロアルカン								
芳香族	トルエン							
	o-キシレン	0.6	0.1	0.6				
	1,2,4-トリメチルベンゼン	8.8	15.0	8.8			0.5	0.2
	1,3,5-トリメチルベンゼン	8.1	3.6	8.1			0.1	
	メチルエチルベンゼン類	11.4	13.4	11.4			0.5	
	プロピルベンゼン類	2.2	2.3	2.2			0.2	
	C9アロマティック							
	n-ブチルベンゼン		0.2				0.1	
	1,2,4,5-テトラメチルベンゼン		1.3					
	メチルプロピルベンゼン類	0.9	3.2	0.9			0.5	
	ジメチルエチルベンゼン類	0.7	11.8	0.7			0.2	
	ジエチルベンゼン類		0.0				0.1	
	C10アロマティック	4.1	15.1	4.1			0.4	
C11アロマティック	0.2	17.2	0.2					
C12アロマティック		1.6						
その他	その他	19.2	15.0	19.2	35.9	12.9	16.4	27.7
合計	合計	100	100	100	100	100	100	100