

## 石油系混合溶剤の成分分析による平均組成の更新

### 1. 過年度の経緯

昨年度の検討会において、東京都が2007年に実施した石油系混合溶剤の成分分析調査<sup>1</sup>(以下「2007年成分分析調査」という。)の結果等を使用した「成分不明」のVOC排出量の細分化の方法を提案した結果、2007年成分分析調査から約10年経過しているため、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の指摘をいただいた。

### 2. 成分分析の目的

前記のような経緯を踏まえ、以下の事項を目的とし、石油系混合溶剤の成分分析を実施した。

- 石油系混合溶剤の流通実態について最新の情報を収集し、主要な石油系混合溶剤の成分分析を実施して用途別平均組成の値を更新する可能性や方法を検討すること

### 3. 今年度の成分分析の方法

今年度は石油系混合溶剤の代表的な製品を選定した上で、2段階に分けて成分分析を実施した(表1)。

前回の検討会(第29回検討会)では、プレ調査として実施したクリーニング溶剤1製品(検体A)のGC-FID分析による成分分析結果を示した。また、検体AについてはGC-FIDによる成分分析で組成の9割以上を把握できることが確認された。

GC-FID分析で同定できなかった物質は、GC-MS分析を行うことで補足的に把握できる可能性があるが、GC-FIDによる成分分析だけでも相当程度の割合(検体Aの場合は9割以上)まで把握できると見込まれるため、今年度の本調査では国内に流通しているその他のクリーニング溶剤製品の成分分析を行うことを優先した。

<sup>1</sup> 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)

表 1 今年度の成分分析等の調査方法

区分	成分分析等の調査方法
プレ調査 <sup>注1</sup>	● ドライクリーニング溶剤として使用されている石油系混合溶剤であるクリーニングソルベント(工業ガソリン5号) <sup>(注2)</sup> の主要な製品を一つ選定し、GC-FID <sup>(注3)</sup> による成分分析を行い、分析可能な範囲の成分を把握した。
本調査	● クリーニングソルベント(工業ガソリン5号)として使われるその他の6製品を選定し、GC-FID <sup>(注3)</sup> による成分分析を行った。

注1:揮発性有機化合物(VOC)排出インベントリ検討会(第29回)で分析結果報告済み。

注2:石油系混合溶剤の中で「①使用量が比較的多い」、「②用途がドライクリーニングに限られる」(=主要な製品の選定がしやすい)といった理由により、今年度はクリーニングソルベント(工業ガソリン5号)を対象として試行的な成分分析を実施した。

注3:成分分析の方法に関連する用語の意味は以下のとおり。

<成分分析方法に関連する用語の解説>

ガスクロマトグラフィー	気体又は揮発性の高い物質を同定し、その濃度を測定するための分析手法のこと。試料中の成分が「カラム」と呼ばれる装置で分離され、成分ごとの濃度が測定される仕組みになっている。
ガスクロマトグラフ(GC) (いわゆるガスクロ)	ガスクロマトグラフィーで使われる分析装置のことで、キャリアーガスボンベやカラム、検出器などから構成されている。 GCは混合物の分離能力に優れているが、定性能力は高くない。
GC-FID	検出器として水素炎イオン化検出器(FID; flame ionization detector)を用いたガスクロマトグラフ(GC)のことで、有機化合物(炭化水素等)の分析に用いられる。
GC-MS (いわゆるガスマス)	ガスクロマトグラフ(GC)と質量分析計(MS; mass spectrometer)を一体化させた分析装置のこと。MS部で質量スペクトルを測定することによって物質を同定し、ガスクロマトグラフ(GC)の定性能力の低さを補う形になっている。

なお、前回の検討会(第29回検討会)で示したプレ調査の結果に対する指摘事項への対応状況・方針(案)を表2に示す。対応状況の詳細は「4.クリーニングソルベントの成分分析」以降に示す。

表 2 第29回検討会における主な指摘事項への対応状況・方針(案)

指摘事項	対応状況・方針(案)
<p>① <u>追加分析を行う製品について</u></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>例えば10種類中7種類を分析し、その結果それらの組成が似ているならば残りの3種類は分析しなくてもよいかもしれない。しかし、分析した7種類の組成が大きく異なるならば追加の分析が必要となる。また、例えば10種類中主要なシェアを占める製品が5～7種類であるとすれば、それらのみを分析すれば良いかもしれない。(浦野委員長)</li> <li>最初に現状のシェア等で成分分析を行う製品を決定し、それらの分析を実施した結果、組成のばらつきが大きければ他の製品を追加で分析するといった方針で調査を進めてはどうか。(南齋委員)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>ア クリーニング溶剤を製造する石油元売、及びその関連会社に対してヒアリング調査を実施して販売量等に関する情報を可能な限り入手し、シェアを推定した。</li> <li>イ 今年度はクリーニング溶剤を対象として、プレ調査の1製品に加え、サンプルを提供していただいた6製品の成分分析を実施した。</li> <li>ウ GC-MS による再分析の結果を踏まえ、その他製品の追加分析の必要性を検討する。</li> </ul>
<p>② <u>シェアの変化への対応について</u></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>今後シェアが伸びると予想される製品があれば、その製品についても別途成分分析を行い、シェアの変化に対応して平均組成を変えられるようにしておくといよい。(南齋委員)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>ア 石油元売等にヒアリング調査を行った結果、今後シェアが伸びると予想される製品についての情報は得られなかった。</li> </ul>
<p>③ <u>東京都調査(2007)の扱いについて</u></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>東京都の2007年の分析結果と、今年度の実施した分析結果の具体的な比較は、本調査が終わってから行うのか。(高橋委員)</li> <li>東京都の成分分析結果でのみ把握された成分の組成が大きいのであれば、東京都の分析結果を補正して活用することもあり得るだろう。(浦野委員長)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>ア 今年度の分析結果と東京都調査(2007)の結果の比較は、GC-MS による再分析の結果を踏まえ行う。</li> <li>イ GC-MS による再分析の結果を踏まえ、平均組成の更新に係る分析結果の扱い方(活用方法)について検討を行う。</li> </ul>
<p>④ <u>SDS との比較による検証について</u></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>ナフタレンは労衛法で規制が厳しくなっているため、今後、組成が変わる可能性がある。労衛法に触れる成分については、含有率0.1%以上の場合、SDS の発行が義務化されているため、SDS を入手して確認したほうがよいだろう。(山口委員)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>ア 労働安全衛生法施行令の改正により、ナフタレンが特定化学物質(第2類物質)に指定されたことを確認した。(H27.11.1 施行)</li> <li>イ 成分分析を行った石油系混合溶剤の製品について、可能な限り最新の SDS (安全データシート)を入手した。</li> <li>ウ GC-MS による再分析後、SDS との比較を行う。</li> </ul>

#### 4. クリーニング溶剤の成分分析(本調査)

##### ① 情報収集の結果及び試料選定

成分分析を行うクリーニング溶剤(工業ガソリン5号)を選定するに当たり、製品を製造している石油元売及びその関連会社に対してヒアリング調査を行った結果、国内では10製品が流通していることが確認された。また、ヒアリング結果に基づきクリーニング溶剤の国内シェアを推計した(表3)。

なお、国内シェアの推計に際しては、確度の高い情報が得られた2製品については、それぞれシェア50%、及び20%とし、その他の製品については残りの30%を均等配分した。

本調査ではプレ調査で成分分析を実施しなかった9製品のうち、サンプル提供が可能な6製品(製品No.2~7)について成分分析を行った。

なお、石油元売から複数の溶剤を調達してブレンドした製品をユーザーに販売するブレンドメーカーの情報については、石油元売及びその関連会社へのヒアリング調査では把握することができなかった。

表3 クリーニング溶剤の国内シェアの推計結果

製品 No.	国内シェア	検体名
1	50%	検体 A (プレ調査で実施)
2	20%	検体 B
3	4%	検体 C
4	4%	検体 D
5	4%	検体 E
6	4%	検体 F
7	4%	検体 G
8	4%	-
9	4%	-
10	4%	-
合計	100%	-
合計 (No.1~7)	89%	-

注:網掛は今年度の調査で成分分析を実施しなかった製品

## ② 分析方法

今年度の石油系混合溶剤の成分分析は、JIS K2536-2<sup>2</sup>に準拠した方法で GC-FID による全成分分析を実施した。今年度の分析調査及び、2007 年成分分析調査における分析方法の概要を表 4 に示す。

なお、2007 年成分分析調査の GC-FID の定量範囲が 0.5 容量%(クロマトグラム合計面積に対するピーク面積の割合)であるのに対して、今年度の分析調査の定量範囲は JIS K2536-2 に準拠した値である 0.1 容量%以上とした。

2007 年成分分析調査において定量範囲を 0.5 容量%とした理由について、当該調査の担当者にヒアリングを行ったところ、「全体の 7~8 割の成分を特定できることを目安とした」ということであった。

表 4 石油系混合溶剤の成分分析方法の比較

項目	今年度の調査	(参考) 2007 年成分分析調査 <sup>注1</sup>
分析方法	・GC-FID 分析	・GC-FID 分析 ・GC-MS 分析
GC-FID の定量範囲 (クロマトグラム合計面積に対するピーク面積の割合)	<u>0.1 容量%以上</u> (JIS K2536-2 に準拠した値)	<u>0.5 容量%以上</u>
GC-FID 分析で用いる装置	Agilent Technologies 社 「GC6890N」	Agilent Technologies 社 「GC6890」
GC-FID 分析の同定方法	<u>ライブラリ検索</u> (Agilent Technologies 社「EZDHA ソフト」使用)	<u>標準物質による</u> (SUPELCO 社 PIANO キット <sup>注2</sup> 使用)

注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)」

注2:SUPELCO 社 PIANO キットの内容は以下のとおり

- ①直鎖アルカン C5~C15 の 11 種混合品
- ②側鎖アルカン C5~C9 の 37 種混合品
- ③ナフテン 30 種混合品
- ④アルケン C4~C10 の 25 種混合品
- ⑤芳香族炭化水素類の 37 種混合品

## ③ 分析結果

今年度の調査では、国内に流通しているクリーニング溶剤 7 製品の成分分析を行った(プレ調査:1 検体、本調査:6 検体)。

これら製品のサンプル提供を受けた事業者(石油元売及び関連会社)に対して、成分分析結果の確認を依頼したところ、複数の事業者から芳香族成分の組成が高いとの指摘を受けた。

事業者の HP やカタログを確認したところ、成分分析を実施した 7 製品のうち 5 製品については芳香族の含有率が 0.1%未満(以下)、もしくは 0.3%未満となっており、これら 5 検体の成分分析結果と比較すると芳香族成分の組成が 7~9%程度異なることが確認された。

<sup>2</sup> JIS K2536-2(石油製品-成分試験方法 第 2 部:ガスクロマトグラフによる全成分分析の求め方)

これらの製品を製造する事業者1社(石油元売)に対して追加でヒアリング調査を行ったところ、クリーニング溶剤製品を製造する際に水素化処理を行って芳香族を減らしていることが確認された。また、HPに掲載している芳香族の含有率は各種芳香族の合計含有率であり、自社で開発した吸光分析をベースとした分析法により芳香族の含有率を把握していることが確認された。

## 5. 来年度以降の方針

### ① 芳香族の組成に関する検証

来年度以降の調査では、クリーニング溶剤の製造事業者が分析した芳香族の組成と、今年度の成分分析の結果に差が生じた原因を明らかにすることを最優先課題とする。

そのため、その他の製造事業者に対しても追加でヒアリング調査を行い、芳香族の分析方法等、原因の特定につながるような情報の収集に努める。

また、GC-FIDよりも定性精度に優れるGC-MSを用いて、今年度の成分分析で検出された芳香族成分(原則として多く含まれている物質)の再分析を行い、GC-FIDによる全成分分析の定性精度について検証を行う。

なお、本年度のGC-FIDによる成分分析ではライブラリ検索により物質の同定を行っているため、ライブラリに登録されていない芳香族以外の物質(例えばシクロアルカン)を芳香族とみなしている可能性が考えられる。そのため、GC-MSによる検証分析ではライブラリ検索ではなく標準物質を使用して物質の同定を行う。

### ② 成分分析に係る追加調査等

今年度を実施したクリーニング溶剤7製品の分析結果を基に、表5に示す項目について追加調査等を行う必要がある。

表5 成分分析に係る追加調査

項目	内容
GC-MSによる補足的な分析に係る検討	GC-FIDによる全成分分析で把握された組成の割合等の情報からGC-MSによる補足的な分析の必要性に係る検討。
検体の追加に係る検討	分析した検体間の組成のばらつきや、分析した検体(製品)の合計シェア等に基づき、成分分析を行う検体の追加について検討
2007年成分分析結果との比較	<ul style="list-style-type: none"> <li>東京都の成分分析結果との比較を行う。</li> <li>東京都の成分分析結果でのみ把握された組成であって、その組成の含有率が大きい場合は、平均組成を算出する際に東京都の分析結果を補正して活用することを検討する。</li> </ul>
SDSとの比較	成分分析を行った石油系混合溶剤のSDSと、成分分析結果を比較し、整合が取れているか確認。

### ③ 平均組成の算出方法

石油系混合溶剤の用途別・溶剤種別の平均組成は、下記に示す式に従い、成分分析により得られた組成(重量%)及び国内シェア(%)を用いて加重平均により算出する。

ただし、今年度のクリーニング溶剤7製品の成分分析結果を用いて実際に平均組成を算出する過程で、必要に応じて算出方法についての検討を行う。

$$\begin{aligned} & \text{石油系混合溶剤の用途別・溶剤種別の平均組成} \\ & = \frac{\sum (\text{国内シェア}(\%) \times \text{組成}(\text{重量}\%))}{\text{成分分析を実施した製品のシェアの合計値}(\%)} \end{aligned}$$

### ④ クリーニング溶剤以外の溶剤に関する成分分析

#### <溶剤の種類ごとの代表的な製品の選定>

業界関係者に対して追加的なヒアリングを行い、クリーニング溶剤以外の石油系混合溶剤の流通実態に関する追加的な情報収集を行う。それらのヒアリング結果を踏まえ、以下のような石油系混合溶剤について、それぞれ「代表的な製品」を数種類程度選定する。

- 工業ガソリン2号(ゴム揮発油) …… 必要に応じて用途別
- 工業ガソリン4号(ミネラルスピリット) …… 必要に応じて用途別
- 印刷インキ用高沸点溶剤
- ソルベントナフサ …… 必要に応じて用途別

また、溶剤の種類ごとの代表的な製品の選定に当たっては、石油元売から複数の溶剤を調達してブレンドし、ユーザーに販売するブレンドメーカーの存在に留意し、石油系混合溶剤の「ブレンド製品」を成分分析の対象にする必要性等も検討すると共に、石油系混合溶剤の組成の年変化や季節変化にも留意する。

#### <成分分析の実施>

溶剤の種類ごとに選定された代表的な製品(溶剤の種類ごとに数種類程度)について、平成27年度と同様の方法(GC-FIDを基本とし、GC-MSによる補足的な分析を検討)で成分分析を実施し、成分情報の蓄積を進める。

#### <平均組成の算出>

製品ごとの組成のばらつきや、捕捉できたシェア等を考慮して十分な成分情報が蓄積されたと判断した場合に用途別平均組成を算出し、データの更新について検討を行う。

**⑤ VOC 排出インベントリへの反映**

検討会の場でデータを更新しても問題ないと判断された石油系混合溶剤の平均組成については、順次 VOC 排出インベントリへの反映を行う。なお、当面は推計対象年度のデータの更新を目指すこととし、過年度のデータの更新方法については今後の課題とする。