

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

昨年度の検討会で提案した「成分不明」の VOC 排出量の物質別排出量への細分化の方法では、細分化に使用する石油系混合溶剤の組成に関する情報として、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¹(以下、「2007 年成分分析調査」という。)の結果を使用した。

2007 年成分分析調査は複数の製品(グレード)の成分分析を行い、かつ一部の溶剤については、メーカーヒアリングで販売シェアを推定し、石油系混合溶剤の用途別平均組成を算出した。

しかしながら、「2007 年成分分析調査」の結果はやや古いデータである等の理由により、データの信頼性や代表性について検証が必要とされた。

2. 成分分析の目的

前記のような経緯を踏まえ、以下の二つの事項を目的とし、石油系混合溶剤の成分分析を追加的に実施する。

- (ア) 主要な石油系混合溶剤の成分分析を行い、「2007 年成分分析調査」で得られたデータの信頼性や代表性を検証すること
- (イ) 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、追加的な成分分析のデータと併せて、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. 成分分析の実施計画

石油系混合溶剤の成分分析は、表 1 に示す計画に従って実施する。今年度は試行的な成分分析を行い、その結果も踏まえつつ(必要に応じて実施方法を見直して)、来年度以降に継続的な成分分析を行い、用途別平均組成の更新を目指すこととしたい。

表 1 石油系混合溶剤の成分分析の実施計画

年度	予定している実施内容
今年度 (平成 27 年度)	<ul style="list-style-type: none"> ① 石油系混合溶剤の主要な製品を選定して試行的な成分分析を行い、成分分析の方法やデータの扱い方に関する問題点を整理する。 ② 石油系混合溶剤の流通実態に関する知見を収集し、今後(平成 28 年度以降)、溶剤の種類ごとに代表的な製品を選定して追加的な成分分析を行うための計画を具体化させる。
来年度 (平成 28 年度)以降	<ul style="list-style-type: none"> ① 溶剤の種類ごとに代表的な製品(溶剤の種類ごとに数種類程度)を選定し、追加的な成分分析を実施する。 ② 業界ヒアリング等によって製品ごとの販売シェアを推定しつつ、成分分析結果を踏まえた「用途別平均組成」の設定方法を検討する。

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)

4. 今年度(平成 27 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、以下に示す2段階に分けて成分分析を実施する(表 2)。プレ調査の結果、成分分析の方法や結果に何らかの問題点があると認められた場合には、必要に応じて成分分析の実施方法の見直しなどを行いつつ、複数の製品についての成分分析結果を得ることを目指す。

表 2 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	<ul style="list-style-type: none"> ● 石油系混合溶剤としてクリーニングソルベント(工業ガソリン 5 号)^(注1)の主要な製品を一つ選定し、GC-FID 分析^(注1)によって可能な範囲の成分を把握する。
本調査	<ul style="list-style-type: none"> ● 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製品(数種類程度)を選定し、GC-FID^(注2)による成分分析を行う。 ● GC-FID による成分分析の対象とした製品(同じ試料)について、GC-FID で把握できなかった成分を GC-MS^(注2)によって補足的に把握する必要性を検討する。

注1: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する。

注2:成分分析の方法に関連する用語の意味は以下のとおり(→詳細は[参考2](#)を参照)。

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。

また、このような成分分析の実施に先立って、関係業界へのヒアリング調査(予備的な情報収集)を実施し、代表的な製品の選定や流通実態に関する知見を収集する。

5. クリーニングソルベント(工業ガソリン 5 号)に係るプレ調査(平成 27 年度)

①予備的な情報収集の結果

クリーニングソルベント(工業ガソリン 5 号)として使われる代表的な製品を選定するに当たり、日本クリーニング環境保全センターへのヒアリングを行い、「主要な製品」を一つ選定した(具体的な製品名等は省略)。

②分析方法

※ここでは「プレ調査」と「本調査」の方法を併せて示す。

石油系混合溶剤の成分分析について、今年度は GC-FID 分析を基本として成分分析を実施する(GC-MS の必要性も併せて検討する)。まず、JIS K2536-2²に準拠した方法で GC-FID による全成分分析を実施し、ピークが検出されているが GC-FID 分析では同定できない物質に対して、GC-MS 分析で追加的な同定を行う必要性を検討する。

分析方法の大枠については、2007 年成分分析調査と同様であるが、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。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 3 に示す。

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」ということであり、詳細な検討によって決めたものではないことが確認された。

表 3 石油系混合溶剤の成分分析の方法の比較

項目	今年度の調査	(参考) 2007 年成分分析調査 ^注
分析方法	・GC-FID 分析 ・GC-MS 分析(必要に応じて検討)	・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)	0.1 容量%以上 (JIS K2536-2 に準拠した値)	0.5 容量%以上
GC-FID 分析で用いる装置	Agilent Technologies 社 「GC6890N」	Agilent Technologies 社 「GC6890」
GC-MS 分析で用いる装置	Agilent Technologies 社 「GC/MS5975」	島津製作所 「GC17-A/QP-5000」

注:「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)」

③分析結果

GC-FID 分析まで実施した分析結果(検体 A)を表 4 に示す。

2007 年成分分析調査では組成全体の約 70%の成分を分析しているが、今年度の分析調査では 2007 年成分分析調査よりも GC-FID の定量範囲を広げているため(表 3)、成分全体の 91.2%まで把握することができた。そのため、2007 年成分分析調査で分析できなかった物質として、4-メチルオクタンや 2,3-ジメチルヘプタンなどの成分も新たに把握された。

また、同じ製品(試料)でさらに GC-MS 分析を行うことで、表 4(その 4)の「その他(未同定)」の 6.1%についても(ある程度まで)同定できる可能性がある。

² 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)

表4 検体A(ドライクリーニング溶剤)成分分析結果(その1)

分類	炭素数	成分名	成分分析結果(重量%)		
			今年度の調査 (プレ調査) ^{注1}	(参考) 2007年成分分析調査 ^{注2} ※ドライクリーニング溶剤	
				定量範囲 =0.1容量%以上 (JIS規格準拠)	9検体の 平均組成
アルカン	8	n-オクタン	0.3	0.1	
		n-ノナン	6.7	10.2	10.9
	9	2-メチルオクタン	0.5	0.3	
		3-メチルオクタン	1.1	0.6	0.5
		4-メチルオクタン	0.4		
		2,3-ジメチルヘプタン	0.2		
		3,4-ジメチルヘプタン		0.2	
		n-デカン	10.5	25.1	18.9
	10	2-メチルノナン	2.0	2.4	2.4
		3-メチルノナン	2.4	2.3	2.2
		4-メチルノナン	1.8		
		5-メチルノナン	0.7		
		2,2-ジメチルオクタン	0.2		
		2,4-ジメチルオクタン	0.4		
		2,5-ジメチルオクタン	0.6		
		3,3-ジメチルオクタン	1.9		
		3,6-ジメチルオクタン	0.5		
		ジメチルオクタン類		0.1	
		3-エチルオクタン	0.3		
	3-メチル-5-エチルヘプタン	1.3			
	C10アルカン(詳細構造不明)	1.7	8.1	9.5	

注1:GC-FID分析による成分分析結果(現時点ではGC-MS分析は未実施)

注2:「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)」。GC-FIDとGC-MSを使用した成分分析結果。

注3:2007年成分分析調査において、メーカーへのヒアリングで推定した販売シェア40%のドライクリーニング溶剤(平均組成を算出した9検体のひとつ)。

注4:分析は株式会社エス・ブイ・シー東京が実施した。

表4 検体A(ドライクリーニング溶剤)成分分析結果(その2)

分類	炭素数	成分名	成分分析結果(重量%)		
			今年度の調査 (プレ調査) ^{注1}	(参考) 2007年成分分析調査 ^{注2} ※ドライクリーニング溶剤	
				定量範囲 =0.1容量%以上 (JIS規格準拠)	9検体の 平均
アルカン	11	n-ウンデカン	6.6	6.8	9.9
		3-メチルデカン	1.6		
		C11 アルカン(詳細構造不明)	11.1	7.5	8.2
	12	n-ドデカン	0.6	0.4	0.7
		C12 アルカン(詳細構造不明)	0.9		
-	小計	54.5	64.1	63.2	
アルケン	9	C9 アルケン(詳細構造不明)	0.6		
	10	3-エチル-2-メチル-2-ヘプテン	0.7		
		C10 アルケン(詳細構造不明)	3.9		
	11	C11 アルケン(詳細構造不明)	3.6	0.2	
	12	C12 アルケン(詳細構造不明)	0.7		
-	小計	9.5	0.2	0	
シクロ アルカン	8	エチルシクロヘキサン	0.6		
		C8 シクロアルカン(詳細構造不明)		0.1	
	9	1,1,3-トリメチルシクロヘキサン	0.1		
		cis-trans-1,3,5-トリメチルシクロヘキサン	0.1		
		cis-trans-cis-1,2,4-トリメチルシクロヘキサン	0.3		
		cis-trans-trans-1,2,4-トリメチルシクロヘキサン	1.4		
		trans-cis-1,2,3-トリメチルシクロヘキサン	0.5		
		1,1-メチルエチルシクロヘキサン	1.7		
		n-プロピルシクロヘキサン	1.3		
		イソプロピルシクロヘキサン	0.2		

注1:GC-FID 分析による成分分析結果(現時点ではGC-MS 分析は未実施)

注2:「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)」。GC-FID と GC-MS を使用した成分分析結果。

注3:2007年成分分析調査において、メーカーへのヒアリングで推定した販売シェア40%のドライクリーニング溶剤(平均組成を算出した9検体のひとつ)。

注4:分析は株式会社エス・ブイ・シー東京が実施した。

表 4 検体 A(ドライクリーニング溶剤)成分分析結果(その3)

分類	炭素数	成分名	成分分析結果(重量%)		
			今年度の調査 (プレ調査) ^{注1}	(参考) 2007年成分分析調査 ^{注2} ※ドライクリーニング溶剤	
				定量範囲 =0.1容量%以上 (JIS規格準拠)	9検体の 平均
シクロ アルカン	9	n-ブチルシクロペンタン		0.9	1.1
		C9シクロアルカン(詳細構造不明)	4.3	1.6	1.5
	10	trans-1-メチル-2-n-プロピルシクロヘキサン	1.0		
		イソブチルシクロヘキサン	0.3		
		C10シクロアルカン(詳細構造不明)	4.1	5.4	5.1
	11	C11シクロアルカン(詳細構造不明)	1.8		
-	小計	17.9	8.0	7.7	
シクロ アルケン	8	C8シクロアルケン(詳細構造不明)	0.1		
	9	C9シクロアルケン(詳細構造不明)	0.2		
	-	小計	0.3	0	0
芳香族	9	1,2,3-トリメチルベンゼン	0.2		
		1,2,4-トリメチルベンゼン		0.2	
		1,3,5-トリメチルベンゼン	0.3		
		1-メチル-3-エチルベンゼン	0.6		
		1-メチル-4-エチルベンゼン	0.1		
		n-プロピルベンゼン	0.2		
		インダン	0.4		
	10	4-メチルインダン	0.1		
		5-メチルインダン	0.4		
		1,2,3,5-テトラメチルベンゼン	0.6		
		1,2,4,5-テトラメチルベンゼン	0.2		
		1,2-ジメチル-3-エチルベンゼン	0.2		

注1:GC-FID分析による成分分析結果(現時点ではGC-MS分析は未実施)

注2:「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)」。GC-FIDとGC-MSを使用した成分分析結果。

注3:2007年成分分析調査において、メーカーへのヒアリングで推定した販売シェア40%のドライクリーニング溶剤(平均組成を算出した9検体のひとつ)。

注4:分析は株式会社エス・ブイ・シー東京が実施した。

表 4 検体 A(ドライクリーニング溶剤)成分分析結果(その4)

分類	炭素数	成分名	成分分析結果(重量%)			
			今年度の調査 (プレ調査) ^{注1}	(参考) 2007年成分分析調査 ^{注2} ※ドライクリーニング溶剤		
				定量範囲 =0.1容量%以上 (JIS規格準拠)	9検体の 平均	検体 No.12 ^{注3}
芳香族	10	1,3-ジエチルベンゼン	0.4			
		1,3-ジメチル-2-エチルベンゼン	0.1			
		1,3-ジメチル-4-エチルベンゼン	1.2			
		1,3-ジメチル-5-エチルベンゼン	0.4			
		1,4-ジメチル-2-エチルベンゼン	0.4			
		1-メチル-2-n-プロピルベンゼン	0.2			
		1-メチル-3-イソプロピルベンゼン	0.3			
		n-ブチルベンゼン	0.2			
		sec-ブチルベンゼン	0.5			
		ナフタレン	0.2			
		C10 芳香族(詳細構造不明)	0.2			
		11	1-エチル-2-n-プロピルベンゼン	0.3		
			1-メチル-4-tert-ブチルベンゼン	0.2		
	n-ペンチルベンゼン		0.1			
	C11 芳香族(詳細構造不明)		1.1			
	-	-	小計	9.1	0.2	0
	-	-	合計(成分分析可能な成分)	91.2	72.5	70.9
	-	-	その他(定量範囲外)	2.7	27.7	29.0
	-	-	その他(未同定)	6.1		
	-	-	合計	100	100	100

注1:GC-FID 分析による成分分析結果(現時点ではGC-MS 分析は未実施)

注2:「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)」。GC-FID と GC-MS を使用した成分分析結果。

注3:2007年成分分析調査において、メーカーへのヒアリングで推定した販売シェア 40%のドライクリーニング溶剤(平均組成を算出した9検体のひとつ)。

注4:分析は株式会社エス・ブイ・シー東京が実施した。

6. クリーニング溶剤(工業ガソリン 5 号)に係る本調査(平成 27 年度)

前記のプレ調査の結果を踏まえ、必要に応じて関係業界への追加的なヒアリング調査を実施し、以下に示す二つの方法で成分分析の本調査を実施する。

表 5 今年度の成分分析(本調査)の実施方法

区分	成分分析等の調査方法
他の製品の成分分析 (GC-FID)	<ul style="list-style-type: none"> ● クリーニング溶剤(工業ガソリン 5 号)として使われるその他の製品(原則として複数種類)を選定し、GC-FID による成分分析を行う。 ● 製品ごとの成分濃度を比較し、「用途別平均組成」を算出するための方法を検討する。
特定できなかった成分 の補足的な成分分析 (GS-MS)	<ul style="list-style-type: none"> ● GC-FID による成分分析の対象とした製品(同一の試料)について、GC-FID で把握できなかった成分を GC-MS によって補足的に把握する。 <p>※必要性が高いと判断された場合に実施を検討する。</p>

7. 来年度(平成 28 年度)以降の成分分析に向けての検討

クリーニング溶剤(工業ガソリン 5 号)に係る本調査を実施するのに先だって、業界関係者(石油元売会社、関連する業界団体)の合わせて 4 団体に対してヒアリング調査を実施した。その結果、以下のことが確認された。

- 発生源品目(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)ごとに、複数社の石油元売が石油系混合溶剤を製造している場合と、1 社のみが製造している場合がある。
- 発生源品目ごとに、1 社 1 製品(グレード)ラインアップしている場合と、1 社で組成の異なる複数の製品(グレード)をラインアップしている場合がある。
- 石油元売が製造した石油系混合溶剤が直接ユーザーに提供される場合と、ブレンドメーカーを介する場合がある(石油系混合溶剤の組成に手を加えない商社等は考慮しない。図 1 参照)。
- 石油系混合溶剤の組成は年や季節により変化する(一部の業界関係者から得られた情報)。

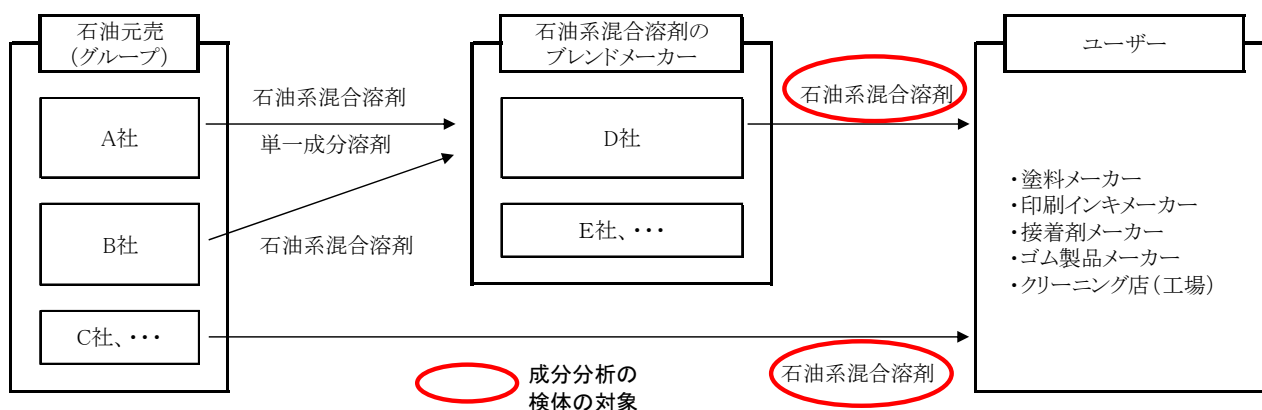


図 1 石油系混合溶剤の流通パターン(商社等は除く)

8. 来年度(平成28年度)の方針

①溶剤の種類ごとの代表的な製品の選定

これまでにヒアリングを行っていない業界関係者も含めて追加的なヒアリングを行い、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
- 工業ガソリン5号(クリーニングソルベント) … H27 業務の結果が不十分な場合
- 印刷インキ用高沸点溶剤

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、平成27年度業務で把握された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。

②追加的な成分分析の実施

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年度の同様の方法(GC-FIDを基本とする)で成分分析を実施し、成分情報の蓄積を進める。

複数の製品の成分情報が得られた場合、それらのデータを使った「用途別平均組成」の算出方法についても、成分情報の蓄積と並行して検討する。

成分分析(GC-FID 分析)で把握可能な成分の範囲について

第 28 回揮発性有機化合物(VOC)排出インベントリ検討会(本年度第 1 回目の検討会)では、想定している成分分析(GC-FID)で把握可能な成分の割合を以下のとおり示した(表 6、詳細は参考資料 3 を参照)。

表 6 石油系混合溶剤の成分分析で把握可能な成分の割合

石油系混合溶剤の種類	用途	成分分析(GC-FID)で把握可能な成分の合計(重量%)
工業ガソリン 2 号	接着剤・ゴム用	83.1%
工業ガソリン 4 号	塗料用・印刷用	43.2%
工業ガソリン 5 号	クリーニング用	48.6%
印刷インキ用高沸点溶剤	印刷用	5.5%
ソルベントナフサ	塗料用	20.2%

注: 第 28 回揮発性有機化合物(VOC)排出インベントリ検討会資料 2-2 の表 3 より作成(詳細は<参考資料 3>を参照)。

検討会では、「把握可能な成分の捕捉率」の低さが問題として指摘されたため、分析会社と分析方法について再度協議を行った結果、表 6 に示す「把握可能な成分の割合」は、GC-FID 分析で詳細な構造まで同定できた場合の成分の割合であることが確認された。そのため、東京都の 2007 年成分分析調査と同様に、詳細な構造まで同定できない物質については「C10 アルカン」のように「炭素数×物質群」の組成として把握することで、把握可能な組成の割合が増えることが明らかとなった。

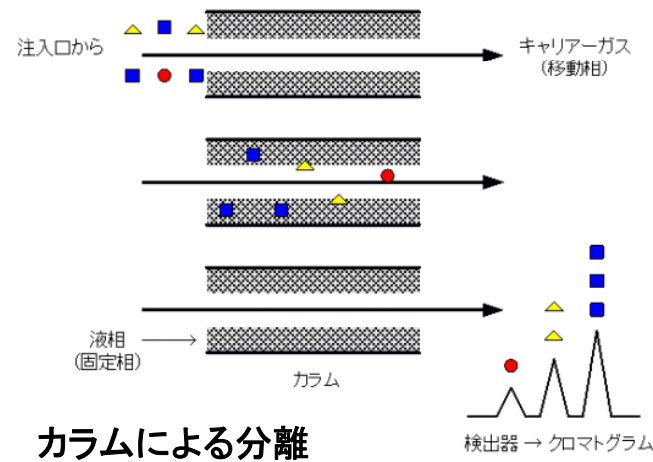
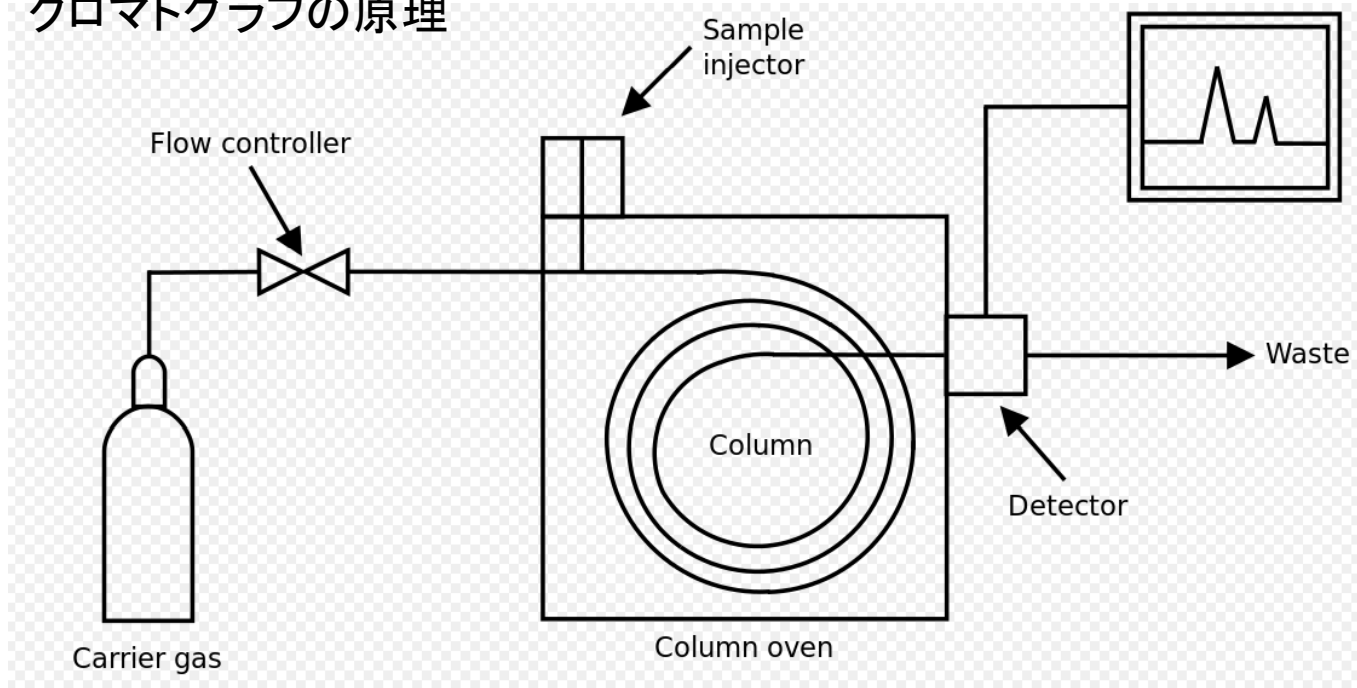
なお、ある「炭素数×物質群」グループの中に詳細な構造式まで同定できない物質が複数存在する場合は、「炭素数×物質群(詳細構造不明)」の組成は複数物質の合計値となる。

また、GC-FID 分析では同定できない物質については、GC-MS による同定と組み合わせることで分析可能な物質数が増加することが確認された。

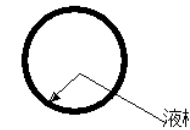
分析方法について (GC-FID／GC-MS)

株式会社エス・バイ・シー東京

クロマトグラフの原理



カラム断面

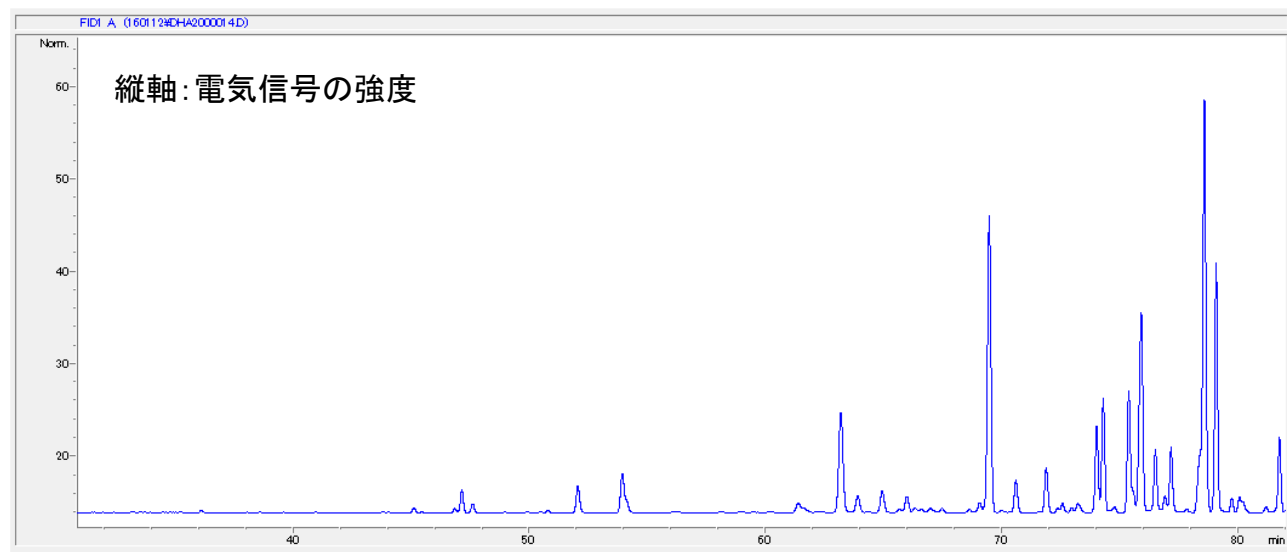
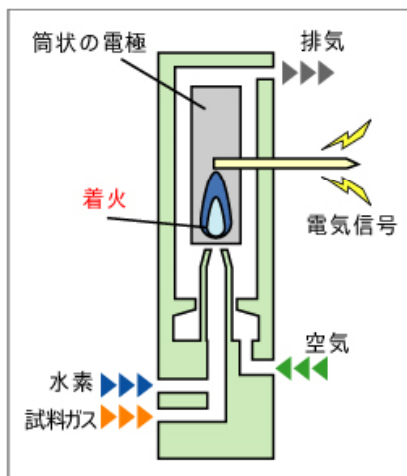


長さ: 102m
 径: 0.25mm
 膜厚: 0.50um

カラムによる分離

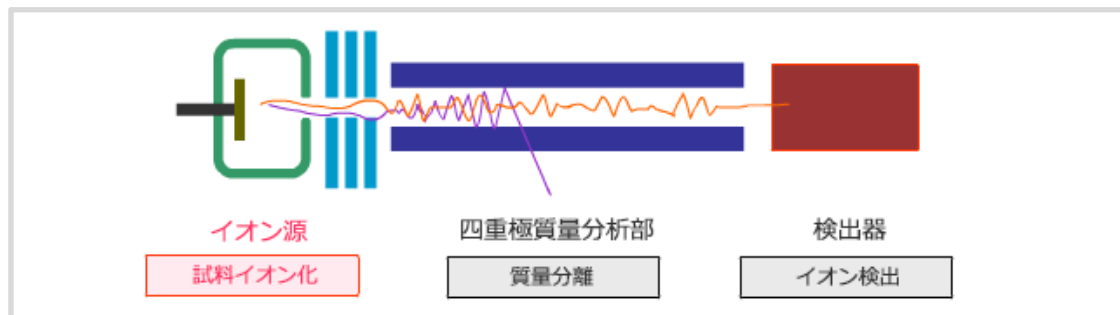
出典: アジレントテクノロジーHP

FID(水素炎イオン化検出器)



横軸: 時間

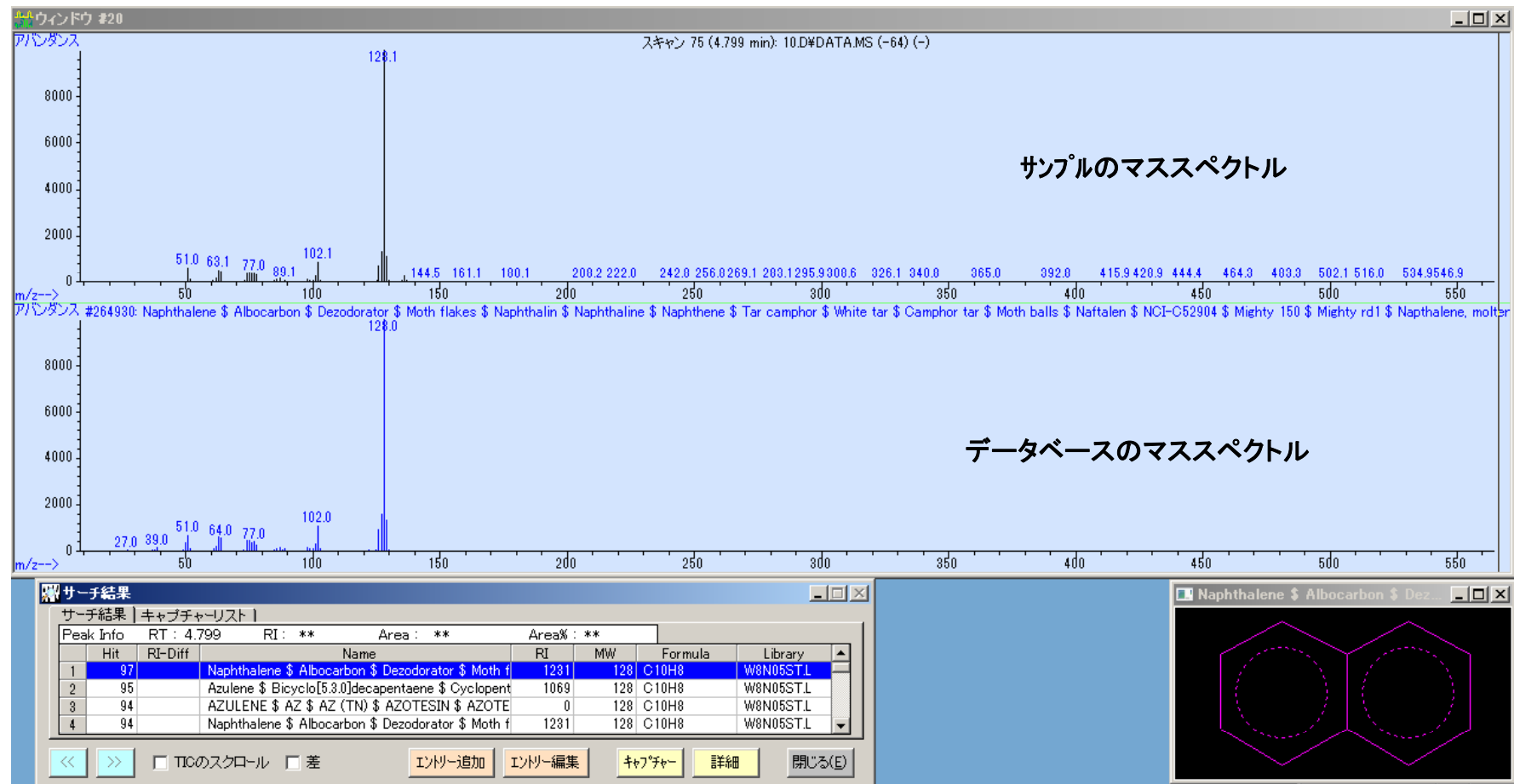
MS(質量選択検出器)



出典: 島津製作所HP

GC/MS

マススペクトル



EZDHAソフト

