

石油系混合溶剤の成分分析結果

1. 今年度の調査の経緯・目的

VOC 排出抑制対策は、光化学オキシダント(Ox)や浮遊粒子状物質(SPM)削減を目的としているが、オキシダント等への影響は物質によって差があるため、VOC 排出インベントリ(以下、「インベントリ」という。)においては、可能な限り成分別の内訳を示すことが求められている。

インベントリに含まれる石油系混合溶剤(ゴム揮発油、クリーニング溶剤など)のような成分不明の VOC 排出量については、東京都が平成 19 年に実施した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。)等の既存文献の結果を利用して、平成 27 年度のインベントリ以降、成分別に細分化を行ってきた。

しかしながら、上記の東京都調査は 10 年以上前に行われたものであり、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ことが指摘された。そのため、平成 27・28 年度調査において、排出量の大きい混合溶剤(クリーニング溶剤)を対象として、個別成分把握のための分析方法を構築するとともに、分析結果のインベントリへの反映方法等を検討してきた。

今年度の調査では、溶剤メーカー等へのヒアリング調査により、国内の石油系混合溶剤の販売状況を把握するとともに、過年度に構築した分析方法を用いてクリーニング溶剤以外の石油系混合溶剤の成分分析を実施し、その結果をインベントリに反映することによって、インベントリを精緻化することを目的とした。

2. 分析方法

分析方法は、第 1 回検討会における議論を踏まえ、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た方法で実施した。

具体的には、定量精度に優れる GC-FID を用いて各物質の組成の大きさを把握し(定量分析)、定性精度に優れる GC-MS を用いて物質の同定を行った(定性分析)。

対象とする物質は、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とした(表 2)。また、その他の物質についても、組成の大きさが 0.1%以上(定量範囲)のピークについて分析を行った。

表 1 成分分析の概要

項目	概要
使用した装置名	・ Agilent Technologies 社「GC6890N」/GC-FID ・ 同社「5975C」/GC-MS
同定方法(GC-MS)	ライブラリ検索

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)

表 2 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1}	MIR 値 ^{注3} が 5 以上(SAPRC-11 ² のデータを利用)
② 二重結合等の有無 ^{注1}	二重結合(または三重結合)を有する物質
③ 炭素数 ^{注1}	炭素数が 15 以上の物質
④ 組成の大きさ ^{注2}	組成が 0.1%以上の物質

注1:①～③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2: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東京都調査の結果と同程度になるように対象範囲を設定した。

注3:MIR 値 = オゾン増加量(mg)/VOC 増加量(mg)

<用語の解説>

用語	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)	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。

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

3. 分析対象とする溶剤の選定

(1) 対象とする溶剤

本調査では、以下の 4 種類の溶剤を対象として市場に流通する製品を調査・収集した後、前記した方法により成分分析を実施した。

表 3 分析対象とした溶剤

溶剤の種類		H28 排出量 (t/年)	溶剤を使用する主な 発生源品目
①	ミネラルスピリット (工業ガソリン 4 号)	36,004	化学品(塗料製造)、塗料、接着剤、 ゴム溶剤
②	ソルベントナフサ (コールタールナフサ)	26,796	化学品(塗料製造)、塗料
③	印刷インキ用高沸点溶剤	4,388	印刷インキ
④	ゴム揮発油 (工業ガソリン 2 号)	4,238	接着剤、ゴム溶剤

注: 第 1 回検討会(資料 3)では、ゴム揮発油について、ゴム溶剤用途と接着剤用途で別々に分析を行うと示したが、接着剤用途の製品のサンプル入手が困難となったため、ゴム溶剤用途の製品のみ分析を行った。

(2) 混合検体の作成

分析対象とした溶剤は複数の製品が国内に流通しているため、溶剤の製造事業者等へのヒアリング調査に基づき主な製品を把握するとともに、以下に示す方法により国内シェアを算出した(表 4)。今年度の分析では、より効率的に分析を実施するため、算出した国内シェアに基づき、平均的な組成を有する混合検体をあらかじめ作成した上で、成分分析を実施した。

なお、各溶剤に分類される製品の種類・製品数は表 4 に示すとおりであり、国内に流通する主な製品は入手することができた。

表 4 石油系混合溶剤の国内シェア(平成 28 年度)(1/2)

溶剤名	主な製品	シェア	備考
ミネラルスピリット	製品 A	40 %	● 製造事業者は 4 社 ● 該当製品は 5 製品(グレード) ● 混合溶剤の作成に使用した製品は、サンプル提供可能な製品 A～D(合計シェア 88%)
	製品 B	30 %	
	製品 C	5 %	
	製品 D	13 %	
	製品 E	13 %	
	合 計	100 %	

注1: 溶剤の製造事業者等へのヒアリング調査により作成した。

注2: 平成 28 年度時点で国内に流通する主要な製品を対象とした。

注3: 組成が同じ製品を複数のブランド名で販売している場合はひとつの製品とみなした。

注4: 販売量が僅かでシェアに影響しない製品は対象外とした。

注5: 網掛けはサンプル提供が不可能な製品を示す。

表 4 石油系混合溶剤の国内シェア(平成 28 年度)(2/2)

溶剤名	主な製品	シェア	備考
ソルベントナフサ	製品 A	30 %	● 製造事業者は 4 社 ● 該当製品は 7 製品(グレード) ● 混合溶剤の作成に使用した製品は、サンプル提供可能な製品 A～F(合計シェア 86%)
	製品 B	10 %	
	製品 C	10 %	
	製品 D	10 %	
	製品 E	13 %	
	製品 F	13 %	
	製品 G	13 %	
	合 計	100 %	
印刷用 高沸点溶剤	製品 A	40 %	● 製造事業者は 2 社 ● 該当製品は 6 製品(グレード) ● 混合溶剤の作成に使用した製品は、サンプル提供可能な製品 A～D(合計シェア 70%)
	製品 B	10 %	
	製品 C	10 %	
	製品 D	10 %	
	製品 E	15 %	
	製品 F	15 %	
	合 計	100 %	
ゴム揮発油 (ゴム溶剤用途)	製品 A	40 %	● 製造事業者は 1 社 ● 該当製品は 6 製品(グレード) ● 混合溶剤の作成に使用した製品は、サンプル提供可能な製品 A～F(合計シェア 100%)
	製品 B	20 %	
	製品 C	10 %	
	製品 D	10 %	
	製品 E	10 %	
	製品 F	10 %	
	合 計	100 %	

注1: 溶剤の製造事業者等へのヒアリング調査により作成した。

注2: 平成 28 年度時点で国内に流通する主要な製品を対象とした。

注3: 組成が同じ製品を複数のブランド名で販売している場合はひとつの製品とみなした。

注4: 販売量が僅かでシェアに影響しない製品は対象外とした。

注5: **網掛け**はサンプル提供が不可能な製品を示す。

《国内シェアの算出方法》

- 溶剤の製造事業者等へのヒアリング調査で把握した情報(国内販売量等)をベースに算出
※ただし、溶剤によっては製造事業者から自社製品の当該用途向けの販売量に関する情報(＝確度の高い情報)が得られた製品と、得られなかった製品があるため、国内全体の販売量(市場規模)は確度の高い情報と低い情報を含む推計値となる
- 確度の高い情報が得られた製品については、販売量と市場規模の推計値に基づき個別にシェアを算出(次頁のシェア算出方法の例では製品 A～C が該当)
※上記のとおりシェアの推計結果は確度の低い情報も含まれるため、シェアは 5%刻みで数字を丸めた
- その他の製品については残りのシェアを均等配分(同様に次頁の例では製品 D,E が該当)

＜シェアの算出方法の例＞

主な製品	情報の 確度 ^{注1}	販売量 ^{注2} (kL/年)	国内シェア (確度の高い情報の 製品は個別に算出)	国内シェア (その他の製品は残りの シェアを均等配分)
製品 A	高	423	40%	40%
製品 B	高	280	30%	30%
製品 C	高	52	5%	5%
製品 D	低①	190	25%	13%
製品 E	低②	55		13%
合計(国内全体)		1,000	100%	100%

注1:販売量に関する情報の確度(高・低)は以下のとおりである。なお、確度の低い情報の内容については溶剤ごとに異なる。

高 →製造事業者から自社製品の当該用途向けの販売量に関する情報が得られた

低① →他社情報により販売量に関する情報が得られた

低② →塗料以外の用途の販売量も含まれる

注2:溶剤の販売量は非公開情報であるため、実際の販売量は表に示した値と異なる。

4. 成分分析の結果

今年度の成分分析により得られた結果を表 5(物質分類別)、及び表 6(炭素数別)に示す。なお、成分分析結果の詳細(物質別)については参考資料2に示した。

印刷インキ用高沸点溶剤を除き、東京都調査の分析結果に比べて把握できた組成の割合が増加しており、特に「ソルベントナフサ」と「ゴム揮発油(ゴム溶剤用途)」については未同定の成分の割合が3%未満まで低下した。

一方、「印刷インキ用高沸点溶剤」については、東京都調査よりも未同定の割合が高くなっている。この理由としては、東京都調査よりも炭素数の大きい成分が含まれ(表 6)、物質の同定がより難しくなったためと考えられる。

なお、印刷インキ用高沸点溶剤で炭素数の大きい物質が増えた理由について、業界団体(日本印刷産業連合会)に確認した結果、未同定の割合が多いため、東京都調査との比較で傾向を掴むことは難しいとの回答が得られた。

また、物質分類別の組成については、一部の溶剤・分類で僅かに差が見られるものの、本調査と東京都調査の結果は概ね整合していた。

表 5 石油系混合溶剤の成分分析結果(分類別)

分類名	組成 (重量%)							
	ミネラルスピリット		ソルベントナフサ		印刷インキ用 高沸点溶剤		ゴム揮発油 (ゴム溶剤用途)	
	本調査	東京都 (参考)	本調査	東京都 (参考)	本調査	東京都 (参考)	本調査	東京都 (参考)
アルカン	39.6	39.0	0.1		53.0	43.3	32.1	29.5
アルケン	1.2	1.4				9.1		
シクロアルカン	10.0	3.5			4.1	11.7	61.4	57.6
シクロアルケン	0.4							
芳香族	36.0	37.0	97.6	85.0			4.0	
その他	1.4							
未同定	11.6	19.2	2.3	15.0	42.7	35.9	2.6	12.9
合計	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0

注:空欄はゼロを意味する。

炭素数別にみると、ミネラルスピリットは炭素数 9 ～ 11 の物質が主成分であり、概ね東京都調査の結果と整合している。それに対して、ソルベントナフサは、本調査結果の方が炭素数の小さい成分の割合が大きく、印刷インキ用高沸点溶剤は炭素数の大きい成分の割合が大きくなっており、東京都調査と差がみられた。また、ゴム揮発油(ゴム溶剤用途)は、炭素数 8 の成分に差がみられるが、東京都調査の未同定成分の組成の割合が本調査よりも 10%以上大きいため、東京都調査では主に炭素数 8 の成分を測定できていなかった可能性がある。

なお、ソルベントナフサで炭素数の小さい物質が増えた理由について、業界団体(日本塗料工業会)に確認した結果、炭素数を減らす取組は行っていないことを確認した。

また、サンプルを提供いただいた溶剤の製造事業者に分析結果を確認いただいた結果、ミネラルスピリット、ソルベントナフサ、ゴム揮発油(ゴム溶剤用途)については概ね問題が無いとの回答が得られた。一方で、印刷インキ用高沸点溶剤についてはシクロアルカンの割合が少ないとの指摘を受けており、その理由としては未同定の成分 42.7%の中にシクロアルカンが含まれていることが考えられる。

表 6 石油系混合溶剤の成分分析結果(炭素数別)

炭素数	組成 (重量%)							
	ミネラルスピリット		ソルベントナフサ		印刷インキ用 高沸点溶剤		ゴム揮発油	
	本調査	東京都 (参考)	本調査	東京都 (参考)	本調査	東京都 (参考)	本調査	東京都 (参考)
6							36.3	33.5
7	0.4						43.7	52.9
8	1.9	0.6	0.4	0.1			14.9	0.7
9	35.2	37.5	64.3	34.4			2.5	
10	39.2	28.7	30.6	31.7				
11	9.7	13.8	2.4	17.2	0.3			
12	0.8	0.3		1.6	0.3			
13	0.2				0.3	2.7		
14					2.7	37.1		
15					13.3	23.9		
16	0.9				17.2	0.4		
17					14.1			
18					8.8			
19					0.5			
20	0.1							
未同定	11.6	19.2	2.3	15.0	42.7	35.9	2.6	12.9
合計	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0

注:空欄はゼロを意味する。東京都調査との差が 10%以上の箇所を**太字**で示した。

5. インベントリへの反映結果

平成 28 年度以降のインベントリについては、本調査で得られたミネラルスピリット、ソルベントナフサ、印刷インキ用高沸点溶剤、ゴム揮発油の成分分析の結果を反映する。なお、インベントリへの反映は、平成 28 年度の第 2 回検討会で検討した方法(詳細は別添参照)により実施する。

なお、ミネラルスピリット及びソルベントナフサについては、製造事業者へのヒアリング調査において、接着剤及びゴム溶剤用途での製品情報や使用実態等の詳細を把握できなかったため、本調査では塗料用途の製品のみを対象に成分分析を行った。接着剤及びゴム溶剤のインベントリへの反映では、塗料用途の分析結果(組成)で代用する(表 7)。

また、ゴム揮発油については、ゴム溶剤用途のみ成分分析を行ったため、接着剤のインベントリへの反映では、ゴム溶剤用途の分析結果(組成)で代用する(表 7)。

表 7 溶剤の種類・発生源品目別の VOC 排出量(t/年)(平成 28 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	ドライクリーン グ溶剤	合計
クリーニング溶剤 (工業ガソリン 5 号) ^{注 3}						20,423	20,423
ミネラルスピリット (工業ガソリン 4 号)	299	33,656		2,001	47		36,004
ソルベントナフサ (コールドナフサ)	236	26,540			20		26,796
印刷インキ用 高沸点溶剤			4,388				4,388
ゴム揮発油 (工業ガソリン 2 号)				190	4,048		4,238
合 計	535	60,196	4,388	2,191	4,115	20,423	91,849

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:太字は本年度の調査で成分分析を行った溶剤及び発生源を示す。

注3:クリーニング溶剤(網掛け)は昨年度の調査で成分分析を実施した溶剤。

また、東京都調査及び本調査の成分分析で未同定となった組成については、表 6 に示す炭素数別の分析結果を用いて配分指標を算出し、その指標に基づき未同定の組成を配分することとしたい。未同定組成の配分に関する試算結果を表 8～表 9 に示す。

なお、配分後の組成のインベントリにおける物質名は、「炭素数」×「化合物」(C6 化合物、等)としたい。

表 8 未同定組成の配分結果(本調査)

溶剤の 種類	炭素 数	同定された 組成(%) ^注 (a)	(a)に基づき算 出した配分指標 (%) (b)	(b)の配分指標 による未同定 の配分結果 (c)	インベントリに おける物質名
ミネラル スピリット	7	0.4	0.4	0.05	C7 化合物
	8	1.9	2.2	0.3	C8 化合物
	9	35.2	39.8	4.6	C9 化合物
	10	39.2	44.3	5.1	C10 化合物
	11	9.7	11.0	1.3	C11 化合物
	12	0.8	0.9	0.1	C12 化合物
	13	0.2	0.3	0.03	C13 化合物
	16	0.9	1.0	0.1	C16 化合物
	20	0.1	0.1	0.01	C20 化合物
	合 計	88.4	100	11.6	-
ソルベン トナフサ	8	0.4	0.4	0.01	C8 化合物
	9	64.3	65.8	1.5	C9 化合物
	10	30.6	31.4	0.7	C10 化合物
	11	2.4	2.4	0.06	C11 化合物
	合 計	97.7	100	2.3	-
印刷イン キ用高沸 点溶剤	11	0.3	0.5	0.2	C11 化合物
	12	0.3	0.5	0.2	C12 化合物
	13	0.3	0.4	0.2	C13 化合物
	14	2.7	4.7	2.0	C14 化合物
	15	13.3	23.2	9.9	C15 化合物
	16	17.2	29.9	12.8	C16 化合物
	17	14.1	24.5	10.5	C17 化合物
	18	8.8	15.3	6.5	C18 化合物
	19	0.5	0.9	0.4	C19 化合物
	合 計	57.3	100	42.7	-
ゴム揮発 油	6	36.3	37.3	1.0	C6 化合物
	7	43.7	44.9	1.2	C7 化合物
	8	14.9	15.2	0.4	C8 化合物
	9	2.5	2.6	0.07	C9 化合物
	合 計	97.4	100	2.6	-

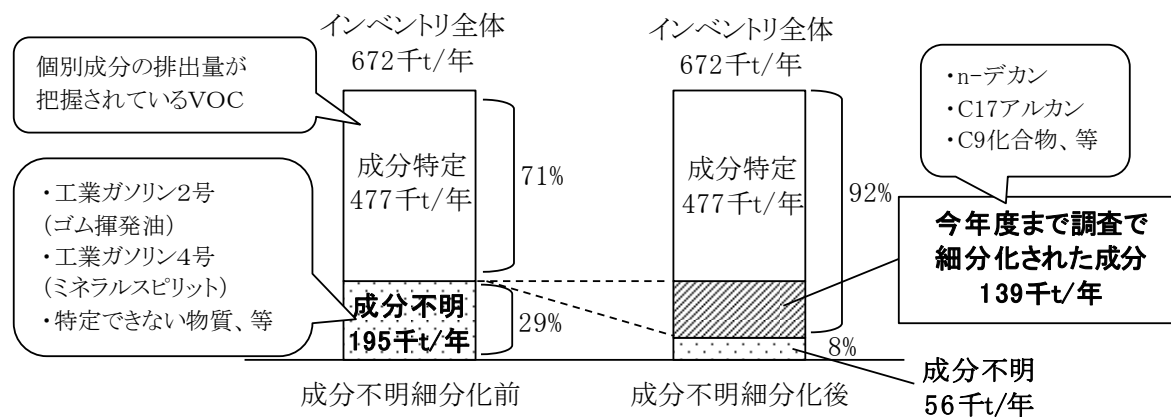
注:今年度の分析により個別の成分に分類できた物質の合計値。

表 9 未同定組成の配分結果(東京都調査)

溶剤の 種類	炭素 数	同定された 組成(%) ^注 (a)	(a)に基づき算 出した配分指標 (%) (b)	(b)の配分指標 による未同定 の配分結果 (c)	インベントリに おける物質名
ミネラル スピリット	8	0.6	0.7	0.1	C8 化合物
	9	37.5	46.4	8.9	C9 化合物
	10	28.7	35.5	6.8	C10 化合物
	11	13.8	17.1	3.3	C11 化合物
	12	0.3	0.4	0.07	C12 化合物
	合 計	80.8	100	19.2	-
ソルベン トナフサ	8	0.1	0.1	0.02	C8 化合物
	9	34.4	40.4	6.1	C9 化合物
	10	31.7	37.3	5.6	C10 化合物
	11	17.2	20.3	3.0	C11 化合物
	12	1.6	1.9	0.3	C12 化合物
	合 計	85.0	100	15.0	-
印刷イン キ用高沸 点溶剤	13	2.7	4.2	1.5	C13 化合物
	14	37.1	57.9	20.8	C14 化合物
	15	23.9	37.3	13.4	C15 化合物
	16	0.4	0.6	0.2	C16 化合物
	合 計	64.1	100	35.9	-
ゴム揮発 油	6	33.5	38.5	5.0	C6 化合物
	7	52.9	60.7	7.8	C7 化合物
	8	0.7	0.8	0.1	C8 化合物
	合 計	87.1	100	12.9	-

注: 東京都調査の分析により個別の成分に分類できた物質の合計値。

前記のインベントリへの反映方法に基づき、東京都調査及び本調査の成分分析結果等を用いて、成分不明の VOC の細分化を行った結果を図 1 に示す。



注:昨年度成分分析を行ったクリーニング溶剤の成分分析結果も使用。

図 1 成分不明の VOC 細分化前後の VOC 排出量(平成 28 年度)

6. 再分析に係る今後の対応方針

今年度の成分分析は、製品の国内シェアが急には変わらないことを前提とした上で、効率的に分析を進めるため、3. (2)に示すとおり、混合検体を作成して成分分析を行った。そのため、今後は製品の統廃合等などにより国内シェアが大きく変化するような状況が確認された場合には、昨年度及び今年度成分分析を行った石油系混合溶剤の再分析を検討することとしたい。

成分分析結果のインベントリへの反映方法

昨年度にクリーニング溶剤、本年度にその他の 4 種類の石油系混合溶剤の成分分析を行ったことで、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への反映を行う。

表 10 成分分析結果のインベントリへの反映方法

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	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。
②	平成 19 年度～ 検体収集年度 ^{注1} の前年	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 2)。
③	検体収集年度 ^{注1} ～	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。

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 2 回)資料 3 表 4 より作成

注1:昨年度に成分分析を実施したクリーニング溶剤の検体収集年度は平成 27 年度である。また、本調査で成分分析を実施したミネラルスピリット、溶剤ナフサ、印刷インキ用高沸点溶剤、ゴム揮発油(ゴム溶剤用)については、実際に検体を収集した時期は平成 29 年度であるが、混合溶剤の作成の際に使用した国内シェアが平成 28 年度の値であるため、検体収集年度については 1 年前の平成 28 年度とみなした。

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
										
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 2 回)資料 3 図 1

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 2 組成を均等配分で増減させる方法のイメージ図