

続 使えるんです塩素系溶剤

－ 適正管理で優等生 －

塩素系溶剤〔トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン、塩化メチレン（ジクロロメタン）〕は、不燃性で、優れた溶解性などの特長を有することから脱脂洗浄等の各種用途で広く用いられています。

クロロカーボン衛生協会は「クロロカーボン適正使用ハンドブック」等の技術資料を発行し、正しい使用方法の啓発及び普及に努めて参りましたが、近年、残念なことに塩素系溶剤の有害性のみが強調されるあまり、例えば「環境マネジメントシステム ISO14001 の認証取得をすると塩素系溶剤が使えなくなる」、或いは、「塩素系溶剤が使用禁止になる」との誤解や根拠のない風評が聞かれます。さらに、部品メーカーに対し塩素系溶剤の使用を禁止する大手企業の動きも一部見受けられるようになっていますが、塩素系溶剤が残留したまま納品されるようなことは有り得ず、コスト、環境影響、品質等のトータルパフォーマンスを十分検討した上での方針なのだろうか疑問に考えられるケースもあります。

化学物質の管理においては、現在では、単に有害性のみで評価するものではなく、暴露量と合わせて評価するリスク管理が一般に行われてきています。また、EVABAT(Economically Viable Application of Best Available Technology : 経済的に実現可能な最良利用技術) のような、経済的で、安全に、しかも環境への影響も極小にするための手法の開発が進められています。

この冊子は、塩素系溶剤について、法規制、その特性、適正な使用・管理、健康及び環境への影響、排出量削減対策等に関する正しい理解の下で環境に配慮することにより、今後も継続的にご使用いただくことを目的に、また、前記のような誤解や風評を払拭するのが急務と考え、当協会が 2002 年に発行しました「使えるんです塩素系溶剤 適正管理で優等生 」を、最新の情報に基づいて改訂したものです。

1. 塩素系溶剤は使用禁止ではありません。

塩素系溶剤の製造、使用、廃棄等に関しては種々の法規制がありますが、禁止されてはいません。また、今後も禁止されることは予定されていません。

EUにおける化学品規制に関連したグリーン調達動きの中で、塩素系溶剤が使用出来ないとの風評もありますが、全く根拠のないことです。EUの化学品規制は製品中に含まれる化学物質に関する安全情報を提供し、それに伴う危害を未然に防止することを目的とするもので、製造過程で使用する（製品には含有されないケース）までは規制するものではありません。

1.1 国内法規制の概要

塩素系溶剤は、製造・使用・廃棄等の過程において様々な規制が課せられています。塩素系溶剤に係る法律で主なものは、次のとおりです。

化学物質の審査及び製造等の規制に関する法律（化審法）：

トリクロロエチレンとテトラクロロエチレンが第2種特定化学物質に、塩化メチレンが第2種監視化学物質に指定されています。

大気汚染防止法：

トリクロロエチレン又はテトラクロロエチレンを使用する指定施設の排出抑制基準が定められています。

水質汚濁防止法：

塩素系溶剤の公共水域への排出基準、地下浸透水の地下への浸透禁止、地下水の水質浄化措置命令等が定められています。

土壌汚染対策法：

塩素系溶剤は特定有害物質に指定され、土壌の汚染に係る環境基準等が定められています。

その他、化学物質管理、作業環境管理、表示、廃棄物処理等の規制があります。詳細については「クロロカーボン適正使用ハンドブック」をご覧ください。

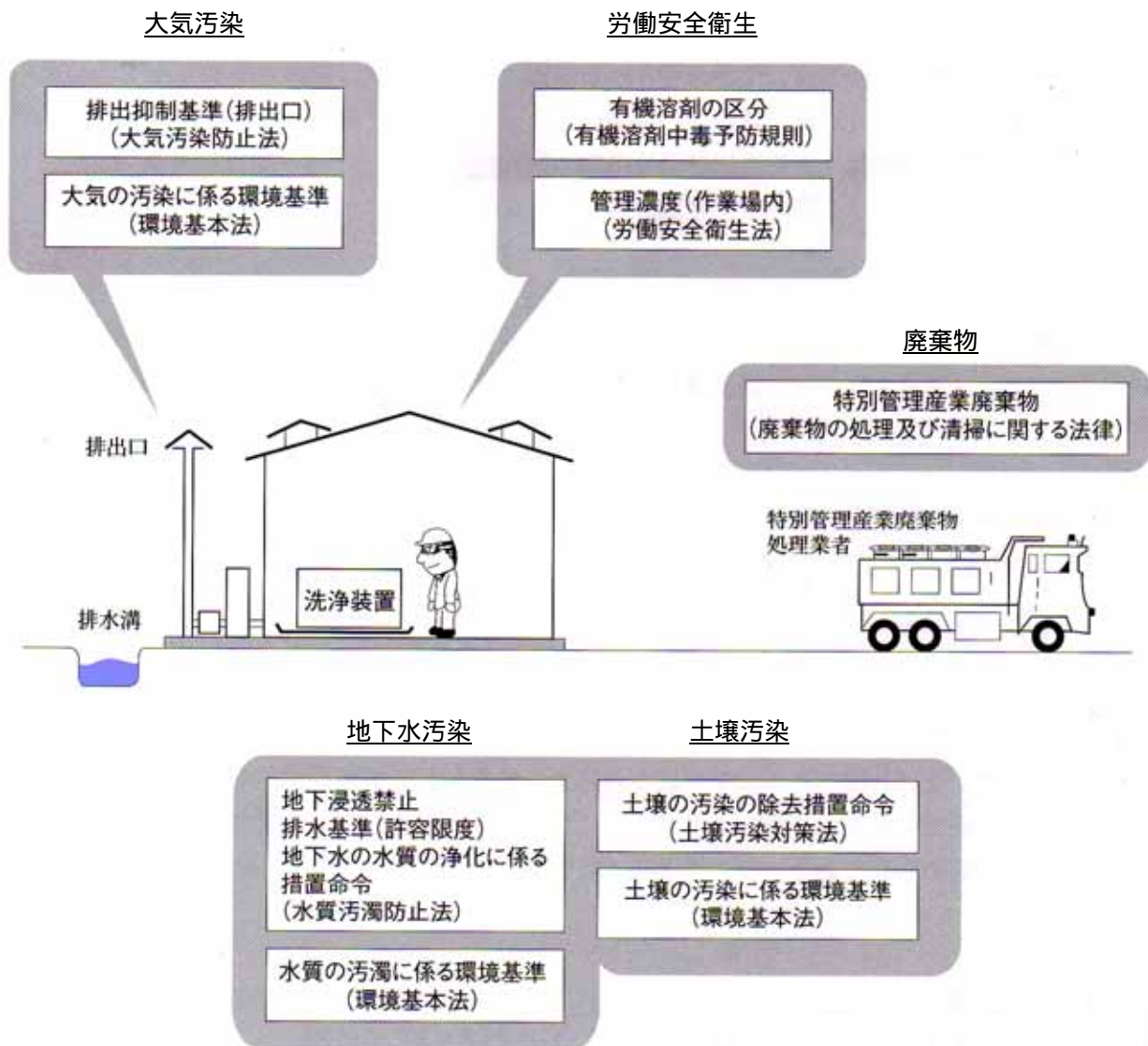
なお、2004年5月に揮発性有機化合物（VOC）の排出を抑制するため、大気汚染防止法が改正され、VOC排出業者に対して、VOC排出施設の届出義務、排出基準の遵守義務等が課されることになりました（施行時期は2006年の予定）。

また、人の健康の保護と生活環境の保全の立場から望ましい基準として環境基準が定められています。

しかし、塩素系溶剤は製造や使用を禁止されていません。塩素系溶剤に適用される規制の概要については次の図をご参照下さい。

1.2 海外での規制

米国やEU諸国でも、日本と同様に、塩素系溶剤に対して色々な規制がされていますが、製造や使用は禁止されていません。



塩素系溶剤に適用される主な規制

1.3 環境マネジメントシステム

環境マネジメントシステム (ISO14001) は環境負荷の低減等の目標を設定し、継続的に改善を図るシステムです。塩素系溶剤の使用を禁止する或いは制限する等の要求事項は含まれていません。従って、ISO14001 の規格を取得するために塩素系溶剤の使用を中止する必要はありません。

2. 有害性に関する未知の部分は少なく、地球環境への影響も少ない

塩素系溶剤は、我が国では 30 年以上の使用実績があり、この間に有害性に関する種々の研究が行われ、未知の部分がほとんどないといっても過言ではありません。また、後述のように大気中寿命は短く、オゾン生成能及び地球温暖化係数は小さいこと等から地球環境への影響が少ない溶剤とすることができます。一方、近年取り沙汰されている塩素系溶剤による土壌・地下水汚染は過去における不適切な取扱いがその原因です。日本産業洗浄協議会が調査研究をすすめているEVABATのような考え方を取り入れて、洗浄剤のリスク評価と対策にかかるコスト評価との両面から何が最適であるかを考えて適切な対応をすることが大切です。

2.1 未知の部分が少なく、適正使用がポイント

化学物質のリスクの原因となる有害性の評価項目には

人の健康影響：急性毒性、慢性毒性、生殖毒性、発がん性等

環境生態影響：生分解性、濃縮性、魚毒性等

化学物質物性的影響：可燃性、自己反応性、腐食性等

地球環境影響：オゾン層破壊、地球温暖化、光化学スモッグ、土壌汚染

等があります。

塩素系溶剤については、これらのほとんどの項目についてデータが明らかになっています。データの詳細については「クロロカーボン適正使用ハンドブック」をご覧ください。

一般的に化学物質は有用性と共に危険・有害性を持っており、塩素系溶剤も例外ではありません。化学物質が人の健康や生態系に悪い影響を及ぼす恐れのある可能性(リスク)は、化学物質の有害性(ハザード)の程度とどれだけ化学物質に暴露したか(暴露量)で決まります。

$$\text{化学物質のリスク} = \text{有害性} \times \text{暴露量}$$

つまり、有害性の高い物質であってもごく微量の暴露であれば、影響を受ける可能性は低くなります。もちろん暴露がなければリスクはゼロになります。すなわち、塩素系溶剤の使用に当っては、適正な管理に基づく暴露の低減化を行うことが重要になります。一方、作業現場での管理濃度の遵守が労働安全衛生法で定められており、この濃度以下に管理することで作業員への健康影響を抑えることができます。

参考までに洗浄剤、洗浄剤添加剤として使用されている他の溶剤と共に管理濃度及び許容濃度勧告値を以下にまとめます。

なお、比較的新しく市場に登場し、国内ではまだ規制対象となっていない臭素系洗浄剤(n-プロピルプロマイド)は、ACGIH(米国産業衛生専門家会議)で許容濃度が10ppmと厳しい勧告を受けています。また、EUでも可燃物等の警告ラベルの表示を義務付けられています。

洗浄剤、洗浄剤添加剤の管理濃度等の比較

| 物質名 | 厚生労働省 管理濃度 (ppm) | 日本産業衛生学会 勧告値 | | ACGIHTLV (ppm) |
|--------------------|------------------------|-----------------|-------------------|-------------------|
| | | ppm | mg/m ³ | |
| トリクロロエチレン | 25 | 25 | 135 | 50 |
| テトラクロロエチレン | 50 | 検討中 | | 25 |
| 塩化メチレン(ジクロロメタン) | 50 | 50 | 170 | 25 |
| トリメチルベンゼン | - | 25 | 120 | 25 |
| n-ヘキサン | 40 | 40 | 140 | 50 |
| n-メチルピロリドン | - | 1 | 4 | - |
| エチレングリコールモノメチルエーテル | 5 | 5 | 16 | 5 |
| エチレングリコールモノエチルエーテル | 5 | 5 | 18 | 5 |
| n-プロピルプロマイド | - | - | - | 10 |

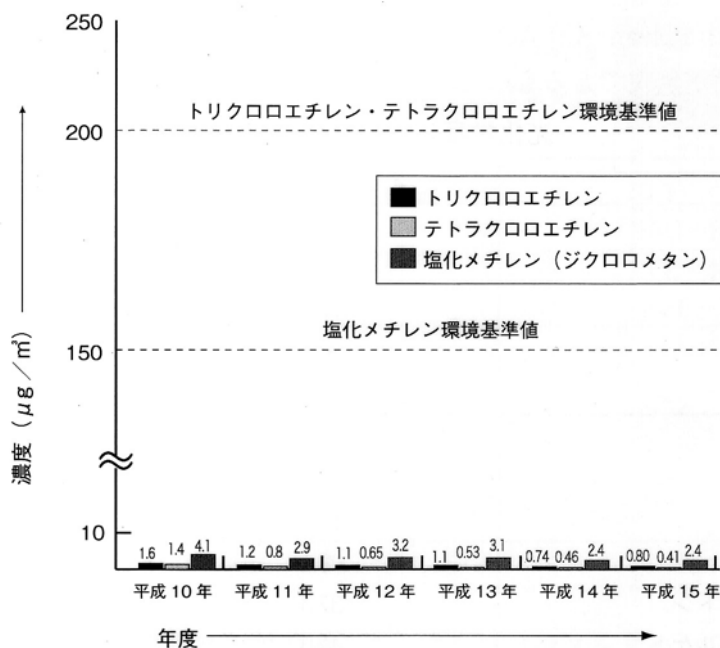
2.2 地球環境影響について

塩素系溶剤の大気中濃度は、環境基本法で定められている環境基準値と比較して遥かに低いレベルにあり、しかも各方面の努力と協力によりそのレベルが年々減少していることが大気環境モニタリング調査において確認されています。

地方公共団体等における有害大気汚染物質モニタリング調査結果（平均値）

単位：μg/m³

| 物質名 | 継続地点数 | 年度 | | | | | |
|-----------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | | 平成10年 | 平成11年 | 平成12年 | 平成13年 | 平成14年 | 平成15年 |
| トリクロロエチレン | 175 | 1.6 | 1.2 | 1.1 | 1.1 | 0.74 | 0.80 |
| テトラクロロエチレン | 182 | 1.4 | 0.80 | 0.65 | 0.53 | 0.46 | 0.41 |
| 塩化メチレン(ジクロロメタン) | 143 | 4.1 | 2.9 | 3.2 | 3.1 | 2.4 | 2.4 |



トリクロロエチレン・テトラクロロエチレン・塩化メチレンの年平均濃度と環境基準値

塩素系溶剤は揮発しやすい液体で、大気中に放出された場合、その寿命は比較的短く1週間から5ヶ月と推定されています。このために、大気中に蓄積される可能性が少なく、成層圏オゾン層に到達する前にほとんどすべてが分解してしまい、オゾン層破壊の恐れはありません。

また、温室効果についても地球温暖化係数は炭酸ガスの5～10倍程度ですが、大気中の存在量を考慮すれば、地球温暖化の原因物質としては無視できるレベルであると言えます。さらに、塩素系溶剤の酸性雨への寄与の割合はごくわずかです。

大気中寿命、オゾン破壊係数、地球温暖化係数

| | 寿命(年) | オゾン破壊係数* ¹ | 地球温暖化係数* ² |
|------------|-------|-----------------------|-----------------------|
| トリクロロエチレン | 0.018 | 0.005 | 5 |
| テトラクロロエチレン | 0.36 | 0.005 | 12 |
| 塩化メチレン | 0.41 | 0.007 | 9 |
| 炭化水素系溶剤 | - | 0 | 5~50 |
| CFC-113 | 96 | 0.8 | 5000 |

* 1 CFC-11を1とした場合の相対値

* 2 炭酸ガスを1とした場合の相対値(100年積分値)

2.3 揮発性有機化合物(VOC)排出抑制について

光化学オキシダントや浮遊粒子状物質(SPM)による汚染を抑制する目的で、大気汚染防止法が改正され、原因物質とされる VOC の排出が規制されることになりました。VOC とは、「大気中に排出され、又は飛散した時に気体である有機化合物」と定義されています。すなわち、排出された時の状態が気体であればすべてが VOC であることとなります。ただし、メタン及びメタンより光化学オゾン生成能が低い HCFC、HFC は対象から除外される予定です。

塩素系溶剤も大気汚染防止法では VOC に該当しますが、その光化学オゾン生成能は低く、SPM 生成能はありません。一方、年々濃度が低下している大気環境モニタリング調査の結果と大量に排出されている石油系溶剤等を考え合わせると塩素系溶剤の汚染による影響はごく小さいものと言えます。塩素系溶剤の排出量削減方法については、4 節に概要をまとめましたので参考にしてください。

なお、米国では大気浄化法 (Clean Air Act) で、塩化メチレンとテトラクロロエチレンはオゾン生成能が小さく光化学反応性が無視できるものとして VOC から除外されています。

光化学反応性一覧

| 物質名 | | オゾン生成能*1 | SPM 生成能*2 |
|-------|-------------|----------|-----------|
| 脂肪族 | メタン | 0.6 | 0 |
| | エタン | 12.3 | 0 |
| | プロパン | 17.6 | 0 |
| | エチレン | 100.0 | 0 |
| | プロピレン | 112.3 | 0 |
| 芳香族 | ベンゼン | 21.8 | 0 |
| | トルエン | 63.7 | 5.4 |
| | m-キシレン | 110.8 | 4.7 |
| ケトン類 | アセトン | 9.4 | 0 |
| | メチルエチルケトン | 37.3 | 0 |
| | メチルイソブチルケトン | 49.0 | 0 |
| エステル類 | 酢酸メチル | 4.6 | - |
| | 酢酸エチル | 21.3 | 0 |
| 塩素系溶剤 | トリクロロエチレン | 32.5 | 0 |
| | テトラクロロエチレン | 2.9 | 0 |
| | 塩化メチレン | 6.8 | 0 |

環境省「光化学反応性の文献調査結果」より

* 1 エチレンを 100 とした相対値

* 2 エアロゾル生成係数 (VOC 単位排出量当たりのエアロゾル生成量)

3 . 塩素系溶剤の特徴

塩素系溶剤は、古くから洗浄用途を含む様々な産業分野で使用されてきている溶剤です。以下に塩素系溶剤の洗浄剤としての特徴をまとめます。

3.1 洗浄剤の分類

洗浄剤は大別すると水系、準水系、非水系の三つに分類され、非水系に炭化水素系、アルコール系、

ハロゲン系などがあり、更にハロゲン系には塩素系、臭素系、フッ素系があります。

洗浄剤の分類

| 大分類 | 中分類 | 小分類 | 内 容 | 具 体 例 | |
|-----|------------|--------|-------------------------|---------------------|--------------|
| 水 系 | | 水 | 水又は界面活性剤等を添加した水 | 純水、超純水 | |
| | | 機 能 水 | | オゾン水、水素水 | |
| | | 界面活性剤 | | 中性洗浄剤 | |
| 準水系 | グリコールエーテル系 | | 有機溶剤に水を添加して引火性を無くしたもの | エチレングリコールモノアルキルエーテル | |
| | そ の 他 | | | n-メチルピロリドン | |
| 非水系 | 炭化水素系 | パラフィン系 | 有機系溶剤又は有機溶剤に安定剤等を添加したもの | n-ヘキサン | |
| | | ナフテン系 | | シクロヘキサン | |
| | | 芳香族系 | | トルエン | |
| | アルコ ール 系 | | | IPA | |
| | ハロゲン系 | 塩 素 系 | | | トリクロロエチレン |
| | | | | | テトラクロロエチレン |
| | | 臭 素 系 | | | 塩化メチレン |
| | | | | | n-プロピルブロマイド |
| | フッ素系 | | | | HCFC-225 |
| | | | | | HFC-43-10mee |
| | | | HFE-449s1 | | |
| | | | (HFE-7100) | | |

3.2 洗浄剤に要求される特性

洗浄剤の特性には以下の三つの「優」が求められます。

- 洗浄性に優れる
- 環境に優しい
- コストに優れる

各種洗浄剤の一般的特性評価は下記の通りで、洗浄プロセスを含めた目的に合致するバランスの取れた洗浄剤の選択が必要になります。

各種洗浄剤の一般特性評価

| 特性 \ 洗浄剤 | 塩素系 | 臭素系 | フッ素系 | アルコール系 | 炭化水素系 | 準水系 | 水系 |
|----------|-----|-----|-----------------|--------|-------|-----|----|
| 脱脂力 | | | | × | | | |
| 浸透力 | | | | | | | × |
| 乾燥性 | | | | | | × | × |
| 防錆力 | | | | × | | × | × |
| 引火性 | | | | × | × | | |
| 再生回収 | | | | | | × | × |
| オゾン層破壊 | | | × ^{*1} | | | | |
| オゾン生成能 | | | | | × | | |
| 有害性 | × | × | | | | | |
| 保管規制 | | | | × | × | | |
| 価格 | | | × | | | | |
| 設備コスト | | | | × | | × | × |
| ランニングコスト | | | | | | | |
| 廃水処理 | | | | | | × | × |

* 1 HCFCのみ、HFC、HFEは

3.3 塩素系溶剤の特徴

塩素系溶剤は先の三つの要求特性に対し、非常にバランスのとれた、優れた洗浄剤といえます。

洗浄力に優れる

洗浄力の指標とされるカウリブタノール (KB) 値が高く洗浄力に優れています。

不燃性である

引火点がなく、通常の使用条件下では不燃性です。

比熱、蒸発潜熱が小さい

比熱、蒸発潜熱が小さく、洗浄・回収エネルギーが少なくて済みます。

廃液の回収が容易である

防爆など特別な装置を必要とせず容易に蒸留・分離回収が可能です。

洗浄システムのエネルギーコストが低く、また、温暖化影響が小さい

被洗浄物の種類や洗浄条件等による違いはあるものの、バッチ式精密金属洗浄におけるエネルギー使用量と温暖化影響度を比較した場合、塩素系溶剤による洗浄は、水系や準水系での洗浄に比べ共に半分程度の値となり、環境負荷が低い、つまり環境に優しい洗浄剤と言えます。

各種洗浄剤の特性値比較

| | KB 値 | 引火点 (タケ密封式) | 沸点 | 比熱 kcal/kg | 蒸発潜熱 kcal/kg | 蒸発熱量 ^{*1} kcal/kg | 洗浄 エネルギー ^{*2} kWh/hr | 温暖化影響 ^{*3} kg-CO ₂ /t-Metal |
|-------------|------|----------------|-----|---------------|-----------------|-------------------------------|-------------------------------------|--|
| トリクロロエチレン | 130 | なし | 87 | 0.22 | 57.2 | 72 | 7.8 | 58.9 |
| テトラクロロエチレン | 90 | なし | 121 | 0.205 | 50.0 | 71 | 8.4 | 64.1 |
| 塩化メチレン | 136 | なし | 40 | 0.28 | 78.7 | 84 | 10.1 | 76.3 |
| n-プロピルブロマイド | 125 | なし | 71 | 0.27 | 58.8 | 73 | - | - |
| HCFC-225 | 31 | なし | 54 | 0.24 | 34.6 | 43 | - | 182.1 |
| トルエン | 105 | 4.4 | 111 | 0.25 | 86.1 | 109 | - | - |
| IPA | - | 12 | 82 | 0.61 | 164.9 | 203 | - | 110.6 |
| 準水系 | - | なし | - | - | - | - | 19.5 | 144.8 |
| 水系 | - | なし | 100 | 1.00 | 538.9 | 619 | 17.4 | 115.5 |

*1 1kg の洗浄剤を液温 20 から蒸発させるに必要な熱量

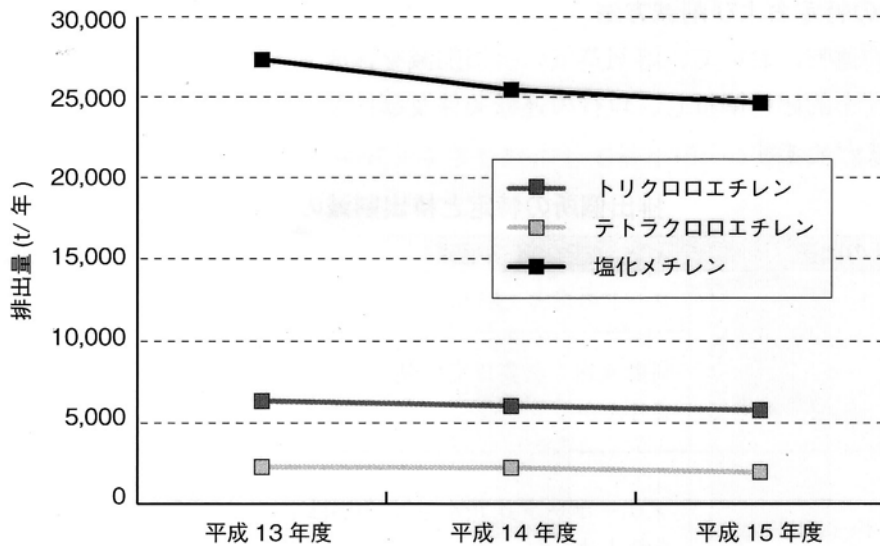
*2 洗浄時の電気エネルギー使用量

*3 全洗浄プロセスに於ける温暖化影響を炭酸ガス発生量で評価

(Arthur D. Little, Inc., Update on Comparison of Global Warning Implications of Cleaning Technologies Using a Systems Approach, October 25, 1994 等より引用)

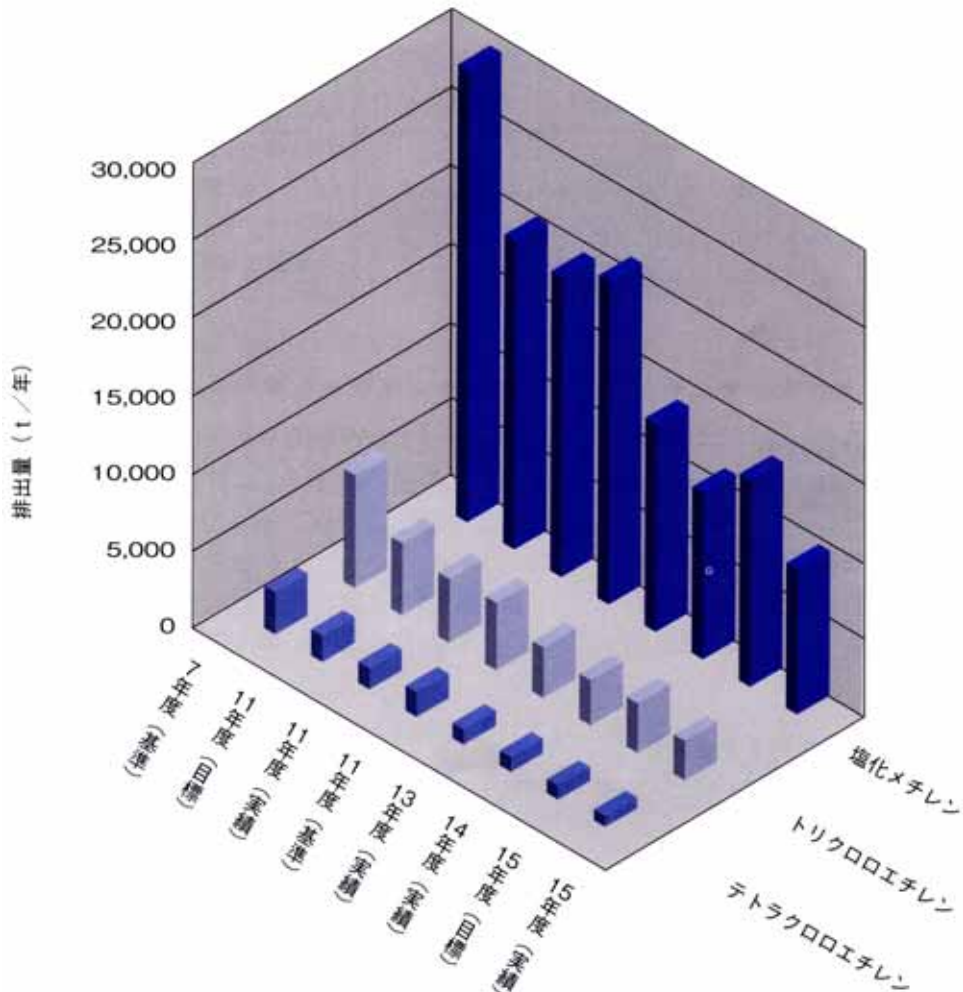
4 . 排出量削減について

塩素系溶剤の環境中 (大気) への排出量は、有害大気汚染物質の自主管理による環境負荷低減対策など各方面の努力と協力により年々減少していることが、PRTR 法 (特定化学物質の環境への排出量の把握等及び管理の改善の促進に関する法律) に基づく届出排出量及び自主管理対策に基づく排出量の推移からも、次図のとおり確認できます。



塩素系溶剤の大気への排出量の推移 (PRTR法)

| 対象物質 | 平成9年度～平成11年度 | | | | | 平成13年度～平成15年度 | | | | | |
|------------|--------------|--------------|-----|--------------|-----|---------------|--------------|--------------|--------------|--------------|-----|
| | 7年度 (基準) | 11年度 (目標) | 増減率 | 11年度 (実績) | 増減率 | 11年度 (基準) | 13年度 (基準) | 14年度 (基準) | 15年度 (目標) | 15年度 (実績) | 増減率 |
| | t/年 | t/年 | % | t/年 | % | t/年 | t/年 | t/年 | t/年 | t/年 | % |
| トリクロロエチレン | 7,178 | 4,619 | 36 | 4,094 | 43 | 4,310 | 3,213 | 2,878 | 3,170 | 2,519 | 26 |
| テトラクロロエチレン | 2,714 | 1,684 | 38 | 1,353 | 50 | 1,572 | 970 | 948 | 886 | 702 | 44 |
| 塩化メチレン | 28,951 | 19,798 | 32 | 19,221 | 34 | 20,709 | 13,300 | 10,617 | 13,185 | 9,279 | 36 |



塩素系溶剤の大気への排出量の推移 (有害大気汚染物質排出自主管理)

4.1 発生個所の特定および削減方法

溶剤洗浄装置の運転において、溶剤蒸気の排出削減を達成するためには、設置されている洗浄装置の構造、性能などを的確に解析し、現行の運転条件及び作業内容を見直すことが必要です。以下にその具体的事例をまとめます。

排出個所の特定と排出削減の方法

| No. | ロスの因子 | 着目点 | 削減方法 |
|-----|------------|--------------------------|--|
| 1 | 排気装置 | フードの形式:側方外付け式ですか | 囲い式フードに変更 |
| | | 制御風速:必要以上に吸い込んでいませんか | 囲い式:0.4m/sec |
| | | | 側方外付け式:0.5m/sec |
| 2 | フリーボード比 | フリーボード比が小さく(0.5以下)ありませんか | フリーボード比1.0以上に槽壁を嵩上げする。 冷却コイルによる冷却をフリーボードの高さいっぱいまで行う。 |
| 3 | 溶剤蒸気の拡散・溢出 | 被洗浄物の液切り乾燥(ドゥエル方法) | 蒸気洗浄終了後、洗浄物を一気に洗浄槽の外に引上げていませんか |
| 4 | | 冷却水温度 | 水温あるいは蒸気レベルが高くなっていませんか |
| 5 | | 洗浄物による液持ち出し | 被洗浄物が汲み出し形状になっていませんか |
| 6 | | 洗浄物の移動速度 | 移動速度が速く、蒸気層を乱していませんか |
| 7 | 作業手順 | 起動・停止の手順は間違っていますか | 起動時:冷却水ON 蓋開 ヒーターON (定常状態確認) 稼動 停止時:ヒーターOFF 蓋閉 (蒸気槽温度常温確認) 冷却水OFF |

ドゥエル:蒸気層上での放置乾燥

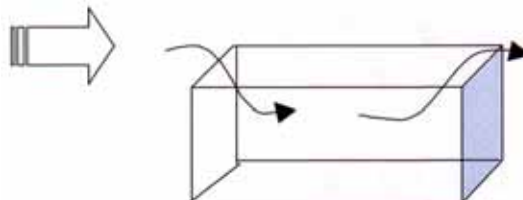
4.2 簡単にできるロス削減対策

ロスはちょっとした工夫で減らせます!

(1) 風は(ロスの)大敵

洗浄機に風(自然風,暖冷房)が当たっていませんか?(槽内に風が舞い込み、溶剤蒸気が拡散する)

風向きを変える
洗浄機をビニールシートで囲う

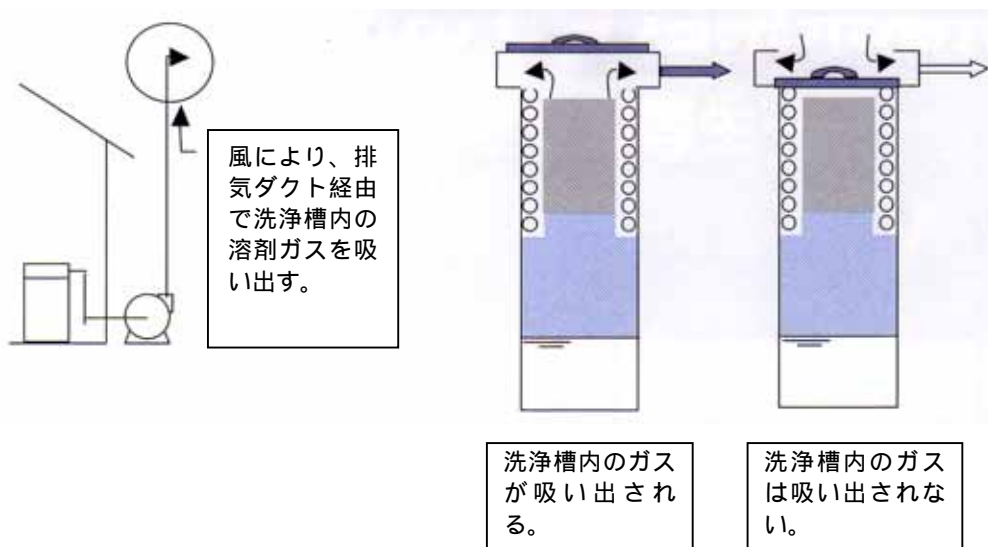


(2) 蓋による槽内ガスの吸出し防止

蓋の位置は適正ですか？

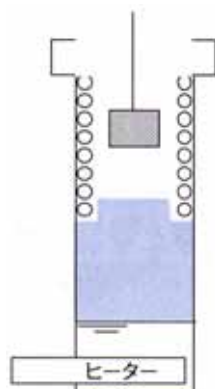
局所排気の吸込み口が蓋の下に有りませんか？

(屋外で風が吹いていると、排気ダクトを經由して洗浄槽内の溶剤ガスを吸い出される)



(3) 被洗浄物（ワーク）取り出し前の一休み（一時停止の励行）

蒸気洗浄後、一気にワークを取出していませんか？



蒸気洗浄後、洗浄物を蒸気面より 5~10cm 上端の位置に一旦停止し、附着している溶剤を揮発させ、周囲の冷却コイルで凝縮回収する。

塩素系溶剤は長年にわたって使用されている経済的で、不燃性の、リサイクル性にすぐれる溶剤です。塩素系溶剤による洗浄の代替として多くの溶剤、組成物及びシステムが提案されていますが、それらにはエネルギー消費量が多くなる、処理しなければならぬ大量の汚染水が発生する、可燃性である、或いは環境及び健康影響が未だ十分に評価されていない等の問題があります。特に現在、喫緊の対策が急がれている地球温暖化の問題については、塩素系溶剤を使用することで、エネルギーが節約され温暖化対策に貢献できると考えます。

ともすれば、有害性（ハザード）のみが議論されていますが、適正に使用することで環境及び健康への影響を抑制できます。設備投資及びランニングコスト、使用に伴うリスク等あらゆる面を考慮すれば塩素系溶剤がバランスのとれた、優れた溶剤であることがお解り頂けると信じます。

クロロカーボン衛生協会では、他の溶剤には代え難い特徴を有する塩素系溶剤を末永くご愛用いただくために、各種法規制に則った適正な使用と管理方法の普及、ひいては環境汚染の防止を積極的に推進しております。これは、当協会の社会的責務と考えており、関係業界団体、需要家のご理解とご協力を得て、当該責務を果たして行きたいと念じております。