

## 論文

## 小規模印刷工場および塗装工場における VOC 排出の実態調査

水越 厚史<sup>\*1)</sup> 野口 美由貴<sup>\*2)</sup> 倪 悦勇<sup>\*3)</sup> 柳沢 幸雄<sup>\*2)</sup>

## Field survey of VOC emissions in small-scale printing and paint factories

Atsushi Mizukoshi<sup>\*1)</sup>, Miyuki Noguchi<sup>\*2)</sup>, Yueyong Ni<sup>\*3)</sup>, Yukio Yanagisawa<sup>\*2)</sup>

In Air Pollution Control Act revised in 2004, voluntary effort of small and medium-sized factories out of the regulation is a key to VOC emission reductions. Thus the development of VOC treatment devices which can be introduced by employers of small and medium-sized factories is necessary. In this study, to get information for developing effective treatment devices we conducted field surveys of VOC emissions in small-scale printing and paint factories. VOC and carbonyl compound concentrations in printing booths, painting booths, drying ovens and each duct were measured by GC/MS and HPLC. As a result, it was suggested that many kinds of VOC other than VOC components consisting of ink and paint were emitted by chemical reaction in operation processes or from solvents used in other processes. In addition, VOC concentrations and compositions varied according to the operation process. It can be concluded that treatability of various VOC is important in the case of developing effective treatment devices

キーワード：VOC，印刷工場，塗装工場

Keywords：VOC, printing factory, paint factory

## 1. まえがき

2004年の大気汚染防止法の改正<sup>(1)</sup>に伴い、VOCの排出削減に注目が集まっている。これは、大規模事業所に対する法規制と中小規模事業所の自主的取り組みの組み合わせによる効率的な排出削減を目指したもので、規制対象外の中小規模事業所での削減が鍵となっている<sup>(2)</sup>。そのため、東京都地域結集型研究開発プログラムでは中小規模の塗装工場や印刷工場を対象とし、中小事業者にも導入可能なVOC処理装置の開発を行っている<sup>(3)</sup>。これらの工場では多様なVOCが使用され、作業工程によっても濃度や組成が変化すると考えられる。したがって、適切に処理できる装置を開発するためには、排出されるVOCの実態を把握することが重要であるが、このような報告例はあまりない<sup>(4)</sup>。そこで本論文では、小規模の印刷工場1ヶ所と塗装工場2ヶ所においてVOCとカルボニル化合物の測定を行い、処理装置の開発に必要な知見をまとめた。

## 2. 調査概要

2.1 印刷工場 対象とした印刷工場は、東京都内の住宅および店舗が密集した地域に立地している。UV硬化型インキを使用して、紙や特殊原反へのオフセット印刷および

UV表面加工を行っている。印刷工程における排出ガスは、活性炭フィルターとイオン化フィルターを経て排気されている。印刷機稼働時に、印刷ブースの印刷箇所とUV照射ブース、排気ダクトの活性炭フィルターとイオン化フィルターの前後でVOCとカルボニル化合物を捕集した(図1)。VOCはポンプ(pocket pump: SKC製)を用いて100 ml/minで30分間、ATDチューブ(Perkinelmer製、吸着剤Tenax TA; 100 mg + Carboxen 1000; 70 mg: Supelco製)およびCharcoalチューブ(SIBATA製)に捕集した。カルボニル化合物はポンプ(Air Check 2000: SKC製)を用いて1 l/minで30分間、DNPHカートリッジ(Waters製)に捕集した。

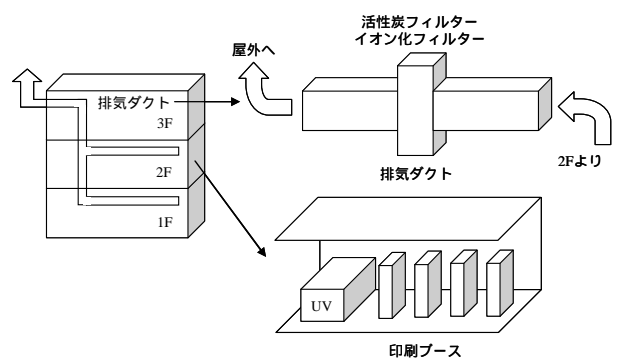


図1. 印刷工場の測定位置

印刷箇所 UV照射ブース フィルター前 フィルター後

\*1) 地域結集事業推進部

\*2) 東京大学大学院新領域創成科学研究科

\*3) 船井電機株式会社

2.2 塗装工場 A 塗装工場 A は東京都内の住宅地であり、川に面して立地している。手吹ガンにより金属製品への塗装を行っている。主な塗料としてエポキシ樹脂系プライマー、メラミンアルキッド樹脂系上塗塗料を用い、溶剤として塗料用シンナーと洗浄用シンナーを使用している。塗装および乾燥作業時に、塗装ブースと乾燥炉の排気ダクトで VOC とカルボニル化合物を捕集した(図 2)。捕集方法は印刷工場と同様である。ただし Charcoal チューブの捕集時間は 60 分間とした。また、塗装工程で使用された塗料および溶剤を密閉式容器に採取した。同時に PID モニタ (miniRAE, RAE systems 製) で各ダクトの作業時の TVOC 濃度変化を記録した。

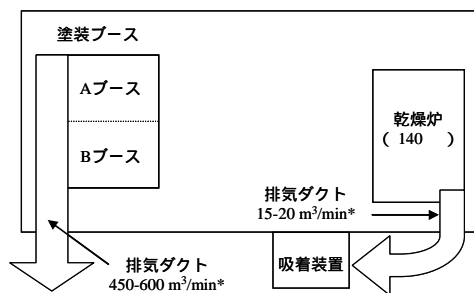


図 2. 塗装工場 A の平面図および測定位置 (\*排気量)

2.3 塗装工場 B 塗装工場 B は埼玉県内の住宅地であり、川に面して立地している。ロボット塗装と手吹塗装によりプラスチック製品への塗装を行っている。塗装にはアクリルウレタン樹脂系塗料とその硬化剤を用い、溶剤として塗料用シンナーと洗浄用シンナーを使用している。1 階と 3 階にそれぞれ塗装ブースと乾燥炉があり、塗装および乾燥工程における排出ガスは 3 階のダクトから別々に排気されている(図 3)。3 階での塗装および乾燥作業時に、両排気ダクトで VOC とカルボニル化合物を捕集した。また、塗装ブース(1 階 1 箇所, 3 階 3 箇所)においても塗装作業時に捕集を行った。捕集方法は印刷工場と同様である。ただし Charcoal チューブと DNPH カートリッジの捕集時間は 60 分間とした。

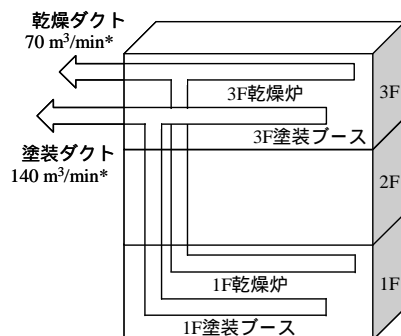


図 3. 塗装工場 B の測定位置 (\*1 基あたりの排気量)

2.4 分析方法 ATD チューブは加熱脱着し、GC/MS で分析した。Charcoal チューブは二硫化炭素 1 ml で抽出し、GC/MS で分析した。DNPH カートリッジはアセトニトリル 10 ml で抽出し、HPLC で分析した。また、採取した塗料等は 25℃ で保管した後、ヘッドスペースガス 10 μl を GC/MS に導入し、分析した。分析条件の詳細を表 1 に示す。

表 1. 各サンプルの分析条件

ATDチューブ	
Desorption instrument	ATD650 TurboMatrix (Perkin Elemer)
Primary desorption	300°C, 15 min
Secondary desorption	5°C 40°C/min 300°C
GC/MS	HP6890/HP5973N (HewlettPackard)
Column	HP-1 (60 m×0.25 mm×0.25 μm)
Carrier gas	He (1 ml/min)
Column temperature	40°C (4 min) 7°C/min 280°C (4 min)
Charcoalチューブ・塗料等	
GC/MS	HP6890/HP5973N (HewlettPackard)
Column	HP-5MS (30 m×0.25 mm×0.25 μm)
Carrier gas	He (1 ml/min)
Column temperature	40°C(4 min) 7°C/min 280°C(4 min)
DNPHカートリッジ	
HPLC	HP1100 (HewlettPackard)
Column	Supelco Discovery ® RP Amide C16 (250 mm×4.6 mm, 5 μm)
Mobile phase	CH <sub>3</sub> CN: H <sub>2</sub> O=65%: 35%
Flow rate	1.0 ml/min
Injection volume	20 μl
Column temperature	35°C
Detector	Diode Array Dector (360 nm)

### 3. 結果

3.1 印刷工場 各測定点における VOC (Charcoal チューブ) とカルボニル化合物の濃度を表 2 に示す。印刷工程においては、1-プロパノールの濃度が最も高く、トルエンなど PRTR で定められている物質については低い濃度であった。一方、印刷箇所における GC/MS のクロマトグラム(ATD チューブ)を見ると(図 4)、表 2 以外にも様々な物質が検出され、なかでもアルキルベンゼン類の物質が多種類存在した。例として、トリエチルベンゼン、テトラメチルベンゼン、ジエチルベンゼン、1-エチル-3-メチルベンゼン、*p*-エチルトルエン、*p*-プロピルトルエン、1-メチル 3-プロピルベンゼン、シメン、3-エチル-*o*-キシレン、4-エチル-*o*-キシレン、5-エチル-*m*-キシレン、ナフタレンなどが挙げられる。UV 硬化型インキは VOC 成分の量が少なく (MSDS によると 1% 未満)、上記の VOC の発生源とは考えづらい。印刷工程に印刷機の洗浄も行われ、洗浄剤として MSDS によるとアルコール系溶剤 (60%) と芳香族系溶剤 (40%) を含む溶剤を使用していたため、上記の 1-プロパノールやアルキルベンゼン系の VOC は洗浄剤成分の可能性がある。このように印刷以外の作業も VOC の排出に影響することが示唆された。

表2. 印刷工場のVOCとカルボニル化合物の濃度(μg/m<sup>3</sup>)

物質名	印刷ブース		排気ダクト	
	印刷箇所	UV照射ブース	フィルター前	フィルター後
Toluene	100	110	70	70
1-Propanol*	23000	33000	14000	19000
Formaldehyde	40	56	260	190
Acetaldehyde	17	83	140	98
Acetone	N.D.**	270	140	44
Propionaldehyde	120	100	370	290
Butylaldehyde	23	14	11	11
Benzaldehyde	17	18	11	7

\*ATD-GC/MSによるIPA換算値

\*\*検出されず

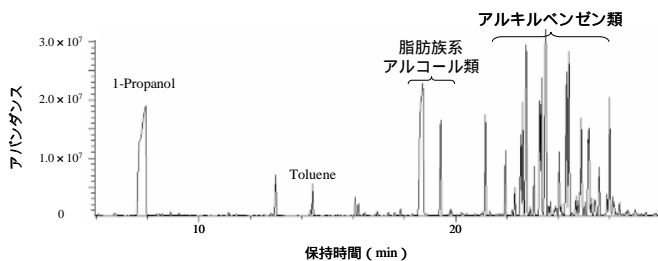


図4. 印刷箇所のGC/MSのTICクロマトグラム  
一つのピークが少なくとも一つの物質の存在を示す

表2をみると、排気ダクト内( )では印刷ブース( )と比較してほとんどの物質の濃度は低いですが、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒドは高い濃度を示していた。これらのアルデヒド類は、ダクト内でVOCがUV照射のために発生したオゾンによって酸化あるいは酸化分解され生成した可能性がある<sup>(5)</sup>。アルデヒド類などの含酸素物質は低濃度でも悪臭となることがあるため<sup>(6)</sup>、外気に放出する際には注意が必要である。また、排気ダクトのフィルター前とフィルター後の濃度には大きな差が見られず、活性炭フィルターによる除去が難しい状況であることがわかった。

3.2 塗装工場 A 塗装工場 A の塗装および乾燥ダクトにおける VOC (Charcoal チューブ) とカルボニル化合物の濃度を図5に示す。塗装ダクトでは溶剤成分のトルエン、エチルベンゼン、キシレンのほか、ホルムアルデヒド、アセトンなどのカルボニル化合物が検出された。また、乾燥ダクトのトルエン、エチルベンゼン、キシレン、ホルムアルデヒドの濃度は塗装ダクト濃度の5倍以上であり、塗装ダクトでは検出されなかった成分(酢酸エチル、スチレン、1,2,4-トリメチルベンゼン)が検出された。さらに、GC/MSのクロマトグラム(ATD チューブ)から各ダクトにおける微量成分を同定したところ、塗装ダクトではイソプロパノール、ジクロロメタン、メチルエチルケトン、酢酸ブチル、

1-ブタノール、イソブタノール、乾燥ダクトではギ酸、メチルエチルケトン、酢酸ブチル、イソブタノール、アルキルベンゼン類など多種類の物質が検出された。

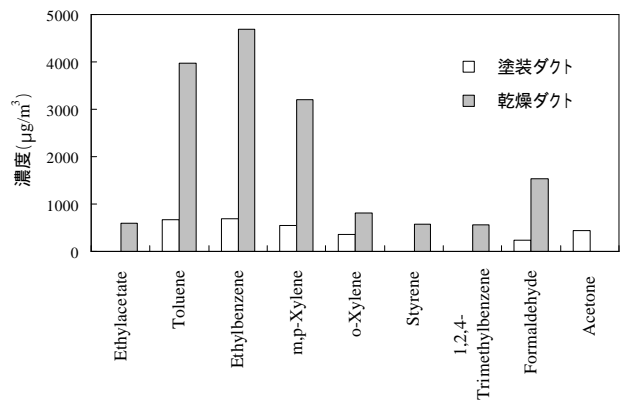


図5. 塗装工場 A の塗装・乾燥ダクトにおける VOC とカルボニル化合物の濃度

一方、使用されていた塗料および溶剤のヘッドスペースガス中には、1-ブタノール、イソブタノール、トルエン、エチルベンゼン、*m,p*-キシレン、酢酸エチル、酢酸ブチル、アセトン、MIBK、トリメチルベンゼンなどが検出された。塗装および乾燥ダクトで検出された上記のVOCには、塗料および溶剤のヘッドスペースガスに含まれない物質が存在した。これらの物質は塗料や溶剤以外の発生源から放散しているか、塗装や乾燥工程における反応生成物の可能性が考えられる。

PID モニタによる各ダクトのTVOC濃度変化を図6に示す。塗装ダクトでは塗装作業内容(塗装ガン使用)による大きな濃度変動は見られなかったが、濃度レベルは作業開始から徐々に上昇した。一方、乾燥ダクトでは加熱(140 )開始から濃度が上昇し、終了後はすみやかに減少して乾燥前の濃度レベルに戻ることがわかった。

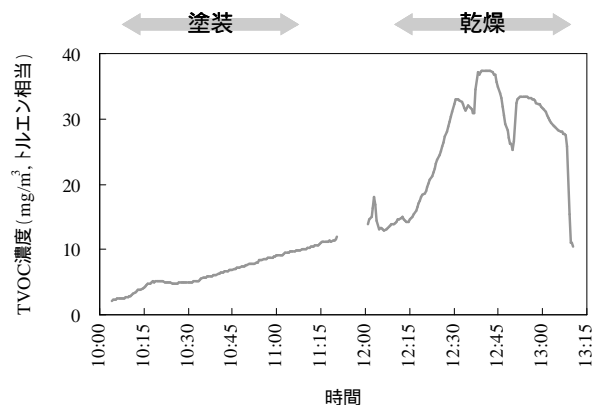


図6. 塗装および乾燥ダクトにおけるTVOC濃度変化

3.3 塗装工場 B 塗装工場 B の塗装および乾燥ダクトでの VOC (Charcoal チューブ) とカルボニル化合物の濃度を図 7 に示す。両ダクトとも芳香族を主とする多種類の VOC が検出された。工場 A とは異なり、乾燥ダクトでは塗装ダクトより濃度が低い物質が多かった。一方、アセトアルデヒドやアセトンは塗装時よりも乾燥時の濃度が高かった。これは、乾燥によって塗料から発生した可能性が考えられるが、一般環境レベルの濃度であり (アセトアルデヒド  $24 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , アセトン  $90 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ), 塗料成分以外の発生源の影響も考えられる。

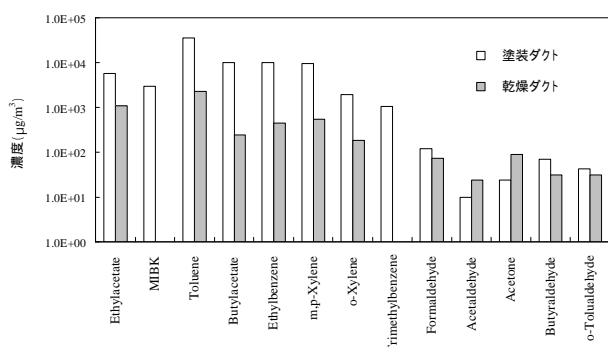


図 7. 塗装工場 B の塗装および乾燥ダクトにおける VOC とカルボニル化合物の濃度

表 3 に VOC (Charcoal チューブ) およびカルボニル化合物の濃度割合を示す。塗装ブースでも多種類の VOC が検出されたが、ブースごとにその組成は異なり一定の傾向はみられなかった。これは、使用する塗料によって発生する VOC が異なったからと考えられる。

表 3. 塗装工場 B の VOC とカルボニル化合物濃度割合 (%)

物質名	1F	3F	3F	3F
	塗装ブース	塗装ブース1	塗装ブース2	塗装ブース3
Ethylacetate	1.3	16.0	24.6	10.8
MIBK	8.5	10.8	1.1	8.3
Toluene	52.5	72.5	52.8	36.2
Butylacetate	<1.0	<1.0	6.8	11.5
Ethylbenzene	13.5	<1.0	6.3	15.3
m,p-Xylene	13.7	<1.0	5.9	13.6
o-Xylene	2.7	<1.0	<1.0	2.6
Trimethylbenzene	<1.0	<1.0	<1.0	<1.0
Formaldehyde	<1.0	<1.0	<1.0	<1.0
Acetaldehyde	<1.0	<1.0	<1.0	<1.0
Acetone	1.1	<1.0	<1.0	<1.0
Butyraldehyde	6.0	<1.0	<1.0	<1.0
o-Tolualdehyde	<1.0	<1.0	1.8	<1.0

#### 4. まとめ

小規模の印刷工場と塗装工場において VOC の排出の実態調査を行った。印刷工場では様々な物質が検出され、印刷機の洗浄作業による VOC の排出や UV 照射のために発生したオゾンとの酸化反応による含酸素物質の生成の可能性が示唆された。一方、塗装工場においても塗料成分に検出されない物質が塗装や乾燥ダクトで検出され、塗装や乾燥工程において VOC が生成している可能性が考えられた。また、塗装工程ではブースによって VOC 組成が異なり、使用している塗料の違いが影響していると考えられた。以上のことから印刷工場や塗装工場では、印刷や塗装に使用されるインキや塗料を構成する VOC 成分以外にも多様な VOC が排出されること、作業内容によって排出される VOC の濃度や組成が変わることが明らかとなった。したがって、VOC 処理装置の開発においては多種類の VOC を処理できることが重要であり、導入にあたっては濃度や組成に応じた処理技術を備えていることが望ましいといえる。

#### 謝辞

本研究は、NEDO プロジェクト「有害化学物質リスク削減基盤技術研究開発」「直接加熱式 VOC 吸着回収装置の研究開発」および(独)科学技術振興機構 (JST) 東京都地域結集型研究開発プログラム「都市の安全・安心を支える環境浄化技術開発」のもとで実施された。深く感謝申し上げます。

(平成 21 年 7 月 7 日受付, 平成 21 年 9 月 25 日再受付)

#### 文 献

- (1) 環境省: 「大気汚染防止法の一部を改正する法律案」の閣議決定について (2004-03-08)  
<http://www.env.go.jp/press/press.php?serial=4763> (参照 2009-08-20)
- (2) 中央環境審議会専門委員会: 「揮発性有機化合物の排出抑制に係る自主的取組のあり方について」(2006-08-14)  
<http://www.env.go.jp/press/press.php?serial=7055> (参照 2009-08-20)
- (3) 東京都地域結集型研究開発プログラム: 「都市の安全・安心を支える環境浄化技術開発」(2009-06-23)  
<http://create.iri-tokyo.jp/about/index.html> (参照 2009-08-20)
- (4) 木下稔夫: 「小規模工業塗装工場における VOC 排出実態調査・研究」, 塗装工学, Vol.42, No.7 pp208-213 (2007)
- (5) Kagi N., Kawajiri D., Namiki N. and Fujii S.: "Aerosol formation of VOC by ozone in indoor air.", J. Environ. Eng., AIJ, No. 585, pp.35-39 (2004)
- (6) 永田好男, 竹内教文: 「三点比較式臭袋法による臭気物質の閾値測定結果」, 日本環境衛生センター所報, No.17 pp.77-89 (1990)