

揮発性有機化合物の排出抑制の必要性について 資料編

I	SPMとオキシダントの生成メカニズム	1
	【中央環境審議会揮発性有機化合物排出抑制制度検討会資料】	
1	総論	1
2	VOCから光化学オキシダントが生成する反応メカニズム	2
3	VOCから二次生成粒子が生成するメカニズム	4
4	VOC削減によるSPM・光化学オキシダントの改善効果	8
II	千葉県光化学スモッグ対策専門委員会	9
III	千葉県大気環境保全対策専門委員会	10
IV	公害防止協定及び炭化水素対策指導要綱による指導	11
1	対象物質	11
2	対象施設と排出防止対策	11
3	対策期間	11
4	千葉県炭化水素対策指導要綱対象地域	12
5	主な千葉県炭化水素対策指導要綱対象施設	13
V	条例によるVOC規制の概要	16
VI	大気汚染防止法規制対象となる揮発性有機化合物排出施設及び排出基準	18
VII	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【平成18年3月30日中央環境審議会大気環境部会揮発性有機化合物排出抑制専門委員会】	20
VIII	事業者等による揮発性有機化合物（VOC）の自主的取組促進のための指針 【平成17年7月8日経済産業省】	30
IX	自主行動計画に係るVOC排出量の推移 【平成18年12月13日経済産業省】	37

1 総論

揮発性有機化合物 (VOC) は、光化学オキシダント及び浮遊粒子状物質 (SPM) の二次生成粒子の原因物質とされている。このうち、光化学オキシダントは、大気中の VOC を含む有機化合物と窒素酸化物の混合系が、太陽光 (特に紫外線) 照射による反応を通じて生成する。また、SPM の二次生成粒子は、大気中の VOC が化学反応を起こしさらに反応生成物が凝縮すること等により生成する。また、窒素酸化物や硫黄酸化物からも二次生成粒子が生成するが、この反応にはオゾンが関与していることから、VOC の存在はこれら無機化合物由来の二次生成粒子の生成にも関与している (図 1)。

なお、二次生成粒子が生成するためには、VOC から生成した反応物の蒸気圧が低い必要があるため、通常、炭素数の多い VOC が関与するが、光化学オキシダントの生成には、ほとんど全ての VOC が関与する。

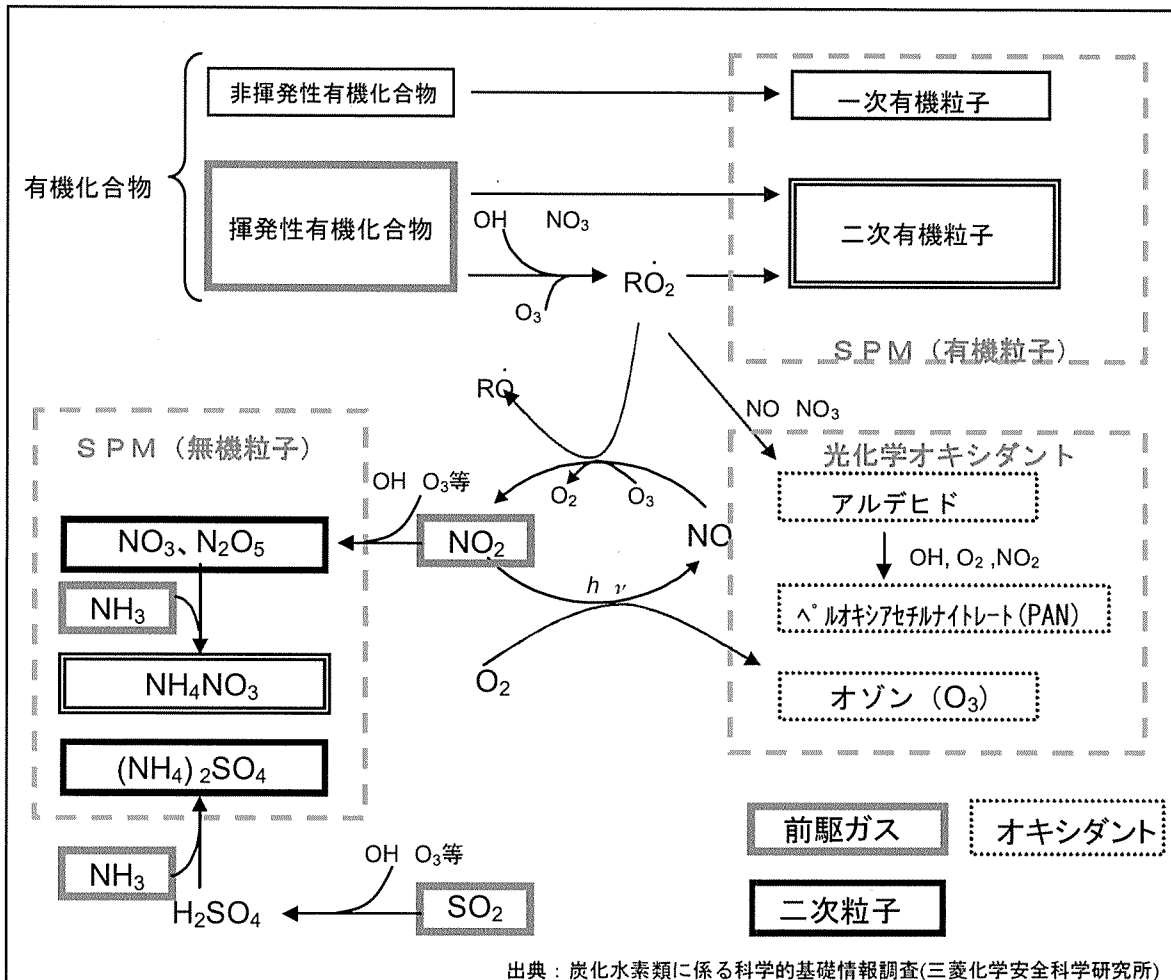


図 1 大気中の VOC 等の反応メカニズム

2 VOCから光化学オキシダントが生成する反応メカニズム

(1) 概要

光化学オキシダントとは、オゾン (O_3)、ペルオキシアセチルナイトレート (PAN、 $RC(O)O_2NO_2$)、アルデヒド (RCHO) 類のことであり、その大部分がオゾンである。これらは、大気中のVOCと窒素酸化物の混合系に太陽光 (特に紫外線) が照射することにより反応して生成する。

(2) VOCの光化学オキシダント生成過程への関与

① オゾン

二酸化窒素 (NO_2) は太陽光の照射を受けて一酸化窒素 (NO) と原子状酸素 (O) に分解する。生成したOは直ちに酸素 (O_2) と反応してオゾン (O_3) を生成する。その後、 O_3 はNOと反応して NO_2 と O_2 を生成する。大気中にVOCが存在しない場合は、これらの反応が平衡状態になるため、NO、 NO_2 及び O_3 はある一定濃度になる (図 2 (A))。

しかし大気中にVOCが存在する場合は、VOCがOHラジカルや O_3 等と反応してアルキルペルオキシラジカル (RO_2) を生成する。この RO_2 がNOと反応してアルコキシラジカル (RO) となる反応と、 O_3 がNOと反応して NO_2 となる反応が競合するため、図 2 (A)の平衡状態がずれて O_3 濃度が増加する (図 2 (B))。

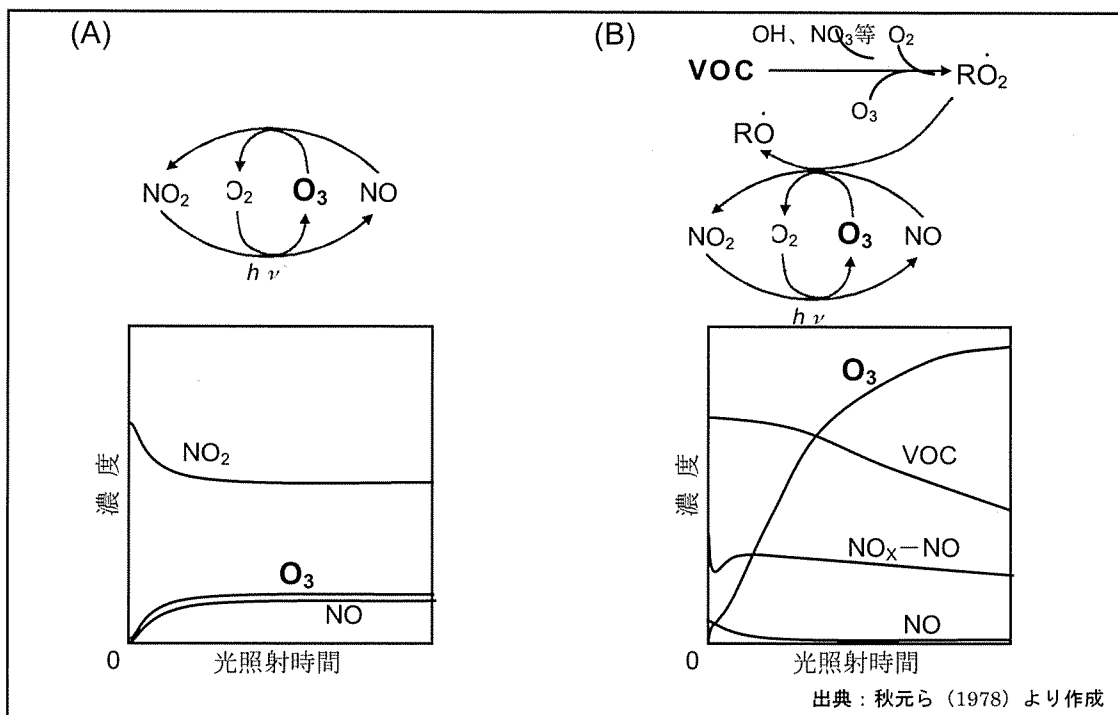


図2 オゾン生成へのVOCの関与

② アルデヒド

①で生成したアルキルペルオキシラジカル (RO_2) は、NO、 NO_3 、 RO_2 と反応してアルコキシラジカル (RO) を生成する。 RO は、分解反応によりアルデヒド (RCHO) 等を生成する (図 3 上段)。

③ ペルオキシアセチルナイトレート (PAN)

②で生成したアルデヒドは、OHラジカル等、 O_2 と反応してアシルペルオキシラジカル ($RC(O)\dot{O}_2$) を生成し、さらに NO_2 との反応によりペルオキシアセチルナイトレート (PAN、 $RC(O)OONO_2$) を生成する (図3 下段)。

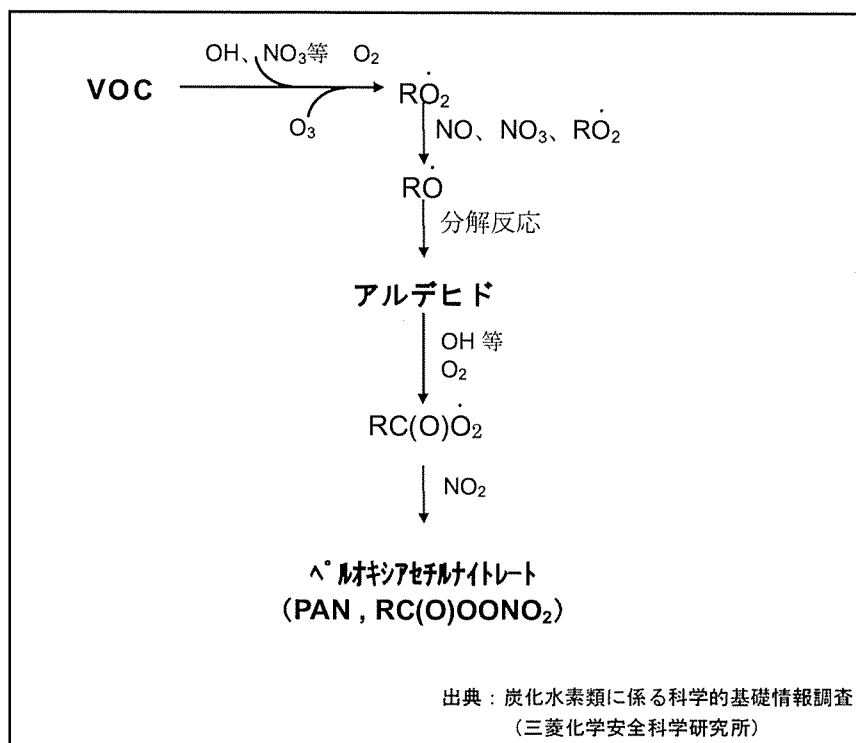


図3 アルデヒド、ペルオキシアセチルナイトレート (PAN) 生成への VOC の関与

3 VOCから二次生成粒子が生成する反応メカニズム

(1) 概要

大気中のVOCは、主に以下の過程を経て二次生成粒子を形成する(図4)。

- ① VOCが大気中でOHラジカル、オゾン等と化学反応を起こし揮発性の低い有機化合物を生成し、それらが自ら又は大気中にある既存の微小粒子上に凝縮して粒子を形成する場合
- ② VOC そのもの又は①の反応により生成した物質が既存の微小粒子に吸着又は吸収され、粒子上・粒子中で化学反応を起こしさらに揮発性の低い有機化合物を生成することにより粒子を形成する場合

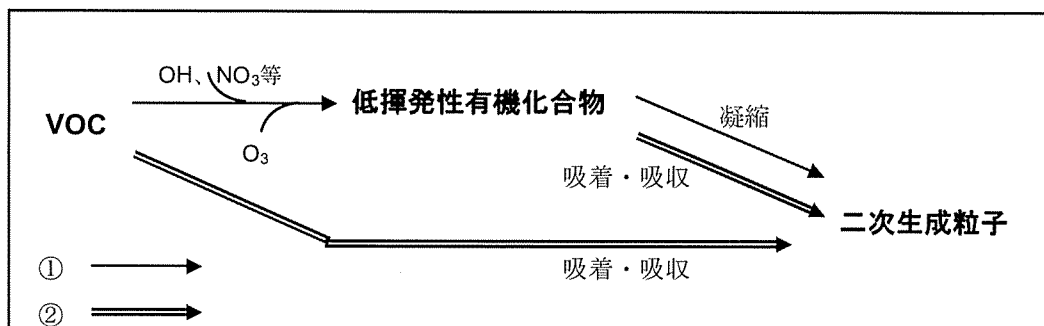
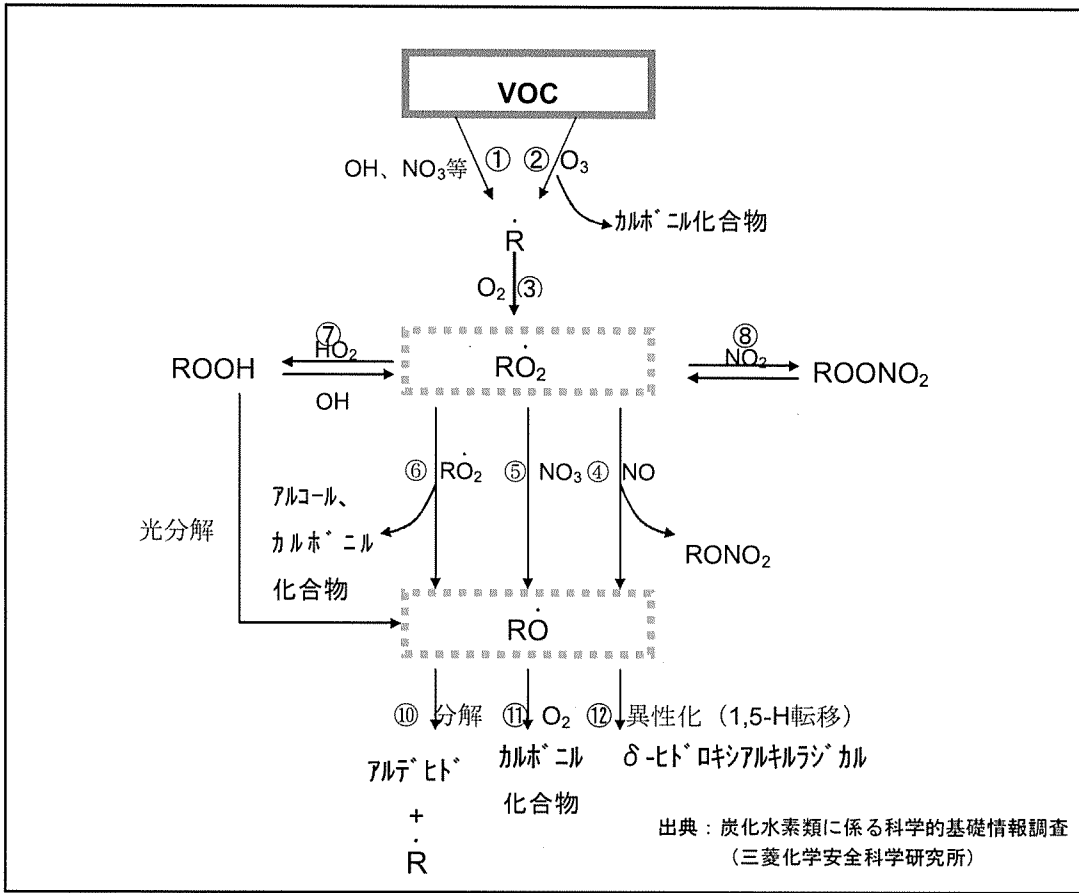


図4 VOCから二次生成粒子が生成するメカニズム

(2) 大気中での化学反応について(①前段の反応)

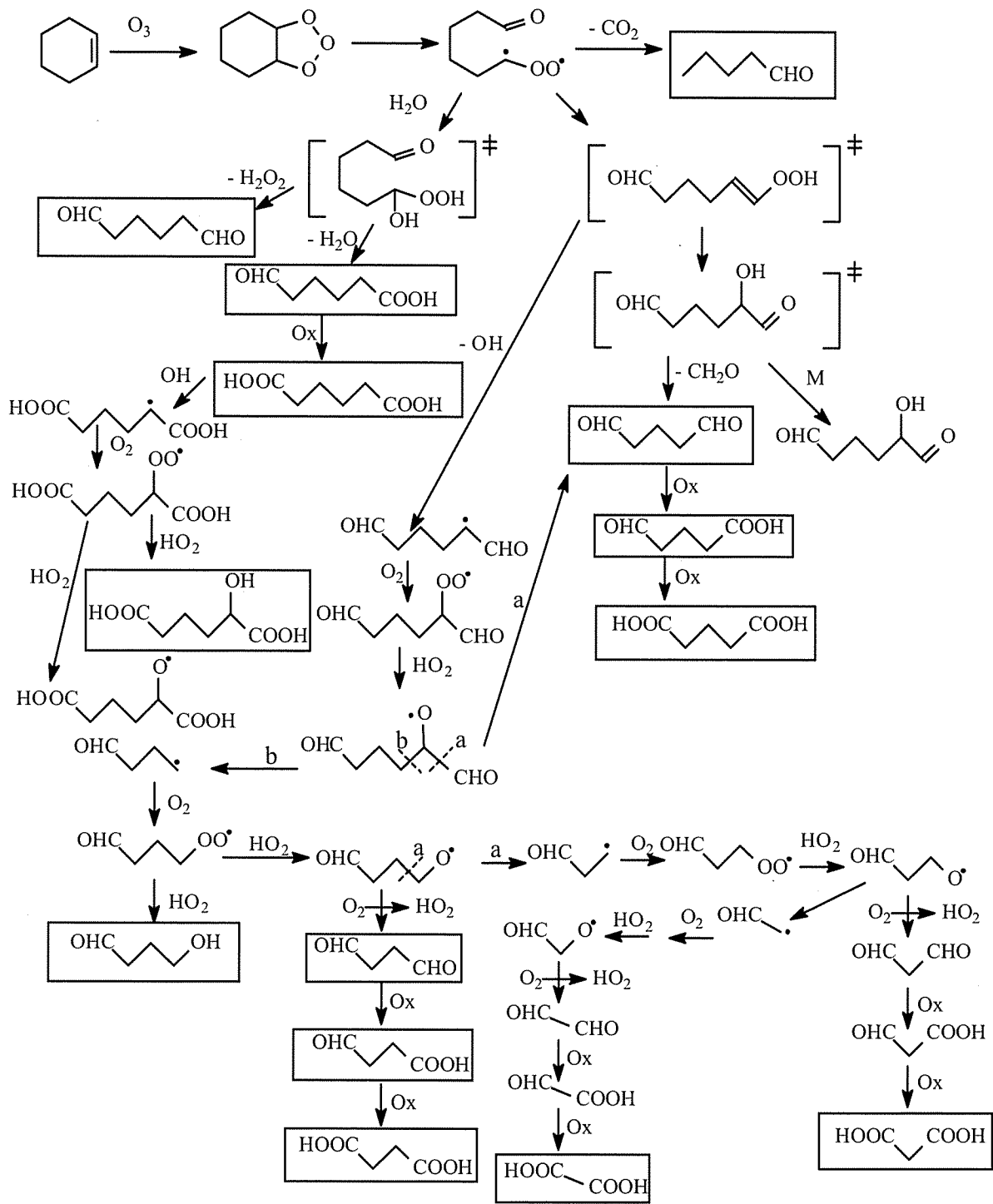
VOCは大気中でOHラジカル、オゾン等と反応しアルキルペルオキシラジカル(RO_2)を生成し、さらにNOや RO_2 等と反応することによりカルボニル化合物等を生成する(図5)。

VOCの大気中での化学反応の具体的な例として、シクロヘキセンの反応プロセスを示す(図6)。



反応	反応物	被反応物	生成物
①	VOC	OH ラジカル等	アルキルラジカル (\dot{R})
②	VOC (二重結合を持つもの)	O_3	カルボニル化合物、高エネルギービラジカル、 \dot{R} 等
③	\dot{R}	O_2	アルキルペルオキシラジカル ($\dot{R}O_2$)
④	$\dot{R}O_2$	NO	アルキルナイトレート ($RONO_2$) アルコキシラジカル ($\dot{R}O$)
⑤		NO_3 ラジカル	$\dot{R}O$
⑥		$\dot{R}O_2$	アルコール、カルボニル化合物 $\dot{R}O$
⑦	$\dot{R}O_2$	HO_2	ヒドロペルオキシド ($ROOH$)
⑧		NO_2	アルキルペルオキシナイトレート ($ROONO_2$)
⑨		光分解	$\dot{R}O$
⑩	$\dot{R}O$	分解	アルデヒド、 \dot{R}
⑪		O_2	カルボニル化合物
⑫		異性化	δ -ヒドロキシアルキルラジカル

図5 大気中での VOC の化学反応の例



(Kalberer, M.; Yu, J.; Cocker, D.R.; Flagan, R.C.; Seinfeld, J.H.: Aerosol Formation in the Cyclohexene-Ozone System, *Environ. Sci. Technol.* **34**, 4894-4901 (2000)より作成)

図6 大気中でのシクロヘキセンの反応の例

(3) 粒子化について (①後段及び②の反応)

① 凝縮

大気中においてある物質の分圧が飽和蒸気圧以上の場合、その物質は凝縮を起こす。VOCの大気中での化学反応の結果生成した反応生成物も、その蒸気圧が低い場合には、凝縮して二次生成粒子を生成する。

※凝縮：飽和蒸気の温度を下げ、又は温度を一定に保って圧縮するとき蒸気の一部が液化する現象。凝縮は普通空間に浮遊する微小なちりやイオンなどを核として液滴が生ずることによって始まる。これらの核となるべきものがない場合には、過飽和になることが多い。(理化学事典)

② 吸着・吸収

大気中の VOC や化学反応の結果生成した反応生成物は、大気中に浮遊している既存の粒子上へ吸着又は吸収される場合もある。吸着又は吸収された VOC 等は、粒子上(吸着)又は粒子中(吸収)で化学反応を起こし、反応前の物質より低い蒸気圧を持つ物質に変化するものもある。その結果、粒子上・粒子中の反応前物質(VOC)が減少するため、さらに大気中の VOC が粒子上・粒子中へ吸着・吸収を起こし、二次生成粒子を成長させる。

※吸着：気相又は液相中の物質が、その相と接触する他の相(液相や固相)との界面において、相の内部と異なる濃度で平衡に達する現象をいう。(理化学事典)

※吸収：ある物質が他の物質の内部にその界面をこえて取り込まれる現象。普通、分子、原子、イオンの形で溶解や化学反応によって取り込まれる場合をいう。なお、ある物質が他の物質の内部にまで取り込まれず、その界面付近にとどまっている場合には吸着という。(理化学事典)

4 VOC削減によるSPM・光化学オキシダントの改善効果

1. SPM環境基準達成率の改善効果

VOCを削減した場合の将来（平成22年度）における環境基準達成率の改善効果を推計するために、測定局ごとに、①VOC削減が無かった場合の将来の日平均値を推計し、②その結果にVOC削減時の改善効果を掛け合わせてVOC削減時の将来の日平均値を推計し、その値を用いて環境基準の達成・非達成の評価を行った。

表 VOC削減によるSPM環境基準達成率の改善効果（自動車NO_x・PM法対策地域）

VOC削減率		平成12年度	平成22年度				
		—	0%	20%減	30%減	40%減	50%減
環境基準達成率	一般局	81.1	92.6	94.9	95.5	95.7	95.7
	自排局	54.2	74.7	83.1	86.1	89.8	90.4
	合計	74.1	87.9	91.8	93.1	94.2	94.3

2. 光化学オキシダントの改善効果

平成12年度の光化学オキシダント注意報の発令状況が、VOCを削減した場合どの程度改善するかを推計した。

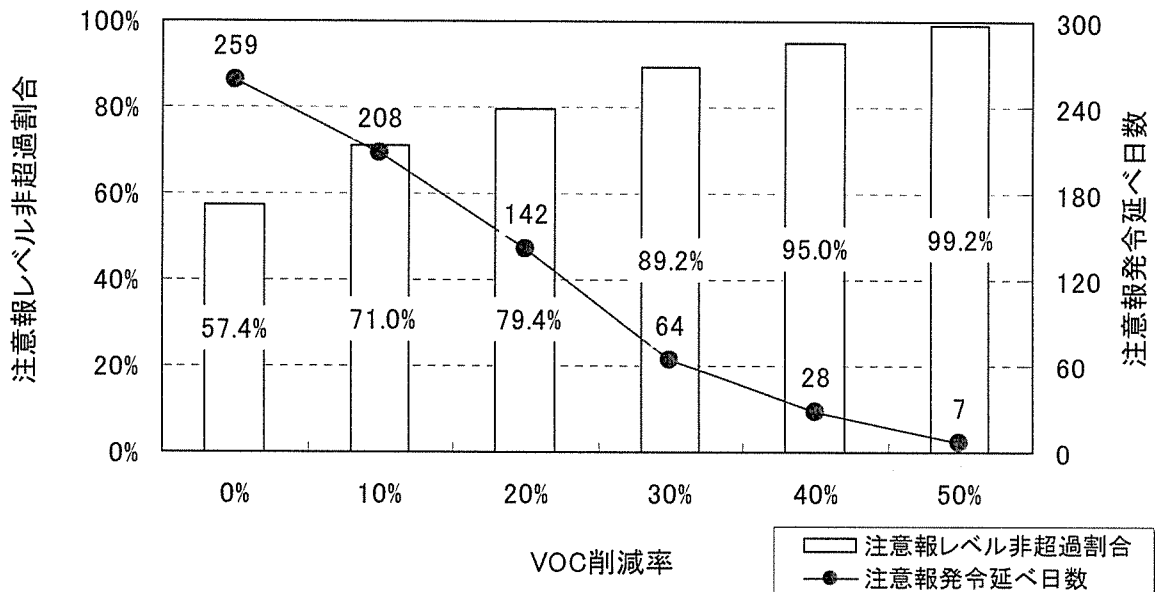


図 VOC削減による光化学オキシダント注意報レベル非超過割合の変化及び光化学オキシダント注意報発令延べ日数の変化

II 千葉県光化学スモッグ対策専門委員会

千葉県光化学スモッグ対策専門委員会は、光化学スモッグ防止発生源対策調査の主要部をなす炭化水素系物質の排出実態の把握、発生源対策のための光化学シミュレーション、炭化水素削減目標量の設定、削減指導方針の策定等について、調査時点で最も優れた調査とするために委員会を8回、さらに予測手法部会及び発生源対策部会を5回、それぞれ開催し検討を行った。

表2-1に光化学スモッグ対策専門委員会の検討事項を、表2-2に千葉県光化学スモッグ対策専門委員会名簿を示す。

表2-1 光化学スモッグ対策専門委員会の検討事項

部 会	検 討 事 項
予測手法部会	1 光化学スモッグの予測手法に関すること。 2 光化学スモッグの環境解析に関すること。 3 前各号に掲げるもののほか必要な事項
発生源対策部会	1 光化学スモッグの原因物質の排出量の把握に関すること。 2 光化学スモッグの原因物質の削減対策に関すること。 3 前各号に掲げるもののほか必要な事項

表2-2 千葉県光化学スモッグ対策専門委員会名簿

所属部会	氏 名	◎会長 ○部会長
		現職名 (当時)
予測手法部会	浅井 晃	千葉大学理学部教授
	阿部 史朗	科学技術庁放射線医学研究所環境衛生研究部 環境衛生第1研究室長
	◎鈴木 伸	千葉大学工学部教授
	森口 實	日本気象協会参与
	吉田 忠雄	東京大学工学部教授
発生源対策部会	小笠原 啓太郎	東洋インキ製造(株)環境改善対策本部長
	滝村 昭夫	日本塗料工業会調査部長
	○東畑 平一郎	中央大学理工学部教授
	北條 英光	東京工業大学工学部教授
	山岡 亜夫	千葉大学工学部教授

Ⅲ 千葉県大気環境保全対策専門委員会

千葉県大気環境保全対策専門委員会は、浮遊粒子状物質対策推進事業の主要部をなす浮遊粒子状物質の発生源別排出量の把握及び二次生成物質を盛り込んだシミュレーションモデル作成等について、調査時点で最も優れた調査とするために委員会を4回開催し検討を行った。

表3-1に千葉県大気環境保全対策専門委員会の検討事項を表3-2に千葉県大気環境保全対策専門委員会名簿を示す。

表3-1 千葉県大気環境保全対策専門委員会の検討事項

検 討 事 項	
1	窒素酸化物、光化学スモッグ、浮遊粒子状物質などの地域の大气環境問題への対応を図るための調査手法、調査結果の評価及び対策に関すること。
2	酸性雨、フロン、地球温暖化物質など地球環境問題への対応を図るための調査手法、調査結果の評価及び対策に関すること。
3	前各号に掲げるもののほか必要な事項

表3-2 千葉県大気環境保全対策専門委員会名簿

◎会長 ○部会長

氏 名	現職名 (当時)
◎ 森口 實	前(財)日本気象協会参与
○ 安達 元明	労働福祉事業団千葉産業保険推進センター所長
岡本 眞一	東京情報大学総合情報学部教授
坂本 和彦	埼玉大学工学部長
新藤 純子	独立行政法人農業環境技術研究所主任研究官
高田 邦道	日本大学理工学部次長
竹内 延夫	千葉大学環境リモートセンシング研究センター教授
田森 行男	(財)日本品質保証機構特別参与
大聖 泰弘	早稲田大学理工学部教授
森川 多津子	(財)石油産業活性化センター副主任研究員
若松 伸司	独立行政法人国立環境研究所 PM 2.5 DEP 研究プロジェクトリーダー

IV 公害防止協定及び炭化水素対策指導要綱による指導

1 対象物質

炭素化合物のうち、一酸化炭素及び二酸化炭素並びに炭酸及びその塩類を除く有機化合物（ただし、メタンその他の光化学反応性のないものは除く。）であって次に掲げるいずれかのものをいう。

ア 原油及び石油製品（液化石油ガス、揮発油（自動車用、航空機用及び工業用ガソリン並びに石油精製の過程で生成する改質ガソリン及び分解ガソリンをいう。以下同じ。）、ナフサ、ジェット燃料（JP-4）に限る。）

イ アに掲げる物質以外の物質で、単一物質にあつては1気圧で沸点が摂氏150度以下、混合物にあつては、1気圧で5パーセント留出点が摂氏150度以下のもの。

2 対象施設と排出防止対策

施設区分	適用規模			排出防止対策
	規模要件	既 設	新 設	
屋外タンク貯蔵所	炭化水素（貯蔵容量）	1000 k1以上 (3000)* k1以上	500 k1以上	固定屋根付浮屋根式（浮屋根式又は内部浮屋根付）への改造又は設置若しくは処理装置の設置
出荷施設	揮発油（貯蔵容量）	1000 k1以上	500 k1以上	移動タンク貯蔵所又はタンク貨車からの揮発油蒸気処理するための蒸気返還装置及び処理装置の設置
使用施設	炭化水素（発生量）	1000kg/月以上	500kg/月以上	新設又は既設の使用施設からの炭化水素排出量が、新設又は既設の使用施設からの発生量の50パーセント以下に削減するための排出防止対策の実施
給油取扱所	揮発油（貯蔵容量）	27 k1以上	全 て	地下タンク内の揮発油蒸気を有効に移動タンク貯蔵所のタンク内に返還する蒸気返還装置（回収ホースを含む。）の設置
移動タンク貯蔵所	揮発油	給油取扱所に揮発油を運搬するタンクローリー		給油取扱所の地下タンク内の揮発油蒸気を有効に移動タンク貯蔵所のタンクに回収する蒸気返還装置の設置
有機化学製品製造施設	炭化水素（生産量）	ポリエチレン等生産能力 5千t/年以上 塗料等生産能力 千t/年以上		処理装置の設置 平成7年4月 協定追加 平成7年7月 要綱追加

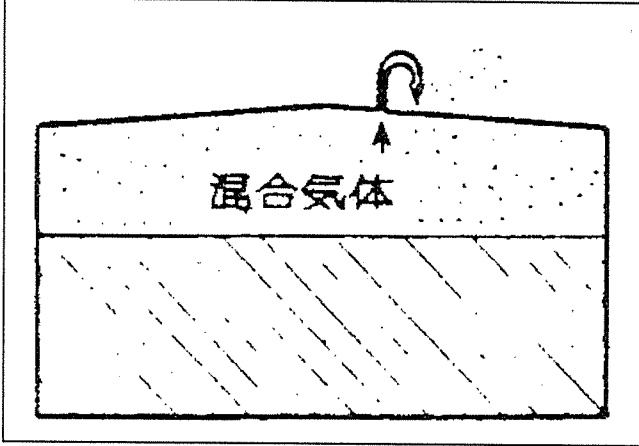
- 注) 1 *は沸点又は5%留出点が摂氏100度を超え150度以下の炭化水素を貯蔵する場合
 2 「使用施設」とは製品塗装、印刷、表面処理、クリーニング、接着等の炭化水素を使用する施設をいう。
 3 処理装置とは、吸収、吸着、冷却、凝縮、直接燃焼、接触酸化の各方式もしくはこれらの併用方式で処理する装置又はこれらと同等以上の排出防止効果を有する装置とする。
 4 処理装置（給油取扱所及び移動タンク貯蔵所に設置した蒸気返還装置は除く。）の除去率は、摂氏20度において概ね85パーセント以上とする。

3 対策実施期間

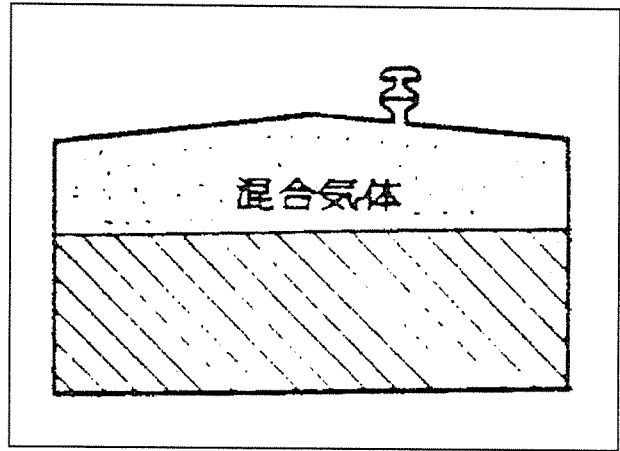
- (1) 公害防止協定 通年（平成16年4月改定）
 (2) 炭化水素対策指導要綱 4月1日から10月31日まで

5 主な千葉県炭化水素対策指導要綱対象施設

1 屋外タンク貯蔵所

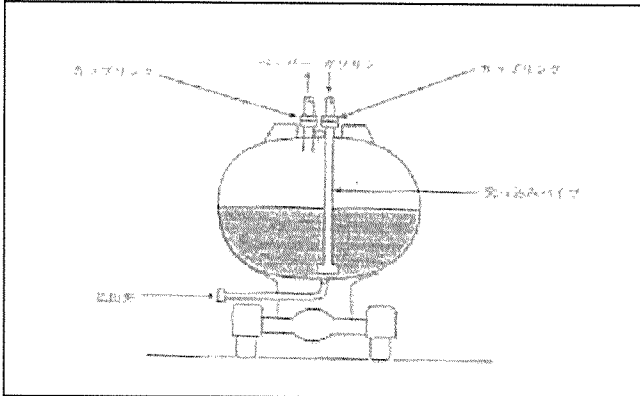


例1-1 固定屋根式タンク・フリーベント



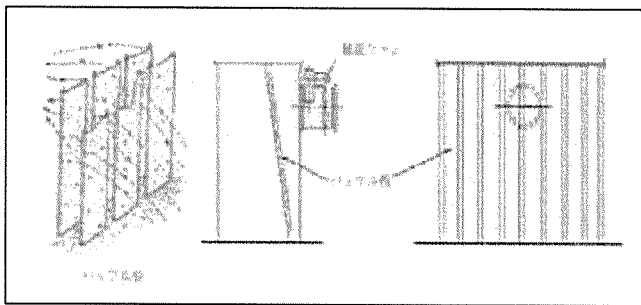
例1-2 固定屋根式タンク・アトモス弁

2 出荷施設

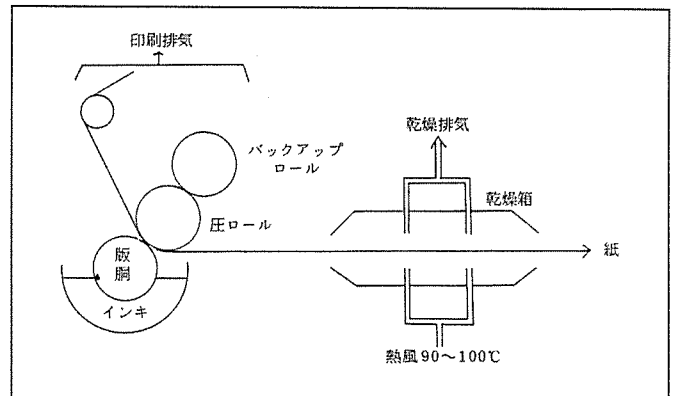


例2-1 タンクローリー積み出し時のペーパーリターン

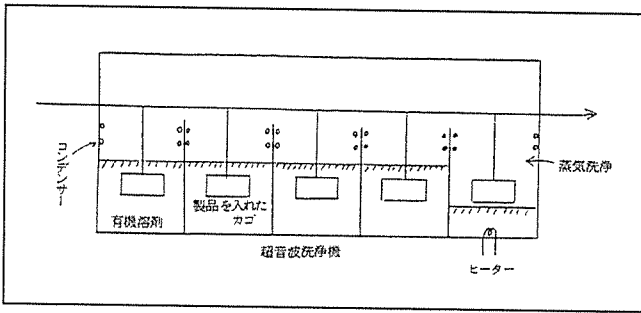
3 使用施設



例3-1 乾式塗装ブース

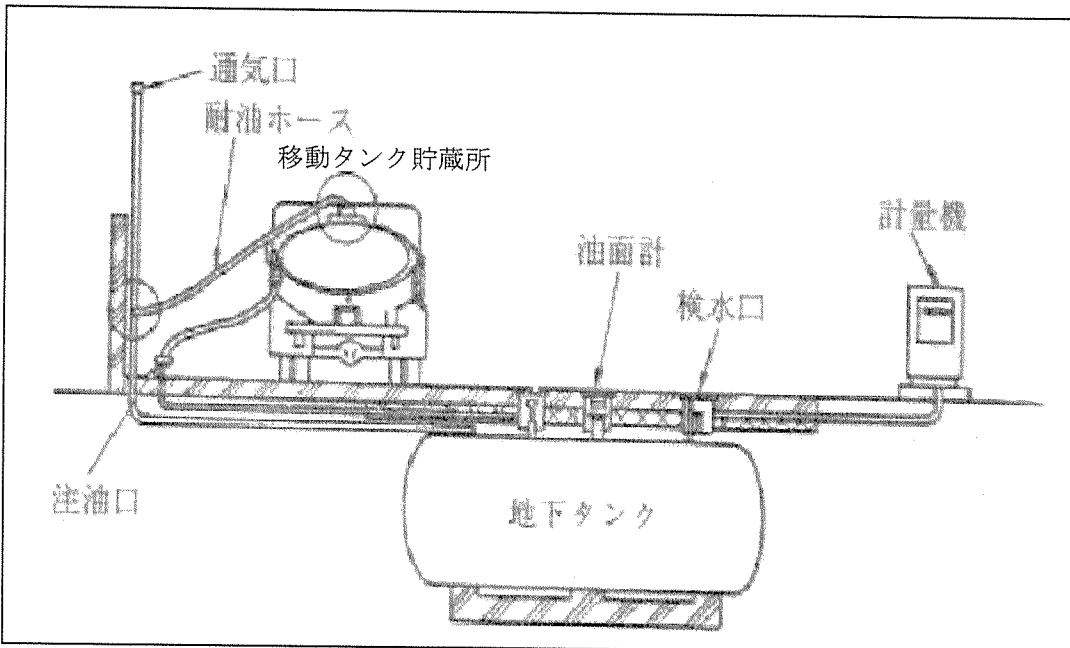


例3-2 グラビア印刷



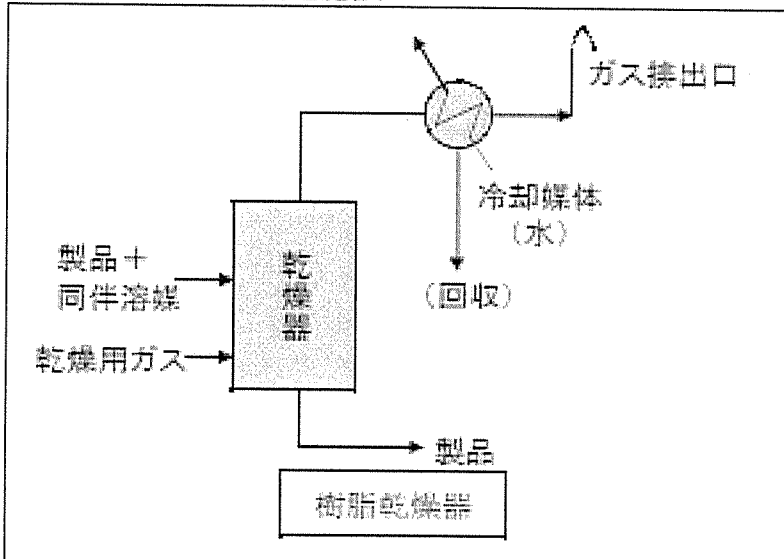
例 3-3 金属表面処理

4 給油取扱所・移動タンク貯蔵所



例 4-1 給油取扱所と移動タンク貯蔵所

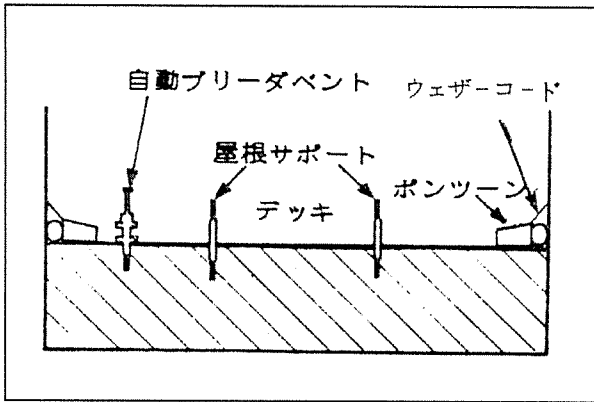
5 有機化学製品製造施設



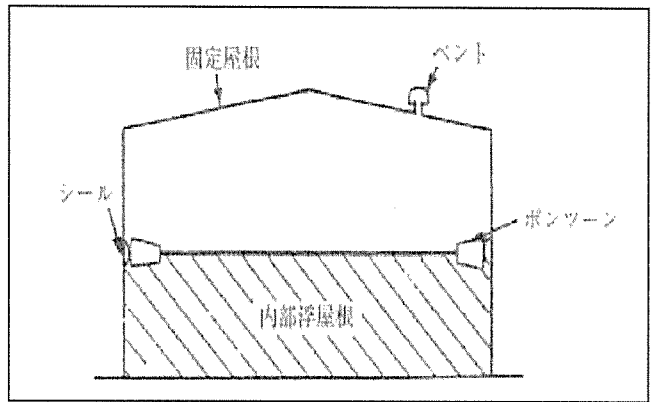
例 5-1 樹脂乾燥器

主な炭化水素排出防止対策

1 屋外タンク貯蔵所

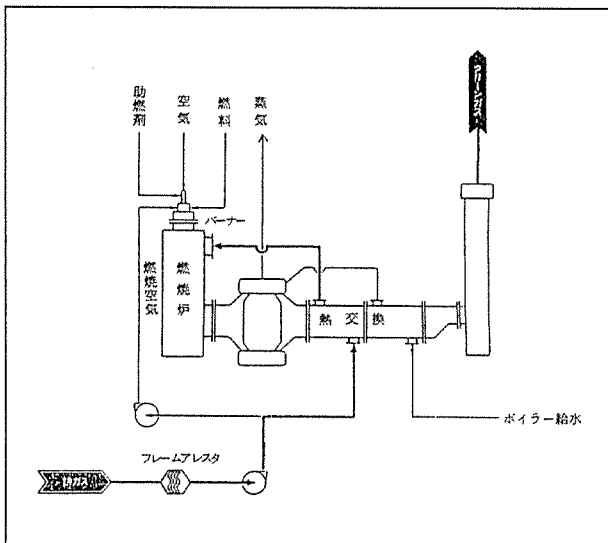


例 1-1 浮き屋根式タンク

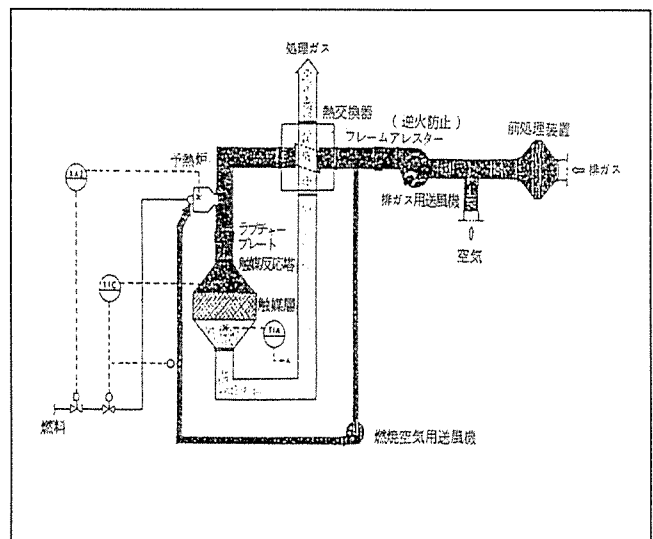


例 1-2 内部浮き屋根式タンク

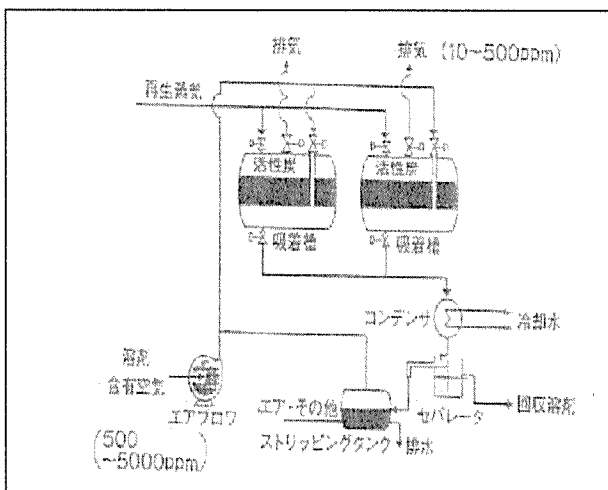
2 炭化水素処理施設



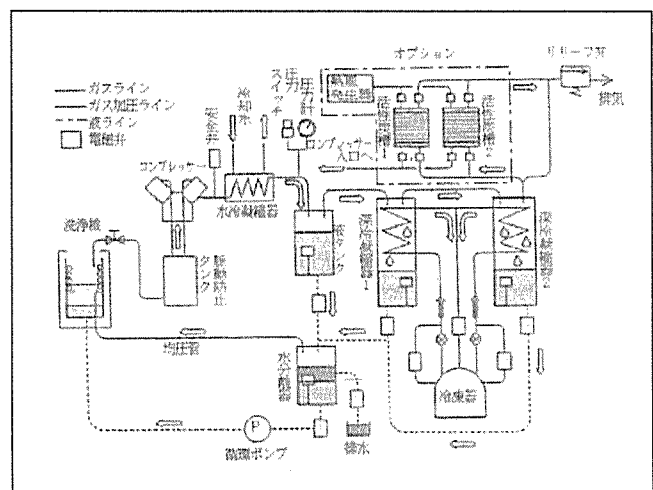
例 2-1 直接燃焼法



例 2-2 触媒燃焼法



例 2-3 活性炭吸着法



例 2-4 圧縮深冷凝縮法



条例によるVOC規制の概要

	埼玉県	東京都	神奈川県	愛知県
根拠法令	埼玉県生活環境保全条例	都民の健康と安全を確保する環境に関する条例	神奈川県生活環境の保全等に関する条例	愛知県公害防止条例
施行	2002年	1972年(2000年追加)	1978年	1976年
定義	①原油、ガソリン及びナフサ ②単一物質であって、1気圧の状態では沸点が150℃以下であるもの ③混合物であって、1気圧で5容量%留出温度が150℃以下であるもの	①燃焼用揮発油 ②有害ガス(ベンゼン、トルエン、キシレン等)	①原油 ②揮発油 ③ナフサ ④ジェット燃料	①原油 ②ガソリン ③ナフサ ④農耕用燃料油 ⑤ジェット燃料油 ⑥有機溶剤(石油系炭化水素、ハロゲン化炭化水素、アルデヒド類、ケトン類及びアルコール類)
対象施設	○貯蔵用屋外タンク(500kl以上) ○給油用地下タンク(27kl以上) ○出荷用ローディングアーム(1,000kl以上) ○ドライクリーニング施設(洗濯機の洗濯定格能力23kg以上) ○炭化水素類等の製品を製造する施設でろ過、混合、攪拌又は過熱をする施設(定格容量が180l以上) ○使用施設(塗装、印刷、接着施設等で使用量が500kg/日以上等の事業場等)	○貯蔵施設(有機溶剤5kl以上、燃料用揮発油5kl以上、燃料用揮発油・灯油・軽油のすべての合計50kl以上) ○出荷施設(燃料用揮発油50kl以上) ○有害ガス取扱施設(印刷・製本工場、塗料・染料・絵具吹付け工場、ドライクリーニング工場、ガソリンスタンド等)	次の施設に搬入するタンクローリー車 ・貯蔵施設(容量が1,000kl以上) ・出荷施設(揮発油をタンク車、タンクローリーに給油する油槽所又は製油所に設置される施設で貯蔵容量が1,000kl以上) ・給油施設(貯蔵容量の合計が30kl以上)	○貯蔵施設(1,000kl以上) ○ガソリンスタンドに設置されるガソリンの貯蔵施設(貯蔵能力の合計40kl以上)
裾きり	貯蔵容量、洗濯定格能力、定格容量又は使用量による裾きり	貯蔵容量による裾きり	貯蔵容量による裾きり	貯蔵能力による裾きり
規制内容	○指定炭化水素類発生施設 施設ごとに設備、構造、管理基準又は処理施設の設置義務化 ○使用施設 排出量基準、処理設備の設置基準等	○貯蔵施設 構造基準、設備基準 ○出荷施設 設備基準 ○有害ガス取扱施設 構造基準、装置基準、作業基準	タンクローリー蒸気返還方式接続設備の設置の義務化	施設ごとに構造、管理基準

	三重県	大阪府	大分県	横浜市
根拠法令	三重県生活環境の保全に関する条例	大阪府生活環境の保全等に関する条例	大分県生活環境保全等に関する条例	横浜市生活環境の保全等に関する条例
施行	1974年	1994年	2001年	2003年
定義	①原油 ②揮発油 ③ナフサ ④ジェット燃料 ⑤有機化学物質の製造の用に供する有機溶剤(1気圧の状態における沸点が摂氏150℃以下のもの)	単一成分であるものにあつては1気圧の状態での沸点が摂氏150℃以下であるもの、単一成分ではないものにあつては、1気圧の状態での留出量が5容量比%の時の温度が摂氏150℃以下であるもの	①原油、揮発油、ナフサ、ジェット燃料(1気圧の状態において留出量が5%の時の温度が100℃以下) ②有機溶剤(単一成分ではないものにあつては1気圧の状態において留出量が5%の時の温度が100℃以下であるもの及び単一成分であるものにあつては1気圧の状態において沸点が100℃以下であるもの)	①原油 ②揮発油 ③ナフサ ④ジェット燃料
対象施設	○貯蔵施設 ・貯蔵能力が5,000kl以上の施設 ・有機溶剤を貯蔵する施設で、貯蔵能力が50kl以上のもの(圧力式除く)	○貯蔵施設(50kl以上) ○出荷施設(燃料用ガソリンをタンクローリーに積み込むもの) ○燃料小売業に供する地下タンク(貯蔵容量が合計30kl以上) ○ドライクリーニング施設(洗濯能力1回当たり30kg以上) ○溶剤洗浄施設(洗浄槽の液面面積0.5m ² 以上) ○製造施設(容量が200l以上) ○製造に係る塗装施設(排風機の能力が100立方メートル/分) ○印刷施設(排風機の能力が10立方メートル/分) ○接着乾燥施設(排風機の能力が10立方メートル/分)	○貯蔵施設(容量が1,000kl以上) ○出荷施設 ・揮発油をタンクローリーに給油する油槽所、製油所に設置される出荷施設	次の施設に搬入するタンクローリー車 ・貯蔵施設(容量が1,000kl以上) ・出荷施設(揮発油をタンク車、タンクローリーに給油する油槽所及び製油所に設置される施設で貯蔵容量が1,000kl以上) ・給油施設(貯蔵容量の合計が30kl以上)
裾きり	貯蔵能力による裾きり	貯蔵容量、洗濯能力、排風能力又は洗浄槽の面積による裾きり	貯蔵容量による裾きり	貯蔵容量による裾きり
規制内容	施設基準、構造基準、装置設置基準	施設ごとに設備基準、構造基準、管理基準	排出方法、構造基準、装置設置基準	タンクローリー蒸気返還方式接続設備の設置の義務化