

VOC(揮発性有機化合物)汚染の変動を探る

化学物質による大気汚染を考える会

VOC 総合研究部会 ●森上 展安／津谷 裕子ほか7名

1. 概況

近年開発された簡易クロマト型VOCモニターを使用して、2007、2008年度に「大気中揮発性有機化合物簡易測定法の検討」および「簡易分析法によるプラスチック廃棄物処理による大気汚染」の研究を行ってきた。2007年度は、この測定器で始めて実施する大気中のVOC汚染研究であったため、希望者が各地の概況を調べ、その結果として予想以上の驚くべき実態の数々を把握した。しかし、物質種類の解釈に必要な経験情報の蓄積がなかったので、2008年度は、基礎データとして大気汚染の定点連続測定と、一般的標準試料や汚染発生源シミュレーション実験の測定経験を収集した。

2. 定点観測

2007年度に実施した各地の概況から、大気中VOCの合計濃度(TVOC)が大きな変動を示し、また

TVOCの室内基準値（厚生労働省によるシックハウス対策の暫定目標値 $400\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$ ）を大幅に超える例さえ珍しくないを見出した。化合物混合状態を示すクロマトグラフは、2～3km範囲の地域ごとに特徴を示すことも見出した。その解釈に必要な経験データを得るために2008年度は、当会茨城支部事務室（土浦市乙戸団地内。周辺は $1\text{ km} \times 3\text{ km}$ の住宅地）を定点として外気の連続測定を行い、2006年と2008年の夏季とを比較した（2007年度は他地区測定のために同地区的データはない）。

2006年に比べて2008年のTVOCは、図1に示すように、特に昼間に増加した。夜間は主として自動車排気ガス成分であるが、昼間には異質な物質が付加していた。また、黄砂の夜にはTVOCは低いが異質な物質が支配していた。各地でも推移を見守り汚染源を突き止める必要があると思われる。

3. プラスチックごみ前処理 シミュレート

プラスチックを含むごみの焼却の前段階やリサイクルで、各種の機械的な処理が行われ、杉並病が発生したものその一種である。ごみ表面が擦られるためと思われたので、図2の方法で運動条件を変えてプラスチック梱包材料各種を擦りながら周辺空気中VOCを測定した。

圧力のみを加えたときには周辺空気中のVOC種類に変化はなかったが、摩擦すると、発泡ポリスチレンでは数種の新しい化合物が発生し、それらは運動条件が過酷になるにつれ増加した。発泡ウレタンでは、摩擦前にもあった化合物は摩擦によって却って減少し、摩擦して増加したのはトルエンのみであった。実験者の体調には有害性を感じられ、実験後も数時間は敷地内に蚊が寄り付かなかった。プラスチックの分解で新しい化合物が生成し、分析範囲以外にも有害物質が生じたと推定される。（図3、4）。

測定器が示すTVOCは、はじめには増加したが、継続的に擦り続けると、梱包材の体積は減るにもかか

■ 化学物質による大気汚染を考える会

1996年に東京都が杉並区に設置したプラスチック主体ゴミの“最新鋭”圧縮中継施設の稼動とともに広範囲の大気汚染と重大な健康被害（杉並病）が発生した。これをきっかけに種々な発生源による各地の大気汚染による健康被害を防ぐ目的で、1999年に発足した「化学物質による大気汚染（と健康）を考える会」を継続したのが当会である。当初の約1年間は、被害者らが超党派議員世話人・研究者らを招き、衆・参議院会館での研究会、陳情などを行いNPO設立を立案したが、中心被害者等が相次いで病状悪化したため運動を縮小しながら今日に至ったものである。

●助成研究テーマ

簡易分析法によるプラスチック廃棄物処理による大気汚染の研究

●助成金額

2008年度 20万円

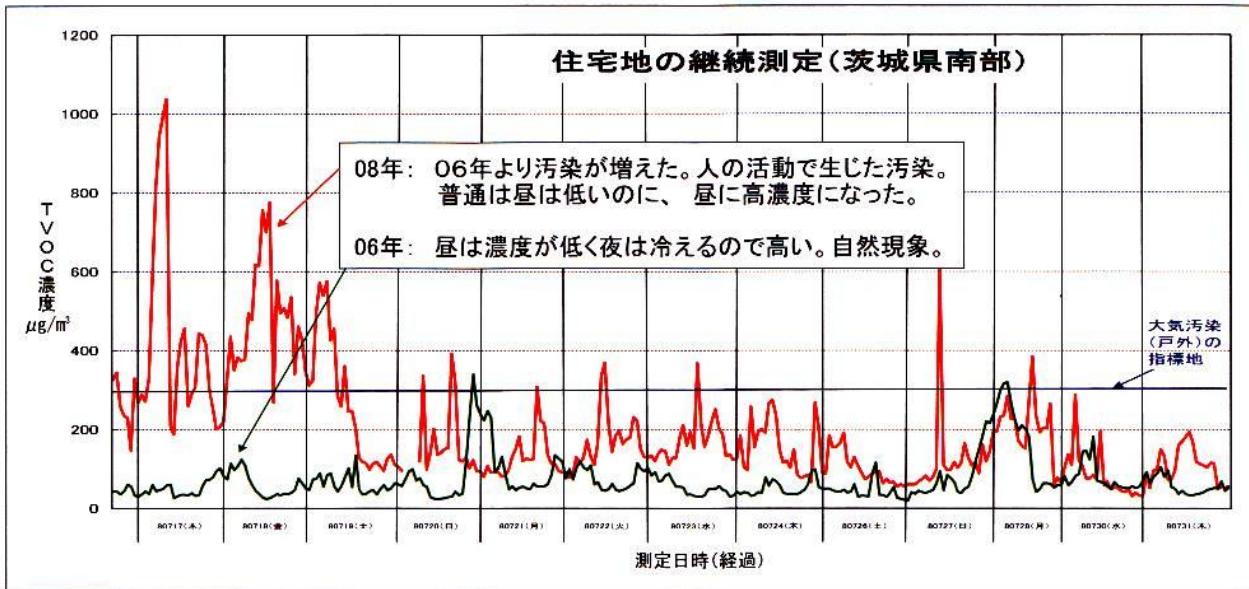


図1a

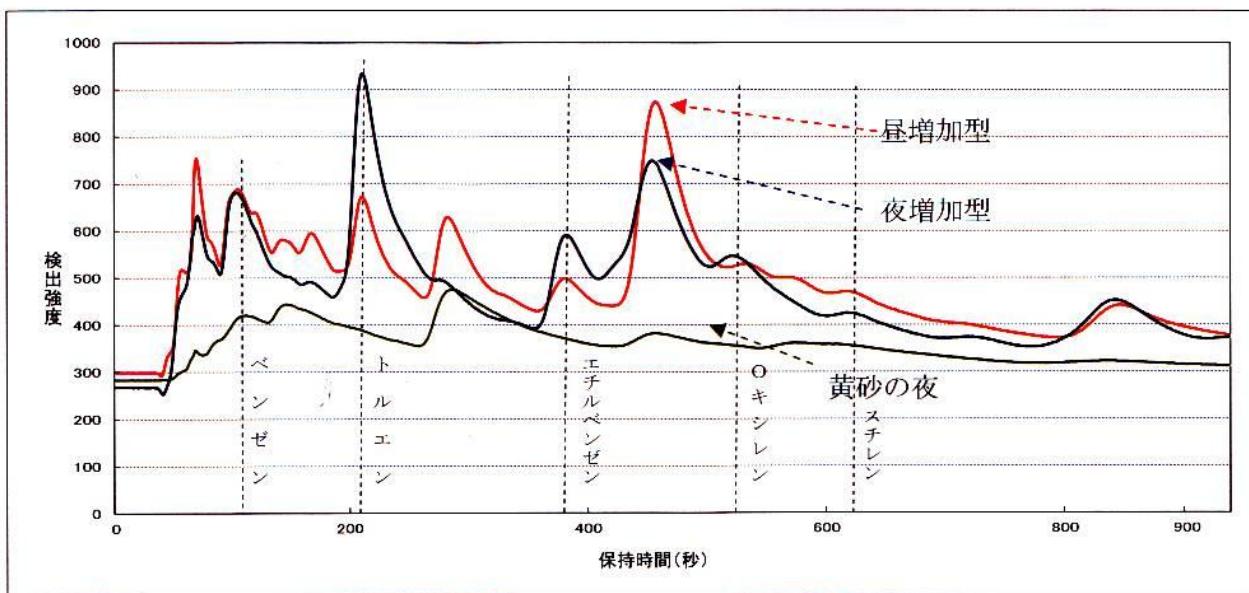


図1b

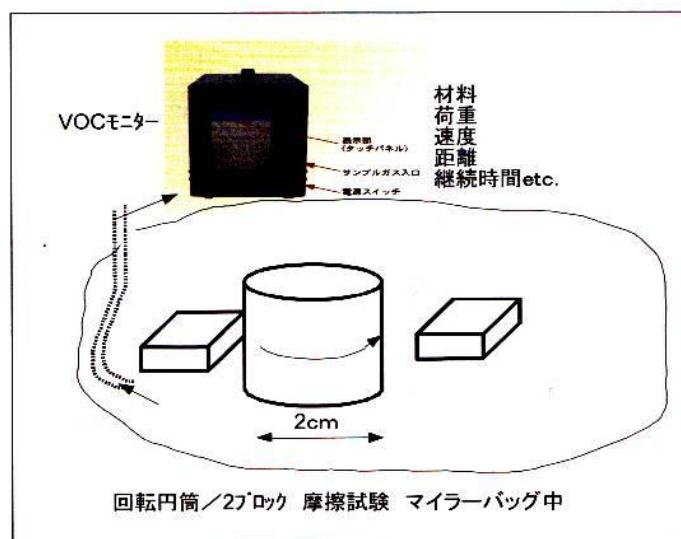


図2

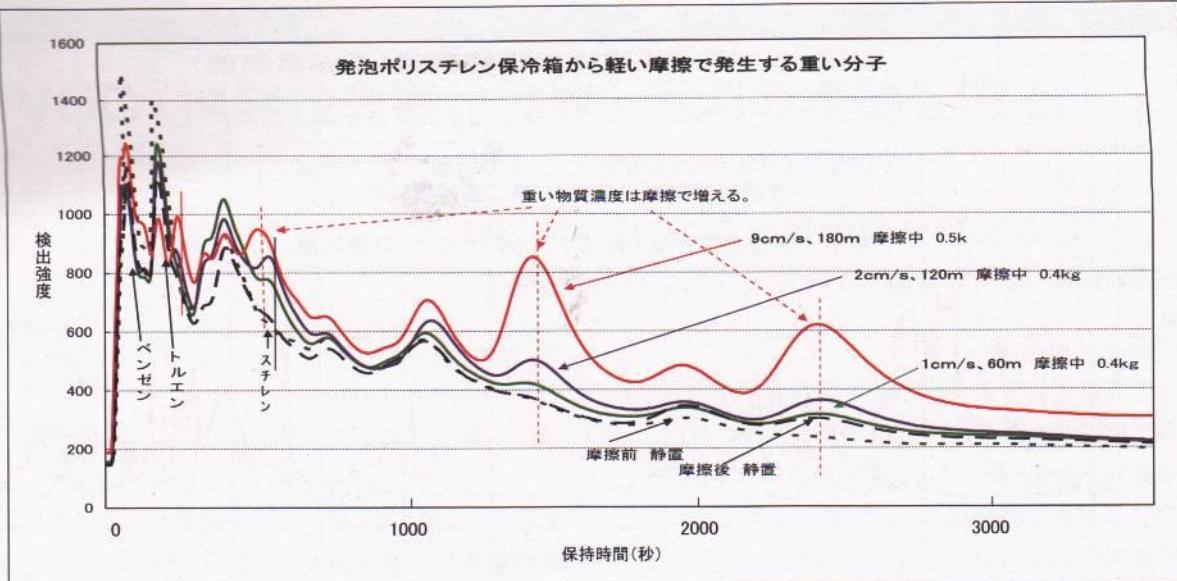


図3a

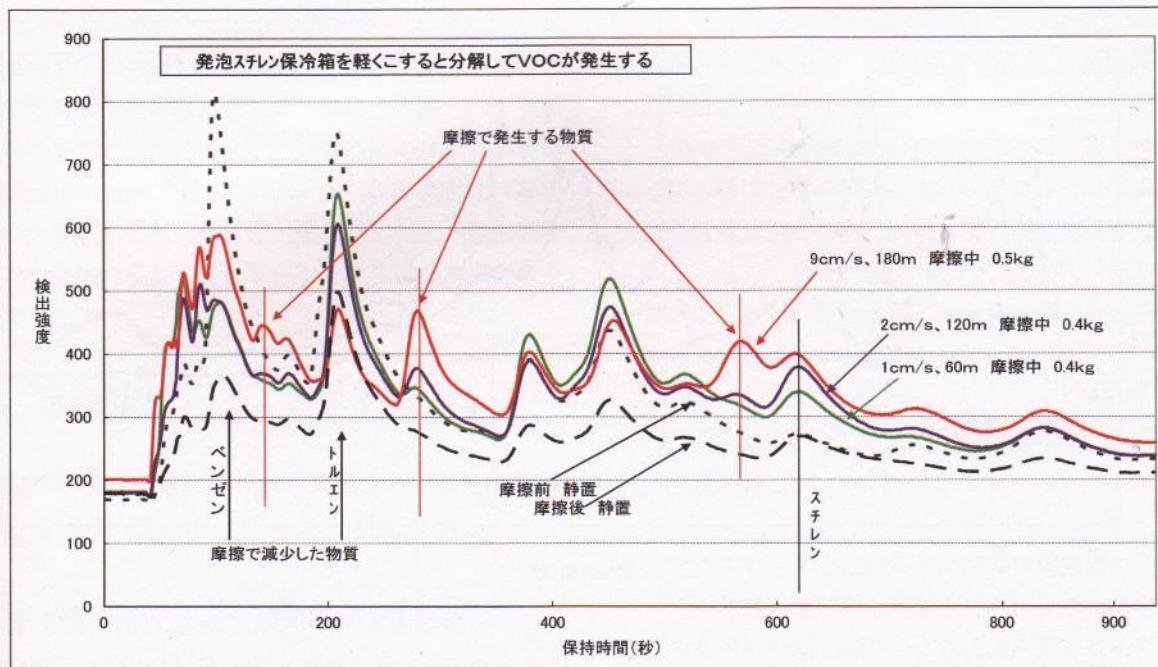


図3b

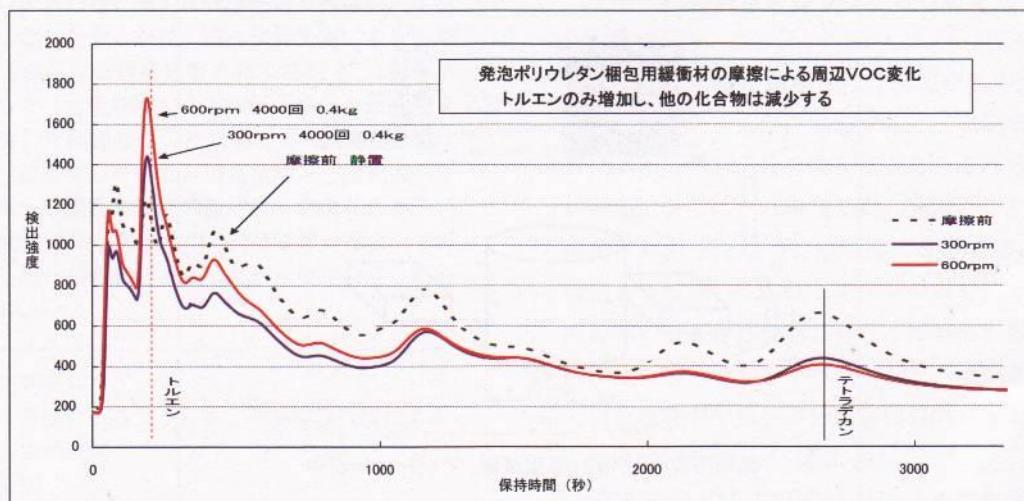


図4a

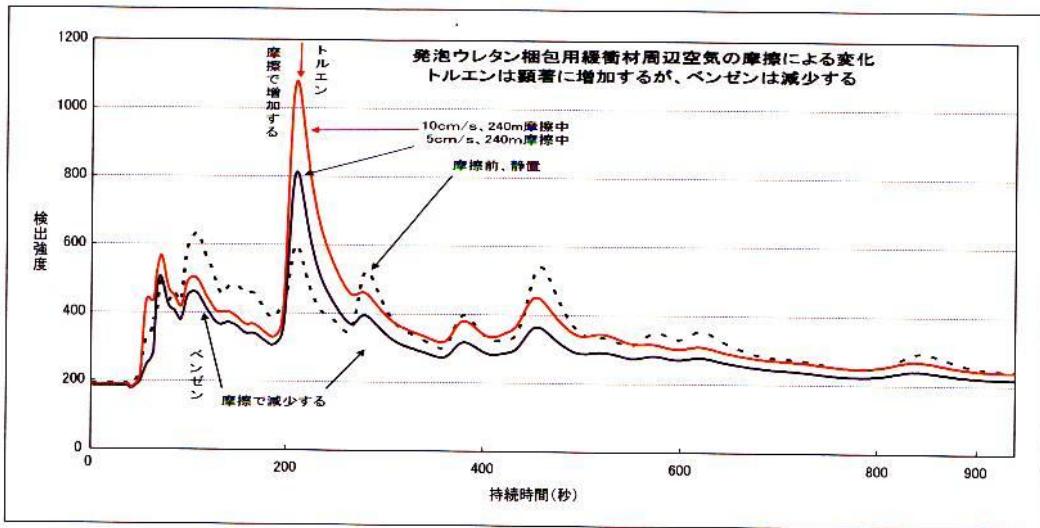


図4b

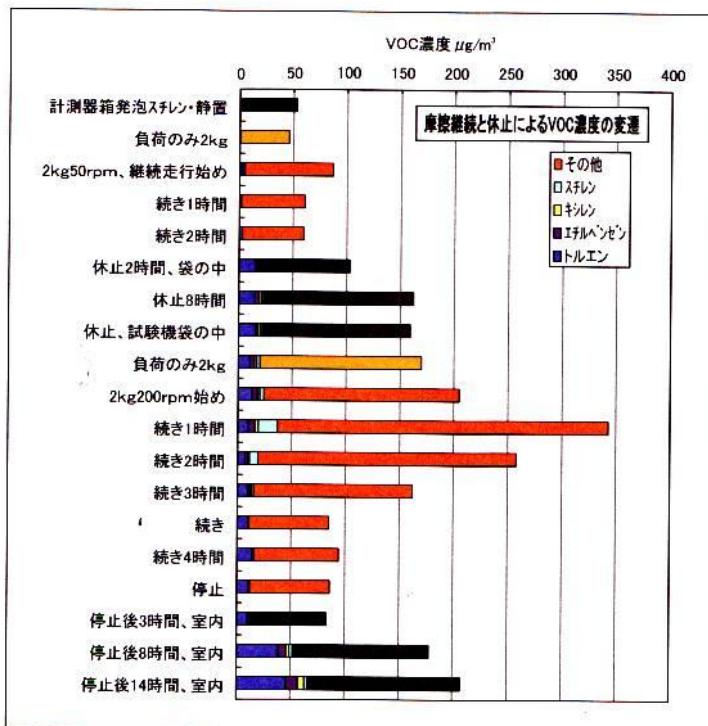


図5

わらず却って減少した。発生した微粉塵に吸着して分析器に取り込まれないVOCが増えるためであろう。通常報告される分析濃度も、粉塵が多いときには存在する濃度より相当低い可能性がある（図5）。

4. 標準クロマトデータ

調査対象データを解釈する基礎として、個々の化合物および灯油などその成分が分かっている物質や日用品から発生するVOCを測定して、それぞれがクロマト上に現れる位置を調べた（図6）。日用品では、医療機器においてさえもVOC発生が少なくないという

驚くべき現状である。一般にクロマトグラフでは、有機化合物の種類が極めて多いことに比べて分離度が不十分なので個々の化合物種類を同定し難い。個々の化合物種類ではなく材料毎の化合物群としてスペクトルを特徴づければ、汚染の起源や健康影響を判断し易くなる。

5. 各地域におけるVOC汚染の解釈

多摩市の住宅団地で2007年に図7の連続測定結果を得た。クロマト中の（自動車排気ガス成分であるトルエン、ベンゼン以外の）各ピーク濃度が、昼休みと

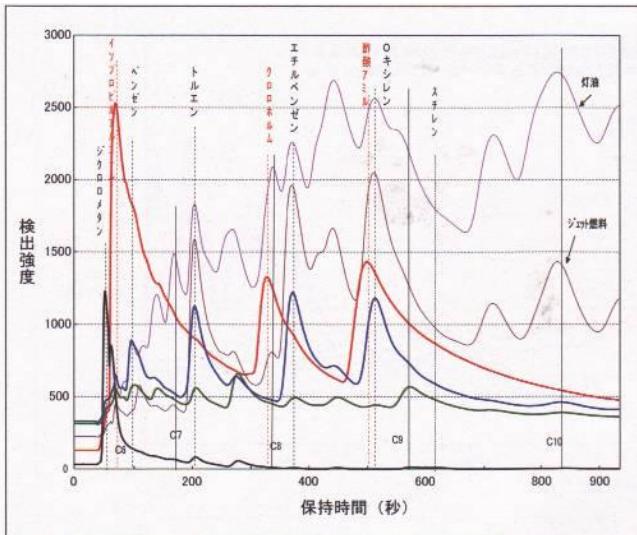


図6a

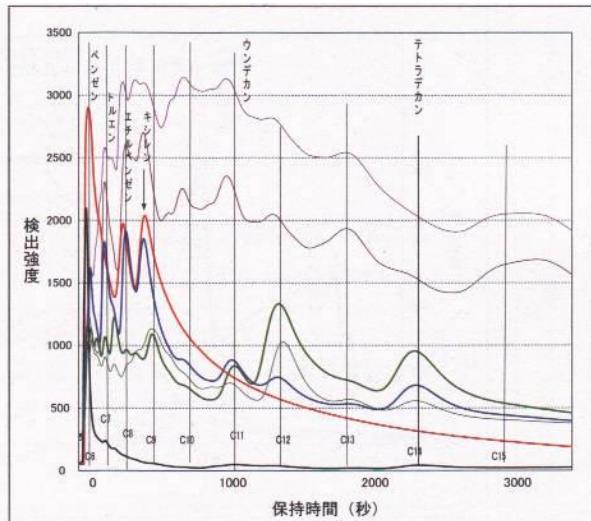


図6b

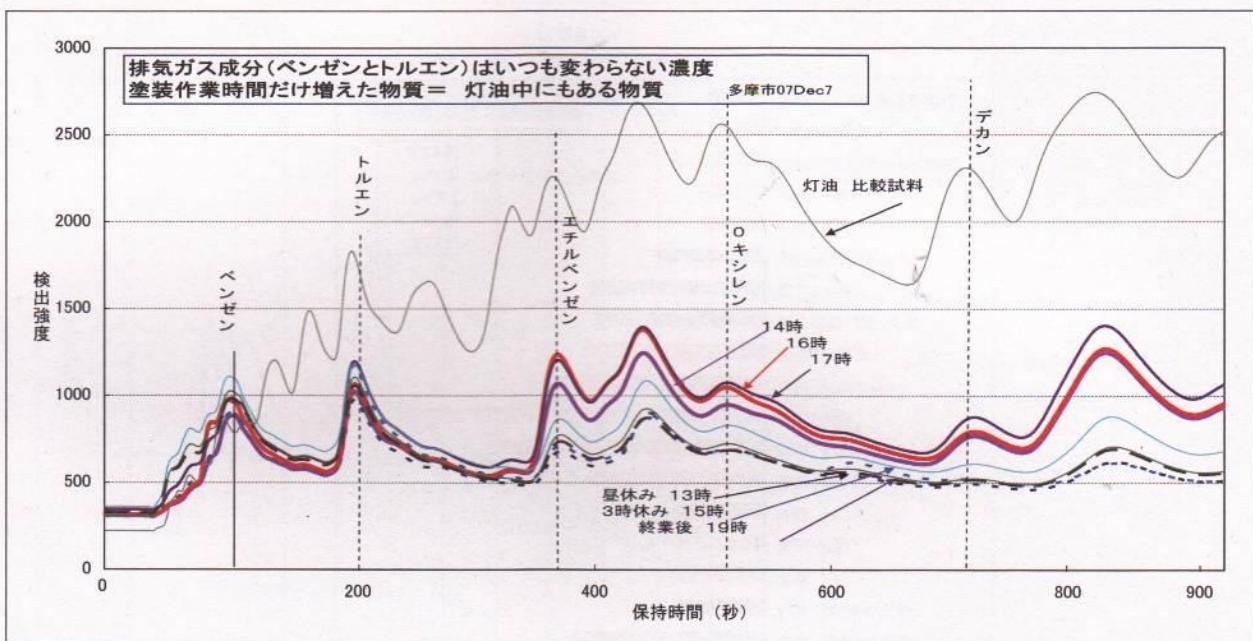


図7

3時休みおよび終業後だけは低く、作業中と思われる時間は増加している。それらは、灯油中のエチルベンゼンより重い化合物のピークと一致している。近隣で揮発し易いものを除いた石油系物質を使用して作業していたことが推定できるが、実際に、アスファルトで壁の修理が行われていた。

所沢市の「大空リサイクルセンター」（中間処理工場）の周辺での3日間にわたる大気観測で検出されたVOC群は、ベンゼン、トルエン、エチルベンゼン、スチレンの芳香族炭化水素以外の発泡スチレン摩擦空気に含まれていた化合物群と一致した。芳香族炭化水素であるスチレンの分解生成物から芳香族炭化水素を除いた化合物群であるから、ポリエチレンの分解生成

物である可能性が考えられる（図8）。

杉並区松庵（プラスチックを主としたゴミを大型コンテナーに押込み作業している杉並中継所から3.5km南）では、平常は自動車排ガス（ベンゼン、トルエン、エチルベンゼン、キシレン）であったが、ある時雲の低下と共にTVOCが $1150\mu\text{g}/\text{m}^3$ と急増し、その家の住人の気分が悪くなった。クロマトを比べてみると、杉並中継所周辺で常時観測されるのと一致する化合物群が降下してきたことがわかった（図9）。

6. 結び

市民参加が容易なこの新しいVOC簡易モニターに

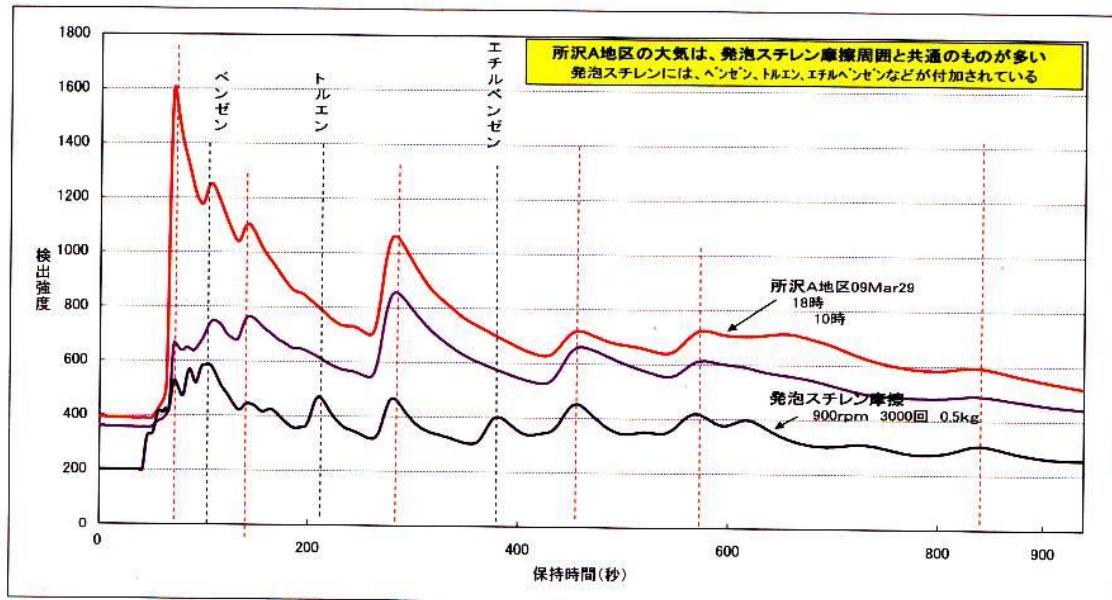


図8

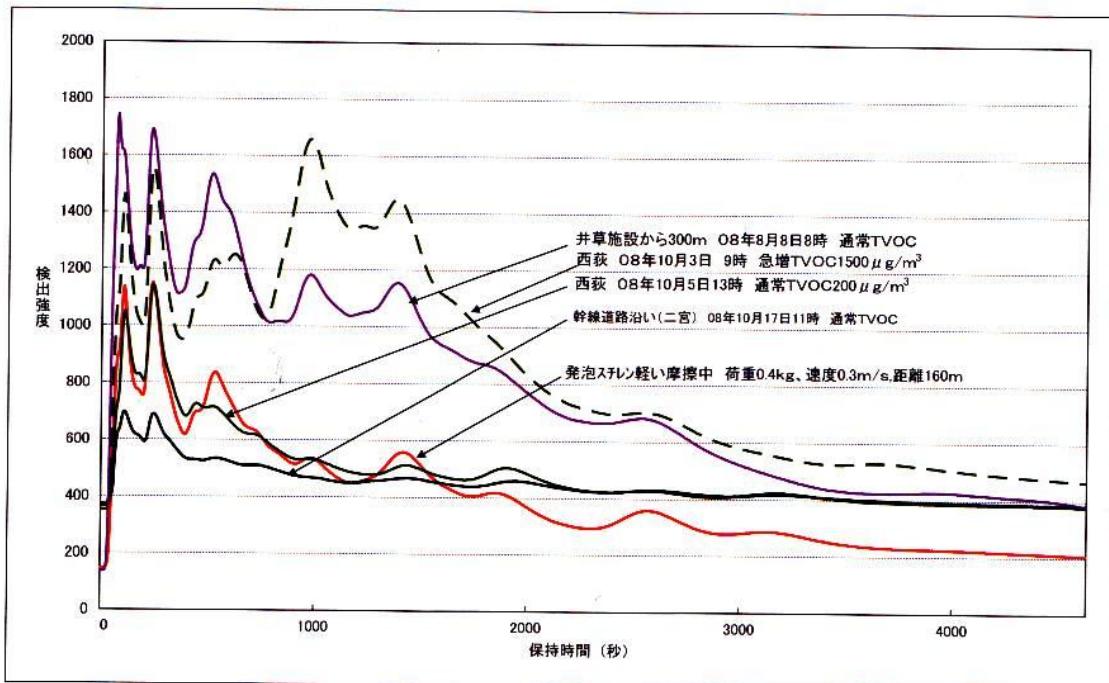


図9

よって、今まで予測しきれなかったVOC大気汚染の実態が次々と把握されはじめた。測定結果の解釈には、個々の化合物としてではなく、化合物群として種々の物質を認識することで、分離度の不十分さを補って合理的に実態を推測できた。

今後も実験参加者を広く募り、緊急必要性が高く要望も多い各地のVOC汚染の実態をこの測定器で調査するとともに、固体材料と空気汚染の種々相や健康影響についての研究方法をも詳しく伝えて、人類の生き残りに寄与していきたい。

【参考文献】

- 1) 化学物質により大気汚染を考える会「新しく始まった揮発性有機化合物汚染の実態——不適切なプラスチックゴミ処理施設並び中継所（杉並病）をふまえて——」創英社、2007年
- 2) 化学物質により大気汚染を考える会・森上辰安「大気中揮発性有機化合物簡易分析法の検討」高木基全助成報告集—市民の科学をめざして、vol.5 (2008)
- 3) 化学物質による大気汚染を考える会「絆でとく健康への環境対策——プラスチックからの新しいVOC空気汚染」社会評論社、2009年
- 4) 化学物質により大気汚染を考える会「化学物質による大気汚染被害報告集——不適切なプラスチック取扱い公害」2009年

各地におけるVOC汚染物質の変動

化学物質による大気汚染を考える会 ●森上 展安

1. はじめに

測定法が十分発達している汚染とは違い、揮発性有機物（VOC）汚染は分析方法の発達の歴史が新しい上に物質種類が数万を超えるので、実証データの蓄積が不十分であり、実際に存在している多種混合の汚染物質の全貌を知りがたい。さらにまた、VOC汚染は複雑な発生機構および大気中の微気象的な諸因子の影響を受けてその種類も濃度も変動し、発生や有害性を評価することが極めて困難であることが当会の調査研究によっても次第に明らかになってきた。一方、各地において類似した汚染の概況による無視できない健康被害が広範に見られ、一刻も早く適切な対策が必要である。しかし、汚染の全貌把握が困難なために理解されにくく、放置されているのが現状である。当研究では、VOC汚染の実態を示して広範な健康被害を食い止めるために市民が実施できる簡易クロマトグラフモニターで調査することとした。

2. 調査方法

2009年度は各地でのVOC汚染発生源のメカニズムを固体間の滑りを伴う機械的作業と推定して、文献によって滑りに伴う特別な化学反応でのVOCと微粉塵

の発生が運転条件によって著しく左右されることを確かめた。また当研究の室内実験で、運転条件を変えながら発泡ポリエチレンおよび発泡ウレタンから発生するVOCを1時間間隔で連続的に記録し、発生物質種類と周辺濃度が固体材料および運転条件によって異なることを確かめた。

大気中の汚染は、各地点ごとに1時間間隔で98時間連続測定した。地域によっては数地点で測定して、地理的な関係も確かめた。測定とデータの整理はそれぞれの地域の住民が1日程度の研修を受けて独自に実行し、各地のデータは当会によって比較検討した。

用いた簡易モニターのクロマト図は物質分離能が良くないので、個々の物質種類を決めにくい。そこで標準データとして、純物質ではなくて幾つかの実例のクロマト図を基準パターンとして汚染大気を判別することにした。また東京都が行ったプラスチックゴミ中継所の大気の精密なクロマト図を当会で解読して考察に用いた。

3. 実験結果

3-1. 機械的作用での発生実験

プラスチックとの滑り運動でVOCや粉塵を発生しないと思われるセラミックス円筒（直径2cm、ジルコニア75% アルミナ25%）の円筒面を2個のプラスチ

■ 化学物質による大気汚染を考える会

東京の杉並中継所からの大気汚染、いわゆる「杉並病」では、少なからぬ住民が健康被害を受けて生活も財産も失いましたが、多数のVOCが検出されたにもかかわらず原因として特定することは不可能でした。各所で同様な原因での公害に苦しむひとが続発しており、実態が認識されず対策も研究も手を付けられていないので、「化学物質による大気汚染を考える会」として調査活動をほそぼそと続けて来ましたが、2010年1月に「NPO法人化学物質による大気汚染から健康を守る会（略称VOC研）」として認定されました。これから体制を作つて会員を募集するところで、まだまだ非力ですが、活動は一刻も待てない緊急問題なので、実態調査活動のほか、2カ月に1回の予定で専門性の高いセミナーを開いています。

●助成研究テーマ

各地におけるVOC汚染物質の変動

●助成金額

2009年度 50万円





ック直方体で挟んで、押し付け力：0.5kg～2kgと回転速度（0.05m/s～0.5m/s）を変えて円筒回転中の周辺空気のクロマト図をしらべたところ、次のことが分かった。

- i. 静止したプラスチックからは種類によって固有のVOCが発生する。
- ii. 回転せずに押し付けただけでは、静止したプラスチックから発生するVOCと変わらない。
- iii. 回転を始めると、静止した時にもあったVOCばかりではなく、別種のVOCも発生する。
- iv. 回転速度や押し付け力を高めると、周辺VOC濃度が増加する。
- v. 同じ条件で回転を続けると、周辺濃度はかえって減少することが多い。微粉塵など新しくできた表面に周辺VOCが吸着するためであろう。
- vi. 回転によって減少するVOCと増加するVOCがある。
- vii. ウレタンではトルエンのみ増加し、他は減少した。分析可能な物質ではないが、分解によりトルエンジイソシアネートというウレタン単分子が発生し、またその分解でトルエンが発生していることがうかがわれる（詳細は末尾記載の発表資料2を参照）。

3-2. 各地の大気汚染

本年度あらためて、つくば市・土浦市周辺、杉並区周辺、野田市周辺などの各地の室内外を測定し、昨年度までの多摩市および所沢市周辺などの測定データとあわせて検討した。

つくば市・土浦市の閑静な住宅地6地点では、通常の日は汚染の合計濃度TVOCが20～50μg/m³程度であるが、建築・土木工事や農薬散布、廃棄物集積所などで野焼きが行われる時だけは、急速に増加して1000μg/m³を越えることがある。多摩市のマンション団地でも同様であった。つくば市でも幹線道路近くの2地点ではやや高く、その2地点間でも2倍程度の差があった。

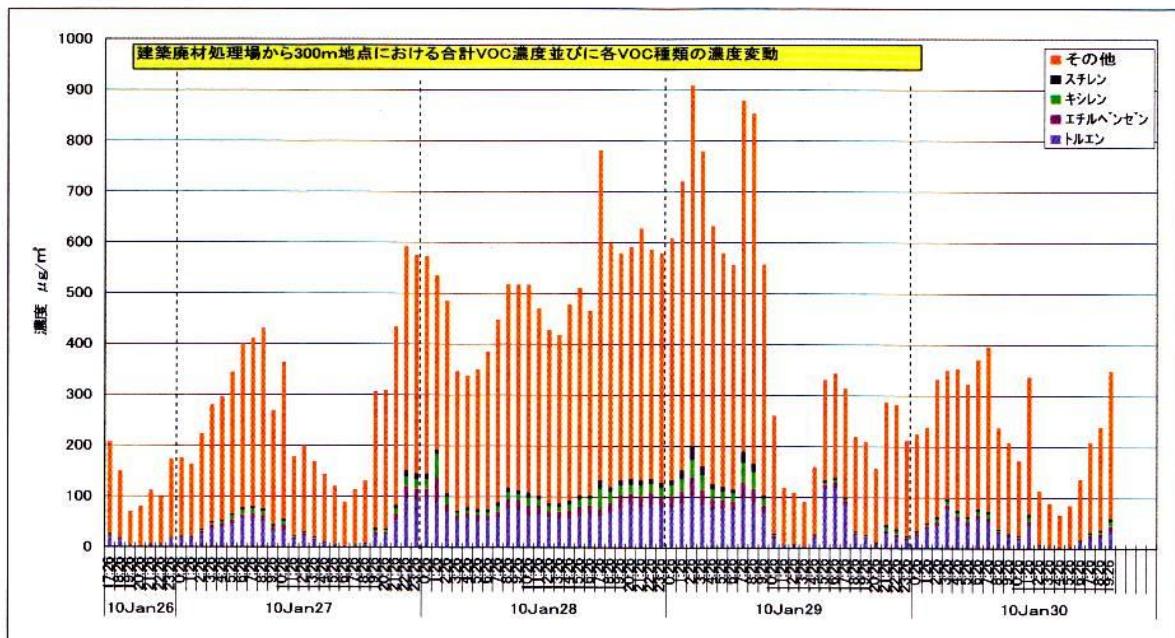
杉並区西荻窪近辺の2地点、プラごみ中継所周辺の井草3地点、渋谷と練馬の焼却場近くでは150～500μg/m³とやや高い。しかし、所沢地区では、間をおいて3回に分けて数地区で測定したが、最高で2000μg/m³を超えたときもあるなど、概して濃度が高い。

どの地域でも昼よりも夜間の濃度が数倍に増加するが、近くの作業による汚染は昼間の作業時間だけ明白な高濃度を示し、昼間作業があった夜間に再び高濃度がぶり返す場合があった。閑静な住宅地で夜間のみ高濃度になる場合の多くは自動車排気ガスのクロマト図に似ていて、遠くで発生したVOCが運ばれてきたと推測した。

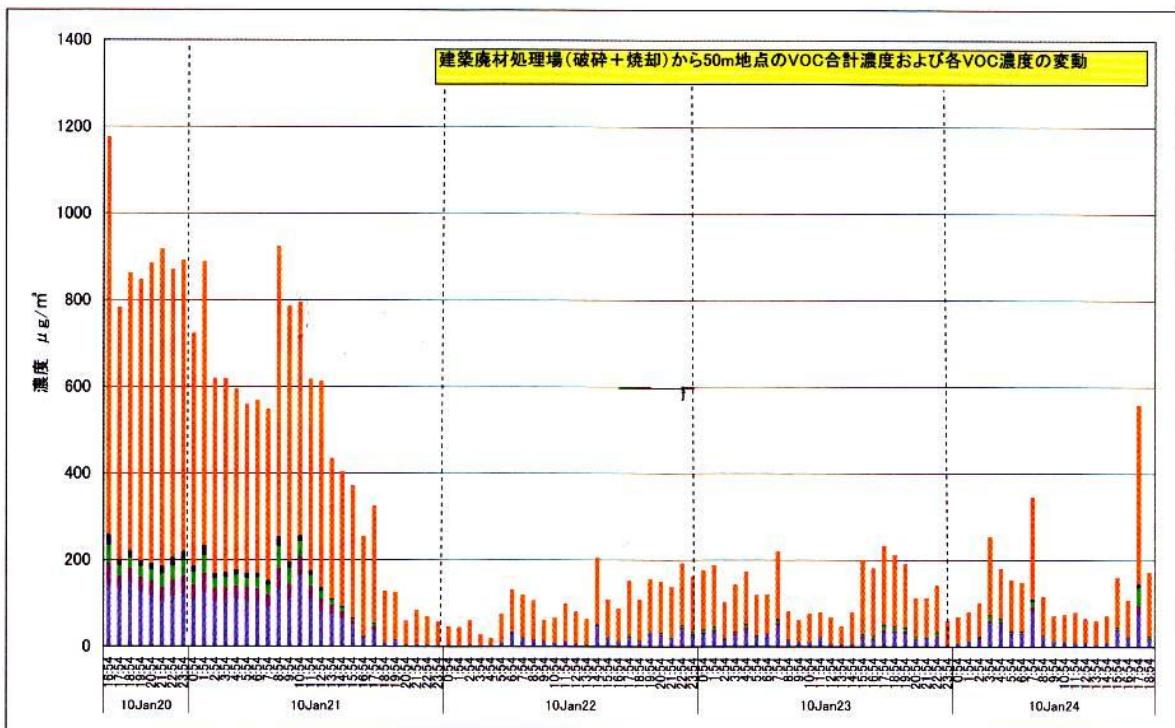
ほぼ常に濃度が高い地域には、ゴミ処理施設が多い例が多かったが、濃度変動幅およびクロマト図によると、焼却処理と機械的作業では違う特徴が見出された。焼却場が閉鎖されたが各種のプラごみ処理施設がある所沢は、クロマト図が他の地域と違って、別種のVOC発生が示されている。渋谷と練馬の焼却場近くのクロマト図は各ピークのRT（Retention Time：分析保持時間）も強度比率も一致して同種の汚染であることが確かめられた（詳細は末尾記載の発表資料2を参照）。

他方、現在大気汚染による健康被害が著しくて農地の耕作も放棄された野田市の建築廃材処理場の周辺では、汚染の合計濃度TVOCが所沢のようにしばしば600～1000μg/m³前後と高く（グラフ1a、b）、そのクロマト図が杉並中継所（プラ主体ごみの攪拌を伴う圧縮施設）と同様にベンゼンより左方の揮発しやすいVOCの比率が多い。千葉県が行ったGC-MS（ガスクロマトグラフ）による分析でも同様に、アセトン、ヘキサンその他のごく揮発しやすいVOCが多かった。それらは引火しやすいガスなので、焼却炉から出てくる可能性は考えられない。条件が悪い焼却の例としての野焼きのクロマト図（グラフ2a）では、エチルベンゼンより左方のごく燃えやすいVOCは少なかった。また、エチルベンゼンより左方の燃えやすいVOCは右方のものに比べて発生の変動が大きい（グラフ2b）。

やや不揮発性のVOCまで測定範囲を広げたクロマト図を各種のゴミ処理施設で比べて見ると、建築廃材処理場のVOCはより左方のVOCが多いという点で杉並中継所に類似していて、別に調べた渋谷や練馬のごみ焼却場とは違っている（グラフ3）。建築廃材処理場では、焼却の前に破碎する施設があるので、破碎に伴うメカノケミカル反応が杉並中継所の混合を伴う圧縮に際するのと類似したメカニズムで働き、建築廃材に含まれる接着剤や断熱材、塗料などのプラスチック高分子を分解してVOCガスを発生させるのである。



グラフ 1a

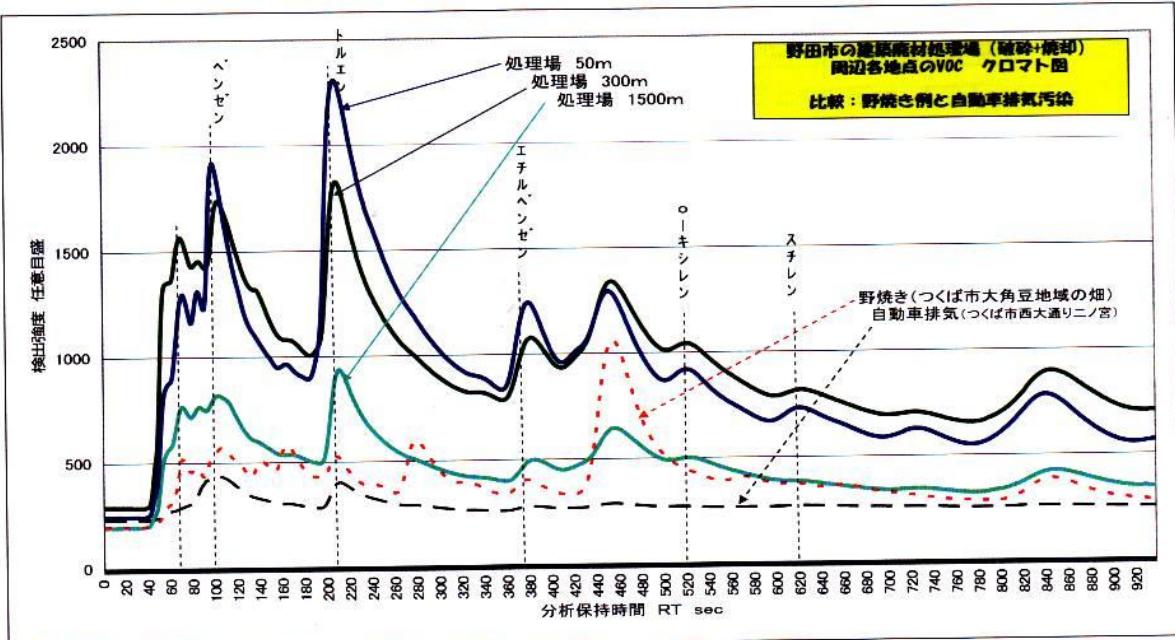


グラフ 1b

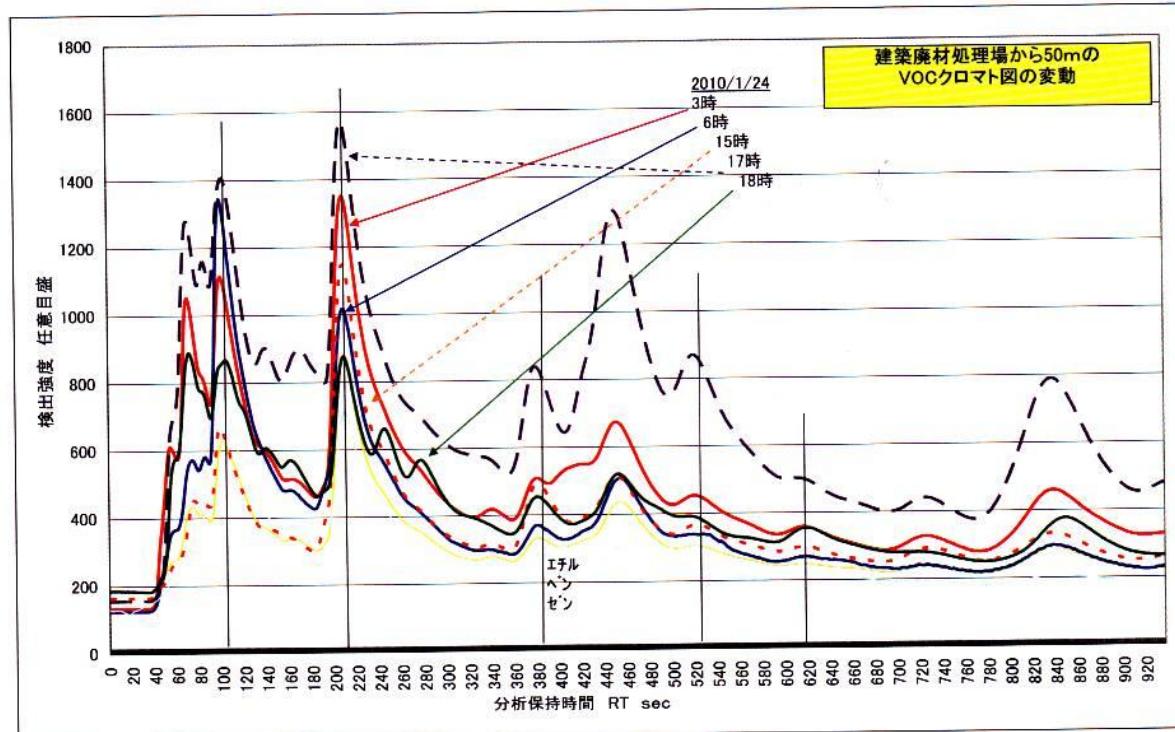
4. 考察と今後の計画

長時間の平均値が低くても瞬間濃度が高いときに健康被害を生じる化合物も、アレルギーなど感作毒性や中枢神経毒性で注意されているが、私たちが測定に使用したクロマト型 VOC モニターは、自動連続測定が出来るので長時間にわたる汚染物質の変動など全体の様子を把握するのに都合が良い。しかしトルエン等の1万分の1でも健康影響があるイソシアネートや不飽

和炭化水素のケトンおよびアルデヒドは、言い換えればトルエンが規制濃度の10分の1しか検出されなくても、そのトルエンに0.1%混入されていれば健康影響を持つということである。そのような有害物質を検出できるように精密に分離して微量の汚染を検出するには GC-MS による測定が必要である。GC-MS でグラフ 3 に示した杉並中継所の環境を調べたクロマト図を当グループが分析器付属自動解析プログラムで解読した各ピークに該当する VOC 名称を記入した（グラフ 4）。グラフ 4 は揮発しやすい（グラフ 3 では RT が約 900 以下）



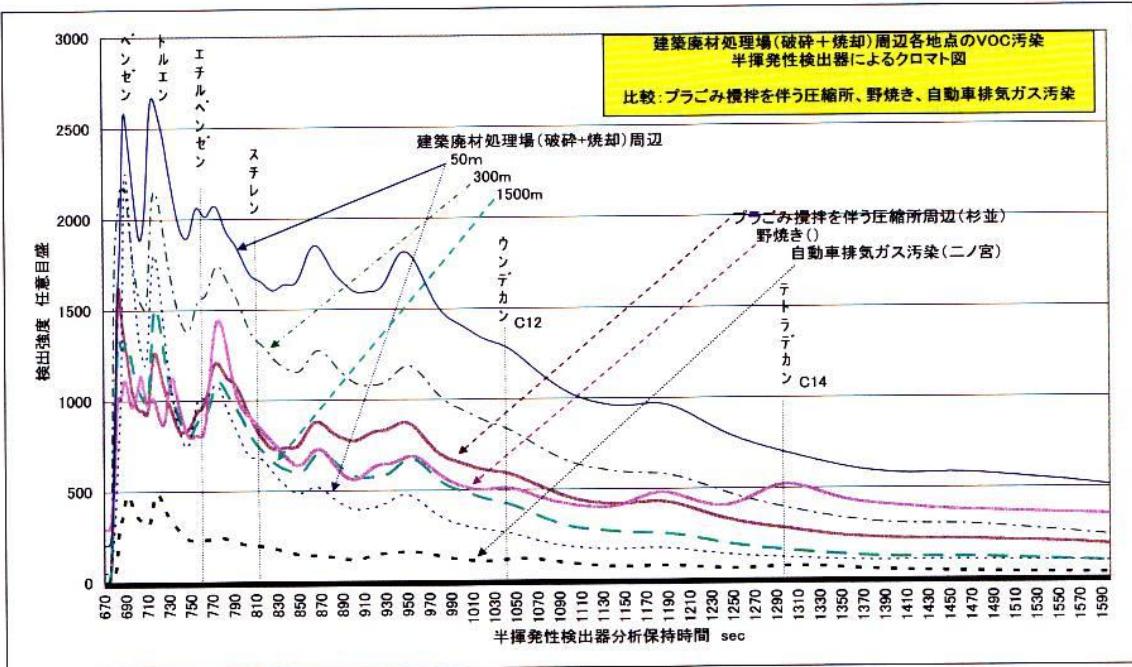
グラフ2a



グラフ2b

範囲のVOCだけを示したが、実際の測定では、さらにRTの長い不揮発性のトルエンジイソシアネートやタル酸エステル類、ダイオキシンなども確認されている。この図では質量スペクトルMSのデータバンク7万種類と一致した名称を記入したが、クロマト図のRTのインデックスと見比べて確認しようとしたが、クロマトのデーターバンクには2千種類しかないので、確認できないものが少なくなかった。VOCの安全性を分析によって確かめることは、これらの実情から見ても不可能だといわざるを得ない。生物によるモニターや疫

学調査を併用しなくてはVOC汚染から健康を守れないことを再確認させられた。とはいものの、簡易モニターによる継続測定ではTVOCの大きな変化が頻繁に発生することと、通常の自動車排気ガス汚染とは違う種類の汚染物質やプラスチックごみ特有の汚染が燃やさない処理場で見出されて、危険が推測でき、行政に精密な調査を要望する手がかりになった。また、行政が行ったGC-MSデータの解読によって、毒性が段階的に高いトルエンジイソシアネート2種と他の普通にはないイソシアネート1種、不飽和炭化水素のアルデヒド：



グラフ3

プロペナール、不飽和炭化水素のケテン類などを見出し、実際に吸入している大気の危険性を指摘できた。

ゴミの燃やさない処理でVOCが発生するメカニズムについては調査結果を発表資料3に少し詳しく述べたが、これらに関する現象は工業的にも重要な多大な努力で調べられている。数十の影響因子がそれぞれに説明できる作用で敏感な影響を与えており、同じ材料からでも場合ごとに発生が著しく変化することを忘れてはならない。こういう現象の研究をしていくと、現象の評価方法を実態を無視して簡略にしたまま、数学的取り扱いでリスク論を展開するなどの現状が危なく思えてならない。材料を各種機械に適用したときには設計・加工・使用などの条件によって思わず失敗が明らかになって、そこから水素脆性など新しい学問が生まれたりした。詳細な計画での実験結果もないのにリスクの計算をする前に、まず大気中VOCの挙動に関わる因子の実験的な検討と、人間に環境VOCを作用させて不具合を生じる複雑な影響過程のすべてを検討して計画した実験的積み上げが必要に決まっている。安価に結論が出るからといって実験計画がお粗末なりリスク論などは僭越だと思われてならない。

【発表資料】

- VOC研「化学物質による大気汚染被害報告集—不適切なプラスチック取り扱いによる公害」、VOC研出版 p.1 ~ 110、2009/5/14
- 津谷裕子、影本浩「摩擦によるプラスチックからの揮発性有機化合物（VOC）放出」、トライボロジー会議予稿集 p.297 ~ 292 2009/5/19
- 津谷裕子・天谷和夫・松崎早苗「プラスチックゴミ処理に重要なトライボ化学反応」、洗剤・環境科学講演会要旨集 p.19 ~ 23 2009/9/19

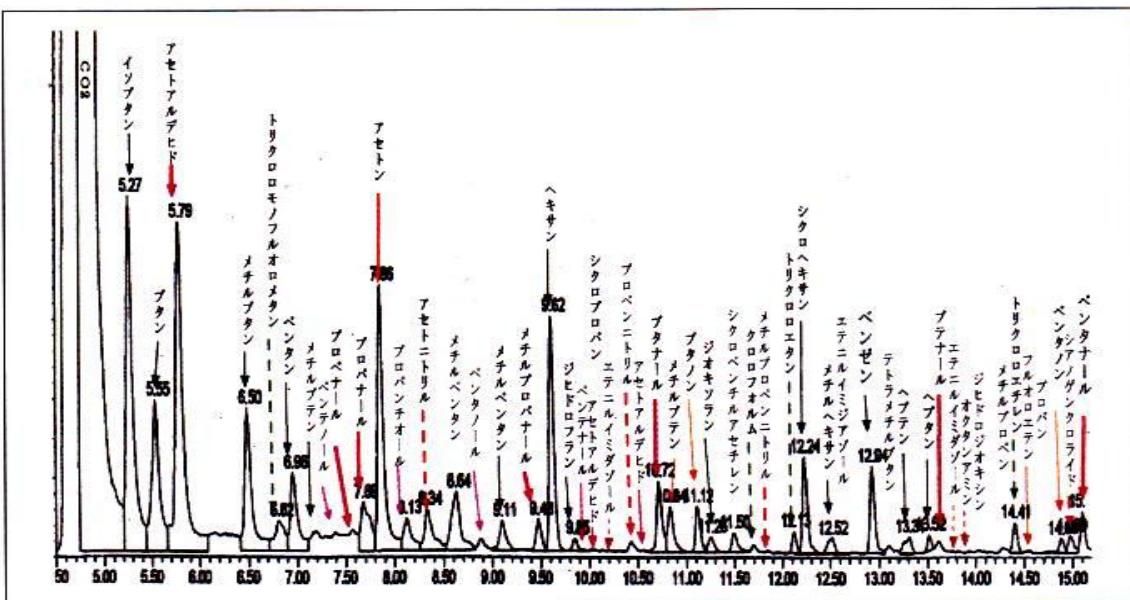
4. 津谷裕子「機友会健康アンケート集計報告」、機友会配布資料、2009/9/21
5. 津谷裕子他7名「VOC（揮発性有機化合物）汚染の変動を探る」、高木基金助成報告集 Vol.6 p.34 ~ 39 (2009)
6. 津谷裕子「プラスチックゴミ大気汚染の健康影響」、寝屋川市廃プラスチック処理施設公害裁判報告会資料集、2009/12/

* * *

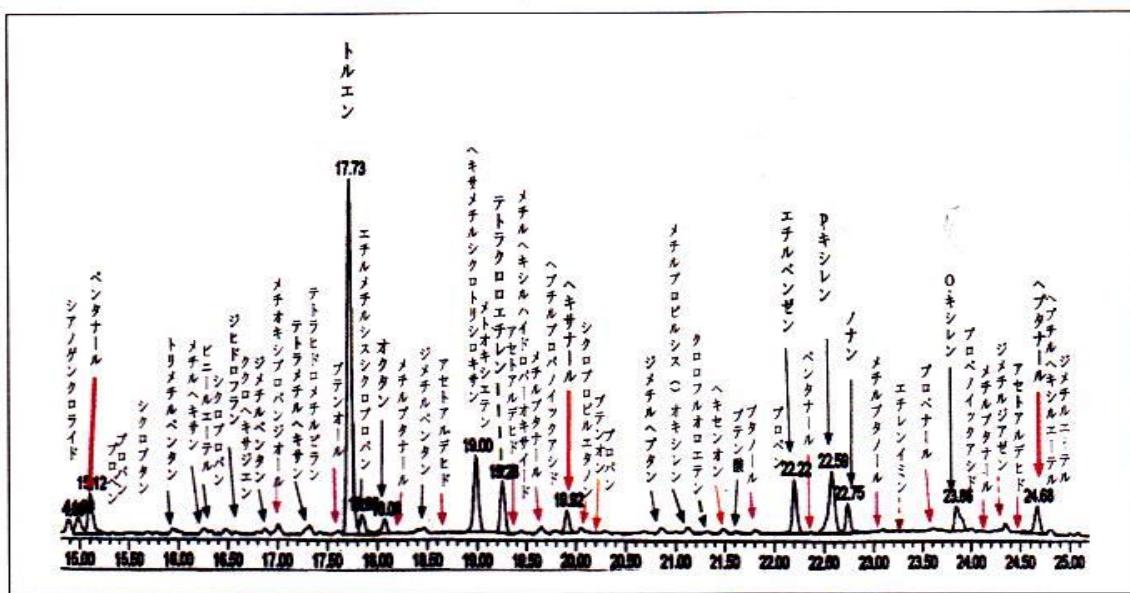
そのほかに、2009年度開催の当会セミナーの下記の記録は、希望者に有料配布ができます。

7. 田中敏之「VOCとアルデヒド類の現場測定」、VOC研セミナー記録、2009/8/1
8. 天谷和夫「行政目的に使える1ヶ月平均値測定用サンプラーと大気汚染測定体制の改善のための1時間値測定用目視法NO₂,NO_x簡易測定器〔passive法〕および簡易基準測定器〔active法〕の開発」、ibid. 2009/8/1
9. 野底武浩「沖縄：医療廃棄物焼却被害など廃棄物処理場からの健康被害状況報告」、ibid. 2009/8/1
10. 野尻眞「岐阜県：アルミダイキャスト工場からのプラスチック分解ガスによる病院の被害」、ibid. 2009/8/1
11. 田中敏之「VOC分析実習と討論（2）」、ibid. 2009/8/29
12. 千葉長「地表に近い浮遊物や重たい物質の移動など」、ibid. 2009/8/29
13. 岩橋均「DNAマイクロアレイ等バイオアッセイ最新技術とVOC毒性」、ibid. 2009/8/29
14. 近藤矩郎「植物への大気汚染物質の影響——植物によるバイオアッセイの基礎」、2009/11/28
15. 津谷裕子「材料研究の分析に準じた簡易クロマト型VOCモニター利用の利点-A:貸出しで測定実施するための実習、-B:材料物質研究と環境物質研究にアナロジーを考える」、ibid. 2009/11/28
16. 「野田市の汚染空気の地上への還流—排煙による可視化」DVD映写、ibid. 2009/11/29
17. 近藤純正「地表面に近い大気の移動」、ibid. 2010/3/28
18. 石川恒夫「健康住宅・ハウビオロギー」、ibid. 2010/3/28
19. 須藤摶子・津谷裕子・水野玲子「茨城県南部における揮発性有機化合物汚染の実態」、コーブ茨城環境研究交流会、2010/3/31

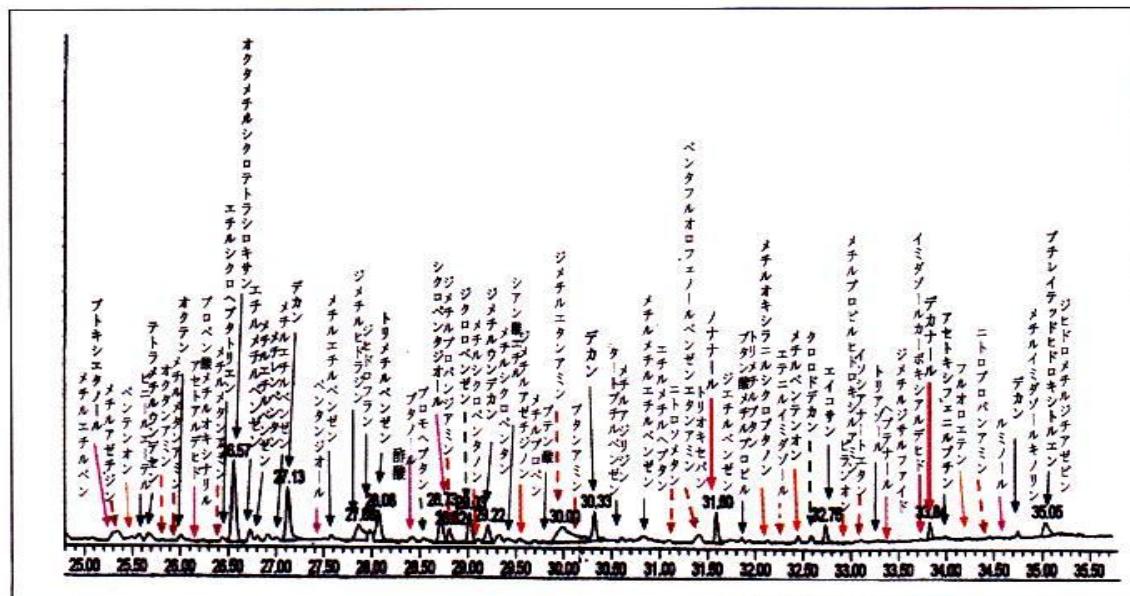
揮発性物質杉並プラスチック主体ゴミ中継所南200m 1998年5月5日



グラフ 4a



グラフ 4b



グラフ 4c