

地球環境問題への取組み（Ⅱ）

Tackling Earth Environmental Problems (Ⅱ)

勝岡 律 Ritsu Katsuoka

1. はじめに

私達の企業活動における環境影響を考える「地球環境シリーズ」の第一回として、前回はODS（オゾン破壊物質）による成層圏のオゾン破壊をとりあげました。

今回はVOCによる環境影響を取り上げます。VOCによる環境影響もオゾンが関係してきますが、こちらの場合は対流圏でのオゾン濃度の増加が害につながるという、ODSとは全く逆の話になります。

このことを見ても、私達の地球がいかに微妙なバランス

のシステムの上に成り立っているかを伺い知ることができます。

この複雑な地球システムを知り、地球に優しい企業になるにはどうしたら良いのか、今、真剣に考えるべき時に来ています。

2. VOCとは

揮発性有機化合物（Volatile Organic Compound）を総称してVOCと呼びます。とは言うものの、気体、液体状の有機化合物はほとんどが揮発性ですから、定義上はほ

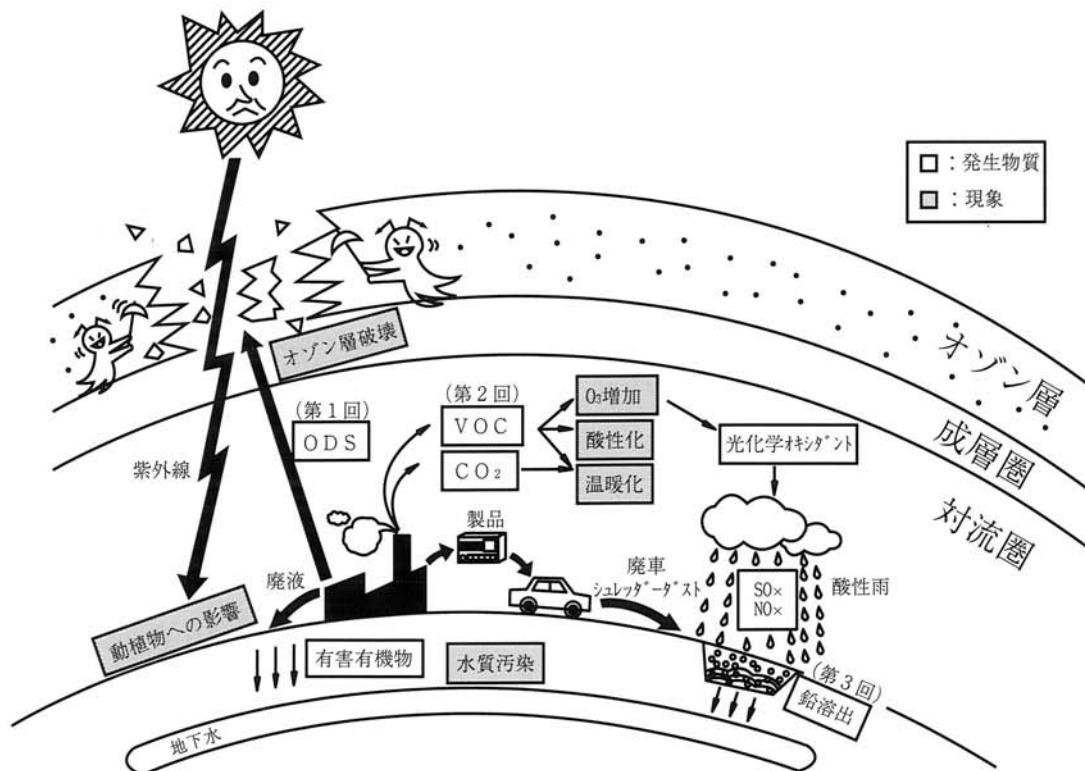


図-1 当社に関連する環境問題

とんどの有機化合物はVOCという事になります。

では、規制対象になる有害なVOCにはどんなものがあるかと言うと、これもハッキリとした基準があるわけではありません。前回お話ししたフロンも揮発性有機化合物であり、オゾン破壊という害を持つわけですから、広い意味ではVOCとなります。

ここでは、次章に述べるように、対流圏で光化学オキシダント（酸化剤）の発生原因となるような有機化合物をVOCと呼ぶことにします。

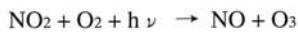
3. VOCによる大気汚染

図-1は前回もお話しした当社に関連する環境問題の略図です。工場排気または溶剤の貯蔵庫などから大気に放出されたVOCは対流圏で反応を起こし、光化学オキシダントという大気汚染を引き起します。光化学オキシダントの代表がオゾンO₃です。オゾンは都市大気中に浮遊するさまざまな汚染物質と反応し・光化学スモッグ・酸性雨・温暖化などの影響を引き起します。

これらの、反応過程は次のようになります。

(1) 光化学オキシダントの生成

大気中のVOCは次のように太陽光hνとチッ素酸化物NO_xの存在下でアルデヒド、ケトン等の副生成物(R₁C(O)R₂)と光化学オキシダントであるオゾンを生成する連鎖反応を起こします。

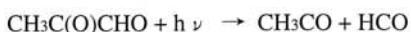


(2) 光化学スモッグの発生

光化学スモッグはこの反応で都市大気中のオゾン濃度が100～数100 ppbまで急激に高まる事で起こります。オゾンは目や鼻の粘膜を刺激し健康障害を引き起します。

光化学スモッグのもう一つ重要なメカニズムは、この反応で生成したアルデヒド、ケトン類が、さらに光エネルギーを受けてPAN（パーオキシリアセチルナイトレート）と呼ばれる物質を生成することから起こります。

PANは10数ppbの濃度で目の刺激や農作物への被害を引き起します。これは次のようなラジカル反応を経て生成されます。



(3) 光化学オキシダントとVOCとNOx

上記(1)、(2)でのべたように光化学オキシダントの生成にはVOCとNOx両方が関与しています。

どちらが増加しても光化学オキシダント濃度は増加しますが、その都市の大気中のVOCとNOxの比によりNOx依存型(NOx limit)とVOC依存型(VOC limit)に別れます。

厳しい排ガス規制でNOx濃度が低く抑えられている日本の都市では一般にNOx依存型になることが多く、メキシコシティのように盆地地形にNOxが高濃度で滞留しているような場合はVOC依存型になることが多いようです。

(4) 酸性雨の発生

光化学スモッグの中ではこの時同時に大気中のNOx SO_xの反応が起り、硫酸ミストH₂SO₄、硝酸アンモニウムNH₄NO₃を生成します。これらは粒子状の物質のためいわゆるスモッグを形成し大気の酸性化をもたらす事になります。

酸性化した大気中でできた雨雲から降り注ぐのが酸性雨で、これによる植物の被害、土壌の酸性化等が深刻な問題となっています。

特に欧州での酸性雨の被害が深刻であったため、後述するように、欧州諸国がいち早くVOCと光化学スモッグ、酸性雨の関係に着目しVOC規制に踏み切ったわけです。〔図-2〕

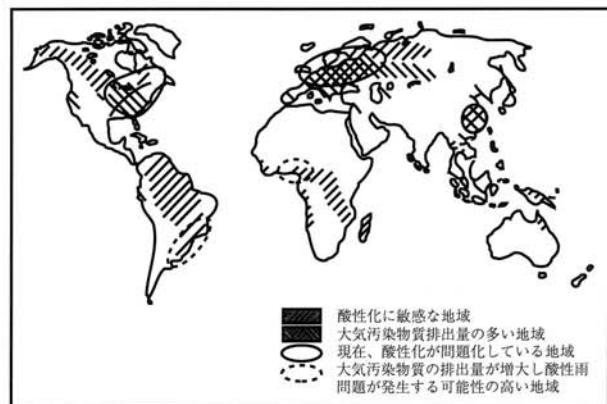


図-2 酸性化問題がおこる地域 (Rodhe et al., 1988)

(5) 温暖化

温暖化は一般に大気中のCO₂や水蒸気といつてもいわゆる温室効果ガスによってもたらされます。VOCによる温暖化も知られています。

人工衛星で地表からの赤外線放射のスペクトルを観測すると図-3のように波長13～17μmにCO₂による赤外線吸収がはっきり観測され、温室効果をもたらしている事が分かります。また、8～13μmの領域ではフロンによる吸

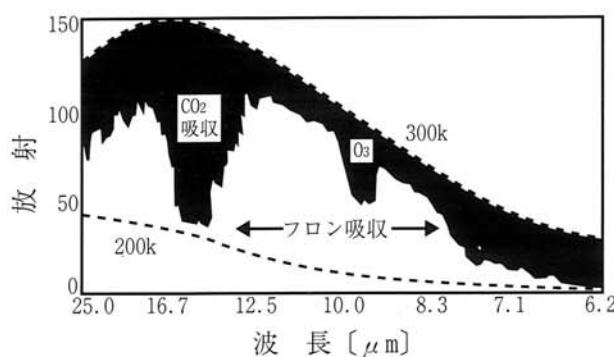


図-3 人工衛生ニンバス4号で測定した放射スペクトル（南太平洋上）

収が、さらに9～10 μmにはオゾンによる吸収が観測されます。このオゾンはごで述べたようにVOCから発生したものであり、VOCの間接的な温暖化影響と考えられます。

さらに短波長側の6～8 μmでは炭化水素系VOCによる吸収が見られ、この代表的なものがメタンCH₄です。

フロン、オゾン、メタնいすれも赤外線の吸収強度がCO₂のそれに比べ数倍～数10倍強く、そのためわずかな大気中の濃度増加が温暖化に大きく影響します。

メタンは温室効果ガスですが沼氣ガスとも呼ばれ自然界にも広く存在する気体です。それが近年になって温暖化の一因として取り上げられるようになったのは、他の人為的原因により発生したVOCなどの影響でメタンの消失反応が阻害されメタンが大気中へ滞留しやすくなつめと言われています。

4. VOCの動植物への影響

(1) 植物への影響

酸性雨による森林への影響については前にふれましたが、VOCによってもたらされる光化学オキシダントはさらに直接的に植物に悪影響を起こします。その一つオゾンは酸化力の強いガスで、植物の細胞に損傷を与え細胞内小器官の膜系を破壊します。そのために膜のイオン透過性が増大して細胞内の各種成分が体外へ溶出する、細胞内の葉緑体の機能が損なわれて光合成が阻害される、ミトコンドリアの機能異常により呼吸活性が促進されその結果として植物の成長が抑制される等の影響が報告されています。

(2) 動物への影響

塩素系溶剤や臭素系溶剤（いすれも広い意味のVOC）の毒性は早くから指摘され規制が始まっています。

しかし、それ以外の炭化水素系VOCの毒性についてははっきりした事は分かっておらず、一元的な規制は無いのが実態です。しかしベンゼンをはじめとする芳香族化合物には、はっきりと中毒性を示す物質もあり何らかの影響が有ることは事実です。

後述するドイツのVOC規制のように、特定物質に発癌性を指摘し、特別に規制しているケースもあります。

また、光化学オキシダントの生成過程で生じるアルデヒドは動物の目、鼻、呼吸器の粘膜を刺激し損傷を与えることが知られています。

5. VOC規制について

(1) 欧州のVOC規制

VOC規制は大気汚染や酸性雨による国境を越えた影響が深刻だった欧州で先行して始まりました。

EECが1984年にEC各国に対しVOCの削減に対する立法化を指令し、独（1986年）、伊（1988年）、英（1990年）・・・と次々に立法化を進めました。更に1994年にはEECがVOCの統一基準ガイドラインを指令し全欧洲各国が協調してVOCの厳しい総量規制化が進められています。

特に最初に立法化したドイツのVOC規制は今でも各国の参考となっており、対象物質を発癌性と非発癌性に分け、更に対象物質の影響度によりレベルを分けている所に特徴があります。

EECのVOC規制の統一基準ガイドも基本はドイツの規制にならっています。表-1は毒性の強いクラスのVOCのリストとその排気制限値を示します。AグループとBグループに別れており、Aグループの方がより厳しい

表-1 特定有機溶剤

Aグループ	
物質名	分子式
ベンゼン	C ₆ H ₆
1,2-ジブロムメタン	C ₂ H ₄ Br ₂
1,2-ジブロムエタン	C ₂ H ₄ Cl ₂
1,3-ジクロロ-2-プロパノル	C ₃ H ₅ Cl ₂ O
ニトロプロパン	C ₃ H ₇ N ₀ 2

Bグループ	
物質名	分子式
アニリン	C ₆ H ₇ N
クロロエタン	C ₂ H ₅ Cl
1,4-デオキサン	C ₄ H ₈ O ₂
フォルムアルデヒド	C ₂ H ₂ O
1,1,2,2-テトラクロロエタン	C ₂ H ₂ Cl ₄
テトラクロロエチレン	C ₂ Cl ₄
テトラクロロメタン	C ₂ Cl ₄
1,1,2-トリクロロエタン	C ₂ H ₃ Cl ₃
トリクロロエチレン	C ₂ HCl ₃
トリクロロメタン	C ₂ Cl ₃
トリクロロトルエン	C ₇ H ₆ Cl ₃

排気量制限をかけられています。我々になじみの深い物質としてはベンゼン、トリクロロエタンの名前が上がっています。（どちらも当社では使っていません。）

また、表-2は排気量制限を定めていないVOCのリストで、有害性に応じてI、II、IIIの3グループに別れています。有害性の順位はI>II>IIIの順であり、IのVOCはII、IIIで代替することで有害性を減じうることを示します。我々になじみの深い物質としてグループIIにトルエン、キシレンが、グループIIIにエタノール、メタノールがリストアップされています。

(2) 米国のVOC規制

米国では1990年、大気浄化法が大幅改正され、VOC規制に一気に拍車がかかりました。内容はオゾン規制（第一章）と有害大気汚染物質（第三章）から成ります。

オゾン規制は、新設、既設の化学工場、塗装工場等に対しVOCの総量規制を課すもので、特に塗装に関しては塗着塗料固形分あたりのVOC使用量を規制している（溶剤規制）のが特徴で平成6年度の大坂府の有機溶剤規制もこの方式を取り入れています。

またオゾン規制は国内のオゾン濃度の高い地域に対し地

域別に規制開始年度が別れており（オゾン濃度が低い地域ほど先に規制がかかる）当社工場の有るインディアナ州では1994年から規制が開始されています。

オゾン規制における規制物質の明確なリストはありませんが、光化学オキシダントという面から考えるとECの統一基準が参考になるものと思われます。

また、第三章の有害大気汚染物質規制では有害なVOC等189種の物質を定めこれらの物質の放出量が10t/年を越える設備については排気規制が課されるものです。

表-3に有害大気汚染物質のリストを示します。この中にトルエン、キシレンがリストアップされており、これは当社生産のECUのコーティングで使用する溶剤のため、規制対象となります。このため、米国のECU生産ラインのコーティング工程には排気の燃焼設備を付加し排気の浄化を図っています。

(3) 日本のVOC規制

日本では大気汚染防止の観点からの、国による一元的な法規制はまだありません。ただ、悪臭防止法において規制対象物質が指定されており、トルエン、キシレン、酢酸エチル等が最近規制物質として追加されました。

表-2 有機溶剤代替品の指標リスト

物質名	分子式	グレード	物質名	分子式	グレード
酢酸	C ₂ H ₄ O ₂	II	ヘキサン	C ₆ H ₁₄	III
アセトン	C ₃ H ₆ O	III	イソホロジ	C ₆ H ₁₀ O	I
アセトニトリル	C ₂ H ₃ N	II	イソプロピルベンゼン	C ₆ H ₁₂	II
アルキルアルコール	-	III	メタノール	C ₂ H ₆ O	III
ビフェニル	C ₁₂ H ₂₀	I	2-メトキシエタノール	C ₃ H ₈ O ₂	I
2-ブタノン	C ₄ H ₈ O	III	メチルアセテート	C ₃ H ₈ O ₂	II
ブキシエタノール	C ₆ H ₁₄ O ₂	II	メチルアミン	C ₂ H ₅ N	I
ブチルアセテート	C ₆ H ₁₂ O ₂	III	メチルシクロヘキサン	C ₆ H ₁₂ O	II
ブチルアルデヒド	C ₄ H ₈ O	II	メチルエチルケトン	C ₄ H ₈ O	III
クロロベンゼン	C ₆ H ₅ Cl	II	メチルホルマート	C ₂ H ₄ O ₂	II
2-クロロ-1,3-ブタジエン	C ₄ H ₆ Cl	II	4-メチル-2-ペントノン	C ₆ H ₁₂ O	III
クレゾール	C ₇ H ₈ O	I	N-メチルビロリジン	C ₆ H ₁₁ NO	III
シクロヘキサン	C ₆ H ₁₂ O	II	ニトロベンゼン	C ₆ H ₅ NO ₂	I
1,2-ジクロロベンゼン	C ₆ H ₄ Cl ₂	I	ニトロメタン	C ₃ H ₇ NO ₂	I
1,4-ジクロロベンゼン	C ₆ H ₄ Cl ₂	II	ニトロプロパン	C ₃ H ₇ NO ₂	I
1,1-ジクロロベンゼン	C ₆ H ₄ Cl ₂	II	ビネン	C ₁₀ H ₁₆	III
1,2-ジクロロエチレン	C ₄ H ₆ Cl ₂	III	2-ブロベナール	C ₆ H ₆ O	I
ジクロロメタン	CR ₂ C ₂	I	1-ブロボナール	C ₆ H ₆ O	III
1,2-ジクロロプロパン	C ₄ H ₆ Cl ₂	III	ブロビオナルデヒド	C ₆ H ₆ O	II
ジエチルエーテル	C ₄ H ₁₀ O	III	ブロビオン酸	C ₆ H ₆ O ₂	II
ジイソブチルケトン	C ₆ H ₁₀ O	II	1,2-ブロビレングライコール	C ₆ H ₈ O ₂	II
ジイソブロピルエーテル	C ₆ H ₁₀ O	III	ビリジン	C ₆ H ₅ N	I
N,N-ジメチルフルムアミド	C ₆ H ₁₁ NO	II	スチレン	C ₆ H ₆	II
2,6-ジメチルヘプタン-4-オン	C ₉ H ₁₆ O	II	1,1,2,2-テトラクロロ-1,2-ジフルオロエタン	C ₂ F ₂ Cl ₄	I
エタノール	C ₂ H ₆ O	III	テトラヒドロフラン	C ₄ H ₈ O	II
2-エトキシエタノール	C ₄ H ₈ O ₂	I	チオアルコール	-	I
エチルアセテート	C ₄ H ₈ O ₂	III	トルエン	C ₆ H ₆	II
エチルベンゼン	C ₈ H ₁₀	II	1,1,1-トリクロロエタン	C ₂ H ₃ Cl ₃	II
塩化エチル	C ₂ H ₅ Cl	III	トリクロロフルオロメタン	CCl ₃ F	I
エチレングライコール	C ₂ H ₆ O ₂	III	トリクロロフェノール	C ₆ H ₃ ClO ₃	I
エチレングリコールモノエーテル	C ₃ H ₈ O ₂	II	1,1,2-トリクロロ-2,2-トリフルオロエタン	C ₂ F ₃ Cl ₃	I
2-フルアルデヒド	C ₄ H ₈ O	I	トリエチルアミン	C ₆ H ₁₁ N	I
フリルアルコール	C ₆ H ₁₀ O	II	キシレン	C ₈ H ₁₀	II
4-ヒドロキシ-4-メチル-2-ペントノン	C ₆ H ₁₂ O ₂	III			

表-3 有害大気汚染物質（米国大気浄化法 第3章）

Chemical Name	Chemical Name	Chemical Name	Chemical Name
Acetaklyhyde	p-Cresol	Hexane	Quinone
Acetanide	Cumene	Hydrazine	Styrene
Acetonitrile	2,4-D, salts and esters	Hydrochloric acid	Styrene oxide
Acetophenone	DOE	Hydrogen fluoride (Hydrofluoric acid)	2,3,7,8-Tetrachlorodibenzo-p-dioxin
2-Acetylaminofluorene	Diazomethane	Hydroquinone	1,1,2,2-Tetrachloroethane
Acrolein	Dibenzofurans	Isophorons	Tetrachloroethylene (Perchloroethylene)
Acrylamide	1,2-Dibromo-3-chloropropane	Lindane (all isomers)	Titanium tetrachloride
Acrylic acid	Diethylphthalate	Maleic anhydride	Toluene
Acrylonitrile	1,4-Dichlorobenzene (p)	Metanol	2,4-Toluene diamine
Ailyl chloride	3,3-Dichlorobenzidine	Methoxychlor	2,4-Toluene diisocyanate
4-Aminodiphenyl	Dichloroethyl ether (Bis(2-chloroethyl)ether	Methyl bromide (Bromomethane)	o-Toluadine
Aniline	1,3-Dichloropropene	Methyl chloride (Chloromethane)	Toxaphene (chlorinated camphene)
o-Anisidine	Dichlorvos	Methyl chloroform (1,1,1-Trichloroethane)	1,2,4-Trichlorobenzene
Asbestos	Diethanolamine	Methyl ethyl ketone (2-Butanone)	1,1,2-Trichloroethane
Benzene (including benzene from gasoline)	N,N-Diethylamine (N,N-Dimethylaniline)	Methyl hydrazine	Trichloroethylene
Benzidine	Diethyl sulfate	Methyl iodide (Iodomethane)	2,4,5-Trichlorophenol
Bezotrichloride	3,3-Dimethoxybenzidine	Methyl isobutyl ketone (Hexone)	2,4,6-Trichlorophenol
Benzyl chloride	Dimethylaminoazobenzene	Methyl isocyanate	Triethylamine
Biphenyl	3,3-Dimethyl benzidine	Methyl methacrylate	Trifluoralin
Bis (2-ethylhexyl) phthalate (DEHP)	Dimethyl carbamoyl chloride	Methyl tery butyl ether	2,2,4-Trimethylpentane
Bis (chloromethyl) ether Bromoform	Dimethyl formamide	4,4-Methylene bis (2-chloroaniline)	Vinyl acetate
1,3-Butadiene	1,1-Dimethyl hydrazine	Methylene chloride (Dichloromethane)	Vinyl bromide
Calcium cyanamide	Dimethyl phthalate	Methylene diphenyl diisocyanate (MDI)	Vinyl chloride
Caprolactam	Dimethyl sulfate	4,4'-Methylenedianiline	Vinyldiene chloride (1,1-Dichloroethylene)
Captan	4,6-Dinitro-o-cresol, and salts	Naphthalene	Xylenes (isomers and mixture)
Carbaryl	2,4-Dinitrophenol	Nitrobenzene	o-Xylenes
Carbon disulfide	2,4-Dinitrotoluene	4-Nitrobenzyl	m-Xylenes
Carbon tetrachloride	1,4-Dioxane (1,4-Diethylenoxide)	4-Nitrophenol	p-Xylenes
Carbon sulfide	1,2-Diphenoxyhydrazine	2-Nitropropane	Antimony Compounds
Carbonyl sulfide	Epichlorohydrin (1-Chloro-2,3-epoxypropane)	N-Nitroso-N-methyureas	Arsenic Compounds (inorganic including arsine)
Catechol	1,2-Epoxybutane (1,2 Butylene oxide)	N-Nitrosodimethylamine	Beryllium Compounds
Chioranben	Ethyl acrylate	N-Nitrosomorpholine	Cadmium Compounds
Chlordans	Ethyl benzene	Parathion	Chromium Compounds
Chlorine	Ethyl carbamate (Urethane)	Pentachloronitrobenzene (Quintobenzene)	Cobalt Compounds
Chloroacetic acid	Ethyl chloride (Chloroethane)	Pentachlorophenol	Coke Oven Emissions
2-Chloroacetonphenone	Ethylene dibromide (Dibromoethane)	Phenol	Cyanide Compounds
Chlorobenzene	Ethylene dichloride (1,2-Dichloroethane)	p-Phenylenediamino	Glycol ethers
Chlorobenzilate	Ethylene glycol	Phosgene	Lead Compounds
Chloroform	Ethylene imine (Aziridine)	Phosphine	Manganese Compounds
Chloromethyl methyl ether	Ethylene oxide	Phosphorus	Mercury Compounds
Chloroprene	Ethylene thiourea	Phthalic anhydride	Fine mineral fibers
Cresols/Cresylic acid (isomers and mixture)	Ethylened chloride (1,1-Dichloroethane)	Polychlorinated biphenyls (Aroclors)	Nickel Compounds
o-Cresol	Formaldehyde	1,3-Propanesulfone	Polycyclic Organic Matter
m-Cresol	Heptachlor	beta-Propiolactone	Radionuclides (including radon)
	Hexachlorobenzene	Propionitrile	Selenium Compounds
	Hexachlorobutadiene	Propionitrile	
	Hexachlorocyclopentadiene	Propoxur (Baygon)	
	Hexachloroethane	Propylene dichloride (1,2-Dichloropropane)	
	Hexamethylene	Propylene oxide	
	Hexamethylene-1,6-diisocyanate	1,2-Propylenimine (2-Methyl aziridine)	
	Hexamethylphosphoramide	Quinoline	

ただしこれは使用総量を規制するようなものではなく工場敷地の境界線での匂いの基準を定めているもので、基準を外れる場合の事業者に対する指導等は区市町村といった地方自治体に一任されているのが実態です。

一方、地方自治体では大気汚染防止の観点からの条例や法規制もかなり実施されています。

特に大阪府が平成6年に公布した大阪府環境基本条例の中の炭化水素規制はVOCについて光化学大気汚染防止の観点から定められたという点で画期的であり、今後各自治体が追随することが充分予想されます。

6. 当社に関するVOCとその対応

(1) 規制対象

当社で使用している有機溶剤でVOC規制と関係する物質をまとめたのが表-4です。[規制状況欄の説明]

EEC：統一基準（表-2）の有害度クラスを示す。I > II > III

米国：有害大気汚染物質189種の対象物質

日本：悪臭防止法対象物質

この表から分かるように、量産で大量使用しており、各国で何らかの規制を受けているトルエン、キシレンが

当社では対策が必要な物質という事が分かります。

特に米国は総量規制、使用制限がかかってくるため、早急な対策が必要となります。

(2) トルエン、キシレンの対策技術

トルエン、キシレンはECUの防湿コーティングにおける溶剤として使用されています。

表-4 当社関連VOC

物質名	使用用途	量産 使用	規制状況			重要 度
			EEC	米国	日本	
アセトン	部品解析、汚れ等の拭取り	-	III	-	-	C
エタノール	治具洗净、サンプル洗净	○	III	-	-	C
メタノール	ネジロック剤の溶剤	○	III	○	-	B
キシレン	コーティング溶剤	○	II	○	○	A
トルエン	コーティング溶剤	○	II	○	○	A
エチレングリコール	エンジン冷却液（不凍液）	-	III	○	-	C
酢酸	部品解析	-	III	-	-	C
酢酸エチル	ホットメルト剥がし	-	III	-	○	C
酢酸エチル	捺印機の清掃	-	III	-	-	C
酢酸ブチル	チップボンド	○	III	-	-	C
ケイロカルエーテル	デバイス洗净	○	-	○	-	B
メチルエチケット	捺印インクの希釀剤	○	III	○	-	B

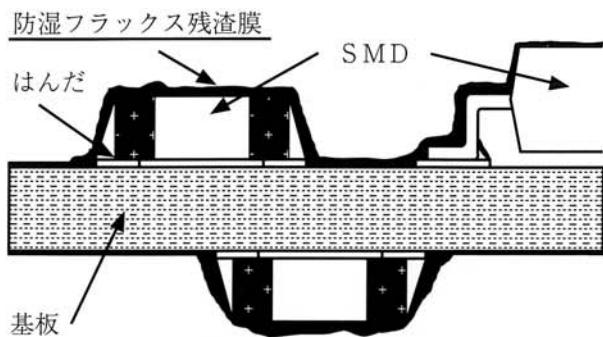


図4 防湿フラックスによる代替コーティング

規制に対応するための方策としては、次の3つが考えられます。

- ①排気燃焼設備により大気放出を防ぐ（短期対応）
- ②コーティングに代わる防湿技術（中～長期対応）
- ③溶剤を使わないコーティング（長期対応）

理屈上は「代替溶剤」という方策もありますが、ほとんどの溶剤は有害VOCに該当してしまうため現実には採用できません。

①は暫定的に米国生産で適用していますが、燃焼設備が生産量に比例して増加してしまう、ランニングコストがかかる、燃焼によるNOxの問題がある、といった事情から長期的には採用しにくい方策です。

筆者紹介

勝岡 律（カツオ リツ）



1982年入社。以来自動車用電子機器の生産技術開発に従事。現在生産技術開発部長（兼）モートロニクス本部製造技術部長。

③は、まだまだ材料開発段階にあり今後、長期の評価改良を経ないと実用は難しい状況です。

こういった事情から現在、当社では②の「コーティングに代わる防湿技術」にターゲットを当てて技術確立に取り組んでおり、ほぼ完成に至っています。

この技術は、はんだ付け時に使用するフラックス（リフロー、フローとも）の中に防湿剤を添加し、はんだ付けのはんだ表面にフラックス残渣として残る性質を利用して、はんだ付けのみで防湿効果を持たせるという技術です。（図4）

当然、無洗浄が前提となる技術でありN₂はんだ付けで培われた高度なはんだ付け技術があって始めて可能となった技術です。この技術の詳細については次号の技報などで報告したいと思います。

参考文献

平成6年度 挥発性有機化合物の削減対策技術の国際動向調査報告書：（社）日本機械工業連合会
（社）日本産業機械工業会