

グループ名 ・代表者名	化学物質による大気汚染から健康を守る会 森上 展安	助成金額	40万円
連絡先など	voc@kxe.biglobe.ne.jp		
助成のテーマ	地域環境における有害性VOC発生源と分布の探求・続き		

#### 【調査研究・研修の概要】

- ・これまで揮発性有機化合物による大気汚染についての研究を継続してきたことにより、実際の大気・空気の汚染が従来知られていた化合物の種類と異なり、欧米では40年以上前から特段に希薄な濃度でも発症率が高いとされてきた危険物質を含んでいるなど、日本では知らされていなかった新しい問題があることを見出した。
- ・最近までの調査結果で、利用性能が優れた新規合成樹脂と、応用分野の開発が急速に拡大していることがわかった。その成分としては化学反応しやすく人体への反応も起きやすいイソシアネート類などの活性窒素を含む有機化合物が使われていることを見出された。2016年度は、製品の付加価値を高める目的で、今まで以上に広範な物品に使用され、予期しなかった被害が一層広がっていることが確認された。例えば、従来は土木・建築材料の新しい有害物とだけに見出されていたイソシアネート類などの含窒素毒性有機化合物が、各種農薬、香り、プリンタインク、医療材料までに大量に付与されて、それとは知らずに苦痛を受ける被害者が各所から声を上げ始めている。一方、医療関係者や環境研究者はまだ気づかずに旧来の汚染物質だけを認識している。

#### 【調査研究・研修の経過】

- A. 環境における有害大気原因の分析による追及測定の実施  
 (1. 柔軟剤等日用品からの汚染、2. 農薬などに伴う大気汚染の測定、3. 土木建築に伴う大気汚染の測定、4. 廃棄物処理施設周辺での大気汚染観察、5. 手のひらサイズTVOC計による変動および分布の測定)
- B. 症状発現と環境汚染の関連調査
- C. 被害状況の把握と対策指導、化学物質に関する必要基礎知識の指導
- D. 啓発活動  
 (1. セミナー実施(3回のセミナーを実施)、2. 活動内容を記録した会報の発行(6月、8月、2月の計3回発行)、3. ホームページ、フェイスブック等で一般市民と情報を共有し意見を交換(通年)、4. 国際会議「イソシアネート環境と健康」(2013年アメリカ国立保健研究所での発表)100テーマの和訳発表(3月))

#### 【今後の展望など】

- ・市民全体と責任ある関係者に知らせて一日も早くこの現状を打開しなければならないので、2017年度には簡便な測定器の導入をはかってバイタル測定と分析測定を平行実施して原因究明を一層強化するとともに、啓発活動も格段に強化したい。

会計報告書の概要 (金額単位: 千円)			充当した資金の内訳		
支出費目	内 訳	支出金額	高木基金の 助成金を充当	他の助成金 等を充当	自己資金
旅費・滞在費	輸送費10回、旅費新潟2人3日、郡山2人	144	70	67	7
資料費	環境化学会参加2人資料、臨床環境医学会参加費1人	91	30	0	61
機材・備品費	TVOC計4セット、ケムキーテープ10個、パルスオキシメータとセンサ1組、その他	1,632	200	868	564
会議費	会場費4回、	86	0	80	6
印刷費	用紙、インク、	278	0	100	178
協力者謝礼等	講演3回、設備設定1件	60	0	20	40
外部委託費	測定器保守4件	217	100	73	44
人件費	1,000円/時間*758時間、6人で	758	0	758	0
運営経費	(ケムキー・デジタル顕微鏡・新毒性ガス分析器)償却費3件	358	0	34	324
その他		19	0	0	19
合 計		3,642	400	2,000	1,243

#### 参考文献(ウェブサイトや書籍、成果物など)

- ・特定非営利活動法人 化学物質による大気汚染から健康を守る会 <http://www.npovoc.org/>

地球環境基金助成研究  
高木基金助成研究

地域環境における有害性VOC発生源と  
分布の探求-続き  
調査研究まとめ

高木基金助成研究報告会

2017Jun. 18

東京 全水道会館

NPOVOC研・化学物質による大気汚染から健康を守る会  
理事長 森上 展安 他

# 緒言 長く継続研究してきたので見えたこと。

- ・イソシアネート汚染が急拡大、用途・用法。
- ・被害拡大・病態が鮮明。 多種化学物質過敏症引き金にも。
- ・社会的対応、診断不能・理解欠乏。

日本では環境汚染ないと。

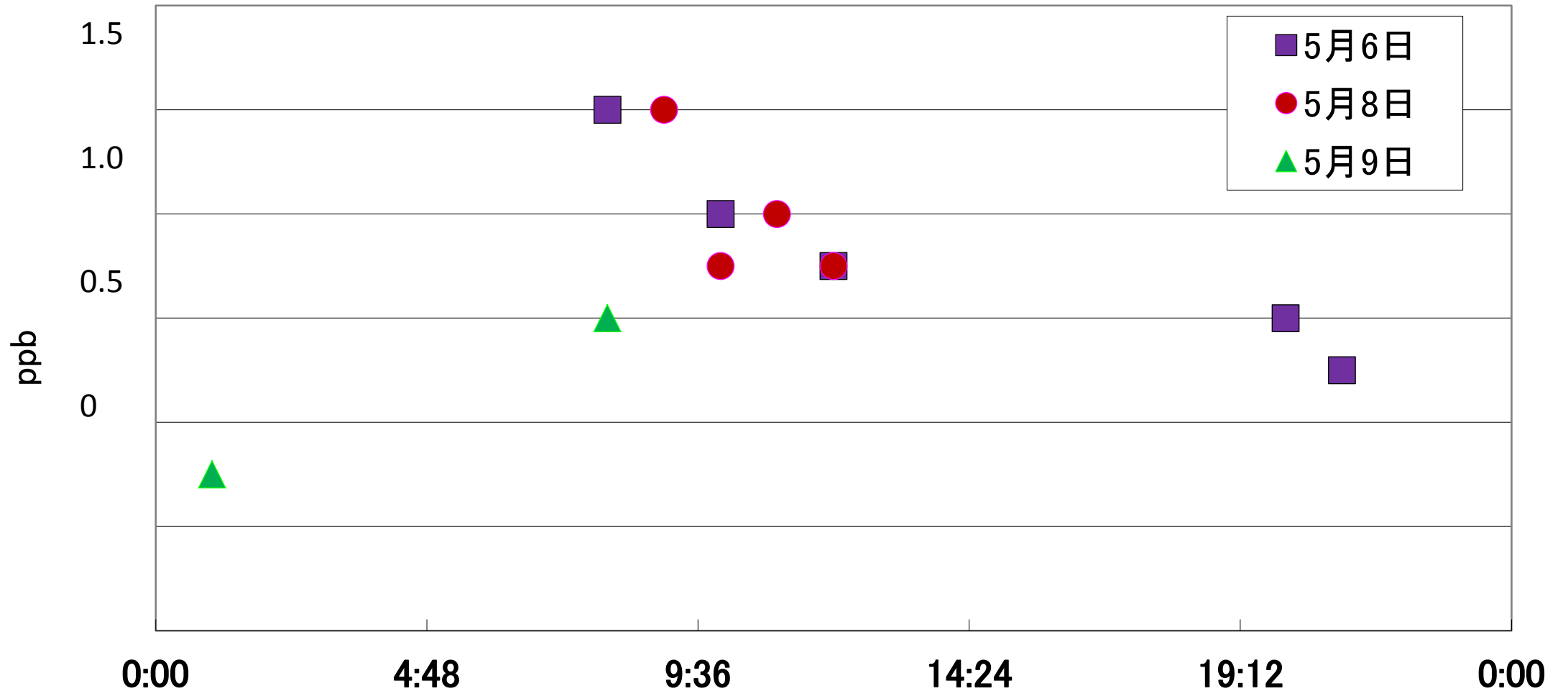
新たに検出；農薬・柔軟剤・消臭剤・トイレトペーパーなど日用品・インク  
電車中・住宅団地・廃棄物処施設周辺・田畑近く・市街地  
従来発生；建築現場・道路工事・電機・家具

# 環境で検出

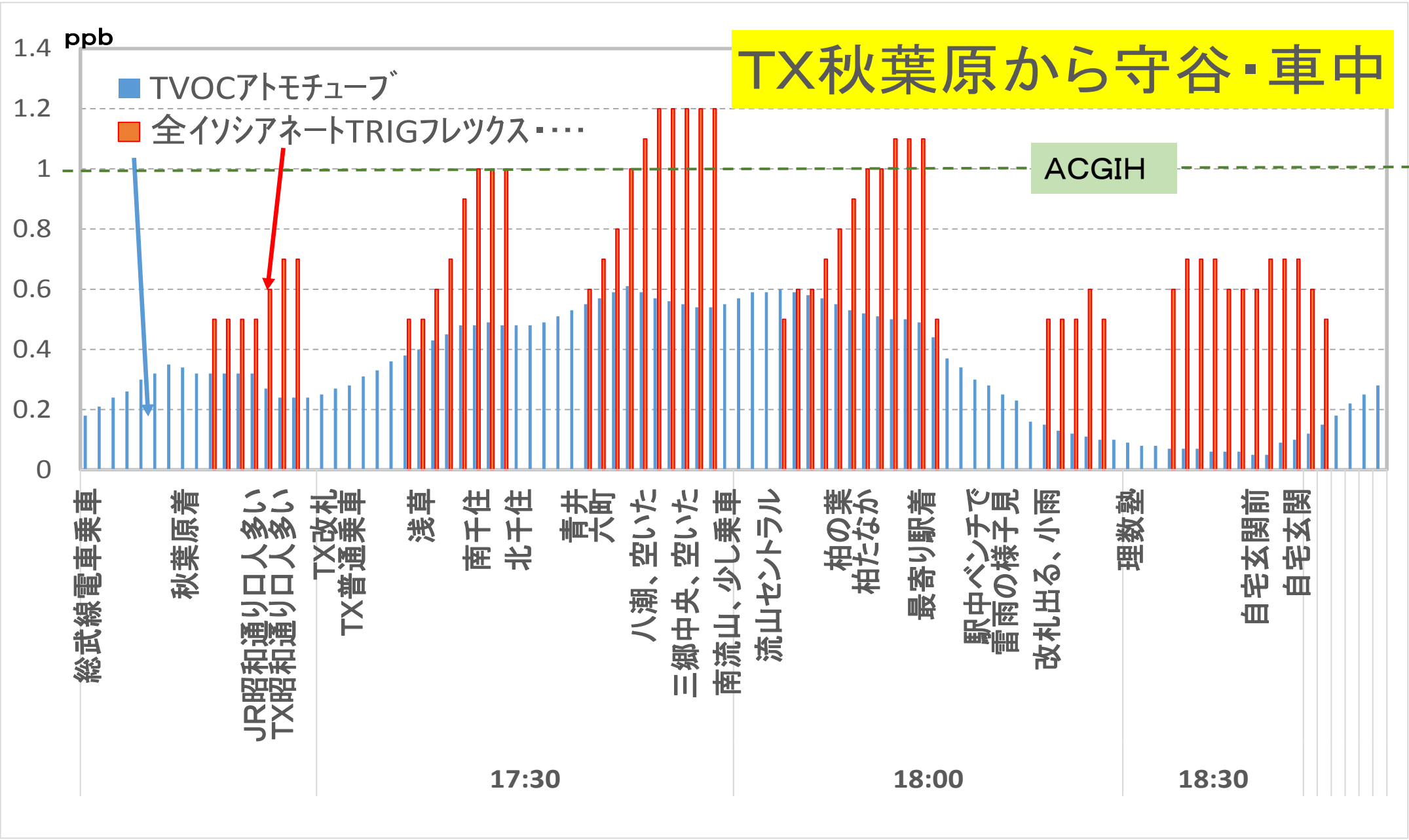
輸入第1号の毒性ガス即時分析器

適切な分析技術の欠乏

SPM-Flex と ケムキー-TLD

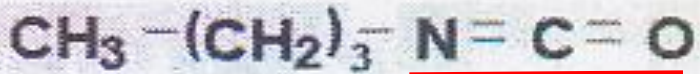
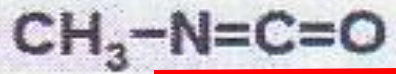


# TX秋葉原から守谷・車中

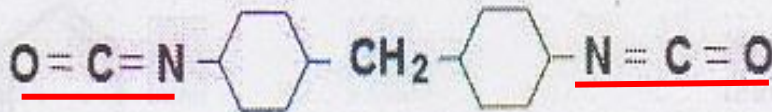
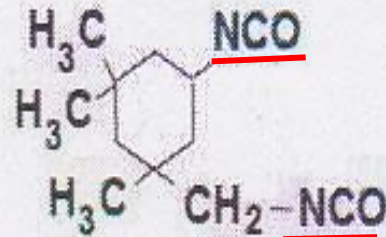
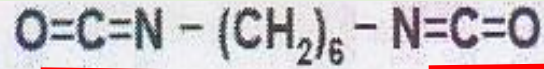


# イソシアネート種類

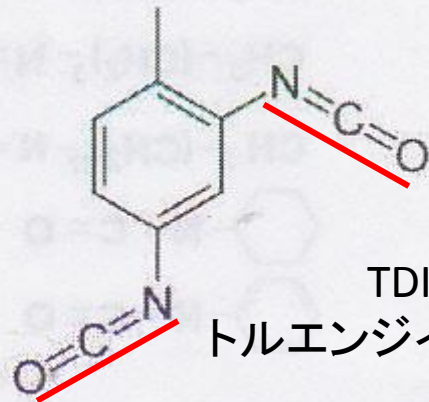
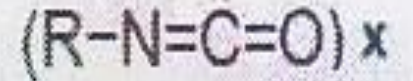
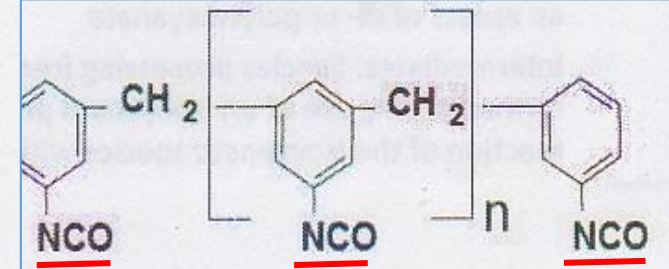
モノイソシアネート  
・基が1個



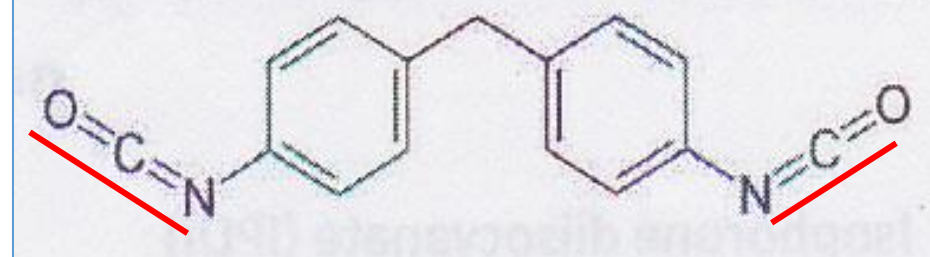
ジイソシアネート、・・・基が2個



ポリMDI、・・・基が多数



TDI  
トルエンジイソシアネート

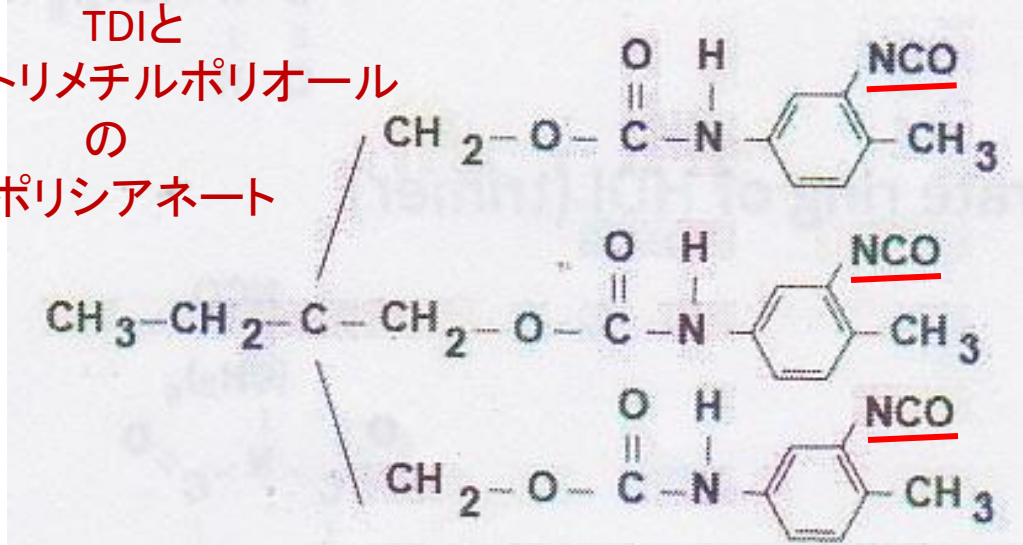


メチルジフェニルジイソシアネート  
MDI

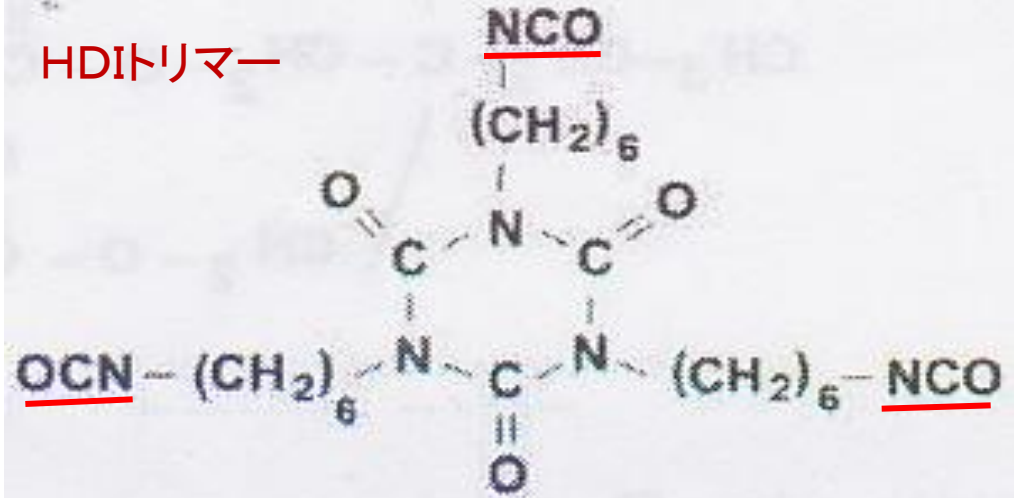
# ポリイソシアネート ・・基が3個以上

# イソシアネートオリゴマー

TDIと  
 トリメチルポリオール  
 の  
 ポリシアネート



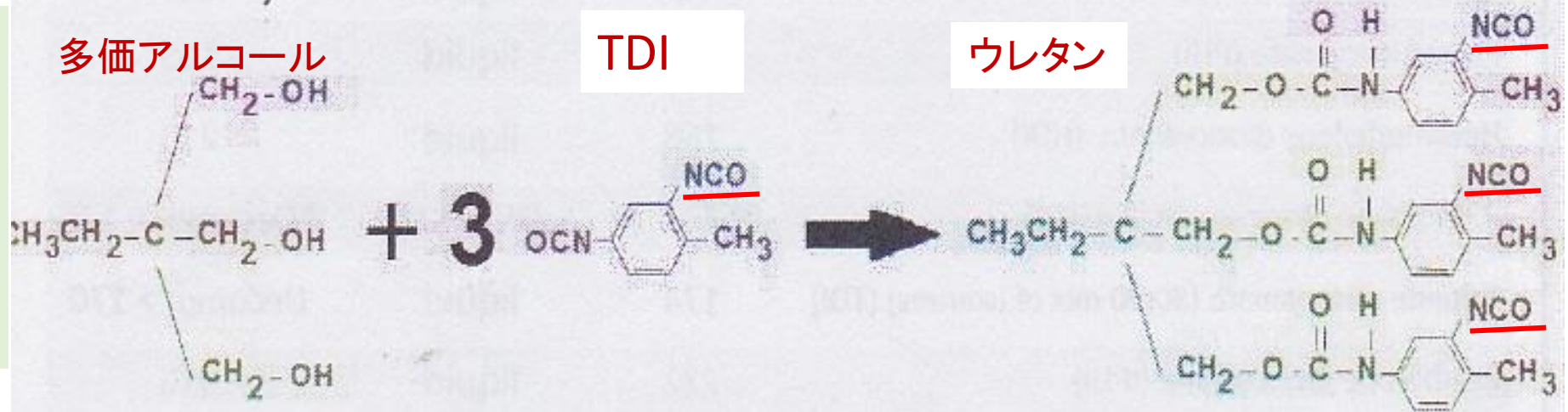
HDIトリマー



ポリウレタン  
 に重合

まだ

NCO基が  
 残っている



イソシアネート単分子の種類	分子量	室温での状態	沸点°C	飽和蒸気濃度 ppm
メチルイソシアネート (MIC)	57	液	38	510000
ブチルイソシアネート (nBI)	99	液	115	21000
フェニルイソシアネート (PHI)	119	液	165	2600
ヘキサメチレンイソシアネート (HDI)	168	液	233	33
2,4-トルエンジイソシアネート (2,4-TDI)	174	固 mp22°C	170 < 分解	33
トルエンジイソシアネート (80:20mixイソシアネート) (TDI)	174	液	170 < 分解	33
イソホロンジイソシアネート (IPDI)	222	液	316	0.66
ポリヘキサメチレンジイソシアネート (pHDI)	~500	液	194	0.099
ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート (HMDI)	258	液	200 < 分解	0.013
ジフェニルメタンジイソシアネート (MDI)	250	固 mp38°C	200 < 分解	0.013
ポリポリジフェニルメタンジイソシアネート (pMDI)	~300	液	200 < 分解	0.013



# イソシアネート と ポリイソシアネートの応用 %

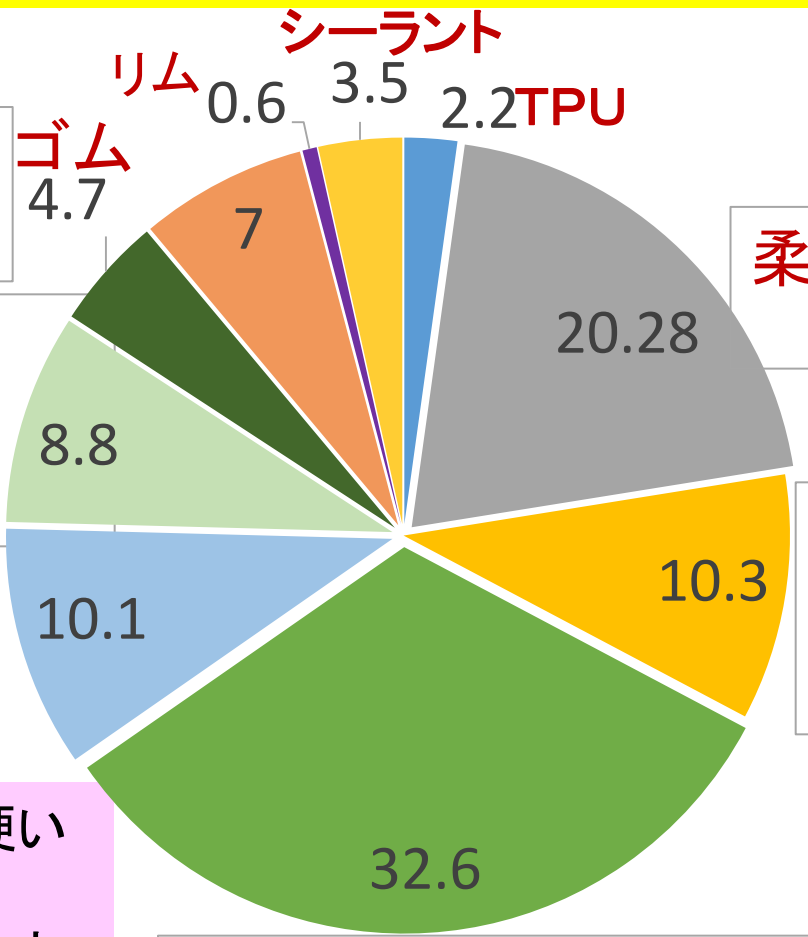
## 使用形態・用途

**接着剤**  
汎用・建築用接着剤・インク

**結合剤**  
鑄造砂型・鑄造ゴム粒子  
・構造用合板・パーティクルボード

**被膜**  
自動車修理・塗装屋

発泡ポリウレタン(柔らかなもの、硬いもの)  
ポリウレタン塗料, 接着剤, シーラント  
ポリウレタン結合剤  
ポリウレタン弾性体・ゴム



**柔らかい連続材料**

**柔らかい成形品**  
家具・カーペット裏  
・梱包材

**硬い発泡剤**  
断熱材・屋根・壁・配管・タンク・冷凍部品

# 上部呼吸器・鼻腔・のど 刺激と過敏化

イソシアネートは 職業喘息原因物質の 3つの中の1つ。

(他は小麦粉の粉塵と木材の粉塵)

過敏性と喘息: 作業者の1~20% (1993~2002論文)

呼吸: 主な経路。匂いの境界では防げない

皮膚: 少量。蒸発しないイソシアネートの主な経路

急性: 1回遭遇: 普通には24時間に以内、咳、喘鳴、呼吸困難

その後で他の気管支物質に対する過敏反応が数カ月続く

慢性: 3か月以上繰り返して遭遇: 喘息悪化;

(喘息の前に起きる。 他の混合汚染物にもよる)

呼吸器: 軽い時は鼻と喉の軽い刺激

重い時は気管支の酷い刺激、

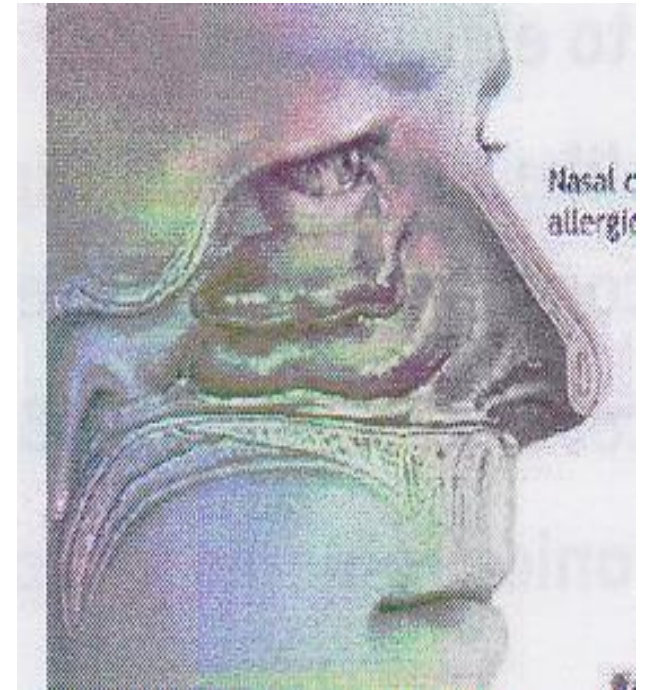
胸の締め付け感、 呼吸困難

皮膚: 接触皮膚炎

目: 熱い感じ、涙、結膜炎

鼻炎: 鼻の内部構造粘膜の刺激と炎症、

鼻が詰まる、鼻水、後ろへの鼻漏、



# 次には

- ・過敏性肺臓炎：気管支末端と肺胞の灼熱感

さらに暴露するとインフルエンザのような、疲労感、関節の痛み、発熱、悪心、咳etc  
24~48時間きれいなところで休むと回復、 暴露が続けば慢性になる。

- ・アレルギー：イソシアネートが蛋白と結合して抗原に。

ひとたび敏感に(アレルギー的に)なると

—症状は即時的 または 数時間後に発病する  
(即時性、遅延性、両極性)

—きわめてひくいレベルの暴露でも喘息の引き金に、  
(0.00007ppm以下でも)。

- ・症状は週末など休暇中に軽くなるので仕事に原因がある。

- ・夜の遅延反応はイソシアネートの関連がわかり難い。

何か過敏にするものを取り除くと、部分的か完全に回復する



# さらに進むと

イソシアネート暴露が残っていて過敏になる:

苛立ち傾向で、次にごく薄い原因物質によっても喘息を起こる。

永久的な肺障害、死ぬことさえも

イソシアネートでの喘息悪化すると:

他の肺に刺激あるどんな物質にも喘息を起こす。

皮膚接触でも喘息を起こす可能性も。

他の普通の所のアレルゲンにも過敏になる。

May develop bronchial hyper reactivity,

contributing to sensitization to other commonplace allergens.

- ・家でも、モノマーとオリゴマーを吸入、皮膚接触 しないように。
- ・イソシアネートを混入して使ってあるほかの化学物質に触れてはいけない。

# 診断と治療、生物学的モニタリング

## 診断

質問表、仕事場の情報、

その他の情報(初期の正確な診断に重要性)

➡肺機能検査(努力肺活量)

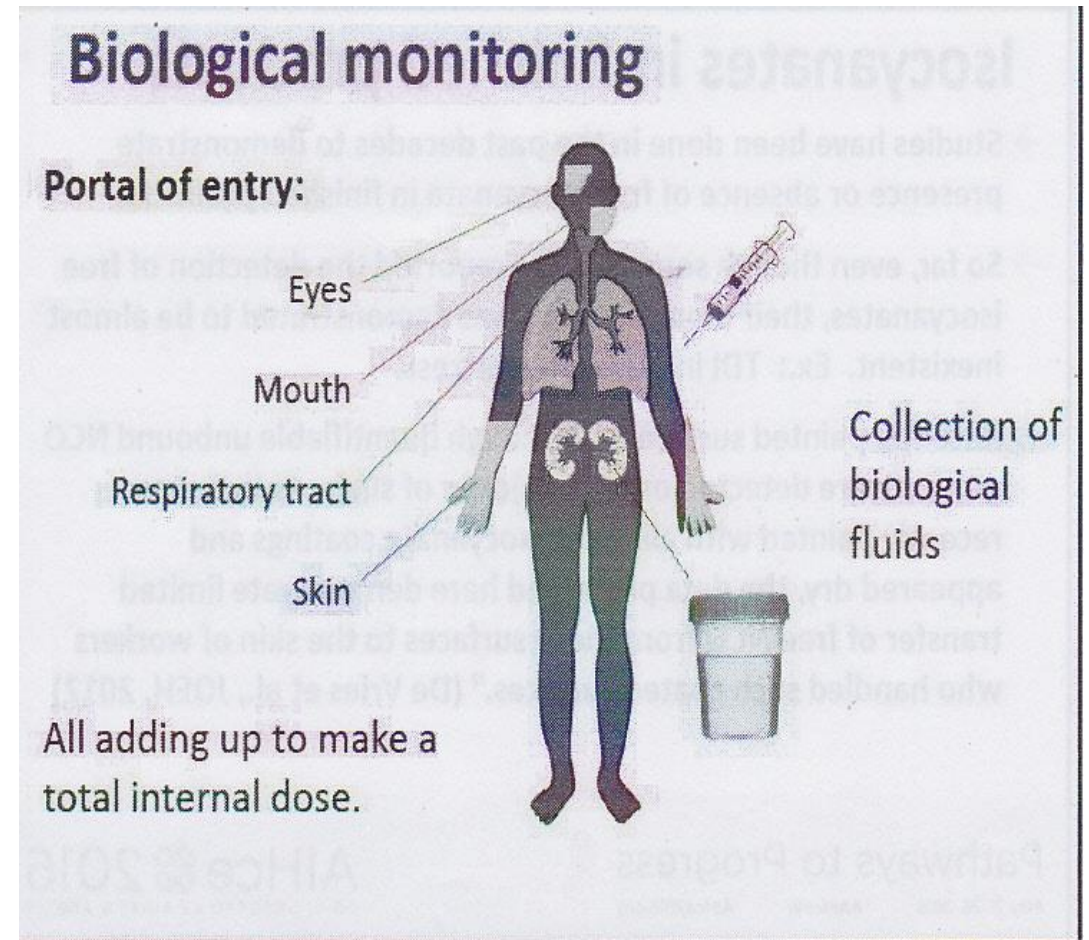
➡特別な気管支負荷試験

(標準だが広く可能性がない)

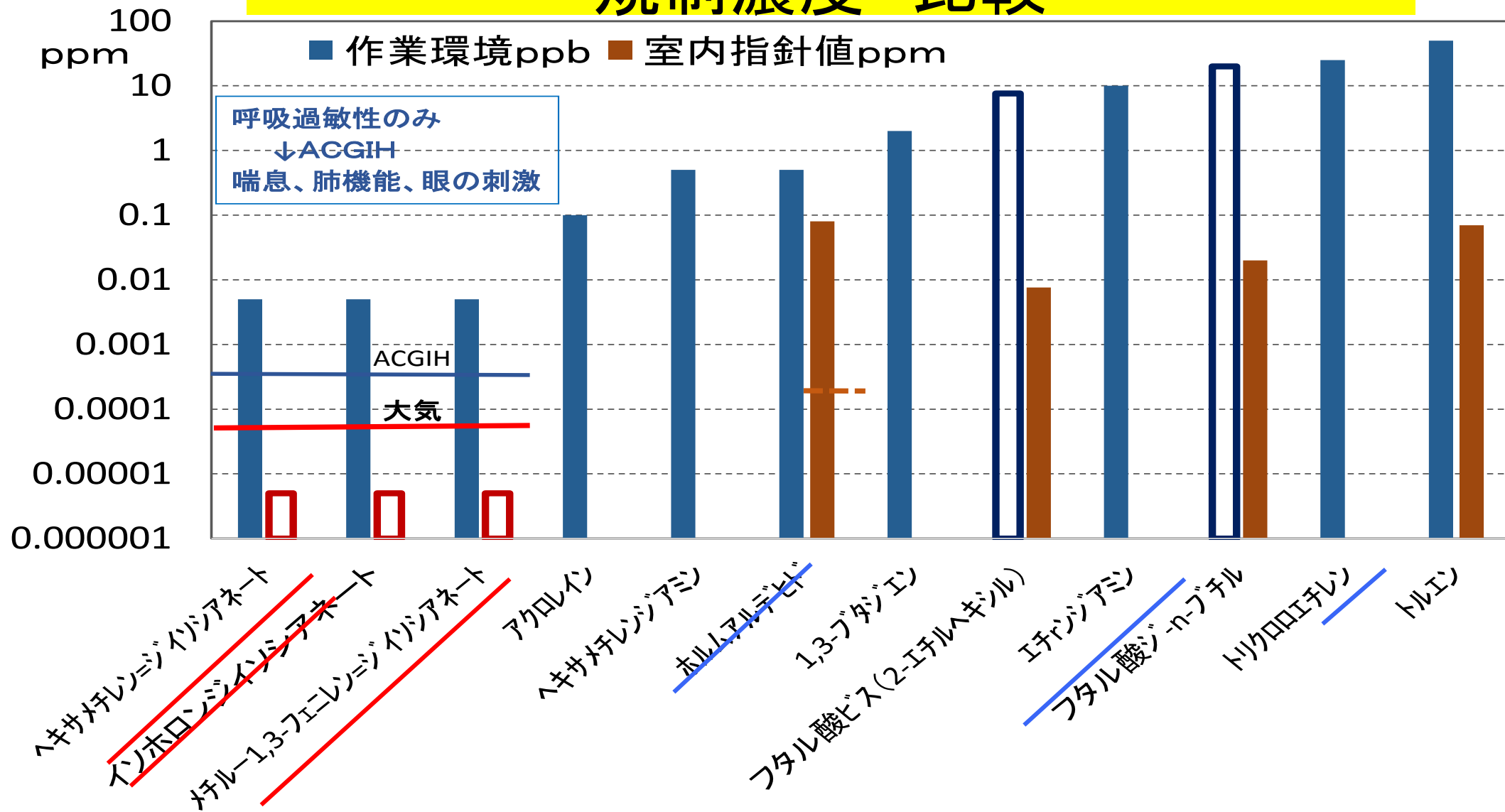
- ・規制値以下だと喘息になるのは1%以下
- ・暴露を制御するのが今も最善の方法

- ・暴露前のベースラインの確認
- ・呼吸機能の変化と皮膚疾患の有無
- ・頻度

試験的配置ふるい分けと配置選択  
事故的暴露の後の様子を見る  
仕事復帰・



# 規制濃度 比較



# 有害濃度、混合物の有害濃度 作業管理濃度で

- 混合物質の有害濃度計算式:

$$1 = (\text{存在濃度}a \div \text{規制濃度}a) + (\text{存在濃度}b \div \text{規制濃度}b) + (\dots) + \dots$$

- 実際の場合を計算・塗料や接着剤

安全データシートSDS、イソシアネートモノマーが 1%以下ならば記載不要

- トルエンに1%のイソシアネート溶解の時、トルエン濃度がNxで有害: Nxを計算する。

ACGIHの作業環境管理濃度・平均濃度TWA:

トルエンは 50ppm、イソシアネートは 0.001ppm

$$1 = (Nx \div 50) + (0.01Nx \div 0.001) = Nx(0.02 + 10)$$

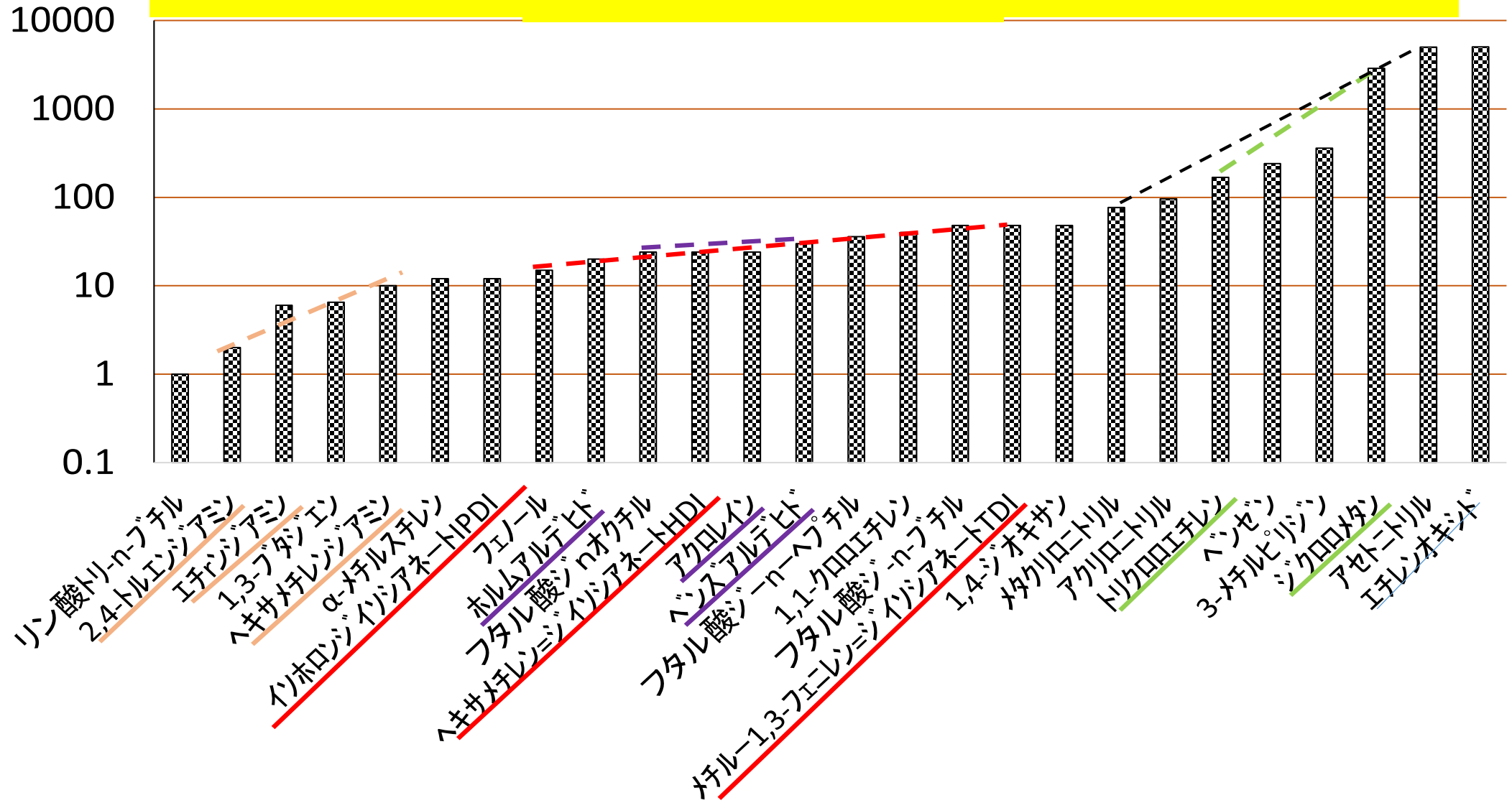
$$Nx = 1 \div 10.02 \doteq 0.1$$

- トルエンが**純粋**な時に トルエン濃度(純粋): 50 ppm以下に せよ
- イソシアネート**1%溶解**の時 トルエン濃度(溶媒): 0.1 ppm以下に せよ

- 地域環境基準: 一般に 作業環境の1/100 ~ 1/1000

イソシアネートが1%溶解の時地域環境は: **トルエン濃度: 0.001ppm**以下に せよ

# 大気中での実際の半減期、気中形態も影響





# 汚染原因

- ・発生仕方で、暴露リスクが変わる。
- ・吸入暴露の発生原因: 加熱、スプレイ、攪拌混合、換気不足、  
部品の砂掛け、磨き、縫い付け、熱分解
- ・皮膚接触の発生原因:  
液体で扱う、流動・鑄込み、不完全な重合・配合比不良、  
洗浄用具、汚染した表面に接触
- ・部屋の汚染管理不良: ドアノブ、電話機、PCキーボード、保護衣類、  
スプレイした器具や壁、呼吸器のホース、工具
- ・経口・吸入の原因: 作業場での食事、職場での化粧・口紅、  
イソシアネートの近くで喫煙

# 空気中の形態

	モノマー		オリゴマー		
	%	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	%	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	
自動車修理工場	0.1~1		50~75		スプレー吹付け、ブラシ掛け、拭き取り
塗料	1%		大部分		1~50 <b>液体粒子</b> , 少しモノマー蒸気、 <b>細かいと蒸気</b> 増える
スプレー作業		100		30000	
拭き取り作業		8			
発泡ポリウレタンスプレー塗装	40~50		50~60		殆ど <b>液体粒子と固体粒子</b>
発泡ポリウレタン断熱材スプレー		1.8~2050		301~1200	
接着剤	100				<b>蒸気</b> 、加熱すると増える
攪拌・混合・成形・圧延・縫合	大部分				モノマー <b>蒸気と浮遊粒子付着</b>
発泡ポリウレタン工場熱処理・切断		230			<b>蒸気</b> 、切断; 高温ワイヤで

# 加熱はポリウレタンを分解、 空气中イソシアネート発生

- ポリウレタン塗装した車体の溶接、ポリウレタン断熱管の切断
- 加熱分解・近い場所： イソシアネート蒸気  
遠い場所： イソシアネート蒸気と少量の粒子
- ポリウレタン分子の規則的位置での切断はなく、  
少なくとも1個のイソシアネート作用を含む破片に千切れる
- その結果、原料と違う炭素数  
(つまり違う種類)のイソシアネート分子が発生
- 発生したイソシアネートの化学構造は正確に決められない

# リスク評価の重要な部分としての分析方法

直接方法(DRIs): その場分析

現場で瞬間に読み取り、

目的: 変動観察、スクリーニング

方法: ・検出管方法 0.02~2.0ppm 感度不足  
・紙テープ方法 0.0004ppm 感度良  
ケムキ-TLD、SPM-Flex等

対象: -NCO全イソシアネートTRIG

モノマーもオリゴマーも、蒸気も粒子も

- ・ 最近の要請で、広く受け入れられた(DRIs)。  
全てのケースで、リアルタイムで読みとれ

間接方法: 持ち帰り分析

空気サンプル収集、誘導体化、研究室に  
送って後で分析する

目的: 精密定量分析、種類判定  
方法

- ・クロマトグラフ:  
対象: 標準試料ある限られた種類だけ
- ・赤外分光:  
対象: -NCO全イソシアネートTRIG  
感度不十分

カリホルニア・労働安全衛生部提案:

TRIG TWA:0.017mg/m<sup>3</sup>(0.00500ppm)、 STEL:0.07mg/m<sup>3</sup>(0.020ppm)

英国、アイルランド、オーストリアで現在適用:

TRIG TWA:0.02mg/m<sup>3</sup> (0.00588ppm )、 STEL:0.07mg/m<sup>3</sup>(0.020ppm)



SPM-Flex



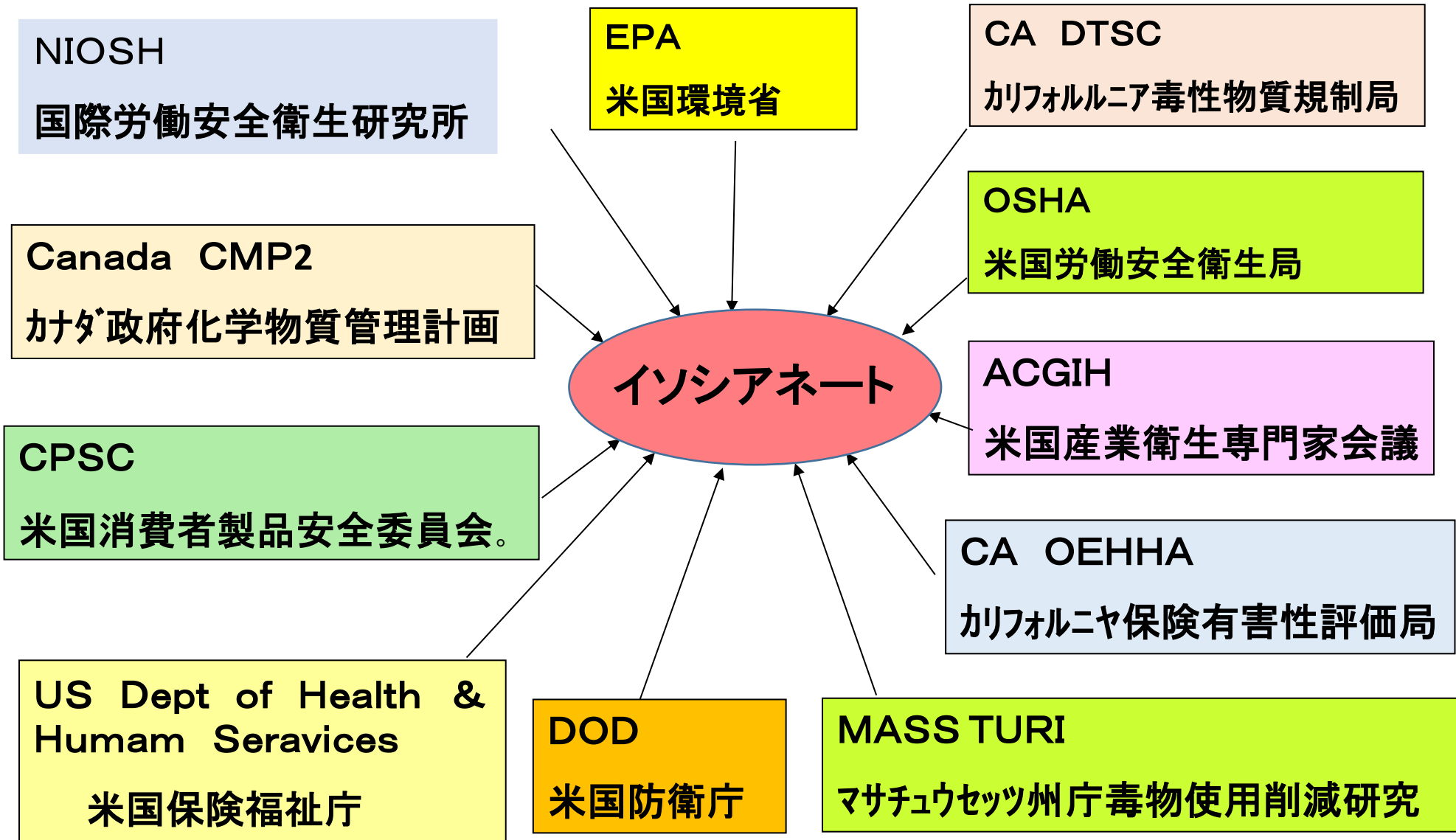
ケムキTLD



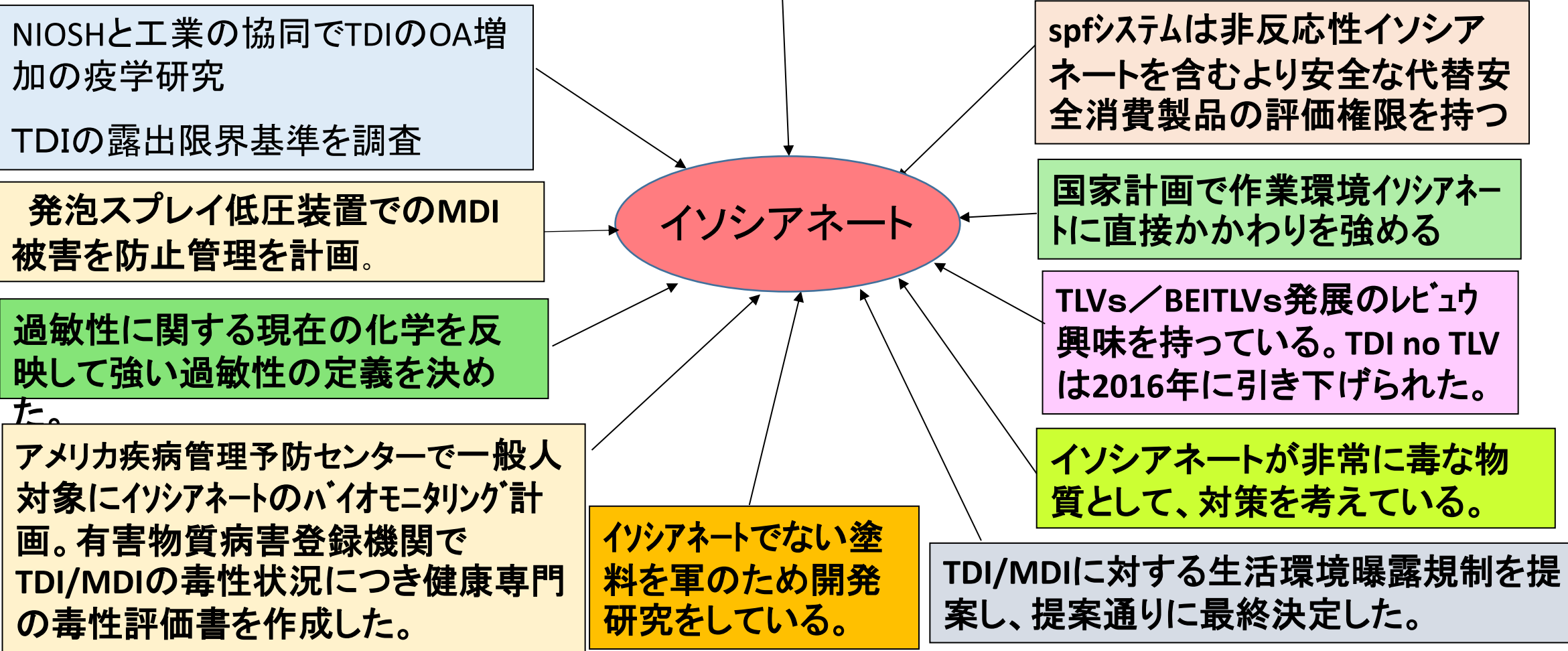
簡易クロマトグラフ



アトモチュウブ



環境ホルモンスクリーニング計画で内分泌試験の対象にする。飲み水汚染リストに塩化炭素に混入しているTDIを含める。TDI&MDI活動計画に続き、新しいイソシアネートに重要新規利用規則適用を計画



# 日本の化学物質被害・社会的・技術的対応

- 塩素系: DDT, BHC・PCB (輸入開始1年後に世界的禁止、情報不足)・ダイオキシン
- 有機化合物: 環境ホルモン、室内汚染VOC・アルデヒド・メチル水銀・有機ヒ素
- 薬害: クロロブロマジン(サリドマイド手足欠如)・キノホルム(亜急性脊髄視神経末梢神経症)
- 自動車排気ガス(NO<sub>x</sub>・オキシダント・SPM)・煤煙
- 無機物; HCl・SO<sub>x</sub>・クロム・CO

現代の有害空気汚染は研究していない。欧米対策状況さえ知らない。



## 日本の展望

このままでは民族滅亡が近い。

放射能は長期影響。

- ・イソシアネートは今、急性と悪化。新発生源が次々と全地域的被害。

### 有効な活動方針での対策が急務

- ・被害者が多く深刻でも、日本ではそれだけで止めた例はない。
- ・Webでの市民の理解は正確で速くて多い。
- ・運動方針の基礎に有機化学構造の基礎的啓発を。
- ・被害者が先に立って、毒性学・モニタリング技術・医学分野、全方位的な連携。

### 各自が調べる

香料とネオニコがその例：毒性化合物を自分で確かめない。専門家の過ち。

香料は2万種を超え、化学構造に一貫性がなく、毒性はピンキリ。

分析技術も、生物学的検査方法も、総合文献資料さえも、利用が少ない。

### 分析器・分析試薬の輸入利用急務