NPO 化学物質による大気汚染から健康を守る会(通称:VOC 研)

27 年度活動 説明資料特集

2016 .Jan.

〒102-0074 東京都千代田区九段南3-4-5, フタバ九段ビル3F, ㈱森上教育研究所内電話:080-6593-2768, FAX:03-03-3264-1275

URL: http://www.npovoc.org/ メール: voc@kxe.biglobe.ne.jp

目次

	1191		
1章.	説明資料が交渉・陳情に有効・・・・・・P1	7章~	イソシアネートの毒性と環境汚染
2章.	特段に有害で用途が広いイソシアネート概要・・P2	7-1	欧米イソシアネート国際会議取組・・・・・P13
3章.	ゼリー状香料にもイソシアネート・・・・・・・P5	7-2	米国・ユーチューブでの啓発活動・・・・・P21
4章.	香りが長くつつくよう徐放剤にイソシアネート・・P6	7-3	米国・環境保護局の活動計画発表・・・・P28
5章.	さわやかな香料に強毒性ニトリル・・・・・・P7	7-4	医療機関にも注意喚起・・・・・・・P41
6章.	柔軟剤 6-1 表示成分······P9	7-5	イソシアネート研究展望・・・・・・P44
6-2	国民生活センター調査・・・・・・・P10	7-6	身近な環境で多数の検出例・・・・・・P57
6-3	ケムキーではイソシアネート検出・・・・・・P12		

第1章 説明資料が交渉・陳情に有効

日本中のあちらこちら、九州から東北までの各地から、会員もホームページで頼りにして来られた方も、日常の変わりない生活の中で、急速に悪化した空気環境中の見知らぬ化学物質での苦痛を告げて、やむにやまれず個人的に原因と思われることへの対応を相談してこられるようになりました。

突発的なそれらへの対応が重なり、計画的な VOC 研の定常業務が滞りがちなことをお許しください。

個人的な対応は、直接交渉、関係機関への訴え、法的処置の要請、裁判、地域的取組み、マスコミへの通知、など様々ですが、その手段として、空気分析を専門家に依頼する、化学物資過敏症専門医の診断を受ける、環境専門家のアドバイスを受ける、など様々な努力を払っておられます。しかし、多くのケースでは被害を食い止める対策は得られていない実情です。

ここにきて、関係機関の幾つかで理解ある対応をしていただけた嬉しい例がありました。それらの例では、VOC研独自の具体的な調査研究資料を揃えて、丁寧に説明を聞いていただいたのです。それぞれの関係機関では、「知らなかった。部署全体のみんなと一緒に真剣に検討する。」と長時間、真剣に聞いてくださり、その後々も工事方法の変更、工事内容の変更、調査方法の変更、関係する他機関への連絡、公的資料に掲載、議会質問への反映、協力市民グループの形成、など解決に向けた理解の第一歩が萌しました。

それらに提出した VOC 研の調査資料を揃えて各地の皆様にもお届けして、皆様独自の問題の交渉に役立てていただくことを期待して、この「説明資料特集」を取り急ぎ作りました。従来の配布資料と重複したところもありますが揃えておくと便利かなと考えたのです。

調査していると驚くような事実が次々と飛び出します。ひとつは被害原因物質が間違っていること、例えば接着剤の被害だというのに昔ながらのホルムアルデヒドや匂いのする溶媒のせいだと主張している人が大部分だということ、他の一つはあきれるほど身近な化粧品や日用品にまで特段に有害な化合物が使われていること、そして欧米では国を挙げて抑制対策・有害性啓発の活動に取り組んでいるというのに日本でだけは野放しで、開発技術者も取扱い現場や関係機関も医療機関さえも認識していないことでした。どうか、これらの情報資料が皆様の交渉や活動に役立ちますように。(「7-6 身近な環境での多数の検出例」は27年度前期号に掲載)

身近に使われているイソシアネートの毒性に注意

なぜか、このごろ体調不良!もしかしてイソシアネート?

NPO化学物質による大気汚染から健康を守る会(略称 VOC研) http://www.vocorg/ voc@kxe.biglobe.ne.jp

なんだか体が変だ! 空気被害か? 臭いもしなかったのに?



- ○急に気持ちが悪くなった。足が重く歩きにくくなった。
- ○眠ると咳が出始めた。息苦しかった。
- ○朝起きたら喉が痛い。鼻汁が出る。咳が出る。頭が重い。 顔がほてる。
- ○少し遠くまで見回して、思い出してみると、あそこで道路工事していた。あそこで瓦修理をしていた。
- ○台所の蛇口をつけ変えた。風呂場を修理した。
- ○新しい机を買った。マットレスを新調した。
- ○体育館の改築をしている。校舎がきれいに塗られた。

イソシアネートは至る所で、いろいろな形で使われています。

理由が分からない体調変化が起こったら、空気汚染を疑ってみましょう。 いろいろな材料に使われているイソシアネートは、臭いも色もなく、すぐに 具合が悪くなることもあれば、しばらくしてから症状が現れることもあります。 症状がずっと続いたり、だんだん悪くなることもあるので分かり難いのです。

何が起こるか? 症状は?

汚染の濃度や続いた時間、繰り返しでも症状は違います。溶剤など他の化合物をたくさん混ぜた時は、違う症状にもなります。足腰が固まったようで歩きにくい、めまい、



ドキンドキンする、フラッとする、言いようのない気分の悪さ、のどの不快。 後からの症状では連続する咳が特徴で、幾日も長引くことがあり、初め は続けざまの乾いた咳で、やがて透明な痰とひどい咳。止まらない鼻水、 ヒリヒリ痛む喉。皮膚や目のヒリヒリ感、視力が落ちる。胸の締め付け感 や動悸、頻脈、不整脈、血圧の不安定。腰が痛い。 全な焼却施設、埋め立て場、廃棄物貯蔵所。

◇その他は接着剤や発泡材料を使った家具、文具、医療·介護器具、電 気器具、本の背綴じ、ゴムホース、繊維、繊維や紙の表面加工。

家の外からも、中からも、街を歩いていても、気体、液体、固体、形状にかかわらず、日射や温度、摩擦によっても、分解されて飛び出してくるのです。

近隣で行われている工事現場から室内に入るイソシアネートを簡易分析器で確かめました。天ぷらを揚げる温度やアイロンかけ程度の温度でも、重ね着や床を歩く擦れ合いでさえも、有害な揮発分子が飛んでくる原因になるのです。蒸発して上空で冷やされ、夜小さな見えない埃と一緒になって落ちてくることもあります。

いちばん怖いのはイソシアネート

イソシアネートの分子の構造は、ありきたりの窒素と炭素と酸素の1個ず つの組み合わせです。この分子は有毒性があり、〇〇イソシアネートと呼び ます。

- ・シアン化合物(ニトリルまたはシアニド)の構造は窒素と炭素1個ずつです。 イソシアネートと似ていますが、イソシアネートの方が薄くても毒です。
- ・イソシアネート分子がつなぎあわされるとポリウレタン(固体)になります。

イソシアネート製品とポリウレタン どこにあるの?

イソシアネートをそのまま含む製品(固まるとポリウレタン)	塗料	近年の合成樹脂塗料の大部分。床仕上剤、特に防水・ 錆止め下地塗料に高濃度
	接着剤硬化剤	近年の接着剤の大部分。建築基準法規制対象外で使用。建築用合板接着剤はポリウレタンまたはエポキシ樹脂原料。フェノール樹脂やエポキシ樹脂の繋目
ト製り	シール材	パネル隙間・水回り・その他の防水工事
を品と	アスファルト・コンクリート・ モルタル・漆喰	速乾性、作業中のひび割れ防止・防水、高温軟化防止、 多層構造の接着
(条 件	発泡ウレタン	マットレス、断熱材、緩衝材、梱包材、日用品
ポリの条件により	加工繊維	糊面起毛製品、防水繊維製品、ストッキング補強処理
インシアネー	合成繊維·合成皮革	弾力性衣類、保温性衣類、靴、混紡材料
ントー	交通機器	ゴムタイヤ、車体舗装、バンパー、内装と外装
発生	機械·電気部品	耐摩耗性摺動部、パッキン、絶縁材料、保温材料

イソシアネートに取り囲まれてしまった私たちの生活

どの地域でも一番困っているのがイソシアネートを液体のまま混ぜて使っ ている道路や、建築工事です。屋根や壁、手すりの塗料の主剤はもちろん、 アスファルトもセメントも、最近はイソシアネートが含まれています。

部屋の壁紙や床材、外断熱のパネル、家具の合板やパーティクルボード にもイソシアネートが接着剤として使われています。公園のウッドチップの 散歩道にもコンクリート下地との接着に用いられていますし、弾力があって けがをしにくい運動場舗装にも、カラフルな歩道の敷石にも、小砂利で透 水性の車道にも、U字型側溝の継ぎ目にも、マンホール継ぎ目にも用いられ ています。その上を、イソシアネート原料のポリウレタン混入ゴムのタイヤが 走って、ポリイソシアネートや分解イソシアネートを含む埃をたてるのです。

他の毒物と比べたら?

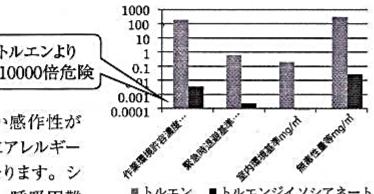
- ・水銀・ダイオキシン・PCB: 化学変化し難くて長く消えない。
- ・・石油系溶剤(トルエン、キシレンなど): 臭うほどの高濃度で使われる ので害。
 - ・NOx:エンジンから発生し、道路付近で問題。上空に拡散希釈。 これらは環境規制があり、常時分析監視する対策が実施されています。

イソシアネートはごく薄くても健康影響が重大なのに環境規制がなく 野放しになっています。

トルエンより

もし発症したら

●イソシアネートは強い感作性が あり、ある時から急にアレルギー 的に発症するようになります。シ アンガスに似ており、呼吸困難



も起きます。喘息発作も起きます。中枢神経も故障してほんやりします。

◎工事現場には近寄らないことです。家の近所の工事ならすぐ外出しま しょう。

イソシアネートに出会ってしまったら、衣服を着替えて体を洗いましょう。 専門医に話してアレルギー対策を頼みましょう。

◇イソシアネートを含まない材料の方が変質しないで長持ちします。自分の 工事には、イソシアネートを含まない純粋材料を注文しましょう。 加害者にならないためにも、自分の健康のためにも、業者を指導して安 全な材料を注文しましょう。無害な代わりの材料は、探せばいろいろあ ります。

第3章 ゼリー状香料にもイソシアネート

トップ:: A 生活必需品:: A61 医学または獣医学;衛生学

【発明の名称】

ゲル状芳香剤組 成物

【課題】発泡性、ゲル化時間を任意に調整することができ、且つゲルの安定性、製造作業性が向上したゲル状芳香 剤組成物を提供することにある。

【解決手段】式(1)

【特許請求の範囲】

【請求項1】式(1)

OCN-X-NH-CO-O-Y-O-CO-NH-X-NCO (1){式中、Xは炭素原子数6~12を有するアルキニレン、アリーレンまたはアラルキレン基を示し、Yは式ー (R_1O) mー (R_2O) nー(式中、 R_1 および R_2 は同一又は異なってそれぞれ炭素原子数2~4を有するアルキニレン基を示し、mおよびnは同一又は異なってそれぞれ10~250の整数を示す。但しm+nは20~260の整数である)を有する基を示す}で表されるジイソシアネート化合物、式(2)

Z-(Y-O-CO-X-NCO)p (2)(式中、XおよびYは前述したものと同じ意義を有し、Zはp価の多価アルコール残基を示し、pは2~6の整数を示す)で表されるポリイソシアネート化合物、香料および水を含むことを特徴とするゲル状芳香剤組成物。

【請求項2】 <u>ジイソシアネート化合物、ポリイソシアネート化合物、香料、界面活性剤および水を含むことを特徴とする</u> ゲル状芳香剤組成物。

【請求項3】 <u>ジイソシアネート化合物、ポリイソシアネート化合物、香料、界面活性剤、水溶性高分子化合物および水を</u>含むことを特徴とするゲル状芳香剤組成物。

【請求項4】 <u>ジイソシアネート化合物とポリイソシアネート化合物の比が1:10~10:1であることを特徴とする請求項1</u> 万至3のいずれかの項に記載のゲル状芳香組成物

【請求項5】<u>ジイソシアネート化合物および(または)ポリイソシアネート化合物において、末端NCO基の含有量が全体の分子量に対して1.5~9.0%であることを特徴とする請求項1乃至4のいずれかの項に記載のゲル状芳香剤組成物。</u>

【請求項6】R₁が1-メチルエチレン基であり、R₂がエチレン基であり、m:nが1:1~20:1である請求項1乃至4のいずれかの項に記載のゲル状芳香剤組成物。

【請求項7】Zがグリセリル基である請求項1乃至5のいずれかの項に記載のゲル状芳香剤組成物。

【請求項8】 <u>ジイソシアネート化合物とポリイソシアネート化合物との合計重量が組成物全重量の2~20%である請求</u>項1乃至6のいずれかの項に記載のゲル状芳香剤組成物。

【請求項9】界面活性剤がショ糖脂肪酸エステルである請求項1乃至7のいずれかの項に記載のゲル状芳香剤組成物。

【請求項10】界面活性剤がショ糖脂肪酸モノエステルであり、それを0.01~10.0重量%含有することを特徴とする請求項8記載のゲル状芳香剤組成物。

【請求項11】水溶性高分子化合物がアクリル系水溶性高分子または天然多糖類であり、それらを単独または併用して0.1~20.0重量%含有することを特徴とする請求項1乃至9のいずれかの項に記載のゲル状芳香剤組成物。

第4章 香りが長くつつくよう徐放剤にイソシアネート

http://www.fa-navi.jp/patent/details/000095216.html

繊維製品用液体仕上げ剤組成物 - 特開2008-7872

この中に、<u>香り物質(芯物質)を包むカプセル部分</u>に使用される物質が列挙されています。寒天のような無害なものからウレタン系等の合成高分子まで含んでいます。実際に市場に出ている商品がどれなのか判断できませんが、ポリアクリル酸系、ポリメタクリル酸系、メラミン系、ウレタン系の合成高分子物質が好ましい、と書かれているので、実際につかわれていると思われます。 以下壁物質についての説明です。

「(a-2):壁物質]

本 発明に用いられる (a-2) 壁物質としては、前記芯物質を安定的にマイクロカプセル化することができ、皮膚に付着しても副作用がない物質であれば、その種 類は特に制限されず、例えばゼラチン、寒天等の天然系高分子、油脂、ワックス等の油性膜形成物質、ポリアクリル酸系、ポリビニル系、ポリメタクリル酸系、メラミン系、ウレタン系等の合成高分子物質などを挙げることができ、それら1種を単独又は2種以上を適宜併用することができる。それらの内から、本発明の目的に合致した最適な壁物質は、製造性、適度なカプセル壁の強度、コスト等を考慮して選択される。

例えば、ポリアクリル酸系高分子を構成するモノマーとしては、アクリル酸、もしくはその低級アルキル エステル等があげられる。

ポリビニル系高分子を構成するモノマーとしては、エチレン、無水マレイン酸、スチレン、ジビニルベンゼン等があげられる。

ポリメタクリル酸系高分子を構成するモノマーとしては、メタアクリル酸、もしくはその低級アルキルエステル等があげられる。

メラミン系高分子は、メラミンとホルムアルデヒドから誘導されるメチロールメラミンからなるプレポリマーを加熱硬化して得られる。

ウ レタン系高分子は、多官能性イソシアネート化合物とポリオールもしくはポリアミン化合物との縮合反応により得られるが、例えば、ポリフェニルイソシアネー トとヘキサメチレンジアミン、トルエンジイソシアネートとジエチレングリコール、などの組合せから得られる。本発明においては、ポリフェニルイソシアネー トとヘキサメチレンジアミンとから誘導されるポリウレタンがより好ましい。

[0017]

本 発明の場合、繊維製品着用前にはカプセル壁が破壊されず、着用時に繊維間或いは繊維と皮膚との摩擦によってカプセル壁が破壊される必要があることを考慮すれば、これらの中でも、ポリアクリル酸系、ポリメタクリル酸系、メラミン系、ウレタン系の合成高分子物質が好ましい。壁物質として、これらを好適に使用することにより、形成されるマイクロカプセルの分散安定性が良好で、しかも芯物質を安定にカプセル化できて、しかも処理した繊維製品の使用時に崩壊可能な適度な強度となる。

前 記壁物質の配合量は、その種類等により適宜選定できるが、通常マイクロカプセル全量に対して、 $5\sim60$ 質量%、特に $10\sim40$ 質量%程度が好ましい。壁物 質の配合量が少なすぎるとマイクロカプセルの形成が困難となる場合があり、逆に多すぎると相対的に芯物質の配合量が低下する。

第5章 さわやかな香料に強毒性ニトリル化合物 Kao Corporation, 花王株式会社 公開特許番号 WO 2014103685 A1 公開日 2014 年 7 月 3 日

要約書 香料として有用なスパイシー調、特にクミン様の香気を有し、水性媒体中で安定であり、かつ、他の香料と調合することでスパイシー、グリーン、フローラル、ウッディ、シトラス様の多様な香気を強調し、油、ケミカル、メタリック様の好ましくない臭気を抑制することが可能な化合物及びその化合物を含有する香料組成物を提供すること。式(I-3)、式(I-2) または式(I-1) で示されるニトリル化合物。

特許請求の範囲(14)

式 (I-3)、式 (I-2) または式 (I-1) で示されるニトリル化合物。

式 (I-1) および式 (I-2) の波線の結合はシス型もしくはトランス型またはシス型とトランス型の混合物を示す。 請求項 1 に記載のニトリル化合物を含有する香料組成物。 ニトリル化合物を含有する香料組成物であって、前記ニトリル化合物が、下記式 (I-1) で示す 4-シクロヘキシル-2-ペンテンニトリルと、下記式 (I-2) で示す 4-シクロヘキシル-3-ペンテンニトリルとの混合物である香料組成物。

式(I-1)および式(I-2)の波線の結合は、シス型もしくはトランス型またはシス型とトランス型の混合物を示す。 更に、スパイシー様香気、グリーン様香気、フローラル様香気、ウッディ様香気、およびシトラス様香気を有する香料のうち1種以上を含有する、請求項2または3に記載の香料組成物。 前記ニトリル化合物以外の香料をさらに含み、前記ニトリル化合物以外の香料が、炭化水素類、アルコール類、フェノール類、アルデヒド類、ケトン類、アセタール類、エーテル類、エステル類、カーボネート類、ラクトン類、オキシム類、ニトリル類、シッフ塩基類、天然精油および天然抽出物のうち1種以上を含有する、請求項2または3に記載の香料組成物。 請求項2~5のいずれかに記載の香料組成物を含有する洗浄剤組成物。

請求項2~5のいずれかに記載の香料組成物を含有する柔軟剤組成物。

請求項2~5のいずれかに記載の香料組成物を含有する化粧料。

請求項1に記載のニトリル化合物を香料組成物、洗浄剤組成物、柔軟剤組成物、または化粧料の賦香成分として使用する方法。

上記式(II)で表される2-シクロヘキシルプロパナールと下記式(IV)で表されるシアノ酢酸とを縮合 ▶

させる工程、及び得られた縮合物を脱カルボキシル化する工程を有する、下記式(I-2)で表される4-シクロヘキシル-3-ペンテンニトリルの製造方法。下記式(II)で表される2-シクロヘキシルプロパナールと、シアノメチルホスホン酸誘導体(III)とを縮合させる工程を有する、下記式(I-1)で表される4-シクロヘキシル-2-ペンテンニトリルの製造方法。

式(I-1)の波線の結合は、シス型もしくはトランス型またはシス型とトランス型の混合物を示す。

式(I-2)の波線の結合は、シス型もしくはトランス型またはシス型とトランス型の混合物を示す。

下記式 (II) で表される 2-シクロヘキシルプロパナールと下記式 (V) で表されるアセトニトリルとを縮合させる工程を有する、下記式 (I-1) で表される 4-シクロヘキシルー 2-ペンテンニトリル及び下記式 (I-2) で表される 4-シクロヘキシルー 3-ペンテンニトリルの混合物の製造方法。

式 (I-1) および式 (I-2) の波線の結合はシス型もしくはトランス型またはシス型とトランス型の混合物を示す。 下記式 (I-2) で表される 4-シクロヘキシルー 3-ペンテンニトリルを異性化させる工程を有する、下記式 (I-1) で表される 4-シクロヘキシルー 2-ペンテンニトリル及び下記式 (I-2) で表される 4-シクロヘキシルー 3-ペンテンニトリルの混合物の製造方法。

式 (I-1) および式(I-2)の波線の結合は、シス型もしくはトランス型またはシス型とトランス型の混合物を示す。下記式(I-1)で表される 4-シクロヘキシル-2 -ペンテンニトリル、下記式(I-2)で表される 4-シクロヘキシル-3 -ペンテンニトリル、および下記式(I-1)で表される 4-シクロヘキシル-2 -ペンテンニトリルと下記式(I-2)で表される 4-シクロヘキシル-3 -ペンテンニトリルの混合物のいずれかを水素化することを含む、下記式(I-3)で表される 4-シクロヘキシルペンタンニトリルの製造方法。

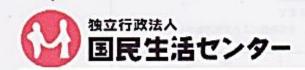
式(I-1)および式(I-2)の波線の結合はシス型もしくはトランス型またはシス型とトランス型の混合物を示す。

第6章 柔軟剤

6-1 表示成分

C社の柔軟剤成分 最終更新日:2014年4月22日 (インターネットで検索)

機能/配合目			
的	柔軟剤a	柔軟剤 b	柔軟剤 c
工程剤	水	水	水
界面活性剤/	エステル型ジアルキル	エステル型ジアルキ	エステル型ジアルキルアンモニ
柔軟剤	アンモニウム塩	ルアンモニウム塩	ウム塩
安定化剤	グリセリン	グリセリン	グリセリン
柔軟剤	シリコーン*	シリコーン*	なし
香料	香料(ユーカリ成分入り)	香料	香料
界面活性剤/ 抗菌剤	第四級アンモニウム塩	記載なし	第4級アンモニウム塩
粘度調整剤	カチオンポリマー	カチオンポリマー	カチオンポリマー
p H調整剤	ギ酸	ギ酸	ギ酸
泡調整剤	シリコーン*	シリコーン*	シリコーン
防腐剤	防腐剤	防腐剤	防腐剤
安定化剤	HEDPナトリウム塩	HEDP ナトリウム塩	HEDPナトリウム塩
着色剤	着色剤**	着色剤**	着色剤*
p H調整剤	塩化水素	塩化水素	塩化水素
粘度調整剤	なし	なし	塩化カルシウム
		アンティークローズ&フ	
		ローラルの香り、プリン	
	リラックスアロマの香りは	セスパール&ドリームの	
	着色剤不使用	香りは着色剤不使用	イノセントホワイトには着色剤不使用
	異なる2種類のシリコーン	異なる2種類のシリコー	
	を使用	ンを使用	



報道発表資料

平成25年9月19日 独立行政法人国民生活センター

柔軟仕上げ剤のにおいに関する情報提供

柔軟仕上げ剤は、衣類をソフトに保ち、傷んだ繊維を柔らかくすることをうたったものです。 10 数年前までは、部屋干しのにおいや汗のにおいなどを抑えるため、微香タイプの柔軟仕上げ 剤が主流でしたが、2000 年代後半から香りの強い海外製の柔軟仕上げ剤がブームとなったのを きっかけに、現在は、芳香性を工夫した商品の品ぞろえが広がっています。国内の製造者の柔軟 仕上げ剤の販売量は 2008 年の 24.8 万トンから 2012 年の 26.0 万トンへ、販売金額は 2008 年の 618 億円から 2012 年の 715 億円へとなっており、いずれも増加傾向にあります (注1)。

一方で、PIO-NET (パイオネット:全国消費生活情報ネットワーク・システム) (#2) に寄せられる「柔軟仕上げ剤のにおい」に関する相談件数が増加傾向にあります。そこで、収集した相談内容を分析し、情報提供することとしました。

- (注1) 日本石鹸洗剤工業会ホームページ (http://jsda.org/w/) の「洗浄剤等の年間販売統計」などから引用しています。
- (注2) PIO-NET (パイオネット:全国消費生活情報ネットワーク・システム)とは、国民生活センターと全国の消費生活センターをオンラインネットワークで結び、消費生活に関する情報を蓄積しているデータベースのことです。

1. 相談の概要

PIO-NET に寄せられた「柔軟仕上げ剤のにおい」に関する相談件数は、2008 年度は 14 件でしたが、2012 年度は 65 件となり、急増しています (注3)。 2013 年度は前年同期と比較してさらに増加傾向にあります (図1)。また、5 月から 10 月にかけて相談が多く (表 1)、商品の購入者と相談者が異なっている相談の割合が 74%も占めており (表 2)、春から秋にかけて、相談者が使用したものではない、隣家などの他人が使用した柔軟仕上げ剤のにおいについての相談が多く寄せられています。

(注3) 2008年度以降受付、2013年8月31日までの登録分。

図 1. 「柔軟仕上げ剤のにおい」に関する相談の年度別の推移

(注4) 斜線部分は当該年度の8月31日までの登録分であり、2013年度分を2012年度の同時期の件数と比較をしています。
(注5)「危害情報」とは、商品・役務・設備に関して、身体にけが、病気等の疾病(危害)を受けたという相談のことです。

はじめに

●教士上げる(以下:●教用)なは、「教料 を開催りよくふんわりやわらかく仕上げる」、 「参唱気を効止して衣傷のまごわりつきやホコ リ・花糸の収着を抑える」などのメリットが ありますが、最近では、着用所の着りを乗し

むために兼戦期を使う人も増えています。

また、近年度りの強い海外製の草葉飛が人気になったことか ら、国内の各メーカーからも、(香りか強い)、「香りか残く」など の含蓄性を強強した製品が飲多く販売されています。

しかし、その一方で、成民生活センターによると、衣服に焼 る乗業剤の着りや干してある洗着物の养りで体臓不良になった などの、他人が受用している乗軟器の养りに関する相談が急 増しているとの破色があります。

そこで、要勉別に含まれる情料の分析や使用量の違いによる 香りの修さについて顕真を行いました。







動保内内のドラッグストアなどで販売されている単数間に ついて適宜しました。

No							
1~8	素	107	别	ts	2	8路柳	
9	m				N	1.8845	
10	75	10	75	2	m	1 (846)	

※ ローズやフローラル系の書りの製品を対象としました。



個や市町では、環費者の皆さんから の商品についての相談や苦情を受け つけています。お近くの頃の相談窓 口または市町の消費生活担当課まで 関連絡ください。

東部県民生活センター 沿津 か055-952-2298 中部県民生活センター 静岡 か054-202-6006 西部県民生活センター 消化 か053-452-2299

なお、このパンフレットについての問い合わせは 静岡級環境衛生科学研究所 悪栗食品部 静岡市製区北賀乗4丁間27-2 2054-245-7684 へお寄せください。

また、過去に発行したパンフレットについては、 当研究所のホームページ http://www6.shizuokanet.ne.jp/eikanctr/ に掲載しております。 国际学习(中国) 中華26年6月 - M153

ちょっと 気になる

柔軟剤の香り成分



INTERPORTURAL PROPERTY OF THE PROPERTY OF THE



静岡県環境衛生科学研究所

12777. PREPARE

業款前の書りにはどんな成分が 含まれているのでしょうか?

10 収分について、柔軟剤などに含まれる量を強べました。

A	α・ビネン		もの春り
8	8-ビネン	水の香り	
C	d-リモネン	相構の間り	
0	リナロール		すずらんの書り
E	1-シトロネロール		相様の書り
F	グラニオール		/5つの香り
G	g : イソメチルイオノン		花の香り
н	2-350-3-(4-65-75071	エルトプログリケール	花の香り
1	ロ・ヘキシルシンナムアルデ		布の着り
a.	安用書籍ペンジル	700	オレンジの書り
			Contraction of the Contraction o
	曹り成分の		
100		(a. V	
	No.7		No.E
1.0	100	14	
22	Tr. H	-11	
-			- 13
2	10000011	AEDD	E F B H I
440		(mg)	
4	96.1	No.	No.T
54	0.000	18	TI .
-		SE	- 10
25		11	V
4	Currelliation		بالماليا المعتدي
	REDITED HAT	(mg)	
M	No.2	18	No.8
14	.00.3	2.0	NAME.
		8-	
4.4	Contract and		44 77
2			
(4) A	B D D E T D H I I	A 8 C D	E F B H I
18 100		77	(ACTION)
	No.4	17.	No.9
M		14	
65-	- 12	111-	
	The Item	BE	
S.A.	REDEFARIJ	ABCII	E F O H I
100		Wall 13p	
100	Nuti	000	No.10
		000	
12		31	

○どの銘柄にも、掲数の編号が使用されていました。■海外製児のNo.7 と、特に重りをつけることができると築われていたNo.8 の穀物で対象体分が多く含まれていました。

柔軟剤を使用したタオルには、響り成分が どのくらい含まれているのでしょうか?

5 終係(No.1、3、4、7、8) について、表示量 ○表示量の10 倍量の角軟剤を使用した場合のタオル に残存する角軟剤の香り成分を調べました。



タオル片(Fox×Fox)に含まれる響り成分(10 減分総量

No. (Coppe) No. (Coppe) No. (Coppe) No. (Coppe)		
944(8000) 944(1000)		
10.71歳の度と 10.00 10.701歳の後と	1.00	
44.5CSQUE	1114	
NAC108 B1		1.14

- 単数剤の使用量が多いほど、タオルに務る者り成分の量が多く なることがわかりました。
- 愛歌副中の書り扱うの観合とタオルに残った書り成分の割色が 建っていたことから、タオルに残りやすい母り成分があること

乗款剤を多く使用すると、タオルの置りは 強くなるのでしょうか?

3的株(No.1、3、7)について、「表示量」、「表示量の2倍量」、「表示量の5倍量」の乗載用を使用したタオルを使って、書りの強さを比較しました。

使用値を変えたタオルの乗りの強さの比較試験(14名中)

	WASHINGTON .	Dist	CIIIS)	Die
5倍量>28 強いと感じた	日本 > 表示像の様で香りが に人	10.4	8,4	8,4
	塞さは違いを感じなかったが、 が一番後いと感じたよ	2,4	5,4	8,4

- 2倍の使用量では、当を感じた人は半数程度でしたが、逆動な量 (5倍量)を使用した場合には、多くの人がその唇りの強さを感じ ていました。
- ・使用機が多いほど、着り収分が多く残留し、衣娘の後りは強くな を傾向があるので、使用機が指数にならないように問題の人への を終わる便です。







- ●製品の成分表示観には「各判」という記載のみですが、 乗載期の置り成分として、房外の化粧品に載する法令で アレルギー物質として表示が裏筋付けられている成分 や、提売性有機化合物 (VOC) でもある成分が使用され ていることがわかりました。
- ・ う団調べた番り成分の多くは、食品の番料としても使用されている成分ですが、化学物質に必要な人などでは、これらの成分が発気中にわずかに存在していても、日中級の痛み、振鳴の原因となることもあるので、注意が必要です。
- ●素飲剤の中には、努みに応じて、毎りをより強くするために使用値を増やしてもよいとの記載がある銘柄がありました。しかし、使用値を増やすことで、収算への借り成分の調料を増加しまります。また、値分が慣れた番りは、感じにくくなる傾向があり、同じ常数用を使用しまけると、番りを強くしようと使用量があった場えてしまうことがあります。

罪欺判の告りの悪じ方は個人差が大きく、使用書本人に とっては快廉な書りでも、他人にとっては不快に悪しる こともあるため、使用量が過度にならないように関密の 人への配慮も必要です。



チョット目より

柔軟剤を入れすぎると…

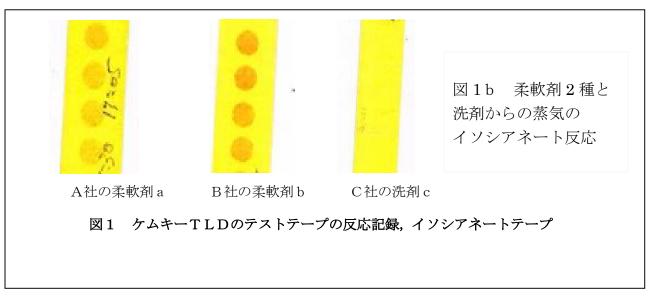
素取解は、充棄をやわらかくせ上げ、 静電流を防止するなどのメリットがあ りますが、使用量が多さぎると書りが 様くなるだけでなく、前着やシオルの 念水散が底下じ、強かりはが高くなる をそれがあるので、注意が会費です。

6-3 ケムキーではイソシアネート検出

柔軟剤原液揮発ケムキーTLDによる簡易分析

イソシアネート用テープ 2015 年 11 月 24 日 VOC研





章 イソシアネートの毒性と環境汚染

7-1 欧米・イソシアネートの国際会議での取組

ISOCYANATES HEALTH

PAST, PRESENT

AND FUTURE

PROGRAM BOOK

APRIL 3-4, 2013

BOLGER CONFERENCE CENTER

POTOMAC, MARYLAND

Government Agency Sponsors





U.S. DEPARTMENT OF HEALTH AND HUMAN SERVICES National Institutes of Health National Cancer Institute









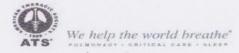






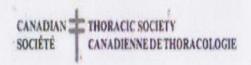




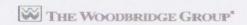








Occupational Medicine Specialists oji Carpajoja





GOVERNMENT AGENCY SPONSORS

Centers for Disease Control and Prevention
Agency for Toxic Substances and Disease Registry
National Institute for Occupational Safety and Health
National Cancer Institute
National Institute of Environmental Health Sciences
Canadian Institutes of Health Research
Health Canada

Special thanks to US Environmental Protection Agency and National Library of Medicine.

PROFESSIONAL ORGANIZATIONS SPONSORS

American Academy of Clinical Toxicologists
American Conference of Governmental Industrial Hygienists
American College of Occupational and Environmental Medicine
American Industrial Hygiene Association
American Thoracic Society
Canadian Thoracic Society
Canadian Institute for the Relief of Pain and Disability
European Society for Environmental and Occupational Medicine
Occupational Medicine Specialists of Canada
Occupational and Environmental Medical Association of Canada
Society for Bisk Analysis
Society of Toxicology

Welcome from the Scientific Chairs

On behalf of the scientific and planning committee we welcome you to the Bolger Conference Center, Potomac, Maryland. The conference has brought together international participants from Belgium, Canada, Cypress, England, France, The Netherlands, Norway, Sweden, Japan, and across the United States.

The purpose of this international multidisciplinary conference is two fold:

- identify and discuss the latest knowledge and important issues on the health effects of isocyanates, including current best evidence about exposures monitoring, environmental controls and clinical management
- bring together scientists, regulators, industry, specialists, clinicians and worker representatives
 to identify and discuss research and information gaps from the unique perspectives of these
 stakeholders to inform the creation of a more comprehensive research agenda.

The conference planning committee includes representatives from the Centers for Disease Control and Prevention (Agency for Toxic Substances and Disease Registry & National Institute for Occupational Safety and Health), National Cancer Institute, National Institute of Environmental Health Sciences, US Environmental Protection Agency, National Library of Medicine, Health Canada, academic scientists and labor and industry.

The scientific committee included a broad field of stakeholders who play different roles related to isocyanates and health and ranged from academic, government, industry, professional organizations and consumer and worker health representatives. Planning an international conference on isocyanates and health required a tremendous commitment and many volunteer hours – thank you!

The conference program is designed to further communication and collaboration across all stakeholders. We hope the scientific deliberations and networking opportunities lead to enhancing our understanding about the current state of collective knowledge regarding isocyanates and health, and laying the groundwork to inform and advance science in the field. We hope you are able to extend your visit to explore the historical and cultural activities in the Potomac and Washington DC area.

Thank you again for joining us. We are looking forward to an exciting and thought provoking conference.

James Lockey Scientific Chair

Andrew Comai & Andrea Pfahles-Hutchens Co-Chairs, Workers and Consumer Section Pertti Hakkinen Chair, Toxicology, Animal Models, Biomarkers
Gary Ellison Chair, Human Cancer Risk
Robert Streicher Chair, Environmental Exposures/ Monitoring
Mark Utell & Carrie Redlich Co-chairs, Respiratory Epidemiology and Disease
John Holland & Philip Harber Occupational Health Surveillance/ Management

LENARY PROGRAM BY SPEAKER

Speaker	Session
Dhimiter Bello ScD, MSc	Current Issues in Measurement of Dermal Exposure to Isocyanates
Andrew Comai MS	Worker Exposure Issues: A Challenge to Researchers
Sharon Feng PhD	Polyurethane Chemistry and Products: Past, Present and Future
Julie Goodman PhD, DABT	A Hypothesis-Based Weight-of-Evidence Approach to Evaluate the Human Carcinogenicity of Isocyanates
Phil Harber MD, MPH	Health and Hazard Surveillance for Isocyanate Exposed Workers
Andrew Maier PhD, DABT	Concept Applications & Facilitated Discussion
Leena Nylander-French PhD, CIH	Isocyanate Biomarkers
Andrea Pfahles- Hutchens MS	Consumer Exposures to Isocyanates: What do we know? How can occupational exposures inform us? And what do we need to learn?
Carrie Redlich MD, MPH	Human Health Effects of Isocyanates: Clinical Spectrum, Pathogenesis, Epidemiology and Outcomes
Gunnar Skarping PhD	Current Issues in Measurement of Airborne Isocyanates
Adam Wisnewski PhD	Pathways to Pathogenesis: Toxicology & Animal Models
Dr. Scott Arnold	Risk assessment for consumer exposure to toluene diisocyanate (TDI) derived from polyurethane flexible foam
Dr. David Bernstein	Interferon Gamma Promoter is Hypermethylated in Blood DNA from Workers with Confirmed Diisocyanate Asthma
Dr. David Bernstein	Immunologic markers of isocyanate respiratory disease: Are they clinically important?"
Ms. Julia Broström 🥖	Induction of the inflammatory protein autotaxin a new hypothesis for a mechanism behind airways disease caused by aromatic diisocyanates
Dr. Michael Collins	Respiratory SensitizationThresholds for Diisocyanates in Animal Models
Dr. Patrick Conner	Overview of an Industry-wide Study of Toluene Diisocyanate (TDI) Exposure and the Development of Occupational Asthma
Dr. Marianne Dalene	Determination of aromatic amines in aqueous extracts of polyurethane foam

Mr. Wei Gui	Inception Cohort Study of Workers Exposed to Toluene Diisocyanate at a Polyurethane Foam Factory: One Year Follow-up
Homero Harari	Development of a skin exposure dosimeter for Methylene Diphenyl Diisocyanate (MDI)
Dr. Daniel Karlsson	Determination of gas phase Isocyanate using proton transfer reaction mass spectrometry
Dr. Daniel Karlsson	Dry sampler for airborne isocyanates
Dr. Youcheng Liu	Effectiveness of Educational and Behavioral Interventions to Reduce Isocyanate Exposure in the Auto Body Repair and Refinishing Industry: A Cluster-Randomized Controlled Trial
Ms. Leah Luna	Enrichment and measurement of a signature MDI human serum albumin peptide adduct
Dr. Martin Nicholas & Dr. Garγ Liss	Accuracy of Toxicological Information on Material Safety Data Sheets for Respiratory Tract Sensitizers and Asthmagens Used in Workplaces in Canada

Dr. Anjoeka Pronk	A dynamic population-based model for the development of work related respiratory health effects among car body repair shop workers
Dr. Carrie Redlich	A Case Series of Families with Symptoms Associated with Home Polyurethane Spray Foam Insulation
Dr. Kenneth Rosenman	Are U.S. Companies that Use Isocyanates Providing Medical Surveillance?
Dr. Gabriele Sabbioni	Exposure to 4,4 Methylene Diphenyl Diisocyanate (MDI) and/or Polyurethanes: Asthma and Cancer Risk?
Dr. Paul Siegel	Monoclonal Antibodies (mAbs) to Methylene Diphenyl diisocyanate (MDI) and Toluene Diisocyanate (TDI) Conjugated Protein: Research and Potential Biomonitoring Applications.
Dr. Gunnar Skarping	Particle size fractionated sampler for isocyanates
Dr. Gunnar Skarping	Isocyanate Aerosols from Thermal Degradation of polymers
Dr. Robert Streicher	Measuring Total Reactive Isocyanate Group Using 1,8-Diaminonaphthalene (DAN)
Dr. Susan Tarlo	Changes in workers compensation claims for diisocyanate-induced asthma, 1980-2007 in Ontario, Canada, compared with other causes of occupational asthma.
Mr. Erik van Deurssen	Occupational exposure to isocyanates and use of respiratory protection in the car repair industry; a baseline exposure assessment
Mr. Erik Vangronsveld	Determination of Residual Toluene Diisocyanate (TDI) from Flexible Polyurethane Foam
Ms. Lynn Wilder	Communities near toluene diisocyanate sources: an investigation of exposure and health
Dr. Adam Wisnewski	Anti-Methylene Diphenyl Diisocyanate (MDI) Murine Monoclonal (IgG) Antibodies
Dr. Stowe, Dr. Adam Wisnewski	Methylene-Diphenyl Diisocyanate (MDI) usage, exposure and health outcomes among polyurethane spray foam insulators in the construction industry.

POSTER PRESENTATION I BY THEME AN

Corresponding Author	Poster Title
Gillian Franklin	Medical Devices and Products as Potential Sources of Isocyanate Skin Exposure in Neonatal Infants: A Qualitative Assessment
Dr. Robert Streicher	Measuring Total Reactive Isocyanate Group Using 1,8-Diaminonaphthalene (DAN)
Homero Harari	Development of a skin exposure dosimeter for Methylene Diphenyl Diisocyanate (MDI)
Mr. Erik Vangronsveld	Determination of Residual Toluene Diisocyanate (TDI) from Flexible Polyurethane Foam
Dr. Daniel Karlsson	Determination of gas phase Isocyanate using proton transfer reaction mass spectrometry
Dr. Daniel Karlsson	Dry sampler for airborne isocyanates
Dr. Gunnar Skarping	Particle size fractionated sampler for isocyanates
Dr. Gunnar Skarping	Isocyanate Aerosols from Thermal Degradation of polymers
Mr. Mark Mason	The Development of Testing Methods for Characterizing Emissions & Sources of Exposures from Polyurethane Products

Occupational Health Surveillance/Management		
Corresponding Author	Poster Title Poster Title	
Dr. Laura Cassidy	Web-Based Data Collection System Used for Industry-wide Study of Toluene Diisocyanate (TDI) Exposure and the Development of Occupational Asthma	
Dr. Julia Klees	Developing Guidance for the Diagnosis and Management of Work-related Asthma (WRA): The ACOEM Practice Guidelines	
Dr. Robert Simard	Early diagnosis of occupational asthma and exposure control: results from a stepped care program in Montreal targeted at auto body shop workers	
Berran Yucesoy	MHC class I and class II gene variants are associated with disocyanate-induced asthma	

Dr. Kenneth Rosenman	Are U.S. Companies that Use Isocyanates Providing Medical Surveillance?			
Dr. Kenneth Rosenman	Diisocyanates and Work-related Asthma: Findings from California, Massachusetts, Michigan, and New Jersey, 1993-2008			
- Dr. Adam Wisnewski	Methylene-Diphenyl Diisocyanate (MDI) usage, exposure and health outcomes among polyurethane spray foam insulators in the construction industry.			
Dr. Adam Wisnewski	Biomonitoring Hexamethylene Diisocyanate (HDI) Exposure Based on Serum Levels of HDI-Specific IgG			

Toxicology Testing/Animal Models/Biomarkers						
Corresponding Author	PosterTitle					
Dr. Adam Wisnewski	Anti-Methylene Diphenyl Diisocyanate (MDI) Murine Monoclonal (IgG) Antibodies					
Dr. Bo AG Jönsson	Percutaneous absorption of 4,4-methylen diphenyl diisocyanate in humans					
Mr. Asish Mohaptra	A methodology proposal to use a Multiple Model data fusion (MMDF) framework and techniques for systems biology and toxicological evaluations and identification of biomarkers of complex Isocyanate Cluster of chemicals					
Dr. Justin Hettick	Characterization of diisocyanate haptenation of serum albumin by multiplexed tandem mass spectrometry					
Mr. Morgan Mhike	Characterization of Methylene Diphenyl Diisocyanate Haptenated Human Serum Albumin and Hemoglobin					
Dr. Paul Siegel	Monoclonal Antibodies (mAbs) to Methylene Diphenyl diisocyanate (MDI) and Toluene Diisocyanate (TDI) Conjugated Protein: Research and Potential Biomonitoring Applications.					
Dr. David Bernstein	Interferon Gamma Promoter is Hypermethylated in Blood DNA from Workers with Confirmed Diisocyanate Asthma					

Corresponding Author	PosterTitle				
Ms, Julia Broström	Induction of the inflammatory protein autotaxin a new hypothesis for a mechanism behind airways disease caused by aromatic diisocyanates				
Ms. Leah Luna	Enrichment and measurement of a signature MDI human serum albumin peptide adduct				
Dr. Jeffry Schroeter	Respiratory Tract Dosimetry of Hexamethylene Diisocyanate in Rats and Humans				
Dr. Michael Collins	Respiratory Sensitization Thresholds for Diisocyanates in Animal Models				
Mr. Zachary Robbins	Isotriamine, a Biomarker of Isocyanurate Exposure in Automotive Spray Painters				
Human Cancer Risk					
Dr. Michael Collins	Rat Lung Tumors Following Inhalation Exposures to Methylenediphenyldiisocyanate (MDI) Implications for Human Health				
Ďr. Julie Goodman	Hypothesis-Based Weight-of-Evidence Evaluation of the Human Carcinogenicity o Toluene Diisocyanate				
Dr. Gabriele Sabbioni	Exposure to 4,4 Methylene Diphenyl Diisocyanate (MDI) and/or Polyurethanes: Asthma and Cancer Risk?				

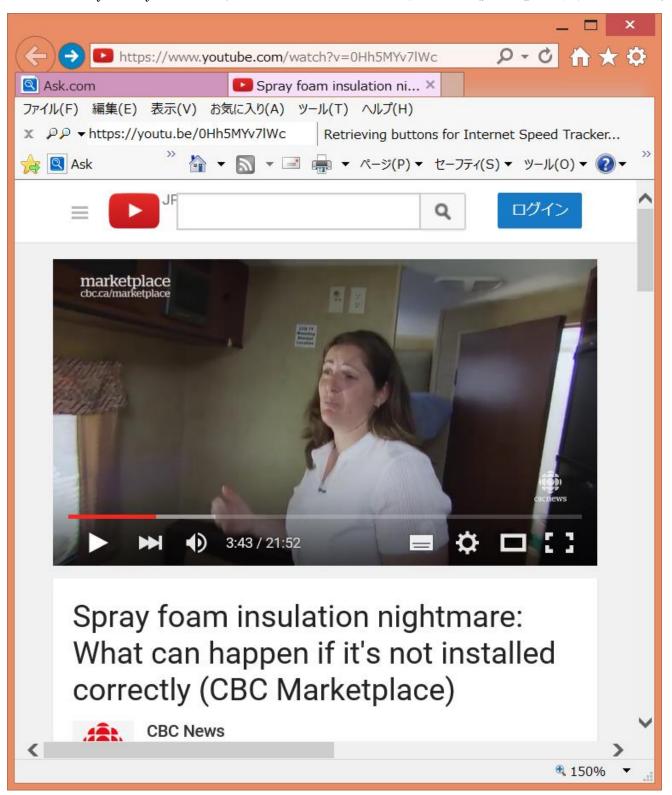
Mr. Robert Ludeka	A Survey Of The Incidence of Occupational Asthma Among Flexible Polyurethane Foam Slabstock Plants			
Or, Cynthia Graham	Are Dilsocyanate Occupational Asthma Cases Declining?			
Dr. James Hathawaγ	Cross Sectional Survey of Workers Exposed to Aliphatic Diisocyanates Using Detailed Respiratory Medical History			
Dr. Anjoeka Pronk	A dynamic population-based model for the development of work related respiratory health effects among car body repair shop workers			
Educational Exhibit Po	osters			
Mrs. Stephanie Burt	Free Informational Training DVD's on "Safe Handling of Toluene Diisocyanate" and "Safe Handling of Diphenylmethane Diilsocyanate"			
Mrs. Barbara Cummir	Isocyanate –based Spray-On Truck Bed Liner Health and Safety Considerations			
Mr. Brian Karlovich	CPI Product Stewardship Literature			
Ms. Heather Palfrey	Isocyanates - CPI SPF Health and Safety Outreach and Training			
Dan Dubblestyne	Polyurethane Foam - Process Flow			
Dan Dubblestyne	Polyurethane Foam - Management Systems			
	Polyurethane Foam - Controls			

Dan Dubblestyne

Polyurethane Foam - Communication

7-2 米国・ユーチューブでの啓発活動 7-2

別紙 6. Isocyanate-youtube 米国におけるイソシアネート危険性と取り扱い注意の啓発代表 DVD の抜粋



エネルギー節約しようと (イソシアネート材料が多い) 吹付け発泡断熱材で家を改築したら、室内空気汚染で苦しさに耐えられず、家に入れなくなった悪夢のような話。 詳細なドキュメント。いくつかの家族の例の動画もある。



RENOVATION HORROR STORY

Spray form insulation nightmare:

スプレイコーティング 断熱材(発泡ポリウレタン)を屋根裏と壁裏に吹き付ける改装をして、その空気汚染で家に住めなくなり、キャンピングカーに暮らしている家族などの話し。



Dangers of spray foam insulation The National

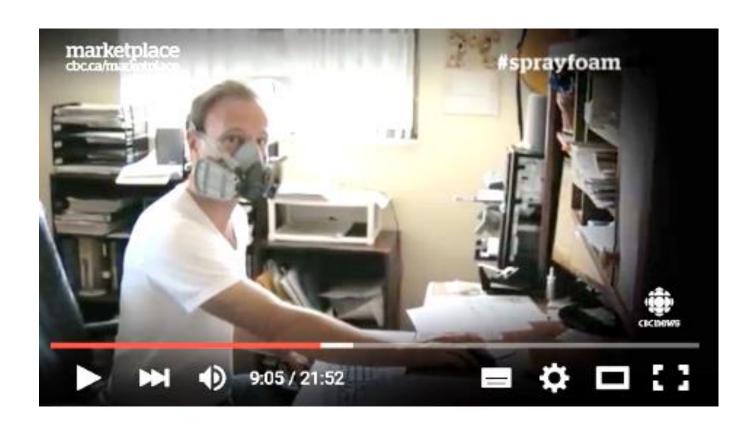


300 542



Spray foam insulation nightmare:

改築工事状況と家族の健康被害症状および生活への影響などを訴えている。



Spray foam insulation nightmare:

仕事のためにイエナはいる時には、こんなマスクを使わないといられないほどの苦しさである。



Spray foam insulation nightmare:

分析業者と一緒に屋根裏で、スプレイコーティングした断熱材発生ガスを鼻で試している。



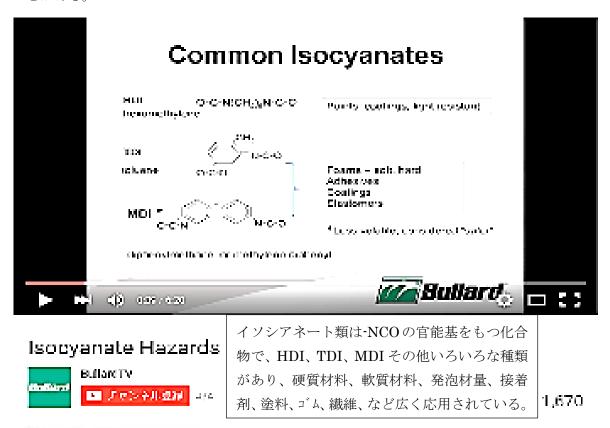
Isocyanate Exposure in Homes



家の内で空気中イソシアネートがあると呼吸器の中がこんな風に 汚れ、咳が出る。喘息や間質性肺炎にもなり、過敏性になる。



イソシアネートを原料とするポリウレタンは様々な材料として広く使われていて、固まったものからも発生することがある。



What are the Hazards?
Adverse health effects from Isocyanate exposure can range from relatively minor to very severe, even death.
Irritation of eyes, nose, skin and mucous membranes, chest tightness, and difficulty breathing are common health effects from isocyanate exposure.
In addition, Isocyanates are one of the most commonly reported causes of occupational asthma.
Finally, Isocyanates include compounds that are classified as potential human carcinogens and known to cause cancer in animals.

ocyanate Hazards

イソシアネートの害は軽症から重症、死ぬものまである。目・鼻・皮膚・粘膜の刺激、胸の締付感、息苦しさがよくある。更に喘息も。発癌

Other Hazards

- Isocyanates are often combined with Amine catalysts, flame retardants, blowing agents, VOCs, polyols, and other ingredients.
- These can also cause sensitization, asthma, rashes, blurry vision, and other adverse health effects.
- Read the Material Safety Data Sheet carefully for each chemical you may be exposed to.



Isocyanate Hazards

BullardTV



イソシアネートはアミン触媒、難燃 剤、アルコール類、VOC 類など他の成分と 結びついていることも多い。それら成 分も過敏性、喘息、霞眼その他健康に 悪影響をする。それらの MSDS をよ

作業室は汚れを外 に出さないように 目張りなどして完 全密封。外の空気 をポンプで入れ て、中の空気は浄 化整備を通して排 出する。イソシア ネートは重いの で、空気の流れは 上から下が望まし

Working Safely With Isocyanatebased Spray-On Truck Bed Linings

イソシアネート主剤のト ラック台スプレイ塗装を 安全に作業するには。



Working Safely With Isocyanatebased Spray-On Truck Bed Lining

新鮮空気を服 こむフルフェ ースマスクを 指導受けて注 意深く装着す る。



Working Safely With Isocyanate-

脱ぐ時にも外側 の手袋の汚れた 面に障らない等 注意深く。

7-3 米国・環境保護局の活動計画発表

米国 環境保護局 アクションプラン 2011 年 4 月 トルエンジイソシアネート (TDI) と関連化合物 活動計画=[RIN 2070-ZA15]

1 概要

この行動計画は、特に住宅や学校を含む建物内部や周辺で消費者および市民に暴露をもたらすことがある製品中のトルエンジイソシアネート (TDI) およびそれに関連した化合物 (付録 1 を参照) の使用に宛てたものである。ジイソシアネートは、職場での皮膚と呼吸器の過敏性誘起物としてよく知られており、喘息と肺の障害を引き起こし、ひどいケースでは致命的な反応があることが記録されている。この活動計画は、消費者や自営業者が未硬化の (反応していない) ジイソシアネートを含む製品 (例えば、シール材と塗料噴霧材) を使用中での暴露、または一般市民がそのような製品が住宅や学校を含む建物の中や周りで使われている間に、不意うちの暴露から引き起こされる可能性がある健康への影響に焦点を当てている。この TDI 化合物の検討を行うに当たり、米国環境保護庁 (EPA) は、有害物質規制法 (TSCA) の (セクション 4、5、6、および 8) の下での取り締まり活動、連邦の他の機関との協力活動、および自発的活動など、いろいろな可能性を考えた。

Ⅱ. 序論

EPA は、毒性物質規制法(TSCA)*1での既存の化学薬品プログラムを強化する米国環境保護庁(EPA)の努力の一部として、広く認められている化学物質〈MDIを含む〉の初歩的なリストに、TDIを含めることを確定した。人の血液中に化学物質が存在すること;持続性があり、生物内に蓄積し、有毒(PBT)*2である特徴;消費者が使用する製品内に含有;生産量;およびその他の類似した要因などに基づいて、化学物質を特定して行動計画を展開するためである。この行動計画は、既に可能な TDIの使用,暴露、および危険情報*3についての EPAの初期レビューに基づいている。EPAは、毒性物質規制法(TSCA)および他の法規のいろいろな判例を考慮すると、行動計画作成にて、TDIについての可能性に取り掛かるのは適当であろうと考えた。この行動計画は、最終的な当局の決定または他の最終的な当局の行動ではなく、当局が近い将来進める予定の行動方針を記述することが目的である。この行動計画により示された通常の行動は、市民と利害関係者を含め、法規作成経過の告知と意見を通じる適切な機会を得ることを含む。同列の行動として、TDIに類似した危険と暴露懸念をもつ化学的にTDIに関連した物質であるメチレンジフェニルジイソシアネート(MDI)についての行動計画をも開発中である。

脚注

*1: 15 U.S.C § 2601 以下参照。

*2: ポリブチレンテレフタレート(PBT)化学薬品についての情報は米国環境保護庁(EPA)ウェブサイト http://www.epa.gov/pbt/ にある。

*3:TDI を含む全化学物質活動計画の基礎的背景情報の最初資料は、最新報告目録(IUR)付託;中毒放出目録(TRI)報告;HPV挑戦計画への付託データを含み、 連邦政府機関関係に限らない国内および国際的専門家;OECD;SCPSP;HEC;EU 等によってなされた存在する危険とリスク評価である。この活動計画に使われた重要資料の詳細は、セクションIX. の文献リストにある。

Ⅲ. 調査の範囲

ジイソシアネート(またはイソシアネートとしても一般的に知られている)は、非常に反応性があり、**多**用途の 化学物質であって、広範囲の営業用品と消費者使用製品がある。

ジイソシアネートの市場の 90%以上は、MDI と TDI という 2 つのジイソシアネート、およびそれらの関連したポリイソシアネートが突出している。(Allport et al.,2003)。ジイソシアネートは特有な性質および機能的な汎用

性があり、遊離したイソシアネート官能基(-N=C=O)をもっている。イソシアネートが、遊離したヒドロキシ感応基(すなわち-OH)を含む他の合成物と結合すると、それらは反応してポリウレタン・ポリマーを形成し始める。

この化学反応は、初めには遊離していた-N=C=O グループの全てがポリマー・ネットワークの中で結合すると完了する。このプロセスは一般的に「硬化」と呼ばれる。遊離した-N=C=O グループを含む製品は、使用の時に、反応して、「硬化する」ことを目指す。一例として、接着剤を挙げると、販売当初は、硬化されていない形で使われ、それが硬化することで、二個の木片が一つに接着する。マットレス、枕、ボーリングボールなどのような他のポリウレタン製品は、それらが販売される以前に、完全に硬化している製品だと考えられる。完全に硬化した製品は、反応が完了しているので、不活性で、無毒であると考えられている(Krobe & Klinger, 2005)。つまりこの行動計画は反応を起こしていない未硬化製品について考えることに焦点を絞っている。

TDI とその関連したポリイソシアネート (付録1を参照) はその反応性と用途の多様性のため、応用範囲を広げ変わったポリウレタンを作るために、他の化合物と結びつけてジイソシアネートの優れた化学反応を起こすように、普通はメーカーによって調合された原材料として供給される。この応用性の広さはまた、ジイソシアネートの暴露が、小さい店からオートメーション化した生産ラインまでの広い生産施設で起こり得ることを意味する。ジイソシアネートは、皮膚および肺を過敏にする強力なものであり、また世界中で職業喘息主な原因である(国立労働安全衛生研究所 NIOSH、2006)。ジイソシアネートは、建設、自動車など、他の類似した製品(これらの製品の機能的な性能の一部として最終用途反応を必要とする)において広く使われる調合製品の一部として、反応していない形でも一般に利用されている。制御された生産施設の範囲を超えておこなわれる、このような応用に当たっては、保護具の使用、封じ込め、換気、適切な清掃実施、および暴露の可能性あるすべての人の医学的監視を含んだ暴露抑制の管理と、最善の実行を注意深く見守っていなければ暴露を引き起こす可能性がある。

過去において、一般に消費者はふつう不活性で無毒の硬化したポリウレタンを含む製品に接している可能性があるが、ジイソシアネートについて、その暴露は注目されてこなかった(Krone & Klinger,2005)。しかし使用中に更に反応が進行することを目標としたものや、硬化が進行中の製品を、消費者がマーケットで買える可能性が増えてきた(消費者/一般人暴露 に関する部分の追加の議論を参照)。

たとえば、使ったときに完全には反応しない TDI 成分を含んでいそうな接着封止材のような消費者製品があり、 そのような製品を直接使う消費者と他人が使っている傍の人に暴露させる可能性がある(Krone,2004; Bellow et al., 2007)。更にある種の作業者(例えば自営業者)は OHSHA の暴露限界が適用されていない。また、健康と安全の訓練と化学物質の危険情報や個人用保護具(PPE)の装着を法律で要求されていないので、硬化しないポリウレタン製品に過剰に暴露されている可能性もある。

EPA は、消費者の周りで使われている製品中の硬化していないTDIの存在や、他の保護されないビルディングの居住者について、彼らを保護する指導と取締りを考えた。この行動計画は、消費者や自営業者が硬化しないTDIを含む製品を使ったときの暴露から、もしくはそのような製品を家や学校やビルディングの周りで使ったときに一般の人たちが偶然暴露したときに引き起こされるかもしれない健康への影響に焦点を絞った。

IV. 用途と補充概要

MDIとTDIは、製造量が多く、特にポリウレタン製造に多く使われている、最も大規模なジイソシアネートである。2008年に合衆国は42.52億トンのTDIを要した(ACC, 2009)。市場にはいろいろなタイプのポリウレタン製品があり、発泡材が最大のポリウレタン工業での代表的な分野である。発泡しないポリウレタンは

塗料、接着剤、およびシール材としてTDIの一部を使用している。しかしながらそれらの製品は、全体の製品量のごく一部分にすぎない。ポリウレタンの発泡材は柔軟なものと硬いものとの2種がある。柔軟な発泡材は主としてクッション(緩衝材)に使われ、一方固い発泡剤は主として断熱材に使われる。TDI薬品は主に柔軟な発泡材に使われる。ほとんどのポリウレタン製品は、消費者に届く前に硬化されている。しかしその他の塗料や接着剤やシール材などのポリウレタン製品は、ほとんどは硬化しない形で調合された混合物として販売、使用されている。イソシアネートにさらされる仕事場に注目している研究者は、消費者によって使われているイソシアネート含有製品が増加していると記している。またそれらの研究は、居住地でのイソシアネート暴露が、イソシアネート含有消費者製品の使用と同様に、工業的暴露からも引き起こされる可能性もあると記している。

その危険性のため、製造会社は硬化しないTDIを工業的にのみ使用するようにと要求している(DOW, 2009)。一般にMDIなどの芳香族ジイソシアネートが、塗料や接着剤製品のTDIと置き換わろうとしている(Ott et al, 2003)。2006年の最新商品カタログ集(IUR)のデータベースによると、TDI薬品は次のような消費者向け製品で使用されている。すなわち接着剤とシール材、ペイントと被覆材、輸送製品、ゴムとプラスチック製品、木材と木製家具、および電気製品と電子製品である(EPA, 2010)。家庭用製品カタログでは、現在の硬化していないTDI製品として床のコンクリートのシール材を挙げている(NIH, 2010)。暴露研究に使われたその製品と床の塗料はまだ購入が可能で、その製品が専門家だけに使用を限っているのかどうか確かでない。オンライン検索では、床の塗料とシール材は、一般の消費者が購入可能な硬化しないTDIを含む製品の主なタイプであるように見える。

さらに、合成表面改質工業では、室内表面用と室外表面用のどちらにも、様々なポリウレタン成分を製品に配合して使っている(DOW, 2011)。ポリウレタン塗料は、専門家のためのコンクリート封止、防水壁面、床の仕上げ材に使われる。"専門家使用向け"と呼ばれる製品はまた、消費者が購入して使うことができ、あるいは消費者がいる場所で使うこともある。ポリウレタンのシール材は、自動車分野で多様に利用され、最も多くは風よけ窓と横窓のガラス取付けに使われている。 消費者による接着剤とシール材の使用は、2009 年後半のこの分野の工業用展望に記されているところでは成長分野である。この成長は、エネルギーを節約したい、あるいは自分の家を改造や修理する費用を節約したい家主の、日曜大工作業が増えることを反映していて、業者と消費者が普通に接着剤を使い続けることになる(Pianoforte,2009)。発泡材スプレイ工業では、彼らの製品が日曜大工によって成長していることを認めて、最近は家主や専門家、特に日曜大工たちに向けて発泡材スプレイの使用法についてウェブサイトを立ち上げている(ACC,2010)。

イソシアネートを代替することは、環境的にも経済的にも親切な方法として重要な挑戦である。そして、従来のポリウレタンより安全な代替品になりうるイソシアネートを含まない新しいポリウレタンの品種が、2つの研究グループによって報告されている(Figovsky & Shapovalov,2006;Javni et al., 2010)。他にもイソシアネートを含まない柔軟な発泡材料(Soudal,2010)と、乾燥しない食品中にイソシアネートが混入するのを防ぐことの出来る迅速硬化性の"イソシアネートを含まない"柔軟な食品包装接着剤が報告されている。記事では、ホルムアルデヒドーウレア接着剤に置き換わることを目指した大豆ベースの接着剤が、プレシデンタルグリーン賞を受けた(EPA,2009)、しかし大豆ベースの接着剤がポリウレタン接着剤の代替として十分かどうかはもっと研究が必要である。然るべき代替えの研究と開発が直接製品の代用というゴールを目指した近道である一方で、既製のポリウレタン製品の危険性を知らせ安全な使用法を教育することで、安全に使用することに焦点を当てるのも重要である。

V. 危険性の要約

環境と生物への危険性

環境毒性が低いとされるので、TDI化学物質に暴露に伴う危険性は、環境への影響ではなく人の健康への影響に集中している。TDIとその劣化生成物の実験的環境毒性データは、水生生物には低毒性でやさしいことを示している(Curtis, et al., 1978; MITI, 1992; Tadpkoro et al., 1997; Pedersen et al., 1998)。他の毒性データは、2,4-TDIと2,6-TDIに暴露した植物や土中の虫など陸生生物(Van der Hoeven, et al., 1992a; Van der Hoven et al., 1992b)と鳥(IUCLID, 2000)には、には効果が低いらしいと示唆された。

人への危険性

ジイソシアネート暴露で引き起こされる人への健康危険性のほとんどのデータは、職業作業者に基づいている。それらのデータはジイソシアネートへの暴露が皮膚炎、皮膚と気道の刺激、免疫過敏性、と喘息を起こすことを示している(NIOSH,2006)。呼吸と皮膚のジイソシアネートへの暴露は、イソシアネート喘息の発現に寄与していると考えられている(Bello et al.,2007)。イソシアネートへの暴露は仕事での喘息の主原因であるとよく記されていて、暴露が行き渡った労働者では1・20 えと推定されています(Ott et al.,2003;Bello et al.,2004)。ひとたびジイソシアネートで過敏になった作業者はその後の暴露でひどい喘息を引き起こす。 スプレイ作業や加熱の典型的な過程で、空気中に発生した蒸気と霧に作業者が皮膚と呼吸を通した暴露が増えるにつれて、喘息の発症はますます多くなる。たとえば、イギリスの健康安全委員会がイソシアネートを含む塗料吹き付けていた車両修理工が喘息を起こすのにイギリスの労働人口に比べて 81 倍高い喘息になるリスクがあると報告している(HSE 2009)[http://www.hse.gov.uk/mvr/priorities/isocyanates.htm/]。ジイソシアネート喘息が少ないケースほど組み立て作業の空気中イソシアネートが低く、またジイソシアネート喘息を起こしたほとんどの作業者は、長い期間(数か月か更に長期間)の暴露経験があったという報告がある。しかし、過敏反応または喘息を引き起こすイソシアネート暴露の最小値は知られていない。さらに、免疫反応とそれに続く人への障害は種々様々である(Redlich et al.,2006)。死亡事故は、過敏になった人のジイソシアネート暴露と関係づけられると報告されている(NIOSH,1996;ACC,2005)。EPA IRIS プログラムでは職業暴露データに基づいて、指針濃度を作った。

職業的でない TDI への暴露の報告はほとんどない。しかし準職業的な喘息がTDIの偶然の暴露で生じたらしいという報告がいくつかある(De Zotte et al.,2000)。また、TDIに対する抗体が、ポリウレタン発泡材工場の近くに住む住民らに検出されていて、施設からの環境汚染で暴露されたことを示している(Orloff et al.,1998;Darcey,2002)。

実験動物での毒性

TDI は vitro の遺伝子突然変異分析においてポジティブで、vitro マウス小核分析において否定的である (Collins,2002)。

動物実験のデータは、TDI が発がん性である場合があることを示している(Collins,2002)。最近の動物実験のデータは、市販級のイソシアネート(2,4-と 2,6-TDI の 80:20 の混合物)に暴露すると癌が発生することを示し

ている。ラットとはつかねずみの TDI に対する反応はOSHAの発がん性可能物質という等級の基準になっている (29CFR 1990.112)。NIOSH は TDI とその異性体への職業的暴露を最小にするように勧めている (NIOSH 1989)。

TDI の発がん性影響は (Loeser 1983;NTP 1986) 国際がん研究機関 (IARC) でも、また世界保健機構 (WHO) でも研究さ IARC はその研究データで TDI が動物に発がん性であると結論している。WHOは TDI が人に発がんの可能性あるとして取り扱うべきであると結論している。さらにまた、NIEHS はその発がん性に関する 2011 年のレポートの中で、TDI を人に発がん性が予想されそうなものとして数えている。

VI. 運命特性要約

加水分解は、ジイソシアネートの全体的環境運命と、移送と生物濃縮可能性を優先的に決定しているプロセスである。商業的にいろいろなポリマーを形成するために、ジイソシアネートは、他の化学物質(すなわち多価アルコール)と室温で反応する。データは、空気中湿気である水が TDI を加水分解してそのアミン、やはり危険を伴うトルエンジアミン (TDI) を形成することを示している。表面の水の中での急速な加水分解は、寿命と環境中での生物濃縮を低下させるが(Yakabe et al.,1999)、湿度が低い条件下では、ジイソシアネートは相当の距離まで移動し、吸入されるのに十分に長い間安定である(EPA,2008b)。その見かけの急速な反応時間にもかかわらず、通常空気中でのジイソシアネート蒸気と TDA が湿度とどう関係しているのかは不明確である。

(Dyson&Hermann,1971)。形成された加水分解生成物が刺激性で吸入暴露の可能性があるので、空気への放出は特に考慮すべきである。

VII. 暴露特性の要約

職業的暴露

1996 年には約 280,000 人のアメリカ合衆国の勤労者がジイソシアネートに暴露したと推定され(NIOSH, 1996)ているが、現在では工業の成長と新しい応用で(Bello et al.,2007)この推定はもっと増えていると予想される。OSHA は、許容暴露濃度を通して TDI に暴露している作業場に注目している(PELs)(付録 2 参照)。PELs を超える暴露レベルで暴露される勤労者を減らすために、OSHA は、技術的な制御(例えばベンチレータ)や管理制御が解決できないか十分にレベルを引き下げるのに失敗したときには、PPE の使用を要求している。

TDI がある全ての工業、商業、または組み立て作業で、TDI に暴露する可能性がある(DOW,2009)。TDI の高い揮発性のために、製造と仕様の全ての段階で暴露が起こりうる(NTP,2005)。ポリウレタン発泡材製造で(Ott et al.,2003)、特に発泡ラインのトンネル内や新しく切りだされた塊に密接に接触するところでの変動条件で(Cummings & Booth,2002)、TDI に関する OSHA のシーリング PEL を超えた短期間の空気中濃度は、報告され続けている。NIOSH の評価試験では個人および地域サンプリングの両方で、床仕上げによる TDI の暴露過多が文献に記されている(NIOSH,2004)。もう一つの NIOSH の評価試験では、柔軟なポリウレタン発泡材作業者について、空気中の TDI 濃度は勧告暴露限界より低かったが、作業者について呼吸器(TD I 誘起気管支炎と喘息)、粘膜、および皮膚の問題が記され、それらの症状は TDI 暴露の指標となっている(NIOSH,1998)。進行性の職業喘息に影響されやすく過敏になった勤労者達は、8時間労働時間に対する TDI およびMDI 限界閾値(TLV)である 5ppb の 1%以下の濃度のイソシアネートモノマーであっても反応することがある。TDI については、NIOSH は暴露を可能な限り引き下げるように勧め(NIOSH,2005)、また ACCIH は、変更意検討告示(NIC)によって、2,4-および 2,6-トルエンジイソシアネートの 2011 年の閾値 TLVs を今の閾値より引き下げることに注目している。数字は付録 2 を参照。

自営業と小さな農園では硬化しないポリウレタン製品を使う時の危険性情報や払うべき適切な注意に気を付けていないだろう(Krone,2004)。MUC 製品の残りの利用の間の空気中暴露に関する一つの研究において、何等の防御用具も使わずに、ウレタン(MCU)床仕上げに硬化している TDI を含む蒸気を作用させた作業者を観察した(ATSDR,2005)。

EPA は、暴露を防ぐ話し合いを改善するのに重要ななことだが、多様な製品の硬化に要する時間について、異なった状況では不確かであり、例えば取り掛かる時間などのような、付け加えるべきデータが必要なことに気が付いた。

さらにまた、OSHAとNIOSHが作業場空気濃度を推定する方法を開発している一方で、現行の方法が空気中濃度を低く推定しているので、打ち消す因子を使ったり、改良した分析方法の開発を推し進めたりしなければならない。皮膚暴露検出の方法は、開発の初期の段階にある。皮膚暴露と過敏性と硬化しないイソシアネート群の能力との結びつきの間にいくつかのデータのギャップがある(Strecher et al., 1998; Bellow et al., 2007)。連邦において、イソシアネートモノマーのみが(例えばTDIと MDI)が注目されていたけれども、同様に反応性のイソシアネートを含む市販の費者製品に、同様なポリイソシアネートが広く使われている。EPAは消費者暴露の可能性について十分認められた様子がないと考えている。そして OSHA 以外は、MDI,TDIとその他のポリイソシアネートでの作業者に注目し、OSHA が職業場面で取り決めたものに要求しているのと同じような技術的制御、PPE や危険性情報の使用の対象にする必要があるだろうと考えている。

消費者/一般市民の暴露

消費者、脇の人、ビルの住人(子供を含む)、趣味の人、日曜大工たちはたぶん、何かの製品中の硬化しないTD I にさらされる。長年にわたってある種の消費者用製品中の、TD I がMD I に置き換わるようになってきた (ACC,2009)。ある工業製品安全アセスメントは、硬化しないTD I 製品は工業用用途にだけ向けられているといったが (Dow,2009)、しかしそれにもかかわらず、多くのそのような製品がインターネット上で配合者や販売者からずっと遠くの供給網を通して購入でき、それらを手引きした人に何らかの制限をしようとしても不明である。職場の規則で保護され、またほとんどのケースでは危険情報に接しイソシアネートを使って働く訓練も受けている勤労者と違って、ほとんどの消費者はTD I を含む消費者用製品に危険があることに気が付かない。結果として、不十分で不適当な危険の伝達が消費者の暴露を引き起こす。もし消費者が危険に気付いたとしても、彼らは適切な注意を払わないであろう。

直接使う消費者に豊富ではない情報があったとしても、多くの近くの人がTDI製品に暴露されることが、コンクリートの中庭の防水材からのTDIの発散(Kelly et al.,1999;Jarand et al.,2002)、TDIを含むウレタンを木の床に塗布した後のビルディング中の空気試料からのTDIの検出(NYC-DOHMH,2010)、などとの文献で見出される。さらに、硬化しないTDIにさらされた後で特別な吸入チャレンジで、職業以外のTDI喘息が2つのケースで報告されている(De Zotti et al.,2000)。

大人が受け取ると同じレベルのTDI蒸気にさらされた子供は、大きな肺表面積:体重の比率および精密な体積:重さの比がふえるために大人より多く飲み込む。TDIの重さは空気より重いので床に接した層をなすだろう。子供は化学製品で処理された表面に這い回り、座り込み、残りが付いているかもしれない玩具などで遊び、同じ部屋にいた大人よりも吸入する毒物が多い(ATSDR,2002)。子供たちが体重:表面積の比が大きいために、皮膚を通して吸収する毒物の体積もより大きい。子供たちは彼らが降下しないTDI製品を使ったり傍にいたりすると、彼らは注意書きのラベルと安全注意書きを理解するには十分に発達していないし、暴露症状を体験しても活

動をやめないので、より大きな暴露を受けるかもしれない。さらにまた、子供たちはそこに長くいるかもしれないので、TDI なんぞの物質の暴露し方と暴露から受ける障害の説明の双方から見ても、彼らは長期間の暴露が一層深刻かもしれない(ATSDR,2001;ATSDR,2002;EPA,2008a)。喘息の子供は特に特に暴露で傷つきやすい;彼らは気道の炎症で狭くなるのに敏感であり、その結果として彼らの小さい呼吸器系に比較して大きな負担となる(NIH,2011;Transande & Thurston,2005)。

ジイソシアネートで働く専門家のための多量な暴露データと対照的に、消費者と降下しないTDIを含む市販製品の使い方と暴露経過についての暴露データは少ししかない。空気中でのTDI濃度特性についてのデータを加えることが必要である。応用技術、製品の成分、硬化しないTDIの可能性に関する測定方法などの広範な因子がどうなっているかわかっていない。さらにまた、作業者のPEL(個人用保護具)は消費者の防御に十分でないので、存在している濃度を作業場での暴露限界濃度と比べることは適当ではない(Redlich, et al., 2006)。

Ⅷ. リスク管理の考察

同じようなタイプの硬化していない製品が 専門家と消費者湯に購入可能である。多くの著者がその用途増加のように、ポリウレタンの多用性があることを述べている。EPAは、non-OSHA-regulated? 状態と同様な暴露の可能性があると考えている。降下しないTDIを使う時には、主体のユーザーと傍の人は可能性があるリスクに気づき、しかるべき注意をすべきである。降下しないTDI含有製品がどれだけ多く消費者に販売されているのかわからない。しかしながら、もし降下しないTDI製品が専門家によって使われているならば、彼らは運動場や体育館の床のような傍に人がいるところで使うことができ、特に子供もいることを考慮すべきである。道路で降下しないTDIを使うことがあるところでは、暴露の可能性があることを考慮すべきだと定めることは重要である。更に、この活動計画の範疇以外であるが、しかし数種の個人用健康保護製品が硬化しないジイソシアネートを含むことがある。そうはいっても、そのような製品からの暴露が蓄積的なジイソシアネート暴露に寄与することもあろう(Sommer et al.,2000;Donnel et al.,2003)。上述の因子は、これらの化学物質管理活動にあたって、子供へのジイソシアネートの暴露の起こりうるリスクについて高度の考慮が払われるべきだと示唆している。

IX. 進行中および計画中の規定と関連活動

TDIおよびその関連ポリイソシアネートは、いかに要約するように、種々な法規および関連活動の主題になっている。他の物も含めて、付録2に、詳細を書き加えた。

EPA の規制活動

TDIは大気清浄活動によって、危険性大気汚染として、RCRA と CERCLA の下で危険廃棄物同様に規制されている。ジイソシアネートはその系列およびTDI単独で毒発生物リストの対象になっている。TCSA(米国化学品健康影響管理機関)の下で APE は、工業から情報を求めるために TSCA セクション 8(a)と 8(d)を使っている(see 40 CFR parts 712 and 716)。 EPA はまた TSCA8(c)と TSCA8(e)でのジイソシアネートに注目した役割も受け持っている。ジイソシアネートは TSCA New Chemicals Program Chemical Category であり、また何らかの新しいこのカテゴリーに入る化学物質は今後、予備的製造通知を提出する TSCA section 5 に従って規制される。

ポリウレタン発泡材スプレイ(SPF)連邦協力推進管理と研究

2009 年に EPA は OSHA、NIOSH および CPSC (消費者用製品安全委員会) との多重協力で、家庭や学校

での断熱と空気を封じるポリウレタン発泡剤スプレイ作業の間にイソシアネートその他の化学物質に暴露する可能性について評価し位置づけるために、会議をもった。商売と日曜大工の応用者は建築作業者と同様に、しばしば呼吸器と皮膚の障害に気づかない。応用者と作業場所の仁井田他の人たちも十分なPPEを着用していない。作業の間屋内に残っていたり製品が十分に硬化する前にその場所に入りなおしたりした建築作業者はリスクがある可能性がある。連邦政府はポリウレタン会社と一緒に生じうる危険性の情報交換、応用者の訓練、イソシアネートと他のSPF化学物質への暴露を防御するための最善の作業場での実行を確かめるために働いている。それに加えて、連邦のグループは、厳密な研究がSPF製品を使いまた硬化する間の、全体のイソシアネートグループ(TRIG)の測定と評価を要するということを確認している。EPAはその連邦のパートナーやポリウレタン工業およびその他と一緒に、硬化しないイソシアネートを含むポリウレタン製品、特に消費者向けの製品についての、製品安全知識とラヘル表示の改善を確実にするように働き続けよう。EPAはまた、安全な代替え化学物資の開発を奨励する緑の化学物質活動おも考えている。

カナダ.

2010年5月12日にカナダは、TDIが発がん物質であり呼吸器系に永久があると決定した評価に従って、TDIを毒性物質のリストに加えた。カナダ環境省は、ポリウレタンおよびその他の発泡分野についてP2公害防止計画告示を発行した。危険製品活動の下で t d i 類を含んでいる発泡材でない消費者製品の研究活動の提案も開発されている(Environment Canada, 2010)。

LARC.

国際がん研究機関(IARC)はTDIを人に対して発がん性の可能性ある物質と格付けした(IARC, 1987b)。

X. 次の段階

このレビュウを指揮しながら、EPA は、TSCA セクション 4, 5, 6, および 8 での取り締まり、その他の連邦 政府との共同活動、および上述のような自発的活動を含むたくさんの可能性ある活動を考えた。 EPA の TDI と それに関係あるポリイソシアネートのふるい分け程度のレビュー(Appendix, 1)に基づいて、EPA は次のよう にする;

- 1. (A) SCA セクション 5(a)(2)のもとで、新しく使う消費者製品中の硬化していない TDI とそれに関するポリイソシアネート類使用を設計する重要使用規則という規則を作り始める。VI. で示したように、仕様と代替え要約、工業メンバーは硬化しない TDI は消費者用製品では使われないと声明している。
- 1.(B) しかしもし、提案された SNUR に消費者用製品に硬化しない TDI が使用されていることを指摘する公開のコメントがあれば、新しく使い始めたわけではないので、EPA は 1 年以内にそのような使用を自発的になくすような開発を工業と一緒に働くことを考えよう。
- 1. (C) もし自発的に使用をやめることに同意しなければ、あるいは完全には同意しなければ、EPA は TSCA セクション 4 にのっとって、消費者製品中の TDI とその関連ポリイソシアルートルイの暴露を調査研究するような規則作りを考えはじめよう。
- 2. 大きな良い効果を主張するならば、TSCA セクション 8©にのっとって確認するためのテータ要求、そしてと、適切な非公開の健康と安全の研究を前もって報告することについての TSCA セクション 8(d)の規則の適用

を発布する。

- 3. 硬化しない TDI を使うような代表的な場所での暴露観察研究を要求するために TSCA セクション 4 にのっとった試験規則を考え始める。
- 4. 一般市民が暴露されるような場所で硬化しない TDI 製品を通常の商売で使うためにTSCAセクション 6 にのっとった規則作りを考え始める。
- 5. 規定された或はまたは自発的な活動で、消費者製品の中に硬化しない形で存在しそうな付加的なジイソシアネート類とそれに関係あるポリイソシアネートを鑑定することを考える。

付録 1. 表1 TDI 単量体 (モノマー) と関係ある同族体および高分子 (ポリマー)

No	CAS 番号	CA 索引名	頭字名			
1	91-08-7	^゙ンゼン,1,3-ジイソシアナト-2-メチル-	2,6-TDI		2,6-トルエンシ゛イソシアネート	
2	584-84-9	^゙ンゼン,2,4-ジイソシアナト-1-メチル-	É	4-TDI	2,4-トルエンシ゛イソシアネート	
3	26471-62-5	ベンゼン,1,3-ジイソシアナトメチルー	T	DI80/20	トルエンシ゛イソシアネート	
4	9017-01-0	ベンゼン,1,3-ジイソシアナトメチル-,ホモポリ	ホ°	リメリック	ポリ(トルエンジイソシアネート)	
		₹-	T	DI		
No	CAS 番号	CA 索引名		頭字名		一般名
5	26746-90-0	1,3-ジアゼチジン-2,4-ジオン,1,3-		2,4-TDI		トリレンシ゛イソシアネート
		ヒ゛ス(3-イソシアナトメチルフェニル)-		タ゛イマ-		ダ イマ-
6	26603-40-7	1,3,5-トリアジン-2,4,6-(1H,3H,5H)-		TDI		トリレンシ゛イソシアネート
		トリオン、1、3、5・トリス(3・イソシアナトメチルフェニル)・		トリマ-		トリマ-

表 2 TDI 2 量 体 (ダイマー) と 3 量体 (トリマー)

付録 2-TD I の規制と暴露限界

EPA. EPA の積算リスク情報システム(IRIS)プログラムはTDIの指針値(RfC)を、職業的に暴露された人々が肺機能(FEV1)の慢性的な低下を起こす限界から、7x10-5mg/m3 とした(EPA, 1995)。

OSHA. OSHA はジイソシアネートの危険性を、一般工業、造船所、建設工業の作業所における基準値および許容限界で示した。

OHSHのTDIモノマーの許容限界 (29CFR1910.1000) は、天井値で 0.140mg/m3 (0.02ppm) である。OSHA はまた、技術的・専門的な管理で許容限界以下に下げることができないときや効果的でない時に、作業者がさら される危険を減らすために、個人保護具 (PPE) 使用を命じた。

NIOSH. 1996 年と 2006 年に NIOSH はイソシアネートにさらされる作業者がある状況で死んだり喘息を起こしたりすることを防ぐため警告を発した (NIOSH,1996; NIOSH,2006)

NIOSH はまたTD I が職業的発がん物質と考え、暴露濃度を可能な限り最小に低下させるように勧告した。 **ACGIH**.米国政府産業衛生医学者会議(ACGIH)。TD I の皮膚過敏性を起こさないが呼吸器過敏性を起こすような閾値(TLVs)を決めた。このことは、皮膚を通してイソシアネートが吸収される可能性に注意するようなTD I の閾値に"皮膚項目"を加えることを進められる十分な情報がないことを示唆している。

ACGIH はTDIについて、平常1日8時間で週40時間働く場合について時間荷重平均濃度(TWA)で閾値

を 0.036mg/m3 (0.005ppm)、15 分間の短時間暴露限界 (STEL) を 0.14mg/m3 (0.02ppm) と決めた (ACGIH, 2009)。

2010 変更のための告示 (NIC) で記したように、2011 年の ACGIH の TLVs (閾値) は、2,4-T D I および 2,6-T D I (CAS584-84-9; 91-08-7) について、0.005ppm であったものが 0.001ppm に引き下げられた。

<u>California</u>, <u>OEHHA</u>. 2010年4月に環境健康危険性調査カリフォルニア事務所(OEHHA)は、提案したTD I の指針値(RELs)を説明している"コメントのための"素案を出した。それは、幼児、子供などの他敏感な少数者への起こりうるさまざまな影響を配慮して修正されたものである。

CANADA. 2010年12月12日にカナダは、TDIを、発がん性があり呼吸器系に影響するものと決めたアセスメントに従って、毒物リストに書き加えた。カナダ環境省は、ポリウレタンおよび他の発泡部材について、<u>P2</u>公害抑制計画告示を出した。TDIsを含む発泡しない消費者用製品を調べるために提案された活動が危険製品条例の下で展開中である。2005年にカナダ(オンタリオ州)ではTDIについての空気質標準を新しく低くした。

(http://www.ene.gov.on.ca/envision/env_reg/er/documents/2005/airstandard/PA02E0010.pdf).

IARC. 国際がん研究機関(IARC)はTDIを人に癌を発生させる可能性があるものの等級にした(IARC, 1987b)。

XI. References

- ACC (2005). American Chemistry Council. TSCA 8(e) Notice of Substantial Risk 8EHQ-0905-16225 Fatalities linked to diisocyanates. EPA.
- ACC (2009). American Chemistry Council. 2008 End Use Market Survey on the Polyurethanes Industry in the US, Canada, and Mexico. (A. IAL Consultants, Ed.). Note: this is a proprietary document.
- ACC (2010). American Chemistry Council. Spray Polyurethane Foam Health and Safety. March 3, 2011. http://spraypolyurethane.org/.
- Allport, D., Gilbert, D., and Outterside, S. (2003). MDI and TDI: Safety, Health and the Environment. John Wiley & Sons, Ltd, West Sussex, England.
- ATSDR (2001). Agency for Toxic Disease Registry. Medical Management Guidelines for Toluene Diisocyanate. In Managing Hazardous Materials Incidents, Vol. III Medical Management Guidelines for Acute Chemical Exposures. Atlanta, GA: USDHHS, PHS.
- ATSDR (2002). Case Studies in Environmental Medicine: Pediatric Environmental Health. ATSDR Publication No. ATSDR-HE-CS-2002-0002.
- ATSDR (2005). Agency for Toxic Disease Registry. Airborne Exposures to Moisture Cure Urethane (MCU) in Multi-Family Residential Buildings. In New York Health Consultation: Exposure Investigation Report U.S. Department of Health and Human Services Public Health Service Agency for Toxic Substances and Disease Registry Division of Health Assessment and Consultation.
- Bello, D., Herrick, C. A., Smith, T. J., Woskie, S. R., Streicher, R. P., Cullen, M. R., Liu, Y., and Redlich, C. A. (2007). Skin Exposure to Isocyanates: Reasons for Concern. *Environ Health Perspect* 115.

- Bello, D., Woskie, S. R., Streicher, R. P., Liu, Y., Stowe, M. H., Eisen, E. A., Ellenbecker, M. J., Sparer, J., Youngs, F., Cullen, M. R., and Redlich, C. A. (2004). Polyisocyanates in occupational environments: a critical review of exposure limits and metrics. *Am J Ind Med* 46, 480-491.
- California EPA (2010). Office of Environmental Health Hazard Assessment (OEHHA). Air Toxics Hot Spots Program Proposed Revised Reference Exposure Levels For Toluene Diisocyanate And Methylene Diphenyl Diisocyanate [04/23/10]. http://www.oehha.ca.gov/air/chronic_rels/RELS042310.html.
- Collins, M. A. (2002). Toxicology of Toluene Diisocyanate. Applied Occupational and Environmental Hygiene 17, 846-855.
- Cummings, B. J., and Booth, K. S. (2002). Industrial hygiene sampling for airborne TDI in six flexible slabstock foam manufacturing facilities in the United States: a comparison of the short-term and long-term sampling data. *Appl Occup Environ Hyg* 17, 863-871.
- Curtis, M. W., Copeland, T. L., and Ward, C. H. (1978). Aquatic toxicity of substances proposed for spill prevention regulation National Conference Control of Hazardous Material Spills pp. 99-103.
- Darcey, D. (2002). Clinical findings for residents near a polyurethane foam manufacturing plant *Archives of Environmental Health* 57, 239-246.
- De Zotti, R., Muran, A., and Zambon, F. (2000). Two cases of paraoccupational asthma due to toluene diisocyanate (TDI). Occupational and Environmental Medicine 57, 837-839.
- Donnelly, R., Buick, J., and Macmahon, J. (2003). Occupational asthma after exposure to plaster casts containing methylene diphenyl diisocyanate. *Occupational Medicine* 53, 432-434.
- DOW (2009). Product Safety Assessment DOW Modified Toluene Diisocyanate (TDI) Products July 16, 2010. http://www.dow.com/PublishedLiterature/dh_034d/0901b8038034d515.pdf?filepath=productsafety/pdfs/noreg/233-00617.pdf&fromPage=GetDoc.
- DOW (2011). Artificial Turf Solutions, Shock Absorption. January 25, 2011. http://www.dow.com/artificialturfsolutions/solutions/shock.htm
- Dyson, W., and Hermann, E. (1971). Reduction of Atmospheric Toluene Diisocyanate American Industrial Hygiene Association Journal 741-744.
- Environment Canada (2010). Risk Management Action Milestones July 21, 2010. http://www.chemicalsubstanceschimiques.gc.ca/challenge-defi/summary-sommaire/batch-lot-1/action-tab-eng.php.
- EPA (1995). 2,4-/2,6-Toluene diisocyanate mixture (TDI) (CASRN 26471-62-5) 2010. http://www.epa.gov/ncea/iris/subst/0503.htm.
- EPA (2002). TSCA New Chemicals Program (NCP) Chemical Categories July 16, 2010. http://www.epa.gov/oppt/newchems/pubs/cat02.pdf.
- EPA (2008a). Child-Specific Exposure Factors Handbook (Final Report) 2008. (E. P. Agency, Ed.), Washington D.C.
- EPA (2008b). Toxic Release Inventory, TRI Explorer, Search of 2008 Data for Releases of Diisocyanates.
- EPA (2009). The Presidential Green Chemistry Challenge, Award Recipients 1996-2009, pp. 26-27. EPA, OPPT No. 744KO9002, June, 2009.
- EPA (2010). 2006 IUR Public Database Version 2.0 Modified 5/7/2010. http://www.epa.gov/iur/tools/data/2006-db.html.

- Figovsky, O., and Shapovalov, L. (2006). Cyclocarbonate based polymers including Non-isocyanate polymethane adhesives and coatings. In *Encyclopedia of Surface and Colloid Science*, pp. 1633-1652. Taylor & Francis.
- Gagne, S., Lesage, J., Ostigny, C., Cloutier, Y., and Van Tra, H. (2005). Quantitative determination of hexamethylene diisocyanate (HDI), 2,4-toluene diisocyanate (2,4-TDI) and 2,6-toluene diisocyanate (2,6-TDI) monomers at ppt levels in air by alkaline adduct coordination ionspray tandem mass spectrometry. *Journal of Environmental Monitoring* 7, 145-150.
- Gledhill, A., Wake, A., Hext, P., Leibold, E., and Shiotsuka, R. (2005). Absorption, distribution, metabolism and excretion of an inhalation dose of 14 C 4,4" -methylenediphenyl diisocyanate in the male rat. *Xenobiotica* 35, 273-292.
- Health and Safety Executive, United Kingdom. Safety in motor vehicle repair: Working with isocyanate paints. Leaflet INDG388(rev1), revised December 2009. Found at: http://www.hse.gov.uk/pubas/indg388.pdf.
- IARC (1986). International Agency for Research on Cancer. Monographs on the evaluation of the carcinogenic risk of chemicals to humans: some chemicals used in plastics and elastomers. IARC Monograph 39. Lyon, France: World Health Organization, International Agency for Research on Cancer, pp. 287-323.
- IARC (1999). International Agency for Research on Cancer. Toluene Diisocyanates May 3, 2010.
 http://monographs.iarc.fr/ENG/monographs/vol71/mono71-37.pdf.
- IUCLID (2000). CASRN 26471-62-5 m-tolyidene diisocyanate. European Commission Jan, R. L., Chen, S. H., Chang, H. Y., Yeh, H. J., Shieh, C. C., and Wang, J. Y. (2008). Asthma-like syndrome in school children after accidental exposure to xylene and methylene diphenyl diisocyanate. J Microbiol Immunol Infect 41, 337-341.
- Jarand, C. W., Akapo, S. O., Swenson, L. J., and Kelman, B. J. (2002). Dissocyanate emission from a paint product: a preliminary analysis. Appl Occup Environ Hyg 17, 491-494.
- Javni, J., Hong, D. P., and Petrovic, Z. S. (2008). Soy-based polyurethanes by nonisocyanates route *Journal of Applied Polymer Science* 108, 3867-3875.
- Kelly, T. J., Myers, J. D., and Holdren, M. W. (1999). Testing of household products and materials for emission of toluene diisocyanate. *Indoor Air* 9, 117-124.
- Krone, C., and Klinger, T. (2005). Isocyanates, polyurethane and childhood asthma. *Pediatric Allergy and Immunology* 16, 378-379.
- Krone, C. A. (2004). Diisocyanates and Nonoccupational Disease: A Review. Archives of Environmental Health 59, 306-316.
- Loeser E (1983). Long-term toxicity and carcinogenicity studies with 2,4/2,6-toluene dilsocyanate (80/20) in rats and mice. *Toxicol Lett* 15:71-81.
- MITI (1992). Ministry of International Trade & Industry. Biodegradation and bioaccumulation: data of existing chemicals based on the CSCL. Chemical Industry Ecology-Toxicology & Information Center., Tokyo, Japan.
- NIH (2011). Asthma in Children. Medline Plus. January 21, 2011. http://www.nlm.nih.gov/medlineplus/asthmainchildren.html
- NIOSH (1989). Current Intelligence Bulletin 53: toluene diisocyanate (TDI) and toluenediamine (TDA); evidence of carcinogenicity. Cincinnati, OH: U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service, Centers for Disease Control, National Institute for Occupational Safety and Health, DHHS (NIOSH) Publication No. 90-101...

- NIOSH (1996). National Institute for Occupational Safety and Health. Preventing asthma and death from disocyanate exposure: NIOSH Alert. (DHHS, Ed.).
- NIOSH (1998). National Institute for Occupational Safety and Health. HETA 98-0011-2801, Woodbridge Corporation, Brodhead, Wisconsin. http://www.cdc.gov/niosh/hhc/tyports/pdfs/1998-0011-2801.pdf.
- NIOSH (2004), National Institute for Occupational Safety and Health. A Summary of Health Hazard Evaluations: Issues Related to Occupational Exposure to Isocyanates 1989-2002. (D. o. 11, a. 11, Services, Ed.), pp. 1-42, Cincinnati, OH.
- NIOSH (2005). National Institute of Occupational Safety and Health. NOISH Pocket Guide to Chemical Hazards July 16, 2010. http://www.cdc.gov/NJOSH/npg/npgdcas.html.
- NIOSH (2006). National Institute for Occupational Safety and Health. Preventing Asthma and Death from MDI Exposure During Spray-on Truck Bed Liner and Related Applications: NIOSH Alert. http://www.cdc.gov/niosh/docs/2006-149/default.html.
- NTP (1986). National Taxicology Program Technical report on the toxicology and carcinogenesis studies of commercial grade 2,4(80%)- and 2,6 (20%)-tolucue diisocyanate (CAS No. 26471-62-5) in F344/N rats and B6C3F1 mice (gavage studies). Research Triangle Park, NC: U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service, National Institutes of Health, National Toxicology Program, NTP TR 25-1, NtH Publication No. 86-2507.
- NTP (2005). National Toxicology Program. Report on Carcinogens, Eleventh Edition; U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service. Substance Profile, Folucie Diisocyanates. http://intp.niesh.nih.gov/ntp/roc/eleventh/profiles/s177tdi.pdf.
- NYC-DOHMH (2010). New York City Department of Health and Mental Hyglene. Moisture Cure Urethanes (MCU)s July 16, 2010. http://www.nyc.gov/html/doh/html/epi/meu-fact.shtml.
- O'Brien, I. M., Harries, M. G., Burge, P. S., and Popys, J. (1979). Toluene di-isocyanate-induced asthma 1. Reactions to TDI, MDI, HDI and histamine. *Clinical & Experimental Allergy* 9, 1-6.
- Orloff, K. G., Batts-Osborne, D., Kilgus, T., Metcalf, S., and Cooper, M. (1998). Antibodies to toluene diisocyanate in an environmentally exposed population. *Environ Health Perspect* 106, 665-666.
- Ott, M. G., Diller, W. F., and Jolly, A. T. (2003). Respiratory effects of toluene disocyanate in the workplace: a discussion of exposure-response relationships. *Crit Rev Toxicol* 33, 1-59.
- Pederson, F., Bjornestad, E., Vulpius, T., and Rasmussen, H. (1998). Immobilisation Test of Aniline Compounds with the Crustacean Daphnia magna Proj.No.303587, Report to the Dapish EPA, Copenhagen, Denmark.
- Pianoforte, K. (2009). Adhesives and scalants market update, November, 2009. In *Coatings World*, accessed at http://www.coatingsworld.com/contents/view/19735.
- Redlich, C. A., Bello, D., and Wisnewski, A. (2006). Isocyanate exposures and health effects. In Environmental and Occupational Medicine (W. Rom, and S. Markowitz, Eds.), pp. 502-516. Lippincott Willimas & Wilkins Philadelphia, PA.
- Sommer, B. G., Sherson, D. L., Kjoller, H., Hansen, I., Clausen, G., and Jepsen, J. R. (2000). Asthma caused by methylene-diphenyl-diisocyanate cast in a nurse. *Ugeskr Laeger* 162, 505-506.
- Soudal, N. (2010). New from Soudal: Isocyanate Free Foam.

 http://www.infrasite.net/products/productnews article.php?ID_productnews=304&language=en.
- Streicher, R. P., Reh, C., and Key-Schwartz, R. (1998). Determination of airborne isocyanate exposure. NIOSH Manual of Analytical Methods. (NIOSH, Ed.), pp. 115-140.
- Tadokora, H., Nozaka, T., Hirata, R., and Tounai, T. (1997). Ecotoxicities of TDI and TDA to fish, algae and aquatic invertebrates. . In Chemicals Inspection and Research Institute, Japan British Library Document Supply Centre, Boston Spa, Wetherby, West Yorks. .
- Trasande, L., and Thurston, G. (2005). The role of air pollution in asthma and other pediatric morbidities. *JAllergy Clin Immunol* 115, 689 699.
- Van der Hoeven, N., Roza, P., and Henzen, L. (1992a). Determination of the effect of TDL TDA, MDI, and MIDA on the emergence and growth of the plant species *Avena sativa* and *Lactuca sativa* according to OECD Guideline No. 208. British Library Document Supply Centre, Boston Spa, Wetherby, West Yorks.
- Van der Hoeven, N., Roza, P., and Henzen, L. (1992b). Determination of the LC50 (14 days) of TDi, TDA, MDI, and MDA to the earthworm *Eisenia fetida* according to OECD guideline no. 207. British Library Document Supply Centre, Boston Spa, Wetherby, West Yorks.
- WHO (1987), Environmental Health Criteria No. 75: Toluene Diisocyanate. International Programme on Chemical Safety (IPCS). Geneva, Switzerland: World Health Organization.
- Yakabe, Y., Menderson, K. M., Thompson, W. C., Pemberton, D., Tury, B., and Bailey, R. E. (1999). Fate of Methylenediphenyl Diisocyanate and Toluche Diisocyanate in the Aquatic Environment. Environmental Science & Technology 33, 2579-2583.

寄稿

イノシアネートがヒトに及ぼす影響

NPO 化学物質による大気汚染から健康を守る会(略称 VOC 研) 内田 義之¹⁾ 津谷 裕子²⁾ 森上 展安³⁾ http://www.vocorg/

1) VOC研理事・ユビキタスクリニック龍ヶ崎院長 2) VOC研理事 3) VOC研理事・㈱森上教育研究所所長

1970年代から欧米ではイソシアネートによる健康への影響、医学的・生物学的並びに疫学的研究が行われており、国際的な研究組織も作られ、極めて多数の研究報告がされている。それらの要点をまとめた「MDI&TDI」(430ページ)が 2003年に出版されている。それによると、「初めてこの物質を発見した時には、こんな危険なものが地球上で使えるのだろうかと思った。今では環境に十分注意した管理をすることで健康に配慮しながら使いこなせるようになった」という言葉が書かれている。しかし最近では、用途が拡大し工場環境ばかりでなく、管理が行き届かない生活地域で利用されることや、新たな発生メカニズムでの重大な健康影響も見つかったために、2013年4月2日~4日の3日間、USA、Potomac、Marylandの国立衛生研究所で、「イソシアネートと健康ー過去、現在、今後」が100テーマの研究発表による行われた。日本では欧米以上に身近にイソシアネートが使用されるようになった(国土面積当たりの流通量は米国より桁違いに多い)。1978年には「これが身近な街中で使われるようになったら問題である」と書いた総説論文が日本でもあったのだが、ウレタン工場内での疫学調査論文があっただけで、日本の医学研究では長い間ほとんど取り上げられなかった材料である。まるで鎖国状態のように、昨年の国際会議でも欧米を主に医学・行政及び支援技術分野の関係者400人が集まったというのに、日本からは市民団体が派遣した医師がたった一人出席しただけである。

片や日本の空気環境基準では、「あんな反応しやすいものが空気中にあるはずない」と、測りもしないで無視されていた。ところが、被害者の訴えで汚染物質種類を調べたところ、大気中やシックハウスの室内からイソシアネートの検出例が少し出てきた。分析技術が進んだためである。それでようやく、イソシアネートが原因であろうと疑ってきた多くの有症者の苦しみを解く方向が見えてきた。

私どもは医学的に正確な解析記事を執筆する立場ではないが、これまでになかった有害化学物質が大量に環境を取り巻くようになったために起こる疾患について、地域医療に携わる皆様に治療と診断のご参考になればと思い筆をとった。機序についても分かる範囲で書いてみた。

1. 暴露経路

経口、吸入、皮膚の3種に分ける。

水と反応しやすいので、経口摂取の場合には、消化管の中の水との反応でアミンや尿素誘導体になって排泄され、健康影響が少ない。

吸入の場合には気道の中の水は少ないので、工業用に使われるポリイソシアネート分子は少なくとも一つ以上の活性イソシアネート基を残したまま肺、血中、赤血球膜を通過して、血漿中のアルブミン、ヘモグロビンなどのたんぱく質と抱合体を作り、全身を巡回する。経口摂取よりはるかに有害である。

反応が激しく刺激性なので、皮膚・粘膜・目の接触で局部の反応をするほか、感作を生じる。分子量が大きくて揮発性が少ないメチルジフェニルジイソシアネート(MDI、分子量250、26)などは皮膚接触による吸収の影響も昨年の国際会議で話題になった。重合が進んで高分子の樹脂となったポリウレタンMDIの板を80℃に加熱した時に 5mg/㎡の濃度で揮発したということからもわかるように、イソシアネートは固体材料になっていてもわずかな温度上昇や機械的作業で分解した分子として環境を汚染し得る。鋳物鋳型用の砂の接着剤や電気コードの被覆にも使われているので、鋳物工場や電線ハンダ付け工場でイソシアネート蒸気による発症例もある。また、自動車修理工場でグラインダーで塗料を削る工程での発症例もある。

呈色反応によるイソシアネートの連続モニターで観測したところ、住宅密集地で工事現場から約30m離れて戸を 閉めた住宅室内でも工事の時間と関係してイソシアネートが検出されていた。

2. 体内分布と体内半減期

放射性炭素14を含むトルエンイソシアネート(TDI)およびMDIを吸入させたラットの実験で、イソシアネートは体内に広く分布し、調べた器官のすべてで検出されたが、とくに強く蓄積するのは気管で、次に食道、消化管、肺、の順に高かった。また、筋肉、腎臓、心臓、血液、肝臓、脾臓からも検出された。血中の大部分は血漿に分布し、ほとんどが生体高分子の付加体(血清アルブミンを含む 70kDa タンパク質付加体)として存在した。

TDIを吸入させたモルモットでの免疫組織学的方法では、TDI付加体が鼻孔、気管、気管支、細気管支の上皮に分布し、気管支細胞洗浄液中のマクロファージでも検出された。

吸入したイソシアネートの体内での半減期は、ボランティアの調査によれば10日から21日であった。

3. 感作性

イソシアネート製造工場、発泡ポリウレタン製造工場、ポリウレタン加工工場などの疫学調査や肺機能に関する各種検査で呼吸器感作性があることが確認されている。

ポリイソシアネートと血漿中タンパクとの抱合体が形成され、その抱合体がアレルゲンになってアレルギーを起こす と考えられている。

アレルギーのタイプは、IgE、IgG両者ともに関係するが、イソシアネート特異IgE、IgGと関係するわけではないようである。発症タイプは液性アレルギーと細胞アレルギーの両方の性質を持ち、即時性反応、遅延性反応、その両性反応の3種類ある。暴露から発症までの時間はイソシアネートの種類によって異なる。流通しているイソシアネート材料は何種類かのイソシアネートの混合物に、さらに溶剤や硬化剤、その他の物質を混合したものなので、複雑な発症をする。

1種類のイソシアネートに感作が成立すると、他の種類のイソシアネートにも交差反応で反応する。

イソシアネートの接着剤を使った木材チップボード製造工場の工員186名中8人は過敏性肺炎をよく起こし、イソシアネートとアルブミン抱合体に対する特異IgEとIgGが検出され、抱合体の皮膚刺激試験が陽性であった。努力肺活量FEV1とFVCの低下があり、血中の好中球は増加した。

鋳造工場で感作していて死亡した作業員の肺臓は、上皮の剥離、粘膜への好酸球/好中球に浸潤、気管支の拡張、浮腫、肥厚、および平滑筋の不揃いなどが見られた。

感作を起こす限界濃度は作業環境の平均濃度TWA(1日8時間、1週40時間)で0.005ppmとされていて、それを一般環境(1日24時間、連続)に換算すると0.0002ppmになる。しかし、感作を起こすのは、平均濃度や全暴露量よりも、最大暴露濃度が支配することも知られている。作業環境では、最高濃度が0.02ppmを超えないこと、作業時間の15%が0.005ppmを超えないことが推奨されている。外国の一般環境の目標では0.0002ppmなどが提示されている。

4. 短期毒性、慢性毒性

呼吸器への直接刺激

鵬息

慢性的肺閉塞症

過敏性肺炎(肺内部のアレルギー)

肺虚弱症候群(大出血性肺炎、肺の中で音を立てる)

イソシアネートによる喘息

- 1.アレルギーの前歴がない。
- 2.イソシアネート暴露がある。
- 3.暴露の場所で再発する。
- 4.暴露の場所を離れると、よくなることが多い。
- 5.一度過敏になると、次からは刺激がないレベルのイソシアネートでも再発する。
- 6.慢性では、頻発する喘息が、暴露の場所と離れたところで、イソシアネートと無関係の特別でない刺激で起きる。

皮膚への影響

直接触れると痛み、腫れ、発赤、水泡ができる。アレルギーの感作が起き、気道に過敏性が起きることもある。

日本の影響

刺激と流涙があり、ときにははっきり見えなくなる。目に入ると痛くて角膜を痛める。

神経系への影響

酔ったような感じ、感覚が鈍り、平衡が取れない。ポリウレタンの火事の際、消防士は、それらの症状が治るのに4年かかった。吐き気、嘔吐、腹部の痛みが時々あった。

炭化水素溶媒とイソシアネートMDIがある工場で約半年間働いて行動が変わったと認められた5人について調べたものがある。以前は炭化水素だけを使っていて何らの変化はなかったが、イソシアネートを使うようになってから異常が現れた。主観的な症状として、呼吸量の低下、頭痛、気が沈む、苛立ち、健忘、言葉が出ない、集中力・計算能力の低下、などがあった。呼吸器への影響と違い、動物実験で確かめにくい障害なので詳しく調べた報告は少ないが、イソシアネートのMSDSには反復暴露の全身毒性としてこのような神経症状が記されている。

5. 症例

短期暴露での症例は原因が把握しやすい。内藤裕氏の中毒百科のイソシアネートの項には、日本における急性暴露の少なからぬ症例が掲載されている。工事現場のものが多い。密閉された地下室の断熱のための発泡ウレタン吹付工事で死亡した例につき「普通なら酸欠で処理されるところを、血液の分析で原因がイソシアネートであることを明らかにした貴重な例である」という趣旨の言葉が添えられていた。もう一つの例はアスファルト道路の修理で工事材料からのイソシアネートで中毒したものである。

近年の海外の症例としては、ポリウレタン塗料を初めて使って車の塗装をして、その後まもなく急死した例が文献になっている。

近年の日本では、マンションの床コーティング剤・フロアマニュキュアナノに絡んで、施工数日後に入室して激しい喘息を発症した例がある。化学物質過敏症専門医の宮田幹夫医師から患者を紹介された(NPO・VOC研の)ユビキタスクリニック龍ヶ崎の内田義之医師が治療にあたった。この患者はその前に、同じくフロアマニュキュアナノで床をコーティングした住居に2年間住んでおり、床表面が劣化したのでその修理を依頼し、剥離剤をつけてこすりながら剥離の工事に立ち会っているうちに体調不良になったため、住み替えたが、今度は新しいコーティングの影響で激しく発症した。咳が激しくろっ骨が折れ、神経眼科的検査や平衡感覚試験などで、中枢神経障害や卵巣ホルモンの急激な低下も伴っていた。その後、遊具に錆止め剤を塗装中の公園に近づき、そこでも激しい喘息を再発している。症状が典型的なイソシアネート障害であるとともに、空気の分析でイソシアネートを検出した。施工直後の室内空気および、コーティング完成した試験資料を95℃に加熱してから密閉容器中で空気を測定したものである。

もう一つの例は、アパートのベランダの防水工事でポリウレタンのシーランで施工中に体調が悪くなり、長期間回復しなかった例である。この時は分析方法が不適切でイソシアネートを検出しなかった。

イソシアネートは現在の接着剤の主剤であるが、パーチクルボードという木片を接着剤で固めた板と、接着剤で東 ねたガラスウールで構成した防音室の設置後に体調を崩した人がいる。この時も分析方法が適切でないのでイソシ アネートを検出していないが、構成材料から見てイソシアネートが発症原因であると推定される。症状は呼吸器症状と、 多くの環境物質に対する過敏症である。

隣家で蓄えていたイソシアネートを含む建築材料(防水塗料・シーラント)からの揮発物質が邸内に流入して体調 を崩した例もある。

上記のシックハウスの例ではいずれの方も空気汚染に耐えられずに自宅を離れて仮住まいしている。過敏になっているので長期間自宅に帰れず、放浪しているので、経済的にも、生活の質的にも大きな犠牲を払っている。

激しい喘息を発症し、入院と転居を繰り返していたが、入院するとたちまち回復し、退院すると喘息になる患者がいる。国立東京病院に入院して回復し、今度発症したら命がないと言われて退院したが、帰宅してたちまち再発した患者もいる。発症すると呼吸不全で血中酸素濃度も70%を切る。転々としている生活歴を聞いてみると、特殊な発泡ウ

レタンマットレスで休むと発症するので、木綿の布団に変える ように指導したらかなり回復した。

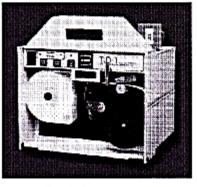
自宅付近で建築や道路工事があると生命に危険な程度の激しい喘息や乾性咳嗽、種々の神経症状(朦朧感、瞬間的健忘、言葉が出ない、抑制不能)、血管症状などを引き起こし、転居先でも汚染に遭遇するので転々としている患者がいる。最近入手したイソシアネート簡易分析モニター(ケムキー)をおいたところ、約40m離れた建築現場の工程によって、イソシアネートの2ppb以下の存在が記録されていて、そ

イソシアネートの2ppb以下の存在が記録されていて、その時間と一致して声枯れおよび神経症状があった。この患者は東京杉並区のプラスチック主体ごみ中間処理施設操業開始(現在は操業停止)とともに激しい咳と神経症状で自宅を放棄した前歴があるが、その時の空気からはトルエンジイソシアネートとその他のイソシアネートが検出されていた。現在は公害直後よりは回復したのであるが、自己免疫の症状があらわれてプレドニン5mgを使用すると血管の痛みなどの症状が軽快している。この患者(実は筆者:津谷)と一緒に発症して転居した多くの被害者は、ポリウレタン繊維の衣類などを身に着けると皮膚症状や息苦しさ、脱力などが再発していた。

これらの症例は後を絶たず、救援を求めている。適切な 医療を受けられた上述の患者は幸せな方であって、適切な 診断も治療も受けられない患者が多いように思われる。







空気中有害化合物簡易分析器(ケムキーLTD)のよる イソシアネート類の検出例。土浦市内の戸建て新築工 事から50mの室内。

Jpn. J. Clin. Ecol. (Vol.21 No.1 2012)

82

望 展

(臨床環境21:82~94、2012)

環境に広がるイソシアネートの有害性

夫3) 宮 \mathbf{H} 裕 子" 津

- 1) NPO 化学物質による大気汚染から健康を守る会
- Vellore Institute of Technology VIT University, India
- 3) そよ風クリニック

Toxicity of isocyanates developing in the atmospheric environment

Mikio Miyata³⁾ Yoshiyuki Uchida² Yuko Tsuva¹⁾

- 1) NPO toxic volatile organic compounds in the air research association
- 2) Vellore Institute of Technology VIT University, India
- 3) Soyokaze Clinic

要約

ポリウレタンのモノマーであるイソシアネートを吸入または皮膚接触すると、ごく希薄でも感作され、 強い影響を受ける。単分子でもプレポリマーでも粉塵でも有毒である。最近は多種類のイソシアネートが 非常に多くの用途に使用され、その汚染は工場だけでなく居住地域にも広がり、家や道路面の建設や家具 などにも多用されている。欧米では40年以上前から人の健康に対する影響が多くの研究によって調べられ てきた。特別な分析技術が環境および生体中でのイソシアネートの挙動を調べる研究に活用された。それ らの多様な形態のイソシアネートは、蒸気およびエアロゾルとしてスプレイ作業のみならず、ポリウレタ ン使用に際して速度や荷重および接触形状や雰囲気と温度などの条件に依存する解重合でも発生する。イ ソシアネートを全ての種類と全ての形態にわたって捕捉し、イソシアネート基(-NCO)としてごく希薄 な数百 ppt まで検出する分析法が目的に合わせて選択できるように各種市販されている。環境イソシアネー トの分析調査を積極的に利用することで、今後も広がっていく可能性の高い新たな環境による健康被害に 対する予防対策が講じられなければならない。

《キーワード》イソシアネート、吸入毒性、過敏性、分析、一般環境

Abstract

Inhalation or skin contact to isocyanates, polyurethane monomer, can sensitize and strongly affect humans even if the concentration is very low. Monomer, prepolymer, and their suspended particles are toxic. Recently, many kinds of isocyanates species have been utilized in numerous ways, such as for building houses or road surfaces, furniture and so on, resulting in the contamination caused by them to spread beyond the manufacturing fac-

别剧請求宛先:津谷裕子

^{〒102-0074} 千代田区九段南3-4-5 フタバ九段ビル3階 嶼森上教育研究所内 NPO 化学物質による大気汚染から健康を守る会 Reprint Requests to Yuko Tsoya, NPO toxic volatile organic compounds research association, 3-4-5 Kudanminami, Chiyoda-ku, Tokyo 102-0074, Japan

tories into residential areas. In Western countries, the effects of isocyanates on human health have been investigated by numerous researchers in the last four decades. Specific analytical technology has been applied to those researches on the behavior of isocyanates in the environment and their effects on the human body. Various types of isocyanates, as vapors and/or aerosols, are released not only at the work of coating, but by depolymerization of using polyurethane relating the moving conditions. Several types of instruments, for individual purposes, are commercially developed to collect all types of isocyanates simultaneously, and those instruments are able to analyze amounts as dilute as a few hundred ppt of total isocyanate group (-NCO). Analytical investigations of isocyanates in the environment would prevent pollution-related illness caused by their spreading usage.

(Key words) isocyanates, inhalation toxicity, sensitivity, chemical analysis, community environment

I. 概況

従来はなかった諸種のウレタン製品が工業化さ れ始めるのとほぼ同時の1960年代後半から、諸外 国では労働衛生管理上の重大問題として、ウレタ ン単分子のイソシアネート (isocyanate) の健康 影響について膨大な研究が行われてきたユーヤ゚。イ゙ ソシアネートは極めて微量でも感作性が顕著であ り、発症率が高く、急性あるいは慢性曝露で死に 至ることもある^^*。作業環境管理濃度などの規 制敷居値(Threshold Limit Values: TLV)は0.005ppm と特段に厳しく設定されてきた「こ」。イソシア ネート工業は、大気中窒素利用の化学工業につれ て発達し、その著しい活性が使いやすい多様なポ リウレタン系樹脂を創出するのに適している。 1980年代後半から次第に、そのイソシアネートが 工場内ばかりでなく身近な環境でさまざまな用途 の製品として使われるようになった。わが国では イソシアネートの応用研究が盛んであるのに、健 康影響に関する研究はごく限られていて、その総 合論文は1980年代の初めで汚染がほぼ工場内に限 られた時代に記されたもの 5.7 の後には見当たら ない。

それから今までの間に、諸外国においては多彩な研究手段と分厚い研究者層によって研究が著しく進み、健康影響メカニズムの詳細も明らかになった^{1、1}。一方、用途とイソシアネートの汚染源が市民生活の隅々まで著しく拡大して、乳児を含む消費者・傍観者など一般市民が曝露の蓄積を受けることが認識され、国策として対策の強化が急がれるようになった^{8,91}。わが国でもイソシアネート空気汚染は環境のいたるところに広がって

いるにも関わらず、一般への情報提供・啓発は疎 かであり、環境化学物質としての認識は諸外国と 大差がある^[2,11]。

II. イソシアネートの系列化合物とその物理的・化学的性質そして用途

イソシアネート基 (-N=C=O) を持つ系列物質イソシアネートは多様な種類があり(表1)、それらを利用した製品は極めて多彩である。単分子であっても、多分子(ポリイソシアネート)やプレポリマーになっても、いずれも同様に化学反応活性が著しい。その構造を、イソシアネートの1種であるトルエンジイソシアネート(TDI、別称トリレンジイソシアネート)の例で図1に示した。

イソシアネートが、アルコール基などの生化学 的に活性な水酸基などを介して重合して、高分子 を形作ったものはポリウレタンである。建築・土 木材料として現場で重合させる。イソシアネート 基の部分にプロック部分を付加して重合を抑制し ておき、使用時に解ブロック剤や加温などでブ ロック部分を取り除いてイソシアネート基に戻 し、ポリウレタンに重合仕上げるものもある。水 性ポリウレタン塗料などもその類である(図2)。 ポリウレタンには、a. 軟らかい発泡材のマットレ スや梱包材など、b. 硬い発泡材の自動車バンパー や断熱材など、c. ゴムとしてのタイヤやチュー プなど、d. 液体(有機溶剤や水と混合)として塗 料や接着剤など、e. 繊維や繊維表面処理剤(弾 性、防水性、保温性、起毛性など)、£ コンクリー トやアスファルトの改質混合物(即乾・耐水・防

表1 イソシアネートの主な種類

C業的に主な種類	1	The state of the s
トルエンジイソシアネート	TDI	比重:1.2、蒸気密度:6.0、蒸気圧:0.01mmHg·20℃、
		融点:約20℃、沸点:251度、分子量:174.2
		別称:トリレンジイソシアネート、
		イソシアネートメチルベンゼン
メチレンビスフェニルジイソシアネート	MDI	蒸気圧:0.8Hg・160℃、融点:約36℃、
,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,		沸点:190℃、分子量:250.3
ヘキサメチレンジイソシアネート	HDI	分子量: 168
ナフタレンジイソシアネート	NDI	分子量:210.7
キシレンジイソシアネート	XDI	分子量:188.23
ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート	HMDI	分子量:319.44
2272142723000		別称:イソシアナトメチルトリメチルシクロヘキシ
		ルイソシアネート、ジメチルピフェニルジイ
		ルジイソシアネート
アクリロイルオキシエチルイソシアネート	AOI	比重:1.13、蒸気圧:470Pa/25℃、融点:-25℃、
,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,		沸点:80℃、分子量:141.12
メタクリロイルオキシエチルイソシアネート	MOI	比重:1.09、蒸気圧27Pa·25℃、融点:-45℃、
× 9 9 9 E4 76 4 1 2 = 7 16 1 7 2 7 1 .		沸点:211℃、分子量:155.15
ピスアクリロイルオキシメチルエチルイソ	BEI	融点:20℃以下
アネート	.	,
ブロックされたイソシアネートの例(解プロ	コック剤や加	熱などでイソシアネートになり重合開始する)
ジメチルピラゾリルカルボニルアミノエチ		
メタクリレート		₹ <i>0</i>
メタクリル酸メチルプロピリデンアミノカ.	w MOI-BM	メチルエチルケトンオキシムで MOI をブロックした
		150
ボキシアミノエチル		融点:20℃以下、比重:1.09、分子量:240

註:それぞれに、イソシアネート基の結合場所で異性体がある。

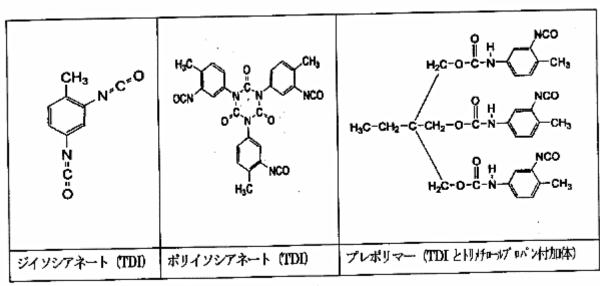


図1 イソシアネート基を持ったままの分子の成長

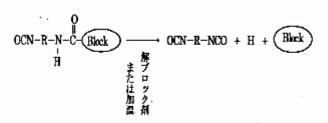


図2 反応がブロックされたイソシアネート とブロック解除・重合反応

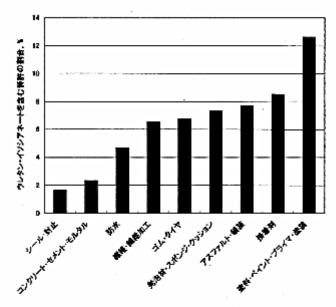


図3 各用途の公開特許件数に占めるイソシ アネートおよびポリウレタン利用特許 の割合⁽¹²⁾

(全特許件数63,873、平成5年1月から平成12年 3月まで) 軟化)など、多様な性質のものがある。用途に分けて表2と図3に示した¹²。

Ⅲ. 症状およびこれまでの対応

イソシアネートが体内に入る経路によって毒性 は大幅に違い、経口摂取では消化器内でアミンや 尿素に変化して容易に排出され易いのであまり害 はない。しかし吸入した場合には、肺胞から血液 中に入り、血漿の成分(血清アルブミンやヘモグ ロビン)とイソシアネートの抱合体になり(図 4)、全身の臓器に行き渡る。体内での寿命は人 により異なり、半減期は約1日から21日に及 ぶ^{10,13)}。イソシアネート抱合体が多く蓄積するの は、上鼻部の臭覚器、気管支、肺など呼吸器と、 次いで腎臓、心臓である。皮膚からも進入し、呼 吸器からと同様に血漿イソシアネート抱合体とし て全身を循環し、喘息を引き起こす場合もあ る3.4.10。粘膜や皮膚と容易に反応して刺激し、 日や皮膚の症状も起こす⁴™。著しく感作性で、 極めて低濃度でも感作し、発症率が高い。日本の ウレタン工場作業者を調べて、0.02ppm に10分程 度、或いは0.005ppm に労働時間の15%程度の曝 露でも感作することを確かめた研究があるいる。 一度感作されると、その100分の1程度でも症状 を再発すると言われ、また、感作以前にも発症す ることがあるともいういい。種々な国内の規制値・ 参考値¹⁸⁾ をホルムアルデヒドおよびトルエンと比

表2 イソシアネートを利用した主な製品

使用分野	イソシアネート含有材料
建築材料	断熱材、接着剤、塗料、鉄骨・手摺り錆止塗料、改質アスファルト、改質漆喰、変性コンクリート、
	セメント、モルタル、窓枠・浴槽・水周りのシール、配管接続材、屋根・外壁・水周りの防水工事、
	室内床材、集成材(合板、パーチクルボード)、プロック塀日地、舗装表面積層接着剤
家 其	絨毯裏ゴム、スポンジ・クッション等発泡材、集成木材接着剤、表面塗料など
家 芚	洗濯乾燥機・貯湯式湯沸かし器などの断熱材、各電気器具の基盤、トランス等の絶縁材料、コード
	被覆、塗料、シーラントなど
白動車	タイヤ、パンパー、ワイパー、内装材、シーリング剤、トップコート、プライマー、補修用塗料
衣 料	繊維 (スパンテックス・弾力繊維)、保温繊維、繊維加工剤 (起毛・形状保持・防水など)
文 其	印刷材料、紙の表面加工、製本背綴じ、接着剤など
医療材料	歯科材料、ソフトコンタクトレンズ、マットレス、手袋、弾力包帯、チューブ、医療機器ホース等
一般材料	熱硬化性成型材料、シーリング剤、ゴム

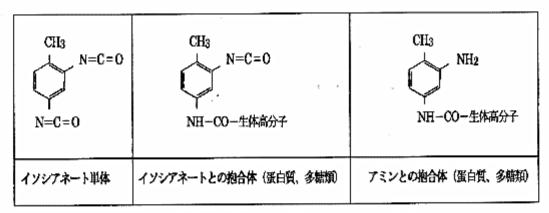


図4 吸入や皮膚からの摂取による血中抱合体

表3 イソシアネートによる症状(高濃度・急性、長期慢性、感作後の再発、死に至る経過)

皮膚、粘膜:

接触皮膚炎 (刺激、アレルギー)、発赤、かゆみ、蕁麻疹、四肢浮腫み、血管神経性浮腫、 繰り返し被曝すると皮膚の暗色化と硬化を見ることがある。

目:

流淚、眼痛など、視力低下、結膜炎 (アレルギー性)、角膜の障害、繰り返すと失明することもある。

呼吸器:

刺激と炎症気道感作による喘息(最も頻繁)、過敏性肺臓炎、咳、喘鳴、息切れ、胸の圧迫感、胸痛、 不眠 (気道閉塞症状)、初回の急激な曝露で喘息状態(感作)、2~3ヶ月ないし数年で過敏性獲得、

喘息発作:即時性(数分後)および遅延性(40%に数時間後)、喘息(気道閉塞性)発症率:5%~30%、

過敏性獲得後:基準以下のどれほど少ない曝露でも生命危険性の喘息発作、

過敏性肺臓炎の初期症状:風邪のような、息切れ、から咳、発熱、寒気、発汗、吐気、

過敏性?間質性肺炎:肺実質(細気管支と肺胞)の変質、

びまん性繊維症(長期または繰返し曝露):不可逆的に肺機能と呼吸能力が悪化

その他:

頭痛、頭重、めまい、悪心、嘔吐、食欲不振、肩こり、全身倦怠感、運動失調、抑欝、集中力欠如、 人格の変化、高揚感、朦朧感、錯乱、多幸感、意識喪失、記憶障害、断続的四肢の痙攣、被刺激性、 頻脈、胸痛、胸の絞扼感、血圧変動、鼻・咽喉の刺激症状、呼吸困難、口内炎、好酸球増多

発ガン性:

人に対して発がん性があると見なすべき物質(2Bクラス)

表4 わが国の各種の化学物質安全管理濃度などで比較する毒性の強さ

	作業環境 許容濃度	緊急時 A 基準 ***	緊急時 C 基準 ***	室内環境 指針値	大気曝露限界
トルエンジイソシアネート	0.005ppm (0.020ppm**)	0.008mg/m ³	0.0004mg/m ³	なし	0.00007mg/m³* (0.00001ppm)
ホルムアルデヒド	0.100ppm (0.200ppm**)	0.030mg/m ³	0.0010mg/m ³	0.080mg/m ³	なし
トルエン	200.000 ppm	20.000mg/m ³	0.8000mg/m ³	0.260mg/m ³	後先取組物質

^{*}カリフォルニア、** 瞬間許容遠度、** 日本環境化学会指針案、A 基準:緊急時発生直後に対応措置した後、復旧までの管理基準、C 基準:緊急時発生から移行期間の管理基準®、ppm:分子の数で百万分の1 の遠度

較して表4に示した。

厚生労働省が TDI を扱う職場の特別健康診断 で把握すべきとしている症状は、頭重、頭痛、目 の痛み、鼻の痛み、咽頭痛、咽頭部違和感、咳、 痰、胸部圧迫感、胸痛、息切れ、呼吸困難、全身 倦怠感、目・鼻または咽頭の粘膜の炎症、体重減 少、アレルギー性喘息などである。検査項目は、 皮膚炎などの皮膚所見の有無とスパイロメトリー による肺機能検査で、医師が必要と認めたときの 2次検査としては、胸部理学的検査と胸部 X 線 直接撮影、その他の肺機能検査、または TDI に 特異な免疫学的検査とある。作業経歴調査と作業 条件の簡単な調査も実施するようになっている が、作業環境の分析調査は必要とされていな い[®]。厚労省の職場の安全サイトの TDI には、全 身毒性として、環境健康基準(EHC: Environmental Health Criterion)や化学物質評価研究機構ハ ザードデータ集記載の中枢神経系症状を転記して ある~。

感作の有無は、人血清アルブミンとイソシアネート抱合体による皮膚テスト™、メタコリンに対する気道反応検査™、総 IgE 検査など種々な方法の有効性が報告されているが、一方、特異的 IgE、特異的 IgG には一定した検査結果が得られないとの報告も多い™型~™。イソシアネートそれ自身が抗原にならず、体内の何らかの蛋白質とのハプテンが抗原になるという抗原化学構造の不確かさのためであろう。イソシアネートには種類が多いが、一種類のイソシアネートにも、誘導体のアミンにも交差反応する。アミンは、イソシアネートの体内代謝および環境中化学反応で誘導される™™。TDI アミンも有毒である。

イソシアネートによる症状と、曝露の繰り返し によって生ずる症状推移は表3に示す通りであ る。初期症状は、イソシアネートの曝露濃度に よっても、発生源で混合されていた他の化合物 や、次項の発生機構と共に述べるような空気中で の存在の形によっても異なるであろう。国内²⁰¹ お よび米国で塗装現場などでの死亡例もある²⁵⁻²¹⁰。

マウス、ラット、兎、などの動物実験で皮膚お

よび呼吸器感作性と、モルモットで特異抗体産生 が0.02ppm 程度の濃度以上で確認された。米国立 労働安全衛生研究所 NIOSH(National Institute of Occupational Safety and Health)では職業性発癌 物質と考え、可能な限り接触を引き下げるよう奨 めている**。国際癌研究機関(IARC:International Agency for Research on Cancer)も人に発ガ ン性の可能性ある物質と認定している***。サル モネラ菌でのエイムス試験で変異性が認められ、 TDI に対して赤毛猿ではアレルギーとは異なる過 敏性があったという™。水性微生物、藻類、無脊 椎生物、魚類、小麦などでは強い毒性は無かった が、イソシアネートと水との反応で誘導されたア ミンによると思われる毒性は認められた™。しか し、水との反応がブロックされているイソシア ネート誘導体のジメチルピラゾルカルボニルアミ ノエチルメタクリレート(Karenz MOI-BP™)で はヒメダカに対する LC50は 3 ppm であり、魚へ の毒性は強かった。プロックされていないイソシ アネートは水と容易に反応してアミンに代わるた め水中での影響は少ないのとは異る。

Ⅳ. イソシアネート系列製品からの空気汚染メカニズム

イソシアネート製品(表2、図3)の中には、 市民生活の場で活性なイソシアネートのモノマー やプレポリマーのまま使用され、現場で重合反応 させるものもある。塗料、接着剤、変性コンク リート (水浸透防止)、変性アスファルト (工程 簡易化、軟化防止など)、プライマー、変性漆喰、 道路舗装材料(表面層接着剤)、シール材などで ある。しばしば日本の製品安全データシート (MSDS: Material Safety Data Sheet) には「イソシ アネートとしては分子量が大きく液体なので空気 を汚しません」との記載がある。しかし、化学の 実験技術として、揮発しにくい化合物でも揮発し やすい化合物と混合すると揮発しやすくなること がよく知られていることを思えば、偽りの記述と 考えざるを得ない。また、蒸気圧に依存した揮発 でなくて、スプレイや攪拌に伴う大気中への飛 散、および浮遊粉塵に吸着しての飛散でミストや エアロゾルの形で空気汚染することも考慮しなければならない™。

イソシアネートが重合して固体のポリウレタン になっていれば、空気を汚す心配が無いと言うの も早計である。ポリウレタン廃棄物は金属など 種々の触媒を用い、100℃~200℃程度の加温に よってイソシアネートに解重合してケミカルリサ イクルする。このように、ウレタンをやや加温す ることでイソシアネートのガスを発生する™。更 にまた、温度が上昇しなくても、切断・粉砕など 新しい表面や摩擦が生じる機械的作業では、静電 気やマイクロプラズマが必ず発生するので、それ によってもポリウレタンが分解してイソシアネー ト等を発生させる™。その作業ではまた、粉塵の 発生もあるので、ポリウレタンの粉塵とそれに吸 着したイソシアネートとして空気を汚す。粉塵の ポリウレタンも有害であるが、粉塵は大気中で紫 外線および他の大気汚染物質との作用で、イソシ アネートに解重合しながら拡散し続けることも考 えられないことではない。機械的作業では、運動 条件に敏感に依存して放出物の量と質が変わるの で、発生を抑制するためには設計を検討しなくて はならない。新鋭プラスチックごみ圧縮施設とい う名目で、大規模で過酷な摩擦を伴うプラスチッ ク等混合ゴミ中間処理施設(杉並中継所・新宿中 継所)があったが、その周辺大気からは炭化水素 やアルデヒドなど極めて多種類の系統的揮発性有 機物群と共に、イソシアネートが検出された例も あるターーロ。そこでのアンケート調査などで、ポリ ウレタン繊維の着衣で皮膚の発赤や気分の悪さの 訴えがあったが[®]、活動中の衣服の摩擦でイソシ アネートなどが発生していた可能性がある。

多様な市販のポリウレタン製品が、必ずしも適切な条件で重合・高分子化が完成して揮発物を含まない固体になっているかどうかも疑わしい。その極端な1例として、輸入した電気ストーブ塗料からのガスで健康被害が生じ、原因は出荷前の塗装で十分な熱処理を行われず、重合不完全だったという報道があった⁴⁵。

一般環境で工事するときの材料は、イソシア ネートなどの樹脂原料を多量のトルエンやキシレ ンなどの有機溶媒に溶解したものである。工場で の比較的純粋なイソシアネートに感作された場合 に比べてどのようになるのかという医学的研究も 必要であろう。

発症例として、1) 漆器工場で装置付着物をガスバーナで取ろうとして気化したイソシアネートの中毒が生じた、2) アスファルト舗装を改造中に舗装材料中から気化したイソシアネートで作業員全員が咳こみ、内2人は治療が長引いた、3) 然圧縮ウレタンシートを扱っていた作業員が肺臓炎になった、4) トンネル工事で土砂にウレタンを注入していて中毒となった、など塗装以外の例も多いが、原因を酸欠等と誤られていることも多いと推測されている**-**。

V. 分析検出による立証

米国環境省(EPA: Environmental Protection Agency)の TDI アクションプランでも、前項のような身近なイソシアネート製品の利用から居住環境汚染と健康被害が発生している可能性を例を挙げて詳細に指摘している⁸¹ が、分析技術の普及によって調査されているからであろう。

イソシアネートの分析法は種々あり、それぞれの検出限界などは下記の通りとされている。(1)試験管中での比色法(測定下限0.002ppm、マーカリ法)、(2)紙テープ法(レイリー法、検出範囲0.08ppm~0.001ppm、個人装着型有り)、(3)ガスクロマトグラフィー質量分析法、(4)高速液体クロマトグラフォ(検出限界0.0001ppm、NIOSH)推奨、(5) 薄層クロマトグラフ法(検出限界0.0003ppm)、(6)検出管法(検出限界0.02ppm)などである⁴⁹。

イソシアネートは半揮発性に属し、反応消失し やすく、また重く吸引しにくいため、ガスクロマ トグラフィーを用いる場合に普通の手順では検出 困難であり、空気試料採取にはハイボリュームサ ンプラーとキャニスターを用い、測定は適切なカ ラムを選んで半揮発性物質条件で実施する必要が ある。TDIの検出位置リテンションタイム(RT) はニコチンとビフェニルの間である。

高速液体クロマトグラフ法が濃度測定には最も

適している。健康影響に正確に対応するためには、気体のイソシアネートと共に、相当な割合で実在するエアロゾルや粒子状または粒子表面に付着したイソシアネートを同時に捕集する必要がある。イソシアネートは捕集された他の化合物と反応して消失しやすいので、捕集用のフィルターにも、気洗埕溶液にも、1-(2-メトキシフェニル)ピペラジン等適切な化合物を適用して、安定化した物質として捕集しなければならない。

イソシアネートは一時的な高濃度によっても健康影響が著しい物質である"で"。一般に環境中揮発性有機化合物の濃度は変動が著しく、日時によって10倍どころか数百倍も変動するから4"、長時間の平均濃度やある時点のみの濃度を厳密な数字で把握しても実用的な意味はない。空気態密を多くの場所で、何度も繰り返し間定して実態を知ることがまず肝要である。そのためには、低費用で、高度な研修も不要な簡易分析法の普及を測る必要もあろう。欧米では、職場環境用にも一般環境用にも、それぞれ数種の取扱い簡単な測定器

が市販されている"。最近はわが国でも、マーカリ法を利用した塗装現地調査の報告もあって期待できる***。英国では個人装着型のペーパータイプのイソシアネートモニターが1970年代から普及している。米国においても携帯型やバッジ型の簡易分析器が市販されている"。日本でもこういう簡易測定器で環境汚染を実際に調べて、市民の身を守る必要があろう。

ガスクロマトグラフィー質量分析器では大気中からの検出は困難といわれているが、1997年に、前項で述べた杉並中継所付近の住宅地でトルエンジイソシアネート(図5)が、また新宿中継所排気口でイソシアナトビス(メチルエチル)ベンゼンが検出された。翌年の調査でも杉並中継所の環境で1,3-TDIと2,4-TDIが、また排気口からイソシアナトビス(メチルエチル)ベンゼンが検出された。この時の分析では検出限界が0.0005ppmとのことであるから、クロマトグラフのピーク強度から推定して、カリフォルニア環境曝露限界濃度0.00001ppmを相当超えた汚染があったことは間

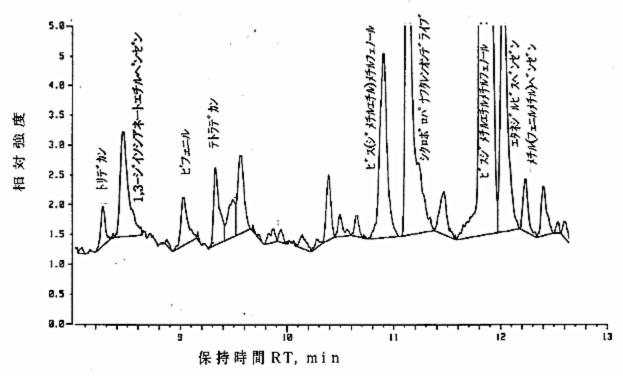


図5 住宅地の大気中からイソシアネートが検出されたガスクロマトグラフ - 質量分析器のクロマトグラフ例

(杉並中継所環境南側200m、1997年1月30日測定 東京都環境局・杉並区委託、島津テクノリサーチの測定結果より) 化学物質初期リスク評価書のTDI調査報告では、「第8章人への影響」で詳細に健康影響が述べられている。しかし、「第9章リスク」においては大気中で検出された例が無いと、PRTR(Pollutant Release and Transfer Register)データに基づいた大気中濃度推定のみで、環境からの健康影響は考慮の必要なしと結論している。。住宅地の工事においても多様に使用されている実態や、廃棄物処理に際する大気汚染を考慮していない。米国EPAが実情を把握して行動を起こしているのとは大きな相違である**。この状況を見ると、国内でのイソシアネート環境汚染対策は、種々な場面に適した分析方法の普及による調査活動がまず急務と思われる。

体内のイソシアネート代謝過程の分析も実施例がある。故・坂井公氏は、トルエンジイソシアネート代謝で生じた尿中のトルエンジアミンを分析する簡易で正確な方法を開発し、32名の作業従事者を調査して、生物学的モニタリングが可能であることを確かめている⁵⁰。わが国でも作業中に死亡した人体から多量なイソシアネート検出で、死亡原内が酸欠によるものなどではないことを確認した例もある⁵⁰。皮膚からの吸収を調べる分析試料採取方法も提案・実施されている⁵⁰。吸入した放射性イソシアネートの体内挙動を調べた研究や、ボランティアによって排泄過程を調べた研究も、化学物質初期リスク評価書で紹介されている⁵⁰。

VI. 海外と日本の研究および規制動向の比較 2012年11月1~2日に米国衛生研究所 (NIH: National Institutes of Health) で「環境におけるイソシアネートと健康」に関して多様な研究分野にわたる国際会議が開かれる™。消費者の曝繁についての分科会もある。研究体制が整っていた諸外国では、イソシアネートの使用が急速に増え、また市民生活環境に侵入した実態を踏まえて、急遽、新たな対策を告示している。国際会議開催はその一環であろう。

2011年 4 月に発表された EPA の TDI とその関 連物質についてのアクションプランでは、用途が 著しく広がり、作業現場の問題にとどまらずに、 市民の生活の場で環境汚染を引き起こしている様 子が具体的に述べられ、その有害性・危険性を周 知させ注意を呼び起こそうとしている。その具 体的指摘は、まさに日本において隋所で体験され る現状と変わらない。イソシアネート空気汚染の 原因として、あまりにも多種類で実態をつかみき れないイソシアネート製品の、インターネット販 売や日曜大工での使用、危険性を知らない個人営 業者の作業、作業付近の住民と地域社会、廃棄物 処理での発生、重合不完全で揮発性イソシアネー トを残留させたウレタン製品、ウレタン系接着剤 を用いた集成材、ウレタン塗装した家具、発泡ウ レタン製品、繊維加工製品、人造皮革、吸湿防止 コンクリートなどを列挙している⁸¹。カリフォル ニアの環境健康危険性評価局(OEHHA: Office of Environmental Health Hazard Assessment) でも、 イソシアネートは分子量が大きく従って重い物質 なので、下方に高濃度に溜まり易く、身長が低い うえに床上で座ったり転がったりする乳児や小児 には特に影響が大きいと細かな描写をし、健康弱 者への配慮に言及している*゚。米国産業衛生協会 (ACGIH: American Conference of Governmental Industrial Hygienists)では、労働作業環境でも現行 の TLV を0.005ppm から0.001ppm に引き下げる計 画を打ち出した。

カナダは2010年 5 月に TDI が発がん性で呼吸 器に影響する物質であるとして毒物リストに載せ た。カナダ環境省(Environment Canada)は発泡 ウレタンなどについて公害予防計画 (2P計画) を告示した。その中では特に TDI 等の発泡材 (毒性が少ない発泡スチレン以外) を家具に使用しない研究も提案されている"。

日本には環境基準はないが、諸外国には表5と表6のような基準値がある。トルエンジイソシアネートの地域環境における曝露限界濃度は米国カリフォルニア州で0.00007mg/m³ (0.00001ppm)、米国連邦 (RFC; Request For Comments:) で0.00020mg/m³ (0.000029ppm) である (表5)。英国、オーストラリア、フィンランド、およびアイルランドでは、個々のイソシアネート化合物ではなく、全てのイソシアネート化合物につき、単分子でもプレボリマーでも全部含めてイソシアネート基(NCO基)の濃度として規制している (表6) °°。

わが国でも産業衛生学会での作業環境基準勧告 では諸外国とほぼ同じ基準値が勧告されている が、実際の健康影響についての研究論文は極く限 られたグループで実施されただけで、世界に比べ れば殆ど特無に近い。しかしその応用に関して は、日本特許申請の種類と数から見ても諸外国に 劣らぬ広がりである(図3)。近年特に路面舗装

現場で広範にイソシアネートが使用されているな どに危惧を抱かないではいられない。事実、化学 物質過敏症患者の間では、イソシアネートを含む 建築・土木工事に関連して著しく健康を害したと **言う話を聞く。しかし殆どの市民はイソシアネー** トなど聞いたことがない名前であり、それと同時 に多量に使い、毒性は低いが臭いが強い有機溶 媒、あるいはアルデヒドが原因だと思いこんでい る被害者が多い。規制されている溶媒を使わない 水性塗料に、反応性をブロックしたイソシアネー トを使うことも少なくないので、却って危ない。 また、外国の文献ではイソシアネートを使う舗装 は、運動場などの弾力舗装やせいぜい表面材料だ けで、日本のように改質アスファルトや歩道用ウ レタンタイル、道路表面層接着にまで全てイソシ アネートを使っていると言う記事に出会わない。 もしかして、日本だけが突出して舗装や建築防水 にイソシアネート含有の改質アスファルトや改質 コンクリート、改質漆喰、道路の透水性砂利や ウッドチップの表面層の接着工事にまで多用して いるのではないだろうか? その上、適宜な一般 環境や生体の分析法が普及していないために、労

表 5 地域環境における曝露限界濃度 (community exposure limits)*

	MDI		TI	OI
	μg∕ пі̇́	ppt	μg/πł	ppt
米国フェデラル(RfC)	0.6	60	0.20	29
ノースカロライナ	0.36	36	0.20	30
カリフォルニア	0.7	70	0.07	10
カナダ	1.0	100	1.0	142

註:µg:百万分の1グラム。ppt:分子の数で十億分の1

表6 発症濃度限界濃度 (Trigger concentration limits)*

全イソシアネート (-NCO)					
	短期間、mg/m³	長期間、mg/m³			
オーストラリア	0.07	0.02			
フィンランド	0.035	` -			
アイルランド	0.07	0.02			
英国	0.07	0.02			

##: I mg/m3MDI=0.34mg/m3NCO

: 1 mg/m³TDI=0.48mg/m³NCO

 $1 \text{ mg/m}^3\text{NCO} = 3 \text{ mg/m}^3\text{MDI}$

 $I mg/m^3NCO = 2 mg/m^3TDI$

働作業環境でも、市民環境でも、大気汚染で苦しいと訴えがあってイソシアネートを疑ってさえも、ほとんどの場合、被害原因物質を確かめることができない。

治療には発症原因環境からの隔離と診断がまず必要である。そのためには、労働環境とは違って状況が推測しにくい一般環境で調査できる分析器の普及と、迅速な診断が実施できる体制が切望される。医療と分析技術・環境技術の結びつきも強めなくてはならない。そうして被害の実態が明らかになれば、危険なイソシアネートを多用しない安全な材料環境が消費者によって選択されるだろう。

VII. 結び、緊急の課題

特段に希薄でも吸入によって健康影響が大きい イソシアネートが一般市民の身近な環境に用途を 拡大したため、諸外国では新たな対策に取り掛 かっている。従来諸外国ではイソシアネートの医 学的・生物学的研究は理学・工学分野の密接な協 力の下に実施され多くのことが明らかになった。 限られた種類の化合物に定常的に曝露され耐性が 得られることもある工場内労働者の場合と、時た まイソシアネートに繰り返して曝露されたり、或 いは極めて多種の化合物にエアロゾルとして混合 したイソシアネートに昼夜を分かたず曝露された りする市民環境では、健康影響は異なる可能性も ある。そのために新たな手法での研究と対策が望 まれる。今度の国際会議にはわが国からも出席し て、実態に対応できる知見を集めてきて欲しいも のである。

文献

- Bernstein IL: Isocyanate-induced pulmonary diseases: a current perspective. J. Allergy Clin. Immunol 70: 24-31, 1982
- Karol MH: Respiratory effects of inhaled isocyanates.
 Crit Rev Toxicol 16: 349-379, 1986
- Isocyanates: Sampling, Analysis, and Health Effects. ASTM Special Technical Publication. Lesage J, Degraff I, Danchil R (eds) ASTM international. West Conshohocken, PA, U.S. 2002

- 4) MDI and TDI: Safety, Health and the Environment: A Source Book and Practical Guide. Allport DC, Gilbert DS, Outterside SM (eds), John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, U.S.A. 2001
- ACGIH: Documentation of the Threshold Limit Values and Biological Exposure Indices. ACGIH (The American Conference of Governmental Industrial Hygienists), Cincinnati, OH, U.S.A., 2001
- 6) 大前和幸、桜井治彦:トルエンジイソシアネート・ジフェニルメタンジイソシアネート中毒と健康管理。 産業医学ジャーナル 4:119-125、1981
- 7) 大前和幸、桜井治彦:イソシアネート、臨床検査 28: 1441-1446、1984
- U.S.EPA.; TDI and Related Compounds Action Plan. April 2011 http://www.epa.gov/oppt/existingchemicals/pubs/ actionplans/tdi.pdf (2012.7.15.)
- Environment Canada: Pollution Prevention Planning Consultations Toluene Diisicyanates. 2010. http://www.ec.gc.ca/planp2-p2plan/ (2012.5.9)
- 10) NITE 独立行政法人 製品評価技術基盤機構、一般財団法人化学物質評価研究機構: 化学物質の初期リスク評価書. ver.1.0 No.113、メチルー1,3-フェニオレンジイソシアネート、2008 http://www.safe.nite.go.jp/risk/files/pdf_gaiyou/338gaiyou.pdf (2012.7.14.)
- 厚生労働省:平成22年度化学物質のリスク評価に係る企画検討委員会、議事録および資料、2011
 http://www.mhlw.go.jp/stf/shingi/2r9852000001i4tz.
 html (2012.7.14.)
- 特許庁:特許電子図書館、 http://www.inpit.go.jp/ipdl/service/(2012.5.9)
- 13) 国立医薬品食品衛生研究所 化学物質情報部. IPCS UNEP/ILO/WHO 国際簡潔評価文書 Concise International Chemical assessment Document. No. 27. Diphenylmethane diisocyanate (MDI). 世界保健機構 国際化学物質安全計画. 2002
- 14) Omae K, Nakadate T, Higashi T, Nakaza M, Aizawa Y, Sakurai H: For-year follow-up of toluene diisocyanate exposure on the respiratory system in polyurethane foam manufacturing workers, I . Int Arch Occup Environ Health 63: 559-564, 1992
- 15) Omae K, Higashi T, Nakadate T, Tsugane S, Sakurai II: For-year follow-up of effects of toluene diisocyanate exposure on the respiratory system in polyurethane foam manufacturing workers, II. Int Arch Occup Environ Health 63: 565-569, 1992
- 16) Yoshizawa Y, Ohtsuka M, Noguchi K, Uchida Y, Suko M,

- Hasegawa S: Hypersensitivity pneumonitis induced by toluene diisocyanates; sequelae of continuous exposure. Ann Internal Med.110: 31-34, 1989
- 17) Charles J, Bernstein A, Jones B, Jones DJ, Edwards JH, Seal RM, Scaton A: Hypersensitivity pneumonitis after exposure to isocyanates. Thorax 31: 127-136, 1976
- 18) 日本環境化学会:有害化学物質の緊急時モニタリン グ実施指針(第1版)、環境化学 21:5-35、2011
- 19) 厚生労働省:第7回労働安全衛生法における特殊健 康診断等に関する検討会 資料1.2011 http://www.mhlw.go.jp/stf/shingi/2r9852000001f4bratt/2r9852000001f4d8.pdf (2012.5.10)
- 20) 厚生労働省:職場の安全サイト トリレンジイソシ アネート 全身毒性。 http://anzeninfo.mhlw.go.jp/anzen/gmsds/0208.html (2012.7.16)
- 21) 細野久美子、黒坂理文子、山田耕次、伊藤正俊、永井一毅、磯貝祐貴子:イソシアネートによる過敏性 肺臓炎患者のパッチテスト成績、皮膚 31:138-144、 1989
- Smith AB, Brooks SM, Blanchard J, Bernstein IL, Gallagher J: Absence of airway hyperreactivity to methacholine in a worker sensitized to toluene diisocyanate (TDI). J. Occup. Med. 22: 327-331, 1980
- 23) 長尾憲樹: Toluene-Diisocyanate (TDI) 特異的 IgG 抗体に関する実験的研究(2) TDI 特異的 IgG 抗体とマウス皮膚の TDI 結合蛋白について、アレルギー37:99-106,1988
- 24) Tee RD, Cullinan P, Welch J, Burge PS, Newman-Taylor AJ: Specific IgE to isocyanates: a useful diagnostic role in occupational asthma. J. Allergy Clin. Immunol 101: 709-715, 1998
- Baur X, Dewair M, Fruhmann G: Detection of immunologically sensitized isocyanate workers by RAST and intracutaneous skin tests. J. Allergy Clin. Immunol 73: 610-618, 1984
- 26) Karol MH, Tollerud DJ, Campbell TP, Fabbri L, Maestrelli P, Saetta M, Mapp CE: Predictive value of airways hyperresponsiveness and circulating IgE for identifying types of responses to toluene diisocyanate inhalation challenge. Am J. Respir Crit Care Med 149: 611-615, 1994
- 27) Baur X, Chen Z, Flagge A, Posch A, Raulf-Heimsoth M: EAST and CAP specificity for the evaluation of IgE and IgG antibodies to diisocyanate-HSA conjugates. Int Arch Allergy Immunol 110: 332–338, 1996
- 28) 福島亨、阿久津弘明、松原和夫、清水恵子、佐々木 雅弘、塩野寛: 急性イソシアネート中毒の2事例。

- 日本法医学雑誌 52 (S):54,1998
- Varma DR, Guest I: The Bhopal accident and methyl isocyanate toxicity. J Toxicol Environ Health 40: 513-529, 1993
- DHHS (NIOSH) Publication Number 96-111: Preventing Asthma and Death from Diisocyanate Exposure DHHSWorkers exposed to diisocyanates may develop serious or fatal respiratory disease. 1996
- Chester DA, Hanna EA, Pickelman BG, Rosenman KD.
 Asthma death after spraying polyurethane truck bed liner. Am J Ind Med 48: 78-84, 2005
- NIOSH. 2005. NIOSH Pocket Guide to Chemical Hazards. Publication No 2005-149. Cincinnati, OH:National Institute for Occupational Safety and Health. Available: http://www.cdc.gov/niosh/npg/ (2012.7.13.)
- 33) IARC: International Agency for Research on Cancer. 4,4'-Methylenediphenyl diisocyanate and polymeric 4,4'-Methylenediphenyl diisocyanate (May 3 2010). http://monographs.iarc.fr/ENG/monographs/vol71/mono71-47.pdf (2012.7.14.)
- 34) IARC: IARC Monographs on the Evaluation of the Carcinogenic Risk of Chemicals to Humans, Vol. 19, Some Monomers, Plastics, Synthetic Elastomers, and Acrolein. Lyon, Switzerland. 1979, pp.303-340
- 35) IARC: IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans, Supplement 7, Overall Evaluations of Carcinogenicity: An Updating of IARC Monographs Volumes1 to 42, Lyon, Switzerland, 1987, p66
- 36) Anderson M, Binderup ML, Kiel P, Larsen H, Maxild J: Mutagenic action of isocyanates used in the production of polyurethane. Scand J Work Environ Health 6: 222-226, 1980
- Stevens MA, Palmer R: The effect of tolylene diisocyanate on certain laboratory animals. Proc R Soc Med 63: 380-382, 1970
- 38) NITE 独立行政法人 製品評価技術基盤機構、一般財 団法人化学物質評価研究機構: 化学物質の初期リス ク評価書. ver.l.0 No.113, メチル-1,3-フェニオレン ジイソシアネート. 7章 2008 http://www.safe.nite.go.jp/risk/files/pdf_gaiyou/338gaiyou. pdf (2012.7.14.)
- Streicher RP, Kenenedy ER, Lorberau CD: Strategies for the simultaneous collection of vapors and acrosols with emphasis on isocyanate sampling. Analyst J 19: 89-96, 1994
- 40) 草川紀久:よく分かるブラスチックリサイクル、工業調査会、東京、2000、pp195-207
- 41) 中山景次:摩擦に伴う物理現象とトライボケミカル

- 反応. トライボロジスト 42:712-717、1997
- 42) 津谷裕子、岡部淳子: いわゆる杉並病の環境物質と 病態、臨床環境医学 9;119、2000
- 43) 化学物質による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、創英社、2007
- 44) 化学物質による大気汚染を考える会:絵で解く健康 への環境対策、社会評論社、2009
- 45) 国民生活センター WEB 焼坤 (サンクン) 日本電器「電気ストープ【代金返還】」 http://www.kokusen.go.jp/recall/data/s-20060907.html (2012.7.14.)
- 46) 内藤裕史:中毒百科. 南江堂、東京. 2002、p27
- 47) 製品安全データシート メチレンビス (4,1-フェニレン)=ジイソシアネート (別名 MDI) 厚生労働省 職場の安全サイト
 - http://anzeninfo.mhlw.go.jp/anzen/gmsds/0246.html
- 48) 中村陽一、三木真理、小倉英郎、真鍋亜希子、坂井公: メチレンジフェニルイソシアネート曝露による化学 物質過敏症が疑われた3例に関する検討、アレルギー53:366、2004
- 49) Bello D, Woskie SR, Streicher RP, Liu Y, Stowe MH, Eisen EA, Ellennbecker MJ, Sparer J, Youngs F, Cullen MR, Redlich CA: Polyisocyanates in occupational envi-

- ronments; a critical review of exposure limits and metrics. Am J Ind Med 46: 480-491, 2004
- 50) 高田百合子、小池慎也、深堀すみ江、中明賢二、津 村柳一郎:マーカリ法による環境中 2,4-および2,6-TDIの測定に関する研究。作業環境 7:52-57、1986
- 51) 岡本邦裕、田村純一、吉田和裕、窪田有一:特定化 学物質(トルエンジイソシアネート)の作業環境測 定、交通医学 60:49-49、2006
- 52) 山下君輝: プラスチック資源化施設周辺環境等分析 測定結果報告書、機島津テクノリサーチ、平成22年 8月 1-17
- 53) 森田陽子、坂井公: Y.Kim: GC-MS によるトルエンジ イソシアネート尿中代謝物の測定。日本職業・災害 医学会誌 51: 154-157、2003
- 54) Bello D, Redlich CA, Stowe MH, Sparer J, Woskie SR, Streicher RP, Hosgood HD, Liu Y.: Skin exposure to aliphatic polyisocyanates in the auto body repair and refinishing industry II. A quantitative assessment. Ann Occup Hyg 52: 117-124, 2008
- 55) Isocyanates and Health; Past, Present and Future (International Conference).

7-6 身近な環境で多数の検出例

別紙5~別紙9

毒性化合物気体簡易分析器(比色テープ・レーザ光検出器)米国ハネウェル社製ケムキーTLDによる各地における健康被害原因からのイソシアネート用テープによる蒸散空気中イソシアネート検出例

ケムキーTLD 外観写真



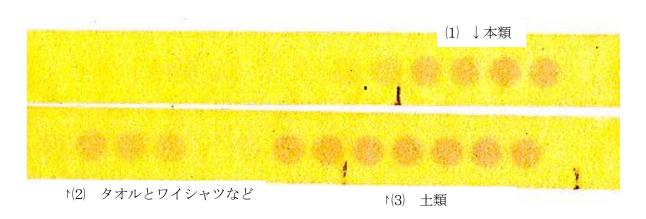
別紙 5. 測定例 1. (四国 住宅地 平成 2 6 年 9 月測定)

隣家が放置した防水工事廃材からのガスで健康被害で避難借家生活中。

ケムキーTLD イソシアネートテープによる検出記録

赤丸は15分ごと1個ずつの自動分析呈色反応。 非検出は印が付かない。

濃度メーター支持:2ppb以下であった。



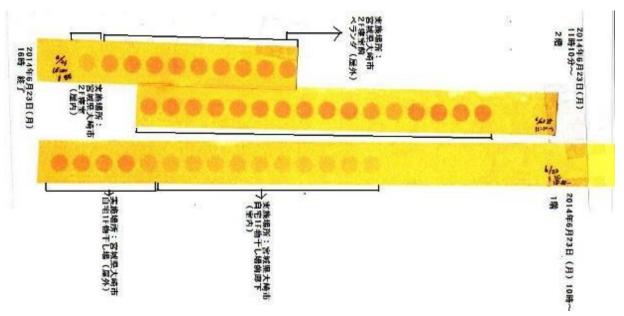
測定例 2. (東北 田園地帯 平成 2 6 年 5 月測定)

住居隣接の化学乾電池工場から飛来する汚染空気で避難転地療養中。

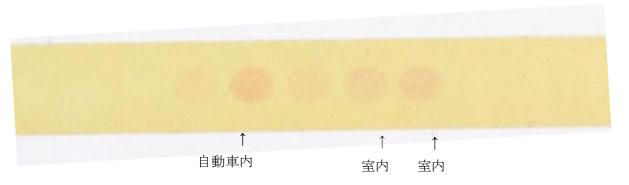
隣家の健康被害者物干し竿ふき取りタオルから蒸散イソシアネートのテスト結果 ブロワーで加温など蒸散性テスト



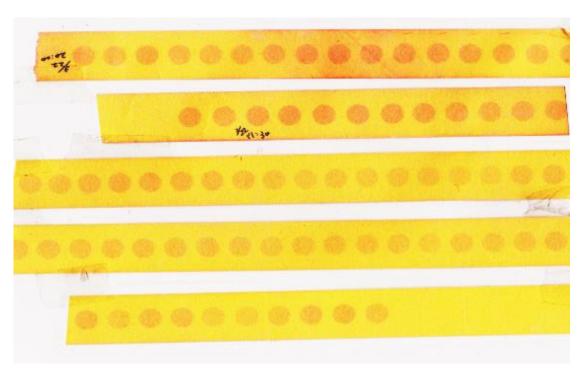
現地、庭でイソシアネートの連続検出。家屋内では長時間全く検出されなかった。



測定例 3. (つくば市住宅団地 平成 2 7年8月測定) シックハウス・自動車内装と電気洗濯機からと思われるイソシアネート

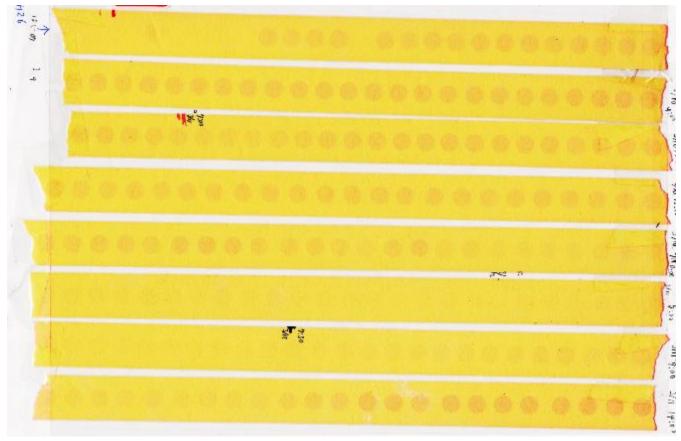


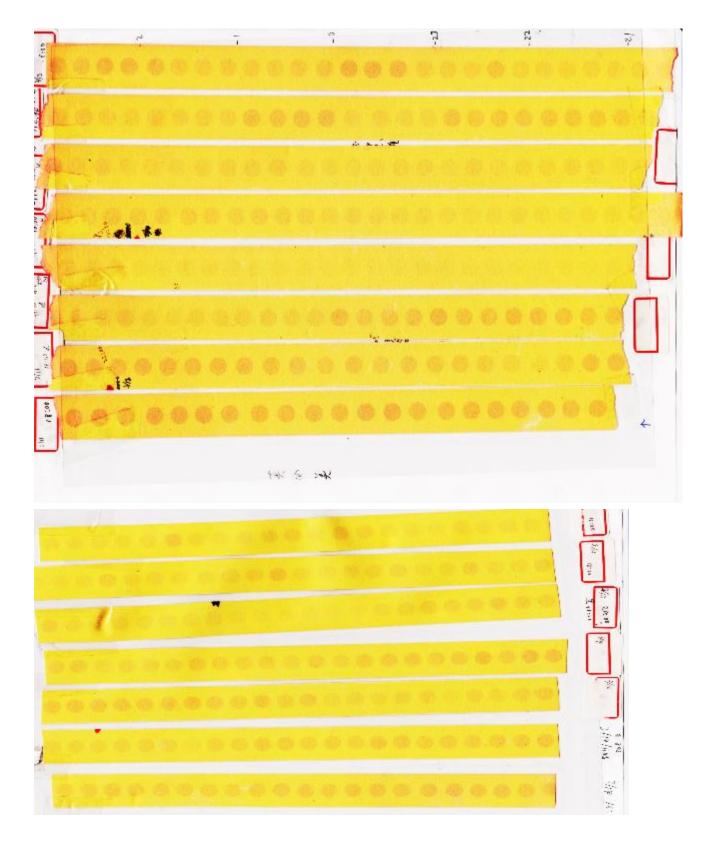
測定例 4. (東京都目黒 平成 2 6 年 4 月測定) マンションベランダでは連続的に検出、発生源不明 室内では不検出



測定例 5. (野田市 平成 26年 3月測定)

産廃処理施設から50mの住居でほぼ連続的にイソシアネート検出。謙虚絵被害の訴え続出。





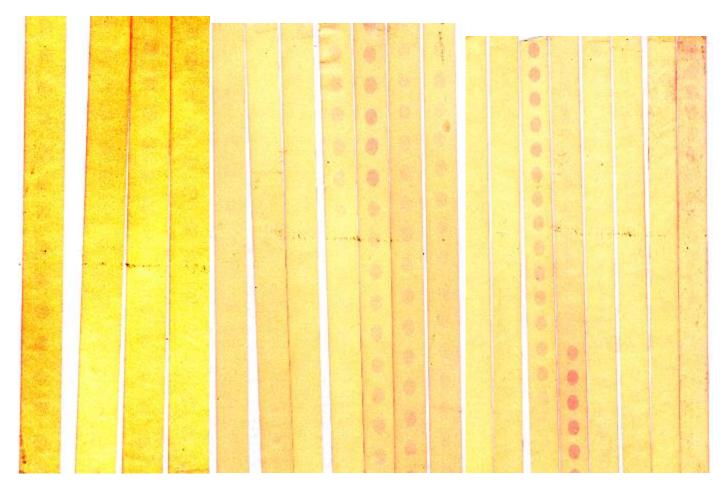
測定例 6. (土浦市 乙戸南団地住宅 平成26年1月測定)

3軒置いた50m先に新築工事で健康影響のため賃貸に避難。締め切った留守宅室内で工事内容によってイソシアネート検出

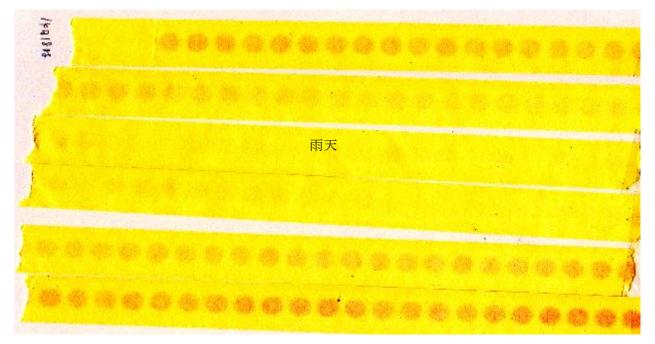




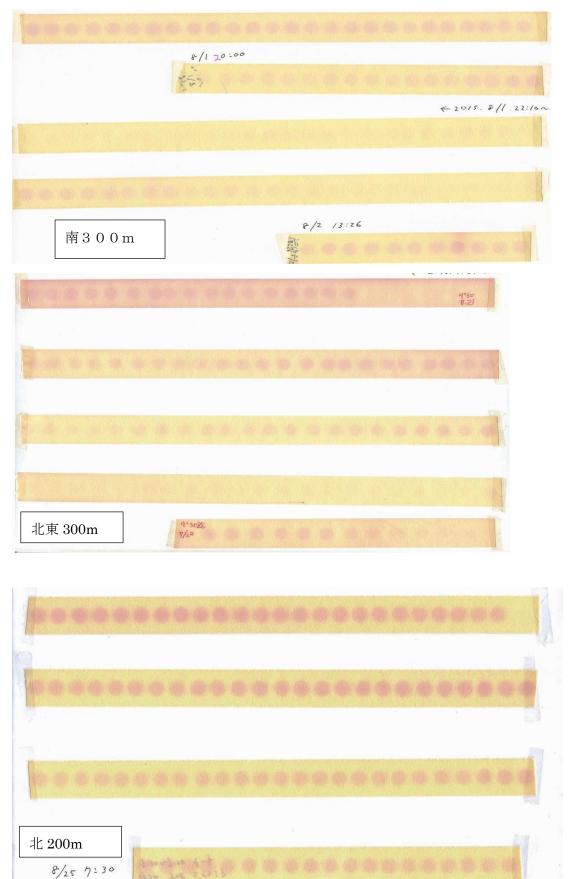
別紙 7. 測定例 (土浦市 乙戸南団地住宅 平成 27年10月測定) 80m先に新築工事で一度救急車搬送。締め切った留守宅室内で工事内容によってイソシアネート検出



別紙 8. 測定例 (土浦市 住宅団地 平成 2 6 年 4 月測定) 廃タイヤ野積み集積所 隣接住宅玄関の外、雨天以外は日射で放出されたイソシアネート検出

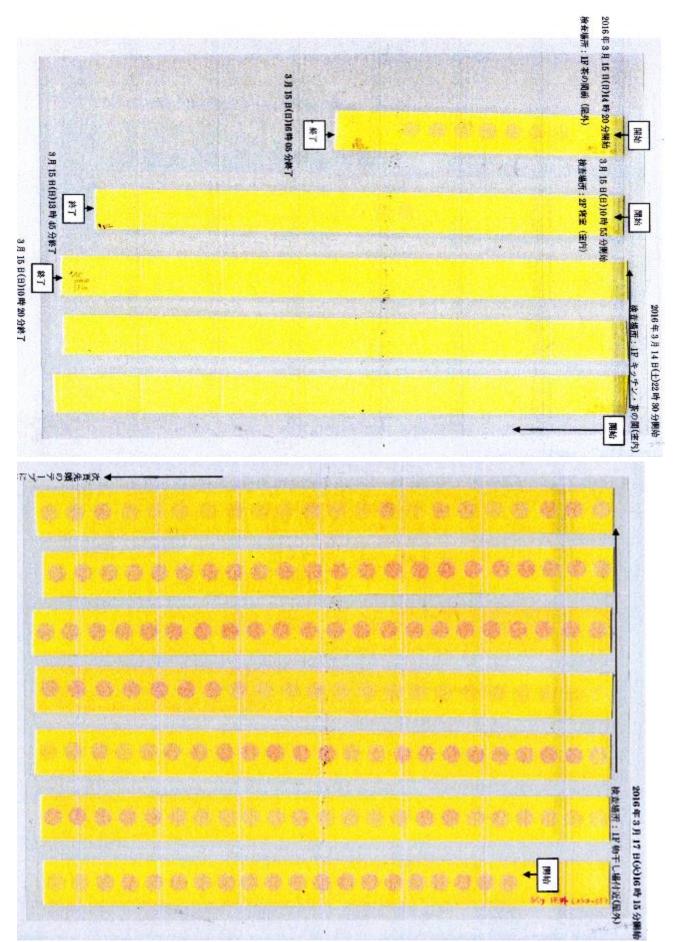


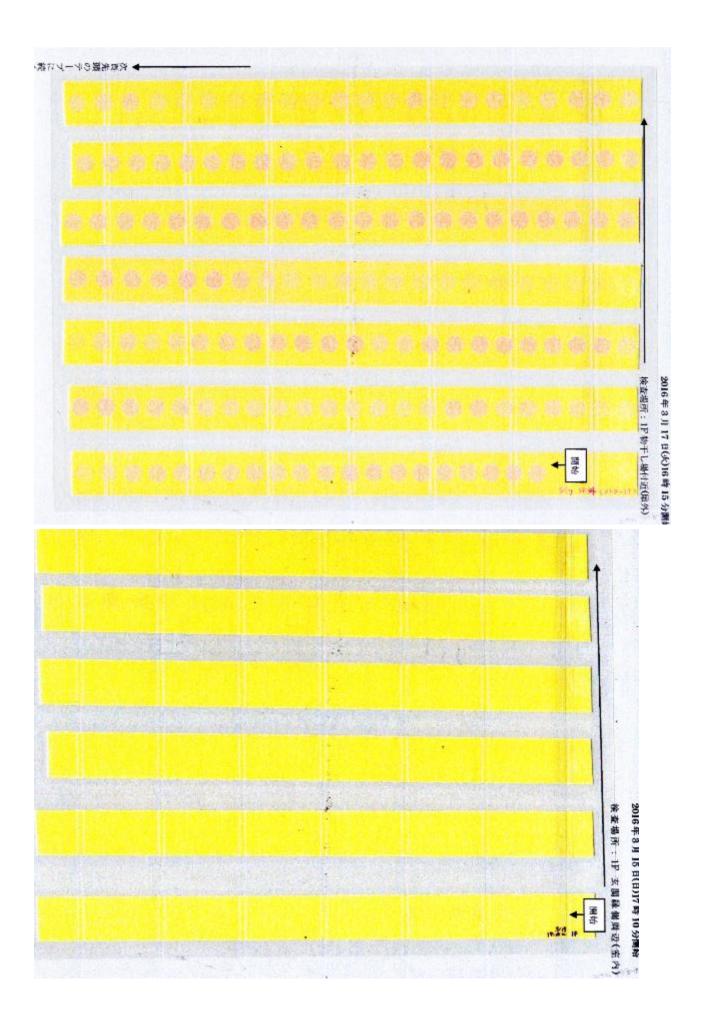
測定例 9. (埼玉県小川町 廃棄物リサイクル処理施設・彩の国周辺 平成 27 年 8 月測定) 施設の周辺で時間により変動しながらイソシアネートが検出された。北側が最も多かった。



測定例 2.補足 (東北 田園地帯 平成 27年3月測定)

住居隣接の化学乾電池工場から飛来する空気汚染、 屋内にはなく、と屋外では変動しながら常に検出された。







2015年3月15日(日)2F寝室ケムキー実施状況、撮影:



2015年3月15日(日)1F屋外縁台ケムキー実施状況、撮影



2015年3月20日(金)1F 物干し場前でのケムキー状況 楊影・