

健康を守るために知ろう「イソシアネート」 (5年前の常識ではもう生きられない)

NPO・VOC研(化学物質による
大気汚染から健康を守る会) 津谷 裕子

●身の回りを取り囲む病原性の毒性物質

病原性とは、ウイルスやばい菌にしか使わない言葉ですね。でも、この頃そこらに溢れてきたこの化学物質はたやすく病気を起こすのですよ。

●どんな症状？

イソシアネートは、急速に化学反応して、別なものに変わりますが、人に触れた化学反応では目や皮膚や呼吸器の炎症を起こします。

一般の化学物質に比べて、空気中にごくごく薄い

濃度でも症状を起こします。臭いを感じないうちに。繰り返していると過敏になって、工場でのごく薄い規制値よりも更に薄いどんな濃度でも酷い症状を再発するようになります。生命に危険なほどの喘息発作までも。フィルター式のマスクでは防げなくて、ボンベに入ったきれいな空気を吸う式の呼吸器でなくては防げません。

呼吸器も冒されるので、酸素不足の症状にもなります。頭がボーっとして、手足がうまく動かず、精神的にもおかしくなりますし、筋肉も痛むし、心臓や血管の動きも乱れます。発がん性もあるとみなさ

表1 イソシアネート、ポリウレタン空気汚染での症状

- ・皮膚、粘膜、目、呼吸器への刺激。
- ・気道感作による喘息(最も頻繁)。
- ・接触皮膚炎(刺激、アレルギー):発赤、かゆみ、蕁麻疹、四肢むくみ。
- ・過敏性肺質炎:咳、ぜい鳴、息切れ、胸の圧迫感、不眠(気道閉塞症状)。
- 初回の急激なばく露で喘息状態(感作)、2~3カ月ないし数年で過敏性獲得、喘息発作:即時性(数分後)、遅延性(数時間後、40%)、両性。
- 感作後:基準以下のどれほど少ないばく露でも生命危険性の喘息発作(喘息発症率:5~30%)、喘息は気道の閉塞性。
- ・過敏性間質肺炎:肺実質(細気管支と腺胞)の変質。
- 過敏性肺炎の初期症状:風邪のような、息切れ、空咳、発熱、寒気、発汗、吐気。
- 初期の診断困難。他の呼吸器疾患と共通の肺機能変化。
- ・びまん性間質繊維症(長期または繰り返しばく露):不可逆的に肺機能と呼吸能力が悪化。
- ・発ガン性:人に対して発がん性があるとみなすべき物質(2Bランク)。

動物実験:経皮ばく露でも呼吸器系感作。

防御方法:すべてのイソシアネートばく露を止めることしかない。

清浄空気を供給させるタイプの吸入具と、皮膚の露出防止。

れています（表1）。

●どんな物質？

何処にでもある炭素、酸素、窒素という元素だけで出来ていて、1個の窒素Nと1個の炭素Cと1個の酸素Oが繋がった一塊（イソシアネート基と呼ぶ塊）が付いている化合物を「イソシアネート」といいます。イソシアネート基はいろいろな有機化合物^{注1}に付くので、イソシアネートにはそれが付く有機化合物によっていろいろな種類があります。例えば、トルエンに2つのイソシアネート基が付いたものはトルエンジイソシアネートといいます。

イソシアネート基が付いた単独の分子はイソシアネートのモノマー（単分子）と呼ばれますが、モノマーが多数繋がって（多分子）を作ります。モノマーが他の分子を付け加えて繋がって、付加体のプレポリマーを作ることもあります。プレポリマーや多分子は、さらに大きく数十万個も繋がって、3次元的な塊の高分子の合成樹脂になります。イソシアネート主体の合成樹脂はウレタンですが、イソシアネート

単独でなく、高分子の一部として含む合成樹脂もいろいろ開発されています。フェノール樹脂やエポキシ樹脂の中にも相当なイソシアネートを組み込んだものが少なくありません。

モノマーが高分子になる繋がり方で、違った性質になります。弾力があって軟らかいタイヤや手袋にするゴム、丈夫で硬い機械部品、フワフワと泡だらけで断熱材やマットレスにする発泡スポンジ、細い繊維にしたり繊維に絡めて（起毛材）弾力ある布製品、伸び易くて貼り付き易い塗料や接着剤などとして、日用品、衣料品、家具、電気器具、医療・介護用品、建設・土木材、交通機器などあらゆるところで応用されています。道路や建築に使われるアスファルト^{注2}やコンクリート^{注3}にも種々な方法で使用されています（表2）。

●実際の被害例は？

自宅や近所の工事で重症になって転地しなければならなかった人の例は沢山あります。過敏になってしまったので（免疫的に感作）、その後はいつまでも少しの環境汚染でも苦しい体になってしまっています。トンネルの工事や室内塗装工事で死亡した例もあります。新しい家具付属の組立て用接着剤で重症の喘息発症の例もあります。乾燥機つき自動洗濯機の断熱材加熱で発症したので、新品が役に立たなかった例もあります。

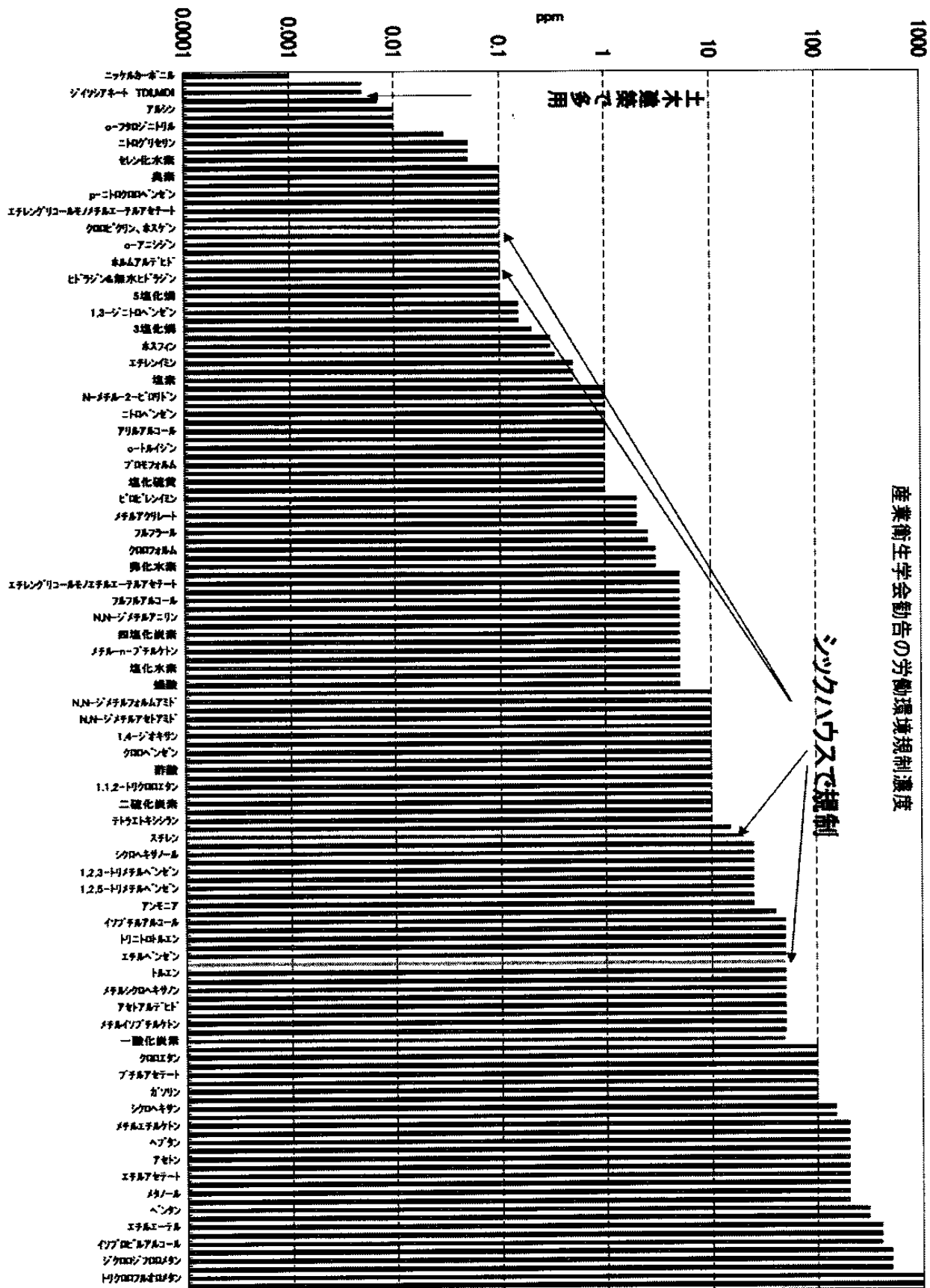
しかし、多くの場合、原因が突き止められずに個人的な発病だと対処してもらえない発病者が殆どではないでしょうか。有名な事件ですが、雨漏りの修理をした後で多数が苦しんだシックスクールでも、分析しても原因が分からないでうやむやに捨て置かれています。

イソシアネートは、それを使っていることが明白な工場などでは、特別薄い濃度を保つように労働環境の勧告があります（図）が、一般の環境では規制された物質ではありません。分析技術としても、一般大気分析の方法では検出できず、特別な道具を使った特別な方法でないと調べられないので、普通は無視されて、有害汚染は何も無かった、被害を主張するのは間違いだ、と放置されてしまうのです。また、調査する分析の専門家でもそうなので、一般の人が気付きようもありません。そうしている

表2 ウレタン・イソシアネートを含む
公開特許件数
(平成5年～平成23年2月)

分野	件数
断熱	2,698
塗料	8,046
繊維加工	1,785
アスファルト	396
タイヤ	730
プライマー	2,422
シール	3,370
アスファルト・舗装	144
ゴム	13,533
塗装	3,915
封止	1,483
コンクリート	1,423
接着剤	10,768
ペイント	1,849
発泡材	647
舗装	545
モルタル	429
スポンジ	1,277
断熱材	1,435
セメント	835
防水	1,709
クッション	1,831
繊維	11,499

産業衛生学会報告の労働環境規制濃度



うちに、用途と開発が広がったイソシアネートが身の周りにじわじわと取り巻くようになってしまいました。平成5年から最近まで、イソシアネートを利用する新技術の特許が、何と6万5千件も公開されているのです^{注4} (表2)。

イソシアネートは、塗料や接着剤、防水工事では現場でモノマーのまま使います。有機溶媒の1万倍、ホルムアルデヒドや毒ガスのホスゲン、シアンガスよりも薄い濃度で毒なのですから、モノマーで使う現場の周辺では発病し易いでしょう。高分子化して塊に見えても、その中では高分子になり損ねた小さい分子が残っていて悪影響が無視出来ません。その上、固まりになっても少し温度が上がると高分子の繋がりがほどけて低分子になって空気中に出てくるのです。動かして表面が擦れると、細かい粉塵とガス状の物質も発生します。火災などの高熱では、イソシアネートの高分子・ウレタンからはシアンガスも出て、火傷がなくとも死ぬ人が少なくありません。なにしろ、一酸化炭素の有害濃度よりも1万分の1の濃度で有害なのですから……。(18)

米国・国立労働安全衛生研究所(NIOSH)では、イソシアネートについて沢山の解説文書を発行していますが、固体になってさえも有害なことや、作業者の発症率が極めて高いことを注意していました。カナダのオンタリオ州の労働災害防止法で10種類の物質規制を図っていますが、水銀、アスベスト等5種の無機化合物とともに、イソシアネート、アクリルニトリル、塩化ビニルなど5種のみ有機化合物が対象に上がっています。

●対策は？

窒素と炭素と水素だけの化合物です。NOx対策と温度・送風管理をした焼却炉で処理することが唯一の対策です。不用意なりサイクル作業は危険極まりないことです。

注1 有機化合物:もともとは生物の体が作った化合物の意味であったが、今では人工的に作ることが出来るものもあるので、もともとの有機化合物のように炭素-水素結合が基盤であった炭素化合物を言う。炭素化合物にも、炭素-水素結合と無縁の炭酸ガス、四塩化炭素、2硫化炭素、炭化珪素など、無機化合物もある。

注2 アスファルトは、もともとは石油精製の後の残った揮発しにくい天然の成分。

注3 セメントは、もともとは石灰石・粘土・酸化鉄を焼成した粉末。コンクリートやモルタルの主原料。

注4 イソシアネートおよびウレタン利用特許調査は、特許庁電子図書館で検索調査。

NIOSH (米国安全労働衛生研究所) 空气中イソシアネートばく露の測定法より 「そのばく露形態および健康影響」

訳 松崎早苗・渡部和男・水野玲子・津谷裕子

この文書は、“Manual of Analytical Methods”の § K. の 6 章の中から、それぞれの場合に適切な測定法を選ぶのに米国安全労働衛生研究所 (NIOSH) で使っている情報の中から、イソシアネート汚染のバックグラウンドと健康影響の部分抜き出して和訳しました。ばく露基準と分析の難しさについても少し紹介します。直読できる測定法は他の文献に書いてあります。

1. イントロダクション

労働者が曝された空气中のイソシアネートを測定するために、空気を採取し分析する方法はいろいろ出版されていますし、NIOSHやOSHA (米国労働安全衛生局) などで開発中のものもあります。

多くの物質安全データシート (MSDS) では、イソシアネートに関する用語が混乱して使われています。この文書では、きちんと話すために用語を次のように定義します。

A. ジイソシアネートモノマー (ジイソシアネート

単分子類)

これらは、ポリウレタンとポリイソシアネートが作られるもので、シアン基を2つもっています。

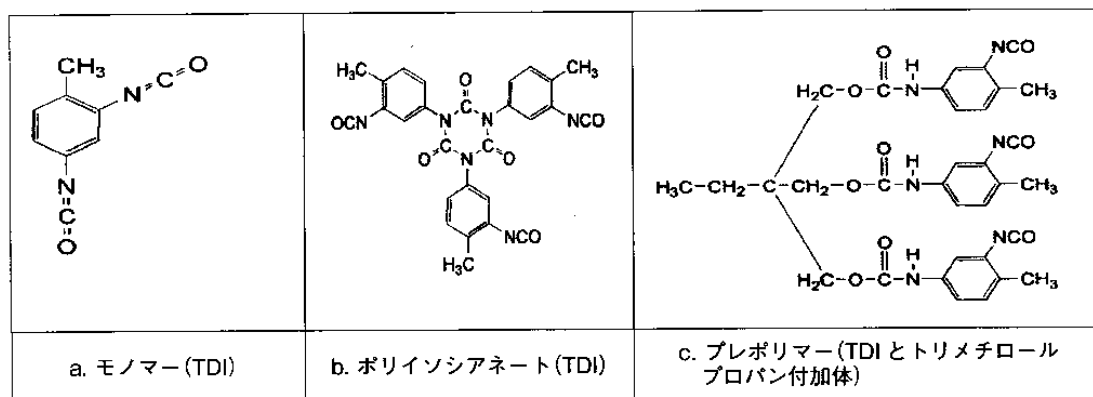
イソシアネート類 (figure 1a)。よく知られているものは、1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート (HDI)、2,4 または 2,6-トルエンジイソシアネート (TDI)、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート (MDI)、メチレンビス (4-シクロヘキシル) イソシアネート (HMDI)、イソホロンジイソシアネート (IPDI) と 1,5-ナフタレンジイソシアネート (NDI) です。市販実用製品TDIは、2,4-TDIが80%と2,6-TDIが20%の混合物です。

B. ポリイソシアネート

反応性イソシアネート基を持ち、イソシアネート単量体から生じたグループであり、同種類のイソシアネート単量体を直接結合するか (ホモポリマー: 単独重合体)、2価以上のアルコールまたはアミンと反応させて作ります (コポリマー: 共重合体)。

図1bは、TDIを基にしたポリイソシアネートの

図1 イソシアネートの種々の構造 (トルエンジイソシアネート・TDIモノマーでの例)



構造です。

C. プレポリマー（前駆ポリマー）

反応性イソシアネート基をもち、ポリオール^[1]を過剰のジイソシアネートまたはポリイソシアネートと反応させて作ります（図1c）。市販のイソシアネート製品は、しばしばプレポリマーより揮発性のイソシアネートモノマーの代わりにプレポリマーを含みます。

D. オリゴマーイソシアネート（単にオリゴマー）

比較的低分子量のポリイソシアネート。

E. 中間体：

フリーのイソシアネート基を含み、イソシアネートとポリオールとの部分反応状態でイソシアネート製品を使うときに作られます。

この文書では、イソシアネートを分子中に含む化合物類の全般について書きますが、イソシアネートを1つだけ含む分子の化合物は対象にしません。一般のイソシアネート類とは違って、工業的な用途が殺虫であるとか、毒性も非常に違うからです。

2. バックグラウンド

ジイソシアネート類（そのモノマー：単分子）の分子構造は、そのなかに、芳香族^[2]または脂肪族炭化水素^[3]を幹にして、 $-N=C=O$ （-窒素=炭素=酸素：イソシアネート官能基とよばれる原子のグループ）が2個付いていることが共通です。それらの化合物は、表面被膜、ポリウレタン、接着剤、樹脂、エラストマー、結合剤、シール剤などとして広く使われています。

一般に、作業中にイソシアネートに曝される形がどれかということ（つまりモノマー、プレポリマー、ポリイソシアネート、オリゴマーのどの形のイソシアネートに曝されたかということ）は、それぞれの化合物の蒸気圧によって左右されます。分子量が小さいイソシアネートは、室温で揮発しやすく、蒸気の吸入による危険があります。反対に、分子量がより大きいイソシアネートは、室温ですぐに揮発しませんが、それでもなお、作業環境で霧になったり温度が上がったりすれば吸入の危険があります。イソシアネートを含む多くの反応は発熱する性質で、それがイソシアネートを蒸発させる熱ともなります

ので、作業中の温度上昇による吸入の危険性は重要な問題となります。曝されてもかまわないという限界の濃度が低いので、固体からでも揮発することが重大問題になります。分子量が小さいジイソシアネートから発生する蒸気の危険性を抑えるために、ジイソシアネートがプレポリマーやポリイソシアネートの形で製造され、多くの製品でモノマーの代わりに配合して使われるようになりました。一例では、ビウレット結合^[4]したHDIで、その性質は単分子でみられるのと同様に保ちながら3個のHDIモノマーが結合したオリゴマーとなって分子量を大きくしています。MDIモノマーとMDIのポリイソシアネートを組み合わせた配合の多くの製品もあります（ポリメチレンポリフェニルイソシアネートのような）。多くのプレポリマーやポリイソシアネート配合製品は、少しですが反応できないで残ったモノマーを含んでいます（普通1%以下）。

作業場では、イソシアネートはさまざまに異なる物理的な形態で存在します。作業者は、単に製品に配合してあった未反応モノマー、プレポリマー、ポリイソシアネートおよびオリゴマーに曝される可能性があるだけではなく、また、ポリウレタンの製造過程で部分的に反応したイソシアネート含有中間体が生成して曝されることもあります。更に、イソシアネートを含む蒸気と微粒子の混合物が、ポリウレタンの被膜やプラスチック状のポリウレタンの熱分解でも発生します。労働者が吸う空気中に浮遊する全イソシアネートばく露を評価するためには、モノマーであれ、プレポリマーであれ、ポリイソシアネートであれ、オリゴマーであれ、或いはまた中間体物質であれ、すべての空気中に存在するイソシアネート含有物質を測定可能な技術が重要です。

3. 健康影響

イソシアネートばく露は、皮膚、粘膜、目、気道への刺激を引き起こします。イソシアネートばく露で最も頻繁に起こるのが、気道感作による喘息です。それほど頻繁ではありませんが、接触性皮膚炎（刺激性とアレルギー性の両方）と過敏性肺質炎（HP）もあります。接触性皮膚炎は、発赤、かゆみ、じんましん、四肢のむくみがしばしば起こります。イソ

し10時間の作業時間中に、8時間平均濃度を越えないようにと許容値や勧告値などが示されています。米国の州によっては、それより低濃度の基準を決めて健康安全性を高めています。UK-HSEは、どんな分子形態であっても空気中であって作用するイソシアネートの全分子数の濃度で基準を決めています。他の基準ではモノマー形態のものみの濃度を基準としていますので、健康影響との関係は完全ではありません。

空気中のイソシアネート測定は、いくつかの理由で試料採取と分析方法に課題があります。空気中で、イソシアネートは、蒸気やいろいろな大きさの粒子を含む煙霧となっています。イソシアネートはきわめて活性なので不安定な物質です。定量しなければならない1つの空気試料の中にいろいろな違う分子の形のものがあります。圧倒的多数のイソシアネートは、純粋な標準試料は得られませんし、定性的な標準試料（量産品）では、ポリウレタンの形成や分解中に生じる物質を代表できません。そして、ばく露限界レベルに対応する分析方法は、極めて高感度でなくてはなりません。空気中にあるすべてのイソシアネートの正確な採取と分析が複雑な問題なので、今ある方法には限界があります。イソシアネートの採取と分析は、収集、抽出、調整、分離、同定及び定量の6段階です。各段階の方法を測定誤差の原因などについて検討する必要があります。（原文では、11ページにわたって各段階の手順を詳述してあります）

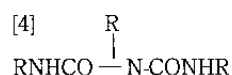
6. 測定法に関する結論（抜粋）

イソシアネートの正確で高感度の測定は難しいです。いろいろある方法には利点も欠点もありますので、それぞれ作業環境に最適な測定方法を選ぶには、イソシアネート分子の種類、物理的状态、保存率、要求感度などを勘案しなければなりません。

[1] 多アルコール。分子の末端に水酸基（アルコール基）を2個以上持つ化合物類の総称。

[2] ベンゼンなど6角形に結びついた6個の炭素それぞれに1つの水素が付いた原子のグループなど

[3] 鎖状に長く結びついた炭素のそれぞれに水素が2個ずつ付いた原子のグループなど



[5] 訳者が文意を参照して記述しました。

[6] NIOSHで10分、ACGIHで15分

シアネートによる喘息と過敏性が疑われる労働者は、咳、ゼイ鳴、息切れ、胸の圧迫感、不眠などといった、気道閉塞の一般的な症状が出ます。イソシアネートにばく露された労働者は、初回の急激なばく露のあとで、まず喘息状態になります（すなわち感作されます）が、2～3カ月ないし数年間のばく露後に過敏性になります。

喘息発作は、ばく露の数分後に起きること（即時性）もありますし、数時間後に起きること（遅延性）、あるいは両方起きること（双性）もあります。遅延性喘息発作がもっとも一般的で、イソシアネートに感作された労働者の40%に見られます。過敏性になったあとでは、職業ばく露限界や基準以下程の少ないばく露でも、生命を脅かすほどの喘息発作が起きることがあります。モノマー、前駆ポリマー、ポリイソシアネートなどのイソシアネート類に曝されると、労働者の呼吸器系への感作を起こしうることが示されています。中間体は、化学的にそれらの化合物の同類ですから、それらもまた同様の症状をおこすと考えるのが妥当です。

イソシアネートにばく露された労働者が喘息発作を起こす発症率にはかなり大きい幅があり、広く行われた推定調査では次のように推定されています。

- ジイソシアネート製造工場 5%～10%
- ポリウレタン製造プラント 25%
- ポリウレタンのシートカバー操作作業 30%

少数ですが、実験動物についての動物科学文献には、ジイソシアネートの経皮ばく露で呼吸器系感作が起こりえることが示唆されたものもあります。この知見はヒトの労働者の経皮ばく露ではまだ検証さ

れてはいません。

過敏性間質肺炎（HP）もまた、イソシアネートにばく露された労働者について報告されています。現在のところ労働者集団について、イソシアネートにより引き起こされた過敏性間質肺炎の発症率は知られていませんが、喘息の発生率に比べるとまれです。喘息が、普通は気管支に影響して通過を妨げる閉塞性呼吸器疾患であるのに対して、過敏性間質肺炎では、肺実質（細気管支と肺胞）に影響を及ぼす拘束性呼吸器疾患です。イソシアネートによりひきおこされた過敏性間質肺炎の初期症状は、風邪のような症状、すなわち、息切れ、空咳、発熱、寒気、発汗、吐き気などがあります。

間質性肺炎を発症したのちも、ばく露が長期化したり、繰り返されたりすると、不可逆的に肺機能と呼吸能力が悪化し、びまん性間質線維症になるでしょう。過敏性間質肺炎の症状は、風邪のような様々な症状と、他の呼吸器疾患と共通の肺機能変化が出ますので、初期の診断は困難です。

労働者をイソシアネートに起因する感作（喘息）や過敏性肺炎から効果的に防御する唯一の方法は、すべてのイソシアネートばく露を止めることしかありません。これは、労働者を作業環境から引き離すか、作業者に清浄な空気を供給し吸入させるタイプの護器具をつけさせ、同時に、皮膚の露出を防ぐことで達成できます。

4. 作業環境基準¹⁵⁾

日本産業衛生学会、ACGIH、NIOSH、英国健康安全行政（UK-HSE）などで、それぞれ8時間ない

表 1. イソシアネートを吸入する作業環境の種々な濃度基準

イソシアネート種類 (産業衛生学会許容濃度、ACGIH)	8h 平均限界濃度 (重量比率) μg/m ³	8h 平均限界濃度 (分子数比率) ppm (100 万分の 1)	短期限界濃度 (重量比率) μg/m ³	短期限界濃度 (分子数比率) ppm (100 万分の 1)
TDI (トルエンジイソシアネート)	36	0.005	140	0.02
MDI (メチレンジフェニルシイソシアネート)	50	0.005	200	0.02
HDI (ヘキサンスイソシアネート)	35	0.005	140	0.02
TRIG (全シイソシアネート)	20	0.002 (トルエン相当)	70	0.007
(トルエン、スチレン・ 訳者記入)	(188000、210000)	(50,50)	基準なし	基準なし