

# NPO 化学物質による大気汚染から健康を守る会

==== 2017年度 3回==== 2017.Dec.15

(独) 環境保全再生機構地球環境基金の助成研究

特定非営利活動法人 化学物質による大気汚染から健康を守る会 (略称 VOC研)

〒102-0074 東京都千代田区九段南 3-4-5 フタバビル 3F (株)森上教育研究所内

メール: [voc@kxe.biglobe.ne.jp](mailto:voc@kxe.biglobe.ne.jp) FB: <https://www.facebook.com/groups/687026064753048/>

ホームページ: <http://www.npovoc.org/> 電話: 茨城事業所 080-6593-2768 東京事業所 090-4204-0288

振込: ゆうちょ銀行, 当座預金, 化学物質による大気汚染から健康を守る会, 00120 4 595880

目次: 1章 セミナーへのお誘い、2章 最近見つけた特許・マイクロカプセルの中に香料とポリイソシアネート、3章 自宅と周辺・電車車中の許容濃度を越えるイソシアネート、4章 固体ポリマーからの空気汚染の仕組み、5章 ポリウレタンから発生するイソシアネートの人体への影響、6章 地域の空気環境濃度分布の測定会結果、7章 会の動き 8章 編集後記

## 1章 第23回セミナーへのお誘い

健康を守るための環境対策

第22回NPO・VOC研セミナー

# 生活環境で職場規制を超えるイソシアネートによる環境汚染測定

主催 NPO化学物質による大気汚染から健康を守る会: NPO・VOC研  
理事長 森上展安

日時: 2018年1月27日(土) 13時~17時

非会員も参加自由 資料代: 千円

会場: 三井純友銀行駅前ビル TKP 神田駅前ビジネスセンター5G

〒101-0044 東京都千代田区神田鍛冶町2-2-1

☎5298-2680

JR中央線 神田駅東口 徒歩3分

東京メトロ銀座線 神田駅1番出口 徒歩3分

都営新宿線 岩元町駅 A1出口 徒歩8分



下記のような日頃の活動結果を皆で検討しましょう。学会発表等の準備としても。

題目: 1) 生活環境で職場規制を超えるイソシアネートによる環境汚染測定

――富田学 理事 VOC研会員 地球環境基金調査研究グループ

2) 化学物質疾患の遠隔診療をはじめ (交渉中)

――内田義之理事 さんくりにつく院長

3) 各地におけるTVOC測定結果 (交渉中)

――富田重行 理事 他会員

(発表発言自由です。時間配分の為発表を申し込んでくださるとベターです)

申込み: 配布資料と会場準備のため参加予定をお知らせ頂けると都合よいです。

## ポリウレアマイクロカプセルの製造方法

<https://patentimages.storage.googleapis.com/22/c7/1d/e8e81da001de4c/JP2015510443A.pdf>

香油の0.0.~20% (0.5~5%が最適) のポリイソシアネートを含む脂肪族と芳香族のポリイソシアネート混合物によって安定化されたアミノプラスチック樹脂(メラミン-ホルムアルデヒド樹脂または尿素-ホルムアルデヒド樹脂)を、分散媒に0.5~15%含まれるマイクロカプセルの作り方で、ホームケアまたはパーソナルケア製品としての液体に香りを加える消費者製品に使うものである。香油とポリイソシアネートを油相とし、アミノプラスチック樹脂を水相として、水相に1~100 $\mu$ mの香油とポリイソシアネートの液滴が分散するように混合攪拌して、液滴をマイクロカプセルの壁が出来るように硬化させてから水と分離して乾燥させて、香料を包んだマイクロカプセルとする。

## マイクロカプセル及びこのマイクロカプセルを付着させた衛生用紙(引用特許文献6個)

<https://astamuse.com/ja/published/JP/No/2012196382>

従来からスキンケア成分、香料成分、染料成分、鎮痛成分、消臭成分、抗酸化成分、殺菌成分、蓄熱成分などを内包したマイクロカプセルは衛生用紙、湿布、芳香剤、消臭剤、農薬など様々な分野で使用されている。マイクロカプセルを付着させた衛生用紙として、使用前には香料成分の揮発を防止するとともに使用時には十分な香りを得ることができるマイクロカプセルを付着させたティッシュ、トイレットペーパー、ハンドペーパーなどが開示されている。マイクロカプセルの壁膜材としては、一般にメラミン樹脂やウレタン樹脂が使用されているが、衛生用紙や湿布などに用いられるマイクロカプセルの壁膜材としては、皮膚感作性の低いウレタン樹脂を使用することが望ましい。壁膜材の成分であるポリイソシアネート及び各種成分を溶解させて強制的に混合攪拌することにより乳化して製造されるため、各種成分の溶剤への溶解性や溶剤と壁膜材であるポリイソシアネートとの相溶性が重要であるので、非極性溶媒に相溶性のあるイソシアネートとしてイソシアヌレート構造を持つイソシアネートが開発されている。更に、紫外吸収剤を内包するマイクロカプセルの壁膜材としてこのようなイソシアネートを用いることも行われている。

## 感圧接着性マイクロカプセル、感圧接着性マイクロカプセル含有液、粘着シート及びその製造方法、並びに積層体の製造方法

<http://www.google.com/patents/WO2015122220A1?c1=ja>

粘着シートは、支持体上に、感圧接着性マイクロカプセルを含有する層を持つもので、その製造方法は、支持体上に、感圧接着性マイクロカプセル含有液を塗布した後に、放射線照射を行うことによる。従来の感圧接着性マイクロカプセルは、壁材としてゼラチン、ゴム、アルギン酸ソーダ等を用いると、壁材としての十分な強度が得られないという問題があるが、本発明は、感圧前に粘着力がなく感圧後に粘着力を持つようになる感圧接着性マイクロカプセルで、放射線硬化性粘着剤が壁膜によって内包されており、粘着力や流動性を所望により制御することができるものである。粘着成分はポリイソプレン、ポリブタジエンまたはポリウレタンを骨格に持つアクリレートオリゴマー又はメタクリレートオリゴマーを含む。マイクロカプセルは平均粒径500 $\mu$ mで、その壁膜は、イソシアネートで構成され、内部の粘着剤成分とカプセル膜材を合わせた固形分重さの0.18~5.8%の水分散性イソシアネートで構成される。壁膜を形成する高分子は、ポリウレタン、ポリウレア、ポリアミド、ポリエステル、ポリカーバネート等であり、ジイソシアネート、トリイソシアネート、テトライソシアネートなどポリイソシアネート化合物と、ポリアミン、ポリアミノ基を有するプレポリマー、ピペラジン、ポリオール等とを水中で反応させることでマイクロカプセル壁を形成させる。上記感圧接着性マイクロカプセルとバインダーとを含む積層体の製造方法は、粘着シートにおける上記感圧接着性マイクロカプセルを含有する層の表面と被着体とを接触及び圧着して貼着する。

### 3章 第22回セミナー報告

香害は職業病？ 自宅と周辺・電車車中のイソシアネート測定値がACGIH許容濃度を越える

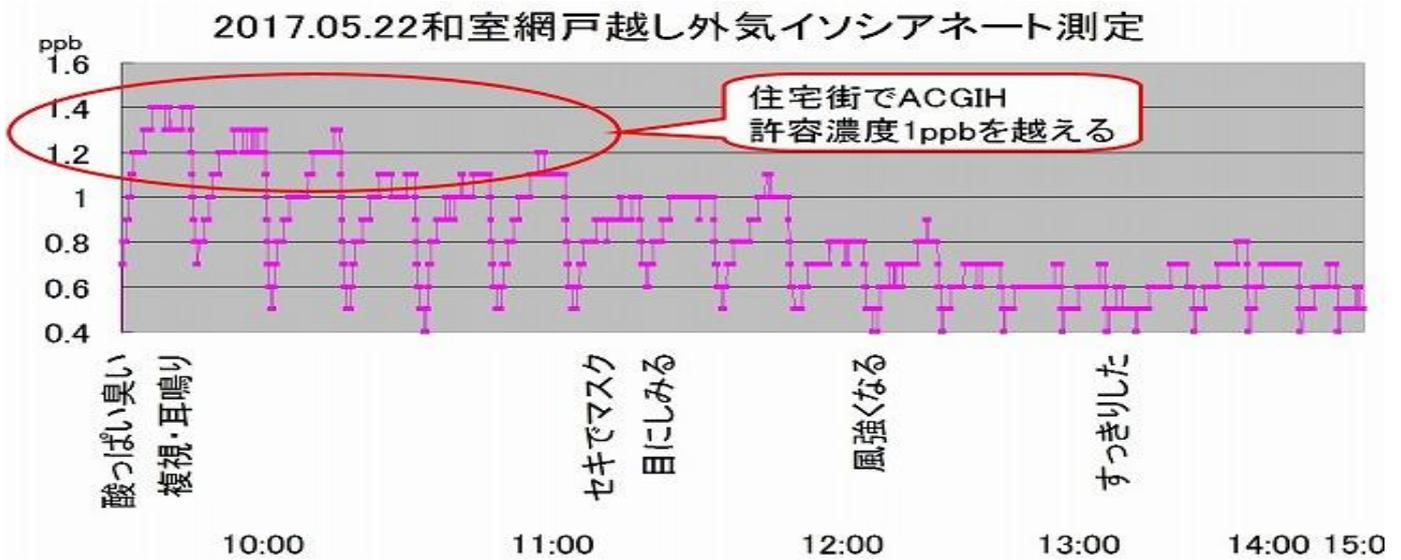
ブログ「無香料生活」<http://mukouryou.blogspot.jp/> 富田 学

#### 1. 2015年10月より気分が悪くなる原因物質の探求を開始

- 2015.10.31~11.16 自宅の室内・外気を測定→室外でイソシアネートとシアン化水素を検出した
- 2015.11.24 VOC研にて一部の柔軟剤でイソシアネートを検出
- 2016.02.13 VOC研にて一部の柔軟剤、洗剤、消臭剤でイソシアネート、脂肪族アミン検出
- 2017.02.01 厚生労働省主催の検知管セミナーでACGIH許容濃度が5ppb→1ppbを知る

2. 自宅の窓を開けるとイソシアネートが入って来る→窓や換気口を閉め、換気は必要最低限なガス使用時と風呂の後だけに。今はエアコンを24時間入れっ放し。閉め切った部屋では全く検出されない。

#### 無風の日自宅近辺の分布



#### 無風の自宅付近の分布

自宅の外気はイソシアネートを扱う工場の許容濃度を越えている。

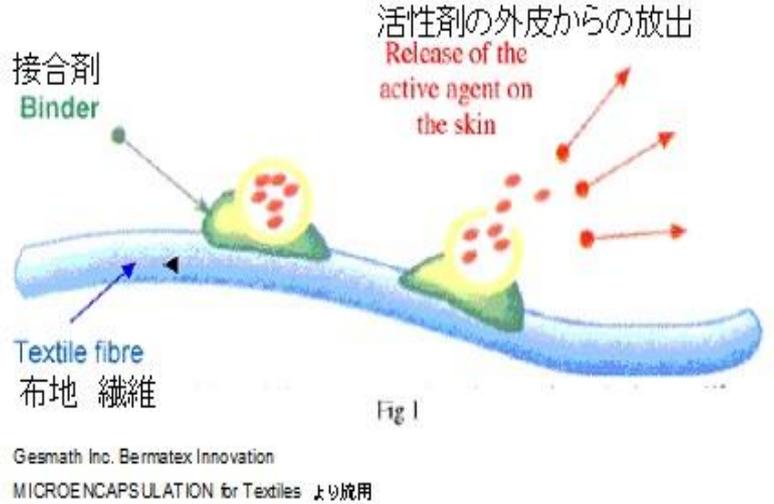
自宅周辺約2キロ先まで測定したが、良く柔軟剤臭を感じる決まった所ではほぼ同じ状況で、MAX1.6ppbであった。

### 3. 旧来の液体芳香剤や香料単品（花の香り成分）は心地よく感じる（私の場合）

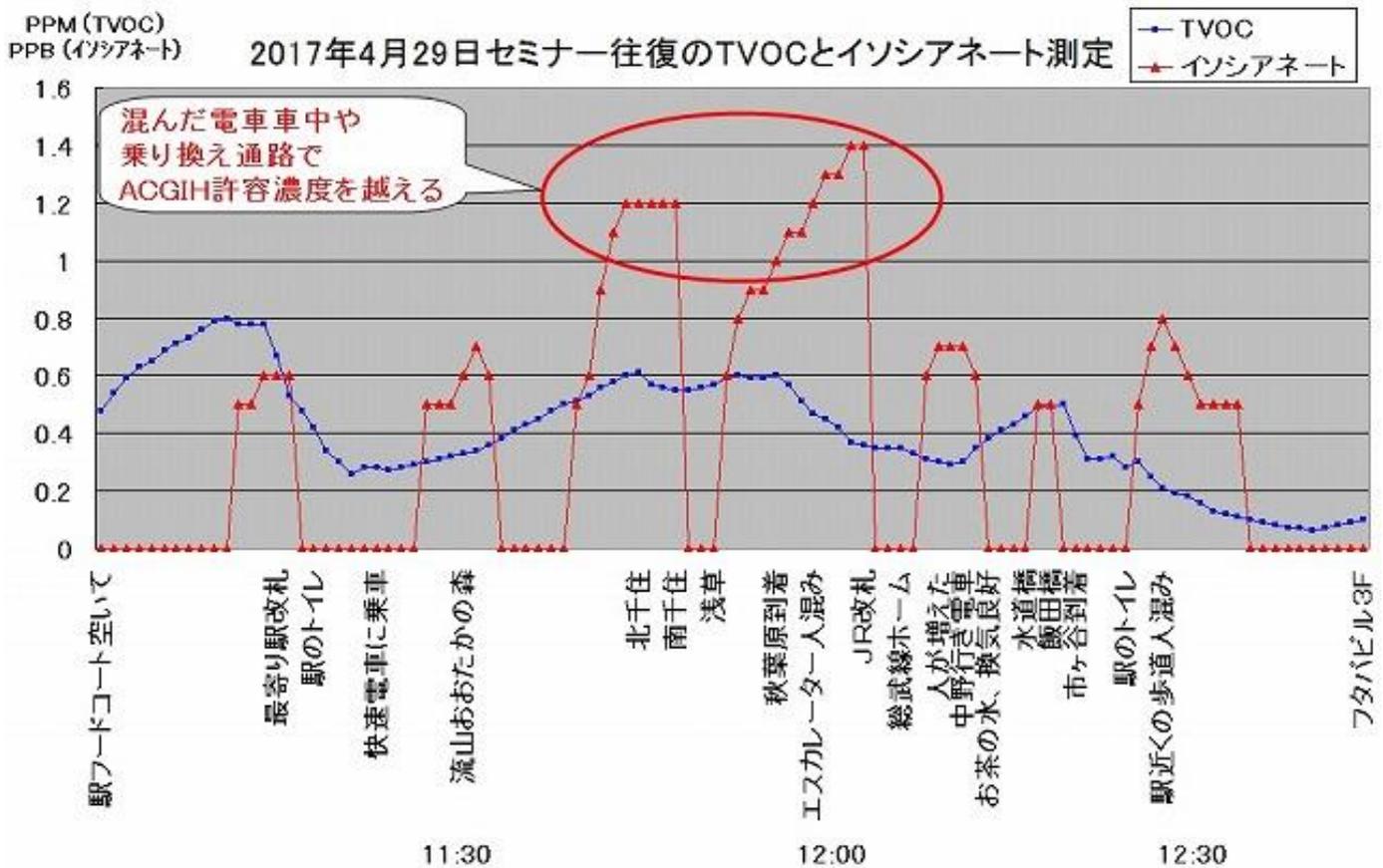
登山道で追い越した人の柔軟剤臭が長時間消えない→谷では10分位消えるのを待った事も有る。

単に繊維に香料成分をしみ込ませるだけでなく、香りを強く長持ちさせる為に、マイクロカプセルが使われている。特許にはカプセル材料としてポリウレタンやポリウレアが望ましいと書かれている物が有りこれらが崩壊すると原料のイソシアネートが発生する。またカプセル自体が空中を漂って他人にくっつく。（4項参照）

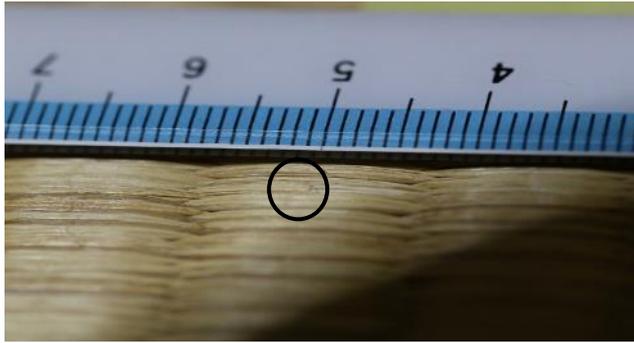
### 繊維から香り物質の放出



### 4. 電車に乗って混雑するとイソシアネート値が上昇し咳や頭痛。人が発生源→外出は必要最低限に。できれば車で。どうしてもその時は活性炭マスクをする。しかし、最近はこちらでも防ぎきれない。



5. 外から帰った妻が動くと喉が痒くなり咳が出る→直ぐに着替え。自分は更にながい、目と顔洗い



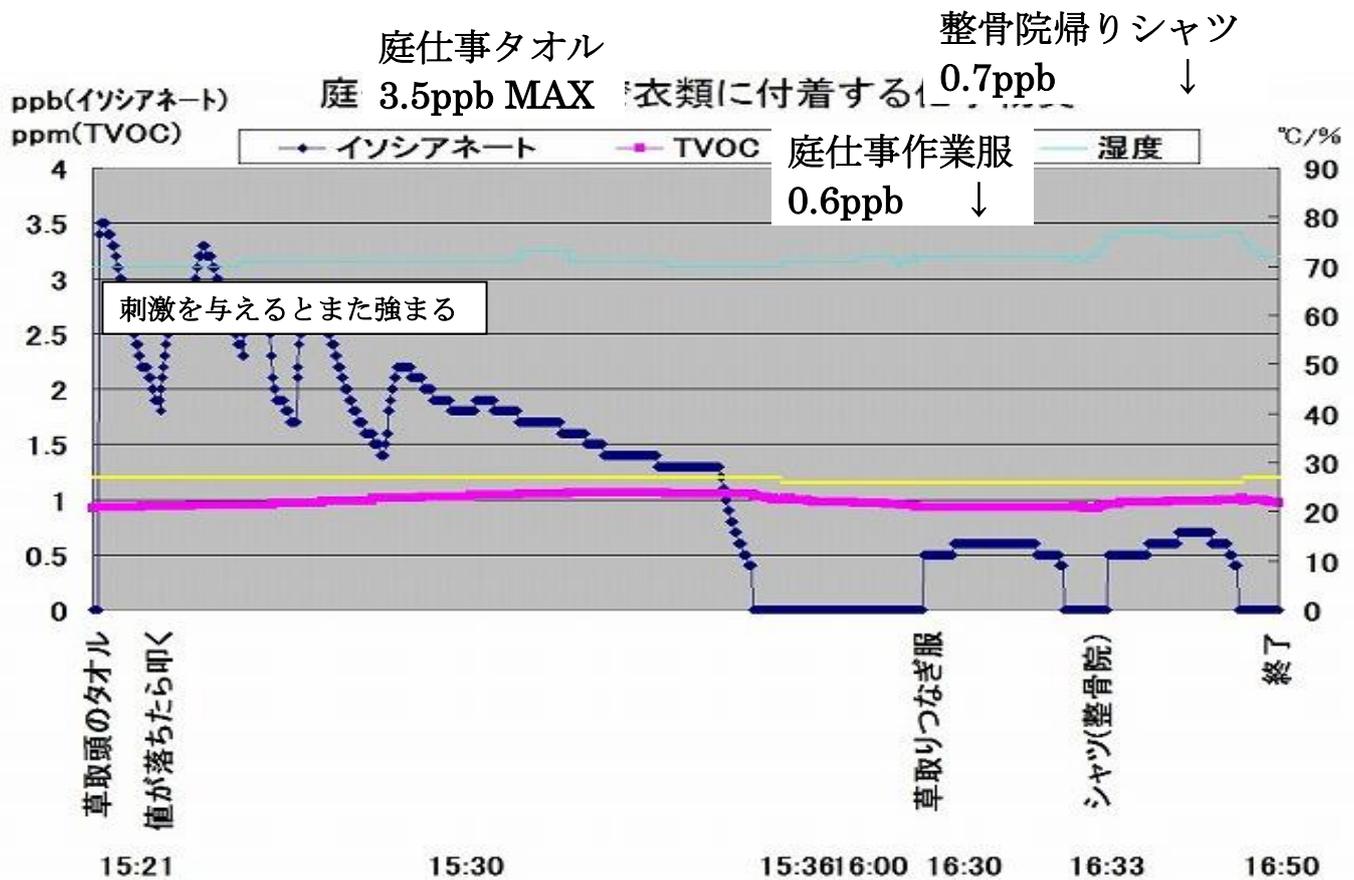
整骨院帰り妻のシャツ 0.7ppb



畳上のマイクロカプセル



上の○印内を拡大



4章 第22回セミナーの2 VOC研

固体ポリマーからの空気汚染の仕組み

VOC研 地球環境基金助成事業

製品を作る時に毒性が強いイソシアネートを使うものが急に増えて身の回りを取り囲んでいます。けれども、製品になった時には、イソシアネート分子は大きな形に繋がって固体ポリマーになり、もう空気中に蒸発することはなくて安全なはずだ、とメーカー側は考えているようです。しかし消費者側では、柔軟剤が苦

しいとか、除草剤や空中散布殺虫剤で苦しいとか、その症状を聞くと、使われていた農薬や香料とは違って、むしろ製品原料の一つだったイソシアネートの症状に似ていて、慢性化した時の重大な悪化が懸念されるのです。また、材料の教科書には、ポリマーは、使っている間に悪くなって大きかった分子が切れ切れになって小さい分子が出てくるとあります。VOC研で柔軟剤から汚染を調べたら、毒性イソシアネートが出る時と出ない時とありました。材料研究のある分野で詳しく調べられたところでは、それは複雑な影響を受けるので当然のことです。だいたいのことを知っておくのは、分析調査や被害を防ぐのに必要だろうと、この話題でセミナーすることにしました。

ポリマー放散・分解の要素

放散はどのように？

- ・ 1. 数種な局部的破壊、浮遊粒子として放散
- ・ 2. 温度上昇で単純に蒸発、放散
- ・ 3. 表面の化学反応で蒸発しやすい気体化合物に変質して放散
- ・ 4. 材料分子の分解で小さい分子に分解して放散

分解は何によって？

- ・ 重合は低下反応 (acid, base, heat, light, etc.)
- ・ 熱、光・放射線、薬品、雰囲気、力の作用
- ・ それぞれが複雑——
- (8) 光: 気温? 湿度? 濡れている? 何に? 波長? 強さ? 時間? 広げ方が薄い? 濃い? 風は? 湿度は? etc
- (9) 熱: 体積? 温度? 湿度? 勾配? 時間? 雰囲気? 風? 接触物?

特に力の作用は、日に見えない大きな影響。

重量で赤糸に摩擦

力の作用: 力の種類、押し付け、引っ張り、せん断

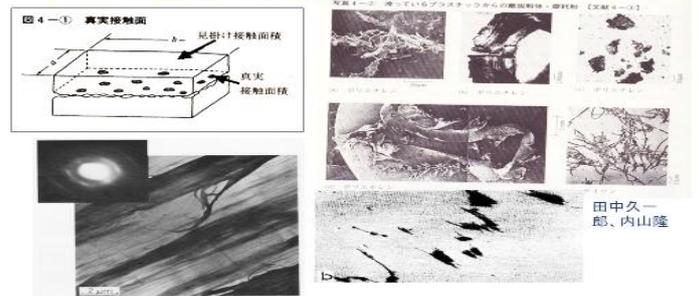
力の作用に影響因子、こく多いが並列

ポリマー分解は熱、光、放射線、薬品、雰囲気、力の作用で分解するとだけ書いてありました。しかし、例えば光でも、光の強さや色によって影響が違うのは勿論のこと、周りの温度や湿度や、また光を当てる時間が長いのか短いのか繰り返すのかでも、化学作用は違ってきます。熱の作用でも、ポリマー製品の体積、前の温度、熱を加える時間、雰囲気、風の当たり方などで

分解のし方は変わります。

・ 材料変化は、綿密な計画で多面的に調査された結果を集めないと、実際の場合に合わないことが多いのです。これらの作用の中で、特に力の作用は複雑で予測しがたく、しかも熱や光よりも過酷な反応をします。力の作用でも擦る力が特別に放出が多いので、擦る時の空気汚染を話します

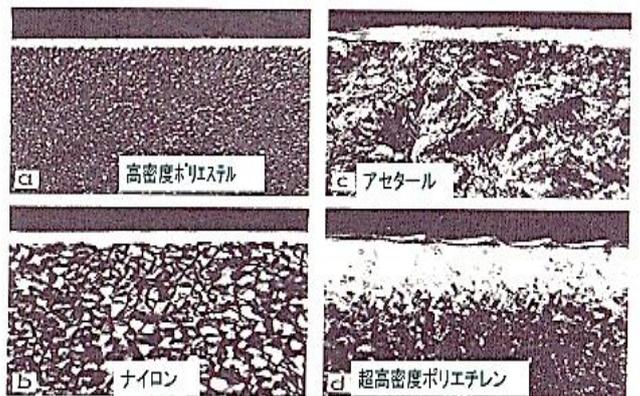
摩擦すると粉塵もVOCも出る



実際に擦ったものはどうなっているか顕微鏡で見ましょう。摩擦面で、実際に相手と擦れているのは、面全体でなくて表面のザラザラした出っ張りの所だけなので、そこには作用する力が集中していて、その部分にかかる力で小さく千切れ落ちて、空気を汚す粉塵にもなります。この写真のように、粉塵の形は、プラスチックの種類と摩擦する条件でいろいろになります。これはポリエチレンの4つの場合とナイロンおよびテフロンです。テフロンは、ポリマー分子の塊がほどこかれて、糸を並べたように引き延ばされているものもあります。ほどこかれた長い糸のような分子が、切れ切れになっている場合もあります。

熱も出る 田中久一、内山隆

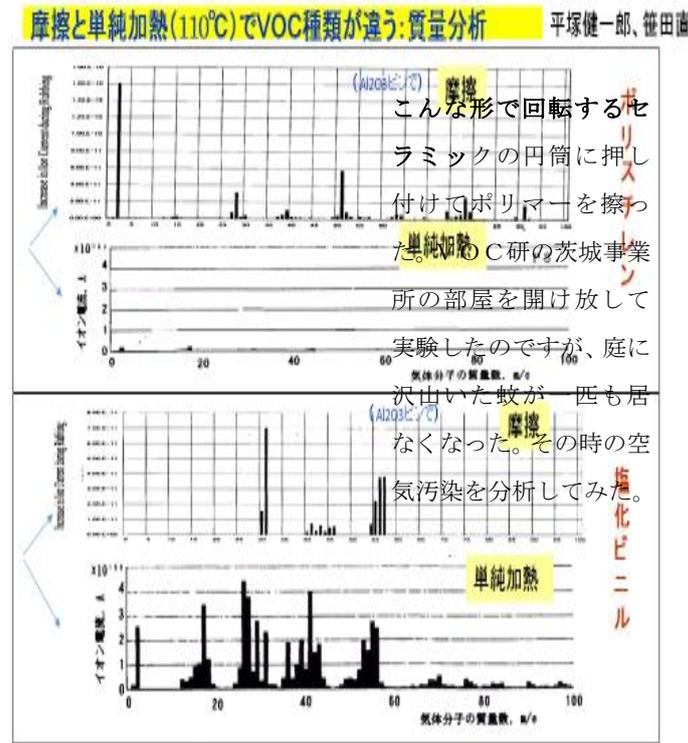
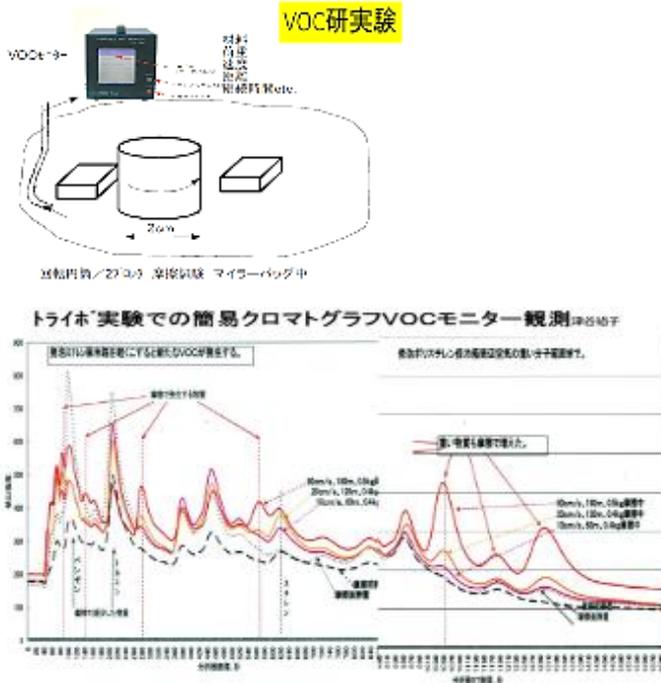
写真4-1 ① 摩擦で溶けたプラスチック表面層 (偏光)



擦ったポリマーを横から見ると、表面の所だけ熱くなってポリマーが溶けて、ポリマーの塊の微細構造が壊

れているのがこの白い層の厚さで分かります。いろいろなプラスチックを摩擦して、その断面を偏光顕微鏡で見た所です。白く見えるように、数ミクロンの厚さでプラスチックの結晶構造が溶けています。目には見えないごく薄い所ですが、このような熱によってもプラスチックの分子は分解や化学反応が起きて、空気を汚すVOCを発生させます。(金沢大、田中久一郎他)

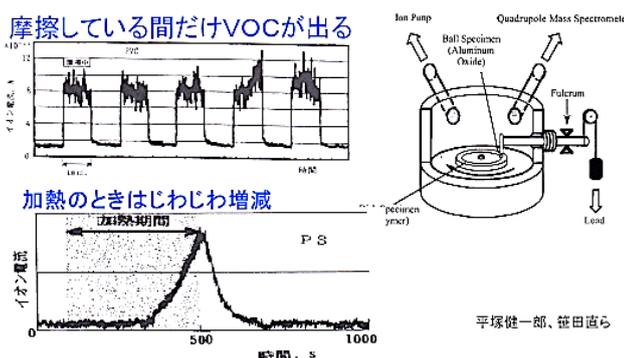
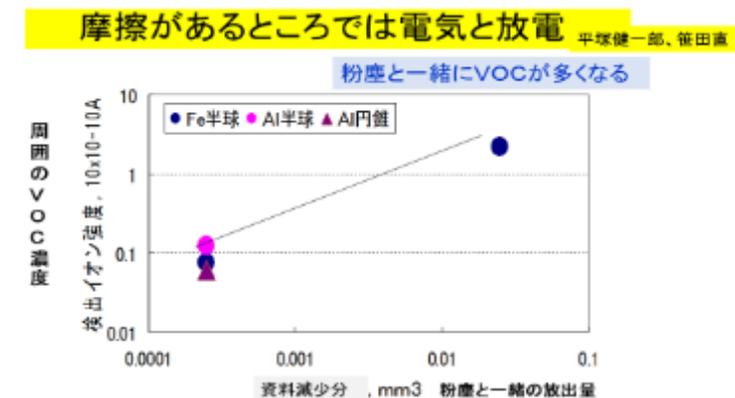
汚染化合物を分解させたイオンの種類と強さで分析した研究もあります。上のグラフのように擦ったり止めたりすると擦っている時間だけ急にイオンが出ていました。加熱した場合は下のグラフのように、加熱をやめてもじわじわとへりました。



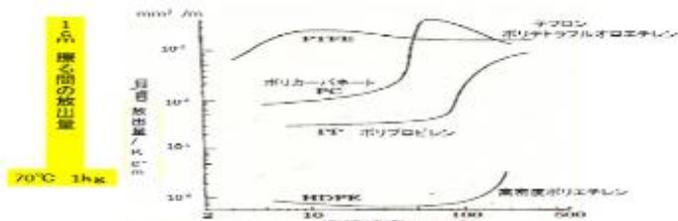
クロマト型簡易モニターという装置で、汚染化合物の種類と濃度を調べてみました。グラフの左から右に分析し始めてからの時間につれて描いていくのです。ある時間たつと上に動いて山を描き、その時間で何か化合物を検出したこと示します。山の高さは濃度、山がある時間は化合物の種類を推定します。

イオンの種類と量を調べても、摩擦した時と加熱のときではその種類がちがいます。ポリスチレンの場合と塩ビの場合ですが、それぞれ上の段が擦った時、下の段が加熱の時です。ポリスチレンでは、擦った時には色々なイオンが出て、加熱の時にはイオンがほとんど出ません。塩ビでは、擦った時にイオンが出ますが、加熱でも、摩擦の時とは違ったいろいろなイオンが出ました。蒸発しやすい化合物が混じっていたのでしょう。このことから、擦った時にイオンが出るのは、温度が上がったためではないことが推定できます。

材料は発泡ポリエチレンです。置いただけでも、黒い点線のように幾つかの山があり、摩擦すると、赤い線のようなやまに変わりました。速さや押し付け方を強くすると、高濃度で種類も増えました。(VOC研、森上展安他)

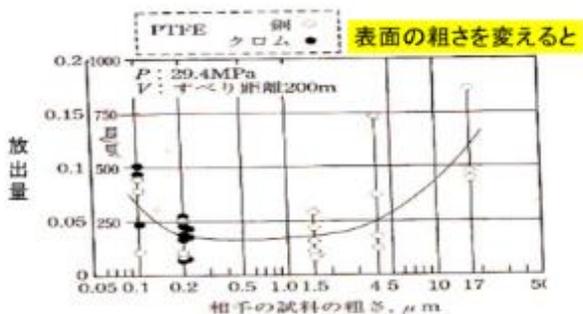


擦る時には粉塵も出るのです。いろいろな条件で擦った時に、発生した気体のイオンの合計濃度と粉塵と気体として固体試料から失われた重さは比例していました。(千葉工大、平塚健二)

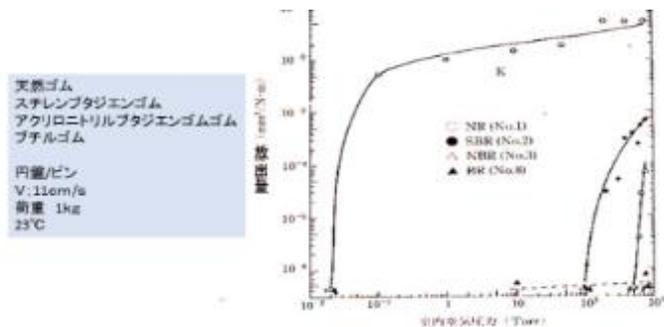


では、擦らせた減少量、つまり放出量が条件でどうなるかを調べてみました。一定の力で押し付けて、一定の距離走る間の放出量は、いつも同じに思われますが、擦る動きの速さを変えると、ポリマーの種類によって変わりました。

- ・上から、ポリ4フッ化エチレン、ポリカーボネート、ポリプロピレン、高密度ポリエチレンです。
- ・大体の傾向は、それぞれにある限度の速度までは、減り方はほぼ変わらないで、速度がある限度を超えると、減り方が急に増えて、べつの一定の減り方に移り変わるように見えます。この移り変わりのところで、材料の表面の性質が変わります。(産総研、渡部眞)



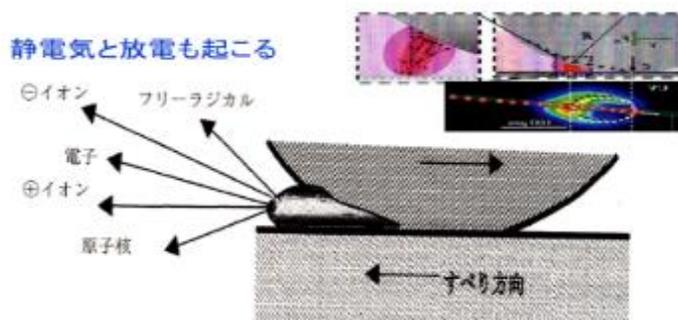
相手面が、ざらざらと粗くなると放出量が増えますが、滑らか過ぎてもべったりとくっつくのでかえって放出量が増えます。



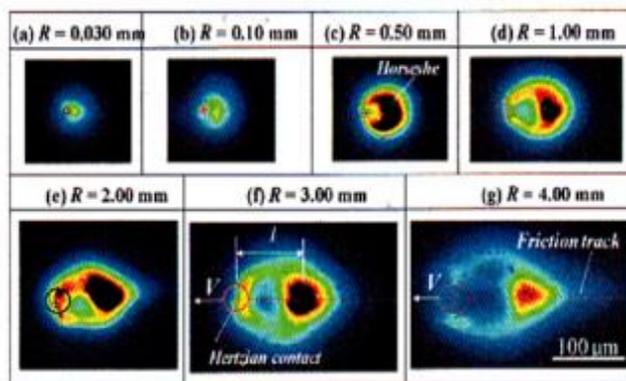
これはゴムの例ですが、雰囲気によっても放出量が変わります。

周りの空気が薄くなると、放出量が急激に減ります。

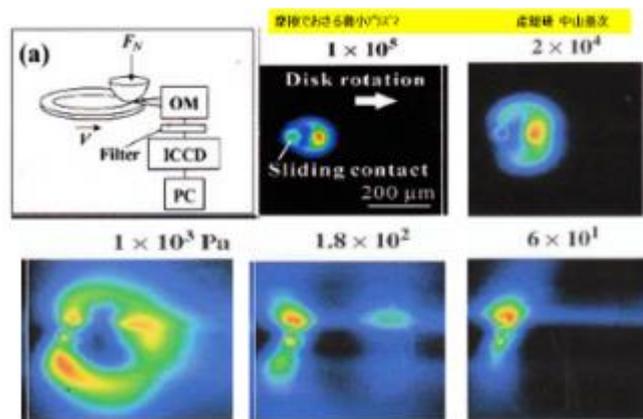
酸化による変質が関与しているのでしょう。(金沢大学、内山吉隆ほか)



擦ると表面から電子が飛び出して、静電気が起きます。その時に、調べてみると、イオンも飛び出しています。原子核も出ています。・化学反応が強いいろいろなフリーラジカルも出ています。この状態は、空中の原子が原子核と電子にまで分解されているプラズマと言われるものになっているものです。

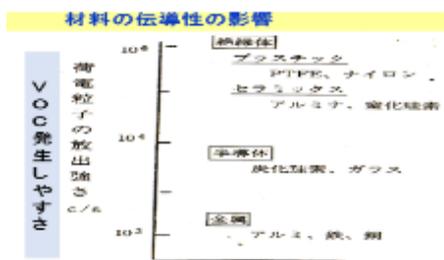


光っているところの大きさは、外の条件が一定ならば、ピンが平らなほど広がっていました。・擦っている相手との隙間の高さがある一定の範囲で光っているようでした

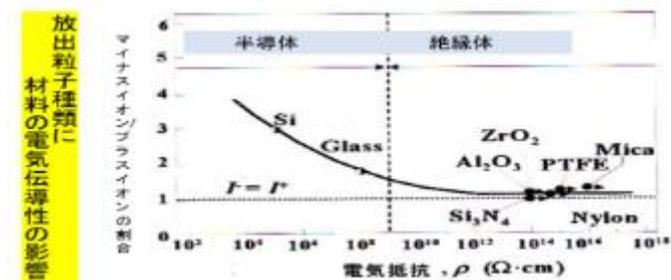


周りの空気によって光っているところの大きさは非常に変わりました。光るところの大きさは、普通の大

気中より少し薄い大気の方が大きくなって、それ以上空気が薄くなるとまた小さくなり、ほとんどないくらいにまでなります。富士山の上では大きくなるのですね。



摩擦で起こる電子やイオンの強さは、材料の電気抵抗の大きさによる。プラスチックでは、金属の1万倍も強い位の放出が測定された。

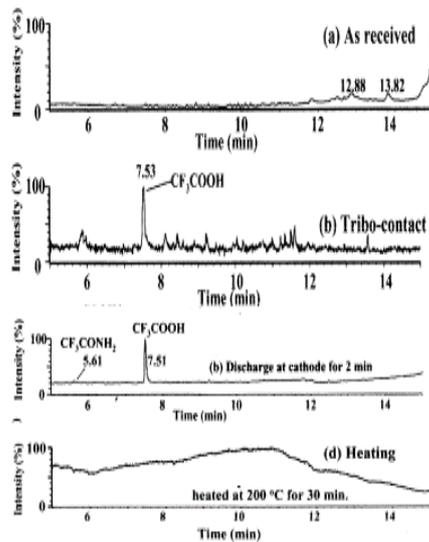


材料の種類によって、発生している粒子の様子も変わります。イオンの内、プラスイオンと、マイナスイオンの割合は変わりました。

シリコンなど半導体ではマイナスイオンの方がプラスイオンより4倍も多くなっていましたが、電気を通さないプラスチックのナイロンやテフロンではマイナスイオンとプラスイオンは同じ割合です。

摩擦している周りの空気を溜めて、精密なクロマトグラフで分析してみました。

HOCH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>O(CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>(CF<sub>2</sub>O)<sub>m</sub>CF<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH の摩擦周辺空気のGC-MS 中山



a. 置いたまま。

b. 擦った時

c. 放電、

d. 加熱  
200℃、30分

下の段から、温めた時と放電の時、擦った時、何もしていない時のものです。鉛筆で各程度の押し付けと動かす速さで擦ったのですから、着物を着て動くときの擦り方ぐらいでしょう。a. のように、そのままでは何もありません。b. の擦った場合には数え切れない多種類の化合物が記録されました。この放電した場合は、大気中酸素との反応物と少量の窒素との反応物があるだけでした。D. 加熱した場合は特定化合物を示すピークは見られませんでした。(産総研、中山景次他1名)

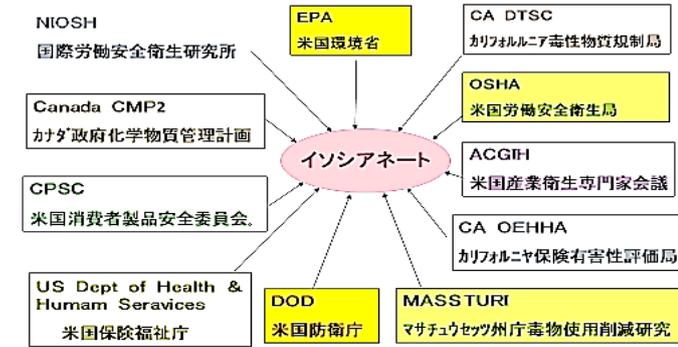
以上述べたように、ポリマーは擦っていると空気を汚染しますが、いつ、何が、どれだけ放出されるか、放出化合物の種類と量は擦り方によって非常に変わります。ポリマーからどんなものがどれだけ出るか、ちょっとやそっとの実験体験で分かると思ったら大違いです。(完)



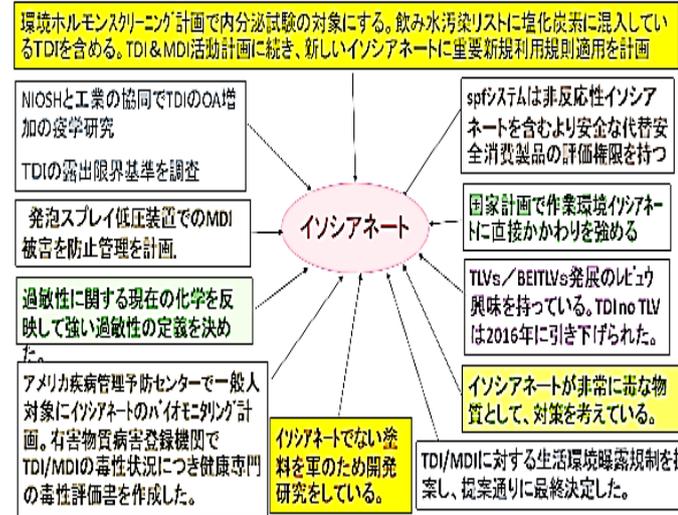
イロン台では 80℃でも調べました。どの製品も、40℃の方が高濃度でした。28℃ではなかったピロリルイソシアネートは 40℃では放出されました。28℃でのほとんどの製品からのイソシアン酸と接着剤からのフェニルイソシアネート、28℃以上のイロン台とジェルネイル、床材、壁紙からのプロピルイソシアネートの 3 種でした。

これら 3 種はイソシアネート基-NCO が 1 個のイソシアネートなので、ポリウレタン原料ではなく、ポリウレタン原料になり分析対象とした 2 個の-NCO 基を持つイソシアネートは検出されませんでした。

この分析結果から、ポリウレタン製品は、作られた後でポリウレタンが分解した成分として、揮発しやすい種類のイソシアネートも発生することが確認できました。



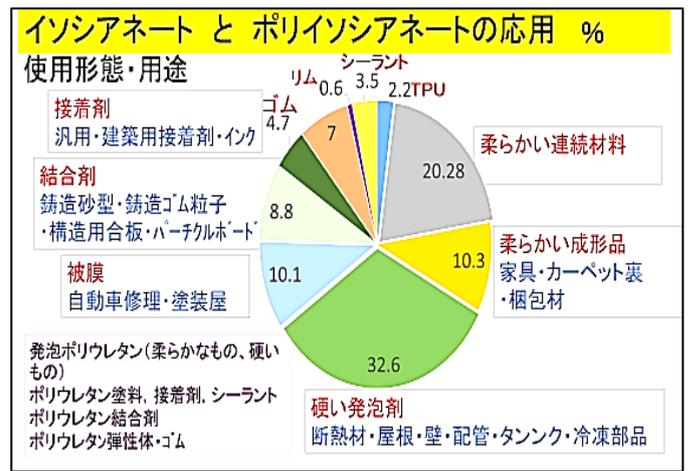
一方、職場環境と健康の影響は疫学的に確かめられやすいのですが、米国では、イソシアネートの健康被害者が後を絶たないので、こんなにも多くの公的ないろいろな機関がイソシアネート対策に取り組んでいます。日本での取組は報じられていません。それぞれの組織は、各自で独自のやり方で取り組んでいます。



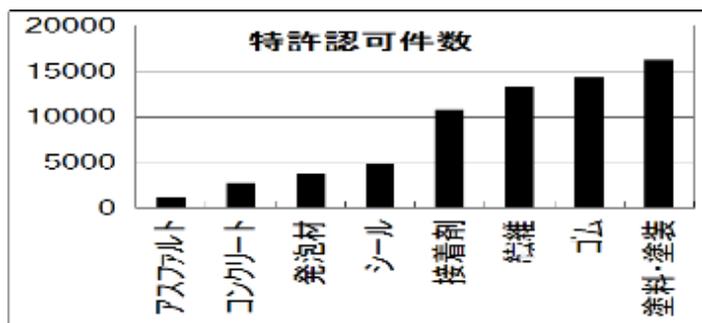
この図は、イソシアネート対策に取り組んでいるアメリカの組織です。北米の取り組みだけですが、こんなにいろいろな公的機関が、いろいろな観点でイソシアネートの健康被害を防ごうと躍起になって対策に努力しています。政府機関の環境局・労働安全衛生局・保健福祉局・労働安全衛生研究所・各州の役所消費者安全委員会・防衛庁をはじめ、産業界の衛生専門家会議等も率先して対策を強めています。カナダについて1つだけ書いてありますが、カナダが1つだからと言ってイソシアネート対策に後れを取っているわけではありません。カナダでは、揮発し難いMDIさえも、その毒性情報によって国内では製造されていない。わざわざ輸入されているのでその取扱い規制をしているということです。ヨーロッパとオーストラリアでは、米国より先にイソシアネート対策に懸命に取り組み、分析方法に全種イソシアネート基合計濃度での分析評価で規制しています。

それぞれが取り組んでいるイソシアネート対策は、単に労働環境規制値を検討するというような通り一遍の方法でなく、非常に毒なものと考えて、地域生活環境の規制も始まっています。強い過敏性の定義をきめたところもあります。毒性が弱いものに変えていくことを指導して、既にイソシアネートを使わなくても優れた性能の製品を開発した例も出ています。

国家的なイソシアネート対策は、欧米だけでなく、東南アジアの国でも、欧米に準じた分析技術の採用や、流通日用製品の分析による汚染抑制など、日本より進んでいます。日本は何もしていない。分析法も持たないで、調べようもないのに環境にある筈はないと高をくくっている危険な国です。



イソシアネートとイソシアネートポリマーは、このように 様々な形で、幅広く用途が広がっています。ポリウレタン以外のポリマー材料にさえ、イソシアネートが含まれています。近頃の身のまわりには、イソシアネートが関係しない製品の方が少ないぐらいです。ですから、工場に限らず、日常生活の中に、また、廃棄された後の廃棄物処理場でイソシアネート空気汚染とそれによる健康被害が広がっているのです。



日本の公開特許で平成5年から23年までの出願を調べると、用途はごく多方面で合計6万件以上も新規の特許がありました。

接着剤、繊維、塗料、ゴムの件数が多かったのですが、従来はポリマーを利用しなかった無機系材料にまでイソシアネートを混入して工事を簡便にしています。しかし耐久性は低下して修理回数が多くなります。

それぞれの製品種類のうちどんな割合でイソシアネートまたはポリウレタンを利用しているか調べると、5割に達する製品種類が少なくありませんでした。

### 洗濯機で柔軟剤使い干した布の繊維 x1000 ライオンソフランアロマリッチ



外で干した布に付着している香料のマイクロカプセル。 左の布を洗った後のマイクロカプセル

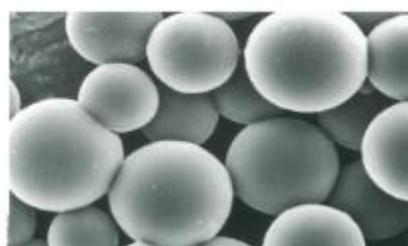
この頃、多くの消費者とその周辺の市民が著しい被害を訴え始めた製品に香料付きの柔軟剤があります。被害者は、香りが苦しい、香りを薄くしてくれ、香りのない製品にしてくれ、香りが毒だ、と言っています。調べてみると、香りが長く続くことをセールスポイントにしてあり、香料を長持ちさせる製造方法としてイソシアネート利用のマイクロカプセルやシクロデキストリン・イソシアネートポリマー徐放剤を利用して

いることが文献資料と輸入した直読式分析器 (N I O S HやA I H c eで推薦のハネウェル社新製品)での検査で確認されました。消臭ジェルにもイソシアネートを基剤に使っているとの文献がありました。 マイクロカプセルや包接剤などの徐放技術は一般にはイソシアネートでなくても作成できますが、柔軟剤のように洗濯機での使用中や乾燥や着用で落ちては効果がありませんから、強く接着する性質もあるように、イソシアネートが便利なのでしょう。

植物成長促進剤にも、マイクロカプセルで効率を高める特許が出ています。製品無害化にイソシアネート以外のポリマー原料を使用する特許製品とイソシアネートで作成したマイクロカプセルおよびイソシアネートを含むであろう一般市販製品で苗の生育を較べた実験結果で、イソシアネートを含まない特許製品使用および何も使用しない場合には苗は故障なく育ちましたが、イソシアネートで試作したマイクロカプセル入りの成長促進剤および市販成長量促進剤を使用した場合には苗の生育異常や奇形が多発したことが示されています。

柔軟剤香料や植物成長促進農薬に限らず、目的成分の効果を持続させるために、イソシアネートを利用した徐放技術は最先端の製品開発技術として、広範な種類の製品に流行しています。

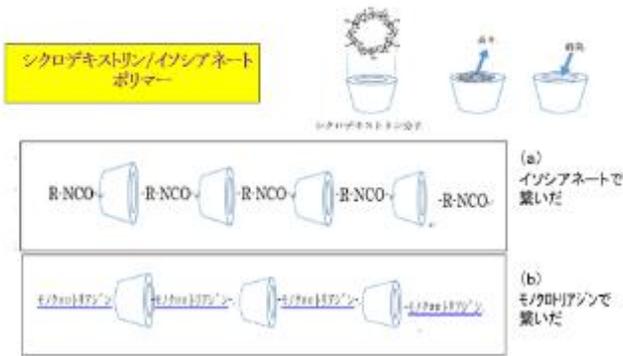
林業用害虫の防除用乳剤の生物降下・安全性・とりあつかいやすさなどを改良したマイクロカプセル化製剤です。散布前はこのような形です。散布を初めて紫外線を浴びたり、虫が触ったりすると劣化して破れて中から農薬が出てきて、長い間効果が続きます。



カプセルが劣化する時に発生する空気汚染は調べていません。劣化中の動物影響試験もしていません。中の農薬から予期されない大勢の健康被害があつて農薬を調査しましたがカプセル剤は調べず、うやむやな調査結果でした。 2008年・出雲市

実際、農薬にも長持ち効果のために同じようなイソシアネートのマイクロカプセルが製品化されていました。このマイクロカプセルに入れたカーバメイト系農薬散布が始まった時に、出雲市で2700人ばかりの目の被害が出ましたが、カーバメイトの症状には眼への刺激はないということで、うやむやになりました。目の刺激症状は紛れもなく、イソシアネートの症状ですけれど、調査した委員たちはイソシアネートを疑ってもみませんでした。知らないというのは怖いことで

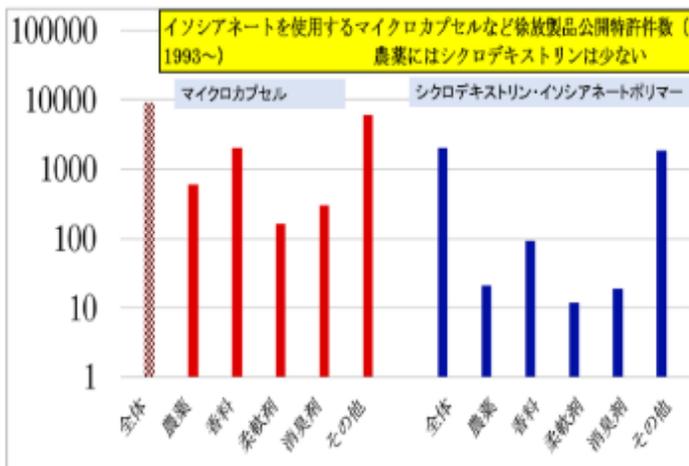
す。



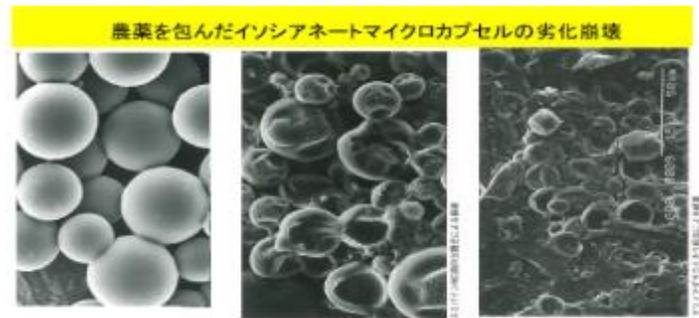
文献3：参考技術集行本・シクロデキストリンCMC出版、シクロデキストリンの応用技術、2008。

有効成分を長持ちのために包み込む方法はマイクロカプセルだけでなく、いろいろあります。2000年代に入ってから流行り始めたこんなものもあります。

トウモロコシ澱粉というすり鉢のような形の大きな分子があって、その穴の中に吸い込ませるのです。有効成分はこの穴に入ったり出たりして長持ちするのです。このすり鉢型の分子は1ミリの百万分に1ぐらいの大きさなので、扱うには細かすぎるので、イソシアネートその他適当なつなぎの有機物分子で繋がります。こうして繋がれて超微粉になった分子をシクロデキストリンポリマーと言い、イソシアネートで結んだものは、シクロデキストリン・イソシアネートポリマーと呼びます。



1993年以後の日本の特許出願では、香料や柔軟剤、消臭剤、農薬その他に、イソシアネートマイクロカプセルを利用するものや、シクロデキストリンイソシアネートポリマーがこのような件数ありました。シクロデキストリンポリマーは、マイクロカプセルより少なく、また香料に特に多く使われています。



この農薬のカタログによると、マイクロカプセルのポリウレタンは、太陽光に当たることで真ん中の写真のように崩れます。虫が歩いて右の写真のように崩れます。崩れる時にポリウレタンは劣化し蒸発しやすいイソシアネートに分解します。

### ポリウレタンの劣化

ポリウレタンコーティングされた合成皮革ジャケット

ポリウレタンは、イソシアネートとアルコールやアミンで長く結合した化合物の結晶

衣服でポリウレタンを使う目的

- 伸縮性 → ストレッチ加工糸
- 素材を張り合わせる → 接着樹脂
- 生地をコーティング → コーティング加工糸
- 革製品に似せる → 合成皮革や人工皮革

生活するうえで避けられない環境

- 体露
- 湿度中の水分
- 大気ガス
- 熱・紫外線
- 摩擦

運動の力作用

経時劣化

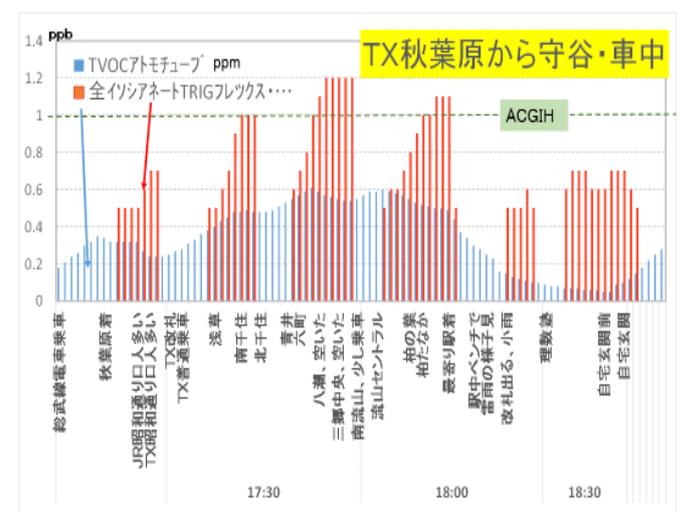
ポリウレタンは

- 体脂や空気中の水分
- 大気ガス
- 熱、紫外線
- 運動の力作用

などの影響で

結合部が少しずつ分解して、イソシアネートを放散しながら、劣化する

ポリウレタンは製品中で悪くなり易いものです。防水加工した衣類や、ポリウレタンを混ぜたデニムは、2~3年で白い粒粒が出来るなど悪くなります。



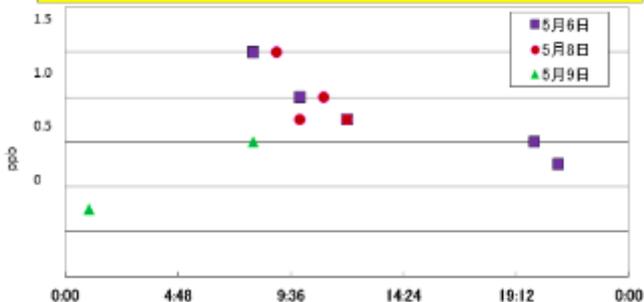
これは、東京近郊の電車の中で計った時の記録で、赤い棒はイソシアネートの濃度 ppb です。青い棒は、揮発性有機化合物の合計濃度 ppm です。電車の中でもあるのです。柔軟剤がにおう住宅団地では、TVO

Cは低いけれどもイソシアネートはあるのです。

イソシアネートの作業環境管理濃度は、アメリカ職業安全衛生協会ACGIHで0.001ppm、すなわち1ppbと決められましたから、居住環境というのは、作業環境の規制値をすら超えることもあり、そこから中にあり、しかし、実用的な測定器が日本にはほとんど輸入されていないから、知らぬが仏で、臭いでわかる香料に伴う場合に、香料が苦しい・香料止めてくれ、という人が続出しているのです。

香料のリモネンやピネンも名指して禁止してくれというけれども、それらはミカンや木の香りで毒性がずっと小さく、ミカン売るな、林と森をなくせ、と同様なことを言っても解決されるはずなく、本当の主な原因の強毒性イソシアネートが匂わずに隠れていることに気づかなくてはならないのです。

環境で検出 適切な分析技術の欠乏  
輸入第1号の毒性ガス即時分析器 SPM-Flex と ケムキー-TLD



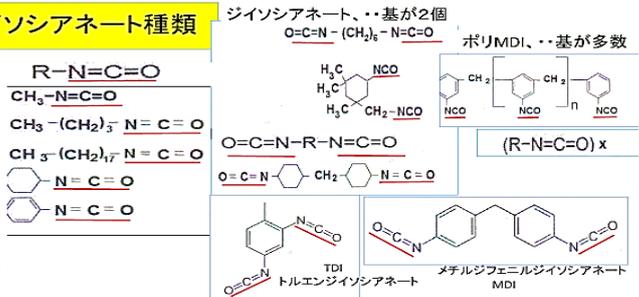
恐るべきことに、イソシアネートで包んで長持ちさせる技術は爆発的に用途が増えてきました。昨年田植えシーズンにはじめて、室内には普段ないイソシアネートのかってない濃度が表示され続きました。

今年は、この測定結果のように、早朝の農作業時間に去年より高濃度のイソシアネートが記録されました。周辺を田圃で囲まれた高台の住宅地の窓辺です。農薬を効果的に長持ちさせたいと、イソシアネートを利用したポリマーで加工していることを知りました。昨年あたりから、トウモロコシ澱粉分子をイソシアネートで繋いだミクロン程度の超微粉に農薬を詰めて仕上げる新技術で作り始めたので、広範囲に、長期間、飛んで来るようになったのです。

同じ技術は、柔軟材にも、消臭剤にも、香り付きのトイレ用品にも繊維加工にも、身の回りの日用品に広く、使われています

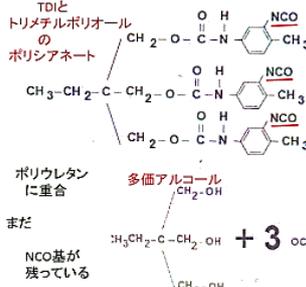
### イソシアネート種類

モノイソシアネート  
ジイソシアネート  
ポリイソシアネート  
...基が1個  
...基が2個  
...基が多数

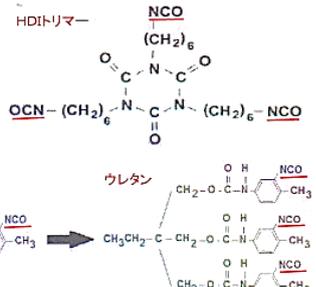


### ポリイソシアネート

...基が3個以上



### イソシアネートオリゴマー



図で見ると、イソシアネートはいろいろな種類のものが出来ます。イソシアネートの性質を表す-NCOが、1個ずつの窒素と炭素と酸素がまとまったグループが炭化水素Rにつけば何でもイソシアネートになります。-NCOが1つだけ付いたモノイソシアネート類もいろいろあります。-NCOが2個付いたジイソシアネートもいろいろあります。-NCOが3つ以上つくとポリイソシアネートと呼ばれますが、これもいろいろあります。毒性は-NCOの毒性基のせいなのでそれらは全部毒性が同じです。\*1

\*1: 蛇足ですが、ネオニコチノイドはニコチンと合成出発は共通しても、共通な毒性部分が見つかりません。イソシアネートの場合と違って、分子構造の共通性がない通称に過ぎないから、ニコチンと同様に神経毒性強い筈だという一部の医者の主張は、化学の学会では受け入れられていません。ネオニコチノイドはそれぞれ毒性が違います。

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

イソシアネートのモノマーは、種類によって、液体のものも固体のものもあり、また、熱くなると気体になるものや分解するものがあります。室温では液体のものが多いですが、気温が上がると液体になります。更に熱くなると分解します。固体でも蒸発しないわけではありません。液体でも固体でも飽和蒸気圧の空气中濃度までは蒸発します。

-NCO は、アルコールやアミンを仲立ちにもう一つのイソシアネートと結びついた分子を作ることが出来ます。ひとつしか-NCO を持っていないモノイソシアネートは、他の一つのモノイソシアネートと結びついてしまうと、それ以上はつなぎ手になるところがないのでもう伸びられず、どこまでも伸びて長いイソシアネートポリマーのウレタンになることは出来ません。イソシアネートポリマーのウレタンになれるのは、2個の-NCO を持つジイソシアネートと3個以上を持つポリイソシアネートだけです。これらはイソシアネートの単分子、モノマーと呼びます。モノマーが2個以上100個ぐらいまで、結びついたものをオリゴマーと言います。更に沢山結びつくとポリマーと言います。ポリマーは結びついているモノマーの数がいろいろで、100万個のまでもあり、結びついた数が少ないと液体で、数が多いと固体になります。ポリマーになった分子の形によって物理的な性質が決まるので、硬いもの、液体製品、ゴム製品までいろいろな性質のものが開発出来て便利なのです。

しかし最初に紹介したポリウレタンの日用品からは、モノイソシアネートだけが3種類出ていて、ポリウレタン原料になっていた2個以上の-NCO を持つものは出ていませんでした。ポリウレタンが劣化して小さく千切れ、原料のジイソシアネートまたはポリイソシアネートとは別のモノイソシアネートになったのです。

イ塗装	UV・VV	UV・VV	70L 原液程   7L 固形程
発泡ポリウレタン断熱材スプレー	1.8~2050	301~1200	
接着剤	100		蒸気、加熱すると増える
攪拌・混合・成形・圧延・硬化	大部分		モノマー・蒸気と浮遊粒子付着
発泡ポリウレタン工場熱処理・切断	230		蒸気、切断、高温ワイヤで

ポリウレタンやイソシアネートでの製品は作業によっては、モノマーが蒸気になって空気中にできる場合ばかりでなく、オリゴマーやモノマーとオリゴマーが混じって霧や固体粒子になっていることも多いのです。

米国産業衛生協会AIHcイソシアネートを安全に使う為に講習会パワポから要約:

主な症状: イソシアネート自身には匂いは少なく、匂いの有無では防げない。

- **過敏性と喘息:** 作業者の1~20% (1993~2002論文) 職業喘息原因物質の3つの中の1つ。(他は小麦粉粉塵と木材の粉塵)
  - **呼吸器:** 単回暴露: 普通には24時間以内、咳、喘鳴、呼吸困難。他の物質に過敏反応が数ヶ月続く。3日以上繰り返して遭遇: 喘息悪化。軽い時は鼻と喉の軽い刺激。重いと気管支の強い刺激、胸の締め付け感、呼吸困難。過敏性肺臓炎: 気管支末端と肺胞の灼熱感。さらに暴露: インフルエンザのような、疲労感、関節の痛み、発熱、悪心、咳etc。きわめてひどいレベルの暴露(0.0007ppm以下)でも喘息の引き金に。何か過敏にするものを取り除くと、部分的か完全に回復する
  - **皮膚:** 接触皮膚炎。皮膚接触でも喘息を起こす可能性も。
  - **目:** 熱い感じ、涙、結膜炎
  - **鼻炎:** 鼻の内側構造粘膜の刺激と炎症。鼻が詰まる、鼻水、後ろへの鼻漏。
  - **全身:** 暴露が残る過敏。苛立ち傾向。他の肺に刺激あるどんな物質にも喘息を起こす。永久的な肺障害、死ぬことさえも。普通の所の他のアレルギーにも過敏になる。
- 家でも、モノマーとオリゴマーを吸入、皮膚接触 しないように。イソシアネートを混入して使ったあるほかの化学物質に触れてはいけない。



## さらに進むと

イソシアネート暴露が残っていて過敏になる:

- 苛立ち傾向で、次にごく薄い原因物質によっても喘息を起こる。
- 永久的な肺障害、死ぬことさえも

イソシアネートでの喘息悪化すると:

- 他の肺に刺激あるどんな物質にも喘息を起こす。
- 皮膚接触でも喘息を起こす可能性も。

他の普通の所のアレルギーにも過敏になる。

May develop bronchial hyper reactivity, contributing to sensitization to other commonplace allergens.

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

2013年のイソシアネートの環境と健康に関する国際会議が行われ、また米国の米国産業衛生協会AIHcでは、2016にイソシアネート安全教育講習会を行いました。

イソシアネートの主な症状は、①匂いは無いので気づかないか共存物質の匂いに気を取られているうちに最大5割もの人が喘息になります。②呼吸器の症状が重大で、インフルエンザのような疲労感、関節痛、悪心、発熱、や胸の締め付け感、呼吸困難も。③皮膚、目、鼻の炎症の他、④中枢神経・全身症状の苛立ち、普通にどこにでもあるアレルギーや肺に刺激があるものすべてに過敏になります。まるで多種化学物質過敏症

ですが、居住環境指針値で 0.00007ppm というごく薄い濃度でも慢性化すると死に至る危険化合物です。場合によっては急性の死亡例も少なくありません。(室内汚染全体の濃度 TVOC の基準は 400ppm)。

イソシアネートは、職業性喘息の主原因の 3 つのうちの一つです。後の二つは小麦と木くずの粉塵です。化学物質としてはイソシアネートだけが突出して喘息になり易いのです。職場の 1%~20%、実に 5 人に 1 人が喘息になったところもありました。主に、呼吸で吸い込みます。皮膚からは少量ですが、蒸発しないものに触っても入り込みます。匂いが無いので、臭うかどうかでは防げません。1 回だけ暴露した時の急性症状は、24 時間以内に咳、ゼイゼイ喉が鳴り、呼吸困難の酸素不足になります。3 か月以上繰り返すと、慢性になって喘息が悪くなります。喘息になる前の軽い時は、先ず、空気の通り道で炎症が起きます。鼻と喉がちょっと刺激された感じ。重い時はもっと中の気管支まで酷い刺激と、胸の締付感と呼吸困難が起きます。

皮膚は、接触皮膚炎が起きます。動物実験では、皮膚からの吸収でも、喘息が起きました。目が熱い感じや、涙がにじんだり、結膜炎になったりします。私は、涙がつつーっと流れて、翌朝涙の通り道に芥子粒ほどの痛い粒が並んで出来ました。鼻の中にも刺激と炎症が起きて、鼻が詰まったり鼻水が出たり、喉の方に鼻が流れたりします。こういう症状は、一緒にある汚染物質によっても影響されて変わります。1 日か 2 日きれいな空気のところでは休むと回復しますが、汚染環境が続くと慢性になります。

イソシアネートの環境汚染が続いて、さらに過敏になった人は、イライラしやすく、普通にあるごく薄い他の物質でも喘息が起るようになり、お終いには治らない肺臓障害になって死ぬこともあります。過敏性肺臓炎にまで進むと、インフルエンザの時のような、疲労感、関節の痛み、発熱、気分悪さ、咳、等が現れます。

イソシアネートでの喘息が悪くなると、肺に刺激があるようなどんな物質にでも過敏になって喘息を起こすようになります。他のアレルギー物質にも過敏になっています。家に帰っても、モノマーやオリゴマーを呼吸器や皮膚から吸収しないように注意しないと いけません。また、イソシアネートを混ぜてある製品

には、決して触れてはなりません。

## 診断と治療、生物学的モニタリング

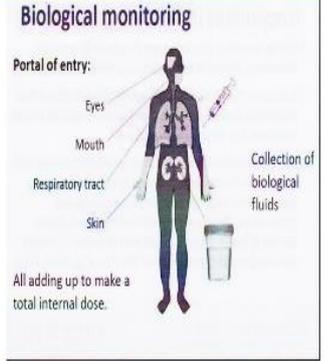
**診断**

質問表、仕事場の情報、  
その他の情報(初期の正確な診断に重要性)

- ▶ 肺機能検査(努力肺活量)
- ▶ 特別な気管支負荷試験  
(標準だが広く可能性がない)

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

・暴露前のベースラインの確認  
・呼吸機能の変化と皮膚疾患の有無  
・頻度  
試験的配器ふるい分けと配器選択  
事故的暴露の後の様子を見る  
仕事復帰



**Biological monitoring**

Portal of entry:

Eyes  
Mouth  
Respiratory tract  
Skin

Collection of biological fluids

All adding up to make a total internal dose.

イソシアネートは匂いがありませんが、有機溶媒に溶かして使えばその匂いがするし香料を包めば香料の匂いがするし、原因物質がわかり難いのです。症状にも有機溶媒や香料のものが加わります。

診断は、仕事の状況、発病前と発病後の様子などをよく聞き、肺機能検査をして、イソシアネートに対応する特別な付加試験をします。肺機能や皮膚などが、以前と比べてどうかなど詳しく調べます。

アレルギーですが、体内で蛋白質と結びついて作用する等と複雑な機序のアレルギーなので、血清反応 IgE では分かることはすくないのです。イソシアネートで一度アレルギーになると、繰り返してアレルギー症状が起きやすくなります。アレルギー反応は、吸収した直後からとか(即時的反応)、数時間してからとか(遅延反応)、直後に症状が出て収まったと思ったら数時間後にまた発症すること(両極反応)もあります。新しいいろいろな検査方法が研究されていますが、まだ確実ではありません。

職場が原因だと休暇で回復するので原因が分かりませんが、地域に原因があるとわかり難いです。

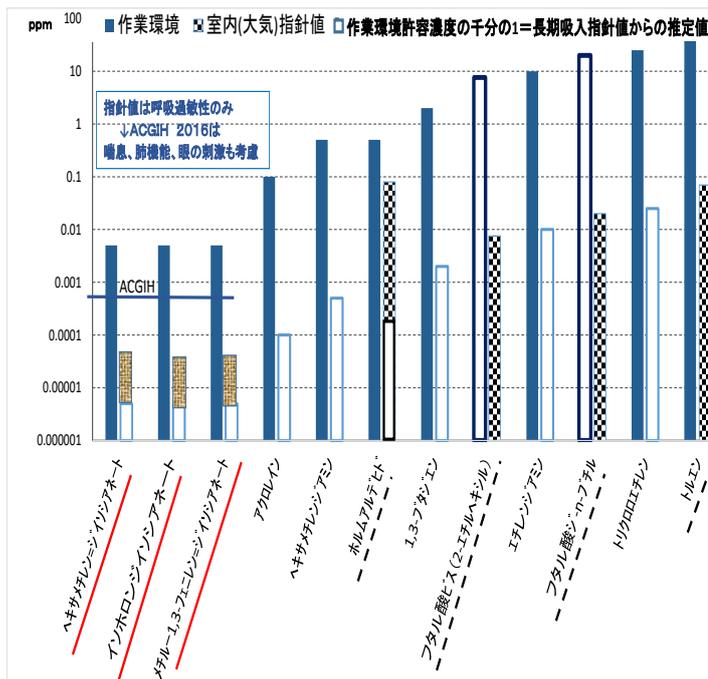
## 汚染原因

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

発生の仕方、空気中での種類や形態が様々変わり、形態によって健康影響も変わります。

イソシアネートを吸い込むことがある作業は、加熱したり、吹き付けたり、掻き混ぜたり、磨いたり、砂をかけたり、等の使い方です。

皮膚に触れる作業は、液体で洗う、型に流し込む、不完全な重合での成型、用具の洗浄、等です。手で触る室内のドアノブや電話機、キーボード、作業着、吹付け塗装した道具や壁、などがイソシアネートで汚されていることもあります。



イソシアネートがどのくらい強い毒物かということ、職場で発症者が始まる週 40 時間の作業中平均の最高許容濃度で較べてみました。 枠だけの白のは、作業環境と室内汚染の平均比率から推定したものです。メチルアルコールの 4 万分の 1、トルエンの 1 万分の 1、フタル酸エステル、ホルムアルデヒドの約百分の 1 です。瞬間にでも濃度が越えると発症するので、濃度が瞬間でも超えてはならない天井値の規制もあります。

(日本では、化学物質過敏症やシックハウスはアレルギーより低い濃度で始まるとされていますが、欧米ではイソシアネートでアレルギーが起る濃度は 0.07ppb と地域環境指針値にしていますが、トルエン (70ppb) やホルムアルデヒド (80ppb) シックハウス指針濃度より 1 万倍も薄くて、日本の化学物質過敏症定義と矛盾しています。)

### 有害濃度、混合物の有害濃度 作業管理濃度で

- 混合物の有害濃度計算式:  
 $1 = (\text{存在濃度} a \div \text{規制濃度} a) + (\text{存在濃度} b \div \text{規制濃度} b) + (\dots) + \dots$
- 実際の場合を計算・塗料や接着剤  
 安全データシートSDS、イソシアネートモノマーが 1%以下ならば記載不要
- トルエンに1%のイソシアネート溶解の時、トルエン濃度がNxで有害: Nxを計算する。  
 ACGIHの作業環境管理濃度・平均濃度TWA:  
 トルエンは 50ppm、イソシアネートは 0.001ppm  
 $1 = (Nx \div 50) + (0.01Nx \div 0.001) = Nx(0.02 + 10)$   
 $Nx = 1 \div 10.02 \approx 0.1$
- トルエンが純粋な時に トルエン濃度(純粋): 50ppm以下に せよ  
 イソシアネート1%溶解の時 トルエン濃度(溶解): 0.1ppm以下に せよ
- 地域環境基準: 一般に 作業環境の1/100 ~ 1/1000  
 イソシアネートが1%溶解の時地域環境は: トルエン濃度: 0.001ppm以下に せよ

幾つかの化合物が一緒にある時に、合計して安全な濃度を計算する式があります。分析値の合計濃度TVOCなんかでは安全かどうかの目安にもなりません。

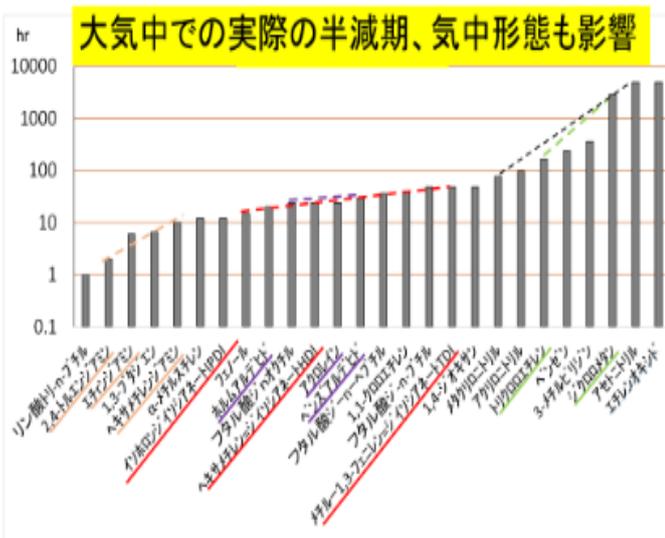
混合空気的安全性目安の計算は、各成分化合物の(測定濃度÷安全基準濃度)の全成分合計が1を超えないこと、と定められています。例としてトルエンに1%のイソシアネートが混じっていると、混じりけのないトルエンならば職場許容濃度で50.0ppm ほぼ安全とされていますが、1%のイソシアネートが混じっていれば、0.1ppm のトルエン濃度まで安全限界が低下します。トルエンやキシレンの濃度だけ調べてとか、TVOCで安全かどうかの判断をすることは出来ないのです。

これは作業環境の管理濃度で計算したのですが、地域環境や室内環境では 2 桁ないし 3 桁低い濃度の 0.001ppm のトルエン濃度が検出されても危険信号と考えられます。交渉や裁判や公調委で空気汚染の有害性を立証する時に、この加算の法則を忘れないようにしましょう。これは世界中で周知の公式で、厚労省のホームページでも説明してあります。

### 加熱はポリウレタンを分解、 空気中イソシアネート発生

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

イソシアネートも 200°C 足らずで分解しますが、ポリウレタンポリマー分子はもっと低い温度でも分解して千切れの短いイソシアネート分子に分かれます。いろいろな長さの、ただしイソシアネート基が1つ以上着いた、様々な違った種類のイソシアネート分子が多数発生します。ポリウレタンと触れている材料によっては、触媒作用で低い温度から分解始めます。



大気中では、どのくらいの間 消えないのでしょうか？ イソシアネートは水と反応しやすく、変質するからすぐ消えてしまうに違いない、心配ないのでは、という化学専門家もいます。

実際の大気中ではどうなのか、環境省が出していた化学物質ファクトシートの、環境中での運命 という項目で調べた半減期をまとめてみました。

イソシアネート類は、アルデヒド類と同じくらいの寿命です。ケトンよりずっと長く大気中に残っているのです。これは、前に示したような大気中での存在の形にも影響されているのかもしれませんが。

環境中のイソシアネートがどのようにあるのかを分析で調べることは、その環境が安全かどうか、どのような対策をとったらよいか、ということを見定めるのに必要です。イソシアネートは、非常に反応しやすいので分析操作中に消えないように工夫が要ります。また非常に薄くても有害ですから、ごく薄いものでも計れなくてはなりません。その上、モノマーばかりかオリゴマーだと、分析結果を確かめるのに必要な純粋な標準試料がありません。オリゴマーの種類も多いので、それぞれを分析することはほとんど不可能です。

そんなイソシアネートの事情から、精密分析でなくて現場で直接分析する方法が、簡単だけれども実際には役に立つ、精密な実験室での分析でなくて良いじゃないかと広く受け入れられるようになりました。最低 0.0004ppm という非常に低濃度まで数字で記録し、それ以下は紙の変色でも表示します。イソシアネートの種類や形態に関係なく、イソシアネート基の全合計濃度 TRIG を計って評価しています。TRIG での作業環境規制は英国、アイルランド、オーストラリア、カリフォルニアでは 0.005ppm、ACGIH では 0.001ppm ですから、簡易分析で計れます。地域環境ではその計測器の数字で示すより 1 ケタ低い 0.00007 ppm が指針値で、そこまで薄い時には数字では正確に示されませんが、試薬テープの着色で存在を確かめることが出来ます。GC-MS 精密分析で TRIG を計る試薬は日本では入手できず、赤外線スペクトル分析では感度不足でイソシアネート汚染の安全を確かめることが出来ません。

簡易分析では、変動する汚染を記録できるメリットもあります。

### リスク評価の重要な部分としての分析方法

<p><b>直接方法 (DRIs): その場分析</b> 現場で瞬間に読み取り、 目的: 変動観察、スクリーニング 方法: ・検出管方法 0.02~2.0ppm 感度不足 ・紙テープ方法 0.0004ppm 感度良 ケムキ-TLD、SPM-Flex等 対象: -NCO全イソシアネートTRIG モノマーもオリゴマーも、蒸気も粒子も ・最近の要請で、広く受け入れられた (DRIs)。 全てのケースで、リアルタイムで読みとれ</p>	<p><b>間接方法: 持ち帰り分析</b> 空気サンプル収集、誘導体化、研究室に 送って後で分析する 目的: 精密定量分析、種類判定 方法 ・クロマトグラフ: 対象: 標準試料ある限られた種類だけ ・赤外分光: 対象: -NCO全イソシアネートTRIG 感度不十分</p>
---	---

カリフォルニア・労働安全衛生部提案:

TRIG TWA: 0.017mg/m<sup>3</sup> (0.00500ppm)、 STEL: 0.07mg/m<sup>3</sup> (0.020ppm)  
英国、アイルランド、オーストラリアで現在適用:  
TRIG TWA: 0.02mg/m<sup>3</sup> (0.00588ppm)、 STEL: 0.07mg/m<sup>3</sup> (0.020ppm)



VOC 研が使用している簡易分析器 4 種類です。上 2 つが、輸入した毒性ガスのテープ式分析器です。

継続測定に使い、柔軟剤や農薬雰囲気からイソシアネートを検出したのも、世界的に定評あるハネウェル社の毒性気体直読分析器の代表的なものです。左上の昨年度購入した新機種は日本で輸入した1号機で、表示最低限界は0.4ppbで1秒ごとの濃度を表示し、記録します。右はその従来型で最低濃度表示は2ppbで、15分おきに表示しテープに反応を記録します。表示検出限界以下の濃度でもテープに記録される呈色反応で有無の記録が見られます。

下右は簡易クロマトグラフで、1時間おきに自動分析記録します。汚染化合物全体の変動を調べるの使います。下左は手のひらサイズのTVOC計で、1秒ごとの濃度が温度と湿度と共にパソコンに送信できます。

それらの4種の分析データはエクセルで解析できます。揮発性有機化合物全体TVOCが少なくても、イソシアネートが危険濃度を超えてあって、体調が悪くなることのあるのを見いだしました。

### 日本の展望

このままでは民族滅亡が近い。放射能は長期影響。

・イソシアネートは今、急性と悪化。新発生源が次々と全地域的被害。

#### 有効な活動方針での対策が急務

・被害者が多く深刻でも、日本ではそれだけで止めた例はない。

・Webでの市民の理解は正確で速くて多い。

・運動方針の基礎に有機化学構造の基礎的啓発を。

・被害者が先に立って、毒性学・モニタリング技術・医学分野、全方位的な連携。

#### 各自が調べる

香料とネオニコがその例：毒性化合物を自分で確かめない。専門家の過ち。

香料は2万種を超え、化学構造に一貫性がなく、毒性はピンキリ。

分析技術も、生物学的検査方法も、総合文献資料さえも、利用が少ない。

#### 分析器・分析試薬の輸入利用急務

イソシアネートはアレルギー毒性で、毎日扱う作業者でも、数年たってから免疫的な反応が現れることも少なくないものです。今既にかかなりの日本人がイソシアネートを含む空気中、それとは知らずに、香り成分だとか単なる農薬だとか言いながら、重症になって働くことも出来ず、理解ある医療も受けられずに苦しんでいます。子供たちの喘息患者も増え続けています。このままでは、日本人は、武力によらずとも間もなく滅亡するでしょう。化学物質を売って儲け、病気になれば医薬品で儲け、医療保険で儲ける対象から逃れるには、私たち市民が、科学的な知識や情報を獲得することが必要なのです。

## 日本の化学物質被害・社会的・技術的対応

- ・塩素系: DDT, BHC・PCB(輸入開始1年後に世界的禁止、情報不足)・ダイオキシン
- ・有機化合物: 環境ホルモン、室内汚染VOC・アルデヒド・メチル水銀・有機ヒ素
- ・薬害: クロロプロマジン(サリドマイド手足欠如)・キノホルム(亜急性脊髄視神経末梢神経症)
- ・自動車排気ガス(NOx・オキシダント・SPM)・煤煙
- ・無機物: HCl・SOx・クロム・CO

現代の有害空気汚染は研究していない。欧米対策状況さえ知らない。

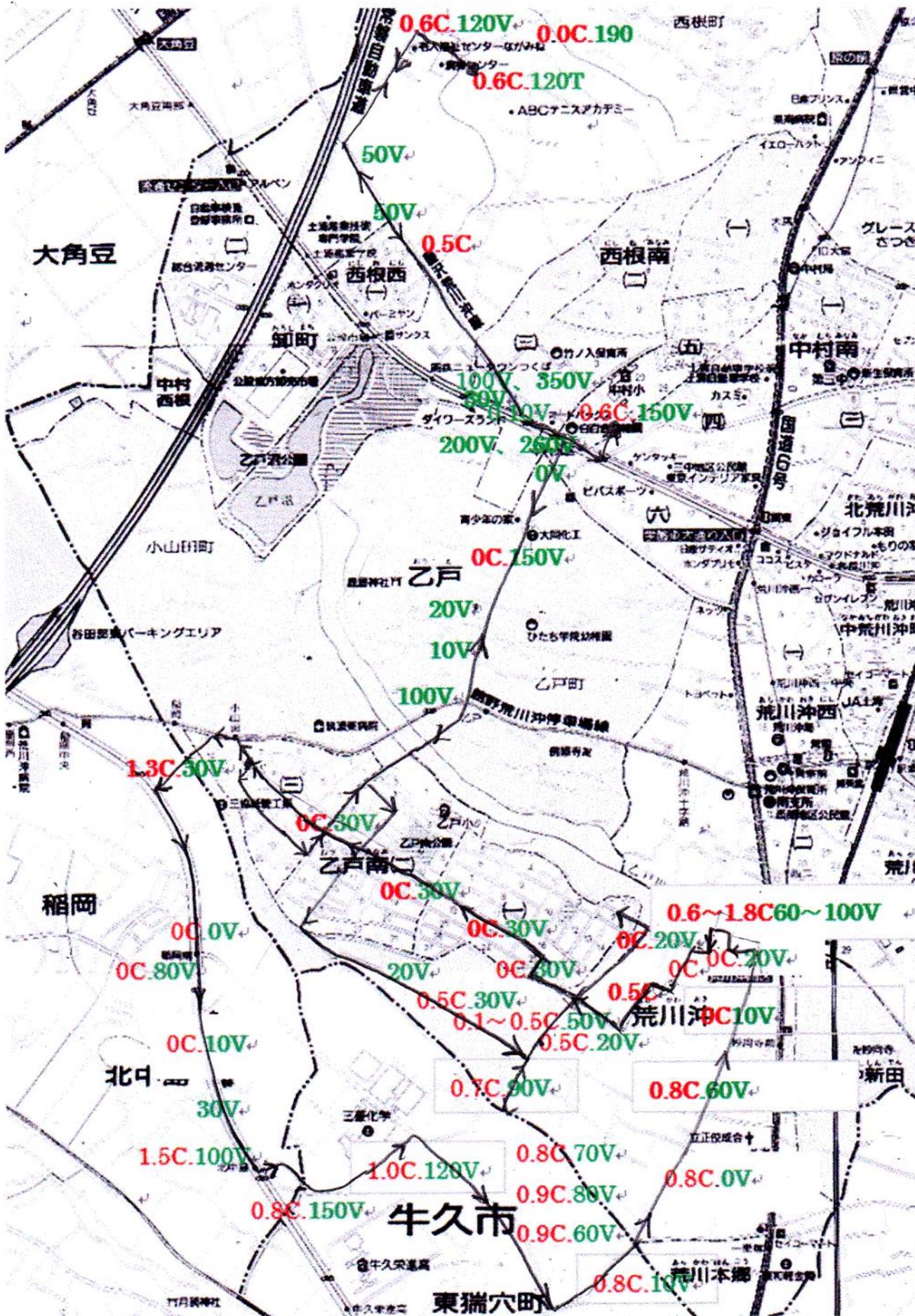
日本では、近年の化学物質被害はこのようでありました。化学物質被害の先進国ですが、未だに、その教訓が生かされず、世界での対策状況にも無関心で、汚染実態調査手段も整えずに、欧米に40年ほど遅れているのに今なお無自覚です。

その例として、PCBの輸入が許可されたのは、世界中で使用禁止が始まる少し前で、世界的な規制が検討されていた最中でした。輸入されてからPCBの多様な有用さで用途が急速に広がり、信越化学では製造工場を建てましたが、そのわずか1年後に世界中での流通禁止となりました。工業会では、PCBを利用して開発したばかりの性能の良い製品が売り出したばかりで販売停止され、代替りの製品に材料を選び出すのに困り果てていました。例えば電車や自動車のブレーキ、コピー用のカーボン紙、生産機械や自動車やパンタグラフの潤滑油などです。1日も欠かすことが出来ないそれらの用途に最高性能であったそれと同等な性能の材料を新しく急に作り出すのは至難のことでした。もしも環境行政と工業行政が他国と同等に、国際的な化学物質有害性管理の情報を把握していたら、日本の工業会はあんなに困った事態にはならなかったでしょう。(完)

### 8章 編集後記

2017年、茨城事業所は前年に引き続いて環境化学物質汚染増加で合計2カ月の事務質閉鎖、実務の西村と津谷ダウン、新たに三谷、高橋、近藤の参加と、東京支部・輝の支援で予定通り3回目の活動報告も発送準備できた。

6章 地域の汚染分布・測定会の結果





2017年11月23日に地域環境のTVOCとイソシアネートの測定会をしました。茨城南部の南北20kmぐらゐのところを、7人が2台の車や徒歩で、11時から16時過ぎまでぐるぐる回りました。測定したイソシアネート濃度を“C”で、TVOC濃度を“V”で、谷をppbにして地図に書き込んでみました。

住民の感覚で苦しいと感じるところは濃度が高く、気持ちよいところは希薄でした。大型トラックが次々走る道路では、化学工場の傍と除草剤散布が多いコンビニの傍以外ではTVOCもイソシアネートも希薄でした。住宅団地の中でも真ん中を突き抜ける広い道路の濃度は低く、住宅が立ち並んだ車もあまり通らない道はいつも柔軟剤が匂い測定の間には臭わなかったのですが高濃度でした。コインランドリーの風の通り道と、小規模な廃棄物処理場周辺、大きなタイヤ修理・販売店の周りも高濃度でした。化学工場からの風が通る畑の中は薄く、森陰や家陰で風が遮られたと事は非常に高濃度でした。体調への影響を血中酸素濃度SPO<sub>2</sub>と脈拍を一人の過敏な人で記録しました。汚染濃度が高く咳が出るところではSPO<sub>2</sub>がかなり乱れました。脈拍数も55から95ぐらゐまで変動しました。

他の地域、電車中、登山などでの測定も実施した結果が測定した会員のブログに掲載してあります。柔軟剤からと思われるイソシアネートが職場環境許容濃度前後まで検出されています。その発生機構を先日のセミナーで話題にしますが、固まった製品になっていても、着たいとして発生するイソシアネートは相当にあるものだと、空気汚染を測定して確認できましたが、みんなの健康への影響の重大さが懸念されます。

1月26日に厚労省にこの測定結果等を持って行って、実際の汚染状況を知らせてくる予定です。詳細が決まりましたらお知らせします。

## 7章 会の動き

当会の奮闘とは逆向きに、VOC汚染による健康被害は激化した。主な原因は新製品の販売競争力を高めるために効力の長持ちを狙った加工技術として、有効成分を包み込む技術が流行し、包摂材料ポリマーにイソシアネートを含むことにある。少数の開発者はこの毒性の強さに気づき、イソシアネートフリー製品を開発している。

この重大な事実は、会員から特許情報で初めて知らされた。それから会の分析と資料調査を始め、驚くほどの汚染の広がりとその濃度に驚き、今号の活動報告の様な動きを続けている。「公害はいつも新しい、教科書はない、被害者だけが先頭だ」という宇井純氏の公害運動論が正しかった。これからも被害現場の声に導かれて、汚染の実態を確かめて、対策の元を作っていこう。

実施している分析などの調査は、①手のひらサイズのTVOC連続測定記録器の紹介・配布。それによる各地での時間(1秒間隔)及び場所による変動観察、②新たに導入した希薄毒性ガス分析器SPM-Flexによるイソシアネートの時間(ほぼ1秒間隔)及び場所による変動と、柔軟剤製品からの発生条件の観察、③従来型毒性ガス分析器ケムキーによる時間変動の記録(15分間隔)による環境汚染の連続観察(建築、道路工事、農薬散布、廃棄物処理、日用品・文具など)、④簡易自動クロマトグラフ3台による3カ所の環境汚染化合物種類の変動(1時間間隔)を分析記録、⑤健康バロメーター(SPO<sub>2</sub>、脈拍)の購入・数人で測定、⑥内外の資料調査(イソシアネート、柔軟剤、農薬、化合物の健康影響、欧米の対策などを主としてWebによる調査)である。

得られた調査結果の発信は、⑦イソシアネート危険性啓発パンフレット暫定版発行、⑧フェースブック、ホームページ掲載、⑨セミナー開催、⑩活動報告ニュースの発行であった。

外部への影響には、⑪厚労省・経産省・環境省等のパブリックコメント応募、⑫地球環境基金助成事業として連絡、⑬化学物質過敏症支援センターニュースに寄稿、⑭VOCによる健康被害者からの相談に対応、⑮柔軟剤に関する日本消費者連盟との連絡・消費者庁との懇談会出席、⑯厚労省への状況説明予定等であった。

特記すべきことは、⑰化学物質中心の遠隔診療システムを内田理事が開設したことである、ツイッター等で知って遠隔地からの柔軟剤被害などの受診があり、イソシアネート原因が確かめられた幾つかの例も得られた。

さんくりにつく 院長 内田義之 ☎03-3924-0101 FAX03-6763-0201