

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 29 年 5 月 16 日現在

機関番号：12601

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2016

課題番号：26550080

研究課題名(和文) 建築・土木分野で使用される合成樹脂からの有害揮発性有機化合物発生実態の解明

研究課題名(英文) Elucidation of the harmful volatile organic compounds from a synthetic resin used in the field of building and engineering works

研究代表者

山室 真澄 (Yamamuro, Masumi)

東京大学・大学院新領域創成科学研究科・教授

研究者番号：80344208

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：ジブチルアミンを誘導体化試薬としイソシアネート群を分析する方法を構築し、イソシアネートを使用する工場付近の屋外大気を測定したところ、ヘキサメチレンジイソシアネートが検出された。ダイヤモンドの微粒子を固定した直径5mmの研磨棒をモータで回転させ、ポリウレタンに押し付けて削り取る実験を行った結果、発生量はわずかだが73番のイオンを確認できた。SafeAir芳香族イソシアネートバッジ(検知限界はTDIで0.6ppb、MDIで0.4ppb)を協力者に合計50送付して日常生活で柔軟剤に遭遇して症状が悪化する状況にバッジを設置してもらったところ、全ての場合においてイソシアネートは検出されなかった。

研究成果の概要(英文)：We built a method to analyze isocyanate group using dibutylamine as derivatization reagent, and measured the outdoor atmosphere near the factory using the isocyanate. Hexamethylene diisocyanate was detected. By turning an abrasion stick of 5mm in diameter which contained fine particles of the diamond with a motor, and having performed scrape off experiment to push it to polyurethane, we detected 73rd ion although the quantity was little. We sent SafeAir aromatic isocyanates badge (the detective limit is TDI in 0.6ppb, MDI 0.4ppb) to 50 cooperators and asked to set it to the situation with the symptom turned worse with a softening agent in everyday life. Isocyanate was not detected in all cases.

研究分野：地球化学

キーワード：イソシアネート ポリウレタン 屋外大気 摩擦 柔軟剤

### 1. 研究開始当初の背景

欧米では合成樹脂起源のイソシアネートによる健康への影響が懸念されており、建築・土木作業現場や塗装現場などでの職業的な曝露だけでなく、合成樹脂を含む製品から発生するイソシアネートによって家庭や学校などで曝露する可能性も研究対象となっている。しかし日常の生活環境で合成樹脂材料からイソシアネートが発生しているのか、またそれらが水圏生態系にどのような影響を与えるかは未解明であった。一方で国内の化学物質過敏症患者からは、シックハウスの原因として周知されている物質の発生源がないのに症状が出るとの訴えが多く、特に柔軟剤によって悪化したとする患者が少なからずいて、その原因物質としてイソシアネートが疑われていた。仮に柔軟剤からイソシアネートが発生しているとすれば、洗濯排水を通じて水圏生態系に悪影響を与える可能性があった。

イソシアネートの分析法は比色法、ガスクロマトグラフィ-質量分析法、高速液体クロマトグラフ法などがあり、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とされる。一方で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だけでなく、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適切な化合物を使用して、安定化した物質として捕集しなければならないが、捕集や定量法は公的に定められていない。

### 2. 研究の目的

本研究では上記の背景を踏まえ、

- (1) イソシアネートを使用している工場周辺の大気中に、検出できる程度のイソシアネートが存在しているか。
  - (2) 合成樹脂の一種であるポリウレタンが大気下で摩擦を受けることで、イソシアネートが発生するか。
  - (3) 化学物質過敏症患者が柔軟剤の香りで体調に異変を感じた際に、イソシアネートが存在しているか。
- を明らかにすることを目的とした。

### 3. 研究の方法

#### (1) 屋外環境でのイソシアネートの検出

屋外でのイソシアネートの濃度を安定して分析するために、ジブチルアミン (DBA) を誘導体化試薬としてイソシアネート群を分析する方法を構築した。10 種混合 DBA-イソシアネート標準溶液 (表 1) および重水素ラベル同標準溶液を使用し、液体クロマトグラフ-タンデム型質量分析計で測定した。混合標準溶液の濃度はイソシアネートにして 1µg/mL である。屋外大気は DBA 含浸カートリッジ型捕集管 (シグマ社製) をポンプに付け、0.2L/min で 50 分間捕集した。

表 1 混合標準溶液の組成

化合物
DBA-イソシアネート (ICA)
DBA-メチルイソシアネート (MIC)
DBA-エチルイソシアネート (EIC)
DBA-プロピルイソシアネート (PIC)
DBA-フェニルイソシアネート (PhI)
2DBA-ヘキサメチレンジイソシアネート (HDI)
2DBA-2,4-トルエンジイソシアネート (TDI)
2DBA-2,6-トルエンジイソシアネート (TDI)
2DBA-イソホロンジイソシアネート (IPDI)
2DBA-4,4'-メチレンジフェニルジイソシアネート (MDI)

捕集管から取り出したフィルターまたは標準溶液に、1.5mL の 2mM 硫酸、メタノール 3mL、トルエン 5.5mL、及びイソシアネートとして 20ng となる内部標準溶液を試験管内で加えた。震とう、ソニケーション後に遠心機にかけ、トルエン層を分取して抽出した。抽出は 2 回行った。抽出溶液のトルエンを窒素気流下でほぼ乾固させた後、アセトニトリル 1mL に転溶し試験溶液とした。

試験溶液の検出は、2µL を液体クロマトグラフ-タンデム型質量分析計 (島津社製 LCMS-8030) に導入し、MRM モードで機器分析を行った。検出下限の算定は、イソシアネート濃度として 0.5ng/mL となる標準溶液を 5 回分析し、各イソシアネートの定量結果について標準偏差の 3 倍を検出下限とした。

#### (2) ポリウレタンの摩擦または加熱によるイソシアネートの発生

直径 10mm、長さ 30mm の市販の円柱状ポリウレタン試料の中心に穴をあけ、一端に 1/8 インチ径のテフロン製チューブを差し込み、発生気体をプロトン移動反応質量分析計 (PTR-MS) に導いた。PTR-MS はヒドロニウムイオンからプロトンを試料に移動させることで気体をイオン化し同定する。このためプロトン親和力が水よりも低い無機化合物やアルカンなどは検出できないが、イオン化に伴うフラグメントの生成が極めて少ないので、発生分子の同定が容易であるメリットを持つ。また差動排気システムが内蔵されているので、大気圧における気体のサンプリングが可能である。さらに、気体が導入チューブ内を通る数秒間程度の時間遅れは発生するが、時系列を崩さずに現象を把握することができる。

ポリウレタンの摩擦は(1)ダイヤモンドの微粒子を固定した直径 5mm の研磨棒をモーターで回転させ、ポリウレタンに押し付けて削り取る、(2)円板に #180 の SiC の研磨紙を貼り付け、ポリウレタンを研磨するように摩擦、の 2 通りの方法で行った。いずれの場合も空气中 25℃、湿度 30% 程度の条件で行った。

荷重ならびに摩擦速度などの摩擦条件は表 2 の通りである。

表 2 摩擦試験ごとの実験条件

相手材	SiC 研磨紙	ダイヤモンド研磨棒
荷重, N	1, 2, 3, 4, 5, 6	6
摩擦速度, mm/s	1.25	150
粗さ	#180	#140
温度, °C	25	25

熱分解実験は、摩擦試験に用いた試料と同じポリウレタンをカッターで数 mm 以下の破片にして、アドバンス理工株式会社製の昇温脱離ガス分析装置 (TDS-M202R) の赤外線ゴールドイメージ炉により毎分 5 のレートで 200 まで温度を上昇させ、その際に発生した気体を四重極型質量分析計で測定した。この際のイオン化電圧は 50eV とした。

(3) 柔軟剤の香りにイソシアネートが含まれる可能性

化学物質過敏症患者と関係のある 7 団体・医療機関に米国製の SafeAir 芳香族イソシアネートバッジ (検知限界は TDI で 0.6ppb、MDI で 0.4ppb) を合計 50 送付し、日常生活で柔軟剤に遭遇して症状が悪化する状況にバッジを設置してもらい、イソシアネートの存在の有無を検討した。

#### 4. 研究成果

(1) 屋外環境でのイソシアネートの検出

本研究の方法での検出限界は表 3 の通りとなった (化合物名は表 1 に記した略称で示している)。

表 3 大気中イソシアネートの検出下限産出値

化合物	検出下限 (ng/m <sup>3</sup> )	7 物質について
ICA	ピーク検出されず	定量限界を定めることができた。この限界値での分析において、屋外大気からヘキサメチレンジイソシアネートが検出されたこと
MIC	2.8	
EIC	3.8	
PIC	7.5	
PhI	4.5	
HDI	3.4	
TDI	2.8	
TDI	1.8	
IPDI	検量線の直線性のみ確認	
MDI	検量線の直線性のみ確認	

ことから、反応性が高いイソシアネートであっても、大気環境で検出できる程度の濃度で存在することが確認された。

(2) ポリウレタンの摩擦または加熱によるイソシアネートの発生

ダイヤモンド研磨棒で摩擦した際のイオンの濃度を図 1 に示した。ここでは比較的多く発生したイオンとして、41, 43, 45, 59 番のみを取り上げた。

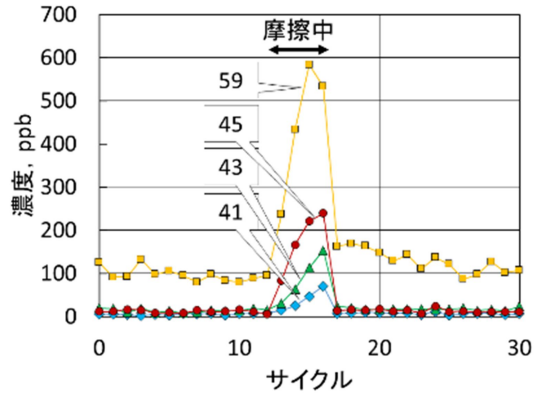


図 1 ポリウレタンをダイヤモンド研磨棒と摩擦させた際の各イオンの濃度の変化

摩擦の開始に伴って発生量は徐々に増えた。摩擦終了間際の二点と摩擦開始前の四点の各々の平均を取り、その差を発生濃度とした 21 番から 200 番までの一覧を図 2 にまとめた。発生量はわずかだが、73 番のイオンを確認できた。それよりも重い質量のイオンの検出は明確ではなかった。

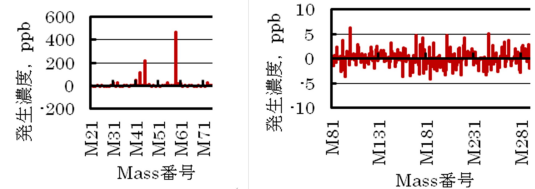


図 2 ポリウレタンをダイヤモンド研磨棒と摩擦させた際のイオンの発生濃度

PTR-MS の特性上、二酸化炭素は検出されないため 45 番のイオンはアセトアルデヒドあるいは酸化エチレン (ともに分子量: 44.05) と推定される。また 41・43 番はそれぞれシクロプロペン (分子量: 40.06)、プロペン (分子量: 42.08) と推定される。59 番はアセトン (分子量: 58.08) の可能性もあるが、73 番をブタナール (分子量: 72.11) とすると、同じくアルデヒド基を持つプロパナール (分子量: 58.08) とも解釈できる。ポリウレタンの材料である二つのイソシアネート基を持つヘキサメチレンジイソシアネート (HDI, 分子量: 168.20)、トルエンジイソシアネート (TDI, 分子量: 174.20)、ジフェニルメタンジイソシアネート (MDI, 分子量: 250.25) などのピークは測定誤差範囲内であった。

SiC 研磨紙で摩擦した際に検出されたイオンの発生濃度を荷重効果として図 3 に示す。この場合も 41, 43, 45, 59 番が検出されたが、ダイヤモンド研磨棒と比較すると全体的に発生量は少なかった。

図 4 に摩擦なしでポリウレタンを加熱した際の加熱最高温度 200 におけるイオン電流値を示す。

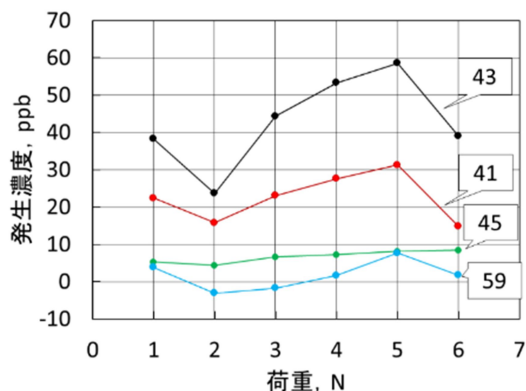


図3 ポリウレタンをSiC研磨紙と摩擦させた際のイオンの発生濃度に対する荷重効果

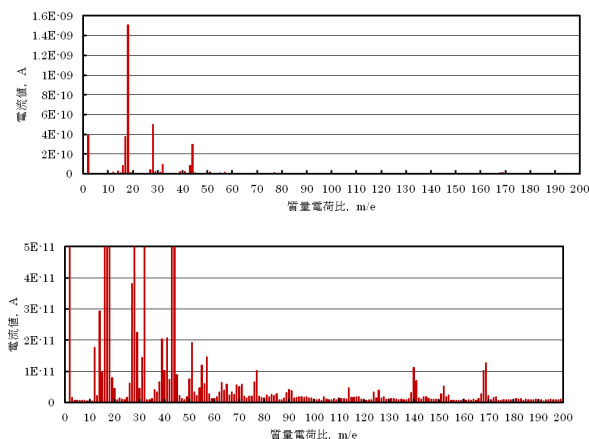


図4 ポリウレタンを摩擦なしで200 に加熱した場合に検出されたイオンの電流値。上：イオン電流の最大値を  $1.6 \times 10^{-9}$  A にした場合。下：イオン電流値の最大値を  $5 \times 10^{-11}$  A にした場合

質量電荷比：2, 18, 28, 32, 44 などが顕著に見られ、これらはそれぞれ水素・水・窒素（一酸化炭素、エチレンなどを含む）・酸素・二酸化炭素（酸化エチレン、アセトアルデヒド、プロパンなどを含む）に対応する。次に多いのが質量電荷比：43 で、質量電荷比：44 のイオンから水素原子が抜けたものがイソシアネート（分子量：43.02）と考えられた。さらに電流値のレンジを下げると、微量ではあるが、質量電荷比：39, 41, 51, 55, 57, 77, 140, 141, 168, 169 などのイオンが検出された。このうち質量電荷比：41, 55, 57, 168, 169 は43と共に HDI 関連と推定された。その理由は、四重極型質量分析計のフラグメントパターンライブラリで HDI を見るとフラグメントの多い順から 41, 56, 43 となっており、これらはそれぞれプロペン由来、メチルイソシアネート由来、プロパン由来のフラグメント、またはイソシアネートに対応する為である。即ち分子量 168 の HDI がイソシアネート基を持ったまま分裂したことで、これらのフラグメントも測定されたと解釈された。

MDI のフラグメントパターンから、質量電荷比：39, 51, 77 などは MDI 由来であると推定した。このうち、77 は MDI を構成しているベンゼン環のフラグメント、質量電荷比：140, 141 はアクリル酸 2-イソシアナトエチル（分子量：141.13）と推定した。

加熱実験において HDI の元の分子とそのフラグメントが検出されたことから、本実験に使用したポリウレタンの構成成分に HDI が含まれていたと言える。さらに、摩擦実験でそのポリウレタンを削ったところ、どちらの摩擦試験においても質量電荷比 41, 43 のイオンが共通して検出されたことから、摩擦によって HDI が分解され、シクロプロペン、プロペンなどの気体が空気中に放出されたと推定された。

イソシアネートにプロトンがつくとその質量電荷比は 44 になるが、44 番はそれほど検出されなかった。この原因として、イソシアネート基が発生してもその活性の高さからすぐに吸着して安定な化合物を作り、イソシアネートとしては測定にかからなかったためと推定される。しかしながら 41, 43 番のイオンが検出されたことで、摩擦によってポリウレタンが分解することの確認は得られたと考える。

本研究において摩擦速度：1.25mm/s という低速度においても分解が認められたことは、摩擦熱によらずとも反応が進むことを意味する。さらには、ダイヤモンド研磨棒を使って摩擦速度を増大させると PTR-MS における 41, 43 番の発生濃度が 100ppb にも達したことから、高負荷条件ではイソシアネート基が高濃度に発生する可能性が示唆された。

また摩擦試験の結果、複数のアルデヒド由来のピークが検出された。ポリエチレンをダイヤモンド研磨棒と摩擦させた場合にはこれらの気体は発生せず、かつ図 4 に示した熱分解でもアルデヒドの存在は顕著ではなかったため、アルデヒド由来のピークはポリウレタンを空気中で摩擦することによって生じたものと推定される。

### (3) 柔軟剤の香りにイソシアネートが含まれる可能性

送付したバッジを回収した結果、症状を感じた環境での全ての場合において、イソシアネートは検出されなかった。また同じバッジを用いて、最も体調不良が訴えられた柔軟剤を通常の洗濯環境条件での様々な段階で用いて測定した結果でも、イソシアネートは検出されなかった。

以上から、現段階では、市販の柔軟剤からイソシアネートが発生している可能性が高いとは言えないと判断した。

## 5. 主な発表論文等

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

山室 真澄 (YAMAMURO, Masumi)

東京大学・大学院新領域創成科学研究科・  
教授

研究者番号：80344208

### (3) 連携研究者

戸野倉 賢一 (TONOKURA, Kenichi)

東京大学・大学院新領域創成科学研究科・  
教授

研究者番号：00260034

平塚 健一 (HIRATSUKA, Kenichi)

千葉工業大学・工学部・教授

研究者番号：30181168

### (4) 研究協力者

横石 英樹 (YOKOISHI, Eiki)