

Fig.1 尿中VOCのクロマトグラム(SIM)-1

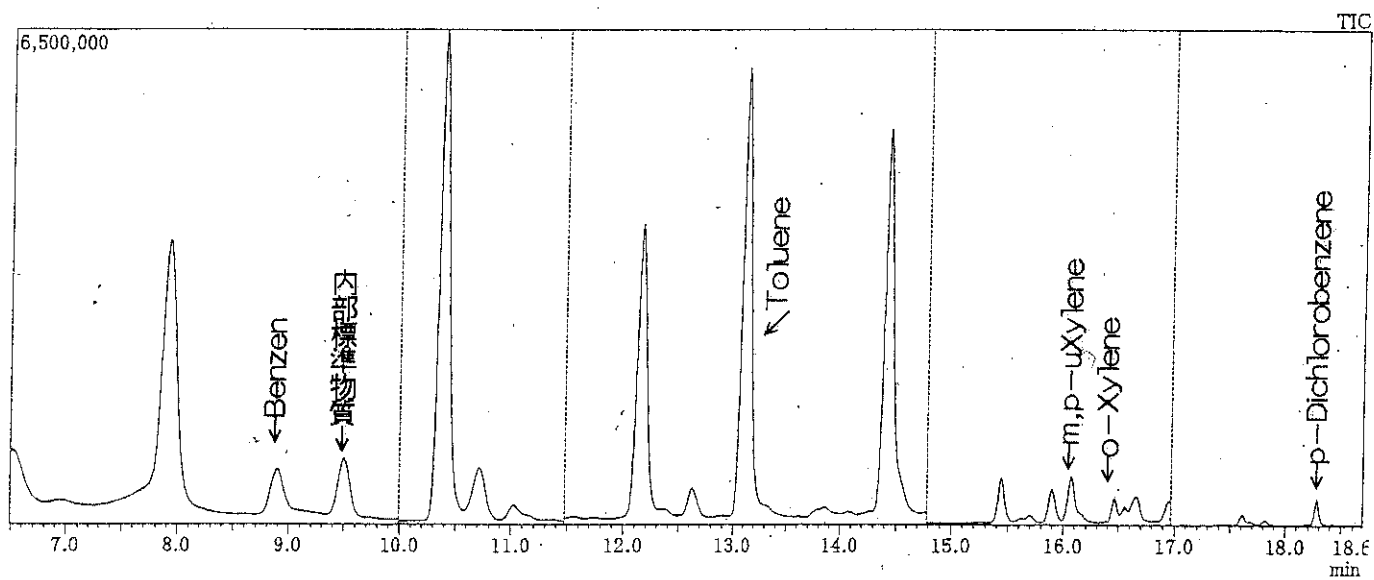


Fig.2 尿中VOCのクロマトグラム(SIM)-2

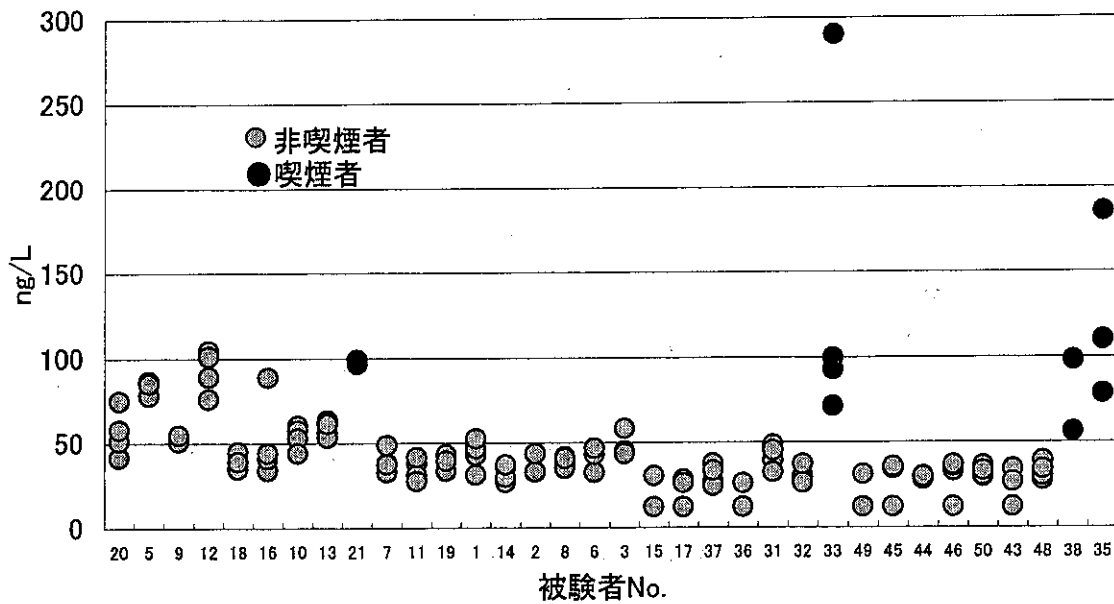


Fig.3 被験者毎の尿中ベンゼン濃度分布

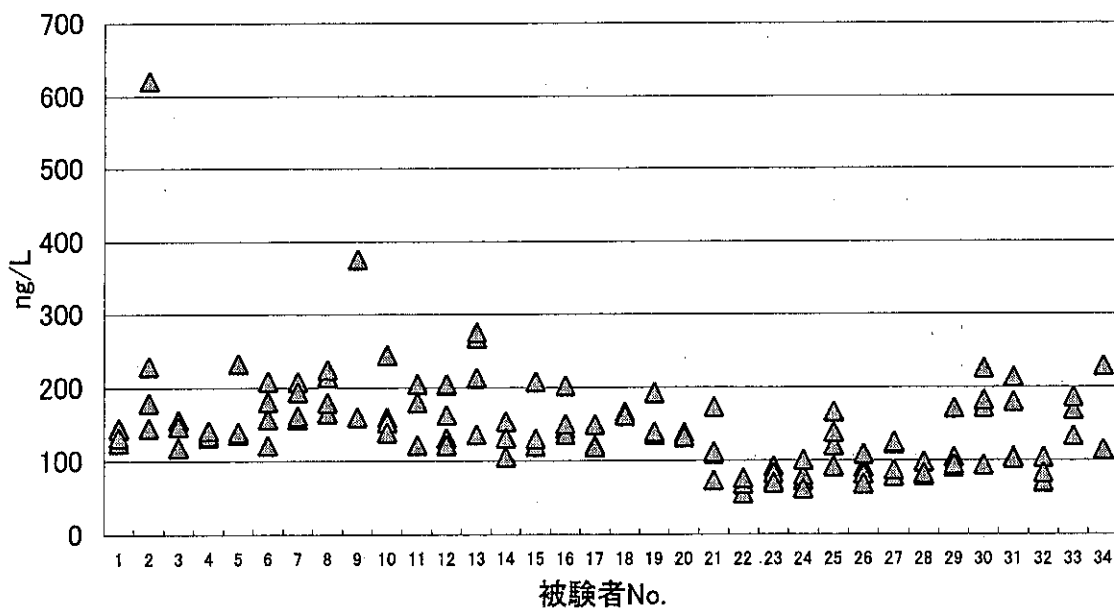


Fig.4 被験者毎の尿中トルエン濃度分布

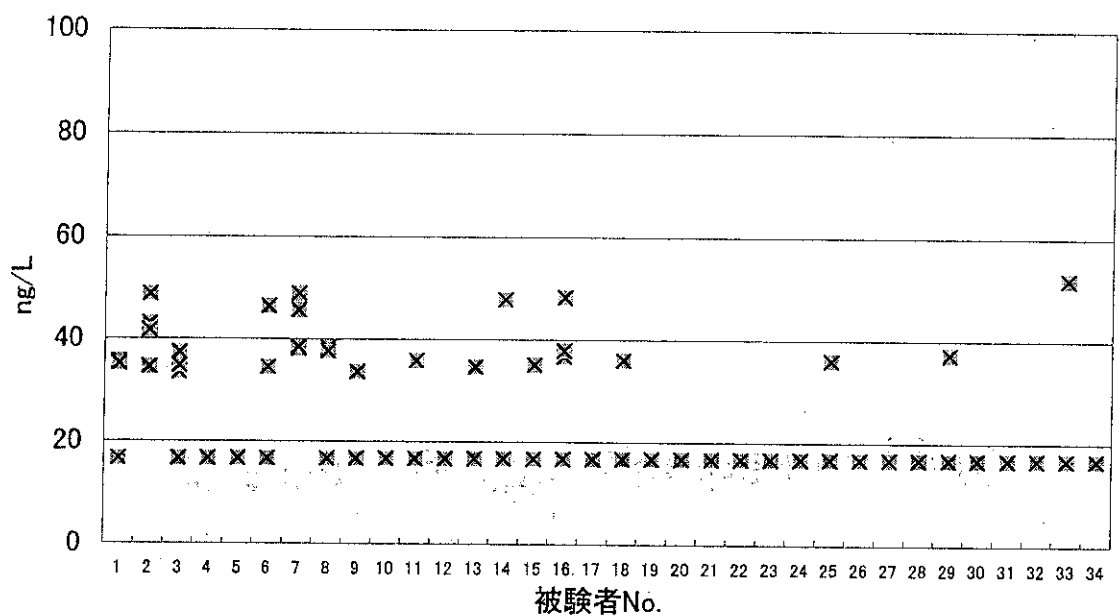


Fig.5 被験者毎の尿中m,p-キシレン濃度分布

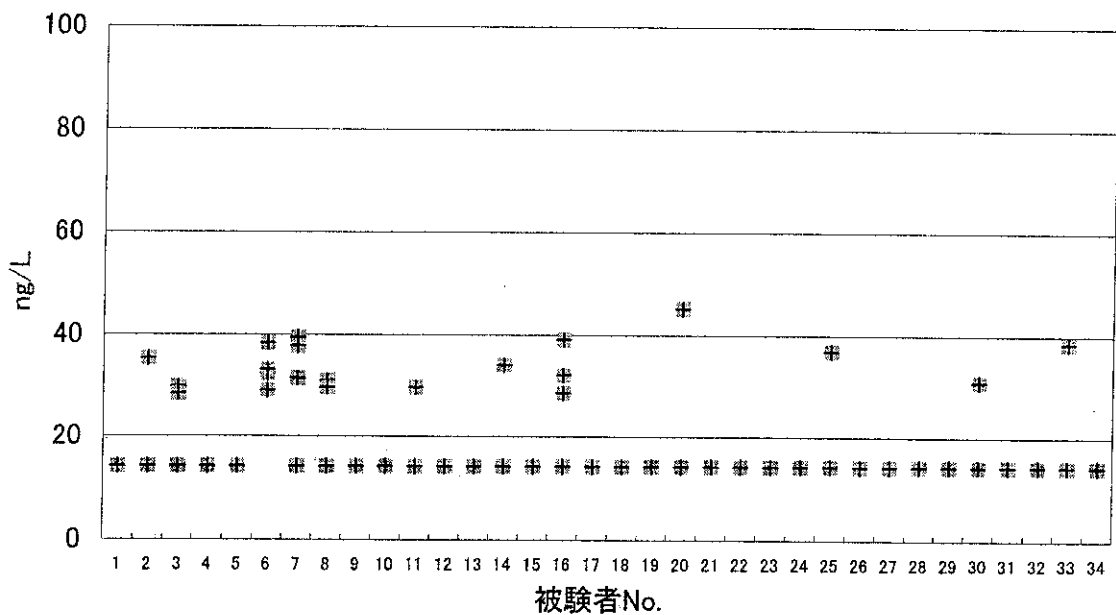


Fig.6 被験者毎の尿中o-キシレン濃度分布

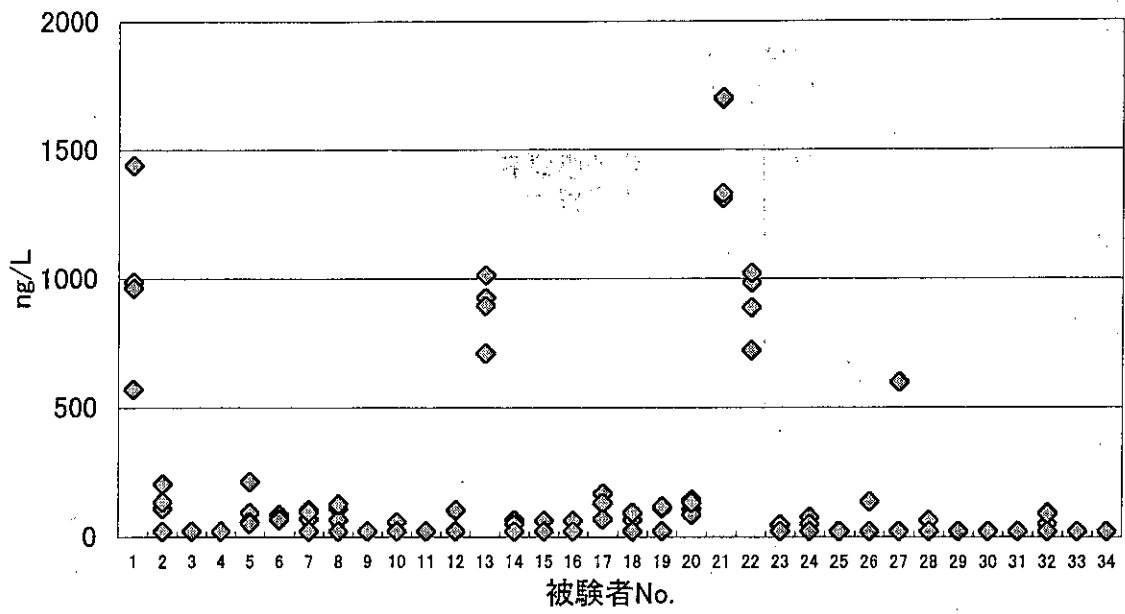


Fig.7 被験者毎の尿中p-ジクロロベンゼン濃度分布

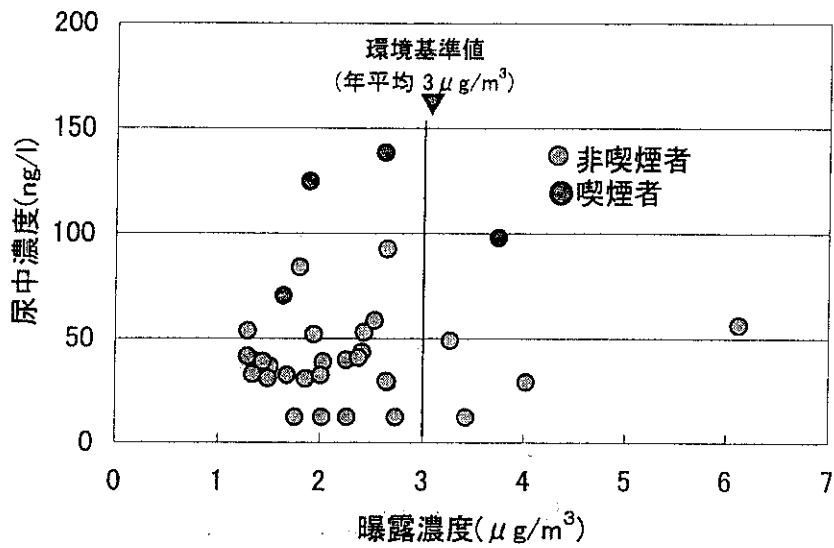


Fig.8 ベンゼンの曝露濃度と尿中濃度との関連

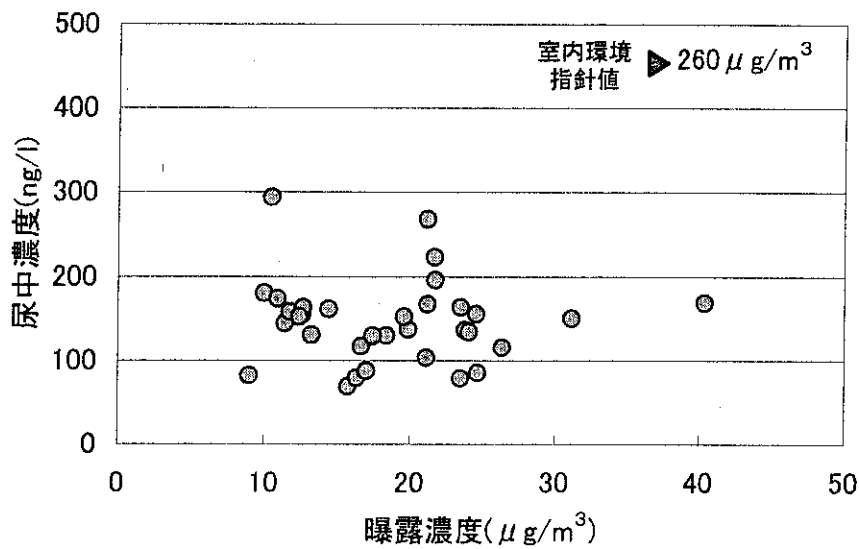


Fig.9 トルエンの曝露濃度と尿中濃度との関連

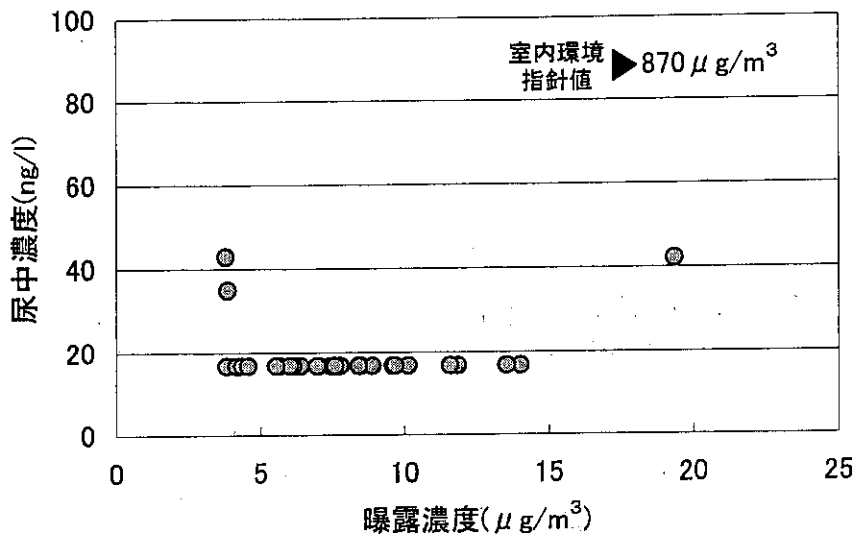


Fig.10 キシレン曝露濃度と尿中m,p-キシレン濃度との関連

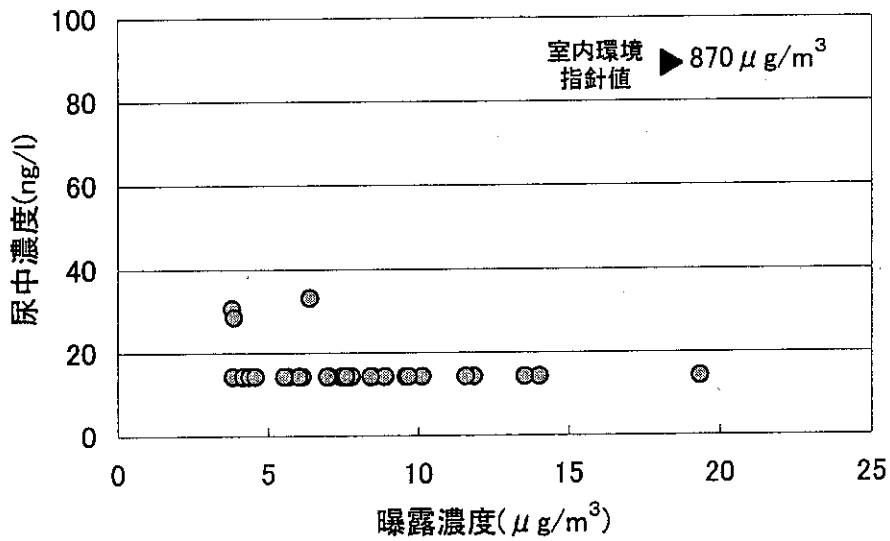


Fig.11 キシレン曝露濃度と尿中o-キシレン濃度との関連

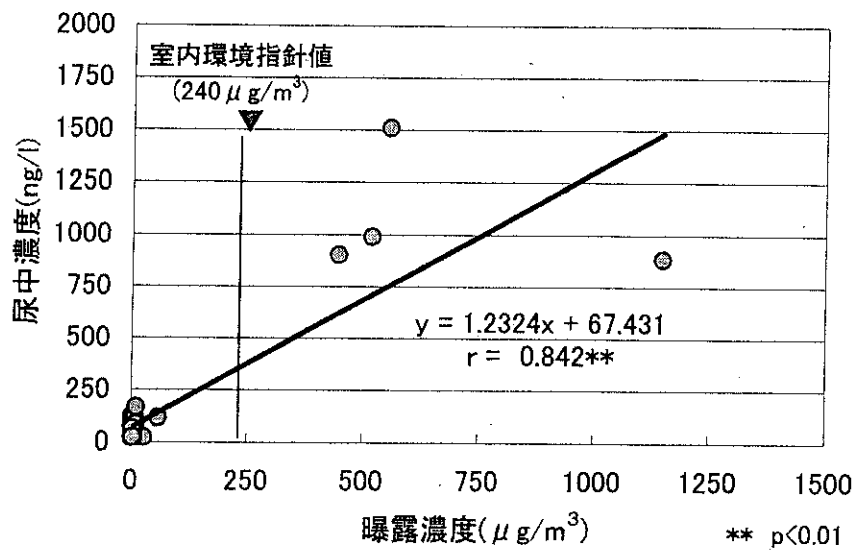


Fig.12 p-ジクロロベンゼンの曝露濃度と尿中濃度との関連

家庭内の化学物質の種類と放出量の推定と季節変動の検討

分担研究者 嵐谷奎一 産業医科大学産業保健学部 教授
研究協力者 樺田尚樹 産業医科大学産業保健学部 助教授

研究要旨

本年度は①ドライクリーニング剤成分分析、ドライクリーニング済み衣類中の成分の捕集方法、及びドライクリーニング作業場の環境測定と作業員の化学物質曝露濃度測定、②夏期、冬期の一般家庭の化学物質の個人曝露濃度測定③HCHO-Hb 付加体の測定方法 の3項目について調査・検討した。

その結果、石油系ドライクリーニング剤からはベンゼンを含む有害な VOCs は少なく、また作業員の VOCs の曝露は、トリクロロエチレンが比較的高い濃度で検出され、環境管理について十分な対策がなされることが示唆された。また、一般家庭を対象として、VOCs、NO₂ 及びアルデヒド類を計測した、約 20 種の VOCs を検出し、両季節とも VOCs 濃度は数 ppb 以下であり、室内で特に問題となる物質は認められなかった。NO₂ については、夏期は低値であったが、冬期は高値であり、特に石油系暖房器具使用により大気汚染に係る環境基準値（40～60ppb）を越すことが認められた。一般家庭では、抵抗の弱い幼児、老人が長い時間室内で過ごすことを考えると、NO₂ 濃度を低減させる必要性が認められた。冬期一般家庭より HCHO を含む 4 種のアルデヒド類を検出・定量した。一般家庭内の冬期、イソブチルアルデヒドを除く 3 種のアルデヒド濃度は、屋外に比べ室内が高く、暖房器具使用などによる発生量の増大に起因していることが考えられる。ただし、HCHO の WHO の指針値と比べると 4 種のアルデヒドとも低い値であるが、管理には十分に留意する必要があると考えられる。さらに、HCHO の生体内侵入量を評価するための Dimedone 試薬を用いる測定方法を確立した。今後 HCHO の生体内侵入量を求めるために十分に活用できることが期待される。

A. 研究目的

今日、住環境が従来の開放型家屋から欧米型の閉鎖型に移行し、各種新建材の利用、調理・暖房用の各種燃料器具の使用、家具、家庭用品、合成洗剤の利用が増加したことに伴い、微量化学物質の室内汚染の増大による人への健康影響について関心が高まってきた。特に、新築建築物の居住者が体調不良を生じる化学物質過敏症が社会的問題となっている。一般家庭内に存在する化学物質の検索と汚染度合、個人曝露濃度及び生体試料を用いる生物学的モニタリングについて検討し、化学物質過敏症との関係またその予防法について検討することを研究目的とする。

B. 研究方法

I. 衣類等からの化学物質発生量測定

(1) ドライクリーニング剤成分の同定

現在、クリーニング店で最もよく使われてい

る石油系ドライクリーニング剤をジクロロメタンで 100、1000、10000 倍希釈したものを分析試料とした。試料約 1μl をガスクロマトグラフ質量分析計（日本電子製オートマス GC/MS）に注入し、含有成分の同定を行った。ガスクロマトグラフ部は、カラムにキャピラリーカラム（GLサイエンス製 AQUATIC 60 m×0.25mm）を用い、注入口温度 220℃、恒温槽初期温度 40℃（2 分間）、その後 3℃/分で 142℃（34 分間）まで上昇させ、ついで、35℃/分で 212℃（2 分間）まで上昇させ、この温度で 17 分間放置した。キャリアガス（He）流量は 15spi に設定し、揮発性有機化合物の同定を行った。

(2) ドライクリーニング済み衣類からの揮発性有機物質(VOCs)の同定

ドライクリーニングを行った白衣を、デシケーター中に室温（19℃）で 24 時間放置し、気化した VOCs を捕集した（図 1）。すなわちデ

シケーターの一方の口にミニポンプ(柴田科学製 MP-Σ300)をセットし、流速 0.5 l/分で 100 分間送気し、他方の口にセットした活性炭チューブに 0.5 l/分で 100 分間吸引捕集した。活性炭に捕集した VOCs 成分を 1ml の二硫化炭素で脱着し、その一定量をガスクロマトグラフに注入した。得られたピークとマススペクトルからドライクリーニング済み衣類から発生する VOCs を同定した。

(3) ドライクリーニング作業場の化学物質濃度測定

ドライクリーニング作業場内 3 箇所(開放型)、店内 1 箇所(閉鎖型)、応接間 1 箇所(閉鎖型)に NO₂ フィルターバッジ(東洋濾紙製)、アルデヒド・ケトン用パッシブガスチューブ(柴田科学製)、VOCs 用パッシブガスチューブ(柴田科学製)をそれぞれ 24 時間放置し、化学物質を吸着捕集した。NO₂ フィルターバッジは吸収層(濾紙)を試験管に入れ、発色液 10ml を加えてよく振り、25~30℃(恒温槽)で 40 分間放置した後、波長 545nm で吸光度を測定した。アルデヒド・ケトン用パッシブガスチューブは両端のプラグをはずして注射筒に取り付け、アセトニトリル 3ml をゆっくり注入し、アルデヒド類を抽出し、これを試料液とした。試料液中のアルデヒド類は、高速液体クロマトグラフ(HITACHI L-4200 UV-VIS)にて分離・定量した。カラムは Wakosil-(II)5C18、移動相は水/アセトニトリル=25/75(v/v)、測定波長は 360nm、流速 0.8ml/分で行った。VOCs 用パッシブガスチューブは両端をカットし中から活性炭を取り出し試験管に入れた。二硫化炭素 2ml を入れ約 2 時間放置し抽出を行った。抽出液をバイアル瓶に入れ、オートサンプラーにてガスクロマトグラフ質量分析計(日本電子製オートマス GC/MS)に注入し分離・定量した。

(4) ドライクリーニング作業場の化学物質曝露濃度の測定

作業員 5 人(表 1)に、この調査の目的・方法について理解を得て、曝露濃度の調査を実施した。NO₂ フィルターバッジ、アルデヒド・ケ

トン用パッシブガスチューブ、VOCs 用パッシブガスチューブの 3 種類を作業員の胸元に装着し、24 時間曝露した。なお、睡眠中は枕元に置いた。

II. 夏期と冬期、一般家庭を対象として、代表的化学物質(揮発性有機化合物:VOCs、NO₂、アルデヒド類)の測定

(1) 捕集用 VOCs パッシブガスチューブの構造

多孔質四フッ化エチレン樹脂製の拡散チューブに 20~40 メッシュの PittsburghPCB 活性炭 200mg を充填した無指向性のサンプラーである(図 2)。これまでの拡散型サンプラーに比べ気流の影響を受けにくい構造となっている。活性炭に自然吸着するのでポンプは不要であり、測定が簡便である。

(2) VOCs の分析方法

VOCs の捕集には、拡散チューブに粒状活性炭を充填したパッシブガスチューブ(柴田科学製)を用いて行った。VOCs を捕集後、パッシブガスチューブから活性炭だけを小型褐色試験管に取り出し、2ml の二硫化炭素、蒸留水を加え振とうした。その後、暗室で一晩放置し抽出を行った。翌日、二硫化炭素相をバイアルビンに移し冷蔵庫にて保存した。抽出液中の VOCs はガスクロマトグラフィー/質量分析法で定性・定量を行った。

(3) NO₂ 捕集用サンプラーの構造

NO₂ サンプラー(東洋濾紙製)、バッチケース、吸収濾紙、ポリフロンフィルターの 3 つから成り立っている(図 3)。吸収濾紙は、セルロース繊維濾紙に吸収液であるトリエタノールアミンを含浸させたものである。吸収濾紙の上にポリフロンフィルターを 5 枚重ねているため、自然条件による測定値の変動が少なく、感度のよい測定が可能である。NO₂ ガスは、ポリフロンフィルターを拡散し、トリエタノールアミンに吸収される。

(4) NO₂ 分析方法

スルファニル酸 5 g を約 700ml の蒸留水に溶解後、50ml のリン酸(85%)を加えよく混

合し、さらに 0.1wt% N-(1-ナフチル) エチレンジアミン二塩三塩 50ml を加え、再び蒸留水を加えて全量を 1L とした。調整した発色液は 25~30℃ の常温で保存した。

NO₂ の捕集には、フィルターバッチ NO₂ サンプラーを用いて行った。NO₂ 捕集後、吸収濾紙をバッチケースから取り出し、ふた付試験管に入れた。発色液を 10ml (24 時間曝露の場合) 加え、時々試験管を軽く振とうさせ、約 40 分間放置した。発色完了後、分光光度計(島津自記分光光度計 UV-2200A)を用い波長 545 nm の吸光度を測定して定量した。ブランク値には、未曝露のフィルターを上記と同様の操作によって得られた値を用いた。

(5) アルデヒド類捕集用パッシブガスチューブの構造・分析

アルデヒド類の測定にはパッシブガスチューブ(柴田科学製)を用いた。パッシブガスチューブ(アルデヒド・ケトン類用)は、HCHO に代表される大気中のアルデヒド類・ケトン類を簡易に採取し、環境中の各物質の濃度を求めることが可能な無指向性のサンプラーである。サンプリングは測定目的箇所にて 24 時間放置後、分析まで冷蔵庫にて保存した。本製品は、ポンプや流量計などの器具を必要とせず、一定時間測定環境に放置させるだけで本体へ自然吸着させることができるので、取り扱いが容易で、しかも軽量であり、室内環境測定、個人曝露測定の使用に適している。

このサンプラーは、チューブの中の 2,4-ジニトロフェニルヒドラジン (DNPH) を含浸したシリカゲルに、空気中のアルデヒド類・ケトン類を接触させることで固定する。これをアセトニトリル 3ml で抽出した後、高速液体クロマトグラフィー (HPLC) を用いて測定した。HPLC 条件として、装置は HITACHI L-7485、カラムは Wakosil-II 5C18 HG Φ 4.0mm×250mm(D)、移動相はアセトニトリル：水=75:25(v/v)、測定波長は 360nm、流速は 0.8ml/min でそれぞれ行った。

III. HCHO の生物学的モニタリング(HCHO-Hb

測定)

(1) 前処理方法

血液はインフォームドコンセントを得た学生よりへパリン加採血し、遠心分離をすることによって血漿と赤血球層を分離させた。赤血球層は生理食塩水で三回洗浄後、蒸留水を加えて溶血し、さらに四塩化炭素を加えて高速遠心分離 (15,000rpm、4℃、10min) し、debris の除去を行った。上層をエッペンドルフチューブに分注し (=A 液)、測定試料とし、測定までに -80℃ にして凍結保存した。測定時には、さらに A 液を蒸留水で 4 倍希釈して A' 液を作り、よく混合した後、以下の処理をして測定した。

(2) 反応条件

反応溶液は酢酸アンモニウム (Wako 製、特級) 12.5g、dimedone (Wako 製、特級) 0.15g、酢酸 (Wako 製、特級) 0.2ml を蒸留水で 50ml にメスアップし、40℃ の温浴で溶かしたものをを用いた。反応は試料液 (=A' 液) と dimedone 溶液をそれぞれ 0.2ml ずつ混合し、沸騰水で 10 分加温した後、氷で 5 分冷やして反応を停止させた。その後酢酸を 4μl 加えた後、よく混合し HPLC で分離・定量した。反応後の時間によるピーク減衰があるため、溶液を混合し反応させた後から、HPLC での注入までは約 25 分間と常に同じ時間で行った。反応過程での詳細な時間配分については次に示す。

(3) 分析条件

HCHO-Hb 付加体の分離・定量には HPLC (HITACHI L-7485) によった。測定条件として、カラムは Wakosil-II 5C18 HG Φ 4.0mm×250mm(D)、移動相はアセトニトリル：水=60:40(v/v)、測定波長は励起波長 395nm、蛍光波長は 460 nm、流速は 0.8ml/min でそれぞれ設定して行った。

(4) ヘモグロビン濃度補正

ヘモグロビン濃度は、シアンメトヘモグロビン法 (和光純薬、ヘモグロビン・テストワコー) を用いて測定した。まず、発色原液を蒸留水で

10 倍希釈して発色試液とし、試験管に発色試液 5.0ml と試料 (=A' 液) を 0.02ml を試験管でよく混合した。室温で 5 分間放置した後、ガラスセルに適量移し、波長は 540nm で吸光度を測定した。測定には SHIMADZU UV-2200A を用いた。

C. 研究結果

I. 衣類等からの化学物質発生量測定

(1) ドライクリーニング剤成分の同定

石油系ドライクリーニング剤中に含有している化学物質の同定を行った。その結果、GC・MS を用いての石油系ドライクリーニング剤から得られたトータルイオンクロマトグラム (TIC) を図 4 に示す。主要 3 ピークについて定性した結果、ノナン、デカン、ウンデカンであることを認めた。それぞれのマススペクトルを図 5、6、7 に示す。その他の成分として、側鎖 ($C_2 \sim C_4$) を有するサイクロヘキサン類、側鎖 ($C_1 \sim C_4$) を有するパラフィン系炭化水素類、トリメチルベンゼンなどの芳香族炭化水素類、デカリン等が検出された。

(2) ドライクリーニング済衣類からの揮発性有機物質の同定

ドライクリーニング済衣類 (白衣) から発生した有機物質を GC/MS にて同定した。その結果、石油系クリーニング剤に含有しているノナン、デカン、ウンデカンのピークを認めた。

(3) ドライクリーニング作業場の化学物質濃度測定

ドライクリーニング作業場 3 箇所の平均値とクリーニングの受付場所 1 箇所と応接室 1 箇所での VOCs 濃度の測定結果を図 8 に示す。なおドライクリーニング作業場は入口が開放されて、外気が常に流入している。クリーニング受付はドライクリーニング作業場に通ずる入口が開放になってクリーニング作業の影響を受けることが予想される。ウンデカン、1,2,4-トリメチルベンゼン、m/p キシレンが 3 箇所とも認められ、比較的高い値であった。特に 3 化学物質とも作業場内の場所により高値を示した。

VOCs 濃度測定実施と同じ箇所でも NO_2 とアルデヒド類も計測した。 NO_2 濃度は応接室 12ppb、受付場所 19ppb、クリーニング作業場は 18ppb と 3 ヶ所ともほぼ同程度で、比較的低値であった。アルデヒド類は HCHO、アセトアルデヒド (CH_3CHO)、プロピオンアルデヒド (CH_3CH_2CHO)、イソブチルアルデヒド ($(CH_3)_2CHCHO$) を検出した。プロピオンアルデヒドは 12~20ppb、それ以外のアルデヒド類は 10ppb 以下であった。

(4) ドライクリーニング作業員の化学物質曝露濃度の測定

クリーニング作業に従事する 5 人の VOCs の個人曝露濃度測定結果を図 9 に示す。作業員 5 人全員から VOCs が検出された VOCs はベンゼン、m/p キシレン、1,2,4-トリクロロベンゼン、p-ジクロロベンゼン、ウンデカンであった。1,2,4-トリクロロベンゼン、ウンデカンが比較的高値で、ベンゼンは 1ppb 以下であった。特徴的は 2 人の作業員からテトラクロロエチレンが約 8ppb と、測定して VOCs の中で最も高値であった。またトルエンが約 4ppb であった。

VOCs と同様に NO_2 とアルデヒド類の個人曝露濃度も計測した。プロピオンアルデヒドは 16~45ppb、アセトアルデヒドも 16~32ppb、HCHO は 6~36ppb と比較的高値であった。

II. 夏期と冬期、一般家庭を対象とした、代表的化学物質 (揮発性有機化合物: VOCs、 NO_2 、アルデヒド類) の測定

(1) 一般家庭を対象にした VOCs 濃度

2002 年 8 月、北九州市八幡西区を中心に、11 の一般家庭で室外、室内 (寝室、台所、居間)、個人の VOCs 濃度を測定した。また、2003 年 1 月 (冬) にも同様な実態調査を行った。なお冬期の 16 の一般家庭は夏期と多くは重複している。夏期、p-ジクロロベンゼンを含 18 の VOCs を検出・定量した (図 10)。p-ジクロロベンゼン、ウンデカンは、比較的高値を示した。冬期はクロロホルムを含む 20 の VOCs を検出・定量した (図 11)。なお、冬期は一般的に屋外

に比べ室内、個人曝露濃度は高値を示した。夏は冬に比べてクロマトグラムのピークは小さく(図 12、13)、夏期の多くの VOCs 濃度は冬期のそれに比べて低い傾向であった。また、夏・冬期とも VOCs の個人曝露濃度に対して他の測定箇所との相関は認められなかった。VOCs 相互の関係について求めたが、いずれも相関は見出せなかった。

(2) 一般家庭を対象にした NO₂ 濃度

2002 年 8 月、北九州市八幡西区を中心に、11 の一般家庭を対象にして NO₂ 濃度を測定した結果を図 14、2003 年 1 月に同様な実態調査を行った結果を図 15 にそれぞれ示す。なお、冬期の対象家庭は 16 で多くは夏と重複している。図 14 に示すように夏期は室内、個人、屋外の NO₂ 濃度にほとんど差は無く、約 10ppb 以下であった。図 15 に示すように、冬期の NO₂ は台所>居間>個人≒寝室>屋外で、屋外は 15ppb と低値であった。また、室内、個人曝露濃度は 60~40ppb と大気汚染に係る環境基準濃度範囲で比較的高値を示した。図 16 に夏と冬の NO₂ 濃度比較を示す。夏期に比べ、冬期は屋外はわずかに高値であるが、個人、台所、居間、寝室とも 4~6 倍の高値であった。冬期、暖房器具種類別に NO₂ 濃度を比較した結果、灯油暖房使用が電気ストーブなどの暖房器具使用に比べ 3~5 倍と高値を示し、100ppb を越す値を得た箇所も認められた(図 17)。夏期、冬期の NO₂ 濃度のそれぞれについて関係を求めた。夏期の個人曝露濃度は屋外を除いて室内濃度と全てで相関 (p<0.01) が得られた(図 18、19)。また冬期の個人曝露濃度は夏期と同じ傾向を示した(図 20、21)。

(3) 一般家庭のアルデヒド類濃度

2003 年 1 月(冬)に、16 の一般家庭のアルデヒド類濃度の測定をした。DNPH 含浸パッシブサンプラーを用いて捕集し、アルデヒド類を液体クロマトグラフで分離した一例を図 22、23 に示す。ホルムアルデヒド(HCHO)以外にアセトアルデヒド(CH₃CHO)、プロピオンアルデヒド(CH₃CH₂CHO)及びイソブチルアルデヒド((CH₃)₂CHCHO)の4種類を同定

しこれを定量した。図 24 に 4 種アルデヒドの測定箇所ごとの濃度比較を示す。台所、居間、寝室、屋外、個人ともアルデヒド類濃度はプロピオンアルデヒド>ホルムアルデヒド>アセトアルデヒド>イソブチルアルデヒドの順であった。

HCHO、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒドとも、台所、居間、寝室、個人は同程度の濃度で、屋外はこれに比べ低値であった。イソブチルアルデヒドは室内、個人、屋外ともほぼ同程度で、2ppb 以下であった。なお、HCHO は屋外で数 ppb で、室内及び個人曝露濃度は約 15ppb であった。

HCHO の個人曝露濃度と、他の測定箇所の濃度との関係を求めた結果は、台所、寝室で相関があり(図 25)、屋外、居間とは相関がなかった(図 26)。アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒドも同様に相関を調べた。アセトアルデヒドの個人曝露濃度は台所、居間、寝室で有意な相関 (P<0.01) があり、屋外とは相関がなかった(図 27、28)。またプロピオンアルデヒドのそれは寝室のみで、有意な相関 (p<0.01) があり、台所、居間、寝室とは相関がなかった(図 29、30)。HCHO とアセトアルデヒドの個人曝露濃度の間では有意の相関 (p<0.05) が得られた(図 31)。また、HCHO とアセトアルデヒドと台所、居間、寝室の濃度は相関がなく、屋外のそれは相関 (p<0.01) が認められた(図 32、33)。

(4) VOCs、NO₂、アルデヒド類の相互の関係

冬期 VOCs と NO₂ の個人曝露濃度の関係を求めた結果、多くの VOCs と NO₂ とは関係が認められなかったが、若干有意の相関が認められた(図 34)。

ホルムアルデヒドと NO₂ との関係について調べた結果、個人曝露の HCHO と NO₂ は有意の相関が得られた(図 35)。また、台所、寝室、屋外の HCHO と NO₂ も同様に有意な相関が得られたが、居間のみは相関が得られなかった(図 36、37)。

冬期の VOCs と HCHO の個人曝露濃度との関係を求めた結果、ベンゼンと HCHO の個人

曝露濃度には有意な相関 ($p < 0.01$) が認められたが (図 38)、それ以外の VOCs とでは認められなかった。

Ⅲ. HCHO の生物学的モニタリング (HCHO-Hb 測定)

(1) 安全性

HCHO と Dimedone の反応溶液で得られた Dimedone 誘導体の測定には 5 分以内に行うようにと報告されている。しかし赤血球中の処理また Dimedone との反応操作に 5 分以上かかるため、ピーク減少傾向が予想された。減少は試料 pH と関係があると考え、pH の関係について検討した。図 39 に示すように、混合後 4ml の反応液に、酢酸を添加しない場合は、時間と共にピークの減衰が見られた。40 μ l と 100 μ l 添加ではピークの減衰は抑えられるが、ピーク強度が若干小さくなることが認められた。酢酸 40 μ l が 100 μ l 添加に比べてピーク強度の減少が小さく、かつ比較的長時間安定していたため、酢酸の添加量は 40 μ l とした。

(2) 検量線及びクロマトグラム

Dimedone-HCHO 誘導体の検量線と赤血球を処理して得られた HCHO のクロマトグラムを図 40、41 に示す。注入後 2 分の小さなピークは反応試薬、HCHO のピークは保持時間 5.6 分に単一ピークとして得られた。図 40 に示すように検量線は良好な直線性を示した。

(3) 血液中の HCHO-Hb 量測定

1,3-シクロヘキサジオン試薬を用いての HCHO-Hb 測定では感度が高く、また得られたクロマトグラムは単一ピークであったが、HCHO ピークの安定性と試薬 blank が高くなる難点があった。本研究に用いた Dimedone 試薬ではアルデヒド類がそれぞれ単一ピークで得られ、blank も比較的小さかった。赤血球を用いて得られた HCHO-Dimedone 誘導体のクロマトグラムのベースは低く、単一ピークとして得られた。HCHO 標準物質の保持時間と、血液試料を用いて得られた HCHO の保持時間のピークとが一致した (図 41)。

従って、試薬を用事調整する必要はあるが、

blank も比較的小さい Dimedone 試薬を用いることによって、曝露指標としての HCHO-Hb 付加体の測定が可能であると考えられる。

D. 考察

本年度は以下の 3 項目について調査・検討した。すなわち、①ドライクリーニング剤成分分析、ドライクリーニング済み衣類中の成分の捕集方法、及びドライクリーニング作業場の環境測定と作業者の化学物質曝露濃度測定、②夏期、冬期の一般家庭の化学物質の個人曝露濃度測定③HCHO-Hb 付加体の測定方法についてそれぞれ検討した。

① 石油系ドライクリーニング剤が現在のクリーニングの主要な溶剤であり、その中の化学成分を調べた結果ノナン、デカン、ウンデカンの炭化水素類が主要成分であった。クリーニング作業場内からはウンデカン、1,2,4-トリエチルベンゼン、m/p キシレンが比較的高い濃度で検出され、必ずしもドライクリーニング溶剤中の成分濃度比とは類似していなかった。クリーニング作業者の VOCs の曝露濃度では、トルエン、トリクロルエチレン、m/p キシレン、1,2,4-トリエチルベンゼン、p-ジクロロベンゼン、ウンデカンが比較的高い値であった。

ドライクリーニング作業場、個人曝露濃度でウンデカン以外比較的高濃度であった VOCs は石油系ドライクリーニング剤の成分の揮発による環境汚染のみの影響ではなく、パークレン系の溶剤、またその他の因子からの汚染の影響を強く受けていることが示唆された。

② 一般家庭を対象に夏期、冬期の VOCs と NO₂ 濃度を計測した。なお、アルデヒド類は冬期のみ計測した。VOCs は冬期が夏期に比べ高い値を得た。ベンゼンは冬期に 1ppb 以下で大気汚染に係る環境基準以下であった。家庭内の VOCs では炭化水素は比較的高値であるが、それ以下の有機化合物は数 ppb 以下と低い値であった。

NO₂ 濃度について、夏期は低く、冬期屋外は低値であるが、室内と個人曝露濃度とも高値を示した。特に、冬期石油系暖房器具使用で、室内、個人曝露とも 100ppb を越す値で、大気

汚染に係る環境基準（40～60ppb）を上回り、機密性の高い室内で石油系暖房器具を使用する場合高濃度の NO₂ に比較的長期の曝露を受けることが予想され、健康影響を考える場合換気を充分に行う必要性が示唆された。

一般家庭内より HCHO を含む 4 種のアルデヒドを検出・定量した。イソブチルアルデヒドを除く 3 種のアルデヒド類は、屋外に比べ室内と個人曝露濃度とも高値であった。特に化学物質過敏症との関連で注目されている。HCHO は WHO の基準（80ppb）の約 1/4 程度と低い値であったが、十分に留意をする必要があるものと考えられる。また、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒドも HCHO と同程度の濃度かそれより高い濃度であることより、健康影響を考える場合、今後留意をする必要があると考えられる。HCHO を含むアルデヒド類が冬期、屋外に比べ室内で高い濃度であったことは、暖房器具使用、また室内の温度上昇による建材からの発散などが考えられるため、十分な換気対策等が必要であると考えられる。

③ HCHO の生体内侵入量を評価するための Dimedone 試薬を用いる測定方法を確立した。今後 HCHO の生体内侵入量を求めるために充分に活用できることが期待される。

E. 結論

比較的多くの家庭で衣類を季節の変わり目等にドライクリーニングを行う。このドライクリーニング済み衣類からの有機化合物汚染に

よる健康影響を評価する上で、まず、ドライクリーニング用溶剤の成分、クリーニング済み衣類に吸着している成分などについて調査した。また、作業者の曝露調査について調査した。その結果、石油系ドライクリーニング剤からはベンゼンを含む有害な VOCs は少なく、また作業者の VOCs の曝露は、トリクロロエチレンが比較的高い濃度で検出され、環境管理について十分な対策がなされることが示唆された。

一般家庭を対象として、VOCs、NO₂ 及びアルデヒド類を計測した、約 20 種の VOCs を検出し、両季節とも VOCs 濃度は数 ppb 以下であり、室内で特に問題となる物質は認められなかった。

NO₂ についても同様に調べた結果、夏期は低値であったが、冬期は高値であり、特に石油系暖房器具使用により大気汚染に係る環境基準値（40～60ppb）を越すことが認められた。一般家庭では、抵抗の弱い幼児、老人が長い時間室内で過ごすことを考えると、NO₂ 濃度を低減させる必要性が認められた。

冬期一般家庭より HCHO を含む 4 種のアルデヒド類を検出・定量した。一般家庭内の冬期、イソブチルアルデヒドを除く 3 種のアルデヒド濃度は、屋外に比べ室内が高く、暖房器具使用などによる発生量の増大に起因していることが考えられる。ただし、HCHO の WHO の指針値と比べると 4 種のアルデヒドとも低い値であるが、管理には十分に留意する必要があると考えられる。

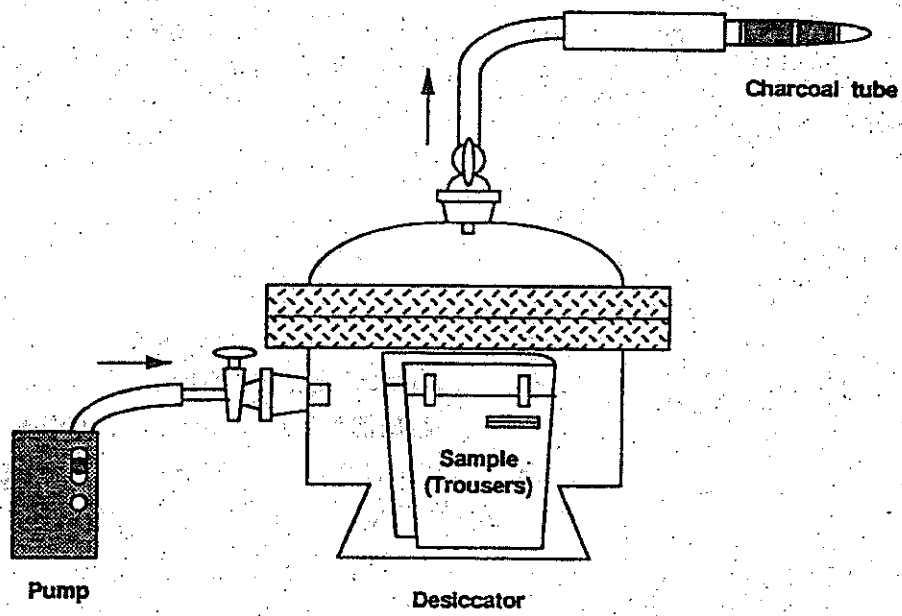
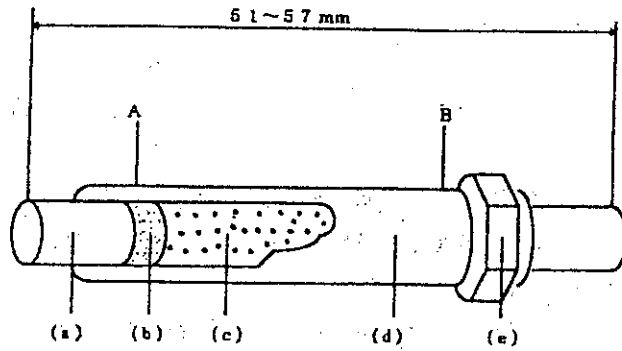


図1 揮発性有機化合物の発生・捕集装置

表1 作業員5人の生活習慣等

	性別	年齢	暖房器具の種類	喫煙の有無
A (受付)	女性	35	灯油	5本/日
B (作業員)	女性	40	灯油	0本
C (作業員)	女性	50	灯油	0本
D (受付)	女性	30	ガス	0本
E (作業員)	男性	35	ガス	0本



PTFE栓

(a) ウレタンホーム

(b) 活性炭 (20~40 メッシュ 200mg)

(d) PTFEチューブ

(e) アルミニウムリング

図2 揮発性有機化合物のパッシブガスチューブ

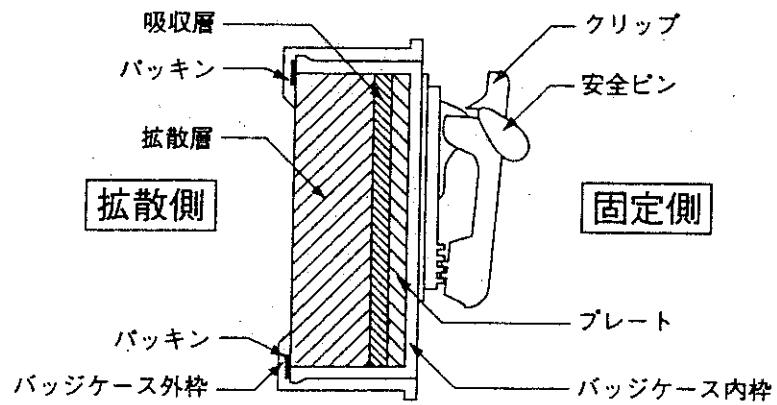


図3 二酸化窒素の捕集装置

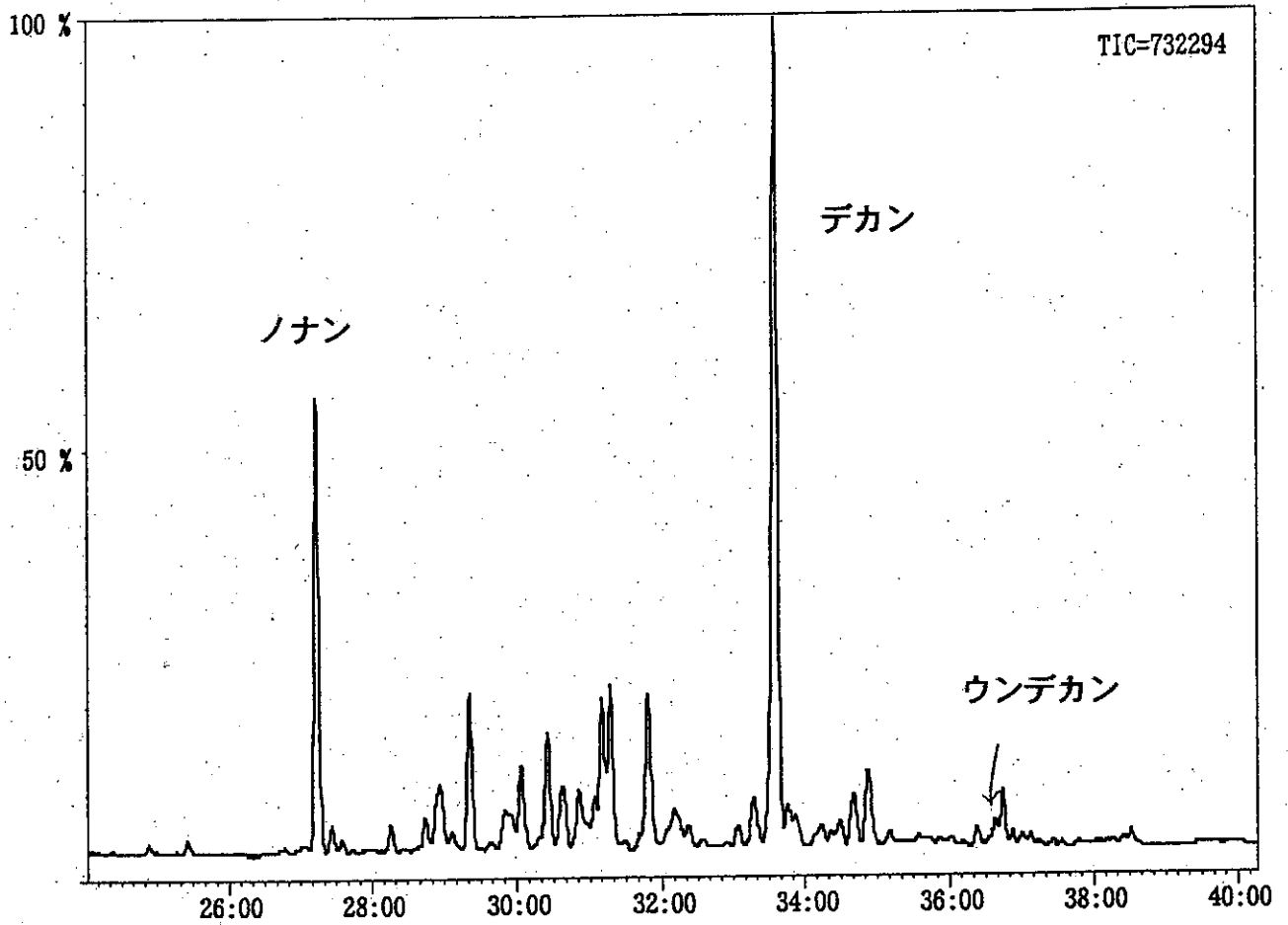


図4 石油系クリーニング溶剤のガスクロマトグラム

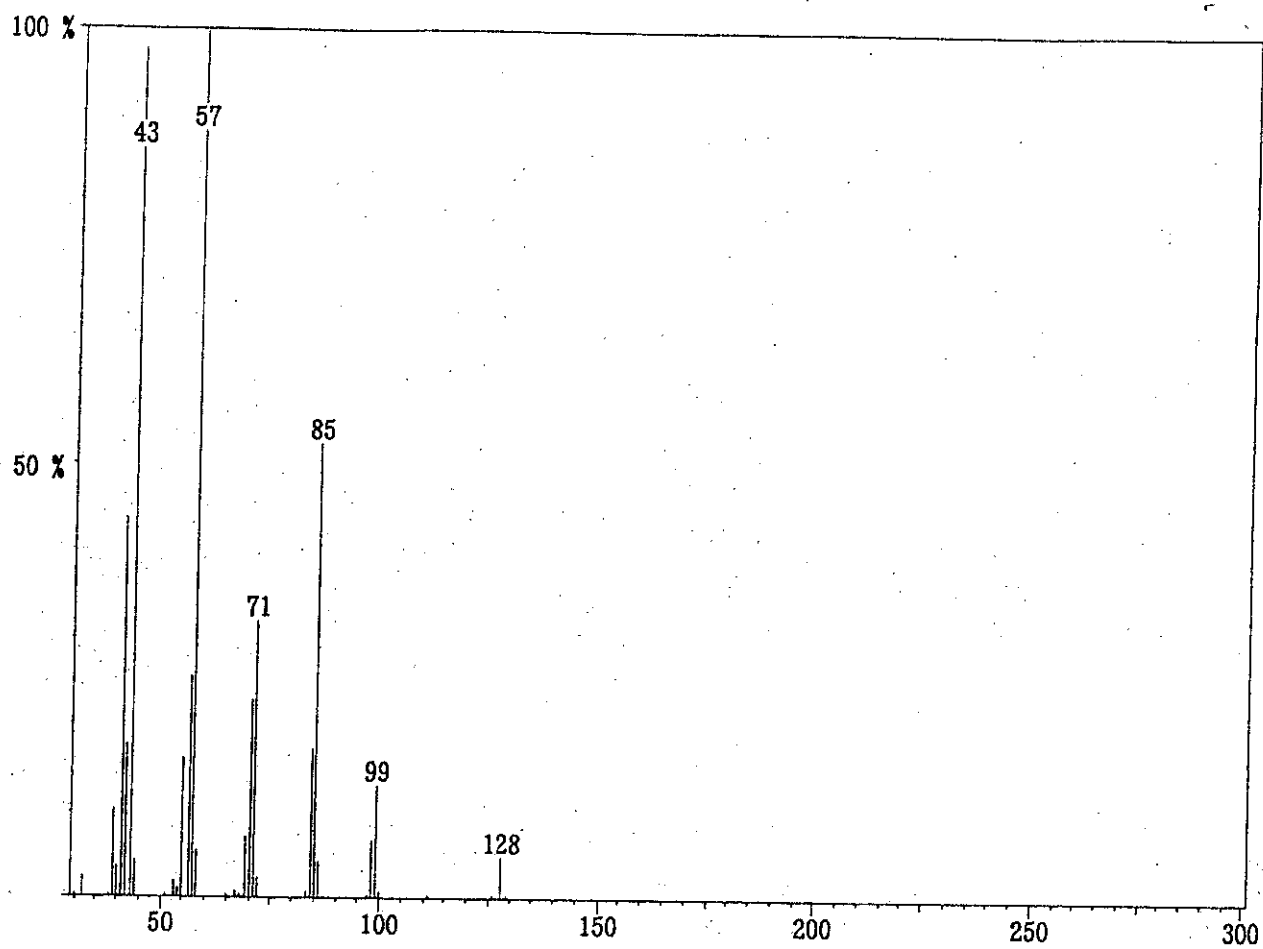


図5 ノナンのマススペクトル

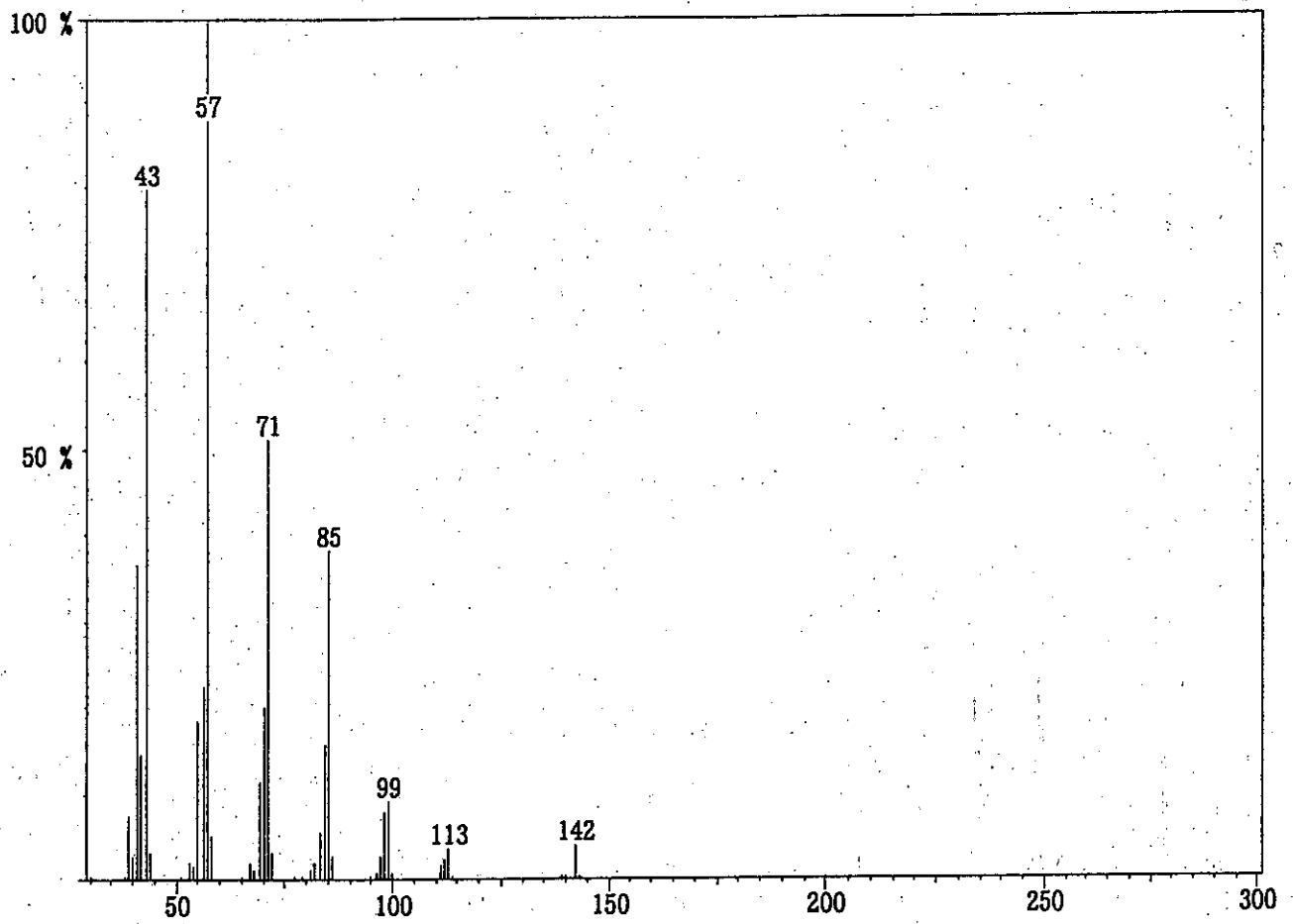


図6 デカンのマススペクトル