

厚生労働科学研究費補助金

化学物質リスク研究事業

室内汚染微量化学物質の生体モニタリングと健康影響との関連に関する研究

平成15年度 総括・分担研究報告書

主任研究者 内山 巖雄

平成16年(2004)年 3月

目 次

I. 総括研究報告書

- 室内汚染微量化学物質の生体モニタリングと健康影響との関連に関する研究----- 1
内山巖雄

II. 分担研究報告書

- 家庭内の化学物質の種類と濃度と放出量及び健康評価の検討----- 9
嵐谷奎一他
- 室内汚染微量化学物質の生体モニタリングに関する研究----- 241
内山巖雄他
- Aldh2* ノックアウトマウスを用いた個人差の解明に関する研究----- 263
川本俊弘他
- III. 研究成果の刊行に関する一覧表----- 383
- IV. 研究成果の刊行物・別刷----- 385

室内汚染微量化学物質の生体モニタリングと健康影響との関連に関する研究

主任研究者 内山巖雄 京都大学大学院工学研究科都市環境工学専攻 教授

研究要旨：最近、室内汚染微量化学物質の問題がなっているが、これまで個人曝露評価が十分でなく、症状との関連も明らかではなかった。そこで本研究では、各分担研究者の特徴を生かし、化学物質の室内濃度、個人曝露濃度、尿中の濃度と症状との関連、*Aldh2* ノックアウトマウスを用いた個人差の解明等を目的とし、平成 15 年度は以下の結果を得た。

家庭内で発生する化学物質の一例として、内装材、クリーニング済み衣類から発生する化学物質を測定し、カーペットから、ノナン、デカン、ウンデカンの炭化水素類が主要成分として検出した。また、対象とした 3 種類の内装材すべてからホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒドを検出した。クリーニング済み衣類（ワイシャツ、セーター）からはノナン、デカン、ウンデカンと p-ジクロロベンゼンを検出し、ノナンと p-ジクロロベンゼンが比較的多量に含有されていることを明らかにした。また、一般環境下で生活する人において曝露濃度が高かった p-ジクロロベンゼンについては、尿中濃度と非常に良く相関していることから、スポット尿により曝露評価が可能であることが示唆された。さらに、尿中ベンゼン、トルエン、エチルベンゼン、キシレンの濃度が喫煙者が非喫煙者に比して高く、喫煙が VOCs の曝露に大きな要因になっていることを明らかにした。

動物実験から、アセトアルデヒドの吸入によりアルデヒド脱水素酵素 2 欠損マウスでは DNA の酸化損傷が増加している可能性が示された。このことから、ALDH2 不活性のヒトでもアセトアルデヒド曝露により DNA の酸化損傷が増加している可能性が疑われた。これらにより、シックハウス症候群や化学物質過敏症の予防や診断、対策に役立つことが示唆されたのみでなく、*Aldh2* ノックアウトマウスを用いた実験結果と組み合わせることにより、個体差の科学的解明につながることも示唆された。

分担研究者

嵐谷奎一・産業医科大学産業保健学部・教授
川本俊弘・産業医科大学医学部・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
小山倫浩・産業医科大学医学部・助教授
一瀬豊日・産業医科大学医学部・助手
村山留美子・京都大学大学院工学研究科・助手

A. 研究目的

住環境が従来の開放型のものから閉鎖型の家屋に移行し、さらに、様々な化学物質を用いて作られる建材や家庭用品の使用、調理・暖房器具の使用が増えているのに伴い、室内の化学汚染物質の増大と、その汚染物質による人への健康影響についての関心が高まっている。しかし、それらの化学物質について、実際にそこに住む人がどの程度曝露されているか、という曝露評価は現在ほとん

ど研究がなされていないのが現状である。室内汚染化学物質については、シックハウス症候群や化学物質過敏症といった症状との関連も報告されており、これらの物質について健康影響評価を行い、有効な対策を立てるためには個人曝露の評価が急務であると思われる。そこで、本研究は我々が開発した手法により、VOCs の生体試料中濃度（内山、村山）と室内環境中濃度（嵐谷）を測定して、より精確な曝露アセスメントを行うと共に、対象者の症状と体内濃度との関連を検討する。また、分担研究者（川本）が開発した *Aldh2* ノックアウトマウスを用いてアセトアルデヒドを例とした感受性の違いや、有害性の検討を行い、いわゆる個体差を科学的に解明することを目的とし、以下の結果を得た。

B. 研究方法

- 1) 内装材・クリーニング済み衣類からの化学物質発生量の測定（分担研究者・嵐谷奎一）

種類が異なる内装材3種(建材(ヒノキ白木調)、建材(マンション用防音木質床材)、カーペット)とクリーニング済み衣類2種(ワイシャツ(綿100%)、セーター(アルパカ綿100%))をデシケータ(容積約14L)中に放置し、気化したVOCsとアルデヒド類を吸引捕集した。すなわちデシケータの一方の口に実験室備え付けの空気を一定流量で送り、他方の口には前者に活性炭チューブ、後者にアルデヒド類捕集用パッシブガスチューブを直列につなぎ、それにミニポンプ(柴田科学製、MP-B300)をセットし、流速0.5L/minで100分間吸引捕集した。内装材・衣類より発生したVOCsは活性炭に捕集後、褐色の試験管に活性炭の粒子を移し、二硫化炭素1mlを入れ、2時間以上放置し、VOCsを溶出した。この二硫化炭素試料液1μlをガスクロマトグラフ質量分析装置(島津製作所製GC/MS QP5050)に注入し、含有成分の同定を行った。

内装材・衣類より発生したアルデヒド類はDNPH含浸シリカゲルチューブに捕集後、アセトニトリル3mlで溶出し、試料液とした。この試料液中のアルデヒド類は、吸光分光器付き高速液体クロマトグラフ(島津製作所製)で分離・定量した。

2) 夏・冬期、集合住宅の代表的化学物質濃度(VOCs、NO₂、アルデヒド類)測定(分担研究者・嵐谷奎一)

2003年秋期(9月)、2004年冬期(1月)、北九州市八幡西区を中心に17の一般家庭で、室外、室内(寝室、台所、居間)、及び個人(学生、主婦)のVOCs、NO₂、アルデヒド類の濃度を計測した。

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試験管に取り出し、2mLの二硫化炭素を加え振とうした。その後、暗室で約2時間放置し抽出を行った。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。

NO₂の捕集は、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545nm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。

アルデヒド類の捕集はパッシブガスチューブ(柴田科学製)を用いて行った。捕集後アセトニトリル3mlで抽出した後、高速液体クロマトグラフ(HPLC)にて分離・定量した。

3) 幼稚園児の居住空間の化学物質濃度(VOCs、NO₂、アルデヒド類)測定(分担研究者・嵐谷奎一)

測定に理解を得た幼稚園児の居る20家庭を対象として、子供部屋、居間、室外空気中の化学物質濃度を先述の2)項と同様の方法で計測した。また、家族について生活習慣、健康意識についても調査を実施した。健康意識調査については、Miller、内山の方法を参照して作成した。

4) 一般家庭に住む人の尿中VOC濃度の測定(分担研究者・内山巖雄・村山留美子)

職業的な曝露を受けていない人の一般的な濃度を確定するために、京都市中心部にある保健所に勤める成人22名を対象として検討を行った。対象者には測定対象日の朝、昼、夜(就寝前)、翌朝の4回採尿してもらい、同時に対象日の朝から翌朝まで、パッシブサンプラーを装着し、普段と同じように生活してもらった。また、測定対象日には行動記録票にその時の居場所や移動の時間、移動手段などとともに、大まかな行動を記録してもらった。さらに、喫煙や受動喫煙の有無、防虫剤の使用の有無、換気の頻度などを尋ねるアンケートを行った。調査は平成15年6月に実施した。

個人曝露量についてはパッシブサンプラー(SUPELCO社製VOC-SD)を用いた。同サンプラーを専用のクリップに取り付け、対象者の襟元につけてもらい約24時間普段と同様に生活してもらった。測定終了後に回収し、測定に供した。また、尿中VOCsの測定については対象者に、事前に、洗浄済み10mlバイアルビンと採尿用紙コップを渡し、個人曝露量測定を行った同日の朝・昼・夜及び翌朝の4回の採尿を行ってもらった。採取した尿はバイアルビンのふたがきちんと閉まっていることを確認した後に、最終のサンプルの

採取及び送付まで冷蔵庫か保冷剤を入れた発砲スチロール製の保冷箱に入れて保存した。採取終了後、すみやかに京都大学へ送付した。サンプルは測定終了まで4℃で保存した。

個人曝露濃度についてはGC/MS法で、尿中VOCs濃度についてはダイナミックヘッドスペース/GC/MS法で測定を行った。

5) シックハウス症候群又は化学物質過敏症様症状を持つ人のVOCs曝露量と尿中VOCs濃度の測定(分担研究者・内山巖雄・村山留美子)

負荷試験用のクリーンルームやVOC類を排除した診療施設をもち、シックハウス症候群や化学物質過敏症(CS)への対応を行っている、神奈川県内の国立相模原病院臨床環境医学センターに依頼し、同病院を受診したシックハウス症候群やいわゆるCS様の症状を有する人を対象とした(従って、対象者は、同調査段階では、シックハウス症候群あるいは、いわゆるCSとは確定されていない)。対象者には測定対象日の朝、昼、夜(就寝前)、翌朝の4回採尿してもらい、同時に対象日の朝から翌朝まで、パッシブサンプラーによるサンプリングを行いながら、普段と同じように生活してもらった。測定対象日には行動記録票にその時の居場所や移動の時間、移動手段、大まかな行動を記録してもらおうと共に、症状があったときはその状態を記入してもらった。さらに、喫煙や受動喫煙の有無、防虫剤の使用の有無、換気の頻度などを尋ねるアンケートを行った。

6) *Aldh2* ノックアウトマウスを用いた個体差の科学的解明に関する研究(分担研究者・川本俊弘)

川本らが開発した*Aldh2* ノックアウトマウスを用いてアセトアルデヒドの毒性発現の差を検討し、ヒトにおけるALDH2多型による感受性の違いを科学的に解明することを試みた。具体的には、*Aldh2* ノックアウトマウス(以降*Aldh2*^{-/-}と表記)およびコントロールマウス(C57BL/6Jcrl, 以降*Aldh2*^{+/+}と表記)におけるアセトアルデヒド腹腔内投与後の消失速度の比較、急性吸入曝露による血中アセトアルデヒド濃度測定と行動毒性学的検討、低濃度(125ppm および 500ppm) 2週間吸入曝露による病理組織変化と酸化ストレス指標測定を行った。*Aldh2* ノックアウトマウス(以後*Aldh2*^{-/-}マウス)とコントロールマウス(C57BL/6Ncrl, 以後*Aldh2*^{+/+}マウス)を用い

て、血液生化学的検査、各臓器の組織学的検査、CYPsの免疫組織科学検査、ウエスタン・ブロット法による肝のCyp蛋白量発現量を検討した。また*Aldh2*^{-/-}マウスにおけるアセトアルデヒド動態を検討し、腹腔内投与によるLD₅₀量を求めた。LD₅₀検査は(株)パナファーム・ラボラトリーズ安全性研究所に委託した。

(倫理面への配慮)

上記の調査および動物実験は、いずれも産業医科大学および京都大学の倫理規定に従って行った。特に生体試料の提供については、十分なインフォームドコンセントを行い、尿の提供は測定希望者に限って行い、測定者には個人名等の個人を同定できる情報は与えないなど、倫理面への配慮は十分注意して行った。

C. 研究結果

1) 内装材・クリーニング済み衣類からの化学物質発生量の測定

カーペットから、ノナン、デカン、ウンデカンの炭化水素類が主要成分として検出した他は内装材からはVOCsをほとんど検出しなかった。アルデヒド類は3種類検出し、ホルムアルデヒドは比較的多量であった。クリーニング済み衣類(ワイシャツ、セーター)からは、炭化水素類などが含まれ、p-ジクロロベンゼンの発生量は多く、減衰は比較的緩やかであった。ホルムアルデヒド、アセトアルデヒドが比較的多く、減衰は緩やかであった。春期クリーニング作業場の環境測定により、冬期に比べると多くのVOCs濃度は高く、特にp-ジクロロベンゼン及び、アルデヒド類も高値であった。

2) 夏・冬期、集合住宅の代表的化学物質濃度(VOCs, NO₂, アルデヒド類)測定

秋期は、クロロホルム、ベンゼン、トルエンが他のVOCsに比べ比較的高い値があったがすべてのVOCsは7ppb以下の濃度レベルであった。室外のVOCs濃度は室内、個人曝露濃度のそれに比べて低い傾向であった。VOCsの個人曝露濃度は、主婦の個人曝露濃度が学生に比べて低値で、室内濃度レベルと同程度であった。学生の個人曝露濃度の高値は、職域での有機溶剤曝露の影響を受けていると考えられる。

冬期は、秋期と比べて、オクタン、ノナン、デカン、ウンデカンのアルカン類が比較的高値であり、クロロホルム、ベンゼンは比較的低値で、トルエン、キシレンは両季節で同レベルであった。また室外濃度に比べて、いずれのVOCsとも室内濃度、個人曝露濃度とも高い値であった。VOCsの室外濃度は室内、個人曝露濃度に比べ低い値であった。

3) 幼稚園児の居住空間の化学物質濃度(VOCs、NO₂、アルデヒド類)測定

測定に理解を得た幼稚園児の居る20家庭を対象として、子供部屋、居間、室外空気中の化学物質濃度を計測した結果、子供部屋で、ノナン、デカン、ウンデカンが比較的高値で、アルデヒド類濃度は居間と同程度で40ppb以下であった。また、築年2年未満の子供部屋のVOCs濃度は居間に比べすべて高値であった。

4) 尿中VOCのクロマトグラム

職業的な曝露を受けていない人の一般的な濃度を確定するために、京都市内在住の成人22名を対象に、尿の提供を受け、同時にVOCのパッシブサンプラーをつけてもらい、VOCの個人曝露量を推定し、屋内濃度、個人曝露濃度、尿中濃度の関連を検討した。尿中ベンゼン、トルエン、エチルベンゼン、m,p,o-キシレンの濃度は喫煙者が非喫煙者に比して有意に高値を示し、喫煙がVOCs曝露の大きな要因になる可能性が示唆された。p-ジクロロベンゼンについては、尿中濃度と個人曝露濃度と良く相関した。

5) シックハウス症候群及び化学物質過敏症様症状を持つ人のVOCs曝露量と尿中VOCs濃度の測定

有症者の尿中VOCs濃度は、トルエンを除いて京都市内在住者の平均値よりも低く、化学物質に関して曝露を小さくするような生活をしていることが伺われた。一方、症状が出る夜から朝にかけて尿中VOCs濃度が高くなる被験者や、同様に症状が出る昼に尿中濃度が高くなる被験者など、尿中のVOCs濃度と症状の出現が重なっている被験者もあり、今後さらに検討を行っていく必要がある。

6) *Aldh2* ノックアウトマウスを用いた個体差の科学的解明に関する研究

アセトアルデヒドを腹腔内投与、高濃度急性吸

入曝露および低濃度2週間吸入曝露を行い、① *Aldh2*^{+/+}と比べ血中アセトアルデヒド消失速度が遅かった ②高濃度急性吸入曝露において *Aldh2*^{-/-}は *Aldh2*^{+/+}と比べ、強い毒性症状を呈した。また、血中アセトアルデヒド濃度も有意に高かった ③125ppmおよび500ppmアセトアルデヒド2週間吸入曝露において、*Aldh2*^{-/-}は *Aldh2*^{+/+}と比べ、鼻腔、皮膚、肝臓により強い病理変化像を示した。とくに *Aldh2*^{-/-}に特徴的な点は鼻腔上皮内出血、鼻腔内出血、喉頭・咽頭・気管の呼吸上皮や背部表皮に変性病変が多く観察された点である。また、血中アセトアルデヒド濃度も高かった などの結果を得た。

吸入曝露実験では、*Aldh2*^{+/+}と比べ *Aldh2*^{-/-}の方が血中アセトアルデヒド濃度が高く、毒性発現も大きかった。*Aldh2*^{-/-}の血中濃度を *Aldh2*^{+/+}と同程度まで下げるには、曝露量(濃度)を1/6~1/10とすることが、血中アセトアルデヒド消失速度から推算された。

D. 考察

1) 環境濃度、個人曝露濃度及び生体試料中VOCs濃度の評価

家庭内で発生する化学物質の一例として、内装材、クリーニング済み衣類からの化学物質発生量の測定発生する化学物質を測定した。VOCsについては、3種類の内装材(防音木質材、ヒノキ白木調、カーペット)のうち、カーペットから、ノナン、デカン、ウンデカンの炭化水素類が主要成分として検出した。また、カーペットに含有する炭化水素類は比較的少なく、発生量の減衰は緩やかであった。これはカーペットの内部に炭化水素が含有されているためと考えられる。3種類の内装材すべてからホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒドを検出した。ホルムアルデヒド、アセトアルデヒドが比較的多く含有され、発生量は放置4日目より減衰が明らかになり、内部に含有されているアルデヒド類が放出するのに時間がかかるものと考えられる。

クリーニング済み衣類(ワイシャツ、セーター)からはノナン、デカン、ウンデカンとp-ジクロロベンゼンを検出し、ノナンとp-ジクロロベンゼンが比較的少量に含有されていた。また、いずれの衣類からも3種のアルデヒドを検出し、アセトアルデヒドの発生量は極めて多く、ワイシャツでは

その減衰は比較的すみやかであるが、セーターについては緩やかに減少した。これは衣類の材質とその織方に起因するものと考えられる。

また、一般家庭を対象にした個人曝露濃度の計測結果では、冬期は秋期に比べ、アルカン類とトルエンは高値、逆にクロロホルム、ベンゼンは低値、トルエン、キシレンは同程度であった。主婦の個人曝露濃度は居間の VOCs 濃度と同レベルであり、両季節で両者は有意な相関があったが、ベンゼンは相関がなかった。ベンゼンを除く多くの VOCs の発生は、内装材、暖房由来と考えられ、これが共通して個人曝露に大きく影響していると考えられる。ベンゼンについては、その発生由来が大きく異なるものと想定される。NO₂ 濃度はこれまでの測定結果と同様で秋期は低く、冬期は高く、特に室内が石油系暖房を使用することにより高い濃度レベルとなった。ホルムアルデヒド、アセトアルデヒドは同季節とも室外濃度は 5ppb 以下と極めて低値であったが、個人曝露、室内濃度は室外の 2~5 倍高い値であった。なお、ホルムアルデヒド間で比較的高い相関があり、発生源が類似しているものと考えられる。

子供部屋における調査では、比較的高濃度であったのは、VOCs の中でノナン、デカン、ウンデカンで、15ppb 以下であった。それ以外 NO₂、及びアルデヒドで特別に高い値の化学物質はなかった。築年代と化学物質濃度との関連では、多くの VOCs 濃度は築年代が長くなると共に減少するが、クロロホルムはほとんど減少せず、また、築年 2 年未満では VOCs の多くは子供部屋が居間より高い値であった。アルデヒド類も同様であったが、NO₂ は築年代と共に明らかに減少してきていた。

また、一般環境下で生活する人の尿中 VOCs 量を測定したところ、対象としたクロロホルム、ベンゼン、トルエン、エチルベンゼン、m,p-キシレン、o-キシレン、p-ジクロロベンゼンのうち、最も平均値が高かったのは、p-ジクロロベンゼンで、次いでベンゼン、クロロホルムが高くなった。ベンゼンについては、喫煙者で尿中ベンゼン濃度が有意に高く、曝露濃度も、喫煙者がやや高くなっていた。先に述べたように、ベンゼンは他の VOCs とは発生由来が大きく異なる可能性があるが、喫煙もその一因である可能性がある。また、喫煙者では、本調査において考察の対象とした上記の 7 物質のうち、喫煙とは関連が少ないと思われるク

ロロホルム、p-ジクロロベンゼンでは差は認められなかったが、前述のベンゼンの他、たばこ煙に含まれると考えられるエチルベンゼン、m,p-キシレン、o-キシレンについても、喫煙者が非喫煙者に比して尿中濃度が高いという結果が得られた。喫煙が VOCs 曝露において、大きな要因となるものと思われた。

また、p-ジクロロベンゼンについては曝露濃度と尿中濃度との間には強い正の相関が認められた。今回は対象者に事前に防虫剤の使用の有無について尋ね、その使用状況との関連についても検討した。その結果、室内環境指針値を超える曝露を受けていた人は 1 名を除いて「防虫剤を使用している」と回答しているが、逆に、「防虫剤を使用している」と回答した人の 6 割は環境指針値を大きく下回る曝露しか受けていなかった。防虫剤についてのアンケート項目においては、答えやすさの観点から「防虫剤」を特に p-ジクロロベンゼンに限定していないため、防虫剤を使用していると回答したにもかかわらず p-ジクロロベンゼン曝露濃度が低かった対象者については、ピレスロイド系など、p-ジクロロベンゼン以外のものを使用している可能性もある。しかし、使用していると回答した対象者の差が、p-ジクロロベンゼンの使用法によっても生じる可能性もあるため、今後、使用している防虫剤の種類についても調査を行う必要がある。

さらに、これらの技術、及び研究成果をもとに、国立相模原病院臨床環境医学センターと協力し、同病院を受診するシックハウス症候群やいわゆる化学物質過敏症様の症状を有する人を対象に、個人曝露濃度および尿中 VOCs の検討を行った。曝露濃度、尿中 VOCs 濃度は、被験者の平均値は一般環境下の無症状者よりも低い者が多く、有症者が化学物質に関して曝露を小さくするような生活をしていることが伺われた。一方、症状と曝露状況との関連において、症状が出る夜から朝にかけて尿中 VOCs 濃度が高くなる被験者や、同様に症状が出る昼に尿中濃度が高くなる被験者など、尿中の VOCs 濃度と症状の出現が重なっている被験者もあり、今後さらに検討を行っていく必要がある。

2) 個体差の科学的解明に関する研究

アセトアルデヒドは、アルデヒド脱水素酵素 2

(ALDH2)により代謝・解毒されるが、日本人の約半数はこのALDH2の活性が失われており、不活性型のヒトにおいては、低濃度のアセトアルデヒドでも毒性が高く、ハイリスクグループが存在することがわかってきた。そこで、本研究はアルデヒド脱水素酵素2欠損マウス(Aldh2ノックアウトマウス、以下Aldh2^{-/-}と表記する)およびコントロールマウス(Aldh2^{+/+})を用いて、アセトアルデヒドに対する感受性の相違を検討した。

アセトアルデヒド血中半減期は1分以内と短く、かつ血中アセトアルデヒド濃度が高濃度域では両マウスの血中アセトアルデヒド濃度に差を認めない。これが急性曝露において致死性などに差を生じない原因となっていると考えられる。この現象は、アセトアルデヒド動態が拡散相にあるため、あるいは高濃度域ではALDH2以外のKmが高いALDH酵素が主たる酵素として働くことができALDH2が血中濃度低下に占める割合が低いための2つの可能性が考えられる。高濃度では差が認められない一方、低投与量および血中アセトアルデヒド低濃度領域では、両マウスの血中アセトアルデヒド消失速度は明らかに異なる。このためため、繰り返しおよび慢性曝露時の血中アセトアルデヒド濃度に大きな差を生じる可能性がある。

Aldh2^{-/-}の血中アセトアルデヒド濃度を、Aldh2^{+/+}と同程度に下げるには、繰り返し曝露コンパートメントモデルを基に計算する曝露濃度を6-10分の1とすればよいと推算された。

アセトアルデヒドの吸入によりAldh2^{-/-}ではDNAの酸化損傷が増加している可能性が示された。このことから、ALDH2不活性のヒトでもアセトアルデヒド曝露によりDNAの酸化損傷が増加している可能性が疑われた。

E. 結論

今回の調査では、家庭内で発生する化学物質の一例として、内装材、クリーニング済み衣類からの化学物質発生量の測定発生する化学物質を測定し、カーペットから、ノナン、デカン、ウンデカンの炭化水素類が主要成分として検出した。また、3種類の内装材すべてからホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒドを検出した。クリーニング済み衣類(ワイシャツ、セータ

ー)からはノナン、デカン、ウンデカンとp-ジクロロベンゼンを検出し、ノナンとp-ジクロロベンゼンが比較的少量に含有されていることを明らかにした。また、一般環境下で生活する人の曝露濃度が高かったp-ジクロロベンゼンについては、尿中濃度と非常に良く相関していることから、スポット尿により曝露評価が可能であることが示唆された。さらに、尿中ベンゼン、トルエン、エチルベンゼン、キシレンの濃度が喫煙者が非喫煙者に比して高く、喫煙がVOCsの曝露に大きな要因になっていることを明らかにした。また、動物実験から、アセトアルデヒドの吸入によりアルデヒド脱水素酵素2欠損マウスではDNAの酸化損傷が増加している可能性が示された。このことから、ALDH2不活性のヒトでもアセトアルデヒド曝露によりDNAの酸化損傷が増加している可能性が疑われた。

これらにより、シックハウス症候群や化学物質過敏症の予防や診断、対策に役立つことが示唆されたのみでなく、Aldh2^{-/-}マウスを用いた実験結果と組み合わせることにより、個体差の科学的解明につながることも示唆され、次年度以降の研究でさらに詳細を明らかにしたい。

F. 健康危険情報

特になし

G. 研究発表

1. 論文発表

- 1) 藤巻秀和・嵐谷奎一: 化学物質過敏症の病因と病態; アレルギー科, 2003, 16(2) 158-162
- 2) Samukawa T・Arasidani K・Hori H・Hirano H・Arima T; Terukatsu ARIMA; c-jin mRNA Expression and Profilin mRNA Amplification in Rat Alveolar macrophages Exposed to Volcanic Ash and Sulfur Dioxide; Industrial Health 2003 (41); 313-319
- 3) 川本俊弘, 北川恭子ら: アルデヒド脱水素酵素2 (Aldh2)ノックアウトマウスのアルコール医学研究への応用 日本アルコール精神医学雑誌 2003 8: 10(1), 3-10
- 4) Munaka, M., Koshi, K., et al.: Genetic polymor-

phisms to tobacco-and alcohol-related methabolizing enzymes and the risk of hepatocellular carcinoma J Cancer Res Clin Oncol 2003 6:129, 355-360

- 5) Kawamoto, T., Isse, T., et al.: Effect of genetic polymorphism of Drug methabolizing enzymes on smoking and drinking J UOEH 2003 5:25(Supplement 1), 97-106
- 6) Oyama, T., Matsumoto, A., et al.: Evidence-based prevention (EBP): Approach to lung cancer prevention based on cytochrome 1A1 and cytochrome 2E1 polymorphism Anticancer Research 2003 4: 23, 1731-1738
- 7) Oyama, T., Kagawa, N., et al.: Lung cancer and CYP1A1 or GSTM1 polymorphism Environmental Health and Preventive Medicine 2003 1:7(6), 230-234

2.学会発表

- 1) 〇久下ひろみ・井上和歌奈・樺田尚樹・嵐谷奎一・内山巖雄: クリーニング作業場の化学物質濃度 第4回大気環境学会 九州地方会 福岡
- 2) 嵐谷奎一・〇高瀬野々子・大谷仁美・樺田尚樹・内山巖雄: アルデヒド類の個人曝露濃度 第44回大気環境学会 京都
- 3) 嵐谷奎一・〇石松郁子・樺田尚樹・川本俊弘・内山巖雄: 大気浮遊粉粒子状物質と多環方向族炭化水素濃度 第44回大気環境学会 京都
- 4) 嵐谷奎一・〇久下ひろみ・井上和歌奈・樺田尚樹・川本俊弘・内山巖雄: 揮発性有機化合物及び二酸化窒素の個人曝露濃度 第44回大気環境学会 京都
- 5) 村山留美子, 内山巖雄: 室内汚染化学物質の生体モニタリングに関する研究 第44回大気環境学会 京都
- 1) 一瀬豊日, 北川恭子ら: アルデヒド脱水素酵素 2 ノックアウトマウスを用いたアセトアルデヒド急性全身曝露の検討 第74回日本衛生学会総会 東京 2004年3月
- 2) 小山倫浩, 一瀬豊日ら: エタノール亜急性投与によるAldh2 ノックアウトマウスの生存率および肝内 Aldh と Cyp の発現 第74回日本衛生学会総会 東京 2004年3月
- 3) 木長健, 小山倫浩ら: アセトアルデヒドを皮下投与した Aldh2 ノックアウトマウスの表皮内 Cyp2e1 発現の変動 第74回日本衛生学会総会 東京 2004年3月
- 4) 松本明子, 市場正良ら: Aldh2 ノックアウトマウスを用いたアルコール性肝障害の検討 第74回日本衛生学会総会 東京 2004年3月
- 5) Isse, T., Oyama, T., et al.: Acute toxicity of acetaldehyde on aldehyde dehydrogenase 2 gene targeting mice: single dose ip study The 43rd Annual Meeting of the Society of Toxicology, Baltimore(USA) 2004年3月
- 6) Kunugita, T., Isse, T., et al.: Increased frequencies of micronucleated reticulocytes and 8-OHdG levels in Aldh2 knockout mice The 43rd Annual Meeting of the Society of Toxicology, Baltimore(USA) 2004年3月
- 7) 松本明子, 市場正良ら: Aldh2 ノックアウトマウスにおけるアルコール性肝障害 第4回 Aldh2 ノックアウトマウス学会, 北九州, 2004年3月
- 8) 木長健, 小山倫浩ら: Aldh2 ノックアウトマウスにおけるアセトアルデヒド皮下投与後の表皮内 Cyp2e1 発現の変動 第4回 Aldh2 ノックアウトマウス学会, 北九州, 2004年3月
- 9) 一瀬豊日, 小山倫浩ら: アセトアルデヒド全身曝露時の Aldh2^{-/-}マウスのアセトアルデヒド血中動態 第4回 Aldh2 ノックアウトマウス学会, 北九州, 2004年3月
- 10) 小山倫浩, 一瀬豊日ら: Aldh2 ノックアウトマウスにおけるエタノール亜急性投与による影響 第4回 Aldh2 ノックアウトマウス学会, 北九州, 2004年3月
- 11) 川本俊弘: Aldh2 ノックアウトマウスと私 第4回 Aldh2 ノックアウトマウス学会, 北九州, 2004年3月
- 12) 小山倫浩, 一瀬豊日ら: 喫煙者肺癌における気管上皮ないチトクローム P450(CYP)代謝酵素発現検出の意義 第3回日本分子予防環境研究会, 東京, 2003年12月
- 13) Kawamoto, T.: Recent molecular biological meth-

ods to occupational and environmental health study
The 31st Annual Meeting of the Korean Society of
Occupational and Environmental Medicine, Kyongyu
(Korea) 2003年11月

14) 樺田尚樹, 北川恭子ら: Aldh2 ノックアウトマウスに
おける網状赤血球小核発現と 8-ヒドロキシデオキシ
グアノシン生成 第31回有機溶剤中毒研究会・第
31回生物学的モニタリング・バイオマーカー研究会
合同大会, 佐賀, 2003年10月

15) 山口哲右, 小山倫浩ら: Aldh2 ノックアウトマウスの
肝におけるアセトアルデヒド脱水素酵素の検討 第
31回有機溶剤中毒研究会・第31回生物学的モニタ
リング・バイオマーカー研究会 合同大会, 佐賀,
2003年10月

16) 小川真規, 一瀬豊日ら: 非絶食、アルコール非投与
下での Aldh2 ノックアウトおよび正常型マウスの肝に
おける Cyp2e1 の発現量の比較 第31回有機溶剤
中毒研究会・第31回生物学的モニタリング・バイオ
マーカー研究会合同大会, 佐賀, 2003年10月

17) 一瀬豊日, 北川恭子ら: アセトアルデヒド単回腹腔
内投与によるアセトアルデヒド脱水素酵素 2 ノックア
ウト (Aldh2^{-/-})マウスの半数致死量 (LD50) の検討
第31回有機溶剤中毒研究会・第31回生物学的モニ
タリング・バイオマーカー研究会合同大会, 佐賀,
2003年10月

18) 松本明子, 一瀬豊日ら: アルコール性肝障害におけ
るアルデヒド脱水素酵素の関与 第3回 Aldh2 ノック
アウトマウス学会, 北九州, 2003年7月

19) 一瀬豊日, 小山倫浩ら: Aldh2 ノックアウトマウスに
おけるアセトアルデヒドの血中動態 第3回 Aldh2 ノッ
クアウトマウス学会, 北九州, 2003年7月

20) Oyama, T., Kawamoto, T., et al.: CYP2A6 and
CYP2E1 immunoreactives in bronchial epithelial cells
affected by smoking in non-small cell lung cancer pa-
tients 94th Annual Meeting of the American Asso-
ciation for Cancer Research, Washington DC(USA)
2003年7月

21) 松本明子, 一瀬豊日ら: アルデヒド脱水素酵素が
エタノールによる肝障害に与える影響-Aldh2 ノックア
ウトマウスを用いた検討-平成15年度日本産業衛
生学会九州地方会, 福岡, 2003年6月

22) 一瀬豊日, 松野康二ら: エタノール経口投与のアル
デヒド脱水素酵素 2 (Aldh2) ノックアウトマウスに対す
る検討 第76回日本産業衛生学会, 山口, 2003年4
月

H. 知的財産権の出願・登録状況

特になし

厚生労働科学研究費補助金（化学物質リスク研究事業）

分担研究報告書

家庭内の化学物質の種類と濃度と放出量及び健康評価の検討

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

本年度の調査研究は①内装材及びクリーニング済み衣類中の化学物質濃度、②化学物質の個人曝露濃度、③生体試料を用いる曝露量を中心として行った。

①種類が異なる内装材（3種類）とクリーニング済み衣類（2種類）中に含まれる揮発性有機化合物（VOCs）とアルデヒド類の発生量について検討した。この結果、内装材からはVOCsをほとんど検出しなかった。アルデヒド類は3種類検出し、ホルムアルデヒドは比較的多量であった。クリーニング済み衣類（ワイシャツ、セーター）からは、炭化水素類などが含まれ、p-ジクロロベンゼンの発生量は多く、減衰は比較的緩やかである。ホルムアルデヒド、アセトアルデヒドが比較的多く、減衰は緩やかであった。春期クリーニング作業場の環境測定により、冬期に比べると多くのVOCs濃度は高く、特にp-ジクロロベンゼン及び、アルデヒド類も高値であった。

②平成14年度とほぼ同じ集団で秋期と冬期に渡って一戸建て住宅の化学物質濃度を計測した。両季節ともVOCs濃度は数ppb以下であり、冬期が秋期に比べアルカン類は高値で、逆にクロロホルム、ベンゼンは低値であった。NO₂は例年通り、冬期が暖房由来で高値であり、アルデヒド類はすべて30ppb以下であった。

③ワンルーム型集合住宅の化学物質濃度計測を、本年度は新しく実施した。化学物質濃度レベルは、一戸建て住宅と同程度で、季節変動も類似しているが、NO₂は秋・冬期とも同レベルであった。

④ボランティアによる連続した1週間の化学物質の濃度変動を調査した結果、VOCs濃度は日中での仕事に大きく依存、NO₂及びアルデヒド類濃度は暖房の種類と使用時間に依存することが分かった。

⑤子供部屋の空気環境実態を調査した結果、子供部屋で、ノナン、デカン、ウンデカンが比較的高値で、アルデヒド類濃度は居間と同程度で40ppb以下であった。また、築年2年未満の子供部屋のVOCs濃度は居間に比べすべて高値であった。

⑥某企業の従業員（884人）の健康意識調査結果より得た高得点群はTVOCs、トルエン、エチルベンゼン、ノナン、m/pキシレン濃度が低得点群より高く、NO₂及びアルデヒド類濃度はその差が小さかった。

⑦家庭内のあらゆる箇所の化学物質を計測した結果、台所がVOCs、NO₂とも他の箇所に比べ高く、食器棚、引き出しの中はホルムアルデヒドが80ppbを越す高い値を得た。

⑧学生・主婦ら84人について健康意識調査を点数化した結果、3項目がカットオフポイントを超えているのは1.2%で、室内のトルエン、ホルムアルデヒド濃度とは相関しなかった。

⑨血液中のフリーのホルムアルデヒドをヘッドスペースを用いるGC/MS法で簡易に測定出来ることを見出した。

A. 研究目的

今日、日本の住環境は閉鎖型で、かつ各種建材の利用、調理、暖房用の各種燃料器具の使用、家具、家庭用品や合成洗剤の利用が増加したことにより化学物質による室内汚染が増加してきた。室内汚染の増大によるヒトへの健康影響が危惧され、特に新築建築物の居住者が体調不良を訴える、いわゆる化学物質過敏症が社会的問題となっている。

そこで、本研究は室内汚染と健康影響との関連を検討するため、一般家庭内の化学物質汚染状況、健康意識調査を実施し、化学物質過敏

症との関係、また予防法について検討することをこの研究の目的とする。

B. 研究方法

I. 内装材・クリーニング済み衣類からの化学物質発生量の測定

(1) 材料

内装材は建材（ヒノキ白木調）、建材（マンション用防音木質床材）、カーペットである（写真B-I-1～3）。なお、内装材は、全て新しいもので某建設会社より入手した。用いた衣類は、ワイシャツ（綿100%）とセーター（アルパカ

綿 100%) であった (写真 B-I-4, 5)。

(2) 材料からの化学物質の捕集方法

内装材・衣類をデシケータ (容積約 14L) 中に放置し (写真 B-I-6)、気化した VOCs とアルデヒド類を吸引捕集した。すなわちデシケータの一方の口に実験室備え付けの空気を一定流量で送気し、他方の口には前者に活性炭チューブ、後者にアルデヒド類捕集用パッシブガスチューブを直列につなぎ、それにミニポンプ (柴田科学製、MP-I300) をセットし、流速 0.5L/min で 100 分間吸引捕集した。

(3) 材料中の化学物質の同定・定量

(a) 揮発性有機化合物

内装材・衣類より発生した VOCs は活性炭に捕集後、褐色の試験管に活性炭の粒子を移し、二硫化炭素 1ml を入れ、2 時間以上放置し、VOCs を溶出した。この二硫化炭素試料液 1 μ l をガスクロマトグラフ質量分析装置 (島津製作所製 GC/MS QP5050) 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 60m \times 0.25mm) を用い、恒温槽初期温度 40 $^{\circ}$ C (2 分間)、その後 2 $^{\circ}$ C/分 で 110 $^{\circ}$ C まで上昇させた。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。

(b) アルデヒド類

内装材・衣類より発生したアルデヒド類は DNPH 含浸シリカゲルチューブに捕集後、アセトニトリル 3ml で溶出し、試料液とした。この試料液中のアルデヒド類は、吸光分光器付き高速液体クロマトグラフ (島津製作所製) で分離・定量した。カラムは Wakosil-(II) 5C18(250mm \times 4.0mm ϕ)、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/min で行った。

(4) ドライクリーニング作業場の化学物質濃度及び個人曝露濃度

この調査に理解を得た某クリーニング店の作業場内 9 箇所 (開放型)、店内 5 箇所 (閉鎖型)、応接室 2 箇所 (閉鎖型) に、NO₂ フィル

ターバッチ (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、空気中の化学物質を捕集した。

NO₂ フィルターバッチは吸収層 (濾紙部分) を試験管に入れ、発色液 10ml を加えてよく振り、25 \sim 30 $^{\circ}$ C (恒温槽) の中で、40 分間放置した後、波長 545nm で吸光度を計測した。

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 (10ml) に取り付け、アセトニトリル 3ml をゆっくりと注入し、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の分離・定量は、上記(b)の項で示した方法に準じて行った。

VOCs 用パッシブガスチューブは両端をカットし、その中の活性炭の粒子を褐色試験管に取り出し、二硫化炭素 (和光純薬製 特級) 2ml を入れ、暗室で約 2 時間放置し、VOCs を抽出した。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。

ドライクリーニング作業員の化学物質曝露濃度については、作業員 8 人にこの調査の目的・方法について理解を得て、曝露濃度の調査を実施した。すなわち、NO₂ フィルターバッチ、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置し、24 時間捕集した。なお、睡眠中は枕元に置いた。

II. 秋期と冬期、一般家庭を対象とし、化学物質濃度 (揮発性有機化合物: VOCs、NO₂、アルデヒド類) 測定

(1) 対象家庭

2003 年秋期 (9 月)、2004 年冬期 (1 月)、北九州市八幡西区を中心に 17 の一般家庭で、室外、室内 (寝室、台所、居間)、及び個人 (学生、主婦) の VOCs、NO₂、アルデヒド類の濃度を計測した。この一般家庭は昨年度とほぼ同じ対象である。

(2) 捕集用 VOCs パッシブガスチューブの構

造・分析

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。これは、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B-II-1）。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。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試験管に取り出し、2mLの二硫化炭素を加え振とうした。その後、暗室で約2時間放置し抽出を行った。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・分析

NO₂サンプラー（東洋濾紙製）は、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B-II-2）。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。

スルファニル酸5g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545nm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。

(4) アルデヒド類捕集用パッシブガスチューブの構造・分析

アルデヒド類の捕集にはパッシブガスチューブ（柴田科学製）を用いた（図B-II-3）。パッシブガスチューブ（アルデヒド・ケトン類用）は、ホルムアルデヒド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（HPLC）にて分離・定量した。

HPLC条件として、装置SHIMADZU SPD-10AVP、カラムはWakosil-II 5C18 HG 250mm×4.0mm(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. 夏・冬期、集合住宅の代表的化学物質濃度（VOCs、NO₂、アルデヒド類）測定

化学物質（VOCs、NO₂、アルデヒド類）の捕集用サンプラーの構造、抽出方法、化学分析についてはⅡの(1)、(2)、(3)と同様である。

対象住宅は、2003年夏期（7月）、2004年冬期（2月）、北九州市八幡西区を中心に、集合住宅居住者の居間（寝室と台所が兼用）、室外及び個人のVOCs、NO₂、アルデヒド類の濃度を計測した。

Ⅳ. ボランティアによる、化学物質（VOCs、NO₂、アルデヒド類）の日間変動

この測定について理解を得たボランティア

13 人の胸元にそれぞれのパーソプサンプラーを装着し、1 日ごと取替えながら、1 週間連続して化学物質を捕集し、化学分析を行った。なお、個人の行動調査も実施した。

化学物質(VOCs、NO₂、アルデヒド類)の捕集用サンプラーの構造、抽出方法、化学分析についてはⅡの(1)、(2)、(3)と同様である。

V. 幼稚園児の居住空間の化学物質濃度(VOCs、NO₂、アルデヒド類)測定

化学物質(VOCs、NO₂、アルデヒド類)の捕集用サンプラーの構造、抽出方法、化学分析については、Ⅱの(1)、(2)、(3)と同様である。

この測定に理解を得た 幼稚園児の居る 20 家庭を対象として、子供部屋、居間、室外空气中の化学物質濃度を計測した。また、家族について生活習慣、健康意識についても調査を実施した。健康意識調査については、Miller、内山の方法を参照して作成した。

VI. 健康度の高得点群と低得点群間での化学物質曝露濃度の比較

健康度の調査は、健康度の調査票を用いて、某企業で実施した健康度成績結果より、高得点群を抽出した。同時に低得点群も抽出した。

化学物質(VOCs、NO₂、アルデヒド類)の捕集サンプラーの構造、抽出方法、化学分析については、Ⅱの(1)、(2)、(3)と同様である。

VII. 一般家庭内の全ての生活空間中の化学物質濃度

14 の一般家庭の協力を得て、台所、居間、寝室、トイレ、玄関、クローゼット、引き出し、食器棚中の化学物質(VOCs、NO₂、アルデヒド類)の定性及び定量を行った。なお、VOCs、アルデヒド類の測定はⅡの(1)、(3)と同様である。

VIII. 学生・主婦を対象とした健康意識調査と化学物質の室内濃度との関連

学生・主婦を中心とした対象者に Miller、内山の方法を参照にして作成した。この調査票を用いて 84 人に健康意識調査と居間の化学物質

濃度を計測した。

化学物質(VOCs、NO₂、アルデヒド類)の捕集、化学分析等は、Ⅱの(1)、(2)、(3)と同様である。

IX. 血中のフリーのホルムアルデヒド測定

血中ホルムアルデヒドの測定は、ヘッドスペースガスクロマトグラフ質量分析(HS-GC-MS)法により実施した。すなわち、血液 1 ml をヘッドスペース用バイアルに入れ、セプタムで密封し、65℃で 10 分間加熱し気液平衡させ、その気相を GC-MS(日本電子 JMS-BU20)に導入して分離・定量する。GC における分離は、60mx0.25mm、膜厚 1mm のキャピラリーカラム(Aquatic, GL Sciences)を用い、注入口温度 200℃、昇温プログラムで行った。質量分析は、電子衝撃イオン化法を用い、スキヤニング法により、ホルムアルデヒドの同定(保持時間および質量スペクトルによる)後、選択イオンモニタリング(SIM)法により、ホルムアルデヒドを定量する(定量イオン m/z 30 : 比較イオン : m/z 29)。

C. 研究結果

I. 内装材、衣類からの化学物質発生量測定及びドライクリーニング作業場の化学物質濃度

(1) 内装材から放散する化学物質の発生量

(a) VOCs

使用目的が異なる 3 種類の内装材から放散される VOCs の同定を行った。

GC/MS を用いて、マンション用防音木質床材、ヒノキ(白木調)から得られたトータルイオンクロマトグラム(TIC)をそれぞれ図 I クロマトグラム①、②に示す。これらの図より、試料のクロマトグラムはブランクと同じで VOCs を同定することは出来なかった。

カーペットから放散された VOCs のトータルイオンクロマトグラムを図 I クロマトグラム③に示す。ピークは小さいが VOCs を検出した。主要ピークはノナン、デカン、ウンデカンであることを認めた。内装材から VOCs 発生量の日変化を求めた。なお、防音木質床材とヒノキ・白木調材からは VOCs を検出できな

かったので、発生量を調べることは出来なかった。

(b) アルデヒド類

HPLC より得られた防音木質床材、ヒノ木（白木調）、カーペットのクロマトグラムをそれぞれ図 I クロマトグラム④、⑤、⑥に示す。内装材から放散するアルデヒド類を HPLC で定性した。すべての 3 種のアルデヒド類を同定し、主要ピークはいずれの材料ともホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒドであることを認めた。

ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、及びプロピオンアルデヒドの発生量の日変化をそれぞれ図 C-I-2、3、4 に示す。アルデヒド類の発生量も表面積 500cm² に換算して表した。

アルデヒド発生量は材質によって異なり、木質床材では、ホルムアルデヒド>アセトアルデヒド>プロピオンアルデヒド、ヒノキ（白木調）では、アセトアルデヒド>ホルムアルデヒド>プロピオンアルデヒド、カーペットでホルムアルデヒド>アセトアルデヒド>プロピオンアルデヒドの発生量の順で、材料によりアセトアルデヒドがホルムアルデヒドより多いことがわかった。いずれの材料ともホルムアルデヒドの 1 日目の発生量は、1000ng 以上であった。防音木質床材は 3 種類のアルデヒドとも 3 日目より減少してきた。ヒノキ（白木調）はアセトアルデヒドは緩やかな減少であるが他の 2 つのアルデヒドはほとんど減少していない。また、カーペットはホルムアルデヒドは時間と共に減衰するがアセトアルデヒド、プロピオンアルデヒドは 2 日目が最も高く、それ以外は徐々に減少傾向であった。

(2) クリーニング済み衣類から放散する化学物質成分の同定と発生量

(a) VOCs

封入されていたクリーニング済みの衣類を封より取り出し、デシケータ中に放置後、残存している化学物質の同定を行った。得られたクロマトグラムの結果を図 I クロマトグラム⑦ Y シャツと図 I クロマトグラム⑧セーターにそれぞれ示す。主要ピークとして、ノナン、デ

カン、ウンデカン、p-ジクロロベンゼンを得た。これら以外のピークは二硫化炭素中の不純物と考えられる。

図 C-I-5 に Y シャツ（綿）から得られた VOCs の発生量の日間変動推移を示す。主な VOCs はノナン、デカン、ウンデカン、p-ジクロロベンゼンで p-ジクロロベンゼンとノナンは比較的高い値が得られた。24 時間放置後、ノナン、デカン、ウンデカン、及び、p-ジクロロベンゼンを測定した結果、85.5 μg、8.56 μg、0.49 μg、21.1 μg でノナンが最も多い発生量であった。ノナンは 4 日目で約 50% の減少であったが他の 3 つの化学物質の減少はほとんど見られなかった。

図 C-I-6 にセーター（アングラ）から得られた VOCs の発生量の日間変動推移を示す。VOCs は、Y シャツと同様に、ノナン、デカン、ウンデカン、p-ジクロロベンゼンで、p-ジクロロベンゼン、ノナン、デカンは比較的高い値であった。

セーターは、24 時間放置後、ノナン、デカン、ウンデカン、p-ジクロロベンゼンを測定した結果、553 μg、52.2 μg、10.4 μg、385 μg であり、ノナン、p-ジクロロベンゼンが極めて多い発生量であった。ノナン、デカン、ウンデカン、p-ジクロロベンゼンの 4 日目におけるそれぞれの発生量は、p-ジクロロベンゼンではほとんど変化がなく、その他の 3 物質は約 50% の減衰でこれらの化学成分の減衰は極めて緩やかである。

(b) アルデヒド類

ワイシャツ、セーターのいずれからもホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒドの 3 種のアルデヒド類を検出した。得られたクロマトグラムの結果を図 I クロマトグラム⑨ Y シャツと図 I クロマトグラム⑩セーターそれぞれ示す。

3 種のアルデヒド類の発生量の日変化を調べた。その結果を、ワイシャツについては図 C-I-7、セーターについては図 C-I-8 に日変化をそれぞれ示す。

ワイシャツの 24 時間放置後のホルムアルデ

ヒドは 230ng、アセトアルデヒドは 2000ng、プロピオンアルデヒドは 3700ng で、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒドの発生量が極めて高いことが認められた。に示すようにこれらのアルデヒド類の日変化は、時間の経過と共に減少するが、特にプロピオンアルデヒド、ホルムアルデヒドの減少が極めて大きく、ホルムアルデヒドは 2 日目以降はほとんど検出されていない。

セーターの 24 時間放置後、ホルムアルデヒドは 400ng、アセトアルデヒドは 2250ng、プロピオンアルデヒドは 400ng であった。セーターの 1 日目の発生量はアセトアルデヒド > ホルムアルデヒド ≒ プロピオンアルデヒドで、アセトアルデヒドの発生は極めて大きい。

(3) ドライクリーニング作業場の化学物質濃度

2003 年 2 月に実施したドライクリーニング作業場の化学物質濃度及び曝露濃度測定結果は、昨年度に報告した。衣替えの時期で、クリーニング用の溶剤使用量の多くなる 2003 年 5 月（春期）に冬期と同様の調査を実施し、冬期（2 月）と比較した。

クリーニング作業場より得られたガスクロマトグラム^⑩の例を図 I クロマトグラム^⑩に示す。20 種の VOCs を検出し、マススペクトルより 17 種の化学物質を同定、定量した。

図 C-I-9 に作業場内、応接間、屋外、店内、個人曝露濃度を示す。トルエン、ノナン、デカンが 100ppb を超す高い濃度レベルであり、また、テトラクロロエチレンも高い値を示した。全ての VOCs 濃度で冬期に比べ、春期が高い傾向で、テトラクロロエチレン、トルエン個人曝露濃度は 5 倍以上の高値、ウンデカン、1,3,3-トリメチルベンゼンは 3 倍の高値であった。VOCs の個人曝露濃度はすべて春期が高値でトルエン、テトラクロロエチレン、1,3,5-トリメチルベンゼン、ウンデカンは 4 倍以上であった。

冬期と春期の VOCs の個人曝露濃度と作業場内の濃度の比較を図 I-C-10 と図 C-I-11、12 にそれぞれ示す。

ノナン、デカン、ウンデカン、トルエン、テ

トラクロロエチレンは春期が冬期に比べ高値で、これはクリーニング用溶剤の使用の増大によるものと考えられる。

冬期、春期に計測したホルムアルデヒド濃度比較を図 C-I-13 に示す。室外に比べ全ての測定箇所、個人曝露濃度とも 2 倍以上高値であり、クリーニング作業場内は約 10ppb で、個人曝露濃度とほぼ同程度であった。また、冬期と比較すると、店内を除いて春期が全て約 2 倍の高値であったが、濃度レベルはすべて 20ppb 以下であった。

冬期・春期の NO₂ 濃度比較を図 C-I-14 に示す。春期はいずれの箇所ともほぼ同じレベルで約 20ppb 以下であった。冬期の NO₂ 個人曝露濃度を除く他の箇所では約 20ppb と低値であった。但し、冬期の NO₂ 個人曝露濃度の平均は約 80ppb と高値であり、これは仕事以外、家庭生活での石油系暖房使用に起因していると考えられる。

II. 秋期と冬期 一般家庭内の代表的化学物質 (VOCs、NO₂、アルデヒド類) 濃度

(a) 一般家庭を対象にした VOCs 濃度

昨年度と同様に、2003 年 9 月（秋期）と 2004 年 1 月（冬期）、北九州市八幡西区を中心とし、17 の一般家庭の室内（台所、居間）、個人及び室外の VOCs 濃度を測定した。なお、個人は主婦とその家庭の学生の 2 人に、個人曝露濃度を計測した。秋期は、p-ジクロロベンゼンを含む 19 種の VOCs を検出、定量した。得られたクロマトグラムの一例を図 II クロマトグラム^①に示す。秋期の VOCs 測定結果を図 C-II a-1 に示す。

秋期は、クロロホルム、ベンゼン、トルエンが他の VOCs に比べ比較的高い値があったがすべての VOCs は 7ppb 以下の濃度レベルであった。室外の VOCs 濃度は室内、個人曝露濃度のそれに比べて低い傾向であった。VOCs の個人曝露濃度は、主婦の個人曝露濃度が学生に比べて低値で、室内濃度レベルと同程度であった。学生の個人曝露濃度の高値は、職域での有機溶剤曝露の影響を受けていると考えられる。

冬期に得られたガスクロマトグラムの一例

を図Ⅱクロマトグラム②に示す。秋期と同様に19種のVOCsを検出、定量した。冬期のVOCs測定結果を図C-II a-2に示す。

冬期は、秋期と比べて、オクタン、ノナン、デカン、ウンデカンのアルカン類が比較的高値であり、クロロホルム、ベンゼンは比較的低値で、トルエン、キシレンは両季節で同レベルであった。また室外濃度に比べて、いずれのVOCsとも室内濃度、個人曝露濃度とも高い値であった。VOCsの室外濃度は室内、個人曝露濃度に比べ低い値であった。

秋期と冬期のVOCsの個人(学生)曝露濃度に対する室内・室外の濃度との関連を調べた。秋期の学生の個人曝露濃度は、ノナン、エチルベンゼン、m/pキシレン、デカンの居間、台所及び室外濃度、トルエンとp-ジクロロベンゼンは居間、台所濃度とそれぞれ有意な相関が認められた。しかし、ベンゼンはいずれとも相関がなかった(C-II a-3~22)。

秋期、主婦の個人曝露濃度は、トルエン、ノナン、エチルベンゼン、m/pキシレンは居間、台所及び室外の濃度と、デカン、p-ジクロロベンゼンは居間と室外濃度とそれぞれ有意な相関が認められた。しかし、ベンゼンとはいずれとも相関がなかった(図C-II a-23~40)。

冬期の学生の個人曝露濃度はトルエン、m/pキシレン、デカンのみで有意な相関があり、エチルベンゼンは台所、居間で相関があり、p-ジクロロベンゼンは居間、台所、室外のすべてと有意の相関が見出された。ベンゼンはいずれも相関がなかった(C-II a-41~58)。

冬期の子婦の個人曝露濃度はトルエン、p-ジクロロベンゼンの居間、台所、室外濃度と有意な相関があり、エチルベンゼン、デカンの居間、台所濃度は有意な相関があり、ベンゼンは台所、m/pキシレンは居間濃度といずれも有意な相関が認められた(図C-II a-59~76)。

(b) 一般家庭を対象にしたNO₂濃度

VOCs測定とまったく同様な条件でNO₂濃度を測定した。秋期に測定した結果を図C-II b-1、冬期に測定した結果を図C-II b-2に示す。図C-II b-1に示すように秋期は室内、個人、室外のNO₂濃度に

はほとんど差が無く、約15ppb以下であった。図C-II b-2に示すように、冬期のNO₂濃度は台所≒居間>個人(主婦)>個人(学生)>室外で、室外は15ppbと低値であった。夏期に比べ冬期は個人曝露、台所、寝室、居間のNO₂濃度とも4~6倍の高値になった。冬期の、NO₂濃度は暖房に起因することが考えられるので、暖房器具別にNO₂濃度を比較した。図C-II b-3に示すように、灯油暖房器具使用が電気ストーブなどの非石油系暖房器具使用に比べ、居間、台所、個人とも3~5倍の高値で、明らかに石油等暖房使用によるNO₂濃度の増加が認められた。

大気汚染に係る環境基準値60ppbを越す100ppb以上の高値が得られた家庭があり、明らかに石油系暖房器具に起因している。秋期、冬期のそれぞれのNO₂濃度の相関を求めた。秋期のNO₂の個人曝露濃度はいずれの箇所とも有意な相関(p<0.01)が得られた(図C-II b-4, 5, 6)。また、冬期のNO₂個人曝露濃度は室外を除き、いずれも有意な相関(p<0.01)が得られた。図C-II b-7, 8, 9

(c) 一般家庭のアルデヒド濃度

VOCs、NO₂測定と同様な条件で一般家庭のアルデヒド類の濃度測定を行った。

秋期と冬期に得られたアルデヒド類の液体クロマトグラムを図Ⅱクロマトグラム③~⑫に示す。

両季節とも、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、イソブチルアルデヒド、イソバレルアルデヒド、及びn-バレルアルデヒドの6種のアルデヒドを同定した。なお、ホルムアルデヒドとアセトアルデヒドについて定量を行った結果を図C-II c-1, 2に示す。

ホルムアルデヒド、アセトアルデヒドの室外濃度は、秋・冬期とも5ppb以下で極めて低値であった。ホルムアルデヒドは秋期・冬期とも、台所、居間、個人(主婦)がほぼ同レベルであったが、秋期は個人(学生)が若干高値で、室外に比べ2~5倍の高値であった。アセトアルデヒド濃度は秋に比べ冬期が台所、居間では高く、個人でも若干高い値であった。ホルムアル

デヒドがアセトアルデヒド濃度に比べ高い傾向であった。なお、ホルムアルデヒドの個人曝露濃度に及ぼす影響について、他の測定箇所との関係を求めた。ホルムアルデヒドの個人曝露濃度は、秋期・冬期とも台所、居間とは有意の相関 ($p < 0.01$) があり、室外とは相関がなかった (図 C-II c-3⁷8)。アセトアルデヒド個人曝露濃度は、秋期・冬期とも台所、居間で有意な相関 ($p < 0.01$) があり、室外とは相関がなかった (図 C-II c-9¹⁴)。

秋期のホルムアルデヒドとアセトアルデヒド濃度との相関について検討した結果、両アルデヒド間での個人曝露濃度、居間、台所間では有意な相関 ($p < 0.05$) があり (図 C-II c-15¹⁷)、室外濃度間には有意な相関が認められなかった (図 II-c-18)。

冬期のホルムアルデヒド、アセトアルデヒド濃度間の相関について検討した。両アルデヒド間での個人、居間、台所間ですべて高い相関 ($p < 0.01$) があった (図 C-II c-19²²)。

(d) VOCs、NO₂、ホルムアルデヒドの相互関係 1. 秋期の場合

VOCs と NO₂ の個人曝露濃度との関連について求めたが、相関は認められなかった (図 C-II d-1⁴)。

VOCs と NO₂ の気中濃度ごとに相関を求めた結果、台所のベンゼンと NO₂ 濃度との間には有意な相関 ($p < 0.01$) が認められた。その他の相関は認められなかった (図 C-II d-5⁸)。居間については NO₂ 濃度とキシレンの間には有意な相関 ($p < 0.05$) が認められたがそれ以外には認められなかった (図 C-II d-9¹¹)。VOCs とホルムアルデヒドも同様な検討をした。その結果、ホルムアルデヒドの個人曝露はキシレンとは有意な相関 ($p < 0.01$) が認められたがそれ以外には認められなかった (図 C-II d-12¹⁵)。気中濃度ごとについては、台所でキシレン、トルエン、居間でキシレンが有意な相関であった (図 C-II d-16²²)。

NO₂ とホルムアルデヒドの気中濃度の関係について調べた結果、個人、台所、居間でいずれも有意な相関が認められた (図 C-II d-23²⁵)。

2. 冬期の場合

VOCs、NO₂、ホルムアルデヒドの関係について調べた結果、VOCs と NO₂ の個人曝露濃度間には相関は得られなかった (図 C-II d-26²⁹)。

VOCs と NO₂ の気中濃度ごとについて関連を調べた結果、台所では NO₂ と p-ジクロロベンゼン、居間では NO₂ とキシレン、トルエン、p-ジクロロベンゼンとが有意な相関が得られた (図 C-II d-30³⁷)。

VOCs とアルデヒド類の個人曝露濃度間での関連について調べた。ホルムアルデヒド個人曝露濃度と相関 ($p < 0.01$) があったのは、キシレンで、それ以外の VOCs は相関が認められなかった (図 C-II d-38⁴¹)。

VOCs とホルムアルデヒド類の気中濃度との関連については、ホルムアルデヒドは台所では、p-ジクロロベンゼン、居間ではベンゼン、キシレン、トルエン、p-ジクロロベンゼンに有意な相関が得られた (図 C-II d-42⁴⁹)。

ホルムアルデヒドと NO₂ の個人曝露間で、有意な相関 ($p < 0.05$) があり、台所、居間についても同様に有意な相関 ($p < 0.01$) が得られた (図 C-II d-50⁵²)。

Ⅲ. 夏期・冬期、集合住宅の室内の化学物質 (VOCs、アルデヒド類、NO₂) 濃度と個人曝露濃度

2003年7月(夏期)、北九州市八幡西区を中心としてワンルーム型式の集合住宅に居住している11人について VOCs、NO₂、アルデヒド類の個人曝露濃度及び室内・室外濃度を計測した。

(1) VOCs 濃度

夏期は、すべての箇所より22種類のVOCsを検出した。居間より得られたクロマトグラムの例を図Ⅲクロマトグラム①に示す。

それぞれの箇所との平均値を比較した結果を図 C-Ⅲ a-1 に示す。夏期の VOCs 平均値は居間≧個人>室外で、VOCs の中でも、デカン、トルエン、p-ジクロロベンゼンが比較的高い値であった。ベンゼンは室外が約 3ppb で個人、居間の2倍以上高値であった。

VOCs の化学物質の中で比較的毒性が高く、

化学物質過敏症の発症に関与が疑われている VOCs 相互の関係について検討した。

大気汚染に係る環境基準に指定されているベンゼンの個人曝露濃度は、室内、室外とも相関が得られなかった。ウンデカン、クロロホルム、ノナン、m/p キシレン、デカン、もベンゼンと同様に個人曝露濃度と室内、室外の濃度との間に相関はなかった(図 C-Ⅲa-2~13)。トルエンとエチルベンゼンの個人曝露濃度と居室との間にのみ有意な相関 ($p<0.01$) があった(図 C-Ⅲa-14~17)。p-ジクロロベンゼン個人曝露濃度は居間、室外とも有意な相関 ($p<0.01$) が得られた。図 C-Ⅲa-18、19

(b) NO₂ 濃度

2003 年 7 月夏期、2004 年 1 月冬期に得られた NO₂ 濃度を図 C-Ⅲb-1 に示す。夏期は個人、居間、室外の NO₂ 濃度ともほぼ同程度の濃度レベルで、20ppb 以下で低値であった。

2004 年冬期の NO₂ 個人曝露濃度は居間と同程度で約 10ppb で、室外は約 16ppb と若干高値であった。冬期に夏期の濃度と変わらないのは、居間で用いる暖房器具の安全性を考慮して、すべて電気系の暖房器具使用であり、従って NO₂ 濃度への影響が現れなかった。

NO₂ 個人曝露濃度は夏期において居間・室外とも相関がなかったが、冬期は、居間・室外の両者ともよい相関 ($p<0.01$) が得られた。図 C-Ⅲb-2~5

(c) アルデヒド濃度

集合住宅よりホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、イソブチルアルデヒド、イソバレルアルデヒド、及び n-バレルアルデヒドの 6 種類のアルデヒドを同定した。この中でホルムアルデヒドとアセトアルデヒドの 2 種類について定量した。夏期と冬期において居間、個人、室外より得られたクロマトグラムを図Ⅲクロマトグラム②~⑦に示す。

夏期のホルムアルデヒドの個人曝露と、居間はそれぞれ約 60ppb、約 50ppb であり、室外はこれらの濃度の約 1/10 と極めて低値であった。また、アセトアルデヒドの個人曝露、居間が同程度の濃度レベルで、約 10ppb と低く、

室外はこれよりも低値で、2ppb 程度であった(図 C-Ⅲc-1)。

冬期のホルムアルデヒドは居間と個人曝露濃度は同程度で、約 28ppb、室外は 5ppb と低値であった。また、アセトアルデヒドの個人曝露と居間濃度とが同程度で約 10ppb、室外は 4ppb であった(図 C-Ⅲc-2)。

夏期のホルムアルデヒドの各濃度は冬期と比べ高値であったが、アセトアルデヒドは夏期・冬期とも同レベルであった。

夏期は、ホルムアルデヒドの個人曝露濃度は居間と高い相関があり ($p<0.01$)、室外とは相関がなかった。アセトアルデヒドの個人曝露濃度も同様で、居間と有意な相関 ($p<0.01$) で室外とは相関が認められなかった(図 C-Ⅲc-3~6)。冬期はホルムアルデヒド個人曝露濃度は居間、室外とも相関はなく、アセトアルデヒド個人曝露濃度とは居間と室外の両者と有意な相関が認められた(図 C-Ⅲc-7~10)。ホルムアルデヒドとアセトアルデヒドの相互関係を求めた。その結果、有意な相関が得られたのは夏期及び冬期とも室外濃度(夏： $p<0.05$ 、冬： $p<0.01$)のみで個人曝露及び、居間ではなかった(図 C-Ⅲc-11~16)。従って、室内のホルムアルデヒド、アセトアルデヒドの発生源は異なることが考えられる。

(d) VOCs、NO₂、ホルムアルデヒド濃度の相互関係

1. 夏期の場合

夏期 VOCs と NO₂ のそれぞれの個人曝露濃度間には p-ジクロロベンゼンとの相関は認められたが ($p<0.05$)、それ以外は認められなかった。しかし、m/p キシレンと NO₂ 間には負の相関が認められた(図 C-Ⅲd-1~4)。VOCs とホルムアルデヒドのそれぞれの個人曝露濃度間には m/p キシレンとは有意な相関 ($p<0.01$) が認められたがそれ以外は認められなかった(図 C-Ⅲd-5~8)。NO₂ とアルデヒド類の個人曝露濃度とは有意な相関がなかった(図 C-Ⅲd-9)。

VOCs と NO₂ の居間、屋外気中濃度ごとに比較した。VOCs のすべての化学物質とも NO₂

とは有意な相関は認められなかった(図 C-Ⅲ d-10~17)。VOCs とアルデヒド類の居間、室外の気中濃度ごとに比較した。すべて相関は見出せなかった(図 C-Ⅲ d-18~25)。

NO₂ とホルムアルデヒドの居間、室外濃度間には相関が認められなかった(図 C-Ⅲ d-26,27)。

2. 冬期の場合

冬期、NO₂ とホルムアルデヒドの個人曝露濃度間、居間濃度間には有意な相関が認められなかった。室外濃度間には有意な相関が認められた。図 C-Ⅲ d-28,29,30

IV. ボランティアによる、化学物質(VOCs、NO₂、アルデヒド類)の日間変動

この調査の内容について理解を得たボランティア 13 人(学生 10 人、大学職員 3 人)に VOCs パッシブサンプラー、NO₂ バッジ、アルデヒド類捕集用パッシブサンプラーを襟元に装着し、一週間連続して行った。なお、個々のサンプラーは一日ずつ取り替えた。同時に生活習慣も記録した。実施した日は 2003 年 11~12 月である。

(a) VOCs 濃度

13 人の連続一週間の曝露測定の一週間平均個人曝露濃度を図 C-IV-1 に示す。なお 8 種の VOCs を定量した。典型的なクロマトグラムを図 IV クロマトグラム①に示す。

ベンゼン、トルエン、ノナン、が比較的高い値であり、多くは 10ppb 以下の平均濃度であった。しかし、ベンゼンで 20ppm を超す高値であったボランティア(学生)がいた。個人により濃度差は少なく、2 倍程度であった。しかし、2 人のボランティアは、この週のうち化学実験室にて研究に従事し、一週間の期間の中で VOCs 濃度が比較的大きく変化した。13 人すべてのボランティアについて一週間の日間変動を図 C-IV-2~14 に示す。ベンゼン、オクタン、デカン、クロロホルム、トルエンの変動幅は比較的大きく 3~4 倍になることもある。これは、このボランティア研究室にて化学分析を行うことにより、有機溶剤の VOCs に曝露を

受けていたことが考えられる。

(b) NO₂ 濃度

13 人の一週間の連続測定での、各個人ごとの一週間 NO₂ 平均値の比較を図 C-IV-15 に示す。平均濃度レベル範囲は 5~40ppb であった。

13 人の一日ごとの日間変動を図 C-IV-16~28 にそれぞれ示す。これらの結果より、日により濃度が 3~5 倍変動した。NO₂ 個人曝露濃度は 40ppb 以上と比較的低く、かつ石油系暖房使用時間との関連は見出せなかった。

(c) アルデヒド濃度

ボランティアの方より得られた典型的なアルデヒド類の液体クロマトグラムを(図 IV クロマトグラム②)に示す。3 種類のアルデヒドを同定した。

13 人の一週間の連続測定でのホルムアルデヒド、アセトアルデヒドの一週間の平均値の比較を図 C-IV-29 にそれぞれ示す。

ホルムアルデヒド個人曝露濃度は約 10~55ppb でその濃度幅は 30ppb と比較的大きい。アセトアルデヒド個人曝露濃度は 7~17ppb でその濃度幅は小さく、ホルムアルデヒド濃度に比べてアセトアルデヒド濃度は低値であった。

各個人ごとのアルデヒド類の一週間の連続測定値を図 C-IV-30~42 に示す。ボランティアでホルムアルデヒドはアセトアルデヒドよりいずれも高値であったが、日によりアセトアルデヒドがホルムアルデヒドより高値であることもあった。また、日間変動は比較的小さかった。なお、石油暖房使用時間とアルデヒド個人曝露濃度とも間には相関がなく、石油暖房による影響は認められなかった。しかし、電気暖房使用時間とホルムアルデヒド及びアセトアルデヒド濃度間には有意な相関が認められた。図 C-IV-43~46

V. 一般家庭の子供部屋の化学物質(VOCs、NO₂、アルデヒド類)検索

幼稚園児が居住する家庭で、2003 年 12 月から 2004 年 1 月にかけて 21 家庭の子供部屋を中心に化学物質濃度と健康意識について調査した。