

(a) VOCs 濃度

子供部屋、居間、屋外の VOCs の気中濃度を計測し、22 種類の VOCs を検出し、20 種類の VOCs を定量した。子供部屋、居間のクロマトグラムを図 V クロマトグラム①、②に示す。21 家庭の子供部屋と居間及び屋外の VOCs 濃度の平均値の比較を図 C-V-1 に示す。子供部屋のノナン、デカン、ウンデカン濃度は居間、室外に比べ高値であったが、それ以外の VOCs は同程度であった。ベンゼン、オクタン、トルエン、ノナン、デカン 1,2,4-トリメチルベンゼン、ウンデカンの子供部屋、居間濃度は室外に比べて高値であった。

室内の暖房由来について検討したが明らかな差はなかった。

(b) NO₂ 濃度

子供部屋、居間、屋外の NO₂ の気中濃度を計測した(図 C-V-2)。その結果、NO₂ 濃度は居間 > 子供部屋 > 屋外で、子供部屋は平均で約 30 ppb と屋外の 2 倍、居間は平均で約 45 ppb であった。居間は石油系暖房器具の使用があり、その影響を受けていることが考えられる。

(c) アルデヒド類濃度

子供部屋、居間、屋外のアルデヒド類の気中濃度を計測し、得られたクロマトグラムを図 V クロマトグラム③～⑤に示す。その結果、3 種類のアルデヒド類を同定し、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒドを定量した(図 C-V-3)。図 C-V-3 によりホルムアルデヒド濃度は居間 = 子供部屋 > 屋外で、子供部屋で平均 30 ppb、多くの家庭では 40 ppb 以下であったが、70 ppb と比較的高いレベルの部屋があった。室外は 10 ppb 以下と極めて低い値であった。アセトアルデヒド濃度は子供部屋 = 居間 > 屋外で、子供部屋、居間は約 20 ppb、室外は 5 ppb 以下と低い値であった。居間、子供部屋、室外ともホルムアルデヒド、アセトアルデヒドの濃度傾向は類似している。この期間、多くの家庭で暖房使用があり、燃焼由来、部屋の温度上昇による床、壁材から、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒドの発生量の増大による影響を無視できないものと考えられる。

また、居間、子供部屋における築年代別(2 年未満、2～5 年未満、5 年以上)の濃度の比較について調べた。その結果、トルエン、m/p キシレン、p-ジクロロベンゼン、エチルベンゼンは築年代が長くなるに従って濃度の減少が明らかであるが、クロロホルム濃度は減少がほとんど認められなかった。また、築年 2 年未満の場合、子供部屋の VOCs 濃度が居間に比べ明らかに高値であることを認めた(図 C-V-4～8)。

NO₂ 濃度は築年の経過と共に減少し、2 年未満は子供部屋、居間は同じレベルであった(図 C-V-9)。

ホルムアルデヒド、アセトアルデヒドとも築年が長くなるに従って濃度が減少してきている。また、築年 2 年未満の場合、子供部屋のホルムアルデヒド、アセトアルデヒド濃度は居間に比べ高値であった。図 C-V-10,11

VI. 健康意識調査と室内化学物質濃度との関連

1. 某企業の従業員 885 人を対象に Miller の健康意識調査を日本人に合わせたものに変えた新しい健康意識調査を作成し、実施した。なお、回収率は 99% であった。この調査項目は①化学物質曝露による反応について②その他の化学物質による反応について、③症状についての 3 項目にそれぞれ設問が 10 あり、0～10 点で、1 項目合計 100 点満点となっている。回答を得た人をそれぞれの項目で合計し、項目①と③は 40 点、項目②は 25 点をカットオフポイントとした。カットオフポイント以上を化学物質に対する高感受性群として評価した。このカットオフポイントで評価された高得点群について、化学物質の個人曝露濃度を測定した。なお某企業以外のカットオフポイント以下の人の対象群とし個人曝露濃度を計測した。

(a) VOCs 濃度

高得点群及び低得点群から得られたクロマトグラムの一例を図 VI クロマトグラム①、②にそれぞれ示す。

化学物質過敏症との関連が疑われているトルエンと、比較的高濃度の他の VOCs 濃度の比較を図 C-VI-1～6 に示す。トルエンについて、

高得点群の個人曝露、居間、台所が低得点群のそれに比べ高値で、その他エチルベンゼン、ノナン、m/p キシレン、TVOCs も同様な傾向であった。しかし、p-ジクロロベンゼンは低得点群が高得点群より高値であった。

高得点群の中で、個々に特徴があるかどうか検討した。その結果、高得点群の中では、VOCs 濃度は明らかな差は認められなかった。しかし、全集団の中では最も高い濃度の高得点者と最も低い濃度の低得点者では、トルエン及び TVOCs は低得点者のそれぞれ 20 倍 3 倍の差が認められた。

(b) NO₂ 濃度

図 C-VI-7 に高得点群と低得点群の平均値を示す。低得点群が高得点群に比較してすべて高い傾向があったが、すべて 10 ppb 以下程度であった。また、高得点群の中で個々に比較したが、その幅は小さく、低得点群も同様であった。

(c) アルデヒド類濃度

ホルムアルデヒドを含む 3 種類のアルデヒド類を検出し、ホルムアルデヒドとアセトアルデヒド濃度について比較した(図 C-VI-8, 9)。

ホルムアルデヒドの個人曝露濃度はトルエンなどの VOCs とは逆で高得点群より低得点群の方がすべて高値で個人曝露でその差は約 10 ppb であった。しかしいずれとも 30 ppb 以下であった。アセトアルデヒドの個人曝露濃度はホルムアルデヒドと同様に低得点群がわずかに高く、居間、台所では高得点群が高い値であったが、すべて 20 ppb 以下と低値であった。

VII. 一般家庭のあらゆる箇所での化学物質濃度 計測

家庭内のあらゆる空間中に存在する化学物質(VOCs、NO₂、アルデヒド類)について計測した。家庭内の箇所は、居間、寝室、子供部屋、台所、トイレ、玄関、洗面所、食器棚、クローゼット、タンスの引き出しである。

(a) VOCs 濃度

測定した箇所についてそれぞれ得られたガスクロマトグラムは類似していたが、特徴的な

のはタンスから得られたクロマトグラムで p-ジクロロベンゼンのピークが大きく検出された(図 C-VII-1)。それぞれの場所より得られたクロマトグラムを図 VII クロマトグラム①～⑩に示す。

検出した VOCs 中、9 の VOCs を定量した(図 C-VII-2～9)。ノナン、デカン、ウンデカンの台所、居間、寝室、子供部屋、玄関、トイレ、クローゼットの平均濃度分布は類似しているが、この中でいずれも台所が、それ以外の箇所より高値であった。トルエンは台所、タンス、子供部屋、玄関で高い濃度レベルであった。ベンゼンは子供部屋が 1 ppb でその他の箇所では 0.6 ppb 以下であった。防虫剤の主成分の p-ジクロロベンゼンはタンスより 10 ppb を超す比較的高い値であり、子供部屋は次いで 4 ppb、それ以外は 1 ppb 以下であった。

(b) NO₂ 濃度

図 C-VII-10 に測定した箇所の平均濃度の比較を示す。トイレ、洗面所、寝室、タンス、クローゼットの中はすべて、20 ppb 以下の低い濃度で、子供部屋と食器棚は約 35 ppb、最も高値は台所の約 60 ppb であった。台所は、ガスを用いる調理のため、NO₂ の発生があり、また、その影響を受け、食器棚の中の NO₂ 濃度が高いと考えられる。

(c) アルデヒド類濃度

それぞれの場所より得られたアルデヒド類のクロマトグラムを図 VII クロマトグラム⑪～⑯に示す。いずれの箇所ともホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、イソプロピルアルデヒドを比較的高いピークで検出した。

測定した箇所ごとの平均値を比較した結果ホルムアルデヒドがいずれの箇所ともアセトアルデヒドに比べ高値であった(図 C-VII-11)。ホルムアルデヒド濃度は食器棚が一番高く、約 50 ppb、次いで引き出しが約 30 ppb、子供部屋が約 25 ppb、それ以外の箇所はすべて 20 ppb 以下であった。室外は 2 ppb 程度であるため、室内のホルムアルデヒドは極めて高い値といえる。アセトアルデヒド濃度は 2～13 ppb の範囲でいずれも低値であり、室外を除いていずれ

の箇所とも濃度差はあまりなかった。測定を行った家庭の中で高濃度を測定したホルムアルデヒド濃度は引き出しで 101ppb、次いで食器棚で 91.5ppb でそれ以外はすべて 80ppb 以下であった。引き出しと食器棚では室内環境指針値 0.1mg/m³(80ppb)を超すことが認められた。

VII. 健康意識度と室内曝露濃度との関連

ヒト過敏状態を把握するため、化学物質(VOCs、NO₂、アルデヒド類)の居間濃度及び、健康意識度との関連を調べた。

II、IIIでの対象家族、対象者について、その居間の化学物質濃度と健康度を評価するための調査を実施した。対象者は 84 人であった。職業は学生、主婦、社会人と種々であった。健常度意識調査は Miller の調査書を日本人に合わせたものに作り変えて作成した。IV の項目で示した方法で点数を集計した。「症状」についてのスコア分布、「化学物質曝露による反応について」のスコア分布、「その他の化学物質曝露による反応について」のスコア分布を図 C-VII-1~3 に示す。

2 項目がカットオフ値を超えた人の割合は 3.6%、3 項目がカットオフ値を超えた人の割合が 1.2% であった。これは米 (Miller) の調査結果より小さく、日本の他の研究調査(内山)と同様であった(図 C-VII-4)。

健常度の 3 項目のスコアの点数と化学物質濃度との関連を求めた。

化学物質過敏症の発症に関連あるトルエン、ホルムアルデヒドの居室濃度、健常度の 3 項目のスコアとトルエン、ホルムアルデヒドの居間の濃度との間には明らかな関係は見出されなかった。図 C-VII-5~10

IX. 血中のフリーのホルムアルデヒド測定

化学物質過敏症の発症の主原因のホルムアルデヒドの生体内侵入量を求めるため、昨年度は血液中のヘモグロビンと結合したホルムアルデヒド・ヘモグロビン付加体の分析方法の検討を行った。

本年度は血液中のフリーのホルムアルデヒドの測定方法について検討した。

すなわち、血液 1ml をヘッドスペース用バイアルに入れ、密封・加熱し、気液平衡状態とし、その気相のホルムアルデヒドを GC/MS にて計測した。その結果、得られたトータルイオンクロマトグラムとマススペクトルを図VIIマススペクトルと図VIIクロマトグラムにそれぞれ示す。この測定条件により血中ホルムアルデヒドを簡易に測定ができることが示唆された。

D. 考察

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評価のための基礎的検討を中心に行った。

① 内装材及びクリーニング済み衣類からの化学物質の発生量について調べた。これは、昨年度、発生量を求めるために試作した簡易型デシケータ式により行った。

・ 使用目的が異なる 3 種類の内装材(防音木質材、ヒノキ白木調、カーペット)の VOCs の発生はカーペットよりノナン、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。それ以外の内装材からはいずれも検出されなかった。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る。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、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)からの化学物質の発生量を簡易型デシケータ方式で求めた。その結果、衣類中からノナン、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。

ドライクリーニング作業場の化学物質濃度の検索を行った。作業場内はトルエン、ノナン、デカン、テトラクロロエチレンが高い濃度であり、冬期の VOCs と比べてすべて高値であった。ホルムアルデヒド濃度も冬期に比べ 2 倍以上の高値であった。これは春期の衣がえによるクリーニング作業の増大によることに起因すると考えられる。

②化学物質の曝露濃度の調査では多くの計画を策定して行った。

・ 昨年度と同様に一般家庭を対象にして個人曝露を計測した。

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、ベンゼンは学生と同様に相関がなかった。

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 5 ppb 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。

・ ワンルームマンション型式の集合住宅の個人曝露を測定した。

その結果、夏期、トルエン、デカン、p-ジクロロベンゼン、ウンデカンが比較的高値であったが、ベンゼンは室外で約 3 ppb と比較的高く、個人曝露、室内はその半分程度の濃度であった。

NO₂ 濃度は夏・冬期とも約 20 ppb 以下と低値であり、ワンルームマンションの安全性を考慮してすべて暖房は電気系を用いているため、

NO₂ 濃度の発生がなかったことにより低値であったと考えられる。

ホルムアルデヒドの個人及び室内濃度は夏期、約 50~60 ppb と室外の 10 倍以上と比較的高値であった。この傾向は冬期も同様であり、アルデヒド類の発生源は室内にあるものと推定できた。

・ 13 人のボランティアによる化学物質曝露の日間変動について検討した。

VOCs 濃度の日間差は 2 倍以内で比較的小さい。しかし中には、日間の濃度差が 2 倍以上になるボランティアがあり、日中の職場での化学分析に従事することに起因するものであった。ホルムアルデヒド個人曝露平均濃度は、約 10~55 ppb で個人ごとにその変動幅は比較的小さく、また、個人の日間変動も小さかった。

・ 幼児がどの様な空気環境の中で生活をしていたかを調査した。

子供部屋で比較的高濃度であったのは、VOCs の中でソナン、デカン、ウンデカンで、15 ppb 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も高い値であった。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いる。

・ 労働者 885 人の健康度意識度と個人曝露濃度との関連について求めた。

健康度意識調査結果から得た高得点群と低得点群で高得点群の TVOCs、トルエン、エチルベンゼン、ノナン、m/p キシレン濃度は低濃度群よりすべて高値であったが、NO₂、アルデヒド類濃度は逆で、その差は小さいものであった。

・ 家庭内のあらゆる箇所の化学物質濃度を計測した。台所では、多くの VOCs と NO₂ 濃度が他の箇所に比べ高値で、調理でのガス使用によるものと考えられる。ホルムアルデヒドの平均濃度はすべて 50 ppb 以下であるが、個々には 90 ppb を超す高値があり、材質、木材表面の塗装による影響が示唆された。

・ 学生、主婦ら 84 人について、健康度意識調査と居間濃度との関連について検討した。健康度調査評価で、2 項目がカットオフ値を超えたヒトの割合は 3.6%、3 項目のそれでは 1.2% であった。個々の人のスコアの点数と個人の住宅の居間のトルエン、及びホルムアルデヒド濃度間に明瞭な関係はなかった。

③ 血液中のホルムアルデヒドをヘッドスペースを用いる GC-MS で同定後選択イオンモニタリング法にて測定できることを見出した。この方法を用いることによりホルムアルデヒドの生体内侵入量を評価することができる。

E. 結論

・ 一般家庭内の内装材からの VOCs は比較的小ないが、ホルムアルデヒドは多く含有されている。また、クリーニング済衣類からは、炭化水素類以外に p-ジクロロベンゼンが多く含有され、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオナルデヒドが多く含有されていることを確認した。化学物質過敏症の発症に関与が疑われるホルムアルデヒドもすべてより比較的多く発生するため、低減のための対応が必要と考えられる。特に家庭内には幼児、高齢者がほとんど一日中在宅するため、室内化学物質の濃度の低減対策は重要である。

・ 春期のドライクリーニング作業では、炭化水素類、トルエン以外にテトラクロロエチレンが高値で、冬期と比較して VOCs はすべて 4 倍以上の高濃度レベルであり、作業量の増大によるものと考えられる。簡易型マスクを装置するなどの対応が必要ではないかと考えられる。

・ 昨年度と同様に一般家庭を対象にして、秋、冬期に化学物質濃度を計測した。ほとんどの VOCs が数 ppb 以下で室内、個人とも特に問題となる VOCs はなかった。NO₂ は昨年度と同様、冬期石油系暖房使用家庭で大気汚染にかかる環境基準値（40~60 ppb）を超す濃度が計測され、ヒト健康影響を考慮すると低減対策を本格的に行う必要があるものと考えられる。なお、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド濃度とも 30 ppb 以下と低値であり、健康上特に問題があるとは考えられない。

・ ワンルーム形式の住宅の夏・冬期の VOCs、アルデヒド類濃度は、一般家庭の化学物質濃度変動に類似していた。しかし、NO₂ のみは夏・冬期とも同程度の濃度レベルであり、一般的に冬期は石油系暖房由来で高値になるが、ワンルーム型式の居室は安全性を考慮して暖房など電気系の熱源としているため、冬期の濃度の増加につながらなかったと考えられる。

・ 個人曝露濃度の一週間の日間変動について調べた。VOCs 濃度は日中の仕事内容に依存して高く、NO₂、アルデヒド類は暖房の種類、使用時間に依存して高値であることが判った。

・ 子供部屋の化学物質濃度を調査した結果、炭化水素類が比較的高値であった。それ以外の化学物質は室外よりは高値であるが、居間とは同程度で、特別問題となる濃度レベルではなかった。しかし、築年 2 年未満の子供部屋の VOCs 濃度はいずれも居間より高値であり、換気等の対策の必要性があると考えられる。

化学物質過敏の症状の判断材料の一つとして、用いられているアンケートを用いて健康度と化学物質濃度との関連について調査を行った結果、高得点群として分類された群は、TVOC、トルエン、エチルベンゼン、m/p キシレン、ノナンは低得点群より高値であったが、NO₂、アルデヒド類濃度には差がなかった。この結果より、化学物質過敏症の発症に関与が疑われているトルエンなどの有機溶剤濃度が高得点群で高値であることに注目していて、今後とも追跡する必要があるものと考えられる。

・ 一般家庭内のあらゆる箇所での化学物質濃度を計測し、台所で、料理用のガス系の燃料を用いることにより VOCs、NO₂ が高値で、食器棚、引き出しの中はホルムアルデヒドが 80 ppb を超す高い値を得た。厚生労働省の室内濃度指針値 0.08 ppm を超すことが認められ、家庭での対策の指導が必要であるものと考えられる。

・ 学生、主婦ら 84 人に新しく作成した健康度意識調査結果より、高得点群では 1.2%、また健康評価の指標と室内のトルエン、ホルムアルデヒド濃度とは相関しなかった。一般生活の集団の人数を増やし、健康度及び個人曝露濃度の

調査を行い、化学物質過敏症と健康度と室内・個人の VOCs、アルデヒド類濃度との関連をより一層研究する必要があるものと考えられる。
・ ホルムアルデヒドの個人曝露度を評価するため、ヒト血中のフリーのホルムアルデヒドの定量方法を検討し、ヘッドスペースと GC/MS を組み合わせることにより、簡易に測定することが明らかになった。この方法を用いることにより、ホルムアルデヒドの曝露量、生体内の挙動が明らかになるものと考えられる。

F. 健康危機管理情報

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

2. 学会発表

- 1) ○久下ひろみ・井上和歌奈・櫻田尚樹・嵐

谷奎一・内山巌雄：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・○高瀬野々子・大谷仁美・櫻田尚樹・内山巌雄：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・○石松郁子・櫻田尚樹・川本俊弘・内山巌雄：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

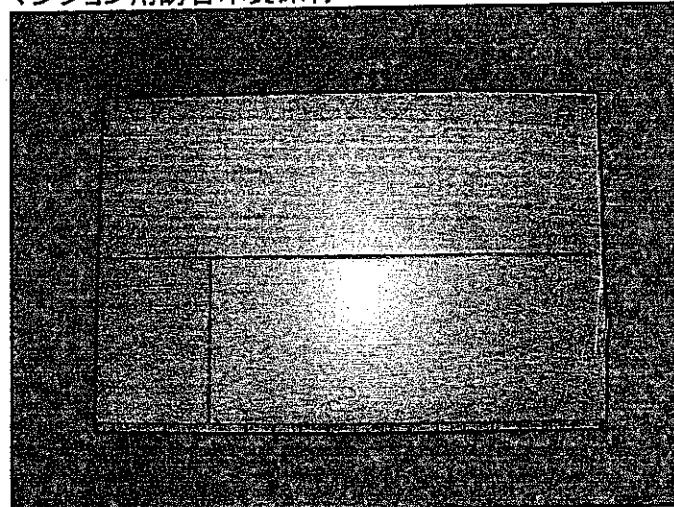
4) 嵐谷奎一・○久下ひろみ・井上和歌奈・櫻田尚樹・川本俊弘・内山巌雄：揮発性有機化合物及び二酸化窒素の個人曝露濃度 第44回大気環境学会 京都

H. 知的所有権の取得状況

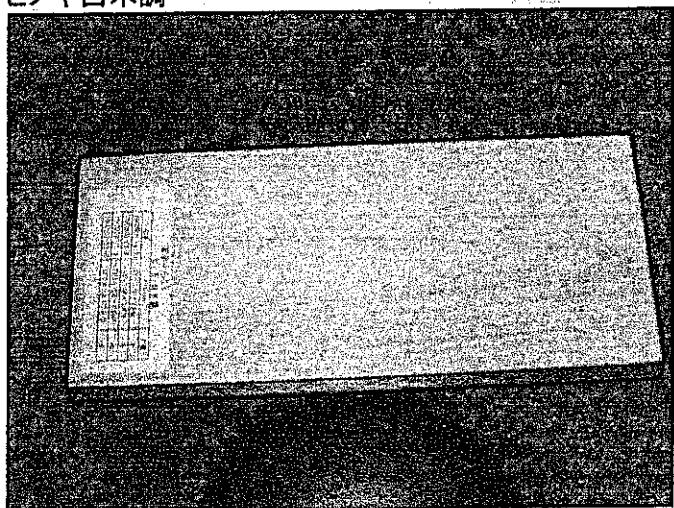
1. 特許取得 なし
2. 実用新案登録 なし
3. その他 なし

実験に用いた内装材

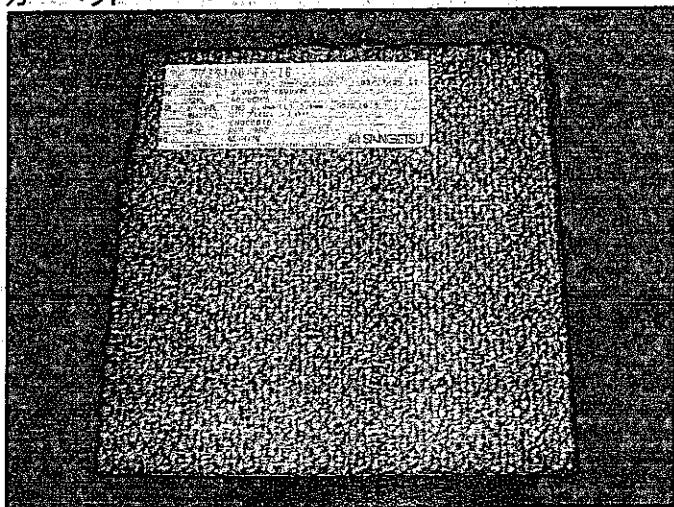
写真B-I-1 マンション用防音木質床材



写真B-I-2 ヒノキ白木調

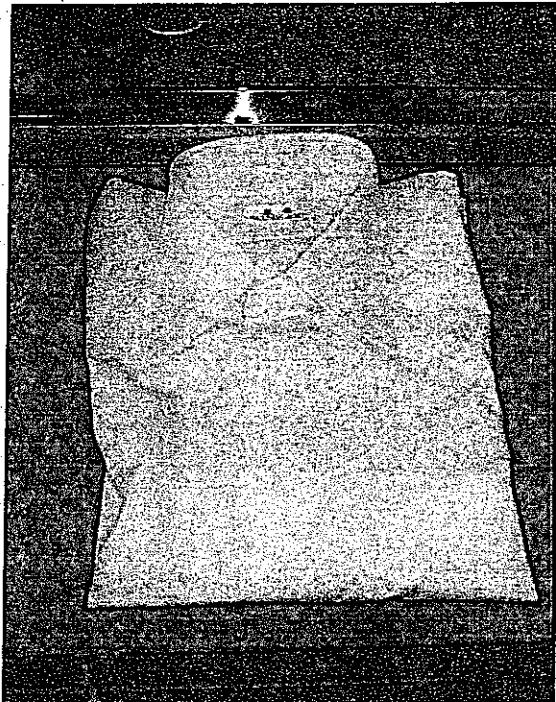


写真B-I-3 カーペット



実験に用いたドライクリーニング済み衣類

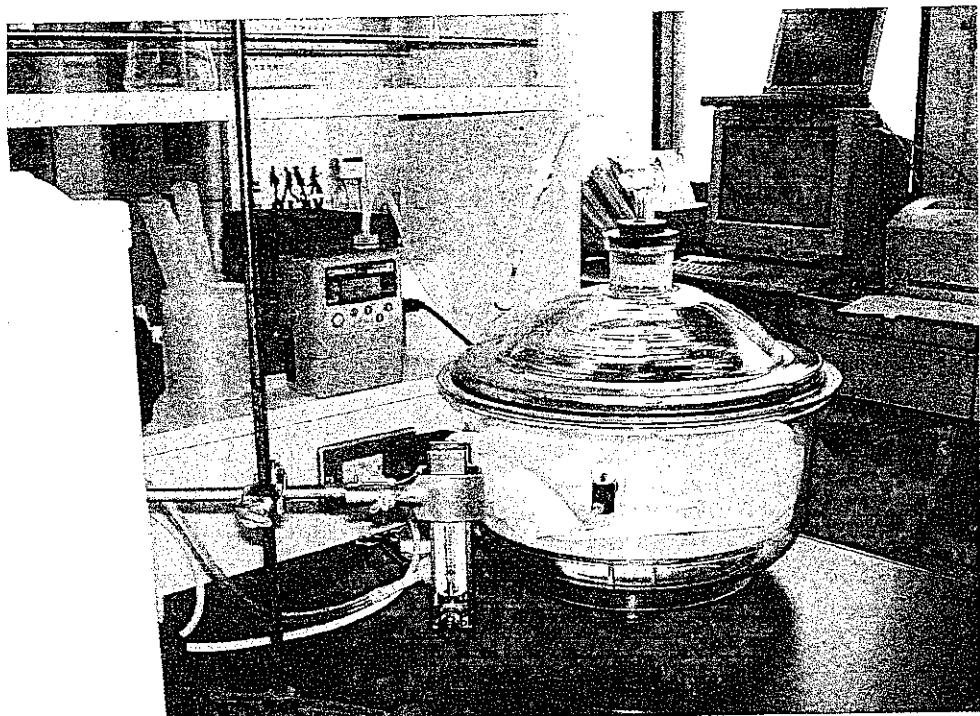
写真B-I-4 Yシャツ

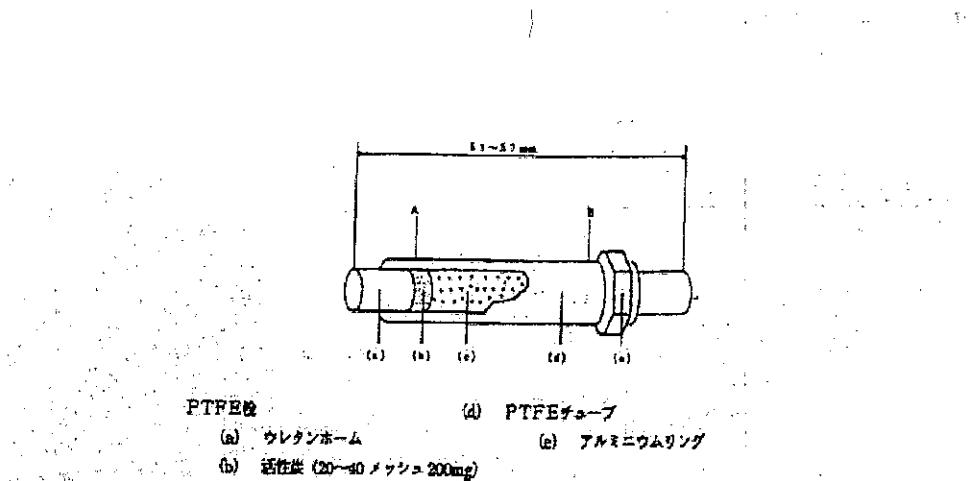


写真B-I-5 セーター

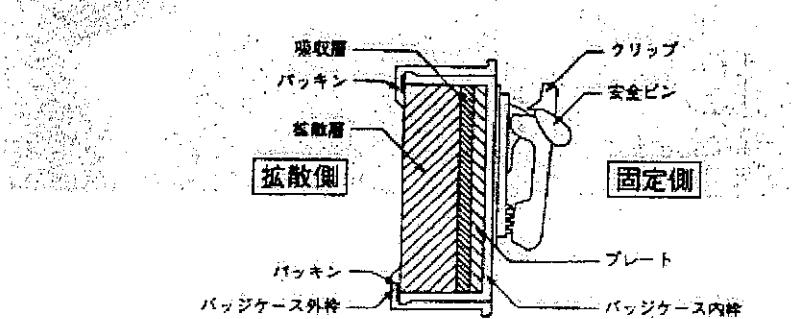


写真B-I-6 試料からの捕集風景

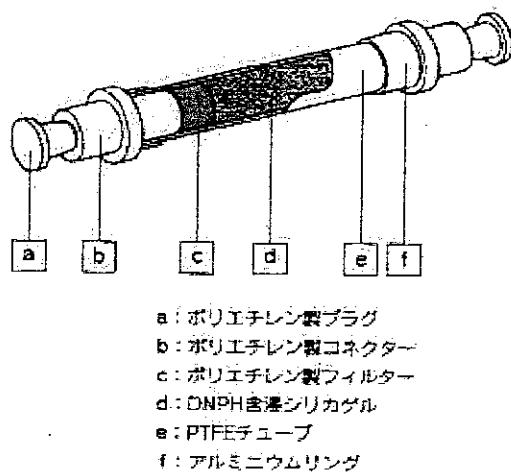




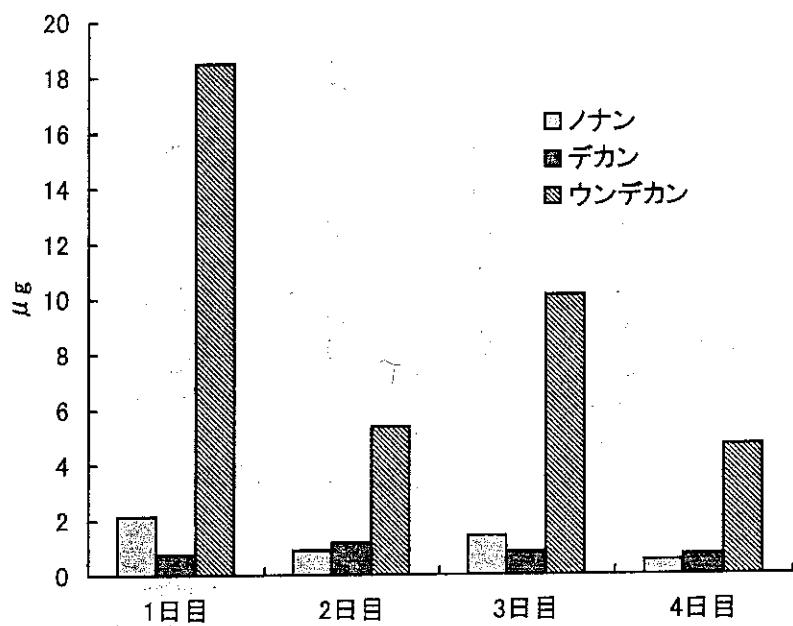
図B-II-1 VOCsパッシブガスチューブ



図B-II-2 NO₂サンプラー

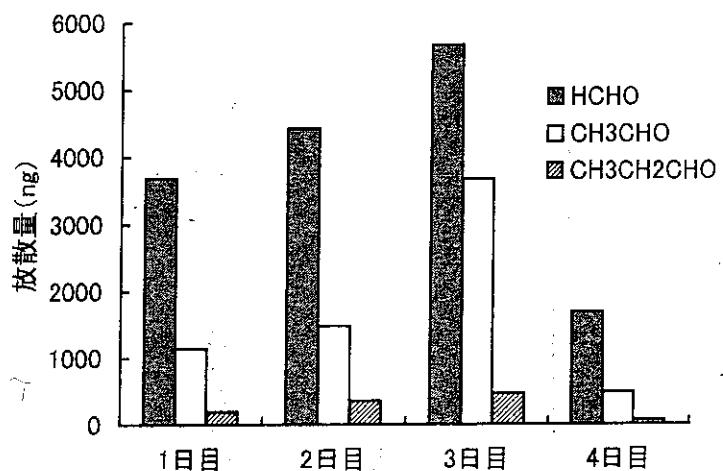


図B-II-3 アルデヒド類捕集用パッシブガスチューブ

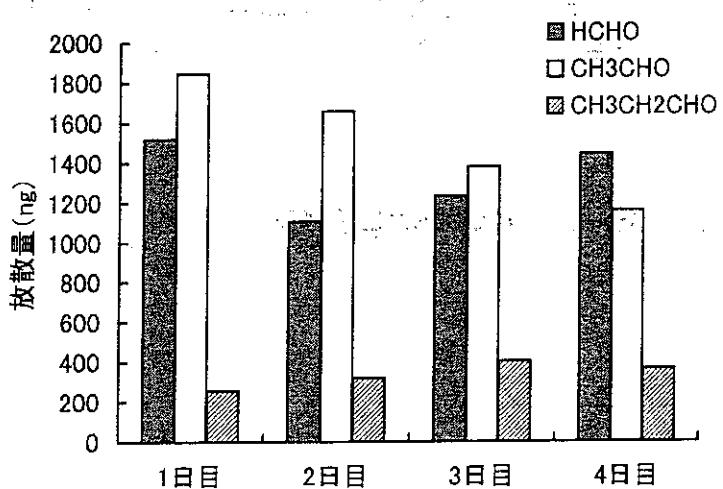


図C-I-1 カーペットからのVOCs放散量推移

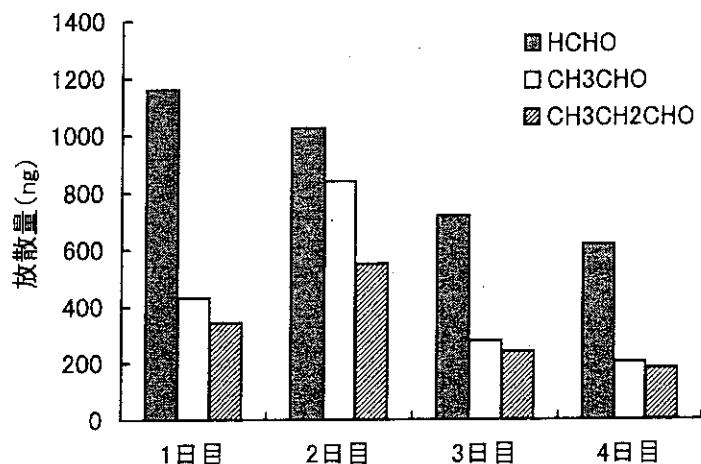
建築材からのアルデヒド類放散量推移



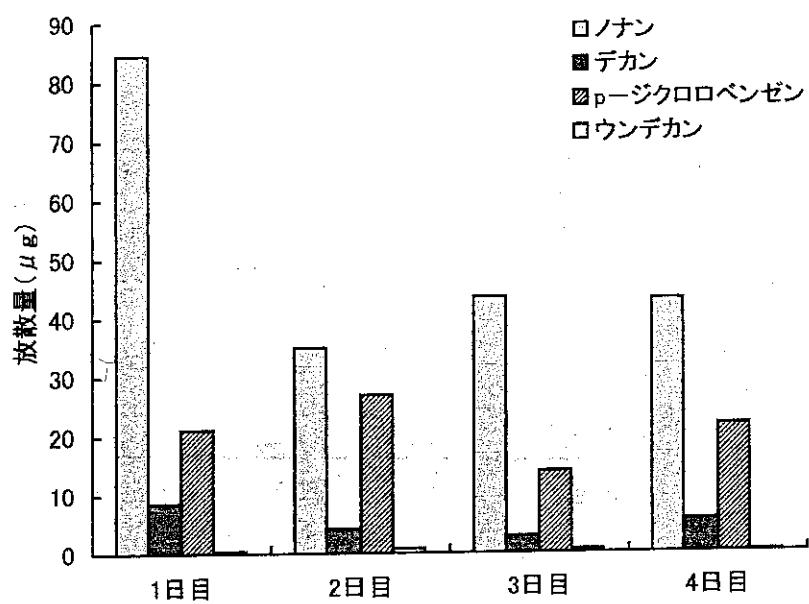
図C-I-2 マンション用防音木質床材



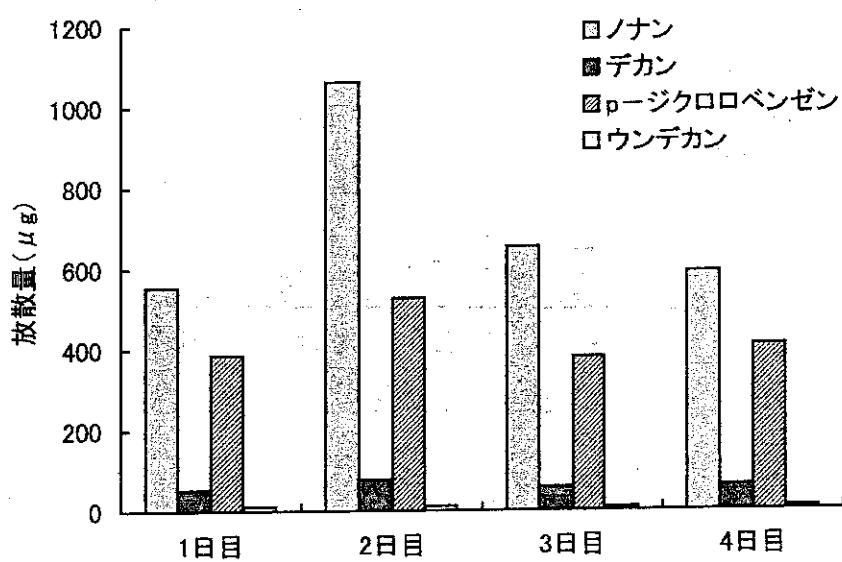
図C-I-3 ヒノキ(白木調)



図C-I-4 カーペット

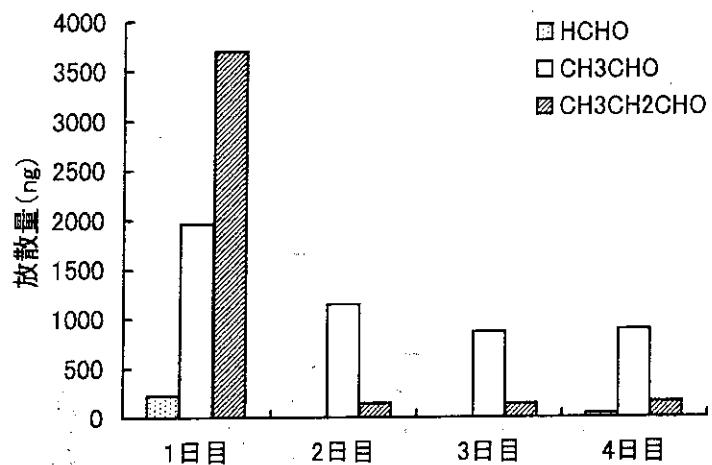


図C-I-5 YシャツからのVOCs放散量推移

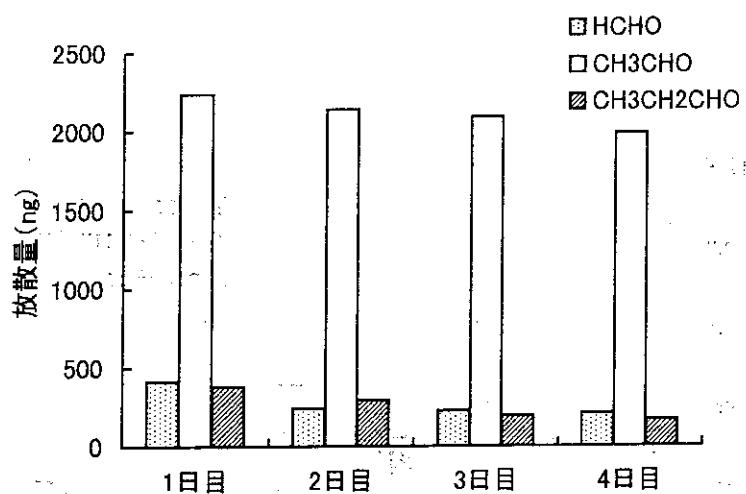


図C-I-6 セーターからのVOCs放散量推移

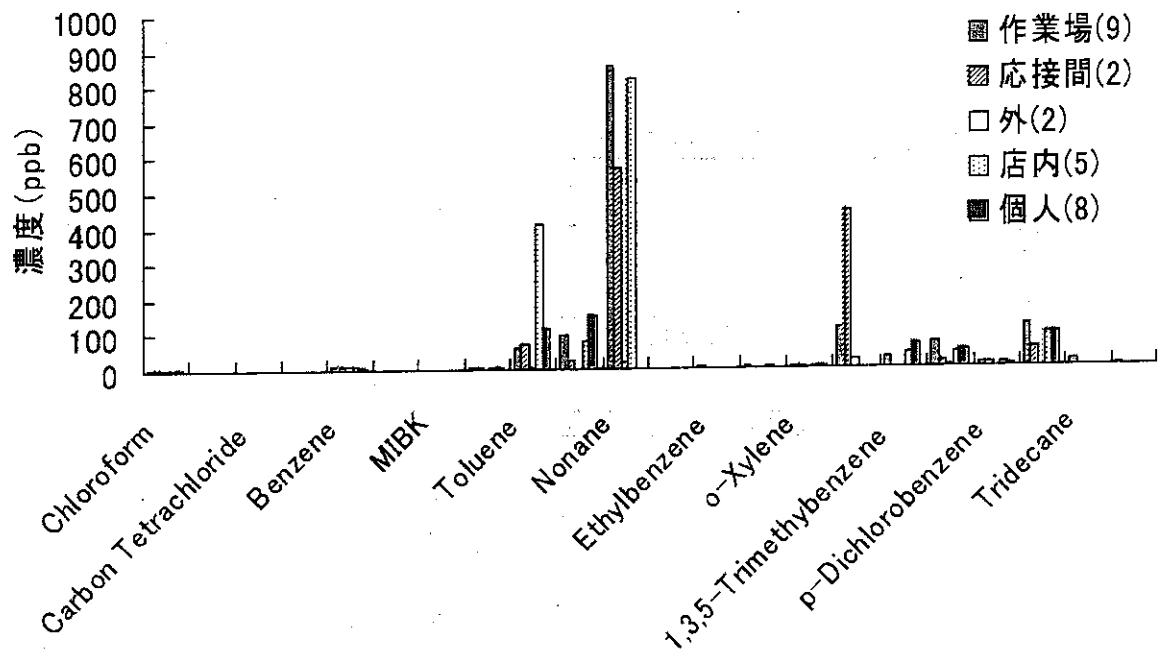
ドライクリーニング済み衣類からのアルデヒド類放散量推移



図C-I-7-(a) Yシャツ

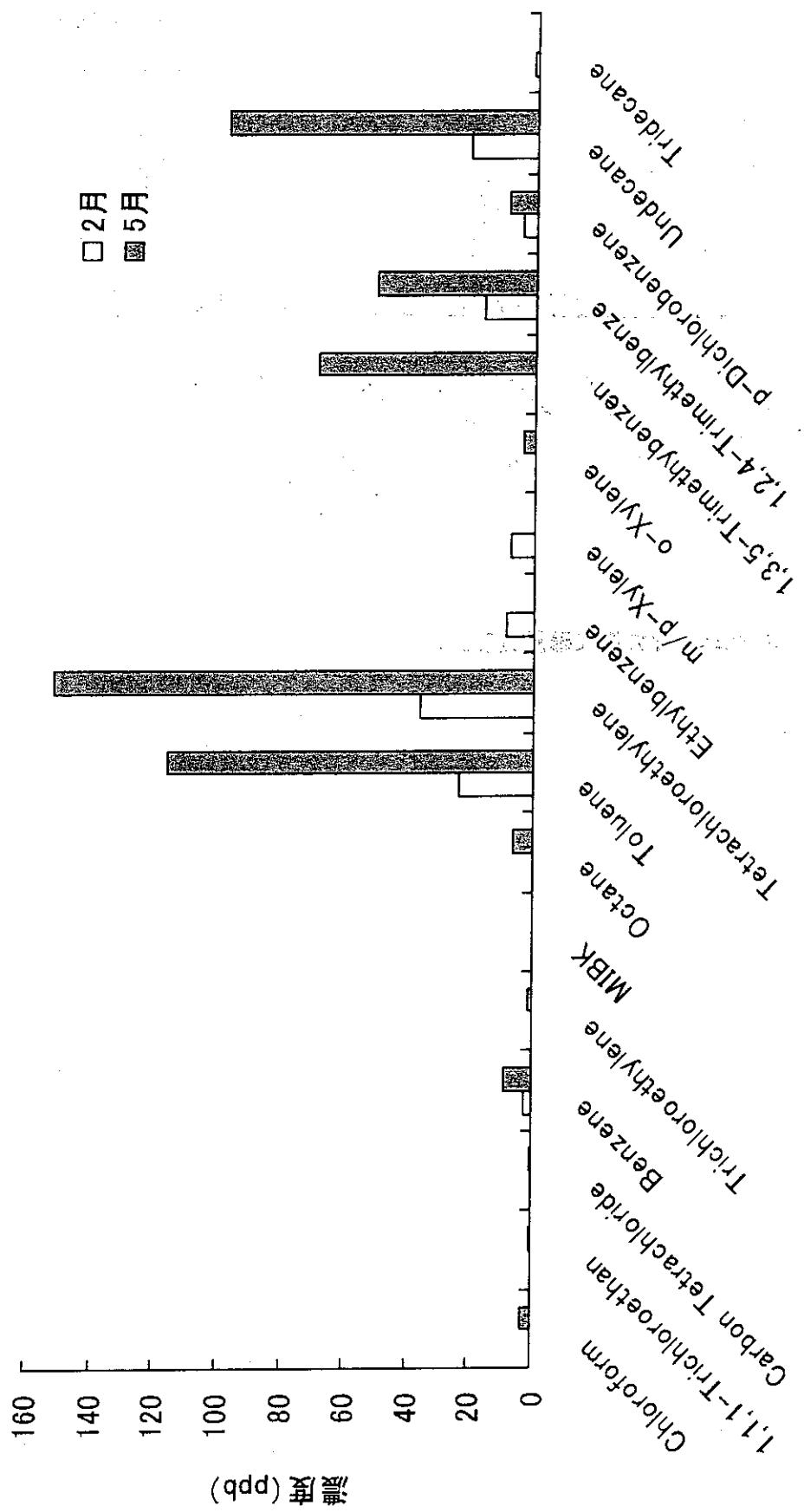


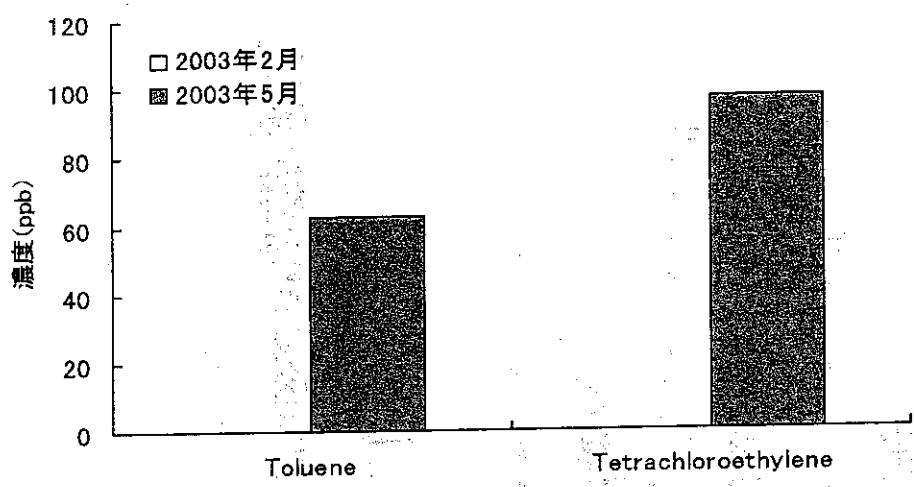
図C-I-8-(b) セーター



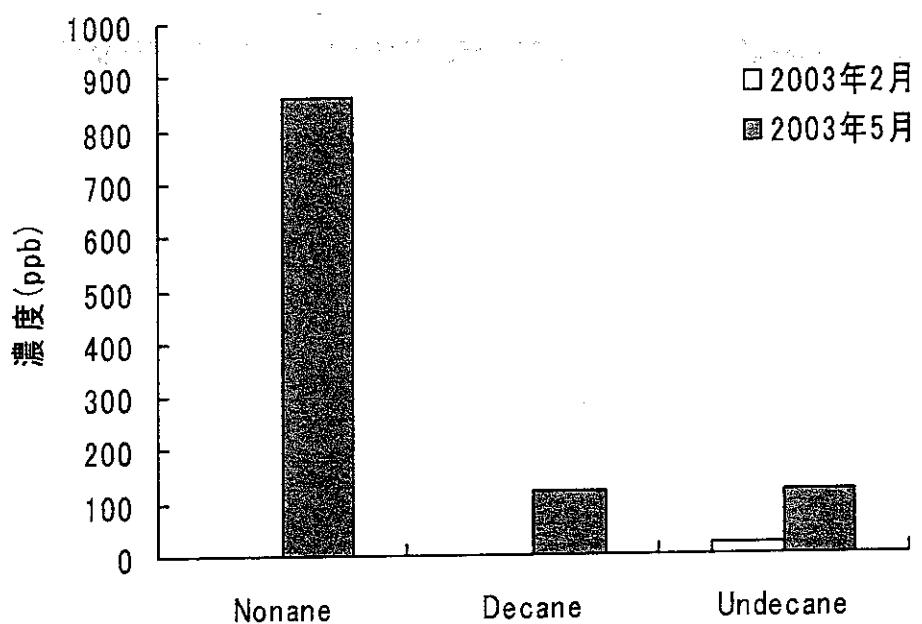
図C-I-9 2003年冬・春の個人曝露濃度比較

図C-I-10 2003年冬・春の個人曝露濃度比較

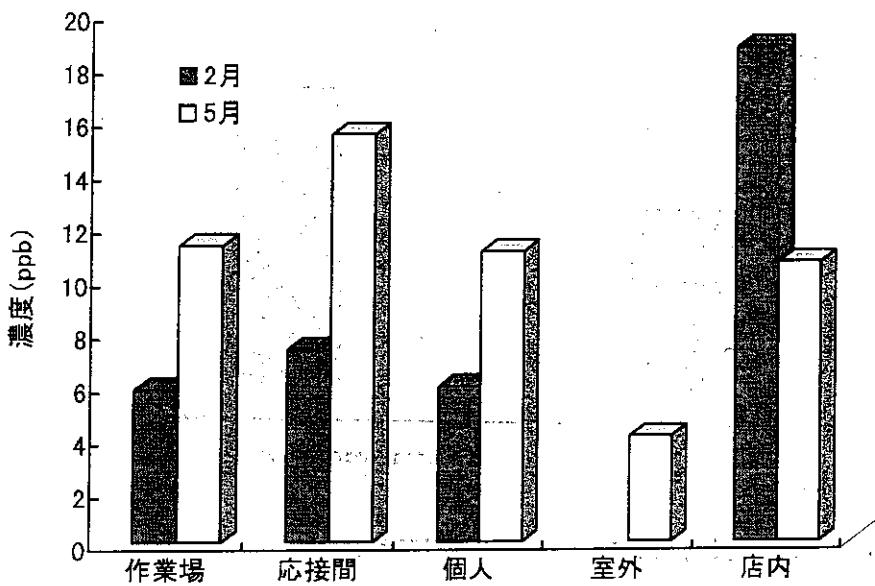




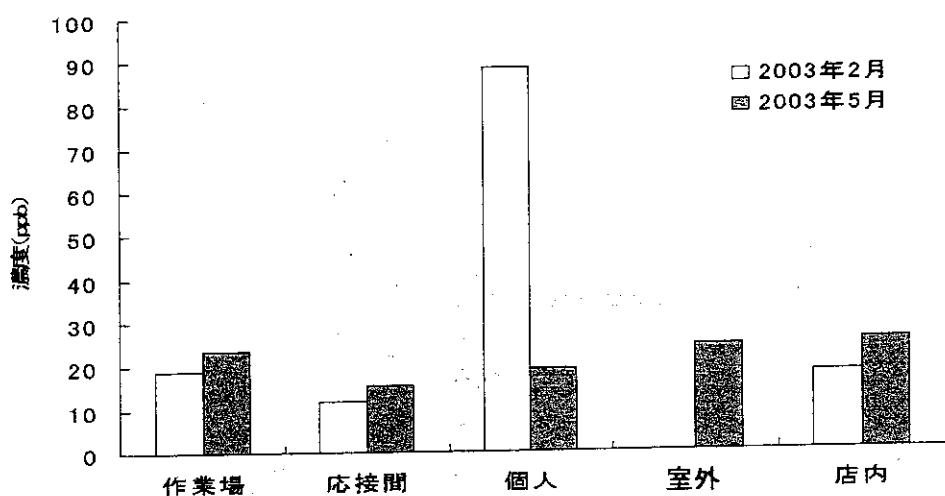
図C-I-11 作業場の冬・春の比較(トルエン・テトラクロロエチレン)



図C-I-12 作業場の冬・春の比較(ノナン・デカン・ウンデカン)



図C-I-13 クリーニング作業場におけるホルムアルデヒド濃度比較(2003年冬期・春期)



図C-I-14 2003年冬・春のNO₂濃度比較

図C-II-a-1 一般家庭における揮発性有機化合物濃度比較(2003年9月)

