

- 環芳香族炭化水素 DNA 付加体形成への影響 第 75 回 日本衛生学会総会 新潟 3/27-3/30 (2005)
- 8) 松本明子、市場正良、北川恭子、一瀬豊日、小山倫浩、川本俊弘、友岡勝磨: ALDH2 遺伝子多型でアルコール性肝障害が緩和される可能性 第 75 回 日本衛生学会総会 新潟 3/27-3/30 (2005)
 - 9) 一瀬豊日、小山倫浩、松野康二、樺田尚樹、小川真規、木長 健、奈良井理恵、山口哲右、村上朋絵、川本俊弘: ALDH2 ノックアウトマウスを用いた ALDH2 遺伝子多型によるアセトアルデヒド亜慢性全身曝露の検討 第 75 回 日本衛生学会総会 新潟 3/27-3/30 (2005)
 - 10) 小山倫浩、一瀬豊日、村上朋絵、小川真規、山口哲右、奈良井理恵、木長 健、樺田尚樹、川本俊弘: アセトアルデヒド全身曝露による病理学的変化 - 野生型・アセトアルデヒド脱水素酵素 2 ノックアウトマウスの比較 - 第 4 回 日本分子予防環境研究会 東京 12/20-12/21 (2004)
 - 11) 一瀬豊日、小山倫浩、松野康二、樺田尚樹、小川真規、木長 健、奈良井理恵、村上朋絵、山口哲右、北川恭子、川本俊弘: Aldh2 ノックアウトマウスを用いたアセトアルデヒド曝露毒性評価 第 4 回 日本分子予防環境研究会 東京 12/20-12/21 (2004)
 - 12) 山口哲右、小山倫浩、一瀬豊日、小川真規、木長 健、奈良井理恵、村上朋絵、川本俊弘: Aldh2 ノックアウトマウスを用いた各種アルデヒド類の代謝 第 33 回 生物学的モニタリング・バイオマーカー研究会・第 5 回 Aldh2 ノックアウトマウス学会 北九州 12/11 (2004)
 - 13) 小川真規、小山倫浩、一瀬豊日、樺田尚樹、山口哲右、木長 健、奈良井理恵、村上朋絵、北川恭子、川本俊弘: Aldh2 ノックアウトマウスおよび野生型マウスを用いたアセトアルデヒド吸入曝露による尿中 8-OHdG・血漿中 MDA 濃度の検討 第 33 回 生物学的モニタリング・バイオマーカー研究会・第 5 回 Aldh2 ノックアウトマウス学会 北九州 12/11 (2004)
 - 14) 木長 健、小山倫浩、一瀬豊日、山口哲右、小川真規、奈良井理恵、村上朋絵、樺田尚樹、北川恭子、川本俊弘: アセトアルデヒド皮下投与によるマウス表皮内 ALDH、2CYP2E1 の変動 第 33 回 生物学的モニタリング・バイオマーカー研究会・第 5 回 Aldh2 ノックアウトマウス学会 北九州 12/11 (2004)
 - 15) 一瀬豊日、小山倫浩、松野康二、樺田尚樹、小川真規、木長 健、奈良井理恵、村上朋絵、山口哲右、北川恭子、川本俊弘: ノックアウトマウスのアセトアルデヒド血中動態から予測したアセトアルデヒドのリスク評価 第 33 回 生物学的モニタリング・バイオマーカー研究会・第 5 回 Aldh2 ノックアウトマウス学会 北九州 12/11 (2004)
 - 16) 小山倫浩、一瀬豊日、村上朋絵、小川真規、山口哲右、奈良井理恵、木長 健、松本明子、市場正良、北川恭子、樺田尚樹、川本俊弘: 野生型・Aldh2 ノックアウトマウスにおけるアセトアルデヒド全身曝露による病理学的変化 第 33 回 生物学的モニタリング・バイオマーカー研究会・第 5 回 Aldh2 ノックアウトマウス学会 北九州 12/11 (2004)
 - 16) 山口哲右、小山倫浩、木長 健、川本俊弘: マウスにおける各種アルデヒド類の代謝 第 4 回 日本予防医学学会 広島 12/3 (2004)
 - 17) 松本明子、市場正良、堀田美加子、武藤文博、一瀬豊日、小山倫浩、川本俊弘、友岡勝磨: ALDH2 遺伝子多型が肝障害に及ぼす影響の検討 第 32 回有機溶剤中毒研究会 東京 10/31 (2004)
 - 18) 小山倫浩、森田 勝、一瀬豊日、末永玲子、小川真規、山口哲右、鈴木理恵、木長 健、樺田尚樹、杉尾賢二、安元公正、川本俊弘: Aldh2 欠損マウスによるアルコール性臓器障害の機序解明とその産業医学への応用 第 22 回 産業医科大学学会総会 北九州 10/20 (2004)
 - 19) 木長 健、小山倫浩、一瀬豊日、小川真規、山口哲右、鈴木理恵、北川恭子、川本俊弘: アセトアルデヒド 500ppm 全身曝露における Aldh2 ノックアウトマウス肝臓内 ALDH2、CYP2E1 発現の変動 第 22 回 産業医科大学学会総会 北九州 10/20 (2004)
 - 20) 小川真規、小山倫浩、川本俊弘: アセトアルデヒド吸入曝露による Aldh2 ノックアウトマウス及び野生型マウスの尿中 8-OHdG・血漿中 MDA の変動 第 63 回 日本癌学会総会 福岡 9/29-10/1 (2004)
 - 21) 小山倫浩、一瀬豊日、山口哲右、鈴木理恵、小川真規、木長健、松本明子、長縄竜一、長野嘉介、川本 俊弘: アセトアルデヒド吸入曝露によるアルデヒド脱水素酵素 2 ノックアウトマウス・野生型マウスの病理学的変化 平成 16 年度 日本産業衛生学会九州地方会学会 宮崎 6/18-6/19 (2004)
 - 22) 山口哲右、小山倫浩、一瀬豊日、小川真規、木長 健、鈴木理恵、樺田尚樹、北川恭子、川本俊弘: マウス肝におけるアルデヒド脱水素酵素の基質特異性 第 77 回 日本産業衛生学会総会 名古屋 4/13-4/16 (2004)
 - 23) 一瀬豊日、北川恭子、小山倫浩、樺田尚樹、松野康二、小川真規、木長 健、鈴木理恵、山口哲右、川本俊弘: アルデヒド脱水素酵素 2 ノックアウト (Aldh2) マウスを用いたアセトアルデヒド全身曝露実験 第 77 回 日本産業衛生学会総会 名古屋 4/13-4/16 (2004)
 - 24) 小川真規、小山倫浩、一瀬豊日、山口哲右、木長 健、鈴木理恵、松本明子、北川恭子、樺田尚樹、川本俊弘: アセトアルデヒド吸入曝露実験による Aldh2 ノックアウトマウスおよび野生型マウスの尿中 8-OHdG 濃度の変化 第 77 回 日本産業衛生学会総会 名古屋

4/13-4/16 (2004)

- 25) Kawamoto T, Oyama T, Isse T, Suenaga R, Kim Y-D, Yang M, Matsumoto A, Ichiba M, Kinaga T, Ogawa M, Yamaguchi T, Suzuki R, Kunugita N, Matsuno K, Kim, Tomokuni K, Kitagawa K: Aldh2 knockout mouse as a model animal for individual susceptibility study by ALDH2 polymorphism. 6th International Symposium on Biological Monitoring in Occupational & Environmental Health Heidelberg, Germany 9/6-9/8 (2004)
- 26) Isse T, Oyama T, Kunugita N, Matsuno K, Kitagawa K, Ogawa M, Kinaga T, Suzuki R, Yamaguchi T, Yoshida A, Uchiyama I, Kawamoto T: Acetaldehyde elimination changes in the transgenic mice lacking aldehyde dehydrogenase 2 activity. 12th International Meeting on Enzymology and Molecular Biology of Carbonyl Metabolism Burlington, Vermont, USA 7/6-7/11 (2004)
- 27) 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、大気環境学会九州支部総会、福岡、2004
- 27) 金炯雅、林溶圭、許龍、井上和歌奈、大谷仁美、樺田尚樹、嵐谷奎一、内山巖雄：ソウル市と北九州市の室内汚染の比較、第45回大気環境学会年会、秋田、2004
- 28) 嵐谷奎一、古川詩織、井上和歌奈、大谷仁美、樺田尚樹、川本俊弘、内山巖雄：一般家庭内の代表的化学物質濃度、第45回大気環境学会年会、秋田、2004
- 29) 大谷仁美、井上和歌奈、樺田尚樹、嵐谷奎一、内山巖雄：子供部屋の化学物質濃度調査、第45回大気環境学会年会、秋田、2004
- 30) 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、2004
- 31) 嵐谷奎一・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、2004
- 32) 嵐谷奎一・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芳香族炭化水素濃度、第44回大気環境学会、京都、2004
- 32) 嵐谷奎一・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、2004
- 33) 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、2004
- 34) 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
- 35) 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
- 36) 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
- 37) 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
- 38) 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
- 39) 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
- 40) 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
- 41) 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
- 42) 一瀬豊日、小山倫浩ら：アセトアルデヒド全身曝露時のAldh2ノックアウト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
- 43) 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
- 44) 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
- 45) Kawamoto, T.: Recent molecular biological methods to occupational and environmental health study The 31st Annual Meeting of the Korean Society of Occupational and Environmental Medicine, Kyongiyu (Korea) 2003年11月
- 46) 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
- 47) 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
- 48) 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
- 49) 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
- 50) 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
- 51) 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
- 52) Oyama, T., Kawamoto, T., et al.: CYP2A6 and CYP2E1 immunoreactives in bronchial epithelial cells affected by smoking in non-small cell lung cancer patients 94th Annual Meeting of the American Association for Cancer Research, Washington DC(USA) 2003年7月
- 53) 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
- 54) 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
- 55) 嵐谷空一、青木香奈枝、大谷仁美、井上和歌奈、櫻田尚樹、内山巖雄：内装材・衣類からの化学物質発生量、第45回 大気環境学会年会、秋田、2004
- 56) 小山倫浩、川本俊弘ら：野性型及びAldh2 ノックアウトマウス (C57BL/6) におけるALDH・CYP 酵素発現、第20回産業医科大学学会、北九州、2002年10月
- 57) 一瀬豊日、川本俊弘ら：エタノール投与後のアルデヒド脱水素酵素 (Aldh)2 ノックアウトマウスの臓器中アセトアルデヒド濃度第20回、産業医科大学学会、北九州、2002年10月
- 58) 松本明子、川本俊弘ら：Aldh2 ノックアウトマウスにおけるエタノール投与後のCyp2e1発現の検討、第30回有機溶剤中毒研究会、倉敷、2002年10月
- 59) Kawamoto, T.: Biological and monitoring and genetic poly-morphisms. The Occupational Safety & Hygiene International Symposium on 2002 -The Laboratory's Safety & Hygiene in Campus-, Pingtung, 2002年10月
- 60) 小山倫浩、川本俊弘ら：C57BL/6 野生型及びAldh2 ノックアウトマウスの各臓器におけるALDH・CYP 酵素発現、第2回分子予防環境医学研究会、東京、2002年12月
- 61) Isse, T., Kawamoto, T., et al.: High acetaldehyde levels after ethanol gavages in aldehydedehydrogenase 2 (Aldh2) gene targeting mice, The 42nd Annual Meeting of the Society of Toxicology, Salt Lake City, 2003年3月
- 61) Matsumoto, A., Kitagawa, K., et al.: Hepatotoxicity by acute ethanol intake in Aldh2 gene targeting mouse. The 42nd Annual Meeting of the Society of Toxicology, Salt Lake City, 2003年3月
- 62) 一瀬豊日、川本俊弘ら：飲酒後アセトアルデヒドおよびエタノール濃度のアルデヒド脱水素酵素2 (Aldh2) 欠損マウスを用いた検討、第73回日本衛生学会総会、大分、2003年3月
- 63) 櫻田尚樹、川本俊弘ら：Aldh2 ノックアウトマウスにおけるエタノール投与後の網状赤血球小核発見、第73回日本衛生学会総会、大分、2003年3月
- 64) 松本明子、川本俊弘ら：Aldh2 ノックアウトマウスにおけるエタノール投与後の肝内グルタチオン量の変動、第73回日本衛生学会総会、大分、2003年3月

家庭内の化学物質の種類と濃度の推定と健康評価に関する検討

分担研究者 嵐谷奎一 産業医科大学 産業保健学部 教授
櫻田尚樹 産業医科大学 産業保健学部 助教授

研究要旨

平成14～16年度の3年間の調査研究は〔I〕一般家庭内衣類・内装材から発生する化学物質の検索、〔II〕一般家庭内の化学物質濃度推移、〔III〕健康度意識調査と化学物質個人曝露濃度との関連、〔IV〕揮発性有機化合物(VOCs)、及びホルムアルデヒド個人曝露評価のための指標の検討の4項目について実施した。

〔I〕の調査、①石油系ドライクリーニング剤成分分析について検討し、主要成分はノナン、デカン、ウンデカンであった。②ドライクリーニング済み衣類の成分分析について検討し、ノナン、デカン、ウンデカン、p-ジクロロベンゼンなどを認めた。また、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒドを検出した。衣服からの化学物質の放散は比較的緩やかであった。③内装材からの化学物質発生量について検討し、建材からはVOCsはほとんど検出されなかった。アルデヒド類はホルムアルデヒドを含む3種類を検出した。カーペット材からはノナン、デカン、ウンデカンの炭化水素類と3種類のアルデヒド類を検出した。VOCsの放散は化学物質により大きく違っていた。

〔II〕の調査、①3年間に渡り、年2回、夏・秋期と冬期に一戸建て住宅の化学物質濃度測定と健康度の調査を実施した。両季節ともVOCs濃度は数ppb以下であり、冬期が夏期に比べアルカン類は高く、逆にクロロホルム、ベンゼンは低値であった。NO₂は冬期が暖房由来で高値であり、アルデヒド類は80ppbを超えている箇所もあったが、平均は50ppb以下であった。健康度意識調査では高得点を訴えた人はいなかった。

②ワンルーム型集合住宅での室内及び個人曝露濃度調査は2年間(夏・秋と冬)実施した。VOCs及びアルデヒド類濃度は一戸建て家庭と同濃度であった。NO₂濃度は秋と冬とも同程度で、冬期電気系暖房器具のため影響はなかった。③一般家庭内、特に子供部屋の空気汚染の実態を調査した。炭化水素類の濃度が比較的に高値で、アルデヒド類濃度は居間と同程度にあり、40ppb以下であった。また築年2年未満の子供部屋のVOCs濃度は居間に比べ高値であった。④一般家庭内のあらゆる箇所の化学物質濃度を計測した。台所のVOCs、NO₂は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越す高値であった。⑤ボランティア(13人)による連続した1週間の個人曝露濃度を計測した。VOCs濃度は日中の生活状態に大きく依存し、NO₂及びアルデヒド類濃度は暖房器具の種類と使用時間に依存した。

〔III〕の調査、①健康度意識調査(884人)より得られた高得点群と化学物質濃度との関連について実施した。高得点群のトルエン、エチルベンゼン、ノナン、m/p-キシレン濃度は低得点群より高く、NO₂とアルデヒド類濃度はその差がなかった。②84人のボランティア(学生、主婦)の健康度意識調査をし、点数化した結果、3項目がカットオフポイントを超えるのは1.2%で室内のトルエン、ホルムアルデヒド濃度とは関係しなかった。③新しく76名を対象として健康度意識調査をした。3項目がカットオフポイントを超えたのは2.6%であった。ボランティアの得点数とアルデヒド類濃度とは関係しなかった。

〔IV〕の調査、①ボランティア(9人)の4日間のVOCs個人曝露濃度と尿中のVOCs代謝物質濃度との関連について検討した。トルエン、キシレン、エチルベンゼンの個人曝露濃度と尿中代謝物質(馬尿酸、メチル馬尿酸、マンデル酸)濃度とは相関しなかった。②ホルムアルデヒドの生体内侵入量を評価するため、ヘモグロビン付加体の測定にDimedoneを用いる方法を確立した。また、血液中のフリーのホルムアルデヒドを測定するためにヘッドスペースを用いるGC/MS法で簡易に測定できることを見出した。

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、健康度意識調査、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、その予防法について検討することを研究の

目的とする。

B. 研究方法

[I] クリーニング済みの衣類・内装材からの化学物質発生量

① 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希釈し、その溶液 $1 \mu\text{L}$ 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 AQUATIC60m \times 0.25 mm) を用い、注入口温度 220°C 、恒温槽初期温度 40°C (2 分間)、その後 $3^\circ\text{C}/\text{min}$ で 142°C (34 分間) まで上昇させ、ついで、 $35^\circ\text{C}/\text{min}$ で 212°C (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 15spsi に設定し、VOCs の同定を行った。

② ドライクリーニング済み衣類からの同定

ドライクリーニングを行った白衣を、デシケータ中に室温 (19°C) で 24 時間放置し、気化した VOCs を捕集した。すなわちデシケータの一方の口にミニポンプ (柴田科学製 MP- Σ 300) をセットし、流速 $0.5\text{L}/\text{min}$ 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 $0.5\text{L}/\text{min}$ 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、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 内装材からの化学物質測定

(a) 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。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%) である。

(b) 捕集方法

内装材・衣類をデシケータ (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 $0.5\text{L}/\text{min}$ で 100 分間吸引捕集した。

(c) 化学物質の同定・定量

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 $1 \mu\text{L}$ 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 ϕ) を用い、恒温槽初期温度 40°C (2 分間)、その後 $2^\circ\text{C}/\text{分}$ で 110°C まで上昇させた。キャリアガス (He) 流量は 15spsi に設定し、VOCs 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。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 $0.8\text{mL}/\text{min}$ で行った。

[II] 室内の化学物質の測定

2002 年 (8 月) ~ 2005 年 (1 月)、北九州市八幡西区を中心に 1 回の測定で約 15 の一般家庭の室内 (寝室、台所、居間)、室外及び個人 (学生、主婦) の VOCs、 NO_2 、アルデヒド類の曝露濃度を計測した。これ以外にワンルーム型の集合住宅などについても同様な化学物質計測を実施した。

(a) VOCs 測定

VOCs 測定はパッシブガスチューブを用いた。これは、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で、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。VOCs を捕集後、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。

(b) NO₂ 測定

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、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。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 捕集後、吸収濾紙を試験管に取り出し、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。なお、発色液はスルファニル酸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。

(c) アルデヒド類測定

アルデヒド類の捕集にはパッシブガスチューブアルデヒド・ケトン類用（柴田科学製）を用いた。パッシブガスチューブは、ホルムアルデヒドに代表される大気中のアルデヒド類・ケトン類をポンプや流量計などの器具を必要せず、一定時間測定環境に放置自然吸着させる簡易な採取方法で、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。

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、装置はSHIMADZU SPD-10AVP、カラムはWakosil-II 5C18 HG 250mm×4.0mm(φ)、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] 健康度意識調査

学生、主婦を中心とした対象者に、Millerらと内山

の方法を参照して新たに作成した。

[IV] VOCs、ホルムアルデヒドの生物学的モニタリングの検討

① 尿中のVOCs代謝物質の測定

トルエン、キシレン、エチルベンゼンの尿中代謝物質としてそれぞれ馬尿酸、メチル馬尿酸、マンデル酸を測定した。

ヒトより採取した尿を遠心分離（2000rpm、5分間）後、上澄み液をメタノール：水=1:1(v/v)で希釈した溶液を試料液とした。試料液中の上記代謝物質はHPLCにて、分離・定量した。カラムにはWakosil-II 5C18HG（150mm×4.0mmφ）、移動相は、馬尿酸、クレアチニン用に20mM KH₂PO₄+1mM Decanesulfonic acid:Acetonitrile（85:15 v/v）、メチル馬尿酸・マンデル酸用の移動相とし、20mMKH₂PO₄:Acetonitrile（85:15 v/v）、検出は225nm、流速は0.7mL/min、室温で測定した。

② ホルムアルデヒドの生体指標—ヘモグロビン付加体（HCHO-Hb）の測定

(a) 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。

(b) 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。その後に酢酸を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。

(c) 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 250mm \times 4.0mm、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 460nm、流速は 0.8ml/min でそれぞれ設定して行った。

なお、ヘモグロビン濃度補正をするため、ヘモグロビン濃度は、シアンメトヘモグロビン法を用いて測定した。

C. 研究結果

[1] クリーニング済みの衣類・内装材からの化学物質発生量

① 石油系ドライクリーニング材成分分析

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、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から、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。その他の成分として、側鎖(C2～C4)を有するサイクロヘキサン類、側鎖(C1～C4)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み衣類中の成分分析・発生量

(a) VOCs

封入されていたクリーニング済みの衣類(Yシャツ、セーター)を取り出し、デシケータ中に放置後、残存している化学物質をGC/MSにて同定をした。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1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。また、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 μ g、8.56 μ g、0.49 μ g、21.1 μ g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2にセーター(アンゴラ)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。

セーターを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、それぞれ553 μ g、52.2 μ g、10.4 μ g、385 μ g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日目の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った。

(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、アセトアルデヒドの2種のアルデヒド類を検出した。2種のアルデヒド類の発生量の日変化を調べた。

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、で、アセトアルデヒドの発生量が極めて高いことが認められた。図3に示すように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なかった。

セーターを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>ホルムアルデヒドで、アセトアルデヒドの発生は極めて大きいことが認められた(図4)。

③ 内装材からの化学物質発生量

(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をGC/MSにより測定した。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はブランクと同じでVOCsを検出することは出来なかった。

カーペットから放散されたVOCsはピークは小さいが、ノナン、デカン、ウンデカンであることを認めた。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。

カーペットより、3種のVOCsを検出した。発生量は表面積500cm²当りに換算して表した(図5)。比較的発生量の多かったVOCsはウンデカンであり、ノナン、デカンは微量であった。ノナン、デカン、ウンデカンの発生量は一日放置で、それぞれ2.12 μg、0.75 μg、18.5 μgであった。4日目の発生量は、ノナン、デカン、ウンデカンでそれぞれ0.51 μg、0.73 μg、4.68 μgで一日目の発生量の21.3%、98%、25%で、デカンの減衰はほとんどなく、ノナンとウンデカンは約1/4の減衰を認めた。

(b) アルデヒド類

防音木質床材、ヒノ木(白木調)、カーペットより、すべての2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、アセトアルデヒドであることを認めた。

アルデヒド類の発生量も表面積500cm²に換算して表した(図6~8)。

アルデヒド類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、ヒノキ(白木調)では、アセトアルデヒド>ホルムアルデヒド、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2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)ではアセトアルデヒドは緩やかな減少であり、ホルムアルデヒドはほとんど減少していない。また、カーペットで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。

[II] 室内の化学物質の測定

① 一戸建て家庭を対象とした測定

(a) VOCs

2002年8月より2005年1月にかけて、年2回、北九州市八幡西区を中心に、約15の一般家庭の室内(台所、居間)、及び室外と個人曝露のVOCs濃度を測定した。

平成14年度は、夏期(2002年7~8月)、p-ジクロロベンゼンを含む18種類のVOCsを検出・定量した(図9)。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種類のVOCsを検出・定量した(図10)。なお、冬期(2003年1月)は一般的に室外に比べ室内と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ピークは小さく、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。

平成15年度は、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)、室外及び個人の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(図11)。

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濃度は居間、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。

冬期は秋期と同様に19種のVOCsを検出・定量した。冬期のVOCs測定結果を図12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、居間、台所及び室外のノナン、エチルベンゼン、m/pキシレン、デカンの濃度、居間、台所のトルエンとp-ジクロロベンゼンの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。

秋期、主婦の個人曝露濃度は、居間、台所及び室外のトルエン、ノナン、エチルベンゼン、m/pキシレンの濃度と、居間と室外のデカン、p-ジクロロベンゼン

の濃度は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。

冬期の学生の個人曝露濃度は居間のトルエン、m/pキシレン、デカンの濃度、台所、居間のエチルベンゼン、p-ジクロロベンゼンの濃度は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。

冬期の主婦の個人曝露濃度は居間、台所、室外のトルエン、p-ジクロロベンゼンの濃度と、居間、台所のエチルベンゼン、デカンの濃度、台所のベンゼン濃度、居間のm/pキシレン濃度といずれも有意な相関が認められた。

平成16年度は、夏期(2004年7～9月)は、p-ジクロロベンゼンを含む19種のVOCsを検出、定量した。

VOCsの中ではトルエン、p-ジクロロベンゼンが他のVOCsに比べ比較的高い値があったが、すべてのVOCsは3ppb以下の濃度レベルであった。特にベンゼンはいずれも0.5ppb程度と極めて低い値であった。室外のVOCs濃度は室内、個人曝露濃度のそれに比べ低い傾向であった。キシレンの個人曝露濃度は主婦に比べ学生が高値であったがそれ以外のVOCsの個人曝露濃度は同程度であった。

冬期(2005年1～2月)は22種のVOCsを定量した。22種のVOCs濃度は3ppb以下であり、オクタン、トルエン、ノナン、p-ジクロロベンゼンが他のVOCsに比べ高値であった。

冬期は、夏期と比べて、ウンデカン、トリデカン、ペンタデカンのアルカン類が測定され、冬期のアルカン類濃度は夏期に比べ高値であった。室外のVOCs濃度は室内濃度、個人曝露濃度に比べいずれも低値であった。冬期は夏期に比べ炭素数の多いアルカン類が測定された以外は両季節でのVOCsの濃度差は顕著ではなかった。

夏期及び冬期の主婦・学生間の個人曝露濃度の相関を調べた。夏期では定量したすべてのVOCsで、主婦と学生間では有意な相関が得られた。冬期の場合も同様であった。そこで主婦のVOCsの個人曝露濃度に及ぼす他の環境因子について検討するため、居間、台所及び室外の気中濃度との相関を調べた。夏期の場合、主婦のVOCs個人曝露濃度は居間と有意な相関($p < 0.05$)があり、また台所とも同様であった。室外のVOCs濃度と個人VOCs曝露濃度との間には相関がな

かった。学生も同様の結果であった。

冬期の場合、主婦と学生間のVOCs個人曝露濃度はいずれも有意な相関($p < 0.05$)が認められた。夏期と同様に主婦の個人曝露と室内(居間、台所)と室外の気中VOCs濃度との相関を調べた。主婦のVOCs個人曝露濃度は室内(居間、台所)のVOCs気中濃度のいずれとも有意($p < 0.05$)な相関が得られたが、室外のVOCs濃度とは必ずしも相関が得られなかった。相関が認められたのは、トルエン、p-ジクロロベンゼンなどの数種のVOCsであった。学生も同様な結果であった。

以上の結果より、主婦・学生のVOCs個人曝露に及ぼす影響因子としては、主に室内で発生するVOCsであるが、室外からの影響を受けるVOCsもあることが示唆された。

(b) NO₂濃度

VOCsと同様に平成14～16年度に実態調査を行った。平成14年度、夏期は居間、個人、室外のNO₂濃度にはほとんど差はなく約10ppb以下であった(図13)。冬期のNO₂は台所>居間>個人=寝室>室外で、室外は15ppbと低値であった(図14)。また、居間、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と同程度で室外に比べ高値であった。夏期に比べ、冬期は個人、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。夏期の個人曝露濃度は屋外を除いて室内濃度と全て相関($p < 0.01$)が得られた。また冬期の個人曝露濃度は夏期と同じ傾向を示した。

平成15年度は、秋期、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15)。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(図16)。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。その結果、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。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。

平成 16 年度も、VOCs 測定とまったく同様の条件で NO₂ 濃度を測定した。夏期は室内、個人、室外の NO₂ 濃度にはほとんど差がなく約 10ppb 以下であった。冬期の NO₂ 濃度は台所≒居間>個人(主婦) >個人(学生) >室外で、なお、室外は約 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、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 3~10 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。主婦の NO₂ 個人曝露濃度は学生のそれより高値である。これは家庭内での生活時間が長くかつ、石油系暖房器具の使用時間の長さに関与しているものと考えられる。

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。夏期、冬期のそれぞれの NO₂ 濃度の相関を求めた。夏期の NO₂ の個人曝露濃度は室外とは相関 ($p < 0.05$) が得られたが、室内のそれとは相関が得られなかった。また、冬期 NO₂ 個人曝露濃度は室外を除き、居間、台所とは有意な相関 ($p < 0.01$) が得られた。なお、学生について同様な結果が得られた。

(c) アルデヒド類濃度

平成 14 年度は、2003 年 1 月(冬)、16 の一般家庭のアルデヒド類濃度の測定をした。ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、2 種類を同定し、これを定量した。台所、居間、寝室、室外、個人ともホルムアルデヒド>アセトアルデヒドであった。

ホルムアルデヒドとアセトアルデヒドとも、台所、居間、寝室、個人は同程度の濃度で、室外はこれに比べ低値であった。なお、ホルムアルデヒドは室外で数 ppb、室内及び個人曝露濃度は約 15ppb であった(図

17)。

ホルムアルデヒドの個人曝露濃度と、他の測定箇所の濃度との関係を求めた結果、台所、寝室で相関があり、室外、居間とは相関がなかった。アセト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、室外とは相関がなかった。ホルムアルデヒドとアセトアルデヒドの個人曝露濃度の間では有意な相関 ($p < 0.05$) が得られた。また、ホルムアルデヒド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、室外のそれは相関 ($p < 0.01$) が認められた。

平成 15 年度は、の秋期、冬期は、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒドの 2 種のアルデヒドを定量した結果を図 18、図 19 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、個人でも若干高値であった。なお、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。ホルムアルデヒドの個人曝露濃度は、秋期・冬期とも台所、居間とは有意な相関 ($p < 0.01$) があり、室外とは相関がなかった。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。

秋期のホルムアルデヒドとアセトアルデヒド濃度との間では個人曝露濃度、居間、台所間とは有意な相関 ($p < 0.05$) があり、室外濃度間には有意な相関が認められなかった。

冬期のホルムアルデヒド、アセトアルデヒド濃度間では個人、居間、台所間のすべてで高い相関 ($p < 0.01$) があった。

平成 16 年度、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。両季節ともホルムアルデヒド、アセトアルデヒドを含む 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。夏、冬の両季節とも室外のホルムアルデヒド、アセトアルデヒド濃度は、5ppb 以下で極めて低値であった。ホルムアルデヒド濃度は、夏期が冬期に比べいずれも 2 倍以上高値であり、

アセトアルデヒド濃度はホルムアルデヒド濃度傾向とも逆に冬期が夏期より高い傾向であった。アセトアルデヒド、ホルムアルデヒド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調べた。ホルムアルデヒドの個人曝露濃度(主婦)は、夏期・冬期とも台所、居間とは有意な相関($p < 0.01$)があり、室外とは相関がなかった。アセトアルデヒド個人曝露濃度(主婦)は冬期は台所、居間で有意な相関($p < 0.05$)があったが、夏期は居間のみと有意な相関($p < 0.01$)があり、室外とはいずれの季節とも相関がなかった。なお、学生も同様であった。

夏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、室外濃度間には有意な相関が認められなかった。

冬期のホルムアルデヒドと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、台所間で全て高い相関($p < 0.01$)があった。

(d) 平成 15 年度の 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間には、相関が認められなかった。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。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。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濃度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の VOCs には認められなかった。ホルムアルデヒドの気中濃度については、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認められた。

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。

2. 冬期の場合

VOCs、NO₂、ホルムアルデヒドの関係を調べた結果、VOCs と NO₂ の個人曝露濃度間には相関は得られな

かった。

VOCs と NO₂ の気中濃度との関係を調べた結果、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。

VOCs とアルデヒド類の個人曝露濃度間での関係について調べた。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 は相関が得られなかった。

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。

ホルムアルデヒドと NO₂ の個人曝露濃度間で、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。

② 集合住宅を対象とした化学物質濃度

(1) 平成 15 年度

2003 年 7 月から 2005 年 2 月にかけて北九州市八幡西区を中心としてワンルーム型の集合住宅に居住している約 11 人について VOCs、NO₂、アルデヒド類の個人曝露濃度及び居間・室外濃度を計測した。

(a) VOCs 濃度

夏期は、すべての箇所より 22 種類の VOCs を検出した。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(図 20)。

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、居間、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居間、室外の濃度との間に相関はなかった。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。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。

(b) NO₂ 濃度

2003 年 7 月(夏)、2004 年 1 月(冬)に得られた NO₂ 濃度を図 21 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。冬期が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と考えられる。

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・室外の両者とも高い相関(p<0.01)が得られた。

(c) アルデヒド類濃度

集合住宅よりホルムアルデヒド、アセトアルデヒドの2種類について同定・定量した。

夏期のホルムアルデヒドの個人曝露濃度と、居間の濃度はそれぞれ約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22)。

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23)。

夏期のホルムアルデヒドの個人曝露と居間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の濃度と高い相関があり(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、居間と有意な相関があり(p<0.01) 室外とは相関が認められなかった。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。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)のみで個人曝露濃度、及び居間では認められなかった。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

夏期の場合には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。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。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。

VOCsとNO₂の居間、室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。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。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。

冬期の場合には、NO₂とホルムアルデヒドの個人曝露濃度と、居間濃度間には有意な相関が認められなかったが、室外濃度とは有意な相関が認められた。

(2) 平成16年度のワンルーム型集合住宅を対象とした測定結果は以下のとおりである。

(a) VOCs濃度

2004年7月～9月と2005年1月～2月、ワンルーム集合住宅でのVOCsを測定した。夏期は19のVOCsを定量した。トルエン、p-ジクロロベンゼンが1ppbを越すレベルであったが、それ以外のVOCsは1ppb以下と極めて低い濃度レベルであった。VOCs平均値は居間≧個人>室外であった。特に居間でp-ジクロロベンゼンは約4ppbと最も高い値で明らかに防虫剤に使用されているものの影響と考えられる。冬期は夏に比べウンデカン、トリデカンのアルカン類が検出・定量された。冬期のVOCs平均値は夏期と同様に居間≧個人>室外であった。1ppbを超えたVOCsはトルエンとp-ジクロロベンゼンが1ppbを越し、それ以外はすべて1ppb以下であった。但し、居間、個人のp-ジクロロベンゼン平均濃度は約2ppbであり、これは明らかに防虫剤の影響と考えられる。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。

夏期、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、居間、室外とも相関(p<0.01)が得られた。クロロホルム、ノナン、デカンの個人曝露濃度と居室との間に有意な相関(p<0.01)があった。冬期は、VOCsの個人曝露濃度と居間、室外のVOCs気中濃度の相関を調べた。ノナン、m/pキ

シレン、p-ジクロロベンゼンの個人曝露濃度は居間、室外のそれぞれの気中濃度と有意な相関 ($p < 0.01$) が得られた。ベンゼン、トルエン、デカンの個人曝露濃度は居間のみと有意な相関 ($p < 0.01$) が得られた。なお、エチルベンゼンの個人曝露濃度は室外のみと有意な相関 ($p < 0.05$) が得られた。VOCs 個人曝露濃度に寄与するのは室内の VOCs と考えられる。

(b) NO₂ 濃度

2004年7月、2005年2月にNO₂濃度を測定した。夏期は、室外のNO₂濃度が個人、居間に比べ高い傾向であるが、濃度は20ppb以下と低値であり、個人と居間の濃度はほとんど同じレベルであった。

2005年、冬期の個人とNO₂個人曝露濃度は居間、室外と同程度で約5ppbであった。冬期のNO₂濃度は夏期とほとんど変わらないのは、居間で用いる暖房器具の安全性を考慮し、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ものと考えられる。この結果は昨年度と同様であった。NO₂個人曝露濃度は、夏・冬期の居間、室外との関連は小さい。

(c) アルデヒド類濃度

夏期と冬期の居間、個人、室外のアルデヒド類濃度を測定した。夏・冬期ともホルムアルデヒド個人曝露、居間濃度はアセトアルデヒドのそれより高値であり、室外に比べ数倍高値であった。ホルムアルデヒドの個人曝露・居間の濃度は同じ濃度レベルであり、アセトアルデヒドも同様であった。夏期、ホルムアルデヒド個人・居間濃度は冬期にそれらに比べ2倍以上高値であった。また、アセトアルデヒドは夏・冬期とも同レベルで約15ppbで、一般家庭での調査と同じ傾向であった。

夏期、ホルムアルデヒド及びアセト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。なお、ホルムアルデヒドとアセトアルデヒドの間にはいずれも相関がなかった。

冬期、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド個人曝露濃度は居間と高い相関 ($p < 0.01$) があったが、室外とは相関が認められなかった。ホルムアルデヒドとアセトアルデヒドとの間には夏・冬期とも相関が認められなかった。夏・冬期のアルデヒド濃度は居間が発生源と考えられるが、室内のホルムアルデヒド、アセトアルデヒドの発生の物理的要因が異なることが考えられる。

③ 一般家庭子供部屋中の化学物質濃度

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について調査した。

(a) VOCs 濃度

子供部屋、居間、室外の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。21家庭の子供部屋と居間及び室外のVOCs濃度の平均値の比較を図24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。なお、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

NO₂濃度は居間 > 子供部屋 > 室外で、子供部屋は平均で約30ppbと室外の2倍、居間は平均で約45ppbであった(図25)。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た。

(c) アルデヒド類濃度

子供部屋、居間、室外から、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒドを同定・定量した。子供部屋・居間・室外のアルデヒド類の平均値の比較を図26に示す。ホルムアルデヒド濃度は居間 > 子供部屋 > 室外で、子供部屋で平均30ppb、ほとんどの家庭では40ppb以下であったが、70ppbと比較的高いレベルの部屋があった。なお、室外は10ppb以下と低い値であった。アセトアルデヒド濃度は子供部屋 > 居間 > 室外で、子供部屋、居間は約20ppb、室外は5ppb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た。調査したときは冬期であるため、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、築年代別(2年未満、2～5年未満、5年以上)の濃度の比較をした結果、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数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が認められた。

NO₂濃度は築年数の経過と共に減少し、築2年未満は子供部屋、居間は同レベルであった。ホルムアルデヒド、アセトアルデヒドとも築年数が長くなるに従って濃度が減少してきている。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。

④ 一般家庭内のあらゆる箇所の化学物質濃度

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。家庭内の測定箇所は、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。

検出したVOCs中、9のVOCsを定量した。台所、居間、寝室、子供部屋、玄関、トイレ、クローゼットのノナン、デカン、ウンデカン平均濃度分布は類似しているが、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約1ppbでその他の箇所では0.6ppb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10ppbを越す比較的高値であり、子供部屋は次いで4ppb、それ以外は1ppb以下であった(図27～29)。

(b) NO₂ 濃度

図30に測定した箇所のNO₂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、20ppb以下の低い濃度で、子供部屋と食器棚は約35ppb、最も高値は台所の約60ppb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

いずれの箇所ともホルムアルデヒド、アセトアルデヒドを検出した。

測定した箇所ごとのアルデヒド類の平均値を比較し

た結果を図31に示す。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。ホルムアルデヒド平均濃度は食器棚が一番高く約50ppb、次いで引き出しが約30ppb、子供部屋が約25ppb、それ以外の箇所はすべて20ppb以下であった。室外は2ppb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。アセトアルデヒド平均濃度は2～13ppb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)を越すことが認められた。

⑤ 化学物質濃度の日間変動

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、一週間連続して測定を行った。なお、個々のサンプラーは一日ずつ取り替え、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8種類のVOCs平均個人曝露濃度を図32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。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。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倍であった。ベンゼンで20ppbを越す高値であったボランティア(学生)がいた。これは、このボランティアが研究室で化学分析を行う研究に従事していることにより、VOCsの曝露を多く受けていたことが考えられる。

(b) NO₂ 濃度

各個人ごとの一週間NO₂平均個人曝露濃度の比較を図33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NO₂日間変動は、日より濃度が3～5倍変動し、NO₂個人曝露濃度は

40ppb 以下と比較的低く、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

ホルムアルデヒド、アセトアルデヒドの2種類のアルデヒドを同定した。

13人のボランティア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を図34に示す。

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。

ホルムアルデヒド濃度がアセトアルデヒド濃度より多くは高値であったが、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く、石油暖房使用時間とアルデヒド個人曝露濃度との間には相関がなく、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。

〔Ⅲ〕健康意識度と個人曝露濃度との関連

① 労働者を対象とした調査

2004年、2つの某企業の従業員885人を対象にMillerら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、アンケート調査を実施した。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を対象群とし個人曝露濃度を計測した。

(a) 健康意識調査

2つの企業の従業員の健康意識度は3項目でカットオフ値を超えた部分は0.27%と1.13%であった。

(b) VOCs 濃度

化学物質過敏症との関連が疑われているトルエン及び比較的高濃度のVOCs濃度との得点群関係を図35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VOCs濃度を比較したが明らかな差はなかった。しかし、全集団の中では最も高い濃度の高得点者のトルエン及びTVOCsは最も低い濃度の低得点者のそれぞれ20倍、3倍の差が認められた。

(c) NO₂ 濃度

図36に示すように、NO₂濃度について、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10ppb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。

(d) 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37)。

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、個人曝露濃度でその差は約10ppbであった。しかし、いずれとも30ppb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20ppb以下と低値であった。

② 学生・主婦を対象とした調査

学生、主婦を中心として84人を対象に、Millerらの健康意識調査を作成した調査を日本人に合わせたものに考えた新しい健康意識調査を作成した調査を用いて実施した。

Ⅲ- (1) 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38～40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 41)。

健康度の 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、健康度の 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。

③ 労働者・主婦・学生を対象とした調査

調査対象の (1)、(2) と違う集団 76 名について健康意識度とアルデヒド類濃度との関連について調査した。

被験者 (76 人) の健康度意識とアルデヒド類濃度との関連を調査した。健康度意識調査は Miller らの方法を改良したものを用いて、スコアを集計し、評価した。

「症状」についての解析で、まったく反応の無いと回答したヒト (スコア 0) は 19.7%、スコア 1～5 のヒトは 21.1% であった。「化学物質曝露による反応」についての解析でまったく反応の無いと回答したヒト (スコア 0) は 31.6%、スコア 1～5 のヒトは 21.1% であった。「そのほかの化学物質曝露による反応」についての解析で、まったく反応の無いと回答したヒト (スコア 0) は 35.5%、スコア 1～5 のヒトは 25% であった。

3 つの基準のカットオフ値を超えたのは 2.6%、2 つの基準のカットオフ値を超えたのは 1.3% であり、スコア値とアルデヒド類濃度とは有意な相関がなかった。化学物質による症状のスコアの差がいつの時点での化学物質の曝露影響を受けたものなのか、その影響評価を現時点での化学物質濃度を用いることの妥当性の検証が必要ではないかと考えられる。

【IV】 VOCs 及びホルムアルデヒドの生物学的モニタリング

① VOCs 個人曝露評価

この調査に関して、被験者は健常な成人 9 名 (全て女性) で、この調査の内容を理解し、了承した人である。

個人曝露濃度計測は VOCs パッシブサンプラーを 24 時間被験者の襟元に付け、VOCs を捕集し、これを連続 4 日間行い、また、被験者から毎朝尿を採取した。この尿は測定するまでは冷凍保存した。生物学的モニタリングはトルエンの尿中代謝物質として馬尿酸、キシレンのそれはメチル馬尿酸 (MHA)、スチレン、エ

チルベンゼンのそれはマンデル酸をそれぞれ尿中より測定した。

VOCs はベンゼン、トルエンなどを含む 20 種類の VOCs を検出した。生物学的モニタリングが行われている主要な VOCs の平均濃度 (被験者 9 人) を求めた。なお、脂肪族炭化水素のオクタン (0.15 ~ 21.3ppb)、ノナン (0.10 ~ 28.6ppb)、デカン (0.21 ~ 16.4ppb) も検出・定量された。図 2 に示すように平均で約 3 ~ 5ppb であったが、これらの VOCs の濃度範囲は、ベンゼンで 1.34 ~ 10.2ppb、トルエンで 0.1 ~ 17.5ppb、エチルベンゼンで 0.36 ~ 27.8ppb、m/p-キシレンで 0.34 ~ 20.6ppb、o-キシレンで 0.26 ~ 20.5ppb であり、10 倍程度の差が認められた。被験者 9 名とも同一学部の学生であるが、学年の違いと学科の違いによる実習授業の差によるものと考えられる。

トルエン個人曝露濃度と尿中の馬尿酸濃度、o-キシレン個人曝露濃度と尿中 o-メチル馬尿酸濃度、m/p-キシレン個人曝露濃度と尿中 m/p-メチル馬尿酸濃度及び、エチルベンゼン個人曝露濃度と尿中マンデル酸濃度とはいずれも有意な相関は得られなかった。

② ホルムアルデヒドの生物学的モニタリング

(a) 反応と分離条件

ホルムアルデヒドと Dimedone の反応溶液で得られた Dimedone 誘導体の測定には 5 分以内に行うことが示されている。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。その減少は溶液の pH と関係があると考え、pH の関係について検討した。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。酢酸 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。Dimedone-ホルムアルデヒド誘導体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。検量線は良好な直線性を示した。1,3-シクロヘキサジオン試薬を用いてのホルムアルデヒド-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、ホルムアルデヒドピークの

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、ブランクも比較的小さかった。赤血球を用いて得られたホルムアルデヒド-Dimedone 誘導体のクロマトグラムベースは低く、単一ピークとして得られた。ホルムアルデヒド標準物質の保持時間と、血液試料を用いて得られたホルムアルデヒドの保持時間のピークとが一致した。

従って、試薬を専用調整する必要はあるが、ブランクも比較的小さい Dimedone 試薬を用いることによって、曝露指標としてのホルムアルデヒド-Hb 付加体の測定が可能であると考えられる。

(b) 血液中のホルムアルデヒド測定

化学物質過敏症の発症の主要原因のホルムアルデヒドの生体内侵入量を求めるため、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よりホルムアルデヒドを確認した。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

14-16 年度の三年間において次の 4 項目、[I] 家庭内建材・衣類からの化学物質発生量、[II] 家庭内の化学物質濃度、[III] 個人曝露濃度と健康度調査、[IV] 化学物質曝露評価について調査・検討した。

[I] 室内空気を汚染する二つの成分、ドライクリーニング剤衣類と内装材から発生する化学物質について調査した。

内装材・衣類からの化学物質の発生量は簡易型デシケータ方式によって行った。現在のクリーニングの主要な溶剤である石油系ドライクリーニング剤の主成分はノナン、デカン、ウンデカンの炭化水素類であった。クリーニング店でなされたドライクリーニング済み衣類(Y シャツ、セーター)からの化学物質はノナン、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速いが、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。

クリーニング済み衣類からは石油系ドライクリーニング剤に含まれていない、p-ジクロロベンゼンが検出された。これは防虫剤によるものと考えられる。

内装材からの化学物質の発生量について調べた。これは、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、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。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、発生量は緩やかであった。

内装材からは化学物質過敏症に関与が疑われているホルムアルデヒドがいずれも比較的多く検出されたため、製品の製造過程での代替化学物質の検討が急がれる。

[II] 室内の化学物質濃度に関する調査では多くの計画を策定して実施した。

年二回(夏・秋と冬)、一般家庭内の化学物質濃度と個人曝露濃度について三年間調査した。

VOCs はベンゼン、トルエンを含む約 20 の化学物質を定量した。VOCs のほとんどが 5ppb 以下であり、冬期 VOCs 濃度は秋・夏に比べデカンを含むアルカン類は明らかに高値でそれ以外は季節特徴は認められなかった。主婦の個人曝露濃度は室内と同レベルであった。室内、個人曝露の NO₂ 濃度は夏に比べ冬期が明らかに高く、特に冬期石油系暖房器具を使用することにより大気汚染に係る環境基準(40 ~ 60ppb)を越す高値となることも認められた。夏期、冬期ホルムアルデヒド、アセトアルデヒドとも室外に比べ、室内、個人曝露濃度とも高値で、ホルムアルデヒドがアセトアルデヒドに比べいずれも高値であった。アセトアルデヒドは夏、冬とも同レベルであったが、ホルムアルデヒドは冬に比べ夏が高値であった。

ワンルーム型集合住宅の化学物質の室内濃度と個人曝露濃度を 2 年間に渡って計測した。

夏期は、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。

NO₂濃度は夏・冬期とも約20ppb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が冬期に比べて2倍高値で、約50～60ppbと室外の10倍以上と高値であった。夏期、ホルムアルデヒドの発生に内装材等が高温によりその発生量が増大するものと考えられる。

身体的に成長期でかつ、抵抗力の弱い子供部屋の環境状態について調査した。

子供部屋で比較的高濃度であったのは、VOCsの中でノナン、デカン、ウンデカンで、それ以外NO₂、及びアルデヒド類で特別に高い値の化学物質はなかった。また、築年2年未満の子供部屋のVOCsは居間より高い値であり、アルデヒド類も同様であった。なお、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がなかった。

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50ppb以下であるが、個々には90ppbを越す高値があり、材質、材料表面の塗装による影響が示唆された。

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、日間の濃度差が2倍以上になるボランティアがあり、日中の職場での業務内容に起因するものであった。特にVOCsの高濃度者は大学の研究室での化学分析に従事し、高い曝露を受けていることに起因している。ホルムアルデヒド個人曝露平均濃度は、約10～55ppb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。

〔Ⅲ〕ヒトの健康度意識と化学物質個人曝露濃度との関連について調べた。

まず、労働者885人を対象にして調べた。用いた調査票はMillerらの方法を改良したものがある。この健康度意識調査結果より得られた高得点群が低得点群に比べ、TVOCs、トルエン、エチルベンゼン、ノナン、m/pキシレンが高値で、それ以外のVOCs、NO₂及び

アルデヒド類は明らかな差はなかった。

新しく84人のボランティアの健康度意識調査を実施した。3項目がカットオフポイントを超えたのは1.2%で、室内のトルエン、ホルムアルデヒド濃度が必ずしも高得点群が高い値ではなかった。高得点群の1.2%はMillerら6.07より低く、日本の内山ら0.74%、上記の加藤ら0.24%より高い値であった。

2つの集団とは別に被験者(76人)の健康度意識とアルデヒド類濃度との関連を調査した。健康度意識調査はMillerらの方法を改良したものを用いて、スコアを集計し、評価した。3つの基準のカットオフ値を超えたのは2.6%、2つの基準のカットオフ値を超えたのは1.3%であり、スコア値とアルデヒド類濃度とは有意な相関がなかった。化学物質による症状のスコアの差がいつの時点での化学物質の曝露影響を受けたものなのか、その影響評価を現時点での化学物質濃度を用いることの妥当性の検証が必要ではないかと考えられる。

〔Ⅳ〕化学物質の個人曝露評価のための生物学的モニタリングについて検討した。

VOCsの生物学的モニタリングとしてボランティア(学生)による個人曝露濃度と尿中のVOCs代謝物質濃度との関連を調べた。トルエン、キシレン、エチルベンゼンの個人曝露濃度と尿中代謝物質(馬尿酸、メチル馬尿酸、マンデル酸)濃度とは相関はなかった。

労働環境に於けるVOCsの高い曝露を受ける環境とは違い、極めて低い濃度環境に於いては、一般的に用いられているVOCsの生物学的モニタリング指標物質を用いることは厳しく、早急に新しい指標の検討が必要であると考えられる。

ホルムアルデヒドの生体内侵入量を求めるため、ヘモグロビン付加体の計測のため反応試薬としてDimedoneを用いる方法を確立した。また、血液中のフリーのホルムアルデヒドをヘッドスペース法を用いるGC/MS法で簡易に測定できることを見出した。特に、血液中のフリーのホルムアルデヒドを計測することは生体内のホルムアルデヒドの量を正確に推定でき、また、生体内の運命についても求めることができる上に、化学物質過敏症との関連についても正確な情報が得られることが大いに期待される。

E. 結論

一般家庭内の内装材からのVOCsは比較的少ない

が、ホルムアルデヒドは多く含有される。また、クリーニング済み衣類からは、炭化水素類以外に p-ジクロロベンゼンが多く含まれる他、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒドも多く含有されていることを確認した。内装材、クリーニング済み衣類より、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が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。

◇14～16年度の3年間に渡って、一般家庭を対象にして、夏・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3年間とも、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(40-60ppb)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、アセトアルデヒド平均濃度は50ppb以下と低値で、それぞれの室内濃度指針値80ppb、30ppbを超す値はほとんど認められず、特に健康上問題があるとは考えにくいと思われる。

◇平成15、16年度の2年間に渡って、ワンルーム形式の集合住宅の夏・冬期の化学物質濃度を調査した。VOCs、アルデヒド類濃度は、一般家庭のそれらの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はすべて電気系の熱源としているため、NO₂濃度の増加につながらなかったと考えられる。

◇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、築年数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。

◇一般家庭内のあらゆる箇所での化学物質濃度を計測し、台所では、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、引き出しの中のホルムアルデヒドは厚生労働省の室内濃度指針

値0.08ppmを超す濃度が認められ、家庭での対策の指導が必要であるものと考えられる。

◇ボランティアに連続した一週間の化学物質の個人曝露濃度を計測した。その結果、VOCs濃度は日中の生活状態に大きく依存し、NO₂とアルデヒド類濃度は暖房器具の種類と使用時間に依存することが明らかになった。

◇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と高値であることに注目して、今後とも追跡する必要があるものと考えられる。

◇学生、主婦ら84人と労働者、学生、主婦ら76人を対象に健康度意識調査を実施した。その結果より、2項目、3項目についてカットオフ値を超えた高得点群はそれぞれ1.2%、2.6%であった。得点数と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。

◇ボランティアの4日間のトルエン、キシレン、エチルベンゼンの個人曝露濃度と尿とのそれぞれの代表的な代謝物質濃度との関連を検討した結果、いずれも相関が得られなかった。ppmの高濃度の労働環境では尿中代謝物質計測によるモニタリングは有効である。一般環境の様にppbの低濃度では、このモニタリングは限界があることが示唆された。

◇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. 研究発表

1. 論文