

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

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

主任研究者 内山巖雄 京都大学大学院工学研究科 教授

分担研究者 村山留美子 京都大学大学院工学研究科 助手

研究協力者 山口貴史 群馬県衛生環境研究所 独立研究員

野村直史 京都大学大学院工学研究科 博士課程

研究要旨

I. 東京都郊外3地区の新築マンション3棟の住民のうち本人の承諾を得て、測定希望のあった18世帯の10～60歳代の34名(男性12名、女性22名)を対象とし、VOCの個人曝露量及び尿中濃度を測定した。

尿中ベンゼン濃度は喫煙者が非喫煙者に比して有意に高値を示し、喫煙がベンゼン曝露に対して大きな要因になる可能性があるものと思われた。p-ジクロロベンゼンについては、3世帯が室内環境指針値を超えており、そこに住む人の個人曝露量も同様に高い値を示した。尿中のp-ジクロロベンゼン濃度は個人曝露濃度と良く相関し、室内環境指針値を超える部屋で生活している人は有意に高い値を示した。

その他のトルエン、キシレン等については、対象としたマンションがこれらの物質の使用を制限していたこと、24時間換気システムがついていた事などから特に高い値は示さなかった。

II. 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。また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。一回のスポット尿のp-ジクロロベンゼン濃度を測定することで、容易に被験者の曝露状況を明らかにすることが可能であった。

シックハウス症候群やいわゆる化学物質過敏症(CS)への対応を行っている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CS症様の症状を有する人を対象に、1日2～4回の尿の提供を受けた。その結果、尿中VOCs濃度については、被験者の平均値は、トルエンを除いて京都市内在住者の平均値よりもむしろ低く、化学物質への曝露を小さくする行動をとっている影響ではないかと推察された。尿中曝露量との関連では尿中のVOCs濃度と症状の出現が重なっている被験者もあり、現在継続中の検討を今後さらに進めていく予定である。

III. 新築校舎の化学物質汚染の状況を検討するために、京都市内の大学が新しいキャンパスに新築した校舎を対象に、移転前後の館内の化学物質濃度及び、学生が主に生活する研究室の室内化学物質濃度を検討すると共に、移転する講座の協力を受け、VOCのパッシブサンプラーをつけてもらい、新築校舎における個人曝露濃度、尿中化学物質濃度の関連を検討した。

その結果、シックスクール等に配慮した建材を使用した新築校舎においては、築後6ヶ月間、換気等を行った段階で、アルデヒド類、VOCsともに、高濃度の汚染は認められなかった。また、移転後はさらに室内濃度は低下し、個人曝露濃度測定においても移転後の高濃度曝露は認められなかった。

ただし、尿中化学物質濃度については、研究室滞在中や滞在後にスチレンが高濃度で検出される例があり、パッシブサンプラー等では検知できないスパイク曝露を受けている可能性も考えられた。今後はこのような曝露についても注意を払い、検討を行っていく必要があるものと思われた。

I. 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

ウス症候群やいわゆる化学物質過敏症（以下CS）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、これまで検討を行ってきた手法を改良し、職業等で曝露を受けていない一般住民の生体試料中のVOCs濃度を測定して曝露アセスメントを行うことを目的とした。

II. 研究

A. 新築マンションの室内汚染の状況と住人の化学物質曝露に関する研究

A.1. 研究方法

A.1.1. 測定対象

東京都郊外 a 市、b 区、c 市の新築マンション3戸の住民のうち測定希望のあった家庭 18 世帯の 10～60 歳代の 34 名（男性 12 名、女性 22 名）を対象とした。対象となった3戸のマンションはすべて同一の会社が手がけたものであり、低ホルムアルデヒド仕様で、壁紙の接着剤はトルエンフリーのものをを用いており、24 時間換気システム等を備えたマンションである。対象者には住んでからの体調の変化などを聞くアンケートを行った上、ベンゼン、トルエン等の室内環境濃度及び個人曝露量と尿中濃度を測定した。尿採取に際しては、対象者からは同意書を得た。

調査は1月18日～3月4日の期間に行った。

なお、室内環境濃度については、現在、個人曝露量や尿中濃度との関連等を、対象者の在宅時間、行動等を考慮して解析中であり、今回はより関連の強いと思われる尿中濃度と個人曝露濃度について主に報告する。

A.1.2. サンプル採取

A.1.2.1. 内濃度及び個人曝露濃度サンプル採取

パッシブサンプラー (SUPELCO 社製 VOC-SD) を1世帯につき居間と調査対象者（以下、対象者）の希望のあった1室の2室程度の室内に24時間置き、室内濃度を測定した。

また同様のパッシブサンプラーにストラップをつけて、対象者に首から提げ、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。

A.1.2.2. 尿サンプル採取

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2～4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。

A.1.3. 測定

A.1.3.1. 室内濃度評価及び個人曝露量評価

室内環境濃度評価の対象物質は、ベンゼン、トルエン、キシレン、p-ジクロロベンゼンとした。また、個人曝露評価の測定対象物質はベンゼン、トルエン、キシレン、p-ジクロロベンゼンとした。定量下限値は室内・個人曝露とも $0.02 \mu\text{g}/\text{m}^3$ であった。

なお、室内環境及び個人曝露量については、東京都健康局より資料提供を受けた。

A.1.3.2. 尿中 VOCs 測定

測定対象物質はクロロホルム、ベンゼン、トルエン、m,p-キシレン、o-キシレン、p-ジクロロベンゼン、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレンとした。

尿は採取・保存用バイアルビンからシリンジを用いて2mlを抜取り、測定用バイアルに移し、内部標準物質（フルオロベンゼン GLサイエンス社製）を加え20℃で90分静置した後に、ダイナミックヘッドスペース/GC/MS法で測定した。ヘッドスペース導入装置にはパージ&トラップシステム (VOC-100、DKK エンジニアリング製) を用い、パージガスには He を用いた。ガスクロマトグラフ質量分析計には GCMS-QP2010 (島津製作所製)、カラムにはキャピラリーカラム (Ultra Alloy UA-502) を用いた。

測定対象とした8物質の内、クロロホルム、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレンはほとんどのサンプルでピークが検出されなかったので考察の対象から外すこととした。

ベンゼン、トルエン、m-キシレン+p-キシレン、o-キシレン、p-ジクロロベンゼンの各定量下限値はそれぞれ、24.3ng/l、49.0ng/l、33.4ng/l、28.4ng/l、45.3ng/l であった。なお、キシレンについては、より詳細に検討するために、o-キシレンと、ピークが不可分であった m-キシレンと p-キシレンを併せて m,p-キ

シレンとしたものを別に評価の対象とした。

また、測定値が定量下限値未満の場合は、定量下限値の1/2を測定値とした。

A.2. 結果

A.2.1. 尿中 VOC のクロマトグラム

Fig.A-1 及び Fig.A-2 に GC/MS の SIM 法で測定した尿中 VOC のクロマトグラムを示した。Fig.A-1 に示したものが一般的なものであるが、まれに Fig.A-2 のように非常に多くのピークが現れるサンプルがあった。今回は SIM 法のみでの測定であるために、m/z を指定した物質以外は同定できなかった。

A.2.2. 室内環境濃度

ベンゼン、トルエン、キシレン、p-ジクロロベンゼンの各室内濃度の平均値 (Mean \pm SD) はそれぞれ、 $2.31 \pm 1.28 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (0.93 ~ 7.48 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)、 $18.3 \pm 8.9 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (7.19 ~ 58.9 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)、 $7.56 \pm 4.70 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (2.96 ~ 29.5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)、 $125.7 \pm 268.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (0.77 ~ 1043.7 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) であった。トルエン、キシレンについては室内環境指針値を超えたところはないが、p-ジクロロベンゼンについては3世帯で指針値を超えており、同世帯においては測定対象となった6室すべてで環境指針値を超えていた。

なお、室内環境濃度については、現在より詳細な解

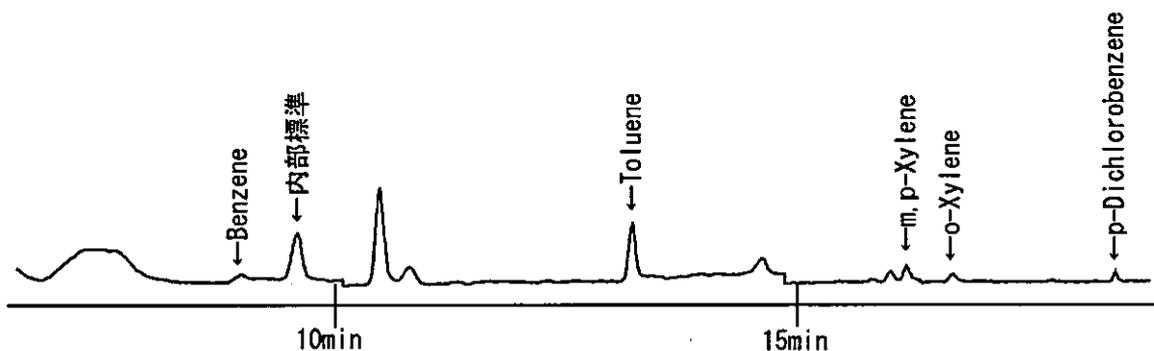


Fig.A-1 尿中 VOCs のクロマトグラム (SIM) -1

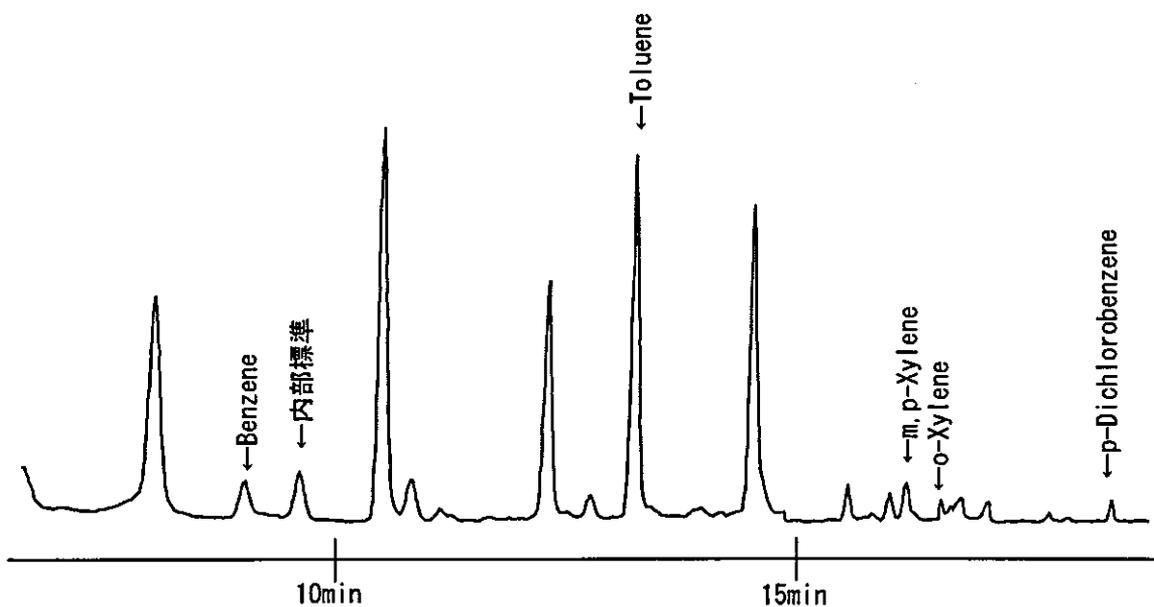


Fig.A-2 尿中 VOCs のクロマトグラム (SIM) -2

析を行っている。

A.2.3. 個人曝露濃度及び尿中 VOC 濃度

尿中のベンゼン、トルエン、m,p-キシレン、o-キシレン及びp-ジクロロベンゼンの対象者毎の濃度分布をFig.A-3～A-7に示した。以下に各物質ごとに詳細に報告する。

なお、それぞれの物質については対象者毎に1日に2～4サンプルを採取しており、尿中濃度の地域、性、年齢別や喫煙による差や個人曝露濃度のとの関連の検討には、個人毎に採取したサンプルの各物質の濃度の平均値を算出し、代表値として検討に用いた。

ベンゼン

対象者の個人曝露濃度は1.29～6.12 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (Mean \pm SD 以下同じ: 2.32 \pm 0.98 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) であり、対象者34名が採取した128の全サンプルの尿中ベンゼン濃度は、12.2～290.2ng/l (46.6 \pm 33.7ng/l) であった。また、各対象者あたりの平均値は12.2～138.5ng/lであった。対象者の個人曝露濃度と尿中濃度の平均値との関連をFig.A-8に示した。ベンゼンの個人曝露濃度と尿中濃度の平均値の間には明らかな相関は認められなかった。今回の対象者においては喫煙者は34名中4名のみであったが、ベンゼンの尿中濃度について各対象者の平均値で非喫煙者と比較すると非喫煙者38.6 \pm 19.0ng/l、喫煙者107.8 \pm 30.2ng/lと喫煙者の方が有意に高い値を示し(p<0.001)、喫煙がベンゼン曝露の大きな要因となる可能性が示唆された。しかし個人曝露濃度については、喫煙の有無による有意な差は認められなかった。尿中ベンゼンについては我々の先行研究^{A-1)}においても喫煙の影響が大きく出る可能性が示唆されており、他の要因によるものが検出されにくくなるおそれがあるために、以下の解析では非喫煙者(n=30)のみのデータを対象とした。

今回行った3戸のマンションはそれぞれ別の地域に建っており、立地場所別に尿中ベンゼン濃度の対象者毎の平均値についてANOVAで検討したところ、a市(n=9)、b区(n=6)、c市(n=15)それぞれ49.3 \pm 18.2ng/l、51.6 \pm 18.4ng/l、27.1 \pm 12.2ng/lと、有意差が認められ(p<0.01)、c市が最も低くなった。個人曝露濃度においては差は認められなかった。サンプリングの時期に若干の差があるために、サンプリング時期による差も考えられるが、主に住宅地に囲まれたa市、b区に対し、c市にあるマンションは付近に非常

に広い面積を持つ緑地公園があることなどが影響している可能性もある。

性・年齢別においては、平均値に差は認められなかった。

非喫煙者の尿中ベンゼン濃度と他の尿中VOC濃度との関連を検討すると、トルエン(r=0.54 p<0.01)、m,p-キシレン(r=0.39 p<0.05)との間にそれぞれ有意な相関が認められた。

トルエン

対象者の個人曝露濃度の分布は9.0～40.4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (18.8 \pm 6.8 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) であった。また全サンプルの尿中トルエン濃度は、55.7～621.4ng/l (145.1 \pm 66.5ng/l) で、個人あたりの平均値の分布は69.0～294.0ng/l (147.2 \pm 49.3ng/l) であった。トルエンの個人曝露濃度と尿トルエン濃度との関連をFig.A-9に示した。個人曝露濃度と対象者毎の尿中トルエン濃度の平均値との間に明らかな関連は認められなかった。また、性・年齢別、喫煙の有無において平均値に有意差は認められなかったが、立地場所別では有意差が認められ、各対象者毎の平均値は、a市156.9 \pm 27.7ng/l、b区203.5 \pm 55.2ng/l、c市120.5 \pm 34.1ng/l (それぞれn=9、n=7、n=18 以下、キシレン、p-ジクロロベンゼンも同様) で、ベンゼンと同様にc市が最も低くなった(p<0.001)。

また、尿中の他VOC濃度との関連については先に述べた非喫煙者のベンゼン濃度の他、m,p-キシレンとの間に有意な相関が認められた(r=0.44, p<0.05)。

m,p-キシレン及びo-キシレン

対象者の個人曝露濃度はm-キシレン、p-キシレン、o-キシレンをすべて合わせた形で測定を行った(以下個人曝露濃度についてはキシレンと標記する)。キシレンの個人曝露濃度は3.8～19.4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (7.8 \pm 3.6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) で、全サンプルのm,p-キシレンの尿中濃度は16.7～52.0 ng/l (21.9 \pm 9.9 ng/l)、o-キシレンの尿中濃度は14.2～45.2 ng/l (17.4 \pm 7.5 ng/l) で、個人あたりの平均値の分布はそれぞれ、16.7～42.8ng/l (18.7 \pm 6.8ng/l)、14.2～33.2ng/l (15.7 \pm 4.8ng/l) であった。また、尿中のm,p-キシレン及びo-キシレンそれぞれの対象者毎の平均値と、キシレンの個人曝露濃度との相関をFig.A-10及びFig.A-11に示した。尿中キシレン濃度については定量下限値未満であったサンプルが非常に多く、個人曝露濃度とも

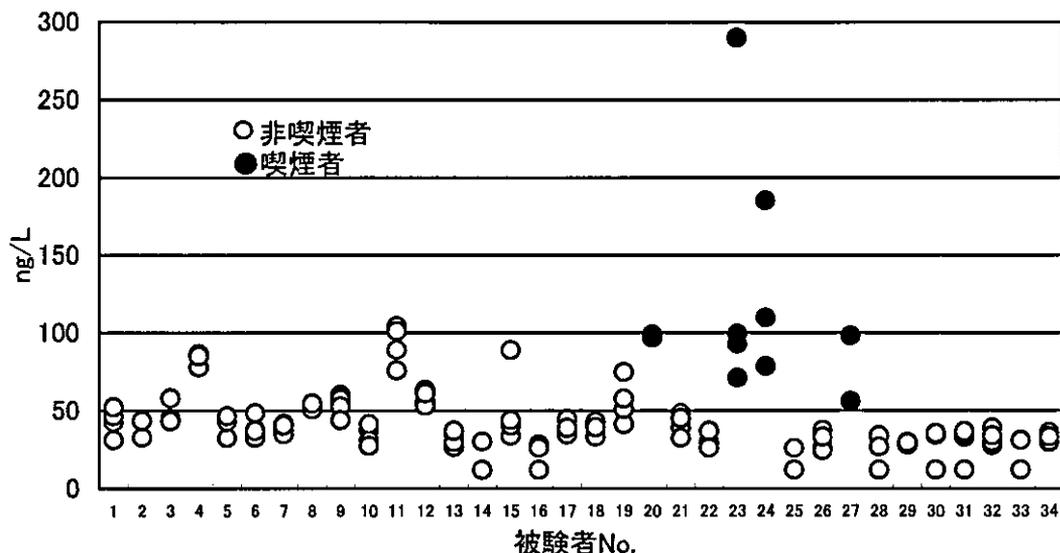


Fig.A-3 被験者毎の尿中ベンゼン濃度分布

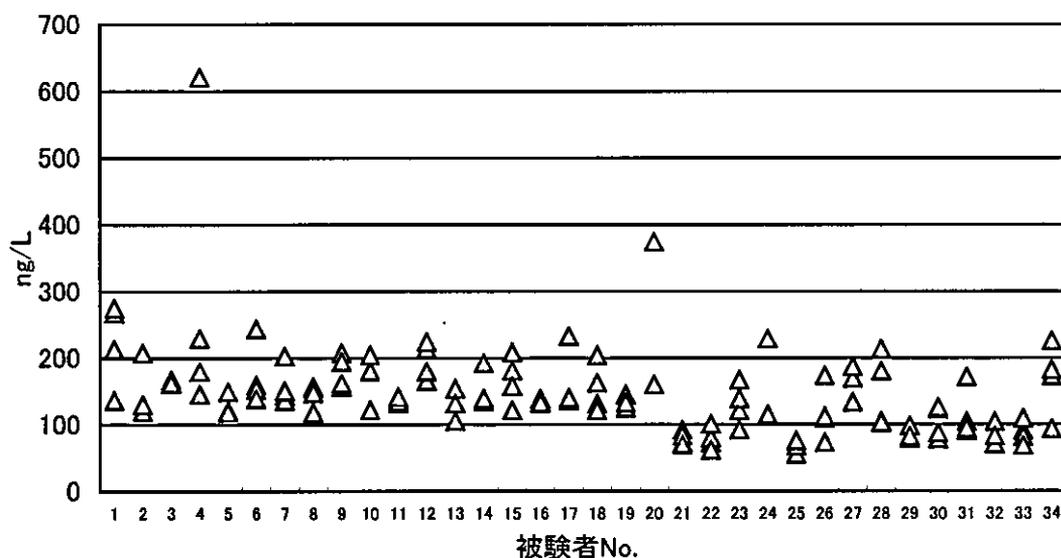


Fig.A-4 被験者毎の尿中トルエン濃度分布

関連は認められなかった。尿中 m,p- キシレン、o- キシレン共に、性年齢別、喫煙の有無の別では濃度の平均値に差は認められなかったが、m,p- キシレンについては、a 市 $18.7 \pm 6.1 \text{ ng/l}$ 、b 区 $24.1 \pm 12.6 \text{ ng/l}$ 、c 市 $16.7 \pm 0.0 \text{ ng/l}$ で、尿中ベンゼン、トルエンと同様に c 市が最も低くなった ($p < 0.05$)。また、先に述べたように、尿中ベンゼン、トルエン濃度と有意な相関が認められた他、o- キシレンとの間に有意な相関が認められた ($r = 0.55$ $p < 0.01$)。

p- ジクロロベンゼン

対象者の個人曝露濃度の分布は $0.88 \sim 1149.1 \mu \text{ g/m}^3$ ($87.8 \pm 240.6 \mu \text{ g/m}^3$) であった。また全サンプルの尿中 p- ジクロロベンゼン濃度は $22.7 \sim 1700.6 \text{ ng/l}$ ($182.3 \pm 361.9 \text{ ng/l}$) で、対象者毎の平

均値の分布は $22.7 \sim 1509.2 \text{ ng/l}$ ($171.1 \pm 347.6 \text{ ng/l}$) であった。p- ジクロロベンゼンの個人曝露濃度と尿中濃度との関連を Fig.A-12 に示した。個人曝露濃度と尿中濃度との間には有意な正の相関が認められた ($r = 0.84$, $p < 0.01$)。

対象となった 18 世帯のうち、p- ジクロロベンゼンが室内環境指針値を超えた世帯は 3 世帯で、同 3 世帯で調査の対象となった 4 名 (うち 1 組は夫婦) の個人曝露濃度も同様に室内環境指針値を超える曝露を受けており、尿中濃度も室内環境指針値を超えない世帯に住む人と比較すると非常に高い値を示した。

性・年齢別、立地場所別においては平均値に有意差は認められなかった。

また、他の VOC の尿中濃度との間には関連は認め

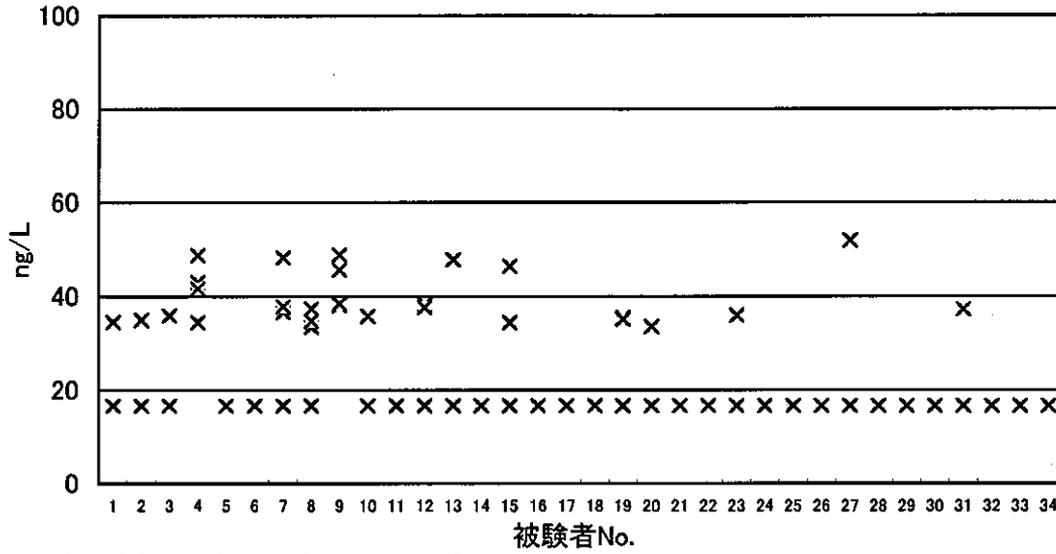


Fig.A-5 被験者毎の尿中 m,p- キシレン濃度分布

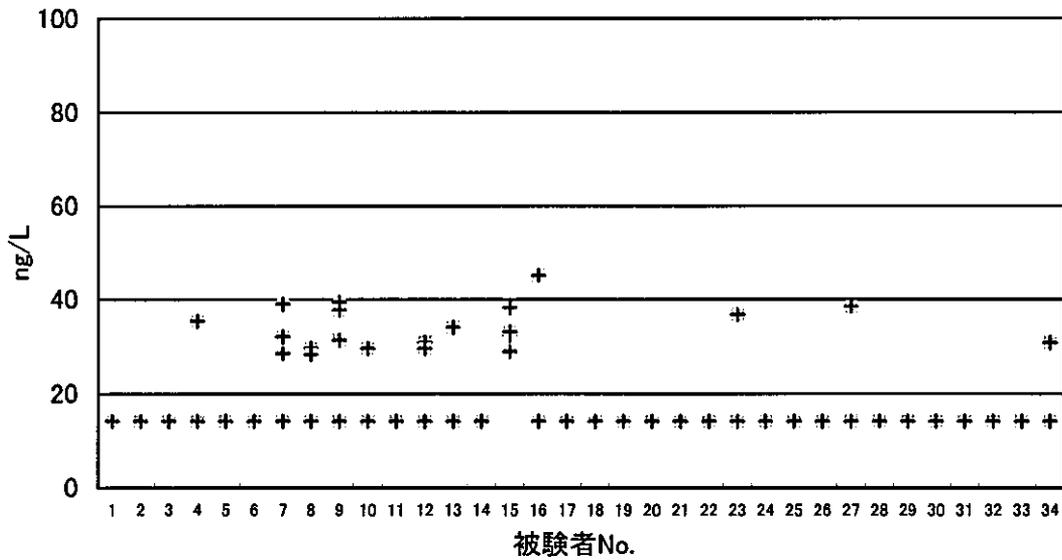


Fig.A-6 被験者毎の尿中 o- キシレン濃度分布

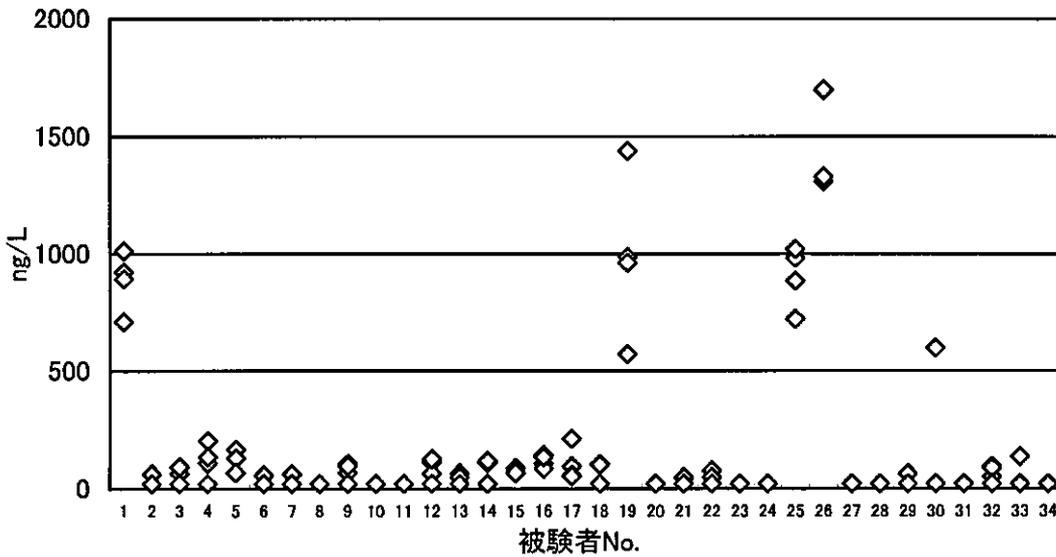


Fig.A-7 被験者毎の尿中 p- ジクロロベンゼン濃度分布

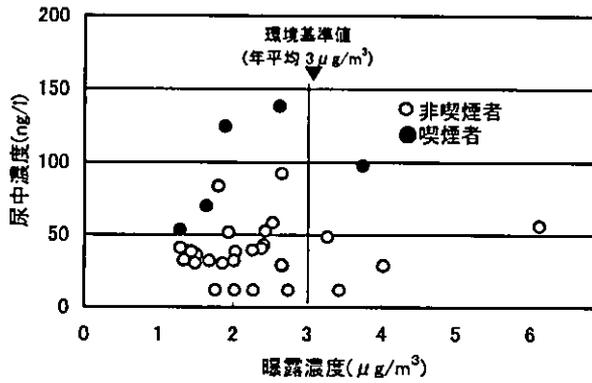


Fig.A-8 ベンゼンの曝露濃度と尿中濃度との関連

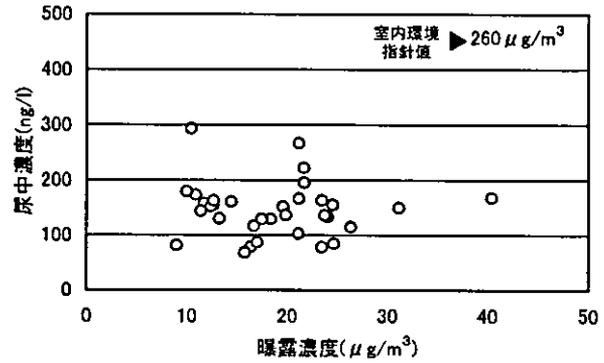


Fig.A-9 トルエンの曝露濃度と尿中濃度との関連

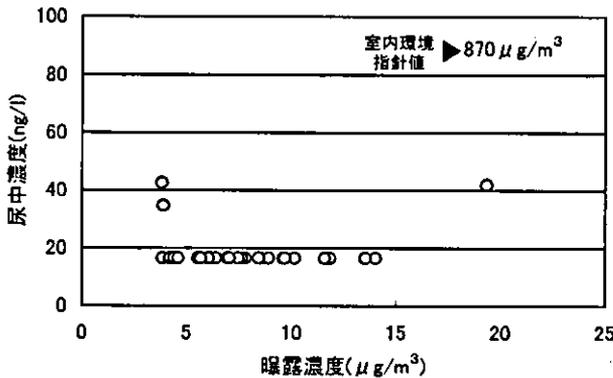


Fig.A-10 キシレン曝露濃度と尿中 m,p- キシレン濃度との関連

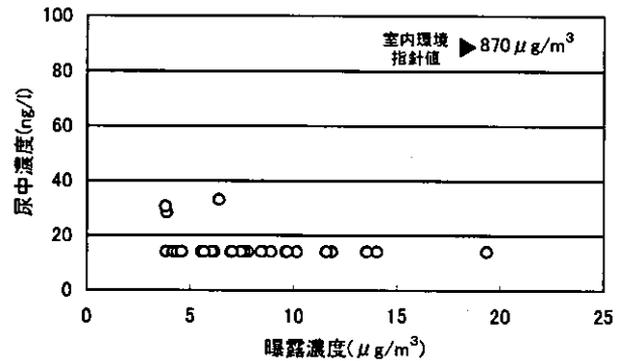


Fig.A-11 キシレン曝露濃度と尿中 o- キシレン濃度との関連

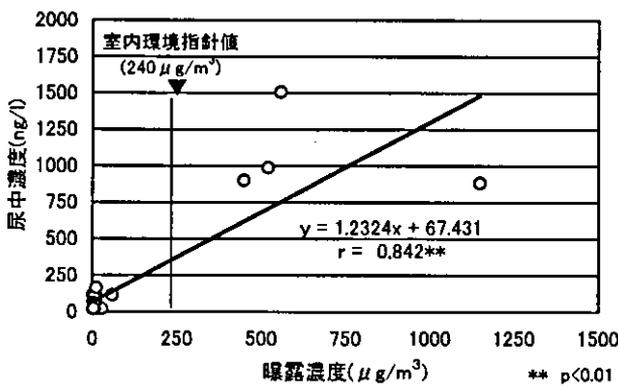


Fig.A-12 p-ジクロロベンゼンの曝露濃度と尿中濃度との関連

られなかった。

A.3. 考察

我々はこれまでにベンゼン等の尿中濃度の測定手法を確立し、職業曝露とは異なり非常に低濃度曝露であると考えられる一般の人の尿においても対応できるよう改良を行ってきた。本研究においても、これまで定量下限値が 50.0ng/l であったのに対して、24.3ng/l となるまで手法を改良し、さらに低濃度のサンプルについても測定が可能になった。

今回我々は、実際に職業曝露を受けない一般の人が住む新築マンションに在住する人を対象として特に、尿中のベンゼン、トルエン、キシレン、p-ジクロロベンゼンについて調査を行った。

先に述べたように対象となった3戸のマンションはすべて同一の会社が手がけたものであり、低ホルムアルデヒド仕様、壁紙の接着剤はトルエンフリーのものを川いており、24時間換気システム等を備えたマンションである。様々な溶剤の使用などが考えられる新築の家屋であるが、室内環境濃度測定においては、トルエン、キシレンについては環境指針値を超えた世帯はなく、トルエンフリーの接着剤の使用や24時間換気システム等により、室内環境の化学物質が低く抑えられているものと思われる、これまでの施策が一定の効果をあげているもの思われた。一方、p-ジクロロベンゼンについては、3世帯6室で室内環境指針値を超えており、室内環境指針を超えていた室内で生活している人の曝露濃度は $668.5 \pm 323.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ で、指針値以下であった室内で生活している人が $7.66 \pm 11.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ であったのに比較すると非常に高値になっていた。尿中の p-ジクロロベンゼン濃度については個人の曝露

濃度と良く相関し、室内環境指針値を超える部屋で生活している人は平均で $1071.8 \pm 295.2 \text{ ng/l}$ で、そうでない人の $52.0 \pm 41.1 \text{ ng/l}$ と比較して非常に高く、さらに尿の全サンプルにおいて指針値を超えない部屋で生活している人よりも明らかな高値を示していることから、今回使用したような1回のスポット尿の測定で、より簡便に p-ジクロロベンゼンの曝露状況の把握が可能であることが示唆された。今回は対象者に事前に防虫剤や芳香剤の使用の有無などについては尋ねていないため現段階ではどのような曝露形態によるものか詳細は不明であるが、このように世帯によって個人曝露濃度及び尿中の濃度に大きな差が出たことは、その世帯の p-ジクロロベンゼンを使用した防虫剤等の使用の有無によるものが大きな理由ではないかと推測される。今回高濃度曝露が明らかになった世帯においても24時間換気システムがあったにもかかわらず、非常に高い濃度が検出されていることから、このような換気システムを持たない家庭で p-ジクロロベンゼンを使用した場合にはさらに高い濃度になる可能性が考えられる。したがって、防虫剤等に使用されているもののように、室内で発生源になり得ると思われる化学物質については注意が必要であると思われる。

さらに、室内の汚染の原因としては喫煙があげられる。我々の先行研究¹⁾では、喫煙の有無によって尿中ベンゼン濃度が喫煙者で有意に高いことを明らかにしているが、今回も同様の結果を得ており、喫煙がベンゼン曝露に対して大きな要因になる可能性があるものと思われた。一方、我々の先行研究¹⁾においては、ベンゼンは個人曝露量においても喫煙者が非喫煙者に比して高い値を示した他、喫煙者・非喫煙者の個人曝露濃度と尿中濃度には相関が認められたが、今回は曝露濃度については有意差はなく、個人曝露濃度と尿中濃度との間には明らかな相関は認められなかった。これは、同先行研究においてはパッシブサンプラーの装着場所が襟もとであったのに対して、今回は首から下げる形をとったことでタバコの煙がサンプラーに捕集されにくくなったことや、そのために先行研究では最も個人曝露濃度が高かった対象者(喫煙者)で6ppbだったのに対して、今回は2ppb(約 $6 \mu \text{ g/m}^3$)程度と低かったことなどが影響しているかもしれない。また、先にあげた我々の先行研究においては、尿中ベンゼンは先行する比較的近い時間の曝露を敏感に反映している可能

性が示唆されており、パッシブサンプラーによる24時間捕集の結果とは必ずしも一致しない可能性もある。

例えばアセトアルデヒド脱水素酵素が欠損している人はアセトアルデヒドの代謝が遅く、血中に長く残っているというように、ベンゼンや、今回、個人曝露濃度と尿中濃度との間に相関が認められなかったトルエン、キシレンについても、代謝などに個体差があるために、必ずしも曝露濃度とは相関しない可能性もある。そのような結果を反映していた場合には、曝露量と尿中濃度の関連によりハイリスク群などの同定等も可能になることが考えられることから、今回、個人曝露濃度が低かったにもかかわらず尿中濃度が高い、あるいは個人曝露濃度が高かったにもかかわらず、尿中濃度が低いなどの対象者については、今後アンケート調査などを詳細に検討し、その理由を調査していく必要があると思われる。

A.4. まとめ

東京都郊外3地区の新築マンション3戸の住民のうち測定希望のあった18世帯の10～60歳代の34名を対象とし、VOCsの個人曝露量及び尿中濃度を測定した。

尿中ベンゼン濃度は喫煙者が非喫煙者に比して有意に高値を示し、喫煙がベンゼン曝露に対して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、3世帯で室内環境指針値を超えており、そこに住む人の個人曝露量も同様に高い値を示した。尿中のp-ジクロロベンゼン濃度は個人曝露濃度と良く相関し、室内環境指針値を超える部屋で生活している人は有意に高い値を示した。

その他のトルエン、キシレン等については、調査対象のマンションがこれらの物質の使用を制限していたこと、24時間換気システムを有していた事などから特に高い値は示さなかった。

本研究ではベンゼン等の尿中濃度と個人曝露濃度との間に明らかな相関が認められなかったが、代謝などに個体差があるために、必ずしも曝露濃度とは相関しない可能性もある。曝露量と尿中濃度の関連によりハイリスク群などの同定等も可能になることが考えられることから、今回、個人曝露濃度が低かったにもかかわらず尿中濃度が高い、あるいはその逆の傾向を示した対象者については、今後アンケート調査などを詳細に検討し、その理由を調査していく必要があると思われる。

る。

A.5. 文献

A-1) 内山巖雄、村山留美子ら：生体試料測定による地域住民の有害大気汚染物質曝露アセスメントに関する研究、平成 13 年度環境保全研究成果集、7-1～7-45 (2002)

B. 一般家庭に住む人の尿中 VOCs 濃度の測定

B.1. 研究方法

B.1.1. 測定対象

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、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 月に行った。

B.1.2. サンプル採取

B.1.2.1. 個人曝露濃度サンプル採取

パッシブサンプラー (SUPELCO 社製 VOC-SD) 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。

B.1.2.2. 尿サンプル採取

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。

B.1.3. 測定

B.1.3.1. 個人曝露量評価

個人曝露評価の測定対象物質は、ヘキサン、2,4-ジメチルペンタン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン、ウンデカン、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、スチレン、1,3,5-トリメチルベンゼン、1,2,4-トリメチルベンゼン、1,2,3-トリメチルベンゼン、クロロホルム、1,2-ジクロロエタン、1,1,1-トリクロロエタン、四塩化炭素、1,2-ジクロロプロパン、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン、p-ジクロロベンゼン、酢酸エチル、酢酸ブチル、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、1-ブタノール、 α ピネン、リモネンとした。定量下限値は TableB-1 に示した。測定値が定量下限値未満の場合は、定量下限値の 1/2 を測定値とした。

B.1.3.2. 尿中 VOCs 測定

測定対象物質はクロロホルム、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、スチレン、p-ジクロロベンゼン、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレンとした。

尿は採取・保存用バイアルビンからシリンジを用いて 2ml を採取し、測定用バイアルに移し、内部標準物質(フルオロベンゼン GLサイエンス社製)を加え 20℃で 90 分静置した後に、ダイナミックヘッドスペース/GC/MS 法で測定した。ヘッドスペース導入装置にはパージ&トラップシステム (VOC-100、DKK エンジニアリング製) を用い、パージガスには He を用いた。ガスクロマトグラフ質量分析計には GCMS-QP2010 (島津製作所製)、カラムにはキャピラリーカラム (SUPELCO Equity-1 30m × 0.25mm) を用いた。

測定対象とした 9 物質のうち、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレンはほとんどのサンプルでピークが検出されず、またスチレンもほとんどのサンプルで定量下限値以下であったため考察の対象から外すこととした。

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各定量下限値はそれぞれ、77.3ng/l、23.5ng/l、45.8ng/l、19.2ng/l、34.0ng/l、19.3ng/l、70.9ng/l であった。測定値が定量下限値未満の場合は、定量下限値の 1/2 を測定値とした。

なお、p-キシレン、o-キシレンはクロマトグラムの保持時間がほぼ重なっているために、2つの成分を足した値を示し m,p-キシレンと表示している。

B.2. 結果

B.2.1. 個人曝露濃度

Table B-1 個人曝露量

| 化学物質名 | 平均値 | 中央値 | 最小値 | 最大値 | 定量下限値 |
|-----------------|-------|------|------|--------|-------|
| ヘキサン | 0.83 | 0.48 | 0.06 | 2.61 | 0.13 |
| 2,4-ジメチルペンタン | 0.23 | 0.17 | 0.05 | 1.68 | 0.10 |
| ヘプタン | 3.21 | 0.64 | 0.11 | 53.10 | 0.22 |
| オクタン | 3.96 | 0.38 | 0.18 | 72.45 | 0.18 |
| ノナン | 1.95 | 0.55 | 0.07 | 26.79 | 0.14 |
| デカン | 2.92 | 2.77 | 1.04 | 6.20 | 2.08 |
| ウンデカン | 1.62 | 0.90 | 0.59 | 7.09 | 1.17 |
| ベンゼン | 0.67 | 0.53 | 0.24 | 2.33 | 0.48 |
| トルエン | 4.82 | 3.84 | 1.73 | 12.24 | 0.15 |
| エチルベンゼン | 0.77 | 0.96 | 0.23 | 1.99 | 0.46 |
| m,p-キシレン | 1.23 | 0.94 | 0.39 | 3.84 | 0.25 |
| o-キシレン | 0.55 | 0.45 | 0.24 | 1.52 | 0.17 |
| 1,3,5-トリメチルベンゼン | 0.29 | 0.24 | 0.09 | 0.93 | 0.18 |
| 1,2,4-トリメチルベンゼン | 0.97 | 0.77 | 0.41 | 3.05 | 0.18 |
| 1,2,3-トリメチルベンゼン | 0.39 | 0.34 | 0.22 | 1.07 | 0.20 |
| クロロホルム | 3.18 | 0.28 | 0.1 | 51.09 | 0.19 |
| 1,2-ジクロロエタン | 0.14 | 0.14 | 0.09 | 0.19 | 0.09 |
| 1,1,1-トリクロロエタン | 0.35 | 0.13 | 0.09 | 4.17 | 0.06 |
| 四塩化炭素 | 0.13 | 0.15 | 0.06 | 0.20 | 0.13 |
| 1,2-ジクロロプロパン | 0.18 | 0.15 | 0.08 | 0.84 | 0.08 |
| トリクロロエチレン | 0.18 | 0.14 | 0.02 | 0.86 | 0.04 |
| テトラクロロエチレン | 0.34 | 0.30 | 0.09 | 0.88 | 0.08 |
| p-ジクロロベンゼン | 61.14 | 5.49 | 1.14 | 499.45 | 0.18 |
| 酢酸ブチル | 0.81 | 0.58 | 0.15 | 3.71 | 0.30 |
| メチルエチルケトン | 1.94 | 1.44 | 0.74 | 8.19 | 0.37 |
| メチルイソブチルケトン | 0.74 | 0.34 | 0.22 | 7.39 | 0.11 |
| 1-ブタノール | 0.67 | 0.68 | 0.45 | 1.13 | 0.31 |
| α ピネン | 0.77 | 0.64 | 0.22 | 2.13 | 0.14 |
| リモネン | 3.19 | 0.96 | 0.05 | 25.06 | 0.11 |

(ppb)

ヘキサン、2,4-ジメチルペンタン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン、ウンデカン、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、1,3,5-トリメチルベンゼン、1,2,4-トリメチルベンゼン、1,2,3-トリメチルベンゼン、クロロホルム、1,2-ジクロロエタン、1,1,1-トリクロロエタン、四塩化炭素、1,2-ジクロロプロパン、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン、p-ジクロロベンゼン、酢酸ブチル、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、1-ブタノール、 α ピネン、リモネンの各個人曝露濃度を Table B-1 に示した。スチレンについてはすべての被験者において定量下限値以下であったため、考察の対象から除外した。また、酢酸エチルについては、ブランク値が高く、コンタミネーションの可能性があったために、同様に考察の対象外とした。

曝露濃度の最大値は p-ジクロロベンゼンが

499.5ppb で最も高かった。次いで、オクタン、ヘプタン、クロロホルムの順で、それぞれ、72.5ppb、53.1ppb、51.1ppb であった。一方、平均値では、p-ジクロロベンゼンが 61.1ppb で最も高く、次いで、トルエン、オクタン、ヘプタンの順で、それぞれ 4.8ppb、4.0ppb、3.2ppb であった。Fig B-1 に各物質の分布を示した。各項目とも、中央値が平均値よりも低く、低濃度域に大きな母集団がある非正規分布を示した。

各項目とも、喫煙本数や在宅時間等との関連は認められなかった。

クロロホルム、ベンゼン、トルエン、クロロベンゼン m,p-キシレン、o-キシレン及び p-ジクロロベンゼンの 7 物質については、尿中 VOCs 濃度との関連について次項で結果を詳述する。

B.2.2. 尿中 VOCs 濃度及び個人曝露濃度

尿中のクロロホルム、ベンゼン、トルエン、クロロ

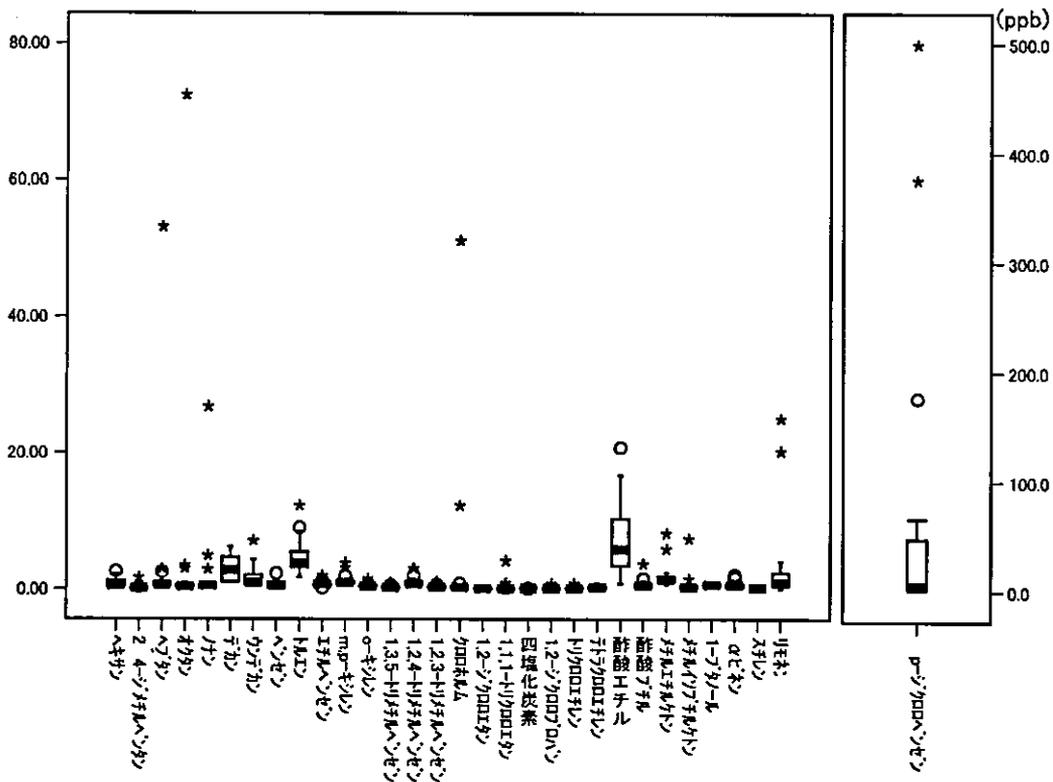


Fig.B-1 個人曝露量

ベンゼン m,p-キシレン、o-キシレン及び p-ジクロロベンゼンの対象者毎の濃度分布を Fig.B-2 ~ B-8 に示した。以下に各物質毎に詳細を報告する。

なお、先に述べたように、それぞれの物質については対象者毎に1日に4サンプルを採取しており、尿中濃度の地域、性別や喫煙による差や個人曝露濃度との関連の検討には、個人毎に採取したサンプルの各物質の濃度の平均値を算出し、代表値として検討に用いた。

クロロホルム

対象者の個人曝露濃度は 0.10 ~ 51.1ppb (Mean ± SD 以下同じ: 3.18 ± 11.00ppb) であった。対象者の9割は曝露量が 1ppb 未満であり、曝露量が顕著に高かった被験者については、曝露要因の検討を行ったが、明確な原因は確定できなかった。

また、対象者 22 名が採取した 88 の全サンプルの尿中クロロホルム濃度は、38.6 ~ 308.8ng/l (87.1 ± 57.7ng/l) であった。また、各対象者あたりの平均値は 38.6 ~ 182.6ng/l であった。クロロホルムの尿中濃度の平均値と個人曝露濃度との間には弱い相関が認められた (r=0.423 p=0.05)。尿中の平均濃度については、性別、喫煙の有無、殺虫剤の使用の有無、防虫剤の

使用の有無で、顕著な差は認められなかった。また、尿中クロロホルムと他の6物質の濃度の関連について検討したが、明らかな相関は認められなかった。

ベンゼン

対象者の個人曝露濃度は 0.24 ~ 2.33ppb (0.67 ± 0.53ppb) であり、対象者 22 名が採取した 88 の全サンプルの尿中ベンゼン濃度は、25.1 ~ 605.9ng/l (135.8 ± 145.1ng/l) であった。また、各対象者あたりの平均値は 134.9 ~ 128.5ng/l であった。ベンゼンの個人曝露濃度と尿中濃度の平均値の間には明らかな相関は認められなかった。

非喫煙者と喫煙者の尿中ベンゼン濃度の分布を Fig. B-9 に示した。今回の対象者においては喫煙者は 22 名中 6 名のみであったが、ベンゼンの尿中濃度について各対象者の平均値で非喫煙者と比較すると非喫煙者 60.6 ± 17.5ng/l、喫煙者 333.1 ± 60.5ng/l と喫煙者の方が高い値を示し (p=0.0004)、喫煙がベンゼン曝露の大きな要因となる可能性が示唆された。また、個人曝露濃度については、非喫煙者では 0.57 ± 0.53ppb であったのに対して喫煙者は 0.95 ± 0.42ppb で、喫煙者が高値を示した (p=0.039)。尿中ベンゼンの平均濃度については、性別、殺虫剤の使用の有無、防虫

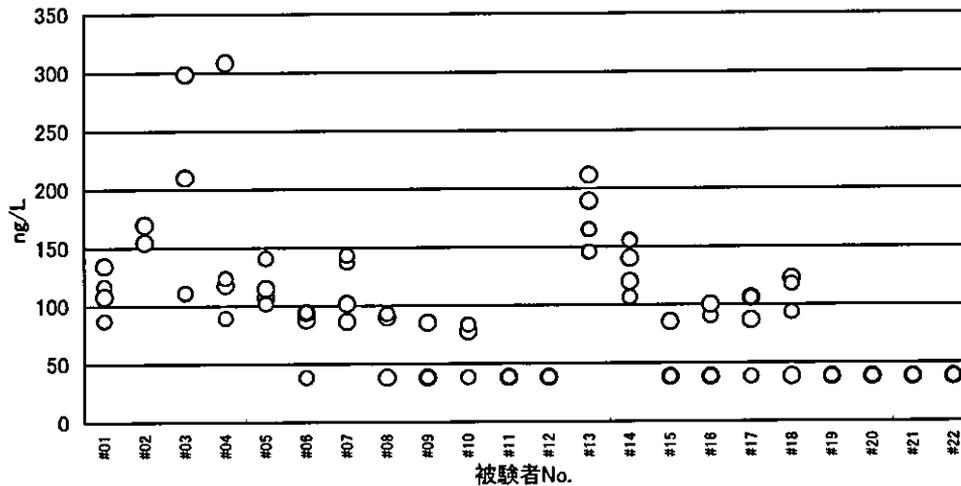


Fig.B-2 被験者毎の尿中クロロホルム濃度分布

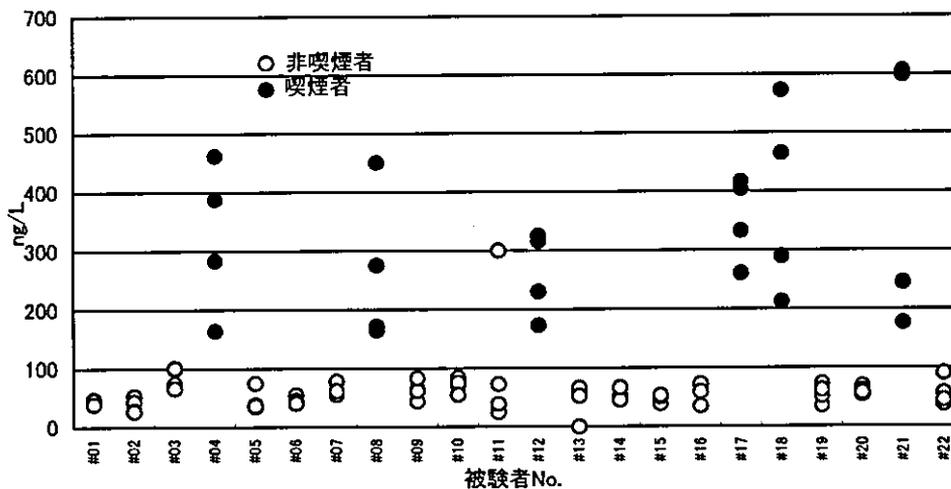


Fig.B-3 被験者毎の尿中ベンゼン濃度分布

剤の使用の有無で、顕著な差は認められなかった。

非喫煙者の尿中ベンゼンの平均濃度と他の検討の対象となる6つの尿中 VOCs の平均濃度について関連を検討したが、他の項目とは明らかな相関は認められなかった。

トルエン

対象者の個人曝露濃度の分布は 1.7～12.2ppb (4.8 ± 2.7ppb) であった。また全サンプルの尿中トルエン濃度は、22.9～322.7ng/l (81.1 ± 67.7ng/l) で、個人あたりの平均値の分布は 22.9～232.5ng/l (81.1 ± 61.5ng/l) であった。個人曝露濃度と対象者毎の尿中トルエン濃度の平均値との間に明らかな関連は認められなかった。

非喫煙者と喫煙者の尿中トルエン濃度の分布を Fig. B-10 に示した。喫煙者 6 名と非喫煙者 22 名の各対象者の平均のトルエン尿中濃度について比較すると、

喫煙者 162.8 ± 51.8ng/l、非喫煙者 50.5 ± 27.0ng/l で喫煙者が高い値を示し (p=0.0005)、喫煙がトルエン曝露においても大きな要因となる可能性が示唆された。一方、曝露濃度については喫煙者、非喫煙者の間に明らかな差は認められなかった。また、尿中トルエンの平均濃度については、性別、殺虫剤の使用の有無、防虫剤の使用の有無で、顕著な差は認められなかった。

また、非喫煙者の尿中の他 VOCs6 物質の平均濃度との関連については、m,p-キシレンとの間に比較的強い相関が認められた (r=0.668, p=0.005)。

エチルベンゼン

対象者の個人曝露濃度は 0.23～1.99ppb (0.77 ± 0.44ppb) であり、対象者 22 名が採取した 88 の全サンプルの尿中ベンゼン濃度は、20.8～63.8ng/l (35.7 ± 8.7ng/l) であった。また、各対象者あたりの尿中濃度の平均値は 25.3～50.2ng/l であった。エチルベン

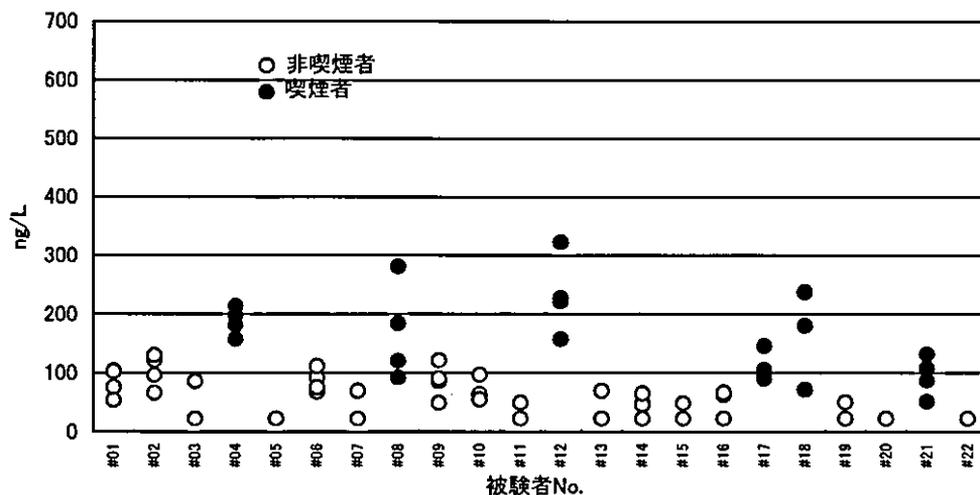


Fig.B-4 被験者毎の尿中トルエン濃度分布

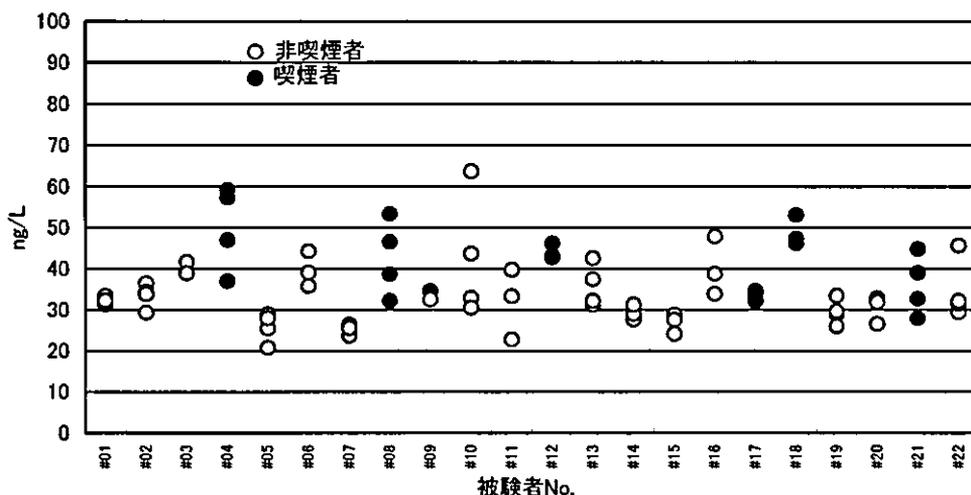


Fig.B-5 被験者毎の尿中エチルベンゼン濃度分布

ゼンの個人曝露濃度と尿中濃度の平均値の間には明らかな相関は認められなかった。

非喫煙者と喫煙者の尿中エチルベンゼン濃度の分布を Fig.B-11 に示した。エチルベンゼンの尿中濃度について各対象者の平均値で非喫煙者と比較すると非喫煙者 $33.3 \pm 5.4 \text{ ng/l}$ 、喫煙者 $42.6 \pm 6.7 \text{ ng/l}$ と喫煙者の方が、僅かではあるが、高い値を示し ($p=0.008$)、エチルベンゼンの曝露について喫煙が要因となっている可能性が示唆された。一方、個人曝露濃度については喫煙者、非喫煙者の間に明らかな差は認められなかった。また尿中平均濃度については、性別、殺虫剤の使用の有無、防虫剤の使用の有無で、顕著な差は認められなかった。

非喫煙者の尿中エチルベンゼンの平均濃度と他の6物質の尿中濃度との関連を検討すると、m,p-キシレン、o-キシレンとの間に強い相関が認められた(それぞれ $r=0.832$ $p=0.00006$ 、 $r=0.734$ $p=0.001$)。

m,p-キシレン

m,p-キシレンの個人曝露濃度は $0.39 \sim 3.84 \text{ ppb}$ ($1.2 \pm 0.83 \text{ ppb}$) で、全サンプルの m,p-キシレンの尿中濃度は $17.0 \sim 103.9 \text{ ng/l}$ ($61.2 \pm 15.5 \text{ ng/l}$) で、個人あたりの平均値の分布は $38.7 \sim 95.3 \text{ ng/l}$ であった。尿中の m,p-キシレンの対象者毎の平均値と個人曝露濃度との関連を検討した、有意な関連は認められなかった。

非喫煙者と喫煙者の尿中 m,p-キシレン濃度の分布を Fig.B-12 に示した。喫煙者6名と非喫煙者22名の各対象者の m,p-キシレンの平均尿中濃度について比較すると、喫煙者 $76.6 \pm 11.5 \text{ ng/l}$ 、非喫煙者 $55.6 \pm 9.0 \text{ ng/l}$ で喫煙者の方が高い値を示し ($p=0.002$)、喫煙が m-キシレン、p-キシレン曝露の要因となる可能性が示唆された。一方、曝露濃度については喫煙者、非喫煙者の間に有意差は認められなかった。

尿中平均濃度については、性別、殺虫剤の使用の

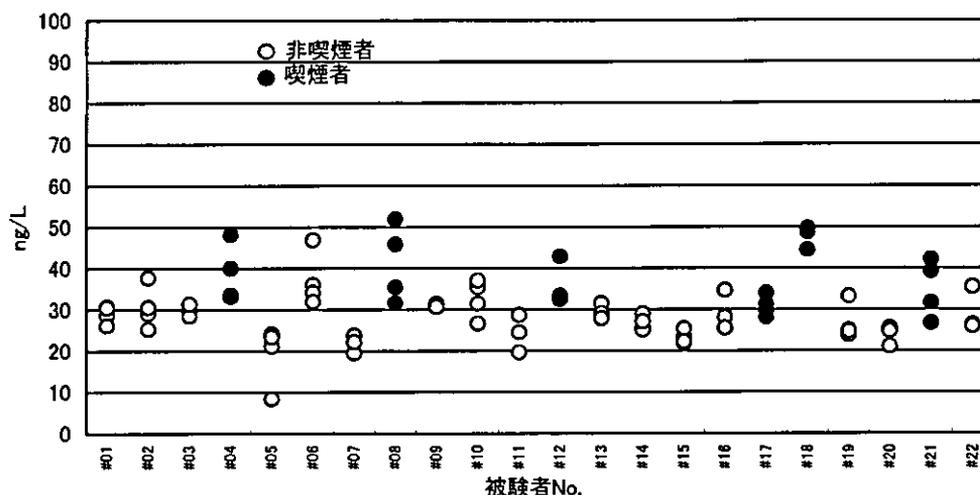


Fig.B-6 被験者毎の尿中 m,p- キシレン濃度分布

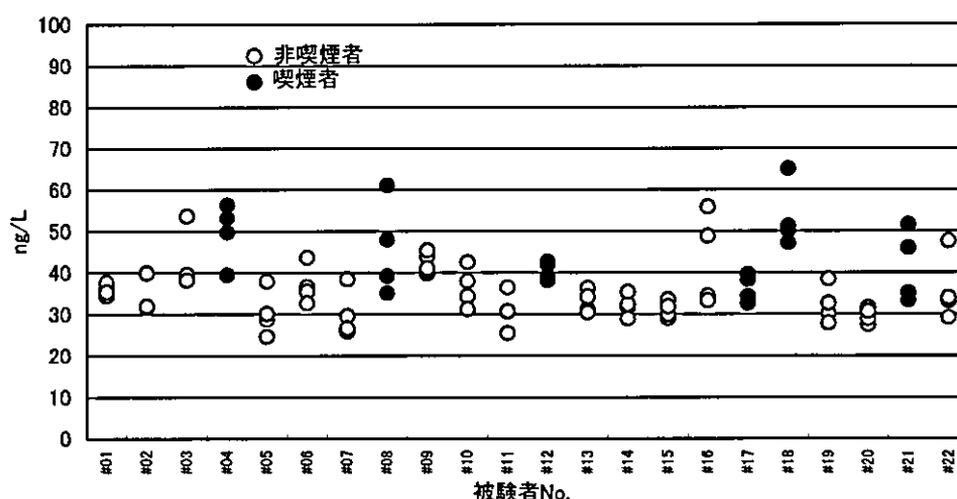


Fig.B-7 被験者毎の尿中 o- キシレン濃度分布

有無、防虫剤の使用の有無で、顕著な差は認められなかった。また、先に述べたように、尿中トルエン、エチルベンゼン濃度と有意な相関が認められた他、o-キシレンとの間に比較的強い相関が認められた ($r=0.661$ $p=0.005$)。

o-キシレン

o-キシレンの個人曝露濃度は0.24～1.52ppb (0.55 ± 0.83 ppb)で、全サンプルのo-キシレンの尿中濃度は24.7～65.1 ng/l (37.6 ± 8.3 ng/l)で、個人あたりの平均値の分布は、29.7～53.4ng/l (37.5 ± 6.6 ng/l)であった。尿中のo-キシレンの対象者毎の平均値と、個人曝露濃度との間には明らかな相関は認められなかった。

非喫煙者と喫煙者の尿中o-キシレン濃度の分布をFig.B-13に示した。対象者の喫煙の有無で比較するとo-キシレンの平均尿中濃度は、喫煙者 44.6 ± 6.3 ng/l、

非喫煙者 34.9 ± 4.6 ng/lで喫煙者の方が有意に高い値を示し ($p=0.005$)、o-キシレンについても、喫煙が曝露の要因となる可能性が示唆された。一方、曝露濃度については喫煙者、非喫煙者の間に有意差は認められなかった。

尿中平均濃度については、性別、殺虫剤の使用の有無、防虫剤の使用の有無で、顕著な差は認められなかった。また、先に述べたように、尿中エチルベンゼン、m,p-キシレン濃度と有意な相関が認められた。

p-ジクロロベンゼン

対象者の個人曝露濃度の分布は1.14.～499.5ppb (61.1 ± 129.5 ppb)であった。また全サンプルの尿中p-ジクロロベンゼン濃度は71.4～4350.7ng/l (425.9 ± 830.3 ng/l)で、対象者毎の平均値の分布は80.9～9124.2ng/l (403.0 ± 724.2 ng/l)であった。

p-ジクロロベンゼンの個人曝露濃度と尿中濃度と

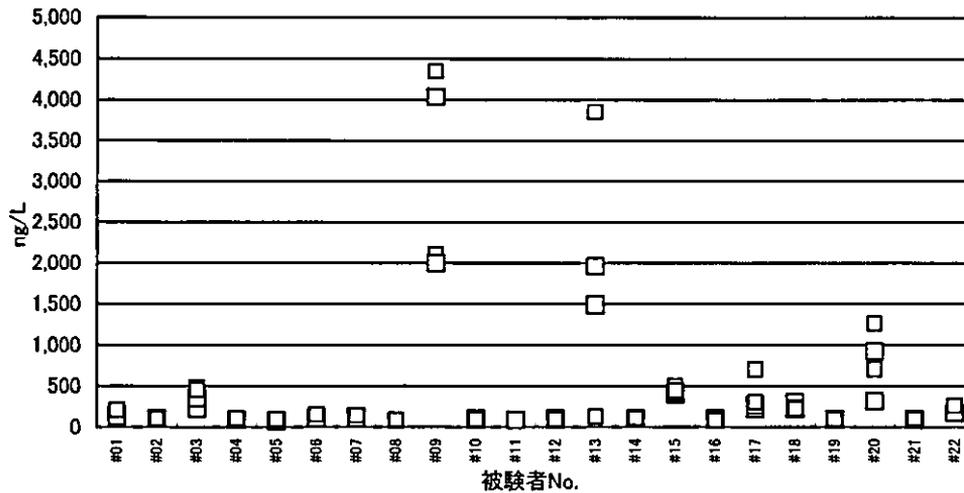


Fig.B-8 被験者毎の尿中 p-ジクロロベンゼン濃度分布

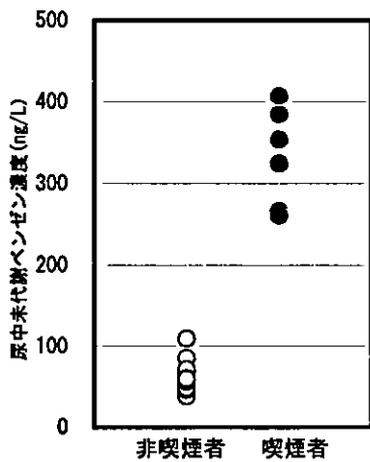


Fig.B-9 喫煙者・非喫煙者の尿中ベンゼン濃度分布

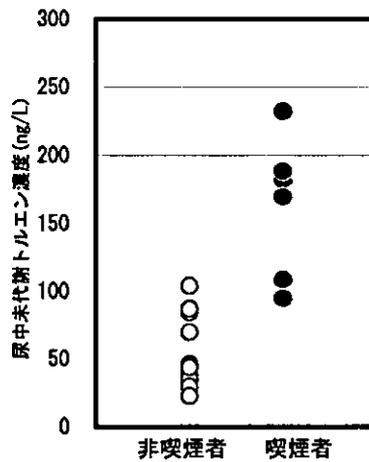


Fig.B-10 喫煙者・非喫煙者の尿中トルエン濃度分布

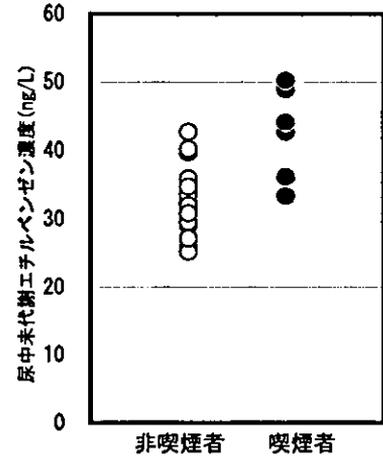


Fig.B-11 喫煙者・非喫煙者の尿中エチルベンゼン濃度分布

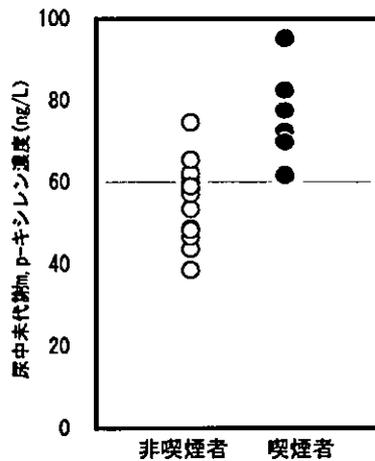


Fig.B-12 喫煙者・非喫煙者の尿中 m,p-キシレン濃度分布

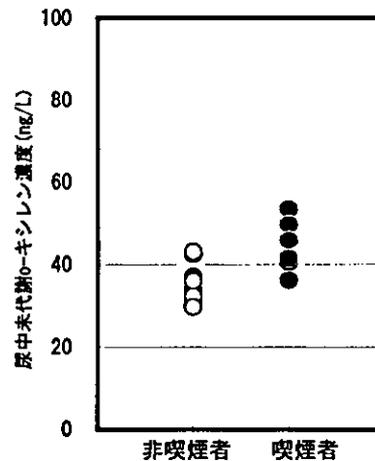


Fig.B-13 喫煙者・非喫煙者の尿中 o-キシレン濃度分布

の関連を Fig.B-14 に示した。個人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 ($r=0.987$, $p=0.000$)。一方、防虫剤の使用の有無についての質問で防虫剤を使用していると回答した人と使用してい

ないと回答した人では、それぞれ尿中 p-ジクロロベンゼン濃度は、 $32.0 \pm 70.9 \text{ ng/l}$ 、 $81.6 \pm 154.3 \text{ ng/l}$ で有意な差は認められなかった ($p=0.099$)。対象となった 22 名のうち、室内環境指針値を超える曝露を受け

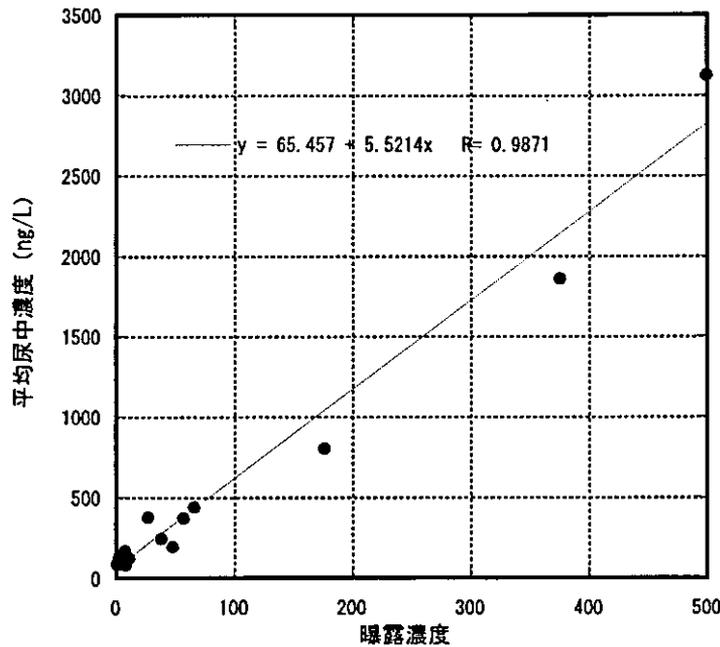


Fig.B-14p- ジクロロベンゼンの曝露濃度と尿中濃度との関連

ていたのは6名であった。6名のうち5名は自宅で防虫剤を使用していると回答しているが、1名は使用していないと回答した。また自宅で防虫剤を使用していると回答した対象者14名のうち9名(64%)は曝露量が環境指針値を下回っていた。

尿中平均濃度については、性別、殺虫剤の使用の有無、喫煙の有無では顕著な差は認められなかった。また、他のVOCsの尿中濃度との間には関連は認められなかった。

B.3. 考察

我々はこれまでにベンゼン等の尿中濃度の測定手法を確立し、職業曝露とは異なり非常に低濃度曝露であると考えられる一般の人の尿においても対応できるよう改良を行ってきた。本研究においても、これまで定量下限値が50ng/lであったのに対して、23ng/lとなるまで手法を改良し、低濃度のサンプルについても測定が可能になった。

今回我々は、実際に職業曝露を受けない一般の人が対象として、これまでの尿中ベンゼン、トルエン、キシレン、p-ジクロロベンゼンに加え、クロロホルム、エチルベンゼン、スチレンについても調査を行った。ただし、スチレンについては、ほとんどのサンプルが定量下限値の37.5ng/lを下回っていたことから、考察の対象外とした。

平成14年度は東京都内の新築マンションに在住す

る人を対象として調査を行い、特にp-ジクロロベンゼンについて、尿中の濃度が個人の曝露濃度と良く相関し、室内環境指針値を超える部屋で生活している人は、尿の全サンプルにおいて指針値を超えない部屋で生活している人よりも明らかな高値を示し、1回のスポット尿の測定でより簡便にp-ジクロロベンゼンの曝露状況の把握が可能であることが示唆された(Ⅱ章A項参照)。平成15年度に行った京都市内在住者に対する調査においても、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。また、京都市内在住者に対する調査で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」については調査票においてはp-ジクロロベンゼンを指定しておらず、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。

平成14年度に調査を行った新築世帯においては、

24時間換気システムがあつたにもかかわらず、室内濃度、個人曝露濃度、尿中濃度が非常に高い濃度で検出された世帯及び対象者もあつた。防虫剤等に使用されているもののように、室内で発生源となる化学物質については、使用法によっては換気だけでは対応ができない可能性があるため、使用方法については注意が必要である。また「防虫剤を使用していない」と回答したにもかかわらず高い曝露を受けていた1名については、p-ジクロロベンゼンは例えばクリーニング店がサービスで添付しているなど、本人の気づかないところで使用されていることがあり、本調査においてもこのような例であると考えられる他、トイレの防臭剤などに用いられているものから曝露を受けた可能性などが考えられたが、今回は理由はわからなかつた。しかしこのように本人が使用を自覚していなくても高い濃度で曝露を受けている例もあり、化学物質の曝露の現状を正確に把握するためにも曝露量の調査は重要であると思われる。

さらに、室内の汚染の原因としては喫煙があげられる。我々の先行研究^{B-1)}では、喫煙の有無によって尿中ベンゼン濃度が喫煙者で有意に高いことを明らかにしているが、本調査でも同様の結果を得ており、喫煙がベンゼン曝露に対して大きな要因になる可能性があるものと思われた。また、喫煙者では、本調査において考察の対象とした7物質のうち、喫煙とは関連が少く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つたが、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。

一方、煙者が非喫煙者に比して5倍程度尿中濃度が高い値を示したベンゼンでは、曝露濃度においても喫煙者が非喫煙者に比べてやや高いとの結果が得られたものの、ベンゼンよりも喫煙者と非喫煙者の尿中濃度の差が小さかつたトルエン、エチルベンゼン、キシレンについては曝露濃度では喫煙の有無によって差は認められなかつた。パッシブサンプラーでは、より小さな差については検出が難しいか、または、たばこ煙のように体内に直接入るものの影響については検知できないことが考えられた。

また、我々の先行研究¹⁾においては、ベンゼンは喫煙者・非喫煙者の個人曝露濃度と尿中濃度には相関が認められたが、本調査でも前述のA項で示した調査と同様に個人曝露濃度と尿中濃度との間には明らかな相関は認められなかつた。これは、同先行研究では最も個人曝露濃度が高かつた対象者(喫煙者)で6ppbだつたのに対して、A項に示した調査及び本調査では2ppb程度と低かつたことなどが影響していることが考えられた。さらに、例えばアセトアルデヒド脱水素酵素が欠損している人はアセトアルデヒドの代謝が遅く、血中に長く残っているというように、ベンゼンや、今回、個人曝露濃度と尿中濃度との間に相関が認められなかつたトルエン、キシレンについても、代謝などに個体差があるために、必ずしも曝露濃度とは相関しない可能性もある。そのような結果を反映していた場合には、曝露量と尿中濃度の関連によりハイリスク群などの同定等も可能になることが考えられることから、個人曝露濃度が低かつたにもかかわらず尿中濃度が高い、あるいは個人曝露濃度が高かつたにもかかわらず、尿中濃度が低いなどの対象者については、今後詳細に検討し、その理由を調査していく必要があると思われる。

B.4. 文献

B-1) 内山巖雄、村山留美子ら：生体試料測定による地域住民の有害大気汚染物質曝露アセスメントに関する研究、平成13年度環境保全研究成果集、7-1～7-45(2002)

C. 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

C.1. 研究方法

C.1.1. 測定対象

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、同病院を受診する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。当初パッ

シブサンプラーによるサンプリングは、被験者の襟元に装着してもらい、個人曝露量を検討することとしていたが、被験者によっては自宅内や職場の濃度測定を行う希望が強い場合もあり、そのような希望に対しては、複数のサンプラーを渡して個人曝露と自宅または職場内のサンプリングを行ってもらうか、それが出来ない場合には、希望を優先し、個人曝露でなく自宅または職場内のサンプリングを優先した。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、大まかな行動を記録してもらうと共に、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。

同調査は現在もひきつづき実施している。本報告書では、現在までに解析を終了した5名について、経過を報告する。

C.1.2. サンプル採取

個人曝露濃度測定用のサンプル及び、尿中 VOCs 濃度測定のためのサンプルの採取方法は B.1.2 項と同様である。

C.1.3. 測定

C.1.3.1. パッシブサンプラーによる評価

個人曝露評価の測定対象物質は、ヘキサン、2,4-ジメチルペンタン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン、ウンデカン、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、スチレン、1,3,5-トリメチルベンゼン、1,2,4-トリメチルベンゼン、1,2,3-トリメチルベンゼン、クロロホルム、1,2-ジクロロエタン、1,1,1-トリクロロエタン、四塩化炭素、1,2-ジクロロプロパン、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン、p-ジクロロベンゼン、酢酸エチル、酢酸ブチル、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、1-ブタノール、 α ピネン、リモネンとした。定量下限値は Table B-1 に示したものと同様である。測定値が定量下限値未満の場合は、定量下限値の 1/2 を測定値とした。

なお、上記の測定項目のうち、ウンデカン、スチレン、1,2-ジクロロエタン、1,2-ジクロロプロパンについては、ほとんどの項目において検出されないか、定量下限値以下であったので、後述の考察の対象から外すこととした。また酢酸エチルについては、ブランク値が高く、コンタミネーションの可能性があったために、同様に考

察の対象外とした。

C.1.3.2. 尿中 VOCs 測定

測定対象物質はクロロホルム、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、スチレン、p-ジクロロベンゼン、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレンとした。

測定方法は B.1.3.2 項と同様である。

なお、測定対象とした 10 物質のうち、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレンはほとんどのサンプルでピークが検出されなかったため後述する考察の対象から外すこととした。

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、スチレン、p-ジクロロベンゼンの各定量下限値はそれぞれ、77.3ng/l、23.5ng/l、45.8ng/l、19.2ng/l、34.0ng/l、25.0ng/l、19.3ng/l、70.9ng/l であった。測定値が定量下限値未満の場合は、定量下限値の 1/2 を測定値とした。

なお、p-キシレン、o-キシレンはクロマトグラムの保持時間がほぼ重なっているために、2つの成分を足した値を示し m,p-キシレンと表示している。

C.2. 結果及び考察

次に被験者の個人曝露濃度及び、自宅・職場の環境濃度、尿中 VOCs 濃度について述べる。

先に触れたように、対象者は調査段階においてはシックハウス症候群や CS との確定診断はなされていない「有症者」である。従って、全員が同症候群、あるいは CS であるとは限らない。今後、追跡調査を行い、これらの症状が実際にシックハウス症候群あるいは CS であったかを確認し、VOCs の実際の曝露濃度や尿中濃度を検討する予定であるが、本報告書では、未確定のまま検討を行った結果を記載する。

C.2.1. 個人曝露濃度及び自宅・職場の濃度

Table C-1 に被験者毎の VOCs の個人曝露量、及び自宅内の濃度を示した。

被験者 A: 50 歳代の女性で、築年数 1 年以内の住宅に住む非喫煙者である。各項目とも、個人曝露濃度はほぼ II 章の B 項に示した京都市内在住者の個人曝露濃度の最小値から平均値の間にあり、顕著に曝露濃度の高い物質などは認められなかった。同様に被験者 A については、室内濃度も測定した。築年数 1 年以内の新築家屋在住であるが、トルエン、キシレン等の濃度

Table C-1 被験者の VOCs の個人曝露濃度及び自宅内濃度

| 化学物質名 | 個人曝露濃度 | | | 自宅及び職場濃度 | | | |
|-----------------|--------|-------|-------|------------|------------|------------|------------|
| | 被験者 A | 被験者 C | 被験者 D | 被験者 A (自宅) | 被験者 B (自宅) | 被験者 C (職場) | 被験者 E (自宅) |
| ヘキサン | 0.85 | 1.81 | 0.47 | 0.27 | 0.06 | 1.98 | 0.32 |
| 2,4-ジメチルペンタン | 0.05 | 0.64 | 0.46 | 0.05 | 0.55 | 0.5 | 0.5 |
| ヘプタン | 0.3 | 0.89 | 0.51 | 0.58 | 0.9 | 0.76 | 0.53 |
| オクタン | 0.32 | 0.33 | 0.15 | 0.21 | 0.09 | 0.4 | 0.09 |
| ノナン | 0.61 | 0.5 | 0.33 | 0.37 | 0.33 | 0.51 | 0.36 |
| デカン | 1.04 | 18.94 | 4.67 | 1.04 | 1.04 | 19.5 | 23.41 |
| ベンゼン | 0.6 | 1.82 | 0.24 | 0.24 | 1.19 | 1.88 | 0.54 |
| トルエン | 2.87 | 8.51 | 3.61 | 2.16 | 4.32 | 7.86 | 3.94 |
| エチルベンゼン | 0.55 | 1.86 | 0.62 | 0.23 | 0.69 | 1.7 | 0.5 |
| m,p-キシレン | 1.26 | 6.93 | 2.31 | 0.68 | 2.42 | 5.73 | 1.54 |
| o-キシレン | 0.52 | 1.39 | 0.43 | 0.31 | 0.54 | 1.14 | 0.38 |
| 1,3,5-トリメチルベンゼン | 0.09 | 0.34 | 0.09 | 0.09 | 0.09 | 0.24 | 0.09 |
| 1,2,4-トリメチルベンゼン | 0.46 | 1.38 | 0.19 | 0.09 | 0.09 | 1.01 | 0.09 |
| 1,2,3-トリメチルベンゼン | 0.1 | 0.34 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.23 | 0.1 |
| クロロホルム | 0.1 | 0.33 | 0.27 | 0.1 | 0.29 | 0.28 | 0.3 |
| 1,1,1-トリクロロエタン | 0.08 | 0.17 | 0.15 | 0.09 | 0.15 | 0.16 | 0.16 |
| 四塩化炭素 | 0.16 | 0.28 | 0.3 | 0.18 | 0.32 | 0.28 | 0.32 |
| トリクロロエチレン | 0.1 | 0.36 | 0.23 | 0.09 | 0.14 | 0.37 | 0.35 |
| テトラクロロエチレン | 0.08 | 0.3 | 0.12 | 0.14 | 0.13 | 0.26 | 0.12 |
| p-ジクロロベンゼン | 0.57 | 0.09 | 28.74 | 0.79 | 0.09 | 0.09 | 4.53 |
| 酢酸ブチル | 0.58 | 0.15 | 0.34 | 0.74 | 0.77 | 0.15 | 0.46 |
| メチルエチルケトン | 1.06 | 1.57 | 1.46 | 0.85 | 1.63 | 1.54 | 1.57 |
| メチルイソブチルケトン | 0.06 | 0.54 | 0.15 | 0.06 | 0.06 | 0.67 | 0.34 |
| 1-ブタノール | 1.00 | 0.51 | 0.56 | 1.05 | 0.55 | 0.48 | 0.06 |
| α-ピネン | 0.76 | 0.16 | 0.21 | 2.09 | 0.93 | 0.15 | 0.26 |
| リモネン | 0.42 | 0.12 | 1.16 | 0.78 | 1.84 | 0.05 | 4.06 |

(ppb)

Table C-2 尿中 VOCs 濃度の有症者と京都市内在住の非有症者の平均の比較

| 化学物質 | 有症者* | 京都市内在住者 |
|------------|-------|---------|
| クロロホルム | 46.1 | 87.1 |
| ベンゼン | 108.8 | 135.8 |
| トルエン | 116.2 | 81.2 |
| エチルベンゼン | 33.0 | 35.7 |
| m,p-キシレン | 34.0 | 61.2 |
| スチレン | 58.8 | - ** |
| o-キシレン | 16.9 | 37.6 |
| p-ジクロロベンゼン | 62.7 | 425.9 |

(ppb)

* シックハウス症候群又は化学物質過敏症様症状有症者

** 京都市内在住者の調査においては検出されなかった

も平均的な濃度であった。ただしαピネンは京都市内在住者で行った調査の結果の最大値に近い値が検出されており、建築材料の影響も考えられた。また、ここでは詳細は示さないが、現在、同被験者についてはアルデヒド類の検討も行っている。ホルムアルデヒドについては環境指針値を下回っていたが、アセトアルデヒドで指針値をやや上回っていた。原因については現在検討中であるが、アセトアルデヒドはホルムアルデヒドの代替品として家具などに使用されている可能性があるため、それらが影響している可能性もある。

被験者B: 40代女性の非喫煙者。自宅は築3～5年経過した住宅である。同被験者については個人曝露濃度は測定せず、自宅室内濃度のみの測定を行った。その結果、被験者Aと同様に、顕著に高い曝露のある項目は認められなかった。

被験者C: 30歳代男性の喫煙者である。職場にいた際に症状が出るとのことであり、個人曝露量と共に、職場の濃度測定を行った。なお、自宅は築年数3～5年の住宅である。職場、個人曝露量とも、ヘキサンが他の被験者と比べて高く、またデカンは個人曝露量、職場濃度と共に20ppbと、

II章B項で述べた京都市内在住者と比較して非常に高かった。また、他にトルエン、エチルベンゼン、m,p,o-キシレンなどについても高濃度を示した。被験者Bは喫煙者であるため、これらの項目についてはたばこ煙の影響も考えられたが、これまでの検討で、パッシブサンプラーによる個人曝露量の測定においては、喫煙者と非喫煙者で差がないことを明らかにしており、また、被験者Cの職場の化学物質濃度が、他の被験者や、B項で述べた京都市内在住者と比較して非常に高く、職場環境に何らかの発生源があるものと考えられ

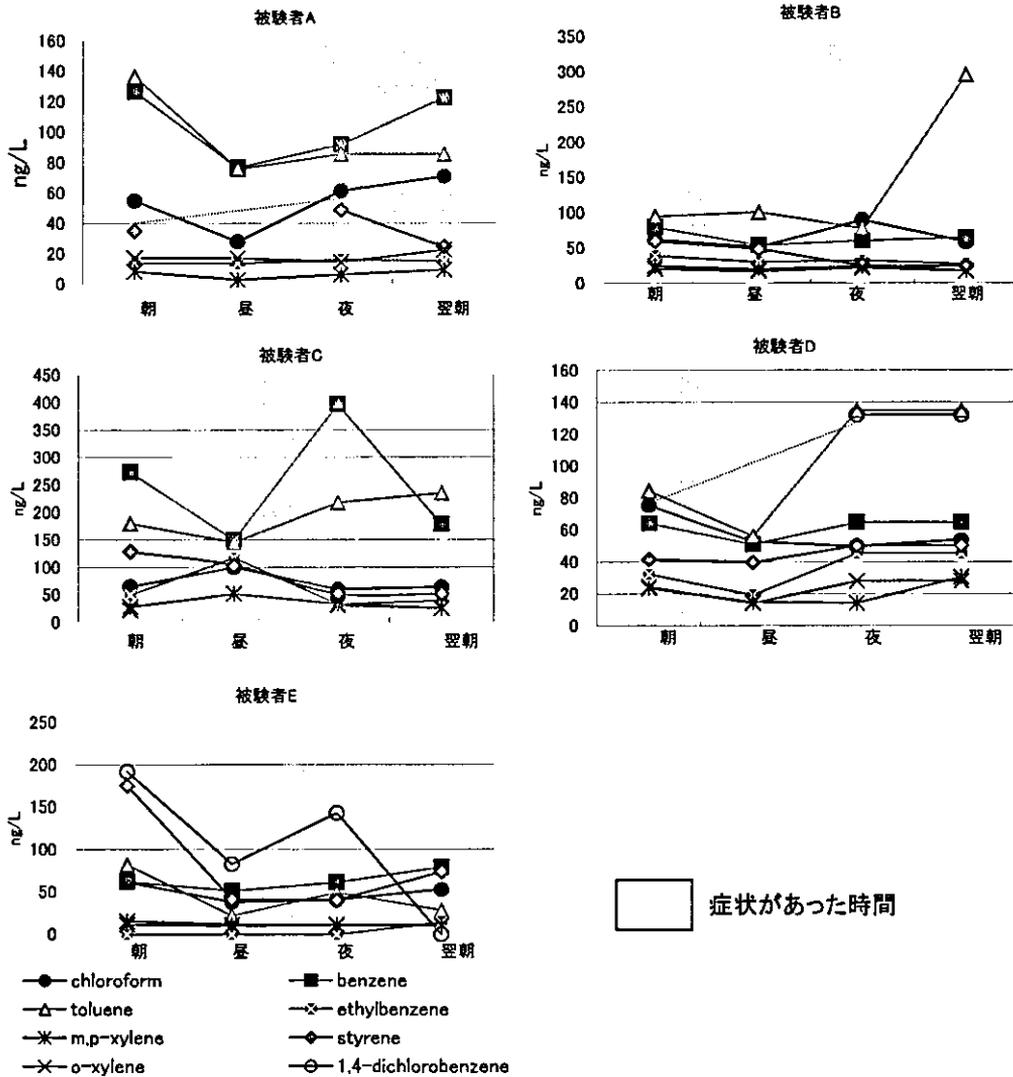


Fig.C-1 被験者別の尿中 VOCs 濃度の推移

ると共に、症状の原因となっている可能性があるものと思われた。

被験者 D: 30 歳代男性の非喫煙者である。築 1 年の新築家屋で発症し、調査時は築 5 年以上の住宅に転居して 2 ヶ月目であった。p-ジクロロベンゼンの他は、デカンが京都市内在住者の平均値よりもやや高かった他は顕著に高い項目は認められなかった。新築家屋で発症したことから、築 5 年以上でリフォームをしていない住宅に住み、またアンケートにおいても「衣類の防虫剤を使用していない」「殺虫剤を使用していない」と回答しており、高濃度の化学物質を使用しない生活を志向している様子が伺えた。しかし p-ジクロロベンゼンは環境指針値以下ではあるが 28.7ppb とやや高かった。京都市内在住者の曝露濃度の平均値では p-ジク

ロロベンゼンを使用していない人の大半が 1-7ppb 程度であったことを考えると、全く使用していないとは考えにくく、本人の気づかないところで使用されている可能性が考えられた。

被験者 E: 50 歳代女性の非喫煙者である。築 20 年の住宅だが、リフォームされた状態のものを購入し居住している。同被験者については個人曝露濃度は測定せず、自宅室内濃度のみの測定を行った。その結果、デカンが非常に高く 23ppb であったことがそれ以外には顕著に高い曝露のある項目は認められなかった。

C.2.2. 尿中濃度

Table C-2 に被験者 A ~ E と先に述べた京都市内在住者の尿中 VOCs 濃度の平均値を示した。京都市内に在住する無症状の人の濃度と比較すると、有症状の