

呼気分析による環境中 VOCs への曝露評価

環境システムコース 環境プロセス工学
26657 水越 厚史

1 緒言

近年、日常生活において室内外で曝露する様々な揮発性有機化合物 (VOCs) によるシックハウス症候群や化学物質過敏症などの健康影響が懸念されており、VOCs の曝露評価が必要である。曝露評価法としては、大気中 VOCs 濃度を測定する大気モニタリングがあるが、体内での吸収や代謝、曝露経路の評価が出来ないという欠点がある。一方、生物学的モニタリングは、VOCs への曝露と摂取が実際に生じたことを証明し、曝露経路を推定できるため、健康影響の評価に適していると考えられる。環境中 VOCs は、呼吸の際に肺に取り込まれ、肺胞で血液に分配されて体内に分布するため、血中や呼気中の VOCs は環境中 VOCs の曝露の指標となる。呼気分析は、血液分析と比較して、非侵襲的で被験者にとって受け入れやすく、分析方法が単純である¹⁾。そこで、本研究では、呼気分析による環境中 VOCs への曝露評価法を検討する。

2 VOCs の分析方法

環境中および呼気中の微量な VOCs を分析するために、吸着剤 (Carbopack B) に試料を捕集し加熱脱着してガスクロマトグラフ質量分析計 (GC-MS) で分析する方法を用いた。分析対象は、VOCs52 種 (室内大気分析用標準試薬) とした。

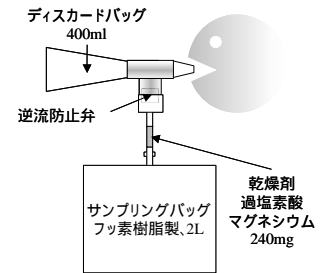


Fig.1 呼気採取器具

3 呼気捕集方法

Fig.1 のような呼気採取器具を用いて呼気を採取し、吸着管に捕集して呼気濃度を測定することにした。この方法は、呼気採取時に必要とされる除湿および死腔部分の除去が可能であり、簡便なためフィールド調査にも適用できる。

環境中濃度と比較するためには、呼気捕集方法の回収率を測定し、測定の精度を確認する必要がある。そこで、Fig.2 のように、加湿 VOCs 混合標準ガス (各 VOC100ng/L) を作製し、呼気採取器具を用いて標準ガスを採取し、回収率と測定の精度を確認した (n=4)。回収率は、標準ガスと回収ガスをそれぞれ捕集して濃度を測定し、回収ガス濃度を標準ガス濃度で割ることによって求めた。回収率のばらつきは概ね 20% 以下であった。求めた回収率の値を用いて測定した呼気濃度を補正することにした。

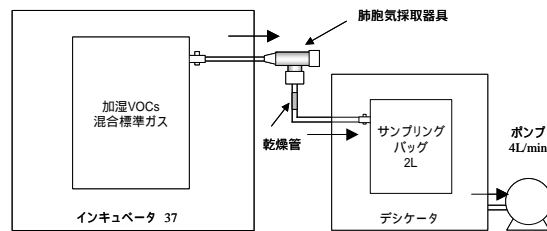


Fig.2 加湿混合標準ガス回収試験

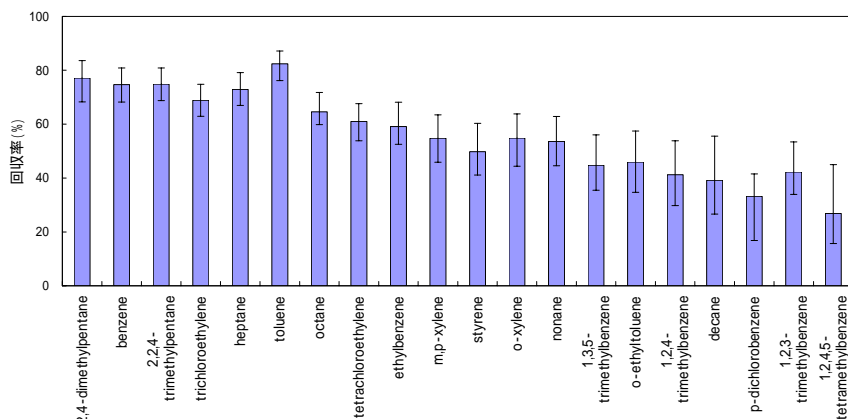


Fig.3 呼気捕集方法の回収率

4 一般環境における呼気濃度の測定

決定した呼気捕集方法により、一般環境において呼気濃度の測定を複数の被験者に対して行った。まず、一般住宅の同じ部屋に約2時間居た後の3人の呼気濃度を測定し、個人間変動を調べた (Table1)。これより、呼気濃度の個人間変動はほとんどの物質に関して15%以下と小さく、被験者3人の代謝率の個人差は小さいといえる。個人間変動が大きい物質は、代謝率の個人差か曝露履歴が異なることに起因すると考えられる。このように、呼気分析により個人差を把握できることがわかった。

また、一般住宅において VOCs が高濃度になるケースとして、外壁塗装前後の居住者と塗装作業者の呼気濃度および室内濃度を測定した。なお、吸気濃度の変化による呼気濃度のばらつきを抑えるため、呼気を採取する前に活性炭素により VOCs を低減した空気を3回吸引してもらった。塗装前後の呼気濃度の変化を Fig.4 に示す。nonane のように塗装後、呼気濃度が大幅に上昇する物質があった。これらの物質は塗料に含まれる VOCs と考えられる。また、benzene は居住者2以外、呼気濃度が高かった。居住者2以外は喫煙者であることから、喫煙の影響と考えられる²⁾。このように、呼気分析により経気曝露以外の曝露経路の存在を指摘できることがわかった。呼気濃度と室内濃度の塗装前後比を Table2 に表す。室内濃度と同様に呼気濃度も塗装前後で上昇していることがわかる。また、呼気濃度比は個人差があるが、塗装作業者と同様に居住者の呼気濃度比も上昇していた。外壁塗装時は換気ができないため、室内濃度が上昇しやすく、居住者が高濃度で曝露する可能性があることを意識する必要がある。

Table1 室内濃度と呼気濃度

	Indoor conc. (ng/L)	average Breath conc. (ng/L)	ave B/I	RSD(%)
heptane	102.5	65.4	0.64 ± 0.09	14
octane	8.1	4.8	0.59 ± 0.08	13
nonane	3.7	3.8	1.04 ± 0.14	13
decane	16.0	15.9	0.99 ± 0.27	28
benzene	4.7	4.8	1.02 ± 0.06	5
toluene	56.7	31.1	0.55 ± 0.06	10
ethylbenzene	9.6	10.3	1.07 ± 0.03	3
m,p-xylene	7.6	6.3	0.83 ± 0.06	7
o-xylene	5.5	5.2	0.95 ± 0.06	6
1,2,4-trimethylbenzene	5.4	7.6	1.41 ± 0.11	8
trichloroethylene	8.7	7.2	0.83 ± 0.02	2
tetrachloroethylene	4.5	10.8	2.39 ± 2.07	87
p-dichlorobenzene	13.6	29.3	2.15 ± 0.66	31
alpha-pinene	15.7	20.8	1.32 ± 0.45	34
limonene	20.2	17.6	0.87 ± 0.20	23

*RSD15%以下の値に色をつけた

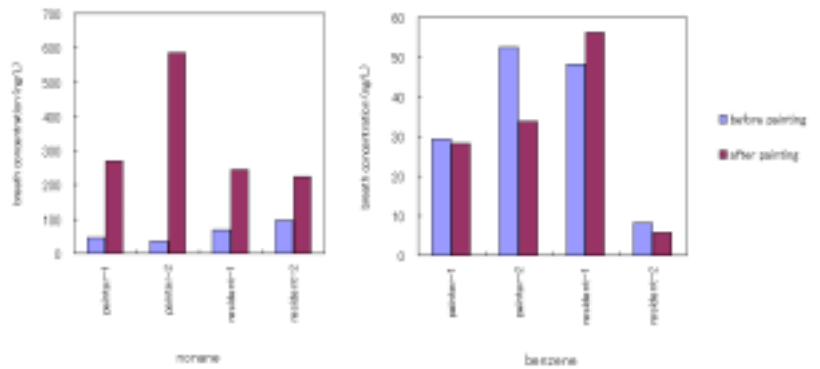


Fig.4 塗装前後の呼気濃度の変化

Table2 呼気濃度と室内濃度の塗装前後比

	after painting / before painting				
	breath conc.				room conc.
	painter-1	painter-2	resident-1	resident-2	
benzene	1.0	0.6	1.2	0.7	1.2
heptane	1.0	1.9	1.5	1.2	1.8
toluene	0.7	0.3	0.9	0.7	1.4
octane	2.3	10.2	2.0	1.8	2.5
tetrachloroethylene	1.1	0.9	0.9	0.9	0.7
ethylbenzene	1.2	1.0	1.3	1.0	1.7
m,p-xylene	1.7	1.5	1.5	1.0	1.9
o-xylene	2.4	3.2	2.3	1.5	2.0
nonane	5.8	16.2	3.6	2.3	2.6
1,3,5-trimethylbenzene	8.5	12.1	5.5	2.6	2.4
o-ethyltoluene	8.7	12.1	5.5	2.7	2.3
1,2,4-trimethylbenzene	9.0	9.9	5.7	2.6	2.3
decane	8.2	13.7	4.7	2.9	2.5
p-dichlorobenzene	1.5	1.2	1.0	0.7	1.3
1,2,3-trimethylbenzene	8.7	8.4	5.7	2.7	2.2

*2以上の値に色をつけた

5 日常生活における環境中および呼気中の VOCs 濃度の関係

日常生活における環境中および呼気中の VOCs 濃度変化を調べることで、個人曝露濃度や吸気濃度にあたる室内濃度の呼気濃度への影響を考察できる。そこで、1 日にわたり被験者の個人曝露濃度と呼気濃度および室内濃度を測定した (Fig.5)。

toluene は、大学において比較的個人曝露濃度と室内濃度が高く、時間とともに減少していた。これは、夜間窓を締め切った状態で室内濃度が上昇し、昼間換気することにより濃度が減少したからと考えられる。呼気濃度は、個人曝露濃度と同様の変化を示し、短期的な曝露の影響を表しているといえる。また、呼気濃度の値は室内濃度よりも小さく、toluene はある割合で体内に吸収されているといえる。

heptane は、通学時に比較的曝露濃度が高かった。呼気濃度は、toluene とは異なり室内濃度と同レベルで変化していた。血液/空気分配係数 ($\mu\text{g/L}/(\mu\text{g}/\text{m}^3)$) は toluene が 15.6、heptane が 2.85 と求められており³⁾、heptane の方が血中に溶けにくい。このことから、物質の構造による血液への吸収率の違いが呼気濃度に影響すると考えられる。

α -pinene は、通学時および自宅において曝露濃度が高かった。また、大学においてはほとんど曝露していないにもかかわらず、呼気濃度はあるレベルで検出された。これは、通学時や自宅における日常的な曝露の影響で α -pinene が体内に保持され、呼気から排出され続けていることを示唆している。このことから、VOCs の負荷を減らすためには、室内だけでなく体内の換気も意識する必要がある。

以上の結果から、呼気濃度は、短期的な曝露と日常的な曝露によって体内に保持された量の複合的な影響を受けると考えられる。そのため、VOCs を曝露しない状態で短期的な曝露の影響を除いたときの呼気濃度は、日常的な曝露の結果、体内に保持された量を表していると考えられる。

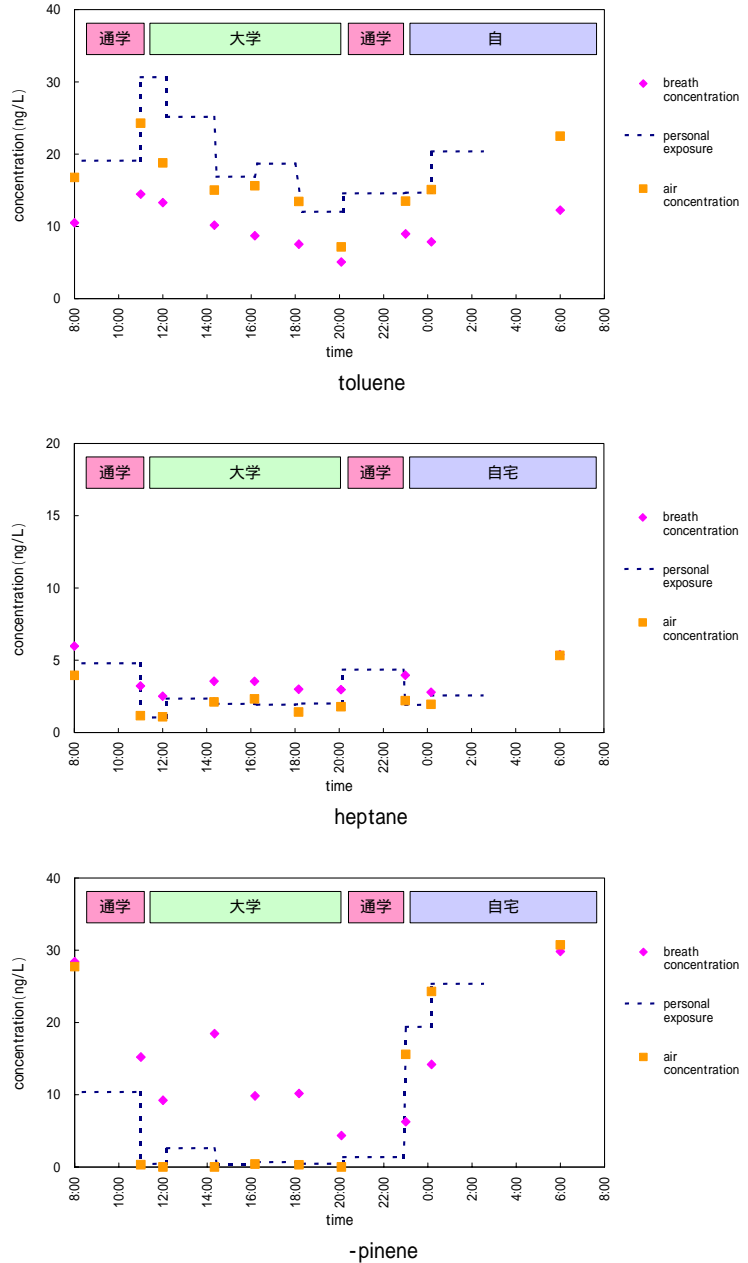


Fig.5 個人曝露濃度と呼気濃度および室内濃度の経時変化

6 日常曝露濃度と清浄空気吸引後の呼気濃度の関係

日常的な曝露の影響の結果、体内に保持された量を調べるため、VOCs を含まない清浄空気を吸引している間の呼気濃度を測定し、変化を観測した。同時に日常曝露濃度も調べた。日常曝露濃度は、日常生活を代表する期間を1日と仮定して、呼気濃度を測定する前の約1日間とした。結果を Fig.6 に表す。曝露量に対する呼気濃度の変化を比較するため、呼気濃度を日常曝露濃度で割った値を縦軸とした。Wallace ら⁴⁾によると血中 VOCs の滞留時間は数分と求められており、減衰は速やかに緩やかになると考えられる。本実験においても、清浄空気吸引4分後以降は緩やかに減衰し、4分後以降の呼気濃度のばらつきは25%以下であった。この結果より、清浄空気を4分間吸引することにより、短期的な曝露の影響が軽減され、日常的な曝露の影響を表す呼気濃度を測定できるといえるかもしれない。そこで、このような実験を同じ被験者に対して繰り返し行い (n=3)、日常曝露濃度と清浄空気を4分間吸引後の呼気濃度の相関を確認した (Table3)。この結果から日常曝露濃度と清浄空気を4分間吸引後の呼気濃度が相関するとはいえないが、今後データを増やし、相関関係が得られれば、清浄空気を4分間吸引後の呼気濃度は日常的な曝露の影響を表しているといえる。

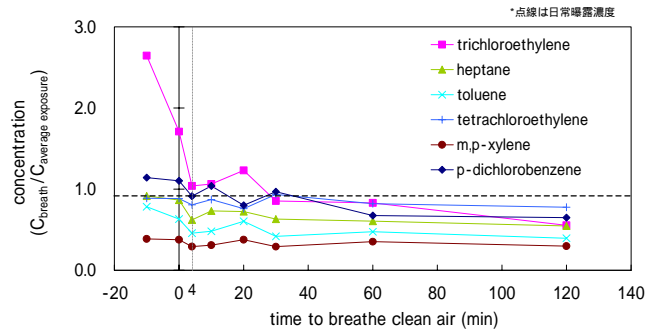


Fig.6 清浄空気吸引時間と呼気濃度の変化

Table3 日常曝露濃度と清浄空気4分間吸引後の呼気濃度の相関係数 (n=3)

	R
octane	0.99
nonane	0.24
decane	0.21
benzene	0.65
toluene	1.00
ethylbenzene	0.75
m,p-xylene	0.82
styrene	0.39
o-xylene	0.87
1,3,5-trimethylbenzene	0.97
o-ethyltoluene	0.41
1,2,4-trimethylbenzene	0.56
trichloroethylene	0.94
tetrachloroethylene	0.97
p-dichlorobenzene	0.66

7 結論

呼気分析により環境中 VOCs への曝露評価を行うことを目的とし、呼気捕集方法を決定し、実際の測定を行った。その結果、呼気分析により個人差や経気曝露以外の曝露経路の存在を指摘できることがわかった。また、呼気濃度は、短期的な曝露と日常的な曝露によって体内に保持された量の複合的な影響を受けることがわかった。そこで、清浄空気を4分間吸引し、短期的な曝露の影響を除くと日常的な曝露の影響を表す呼気濃度が得られる可能性が示唆された。

参考文献

- 1) L.Wallace et al. Human exposure to volatile organic pollutants: implications for indoor air studies. Annual Review of Energy and the Environment: 269-301 (2001)
- 2) L.Wallace et al. Exposure to benzene and other volatile organic compounds from active and passive smoking. Archives of Environmental Health 42: 272-279 (1987)
- 3) M. Gargas et al. Partition coefficients of low-molecular-weight volatile chemicals in various liquids and tissues. Toxicology and Applied Pharmacology 98: 87-99 (1989)
- 4) L.Wallace et al. Linear model relating breath concentrations to environmental exposures: application to a chamber study of four volunteers exposed to volatile organic chemicals. Journal of Exposure Analysis and Environmental Epidemiology 3: 75-102 (1993)