シックビル症候群が発生した建物の室内空気中 揮発性有機化合物の事例

重岡昌代・山﨑誠・中島亜矢子

福岡市保健環境研究所環境科学部門

Case Study of the Volatile Organic Compounds of the Indoor Air of a Building where Sick Building Syndrome Occurred

Masayo SHIGEOKA , Makoto YAMASAKI and Ayako NAKASHIMA

Environmental Science Division, Fukuoka City Institute for Hygiene and the Environment

要約

今回,不特定多数の人が出入りするビルに勤務する市民がシックビル症候群の自覚症状を訴える 事例が発生したため,当該ビルの室内空気中揮発性有機化合物の調査を行った。

その結果,厚生労働省の指針値が定められている13物質のうち現状で測定できるアルデヒド・溶剤系の揮発性有機化合物7物質は,症状が無いときの24時間採取でも,症状が出たときの短時間採取でも指針値を超えたものはなかった.次に,症状が出たときとその後症状が治まったときの短時間採取で揮発性有機化合物62物質を比較したところ,アセトアルデヒド,アセトニトリルの2物質が有症時に明らかに高濃度であった.

Key Words: シックビル症候群 sick building syndrome, 加熱脱着-GC/MS thermal desorption -GC/MS, アセトアルデヒド Acetaldehyde, アセトニトリル Acetonitrile

はじめに

近年,シックハウス症候群など室内空気中の化学物質による健康被害が問題となっている。そこで,本市はこれまで一般家庭における室内空気中揮発性有機化合物(以下 VOC という)の実態調査および総揮発性有機化合物評価のための多成分 VOC 一斉分析法の検討を行ってきた1)~5)。今回,不特定多数の人が出入りするビルに勤務する市民(以下対象者という)にシックビル症候群の症状が現れたため,対策に苦慮しているとの相談が寄せられた。そこで当該ビルの室内空気中 VOC 濃度の調査を行い,特定の物質が検出されたので報告する。

実 験 方 法

1.対象者の症状と当該ビルの概要

対象者は平成 14 年 5 月から当該ビルに勤務するようになり,同年 12 月頃から勤務中に突然異常を感じるようになった.主症状は鼻・喉の刺激,頭痛である.症状が現れるのは勤務中に限られ症状の継続時間は通常1時間程度である.他の場所では症状が現れたことはない.また,勤務中に使用している紙や文具類でも指に刺激を感じることがあると訴えている.以上のことから,当該ビルの室内に何らかの化学物質が短時間,高濃度で存在している可能性が考えられた.但し他に同様の症状を訴えている者はいなかった.

当該ビルは昭和 47 年から使用されている鉄筋コンクリート 11 階建てビルで,1 ~ 3 階に不特定多数の人が出入りし,床面積は各 1,400 ㎡程である.4 階から 11 階までは賃貸住宅になっている.対象者はその1 階に勤務

している、室内は什器やパーティションにより換気効率 が悪くなっているようで,室内環境の法定検査でも一酸 化炭素濃度が高めになっているとのことである.

2.調査方法

現場での試料空気採取場所は対象者の机の上とした.

1)事前調査

まず事前調査として厚生労働省のマニュアル 6)の居住 住宅の調査法に従い,対象者に症状がない時の VOC 濃 度を測定した.項目は厚生労働省の指針値設定 13 物質 のうち表1に示す7物質で,採取時間は24時間とした. 2)有症時,無症時の調査

次に,対象者に症状が出た時(以下有症時という)と その後症状が治まった時(以下無症時という)の2回, 可能な限り短時間で VOC を採取し測定を行った.

3)紙類の調査

さらに,対象者が異常を感じることがある紙,ボール ペン等(以下紙類という)をまとめて 20L のステンレ ス密閉容器に入れ 40 に加温して採取し,測定を行っ

有症時、無症時及び紙類の調査項目は表 2 に示す 62 物質である.

3. 試料採取方法

1)事前調查

事前調査では,アルデヒド ・ケトン類については Waters 製 SepPak DNPH longbody を用 い, ガスクロ工業製 GSP-250FT ポンプを用いたアクティブサ ンプリング法で 100ml/min の流 速で採取した.他の VOC は SUPELCO 製 VOC-SD を用い パッシブサンプリング法で採 ティブサンプリング法 取した.



図1.パッシブ及びアク

2)有症時,無症時の調査

有症時,無症時は短時間で採取する必要があるため全 てアクティブサンプリング法で採取した.アルデヒド, ケトン類は事前調査と同じ方法で 5L 採取した、他の VOC は SUPELCO 製 AirToxics を用い,ガスクロ工業製 GSP-2LFT ポンプで 700mL/min の流量で 25L 採取した.

3)紙類の調査

紙類からの化学物質放散を確かめるため,紙類を2カ 所にノズルがついた 20L ステンレス製チャンバーに入 れ,40 に加温しながらアルデヒド・ケトン類はチャ ンバーの出口付近で DSD-DNPH を用いて 24 時間採取

し,他の VOC は AirToxics を用い,200mL/min の流量 で 20 分間採取した。吸引して減った空気の分は純空気 を補充した.

4.分析方法と分析条件

1)アルデヒド・ケトン類

DSD-DNPH, SepPak いずれもアセトニトリル 5ml で 溶出し, HPLC で分析した.

HPLC 分析条件

HPCL 装置	HP (現 Agilent) 1100				
カラム	SUPELCO Discovery Amide C16				
	2.1mm × 250mm 粒径5μm				
溶離液	水 45:アセトニトリル 55				
カラム温度	25				
流速	0.3mL/min				
注入量	5 μL				
検出器	UV 検出器 波長 360 nm BW 4 nm				

2)他のVOC

VOC-SD は溶媒抽出-GC/MS 法を用いた.抽出方法は, 捕集剤を 2mL バイアルに取り出し, 1.5mL の二硫化炭 素を加え,1時間放置後上澄みを 1mL バイアルに取り 試料とした.

Air toxics はそのまま加熱脱着-GC/MS 法に供した. GC/MS 分析条件

加熱脱着装置	PerkinElmer 社製 Turbo Matrix ATD					
GC/MS	島津製作所製 QP2010					
カラム	HP1 0.32mm × 60m × 1.0 µ m					
昇温条件	0 (3min 保持) 1 /min(20)					
	3 /min(140) 7 /min					
	(200 12min 保持)					
検出法	VOC-SD:SIM 検出法 Air toxis:SCAN 検出法					

結果及び考察

表1に当該ビルの事前調査結果を示す.厚生労働省の 指針値が定められている 13 物質のうち今回測定した 7 物質において指針値を超過したものはなかった.

表1 事前調査結果

	(単位ppm)
Formaldehyde	0.006
Acetaldehyde	0.006
Toluene	0.005
Xylene	N D
Ethylbenzene	N D
Styrene	N D
1,4-Dichlorobenzene	N D

次に,有症時,無症時及び紙類の調査結果を表2に示 表2 有症時,無症時,紙類及び外気の測定結果

(単位:ppm)

次に、有症時、無症時及び紅頬の調査結果を表 2 に示す.有症時と無症時の VOC 62 物質を比較したところ,有症時の方が明らかに高かったものは,アセトアルデヒド,アセトニトリルの 2 物質であった.アセトアルデヒドは 0.023ppm で指針値未満であるが,無症時は不検出 (0.006ppm 未満),アセトニトリルは有症時 0.23ppm,無症時 0.038ppm であった.紙類の実験においてはアセトンが 150ppm,アセトアルデヒドが 14ppm,アセトニトリルが 2.5ppm の高濃度で検出された.この 3 物質のうちアセトンは有症時と無症時で差がなく低濃度だったため原因物質とは考えられない.

アセトアルデヒドとアセトニトリルの濃度を評価するために一般環境濃度と比較した.アセトアルデヒドの平成 14 年度の全国一般環境濃度の平均は 0.0013ppm ⁷⁾であった.アセトニトリルの一般環境濃度のデータは得られなかったため,一例として市内の住宅地域での外気濃度をアクティブサンプリング法で 24 時間採取した.その結果は,ND(0.001ppm 未満)であった.

以上のことから,もちろん最終判定は医学的診断を待たねばならないが,一つの可能性としてアセトアルデヒド,アセトニトリルの2物質が対象者のシックビル症候群と関わっているのではないかと思われた.

今回の実験で,ごく普通に使われている紙類からもある種の化学物質が思いのほか放散することが明らかになった.今後,身近にある物からの化学物質の放散について検討する予定である.

文 献

1)村瀬茂世他:室内空気中のアルデヒド類・ケトン類濃度,福岡市保健環境研究所報,26,109~112,2001 2)山﨑誠他:室内空気中の揮発性化合物実態調査(その

1: HPLC 法), 福岡市保健環境研究所報, 27, 69 ~ 73, 2002

3) 重岡昌代他:室内空気中の揮発性化合物実態調査(その2:GC/MS法),福岡市保健環境研究所報,27,74~78,2002

4) 山﨑誠他:室内空気中の揮発性有機化合物実態調査 -2002(その1: HPLC法),福岡市保健環境研究所報,28, 51~55,2003

5) 重岡昌代他:室内空気中揮発性有機化合物実態調査-2002-(その2:GC/MS法),福岡市保健環境研究所報,28,56~62,2003

6)厚生労働省医薬局:室内空気中化学物質の測定マニュアル,2001

7)環境省環境管理局:平成 14 年度地方公共団体等における有害大気汚染物質モニタリング調査結果 表 7 2003

七子七	≠ , 亡 n+	4m.r≐n+	ルボルエ	hl /=	(早江:ppm)
芳香族炭化水素	有症時	無症時	紙類	外気	指針值
Benzene	0.0011	0.0021	ND	0.0006	
Toluene	0.0040	0.014	ND	0.0046	0.07
Ethylbenzene	ND	0.0012	ND	0.0010	0.88
Xylene	0.0011	0.0048	ND	0.0016	0.20
Styrene	ND	ND	ND	ND	0.05
1,2,4-Trimethylbenzene	0.0007	0.0018	0.0005	0.0005	
1,3,5-Trimethylbenzene	ND	0.0005	ND	ND	
1,2,3-Trimethylbenzene	ND	0.0005	ND	ND	
1,2,4,5-Tetramethylbenzene		ND	ND	ND	
2-Ethyltoluene	ND	0.0004	ND	ND	
3-Ethyltoluene	ND	0.0005	ND	ND	
4-Ethyltoluene	ND	0.0012	ND	ND	
脂肪族炭化水素					
n -Hexane	0.0011	0.0057	0.0037	0.0006	
n-Heptane	ND	0.0019	ND	ND	
n-Octane	ND	0.0004	ND	ND	
n-Nonane	ND	0.0004	ND	ND	
n-Decane	0.0004	0.0006	ND	0.0004	
n-Undecane	0.0003	0.0004	0.0008	ND	
n-Dodecane	0.0004	0.0004	0.0009	ND	
n-Tridecane	0.0004	0.0004	8000.0	ND	
n-Tetradecane	ND	ND	8000.0	ND	
n-Pentadecane	0.0003	0.0002	0.0010	ND	
n-Hexadecane	0.0003	0.0002	0.0009	ND	
2,4-Dimethylpentane	ND	0.0007	ND	ND	
2,2,4-Trimethylpentane	ND	0.0006	ND	ND	
テルペン類					
alpha-Pinene	ND	ND	ND	ND	
beta-Pinene	ND	ND	ND	ND	
	0.0003		ND	ND	
Limonene	0.0003	0.0004	עוו	טעו	
アルコール類					
1-Propanol	ND	ND	ND	ND	
2-Propanol	0.0026	0.0020	0.0045	ND	
1-Butanol	ND	ND	0.0026	ND	
	0.060	0.067	0.041	0.0042	
Ethanol ケトン類	0.000	0.007	0.041	0.0042	
	0.000	0.000	450	0.004	
Acetone	0.008	0.006	150	0.004	
Methylethylketone	0.0009	0.0009	0.0033	ND	
Methylisobutylketone	ND	ND	ND	ND	
ハロゲン化炭化水素					
Dichloromethane	ND	ND	0.0011	ND	
Carbon tetrachloride	ND	ND	ND	ND	
1,2-Dichloroethane	ND	ND	ND	ND	
Trichloroethylene	ND	ND	ND	ND	
Tetrachloroethylene	ND	ND	ND	ND	
1,1,1 - Trichloroethane	ND	ND	ND	ND	
1,4-Dichlorobenzene	0.0003	0.0003	0.0007	ND	
Dibromochloromethane	ND	ND	ND	ND	
Bromodichloromethane	ND	ND	ND	ND	
1,2-Dichloropropane	ND	ND	ND	ND	
Chloroform	ND	ND	0.0012	ND	
	טויו	אט	0.0012	טאו	
エステル類	0.0015	0.0015	0.0000	0.0011	
Ethylacetate	0.0013	0.0013	0.0025	0.0010	
Butylacetate	ND	ND	0.0018	ND	
アルデヒド類					
Formaldehyde	0.005	0.010	2.8	_	0.08
Acetaldehyde	0.023	ND	14	_	0.03
				-	0.03
Propionaldehyde	ND	ND	1.1	-	
Crotonaldehyde	ND	ND	0.73	-	
Butylaldehyde	0.007	0.004	1.8	-	
Benzaldehyde	ND	ND	0.95	_	
Isovaleraldehyde	ND	ND	ND	_	
				-	
Valeraldehyde	ND	ND	0.48	-	
Tolualdehyde	ND	ND	0.56	-	
Hexaldehyde	ND	ND	1.5	-	
2,5-Dimethylbenzaldehyde	ND	ND	0.89	_	
Nonanal	ND	ND	0.0034	_	0.007(暫定)
				-	0.007(首化)
Decanal	ND	ND	0.0037	-	
ニトリル					
Acetonitrile	0.23	0.038	2.5	ND	