

## 化学物質過敏症患者の症状に関与する室内空气中化学物質の検索 (第2報\*) —札幌市南区在住の主婦の事例—

Survey of Indoor Air Chemicals Related with the Symptoms  
of a Patient with Multiple Chemical Sensitivity (Part II)  
— A Case Study of a House Wife Who Lives in Sapporo —

武内 伸治      小島 弘幸      小林 智      神 和夫

Shinji TAKEUCHI, Hiroyuki KOJIMA, Satoshi KOBAYASHI and Kazuo JIN

Multiple chemical sensitivity (MCS) patients have an acute hypersensitivity to specific chemicals even at low concentrations. This makes difficult to clarify the chemicals relating to MCS symptoms. In order to find out the compound(s) that induce the symptoms of an MCS patient, we compared the concentrations of chemicals in indoor air of house A where the patient had shown her symptoms, to those in house B where she had not shown the symptoms. In addition, we also measured the chemicals in indoor air of house A when air cleaners were used, because the symptoms of this patient were abated on this condition. Of the 110 chemicals tested, the 11 compounds (acetone, ethyl acetate,  $\alpha$ -pinene,  $\beta$ -pinene, S-421, 2-ethyl-1-hexanol, 1-methyl-2-pyrrolidone, 2-ethylhexanoic acid, 2-(2-ethylhexyloxy)ethanol, bornyl acetate, limonene) were detected in house A at higher concentration than in house B, and were lowered when the air cleaners were used in house A. These results suggest that these 11 chemicals may relate to the MCS symptoms of the patient.

Key words : multiple chemical sensitivity (MCS, 化学物質過敏症) ; volatile organic compounds (VOCs, 揮発性有機化合物) ; semivolatile organic compounds (SVOCs, 半揮発性有機化合物) ; indoor air (室内空気)

### 緒 言

近年の住宅には合板や接着剤などの化学物質を含む建材が豊富に使用され、内装にはビニルシートや難燃剤で処理されたカーテンなどが使用されている<sup>1)</sup>。さらに、室内には家具、化粧品、防虫剤、芳香剤や各種洗剤など様々な化学物質の放出源が存在しており<sup>1)</sup>、これらの化学物質による健康被害が問題となっている<sup>2,3)</sup>。特に北海道では、住宅の気密性能が高く、冬場は屋内で過ごす時間が長くなるため、シックハウス症候群や化学物質過敏症 (MCS) などへの対策は重要な課題となっている。

MCS は、きわめて微量の化学物質に接触しただけで、頭痛、倦怠感、集中力の低下などの全身的な多岐にわたる症状を発現する疾患と考えられている<sup>4-7)</sup>。MCS の発症メカニズムは明らかでなく、統一された診断法や治療法は未だ確立されていない<sup>8)</sup>。米国では政府、医師会、政府消費者連盟の合意事項として、MCS の定義と診断基準が発表さ

れており<sup>9)</sup>、日本でもクリーンルームなどの特別な施設を有するごく一部の医療機関が、独自の方法で MCS 患者の診断や治療に取り組んでいる<sup>10)</sup>。

MCS 患者の多くは極微量の化学物質でも症状が誘発されるため、患者が症状を訴える居室の化学物質を測定しても全般的に濃度が低い場合が多い。また、反応する化学物質の種類や量が患者によって様々であることから<sup>11)</sup>、発症の原因物質を明らかにすることは容易ではない。これまで我々は、個々の MCS 患者について、症状を訴える居室と症状を訴えない居室の双方の室内空气中に含まれる化学物質を測定し、それらの濃度を比較することで症状に関与する可能性のある化学物質の検索を試みてきた<sup>12)</sup>。

今回は、MCS と診断された 30 代の主婦の居住環境について調べた。この主婦は新築後 2 年の住居 A ではめまい、のどの痛み、蕁麻疹などの症状を発現したが、避難先である築 20 年以上の住居 B では症状を発現しなかった。そこで、それぞれの住居で室内空气中の化学物質 (110 種類) の測定を行い、濃度の差異について検討した。さらに、住居 A で光触媒型空気清浄機を使用した場合に症状が緩和されたことから、この時の空気質についても測定を行ったの

\*第1報：ある化学物質過敏症患者の症状に関与する室内空气中化学物質の検索，道衛研所報，54，31 (2004)

で合わせて報告する。

## 方 法

### 1. 試薬及び器材

揮発性有機化合物 (VOC) 標準溶液はスペルコ社製 52 Component Indoor Air Standard (52 成分, 各 100 ppm) を用い, 内部標準として関東化学(株)製のトルエン- $d_8$  を用いた。ジニトロフェニルヒドラジン (DNPH) カートリッジ及びアルデヒド類標準溶液 (15 成分, 各 15  $\mu\text{g}/\text{mL}$ ) はスペルコ社製を, オゾンスクラパーカートリッジはウォーターズ社製を用いた。アルデヒド類の捕集には, ガステック社製 GSP-2LFT ポンプを用い, VOC の捕集にはガステック社製 GSP-250FT ポンプを用いた。VOC 吸着剤として, スペルコ社製 TenaxTA (60/80 mesh) 及びスペルコ社製 Carboxen1000 (60/80 mesh) を用いた。S-421 は林純薬工業(株)製を用いた。IF-1000S はナガセ(株)製を用いた。フタル酸ジメチル, フタル酸ジブチル, フタル酸ブチルベンジル, フタル酸ジエチルヘキシル, アセトニトリルは関東化学(株)製を用いた。 $C_{18}$  固相ディスクは住友スリーエム(株)製 Empore™2215 (FF) ディスクを用い, ろ紙ホルダーはジーエルサイエンス(株)製の EMO ホルダーを用いた。半揮発性有機化合物 (SVOC) の捕集には, ジーエルサイエンス(株)製 SP-208 10L サンプリングポンプを用いた。上記以外の試薬類は和光純薬工業(株)製を用いた。

### 2. 測定対象住宅

#### 1) 住宅 A

所在地: 札幌市, 居住期間: 2002 年 12 月~2005 年 4 月現在 (住居 B での居住期間を除く), 住宅形式: 戸建住宅, 竣工月: 2002 年 12 月, 換気方式: 強制排気方式 (第三種機械換気), 空気清浄機: 光触媒型空気清浄機

#### 2) 住宅 B

所在地: 遠軽町, 居住 (避難) 期間: 2004 年 10 月~12 月, 住宅形式: 戸建住宅, 築年数: 20 年以上

Table 1 に, 住宅 A, B の空気採取を行った日時と温湿度を記した。

### 3. アルデヒド類の定量 (DNPH 法)

GSP-2LFT ポンプに DNPH カートリッジ, オゾンスクラパーを接続し, 1 L/min で 30 分間室内空気を採取した。DNPH カートリッジからアセトニトリル 5 mL でア

ルデヒド誘導体を溶出し HPLC 用検液とした。HPLC 分析条件は以下の通りである。

ポンプ: 島津製作所製 LC-10AT, 検出器: 島津製作所製 SPD-6AV, UV 検出波長: 360 nm, カラム: 関東化学(株)製 Mightysil (RP18 (L) GP 250 mm $\times$ 4.6 mm i.d., 5  $\mu\text{m}$ ), カラム温度: 40°C, 送液速度: 1 mL/min, 移動相: アセトニトリル/水, 6:4, 注入量: 5  $\mu\text{L}$

### 4. VOC の定量 (加熱脱着法)

空気捕集管は, 世古らの報告<sup>13)</sup>に従って, ガラス管 (89 mm $\times$ 4 mm i.d.) に TenaxTA 100 mg と Carboxen1000 70 mg を 2 層に充填したものを用いた。GSP-250FT ポンプに空気捕集管を接続し, 室内空気を 100 mL/min で 30 分間採取した。捕集管に吸着した VOC を加熱脱着法により以下の条件で分析を行った。なお, 内部標準としてトルエン- $d_8$  を用いた。

加熱脱着装置付 GC/MS 装置: パーキンエルマー社製 Turbo matrix-ATD, 捕集管脱着温度: 300°C, スプリット比: 10%, 捕集管脱着時間: 10 min, コールドトラップ温度: 4°C, コールドトラップ脱着温度: 300°C, コールドトラップ脱着時間: 30 min, キャピラリーカラム: DB-1 (0.25 mm i.d. $\times$ 60 m, 膜厚 0.25  $\mu\text{m}$ ), イオン源温度: 220°C, キャリヤーガス: He 120 kPa, イオン化法: EI, カラム昇温条件: 40°C (10 min)  $\rightarrow$  4°C/min  $\rightarrow$  100°C  $\rightarrow$  8°C/min  $\rightarrow$  280°C (2.5 min)。定量は SCAN モードで行った。

### 5. SVOC の定量

SVOC の測定は既報<sup>12,14)</sup>及び斎藤らの報告<sup>15)</sup>に準じた方法で行った。

ろ紙ホルダーに, 1 段目にガラスフィルターディスク, 2 段目及び 3 段目に  $C_{18}$  ディスクを装着し, SP-208 10 L ポンプに接続し 10 L/min で室内空気を採取した。空気採取時間は 24 時間を目安としたが, 居住者の都合に合わせて調整を行った。各住居における各部屋の空気採取時間 (空気採取量) を以下に示す。住居 A: 居間; 22.1 h (13.3  $\text{m}^3$ ), 寝室; 22.7 h (13.7  $\text{m}^3$ )。空気清浄機使用時の住居 A: 居間; 23.4 h (14.1  $\text{m}^3$ ), 寝室; 5.7 h (3.4  $\text{m}^3$ )。住居 B: 居間; 22.9 h (14.5  $\text{m}^3$ ), 寝室; 22.9 h (14.3  $\text{m}^3$ )。

固相ディスクからの吸着物の抽出は以下のように行った。10 mL 栓付き試験管にディスクを細長く折りたたんで入れ, アセトンを 10 mL 加え, 100  $\mu\text{g}/\text{mL}$  のクリセン- $d_{12}$

Table 1 Sampling Conditions of Indoor Air in House A and House B

Sampling date	House A				House B	
	Nov. 15, 2004		Jan. 19, 2005		Jan. 27, 2005	
Sampling room	1F LR	2F BR	1F LR	2F BR	1F LR	2F BR
Airpurifier	No use	No use	Use	Use	No use	No use
Room temperature (°C)	25.3	23.6	22.4	24.2	18.0	24.2
Room humidity (%)	41	42	51	59	60	60
Starting time of sampling	13:26	14:06	14:23	14:25	14:30	13:45

LR: Living room, BR: Bed room

を内部標準として10  $\mu$ L 添加した。20 分間超音波処理した後、溶液を別の試験管に移し、遠心分離 (3,500 rpm) を10 分間行った。上澄をとり、1 mL に減圧濃縮し GC/MS 検液とした。なお、1 段目のガラスフィルターディスク及び2、3 段目の C<sub>18</sub> ディスクの分析は別々に行い、それらの定量値の総計から個々の化学物質の室内空气中濃度を算出した。

GC/MS 装置：島津製作所製 QP-5050, カラム：DB-5MS (0.25 mm i.d.×30 m, 膜厚 0.25  $\mu$ m), 注入口温度：250°C, イオン源温度：220°C, キャリアーガス：He 72 kPa, イオン化法：EI, 注入量：1  $\mu$ L (スプリットレス法), カラム昇温条件：40°C (2 min)→25°C/min→200°C→40°C/min→280°C (7 min)。定量は SIM 法で行い、定量イオン及び参照イオンは既報<sup>12)</sup>の通りであるが、今回新たに定量対象に加えた17 化学物質については Table 2 に示した。

## 結 果

### 1. 住宅 A と B におけるアルデヒド類濃度の比較

Table 3 に、住宅 A, B のアルデヒド類の測定結果を示した。ホルムアルデヒド及びアセトアルデヒドは、いずれも厚生労働省の指針値<sup>16)</sup>以下の濃度であった。ホルムアルデヒド濃度は住宅 A の居間で住宅 B の居間及び寝室よりも若干高かった。一方、アセトアルデヒド濃度は住宅 B の方が住宅 A よりも若干高かった。また、プロピオンアルデヒドは住宅 A で検出されなかったが、住居 B の寝室で微量が検出された。その他 10 種類のアルデヒドに関してはどちらの住宅でも不検出であった。

Table 2 Quantitated Ions and Monitored Ions of the 17 Compounds\*

Compound	Quantitated ion ( <i>m/z</i> )	Monitored ions ( <i>m/z</i> )
2-Ethyl-1-hexanol	83	98, 112
1-Methyl-2-pyrrolidone	99	68, 98
2-Phenyl-2-propanol	121	118, 136
2-Ethylhexanoic acid	88	101, 115
L-Menthon	112	139, 154
2-(2-Butoxyethoxy)ethanol	45	75, 87
L-(−)-Menthol	81	95, 138
2-Ethylhexyl acrylate	55	83, 112
2-(2-Ethylhexyloxy)ethanol	45	83, 112
Bornyl acetate	95	93, 121
<i>p-t</i> -Butylcyclohexyl acetate	80	123, 138
TPMiB	89	143, 173
Diisopropyl adipate	129	111, 171
TPDiB	111	159, 173
<i>N</i> -Butylbenzenesulfonamide	141	170, 213
Isopropyl myristate	228	211, 229
2,2-Dimethoxy-2-phenylacetophenone	151	77, 105

TPMiB : 2,2,4-Trimethyl-1,3-pentanediol 1-monoisobutyrate and 2,2,4-Trimethyl-1,3-pentanediol 3-monoisobutyrate, TPDiB : 2,2,4-Trimethyl-1,3-pentanediol diisobutyrate

\*These compounds were newly monitored in the present paper.

### 2. 住宅 A と B における VOC 濃度の比較

Table 4 に、住宅 A, B の VOC の測定結果を示した。VOC についても室内空气中の濃度は全体的に低く、指針値<sup>16)</sup>を超えるものは認められなかった。住宅 A の方が住宅 B よりも濃度が高かった化学物質は、以下に示す 6 種類

Table 3 Concentrations of Aldehydes in Indoor Air of House A and House B

( $\mu$ g/m<sup>3</sup>)

Compound	House A				House B		Japanese guideline
	1F LR	2F BR	Using airpurifier		1F LR	2F BR	
			1F LR	2F BR			
1 Formaldehyde	42	36	23	27	29	39	100
2 Acetaldehyde	15	25	17	14	27	30	48
3 Propionaldehyde	n.d.	n.d.	tr	tr	<1.0	1.2	
4 Crotonaldehyde	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	
5 Butyraldehyde	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	
6 Benzaldehyde	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	
7 Isovaleraldehyde	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	
8 Valeraldehyde	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	
9 <i>o</i> -Tolualdehyde	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	
10 <i>m</i> -Tolualdehyde	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	
11 <i>p</i> -Tolualdehyde	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	
12 Hexaldehyde	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	
13 2,5-Dimethylbenzaldehyde	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	
Total	57	61	40	41	56	69	

LR : Living room, BR : Bed room, n.d. : <5 $\mu$ g/m<sup>3</sup>

Indoor air was passed through to a 2,4-dinitrophenyl hydrazine (DNPH) cartridge at a flow rate of 1L/min for 30 min (30 L). The DNPH derivatives of aldehydes captured by the cartridge were extracted with 5 mL of acetonitrile and measured by HPLC with UV detection at 360nm.

Table 4 Concentrations of Volatile Organic Compounds (VOCs) in Indoor Air of House A and House B

( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )

Compound	House A				House B			Japanese guideline
	1F LR	2F BR	Using airpurifier		1F LR	2F BR	LOQ	
			1F LR	2F BR				
14 Ethanol	40	38	483	68	2477	1311	2.1	
15 Acetone	54	111	13	12	23	11	5.9	
16 Isopropanol	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	1.7	
17 Dichloromethane	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.8	
18 Propanol	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	2.0	
19 Methyl ethyl ketone	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	3.8	
20 Hexane	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	3.4	
21 Ethyl acetate	6.1	5.4	2.5	1.5	2.1	n.d.	1.4	
22 Chloroform	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	2.8	
23 2,4-Dimethylpentane	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	1.7	
24 1,2-Dichloroethane	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.7	
25 1,1,1-Trichloroethane	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	2.2	
26 Benzene	0.7	n.d.	n.d.	n.d.	1.0	1.9	0.7	
27 Butanol	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	1.4	
28 Carbon tetrachloride	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	2.3	
29 1,2-Dichloropropane	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.7	
30 2,2,4-Trimethylpentane	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	2.4	
31 Bromodichloromethane	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.9	
32 Trichloroethylene	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.9	
33 Heptane	9.1	7.9	1.3	0.8	5.2	6.1	0.5	
34 Methylisobutylketone	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.6	
35 Toluene	7.8	7.4	5.9	3.9	5.9	8.9	1.0	260
36 Chlorodibromomethane	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.3	
37 Butyl acetate	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	3.0	
38 Octane	2.4	2.2	n.d.	n.d.	8.9	17	0.8	
39 Tetrachloroethylene	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	7.7	6.5	0.5	
40 Ethylbenzene	4.1	3.2	1.9	1.2	2.9	6.1	1.3	3800
41,42 <i>m/p</i> -Xylene	3.6	2.8	1.3	0.9	2.9	7.0	0.5	
43 Styrene	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	4.0	220
44 <i>o</i> -Xylene	2.9	2.3	1.1	0.9	3.1	7.7	0.6	
45 Nonane	6.9	5.6	1.6	1.1	15	37	1.1	
46 $\alpha$ -Pinene	27	32	7.2	8.7	0.6	0.6	0.5	
47 3-Ethyltoluene	3.8	2.8	1.1	n.d.	3.1	11	0.9	
48 4-Ethyltoluene	2.3	n.d.	n.d.	n.d.	2.0	6.8	0.8	
49 1,3,5-Trimethylbenzene	1.4	2.5	n.d.	n.d.	1.4	4.1	0.9	
50 2-Ethyltoluene	2.1	1.6	0.7	0.6	2.4	7.6	0.5	
51 $\beta$ -Pinene	8.7	8.7	1.6	1.5	0.6	0.6	0.6	
52 1,2,4-Trimethylbenzene	5.2	3.9	1.6	1.2	4.1	16	0.6	
53 Decane	8.3	7.0	2.3	1.7	7.9	31	1.2	
54 <i>p</i> -Dichlorobenzene	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	4.3	20	1.2	240
55 1,2,3-Trimethylbenzene	1.4	1.0	0.6	n.d.	1.3	4.8	0.6	
56 (+)-Limonene	8.9	10	7.7	3.5	5.5	3.2	1.0	
57 Nonanal	7.4	7.6	5.6	4.4	2.5	14	—	
58 Undecane	6.2	4.4	1.2	n.d.	3.8	17	1.1	
59 1,2,4,5-Tetramethylbenzene	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.9	0.7	
60 Decanal	2.1	2.4	n.d.	n.d.	n.d.	2.4	—	
61 Dodecane	4.8	3.2	n.d.	n.d.	n.d.	20	3.2	
62 Tridecane	5.8	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	21	5.2	
63 Tetradecane	4.5	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	18	4.1	
64 Pentadecane	2.1	2.3	n.d.	n.d.	n.d.	12	1.8	
65 Hexadecane	1.3	1.3	n.d.	n.d.	n.d.	4.8	0.8	
Total	250	293	567	139	2627	1648		
Total (– Ethanol)	210	255	85	71	150	337		

LOQ : Limits of quantitation, LR : Living room, BR : Bed room

Indoor air was passed through to a sampling tube<sup>9)</sup> at a flow rate of 100 mL/min for 30 min (3 L). The VOCs captured by the sampling tube were analyzed by GC/MS with thermal desorbing system.

であった。アセトン、酢酸エチル、ヘプタン、 $\alpha$ -ピネン、 $\beta$ -ピネン、リモネン。なお、住宅Bでは住宅Aよりも約500倍高濃度のエタノールが検出された。

### 3. 住宅AとBにおけるSVOC濃度の比較

Fig.1に住宅A（居間）、Fig.2に住宅B（居間）の室内空气中化学物質のGC/MSクロマトグラムを示した。住宅Aの方が住宅Bよりもクロマトグラム上で多数のピークが確認され、多種類の物質の存在が示唆された。

Table 5に、住宅A、BのSVOCの測定結果を示した。検出されたSVOCの室内空气中濃度は、全体的にアルデヒド類やVOCの濃度レベルより低く、指針値<sup>16)</sup>を超えるものは認められなかった。住宅Aの方が住宅Bよりも濃度が高かった化学物質は、以下に示す15種類であった。フタル酸ジエチル、フタル酸ジイソブチル、S-421、2-エチル-1-ヘキサノール、1-メチル-2-ピロリドン、2-フェニル-2-プロパノール、2-エチルヘキサノ酸、L-メントン、2-(2-プトキシエトキシ)エタノール、アクリル酸2-エチルヘキシル、2-(2-エチルヘキシルオキシ)エタノール、酢酸ボルニル、TPMiB、TPDiB、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン。

### 4. 住宅Aにおける空気清浄機の効果

住宅Aで検出された53種類の化学物質の内、光触媒型

空気清浄機使用時に居間、寝室共に定量下限値以下となった化学物質は12種類存在し、濃度が半分以下になった化学物質は22種類存在した（Table 3~5）。そのうち、居間、寝室共に濃度が5分の1以下に低下していた化学物質は、ヘプタン、 $\beta$ -ピネン、S-421、酢酸*p-t*-ブチルシクロヘキシルの4種類であった。なお、空気清浄機使用時の方が高い濃度で検出された化学物質も5種類（エタノール、アクリル酸2-エチルヘキシル、TPMiB、TPDiB、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン）存在した。

## 考 察

MCS患者は極微量の化学物質によって症状が発現するため<sup>5-7)</sup>、患者宅の室内空气中化学物質を測定しても低濃度である場合が多い。本事例においても、110種類の室内空气中化学物質の測定を行ったが、厚生労働省の指針値<sup>16)</sup>を超過した化学物質は確認されず、エタノールを除けば全体的に室内空气中化学物質の濃度は低かった。

患者に症状が見られた住宅Aと、避難先である住宅Bの室内空气中化学物質の濃度を、居間と寝室でそれぞれ比較すると、居間、寝室共に住宅Aの方が住宅Bよりも高濃度を示した化学物質は22種類確認された（Table 3~5）。これらの中で、居間、寝室共に濃度比が2倍を超えた化学物

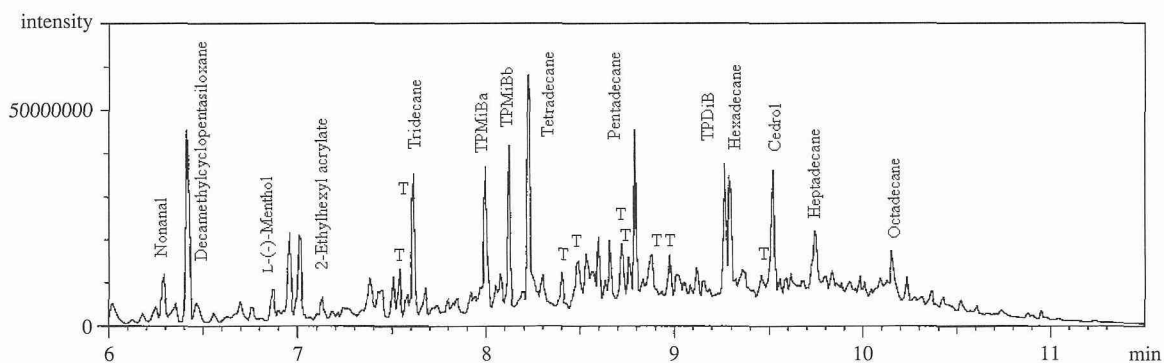


Fig. 1 Chromatographic Profiles by GC/MS of SVOCs in House A

T : Terpene like compound, TPMiBa : 2,2,4-Trimethyl-1,3-pentanediol 3-monoisobutyrate, TPMiBb : 2,2,4-Trimethyl-1,3-pentanediol 1-monoisobutyrate, TPDiB : 2,2,4-Trimethyl-1,3-pentanediol diisobutyrate

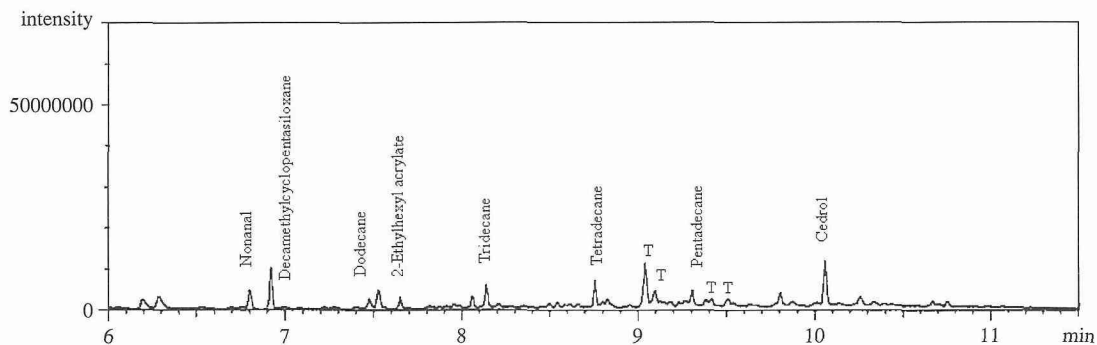


Fig. 2 Chromatographic Profiles by GC/MS of SVOCs in House B

T : Terpene like compound

Table 5 Concentrations of Semi Volatile Organic Compounds (SVOCs) in Indoor Air of House A and House B ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )

Compound	House A				House B			Japanese guideline
	1F LR	2F BR	Using airpurifier		1F LR	2F BR	LOQ	
			1F LR	2F BR				
66 Triethyl phosphate	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.06	
67 Camphor	0.12*	0.10*	0.07	n.d.	0.32	0.10	0.004	
68 Propoxur (PHC)	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.004	
69 Tripropyl phosphate	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.004	
70 Dimethyl phthalate	n.d.	n.d.	0.016	n.d.	n.d.	0.011	0.004	
71 Diethyl phthalate	0.048	0.204	0.039	0.114	0.187	0.051	0.002	
72 Fenobucarb	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.004	33
73 Tributyl phosphate	0.014	0.009	0.01	n.d.	0.014	0.009	0.004	
74 Tris(2-chloroethyl) phosphate	n.d.	n.d.	0.02	n.d.	n.d.	n.d.	0.007	
75 Diazinon	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.004	0.29
76 Tris(2-chloro-1-methylethyl) phosphate	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.020	0.004	
77 Diisobutyl phthalate	0.022	0.007	0.013	0.010	0.005	0.017	0.002	
78 S-421	0.093	0.021	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.004	
79 Fenitrothion	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.007	
80 Dibutyl phthalate	0.59	0.35	0.27	0.15	0.64	2.05	0.08	220
81 Chlorpyrifos	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.007	1(0.1)
82 Fenthion	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.004	
83 Dichloropropyl phosphate	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.007	
84 Butylbenzyl phthalate	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.004	
85 Di(2-ethylhexyl) adipate	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.007	n.d.	0.004	
86 Tris(butoxyethyl) phosphate	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.04	
87 Triphenyl phosphate	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.007	
88 Tris(2-ethylhexyl) phosphate	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.007	
89 Di-2-ethylhexyl phthalate	0.17	0.05	0.04	n.d.	0.13	0.23	0.08	120
90 Dicyclohexyl phthalate	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.004	
91 Tritolyl phosphate	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.04	
92 Permethrin	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.007	
93 Dioctyl phthalate	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.004	
94 2-Ethyl-1-hexanol	1.71*	1.81*	0.83	1.31	0.83	0.46	0.002	
95 1-Methyl-2-pyrrolidone	1.39	2.04	0.38	1.10	n.d.	n.d.	0.006	
96 2-Phenyl-2-propanol	0.38	0.34	0.29	0.39	0.09	0.12	0.005	
97 2-Ethylhexanoic acid	2.82	2.54	1.52	0.72	1.20	0.58	0.03	
98 L-Menthon	n.d.	0.29	0.04	0.03	0.25	0.09	0.002	
99 2-(2-Butoxyethoxy)ethanol	0.27	0.27	0.06	0.29	n.d.	0.06	0.02	
100 L(-)-Menthol	n.d.	n.d.	0.61	0.38	3.54	1.00	0.003	
101 2-Ethylhexyl acrylate	0.26	0.45	0.57	0.77	0.26*	0.16	0.001	
102 2-(2-Ethylhexyloxy)ethanol	n.d.	0.22	n.d.	0.11	n.d.	n.d.	0.01	
103 Bornyl acetate	0.15	0.79	0.09	0.24	n.d.	n.d.	0.001	
104 <i>p-t</i> -Butylcyclohexyl acetate	0.05	0.09	n.d.	n.d.	0.68	0.70	0.002	
105 TPMiB	3.58	5.66	7.22	2.25	0.91	0.24	0.008	
106 Diisopropyl adipate	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.003	n.d.	0.003	
107 TPDiB	0.22	2.54	3.98	0.75	1.16	0.34	0.001	
108 <i>N</i> -Butylbenzenesulfonamide	0.03	0.16	0.09	0.24	0.01	0.23	0.001	
109 Isopropyl myristate	0.10	0.22	0.27	0.65	1.30	0.79	0.006	
110 2,2-Dimethoxy-2-phenylacetophenone	0.18	0.03	0.39	0.03	n.d.	n.d.	0.002	
Total	14.4	34.6	19.4	16.5	13.4	7.5		

\* : Ten to 50% of compound was detected from 2nd C<sub>18</sub> disk.

LOQ : Limits of quantitation, LR : Living room, BR : Bed room, TPMiB : 2,2,4-Trimethyl-1,3-pentanediol 1-monoisobutyrate and 2,2,4-Trimethyl-1,3-pentanediol 3-monoisobutyrate, TPDiB : 2,2,4-Trimethyl-1,3-pentanediol diisobutyrate

Indoor air was passed through to a glass fiber filter for the first stage and C<sub>18</sub> disks for the second and third stage at a flow rate of 10L/min for 5.6~23.4h (3.4~14.1m<sup>3</sup>). The SVOCs captured by each disk were extracted with acetone and analyzed by GC/MS.



質は、アセトン、酢酸エチル、 $\alpha$ -ピネン、 $\beta$ -ピネン、S-421、2-エチル-1-ヘキサノール、2-エチルヘキサン酸、2-(2-エチルヘキシルオキシ)エタノール、1-メチル-2-ピロリドン、酢酸ボルニルの10種類であった。これらの中で住宅Aと住宅Bの室内空気中の濃度比が最も大きかった化学物質は $\alpha$ -ピネン(>40倍)であり、2番目は $\beta$ -ピネン(約15倍)であった。 $\alpha$ -ピネン及び $\beta$ -ピネンの濃度比が大きかった理由として、これらの化学物質は木質建材由来であるため、築2年の住宅Aの方が築20年以上である住宅Bよりも建材中に多く残留していたことが考えられる。

前回の事例<sup>12)</sup>では、MCS患者の症状が発現する住宅と症状が発現しない住宅の室内空気中の濃度比が2倍を超えた化学物質は、測定を行った73物質中25物質であった。今回と前回の事例を通して、症状が発現した住宅で症状が発現しない住宅の2倍を超えて検出された化学物質は、アセトン、 $\alpha$ -ピネン、S-421の3物質であった。なお、2つの事例とも患者の症状が発現する住宅においてカリオフィレンなどいくつかのセスキテルペン類と推定されるピークがGC/MSクロマトグラム上に確認された<sup>12)</sup>(Fig. 1, 2)。これらセスキテルペン類については、室内空気からの捕集効率が低いため定量には至らなかったが、症状が発現する住宅の方が避難先の住宅よりも多量のセスキテルペン類が室内空気中に存在したことが示唆され、室内空气中セスキテルペン類の定量については今後検討する予定である。

本事例において、光触媒型空気清浄機の使用時には患者の症状が緩和した。空気清浄機使用時の室内空气中化学物

質の測定でも、全般的に濃度が低い傾向が見られた(Table 3~5)。このことは、空気清浄機を使用しているという安心感がこの患者の自覚症状の緩和に影響した可能性はあるものの、空気清浄機の使用がMCS対策として有効であることを示唆している。

患者の症状の程度と室内空気中から検出された化学物質の濃度レベルの順序(空気清浄機不使用時の住宅A>空気清浄機使用時の住宅A>住宅B)が一致した化学物質は、9種類(酢酸エチル、 $\alpha$ -ピネン、 $\beta$ -ピネン、リモネン、2-エチル-1-ヘキサノール、1-メチル-2-ピロリドン、2-エチルヘキサン酸、2-(2-エチルヘキシルオキシ)エタノール、酢酸ボルニル)であった。このうちリモネンを除いた8種類の化学物質は、住宅Aの方が住宅Bよりも2倍以上濃度が高かった10種類の化学物質と一致していた。リモネンは寝室では住宅Aの方が住宅Bよりも2倍以上濃度が高かった(Table 4)。また、10種のうち残りのアセトン及びS-421も、空気清浄機を使用していない時の住宅Aの方が、空気清浄機使用時の住宅A及び住宅Bよりも室内空气中濃度が高く(Table 4, 5)、患者の症状の程度に矛盾しなかった。これらのことから、上記8種類の化学物質にリモネン、アセトン、S-421を加えた11種類の化学物質(Fig. 3)は、このMCS患者の発症に関与する可能性のある化学物質と考えられる。

今回我々は、あるMCS患者の症状が発現する住宅Aと症状が発現しない住宅Bの室内空气中化学物質の濃度をそれぞれ比較し、MCS患者の発症に関与する可能性のある11種類の化学物質を確認した。このような調査には多くの時間と労力を要するが、MCSの症状に関与する化学物

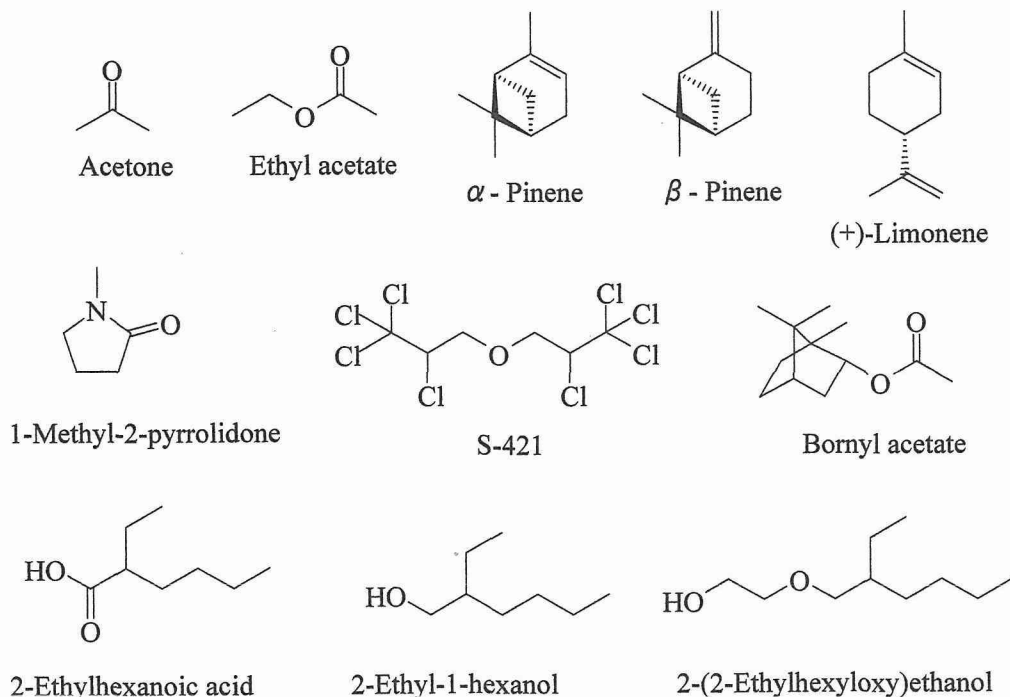


Fig. 3 Structures of the 11 Compounds May Have Relation to MCS Symptoms of the Patient in This Study

質は個々の患者で異なることから、多くの MCS 患者について調査を行っていく必要がある。これらの情報の蓄積は MCS の発症原因の解明に繋がるものと考えられる。

## 結 語

化学物質過敏症 (MCS) 患者は、微量でも特定の化学物質により症状が発現するため原因物質の特定が難しい。我々は、ある MCS 患者の発症に関わる原因物質を探索するため、症状が発現する住宅 A と発現しない住宅 B における室内空气中化学物質 110 種類の濃度を比較した。さらに、住宅 A において空気清浄機を使用した場合には、患者の症状が緩和されたことから、空気清浄機使用時の空気質についても測定した。

110 種類の化学物質のうち、アセトン、酢酸エチル、 $\alpha$ -ピネン、 $\beta$ -ピネン、S-421、2-エチル-1-ヘキサノール、2-エチルヘキサン酸、2-(2-エチルヘキシルオキシ)エタノール、1-メチル-2-ピロリドン、酢酸ボルニル、リモネンの 11 種類の化学物質が、住宅 B よりも住宅 A で高濃度であり、空気清浄機の使用により低下していることを認めた。これらの化学物質は、この患者の発症に関与する可能性のあることが考えられた。

本研究は平成 15 年度より開始された重点領域特別研究「室内空気質についての予防医学的研究と化学物質過敏症の遺伝子診断法の開発」の一環として行われたことを付記する。終りに臨み、本調査研究にご協力頂いた方々に深謝いたします。

## 文 献

- 1) 瀬戸 博, 斎藤育江: 東京都健康安全研究センター年報, 53, 179 (2002)
- 2) 子安ゆうこ, 酒井菜穂, 今井孝成, 神田 晃, 川口 毅, 小田島安平: アレルギー, 53, 484 (2004)
- 3) Saijo Y, Kishi R, Sata F, Katakura Y, Urashima Y, Hatakeyama A, Kobayashi S, Jin K, Kurahashi N, Kondo T, Gong YY, Umemura T: *Inr. Arch. Occup. Environ. Health*, 77, 461 (2004)
- 4) 石川 哲: アレルギー, 50, 361 (2001)
- 5) Watanabe M, Tonori H, Aizawa Y: *Environ. Health Prev. Med.*, 7, 264 (2003)
- 6) 柳沢幸雄, 石川 哲, 宮田幹夫: 化学物質過敏症, 文藝春秋, 東京, 2002, p.14
- 7) 安藤正典: 住まいと病気, 丸善, 東京, 2002, p.22
- 8) Watanabe M, Tonori H, Aizawa Y: *Environ. Health Prev. Med.*, 7, 273 (2003)
- 9) Editorial: *Arch. Environ. Health*, 54, 147 (1999)
- 10) 坂部 貢, 宮田幹夫, 石川 哲: 日本医事新報, 4047, 9 (2001)
- 11) Shinohara N, Mizukoshi A, Yanagisawa Y: *J. Expo. Anal. Environ. Epidemiol.*, 14, 84 (2004)
- 12) 武内伸治, 小島弘幸, 小林 智, 神 和夫: 道衛研所報, 54, 31 (2004)
- 13) 世古民雄, 白倉浩一, 恩田宣彦: 分析化学, 52, 1215 (2003)
- 14) 武内伸治, 小林 智, 神 和夫: 道衛研所報, 53, 45 (2003)
- 15) Saito I, Onuki A, Seto H: *Indoor Air*, 14, 325 (2004)
- 16) 厚生労働省医薬局審査管理課化学物質安全対策室「シックハウス(室内空気汚染)問題に関する検討会中間報告書一第8回~第9回のまとめについて」, 平成14年1月22日