

論文(Original)

パッシブサンプラーによるベンゼンおよび有機塩素化合物の多地点同時サンプリングと過剰発がんリスクの推計

加藤陽一，杉山英俊，高橋通正，長谷川敦子，須山芳明
(大気環境部)

Simultaneous sampling in multisite of benzene and 8 chlorinated organic compounds by passive sampler and estimate of upper-bound lifetime cancer risks.

Yoichi KATO, Hidetoshi SUGIYAMA, Mitimasa TAKAHASHI, Atuko HASEGAWA, Yoshiaki SUYAMA

(Air Quality Division)

Summary

In order to estimate the upper-bound lifetime cancer risks, we measured benzene and 8 chlorinated organic compounds at 37 sampling sites in Kanagawa Prefecture. These chemicals were collected by “passive sampler” method at simultaneous sampling in multisite. The “passive sampler”, as monitoring sampler for organic solvent fume in working environment was applied to the estimation of atmospheric concentrations of these chemicals.

The upper-bound lifetime cancer risks by these chemicals were estimated from cancer unit risk factors. The average of estimated risk was 3.8×10^{-5} (between 2.1×10^{-5} and 8.0×10^{-5}), and significant difference was not found according to the areas.

Key words : simultaneous sampling in multisite, passive sampler, upper-bound lifetime cancer risks, atmospheric concentrations

1. はじめに

近年、我が国の大気汚染状況に関する調査結果において、揮発性有機化合物 (volatile organic compounds 以下 VOC という) が、大気中から低濃度ではあるが広範囲にわたって多数検出されている。このなかには、発がん性などの有害性が指摘されている物質も含まれているため、これらの化学物質に長期曝露されることによる、人体への健康影響が懸念されている。

環境大気中の VOC 調査は、ポンプ等を用いて一定量の大気試料を採取し、測定する方法が一般的である。しかしこの方法は、装置電源の確保や、機材のコスト等、同時に多地点の試料採取を行う場合には制約が多いことから、より簡便な方法が求められている。その方法の1つとして、多孔質

チューブ内に活性炭を入れた、パッシブサンプラーを用いる試料採取方法がある。この方法は、パッシブサンプラーを大気中に一定時間曝露後、活性炭に吸着した化学物質から環境中の濃度を算出する方法である。この方法は、試料採取の際に電力を必要とせず、また小型であることからサンプリング場所を選定する上で自由度の大きい方法である。パッシブサンプラーを用いた大気環境中 VOC 測定には市販品を用いた玉川らの報告¹⁾や、市販品を改良して、有効試料捕集長さとして活性炭の充填量を均一にした雨谷らの報告²⁾等がある。

これらの報告は、化学物質の個人曝露調査を目的としている。そのため、環境測定を行う範囲が比較的狭い(市単位)、測定時期が特定の季節のみで、化学物質濃度の季節変動が考慮されていない。

また、環境大気中化学物質を広域で測定し、その長期暴露によるリスク評価の例は、ディーゼル車排出粒子による試算³⁾等、特定の分野における化学物質のリスク評価が主である。

そこで本研究では、発がんに対するユニットリスクが知られている化学物質のうち、ベンゼンおよび有機塩素化合物 8 物質について、パッシブサンプラーを用い、県内における 37 地点において、試料の同時採取および大気中濃度を測定するとともに、これら 9 物質による過剰発がんリスクの推計を試みたので報告する。

2. 方法

2.1 試薬類

抽出溶媒として使用した二硫化炭素（和光純薬工業(株) 作業環境測定用）は、ガスクロマトグラフ質量分析計（以下 GC/MS という）により、分析時に妨害となるピークのないことを確認してから用いた。

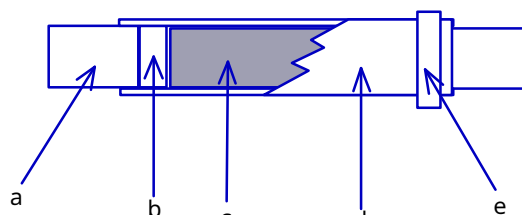
標準溶液は、揮発性有機化合物分析用標準溶液（東京化成工業(株) 各 1mg/ml メタノール溶液）および塩化ビニルモノマー標準溶液（ジーエルサイエンス(株)0.1mg/ml メタノール）を抽出溶媒で希釈して用いた。

標準ガスは標準混合ガス（高千穂化学工業(株) 各 1 ppm - 窒素ガスベース）を窒素ガスで希釈して用いた。

2.2 器具及び装置

2.2.1 パッシブサンプラー

パッシブサンプラーは、市販されている有機溶媒用(柴田化学器械工業(株) Fig.1 参照)を用いた。



- a PTFE cap
 - b Polyurethane Foam
 - c Active Carbon(20/40mesh 200mg)
 - d PTFE tube
 - e Aluminum Ring
- Size 8mm × 54mm
Weight 2.3g

Fig.1 Passive Sampler

パッシブサンプラーは、測定ごとに同一ロットの

ものを揃え、GC/MS により妨害ピークのないことを確認した。試料採取は、パッシブサンプラーを専用ホルダーに取り付け、24 時間暴露することによって行った。

2.2.2 ステンレス製試料採取容器

ステンレス製試料採取容器 (Restek Corporation 製 Silico Can Canister (内容積 6?) 以下、キャニスターという)を用い、マスフローコントローラー(Hemmi Slide Rule Co.Ltd 製)を取り付け、減圧採取により 24 時間かけて採取した。

2.2.3 GC/MS

パッシブサンプラーへの VOC 吸着量の測定には日本電子(株)製磁場型 GC/MS HP5890Series /JMS SX102 を用いた。また、キャニスターにより採取した試料は、ヒューレットパッカード社製 HP6890/5973 MSD /Entech7000 により測定した。

2.3 定量条件

2.3.1 分析方法

パッシブサンプラーにより採取した試料は、サンプラー内の活性炭全量をバイアルビンに取り出し、二硫化炭素 1ml および内部標準としてトルエン-d8 を 10 µg 加えよく攪拌した。室温で 1 時間放置した後、分析試料として GC/MS により定量した。キャニスターにより採取した試料は、ゼロガス（純窒素）により加圧したのち、その一部を取り出し、精製濃縮後、GC/MS により定量した。

2.3.2 分析方法

それぞれ以下の分析条件により分析を行った。

パッシブサンプラー - 溶媒抽出 - GC/MS 法

GC 部 アジレント社製 HP5890Series
MS 部 日本電子社製 JMS SX102
カラム DBWAX 60m × 0.25mm × 0.25 µm
キャリアガス ヘリウム 1ml/min.
注入方法 スプリットレス
昇温プログラム 40 (1分) 10 /min.
210 (0分)

キャニスター - GC/MS 法

試料濃縮部 Entech 7000
試料濃縮 有害大気汚染物質測定法マニュアル³⁾ のとおり

GC/MS 部 アジレント社製
HP6890/5973MSD

カラム HP-1 60m × 0.32mm × 1.0 µm
キャリアガス ヘリウム 1ml/min.

注入方法 スプリットレス
 昇温プログラム 40 (4分) 5 /min.
 140 (0分) 15 /min. 220 (2分)

2.4 調査方法

神奈川県内において、平成11年1月26日から27日(冬期)及び7月27日から28日(夏期)の24時間、37地点(市部25地点、郡部12地点)について測定を行った。測定地点は、当センター職員ほか一般家庭の協力を得て、各家庭近傍にパッシブサンプラーを設置して、環境大気中の化学物質濃度を求めた。各地点において得られた冬期および夏期測定値の平均を、各地点の年平均値とした。

2.5 環境濃度測定

パッシブサンプラーによる環境濃度は、測定対象物質の活性炭に対する吸着量とサンプリングレートから環境中の濃度を求めた。パッシブサンプラーに対するVOCの吸着量と環境大気中VOC濃度は次の関係にある。

$$C = Q / (K \times t)$$

C : 濃度 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
 Q : パッシブサンプラーへの吸着量 (μg)
 K : サンプリングレート
 ($\mu\text{g} \cdot (\mu\text{g}/\text{m}^3)^{-1} \cdot \text{day}^{-1}$)
 t : サンプリング時間 (day)

式中に示されるサンプリングレートは、パッシブサンプラー - 溶媒抽出 - GC/MS法と、キャニスター - GC/MS法による環境大気の並行測定から求めた。並行測定は7地点で行った。キャニスタ

ー - GC/MS法による環境大気の測定値をその地点における環境大気中濃度とし、パッシブサンプラーへの目的物質の吸着量から、各地点のサンプリングレートを算出し、その平均値を測定時のサンプリングレートとして採用した。

3. 結果と考察

3.1 パッシブサンプラーのブランク値

市販のパッシブサンプラーはクロロホルム、1,1,1-トリクロロエタンおよび四塩化炭素による若干の汚染があり、その度合いがロット毎に異なることが指摘されている¹⁾。そのため、測定を行う前にパッシブサンプラーのブランク値が、環境測定に影響しないレベルであるかを確認する必要がある。Table 1に冬期及び夏期に使用したパッシブサンプラーの各ロットのブランク値(ブランク試料溶液濃度およびその値から算出した大気中換算濃度)を例示した。検討の結果、ブランク値は充分低く環境測定が可能であることがわかった。溶媒抽出 - GC/MS法分析における定量下限値は、測定したパッシブサンプラーのブランク値の3倍とした。パッシブサンプラーへの吸着量は、測定値からブランク値を引いた値をとり、パッシブサンプラーへの吸着量から環境大気中VOC濃度を求めた。

今回の調査で、クロロホルム、1,1,1-トリクロロエタンおよび四塩化炭素以外の物質についても汚染が確認されたことから、パッシブサンプラーを用いて大気環境測定をする場合は、パッシブサンプラーのブランク値が、目的物質の測定に影響しないレベルであることを確認する必要がある。

3.2 測定時のサンプリングレート

2.5項の計算式により、パッシブサンプラー - 溶媒抽出 - GC/MS法における各物質のサンプリ

Table1 Blank of Passive Samplers

	Lot A		Lot B	
	Solution($\mu\text{g}/\text{l}$)	Air Concentration ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Solution($\mu\text{g}/\text{l}$)	Air Concentration ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
Benzene	30	0.65	0.29	0.0073
Carbon Tetrachloride	0.13	0.0023	0.19	0.0045
Chloroform	0.51	0.011	0.48	0.015
1,2-Dichloroethane	ND	<0.0019	0.012	0.00030
Dichloromethane	9.4	0.23	7.7	0.48
Tetrachloroethylene	0.57	0.014	0.36	0.0095
1,1,1-Trichloroethane	0.56	0.011	0.37	0.0086
Trichloroethylene	0.37	0.0060	0.27	0.0044
Vinyl Chloride Monomer	ND	<0.0014	ND	

ND : No Detective (<0.067 $\mu\text{g}/\text{l}$)

Table2 Sampling Rates of Passive Samplers

(n = 7)

	Sampling Rates ($\mu\text{g} \cdot (\mu\text{g}/\text{?})^{-1} \cdot \text{day}^{-1}$)		Coefficient of Variation (%)	
	Winter	Summer	Winter	Summer
Benzene	0.046	0.040	28	33
Carbon Tetrachloride	0.057	0.042	32	6
Chloroform	0.045	0.033	20	10
1,2-Dichloroethane	0.036	0.040	18	18
Dichloromethane	0.041	0.016	28	36
Tetrachloroethylene	0.042	0.038	20	8
1,1,1-Trichloroethane	0.049	0.043	22	9
Trichloroethylene	0.062	0.062	24	10
Vinyl Chloride Monomer	0.049	-	65	-

There were no data at Vinyl chloride monomer in summer

ングレートを求めた。結果を Table 2 に示す。

各物質について夏期と冬期のサンプリングレートを比較すると、トリクロロエチレンのように季節変動が少ない物質もあれば、ジクロロメタンのように大きく異なる場合もあった。冬期と夏期でサンプリングレートが異なる原因の1つとして、気温や湿度によってサンプリングレートが影響を受けることが考えられる。また、測定対象物質によっては製品ロットごとに異なるサンプリングレートを示す可能性も否定できない。しかし、キャニスターとの並行測定において、パッシブサンプラーのサンプリングレートの変動係数が、塩化ビニルモノマーを除いておよそ30%であったことから、キャニスター - GC/MS 法とパッシブサンプラー - 溶媒抽出 - GC/MS 法は、測定において良い相

関が得られた。このことから、パッシブサンプラー単独の測定よりも、一部の地点においてアクティブサンプリングとの並行測定を組み合わせ、測定毎にサンプリングレートを決定することにより、パッシブサンプラーによる広域測定を精度良く行うことが可能であると考えられる。

3.3 環境濃度および過剰発がんリスクの推計

3.1 および 3.2 の検討結果をふまえ、パッシブサンプラーにより38地点において年2回環境測定を行った。また、同時期にキャニスターにより、5地点において年6回環境測定を行ったので、各地点で得られた年平均値をあわせて Table 3 に示す。

パッシブサンプラーとキャニスターによるこれら9物質の測定結果を比較すると、算術平均、幾

Table3 Concentration of Compounds

	Concentration(C) ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)							
	Passive Samplers (n=37)				Monitoring Data (n=5)			
	Max.	Min.	Arithmetic mean (S.D.)	Geometric mean	Max.	Min.	Arithmetic mean	Geometric mean
Benzene	6.1	1.1	2.6 (1.2)	2.3	4.1	1.1	2.5 (1.1)	2.3
Carbon Tetrachloride	0.90	0.55	0.67 (0.073)	0.67	0.74	0.66	0.69 (0.031)	0.69
Chloroform	0.67	0.12	0.22 (0.13)	0.20	0.64	0.14	0.28 (0.20)	0.24
1,2-Dichloroethane	0.28	0.034	0.091(0.057)	0.080	0.18	0.042	0.094(0.054)	0.083
Dichloromethane	9.4	1.0	3.4 (1.7)	3.1	7.7	2.2	4.8 (2.0)	4.5
Tetrachloroethylene	2.9	0.13	0.69 (0.60)	0.53	0.86	0.28	0.59 (0.22)	0.55
1,1,1-Trichloroethane	0.87	0.34	0.51 (0.12)	0.50	2.1	0.35	0.77 (0.76)	0.59
Trichloroethylene	3.3	0.23	0.86 (0.70)	0.71	1.8	0.52	1.1 (0.47)	1.0
Vinyl Chloride Monomer	0.19	ND	0.031(0.038)	0.029	0.033	0.0056	0.021(0.010)	0.018

S.D. Standard Deviation

何平均，標準偏差の値はどちらもほぼ同じ値を示した。

パッシブサンプラーによる今回の測定では，ジクロロメタン（平均 $3.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ），ベンゼン（平均 $2.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ），トリクロロエチレン（平均 $0.85 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ）が，各地点において比較的高濃度で検出された。それに対し，塩化ビニルモノマーは7地点において検出されなかった。今回の測定から，これらの物質について特定の固定発生源を示唆するような特徴的な分布は見られなかった。

また，パッシブサンプラーによる測定結果は1,1,1-トリクロロエタンを除き，キャニスターによる測定結果より濃度範囲が広いが，これは，測定地点数の違いによるものと思われる。このことから，パッシブサンプラーによる測定が，環境測定

ただし，化学物質を測定することにより得られた生涯過剰発がんリスク推計値は，測定方法(対象物質や測定精度)や，その他の要因(ユニットリスク値の精度，確度を含む妥当性等)における不確定要素を内包している。今回利用したユニットリスクを Table 4 に示す。

各地点における環境大気中の発がん物質による生涯過剰発がんリスクは，年平均値として $2.1 \times 10^{-5} \sim 8.0 \times 10^{-5}$ の範囲で，平均が 3.8×10^{-5} であった。生涯過剰発がんリスクのうち，ジクロロメタン，四塩化炭素，ベンゼンの3物質で全体の8割にあたる 3.3×10^{-5} を占めた。この値は，他の死亡に関する生涯リスク⁸⁾(交通事故 6.0×10^{-3} ，自然災害 3.4×10^{-5})から考えると十分低い(平均 3.8×10^{-5} 最大 8.0×10^{-5})レベルであると思われる。今回のリスク推定値は，使用したユニットリスク値の信頼性や，今回測定できなかった物質(アクリロニトリル，アルデヒド類等 VOC，重金属類，粒子状物質等)の影響により変化する可能性が含まれている。しかし，大気汚染物質によるその地域のリスクを，概ね反映していると考えている。そこで，今回得られたデータについて統計学的な検討を試みた。

まず，今回の測定における生涯過剰発がんリスクがどのような分布を示すかを確認するため，度数分布図を作成した。図を Fig.2 に示す。

Table4 Cancer Unit Risk Factors(q) and Upper-bound Lifetime Cancer Risks by Compounds

	q ($\mu\text{g}/\text{?}$) ⁻¹	C × q (10 ⁻⁵)
Benzene ⁽⁷⁾	3.3×10^{-6}	0.86
Carbon Tetrachloride ⁽⁶⁾	1.5×10^{-5}	1.0
Chloroform ⁽⁶⁾	2.3×10^{-5}	0.51
1,2-Dichloroethane ⁽⁶⁾	7.0×10^{-6}	0.064
Dichloromethane ⁽⁶⁾	4.0×10^{-6}	1.4
Tetrachloroethylene ⁽⁷⁾	5.0×10^{-8}	0.0035
1,1,1-Trichloroethane ⁽⁶⁾	3.0×10^{-9}	0.00015
Trichloroethylene ⁽⁷⁾	5.0×10^{-8}	0.0043
Vinyl Chloride Monomer ⁽⁵⁾	1.0×10^{-6}	0.0031
Total		3.8

C: Average Concentration of Compounds(from Table 3)

において有効であることがわかった。

この測定結果から，これら9種類の発がん物質について，環境大気における生涯過剰発がんリスクの推計を試みた。推計方法として，まず各々の発がん物質による生涯過剰発がんリスクを推計し，各発がん物質による生涯過剰発がんリスクの総和をその地点の環境大気による生涯過剰発がんリスクとした⁴⁾。各発がん物質の生涯過剰発がんリスクは，環境空気中の各発がん物質の年平均濃度と発がん物質のユニットリスクから算定した。この評価方法の特徴は，多地点における多様な化学物質の影響についての比較を，生涯過剰発がんリスクという1つの指標により比較できること，さらにそのリスクが，現在知られている他のリスク(死亡に関する生涯リスク等)と比較して許容できる範囲であるかについて，比較検討できる点にある。

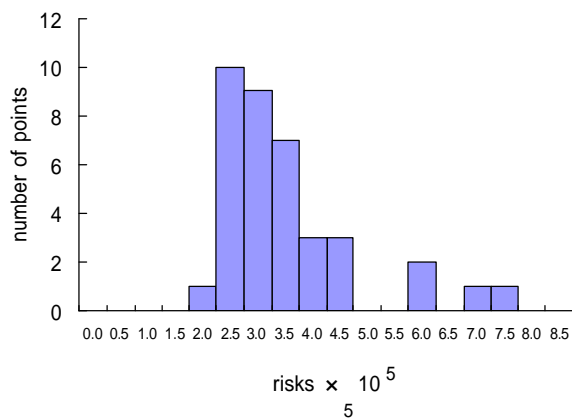


Fig2 histogram of upper-bound lifetime cancer risks

この図から，分布が非対称であり，度数の分布の集中点が低濃度側にあることがわかる。この集団の中央値 (Me) は， 3.4×10^{-5} である。

この集団の正規分布および対数正規分布への適合について検定を試みた。Fig.2 から自由度 $n=9$ であり，有意水準 5% では $\chi^2_{0.05}=16.919$ ，有意水準 2% では $\chi^2_{0.02}=19.679$ である。正規分布に適合すると仮定した場合 $\chi^2_0=41.86$ ，対数正規分布に適合す

ると仮定した場合 $\sigma_0=17.43$ であった。このことから、今回の結果は、有意水準 2%で対数正規分布に適合していることがわかった。母集団が対数正規分布であると仮定すると、母平均 (μ) は、 3.6×10^{-5} であり、95%信頼区間 ($\mu \pm 2\sigma$) は、 $8.0 \times 10^{-6} \sim 1.6 \times 10^{-4}$ となる。今回測定したデータは全てこの範囲に入っている。このことから、今回測定した範囲(市部 25 地点、郡部 12 地点)における生涯過剰発ガンリスクの地域的な有意差は認められないと考えられた。

4. まとめ

環境大気中のベンゼンおよび有機塩素化合物(塩化ビニルモノマー、クロロホルム、四塩化炭素、1,2-ジクロロエタン、ジクロロメタン、テトラクロロエチレン、1,1,1-トリクロロエタン、トリクロロエチレン)の多地点同時サンプリング(n=37)は、市販のパッシブサンプラーを用いることにより可能であった。

今回測定した化学物質による生涯過剰発ガンリスクの合計は、年平均が 3.8×10^{-5} であり、他の死亡に関する生涯リスク(交通事故 6.0×10^{-3} 、自然災害 3.4×10^{-5})と比べ、同程度か、またはそれ以下であった。今回行った、神奈川県内 37 地点同時サンプリングによる結果から、神奈川県における生涯過剰発ガンリスクは、地域差を示す傾向は認められないとともに、十分に低いリスクレベルであった。しかしこの結果は、今回採用した測定方法(対象物質や測定精度)や、その他の要因(ユニットリスク値の妥当性等)における不確定要素を内包している。今後、より正確で長期的な評価を可能とするために、今回測定できなかった物質を含めた長期的な監視を行う必要があると考える。

5. 謝辞

本研究を行うにあたり、試料採取において環境科学センター、足柄上地区行政センター、津久井地区行政センターの方々をはじめ多くの方々にご協力をいただきました。この場をかりてお礼申し上げます。

なお、本報は、平成 9 年～11 年度環境科学センター特定研究として行われたものです。

参考文献

1) 玉川勝美, 田口圭吾, 東海敬一, 千葉恵, 加藤丈夫, 関敏彦: パッシブガスチューブ法による低沸点有機塩素化合物の経気道個人曝露量の評価, 環境化学, vol.3, No4, pp709-716(1993)

2) 雨谷敬史, 烏蘭参丹, 松下秀鶴: パッシブサンプラーを用いた空気中有機ハロゲン化合物の簡易分析法, 大気環境学会誌, vol.31, No.5, pp191-202(1996)

3) 岩井和郎: ディーゼル車排出粒子によるヒト肺癌リスク試算, 第 40 回大気環境学会年会講演要旨集平成 11 年度, pp190-191, 1999.

4) 有害大気汚染物質測定の実際編集委員会編「有害大気汚染物質測定の実際」(財)日本環境衛生センター(1997)

5) 横山栄二: 21 世紀に向けて大気環境研究の展望, 大気環境学会講演要旨集平成 11 年度, pp76-81, 1999.

6) EURO, 1987: Air Quality Guidelines for Europe, World Health Organization, WHO Regional Publications, European Series No. 23, Copenhagen.(1987)

7) 新田祐史: 室内環境をめぐる問題と研究の動向, 資源環境対策, vol.31, pp1098-1102(1995)

8) ベンゼン, トリクロロエチレン及びテトラクロロエチレンによる大気の汚染に係る環境基準について(平成 9 年 2 月 12 日 環大企第 37 号)

9) 警察白書(1994)

特定研究 [平成 9～11 年度]

課題名: 大気中有害化学物質の地域汚染の解明に関する研究