

厚生労働科学研究費補助金(健康安全・危機管理対策総合研究事業)
分担研究報告書

—室内環境を改善するための建築学的な対処法の検討—

研究分担者 大澤 元毅(国立保健医療科学院 統括研究官(衛生環境管理研究分野))

研究要旨

わが国のシックハウス対策は、主に2003年建築基準法改正による換気設備設置義務付けと、ホルムアルデヒド及びクロルピリホスの使用規制によって実施され、汚染濃度低減など所期の成果を収めている。しかし一方では厚生労働省の濃度指針(ガイドライン)に含まれる他の物質或いは、指針に未だ含まれない物質による室内汚染濃度がむしろ上昇傾向にあるとの報告もあり、さらなる調査研究の必要性は高い。また更に、実住宅における健康被害を効果的な防止を図るには、その汚染実態及び健康状況を的確に把握するとともに、それらへの対策を効果的に実現するための建築学的な機序解明や対処手順を明らかにすることが不可欠と考えられる。

本研究は、他部会の実態調査等で収集された汚染と健康に関する資料に基づいて、その対策立案とその実効性確保に貢献することと、独自の調査等により特異な汚染や健康影響を発掘することをめざしている。本年度は前者の実態調査が資料収集の段階にあることから、後者の観点から防蟻剤等による床下環境汚染実態の調査試行及び、東日本大震災後に設けられた応急仮設住宅の室内空気環境調査を実施した。

研究協力者

鍵 直樹 国立保健医療科学院
林 基哉 宮城学院女子大学

A. 研究目的

実態調査等で収集された汚染と健康に関する資料に基づいて、その対策立案とその実効性確保に貢献するとともに、独自の調査等により特異な汚染や健康影響事案を発掘することをめざしている。しかし、本年度は前者の実態調査が資料収集の段階にあることから、後者の観点到特化し、防蟻剤等による床下環境汚染実態の調査及び、東日本大震災後に設けられた応急仮設住宅の室内空気環境調査を実施した。

B. 研究方法

B.1 床下環境汚染実態の調査試行

我が国の木造住宅は躯体内に様々な移流経路を有し、床下や壁体内から室内へ汚染流入が生じることから(文献1)、建築基準法改正においても床下防蟻剤クロルピリホスが使用禁止とされた。一方、構造の気密化や水害の増加などによりその後も木造住宅の床下空間における防蟻・防腐対策の必要性はかえって増していると考えられる。しかし、床下など閉鎖空間における採取の困難さから実態把握は進んでおらず汚染発生も懸念される。

今年度は床下空間と居住空間からの採取分析を4件の実住宅で試行的に実施し、対象住宅の性能とその対策の効果を評価するための手法などに関する基礎資料を収集した。

(倫理面への配慮)

本研究は、国立保健医療科学院研究倫理審査委員会の承認を得て実施した。

B. 1. 1 調査方法と対象

対象は何れも東北地方(仙台地域 3、盛岡 1)に建設された一般的な戸建て住宅で、準寒冷地域における試行となった。対象住宅の属性は表 1 の通り。対象物質は、クロルピリホス、ダイアジノン、フェノブカルブのほか、室内起因のフタル酸ジ-n-ブチル、フタル酸ジ-2-エチルヘキシル、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、スチレン、p-ジクロロベンゼン、テトラデカン及びホルムアルデヒド、アセトアルデヒドの計 12 物質である。測定部位は原則として床下、居間、その他室(寝室又は玄関)及び外気の各戸4点から、ポンプを用いてアクティブ採取した。アルデヒド類は DNPH-液体抽出-HPLC、VOC は固相吸着 Orbo101-溶媒抽出-GC/MS、SVOC は固相吸着 PS@Gas-溶媒抽出-GC/MS を用いた。なお、換気設備は No.1,3 が室内を負圧にする第三種、他の二軒が給排気を行う第一種で、居住状況を再現するため運転しながら採取した。(吸引量:アルデヒド類 30 リットル、VOC15 リットル、SVOC600 リットル、防蟻剤 1200 リットル)

B. 2 応急仮設住宅の室内空気環境調査

応急仮設住宅はその緊急性と仮設性(貸与期間原則 2 年)に鑑み、建築基準法を適用しないことが災害救助法に明記されているが、健康への

表 1 床下及び室内化学物質調査対象

住宅番号	建設地	建設時期	工法・規模	床下状況	備考
1	仙台	2011.11	在来軸組平屋	基礎パッキン	三種換気
2	仙台	2000 以前	在来軸組 2 階建	通常換気口	三種換気
3	盛岡	2011.4	在来軸組平屋	基礎断熱密閉	高断熱高気密仕様、一種換気
4	仙台	2011.4~	在来軸組 2 階建	不明	未入居、一種換気

表 2 応急仮設住宅の室内化学物質調査対象

住宅番号	建設地	建設時期	工法	規模	備考
1	仙台	2011.6~	鉄骨ユニット住宅	連棟平屋 2DK	換気扇停止、未入居
2	仙台	2011.6~	鉄骨ユニット住宅		

配慮が必要な入居者が多いことなどから、震災後の供給に際してはシックハウス対策に配慮を行うよう国土交通省から特段の要請がされた。

しかし、経済性・工期・資材確保などの制約が大きいことから、実際に形成される空気環境は多様なものとならざるを得ない。例えば、連続換気設備は浴室・トイレの排気設備を援用するものであるし、材料等の放散性吟味や初期発生対策としての養生(自然放散) z 期間も最低限(基準法では 2 週間を想定)を確保することさえ一般に困難と考えられる。今年度は、完成後間もない応急仮設住宅を対象に入居前の段階における室内(居間)空気環境測定を実施し、その実態の一端を明らかにした。

B. 2. 1 調査方法と対象

対象は宮城県仙台市内の応急仮設住宅である(表 2)。ひと口に「応急仮設住宅」と言っても、建設地、建設業者、建設工法などのハードウェアも多様で、一括りにはできないと考えられたが、以後の調査研究や対策立案の方向性を探るため試行的に測定を実施した。

なお測定時は「窓は閉鎖条件」「エアコン換気扇は通常の住まい方での運転」とした。

また測定分析は、アルデヒド(DNPH)、VOC (Tenax)を 30 分間のアクティブサンプリング。液体抽出-HPLC(DNPH)、加熱脱着-GC/MS (Tenax)で行った。

C. 研究結果

C. 1 床下環境汚染実態の調査試行

分析結果を表3に示す(着色のないセルは検出限界未満)。工事後間もないNo.1、3、4においても、床下での化学物質濃度は予想外に低く、一部のトルエンとアセトアルデヒドを除くと、何れも検出限界未満であった。室内のホルムアルデヒド濃度も問題ないレベルにある。また、全測定値中の指針値超過はNo.2 寝室のアセトアルデヒド(73 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)のみである。床下から特段の汚染発生は見られず、本調査が意図した機械換気による床下から室内への移流(吸い出し)も確認できない。既に枯れているか、薬剤が変更されている可能性が高い。他に、同じくNo.2 寝室にp-ジクロロベンゼン、トルエン、キシレンが検出されているが、前者は防虫剤、後者は化粧品或いは家具等からの放散の可能性がある。また、No.4 床下にトルエンは、外気濃度と同レベルで、外気侵入が疑われる。

C. 2 応急仮設住宅の室内空気環境調査 分析結果を表4に示す。

表3 床下空気環境測定結果 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

	No. 1				No. 2				No. 3				No. 4			
	居間	玄関	床下	外気	居間	寝室	床下	外気	居間	書斎	床下	外気	居間	寝室	床下	外気
ホルムアルデヒド	<5	5	<5	<5	10	55	<5	<5	10	7	<5	<5	11	8	<5	<5
アセトアルデヒド	25	29	<5	<5	38	73	<5	<5	19	13	23	<5	10	7	<5	<5
トルエン	<10	<10	<10	<10	10	66	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	13	13
キシレン	<10	<10	<10	<10	<10	26	<10	<10	<10	<10	<10	<10	12	<10	<10	<10
エチルベンゼン	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	14	<10	<10	<10
スチレン	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	11	<10	<10	<10
p-ジクロロベンゼン	<10	<10	<10	<10	<10	11	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10
テトラデカン	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10
フタル酸ジ-n-ブチル	全て、1.0の検出限界未満				全て、1.0の検出限界未満				全て、1.0の検出限界未満				全て、1.0の検出限界未満			
フタル酸ジ-2-エチルヘキシル	全て、0.01の検出限界未満				全て、0.01の検出限界未満				全て、0.01の検出限界未満				全て、0.01の検出限界未満			
ダイアジノン	全て、0.01の検出限界未満				全て、0.01の検出限界未満				全て、0.01の検出限界未満				全て、0.01の検出限界未満			
フェノブカルブ	全て、0.01の検出限界未満				全て、0.01の検出限界未満				全て、0.01の検出限界未満				全て、0.01の検出限界未満			
クロルピリホス	全て、0.01の検出限界未満				全て、0.01の検出限界未満				全て、0.01の検出限界未満				全て、0.01の検出限界未満			

一部のアセトアルデヒド及び全てのTVOCが、指針値或いは暫定目標値を超えている一方、他の指針値物質は比較的低い濃度水準にある。以後の調査で、近隣の仮設住宅ではテルペン類や芳香族・脂肪族炭化水素類(ミネラルスピリット)が高い例が示されており、本調査対象でも木材起因の物質が多く表れたものと考えられる。なお、床はフローリングにじゅうたんが敷設されている仕様である。(写真1, 2参照)

表4 未入居仮設住宅での測定結果 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

	No.1 居間	No.2 居間	外気
ホルムアルデヒド	59.7	86.1	4.8
アセトアルデヒド	14.8	23.1	11.4
トルエン	8.4	28.9	9.6
エチルベンゼン	2.0	n.d.	n.d.
キシレン	3.2	8.8	n.d.
スチレン	19.8	31.6	n.d.
p-ジクロロベンゼン	n.d.	64.5	n.d.
テトラデカン	n.d.	161.0	n.d.
TVOC	2553.3	3566.9	56.2
α -ピネン	26.9	51.4	14.0
α -リモネン	n.d.	n.d.	n.d.
2-エチル-1-ヘキサノール	104.7	125.2	n.d.

D. 考察

D. 1 床下環境汚染実態の調査試行

床下空間の化学物質濃度は何れも検出限界未満と、想定していた以上に低く、かえって外気由来物質の濃度が検出される結果となった。平成15年当時に国土交通省総合技術開発プロジェクト「シックハウス対策技術の開発」の調査で散見された床下環境の汚染状況(注1)を見出すことはできず、本調査では指針値物質による健康影響について問題を発掘するに至らなかった。その原因としては「防蟻剤の使用法の改善、化学物質の変更などによる(今回測定した薬剤の)使用量減少」或いは「床下構造・換気設備が適切に機能して床下に滞留していない」などの理由が考えられる。

目の細かい金属メッシュを用いるなど、防蟻剤に頼らない建築的対策も使われ始めており、薬剤成分とその散布方法、放散性状等を把握して適切な採取評価の方法を工夫する必要がある。

(注1)

「住宅の室内空気汚染実態の解明に関する研究 15年度、日本建築センター」において全国19軒で指針値物質3種の採取・分析を行ったところ、5軒の床下からクロルピリホスが、1軒からダイアジノンが、2軒からフェノバルブが検出された。その他、7軒の室内では畳等に由来するクロルピリホスが検出された。

D. 2 応急仮設住宅の室内空気環境調査

化学物質による室内空気汚染は、TVOCを除けば厚生労働省の指針値に比して十分に低く、養生期間の確保が難しい供給状況の中ではほぼ満足できる水準にあることが確認できた。一方、TVOC値は暫定目標である400をはるかに超え、合板など木質材の多用、養生不足などによる影響がうかがわれる。

E. 結論

防蟻剤など潜在的な化学物質汚染源を探る試行的調査と、緊急に建設された応急仮設住宅の概況を把握するための調査を実施した。

防蟻剤に関しては、本調査ではその存在を確認できなかったが、全国的に必要性が低くなっていることから、地域性や物質種の変化などを考慮して引き続き検討が必要とされる。

一方、応急仮設住宅については、比較的早期に供給されたユニット住宅2軒の汚染状況を明らかにしたが、緊急な対応を要する特段の問題は発見されなかった。なお、工法や施工条件も多様なことを考慮し、引き続きの調査と検討は欠かせない。

F. 健康危険情報 なし

G. 研究発表

1. 論文発表 なし
2. 学会発表 なし

H. 知的財産権の出願・登録状況 なし

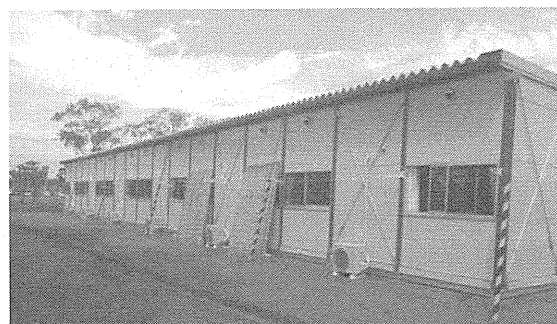


写真1 実測対象の応急仮設住宅外観

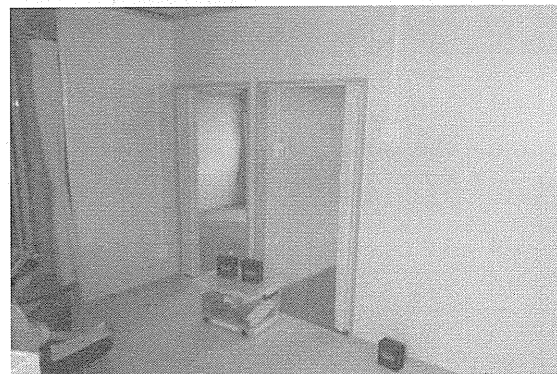


写真2 実測対象の応急仮設住宅室内

III. 研究成果の刊行に関する一覧表等

III. 研究成果の刊行に関する一覧表

書籍

著者氏名	論文タイトル名	書籍全体の編集者名	書籍名	出版社名	出版地	出版年	ページ
Kunugita N, Arashidani K, Kato T.	Investigation of air pollution in large public buildings in Japan and of employees' personal exposure levels.	Sabah A. Abdul-Wahab Al-Sulaiman	Sick Building Syndrome, in Public Buildings and Workplaces	Springer-Verlag	Berlin	2011	269-287

雑誌

発表者氏名	論文タイトル名	発表誌名	巻号	ページ	出版年
Yamada, T.; Uchiyama, S.; Inaba, Y.; Kunugita, N.; Nakagome, N.; Seto, H.	A diffusive sampling device for measurement of ammonia in air.	Atmospheric Environment			in press
Uchiyama, S.; Inaba, Y.; Kunugita, N.	Ozone removal in the collection of carbonyl compounds in air.	Journal of Chromatography A	1229	293-297	2012
Uchiyama, S.; Inaba, Y.; Kunugita, N.	A diffusive sampling device for simultaneous determination of ozone and carbonyls.	Analytica Chimica Acta	691	119-124	2011
太田和司; 内山茂久; 稲葉洋平; 中込秀樹; 樺田尚樹	ハイドロキノンと2,4-ジニトロフェニルヒドラジンを含浸させた二連シリカカートリッジを用いる電子タバコから発生するカルボニル化合物の分析	分析化学	60(10)	791-797	2011
Fujimori S, Hiura M, Cui XY, Lu X, Kato T.	Factors in genetic susceptibility in a chemical sensitive population using QEESI.	Environ Health Prev Med.			in internet

以下関連論文別刷り

[原 著]

冬季における居住環境のガス状汚染物質濃度

山田 智美¹, 太田 真由², 内山 茂久^{1*}, 稲葉 洋平¹, 後藤 純雄², 櫻田 尚樹¹¹国立保健医療科学院 生活環境部²麻布大学 生命・環境科学部

要 旨： 居住環境には多くのガス状有害物質が存在している。これら有害物質の評価および低減化を行うためには、正確なモニタリングが不可欠である。本研究では、ボランティア60戸において拡散サンプラーを用いて、カルボニル化合物、オゾン、酸性ガス、塩基性ガスを測定し、冬季の屋内、屋外における汚染の実態を把握した。さらに、物質間の関係、二次生成機構、発生源などについても検討を行った。その結果、カルボニル化合物および二酸化窒素濃度は屋内が、オゾン濃度は屋外が高いことが明らかになった。また、二酸化窒素濃度は、全体の約43%の住宅で環境基準値を上回る汚染が明らかにされ、主に汚染源は燃焼系ストーブにあることが推測された。さらに、屋内のホルムアルデヒド濃度とギ酸濃度の間に正の相関が、ホルムアルデヒド濃度とオゾン濃度の間に負の相関関係が認められたことから、ホルムアルデヒドがオゾンにより酸化され、ギ酸が生成することが推測された。

キーワード： 室内汚染, 拡散サンプラー, オゾン, 二次生成。

(2010年5月12日 受付, 2010年7月26日 受理)

はじめに

近年、環境や社会の変化に伴い、省エネルギー・騒音対策による高气密性・高断熱化住宅の増加および自然換気回数の減少、オゾンや揮発性有機化合物(VOC)を発生させる家庭用品の増加、都市化に伴う通風の阻害など、室内環境の変化が進み、室内にガス状有害物質が残留しやすくなっている。さらに、都市化・情報化により建築物内で過ごす時間が増

加しているため、ガス状有害物質の人体への影響が懸念されている。これらの有害化学物質の汚染に対して、予防的な対応の必要性が指摘され、また、人体への健康影響や発がんリスクを評価する上でも、ガス状有害化学物質を正確に同定、定量し、汚染の実態を把握することは極めて重要である。

屋内環境に存在する化学物質は、建材や施工剤から発生するテルペン類、ホルムアルデヒド、トルエン、キシレン(一次発生物質)およ

*対応著者：内山茂久 国立保健医療科学院生活環境部 〒351-0197 埼玉県和光市南2-3-6
TEL: 048-458-6262 FAX: 048-458-6270 E-mail: uchiyama@niph.go.jp

びこれらの物質がオゾンなどにより酸化された二次生成物質が存在すると考えられる。二次生成物質については、その生成機構、生成物質、人体影響など不明な点が多く、これらを解明することは重要である。環境大気中では、オゾンとオレフィン類が反応してアルデヒド類、カルボン酸類を生成する二次生成機構が知られ、環境省が定期的にこれらの物質のモニタリングを行っている[1, 2]。室内の二次生成機構を解明するには、室内空気中のオゾンの測定が不可欠であるが、その測定報告は少なく、二次生成関連物質(オゾン, アルデヒド類, カルボン酸類)の同時測定や二次生成機構に関する報告も極めて少ない。

環境大気中の酸性ガス(二酸化窒素, 二酸化硫黄, 塩化水素)および塩基性ガス(アンモニア, トリメチルアミン)は酸性雨の原因物質でもあることから、モニタリングは重要である。室内環境においても、これらの物質は刺激性物質, 悪臭物質として重要である。特に、近年老人ホームや介護施設などで悪臭問題が発生し社会問題となっている。そのため、悪臭物質を含むガス状有害物質を簡便に、かつ、正確に測定することは必要であり、人体への健康影響や快適性を評価する上で極めて重要である。

冬季は燃焼系暖房器具の使用により、汚染物質の発生が懸念されるばかりでなく、窓を閉め切ることが多く、汚染物質が残留しやすい。従って、この期間の測定は重要である。本研究では、カルボニル化合物測定用拡散サンプラーDSD-DNPH[3, 4]、オゾン測定用拡散サンプラーDSD-OZONE、酸性ガス測定用拡散サンプラーDSD-TEA、塩基性ガス測定用拡散サンプラーDSD-NH₃を用いて、60戸の住宅で、冬季の屋内、屋外のアルデヒド類、カルボン酸、オゾン、酸性ガス、塩基性ガスを同時測定することにより、汚染の実態、発生源、二次生成の可能性について検討を行った。

方法と対象

1. 試薬と装置

アセトニトリル, メタンスルホン酸, リン酸, *trans*-1,2-ビス(2-ピリジル)エチレン(BPE), 3-メチル-2-ベンゾチアゾリノンヒドラゾン(MBTH), 2,4-ジニトロフェニルヒドラジン(DNPH)はシグマアルドリッチ製(特級)を使用した。シリカ(60/80 mesh, 120 Å)はAGCエスアイテック製を使用した。高速液体クロマトグラフ(HPLC)は島津製作所製プロミネンスLC-20を、イオンクロマトグラフ(IC)はダイオネクス社製DX-120を、紫外可視分光高度計は島津製作所製UV-mini-1240を使用した。

2. 拡散サンプラー

Diffusive sampling device(DSD)は拡散浸透媒体であるDiffusion filter, 分析時に抽出容器になるPP Reservoir, 反応吸収剤試薬を含浸させたシリカゲルから構成される[3, 4]。DSD-samplerの構造と、測定手順の概要をFig. 1に示す。大きさは直径1.2 cm, 全長9 cmであり、Diffusion filterの吸収剤が接触する有効面積は3.93 cm², 厚さは1 mmである。反応試薬含浸シリカゲルをDiffusion filterよりPP Reservoirへ移動させてから抽出操作を行う。捕集剤の種類を変えることにより各種の気体成分を分析することが可能である。

1) カルボニル化合物測定用拡散サンプラー DSD-DNPH[3, 4]の作製

原理: DNPHはカルボニル炭素に求核付加し安定なDNPH誘導体を生成する[5]。この誘導体をHPLCで分析しカルボニル化合物を定性, 定量する。また、捕集後のDSD-DNPHを80°Cで5時間加熱することにより、同時に吸着したギ酸, 酢酸などのカルボン酸とDNPHが反応し、ヒドラジド誘導体を生成するので、アルデヒド, ケトン, カルボン酸の同時分析が可能である[6]。

作製方法: シリカゲル100 gを水, メタノール,

アセトニトリルでよく洗浄した後、アセトニトリル50 ml, リン酸 1 ml, 2,4-ジニトロフェニルヒドラジン二塩酸塩0.5 gの混合溶液を添加した。窒素ガス雰囲気中でロータリーエバポレーター(40°C)を用いて減圧乾固させてから密封容器に保存した。このDNPH-silica 250 mgをPP Reservoirに充填し、Diffusion filterを取り付け、Shelter tube (Fig. 1)に入れてからアルミ製保存袋に入れ密閉した。

分析方法:DSD-DNPHをアルミ製保存袋から取り出し、4, 5回振った後、拡散フィルター側を上にしてシェルターを取り外した。DSD-DNPHのキャップ側を実験台などでタッピングした後、拡散フィルターを取り外し、アセトニトリルを満した10mlの注射筒を取り付けた。次に、2~5 ml/minの流速で溶出し、5 ml定容した後、HPLCで分析した。DNPH誘導体の異性化[7-9]を考慮し、これらの標準溶液にリン酸を0.1%添加して異性体比を一定にした後、分析を行った。ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、アセトン、アクロレイン、プロパナール、ブタナール、クロトンアルデヒド、ベンズアルデヒド、*i*-ペンタナール、ペンタナール、*o*-トルアルデヒド、*p*-トルアルデヒド、ヘキサナール、2,5-ジメチルベンズアルデヒド、ヘプタナール、オクタナール、ノナナール、デカナール、*o*-フタルアルデヒド[10]、ギ酸、酢酸の計21成分をHPLCで定量した。

2) オゾン測定用拡散サンプラーDSD-OZONE

原理: 大気中のオゾンは捕集剤の*trans*-1,2-ビス(2-ピリジル)エチレン(BPE)と反応し、オゾニドを生成する。このオゾニドは加水分解されてピリジン-2-アルデヒドを生成する[11, 12]。これを3-メチル-2-ベンゾチアゾリノンヒドラゾン(MBTH)で誘導体化し、比色分析することにより定量した。

作製方法: シリカゲル100 gを純水でよく洗浄した後、BPEを1g添加した。50°Cでロータリーエバポレーターを用いて減圧乾固させ

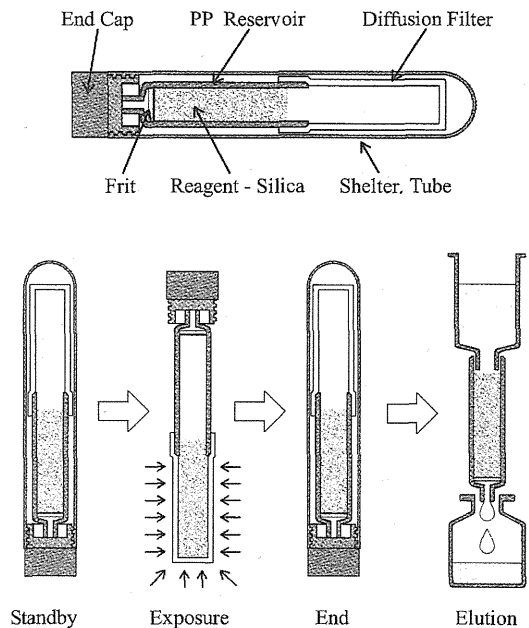


Fig 1. Measuring air sample using the DSD-sampler. The collection and the elution steps are conducted by transferring the absorbent to the diffusion filter and PP-reservoir, respectively.

てから、密封容器に保存した。このBPE-silica 250 mgをPP Reservoirに充填し、Diffusion filterを取り付け、Shelter tubeに入れてからアルミ製保存袋に入れ密閉した。

分析方法:DSD-OZONEをアルミ製保存袋から取り出し、DSD-DNPHと同じ操作で溶出を行った。溶出液には、リン酸を0.2%添加した5%の3-メチル-2-ベンゾチアゾリノンヒドラゾン(MBTH)溶液を用いて、5 mlに定容した。20分間放置してから、溶出液を440 nmの波長で比色分析した。

3) 酸性ガス測定用拡散サンプラーDSD-TEA

原理: 大気中の二酸化窒素、二酸化硫黄、塩化水素などの酸性ガスはトリエタノールアミンと反応し、対応する陰イオンを生成する。この各種イオンをICで分析することにより、酸性ガスを定性、定量した。

作製方法: シリカゲル100 gを純水でよく洗

浄した後, トリエタノールアミンを10 ml添加した, 50°Cでロータリーエバポレーターを用いて減圧乾固させてから, 密封容器に保存した. このTEA-silica 250 mgをPP Reservoirに充填し, Diffusion filterを取り付け, Shelter tubeに入れてからアルミ製保存袋に入れ密閉した.

分析方法:DSD-TEAをアルミ製保存袋から取り出し, DSD-DNPHと同じ操作で溶出を行った. 溶出液には, 純水を用いて5 mlに定容した後, ICを用いて定量した.

4) 塩基性ガス測定用拡散サンプラー-DSD-NH₃

原理:大気中のアンモニアやトリメチルアミンなどの塩基性ガスはリン酸と反応して, 対応する陽イオンを生成する. この陽イオンをICで分析することにより, アンモニアやトリメチルアミンを定性, 定量した.

作製方法:シリカゲル100 gを純水でよく洗浄した後, リン酸を5 ml添加した. 50°Cでロータリーエバポレーターを用いて減圧乾固させてから, 密封容器に保存した. このリン酸-silica 250 mgをPP Reservoirに充填し, Diffusion filterを取り付け, Shelter tubeに入れてからアルミ製保存袋に入れ密閉した.

分析方法:DSD-NH₃をアルミ製保存袋から取り出し, DSD-DNPHと同じ操作で溶出を行った. 溶出液には純水を用いて5 mlに定容した後, ICを用いて定量した.

3. 各種拡散サンプラーを使用した居住環境濃度調査

麻布大学の学生, 国立保健医療科学院の職員および研修生からボランティアを募り, 60人の同意を得て調査を行った. なお, 調査は国立保健医療科学院研究倫理審査委員会において審査承認(NIPH-IBRA#09018)を受けてから行った. 調査期間は平成21年12月から平成22年1月にかけて実施し, DSD-DNPH, DSD-OZONE, DSD-TEA, DSD-NH₃の4種類の拡散サンプラーを屋内, 屋外に24時間設置してサンプリングを行った. 屋内の測定は居

間の中心付近で, 屋外はベランダまたは建物に隣接した場所で行った. その際, 各化学物質濃度の実態を把握するため, アンケートを行った. アンケートでは, 住居の構造, 測定部屋の種類, 築年数や換気, 空気清浄機, 消臭剤・芳香剤, ストーブなどの燃焼器具の使用状況および使用時間について調査した.

結果と考察

平成21年12月から平成22年1月にかけて60戸の住宅の屋内・屋外でカルボニル化合物, カルボン酸, オゾン, 酸性ガス, 塩基性ガス濃度を測定した. 測定期間はすべて24時間である. 調査した60戸の住宅のうち一戸建ては32戸, 集合住宅は28戸であり, 木造住宅が31戸, 鉄筋住宅が28戸(未回答1戸)であった. また, 築年数が10年以上の住宅が36戸, 10年未満が19戸(未回答5戸)であった. 測定時における燃焼系ストーブの使用状況は, 使用18戸, 未使用42戸, 空気清浄機の使用状況は, 使用14戸, 未使用46戸, 燃焼系調理器具の使用状況は, 使用26戸, 未使用33戸(未回答1戸)であった. 調査した60戸の住宅における屋内および屋外の化学物質の濃度およびI/O比(屋内平均濃度/屋外平均濃度)をTable 1に示す. また, 主な汚染物質(ホルムアルデヒド, アセトアルデヒド, ノナナール, ギ酸, 酢酸, 塩化水素, 二酸化窒素, アンモニア, オゾン)について濃度分布をFig. 2に示す. 全体として, アルデヒド類, 二酸化窒素, アンモニアは屋内濃度が高く, オゾンは屋外濃度が高い傾向が認められた.

カルボニル化合物:国際がん研究機関(IARC)はホルムアルデヒド, アセトアルデヒドの発がん性に関して, それぞれ, グループ1, 2Bに指定している. 特に, ホルムアルデヒドは, 2004年にグループ2Aからグループ1に引き上げられた重要な物質である[13]. また, 厚生労働省は室内のホルムアルデヒド, アセトアルデヒド濃度に関して, それぞれ100 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 48 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ の指針値を設けている. ホルムアルデヒド濃

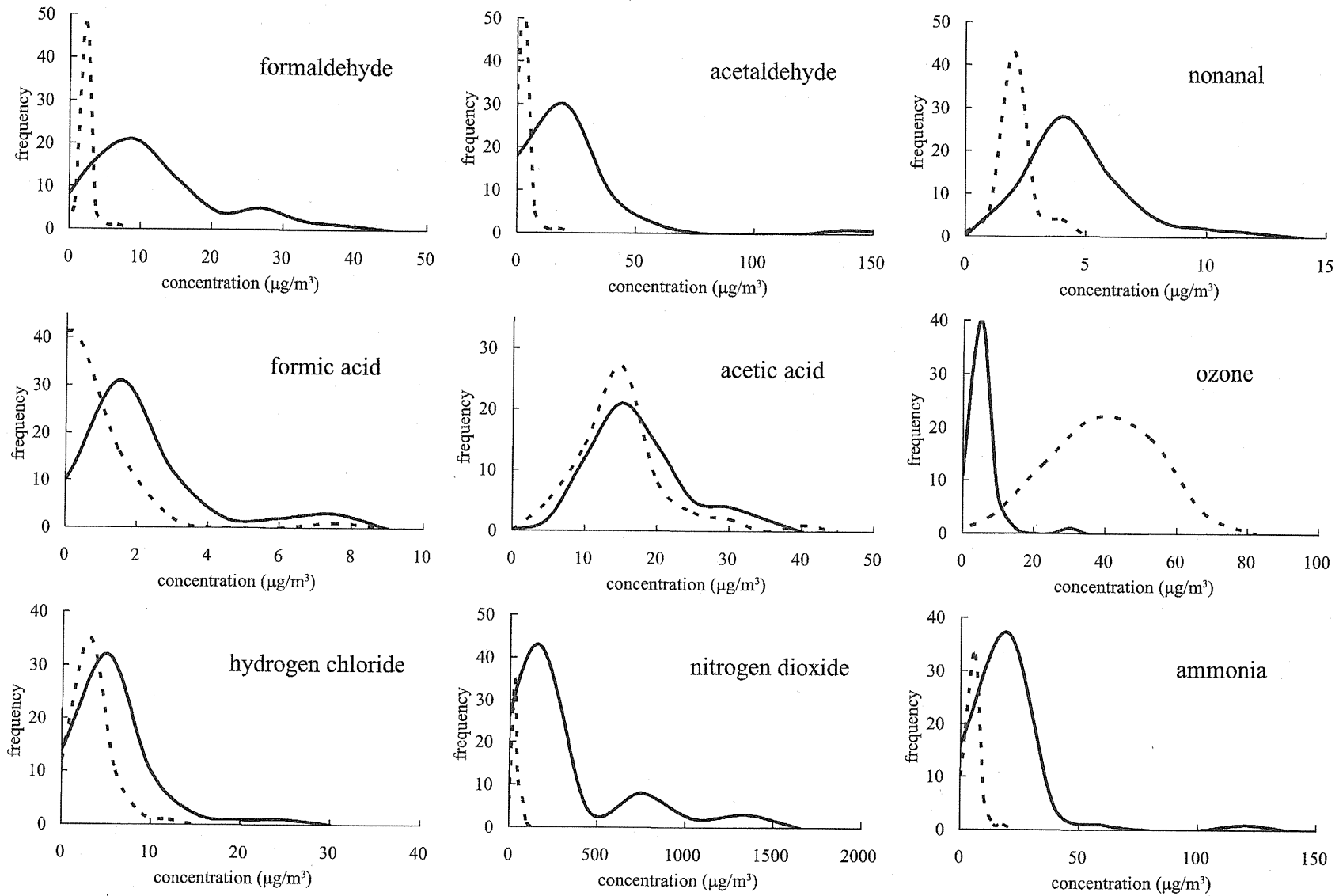


Fig 2. Concentration distributions of representative compounds measured in indoor and outdoor air. Formaldehyde, acetaldehyde, nonanal, formic acid and acetic acid were measured with DSD-DNPH. Ozone was measured with DSD-OZONE. Hydrogen chloride and nitrogen dioxide were measured with DSD-TEA. Ammonia was measured with DSD-NH₃. - - - - : Indoor air, — : Outdoor air.

Table 1. Concentrations of carboxylic acid, carbonyl compounds, ozone, acid gases and basic gases in indoor and outdoor air in 60 houses

compounds	mean		geometric mean		median		max.		min.		I/O
	I	O	I	O	I	O	I	O	I	O	
Formic acid	2.2	0.7	n.a.	n.a.	1.8	0.0	8.1	7.7	0.0	0.0	3.0
Acetic acid	17	15	16	14	16	14	34	38	6.2	5.2	1.1
Formaldehyde	12	2.4	8.7	2.3	9.4	2.3	38	6.2	0.6	1.0	5.0
Acetaldehyde	12	3.8	16	3.4	17	3.3	150	17	1.7	1.4	3.2
Acetone	45	7.1	20	6.5	16	6.9	1000	17	3.9	2.8	6.3
Acrolein	0.0	0.1	n.a.	n.a.	0.0	0.0	0.6	6.8	0.0	0.0	n.a.
Propanal	12	0.9	n.a.	n.a.	1.5	0.9	5.3	2.2	0.0	0.0	14
Butanal	1.8	1.4	1.6	1.1	1.6	1.2	5.6	7.1	0.4	0.3	1.3
Crotonaldehyde	1.4	1.0	n.a.	n.a.	1.1	0.6	3.9	3.8	0.0	0.0	1.5
Benzaldehyde	2.4	1.2	1.9	n.a.	1.7	0.9	16	5.0	0.7	0.0	2.1
<i>i</i> -Pentanal	0.5	0.3	n.a.	n.a.	0.0	0.0	3.8	4.3	0.0	0.0	1.5
Pentanal	1.1	0.8	n.a.	n.a.	1.0	0.8	3.3	2.5	0.0	0.0	1.4
<i>o</i> -Tolualdehyde	0.1	0.0	n.a.	n.a.	0.0	0.0	4.2	0.0	0.0	0.0	n.a.
<i>p</i> -Tolualdehyde	0.6	0.1	n.a.	n.a.	0.0	0.0	14	1.3	0.0	0.0	11
Hexanal	3.1	0.8	n.a.	n.a.	2.9	0.9	10	1.6	0.0	0.0	3.7
2,5-DMBA	1.6	1.4	n.a.	n.a.	1.5	1.1	5.9	5.1	0.0	0.0	1.1
Heptanal	1.6	0.1	n.a.	n.a.	1.2	0.0	8.0	1.7	0.0	0.0	19
OPA	0.9	1.1	n.a.	n.a.	0.0	0.0	20	34	0.0	0.0	0.9
Octanal	1.7	0.7	n.a.	n.a.	1.5	0.9	6.4	2.2	0.0	0.0	2.3
Nonanal	4.7	2.1	4.3	n.a.	4.4	2.0	12	4.1	1.7	0.0	2.3
Decanal	1.4	0.0	n.a.	n.a.	0.0	0.0	7.2	0.0	0.0	0.0	n.a.
Ozone	5.2	39	4.2	35	4.1	39	31	70	1.2	1.8	0.1
Hydrogen chloride	5.6	3.3	4.3	n.a.	4.2	2.9	24	11	0.7	0.0	1.7
Nitrogen dioxide	280	34	100	29	76	31	1400	91	5.6	3.6	8.2
Sulfur dioxide	1.0	2.5	n.a.	n.a.	0.0	0.0	16	25	0.0	0.0	0.4
Ammonia	31	5.5	16	5.0	16	4.7	770	19	2.8	1.3	5.6

Concentration units are in $\mu\text{g}/\text{m}^3$, I: indoor air, O: outdoor air, n.a.: not available

度の屋内平均値は $12 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 最大値は $38 \mu\text{g}/\text{m}^3$ であり, 指針値を超えた住宅は存在しなかった. また, アセトアルデヒド濃度の屋内平均値は $12 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 最大値は $150 \mu\text{g}/\text{m}^3$ を示し, 指針値 $48 \mu\text{g}/\text{m}^3$ を超えた住宅は4戸存在したが, そのうち2戸の住宅では測定期間中に飲酒を行っていたため, 飲酒による発生の可能性も考えられた. ホルムアルデヒドおよびアセトアルデヒド濃度は共通の5戸を除いて屋内の方が屋外より高かった. また, 屋内におけるホルムアルデヒドおよびアセトアルデヒド濃度の間に正の相関($r=0.400$, $n=60$, $P<0.01$)が認められたことから, 建材や木材家具など

同一の発生源が推測される. ホルムアルデヒドは, 集合住宅($15 \pm 9.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $n=28$)の方が, 一戸建て住宅($8.9 \pm 7.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $n=32$)より濃度が高く, 平均値に差が認められた($P<0.01$). しかし, アセトアルデヒド濃度に差は認められなかった. その他, ホルムアルデヒドに関しては, 住居構造が鉄筋($16 \pm 8.9 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $n=28$)の方が, 木造($8.6 \pm 7.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $n=31$)より高く, 平均濃度に差が認められた($P<0.01$). また, 測定場所が洋室($13 \pm 8.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $n=48$)か和室($7.0 \pm 6.9 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $n=11$)かでも有意差($P<0.05$)が認められた. アセトアルデヒドに関しては, 測定場所が洋室($24 \pm 23 \mu\text{g}/\text{m}^3$, n

=48) か和室 ($12 \pm 7.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $n=11$) かでのみ有意差が認められ、住宅の種類、構造による濃度平均値の差は認められなかった。この他、ノナール濃度の屋内の平均値は $4.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、最大値は $12 \mu\text{g}/\text{m}^3$ であり、暫定指針値 $41 \mu\text{g}/\text{m}^3$ を超えた住宅は無かった。

オゾン: オゾン濃度の屋内の平均値は $5.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、最大値は $31 \mu\text{g}/\text{m}^3$ であり、屋外の平均値は $39 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、最大値は $70 \mu\text{g}/\text{m}^3$ を示し、屋内の方が極めて濃度が低かった。オゾンは反応性が高いために、換気などにより外気から流入したオゾンが、屋内の化学物質と反応して減少していることが推測される。換気時間とオゾン間に、弱い負の相関関係 ($r=0.273$, $P<0.01$, $n=59$) が得られたことから外気からの流入が推測される。

酸性ガス: 二酸化窒素の屋内の平均値は $280 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、最大値は $1400 \mu\text{g}/\text{m}^3$ であった。二酸化窒素については、環境基準値および学校保健法において、 60 ppb ($110 \mu\text{g}/\text{m}^3$) という基準値が設けられているが、全体の約43% (26戸) の住宅で基準値を上回る汚染が明らかになった。石油、ガスストーブの使用 ($650 \pm 440 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $n=18$)、未使用 ($120 \pm 190 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $n=42$) において平均濃度に差が認められた ($P<0.001$) ため、屋内の汚染源は主に石油、ガスストーブにあることが示唆された。二酸化硫黄の屋内の最大値は $16 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、屋外の最大値は $25 \mu\text{g}/\text{m}^3$ を示した。しかし、二酸化硫黄が検出されたのは屋内で4戸、屋外で13戸であり、ほとんどの住宅で検出されなかった。また、環境基準値である日平均値 40 ppb ($100 \mu\text{g}/\text{m}^3$) を超えた住宅は屋内・屋外ともに存在しなかった。塩化水素の屋内の平均値は $5.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、最大値は $24 \mu\text{g}/\text{m}^3$ を示し、屋外の平均値は $3.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、最大値は $11 \mu\text{g}/\text{m}^3$ を示した。塩化水素に関しては環境基準値が設けられておらず、環境庁大気保全局長通知において 20 ppb ($30 \mu\text{g}/\text{m}^3$) という目標環境濃度を設けているが、今回の調査では屋内・屋外ともに目標環境濃度を超えた住宅は存在しなかった。

塩基性ガス: 塩基性ガスとしてアンモニアのみ検出されたが、アンモニアの屋内の平均値は $31 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、最大値は $770 \mu\text{g}/\text{m}^3$ を示した。ほとんどの住宅 (97%) で、屋内濃度が屋外より高かった。また、ペットを飼育している住宅で高濃度になる傾向が認められた。特に、1戸の住宅で特定悪臭物質の規制基準値 (1000 ppb) を超える $770 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (1100 ppb) の高濃度を示した住宅があったが、この住宅では室内に犬を多数飼育していた。

化学物質間の相関関係: 屋内のホルムアルデヒド濃度とギ酸濃度の間に弱い正の相関 ($r=0.272$, $n=60$, $P<0.05$) が、ホルムアルデヒド濃度とオゾン濃度の間に弱い負の相関関係 ($r=-0.338$, $n=60$, $P<0.01$) が認められたことから、一部ではあるがホルムアルデヒドがオゾンにより酸化され、ギ酸を生成することが推測される (Fig. 3, 4)。屋外の測定結果においては、ホルムアルデヒド濃度とギ酸濃度の間に正の相関 ($r=0.622$, $n=29$, $P<0.01$) が、ホルムアルデヒド濃度とオゾン濃度の間に負の相関関係 ($r=-0.416$, $n=60$, $P<0.01$) が認められたことから、ホルムアルデヒドがオゾンにより酸化され、ギ酸が生成することが推測される (Fig. 5, 6)。

このように、ホルムアルデヒド、オゾン、ギ酸濃度の関係は、屋内および屋外で類似した傾向が認められた。しかし、屋外環境では、オゾン濃度の方が、ホルムアルデヒドを含むアルデヒド類の濃度より圧倒的に高かった。一方、屋内においては、オゾン濃度よりホルムアルデヒドを含むアルデヒド類の濃度の方が高かった。オゾンがアルデヒド類を酸化すると仮定すれば、オゾン濃度が高い方がカルボン酸の生成量が多いはずである。そのため、Fig. 4, 6に示すように、屋外は屋内よりも多くのオゾンが存在し、かつ、アルデヒド類が少ないため、屋内よりもホルムアルデヒドはオゾンにより酸化されやすいことが推測される。

屋外において、二酸化窒素濃度とオゾン濃度の間に負の相関 ($r=-0.614$, $n=60$, $P<0.01$) が

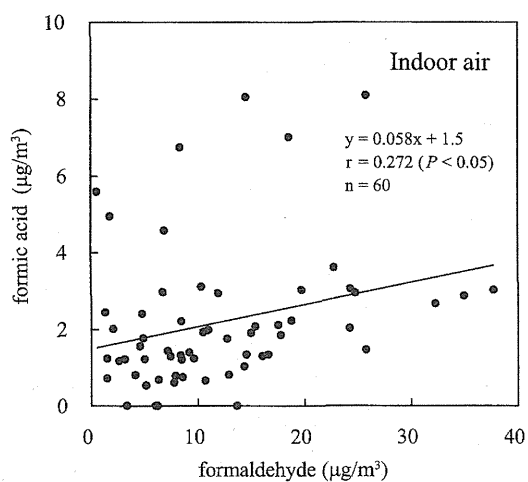


Fig 3. Relationship between formaldehyde and formic acid in indoor air.

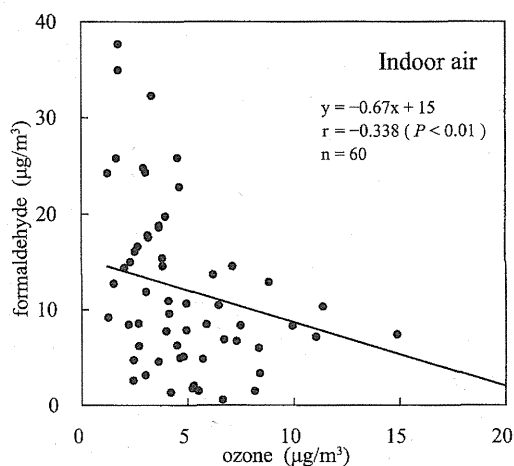


Fig 4. Relationship between ozone and formaldehyde in indoor air.

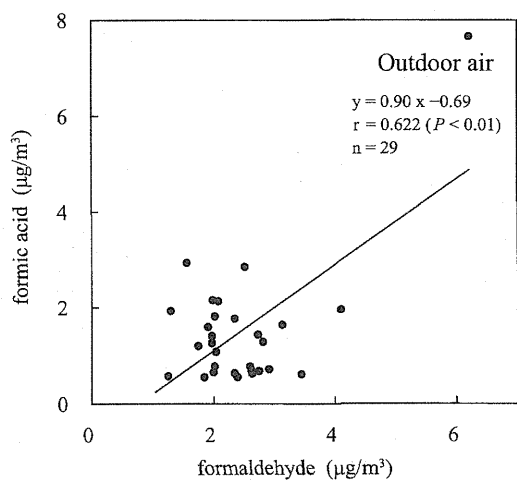


Fig 5. Relationship between formaldehyde and formic acid in outdoor air.

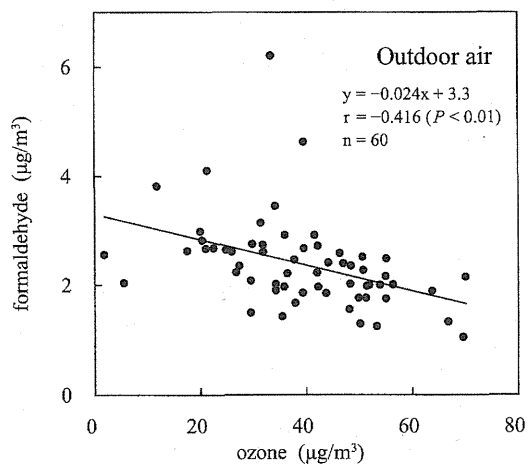


Fig 6. Relationship between ozone and formaldehyde in outdoor air.

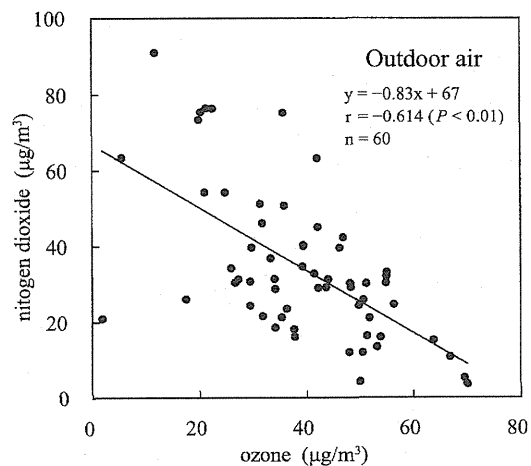
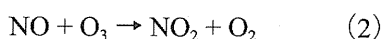
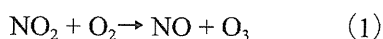


Fig 7. Relationship between ozone and nitrogen dioxide in outdoor air.

認められた(Fig. 7). 屋外の二酸化窒素は、太陽光を受けて、酸素と反応しオゾンを生産する(式(1)). 同時に、オゾンは一酸化窒素と反応して二酸化窒素を生産する(式(2)). 今回の調査では負の相関を示したことから、式(2)の反応も一部あるが、大部分は式(1)の反応が起きていると考えられ、Fig. 7のオゾンと二酸化窒素の関係が得られたことが推測される。



この他空気清浄機、コピー機、テレビ、消臭剤、芳香剤などの使用によりオゾンの発生や二次生成が予測されたが、今回の調査ではこれらの使用状況および使用時間と化学物質間関係は認められなかった。

結 論

平成21年12月から平成22年1月にかけて、アルデヒド類、オゾン、酸性ガス、塩基性ガスの測定を行った。測定は4種類の拡散サンプラーDSD-DNPH, DSD-OZONE, DSD-TEA, DSD-NH₃を用いて行った。

室内のホルムアルデヒドやアセトアルデヒドは、他のアルデヒド類に比較して濃度が高い傾向にあることが明らかになった。厚生労働省指針値の設けられているホルムアルデヒドおよび暫定指針値が設けられているノナールに関しては、指針値を超えた住宅はなかったが、アセトアルデヒドは4戸の住宅で指針値を超えていた。

オゾン濃度は屋外より屋内の方が低かった。この理由として、外気で生成したオゾンが室内に移入したと考えられた。オゾンは反

応性が高いことから、屋内の他の有機化学物質と反応して二次生成物を生じる可能性がある。健康影響評価の観点から、二次生成物質および関連物質の同定や定量、生成機構について、さらに検討する必要がある。

二酸化窒素については、全体の約43%(26戸)の住宅で基準値を上回った。石油ストーブの使用状況において平均濃度に差が認められたため、二酸化窒素の汚染源は主に石油、ガスストーブにあることが示唆された。冬季は換気が不十分になりがちなこと、十分な換気を行うことや、低減化方法の周知が必要である。

アンモニアは室内にペットを飼育している住宅で高濃度になる傾向が観測され、ペットからの発生が示唆された。現在、ペット由来の悪臭を原因とする近隣問題などが発生し、社会問題となっている。嗅覚は、五感の中でも特に個人差が大きく、感受性が異なることから、ペットを飼育する際は、臭気管理をする必要がある。

今回測定した化学物質の相互の関係から、屋内、屋外にかかわらず、ホルムアルデヒドはオゾンにより酸化され、ギ酸を生成することが推測された。

謝 辞

この研究の一部は、科研費[基盤研究(C)課題番号22300255]の助成を受けたものである。本研究にご協力いただきました麻布大学の学生、国立保健医療科学院の研修生、および生活環境部の皆様に感謝いたします。

引 用 文 献

1. 環境省 水・大気環境局 大気環境課 (2010): 有害大気汚染物質モニタリング調査結果, 環境省, 東京 <http://www.env.go.jp/air/osen/monitoring/index.html>

2. 環境省 水・大気環境局 大気環境課 (2010): 環境省大気汚染物質広域監視システム, 環境省, 東京 <http://soramame.taiki.go.jp/>
3. Uchiyama S & Hasegawa S (1999): A reactive and sensitive diffusion sampler for the determination of aldehydes and ketones in ambient air. *Atmos Environ* 33: 1999-2005
4. Uchiyama S, Aoyagi S & Ando M (2004): Evaluation of a diffusive sampler for measurement of carbonyl compounds in air. *Atmos Environ* 38: 6319-6326
5. Allen CFH (1930): The identification of carbonyl compounds by use of 2,4-dinitrophenylhydrazine. *J Am Chem Soc* 52: 2955-2959
6. Uchiyama S, Matsushima E, Aoyagi S & Ando M (2004): Simultaneous determination of C1-C4 carboxylic acids and aldehydes using 2,4-dinitrophenylhydrazine-impregnated silica gel and high-performance liquid chromatography. *Anal Chem* 76: 5849-5854
7. Uchiyama S, Ando M & Aoyagi S (2003): Isomerization of aldehyde-2,4-dinitrophenyl-hydrazone derivatives and validation of high-performance liquid chromatographic analysis. *J Chromatogr A* 996(1-2): 95-102
8. Uchiyama S, Matsushima E, Aoyagi S & Ando M (2004): Measurement of acid-catalyzed isomerization of unsaturated aldehyde-2,4-dinitro phenylhydrazone derivatives by high-performance liquid chromatography analysis. *Anal Chim Acta* 523: 157-163
9. Behforouz M, Bolan JL & Flynt MS (1985): 2,4-Dinitrophenylhydrazones: A modified method for the preparation of these derivatives and an explanation of previous conflicting results. *J Org Chem* 50: 1186-1189
10. Uchiyama S, Matsushima E, Tokunaga H, Otsubo Y & Ando M (2006): Determination of phthalaldehydes in air using 2,4-dinitrophenylhydrazine-impregnated silica cartridge and high-performance liquid chromatography. *J Chromatogr A* 1116: 165-171
11. Uchiyama S & Otsubo Y (2008): Simultaneous determination of ozone and carbonyls using *trans*-1,2-bis(4-pyridyl)ethylene as an ozone scrubber for 2,4-dinitrophenylhydrazine-impregnated silica cartridge. *Anal Chem* 80: 3285-3290
12. Uchiyama S, Naito S, Matsumoto M, Inaba Y & Kunugita N (2009): Improved measurement of ozone and carbonyls using a dual-bed sampling cartridge containing *trans*-1,2-bis(2-pyridyl)ethylene and 2,4-dinitrophenylhydrazine-impregnated silica. *Anal Chem* 81: 6552-6557
13. IARC (2004): Evaluation of carcinogenic risks to humans formaldehyde, 2-butoxyethanol and 1-tert-butoxy-2-propanol. *IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans* 88: 39-325

Characteristics of Indoor Gaseous Air Pollutants in Winter

Tomomi YAMADA¹, Mayu OHTA², Shigehisa UCHIYAMA¹, Yohei INABA¹, Sumio GOTO² and Naoki KUNUGITA¹

¹Department of Environmental Health, National Institute of Public Health, Wako-shi, Saitama 351-0197, Japan

²Department of Life and Environmental Science, Azabu University, Sagamihara, Kanagawa 229-8501, Japan

Abstract : There are many gaseous air pollutants found in indoor air. It is very important to precisely measure the concentration of these compounds in order to evaluate the risk to human health and to reduce their concentrations. A diffusive sampling device is suitable for measurement of indoor air, because these are small, light, and can be used without a power supply for the pump. In this study, representative gaseous air pollutants in winter indoor and outdoor air were measured using diffusive sampling devices. Furthermore, the relationship between gaseous air pollutants, secondary formation mechanism, and the outbreak source were examined. The indoor concentrations of aldehydes, nitrogen dioxide and ammonia were higher than outdoor concentrations. By contrast, indoor concentrations of ozone were lower than outdoor concentrations. The indoor concentrations of nitrogen dioxide in 43% houses exceeded the maximum limit stated by environmental law (60 ppb). It was suggested that the main emission sources of nitrogen dioxide are kerosene and gas stoves. In addition, it was suggested that carbonyl compounds are formed by interactions between volatile organic compounds (VOCs) and ozone from outdoor air. Formic acid was estimated to be formed by the oxidation of formaldehyde with ozone, because a positive correlation between formaldehyde and formic acid, and an inverse correlation between formaldehyde and ozone, were observed in indoor air.

Key words : indoor air pollution, diffusive sampling devise, ozone, secondary formation.

J UOEH 32 (3) : 245 – 255 (2010)



Review

Derivatization of carbonyl compounds with 2,4-dinitrophenylhydrazine and their subsequent determination by high-performance liquid chromatography[☆]

Shigehisa Uchiyama^{*}, Yohei Inaba, Naoki Kunugita

Department of Environmental Health, National Institute of Public Health, 2-3-6, Minami, Wako City, Saitama 351-0197, Japan

ARTICLE INFO

Article history:

Received 10 August 2010

Accepted 26 September 2010

Available online 20 October 2010

Keywords:

Derivatization

Carbonyl compounds

Carboxylic acids

2,4-Dinitrophenylhydrazine

Isomerization

Reductive amination

Ozone

ABSTRACT

Derivatization of carbonyl compounds with 2,4-dinitrophenylhydrazine (DNPH) is one of the most widely used analytical methods. In this article, we highlight recent advances using DNPH provided by our studies over past seven years. DNPH reacts with carbonyls to form corresponding stable 2,4-DNPhydrazone derivatives (DNPhyrazones). This method may result in analytical error because DNPhyrazones have both *E*- and *Z*-stereoisomers caused by the C=N double bond. Purified aldehyde-2,4-DNPhydrazone demonstrated only the *E*-isomer, but under UV irradiation and the addition of acid, both *E*- and *Z*-isomers were seen. In order to resolve the isometric problem, a method for transforming the C=N double bond of carbonyl-2,4-DNPhydrazone into a C–N single bond, by reductive amination using 2-picoline borane, has been developed. The amination reactions of C1–C10 aldehyde DNPhyrazones are completely converted into the reduced forms and can be analyzed with high-performance liquid chromatography. As a new application using DNPH derivatization, the simultaneous measurement of carbonyls with carboxylic acids or ozone is described in this review.

© 2010 Elsevier B.V. All rights reserved.

Contents

1. Introduction.....	1282
2. Isomerization of carbonyl 2,4-DNPhyrazones.....	1283
3. Reductive amination of aldehyde 2,4-DNPhyrazones.....	1285
4. Derivatization of phthalaldehydes.....	1286
5. Application of DNPH derivatization to new analytical methods.....	1286
5.1. Simultaneous determination of carboxylic acids and carbonyls.....	1286
5.2. Simultaneous determination of ozone and carbonyls.....	1287
6. Conclusions.....	1289
References.....	1289

1. Introduction

Carbonyl compounds such as aldehydes and ketones have received much attention as hazardous substances in studies of environmental and biological chemistry. Long-term exposure to relatively high levels of formaldehyde is known to increase the risk to human [1–4]. In 2004, the International Agency for Research on Cancer (IARC) reclassified formaldehyde as a human carcinogen that causes nasopharyngeal cancer and also concluded that there is a “strong but not sufficient evidence for

a causal association between leukemia and occupational exposure to formaldehyde” [5]. It is a great public health problem whether there is an association between formaldehyde exposure and leukemia. IARC classification of formaldehyde has started controversial discussions. Recently, some new epidemiological reports including meta-analysis were published [1,3,6–10]. The two studies [7,8] found an elevated mortality rate from myeloid leukemia in individuals occupationally exposed to formaldehyde. In addition, formaldehyde affects indoor air quality, and is known to trigger acute adverse health effects such as skin, eye, nose, and throat irritation. It has been reported that formaldehyde is significantly associated with a higher risk of the “Sick Building Syndrome (SBS)” [11–13]. Acetaldehyde, an analogue of formaldehyde, is listed as possibly carcinogenic to humans (Group 2B) by IARC. Ethanol in alcoholic drinks is mainly oxidized in the liver by alcohol dehydro-

[☆] This paper is part of the special issue “Enhancement of Analysis by Analytical Derivatization”, Jack Rosenfeld (Guest Editor).

^{*} Corresponding author. Tel.: +81 43 279 6764; fax: +81 43 279 6764.

E-mail addresses: uchiyama@niph.go.jp, ucym@tu.chiba-u.ac.jp (S. Uchiyama).

