

# 屋内におけるガス状亜硝酸濃度

岡 憲司

## Measurement of Indoor Gaseous Nitrous Acid

Kenji OKA

### Summary

Measurements of indoor and outdoor concentrations for gaseous nitrous acid (HONO) have been performed at a residential area (Habikino city) and an urban site (Osaka city). Indoor HONO concentrations were higher than outdoors. The mean indoor/outdoor concentration ratios were 1.4 (dusk, night) or 3.5 (day). Indoor and outdoor concentrations for HONO had not a high correlation,  $R=0.51$  at Habikino or  $0.40$  at Osaka. Indoor HONO concentrations were found to be well correlated with indoor  $\text{NO}_2$  levels; HONO concentrations ranged from 8% to 22% of the measured  $\text{NO}_2$  concentrations. These indicate that HONO is produced by  $\text{NO}_2$  reacting with interior surfaces in indoor environments and is decomposed by solar radiation in outdoor.

At home using an unvented kerosene space heater, maximum of indoor HONO concentration was 52 ppb and ratios of HONO/ $\text{NO}_2$  ranged from 0.19 to 0.27.

### はじめに

遊離酸状態の亜硝酸は希薄な溶液状態でのみ存在し、弱酸性 ( $\text{pKa} = 3.35$ ) で、酸化、還元の両作用を示す化合物として知られている。ガス状亜硝酸は亜硝酸ガスと呼ばれる場合も多いが、農学や生物学の分野では一酸化窒素や二酸化窒素を亜硝酸ガスと呼んでいる報告も多いので、混同を避けるため、本報ではガス状亜硝酸の名称を用いた。

環境大気中におけるガス状亜硝酸の存在は、差分光吸収スペクトル法(DOAS法)により確認されて以来<sup>1)</sup>、測定法の開発が進められ、その濃度や挙動等が明らかにされつつある。

大気中のガス状亜硝酸は太陽光により容易に光分解されるため、大気汚染物質としては当初注目されなかった。

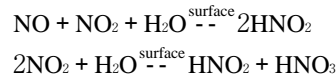


しかし、光分解によって生成されたOHラジカルは、引き続きオゾンやアルデヒド、PAN等の有害成分を生成する事から、光化学スモッグ反応を解明するための重要な成分として注目されている<sup>2-4)</sup>。

また、それによる健康影響として、395ppbのガス状亜硝酸を3.5時間曝露した健康な成人の粘膜に炎症<sup>5)</sup>、

650ppbのガス状亜硝酸を3時間曝露した喘息患者に中程度の肺機能低下や肺炎症状<sup>6)</sup>が報告されている。疫学調査では、ガス状亜硝酸濃度とぜい鳴などの呼吸器症状との間に有意の関係は認められなかったが、肺機能低下は認められている<sup>7)</sup>。

大気中におけるガス状亜硝酸は、二酸化窒素や一酸化窒素が水と粒子等の表面で不均一相反応して生成されるのが主であると考えられている(均一相では非常に遅い)<sup>8,9)</sup>。



屋内では壁や器物によって容積当たりの表面積(以下、比表面積)が大きくなっているから、この反応は促進され、かつ太陽光による分解もないから高濃度が出現する可能性がある。

大阪市街におけるガス状亜硝酸の挙動については既報<sup>10)</sup>した。しかし、上述のようにガス状亜硝酸はその健康影響が危惧される成分でありながら、多くの人々が一日のほとんどを過ごしている屋内において高濃度が予想されるに関わらず、ガス状亜硝酸の屋内における挙動は明らかにされていないので、その屋内濃度について調査した。

## 調査方法

### 2.1 捕集, 分析

#### 1) ガス状亜硝酸

スルファニルアミド高速バブリング捕集法<sup>11)</sup>によった。

吸収液: 1%スルファニルアミド/3.6%塩酸

バブラー: 全容積200mL, 全高25cm, 上部球径7cm. バブリング部は管径2.6cm, 管長17cm, ノズル部径0.6cm. なお, 上部球内部にアーチ状にたわませたテフロン板を装着し, 高速バブリングによって跳ね上がってくる吸収液を遮って還流させた。

用いたサンプリング系をFig.1に示した. 前段のテフロンフィルター(住友電工, フロロポアAF07P)によって粉じん除去後, 吸収液20mLを入れたバブラー2段に大気を20L/分で各々1時間捕集した. なお, バブラーは氷水浴に浸し, サンプリング中の吸収液の蒸発を抑制した。

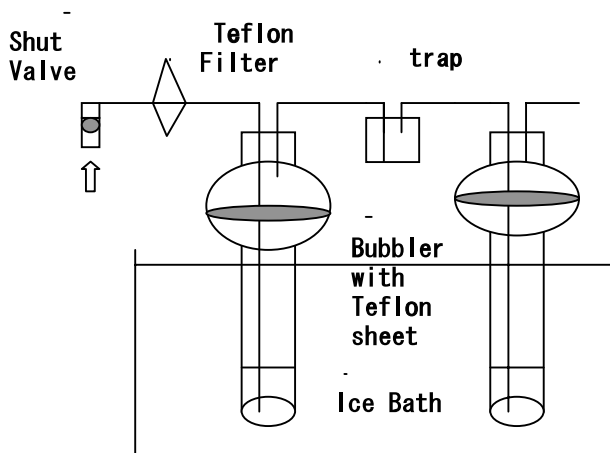


Fig.1 Schematic diagram for the measurements of ambient HOMO.

Absorption solution: 0.1% Sulfanyl Amide/3.6% HCl 20mL  
Air sampling rate: 20L/min

サンプリング終了後, 吸収液を入れたバブラーのサンプリング前後の重量差から残存する吸収液量を求めた. 本サンプリング条件では最大5mLの吸収液減量があった. その吸収液8mLを分取し, 1%スルファニルアミド/10%塩酸1mLを加え, 5分放置後, 0.1%ナフチルエチレンジアミン塩酸塩1mLを加え, 540nmにおける吸光度を測定した. 本法によるガス状亜硝酸および二酸化窒素ガス捕集率はFig.2, Fig.3に示すように, それぞれ95%以上, 0.5%以下であるから<sup>11)</sup>, 1段目バブラー検出NO<sub>2</sub>量より2段目バブラー検出NO<sub>2</sub>量を差し引く差分法により, 二酸化窒素による干渉を補正して, ガス状亜硝酸濃度を求めた。

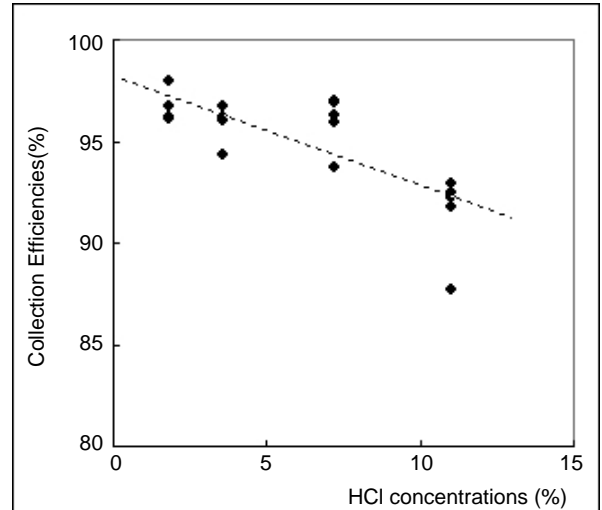


Fig.2 Effect of HCl concentrations in Sulfanyl Amide solution on Collection Efficiencies for HONO  
0.1ppm HONO × 20L/min × 30min

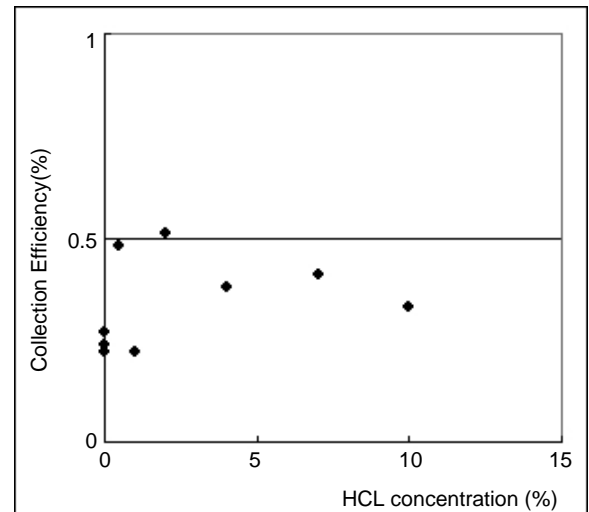


Fig.3 Effect of HCl concentrations in Sulfanyl Amide solution on collection efficiencies for NO<sub>2</sub>  
0.4 ~ 0.5ppm NO<sub>2</sub> × 20L/min × 1hr

#### 2) 二酸化窒素

NaI-NaOHフィルター法<sup>12)</sup>によった. すなわち, 9% NaI-1%NaOH-5%グリセリン/エタノール溶液中に47mm径のグラスファイバーフィルター(アドバンテック, GB100R)を浸漬, 乾燥してNaI-NaOHフィルターを作成し, このNaI-NaOHフィルターに3L/分で1時間, 大気を通気捕集後, 捕集フィルターを20mL純水に超音波抽出して, スルファニルアミド-ナフチルエチレンジアミン法により二酸化窒素濃度を分析した. なお, 本法による二酸化窒素濃度は測定原理上, ガス状亜硝酸も含んだ測定値である。

## 2.2 調査地点、箇所

- 1) 大阪府羽曳野市はびきの ( 郊外, 住居地域 ): 木造二階建て民家の一階リビング ( 床面積50m<sup>2</sup>, フローリング, 壁クロス張り ) または二階廊下部分で屋内濃度を, 二階ベランダで屋外濃度を測定した .
- 2) 大阪市東成区 ( 大市街, 準工業地域 ): 大阪府環境農林水産総合研究所の三階実験室 ( 鉄筋コンクリート, 約300m<sup>2</sup>床リノリウム ) で屋内濃度を, 窓から屋外濃度を測定した . 測定時はほぼ無人である .

## 結果および考察

### 3.1 非暖房期の屋内亜硝酸ガス濃度

羽曳野市・民家の一階リビングで '06年4月25日18時~24時に, 二階廊下で8月30, 31日17時~22時に測定したガス状亜硝酸の屋内外濃度をFig.4aに示した . また, 当研究所三階実験室内外での '06年4月13,14日, 5月16日の日中におけるガス状亜硝酸濃度もFig.4bに示した . 二酸化窒素については屋内外の濃度に一定の傾向は認められないが, ガス状亜硝酸の羽曳野市での屋内濃度は平均1.8ppb (0.9~3.3ppb), 大阪市では平均3.7ppb (1.9~

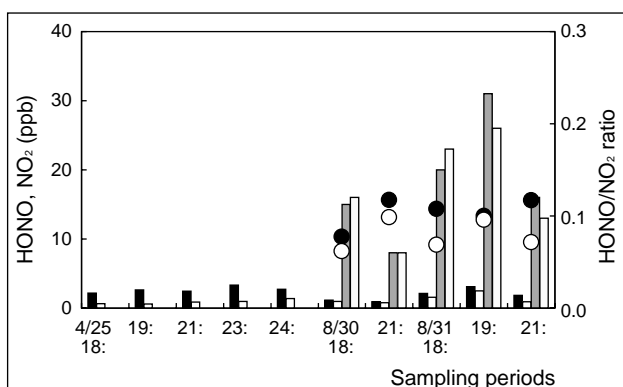


Fig.4a Indoor HONO and NO<sub>2</sub> concentrations in the house at Habikino city

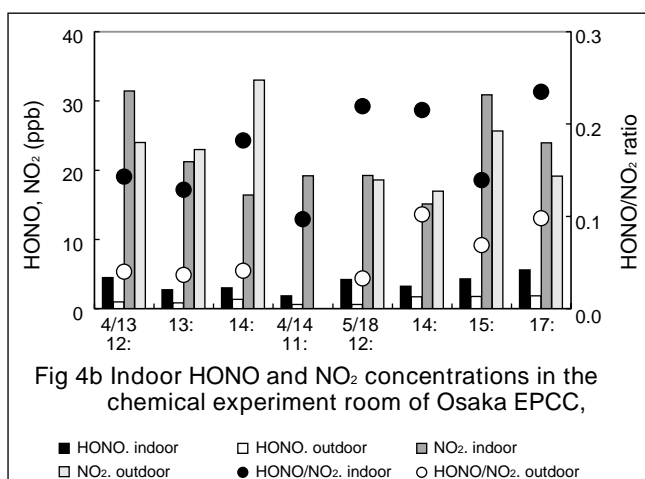


Fig.4b Indoor HONO and NO<sub>2</sub> concentrations in the chemical experiment room of Osaka EPCC,

■ HONO. indoor    □ HONO. outdoor    ▒ NO<sub>2</sub>. indoor  
 □ NO<sub>2</sub>. outdoor    ● HONO/NO<sub>2</sub>. indoor    ○ HONO/NO<sub>2</sub>. outdoor

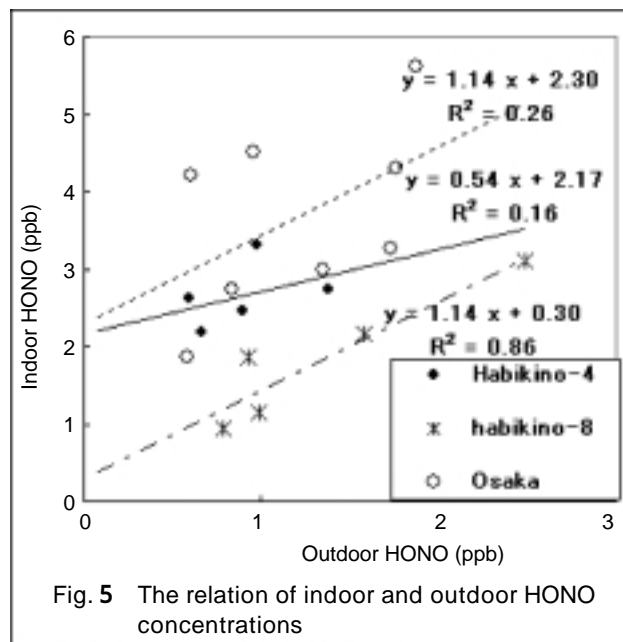


Fig. 5 The relation of indoor and outdoor HONO concentrations

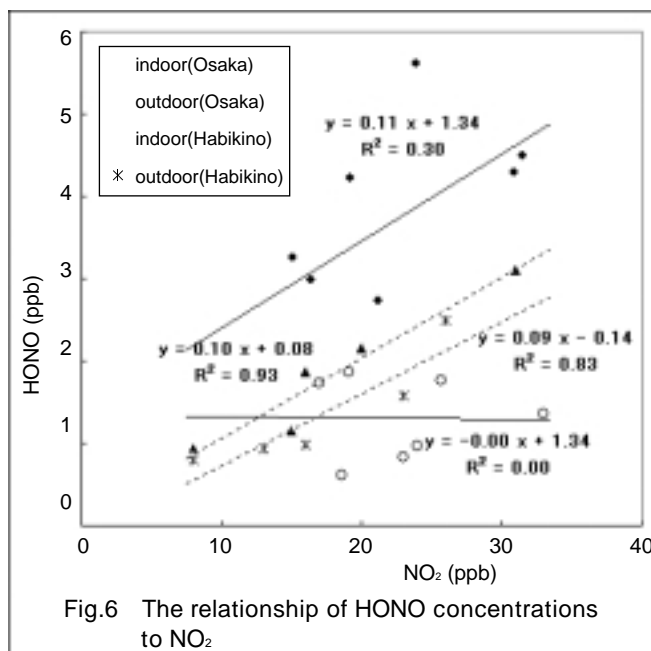
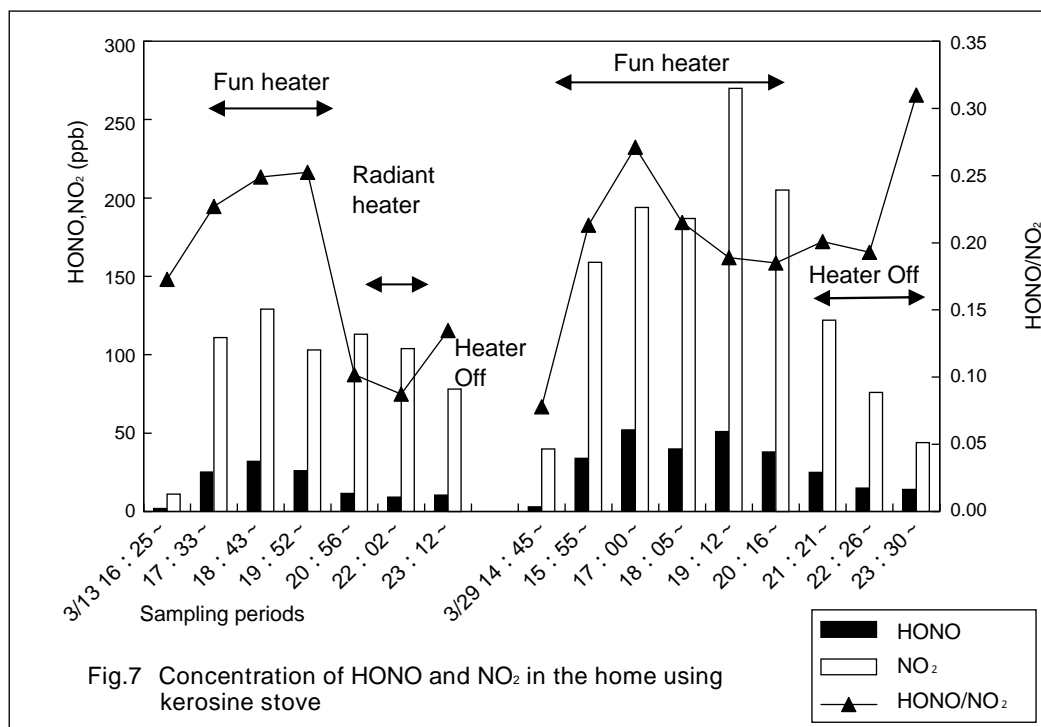


Fig.6 The relationship of HONO concentrations to NO<sub>2</sub>

5.6ppb)であり, それぞれ屋外より平均1.4倍 (1.2~4.5倍) および3.5倍 (1.9~7.0倍) の高濃度を示した . ガス状亜硝酸は二酸化窒素や一酸化窒素と水とが粉塵等の表面を反応の場とする不均一相反応によって生成される<sup>8,9)</sup>が, 屋内では屋外より壁や床, カーテン, 家具, 器物等によって表面積が大きいから, この反応が促進されたのであろう . さらに大阪市のデータは日中のデータであり, 屋外においてはガス状亜硝酸の光分解による減少があるため, 比率が大きくなったと推定される . ガス状亜硝酸の屋内と屋外濃度との関係をFig.5に示した . 窓を開けていた羽曳野市8月のデータ ( 図中のHabikino-8 ) は両者の相関が良いが, 窓を閉めていた他のデータでは両者の相関はよくなく, 屋内のガス状亜硝酸濃度は屋外濃度に依



存しない事が示された。ガス状亜硝酸の原因物質である二酸化窒素との関係をFig6に示した。日中の試料である大阪市屋外試料ではガス状亜硝酸が光分解されて無関係であったのを除き、大阪市屋内試料では20%危険率で有意の弱い相関が、羽曳野市屋内、屋外試料ではそれぞれ1%、5%危険率で有意の良い相関が認められ、ガス状亜硝酸は二酸化窒素から生成されていることが示された。また、ガス状亜硝酸/二酸化窒素濃度比は大阪市屋内で平均0.17(0.10~0.22)、屋外で平均0.06(0.03~0.10)と、屋内におけるガス状亜硝酸の存在比が高く、屋内におけるガス状亜硝酸の生成促進を示唆していた。窓を開けていた羽曳野市屋内でも平均0.10(0.08~0.12)、屋外で0.08(0.06~0.10)と、大阪市の場合ほど顕著ではないものの同様な傾向が見られた。しかし、回帰式の勾配には差は認められず、屋内の高濃度は切片の差となって現れており、二酸化窒素に関係しないガス状亜硝酸の別発生源の可能性もあるが、今回の調査試料数は少なく、今後の検討課題としたい。

### 3.2 灯油ストーブ使用の屋内亜硝酸ガス濃度

ガス状亜硝酸の発生源としてはストーブ<sup>13)</sup>、台所ガスコンロ<sup>14)</sup>等からの一次発生も報告されている。羽曳野市・民家の一階リビング(隣室との戸を開けて約50m<sup>2</sup>)に開放型の石油ファンヒーター(最大燃料消費量:0.31L/時間)または芯燃焼反射型石油ストーブ(同:0.28L/時間)を設置、暖房して、2m離れた箇所測定した。結果をFig7の3/13に示した。ストーブ使用前には室温10℃、二酸化窒素

濃度:11ppb、ガス状亜硝酸:1.9ppbであったのが、石油ファンヒーター点火後、それぞれ18℃、約100ppb、25~32ppbへ上昇し、HONO/NO<sub>2</sub>比は25%に達した。その後、芯燃焼反射型ストーブに変更すると、室温は14℃に低下、二酸化窒素は約100ppbと同レベルであったが、ガス状亜硝酸は10ppbと半減し、HONO/NO<sub>2</sub>比は大きく低下した。燃焼方法の違いによって、ガス状亜硝酸の一次発生機構が異なるのであろう。隣室との戸を閉めて(約30m<sup>2</sup>)行った結果をFig7の3/29に示した。点火前には二酸化窒素:40ppb、ガス状亜硝酸:3ppbであったのが、点火後には二酸化窒素:約200ppb、最高270ppbを、ガス状亜硝酸は34~52ppbを示し、HONO/NO<sub>2</sub>比は約20%、最高27%を示した。

観測されたガス状亜硝酸濃度は曝露試験において健康影響が報告されている濃度<sup>5,6)</sup>の約1/10に相当する高濃度であり、健康影響が危惧される。また、観測された二酸化窒素濃度は、ストーブ暖房している室内における松村ら<sup>15)</sup>の報告(275ppb:ファンヒーター, 220ppb:反射式)と、同レベルであった。

また、観測されたガス状亜硝酸濃度とHONO/NO<sub>2</sub>比は一般環境大気<sup>10)</sup>より約十倍高い値である。燃焼により生成される窒素酸化物は一酸化窒素がほとんどであり、それが酸素酸化されて二酸化窒素に変化するとされているが、Dateら<sup>16)</sup>は燃焼炎近傍での一酸化窒素の酸化プロセスを検討して、酸素を含むメタンの燃焼炎近傍で生成されたHOO・ラジカルが一酸化窒素を急速に二酸化窒素へ酸化する反応モデルを作成した。



さらに、OH・は一酸化窒素と反応してガス状亜硝酸を生成する。



HONO/NO<sub>2</sub>比が高い値となったのは、このような反応プロセスによって燃焼源からのガス状亜硝酸の一次発生があるためであろう。

消火後、二酸化窒素とガス状亜硝酸の濃度は減少したが、二酸化窒素の減少に比べ、ガス状亜硝酸の減少は小さく、HONO/NO<sub>2</sub>比は増加した。ストーブからのガス状亜硝酸の発生が止まっても拡散、換気、表面への吸着分解等による減少速度を上回るガス状亜硝酸の二次生成があるためと推定される。

## 摘 要

ガス状亜硝酸の屋内濃度および灯油ストーブを暖房使用している室内での濃度を調査した。

- 1) 羽曳野市（住居地域）での屋内濃度は平均1.8ppb（0.9～3.3ppb）、大阪市（準工業地域）では平均3.7ppb（1.0～5.6ppb）であった。いずれも多くの人々が一日のほとんどを過ごしている屋内濃度は屋外濃度より高濃度であり、HONO/NO<sub>2</sub>濃度比も屋内の方が大きかった。屋内では壁や家具等によって、NOやNO<sub>2</sub>と水との不均一相反応の反応場となる広い表面が提供されており、ガス状亜硝酸生成反応が促進されたためと推定される。
- 2) 灯油ストーブ使用室内では最高52ppbと、曝露試験において健康影響が報告されている濃度の約1/10に相当する高濃度が測定され、HONO/NO<sub>2</sub>濃度比も環境より約10倍高かったことから、ストーブから大量のガス状亜硝酸が発生したものと推定された。また、使用したファンヒーターと芯式反射型ストーブの差も大きかった。

## 引用文献

- 1) Perner D. and Platt U. (1979). Detection of nitrous acid in the atmosphere by differential optical absorption, *Geophys.Res.Lett.*, 6:917～920.
- 2) Harris G.W.,Carter W.P.L,Winer A.M.,Pitts J.N., Platts U. and Perner D. (1982). Observations of nitrous acid in the Los Angeles atmosphere and implications for the predictions of ozone-precursor relationships, *Environ. Sci.Technol.*, 16:414～419.
- 3) Aliche B.,Geyer A.,Hoftzumahaus F.,Holland S., Konrad J.,Schfer J.,Stutz A.,Volz-Thomas and Platt U. (2003). OH formation by HONO photolysis during the BERLIOZ experiment, *J.Geophys.Res.*, 108:8247.
- 4) Jenkin M.L., Cox.R.A.and Williams D.J. (1988). Laboratory studies of the kinetics of formation of nitrous acid from the thermal reaction of nitrogen dioxide and water vapour; *Atmos. Environ.* 22:487～498.
- 5) Rasmussen T.R.,Brauer M.and Kjargaad S. (1995); Effects of Nitrous Acid Exposure on human mucous membranes, *Amer.J.Respir.Crit.Care Med.*, 151:1504～1511.
- 6) Beckett W.S.,Russi M.B.and Haber A.D. (1995). Effect of Nitrous acid on lung function in asthmatics, *Environmental Health Perspectives*,103:372～375.
- 7) Jarvis D.L.,Leaderer B.P.,Chinn S.,Burney P.G. (2005). Indoor nitrous acid and respiratory symptoms and lung function in adults, *Thorax*, 60:474～479.
- 8) Sjodin A.and Ferm M. (1985); Measurements of Nitrous acid in an urban area, *Atmos. Environ.*, 19,985～992.
- 9) Atkinson R.,Carter W.P.L.,Pitts J.N. and Winter A. M. (1986); Measurements of Nitrous acid in an urban area, *Atmos. Environ.*, 20,408～409.
- 10) 岡憲司 (2008). 大阪一都市域におけるガス状亜硝酸の挙動. 大阪府環境農林水産総合研究所研究報告. 1:13～21.
- 11) 岡 憲司, 竹中 規訓, 坂東 博 (2005). 大気中ガス状亜硝酸濃度の簡便な測定法, 大阪府環境情報センター所報, 24:65～71.
- 12) 池谷有理, 太田幸雄, 村尾直人, 山形定 (2001). フィルターを用いた大気中NO<sub>2</sub>濃度測定法の検討. 第42回大気環境学会年会講演要旨集. 298.
- 13) Pitts J.N.,Wallington T.J.,Biermann H.W.and Winer A.M. (1985). Identification and measurement of nitrous acid in an indoor environment. *Atmos. Environ.*, 19:763～767.
- 14) Willers S.M.,Brunekreef B.,Oldenwening M.,Smit H.A.,Kerkhof M.and De Vries H. (2006). Gascooking, kitchen ventilation,and exposure to combustion products, *Indoor air*, 16:65～73.
- 15) 松村年郎, 長田英二, 小嶋茂雄 (1993). 冬季一般家庭における室内汚染について. 大気環境学会誌. 28(3):140～152.
- 16) Date S.,Akutsu Y.,Arai M. and Tamura M, (1997). Oxidation of nitrogen oxides in exhaust gases immediately after emission into the atmosphere ( ). 大気環境学会誌. 33(4):208～223.