

室内空気中の二酸化窒素 (NO₂) について

F P - 3 0 B による二酸化窒素測定

愛知県学校薬剤師会理事 木全 勝彦

はじめに

平成16年2月10日付けで「学校環境衛生の基準」が改訂され、それぞれの項目において総合的な見直しが行われた。その中で「教室等の空気」においては「二酸化窒素」が検査事項として新たに盛り込まれることとなった。

二酸化窒素は燃料の燃焼によって発生し、呼吸器疾患やアレルギーの発生の要因になること、環境基本法において環境基準が設定されていること、さらに開放型の燃焼器具を使用することによって発生し環境基準を越す恐れがあることから開放型燃焼器具を使用している教室において検査を実施することとし、その基準を0.06 ppm以下が望ましいとされた。そして、二酸化窒素が基準値を超過した場合で、室内外比で室内(I)が室外(O)を超える場合(I/O > 1)は、換気及び暖房方法について改善を行うこととされた。

こうしたことから開放型の暖房器具を使用している学校の教室において二酸化窒素を測定する必要性が生じた。しかし、大気中のNO₂の汚染度を測定する方法・機器等は環境基準で定められているが、室内についてはこうした基準が定められていない。今回、室内での二酸化窒素(NO₂)測定に際して、使用する機器及び測定方法等を検討するとともにその測定結果を考察することで汚染を防ぐ換気の仕方、暖房方法等の改善策を検討することとした。

二酸化窒素 (NO₂) について

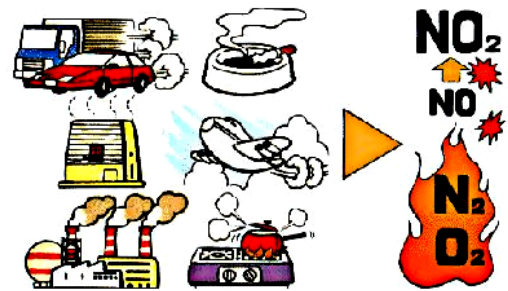
物が燃焼すると、燃焼中の窒素分や空気中の窒素(空気の約78%を占める)が酸化され、一酸化窒素(NO)と、二酸化窒素(NO₂)が生成します。これらのNOとNO₂は、総称して窒素酸化物(NO_x)と呼ばれています。

二酸化窒素は分子量46.01の赤褐色で刺激臭のある気体であり、化学式NO₂二分子が重合してできる無色の四酸化二窒素(N₂O₄)との間で平衡が成立し、150℃ではほぼ100パーセント、常温では約30パーセントが二酸化窒素として存在、液体(沸点21.3℃) 固体(融点-9.3℃)ではほとんど四酸化二窒素として存在します。自動車のエンジンなどで副生すること、高温燃焼になるほど発生しやすくなることなどから現在の大気汚染の主要原因物質といえます。燃焼過程からはほとんどが一酸化窒素として排出されますが、大気中で二酸化窒素に酸化されます。

おもな発生源は、工場、事業場や自動車に代表されますが、ストーブ、給湯器など人間の身のまわりにも数多くあること、また、生物活動に由来する自然発生(地球規模では二酸化窒素のほとんどが生物活動から発生)もあることから、その防止対策は難しいものがあります。

室内では主として燃焼器具使用時に発生します。

燃料中の窒素分が酸化されて生成されるもの(フューエルNO_x)と、高温燃焼で空気中の窒素が酸化されて生成されるもの(サーマルNO_x)があり、一般住宅では開放型ストーブの使用で換気が不十分な場合には、二酸化窒素濃度は1日平均0.2ppm、ピーク濃度で0.5ppmと大気汚染の環境基準(0.04~0.06ppm以下)を大幅に超えることがあります。二酸化窒素は0.1ppm程度で喘息患者等に呼吸機能の低下をまねき、暗さへの対応がしにくくなります。そしてさらに0.2ppmを超えると慢性気管支炎患者や児童に呼吸機能の低下がみられるようになり、5ppmでは健康な成人でも呼吸機能の低下がおきるといわれています。こうしたことから室内の二酸化窒素濃度を低く保つためには、燃焼器具を使用する際に十分な換気が必ず必要といえ、特に開放型暖房器具は二酸化窒素の発生量が多いこともありできるだけ使用を控えることが望まれます。



(窒素酸化物の発生 H・Pより)







様々な暖房器具

最近の暖房器具は、燃焼中の不快な臭気を除くために、燃料を出来るだけ高温で完全燃焼するように作られています。燃料を完全に燃焼すれば、暖房効率が向上し、ススや悪臭も減少し、さらに、極めて有害な一酸化炭素（CO）がなくなるなどの利点は多いといえます。しかし、高温で燃焼するために空気中に多量に含まれていて本来は安定な窒素（N₂）が燃えて、二酸化窒素や一酸化窒素（NO）などの窒素酸化物（NO_x：ノックス）が生成してしまいます。

特に灯油をガス化して高温で燃焼させるファンヒーターのうち、燃焼した後の排気ガスを室内に排気する（室内排気型）ものや、炊事用のガスコンロを使っている部屋での値が大きく、芯を使って燃焼させるタイプの石油ストーブでもかなり大きな値を示した。また、排気ガスを室外に出す強制排気式（FF）のファンヒーターや煙突付きの石油ストーブの場合でも値は0（0.03以下）にはならず、フィルターの掃除等が行われていないもの、あるいは外への排気が還流してきたと考えられる二酸化窒素が測定されかなり高い値を示した例がみられました。

全体を通してみると、冬のしめきった室内の空気は二酸化窒素によってひどく汚染されておりその程度は交通量の多い交差点をも上回っていることがわかった。

住宅用暖房器具とその特徴

種 類	特 徴・注 意 事 項	湿気・空気汚染
開放型暖房器 / 石油ストーブ ガスストーブ ファンヒーター	 室内の空気を使って燃焼し、排気ガスも室内に出すため空気が汚れ、湿気も多量に発生する。酸欠・一酸化炭素中毒等にも注意。移動可能で最も一般的な暖房器具である。	有
密閉型暖房器 / FF式温風暖房器 石油 ガス	 屋外の空気を使って燃焼し排気ガスも屋外へ出す、クリーンな暖房器。給排気筒を有するため壁に穴を開ける必要があり設置場所は固定となるが、住宅用の個別暖房器としてはよいものの一つである。	無(?)
集中暖房 / セントラル ヒーティング	 水や空気を熱媒として、熱源器から各室の放熱器へ熱を分配する。同時に多数室の暖房が可能。湿気は発生しない。動かせない。熱源と放熱器との間に配管またはダクトが必要で工事がやや大がかりとなり高価。	無
電気ストーブ	 電気を直接熱に変えるので、空気が汚れず比較的安全。大容量のものが少なく、小さい部屋で補助的な利用が中心。石油やガスの2~3倍のコストがかかる。	無(?)
エアコン	 電気駆動の暖冷房両用機。湿気は発生しない。屋外機と室内機が分かれたものが多く、効率は電気ストーブよりよい。コストはガスや石油とほぼ同程度。寒冷地では効率が悪く、不向き。	無
床暖房 / 電気カーペット	 温度分布が小さく比較的低温で快適といわれる。湿気は発生しない。床暖房には熱源により温水式と電気式があり、形式的にはパイプ・電熱線等の埋め込み型とパネル敷設型がある。電気カーペットは床暖房の簡易なタイプ。	無

基準値について

1. 大気汚染に係る環境基準

物質	環境上の条件（設定年月日等）	測定方法
二酸化イオウ （SO ₂ ）	1時間値の1日平均値が 0.04ppm 以下であり、かつ、1時間値が 0.1ppm 以下であること。（48. 5.16 告示）	溶液導電率法又は紫外線蛍光法
一酸化炭素 （CO）	1時間値の1日平均値が 10ppm 以下であり、かつ、1時間値の8時間平均値が 20ppm 以下であること。（48.5.8 告示）	非分散型赤外分析計を用いる方法
浮遊粒子状物質 （SPM）	1時間値の1日平均値が 0.10mg/m ³ 以下であり、かつ、1時間値が 0.20mg/m ³ 以下であること。（48. 5.8 告示）	濾過捕集による重量濃度測定方法又はこの方法によって測定された重量濃度と直線的な関係を有する量が得られる光散乱法、圧電天びん法若しくはベータ線吸収法
二酸化窒素 （NO ₂ ）	1時間値の1日平均値が 0.04ppm から 0.06ppm までのゾーン内又はそれ以下であること。（53. 7.11 告示）	ザルツマン試薬を用いる吸光光度法又はオゾン（平成8年10月追加）を用いる化学発光法
光化学オキシダント （Ox）	1時間値が 0.06ppm 以下であること。（48.5.8 告示）	中性ヨウ化カリウム溶液を用いる吸光光度法若しくは電量法、紫外線吸収法又はエチレンを用いる化学発光法

2. 室内空気中の基準

学校環境衛生の基準（平成16年2月10日一部改訂）で、

開放型燃焼器具を使用している教室において検査を実施することとされ、その基準値を 0.06 ppm 以下が望ましいとされた。

そして、二酸化窒素が基準値を超過した場合で、室内外比で室内が室外を超える場合（I/O > 1）は、換気及び暖房方法について改善を行うこととされた。

一般の基準はない。

測定法について

大気中の二酸化窒素の測定は環境省の告示によって、「ザルツマン試薬を用いる吸光光度法又はオゾンを用いる化学発光法により測定した場合における測定値による」と決められてる。

が、今回、教室内で行う二酸化窒素測定の測定法についての記述は学校環境衛生の基準には示されませんでした。しかしホルムアルデヒド等の測定の場合を鑑みると、環境省の測定方法又はこれと相関があると考えられる簡易法を使用すればよいと推察される。

なお、ザルツマン試薬を用いる吸光光度法とは、トリエタノールアミンを濾紙にしみ込ませ捕集材とし、ザルツマン試薬で発色させその濃度を比色する方法であり、右写真のように各地域の大気の自動分析装置（湿式）などで使用されています。



主な簡易測定機器類

二酸化窒素測定キット (4100-020)

天谷式二酸化窒素測定器セット (NAT2001-A)・・・比色計で濃度を測定

パッシブ・ドジチューブ (二酸化窒素 9DL)

FP-30B

電気化学式定電位電解法 NO₂ 測定器 (MODEL: 4150)

NO₂ の測定原理

A. 二酸化窒素測定キット、天野式簡易測定器、大気汚染自動測定観測機 (湿式)

トリエタノールアミン (TEA) という、二酸化窒素を吸着する物質をろ紙に染み込ませ乾燥したものを、24時間大気に触れさせる。

(実際には市販されている捕集管を使用する)

このろ紙をザルツマン試薬という液にひたすと、二酸化窒素が試薬に反応し、赤紫色に変化する。この色の濃さは吸着した二酸化窒素

の量にほぼ正比例で変化することから、この色の変化量を何段階か色分けされた比較用の見本や、分光光度計という機械を使って二酸化窒素の量を調べます。

しかし、この方法では一酸化窒素は調べられないので自動測定機などでは、一酸化窒素と二酸化窒素をそれぞれ測定するか、一酸化窒素を二酸化窒素に酸化させて、NO_x を測定している。



B. パッシブ・ドジチューブ (二酸化窒素 9DL)

ABTS 試薬 (2,2-アジノ-ビス (3-エチルベンゾチアゾリン-6-スルホン酸)) が使われており NO₂ により白色の ABTS

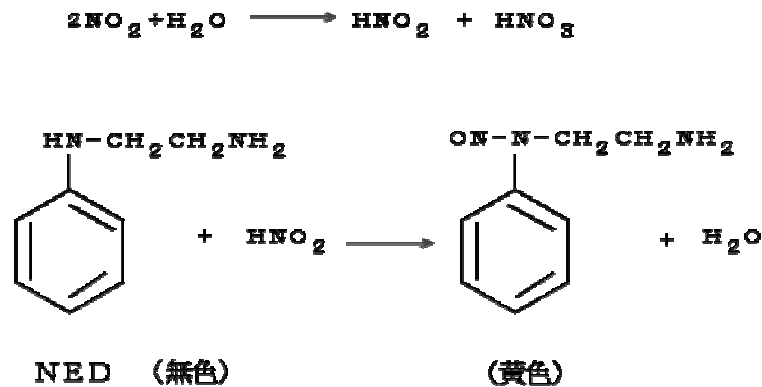
が酸化され緑色に変色した長さから濃度を求めるもので、その測定範囲は 0.01 ~ 3 ppm である。

測定時間が 1 ~ 2 時間を要することと緑色が薄いことから指示値が見にくいのが欠点か?

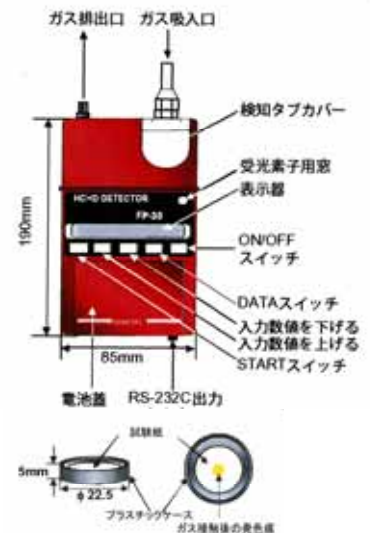


C. FP-30B

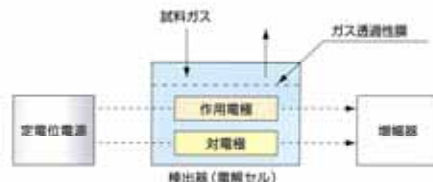
FP-30 はホルムアルデヒドの簡易測定機器としてなじみがあると思われるが、同じ機器を使用してタブを交換することで二酸化窒素を測定できるようにしたもの (FP-30B) である。そのため、1台でホルムアルデヒドと二酸化窒素が測定できるので便利である。



< FP-30B タブの発色原理 >



- D. 電気化学式定電位電解法 NO₂測定器 (MODEL: 4150)
 内蔵ポンプから連続で採取したサンプルガスを検出器に送り、ガス透過膜を通じて電解液中に拡散吸収されて定電位電解によって酸化された時に得られる微弱な電解電流を増幅して測定濃度ガス濃度として表示するものです。リアルタイム測定ができ、連続した記録も可能です。



教室内の二酸化窒素 (NO₂) 測定の方法及び条件

暖房器具型式、排気条件等で、NO₂発生量が大きく異なるため、まず、おおよその教室の予備調査で濃度測定の目安をつけることが大切です。以下に、FP-30Bを使用した測定にあたっての注意事項を述べる。

1. 測定場所

教室の中央付近

FP-30Bでの測定では、測定器具は、暖房器具とは対角線になるように設置する。暖房器具が壁面に設置されている場合、NO₂分布が偏らないように2~3m距離を離すなど、直接吹出し空気がダブに当たらないようにする。



< 教室での測定の様子 >

2. 床面からの高さ

1.2 m ~ 1.5 m (机上でも良い)

3. 測定の時間帯

暖房器具の使用時の午前と午後のそれぞれ1回とする。ただし午後に使用しない場合は午後の測定は不要とする。

4. 窓等の条件

児童生徒がいない状態で換気を十分に行った後、窓等を閉めた状態でおこなう。ただし、児童生徒がいる場合は下記の使用条件で行うこととする。

5. 使用条件

児童生徒がいる場合、いない場合に関わらず、測定前に換気を十分に行った後、窓等を閉めストーブを点火稼働し測定する。

(ただし、測定値が0.2オーバー (FP-30Bは0.2 ppmまでしか測定できない) となってしまう場合は、ストーブの点火稼働後10~15分以上たった後、ストーブをいったん消して5分程度経過した後、そのままの状態です30分の測定を行っても良い。)

6. 外気の扱い

基準値を超えた場合は必ず外気の測定を行い、I/Oを求めて判定を行う
 なお、外気の測定では風等の影響ができるだけ無い場所で行う。

注) I: 教室内の値、O: 外気の値

7. 温度について

室温・外気温ともにできれば測定中2~3回程度測定する。

8. その他

ルーバー等、換気に関わりがあると思われる事項は必ずチェックしておく。

測定結果

1. FP-30Bを使用して5校の教室で測定を行った。

FP-30Bによる二酸化窒素測定結果

学校名	測定日	測定時間	場所	在室人数		室温 ()	暖房機の種類	室内 ppm	外気 ppm	備考欄
				児童生徒	教師・検査員					
F中学校	H17.2.3	AM9:49~AM10:19	2-6(3F)	31	4	20.8	ガスストーブ (都市ガス)	0.2 超	0.035	ストーブつけたまま
H I 小学校	H17.2.3	AM11:50~PM12:20	6年白組(3F)	23	3	20.6	ガスストーブ (都市ガス)	0.2 超	0.035	ストーブつけたまま 天窓、前後1.0cmくらい開
K O 高校	H17.2.23	AM 9:50~AM10:20	美術室(2F)	0	1	9	FF (灯油)	0.05	<0.03	ストーブをつけない状態
		AM10:40~AM11:10				12		0.06		ストーブつけたまま
		AM11:15~AM11:45				15		0.07		ストーブ点火後
		AM11:55~PM12:25						0.06		
		PM13:15~PM13:45						0.07		
		PM13:55~PM14:25						0.06		
		PM16:15~PM16:45	保健室(1F)	0	1	20.5	ガスストーブ (都市ガス)	0.2 超	<0.03	ストーブつけたまま ロスナイ換気扇ON
PM16:50~PM17:20				20.5		0.2 超		ストーブ・ロスナイ換気扇ともOFF		
K 中学校	H17.3.1	AM 8:53~AM 9:27	1-3 (北館2F)	15	2	17.5	ガスストーブ (都市ガス)	0.2 超	0.035	
		外気(6.5)								
		AM10:03~AM10:33		0	1	13		0.095	ストーブをつけない状態 ドア下前後欄間あり	
		AM10:45~AM11:15	国際理解室 (本館2F)	6	2	15.5		0.105	測定前10分間ストーブを稼働 その後消火	
		AM11:32~PM12:02		0	1	11		<0.03	<0.03	測定前12分間外窓を全開
AM12:20~PM12:50		0	1	15.5	0.1	測定前15分間ストーブを稼働 その後消火				
H A 小学校	H17.3.9	PM14:10~PM14:40	2-1	31	4	19.5	ファンヒーター (灯油)	0.08	<0.03	窓を開放し十分な換気を行った後、 15分間ストーブを稼働、消火後に測定
		PM14:50~PM15:20	被服室	0	2	17.5		0.16		天窓、後ドア一部開放
K 中学校	H17.12.2	AM10:18~AM11:48	相談室	1	2		ガスストーブ (都市ガス)	0.035	0.035	ストーブをつけない状態
		AM10:57~AM12:27						0.2 超		ストーブ点火後にそのまま測定
		AM11:52~PM12:22						0.185		ストーブ消火後10分後に測定

暖房機の種類

R-1290VMS -30(リンナイ) 都市ガス使用
 美術室 SANYO CLEANLIFECFF-V1402 灯油使用
 保健室 R-1290VMS -30(リンナイ) 都市ガス使用

RC-504-1(リンナイ) 都市ガス使用
 ブルーヒーター FW-5260E 灯油使用

2. FP-30Bの測定に併せてMODEL:4150を使用して連続測定を行った。

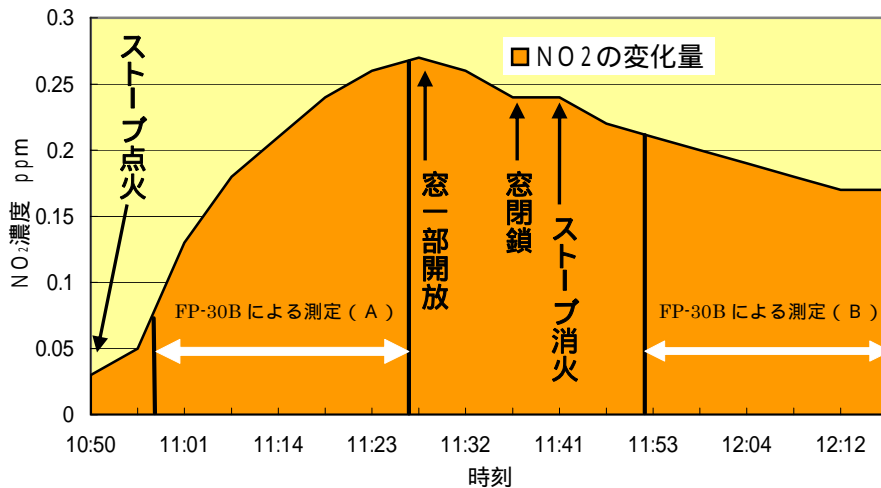
K 中学校：相談室

測定日 : H17.12.2

測定時間: AM10:50~PM12:22

FP-30Bでの測定:(A) AM10:57~AM11:27 (B) AM11:52~PM12:22

MODEL:4150による二酸化窒素の連続測定



検査の状況と学校周辺の大気汚染状況

愛知県環境部が行っている大気常時監視システムより検査当日の学校近辺の大気汚染情報が得られている。



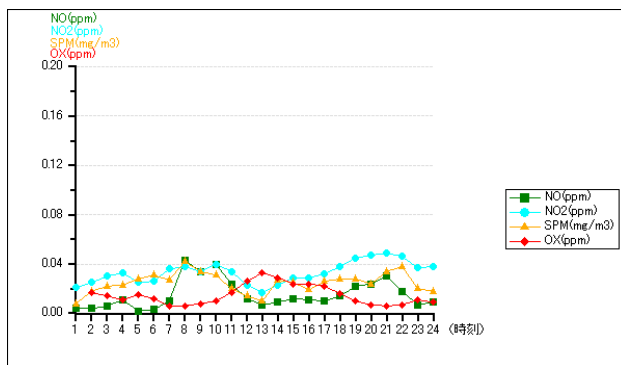
F 中学校



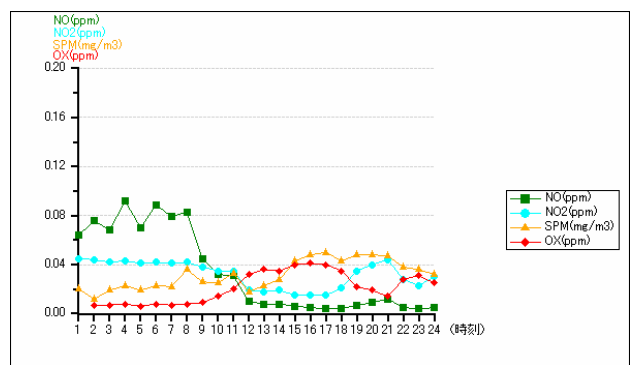
H 小学校



K O 高校



大気汚染自動観測システム（愛知県）における 2/3 の学校近辺の濃度変化



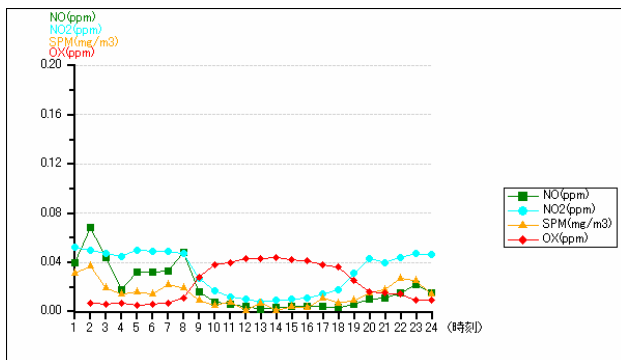
大気汚染自動観測システム（愛知県）における 2/3 の学校近辺の濃度変化



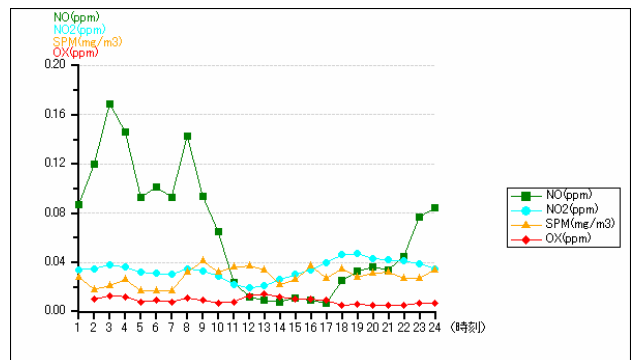
K 中学校



K 中学校

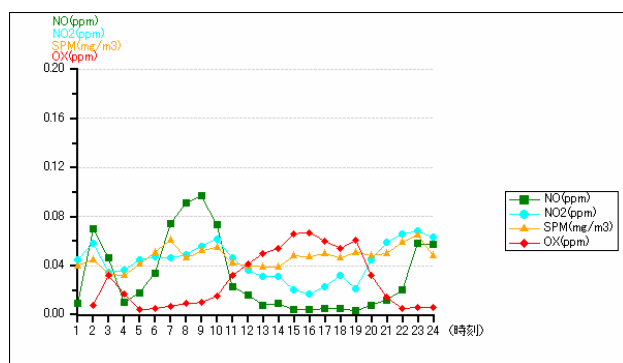


大気汚染自動観測システム（愛知県）における 3/1 の学校近辺の濃度変化

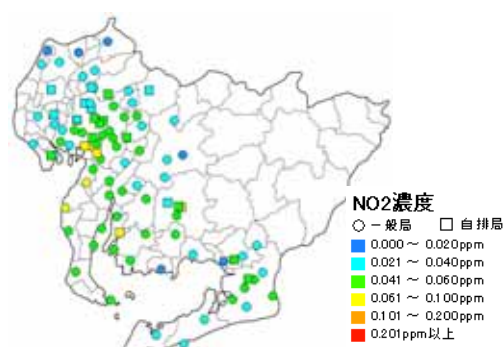


大気汚染自動観測システム（愛知県）における 12/2 の学校近辺の濃度変化

H A 小学校



大気汚染自動観測システム（愛知県）における 3/9 の学校近辺の濃度変化



12/2 11 時における NO₂ の県内濃度分布

考 察

1. 外気の NO₂ 測定の結果は愛知県の大気汚染自動観測システムの結果ともよく合致していた。
2. 5 校の測定から灯油だけでなく都市ガスを使用したストーブからも高濃度の NO₂ の発生が見られた。その発生濃度から考えると燃料中の窒素分からの発生（計算によって求めることが可能）よりも、高温燃焼により空気中の窒素が酸化されて生成する量がより多いことが推察された。
3. FF 式の石油ストーブについても全体的に基準値を多少超えた値を示した。外気より高い値（I/O > 1）であって、暖房機の構造等から考えても外への排気が室内に還流してきたと考える他なく、排気口の位置やフィルターの汚れなど排気等の方法を再検討する必要がある。
4. FP-30B の測定で NO₂ 濃度が 0.2ppm を越えて測定値オーバーになってしまう場合が多くあった。これは FP-30B の測定範囲が 0.03 ~ 0.2ppm であることから暖房機を稼働し続けた状態で測定を行うと簡単に 0.2ppm を超えてしまうからである。
K 中学校の MODEL : 4150 を使った連続測定との並行測定（測定結果 2 参照）からその様子を読み取ることができることから、FP-30B を使用しての NO₂ 測定では教室内で 20 分以上ストーブを使用した場合、測定値オーバーとなってしまうことが多いと推察される。このため測定にあたっての条件に注意する必要がある（「教室内の二酸化窒素（NO₂）測定の方法及び条件」参照）。
5. K 中学校の MODEL : 4150 を使った測定から、閉めきって換気が不十分なときには NO₂ 濃度は簡単に 0.3ppm に近づいて行く様子が分かる。一部窓開けをおこなったがストーブをつけたままではなかなか減少しなかった。NO₂ の発生量と換気量を考えた換気方法をとる必要性を認めた。

おわりに

今回の調査で室内の二酸化窒素濃度は、石油・ガスなど燃料に関係なく燃焼系の開放型暖房機を使用することで簡単に大気汚染の基準を大幅に超えてしまうことが分かりました。家庭においても台所など燃焼器具を使用する機会が多いことから、本当にこれで大丈夫なのかどうか不安を覚えたくらいです。暖房機を使用した冬場の閉めきった教室の空気がいかに汚れているかがよく理解できたことで、暖房機の選定・換気・排気方法等について改めて検討・改善する必要性を感じました。

なお、NO₂ による健康影響については疫学調査を含め再検討する必要があるのではないかと考える。