

課題 2 (1) 大気中アンモニア及び硝酸の測定と流域への影響

1 はじめに

印旛沼は、東京から 50km 圏内という立地条件の良さから流域人口は一貫して増加してきた。このため生活排水による汚濁負荷増加のため沼の水質の悪化は著しく、湖沼水質保全特別措置法の指定湖沼として四期にわたる湖沼水質保全計画による水質浄化対策が実施されてきた。この間、下水道整備をはじめとする対策が進み、流域から排出される汚濁負荷量は減少してきている。しかし小林ら¹⁾は流入河川の水質についてはCOD、T-Pについては年々改善する方向で推移しているものの、T-Nについては逆に近年増加する傾向にあることを指摘している。この原因として小林ら¹⁾は畑地からの肥料流出や大気からの負荷等が考えられると指摘した。また、河川における窒素負荷の増加は利根川中流域においても報告されており、田中ら²⁾は畜産廃棄物からの発生活素負荷量が 1990 年頃までほぼ直線的に増加していたと指摘している。さらに小倉³⁾は関東平野の多くの河川が流入する東京湾の硝酸性窒素が長期的には漸増傾向にあることを指摘した。河川へ流入する窒素負荷の増加は印旛沼流域に限らずかなり広範囲に起きている現象であると考えられる。

河川に流入する窒素負荷の供給源としては従来から市街地や山林といった面源負荷が算定されてきたが、これらには降雨からの窒素供給や窒素化合物の乾性沈着といった大気由来の負荷も含まれていた。しかしこれら大気由来の物質については知見に乏しく、面源負荷に与える影響や量的な規模等の基本的な情報がほとんど不明であった。このため流域全体の窒素動態を考えるうえでは大気から供給される窒素の動態についても明らかにする必要がある。そこで今回、流域の窒素動態の把握に資することを目的として、大気中の重要な窒素化合物の一つであるアンモニアについて発生源及び発生量の推計、大気濃度の実態把握を行なっ

た。また併せて硝酸についても大気濃度測定を行ない、流域への大気由来窒素化合物の影響について考察した。

2 印旛沼流域における大気中NH₃の発生量推計

2.1 推計方法

NH₃ の発生量の推計については主に欧州で行われている 排出係数と各種統計値から算出する方法とした。排出係数は基本的には Sutton et al⁴⁾を用いた。これは国内での調査例が少なく、現状では各発生源について包括的に議論されたものは欧州の報告しかないためである。

2.1.1 農業系

発生源としては牛、豚、馬、施肥を対象とした。牛、豚、馬の統計値は千葉県環境生活部水質保全課資料⁵⁾を使用した。家畜の発生源として量的に大きいと見られるものとしてはこの他に鶏があるが、統計として集計されていないので、今回の推計からは除外した。

また、施肥については統計値として平成 10 年度千葉県統計年鑑⁶⁾、平成 9 年肥料年度肥料等入荷状況⁷⁾を使用した。化学肥料はN含有率の判明しないものが多く、今回は尿素及び硫酸のみを対象とした。

2.1.2 都市系

発生源としてはガソリン車、ディーゼル車、人、廃棄物焼却、下水処理を対象とした。このうち自動車の排出係数については三元触媒車の測定から算出した Sutton et al⁸⁾等があるが、いずれも欧州車のみでの測定であり、日本の現状では走行車の大半が日本車であることからガソリン車、ディーゼル車とも日本車の測定結果から算出されている鷺山ら⁹⁾を使用した。なお、鷺山ら⁹⁾の排出係数は走行距離当たりの NH₃ の発生量単位で表されて

いるが、本報では自動車の走行量を推計することが困難なので、一律 10km/L の燃料消費率を設定して燃料消費量当たりの NH₃ の発生量に単位系を転換し、市町村毎の燃料量使用量に乗じて市町

村毎の NH₃ の発生量を推計した。ガソリン、軽油の統計については石油連盟資料¹⁰⁾を使用し、市町村毎の燃料使用量については、全県の燃料販売量を各市町村人口で按分して市町村燃料使用量と

表 1 印旛沼流域における発生源別年間 NH₃ 発生量

(農業系)					
発生源	数量 ^{注1)}	排出係数 ^{注2)}		発生量	
牛	9,002	頭	20.6	kg/頭	186 t
豚	18,492	頭	5.2	kg/頭	97 t
馬	542	頭	10	kg/頭	6 t
施肥	138	tN	2.9	%	4 t
農業系小計					293 t (60%)
(都市系)					
発生源	数量 ^{注1)}	排出係数 ^{注2)}		発生量	
ガソリン車	403,000	kl	224	g/kl	90 t
人	710,000	人	50	g/人	35 t
ディーゼル車	249,000	kl	128	g/kl	32 t
廃棄物焼却	150,000	t	200	g/t	30 t
下水処理	187,000	人	26.7	g/人	5 t
都市系小計					192 t (40%)
合計					485 t (0.99 t/km ²)

注 1) 人及び家畜頭数の統計は 2000 年度，他は 1998 年度の統計値による

注 2) ガソリン車及びディーゼル車の排出係数は鷺山ら⁹⁾による。これ以外は Sutton et al⁴⁾による

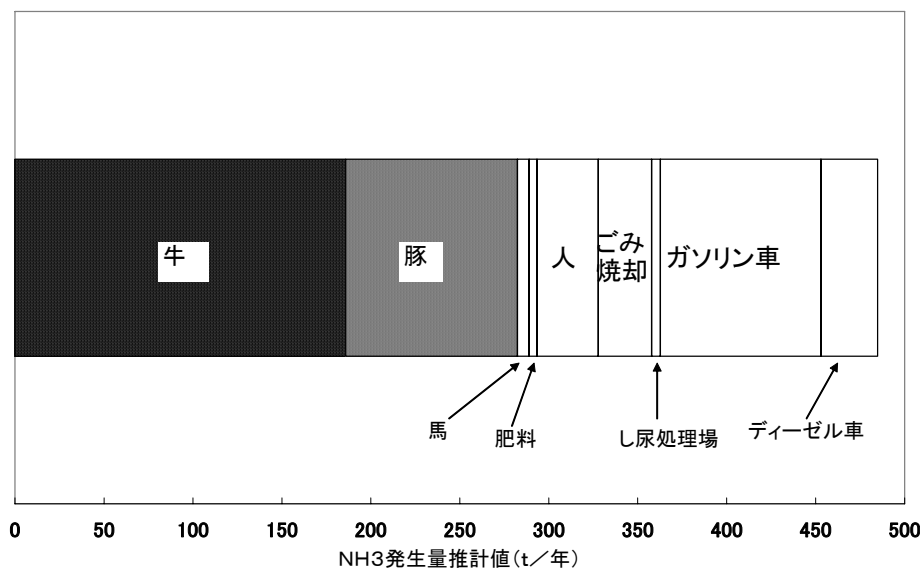


図 1 印旛沼流域における発生源別年間 NH₃ 発生量

した。

また、廃棄物焼却の統計値は平成10年度清掃事業の現況と実績¹¹⁾を使用した。下水処理についての統計値は千葉県環境生活部水質保全課資料及び平成10年度清掃事業の現況と実績¹¹⁾を使用した。下水処理の対象人口は流域にあるし尿処理場、農業集落排水施設、雑排水共同処理施設の各利用人口、及び流域内浄化槽人口とした。

なお、工業系の発生源については印旛沼流域には発電所や製鉄所等の大規模なばい煙発生施設がないこと、各種事業所の水処理施設からのNH₃発生量が不明であること等により今回は推計から除外した。

2・2 結果

2・2・1 流域全体のNH₃発生量

表1及び図1に流域全体のNH₃発生量推計結果を示す。流域合計で485 t/yであり、全体の60%が農業系で占められている。都市系は40%であり、流域全体としては農業系からの発生量が大半を占めている。項目としては牛からの発生量が最も多く全体の40%を占め、牛と豚の合計では全体の58%を占める。このような傾向は横山ら¹²⁾による千葉県全域の推計値や神成ら¹³⁾による全国推計値とほぼ同じである。また、流域全体における発生密度の平均値は0.99t/km²であり、神成ら¹³⁾による関東地方平均値(2.77t/km²)の半分以下であることから、印旛沼流域は関東地方の中では発生密度の低い地域にあたると思われる。

小林ら¹⁾によると平成7年4月現在におけるT-Nの水域への排出負荷量は、流域全体で1,157t/y(3,168kg/day)である。今回の推計結果から大気中へ揮散するNH₃はこの約40%に相当することから、窒素循環全体の中で大気中へ揮散する窒素分は無視できない規模であると考えられる。

また、押尾¹⁴⁾は大気から印旛沼の沼面へ直接負荷される各種イオン種の沈着量を推定し、この中で降水態、粒子態、ガス態のNH₄⁺については約35t/y(2.06teq/y)であるとした。沼面と流域の面積比から推定すると、流域全体では1,500t/yにも達することとなり、今回の発生量推計値より3倍も

大きい。このことは、大気中のNH₃の動態の把握については現在のところ誤差が大きいということを示しており、今後大気中での実態について十分把握することが必要である。また併せて県内の実情にあった排出係数についての検討も必要であると考えられる。

2・2・2 市町村別のNH₃発生量

表2に流域市町村別のNH₃発生量及び発生密度を示した。また図2に流域市町村別NH₃発生量シェアを示した。流域内では佐倉市からのNH₃発生量が最も多く全体の21%を占めるが、これ以外では八街市、八千代市、千葉市、船橋市、富里市等流入河川上流部の市町村が多い。一方、印旛沼に直接面する印旛村、成田市、本埜村ではNH₃発生量はきわめて少なく、印旛沼流域では概ねNH₃の大気発生源は流入河川上流部に分布していると考えられる。平間ら¹⁵⁾は桑納川、神崎川、鹿島川、高崎川上流部ではCOD、T-N、T-Pの排出負荷量が高いと指摘しており、このことは、NH₃の大気発生源と水質汚濁物質の発生源は地域的に概ね重なっていることを示している。

図3、4にそれぞれ市町村毎のNH₃発生量、発生密度の内訳を示した。概ね発生量の多い流入河川上流部の市町村では牛、豚の発生量が大きく、全体の半分以上を占めており、牛、豚の発生密度も大きい。一方発生量の少ない市町村では牛、豚からの発生量が概ね少なく密度も低い。また、船橋市では畜産による発生量が4割近くあるものの、ガソリン車等の都市系の発生量、発生密度とも大きく、都市化の進んだ主に印旛沼流域の西部の地域では都市系由来のNH₃も重要である。

表2 市町村別 NH₃ 発生量及び発生密度

	発生量 (t/y)	発生密度 (t/km ²)
千葉市	59.3	0.94
船橋市	43.2	1.47
成田市	3.6	0.18
佐倉市	106.4	1.09
八千代市	62.9	1.57
鎌ヶ谷市	3.8	2.39
四街道市	21.4	0.73
八街市	71.1	1.14
印西市	15.0	0.78
白井市	32.0	1.33
富里市	37.3	0.87
酒々井町	17.0	0.70
印旛村	9.6	0.44
本埜村	2.3	0.16
合計	484.8	0.99

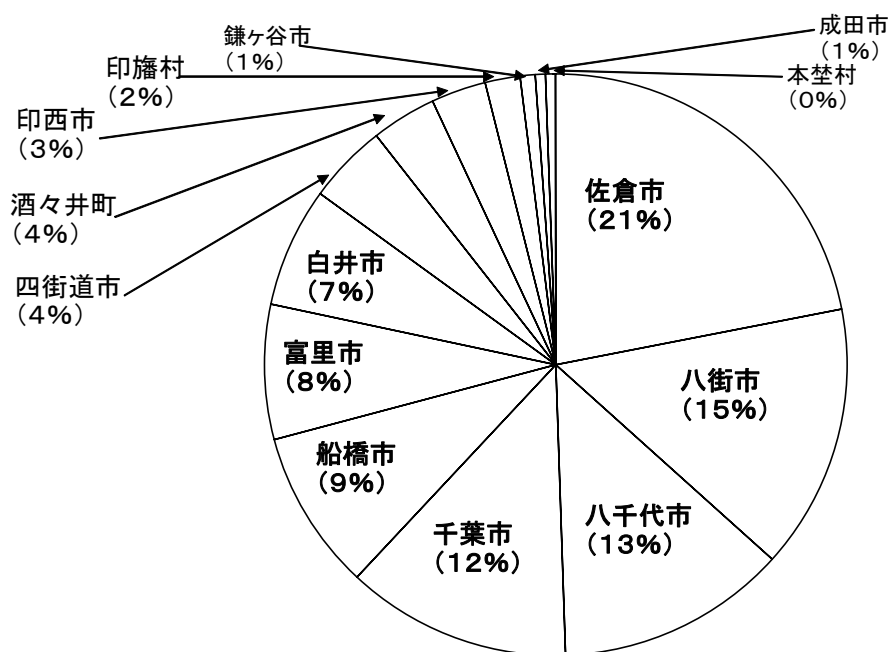


図2 印旛沼流城市町村別 NH₃ 発生量シェア

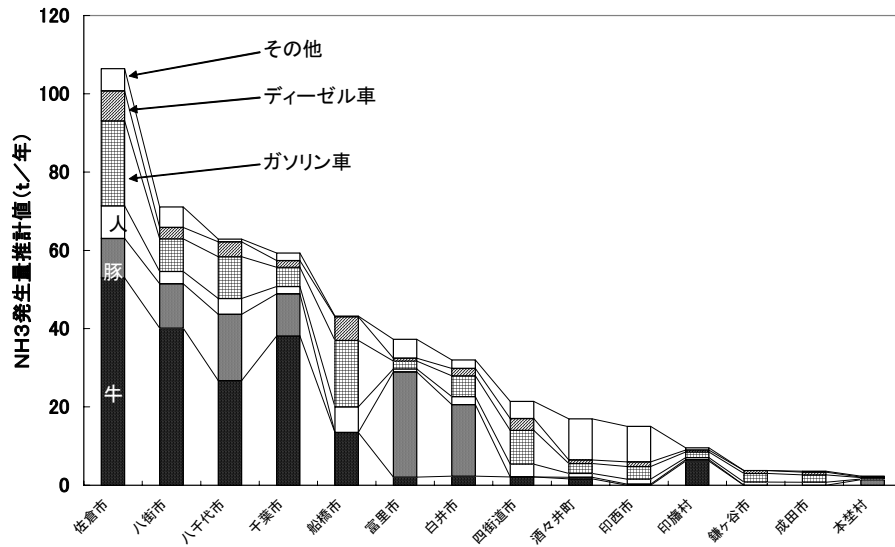


図3 市町村別 NH₃ 発生量 (t/年)

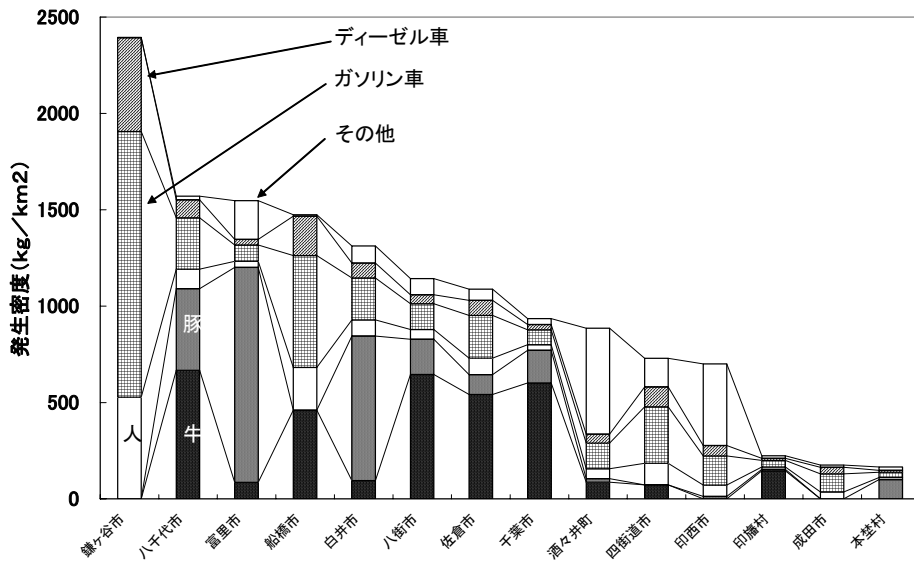


図4 市町村別 NH₃ 発生密度 (kg/km²)

3 大気中NH₃及びHNO₃濃度の測定

3.1 調査方法

大気中NH₃濃度の測定は全環研東海・近畿・北陸支部¹⁶⁾によるN式パッシブサンプラーによる方法を用いた。なお、今回は多地点で測定を実施することから暴露シェルターは使用せず、主として小学校等公共施設の百葉箱を利用して1ヶ月間大気曝露させた。NH₃の分析にはパッシブサンプラーに装填されているH₃PO₄含浸ろ紙を用い、回収後ろ紙はただちに50mLの栓つきポリ容器に入れ、20mLの純水を加えて振とう抽出を行い、抽出試料をイオンクロマトグラフィーにより分析した。

大気中HNO₃についてもN式パッシブサンプラーに装着したポリアミドろ紙にてNH₃と同時にサンプリングを行い、NH₃と同様に処理分析を実施した。

大気濃度(C_p)は全環研東海・近畿・北陸支部¹⁶⁾による次式により算出した。

$$C_p = (M - M_0) \times V / (A \cdot k \cdot t) \quad [\text{nmol/m}^3]$$

M : 抽出溶液濃度(μmol/l)

M₀ : ブランクろ紙抽出濃度(μmol/L)

V : 抽出溶液量 (mL)

A : ろ紙捕集面積(m²)

k : パッシブサンプラー固有の実効サンプリング速度(m/day)

(4~9月 : NH₃: 672, HNO₃: 241)

(1~3,10~12月: NH₃: 861, HNO₃: 185)

t : 曝露期間(day)

また、大気濃度測定はNH₃の発生量レベルの違いを考慮し、図5に示すように発生量の少ない郊外地域、発生量の多い畜産地域、発生量のやや多い都市地域を含む領域を対象としてのべ62地点で実施した。

3.2 大気濃度測定結果

表3に各地域毎に区分したNH₃濃度測定結果を、図6にそれぞれの地域毎の濃度分布を示した。なお、平均値は地域毎に特定の発生源等の影響の

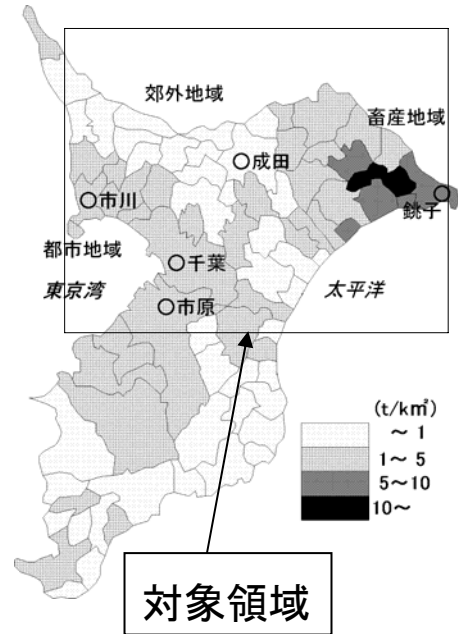


図5 対象領域及び市町村毎のNH₃発生量推計値(2002)(横山ら¹⁷⁾)

表3 大気中NH₃濃度測定結果(nmol/m³)

	濃度範囲	平均値	測定期間(年度)
畜産地域	200~1700	380	2004~2005
都市地域	62~380	130	2006~2007
郊外地域	64~290	100	2004~2005
山間地	15~73	44	2004~2005

表4 大気中HNO₃濃度測定結果(nmol/m³)

	濃度範囲	平均値	測定期間(年度)
畜産地域	3~11	5	2004~2005
都市地域	3~27	9	2006~2007
郊外地域	3~20	8	2004~2005
山間地	7~10	9	2004~2005

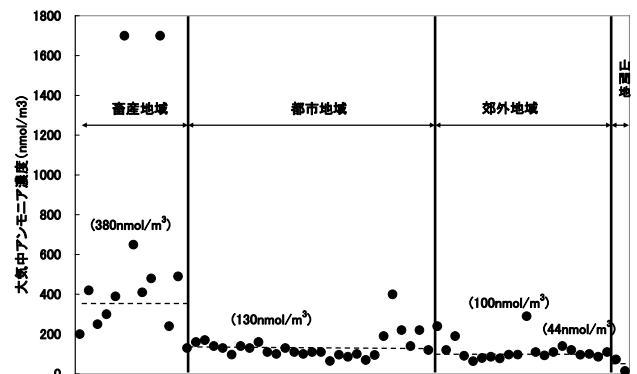


図6 各地域のNH₃濃度(nmol/m³)

ある地点を除いて算術平均して求めた。また表5～8に地域区分毎に全地点の測定値(平均値)を示した。

3・2・1 NH₃

濃度レベルは畜産地域で平均380(nmol/m³)と最も高い。濃度範囲も200～1700(nmol/m³)と大きく最高では1700(nmol/m³)と大変濃度の高い地点が見られることから、図5のとおり発生量の大きい畜産地域で大気濃度レベルも高い傾向が明瞭である。都市地域、郊外地域ではそれぞれ平均130, 100 (nmol/m³)であり、都市地域は郊外地域より3割程度濃度レベルが高い。地点毎では都市地域に最高380(nmol/m³)と濃度の高い地点が見られる。また、郊外地域は図5のとおり発生量が少ない地域であるが、大気濃度レベルも100 (nmol/m³)程度と低く、これに対応していると考えられる。地点は少ないものの山間地のデータも示したが平均44 (nmol/m³)と更に濃度レベルは低く、人為活動の少ない地域ではNH₃大気濃度レベルはかなり低いことを示している。

3・2・2 HNO₃

表4に各地域毎に区分したHNO₃濃度測定結果を示す。各地域の濃度レベルは平均で5～9(nmol/m³)であり、NH₃のような地域的な大きな濃度差は見られない。これはHNO₃はNH₃のような個々の発生源か

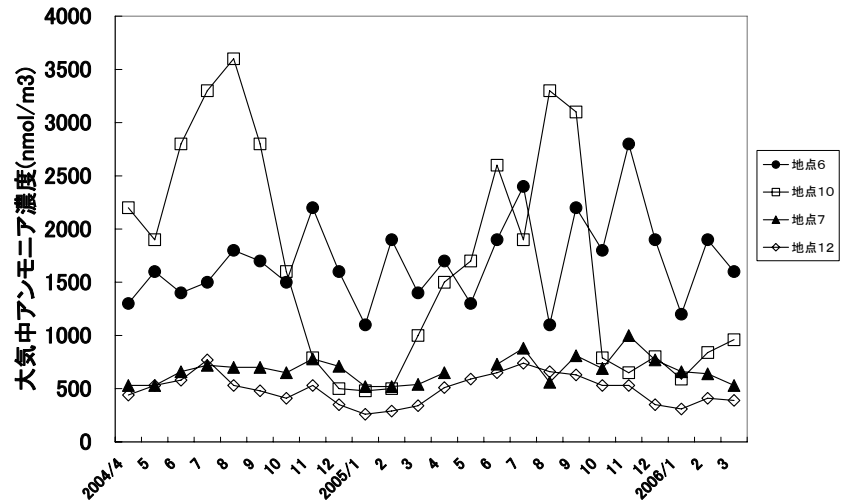


図7 NH₃濃度季節変化(畜産地域)

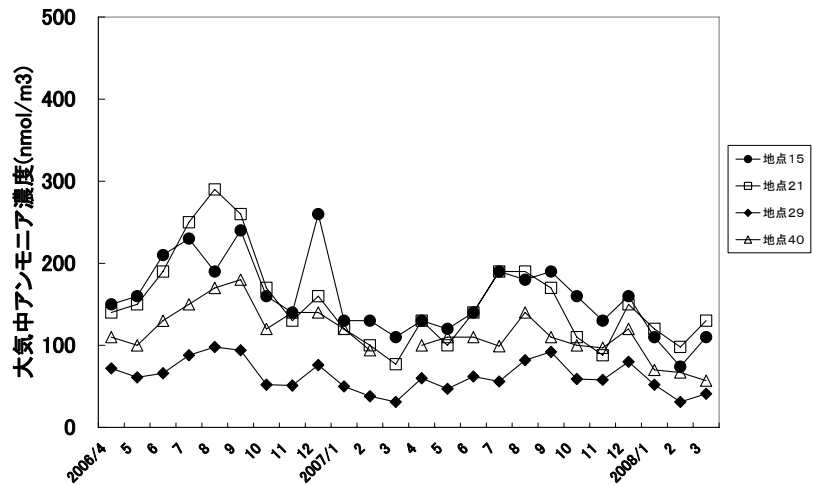


図8 NH₃濃度季節変化(都市地域)

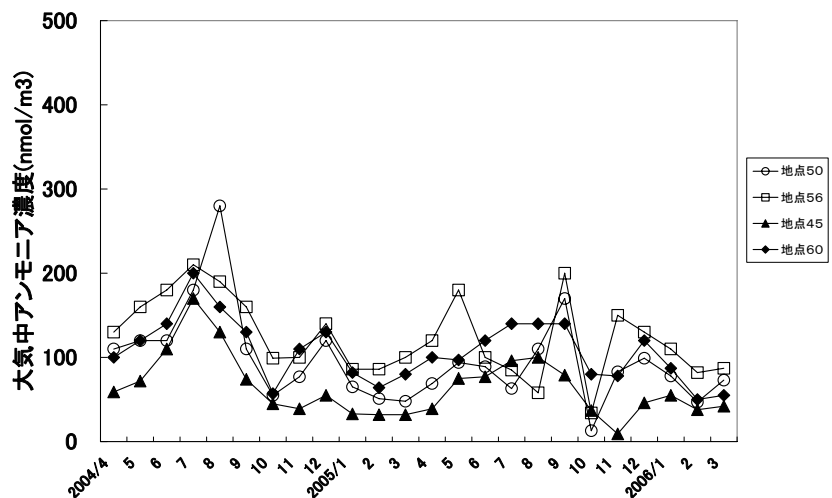


図9 NH₃濃度季節変化(郊外地域)

表5 畜産地域 (2004~2005 年度)

	地点名	(nmol/m ³)	
		NH ₃	HNO ₃
1	豊里小学校	200	3
2	山田府馬大気測定局	420	7
3	八日市場樁大気測定局	250	11
4	銚子酸性雨測定局	300	4
5	県立海上キャンプ場	390	5
6	東総野菜研究室	1700	5
7	海上町役場	650	9
8	飯岡町役場	410	5
9	椎柴小学校長山分校	480	3
10	猿田小学校	1700	3
11	滝郷小学校	240	4
12	鶴巻小学校	490	4

表6 都市地域 (2006~2007 年度)

	地点名	(nmol/m ³)	
		NH ₃	HNO ₃
13	浦安市立舞浜小学校	130	5
14	〃 浦安小学校	150	6
15	市川市立八幡小学校	160	5
16	〃 南行徳小学校	130	15
17	〃 福栄小学校	120	8
18	〃 塩浜小学校	93	12
19	〃 二俣小学校	140	7
20	船橋市立海神南小学校	130	6
21	〃 南本町小学校	150	4
22	〃 若松小学校	110	7
23	〃 高根台第二小学校	95	3
24	〃 習志野台第一小学校	120	4
25	習志野市立秋津小学校	100	6
26	〃 香澄小学校	95	12
27	習志野市秋津自動車排ガス測定局	110	6
28	千葉市立打瀬中学校	100	5
29	〃 磯辺第二小学校	62	10
30	〃 磯辺第四小学校	92	7
31	〃 高浜第一小学校	81	5
32	〃 真砂第二小学校	94	7
33	〃 検見川小学校	66	12
34	〃 蘇我小学校	89	3
35	千葉市浜野大気測定局	190	10
36	〃 検見川自動車排ガス測定局	380	6
37	〃 真砂自動車排ガス測定局	210	8
38	柏市役所	130	21
39	市川市役所	220	27
40	県環境研究センター	120	19

表7 郊外地域(2004~2005 年度)

	地点名	(nmol/m ³)	
		NH ₃	HNO ₃
41	千葉酪農農協(富田町)	240	12
42	千葉酪農農協(平川町)	120	8
43	千葉東金道路中野I. C	190	7
44	白井小学校	91	8
45	更科小学校	64	5
46	土気小学校	80	13
47	県立山武農業高校農場	86	4
48	千葉市大椎大気測定局	78	13
49	直弥公園	97	16
50	佐倉江原新田大気測定局	97	14
51	佐倉岩富大気測定局	290	6
52	朝陽小学校	110	4
53	川上小学校	93	3
54	二州小学校	110	6
55	二州小学校沖分校	140	5
56	八街大気測定局	120	8
57	交進小学校	96	4
58	富里市立第一小学校	100	6
59	富里市立富里南小学校	86	5
60	成田加良部大気測定局	110	20

表8 山間地(2004~2005 年度)

	地点名	(nmol/m ³)	
		NH ₃	HNO ₃
61	国本	73	7
62	清澄	15	10

らの一次発生物質ではなく、主として光化学反応による二次生成物質であることを反映しているとみられる。なお、畜産地域ではやや濃度レベルが低い。

3.3 大気濃度季節変化

図7, 8, 9にそれぞれ畜産, 都市, 郊外地域の代表的な地点のNH₃濃度の季節変化を示した。各地点とも変動があるものの概ね夏季に濃度が上昇し冬季に下降する傾向が見られる。

なお、畜産地域の地点10は濃度変動がきわめて大きくさらに夏季には最高3500(nmol/m³)を超える高濃度を示す。一方同じ畜産地域でも地点6は年間を通じて概ね1500(nmol/m³)を超える高濃度を示しており、畜舎と測定地点の位置関係等により、濃度変動傾向は大きく異なっている。

なお、データは示していないものの HNO_3 についても NH_3 と同様に概ね夏季に濃度が上昇し冬季に下降する傾向が見られる。

3・4 NH_3 濃度地域分布

図10, 11, 13にそれぞれ畜産, 都市, 郊外地域における1kmメッシュの NH_3 濃度平均値分布を示した。大気濃度分布については、発生源の直接の影響を受けやすい NH_3 濃度のみを示し、二次生成物質であると考えられる HNO_3 については省略した。

3・4・1 畜産地域

図10の畜産地域では、 $1700(\text{nmol}/\text{m}^3)$ と高濃度の地点周辺には $250(\text{nmol}/\text{m}^3)$ 以上の地点が広がり、数km四方程度の範囲で NH_3 高濃度地域を形成していると見られる。ただし、ここからわずか2km程度南から東の地点では $300\sim 400(\text{nmol}/\text{m}^3)$ 程度と濃度差で $1000(\text{nmol}/\text{m}^3)$ 以上、濃度レベルでは $1/4\sim 1/6$ 程度にまで低下しており、わずか2km程度の距離でも濃度レベルが数倍にも及ぶ著しい地点による違いが見られる。

3・4・2 都市地域

図11の都市地域では畜産地域のような数倍にも及ぶ大きな地点毎の濃度差は見られない。概ね東京都に隣接した地域で $100(\text{nmol}/\text{m}^3)$ を超え、千葉市付近では $100(\text{nmol}/\text{m}^3)$ を下回る

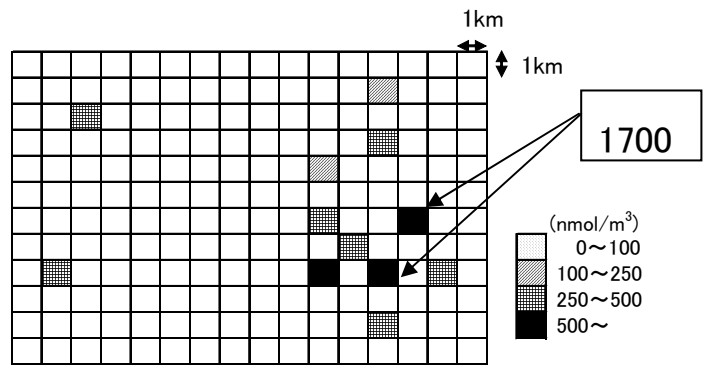


図10 NH_3 濃度平均値分布（畜産地域）

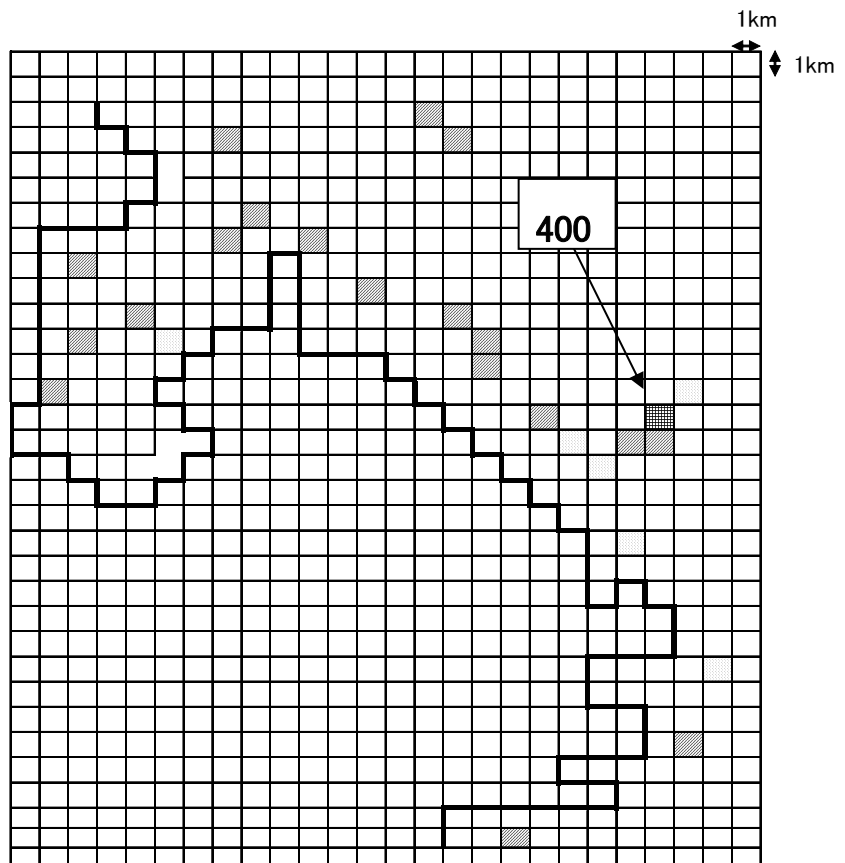


図11 NH_3 濃度平均値分布（都市地域）

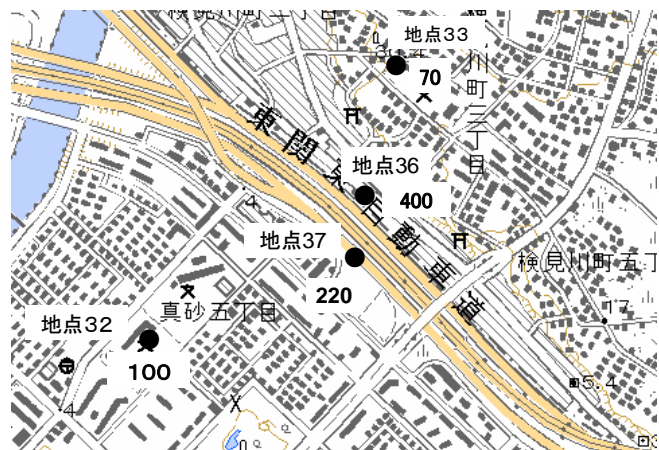


図12 道路沿道地点及び NH_3 濃度(nmol/m^3)

濃度レベルに低下する。このように都市地域では大きく見ると東京都に近いほど濃度レベルが高くなる傾向が見られる。

今回の調査地域である東京湾岸には下水処理場、都市ごみ焼却施設、鉄鋼関連施設等、大規模な発生源が多数立地しており、これらの近傍の測定地点も含まれるが、局地的高濃度等の濃度分布の特徴は見られず、こうした施設による大気NH₃濃度への直接の影響は小さいものと見られる。

また、局地的に 400(nmol/m³)と高い値を示す地点があるが周辺を拡大したものを図 1 2 に示す。ここは地点 3 6 で東関東自動車道と国道 3 5 7 号線の主要道路 2 本が平行する区間の路端に位置する。ここから道路を挟んだ向かい側には地点 3 7 があり、ここも 220(nmol/m³)と都市地域の中では高い値である。周辺の地点では 70~100(nmol/m³)であり道路沿道地点の濃度はこの 3~4 倍のレベルであることから、道路沿道地点での NH₃ 濃度は明らかに自動車排ガスの影響を受けているものと考えられる。

3・4・3 郊外地域

図 1 3 の郊外地域では南北 30km 東西 15km の範囲で 100(nmol/m³)以下の地点が広がり濃度レベルの低い領域を広範囲に形成している。また一部に周囲に畜産が立地している地点で 290(nmol/m³)と比較的濃度の高い地点も見られるが、周辺地点との濃度差は 150~200(nmol/m³)程度であり畜産地域のような 1000(nmol/m³)を超える大きな濃度差ではない。このように郊外地域では比較的濃度差が小さく低濃度の地域が広範囲に広がっていることが特徴である。

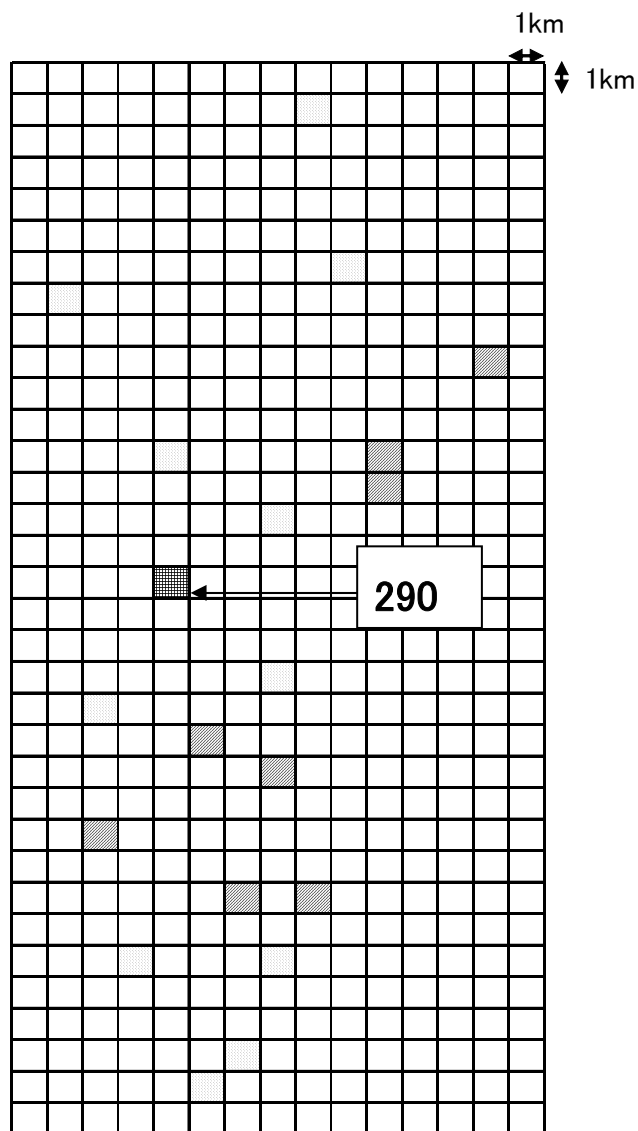


図 1 3 NH₃濃度平均値分布 (郊外地域)

4 大気由来窒素化合物の印旛沼流域への沈着とその影響の推計

4.1 調査方法

流域への大気由来窒素の主要な供給源としてはアンモニア (NH_3 (ガス), NH_4^+ (粒子)) と硝酸 (HNO_3 (ガス), NO_3^- (粒子)) がある。そこで、沈着量についてはガス及び粒子による乾性沈着と降水による湿性沈着に分けて算出した。乾性沈着のうち NH_3 、 HNO_3 ガスの沈着は、前述の大気濃度測定結果と既存の文献による沈着速度から沈着量を推計した。粒子については既存の測定結果を用いて文献による沈着速度から沈着量を推計した。湿性沈着は既存の降水測定結果を用いた。

流域への大気由来窒素の流出については、流域の土地利用と既存文献による窒素の流出率から、沈着した大気アンモニアと大気硝酸由来の窒素の土地利用区分毎の流域への流出量を推計した。

これらにより、印旛沼流域全体として大気由来窒素の流出量がどの程度なのか、また大気由来の窒素は従来面源負荷を構成する要因として考えられてきたが、このうちどの程度の寄与をするものであるのかについても考察を行った。

4.2 アンモニア及び硝酸の流域への沈着

4.2.1 乾性沈着

乾性沈着は大気中のガスや微小粒子が拡散や慣性衝突、重力沈降により地表に沈着するものであり、アンモニアについては拡散が支配的と考えられている¹⁸⁾。乾性沈着は地表面の影響を強く受けるため、観測によって沈着量を求めることは大変困難である。このため乾性沈着量を求めるためにはインファレンシャル法¹⁹⁾等を用いて推計することが一般的である。日本における乾性沈着の知見はきわめて少なく、このなかでもアンモニアに関するものはほとんどなかった。近年、松田ら²⁰⁾による伊自良湖での酸性沈着の推計や野口ら²¹⁾による乾性沈着推計ファイルの開発、さらに林ら²²⁾による窒素化合物濃度の測定がなされているが、日本におけるアンモニアの乾性沈着については未だ明らかになっていない。今

回印旛沼流域での乾性沈着量を求めるに当たってはインファレンシャル法¹⁹⁾を用いて推計する方法を用いた。これはガス、粒子の大気濃度にそれぞれ沈着速度を乗じることにより求めるものである。

NH_3 、 HNO_3 ガスの大気濃度は、それぞれ表1、2より市街地等では都市地域の平均値 130 (nmol/m^3)、9 (nmol/m^3)、畑、山林、水田については一律に郊外地域の平均値、100 (nmol/m^3)、8 (nmol/m^3)を設定した。また、粒子については印旛沼流域での測定値がないため、市原市岩崎西(環境研究センター)で測定した2005、2006年度の粒子状物質中の NH_4^+ 、 NO_3^- 平均値それぞれ 1210、1000 ng/m^3 をそのまま使用した²³⁾。

アンモニア乾性沈着速度については、わが国の地表面状態や土地利用形態さらに季節要因等に適応した値は得られていない。Duyzer²⁴⁾はオランダの草地で測定された値として NH_3 (ガス) : 1.7 cm/s 、 NH_4^+ (粒子) : 0.17 cm/s を提示した。またApSimon et al¹⁸⁾による欧州での測定値では NH_3 (ガス) : 0.8 cm/s 、 NH_4^+ (粒子) : 0.1 cm/s を提示している。一方わが国では林ら²²⁾が茨城県の芝草地において気象観測や大気濃度測定等を実施して乾性沈着速度を算定し、 NH_3 (ガス) 0.66、(粒子) 0.061 cm/s を示している。印旛沼流域は茨城県に近接しており、乾性沈着速度を求めるにあたり重要な要素である気象条件については大きく異なることはないと仮定すると、印旛沼流域における草地の NH_3 乾性沈着速度は林ら²²⁾の値に近いものと考えられる。このことから、今回の乾性沈着速度については林ら²²⁾の示した値をそのまま採用することとした。乾性沈着速度は地表面状態によって異なるものであるが、今回の土地利用区分のうち市街地、畑、山林、水田では実際には草地の部分も含まれていると仮定して、土地利用区分にかかわらず一律にこの沈着速度を適用することとした。

硝酸については、全環研酸性雨調査研究部会²⁵⁾により全国の乾性沈着速度が求められており、このうちの東京の草地における季節別沈着速度の平均値 (ガス) : 1.32 cm/s 、(粒子) : 0.15 cm/s を採

用した。また、アンモニアと同様に土地利用にかかわらず一律にこの沈着速度を適用した。

アンモニアの乾性沈着量（市街地等）はガス濃度 130 nmol/m^3 と粒子濃度 1210 ng/m^3 にそれぞれ沈着速度 0.66 cm/s , 0.061 cm/s と土地利用面積 214.9 k m^2 を乗じ、ガスの沈着量は 99 t/y 、粒子の沈着量は 5 t/y と推計された。畑、山林、水田についてもガス濃度 100 nmol/m^3 と粒子濃度 1210 ng/m^3 に市街地等と同様に沈着速度と土地利用面積を乗じて沈着量を推計した。その結果、アンモニアの乾性沈着量は流域合計でガス 198 t/y 、粒子 11 t/y と推計された。

硝酸の乾性沈着量もアンモニアと同様に市街地等ではガス濃度 9 nmol/m^3 と粒子濃度 1000 ng/m^3 にそれぞれ沈着速度 1.32 cm/s , 0.15 cm/s と流域面積 214.9 k m^2 を乗じ、ガスの沈着量は 51 t/y 、粒子の沈着量は 10 t/y と推計された。畑、

山林、水田についてもガス濃度 8 nmol/m^3 と粒子濃度 1000 ng/m^3 にアンモニアと同様に沈着速度と土地利用面積を乗じて沈着量を推計した。その結果、硝酸の乾性沈着量は流域合計でガス 109 t/y 、粒子 23 t/y と推計された。

4・2・2 湿性沈着

湿性沈着は大気中の物質が降水に取り込まれて地表に到達するものであり、雲中にある物質が凝結核となったり雲粒に溶け込む過程（rain out）と、降水として大気中を落下する際にその経路上にある物質を取り込む過程（wash out）から構成される。 NH_3 （ガス）は水に溶けやすく、 NH_4^+ （粒子）は凝結核になりやすいため、降水により容易に NH_4^+ として地表に沈着する²⁶⁾。このように、湿性沈着は降水成分を直接測定することにより求めることができる。

（沈着量計算例：市街地等アンモニア）

1) 乾性沈着

・ NH_3 （ガス）の沈着

平均濃度を 130 nmol/m^3 、沈着速度を 0.66 cm/s に設定。

$$\begin{aligned} & ((0.66 \text{ cm} \times 60 \text{ sec} \times 60 \text{ min} \times 24 \text{ h} \times 365 \text{ day}) / 100 \times 17 \times 130) / 1000 / 1000 / 1000 = 0.46 \text{ g/m}^2 \\ & = 0.46 \text{ t/k m}^2 \end{aligned}$$

$$0.46 \text{ t/k m}^2 \times 214.9 \text{ k m}^2 = 99 \text{ t/y}$$

・ NH_4^+ 粒子の沈着

NH_4^+ 粒子の濃度を市原岩崎西での SPM 中の 2005, 2006 年度 NH_4^+ 濃度平均値 1210 ng/m^3 、沈着速度を 0.061 cm/s に設定

$$\begin{aligned} & (0.061 \text{ cm/s} \times 60 \text{ sec} \times 60 \text{ min} \times 24 \text{ h} \times 365 \text{ day}) / 100 \times 1210) / 1000 / 1000 / 1000 = 0.023 \text{ g/m}^2 \\ & = 0.023 \text{ t/k m}^2 \end{aligned}$$

$$0.023 \text{ t/k m}^2 \times 214.9 \text{ k m}^2 = 5 \text{ t/y}$$

2) 湿性沈着

・ NH_3 （ガス）の降水に溶けての沈着及び NH_4^+ 粒子の降水に溶けての沈着

八千代高津大気測定局において 1994 年～1998 年に降水時開放型サンプラーによりサンプリングを行った NH_4^+ 沈着量平均値 0.31 t/k m^2 を設定。

$$0.31 \text{ t/k m}^2 \times 214.9 \text{ k m}^2 = 67 \text{ t/y}$$

3) 沈着量合計

$$\text{合計沈着量 } 99+5+67 = 171 \text{ t/y}$$

表9 印旛沼流域での大気アンモニア（上段）及び硝酸（下段）の沈着量と窒素流出量推計値

アンモニア	土地利用 (km ²)	土地利用 (%)	沈着速度 (ガス) (cm/s)	沈着速度 (粒子) (cm/s)	ガス 濃度 (nmol/m ³)	降水 濃度 (t/km ²)	粒子 濃度 (ng/m ³)	ガス 沈着量 (t/y)	粒子 沈着量 (t/y)	湿性 沈着量 (t/y)	合計 沈着量 (t/y)	沈着量 窒素換算値 (t/y)	流出 率 (%)	大気アンモニア 由来窒素流出量 (t/y)
市街地等	214.9	44	0.66	0.061	130	0.31	1210	99	5	67	170	137	93	128
畑	103.6	21	0.66	0.061	100	0.26	1210	37	2	27	66	53	30	16
山林	101.6	21	0.66	0.061	100	0.26	1210	36	2	26	65	52	30	16
水田	73.8	15	0.66	0.061	100	0.26	1210	26	2	19	47	38	25	9
合計	493.9	100						198	11	139	348	280		168

硝酸	土地利用 (km ²)	土地利用 (%)	沈着速度 (ガス) (cm/s)	沈着速度 (粒子) (cm/s)	ガス 濃度 (nmol/m ³)	降水 濃度 (t/km ²)	粒子 濃度 (ng/m ³)	ガス 沈着量 (t/y)	粒子 沈着量 (t/y)	湿性 沈着量 (t/y)	合計 沈着量 (t/y)	沈着量 窒素換算値 (t/y)	流出 率 (%)	大気硝酸由来 窒素流出量 (t/y)
市街地等	214.9	42	1.32	0.15	9	2.06	1000	51	10	443	504	114	93	106
畑	103.6	22	1.32	0.15	8	1.94	1000	22	5	201	228	51	30	15
山林	101.6	21	1.32	0.15	8	1.94	1000	21	5	197	223	50	30	15
水田	73.8	15	1.32	0.15	8	1.94	1000	15	3	143	162	37	25	9
合計	493.9	100						109	23	984	1117	252		145

湿性沈着量については印旛沼流域に隣接し都市地域に位置する八千代高津大気測定局及び郊外に位置する成田加良部大気測定局で1994～1998年に降水時開放型雨水採取器を用いて測定された降水中のNH⁴⁺平均濃度0.31、0.26 t/k m²、NO₃⁻平均濃度2.06、1.94 t/k m²²⁷⁾をそれぞれ市街地等と畑、山林、水田の平均的な降水成分として使用した。

アンモニアの湿性沈着量（市街地等）は降水濃度0.31 t/k m²に土地利用面積214.9 k m²を乗じて67 t/yと推計された。畑、山林、水田についても降水濃度0.26 t/k m²に土地利用面積を乗じて沈着量を推計した。その結果、アンモニアの湿性沈着量は流域合計で139 t/yと推計された。

硝酸の湿性沈着量もアンモニアと同様に市街地等では降水濃度2.06 t/k m²に土地利用面積214.9 k m²を乗じて443 t/yと推計された。畑、山林、水田についても降水濃度1.94 t/k m²に土地利用面積を乗じて沈着量を推計した。その結果、硝酸の湿性沈着量は流域合計で984 t/yと推計された。

以上の印旛沼流域へのアンモニアと硝酸の沈着量の算出については上記（表9）に示したが、そのうち窒素分の沈着量はアンモニア由来280 t/y、硝酸由来252 t/y、合計532 t/yとなり全体の半分以上がアンモニア由来であると推計された。

4・3 大気由来窒素化合物の印旛沼流域に与える影響

次に大気アンモニア及び硝酸由来の窒素の流域

への流出量の推計を試みる。地表に沈着したアンモニア（NH₃、NH⁴⁺）や硝酸（HNO₃、NO₃⁻）は、再揮散や土壤中での生物活動による吸収、硝化、脱窒等の作用を受けさらに一部は土壤鉱物に吸着する²⁸⁾。このため土地利用の形態や土壤の性質により流出する窒素量は著しく異なることが想定される。そこで今回は、流域の土地利用を第5期湖沼水質保全計画²⁹⁾による市街地等、畑、山林、水田に区分し、それぞれ区分毎に窒素の流出率を設定した。そのうえで土地利用区分毎の窒素沈着量に流出率を乗じて流出量の推計を行った。

4・3・1 流出率の検討

畑、水田からの窒素の流出については藤村³⁰⁾が国内の既存の文献等から詳細に検討を行い、畑地、水田の窒素流出率をそれぞれ30%、25%と見積っている。そこで今回の推計では窒素流出率をこのまま用いた。山林については適当な値がないため、畑地の流出率の30%を一律に適用した。

市街地等については緑地を含まない部分については畑地や水田のような植物による吸収や各種土壤作用がないと判断して原則として沈着した窒素の全量そのまま流域へ流出すると仮定した。ただし、市街地等に区分される区域のなかでも都市公園や野球場、グラウンド等、土壤や植栽で覆われた部分も存在し、この部分ではコンクリートやアスファルトで覆われた部分とは流出状況が異なると考えられる。現在多くの自治体では「緑の基本計画」等の緑地計画を策定しており、そのなか

例えば千葉市では現況での市街化区域における緑地面積の割合を12%³¹⁾、八千代市でも同様に12.7%³²⁾、四街道市では6.6%³³⁾としており、平均的には市街化区域の10%程度は緑地と同等と見られる。そこで、今回の市街地等の流出率を推計するにあたり、市街地等の10%が緑地であると仮定し、この緑地部分の流出率を畑地、山林と同様に30%と仮定した。以上から市街地等の面積の90%の部分で流出率100%、面積の10%の部分で流出率30%として流出率を面積按分し、結果として市街地等の流出率を93%と設定した。

4・3・2 大気由来窒素の流域への流出量の推計

以上から、大気由来窒素の流域への流出量を表9のとおり推計した。

アンモニア由来については、市街地等で窒素沈着量137 t/yについて流出率93%を適用して128 t/yと推計された。畑、山林、水田でも同様に窒素沈着量にそれぞれ流出率30、30、25%を乗じて流出量を算出し、アンモニア由来全体では168 t/yと推計された。また硝酸由来についても同様に流出量を推計し、硝酸由来全体では145 t/yと推計された。

以上から大気アンモニア及び硝酸由来窒素流出量は合計で314 t/yと推計された。これは第5期湖沼水質保全計画²⁹⁾における面源系窒素排出負荷量783 t/y(2005年度)の約40%に相当する。こうしたことから、大気由来の窒素供給は印旛沼流域の面源負荷に対して大きく影響を与えているものと考えられる。

また、市街地等からの流出量はアンモニア、硝酸併せて234 t/yと流域合計314 t/yの実に70%を占め、大気由来窒素の大半が市街地等から流出してきたものと推計される。

5 まとめ

印旛沼流域における面源系窒素の流入負荷量は年々増加する傾向にある。特に現在でも流域の人口増加が続き、市街地が拡大している現状から、市

街地等からの流出で大半を占めている大気由来の窒素の動向は大変重要である。今後の印旛沼の水質改善を図るにあたり、抜本的な窒素流入負荷削減のためには大気由来の窒素の制御も欠かせないものになると考えられる。

今回実施した研究のなかではまず印旛沼流域における大気中のNH₃の発生量の推計を行った。その結果、大気中のNH₃の発生量は地域的には流入河川上流部で多く、量的に最も寄与しているのは牛、豚の畜産であること、また都市化の進んだ主に印旛沼流域の西部の地域では都市系のNH₃発生量も重要であること等がわかった。しかし、排出係数については現時点ではその大部分で欧州の数値を使用せざるをえず、特に量的規模の大きい家畜については欧州と日本では飼育方法や糞尿の処理方法、気温や湿度等NH₃発生に影響する要素が異なるため、排出係数は日本(千葉県)の実態とは異なることも考えられ、今後の推計精度の向上に当たっては千葉県の実態に合った排出係数について検討する余地がある。

次に大気濃度の測定及び沈着量の推計、更に流域への影響について推計を行なった。このうち使用した大気濃度については2年間程度の実測から設定しており、必ずしも精査されたものではない。したがって、全体の値の信頼性を上げるためにももう少し継続的な観測が必要であろうと思われる。

また、沈着速度については多くの項目で実測値がないため既存の文献値を使用した。沈着速度は基本的に地表面の状態が異なるものであり、流域での沈着量分布を検討するためには土地利用状態に適應した沈着速度が必要である。ところが特に重要な市街地の沈着速度に関する情報がほとんど得られていない。こうしたことから、今後は印旛沼流域の土地利用に適應した沈着速度の更なる検討が必要と考えられる。

文献

- 1) 小林節子, 平間幸雄: 印旛沼の最近の水質の変化について(2)COD の水質の変化の特徴, および, 排出負荷量. 千葉県水保研年報 (平成 10 年度), 87~96(1998).
- 2) 田中恒夫, 川島博之, 岡本勝男, 黒田正和: 利根川中流域における発生窒素負荷量の増加とその原因解明. 環境科学会誌, 11,373~380(1998).
- 3) 小倉久子: 第 3 2 回日本水環境学会年会講演要旨集, 275(1998)
- 4) Sutton. M.A.,Place.C.J.,Eager.M.,Fowler.D. and Smith.R.I.: Assessment of the magnitude of ammonia emissions in the United Kingdom. *Atmospheric Environment* 29,1393~1411(1995)
- 5) 千葉県環境生活部水質保全課: 提供資料(2002).
- 6) 千葉県: 平成 1 0 年度千葉県統計年鑑(1998).
- 7) 千葉県農業化学検査所・千葉県肥料対策協議会: 平成 9 年肥料年度肥料等入荷状況(1999)
- 8) Sutton.M.A.,Dragosits.U.,Tang.Y.S.,Fowler.D. Ammonia emissions from non-agricultural sources in the UK. *Atmospheric Environment* 34,855-869(2000).
- 9) 鷺山享志, 中澤 誠, 鈴木正明: 自動車からのアンモニアの排出量調査. 神奈川県環境科学センター研究報告, 21,7-11(1998).
- 10) 石油連盟: 都道府県別石油製品販売数量(1998)
- 11) 千葉県環境部: 平成 1 0 年度清掃事業の現況と実績(1998).
- 12) 横山新紀, 押尾敏夫: 第 4 1 回大気環境学会年会講演要旨集, 452(2000).
- 13) 神成陽容, 馬場 剛, 速水 洋: 日本におけるアンモニア排出量の推計, 大気環境学会誌, 36(1),29~38(2001).
- 14) 押尾敏夫: 印旛沼への湿性・乾性沈着によるイオン種の負荷. 印旛沼—自然と文化, 2,7~12(1995).
- 15) 平間幸雄, 小林節子: 地理情報システムによる印旛沼流域の情報管理. 千葉県水保研年報 (平成 10 年度), 117~120(1998).
- 16) 全環研東海・近畿・北陸支部: パッシブ簡易測定法の実用化検討, 季刊全国環境研会誌 29(1), 25~35(2004).
- 17) 横山新紀, 押尾敏夫: 第 4 6 回大気環境学会年会講演要旨集, 440(2005).
- 18) ApSimon,H.M.,Barker,B.M.,Kayin,S: Moderating studies of the atmosphere release and transport of ammonia in anticyclonic episodes, *Atmos. Environ.*, 28(4)665-678(1994).
- 19) Matsuda,K.,Fukuzaki,N.,Maeda,M: A case study of estimation of dry deposition of sulfur and nitrogen compounds by inferential method, *Water,air,Soil, Pollut*,130,553-558 (2001)
- 20) 松田和秀, 大泉 毅, 桜井達也: 伊自良湖における酸性沈着の推計, 第 46 回大気環境学会年会講演要旨集, 558(2005).
- 21) 野口 泉, 松田和秀, 松本光弘: 乾性沈着量推計ファイル(ver. 2. 0)の作成, 第 46 回大気環境学会年会講演要旨集, 559(2005).
- 22) 林 健太郎, 駒田充生, 宮田 明: インファレンシャル法によるアンモニア性窒素の乾性沈着量の推計—気孔からのアンモニア揮散および地表ぬれの沈着速度への影響, 大気環境学会誌, 41(2), 78~90(2006).
- 23) 井上智博, 内藤季和, 押尾敏夫: 房総半島丘陵における大気汚染機構—2005 年非汚染地域調査結果—, 千葉県環境研究センター年報, 64~65(2005).
- 24) Duyzer,J.H.: Dry deposition of ammonia and ammonium aerosols over heathland, *J. Geophys. Res.*,99,18757-18763(1994).
- 25) 全環研酸性雨調査研究部会: 第 4 次酸性雨全国調査報告書 (平成 15 年度), 季刊全国環境研会誌 30(2), 58~135(2005).
- 26) Asman,W.A.H and Janssen,A.J: A long-range transport model for ammonia and ammonium for Europe, *Atmos. Environ.*, 21,2099~2119(1987).

- 27) 千葉県環境生活部大気保全課：大気環境調査報告書, p163(2000).
- 28) 林 健太郎：大気を介したアンモニア, アンモニウムイオンの循環, 資源環境対策, 39(13), 53～59(2003).
- 29) 千葉県環境生活部水質保全課：第5期湖沼水質保全計画, (2006)
- 30) 藤村 葉子：畑地等からの汚濁負荷原単位と流出率の検討, 本報告書, 41～44(2008)
- 31) 千葉市ホームページ
<http://www.city.chiba.jp/toshi/koenryokuchi/ryokusei/>
- 32) 八千代市ホームページ
<http://www.city.yachiyo.chiba.jp/siyakusyo/kouen/index.html>
- 33) 四街道市ホームページ
<http://www.city.yotsukaido.chiba.jp/>