

# 印旛沼流域における大気中アンモニアの沈着とその影響の推計

横山 新紀 押尾 敏夫

## 1 はじめに

印旛沼流域は図1のとおり県北部に位置し、東京都に隣接する都市地域の外側にあつて概ね郊外地域から構成されている。印旛沼は湖沼水質保全特別措置法による指定湖沼であり、第4期湖沼水質保全計画<sup>1)</sup>では窒素の流入負荷量のうち山林、水田、畑、市街地等から流出する面源系負荷が半分以上を占めることが示されている。また小林ら<sup>2)</sup>は印旛沼の流入河川の水質について、T-Nは近年増加する傾向にあり、この原因として畑地からの肥料流出とともに大気からの負荷も考えられると述べた。

面源系の窒素の流入負荷の供給源は、農地からの施肥由来の窒素等とともに、降雨そのものによる窒素供給や晴天時に市街地路面等に沈着した大気中窒素化合物が降雨時に汚濁した路面排水等として河川に流出する等の何らかの大気由来物質による窒素が寄与していることが予想されてきた。しかし、こうした大気由来の窒素化合物については知見に乏しく、面源負荷に与える影響や量的規模等の基本的な把握がほとんどなされてこなかった。流域全体の窒素循環を考えるうえでこうした大気から負荷される窒素についても十分に把握することが必要である。

このような流域への大気由来の窒素供給源として重要な窒素化合物の一つにアンモニア ( $\text{NH}_3$  (ガス),  $\text{NH}_4^+$  (粒子)) がある。大気中のアンモニアの動態については、これまで排出係数と統計値から計算する方法を用いて発生量の推計が行われ、印旛沼流域においては横山ら<sup>3)</sup>が流域全体の発生量は485 t/yでありこのうち約60%が畜産を主とする農業系で占められていることを示した。また、大気中の $\text{NH}_3$ 濃度測定については、横山ら<sup>4)</sup>が2003年度から県北部の都市、郊外、畜産の各地域を中心に37地点で実施した。その結果、年平均値で県北東部の畜産地域では3000

nmol/m<sup>3</sup>以上と極めて高濃度の地点が見られ、概ね発生源に乏しい郊外の地点では250 nmol/m<sup>3</sup>程度と畜産地域の1/10程度であり、都市地域では400 nmol/m<sup>3</sup>程度と郊外の概ね2倍程度の濃度レベルであることを示した。

そこで今回、こうした大気濃度測定結果や既存資料等を用いて印旛沼流域への大気中アンモニアの沈着及び流域への大気中アンモニア由来の窒素の影響について推計したので報告する。

## 2 調査方法

大気中 $\text{NH}_3$ 濃度については全環研東海・近畿・北陸支部<sup>5)</sup>のパッシブサンプラーによる方法により横山ら<sup>6)</sup>が測定した印旛沼流域での結果を用いた。流域での大気 $\text{NH}_3$ の発生量の6割は畜産由来であることから(横山ら<sup>3)</sup>)、測定地点は流域でも比較的畜産が多く分布する鹿島川、高崎川上流部を中心に19地点に設定した。

流域への大気中アンモニアの沈着については、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 $\text{NH}_3$ の沈着は、上記の $\text{NH}_3$ 濃度測定値と既存の文献による沈着速度から $\text{NH}_3$ の沈着量を推計した。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。

流域への大気アンモニア由来の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アンモニア由来の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検討を行った。

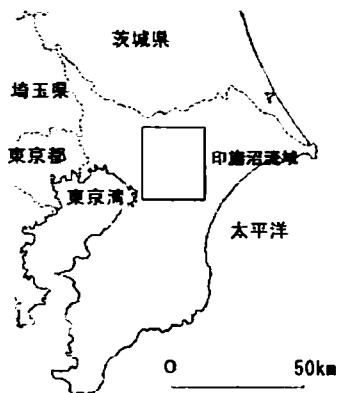


図1 印旛沼流域

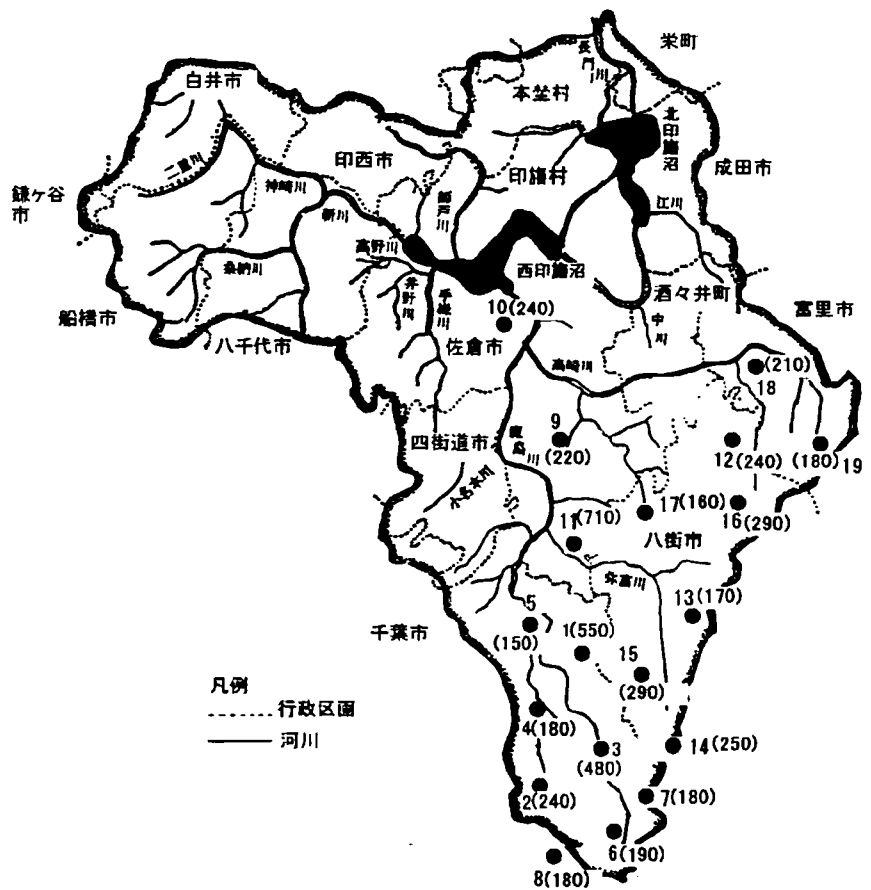


図2 印旛沼流域における大気中NH<sub>3</sub>濃度測定地点及び2004年度年平均値 (nmol/m<sup>3</sup>)

表1 大気中NH<sub>3</sub>濃度 (nmol/m<sup>3</sup>)

NO	2004/4	5	6	7	8	9	10	11	12	2005/1	2	3	平均値
1	490	470	770	800	650	410	690	830	440	320	370	330	550
2	230	250	330	410	320	350	210	210	210	130	150	120	240
3	590	460	1000	820	830	510	200	240	270	240	220	430	480
4	140	170	240	270	250	200	130	170	160	120	120	130	180
5	130	150	230	360	270	160	95	82	120	70	67	69	150
6	150	180	240	300	290	170	140	200	200	140	130	120	190
7	180	180	210	260	180	180	150	170	220	150	150	130	180
8	180	190	210	320	280	110	130	170	230	110	150	110	180
9	240	230	260	450	350	230	140	170	170	150	130	110	220
10	230	250	250	370	600	240	120	160	250	140	110	100	240
11	970	770	830	720	670	180	500	890	830	700	780	680	710
12	230	270	310	370	320	280	190	180	210	150	170	150	240
13	160	180	270	400	300	220	110	100	96	66	76	95	170
14	180	200	280	300	260	220	190	350	370	250	180	190	250
15	290	330	410	500	420	330	170	220	290	160	150	200	290
16	280	350	390	440	410	340	210	220	290	180	180	220	290
17	160	170	220	350	260	160	72	92	120	89	82	95	160
18	190	210	320	380	320	250	140	160	190	120	110	120	210
19	160	200	240	320	240	200	93	120	190	160	150	120	180

### 3 結果

#### 3.1 大気中NH<sub>3</sub>濃度

表1に横山ら<sup>6)</sup>による印旛沼流域19地点における2004年4月～2005年3月の月単位での大気中NH<sub>3</sub>濃度測定結果及び年平均値(nmol/m<sup>3</sup>)を示した。また、図2にこの年平均値の分布も併せて示した。

各地点の年平均値は150～710nmol/m<sup>3</sup>であり、大半の地点では300 nmol/m<sup>3</sup>以下となっている。印旛沼流域上流部は横山ら<sup>6)</sup>による郊外地域にあたり、県内でも比較的濃度レベルの低い地域に相当している。また、図2から地点⑩、地点①、地点③にかけては概ね500 nmol/m<sup>3</sup>以上と流域の中でも最も濃度レベルの高い地区を形成している。この地区は流域でも畜産の盛んな地区であることから畜舎が比較的多く立地しており、大気中NH<sub>3</sub>濃度もこうした畜産立地の影響を受けたものと考えることができる。ただし、県内でも最も畜産の盛んな県北東部では3000 nmol/m<sup>3</sup>を超えるきわめて高濃度の地点も見られることから、印旛沼流域での畜産地区でのNH<sub>3</sub>濃度レベルは比較的低いと見られる。

#### 3.2 大気中アンモニアの流域への沈着

大気中アンモニアの流域への沈着にはNH<sub>3</sub>(ガス)、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>(粒子)による乾性沈着と降水による湿性沈着がある。

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<sup>7)</sup>。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<sup>8)</sup>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<sup>9)</sup>による伊自良湖での酸性沈着の推計や野口ら<sup>10)</sup>による乾性沈着推計ファイルの開発、さらに林ら<sup>11)</sup>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。今回は印旛沼流域でのアンモニア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<sup>8)</sup>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<sub>3</sub>の大気濃度は、図3のとおり流域の平均的な状況を表わすため、畜産施設の直接的な影響が想定される3地点を除外して16地点の2004年度平均値211(nmol/m<sup>3</sup>)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2000年度の粒子状物質中のNH<sub>4</sub><sup>+</sup>平均値1423ng/m<sup>3</sup>をそのまま使用した<sup>12)</sup>。

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。Duyzer<sup>13)</sup>はオランダの草地で測定された値としてNH<sub>3</sub>(ガス):1.7cm/s、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>(粒子):0.17cm/sを提示した。またApSimon et al<sup>7)</sup>による欧州での測定値ではNH<sub>3</sub>(ガス):0.8cm/s、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>(粒子):0.1cm/sを提示している。一方わが国では林ら<sup>11)</sup>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週単位での地上2mにおける乾性沈着速度を算定しNH<sub>3</sub>(ガス):0.6～0.9cm/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かと仮定すると、流域における草地のNH<sub>3</sub>(ガス)乾性沈着速度は林ら<sup>11)</sup>の値に近いものと推定できる。このことから、今回の乾性沈着速度については林ら<sup>11)</sup>の示したNH<sub>3</sub>(ガス)の値とほぼ等しく、併せてNH<sub>4</sub><sup>+</sup>(粒子)の沈着速度も提示しているApSimon et al<sup>7)</sup>によるNH<sub>3</sub>(ガス):0.8cm/s、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>(粒子):0.1cm/sを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、流域のうち約60%が畑、山林、水田であることから、これらのうち実際には草地である部分の面積も多いと仮定して、土地利用区分にかかわらず一律に同じ沈着速度を適用することとした。なお、市街地についても適当な値がないため同じ沈着速度を用いた。

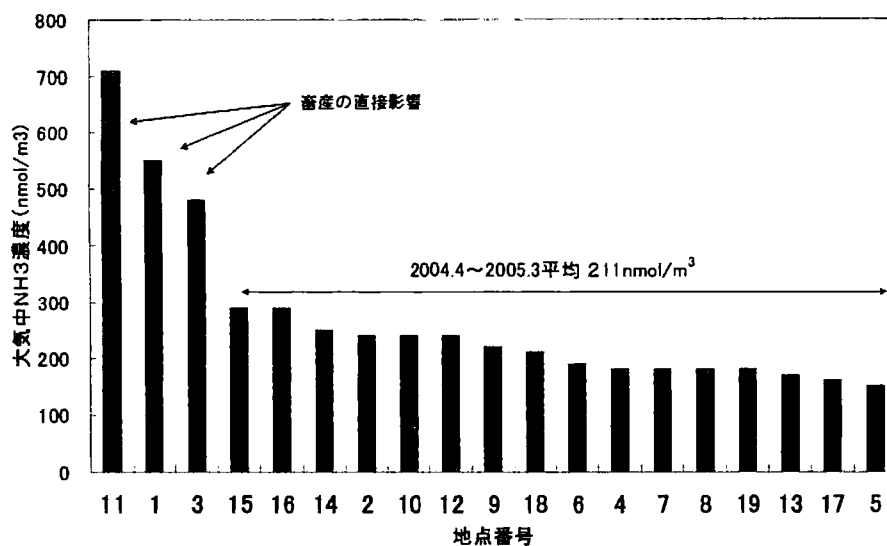


図3 各地点における大気中NH<sub>3</sub>濃度平均値

・NH<sub>3</sub> (ガス) の沈着

流域平均濃度を 211 nmol/m<sup>3</sup>, 沈着速度を 0.8cm/s に設定。

$$((0.8\text{cm} \times 60\text{sec} \times 60\text{min} \times 24\text{h} \times 365\text{day}) / 100 \times 17 \times 211) / 1000 / 1000 / 1000 = 0.90 \text{ g/m}^2$$

$$= 0.90 \text{ t/k m}^2$$

$$0.90 \text{ t/k m}^2 \times 489.8 \text{ k m}^2 = 443 \text{ t/y}$$

・NH<sub>3</sub> (ガス) の降水に溶けての沈着及びNH<sub>4</sub><sup>+</sup>粒子の降水に溶けての沈着

成田加良部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<sub>4</sub><sup>+</sup>沈着量平均値 0.3t/k m<sup>2</sup>を設定。

$$0.3 \text{ t/k m}^2 \times 489.8 \text{ k m}^2 = 147 \text{ t/y}$$

・NH<sub>4</sub><sup>+</sup>粒子の沈着

NH<sub>4</sub><sup>+</sup>粒子の濃度を市原岩崎西での SPM 中の 2000 年度 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>濃度平均値 1423ng/ m<sup>3</sup>, 沈着速度を 0.1cm/s に設定

$$(0.1\text{cm} \times 60\text{sec} \times 60\text{min} \times 24\text{h} \times 365\text{day}) / 100 \times 1423 / 1000 / 1000 / 1000 = 0.04 \text{ g/m}^2$$

$$= 0.04\text{t/ k m}^2$$

$$0.04 \text{ t/k m}^2 \times 489.8 \text{ k m}^2 = 20 \text{ t/y}$$

$$\text{合計沈着量 } 443+147+20 = 610\text{t/y}$$

$$\text{流域平均沈着量 } 610/489.8 = 1.25\text{t/k m}^2$$

乾性沈着量は平均NH<sub>3</sub> (ガス) 濃度 211 (nmol/m<sup>3</sup>)と平均NH<sub>4</sub><sup>+</sup> (粒子) 濃度 1423ng/m<sup>3</sup>にそれぞれ沈着速度0.8 cm/s,0.1 cm/sと流域面積 489.8k m<sup>2</sup>を乗じて算出した。その結果,NH<sub>3</sub> (ガス) の沈着量は443t/y, NH<sub>4</sub><sup>+</sup> (粒子) の沈着量は 20t/y と推計された。

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<sub>3</sub> (ガス) は水に溶けやすく,NH<sub>4</sub><sup>+</sup> (粒子) は凝結核になりやすいため、降水により容易にNH<sub>4</sub><sup>+</sup>として地表に沈着する<sup>10)</sup>。さらにNH<sub>4</sub><sup>+</sup>

表2 印旛沼流域での大気アンモニア由来窒素の流出量

	土地利用 (km <sup>2</sup> )	土地利用 (%)	アンモニア 乾性沈着量 (t/y)	アンモニア 湿性沈着量 (t/y)	アンモニア 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	205.7	42	194	62	256	208	100	208
畑	107.8	22	102	32	134	109	20	22
山林	102.9	21	97	31	128	104	20	21
水田	73.5	15	69	22	91	74	20	15
合計	489.8	100	463	147	610	496		266

の湿性沈着の大部分は発生源から 100km 以上離れた場所で起こるとされており<sup>15)</sup>、印旛沼流域スケールでは降水成分は基本的にほぼ同一であると仮定できる。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。

湿性沈着量については印旛沼流域に隣接してい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 NH<sup>4+</sup> 平均濃度 0.3t/km<sup>2</sup><sup>16)</sup> を印旛沼流域での平均的な降水成分として使用し、一律に流域面積 489.8km<sup>2</sup> を乗じて湿性沈着量を算出した。その結果、NH<sup>4+</sup> の湿性沈着量は 147t/y と推計された。

以上のとおり印旛沼流域への大気中アンモニアの沈着量の算出については上記に示した。その結果、印旛沼流域への大気中アンモニア沈着量は合計 610t/y、流域平均沈着量 1.25t/km<sup>2</sup> と推計される。

#### 4 考察

次に大気アンモニア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 (NH<sub>3</sub>, NH<sup>4+</sup>) は、再揮散や土壌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壌鉱物に吸着する<sup>17)</sup>。このため土地利用の形態や土壌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 4 期湖沼水質保全計画<sup>1)</sup>による市街地等、畑、山林、水田に区分し、それぞれ窒素の流出率を設定して、流域平均沈着量(1.25t/km<sup>2</sup>)に各区分毎の面積と流出率を乗じて流出量の推計を行った。なお、流出量の算定にあたり NH<sub>3</sub>, NH<sup>4+</sup>とも窒素に換算して評価した。

各土地利用における窒素の流出率について、畑

からの窒素の流出率については、Howarth et al<sup>18)</sup> による米国の畑地における測定値である 20% の流出率を設定した。水田及び山林については適当な値がないため、畑地の流出率の 20% を一律に適用した。なお、市街地等については生物や土壌作用がないと判断して流出率 100% を設定した。

以上から、印旛沼流域全体で大気アンモニア由来の窒素の流域への流出量を表 2 のとおり算出した。印旛沼流域全体の大気アンモニア由来の窒素流出量は 266t/y と推計された。これは第 4 期湖沼水質保全計画<sup>1)</sup>における面源系窒素排出負荷量 708t/y (2000 年度) の約 40% に相当する。大気由来の窒素としてはアンモニアの他に酸化性窒素 (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) もあるが、量的にはアンモニアより少ないことが知られている。これらのことから、大気由来の窒素負荷量は面源系窒素排出負荷量の約半分程度に寄与していると推定することが可能であり、印旛沼流域の面源負荷に対する大気由来の窒素供給の影響は大きいと考えられる。

また、大気アンモニアの合計沈着量は市街地等では 256t/y と全体の約 40% であり、畑、山林、水田が 60% を占めているが、窒素流出量では市街地等は 208t/y と全体の約 80% を占める。面積では流域全体の約 60% を占める畑、山林、水田では、生物活動等の影響による窒素の消費により流出する窒素量は減少し、結果として大気アンモニア由来の窒素流出量の約 80% は市街地等から流出してきたもので占められていると考えられる。

#### 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。

また、今回の推計では沈着速度については流域での実測値がないため既存の文献値により同一の

値を使用した。沈着速度は基本的に地表面の状態  
で値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応した沈着速  
度が必要である。さらに現状では年々面的に拡大  
している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応した沈着速度の実測が必  
要と考えられる。

## 文献

- 1)千葉県環境生活部水質保全課：第4期湖沼水質保全計画,(2001)
- 2)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).
- 3)横山新紀,押尾敏夫：印旛沼流域における大気中NH<sub>3</sub>の発生量の推計,千葉県環境研究センター年報,221~227(2002).
- 4)横山新紀,押尾敏夫：千葉県における都市,郊外及び畜産地域のガス状アンモニア濃度,第46回大気環境学会年会講演要旨集,440(2005).
- 5)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).
- 6)横山新紀：大気中ガス状アンモニア濃度の測定,千葉県環境研究センター年報,(2005),(印刷中)
- 7)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).
- 8)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)
- 9)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).
- 10)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).
- 11)林 健太郎,駒田充生,宮田 明：地表付近の窒素化合物および硫黄化合物の大気濃度および濃度勾配,第46回大気環境学会年会講演要旨集,554(2005).
- 12)押尾敏夫,内藤季和,井上智博：非汚染地域の大気環境調査—平成13年調査結果—,千葉県環境研究センター年報,81~82(2001).
- 13)Duyzer,J.H.: Dry deposition of ammonia and ammonium aerosols over heathland, *J. Geophys. Res.*,99,18757-18763(1994).
- 14)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).
- 15)Asman,W.A.H.:Modelling the atmospheric transport and deposition of ammonia and ammonium, an overview with special reference to Denmark, *Atmos. Environ.*,35,1969~1983(2001).
- 16)千葉県環境生活部大気保全課：大気環境調査報告書,p163(2000).
- 17)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).
- 18)Howarth,R.W.,Boyer,E.W.,Pabich,W.J.,Galloway,J.N : Nitrogen use in the United States from 1961-2000 and potential future trends,*Ambio*. 31(2)88-96(2002).

# Estimated ammonia and ammonium deposition and its effects for the basin of Lake Inbanuma

Shinki YOKOYAMA Toshio OSHIO

印旛沼流域では、第4期湖沼水質保全計画における窒素の流入負荷量のうち山林、水田、畑、市街地等から流出する面源系負荷が半分以上を占めることが示されている。面源系の窒素の流入負荷の供給源は、農地からの施肥由来の窒素等とともに、降雨そのものによる窒素供給や晴天時に市街地路面等に沈着した大気中窒素化合物が降雨時に汚濁した路面排水等として河川に流出する等の何らかの大気由来物質による窒素が寄与していることが予想されてきた。しかし、こうした大気由来の窒素化合物については知見に乏しく、面源負荷に与える影響や量的規模等の基本的な把握がほとんどなされてこなかった。

そこで今回、大気由来の窒素供給源として重要な窒素化合物の一つであるアンモニア（ $\text{NH}_3$ （ガス）、 $\text{NH}_4^+$ （粒子））について、印旛沼流域19地点において2004年4月～2005年3月に月単位で大気中 $\text{NH}_3$ 濃度測定を実施し、この測定結果や既存資料等を用いて印旛沼流域への大気中アンモニアの沈着及び流域への大気アンモニア由来窒素の流出量を推計し、流域への影響について検討した。

その結果、印旛沼流域へのガス及び粒子状物質によるアンモニア沈着量は合計610t/y、流域平均沈着量1.25t/k $\text{m}^2$ と推計された。また、大気アンモニア由来の窒素流出量は266t/yと推計された。これは第4期湖沼水質保全計画における面源系窒素排出負荷量708t/y（2000年度）の約40%に相当するものであり、印旛沼流域に対する大気由来の窒素供給の影響は大きいと考えられる。

キーワード : 大気中アンモニア、面源系負荷、沈着量、流出量