

## 大気中窒素化合物の乾性沈着量の地域特性評価\*

下田 美里\*\*・熊谷 貴美代\*\*  
飯島 明宏\*\*・小澤 邦壽\*\*

キーワード ①アンモニア ②畜産地域 ③インファレンシャル法 ④パッシブ法

### 要 旨

大気中窒素化合物による乾性沈着が地下水汚染に与える影響を考察するため、硝酸性窒素による地下水汚染の深刻な群馬県南東部において乾性沈着量を見積もった。乾性沈着量は、土地利用形態別にパッシブ法により大気中窒素化合物濃度を測定し、この値を用いてインファレンシャル法から求めた。その結果、畜産地域の乾性沈着フラックスは0.8t-N/km<sup>2</sup>/yrで、農村地域および都市地域の約2倍であった。また、調査対象地域116km<sup>2</sup>における年間乾性沈着量は59t-N/yrと見積もられ、このうちの47%がアンモニア(NH<sub>3</sub>)ガス由来で、この地域全体における窒素化合物による乾性沈着の主要因であった。さらに、乾性沈着による地下水汚染への負荷は、生活系からの負荷と同程度の寄与であることが示された。

### 1. はじめに

群馬県は硝酸性窒素による地下水汚染が深刻で、環境省地下水概況調査結果によると環境基準超過率は高く、常に全国のワースト3位以内に位置している<sup>1,2)</sup>。とくに県南東部地域での地下水汚染は深刻で、平成19年度に環境基準を超過した箇所のうち、約半数がこの地域に位置している<sup>3)</sup>。窒素の主な発生源は畜産、農業、生活排水および工場等の固定発生源と大気からの沈着(湿性および乾性)が考えられるが、群馬県ではこれらの発生源のうち、乾性沈着の調査データは乏しく、全国環境研協議会(以降、全環研という)による前橋市の定点データのみである。大気中窒素化合物の乾性沈着は湿性沈着と比べて無視できない量であることから<sup>4)</sup>、乾性沈着量を正確に把握すること

は窒素化合物による地下水汚染を考察する上で重要であると考えられる。第4次酸性雨全国調査報告書によると、群馬県前橋市におけるNH<sub>3</sub>濃度は全国でもっとも高く、平成15~17年度平均値526nmol/m<sup>3</sup>と全国2位の埼玉県騎西町の230nmol/m<sup>3</sup>を大きく上回っていた<sup>4)</sup>。畜産が盛んな県南東部地域ではさらにNH<sub>3</sub>濃度が高いことが推察され、これによる乾性沈着の影響も大きいと思われる。このような背景から、本研究では群馬県内でもとくに地下水硝酸性窒素汚染が深刻な県南東部において、大気中窒素化合物濃度を測定しこの値を用いてインファレンシャル法から乾性沈着量を求め、土地利用形態との関係および乾性沈着が地下水に与える影響について考察した。

\*Evaluation of Regional Characteristics on Dry Deposition of Atmospheric Nitrogen Compounds

\*\*Misato SHIMODA, Kimiyo KUMAGAI, Akihiro IJIMA, Kunihisa KOZAWA (群馬県衛生環境研究所) Gunma Prefectural Institute of Public Health and Environmental Sciences;

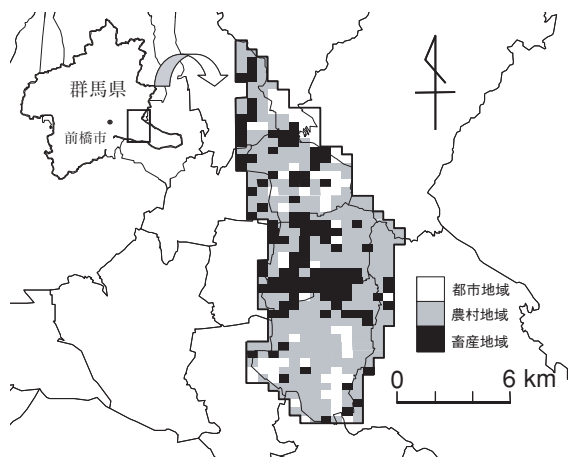


図1 調査対象地域(下田ら)

## 2. 方 法

### 2.1 調査地域および期間

調査対象地域を図1に示す。調査対象地域を500mメッシュに区切り(全447メッシュ)、その土地利用形態から各メッシュを畜産地域、農村地域および都市地域に分類した。メッシュ内に畜産農家があるメッシュを畜産地域、土地利用メッシュデータ<sup>5)</sup>(3次メッシュの細分区画)から主たる土地利用が農地であるメッシュ(畜産地域を除く)を農村地域、同じく主たる土地利用が建物用途であるメッシュを都市地域と定義した。大気中窒素化合物濃度の調査は畜産地域から4地点、農村地域から4地点、都市地域から2地点を選定し、また自動車排ガスからの影響を調査するため道路沿道から1地点を選定し、計11地点で行った。調査期間は冬季(2007年1月24日～2月21日)、春季(2007年4月18日～5月16日)、夏季(2007年7月25日～8月22日)、秋季(2007年10月17日～11月14日)の計4回実施した。

### 2.2 試料採取

乾性沈着にはガス状成分によるものと粒子状成分によるものがあるが、乾性沈着量に粒子状成分が占める割合はガス状に比べ低い<sup>4)</sup>ことから、本研究ではガス状成分を対象として調査した。大気濃度の調査は面的な広がり把握するため、調査に電源を必要とせず任意の多くの地点で同時に測定できるパッシブ法(N式パッシブサンプラー<sup>6~8)</sup>)を用いてアンモニア(NH<sub>3</sub>)、硝酸(HNO<sub>3</sub>)および二酸化窒素(NO<sub>2</sub>)を捕集した。サンプラーの暴露期間は4週間とした。回収した捕

集ろ紙はそれぞれ超純水20mlを加え、振とう機で20分、続けて超音波洗浄機で15分抽出を行った。抽出液は0.45μm シリンジフィルター(Millex-LH, MILLIPORE)でろ過後、NO<sub>2</sub>-Nはナフチルエチレンジアミン吸光光度法(U-2000, HITACHI)により、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>はイオンクロマトグラフ法(DX500, DIONEX)により分析を行った。

また、パッシブサンプラーのサンプリング速度(詳細は次節)を求めるため、畜産地域、農村地域および道路沿道のそれぞれ1地点で並行して四段ろ紙法<sup>9)</sup>(2週間連続捕集×2回を1季のデータとする)によりNH<sub>3</sub>、HNO<sub>3</sub>の測定を行い、NO<sub>2</sub>については同地点あるいは近傍の大気汚染常時監視測定局におけるデータを用いた。

### 2.3 パッシブサンプラーによる大気中濃度の算出

パッシブ法によるガス捕集量(G nmol)とガス成分の大気濃度(C nmol/m<sup>3</sup>)の間には、(1)式の関係が成立する。

$$C = G / (k \cdot A \cdot t) \quad (1)$$

k: 実効サンプリング速度(m/day)

A: 捕集ろ紙の有効面積(m<sup>2</sup>)

t: 暴露期間(day)

ここで、各成分の実効サンプリング速度(k値)は、並行調査の結果を用いて(2)式から求めた。

$$k = (M - M_0) \cdot V / (A \cdot C_A \cdot t) \quad (2)$$

M: パッシブ試料ろ紙の抽出溶液中濃度(μmol/l)

M<sub>0</sub>: ブランクろ紙の抽出溶液中濃度(μmol/l)

V: 抽出溶液量(ml)

C<sub>A</sub>: 四段ろ紙法による期間平均濃度(nmol/m<sup>3</sup>)

このk値を用いてパッシブサンプラーの捕集量から大気中窒素化合物濃度を求めた。

### 2.4 乾性沈着フラックスの算出

乾性沈着フラックス(F nmol/m<sup>2</sup>/day)の算出にはインファレンシャル法を用いた。乾性沈着フラックスは(3)式で求められる。

$$F = V_d \cdot C \quad (3)$$

V<sub>d</sub>: 乾性沈着速度(m/day)

ここで、乾性沈着速度は乾性沈着推計ファイル(Ver.3-2)<sup>10,11)</sup>から求めた。乾性沈着速度を求めるために必要な風速(m/sec)、気温(℃)、湿度

(%), 日射(MJ/m<sup>2</sup>)および雲量(10分比)は前橋地方気象台のデータを用いた<sup>12)</sup>。

乾性沈着速度は、土地利用形態(市街地, 森林地域, 農地, 草地および水面)によって異なるため, 各メッシュに土地利用メッシュデータ<sup>5)</sup>(3次メッシュの細分区画)の区分を以下のように割り当てた。

- ① 建物用地・幹線交通用地・その他;市街地
- ② 森林;森林地域
- ③ 田・その他農用地;農地
- ④ ゴルフ場・荒地;草地
- ⑤ 河川および湖沼;水面

それぞれの乾性沈着速度を用いて, 土地利用区分ごとに乾性沈着フラックスを算出した。

### 3. 結果および考察

#### 3.1 大気中窒素化合物濃度

土地利用形態別大気中窒素化合物濃度の平均値を図2に示す。NH<sub>3</sub>濃度は都市地域, 農村地域が190~300nmol/m<sup>3</sup>でほぼ同程度の濃度レベルであったのに対し, 畜産地域で1500~1900nmol/m<sup>3</sup>と著しく高く, 他の地域の約7倍であった。NH<sub>3</sub>濃度は近隣の発生源の影響を顕著に受け, 畜産地域はNH<sub>3</sub>の大きな発生源であることが報告<sup>13)</sup>されており, 本研究でもこのことが示された。また, 一般にNH<sub>3</sub>濃度は, 夏高く冬低くなる傾向を示すが<sup>4)</sup>, 本研究では畜産地域で春の濃度が若干高くなったものの, どの地域においても季節変動は小さかった。畜産地域においては, 発生源からの直接影響が季節変動を覆い隠していると考えられる。それ以外の地域でも, NH<sub>3</sub>濃度全国中央値(100nmol/m<sup>3</sup><sup>4)</sup>)に比べ2倍以上高いことから考えて, 調査対象地域全体が少なからず畜産の影響を受け, 全体的にNH<sub>3</sub>濃度が押し上げられたため, 相対的な季節変動が現れなかったと推察される。

HNO<sub>3</sub>濃度は, 地域差は見られず, 3地域とも冬・秋は低く, 夏に高くなるという季節変動を示した。地域差が見られなかったのは, HNO<sub>3</sub>ガスが二次生成物質であるため発生源からの直接的な影響を受けにくいこと, また季節変動については, ガス-粒子平衡が気温の低い冬に粒子側に移行したためと推察される。

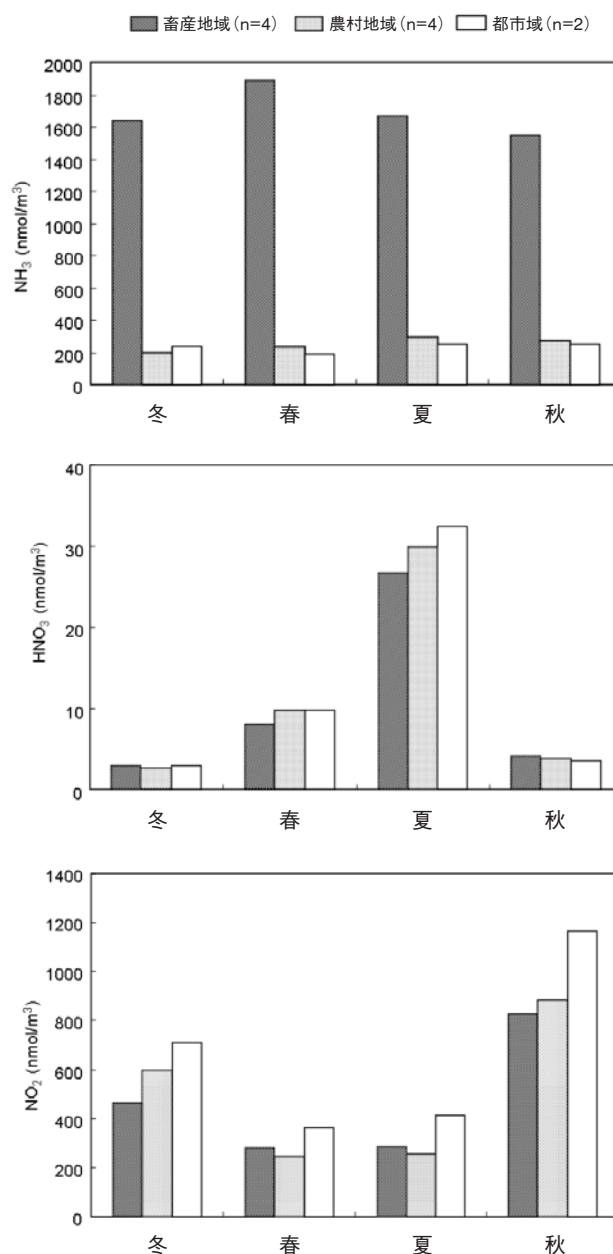


図2 土地利用形態別大気中窒素化合物濃度(2007年)(下田ら)

NO<sub>2</sub>濃度は都市域で若干高めではあったが, 年間を通し3地域ではほぼ同様の濃度であった。

#### 3.2 各メッシュの大気中窒素化合物濃度の推定

大気中窒素化合物濃度は, 四季別, メッシュごとに推定した。

各メッシュの大気中窒素化合物濃度を推定するため, 大気濃度と土地利用形態の関係を検定した。検定は, 道路沿道の濃度影響も考察するため全調査11地点の測定データを基に行った。環境中のデータは, 一般的に正規分布に従わない<sup>14)</sup>ことから, データの分布に制約を受けないノンパラ

メトリック検定により畜産地域、農村地域、都市地域および道路沿道の4群間の各大気濃度で比較検定を行った。

その結果、NH<sub>3</sub>濃度については畜産地域と他の3地域間に有意差( $p < 0.05$ )が認められ、道路沿道、農村地域および都市地域間に有意差は認められなかった。このことは、畜産地域がNH<sub>3</sub>の主要な発生源であることを示唆するが、これを定量的に評価するため11地点におけるNH<sub>3</sub>濃度を目的変数、11メッシュ内の9区分(田、その他農用地、森林、荒れ地、建物用地、幹線交通用地、その他、河川および湖沼、ゴルフ場)の土地利用面積および家畜頭数を説明変数として変数減少法で重回帰分析した。前述のように環境データは正規分布に従わない可能性があるが、本研究で得られたデータ数ではNH<sub>3</sub>の濃度を確かめるのに十分ではなかったため、ここでは、対数変換や標準化せずに線形回帰とした。ここで、家畜頭数は窒素排出係数<sup>15)</sup>を基に豚、鶏を牛頭数に換算して牛頭数に統一した。その結果、(4)式のような家畜頭数のみを説明変数とする有意( $p < 0.05$ )な単回帰式が導かれた。

$$y = 0.471x + 498.86 \quad (4)$$

y: NH<sub>3</sub>濃度(nmol/m<sup>3</sup>)

x: 家畜頭数(頭)

(4)式は約500nmol/m<sup>3</sup>の切片を持つが、これは500mメッシュ内に家畜がないメッシュで実測した値(約250nmol/m<sup>3</sup>)よりも大きい。そのため、家畜がないメッシュに(4)式を適用するとNH<sub>3</sub>濃度を過大評価することになる。そこで、全447メッシュのうち家畜がないメッシュには、一律農村地域、都市地域および道路沿道の平均NH<sub>3</sub>濃度を与え、家畜がいるメッシュについては、(4)式でNH<sub>3</sub>濃度を推定した。推定結果は、限られたデータを基に導いた線形回帰式から求めた値である。今後、モニタリングデータを蓄積することによって、回帰式の精度の向上が期待される。

NO<sub>2</sub>濃度は、道路沿道において他の地域よりも有意( $p < 0.05$ )に高かった。そこで、すべてのメッシュに道路沿道を除く10地点におけるNO<sub>2</sub>濃度の平均値をバックグラウンド濃度として与え、さらに各メッシュ内の幹線道路面積に応じて道路沿道で観測されたNO<sub>2</sub>濃度を加重平均して上乗せ

し、各メッシュのNO<sub>2</sub>濃度を推定した。

一方HNO<sub>3</sub>濃度には4群間に有意差がなかったので、すべてのメッシュに11地点の平均値を与えた。

### 3.3 窒素化合物による乾性沈着フラックスおよび乾性沈着量

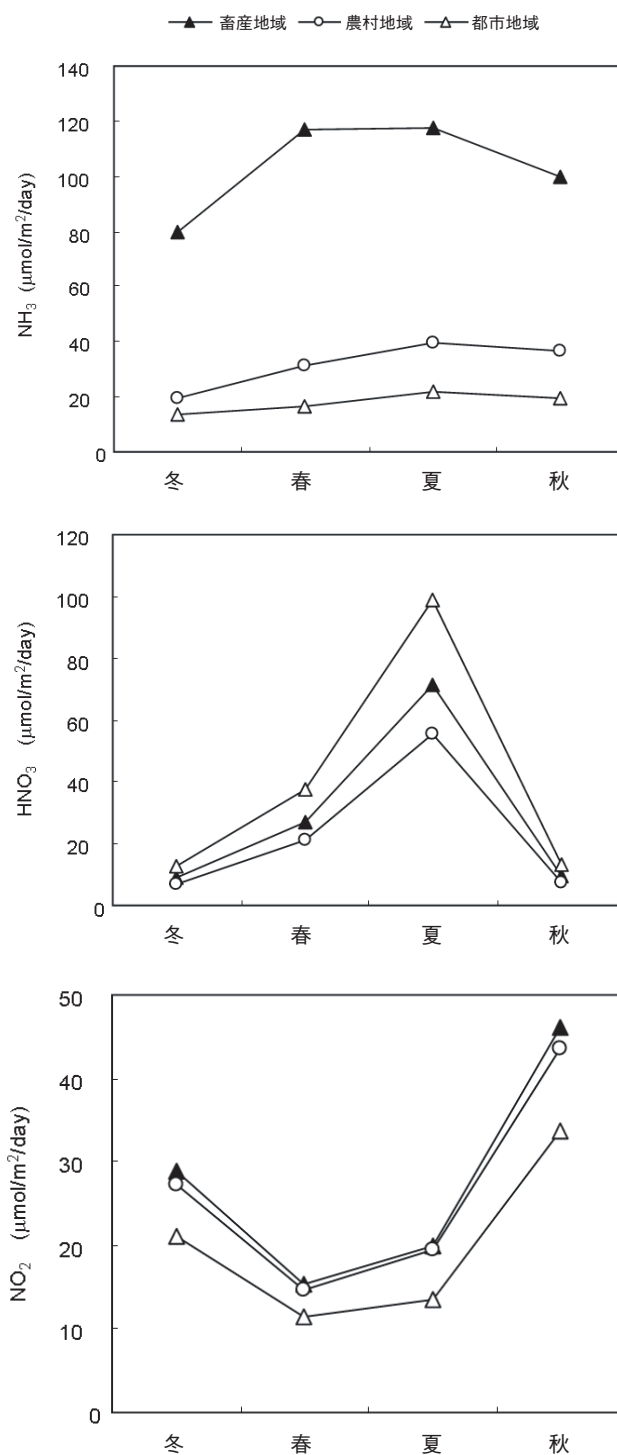


図3 土地利用形態別乾性沈着フラックス(2007年)(下田ら)



各メッシュに割り振られた大気中窒素化合物濃度を基に、(3)式から窒素化合物の乾性沈着フラックスを求めた。

土地利用形態別乾性沈着フラックスを図3に示す。NH<sub>3</sub>の沈着フラックスは年間を通じ畜産地域、農村地域、都市地域の順に高い値を示した。とくに、畜産地域は80~120μmol/m<sup>2</sup>/dayで、他の地域の3~7倍であった。

HNO<sub>3</sub>の沈着フラックスは年間を通じ都市地域、畜産地域、農村地域の順に高い値を示した。大気中HNO<sub>3</sub>濃度に地域差はなかったが、沈着フラックスに地域差が現れたのは、乾性沈着速度が土地利用分類で異なる(市街地の乾性沈着速度は農地に比べ大きい)ことによる。夏の都市地域の値は99μmol/m<sup>2</sup>/dayで、農村地域の約1.8倍であった。

NO<sub>2</sub>の沈着フラックスは年間を通じ都市地域がもっとも低かった。これは、市街地の沈着速度が農地よりも低いためである。

以上のデータを基に調査対象地域における年間乾性沈着フラックスを見積もると、畜産地域で0.82t-N/km<sup>2</sup>/yrと最も高く、農村地域0.41t-N/km<sup>2</sup>/yr、都市地域0.40t-N/km<sup>2</sup>/yrであった。畜産地域におけるNH<sub>3</sub>-Nの乾性沈着フラックスは0.54t-N/km<sup>2</sup>/yrで、全環研調査から算出した全国中央値0.18t-N/km<sup>2</sup>/yr<sup>5)</sup>の3倍であった。

次に、群馬県南東部における大気中窒素化合物の年間乾性沈着量を推定した。各メッシュにおける乾性沈着量を図4に、群馬県南東部における年間乾性沈着量を表1に示す。図4と図1を比較すると、畜産地域周辺で乾性沈着量が多くなっているのが分かる。対象地域(116km<sup>2</sup>)における年間乾性沈着量は59t-N/yrであった。年間乾性沈着量の内訳はNH<sub>3</sub>-Nが47%、HNO<sub>3</sub>-Nが27%、NO<sub>2</sub>-Nが26%であり、乾性沈着の約半分はアンモニア由来の窒素であった。また、畜産地域におけるアンモニアの年間乾性沈着量は、全乾性沈着量の25%を占めもっとも寄与率が高かった。なお、今回調査を実施した地域は群馬県内でも比較的畜産が盛んな地域であり、大気中NH<sub>3</sub>濃度の測定結果からも明らかのように、農村地域および都市地域におけるNH<sub>3</sub>濃度は少なからず畜産の影響を受けていると思われることから、全乾性沈着量

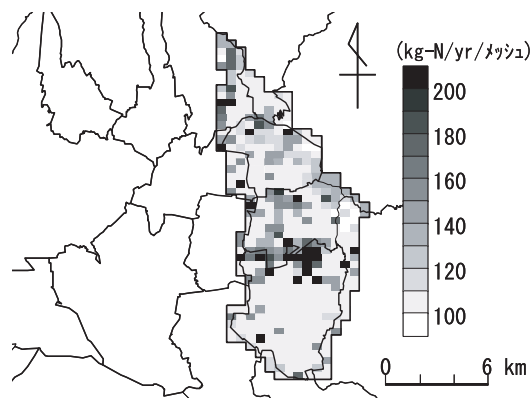


図4 群馬県南東部における乾性沈着量 (1メッシュは500m×500m)(下田ら)

表1 群馬県南東部における年間乾性沈着量

地域	面積 (km <sup>2</sup> )	NH <sub>3</sub> -N (t/yr)	HNO <sub>3</sub> -N (t/yr)	NO <sub>2</sub> -N (t/yr)	全窒素沈着量 (t/yr)
畜産地域	28	15	4	4	23
農村地域	69	11	8	9	28
都市地域	19	2	4	2	8
計	116	28	16	15	59

に占める畜産によるアンモニアの寄与率はさらに高いものと推察される。

### 3.4 調査地域における全窒素負荷に対する乾性沈着の寄与

全窒素沈着量に対する乾性沈着量の割合を考察するため、調査地域における湿性沈着量を見積もった。湿性沈着量は2006年12月~2007年11月の各月における前橋市の降水中NH<sub>4</sub><sup>+</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>濃度とアメダスより伊勢崎市および桐生市における平均降水量を用いて算出した。全窒素の湿性沈着量は204t-N/yrで、乾性沈着量の約3.5倍であった。小菅ら<sup>16)</sup>の報告によると本調査地域では、種々の発生源から年間770t-N/yrの窒素が地下帯水層へ浸透すると見積もられており、そのうち湿性沈着による負荷割合は全体の16%であると推計されている。この推計には乾性沈着による負荷は考慮されていないため、乾性沈着量を加えて負荷割合を再計算した。ここで、乾性沈着から地下水への浸透率は湿性沈着と同等と仮定した。その結果、乾性沈着による地下水への負荷割合は総負荷量の5%で、生活系からの負荷割合7%と同程度の寄与であることが示された。

#### 4. ま と め

2007年に群馬県南東部の畜産地域、農村地域、都市地域および道路沿道でパッシブ法によりNH<sub>3</sub>、HNO<sub>3</sub>、NO<sub>2</sub>ガス濃度を測定した。その結果、他の地域に比べNH<sub>3</sub>は畜産地域で、NO<sub>2</sub>は道路沿道で有意に大気中濃度が高いことが示された。この大気中濃度を500mメッシュごとに決定した土地利用形態別に割り振り、メッシュごとに窒素化合物の乾性沈着量を求めた。その結果、畜産地域の乾性沈着フラックスは、農村地域および都市地域に比べ約2倍高いことが示された。また、対象地域116km<sup>2</sup>における年間乾性沈着量は59t-N/yrと見積もられ、このうちの47%がNH<sub>3</sub>由来で、この地域全体における窒素化合物による乾性沈着の主要因であった。

一方、調査地域における硝酸性窒素による地下水汚染の発生源別寄与率を見積もったところ、乾性沈着からの負荷は生活系からの負荷と同程度であることが示された。このことから、窒素化合物による地下水汚染を考察する上で、固定発生源や湿性沈着からの負荷に加え乾性沈着からの負荷も考慮することが重要であることが示された。

#### —引用文献—

- 1) 堀越壮一, 飯島明宏, 富岡淳, 関順司, 加藤政彦, 小澤邦壽: 群馬県における地下水硝酸性窒素濃度低下に関する考察. 水環境学会誌, **30**, 283-286, 2007
- 2) 環境省「地下水質測定結果」:

- <http://www.env.go.jp/water/chikasui/>
- 3) 群馬県:平成20年版 環境白書, p. 53-54, 2008
  - 4) 全国環境研協議会:第4次酸性雨全国調査報告書(平成17年度). 全国環境研会誌, **32**, 78-152, 2007
  - 5) 国土交通省国土数値情報:平成9年度土地利用メッシュデータ, <http://nlftp.mlit.go.jp/ksj/>
  - 6) 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. 全国環境研究会誌, **29**, 25-35, 2004
  - 7) 西川嘉範, 田口圭介, 井上香織, 吉村健一郎:大気中ガス成分のパッシブ簡易測定法の検討, 環境化学, **10**, 281-289, 2000
  - 8) 熊谷貴美代, 田子博, 飯島明宏:谷川岳における大気汚染物質, 群馬県衛生環境研究所年報, **37**, 26-30, 2005
  - 9) 松本光弘, 村野健太郎:インファレンシャル法による樹木等への乾性沈着量の評価と樹木衰退の一考察. 日本化学会誌, **7**, 495-505, 1998
  - 10) 野口泉, 松田和秀:乾性沈着量推計ファイル(Ver. 3)の開発, 第47回大気環境学会講演要旨集, 2006
  - 11) 全国環境研協議会:乾性沈着量推計ファイル(Ver. 3-2), [http://www.hokkaido-ies.go.jp/seisakuka/acid\\_rain/kanseichinchaku/kanseichinchaku.htm](http://www.hokkaido-ies.go.jp/seisakuka/acid_rain/kanseichinchaku/kanseichinchaku.htm)
  - 12) 気象庁気象統計情報:<http://www.data.jma.go.jp/obd/stats/etn/index.php>
  - 13) 寶示戸雅之, 林健太郎, 村野健太郎, 森昭憲:集約的畜産地帯における大気中アンモニア濃度の実態. 日本土壤肥料学雑誌, **77**, 53-57, 2006
  - 14) 片谷教孝, 松藤敏彦:環境統計学入門, p. 25, オーム社, 東京, 2003
  - 15) Sutton. M. A, Place. C. J, Eager. M, Fowler. D, Smith. R. I: Assessment of The Ammonia Emissions in The United Kingdom. *Atmospheric Environment*, **29**, 1393-1411, 1995
  - 16) 小菅香苗, 熊谷貴美代, 飯島明宏, 下田美里, 須藤和久, 富岡淳, 加藤政彦:地下水硝酸性窒素汚染の解明および負荷量削減対策効果の予測. 第42回日本水環境学会年会講演集, p. 359, 2008