

<報 文>

千葉県における窒素化合物実態調査*

横山新紀**

キーワード ①アンモニア ②硝酸 ③フィルターパック法 ④パッシブ法 ⑤降水

要 旨

千葉県は東京湾沿いから県北西部の地域で都市・工業地域が形成され、東京湾岸は日本有数の重化学コンビナートが立地する。一方、県南部および太平洋沿いの地域では主として山間地および農業地域であり、県北東部は畜産業が集中的に立地する。そこで、発生源分布に注目して2008～2012年度に6地点においてアンモニア、硝酸のガス、粒子、降水の測定をフィルターパック法とパッシブ法、降水時開放型雨水採取器を用いて行い、窒素化合物の沈着について検討を行った。その結果、県北東部の旭でアンモニアのガス、粒子、降水いずれの濃度も高く、さらに近年濃度が上昇する傾向も見られ、周辺の畜産の影響が考えられた。また参考として沈着量も試算したが、旭では農地への大気からの窒素沈着量は、農地への窒素投入における寄与としては小さくないと試算された。

1. はじめに

大気中に存在するアンモニアと硝酸は降水汚染や粒子状物質生成の原因物質の一つであり、大気環境中では重要な窒素化合物である。また千葉県では印旛沼のような水質汚濁の進行した閉鎖性水域を抱えており、汚濁の一因として流域への大気由来の窒素供給の問題が指摘されている¹⁾。

そこで2008～2012年度の5年間、**図1**のとおり県内6地点においてアンモニア、硝酸のガス、粒子の測定をフィルターパック法(FP法)とパッシブ法を用いて実施するとともに、降水時開放型雨水採取器を用いて降水の測定も行い、窒素化合物の沈着について検討を行った。



図1 調査地点

2. 調査方法

2.1 測定方法

アンモニア、硝酸それぞれのガス、粒子の測定

*Research for Atmospheric Nitrogen Deposition in Chiba Prefecture

**Shinki YOKOYAMA (千葉県環境研究センター) Chiba Prefectural Environmental Research Center



図2 FP法

は図2のとおり全国環境研協議会(全環研)で採用したFP法²⁾を用い、1段目で粒子状物質、2段目で硝酸ガスなど、3段目で二酸化硫黄、塩化水素ガス、4段目でアンモニアガスを捕集した。サンプリングは全環研の方法に合わせて2週間単位で実施した。清澄地点については回収・交換の事情から1カ月単位での実施としたため、参考値とした。捕集後のろ紙は栓付きポリプロピレン容器に入れ、10mLの超純水または0.05%のH₂O₂溶液を加えて20分間振とう抽出を行い抽出試料をイオンクロマトグラフ(東ソー IC-2010)により分析した。なお、測定値は安定した結果が得られた2011年度、2012年度のものを使用した。

パッシブ法は図3のとおり全環研で採用しているO式パッシブ法²⁾(O式法)を用いた。これは、クエン酸を含浸させたろ紙を用いてアンモニア捕集量を測定し、大気濃度を求めるものである。本方法は拡散長抵抗法が用いられ、濃度と捕集量の関係が理論的に証明されている。捕集後のろ紙は栓付きポリプロピレン容器に入れ、5mlの超純水で10回程度手で転倒させて抽出を行い、抽出試料をイオンクロマトグラフ(東ソー IC-2010)により分析した。サンプリングは2週ごとに行った。清澄のみ1カ月単位での実施としたため、参考値とした。

また、降水のサンプリングは図4のとおり降水時間開放型雨水採取器を用いて2週間単位で実施した。清澄地点については1カ月単位で実施した。試料はクロマトディスク(0.45μm I.C用)でろ過の後、イオンクロマトグラフ(東ソー IC-2010)により分析した。

なお、非海塩成分のSO₄²⁻(粒子、降水)とCa²⁺(粒子)については、Na⁺濃度と海水中的のモル濃



図3 O式パッシブ法(シェルター内にサンプラーが吊るしてある)



図4 降水時間開放型雨水採取器

度比とを利用して非海塩成分を算出した。

$$[\text{nss-SO}_4^{2-}] = [\text{SO}_4^{2-}] - 0.060 \times [\text{Na}^+]$$

$$[\text{nss-Ca}^{2+}] = [\text{Ca}^{2+}] - 0.022 \times [\text{Na}^+]$$

2.2 調査地域

調査対象地域を図1に示す。千葉県は東京湾沿いから県北西部の地域で都市・工業地域が形成され、東京湾岸は日本有数の重化学コンビナートが立地し、製鉄、石油精製、化学の大規模工場および多くの火力発電所が立地する。さらに都市ごみ焼却施設、下水処理場も立地し、多くの固定発生源が集中している。一方、県南部および太平洋沿いの地域では大規模工業の立地は見られず、主と

表1 FP法およびO式法測定結果(2011~2012年度平均値 nmol m⁻³)

	FP法ガス				O式ガス		FP法粒子								
	HNO ₃	SO ₂	HCl	NH ₃	NH ₃	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	NH ₄ ⁺	nss-SO ₄ ²⁻	nss-Ca ²⁺
市川	14	54	30	160	190	44	63	58	67	5	32	9	70	40	30
市原	9	90	21	130	150	49	57	88	86	6	55	13	50	44	53
旭	4	18	10	2800	3400	49	54	230	160	8	28	22	75	39	25
香取	5	20	15	680	890	35	37	80	60	5	16	8	53	32	15
佐倉	12	34	29	120	130	40	42	37	50	5	18	7	59	37	17
清澄	(9)	(31)	(27)	(50)	(47)	(36)	(25)	(28)	(52)	(3)	(7)	(7)	(31)	(33)	(6)

して山間地および農業地域である。また県北東部は畜産業が集中的に立地し、県内きっての畜産地域を形成している。

そこで、地域による発生源の違いを考慮して、東京湾沿いの都市・工業地域の市川、市原、北東部の畜産地域の香取、旭、南部の山間地で標高365mの清澄山頂付近(清澄)、北部で比較的発生源の少ない郊外地域の佐倉の6地点を選定した。

3. 測定結果

3.1 ガス状物質

表1にFP法およびO式パッシブ法による2011~2012年度平均値を示した。参考までに窒素化合物以外の測定値も掲載した。FP法によるガス状物質では硝酸(HNO₃):4(旭)~14(市川) nmol m⁻³、アンモニア(NH₃):120(佐倉)~2800(旭) nmol m⁻³であった。HNO₃は都市地域の市川で14と最も高い値であったが、郊外の佐倉でも12と市川に次いで高い値であり、都市と郊外での濃度差は小さかった。ただし、畜産地域の旭、香取では4、5 nmol m⁻³と低い値であった。NH₃は畜産地域の旭、香取で2800、680 nmol m⁻³ときわめて高濃度であった。また都市地域の市川で160、郊外地域の佐倉で120 nmol m⁻³と市川の濃度が佐倉より30%程度高く、都市地域で郊外地域より濃度の高い傾向も見られた。一方山間地の清澄では50 nmol m⁻³と他の地点より1ケタ濃度が低く、人為活動の少ない地域でのNH₃濃度は低かった。

なお、SO₂については工業地域の市原で90 nmol m⁻³と最も高い濃度であったが、旭、香取の畜産地域ではSO₂、さらにHNO₃、HClも濃度が低い傾向が明瞭であった。

O式法によるガス状NH₃では130(佐倉)~3400(旭) nmol m⁻³であり、地点により差はあるもののおおむねFP法の測定値の傾向と一致した。

3.2 粒子状物質中イオン成分

表1にFP法による2011~2012年度平均値を示した。NO₃⁻:37(香取)~63(市川) nmol m⁻³、NH₄⁺:50(市原)~75(旭) nmol m⁻³であった。NO₃⁻は都市地域の市川で63 nmol m⁻³と最も高い値であったが、畜産地域の旭でも54 nmol m⁻³と比較的高い値であった。また、NH₄⁺は畜産地域の旭で75 nmol m⁻³と最も高く、都市・工業地域の市川、市原を上回った。これ以外の項目では、工業地域の市原でSO₄²⁻が最も高く、Na⁺、Cl⁻等の海塩成分では海岸から近い旭で高い値であった。なお、清澄ではNO₃⁻、NH₄⁺とも他地点の半分程度の濃度であり、ガス状物質と同様、人為活動の少ない山間地での濃度は低かった。

3.3 降水中イオン成分

表2、3にそれぞれ降水時開放型雨水採取器を用いて2週間単位で採取した2008~2012年度平均降水中イオン成分濃度と沈着量を示した(清澄は1カ月単位)。窒素化合物濃度ではNO₃⁻:11.6(旭)~18.7(市川) μmol L⁻¹、NH₄⁺:13.5(清澄)~58.3(旭) μmol L⁻¹であった。沈着量ではNO₃⁻:18.2(市原)~27.5(市川) mmol m⁻²、NH₄⁺:26.8(市原)~108.3(旭) mmol m⁻²であった。NO₃⁻については濃度、沈着量ともに都市地域の市川で18.7 μmol L⁻¹、27.5 mmol m⁻²とやや高く、畜産地域の旭でやや低かった。NH₄⁺については畜産地域の旭で濃度、沈着量ともに58.3 μmol L⁻¹、108.3 mmol m⁻²と他地点の2~3倍高く、周辺の畜産業の影響を受けていると考えら

表 2 降水中イオン成分濃度(2008~2012年度平均値)

	降水量 mm	pH	NH ₄ ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺	Na ⁺	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	nss-SO ₄ ²⁻
			μmol L ⁻¹								
市川	1470	4.92	20.6	6.7	6.6	2.3	34.6	16.9	18.7	52.3	14.9
市原	1384	5.02	19.4	7.6	7.6	2.6	56.1	19.3	13.2	75.3	16.0
旭	1857	5.90	58.3	4.3	9.2	3.7	93.0	17.3	11.6	131.7	11.7
香取	1475	5.12	27.9	5.7	6.8	2.8	48.0	17.6	12.9	68.3	14.7
佐倉	1603	4.82	20.0	5.0	4.4	2.1	21.0	14.5	15.4	33.1	13.2
清澄	2133	5.19	13.5	6.3	10.4	4.1	71.2	23.4	11.7	101.0	19.1

表 3 降水中イオン成分沈着量(2008~2012年度平均値)

	降水量 mm	pH	NH ₄ ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺	Na ⁺	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	nss-SO ₄ ²⁻
			mmol m ⁻²								
市川	1470	4.92	30.2	9.8	9.8	3.4	50.8	24.9	27.5	76.8	22.3
市原	1384	5.02	26.8	10.5	10.5	3.6	77.6	26.7	18.2	104.2	23.0
旭	1857	5.90	108.3	8.0	17.0	6.8	172.6	32.1	21.5	244.5	24.6
香取	1475	5.12	44.2	8.9	9.9	4.0	62.8	27.7	23.5	89.2	24.7
佐倉	1603	4.82	33.1	8.4	6.8	2.8	33.1	22.9	24.2	52.4	21.4
清澄	2133	5.19	30.4	14.4	23.9	9.4	166.6	53.3	27.0	233.3	46.1

れた。他の成分では nss-SO₄²⁻ (非海塩起源硫酸イオン)濃度は山間地の清澄が19.1μmol L⁻¹ともっとも高く都市工業地域の市原、市川を上回った。また、Na⁺、Cl⁻等の海塩成分では海岸から近い旭、清澄で高い値であった。

4. 考 察

4.1 粒子状物質の地域的特徴

図 5 に各地点ごとの粒子状成分濃度(2011~2012年度平均値)を示した。各地点ともアニオン(A)とカチオン(C)で示し、点線より上部は海塩成分、下部は非海塩成分とした。各地点ともアニオンとカチオン成分濃度の合計はほぼ一致しており、イオンバランスはおおむねとれていた。イオン成分濃度合計値では旭が300nmol m⁻³程度と高いが、Na⁺、Cl⁻等の海塩成分が200nmol m⁻³程度を占め、海岸から近いために海塩成分が多く含まれたためと思われる。

nss-SO₄²⁻とNO₃⁻の合計では、都市・工業地域の市川、市原が100nmol m⁻³で並んでいるが、畜産地域の旭でもほぼ同じレベルであった。旭のアニオン濃度は市川、市原のNO₃⁻、nss-SO₄²⁻とほぼ同じ濃度であったが、カチオンではNH₄⁺

が74.9nmol m⁻³と市川、市原を上回った。旭ではNH₃ガス濃度がきわめて高い一方、表 1 のとおり市川、市原と比べてSO₂、HNO₃ガス濃度が際立って低いことから、高濃度のNH₃ガスを酸性ガスが中和して粒子化する反応が起こっているものと考えられる。また市川、市原、旭ではNO₃⁻濃度がnss-SO₄²⁻濃度より高い。これは、全国環境研協議会による全国調査²⁾での「全国的にはnss-SO₄²⁻濃度の寄与が大きいものの関東地方周辺ではNO₃⁻の寄与が大きい」という指摘と一致している。

他の地点ではnss-SO₄²⁻とNO₃⁻の合計は70~80nmol m⁻³程度とやや低かった。佐倉や香取では、前駆体であるSO₂ガス濃度が表 1 のとおり市川、市原の半分かそれ以下であり、粒子状物質の成分濃度もやや低いと考えられる。なお、清澄では旭と同様海には近いものの標高が365mあることから、海塩成分は低かった。

4.2 降水イオン成分の地域的特徴

図 6 に各地点ごとの降水イオン成分濃度(2008~2012年度平均値)を示した。各地点ともアニオン(A)とカチオン(C)で示し、点線より上部は海塩成分、下部は非海塩成分とした。各地点と

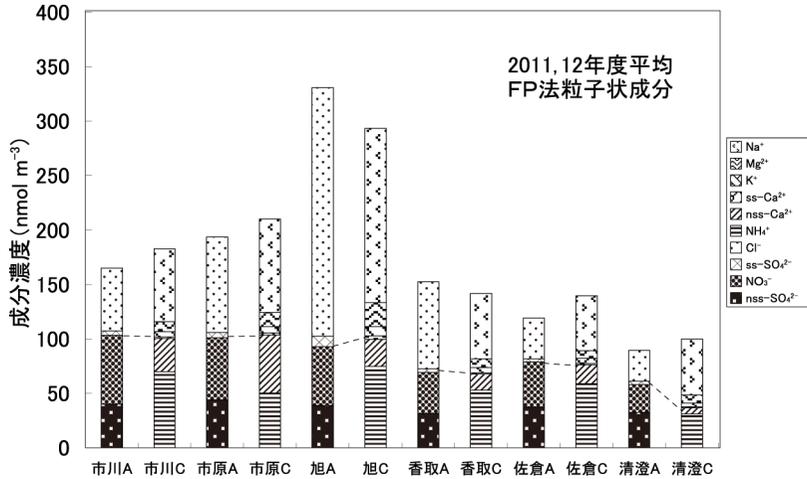


図5 FP法による粒子状物質中イオン成分濃度(2011~2012年度平均値, 点線より上部は海塩成分)

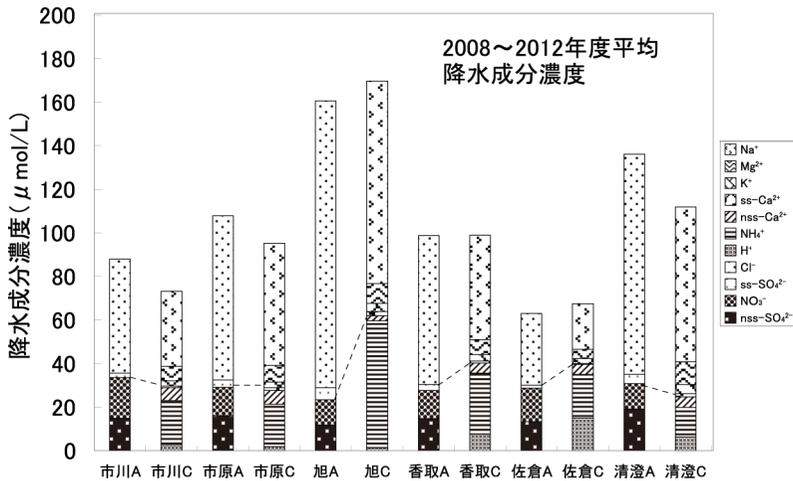


図6 降水イオン成分濃度(2008~2012年度平均値, 点線より上部は海塩成分)

もアニオンとカチオン成分濃度の合計はほぼ一致しており、イオンバランスはおおむねとれていた。イオン成分濃度合計値では旭が $160\mu\text{mol L}^{-1}$ と高いが、 Na^+ 、 Cl^- 等の海塩成分が $100\mu\text{mol L}^{-1}$ 程度を占めていた。図5の粒子状物質でも旭の海塩成分が高いことから、海塩粒子が降水に取り込まれたと思われる。

nss-SO_4^{2-} と NO_3^- の合計では、各地点とも $30\mu\text{mol L}^{-1}$ 程度であり都市・工業地域と畜産地域、郊外や山間地との差がほとんどみられなかった。また旭では NH_4^+ が $58.3\mu\text{mol L}^{-1}$ と他地点の2.3倍の濃度であった。旭では図5のとおり NH_4^+ 粒

子濃度が高いことや NH_3 ガスは雨滴にも溶け込みやすいため、 NH_3 ガス濃度が高い地域では雨水中 NH_4^+ 濃度も増加する³⁾ことから、旭の降水中 NH_4^+ 濃度も高くなったと考えられる。

4.3 窒素化合物沈着の経年変化

図7、8にそれぞれ継続して結果が得られているO式パッシブ法による2008~2012年度 NH_3 ガス濃度推移(旭および市原、佐倉)を示した。畜産地域の旭では2008年度 2000nmol m^{-3} 程度であったものが2012年度には 3000nmol m^{-3} 程度まで上昇した。一方、都市・工業地域の市原、郊外地域の佐倉はこの間おおむね横ばいで推移した。

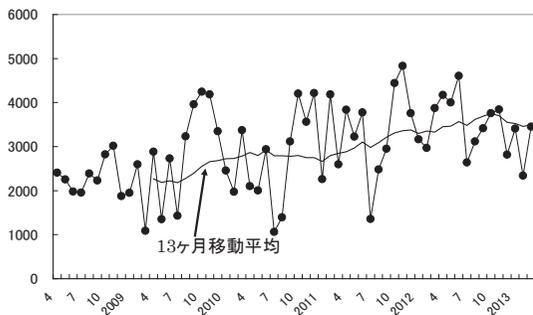


図7 旭 NH₃ガス0式濃度推移 (nmol m⁻³)

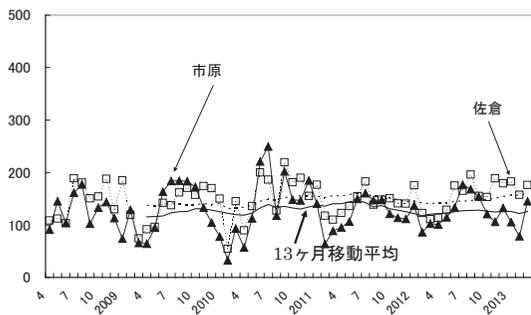


図8 市原, 佐倉 NH₃ガス0式濃度推移 (nmol m⁻³)

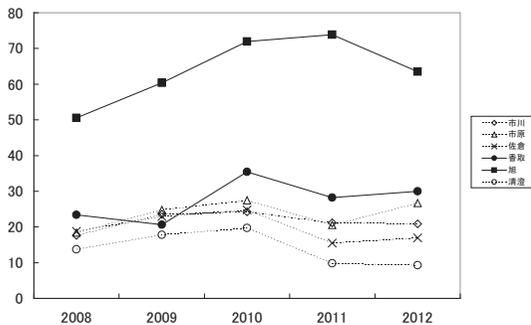


図9 降水中 NH₄⁺濃度推移 (μmol L⁻¹)

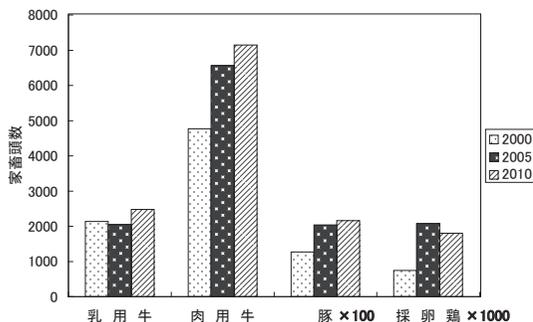


図10 家畜飼養頭数推移

図9に各地点の降水中 NH₄⁺濃度の推移を示した。旭では2008年度50μmol L⁻¹程度であったが、2011年度には70μmol L⁻¹程度まで上昇した。旭と同様に周囲に畜産が立地する香取でも2008年度20μmol L⁻¹程度であったものが、2012年度には30μmol L⁻¹程度まで上昇した。一方、市川、市原、佐倉はほぼ横ばいで推移しており、清澄では2011、2012年度は濃度が低下した。

旭では NH₃ガス濃度と降水中 NH₄⁺濃度いずれも増加する傾向を示した。旭は県内有数の畜産地域であるが、図10に旭市における乳用牛、肉用牛、豚、採卵鶏の飼養頭数推移⁴⁾を示した。2000年～2010年にかけて肉用牛は2千頭、豚は9万頭、採卵鶏は100万羽の大幅な増加があった。これは旭における2008～2012年度にかけての NH₃ガス、降水中 NH₄⁺濃度が上昇したことと時期的に一致しており、家畜飼養頭数の増加が NH₃ガス、降水中 NH₄⁺濃度上昇に影響したものと考えられる。一方、他地点ではこうした影響を受けないため、濃度の変化は見られなかった。

なお、降水中 NO₃⁻の濃度推移にはっきりした傾向は見られなかった。

4.4 窒素化合物沈着量の試算

表1、3の観測値を用いて2011～2012年度平均の6地点の窒素化合物の沈着量を試算した。このうち乾性沈着量はインファレンシャル法を用いた。これは

$$\text{沈着量} = \text{沈着速度} \times \text{大気濃度}$$

として算出するものである。沈着速度は気温、風速などの気象要素、地表面状態、対象成分により異なる。全環研酸性雨広域大気汚染調査研究会²⁾(以下酸性雨部会という)では土地利用区分ごとの沈着速度月平均値の全国平均値が求められている。そこで、各地点の土地利用を周辺の地域の地理的状况から市川、市原、佐倉は市街地、旭、香取は農地、清澄は森林の場合の土地利用の乾性沈着量を試算し、沈着速度は酸性雨部会のものを適用した。この沈着速度は気象条件等の異なる全国の平均値であるため、沈着量の試算値には誤差が含まれる。また湿性沈着は表3の降水成分沈着量を使用した。参考までに乾性、湿性沈着量合計値および窒素換算値も試算した。

表4にアンモニアと硝酸に分けた年間沈着量試

表4 2011～2012年度大気中窒素化合物の年間沈着量の試算

アンモニア	属性	降水量	沈着速度 (ガス)	沈着速度 (粒子)	ガス濃度	降水濃度	粒子濃度	ガス 沈着量	粒子 沈着量	湿性 沈着量	合計 沈着量	沈着量 窒素換算値
		mm	cm s ⁻¹	cm s ⁻¹	nmol m ⁻³	μmol L ⁻¹	nmol m ⁻³	t km ⁻²				
市川	市街地	1470	0.05	0.076	160	20.6	70	0.04	0.03	0.51	0.59	0.46
市原	市街地	1384	0.05	0.076	130	19.4	50	0.03	0.02	0.46	0.51	0.40
旭	農地	1857	0.27	0.14	2800	58.3	75	4.05	0.06	1.84	5.95	4.82
香取	農地	1475	0.27	0.14	680	27.9	53	0.98	0.04	0.75	1.78	1.43
佐倉	市街地	1603	0.05	0.076	120	20.0	59	0.03	0.03	0.56	0.62	0.48
清澄	森林	2133	0.37	0.50	50	13.5	31	0.10	0.09	0.52	0.70	0.55

硝酸	属性	降水量	沈着速度 (ガス)	沈着速度 (粒子)	ガス濃度	降水濃度	粒子濃度	ガス 沈着量	粒子 沈着量	湿性 沈着量	合計 沈着量	沈着量 窒素換算値
		mm	cm s ⁻¹	cm s ⁻¹	nmol m ⁻³	μmol L ⁻¹	nmol m ⁻³	t km ⁻²				
市川	市街地	1470	4.05	0.08	14	18.7	63	1.13	0.10	1.70	2.92	0.66
市原	市街地	1384	4.05	0.08	9	13.2	57	0.72	0.09	1.13	1.94	0.44
旭	農地	1857	1.16	0.14	4	11.6	54	0.09	0.15	1.33	1.58	0.36
香取	農地	1475	1.16	0.14	5	12.9	37	0.12	0.10	1.46	1.67	0.38
佐倉	市街地	1603	4.05	0.08	12	15.4	42	0.97	0.06	1.50	2.53	0.57
清澄	森林	2133	3.59	0.64	9	11.7	25	0.64	0.32	1.67	2.63	0.59

		大気窒素沈着量
		kg 10a ⁻¹
市川	市街地	1.11
市原	市街地	0.84
旭	農地	5.17
香取	農地	1.81
佐倉	市街地	1.05
清澄	森林	1.14

算結果を示した。アンモニアのガス沈着量は0.03～4.05t km⁻²であり、畜産地域の旭で高い値を示した。また郊外地域の佐倉、都市地域の市川、市原では市街地の沈着速度として計算したこともあり沈着量は小かった。粒子の沈着量も同様に佐倉、市川、市原でやや小さかった。湿性沈着量は0.46～1.84t km⁻²であり、乾性沈着と同様に畜産地域の旭で大きな値となった。乾性、湿性沈着量合計値は0.51～5.95t km⁻²であり、旭では市原の約12倍の沈着量と試算された。硝酸のガス沈着量は0.09～1.13t km⁻²でありガス濃度の高い都市地域の市川で高かった。粒子の沈着量は0.06～0.32t km⁻²であり、沈着速度の大きい森林として計算した山間地の清澄でもっとも高い値となった。湿性沈着量は1.13～1.70t km⁻²であり、都市地域の市川で高かった。乾性、湿性沈着量合計値は1.58～2.92t km⁻²であり、都市地域の市川で大きな沈着量と試算された。また、山間

地の清澄の沈着量も、降水量が多いことや粒子の沈着速度が大きいことから市川に次ぐ値となった。

参考までにアンモニア、硝酸合計沈着量の窒素換算値の試算も表4下段に示した。旭の農地としての窒素沈着量は5.17kg 10a⁻¹となった。千葉県の窒素の施肥基準⁵⁾では旭周辺の主要な作物であるキャベツ(秋冬どり)で27kg 10a⁻¹、ダイコン(春どり)で8kg 10a⁻¹としており、旭の農地での窒素沈着量はこの施肥基準のそれぞれ約20%、65%に相当する。旭周辺の農地では大気からの窒素沈着は、農地への窒素投入における寄与として小さくないと推定された。

5. ま と め

2008～2012年度の5年間、千葉県内6地点においてアンモニア、硝酸のそれぞれのガス、粒子についてフィルターバック法とパッシブ法を用いて

測定するとともに降水時開放型雨水採取器を用いて降水の測定も行い、窒素化合物の沈着について検討を行った。

おおむね旭でガス、粒子、降水いずれの濃度も高く、さらに近年濃度が上昇する傾向も見られ、周辺の畜産の影響が考えられた。また、参考として沈着量も試算したが、旭の農地の窒素沈着量は周辺の主要農作物であるキャベツやダイコンの施肥基準の約20%、65%に相当すると試算され、旭の農地への窒素投入における寄与は小さくないと推定された。

こうしたことから今後も窒素化合物の観測の継続が必要である。

謝 辞

大気測定の実施にあたり、関係機関には測定場

所の提供などで大変ご協力を頂きました。ここに深く謝意を表します。

一文 献

- 1) 横山新紀：閉鎖性水域における窒素負荷の現状と大気由来窒素の負荷をめぐる最新状況—印旛沼における大気中アンモニア、硝酸の寄与とその影響をベースに—、資源環境対策 48(3), 42~48, 2012
- 2) 全環研：第5次酸性雨全国調査報告書(平成22年度)、全国環境研究会誌, 37(3), 2~50, 2012
- 3) 寶示戸雅之、松波寿弥、林健太郎、村野健太郎、森昭憲：日本土壤肥科学雑誌, 76, 47-52, 2006
- 4) 千葉県統計年鑑：千葉県ホームページ
<https://www.pref.chiba.lg.jp/toukei/toukeidata/nenkan/nenkan-h23/index.html#a5> (2013.8.30アクセス)
- 5) 主要農産物等施肥基準：千葉県ホームページ
<http://www.pref.chiba.lg.jp/annou/documents/3-3-2.pdf> (2013.8.30アクセス)