

—研究論文(ノート)—

水田土壌からの亜硝酸ガス(HONO)直接発生フラックスの測定および
大気濃度への寄与評価峰島 知芳^{1,2*}, 中根 令以¹, 島田 幸治郎^{1,3}, 利谷 翔平¹,
佐藤 啓市⁴, 大山 正幸⁵, 寺田 昭彦¹, 細見 正明¹Measurements of Nitrous Acid (HONO) Direct Emission from
Rice Paddy Soil and Its Contribution to Atmospheric HONO ConcentrationChika Minejima^{1,2*}, Ray Nakane¹, Kojiro Shimada^{1,3}, Shohei Riya¹,
Keiichi Sato⁴, Masayuki Ohyama⁵, Akihiko Terada¹, Masayuki Hosomi¹1 Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Tokyo University of Agriculture and Technology,
2-24-16 Naka-cho, Koganei, Tokyo 184-8588, Japan2 Department of Natural Sciences, International Christian University, 3-10-2 Osawa, Mitaka, Tokyo 181-8585,
Japan3 Global Innovation Research Organization, Tokyo University of Agriculture and Technology, 3-8-5 Harumicho,
Fuchu, Tokyo 183-8509, Japan

4 Asia Center for Air Pollution Research, 1182 Sowa, Nishi-ku, Niigata 950-2144, Japan

5 Osaka Prefectural Institute of Public Health, 1-3-69 Nakamichi, Higashinari-ku, Osaka 537-0025, Japan

*Corresponding author: (E-mail) minejima@icu.ac.jp

It has been recently reported that the direct emission of nitrous acid (HONO) from soils can be a significant source of HONO especially during the day when a sufficient HONO source has not been found. In this study, the direct HONO emission from rice paddy soil was measured in the field during the mid-summer drainage period. To investigate the impact of fertilization, the system with a traditional amount of fertilization (the chemical nitrogen fertilizer system) and a non-fertilized system (the control system) were prepared. The maximum flux was 40.4 ng/m²/s which was observed after the soil oxidation reduction potential (Eh) had increased from negative values to positive values. The flux was higher during the daytime (3.5±0.9 ng/m²/s) than the nighttime (1.0±0.3 ng/m²/s). This cannot be explained only by the shift in the chemical equilibrium. The chemical nitrogen fertilizer system had a greater HONO flux than the control system on average. The reason could be that the chemical nitrogen fertilizer system has a lower soil moisture content. It was found that the direct emission amount from rice paddy soils may have a non-negligible impact on the atmospheric HONO concentrations.

Key words : HONO, direct emission, rice paddy, Filter pack, dynamic chamber

1. はじめに

亜硝酸ガス(HONO)は、大気中における窒素酸化物の1つである。HONOは光解離によって容易に分解し、OHラジカルとNOを生成する。OHラジカルは、大気中における主要な酸化剤であるため、OHラジカルの濃度を正確に知る必要があるが、高い反応性のため濃度計測が困難である。HONOは、OHラジカル生成の最大30%程度まで寄与すると報告されている(Kleffmann, 2007, Su et al., 2011)。したがって、HONOの挙動を解明することで、必然的にOHラジカルの生成量の見積りに繋がるのが期待される。

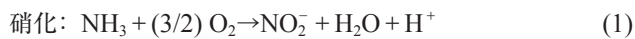
HONOは容易に光解離することから、一般的な大気中の濃度は昼間が低く、夜間が高い傾向にある(e.g. Alicke et

al., 2002)。しかし、日中でも高濃度のHONOが観測されている(e.g. Acker et al., 2006)。これは、HONOの発生量が光解離等による消失量を上回っているということを表す。これらの現象を説明できるようなHONOの発生源は、現在でも未解明のままである。

近年、日中の温度上昇に伴って発生量が上昇する可能性のある土壌からのHONOの直接放出が注目され、土壌中のNO₂濃度の上昇および気液平衡の偏りによる土壌からのHONO発生が、現在定量的に説明のつかないHONO発生源を説明できる可能性が報告されている(Su et al., 2011)。

土壌内では、アンモニウム態窒素(NH₄⁺)→亜硝酸態窒素(NO₂⁻)→硝酸態窒素(NO₃⁻)へと変化する硝化反応、硝酸態窒素(NO₃⁻)→亜硝酸態窒素(NO₂⁻)→一酸化窒素(NO)→一酸

化二窒素 (N_2O)→分子状窒素 (N_2) へと変化する脱窒反応が起こる。硝化・脱窒反応は一般的には主に微生物による以下の式 (1)~(4) の化学式で進行する (山根ら, 1984; 中村ら, 2007)。

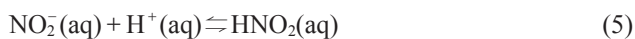


(1)、(2)の反応は、好氣的に棲息するアンモニア酸化細菌 (AOB, *Nitrosomonas*属など)、(3)は亜硝酸酸化細菌 (*Nitrobacter*属など) によって行われる。



脱窒は、(4)のように、呼吸過程で、分子状酸素 (O_2) や、それが不在の場合では代わりに硝酸イオン (NO_3^-) を利用する通性嫌気性細菌である脱窒菌 (*Pseudomonas denitrificans*) の有機物の消費により進行する。栄養となる有機物の違いにより、またほかにも脱窒能を有する菌は存在するため、ほかにも N_2 、 N_2O 、 NO が大気に放出される。この硝化・脱窒反応の過程で亜硝酸イオン (NO_2^-) が生成される。

次に示す(5)の反応式のように、この亜硝酸イオン (NO_2^-) が H^+ と結合することで、 HNO_2 を生成し、(6)のように、この HNO_2 が揮発することで、HONOを放出する。



これまで、室内実験による土壌からのHONOの発生確認はこれまで数例報告されている (Maljanen et al., 2013; Oswald et al., 2013; Wu et al., 2014)。一方で、フィールド観測による土壌からのHONOの直接発生量を確認した例はなく、フィールド観測を通じて、土壌からのHONOフラックスの定量、および、土壌からのHONOフラックスの大気濃度への寄与を評価する必要がある。本研究では、我々は観測地として水田を選んだ。それは、水田では化学窒素施肥を行うため、窒素量が多いこと、また、水田は湛水時には嫌気条件であるため、窒素はアンモニア態で存在するが、水田の水管理のために行われる中干し時には、好気条件になるため、一気に硝化反応が進み NO_2^- の存在量が増大し、HONO発生量が増大すると推測されるためである。窒素負荷量の影響を調べるために、化学施肥を行わない水田 (コントロール系) と、化学施肥を行った水田 (施肥系) の2系について観測を行った。観測時期として、中干しの時期を選んだ。特に、発生源が解明されていない日中における放出過程に着目した。

2. 実 験

HONOフラックスの測定

2013年7月12日から7月16日まで期間、茨城県行方市八

木蒔の水田 (36°7'N, 140°23'E) にて、観測を行った。水田に実験用小区画 (1 m×3 m) を建設し、他の系と隔離した (Fig. 1(a))。系には、肥料施肥を行わなかったコントロール系、慣行的な施肥量である 100 kg-N/ha の化学窒素施肥を行った施肥系の2系を用意した (Riya et al., 2014)。肥料は、園芸化成888号 ((株)こうじや) を用いた。肥料施肥は中干しの49日前に行った。各系にはチャンバーを3つずつ配置して観測を行った。なお、我々の実験区画周囲は、慣行量 (80~100 kg-N/ha) を施肥した水田であった (Fig. 1(a))。落水は7月10日に開始した (Fig. 2)。

HONOフラックスの測定方法はダイナミックチャンバー法 (Hayashi et al., 2006) とフィルターパック法を用いた (Fig. 1(b))。ダイナミックチャンバー法とは、小容量のチャンバーを水田土壌に被せ、そこに一定量の清浄空気を送り、放出されたHONOとともにポンプで吸引し、捕集する方法である。フラックスの算出は、捕集されたHONOが、計測時間中にチャンバーが覆っている土壌から放出した量の合計であるので、それを面積あたり、一秒あたりに換算することで算出した。

チャンバーは直径20 cm程度の遮光性があるテフロンコーティングされたステンレススチールで作成され、10 cm程度の深さまで土壌に差し込んだ。大気は水田土壌から2 mの高さから採取し、モレキュラーシーブと活性炭を通過させることで、窒素酸化物と水分を除去し、清浄空気とした。このスクラバーの除去性能試験を行ったところ、12時間サンプリング後、3日間サンプリング後のHONO除去率は97%、95%と、大気中のHONO、 NO_x が効果的に取り除かれていることが確認された。清浄空気は、ダイナミックチャンバーの下部に導入された。ダイナミックチャンバーは隔離された系であり、採気口を閉鎖した状態で積算流量計の指針値を確認することで漏れ試験を行い、導入された清浄空気以外に外気の混入がないことが確認された。ダイナミックチャンバーの上部から、フィルターパックを通して、4.0 L/minで大気を吸引し捕集した。吸引速度とチャンバーの容積から計算した、チャンバーの換気率は約1回/minであった。フィルターパック法はNoguchiら (2007) の方法を用いたが、2段目のフィルターのみ1%NaCl+2%グリセリン溶液を含浸したセルロースろ紙 (ADVANTEC, 51A) に変更した (Forrest et al., 1980)。チャンバーからフィルターパックへのテフロンチューブ、フィルターパックは遮光し、HONOの分解を防いだ。フィルターから抽出したイオン (NO_3^- , NO_2^-) は、フローインジェクションアナライザー (FIA, アクアラボ製) を用いて分析した。検出限界は NO_2^- 、 NO_3^- のそれぞれ、2.5 $\mu\text{g/L}$ 、5.5 $\mu\text{g/L}$ (S/N=3) であった。

フラックス観測は、昼間は4時間ごと (7月13日~16日の6時~10時、10時~14時、14時~18時)、夜間は12時間ごと (7月12日の21時~翌9時、7月13日~16日の18時~翌6時) の連続測定を行った。

土壌温度は、昼間は、8時、12時、16時に計測し、夜間に

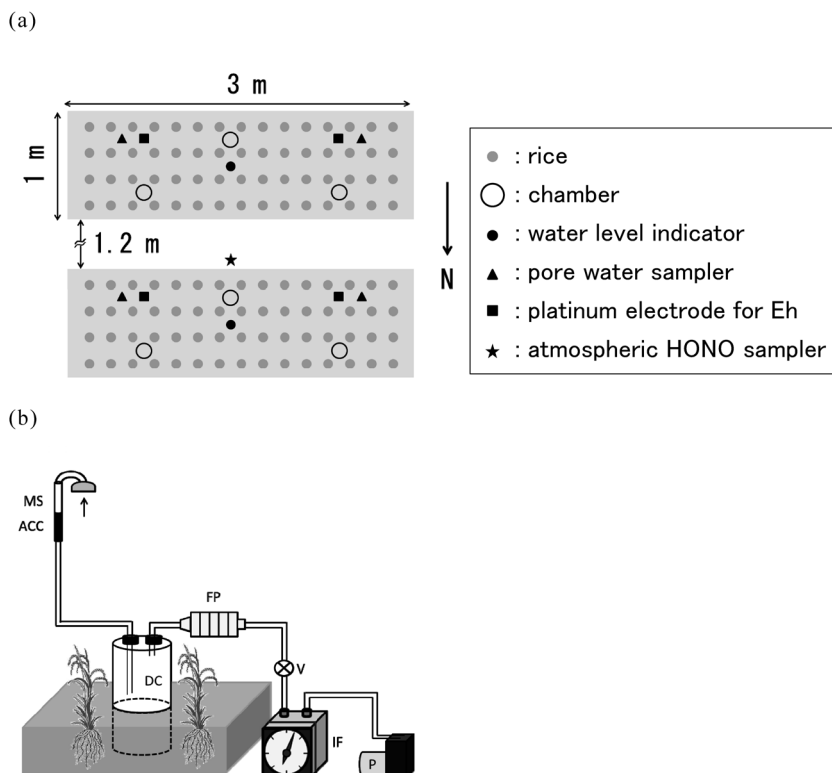


Fig. 1 (a) Layout of experimental rice paddies. (b) Experimental setup used to measure direct HONO emission from the rice paddies. MS: Molecular Sieve, ACC: active charcoal, DC: dynamic chamber, FP: filter pack, V: flow control valve, IF: integrating flowmeter, P: pump.

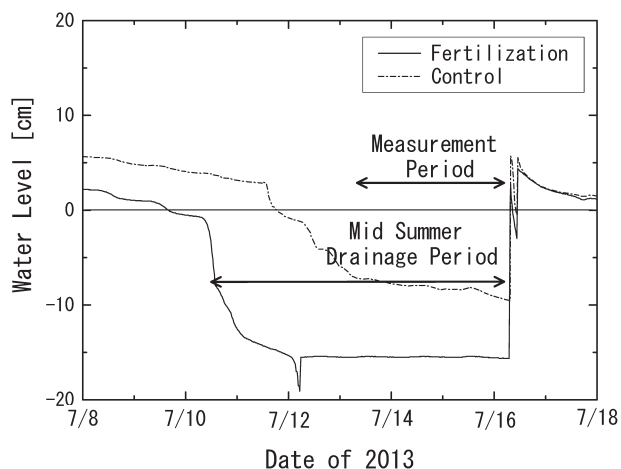


Fig. 2 Water Level at the two systems of rice paddies.

については、初日は4時、次の日から0時に計測した。土壌間隙水は、表面から深度5 cmの土壌間隙水を水平に採取し、NO₂、NO₃は、先述のFIAを用い7月11日から2日に1度計測し、NH₄⁺は陽イオンカラム (IonPac[®] CS12A、日本ダイオネクス) を装着したイオンクロマトグラフィー (ICS-90、日本ダイオネクス) を用いて分析した。NH₄⁺の検出下限は53 μg/Lだった(S/N=3)。土壌の酸化還元電位 (Eh) の計測に当たっては、チャンバー付近の深度5 cmに常時埋設した白金電極 (EP-201、藤沢製作所) に、ポータブルEhメーター (PRN-41、東亜ディーケーケー) を接続し、Ag/AgCl電極 (4400、東亜ディーケーケー) を参照電極として計測した。

3. 結果と考察

3.1 観測結果

7月12日の夜9時から7月16日の朝6時までの天候は晴れで、観測地点近傍の茨城県銚田アメダス局の気象データによると、大気の昼の平均温度は25.8℃、夜間の平均温度は21.8℃であった。7月14日22:00に0.5 mm、23:00に2.5 mmの降雨があった(気象庁, 2013)。7月12日の夜9時から7月16日の朝6時まで、各系3つずつのダイナミックチャンバーを用いた観測の結果をFig. 3(a), (b)に示す。コントロール系、施肥系とも、昼間にフラックスの増加が見られる。コントロール系は、7月15日10時~14時にチャンバー1からのフラックスが急激に増大し、最大値40.4 ng/m²/sとなった。その時、チャンバー2のフラックスも増加している。コントロール系、施肥系別々に3つのチャンバーの平均を取ると、その最大値は16.3±12.2 ng/m²/s (N=3) で、7月15日10時~14時のコントロール系からであった。

6時~18時を昼間、18時~6時を夜間としてそれぞれの観測時間の平均フラックスを示した結果をTable 1に示す。両系を合わせた昼間のフラックスの平均は、3.5±0.9 ng/m²/s (N=46)、夜間のフラックスの平均は、1.5±0.3 ng/m²/s (N=19) であった。次に、コントロール系と施肥系を別々に示した (Table 1)。24時間の平均を取ると、施肥系からのHONOフラックスは、コントロール系より多く、一日あたりに換算すると、7000 ng/m²/day大きかった。

Table 1 Diurnal variation of HONO fluxes from the fertilized and control systems.

Time of day	All samples		Fertilization		Control	
	Average ¹⁾	n ²⁾	Average ¹⁾	n ²⁾	Average ¹⁾	n ²⁾
8	3.2±1.0	10	2.7±0.9	5	3.8±1.5	5
12	5.1±1.2	18	4.0±0.9	9	6.2±4.4	9
16	2.1±0.5	18	3.4±1.1	9	0.8±0.2	9
24	1.6±0.4	14	1.8±0.4	7	1.4±0.7	7
4	1.0±0.5	5	1.1±0.4	2	1.0±0.7	3
	All day average ³⁾ ×10 ⁵		All day average ³⁾ ×10 ⁵		All day average ³⁾ ×10 ⁵	
0-24	2.2±0.3		2.2±0.3		2.1±0.7	

1) The unit is [ng/m²/s]. Errors represent standard errors.

2) Number of measurements.

3) The unit is [ng/m²/day]. Sum of fluxes for 24 h. It is calculated by summing up the multiplication of flux [ng/m²/s], period of measurement [h], and 3600 [s/h] for each average flux at the time of day.

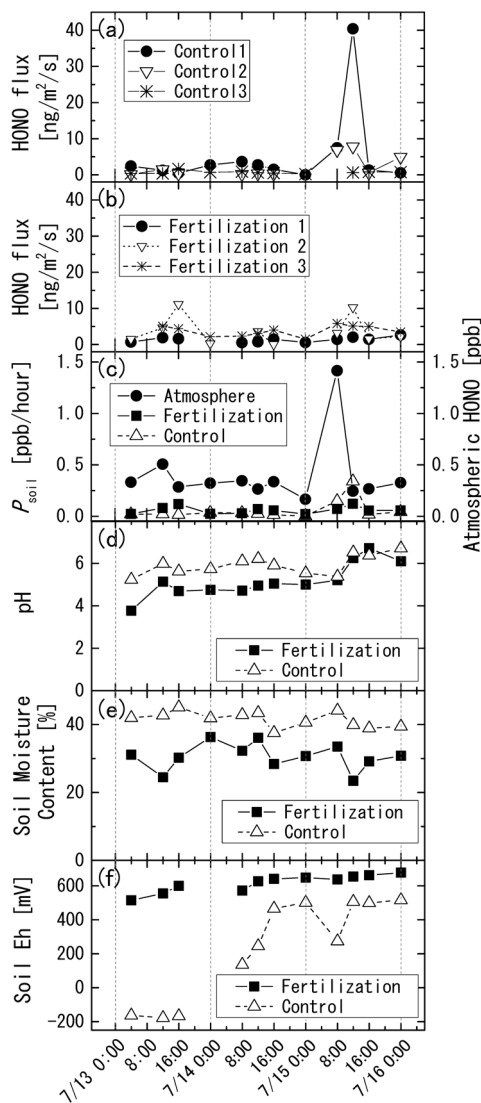


Fig. 3 (a) HONO fluxes measured by the each chamber at the control system. (b) HONO fluxes measured by the each chamber at the fertilization system. (c) Soil HONO emission (P_{soil}) and atmospheric HONO concentrations. (d) Soil pH of the rice paddies. (e) Soil Moisture Content in the rice paddies. (f) Oxidation-reduction potential (Eh) in the rice paddies.

Table 2 NO_2^- and NO_3^- concentrations in the pore water at 5 cm depth [$\mu\text{g/L}$].

Date of 2013	NO_2^-		NO_3^-	
	Control	Fertilization	Control	Fertilization
July 11	10.9	9.5	76.3	81.1
July 13	7.9	5.8	69.7	89.9
July 15	8.9	10.1	72.3	88.6

大気中HONO濃度、土壌のpH、土壌含水率、Ehの時系列変化をFig. 3(c)~(f)に、 NO_2^- 、 NO_3^- の濃度の時系列変化をTable 2に示した。大気中HONO濃度は、260~350 pptで安定していたが、7月15日6時~10時に1400 pptまで上昇し、その次の測定回から300 pptに減少した。土壌pHは5.2~6.7、土壌含水率は、23.5~36.3%と安定していた。Ehは、施肥系は510 mVから680 mVへ緩やかに上昇したが、コントロール系は、測定開始から-180 mVと低い値が続き、7月14日8時以降460 mVまで急激に上昇した。 NO_2^- 、 NO_3^- はコントロール系、施肥系とも5.8~10.9 $\mu\text{g/L}$ と低濃度で安定していた。 NO_3^- はコントロール系は、69.7~76.3 $\mu\text{g/L}$ 、施肥系は81.1~89.9 $\mu\text{g/L}$ と安定していた。

3.2 先行研究との比較

この水田で観測されたフラックスの大きさと、土壌の性質を表す指標をOswald et al. (2013) の調査結果Maljanenら(2013) の調査結果と比較する (Table 3)。彼らの土壌中には、我々の土壌サンプルと性質がすべて類似するサンプルはなかったが、我々の観測したHONOフラックスの値は、彼らの観測した値の範囲であった。

Hayashi et al. (2012) は、水田において、HONOの大気濃度とHONOの交換フラックスを濃度勾配法を用いて計測した。交換フラックスは、大部分の時に負の値(沈着方向)であったが、時折5.0 ng/m²/s程度の正の値(発生方向)となることがあった。Hayashi et al. (2012) の観測した値は、土壌

からの直接発生だけでなく、土壌表面でのNO₂と水からHONOが生成する間接発生 (2NO₂+H₂O→HNO₂+HNO₃(aq))、また、土壌表面への乾性沈着による消失等のすべてを含めた値であり、本研究の値と直接比較はできない。しかし、参考として比較すると、我々の測定した直接発生フラックスは、昼間の平均が3.5 ng/m²/sであり、彼らの観測した5.0 ng/m²/sの交換フラックスの50%以上となり、無視できない値であることがわかる。

3.3 HONO放出に影響を与える要因

本節では、先行研究で指摘している要因がHONOフラックスに影響を与えているかを考察した。緒言で述べたとおり、HONO放出には、NO₂の蓄積、HNO₂の蓄積、HNO₂からHONO放出の3つのプロセスがあることがわかる。土壌中のNO₂の蓄積は、NH₄⁺、NO₃⁻の量が多く、含水率が低く、pHが高く、土壌温度が低い条件で、起こりやすい (Cleemput and Samater, 1996; Su et al., 2011)。土壌中におけるHNO₂の蓄積は、pH、NO₂の濃度に左右される。最後に、土壌からHONOの放出過程は、気相に存在するHONO濃度に依存する。つまり、水溶液中のHNO₂濃度と気体中のHONO濃度がヘンリーの法則に則った平衡気体濃度になるまで、放出される。平衡気体濃度よりも大気中のHONO濃度が高い場合には、大気中のHONOは逆に水溶液中に沈着する (Su et al., 2011)。

今回の観測では、昼間のフラックスのほうが夜よりも大きかった。土壌温度の平均値は昼間26.9℃、夜間25.8℃で

あった。反応式 (5) の平衡定数は、昼間に平衡は解離側に0.5%程度偏る (Bell, 1972; Su et al., 2011; Kotz et al., 2014)。昼間のフラックスは、夜間の2.4倍であったので、フラックスの昼夜の差は、(5) の化学反応の平衡の偏りだけでは説明できない。また、AOBがNO₂から直接HONOを発生させることがOswald et al. (2013) によって報告された。したがって、昼間に土壌温度が高まったことより、微生物の活動が活発になったことが、HONOフラックスの増大に大きく影響をしていると考えられる (長谷部, 1990, Oswald et al., 2013)。

また、多くの時間において、また、一日平均を比較すると施肥系の方がコントロール系に比べてHONO発生量が大きかった。土壌間隙水のNO₂⁻、NO₃⁻濃度は、2系間でほとんど差がなかった (Table 2)。NO₂⁻濃度は、統計的に有意な差はなく、NO₃⁻濃度の差はわずかで、施肥系のほうが20 µg/L程度コントロール系より高かった。NH₄⁺は両系ともほとんど検出下限以下であった。このように、可給態窒素の差が少ないことがわかったので、肥料施肥の影響については調査できなかった。pHについては、Fig. 3(d) に示すとおり、施肥系のほうがわずかに低い。このことから、NH₄⁺がNO₃⁻になる過程で酸化が起こり、酸化の過程でH⁺を放出するので、施肥系のpHが低く、NO₃⁻濃度が高い可能性が考えられる。一方で、化学施肥した肥料の成分中に硫酸アンモニウムと過リン酸石灰が含まれていたことが原因で、pHが低かった可能性も存在する。しかし、施肥系とコントロール系のpHの差は1程度とわずかで、両方とも酸性条件であり、HONOフラックスに大きな差を生じるとは考えにくい。

Table 3 HONO flux and soil properties of this study and previous studies.

	This study ¹⁾	Oswald et al. ²⁾			Maljanen et al. ³⁾
		Low pH samples	Mid pH samples	High pH samples	
pH [-]	5.2–6.7	3.7–4.8	5.4–6.9	7.2–8.8	3.65–5.05
# of samples	1	4	7	6	11
Maximum HONO flux [ng/m ² /s]	40.4	1.0–3.3	1.3–34.0	5.9–282.0	<0.1–5.7
NO ₂ ⁻⁴⁾ [µg/L]	6–11	<LOD ⁵⁾ –3.3×10 ³	<LOD ⁵⁾ –5.2×10 ³	<LOD ⁵⁾ –3.6×10 ³	<33–0.1×10 ³
NO ₃ ⁻⁴⁾ [µg/L]	70–90	16×10 ³ –54×10 ³	0.4×10 ³ –110×10 ³	19×10 ³ –3000×10 ³	<44–980×10 ³
NH ₄ ⁺⁴⁾ [µg/L]	<LOD ⁶⁾ , –205	1.7×10 ³ –110×10 ³	1.0×10 ³ –25×10 ³	1.0×10 ³ –110×10 ³	<13–18×10 ³
C/N ⁷⁾ [-]	22.5	18.9–39.2	5.4–14.6	10.5–98.0	17–54
Soil moisture content ⁸⁾ [%]	23.5–36.3	68.8–577.1	35.0–116.1	24.0–63.5	35–2010

¹⁾ Concentrations of NO₂⁻, NO₃⁻, NH₄⁺ in pore water were measured [µg/L].

²⁾ Concentrations of NO₂⁻, NO₃⁻, NH₄⁺ in the soil were measured according to ISO/TS 14256-1 (Oswald et al., 2013).

³⁾ Maljanen et al., 2013. Unit conversion is as follows.

⁴⁾ NO₂⁻/NO₃⁻/NH₄⁺ concentrations in pore water were measured for this study. As for Oswald et al. and Maljanen et al., extracting solution was poured in the soil samples and the NO₂⁻/NO₃⁻/NH₄⁺ concentrations in the extracting solutions were measured.

⁵⁾ Detection limit is 5.0×10² µg/L.

⁶⁾ Detection limit is 53 µg/L.

⁷⁾ Ratio of total carbon to total nitrogen.

⁸⁾ Gravimetric soil water content relative to the mass of dry soil at water holding capacity. Some soils are able to hold much more water than the soils in mass.

次に含水率であるが、含水率はコントロール系では37~45%、施肥系では23~36%と安定していた (Fig. 3(e)). Oswald et al. (2013) は、含水率が減少する過程で、HONOフラックスが上昇することを計測した。含水率<50%以下でHONOの放出が確認されており、最大となるのは、含水率が15%程度であった (Oswald et al., 2013)。今回の我々の観測では、施肥系の方が、含水率が低いため、HONO発生量が大きかった可能性がある。

今回の観測中、HONOフラックスの最大値を観測したのは、7月15日の10時から14時のコントロール系であった。施肥系では同様の大きなピークは見られなかった (Fig. 3(a), (b))。この理由には、土壌のEhの変化が考えられる (Fig. 3(f))。Ehとは、土壌中の酸化作用のある物質と還元作用のある物質の濃度比で決まり、どのような酸化・還元反応が起こっているかの指標である。還元態の NH_4^+ が減り、酸化物(O_2 , NO_3^- , NO_2^- , Mn^{2+} , SO_4^{2-})の量が増えると、Ehが上がりやすくなる。コントロール系では、測定開始時には還元状態で、土壌Ehは負であったが、落水により O_2 が供給されるようになり、7月14日以降は正に転じ、土壌がより酸化的になり亜硝酸が生成されやすくなっていたことが考えられる。Ehが正になると、 NH_4^+ の酸化でできる亜酸化窒素(N_2O)が発生しやすくなることが報告されている (Yu et al., 2004; Riya et al., 2012)。一方、施肥系では、水位が0 cmになるタイミングが両系で異なった結果 (Fig. 2)、測定開始時からEhが正の状態であったため、すでにHONOが多く放出されていた可能性が考えられる。

Ehは、窒素態の化学変化を起こししやすい環境の指標となるだけでなく、微生物活性の指標ともなる。+500~600 mV以上の好気条件では、AOBが活性化し、 O_2 を用いて NH_4^+ を NO_2^- へ酸化できる (Eldor, 2007)。深さ5 cmのEhは+470 mVであったが、表層はより高いことが推測される (長谷部ら, 1986)。したがって表層ではAOB活性が高く、AOBによる NO_2^- 生成と NO_2^- からHONOの直接発生が起きやすい状況にあった可能性も考えられる。

3.4 水田からのHONOフラックスの大気濃度への寄与

HONOフラックスが大気濃度へ与える影響を見積もるために、 P_{soil} [ppt (v/v)/h] という指標を用いた (Su et al., 2011)。 P_{soil} は高さZの仮想ボックスに放出されたHONOが一様に混合するとした時の、1時間あたりの濃度の変化量 [ppt/h] を表したものである。

$$P_{\text{soil}} = 3600 F / (aZ) \quad (7)$$

ここで、 F [$\text{ng}/\text{m}^2/\text{s}$] は土壌からのフラックス、 a は単位の変換係数で、HONOの場合 $a = 572 \times 10^{-3} \text{ ng}/\text{m}^3/\text{ppt}$ である。混合層の高さ (Z) は、Zhangら (2009) が昼間のHONOの鉛直方向の輸送距離を~350 mとした見積もりを用い、 $Z = 300 \text{ m}$ とした。Fig. 3(c) に P_{soil} と観測された大気中のHONO濃度を示した。

昼間のHONOの光解離速度と比較する。観測された大気中濃度が保たれるには、HONOの生成速度と光解離速度が釣り合っている必要がある。今回の観測を通じた大気濃度の中央値320 ppt、光解離速度定数 $J = 0.0007 \text{ s}^{-1}$ (Wall et al., 2006) の場合、光解離速度は、810 ppt/hとなり一般的な施肥を行っている施肥系の P_{soil} の中央値58 ppt/hは、光解離によるHONOの分解速度の7%程度の速度であった。

Kleffmann (2007) は、昼間高濃度のHONOが観測された地域について、昼間のHONO生成量は、清浄地域200~500 ppt/h、郊外500 ppt/h、都市部2000 ppt/hであるとした。そして、昼間のHONO生成過程として、最もよく知られている $\text{OH} + \text{NO}$ (25~35 ppt/h) や、 $\text{NO}_2 + \text{HO}_2$ (<18 ppt/h) だけではこの生成量は説明できないとしている。我々の観測した P_{soil} の昼間の平均は、77 ppt/h、夜間の平均は29 ppt/hであり、無視できない大きさであると言える。

4. ま と め

土壌から発生するHONOフラックスの定量と大気濃度への影響評価を目的として、水田土壌を選び中干し時のHONO発生量を調べた。結果、HONOフラックスの最大値はコントロール系で40.4 $\text{ng}/\text{m}^2/\text{s}$ 、フラックスの平均は、昼間 $3.5 \pm 0.9 \text{ ng}/\text{m}^2/\text{s}$ (N=46)、夜間 $1.5 \pm 0.3 \text{ ng}/\text{m}^2/\text{s}$ (N=19)であった。これは、土壌サンプリングを用いた室内実験の先行研究と同様の値であった。昼間と夜間のフラックスの大きさの差は、土壌温度の差による影響が大きいと考えられる。施肥による可給態窒素濃度の差による影響は検証できなかった。HONOフラックスは施肥系の方がコントロール系より大きかったが、それは、含水率の違いがHONOフラックスの大きさに影響を与えていると考えられる。また、コントロール系においてEhが急激に上昇した20時間後にHONOフラックスが特異的に高くなった。今回の水田で観測された土壌からのHONOの直接発生フラックスの大きさは、無視できない値であることがわかった。

謝 辞

本研究は、日本学術振興会科学研究費若手研究B (課題番号24710003)、基盤研究C (課題番号25502005)、および基盤研究B (課題番号26281034) の補助を受けました。また、(国研) 農業環境技術研究所の林健太郎氏にはダイナミックチャンバーについてのアドバイスを、(地独) 北海道立総合研究機構の野口泉氏にはフィルターパックについてのアドバイスをいただきました。ここに深く謝意を表します。

引用文献

- Acker, K., Febo, A., Trick, S., Perrino, C., Bruno, P., Wiesen, P., Möller, D., Wieprecht W., Auel R., Giusto M., Geyer A., Platt U., Allegrini, I.: Nitrous acid in the urban area of Rome. *Atmos. Environ.*, **40**, 3123–3133 (2006).
- Alicke, B., Platt, U., Stutz, J.: Impact of nitrous acid

- photolysis on the total hydroxyl radical budget during the Limitation of Oxidant Production/Pianura Padana Produzione di Ozono study in Milan, *J. Geophys. Res. Atmos.*, **107**, 2156–2202 (2002).
- Bell, C. F.: Syntheses and Physical Studies of Inorganic Compounds, pp. 59, Pergamon Press, Oxford (1972).
- Cleemput, O. V., Samater, A. H.: Nitrite in soils: Accumulation and role in the formation of gaseous N compounds. *Fertil. Res.*, **45**, 81–89 (1996).
- Eldor, A. P.: Soil Microbiology, Ecology, and Biochemistry, 3rd ed., pp. 40, Academic Press, Oxford (2007).
- Forrest, J. T., Tanner, R. L., Spandau, D., D'Ottavio, T., Newman, L.: Determination of total inorganic nitrate utilizing collection of nitric acid on NaCl-impregnated filters, *Atmos. Environ.*, **14**, 137–144 (1980).
- 長谷部 亮, 関谷信一郎, 飯村康二: 水管理条件が酸化層・還元層の分化発達に及ぼす影響, *Soil Sci. Plant Nutr.*, **57**, 544–550 (1986).
- 長谷部 亮: 水田圃場における硝化脱窒に関する研究—特に酸化層・還元層の分化とアンモニア酸化菌の生態について—, *北陸農業試験場報告*, **32**, 123–170 (1990).
- Hayashi, K., Nishimura, S., Yagi, K.: Ammonia volatilization from the surface of a Japanese paddy field during rice cultivation, *Soil Sci. Plant Nutr.*, **52**, 545–555 (2006).
- Hayashi, K., Ono, K., Tokida, T., Takimoto, T., Mano, M., Miyata, A., Matsuda, K.: Atmosphere-rice paddy exchanges of inorganic particles and relevant gases during a week in winter and a week in summer, *J. Agric. Meteorol.*, **68**, 55–68 (2012).
- 気象庁: 各種データ・資料 過去のデータ検索 日ごとの値 (2013), http://www.data.jma.go.jp/obd/stats/etrn/view/daily_a1.php?prec_no=40&block_no=1245&year=2013&month=7&day=12&view= (2015. 3. 28 アクセス).
- Kleffmann, J.: Daytime sources of nitrous acid (HONO) in the atmospheric boundary layer, *ChemPhysChem*, **8**, 1137–1144 (2007).
- Kotz, J., Treichel, P., Townsend, J., Treichel, D.: Chemistry & Chemical Reactivity, 9th ed., pp. 619, Cengage Learning, New Tech Park (2014).
- Maljanen, M., Yli-Pirilä, P., Hytönen, J., Joutsensaari, J., Martikainen, P. J.: Acidic northern soils as sources of atmospheric nitrous acid (HONO), *Soil Biol. Biochem.*, **67**, 94–97 (2013).
- Nakamura, K., Toride, N.: Numerical modeling of nitrogen transport with first-order transformation processes in soils, *J. Jpn. Soc. Soil. Phys.*, **105**, 83–97 (2007).
- Noguchi, I., Otsuka, H., Akiyama, M., Sakai, S., Kato, T.: Measuring concentrations of nitrous acid gas by the filter-pack sampling method, *J. Jpn. Soc. Atmos. Environ.*, **42**, 162–174 (2007). [In Japanese]
- Oswald, R., Behrendt, T., Ermel, M., Wu, D., Su, H., Cheng, Y., Breuninger, C., Moravek, A., Mougín, E., Delon, C., Loubet, B., Pommerening-Röser, A., Sörgel, M., Pöschl, U., Hoffmann, T., Andreae, M. O., Meixner, F. X., Trebs, I.: HONO emissions from soil bacteria as a major source of atmospheric reactive nitrogen, *Science*, **341**, 1233–1235 (2013).
- Riya, S., Zhou, S., Watanabe, Y., Sagehashi, M., Terada, A., Hosomi, M.: CH₄ and N₂O emissions from different varieties of forage rice (*Oryza sativa* L.) treating liquid cattle waste, *Sci. Total Environ.*, **419**, 178–186 (2012).
- Riya, S., Katayama, M., Takahashi, E., Zhou, S., Terada, A., Hosomi, M.: Mitigation of greenhouse gas emissions by water management in a forage rice paddy field supplemented with dry-thermophilic anaerobic digestion residue, *Water Air Soil. Pollut.*, **225**, 2118–2131 (2014).
- Su, H., Cheng, Y., Oswald, R., Behrendt, T., Trebs, I., Meixner, F. X., Andreae, M. O., Cheng, P., Zhang, Y., Pöschl, U.: Soil nitrite as a source of atmospheric HONO and OH radicals, *Science*, **333**, 1616–1618 (2011).
- Wall, K. J., Schiller, C. L., Harris, G. W.: Measurements of the HONO photodissociation constant, *J. Atmos. Chem.*, **55**, 31–54 (2006).
- Wu, D., Kampf, C. J., Pöschl, U., Oswald, R., Cui, J., Ermel, M., Hu, C., Trebs, I., Sörgel, M.: Novel tracer method to measure isotopic labeled gas-phase nitrous acid (HO¹⁵NO) in biogeochemical studies, *Environ. Sci. Tech.*, **48**, 8021–8027 (2014).
- 山根一郎, 浜田竜之介, 吉永長則, 浅見輝男, 松田敬一郎, 佐久間敏雄, 小林達治, 湯村義男: 土壌学 土壌・肥料学1, pp. 147–148, 文永堂出版, 東京 (1984).
- Yu, K., Patrick, Jr. W. H.: Redox window with minimum global warming potential contribution from rice soils, *Soil Sci. Am. J.*, **68**, 2086–2091 (2004).
- Zhang, N., Zhou, X., Shepson, P., Gao, H., Alaghmand, A., Stirm, B.: Aircraft measurement of HONO vertical profiles over a forested region, *Geo. Phys. Lett.*, **36**, L15820 (2009).

(受稿日 2015. 3. 31) (掲載決定日 2015. 8. 6)

水田土壌からの亜硝酸ガス (HONO) 直接発生フラックスの測定および 大気濃度への寄与評価

峰島 知芳^{1,2*}, 中根 令以¹, 島田 幸治郎^{1,3}, 利谷 翔平¹,
佐藤 啓市⁴, 大山 正幸⁵, 寺田 昭彦¹, 細見 正明¹

1 東京農工大学 工学部化学システム工学科 184-8588 東京都小金井市中町2-24-16

2 国際基督教大学 教養学部 自然科学部門 181-8585 東京都三鷹市大沢3-10-2

3 東京農工大学 グローバルイノベーション研究機構 183-8509 東京都府中市幸町3-5-8

4 アジア大気汚染研究センター 950-2144 新潟県新潟市西区曾和1182

5 大阪府立公衆衛生研究所 537-0025 大阪市東成区中道1-3-69

土壌からの亜硝酸ガス (HONO) の直接発生が昼間に存在する未解明のHONO発生源となり得る可能性が指摘されている。我々は、水田の中干し期間に、ダイナミックチャンバー法とフィルターパック法を用いてHONOの直接発生量を測定した。観測されたフラックスは、先行研究と同様の値で、最大値は40.4 ng/m²/sであり、土壌の酸化還元電位 (Eh) が負の還元状態から正の酸化状態に変化した後であった。また、フラックスは日中に多く (3.5±0.9 ng/m²/s)、夜間に少なかったが (1.5±0.3 ng/m²/s)、フラックスの増大は土壌温度の変化による化学平衡の偏りと気液平衡だけでは説明できなかった。肥料施肥の影響を調べるために、化学窒素肥料を慣行量施肥した系 (施肥系) と、無施肥の系 (コントロール系) の2系を比較した結果、施肥系の方がコントロール系よりHONOフラックスが平均して大きかった。これは、土壌中のNO₂、NO₃に差がなかったことから、施肥系の方が土壌の含水率が低かったことが原因として考えられる。今回観測されたフラックスの大気中HONO濃度への影響は無視できない大きさであることがわかった。