

フラックス捕捉型パッシブサンプラーを用いた 丹沢山におけるオゾン移流フラックスの評価

武田麻由子*・小松宏昭*・飯田信行*

Evaluations of ozone-flux by using flux-type passive sampler in Mt. Tanzawa

Mayuko TAKEDA*, Hiroaki KOMATSU* and Nobuyuki IIDA*

I はじめに

オゾンは目や皮膚に刺激を与える等、人体に悪影響を及ぼすと考えられ、オゾンを主成分とする光化学オキシダントの大気中濃度が0.12 ppm以上になると光化学スモッグ注意報が発令される。植物のオゾン感受性は、人間のそれに比べて高いことが知られている。欧米においては、1960年代から樹木に対するオゾン等のガス状大気汚染物質の影響に関する実験的研究が行われており、オゾンは森林生態系に対して最も危険なガス状大気汚染物質と考えられている (Ashmore *et al.*, 1985; Krause *et al.*, 1986; Pye *et al.*, 1988; Chappelka *et al.*, 1998)。

我が国においても、1990年代から森林を構成している樹木に対するオゾンの影響に関する実験的研究が開始され、ブナについても、実生苗に対するオゾンの人工的な曝露実験が数多く行われている (Izuta *et al.*, 1996; Matsumura *et al.*, 1996; Yonekura *et al.*, 2001)。

筆者ら (2001) は、西丹沢犬越路測定局 (山北町中川、標高920 m) において1995年から大気汚染物質等の測定を行い、犬越路におけるオゾン濃度が都市部に比べて著しく高いことを明らかにしてきた。また、同地点においてオープントップチャンバーを用いた野外実験を行い、環境大気をそのまま通気した環境大気チャンバーおよび活性炭フィルターでオゾン等を除去した清浄空気を通気した浄化チャン

バーで2年生ブナ実生苗を3生長期間にわたって生育し、生長量等を測定したところ、丹沢山地における現状濃度のオゾンにより葉のクロロフィル含有量 (SPAD値) や個体乾重量が有意に低下することを明らかにした (武田他, 2007)。

一方、丹沢山地におけるオゾン濃度の分布については、阿相ら (2007) が拡散型パッシブサンプラーを用いて主要山頂部を含む丹沢大山地域約100か所のオゾン濃度を測定し、オゾン濃度は主稜線に沿って高く、標高の低い場所や谷筋等の場所では低く、高標高地点に分布するブナは潜在的にオゾンの影響を強く受けていることを明らかにした。また河野ら (2007) は、丹沢山地周辺を対象に風況とオゾンについての輸送解析を実施し、ブナ衰退地点とオゾン濃度分布との間に直接的な関連性は見られないものの、風速の増加に伴ってオゾン濃度も増加する傾向にあり、風速の大きな地点はブナ衰退地点とよく対応しており、風況がブナ衰退に対して重要な要因のひとつであることを示した。

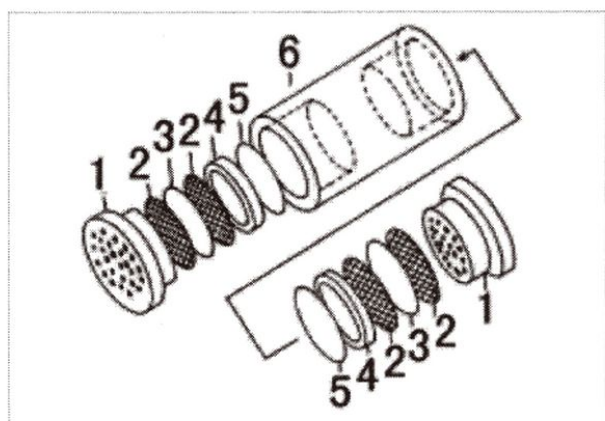
しかし、これらの究明に当たり、電源等のない山間地において、継続的に風速等を測定することは困難である。また、電源を必要としない方法としてガス状大気汚染物質の測定に良く用いられている拡散型パッシブサンプラーがあるが、このサンプラーは風速の影響が排除される構造のため風速とオゾンの累積的な曝露量の関係を検討することができない。そこで本研究では、山間地においてオゾン移流フ

ラックスを推計することを目的に、電源を必要とせず、かつ風速の影響を考慮できる方法として、拡散型パッシブサンプラーを改良したフラックス捕捉型パッシブサンプラーを開発し、この有効性を検討した。

なお、本研究はブナ林衰退機構解明研究プロジェクトチーム（自然環境保全センター、環境科学センター、農業技術センター）による第二期ブナ林衰退機構解明研究の中で実施したものであり、本報告は平成23年度版神奈川県環境科学センター研究報告第34号掲載の報告をオゾン移流フラックスの結果を中心に再構成したものである。

II フラックス捕捉型パッシブサンプラーの作成

図1に拡散型パッシブサンプラーの構造図を示す。本サンプラーは、捕集用ろ紙（図1-3）にガス状大気汚染物質を捕集する仕組みとなっている。捕集に当たり、乱流を防ぎ、風速の影響を極力少なくするために捕集用ろ紙の前面にドラフトシールドとして多孔栓（図1-1）を設けている。本研究では、風速の影響を評価するため、この多孔栓の多孔



1. ポリエチレン多孔栓（円筒型吸引口25個）
2. ステンレス金網（80メッシュ）
3. 捕集用ろ紙（14.4mmφ）
4. テフロンリング（厚さ2mm）
5. テフロン円板（厚さ1.5mm、直径14.4mm）
6. ジュラコン本体（内径15mm、外径19mm、高さ26mm）

図1 拡散型パッシブサンプラー構造図

部分をくりぬいて加工し、フラックス捕捉型パッシブサンプラーとした（図2）。

III オゾン濃度の測定

約1か月間測定地点に設置した拡散型パッシブサンプラーおよびフラックス捕捉型パッシブサンプラーからそれぞれオゾン捕集用ろ紙を取り出し、キャップ付きポリプロピレン製試験管に入れ、超純水を10ml加え、手で十分に振とうした。一晩放置し、オゾンとの反応により生成した硝酸イオンを抽出し、抽出液中の硝酸イオン濃度をイオンクロマトグラフィで定量した。

オゾン捕集用ろ紙上で生成した硝酸イオン量（ng）と曝露時間（min）、平均温度（℃）から大気中のオゾン濃度（ppmv）を次式より求めた。フラックス捕捉型パッシブサンプラーについても同様とした。

$$O_3 \text{ (ppmv)} = \alpha O_3 \times WO_3 / t / 1000$$

$$\alpha O_3 = \frac{46.2 \times 10^2 \times \left(\frac{293}{273 + T} \right)^{1.83}}{9.94 \times \ln(t) - 6.53}$$

WO_3 : オゾン捕集用ろ紙上で生成した
硝酸イオン量から換算した
オゾン量（ng）

t : 曝露時間（min）

αO_3 : オゾンの大気濃度換算係数（ppbv・min/ng）

T : 温度（℃）

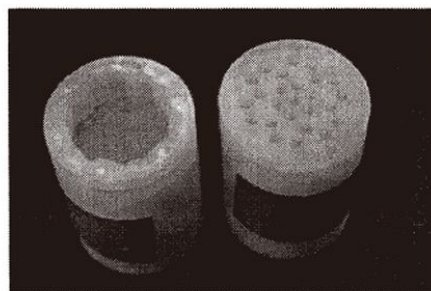


図2 フラックス捕捉型パッシブサンプラー（左）と拡散型パッシブサンプラー（右）

IV フラックス捕捉型パッシブサンプラーの評価

2010年4月23日～10月27日の約6か月のブナ生長期間に、丹沢山頂（北緯35°28'27"、東経139°9'46"、標高1,567m）に拡散型パッシブサンプラー及びフラックス捕捉型パッシブサンプラーを設置した。設置場所は周囲に高木のない林冠の開けた場所である。また、同地点には神奈川県自然環境保全センターが設置している大気気象観測所があり、降水量や風向、風速などの気象及びオゾン濃度を継続して測定している。調査日程及び各パッシブサンプラーの測定結果を表1、2に示す。

まず、拡散型パッシブサンプラーを用いたオゾン測定値は、変動係数が2.6～6.3%であり、良好であった。また、同地点に設置しているオゾン濃度計（東京ダイレック社製MODEL1150）の期間平均オゾン濃度と比較すると（図3）、相関係数は0.94と良好であるが、オゾン濃度としては約14%程度過小評

表1 拡散型パッシブサンプラーの測定結果

設 置	回 収	平均値 (ppm)	変動係数 (%)
2010/4/23	2010/5/6	0.051	6.3
2010/5/6	2010/5/28	0.049	2.7
2010/5/28	2010/6/28	0.041	2.6
2010/6/28	2010/7/22	0.032	2.9
2010/7/22	2010/8/30	0.031	6.1
2010/8/30	2010/10/7	0.039	4.4
2010/10/7	2010/10/27	0.036	3.6

表2 フラックス捕捉型パッシブサンプラーの測定結果

設 置	回 収	平均値 (ppm)	変動係数 (%)
2010/4/23	2010/5/6	0.179	9.6
2010/5/6	2010/5/28	0.132	12.7
2010/5/28	2010/6/28	0.111	15.3
2010/6/28	2010/7/22	0.066	14.5
2010/7/22	2010/8/30	0.076	13.0
2010/8/30	2010/10/7	0.093	15.1
2010/10/7	2010/10/27	0.103	11.8

価していることがわかった。なお、落雷等による機器の不具合のためオゾン濃度計の9月以降のデータの信頼性が低かったため、8月末までのデータを使用した。以下の検討についても同様とした。

次に、フラックス捕捉型パッシブサンプラーを用いたオゾン測定値は、拡散型パッシブサンプラーによるオゾン測定値と比較して約2～3倍高く、風速の影響を反映していることがわかった。フラックス補足型パッシブサンプラーは、風速の変動の影響を受けるため拡散型パッシブサンプラーより変動係数が大きく、9.6～15.3%とばらついたものの、オゾン移流フラックスであるオゾン濃度（C）と風速計による風速（V、それぞれ10分値）の積の平均値（C×V）と良い相関を示した（図4）。ここでのy切片

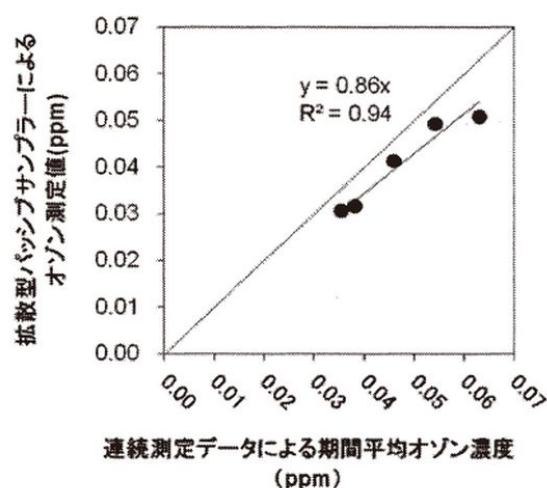


図3 拡散型パッシブサンプラーを用いたオゾン濃度の評価

点線： $y=x$ （以下同じ）

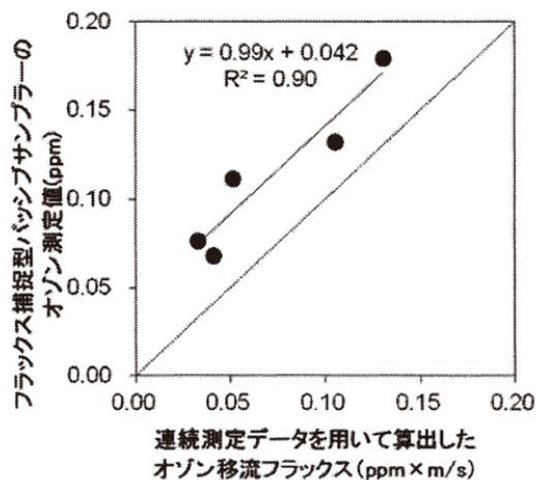


図4 フラックス捕捉型パッシブサンプラーを用いたオゾン移流フラックスの評価

は風速が0 m/sの時のオゾン移流フラックス、すなわちオゾン濃度に相当すると思われるが、この値は拡散型パッシブサンプラーの測定結果(表2)の平均値と同程度となっていた。すなわち、フラックス捕捉型パッシブサンプラーのオゾン測定値は、オゾン濃度に風速による増分を加味した値を示していると考えられた。

また、丹沢山頂における2010年度のオゾン濃度と最大瞬間風速の関係を図5に示す。夏季は風速が大きくなるとオゾン濃度が低くなる逆相関の関係にあったが、春季は風速が大きくてもオゾン濃度が下がらない現象が認められた。また春季には、最大瞬間風速が15m/sを越える強風も観測されたため、春季においては、オゾン濃度が高く、かつ風速が大きい風が植物に対して大きな影響を及ぼすことが想定される。そこで、同様の手法により、フラックス捕捉型パッシブサンプラーのオゾン測定値を用いて、最大オゾン移流フラックスを推定することができるか検討を行った。オゾン濃度(10分値)および最大瞬間風速(V_{max})の積の平均値として算出した最大オゾン移流フラックス($C \times V_{max}$)とフラックス捕捉型パッシブサンプラーのオゾン測定値との関係を図6に示す。フラックス捕捉型パッシブサンプラーは、最大オゾン移流フラックスに対しては、約1/3程度の捕捉率であった。

以上のように、今後データを蓄積して精度の向上

を図る必要性はあるが、フラックス捕捉型パッシブサンプラーを用いることにより、電源等のない山間地において、オゾン濃度に平均風速の影響を加味したオゾン移流フラックスと、植物への影響が特に大きくなることが想定される最大瞬間風速の影響を加味した最大オゾン移流フラックスが推定できる可能性が示唆された。

V フラックス捕捉型パッシブサンプラーを用いた試行調査結果および考察

天王寺尾根(図7中調査地点1)、丹沢山木道下(同2~3)、丹沢山頂(同4)、堂平(同5~6)において、拡散型パッシブサンプラーおよびフラックス捕捉型パッシブサンプラーをそれぞれ2個ずつ、計4個設置した。調査日程は表1および2と同様である。

IVで行った検討を元に、拡散型パッシブサンプラーを用いて推定した期間平均オゾン濃度を図8に、フラックス捕捉型パッシブサンプラーを用いて推定したオゾン移流フラックスの結果を図9に示す。

期間平均オゾン濃度は、丹沢山頂で最も高く、次いで天王寺尾根で高い傾向が認められたが、大きな差はなかった。丹沢山木道下2地点と堂平2地点ではそれぞれ、期間平均オゾン濃度にほとんど差は認

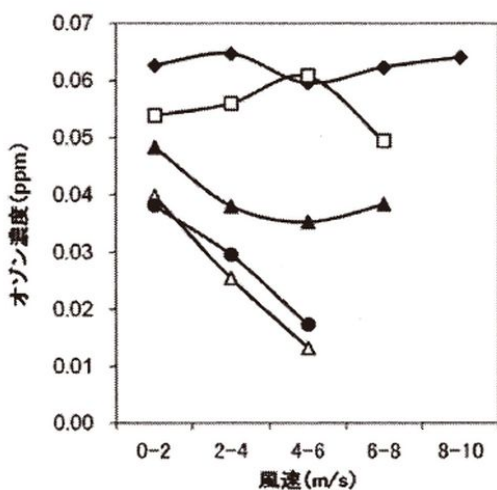


図5 丹沢山頂におけるオゾン濃度と最大瞬間風速の関係

◆: 4月、□: 5月、▲: 6月、●: 7月、△: 8月

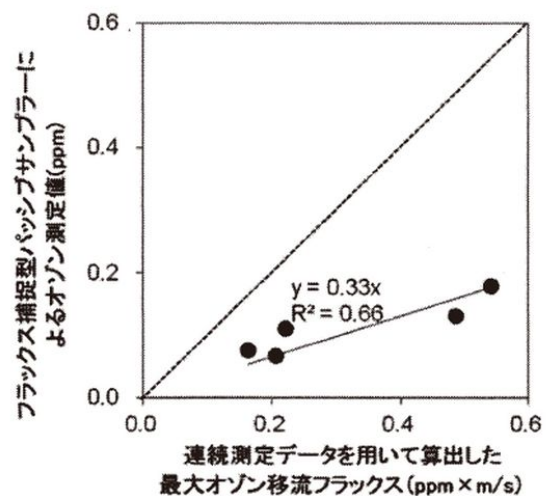


図6 フラックス捕捉型パッシブサンプラーを用いた最大オゾン移流フラックスの評価

められなかった。

一方、オゾン移流フラックスでは、堂平2（調査地点6）で特に夏季において高く、期間平均オゾン濃度とは異なる分布を示すことが明らかになった。すなわち、オゾン移流フラックスは地域差をより顕著に反映することから、期間平均オゾン濃度よりも植物への影響評価により適していることが示唆された。

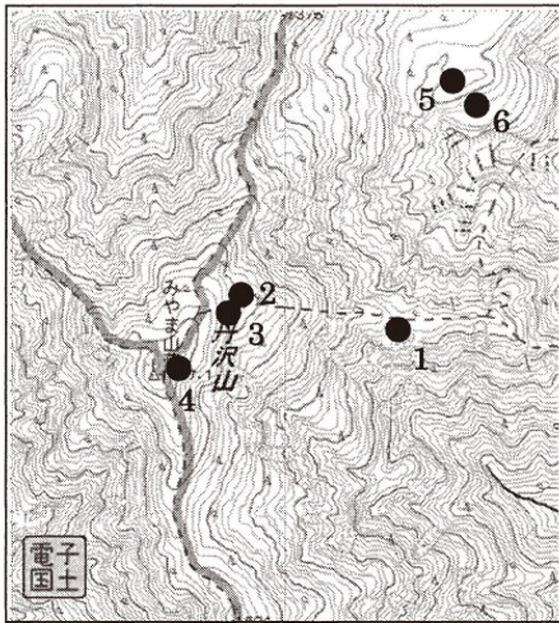


図7 調査地点概要

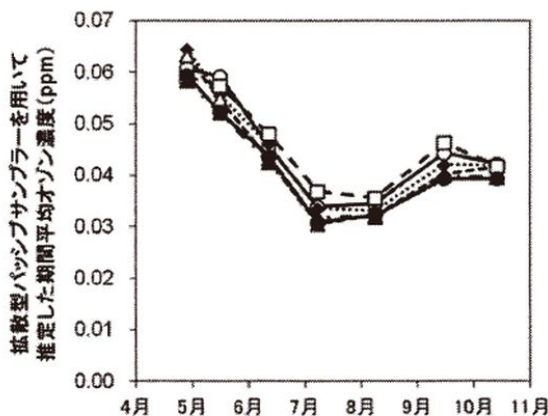


図8 拡散型パッシブサンプラーを用いて推定した各調査地点の期間平均オゾン濃度

○：天王寺尾根、◆：丹沢山木道下1、△：丹沢山木道下2、□：丹沢山頂、▲：堂平1、●：堂平2

これらの結果より、2010年度4～10月の丹沢山のオゾン濃度及びオゾン移流フラックスの状況をより明らかに示すことができた。すなわち、オゾン濃度が低かった地点のうち、丹沢山木道下の2地点は風速も小さかったためにオゾン移流フラックスは小さかったが、堂平2については風速が大きかったためにオゾン移流フラックスは大きくなった。一方、天王寺尾根および丹沢山頂ではオゾン濃度そのものも高く、風速が中程度以上であったことからオゾン移流フラックスが大きくなった。また、時期によりオゾン移流フラックスの大きい地点が異なることも示唆された。図10に夏季（8月）のオゾン移流フラックスの概況を、図11に春季（4～5月）の最大オゾン移流フラックスの概況を示す。夏季のオゾン移流フラックスは堂平2で、春季の最大オゾン移流フラックスは天王寺尾根でそれぞれ大きかった。

VI おわりに

オゾンは森林生態系に対して最も危険なガス状大気汚染物質と考えられており (Ashmore *et al.*, 1985; Krause *et al.*, 1986; Pye *et al.*, 1988; Chappelka *et al.*, 1998)、丹沢のブナに対しても大きなストレスとなっていることが明らかとなっている (武田他, 2007)。一方で、山間地におけるオゾンのブナへの影響を考える上で、風速も重要な要素となっている

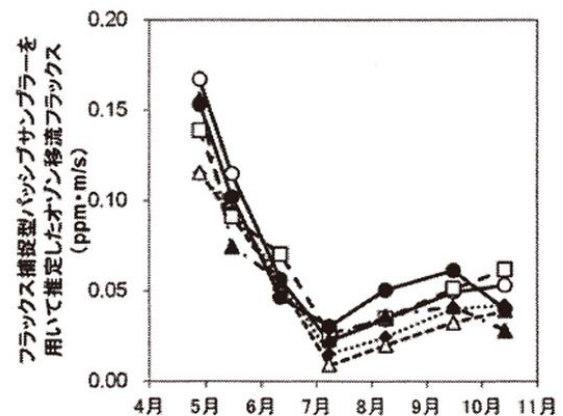


図9 フラックス捕捉型パッシブサンプラーを用いて推定した各調査地点のオゾン移流フラックス

○：天王寺尾根、◆：丹沢山木道下1、△：丹沢山木道下2、□：丹沢山頂、▲：堂平1、●：堂平2

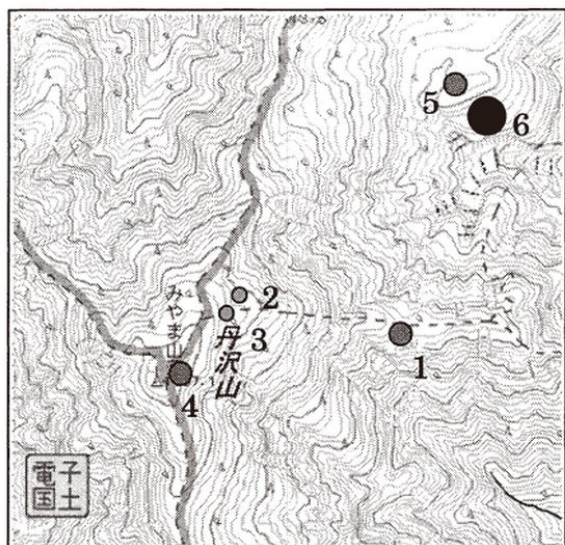


図10 調査地点の夏季(8月)のオゾン移流フラックスの概況

● : <0.03、● : 0.03~0.04、
● : 0.04~0.05、● : >0.05 (ppm・m/s)

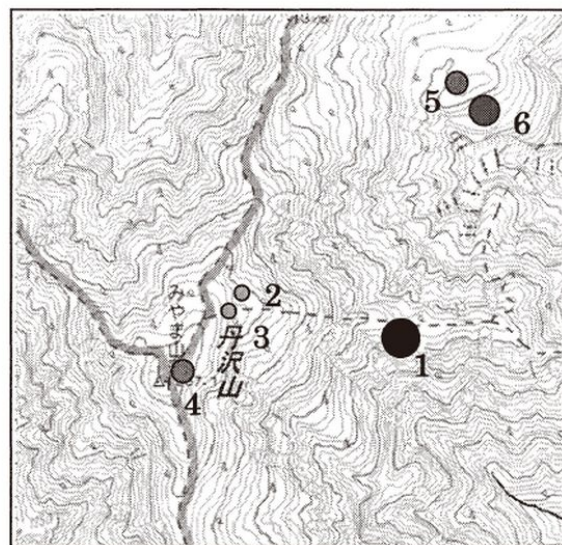


図11 調査地点の春季(4-5月)の最大オゾン移流フラックスの概況

● : <0.45、● : 0.45~0.50、
● : 0.50~0.55、● : >0.55 (ppm・m/s)

ことが示されており(河野ら, 2007)、山間地における風速およびオゾン濃度と風速の積で示されるオゾン移流フラックスを把握することが重要であると考えられた。今回の研究より、既存の拡散型パッシブサンプラーとそれを加工して作成したフラックス捕捉型パッシブサンプラーを並行して設置することにより、電源等のない山間地において、前者により期間平均オゾン濃度を、後者によりオゾン移流フラックスをそれぞれ推定できることを明らかにした。

また、春季においては特に植物に対し大きな影響を及ぼすと考えられる、オゾン濃度と最大瞬間風速の積で示される最大オゾン移流フラックスについても、今後データを蓄積することにより、推定できる可能性が示唆された。今回は6地点における試行調査を実施したが、今後阿相ら(2007)が実施したような丹沢山地全山調査等を実施することにより、丹沢山地全域におけるオゾンおよび風速の状況を明らかにすることができ、丹沢におけるブナ衰退にかかるオゾン及び風速の影響を明らかにし、ブナ林再生への重要な情報を提供できると考えられる。

VII 参考文献

- Ashmore M., Bell N., Rutter J. (1985) The role of Ozone In Forest Damage In West Germany. *AMBIO* 14(2) : 81-87.
- 阿相敏明・内山佳美・山根正伸・越地 正・相原敬次(2007) 丹沢山地のブナ着葉期におけるオゾン濃度分布. 丹沢大山総合調査学術報告書 : 396-399.
- 阿相敏明・武田麻由子・相原敬次(2001) 西丹沢における酸性雨及び大気汚染物質の汚染状況. 神奈川県環境科学センター研究報告24 : 82-89.
- Chappelka A. H. and Samuelson L.J. (1998) Ambient ozone effects on forest trees of the eastern United State : a review. *New Phytol* 139 : 91-108.
- Izuta T., Umemoto M., Horie K., Aoki M., and Totsuka T. (1996) Effects of ambient level of ozone on growth, gas exchange rates and chlorophyll contents of *Fagus crenata* seedlings. *J. Jpn. Soc. Atmos. Environ.* 31 : 95-105.
- 河野吉久, 須藤 仁, 石井 孝, 相原敬次, 内山佳美(2007) 丹沢山地周辺のオゾン濃度の実態とブナに対する影響. 丹沢大山総合調査学術報告書 : 383-395.

- Krause G. H. M., Arndt U., Brandt C. J., Bucher J., Kenk G., Matzner E. (1986) Forest decline in Europe : Development and Possible Causes. *Water, Air, and Soil Pollution* 31 : 647-668
- Matsumura H., Kohno Y. (1996) Effects of Ozone and/or Sulfur Dioxide on Tree Species. *Proceedings of CRIEPI International Seminar on Transport and Effects of Acidic Substances 190-205pp* 1996 CRIEPI, TOKYO, JAPAN.
- Pye M. (1988) Impact of Ozone on the Growth and Yield of Trees : A Review. *J. Environ. Qual.* 17 (3) : 347-360.
- 武田麻由子, 相原敬次 (2007) 丹沢山地の大気中オゾンがブナ (*Fagus crenata*) 苗に及ぼす影響. *大気環境学会誌*42(2) : 107-117.
- Yonekura, T., Honda, Y., Okasanen, E., Yoshidome, M., Watanabe, M., Funada, R., Koike T., Izuta T. (2001) The Influences of ozone and soil water stress, singly and in combination, on leaf gas exchange rates, leaf ultrastructural characteristics and annual ring width of *Fagus crenata* seedlings. *大気環境学会誌*36(6) : 333-351.