

## 地上オゾンに対する輸送・生成・消滅の効果

村松久史

### EFFECTS OF TRANSPORT, CHEMICAL PRODUCTION AND DESTRUCTION ON THE SURFACE OZONE

By Hisafumi MURAMATSU

#### Synopsis

Monthly mean surface ozone mixing ratio  $X_{ob}$  observed at Uji (DPRI) is partitioned into two components;  $X_{tr}$  transported from the free troposphere and  $X_{ch}$  chemically produced or destructed in the boundary layer.  $X_{tr}$  is obtained from the wind speed and the ozone in the free troposphere estimated from the surface ozone.  $X_{ch}$  is obtained from the difference between  $X_{ob}$  and  $X_{tr}$ .

In the daytime,  $X_{tr}$  increases with wind speed, while  $X_{ch}$  shows the maximum at hourly wind speed of 1–2 m/s.  $X_{ch}$  is positive for April–October, but is negative in other months showing the net chemical destruction in the boundary layer.  $X_{ch}$  increases lineally with solar radiation, and is negative for the daily global solar radiation below about 8 MJ/m<sup>2</sup>/day.

In the night, monthly mean  $X_{ch}$  is negative in all months, indicating net chemical destruction in the boundary layer.

#### 1. はじめに

対流圏下層のオゾンは一般に増加傾向である<sup>1),2),3)</sup>。しかし、地上および対流圏のオゾン濃度のトレンドは季節により異なり、また太陽放射との関係も複雑である。ヨーロッパの田舎や中部・東部アメリカでは夏季の地表付近のオゾンは1940年代以後約6–22 ppbv 増加した<sup>1)</sup>。都市から離れた地域では、オゾンの増加傾向は地表より対流圏下部の方が大きく、また地表のオゾンの増加率は5–10月より11–1月の方が大きい<sup>2)</sup>。ホーヘンパイセンベルグでのオゾンのトレンドは冬・春には増加傾向であるが、夏・秋はトレンドは不明確であり、また最近のデータからはトレンドが認められない<sup>3)</sup>。デルフト（オランダの都市）でのオゾンのトレンドはほとんど認められないか、せいぜいわずかな減少傾向である<sup>4)</sup>。

オゾンの光化学生成は太陽放射量と関係するので、地上オゾン濃度と太陽放射の間には一定の関係のあることが期待される。時間平均のオゾン最高濃度と全天日射量・日照時間の間には正の相関が認められる<sup>5)</sup>。ホーヘンパイセンベルグでの月平均のオゾンと日射量には高い相関が認められる<sup>6)</sup>。一方、オゾンと太陽放射の関係は高度や南・北、田舎・工業地帯など地理的条件により異なる<sup>7)</sup>。また年平均の全天日射量とオゾンの間には直接的な関係は認められないが、長期的にみると両者とも正（ドレスデンとフィッチェルベルグ）または負（アルコナ）のトレンドが認められる<sup>8)</sup>。

地上オゾンは自由対流圏からの輸送と境界層内での光化学生成・消滅の寄与からなっている。したがって、上に述べたオゾン濃度のトレンドや日射量との関係が場所・季節により異なるという結果に対する原因の一つは、輸送と光化学の寄与を分離していないことであると考えられる。

この報告では、地上オゾンの濃度に対する自由対流圏からの輸送の寄与と光化学の寄与を分離し、光化学寄与と日射量との関係を明らかにする。

## 2. 境界層内でのオゾンの鉛直輸送モデル

光化学生成・消滅反応が無視できる場合には、地上オゾンの濃度は自由対流圏からの輸送と地表での破壊により決まる。定常状態かつ水平方向に一様という条件のもとでは、境界層内のオゾンの下向きの鉛直フラックス  $F$  は、

$$F = D\rho \left( \frac{dX}{dz} \right) = q\rho_0 X_0 \dots \dots \dots (1)$$

で与えられる。ただし、 $D$  は渦拡散係数、 $\rho$  は大気の数密度、 $X$  はオゾンの体積混合比、 $q$  は地表でのオゾン破壊速度、 $z$  は地表からの高さ、 $\rho_0$  と  $X_0$  は地表での値である。 $D$  の高度変化を次のように仮定する：

$$D = u_* k (z + z_0) \beta / \{1 + u_* k (z + z_0) \beta / D_0\} \dots \dots \dots (2)$$

ただし、 $u_*$  は摩擦速度、 $z_0$  は粗度、 $k$  は Karman 定数、 $\beta$  は大気の安定度に関するパラメタである。 $D$  は高度とともに増大し一定値  $D_0$  に近づくとした<sup>9)</sup>。

接地層内にある観測点の地表からの高度を  $z_u$ 、風速を  $u$  とし、風速の対数分布を仮定すると、

$$u_* = ku / \ln \{ (z_u + z_0) / z_0 \} \dots \dots \dots (3)$$

で表される。

境界層の上端(自由対流圏の下端)の高度を  $z_h$  とし、 $z_h$  および  $z_u$  でのオゾン混合比を  $X(z_h)$  および  $X_{ir}$  とすると、比  $X_{ir}/X(z_h)$  は式(1)~(3)から得られる：

$$X_{ir}/X(z_h) = (1/C_2) (qC_0 + u) / (qC_1/C_2 + u) \dots \dots \dots (4)$$

ただし、 $C_0 = (1/\beta k^2) [\ln \{ (z_u + z_0) / z_0 \}]^2$ 、

$C_1 = (1/\beta k^2) \ln \{ (z_u + z_0) / z_0 \} [\ln \{ (z_h + z_0) / z_0 \} + z_h/H]$ 、

$C_2 = 1 + (qz_h/D_0) (1 + z_h/(2H))$  であり、 $H$  は大気スケールハイトである。

式(4)から、パラメタ  $z_h$ 、 $q$ 、 $D_0$ 、 $\beta$ 、 $H$  が与えられると比  $X_{ir}/X(z_h)$  は風速のみの関数で表される。風速が大きくなると、 $X(z_h) \cong C_2 X_{ir}$  となり、 $C_2$  が与えられれば光化学生成・消滅が無視できるときの観測値  $X_{ir}$  から  $X(z_h)$  が得られる。

## 3. 鉛直輸送モデルの検証

防災研究所(宇治, 34.9°N, 145.8°E)の屋上( $z_u = 10$  m)で1990年5月からオゾン、風速、日射の観測を行っている。オゾンは紫外線吸収型測定器(Dasibi Model 1006-AHJ)、風速は微風センサ(始動0.2 m/s)を用いた風向風速計(牧野応用測器, Model MX-301A)、日射は精密全天日射計(英弘精機, Model MS-801)を用いている。

期間1990年5月から1991年12月の観測資料から、時間平均風速の最高が3.5 m/s以上であり、また日積算日射量が13 MJ/m<sup>2</sup>/day以下の日の資料を選び、時間平均オゾンと風速の関係として次の実験式を得た。

$$X_{ir} = X_a (u - 0.30) / (u + 0.34) \dots \dots \dots (5)$$

ここで、風速  $u$  の単位は m/s であり、 $X_a$  は式(4)の  $X(z_h)/C_2$  に対応する。観測されるオゾン濃度は風速0.3 m/sでゼロとなる。また風速が0.3 m/s以下となることはまれであり、資料として採用しない。

風速とオゾン混合比の関係の例を Fig. 1 に示す。黒点はオゾンの観測値、実線は式(5)で  $X_a = 55$  ppbv としたときの値を示す。風速が3.5 m/sでは  $X_a$  の83%である。Guicherit (1988)<sup>4)</sup> は月平均オゾン濃度は風速とともに増加し、風速12 m/sで飽和すると報告している。

式(4)に含まれるパラメータ  $z_h$ 、 $q$ 、 $D_0$ 、 $\beta$  を、式(4)と式(5)が一致するように決める。その場合補正值  $u_0$  を考え、 $u$  を  $u - u_0$  とした。境界層の高さ  $z_h$  が1000 m、1500 m、2000 mの3例に対して、 $D_0 = 1 \sim$

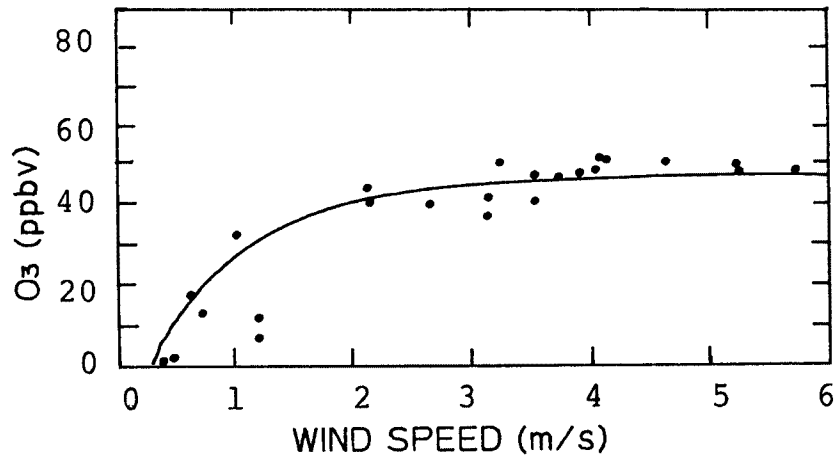


Fig. 1. The relation between surface ozone and wind speed. Dots show the observed ozone mixing ratio. The solid curve shows the estimation by Eq.(5) with  $X_a = 55$  ppbv, on 8 May 1991. Total global solar radiation is  $5.5 \text{ MJ/m}^2/\text{day}$ .

$20 \text{ m}^2/\text{s}$ ,  $q = 0.001 \sim 0.01 \text{ m/s}$ ,  $\beta = 0.1 \sim 1.0$  の範囲でパラメタを変えた。その結果  $z_h = 1000 \text{ m}$  では、 $D_0 = 20 \text{ m}^2/\text{s}$ ,  $q = 0.004 \text{ m/s}$ ,  $\beta = 1.0$ ,  $C_2 = 1.21$  が得られ、 $z_h = 2000 \text{ m}$  では、 $D_0 = 20 \text{ m}^2/\text{s}$ ,  $q = 0.0025 \sim 0.0010 \text{ m/s}$ ,  $\beta = 0.3 \sim 0.6$ ,  $C_2 = 1.11 \sim 1.28$  が得られた。最も良い一致を与えるパラメタとして、 $z_h = 2000 \text{ m}$ ,  $D_0 = 20 \text{ m}^2/\text{s}$ ,  $q = 0.0025 \text{ m/s}$ ,  $\beta = 0.6$ ,  $C_2 = 1.28$  が得られた。今後の解析にはこのパラメタを採用する。

$\beta$  が1より小さいということは、地表面に近い高度で安定度が中立の場合より安定側に片寄っていることであり、 $D_0$  または風速を小さくすることと同等である。土壌・草地上での測定から得られた  $q$  の値の範囲は  $q = 0.001 \sim 0.008 \text{ cm/s}$  であり<sup>10)~15)</sup>、ここで得られた値  $q = 0.0025 \text{ cm/s}$  はこれらの測定値の範囲に含まれる。ここで得られた  $D_0$  の値  $D_0 = 20 \text{ m}^2/\text{s}$  は Radon-222 の崩壊を考慮した高度分布から得られた値<sup>16)</sup> と一致する。

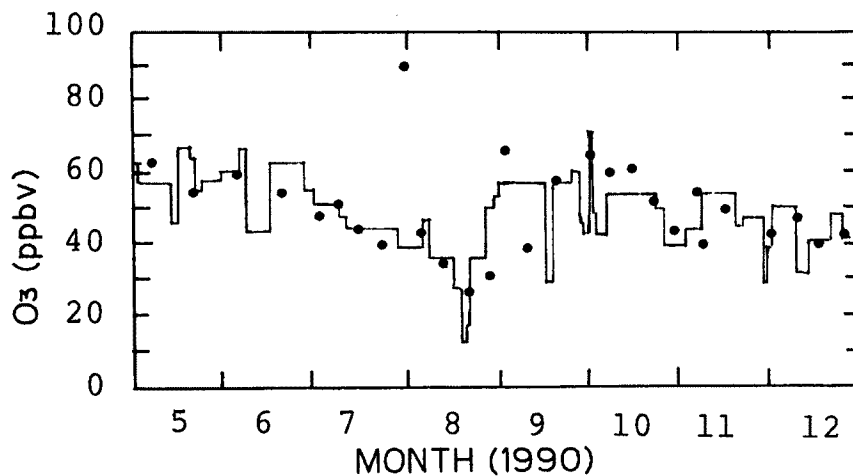


Fig. 2. Ozone in the free troposphere. Solid line shows the estimated daily value  $X(z_h)$  and dots represent the ozone mixing ratios at 700 hPa obtained by ozone sondes at Tsukuba.

時間平均の風速の日最高値が 3.5 m/s を越え、また日積算全天日射量が 13 MJ/m<sup>2</sup>/day 以下の条件を満たすのは 1 週間に 1 日程度である。このような日の資料から式(5)を利用して  $X_a$  が得られ、 $X(z_h)$  は  $X(z_h) = C_2 X_a$  から計算される。この場合  $C_2 = 1.28$  を用いる。このようにして得られる自由対流圏のオゾン混合比  $X(z_h)$  とオゾンゾンデの観測値を比較したものを Fig. 2 に示す。オゾンゾンデの観測値は宇治の東方約 400 km にある筑波/館野 (36.0°N, 140.1°E) の 700 hPa の値である<sup>17)</sup>。実線は  $X(z_h)$  であるが、新たな値が得られるまでの期間は同一の値を仮定した。夏季を除き両者の一致は良い。夏季の不一致の原因として、境界層内での光化学生成によるオゾン混合比の増大や南からの海洋性(熱帯)気団の侵入によるオゾン混合比の低下<sup>18)</sup> など、オゾン混合比の変動の大きなことがあげられる。

#### 4. 風速とオゾン混合比

前章で採用した日射量と風速に関する条件下で、 $X_a$  は一週間に 1 回程度の頻度で得られるが、その他の日については内挿により推定する。 $X_a$  が得られると、観測される時間平均風速から式(5)を用いて輸送による寄与  $X_{tr}$  が計算される。

地上で観測されたオゾン混合比を  $X_{ob}$  し、風速と  $X_{ob}$  及び  $X_{tr}$  の関係を Fig. 3 に示す。実線は一時間平均の風速から計算した  $X_{tr}$  の季節平均値(風速が 0-0.5, 0.5-1 m/s などの区間に含まれる  $X_{tr}$  の平均値)である。白丸は日中(9-20 JST)のオゾン濃度観測値  $X_{ob}$  であり、黒丸は夜間の  $X_{ob}$  である。風速とともに  $X_{tr}$  は一様に増大するはずであるが、秋については風速が 4 m/s 以上の資料が少ないため、一様増加となっていない。冬には風速が 2 m/s 以上では  $X_{tr}$  と  $X_{ob}$  が一致するが、風速 2 m/s 以下では  $X_{ob}$  が  $X_{tr}$  より小さい。一般に夜間のオゾン濃度  $X_{ob}$  は  $X_{tr}$  より小さいが、日中の  $X_{ob}$  は  $X_{tr}$  より大きい。

地上で観測される時間平均オゾン濃度  $X_{ob}$  と  $X_{tr}$  の差を  $X_{ch}$  とすると、

$$X_{ch} = X_{ob} - X_{tr}$$

は境界層内の光化学の影響の寄与と解釈される。 $X_{ch}$  が正ならば正味の光化学生成の寄与がまさり、また  $X_{ch}$  が負ならば正味の消滅の寄与がまさる。Fig. 4 に  $X_{ch}$  と風速との関係を示す。日中の  $X_{ch}$  は冬季の風速 2 m/s 以下の場合を除き正であり、正味の光化学生成の寄与が存在する。その寄与は夏季が最も大きい。 $X_{ch}$  が最大となる風速は春~秋に 1~1.5 m/s である。夜間の  $X_{ch}$  は春の風速 3 m/s 以上の場合を除き、すべて負である。これは正味の(光)化学消滅の存在を示す。光化学消滅は風速が 0.5~1 m/s で最も大きい(ただし、夏季には 1.5~2 m/s でも同程度である)。

光化学生成・消滅の影響が無視できる場合は  $X_{ob} = X_{tr}$  となるが、光化学の影響がある場合には  $X_{tr}$  は仮想的な値となる。自由対流圏から地上へ輸送されるオゾン量は、対流圏内で光化学の寄与がある場合には、その影響を受けるので、 $X_{tr}$  は式(5)から計算される値と異なるはずである。ここでは、 $X_{tr}$  は光化学の影響が無視されると仮定したときの値を採用している。

オゾンの地上観測値  $X_{ob}$  と自由対流圏の値  $X(z_h)$  との比を  $R$  とすると、 $R = X_{ob}/X(z_h)$ 、この値は Fig. 5 に示すように風速との相関がよい。図では四角形とプラス記号(+)は昼間の暖候期(4月~9月)および寒候期(10月~3月)の月平均値であり、三角形とクロス記号(×)は夜間の暖候期および寒候期の月平均値である。比  $R$  が 1 より大きな場合は、明らかに境界層内での正味の光化学生成を示すが、図では 1990年と1992年の7月、8月の4カ月で  $R$  が 1 より大きい。これら4点を除外すると、 $R$  と風速の相関係数は 0.92 (4点を加えると 0.85) である。これら4点の比  $R$  は風速の増加とともに減少する傾向がみられる。このことは、正味の光化学生成の影響は風速が 1~1.5 m/s で最大となる(Fig. 4) ことと矛盾しない。また1990年8月の  $R$  が最大を示すが、日射量が観測期間中で最大であることが原因であると推察される。

日平均の  $X_{ob}$  と  $X(z_h)$  から求めた月平均の比  $R$  も風速とともに Fig. 5 と同様に直線的に増加する。ただし、1990年7、8月と1992年7月はこの直線から大きくはずれる。これら3点を除外すると  $R$  と風速の相関係数は 0.83 (3点を含めると 0.65) である。

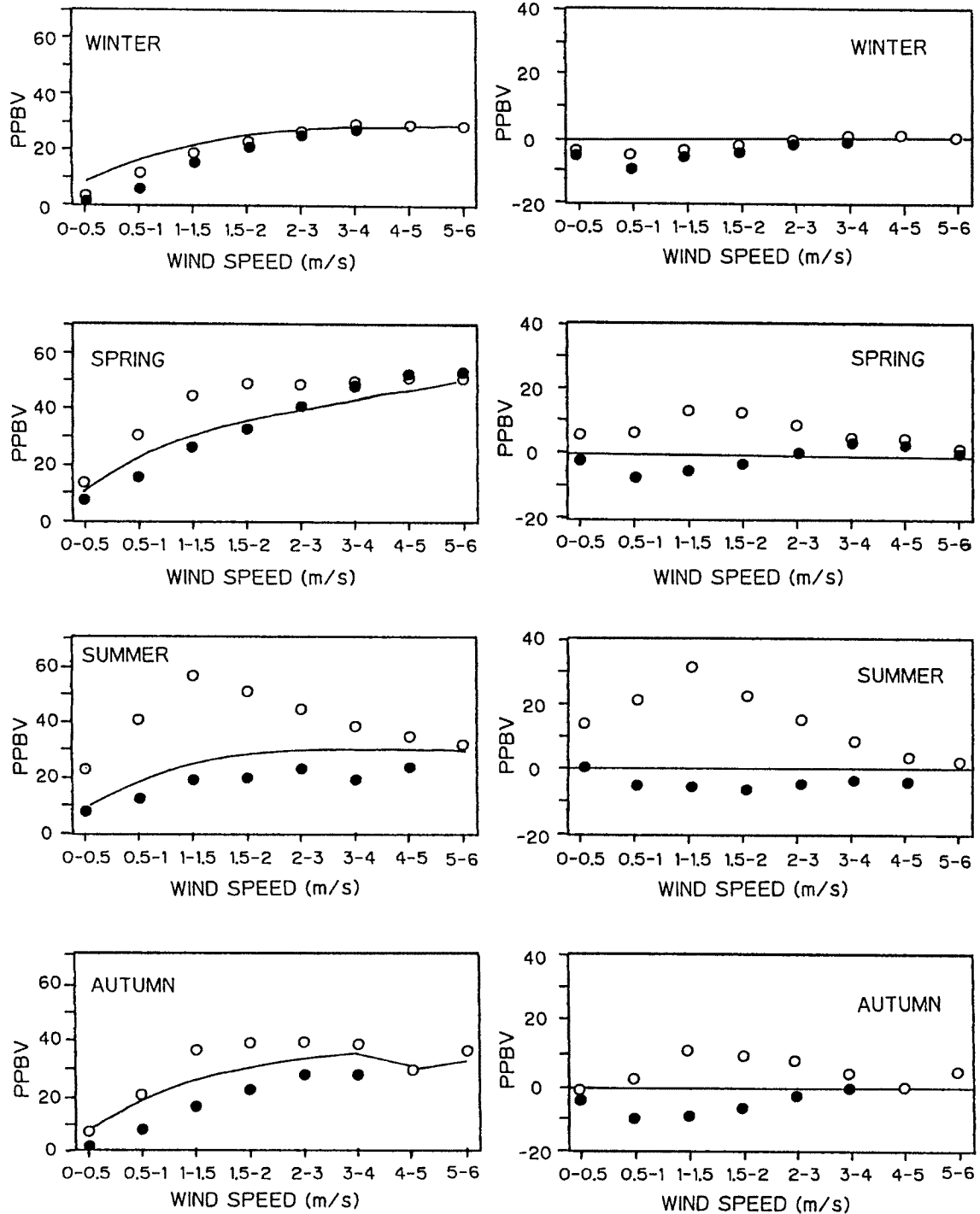


Fig. 3. Seasonal means of observed and transported ozone as a function of wind speed. Open circles show the observed ozone averaged over wind speed intervals 0.5 m/s or 1.0 m/s in the daytime; filled circles, in the night. Solid curve shows the transported ozone without net photochemical effects.

Fig. 4. Net photochemical effect as a function of wind speed. Open circles show  $X_{ch}$ , the difference between observed  $X_{ob}$  and transported ozone  $X_{tr}$ , in the daytime averaged over wind speed intervals 0.5 m/s or 1.0 m/s. Filled circles show  $X_{ch}$  in the night.

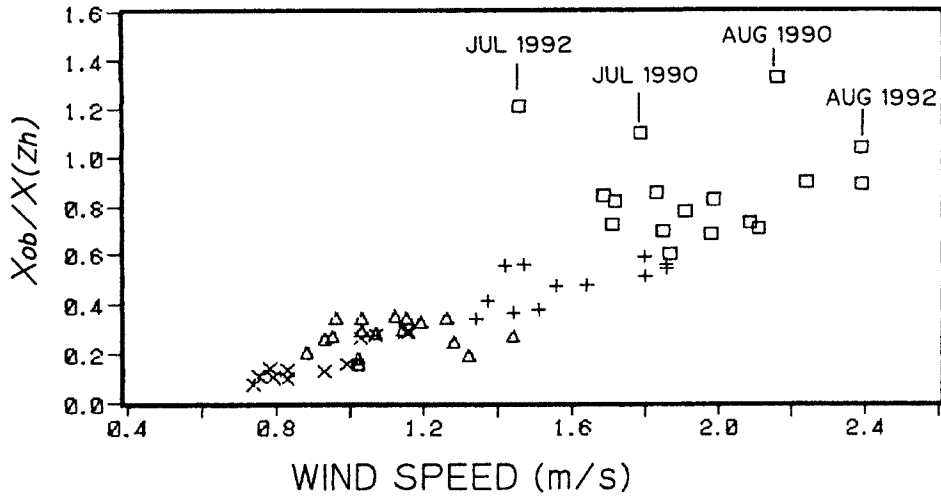


Fig. 5. Monthly mean ratios of ozone observed at the surface to the free troposphere  $X_{ob}/X(z_h)$  as a function of wind speed. Open squares and plus signs(+) show the warm season (April~September) and the cold season (October~March), respectively in the daytime. Open triangles and crosses(x) show the warm and cold seasons, respectively in the night.

なお、Fig. 5で風速 0.55 m/s で比  $R$  が、従って  $X_{ob}$  が、ゼロとなる。第3章で光化学生成・消滅が無視できる場合の時間平均の  $X_{ob}$  は風速が 0.3 m/s でゼロとした(式(5))。この差は、Fig. 5では夜間でも(光)化学消滅の影響を含むことから生じていると考えられる。

## 5. オゾンの輸送・光化学の季節変化

一時間平均の風速、オゾン濃度観測値  $X_{ob}$ 、日代表の自由対流圏オゾン濃度  $X(z_h)$  から月平均値を計算し、 $X_{ir}$  および  $X_{ch}$  とともに Fig. 6 ~ Fig. 8 に示す。Fig. 6 は昼間 (9-20 JST) の場合である。自由対流圏のオゾン濃度  $X(z_h)$  は極大が春~初夏 (4~6月) と秋季 (9~11月) に、また極小が夏季 (8月) と冬季に見られる。この季節変化は筑波でのオゾンゾンデの 700 hPa での変化と一致する。

輸送の寄与を示す  $X_{ir}$  と  $X(z_h)$  とはどの季節においても相関がよいが、 $X(z_h)$  と  $X_{ob}$  の相関は季節によって異なる。 $X_{ob}$  は  $X(z_h)$  とともに線形に増加する。暖候期 (4~9月) の両者の相関は有意でないが、寒候期 (10~3月) では相関係数 0.77 で有意 (信頼係数95%) である。暖候期と寒候期を含めたときの相関係数は 0.54 で有意 (信頼係数95%) である。暖候期には光化学生成の寄与があり  $X_{ob}$  は  $X(z_h)$  との関係が弱くなることを示す。特に、1990年7月、8月と1992年7、8月は  $X_{ob}$  が  $X(z_h)$  より大きなことは前に述べた。

光化学生成・消滅の寄与を表す  $X_{ch} = X_{ob} - X_{ir}$  は3月~10月には正であり正味の光化学生成であるが、11月~2月には  $X_{ch}$  は負であり正味の消滅の寄与であることが分かる。

夜間の  $X(z_h)$ 、 $X_{ob}$ 、 $X_{ir}$  および  $X_{ch}$  の季節変化を Fig. 7 に示す。 $X(z_h)$  は昼間と同一である。夜間の  $X_{ir}$  は昼間より約 10 ppbv 小さいが、これは夜間の風速が昼間より小さい (Fig. 5 を参照) ことが原因である。昼間と最も異なる点は  $X_{ob}$  がすべての月で  $X_{ir}$  より小さく、正味の(光)化学消滅 ( $X_{ch}$  が負) の寄与が認められることである。光化学消滅の寄与は秋季~冬季に大きい、その主な原因は風速が小さい (Fig. 5 参照) ことであろう。

日平均の  $X_{ir}$ 、 $X_{ob}$  等を Fig. 8 に示す。この図で注目すべき点は  $X_{ch}$  が暖候期 (4~9月) には正 (正味の光化学生成) であるが、寒候期 (10~3月) には負 (正味の光化学消滅) であることである。また  $X_{ch}$  の年

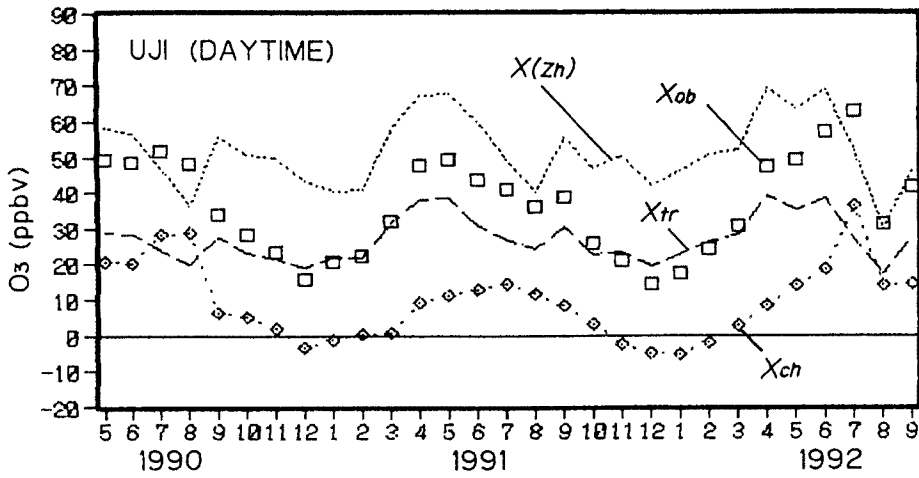


Fig. 6. Seasonal variations of monthly mean ozone in the daytime. Dotted line shows the ozone mixing ratio in the free troposphere  $X(z_h)$ ; Open squares, observed  $X_{ob}$ ; Broken line, transported  $X_{tr}$ ; diamonds, net photochemical  $X_{ch}$ .

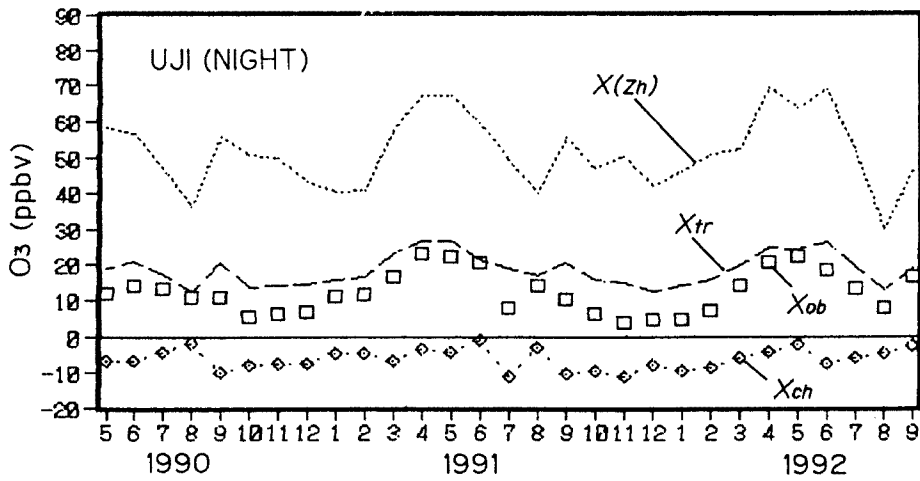


Fig. 7. Same as Fig. 6, but for in the night.

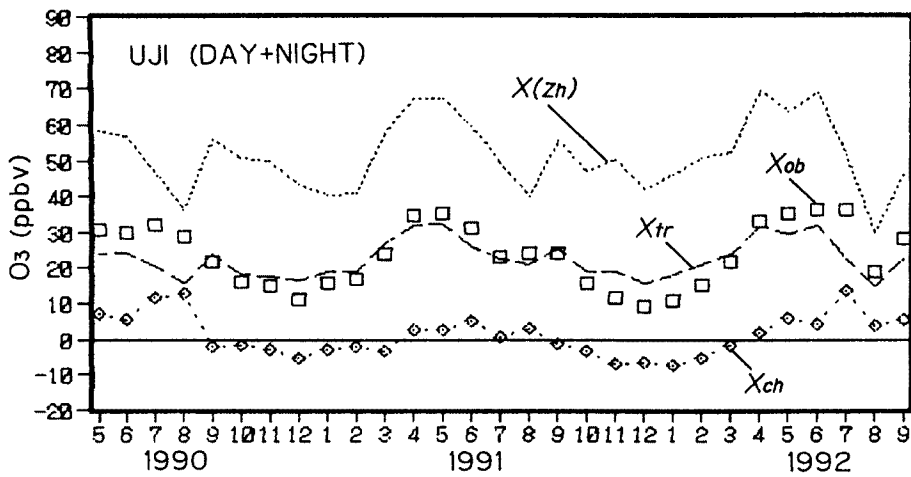


Fig. 8. Same as Fig. 6, but for daily mean.

平均はゼロに近い。言い替えると年平均でみると、観測値  $X_{ob}$  は光化学生成・消滅の寄与のないとしたときの  $X_{ir}$  に近い。

## 6. 全天日射量とオゾン濃度

いままでの議論で暖候期の昼間には、正味のオゾン光化学生成の寄与があることが分かった。つぎに光化学の寄与と日射量との関係を検討する。月平均の日積算全天日射量と昼間の  $X_{ch}$  および  $X_{ob}$  の関係を Fig. 9 に示す。日射量とともに  $X_{ch}$ ,  $X_{ob}$  はリニアに増加する。また  $X_{ob}$  と  $X_{ch}$  の差は  $X_{ir}$  であるが、 $X_{ir}$  は日射量にほとんど無関係に一定である。

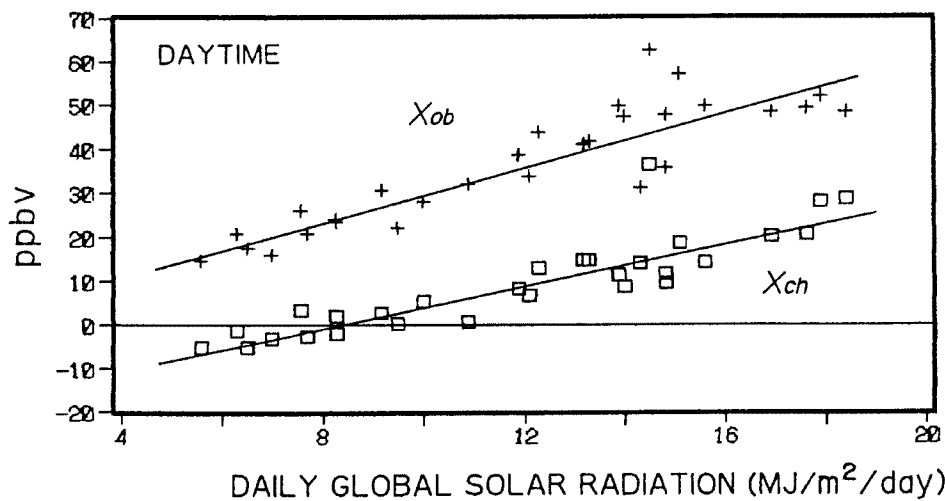


Fig. 9. Global solar radiation and ozone. Open squares show the monthly means of net photochemical ozone  $X_{ch}$  and plus signs show the observed ozone  $X_{ob}$  in the daytime. Solid lines show the linear regression fit to the data.

日射量と  $X_{ch}$  および  $X_{ob}$  の相関係数はそれぞれ 0.88 および 0.89 である。ただし1992年7月の値はリニアの関係から大きくはずれているので、この点を除外すると相関係数はそれぞれ 0.94 および 0.91 となる。1992年7月の  $X_{ch}$  および  $X_{ob}$  が大きくずれた原因は日射量は平均的であるが、夏季としては風速が小さかった (Fig. 5 参照) ことがあげられる。また風速が小さかったため、この月には3個の  $X(z_h)$  しか得られず  $X_{ir}$  と  $X_{ch}$  の値に誤差を与えたことも考えられる。

この図で注目すべきことは、 $X_{ch}$  は日射量が  $8.2 \text{ MJ/m}^2/\text{day}$  以下で負、それ以上で正であることである。即ち、日射量がしきい値約  $8 \text{ MJ/m}^2/\text{day}$  以下では光化学の影響は正味の消滅であり、そのしきい値以上で正味の生成となる。

光化学の影響が正味の生成か消滅かをきめる日射量のしきい値は寒候期と暖候期では異なっており、寒候期では約  $9 \text{ MJ/m}^2/\text{day}$  であり、暖候期では約  $6 \text{ MJ/m}^2/\text{day}$  である。また、日射量の変化に対する  $X_{ch}$  の変化の比 (勾配) は寒候期と暖候期で異なり、寒候期では  $1.6 \text{ ppbv}/(\text{MJ/m}^2/\text{day})$  であり、暖候期では  $2.0 \text{ ppbv}/(\text{MJ/m}^2/\text{day})$  である。



## 7. まとめと検討

今回の結果をまとめると：

- (1) 地上で観測されるオゾン混合比  $X_{ob}$  に対する、自由対流圏からの輸送の寄与  $X_{lr}$  と境界層内での光化学の寄与  $X_{ch}$  の関係が得られた。輸送および光化学の寄与と風速・日射量との関係を明らかにした。
- (2) 昼間は、月平均の光化学寄与は3月～10月には正（正味の生成）であり、11月～2月では負（正味の消滅）である。光化学の寄与は日積算全天日射量が、しきい値  $8 \text{ MJ/m}^2/\text{day}$  以上では正味の生成、その値以下では正味の消滅である。
- (3) 夜間は、月平均の光化学の寄与はすべての月で負（正味の消滅）である。
- (4) 昼間と夜間を含めると、月平均の光化学の寄与は4月～9月には正（正味の生成）、他の月では負（正味の消滅）である。
- (5) 昼間の光化学生成の寄与は風速が  $1\sim 1.5 \text{ m/s}$  で最大となる。夜間の光化学消滅の寄与は風速が  $0.5\sim 1 \text{ m/s}$  で大きい。
- (6) 地上のオゾン観測値と風速から、自由対流圏のオゾン濃度を推定したが、その結果はオゾンゾンデによる観測値と一致した。

地上オゾンに対する光化学の影響について、Singh et al. (1978)<sup>19)</sup> は大都市から離れた地域では、6月から10月の期間に正味の生成であるという結果を報告しているが、今回の宇治の結果では日平均のオゾンについて4月～9月で正味の光化学生成が認められた。

地上で観測されるオゾン濃度  $X_{ob}$  は暖候期には自由対流圏からの輸送の寄与  $X_{lr}$  より大きい、寒候期には小さく、年平均すると  $X_{ob}$  は  $X_{lr}$  に近い値となる。都会から離れた地域では年平均のオゾン濃度には光化学の影響は見られないことが報告されているが<sup>20)</sup>、今回の結果によると宇治（都会の近郊）でもこの関係が当てはまる。

一般に地上オゾン濃度と日射・紫外光の関係を求める場合、地上オゾンとして  $X_{ob}$  を採用しているが<sup>5),6),7)</sup>、 $X_{ob}$  でなくこの報告で提案した  $X_{ch}$  を採用することが妥当である。

今回得られた結果をオゾンのトレンドの解析に適用することを検討する。境界層内でオゾンの生成・消滅に寄与する物質 ( $\text{NO}_x$ 、炭化水素など) が年々増加（減少）傾向にあるとすると、地上で観測されるオゾン濃度は暖候期には増加（減少）傾向、寒候期には減少（増加）傾向となることが期待される。ただし、自由対流圏のオゾン濃度、風速、日射には変化がないと仮定する。ホーヘンハイセンベルグでのオゾンのトレンドは冬・春には増加傾向であるが、夏・秋には不明確である<sup>3)</sup>ことや、デルフトでのオゾンのトレンドはほとんどないか、わずかに減少傾向である<sup>4)</sup>ことから、ヨーロッパではオゾンの先駆物質が減少傾向にあると推測される。

今回の解析では、1時間平均の風速が  $0.3 \text{ m/s}$  以下では  $X_{lr}$  をゼロとした（実験式(5)）が、モデルから導いた結果（式(4)）ではゼロとならない。実験式(5)のように、風速がある値以下でオゾン混合比がゼロとなることに関しては、風速が小さい場合には気温の逆転層が生成されオゾンの鉛直輸送が阻止されるか、または大気が清浄とみられる場合にもオゾンを消滅する過程が存在するか、あるいは地表のオゾン破壊速度が大きくなるか等の検討が必要である。

自由対流圏からのオゾンの輸送の寄与  $X_{lr}$  は境界層内に正味のオゾン生成・消滅が無い場合には観測値  $X_{ob}$  と一致する。しかし、光化学の寄与のある場合には、境界層内のオゾンの高度分布が光化学の影響をうけるので、 $X_{lr}$  の計算にはこの影響を考慮すべきであろう。今回の報告ではこの影響を考慮しない清浄大気に対する  $X_{lr}$  を基準として光化学の寄与  $X_{ch}$  を求めている。厳密な  $X_{ch}$  をもとめるためには、オゾン生成・消滅に関与する物質の高度分布やそれらの物質の濃度の風速との関係などに関する情報が必要である。

## 参 考 文 献

- 1) Logan, J. A.: Tropospheric Ozone: Seasonal Behavior, Trends, and Anthropogenic Influences, *J. Geophys. Res.*, Vol. 90, 1985, pp. 10463-10482.
- 2) Bojkov, R. D.: Ozone Changes at the Surface and in the Free Troposphere, in *Tropospheric Ozone*, I.S.A. Isaksen, ed., D. Reidel, Dordrecht, 1988, pp. 83-96.
- 3) Wege, K., H. Claude and R. Hartmannsgruber: Several Results from 20 Years of Ozone Observations at Hohenpeissenberg, in *Ozone in the Atmosphere*, R. D. Bojkov and P. Fabian, eds., A. Deepak Publishing, Virginia, 1989, pp. 109-112.
- 4) Guicherit, R.: Ozone on an Urban and Regional Scale-With Special Reference to the Situation in the Netherlands, in *Tropospheric Ozone*, I. S. A. Isaksen, ed., D. Reidel, Dordrecht, 1988, pp. 49-62.
- 5) Colbeck, I. and R. M. Harrison: The Frequency and Causes of Elevated Concentrations of Ozone at Ground Level at Rural Sites in North-West England, *Atmos. Environ.*, Vol. 19, 1985, pp. 1577-1587.
- 6) Volz, A., H. Geiss, S. McKeen and D. Kley: Correlation of Ozone and Solar Radiation at Montsouris and Hohenpeissenberg: Indications for Photochemical Influence, in *Ozone in the Atmosphere*, R. D. Bojkov and P. Fabian, eds., A. Deepak Publishing, Virginia, 1989, pp. 447-450.
- 7) Schmidt, M.: Relationship Between Tropospheric Ozone and Global Solar Radiation in Germany, in *Ozone in the Atmosphere*, R. D. Bojkov and P. Fabian, eds., A. Deepak Publishing, Virginia, 1989, pp. 451-454.
- 8) Feister, U., K. -H. Grasnick and G. Jakobi: Surface Ozone and Solar Radiation, in *Ozone in the Atmosphere*, R. D. Bojkov and P. Fabian, eds., A. Deepak Publishing, Virginia, 1989, pp. 441-446.
- 9) Fabian, P. and C. E. Junge: Global Rate of Ozone Destruction at the Earth's Surface, *Arch. Met. Geoph. Biokl. Ser. A*, Vol. 19, 1970, pp. 161-172.
- 10) Aldaz, L.: Flux Measurements of Atmospheric Ozone over Land and Water, *J. Geophys. Res.*, Vol. 74, 1969, pp. 6943-6946.
- 11) van Dop, H., R. Guicherit and R. W. Lanting: Some Measurements of Vertical Distribution of Ozone in the Atmospheric Boundary Layer, *Atmos. Environ.*, Vol. 11, 1977, pp. 65-71.
- 12) Garland, J. A. and R. G. Derwent: Destruction at the Surface and the Diurnal Cycle of Concentration of Ozone and Other Gases, *Quart. J. R. Met. Soc.*, Vol. 105, 1979, pp. 169-183.
- 13) Galbally, I. A. and C. R. Roy: Destruction of Ozone at the Earth's Surface, *Quart. J. R. Met. Soc.*, Vol. 106, 1980, pp. 599-620.
- 14) Lenschow, D. H., R. Pearson, Jr., and B. B. Stankov: Estimating the Ozone Budget in the Boundary Layer by Use of Aircraft Measurements of Ozone Eddy Flux and Mean Concentration, *J. Geophys. Res.*, Vol. 86, 1981, pp. 7291-7297.
- 15) Colbeck, I. and R. M. Harrison: Dry Deposition of Ozone: Some Measurements of Deposition Velocity and of Vertical Profiles to 100 Meters, *Atmos. Environ.*, Vol. 19, 1985, pp. 1807-1818.
- 16) Warneck, P.: *Chemistry of the Natural Atmosphere*, Academic Press, Inc., San Diego, 1988, pp. 17-27.
- 17) 気象庁: オゾン層観測年報, 第2号, 平成2年度観測成果, 1991, 201 pp.
- 18) Ogawa, T. and A. Miyata: Seasonal Variation of the Tropospheric Ozone: A Summer Minimum in Japan, *J. Meteorol. Soc. Japan*, Vol. 63, 1985, pp. 937-946.
- 19) Singh, H. B., F. L. Ludwing and W. B. Johnson: Tropospheric Ozone: Concentrations and Variations in Clean Remote Atmospheres, *Atmos. Environ.*, Vol. 12, 1978, pp. 2185-2196.
- 20) Galbally, I. E., A. J. Miller, R. D. Hoy, S. Ahmet, R. C. Joynt and D. Attwood: Surface Ozone at Rural Sites in the Latrobe Valley and Cape Grim, Australia, *Atmos. Environ.*, Vol. 20, 1986, pp. 2403-2422.