

## 気象に関わる大気組成の研究

村松久史

### 要旨

本報告では以下の項目についての研究成果を述べる：(1) 大気中のオゾンの測定法とその精度、成層圏オゾンの光化学、成層圏から対流圏へのオゾンの輸送、地上オゾンに対する光化学と自由対流圏からの輸送の寄与、(2) 対流圏の水蒸気と二酸化炭素の温室効果の比較、成層圏の水蒸気の分布・季節変化、(3) 都市域でのメタンの発生源と発生強度

キーワード：オゾン、水蒸気、メタン、測定、気象

### 1. はじめに

空気の組成に関しては1950年代には主要な成分である窒素、酸素とアルゴン、ネオンなどの貴ガスの存在比は精度良く知られていた。しかしオゾン、二酸化炭素、メタン、亜酸化窒素などの存在比(混合比)は有効数字が1ないし2桁でしか分かっていなかったが(水蒸気量は変動が大きいので除外して考える)が、現在では3桁の精度で知られている。その理由は、1つには測定技術の進歩であり、それに加えて測定の必要性が認識されたことであると考えられる。メタン、亜酸化窒素の容積比はppmv( $10^{-6}$ )、オゾンはppbv( $10^{-9}$ )の桁である。さらに、フロン11、フロン12などpptv( $10^{-12}$ )の混合比の物質などが測定されている。以下では1950年代から現在までのオゾンその他の成分の測定とその解析などについて、私自身の経験を基にまとめたものを報告する。

### 2. オゾン

#### 2.1 測定

大気中のオゾンはSchönbeinにより1840年に放電に伴って発生することが確認され、1870年代から1900年代の最初の10年間くらいまで地上付近のオゾンの測定がなされた。その後1950年代まで地上付近のオゾン測定値は報告されていない。オゾン全量(地表から大気上端までのオゾンの積分値)の測定法は1920-30年代に確立し、現在でもオゾン全量の標準測器となってい

るドブソン分光光度計が開発された。

日本でのオゾン全量の測定は1950年代初頭から気象庁高層気象台において分光写真の方法で始められ(山崎, 1954)、また自記分光写真器を用いた高度分布の測定も同じ時期に実施されている(山崎ら, 1957)。イギリスから輸入したドブソン分光光度計を用いたオゾン全量の観測は1955年から館野で始められているが(高層気象台第二観測課, 1957)、国際地球観測年(IGY, 1957-58)を契機に国内では札幌、館野、鹿児島、鳥島、マーカス島(南鳥島)と南極昭和基地でオゾン観測を実施するために、島津製作所製の分光装置が導入された。この分光装置の光学系はドブソン分光光度計と同じであるが、信号処理系が改善されていた。分光光度計によるオゾン全量測定は絶対測定ではないのでイギリスから購入したドブソン分光光度計を準器として島津製作所製の分光装置を校正する必要がある。私が気象庁に就職し高層気象台に配属されて初めての主な仕事がこの分光装置の校正であった。校正された分光装置は順次国内および昭和基地へ送られ観測が始められた。さらに数年毎に分光装置を高層気象台に送り返し点検・校正を行った。

国際地球観測年当時のオゾン観測の目的は、(1) 成層圏の構造とオゾンの関係の解明、(2) 下部成層圏から対流圏での大気の運動を明らかにすることであった。成層圏の気温はオゾンによる日射の吸収と二酸化炭素とオゾンとによる赤外放射の放射収支によることが分かっているから目的(1)は至極当然である。下部成層圏から対流圏上部の領域ではオゾンの寿命は長

い（安定である）。またオゾン濃度の時間的変化の大きな領域であり、オゾン全量の変動はこの領域のオゾン量の変動を反映することがその当時分かっていました。従ってこの領域のオゾン量の変動から大気の運動を求めようとするのが目的（2）である。

上記の目的を達成するにはオゾン全量の測定値のみでは不十分であり、オゾンの高度分布の資料が必要である。オゾンの高度分布は、晴天時の天頂方向からの太陽散乱光をドブソン分光光度計により測定して得られる。この測定は日の出または日没時を含む数時間の観測（反転観測といわれる）が必要であり、得られるオゾンの高度分布は約5kmの平均値であり、精度は成層圏では高いが対流圏では低く、さらに成層圏内にエアロソルがあると測定に影響を与える。したがって時間・空間分解能の高い資料を得る測定器の開発が必要であった。私自身は高層気象台で化学発光物質（ルミノール、ローダミンB）を用いたオゾンゾンデの試作を行った（村松、1964；1965）。気象研究所ではガラスフィルターを用いた光学式オゾンゾンデとヨウ化カリを用いた化学式オゾンゾンデを開発しており私は光学式オゾンゾンデの開発に協力した（Kobayashi, et al., 1966；Kobayashi and Toyama, 1966a, b）。

オゾンゾンデの開発段階の1964年のはじめ米国のNCARでオゾンゾンデの国際比較観測が行われ、米国、英国、西独、日本が参加した。日本からは、小林（気象研究所）、関口（気象庁）、村松が光学式および化学式オゾンゾンデをもって参加した。英国は化学式オゾンゾンデを最初に開発しており、米国は化学式および化学発光物質を使った2種のゾンデを、また西独は光学式オゾンゾンデを使っていた。化学発光物質によるオゾン測定は反応が水蒸気の影響を受ける上絶対測定ではない。また光学式は成層圏での測定には好都合であるが、対流圏では高度分解能が悪い。化学式オゾンゾンデは原理的に最も優れているが結果が不安定であった。このような理由で比較観測の結果は満足すべきものではなかった。その後のオゾンゾンデの改良によって、現在では沃化カリウム（臭化カリウム）溶液を使ったゾンデが利用されている（Kobayashi and Toyama, 1966b；広田・村松, 1986）。

オゾン全量の測定法（地上および人工衛星からの）と高度分布の測定法（遠隔測定および現場測定）については村松（1993）が概略の説明を行っている。ドブソン分光光度計の測定誤差は点検・整備を良く行えば2%くらいに保つことができると考えられる。しかし絶対測定でないため測器間の校正が必要であり、1977年に各国で使用されているドブソン分光光度計の国際比較が米国ボルダーのNOAAでなされた。これはNOAAで使用されている分光光度計を1次準器とし、この測器

に対して校正された測器を2次準器とするためである。2次準器は決められた観測網内での準器とし、その観測網内の測器を校正し全世界のオゾン測定値の精度を向上・維持する計画である。日本からは2次準器として高層気象台で使用中の分光装置を持参し1次準器と比較した結果、ルーチン観測の太陽高度範囲では差が1%以内であったがそれ以外の範囲では最大2.5%であった（村松, 1977）。ほかの国の装置では差が大きな測器があったので、それ以前の測定値に対して補正をしない限り全世界のオゾン測定値は統一のとれたものではない。なお日本のオゾン全量観測値は1989年に過去の資料の点検および補正を行っている（気象庁, 1989）。オゾンゾンデによる測定は原理的に絶対測定であるが、ドブソン分光光度計から得られるオゾン全量と比較している。ただし、ゾンデで測定される高度範囲は地上から30km（気球の破裂高度）くらいまでであるからそれ以上の高度のオゾン濃度は推定する。

## 2. 2 分布とその変動

オゾン分子は酸素原子と酸素分子の結合から生成されるものでこの反応は極めて速い。したがって大気中で何らかの過程で酸素原子が生成されればそれに伴ってオゾンが生成される。1930年代に大気中のオゾンは主に成層圏に存在することが観測から確認され、また酸素分子の光解離から生ずる酸素原子がその源であるという理論が出された。任意の場所でのオゾンの濃度は輸送と光化学の両過程で決まるが、光化学過程のみから期待されるオゾン全量は熱帯地方で最大で極地方で最低であり、また対流圏にはオゾンは存在しない。

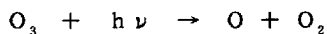
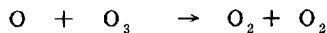
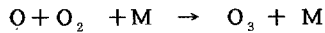
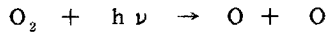
実際に観測されるオゾン全量は熱帯地方で最低で高緯度で最大であり、また対流圏にもオゾンは存在する。このような分布は大気によるオゾンの輸送過程の寄与を示すものである。光化学と輸送の相対的寄与は緩和時間（relaxation time）の比較から分かる。これによると、高度25km以下では輸送過程によりオゾン分布がきまる。ただし冬季には70度より高緯度では全高度範囲で輸送過程の役割が大きい。オゾンの光化学の緩和時間は高度30kmで10日、40kmで1日、50kmで0.5日程度であり輸送の緩和時間よりはるかに小さいのでこの高度範囲では化学過程によりオゾン分布が決まる。

オゾン全量の季節・緯度変化をみると、緯度60度付近（北半球ではそれより高緯度で、南半球ではそれより低緯度で）で最も大きな季節変動を示し、オゾン全量の最大時期は春季である。熱帯地方では季節変動が極めて小さい。このような変動は地球全体におよぶ大気の流れとその変動（惑星波）によるものである。地球を取り巻く大気の流れが低緯度へ張り出しやすい地域（ユーラシア大陸東岸、北米大陸東岸、およびヨー

ロッパ)ではオゾン全量が多い。特に日本列島の北の地域は全球で最もオゾン全量が多い。

### 2.3 光化学

成層圏のオゾンの高度分布は Chapmanの光化学理論で説明されることが1930年代に明らかになったが、この理論は酸素と窒素から成る大気のなかで起こる反応のみを含むので純粋酸素大気に対する理論または古典理論といわれ、酸素原子(O)、酸素分子(O<sub>2</sub>)、オゾン(O<sub>3</sub>)、第3体(M=N<sub>2</sub>+O<sub>2</sub>)に関する次の4個の反応からなる；



ただし、 $h\nu$ は太陽放射を示し、第1の反応では243 nm以下の波長、第4の反応では710nm以下の波長の光である。第2と第3の反応を加えて、 $O + O + M \rightarrow O_2 + M$ の反応も存在するが成層圏では省略される(酸素原子の濃度が大きな上層では無視できない)。

観測される成層圏のオゾン濃度が上で述べた光化学理論から計算される濃度より小さいことが1960年代までに次第に確実になり、純粋酸素大気的光化学理論の修正が必要となった。観測と光化学理論の違いの例をFig.1に示す。図に示された分布でMT(太い実線)は Muramatsu et al. (1971)が内之浦(九州)でのロケット搭載のオゾンゾンデから得た観測値であり、MKM(破線)は純粋酸素大気に対する光化学理論による計

算値である。全高度範囲で理論値が観測値より大きいことが示されている。

成層圏でのオゾン濃度の観測値と理論値の違いを説明するために、オゾンを破壊する物質との反応が考えられた。それにはH、HO<sub>x</sub>(HO、HO<sub>2</sub>)、NO<sub>x</sub>(NO、NO<sub>2</sub>)とオゾンおよび酸素原子との反応が考慮された。これらの成分はXがH、OH、NOを表すとすると、 $X + O_3 \rightarrow XO + O_2$ 、 $XO + O_{2n+1} \rightarrow X + (n+1)O_2$ の反応サイクルを考えると正味の反応として、 $O_3 + O_{2n+1} \rightarrow (n+2)O_2$ となる(ただしn=0,1)。ラジカルXは反応サイクルで保存されるのでオゾン消滅の触媒の働きをする。さらにXとしてClが最も新しく追加された。

光化学反応の理論をより厳密にするには物質相互の反応の他に、物質の光解離の速さを正確に計算することが必要である。そのなかでも酸素原子を直接生成する酸素原子の光解離は特に重要である。酸素分子の光解離は波長範囲が250-200 nmのHerzberg 連続吸収帯、200-175 nmの Schumann-Runge 吸収帯、および 175 - 135 nmの Schumann-Runge 連続吸収帯で起こる。成層圏では前の2者が重要である。Schumann-Runge 吸収帯での光吸収は複雑であり、単純なLambert - Beerの吸収則が適用できず、吸収断面積(または吸収係数)が光路長により変化する。分光学的資料から線強度の分布、平均半値幅、平均線間隔を求め Lorentz line shape を採用したrandom modelを適用して太陽紫外線の透過率、酸素分子・オゾン分子の解離率を計算し、これから純粋酸素大気に対するオゾンの高度分布を計

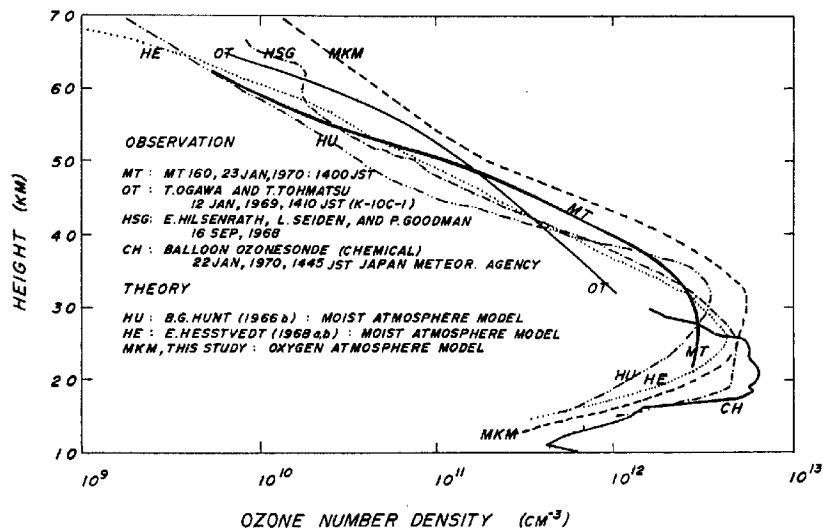


Fig.1 Vertical profiles of ozone obtained from the rocket, compared with theoretical profiles( From Muramatsu et al., 1971).

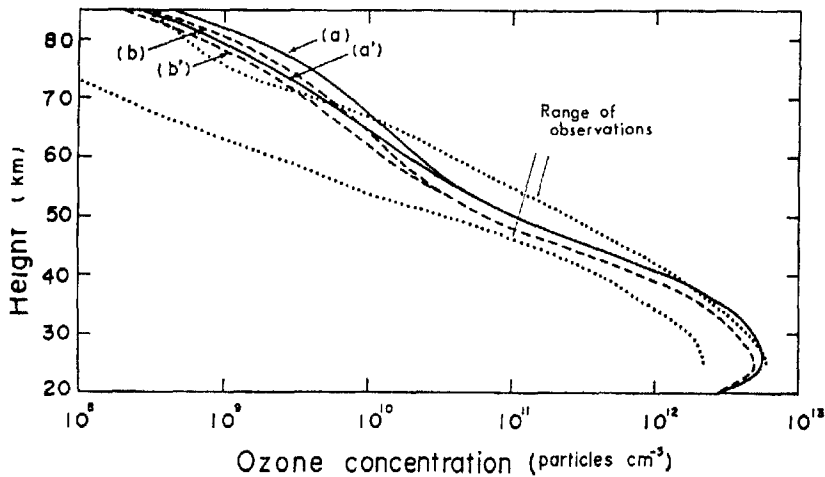
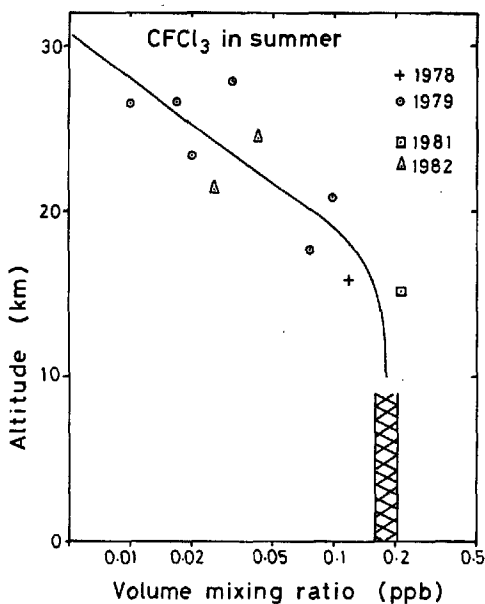


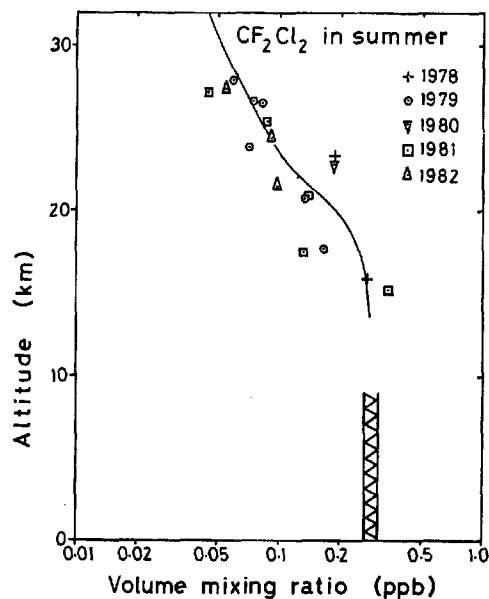
Fig.2 Vertical profiles of ozone calculated for the atmosphere of 30°N winter (pure oxygen atmosphere model) for different line parameters and solar radiation ; (a),(a'),(b) and (b'). Two dotted curves show the range of observations (From Muramatsu, 1975).

算した例をFig. 2に示す (Muramatsu, 1975)。高度 50kmを中心とした10kmくらいの高度範囲では純粋酸素大気モデルの計算値は観測値の範囲におさまるが、20-40kmと60km以上では計算値は観測値の上限かそれ以上の値となっている。HOx, NOx, ClOxとO<sub>3</sub>, Oの反応によりオゾン濃度の減少が起こるのは高度

35-40kmで最大であり (WMO, 1985) Fig. 2の結果と矛盾しない。それぞれの反応によるオゾン消滅の相対的大きさについては、Chapman機構 (O<sub>3</sub>+O) が全体の20-25%であり、その他がNOx, HOxおよびClOxであるがそれらの相対的寄与は不確実である。



(a)



(b)

Fig. 3 Observed vertical distributions of (a) CFC1<sub>3</sub> and (b) CFC<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, with the profiles from 1-D model (solid line; for the summer solstice at 36°N). The hatched area shows the range of tropospheric mixing ratios (From Hirota et al., 1982).

大気オゾンの研究の主目標は1970年代後半から温室効果と太陽紫外線の遮蔽に関するオゾンの役割の解明へと変わってきた。我々はまず成層圏オゾンの変動の予測をすることを目標として、オゾンおよびオゾンの変動に関係する物質の観測と、その観測値を基にしたモデルの研究を行った。オゾン以外ではフロン11 (CFC1<sub>3</sub>)、フロン12 (CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)、亜酸化窒素 (N<sub>2</sub>O)、メタン (CH<sub>4</sub>)、水蒸気などの観測を行った。観測手法は空気試料を採取してそれを実験室でガスクロマトグラフにより分析する方法と、太陽を光源とした赤外干渉分光法である。対流圏の分布の測定には航空機を利用した。成層圏の分布の測定には排気したステンレス缶を気球で持ち上げ、あらかじめ設定した高度の空気を採取して落下させそれを回収した。また水蒸気の影響を避けるため航空機から赤外干渉分光測定を行った (気象研究所, 1982)。得られた結果のうちフロン11とフロン12の高度分布について観測値とモデル計算値の例をFig. 3に示す。観測から得られたフロン11とフロン12から計算した成層圏のオゾンの減少は1982年の段階でそれぞれの寄与が約0.3%、合計で0.6%であった (村松ら, 1982)。

フロンによるオゾンの破壊の大きな高度は40kmを中心とした15-20kmの範囲であり、通常のオゾンゾンデでは観測は困難である。われわれは2mbの高度までのオゾン測定を目指した。そのためには気球、気圧計、反応管、ポンプなどの検討が必要であった。オゾンゾンデとその付属物の合計の重量が1.9kgでありこれらを40kmまで持ち上げるには5kgのゴム気球が必要である。ゴムの材質には人造ゴムと天然ゴムがあり、材質そのものの試験では人造ゴムが優れているが気球に成形し飛揚実験した結果では天然ゴムのほうが破裂高度が高い場合が多かった。

最も問題となるのは外気を反応管に送り込むポンプで、流量が気圧とともに変化することと、2mbの低圧まで空気を送り込むことが可能かどうかである。ポンプの模式図をFig. 4に示す。大気圧 $P$ での流量 $V_p$ は次式で表される (Kobayashi and Toyama, 1966a) ;  

$$V_p = V_s^* (1 - K/P)$$
ただし、 $V_s^* = fNV_s$  で  $N$  はポンプの回転数、 $f$  は loss factor、 $K$  は定数である。一般に  $K$  は数mbの値であるから地上では  $V_s^* \approx V_p$  であり、 $V_s^*$  は実験により決められる。また  $K$  はバブリングが停止する気圧であり、実験から決められる (ただし  $f$  が気圧により変化しないと仮定する)。われわれは  $K$  の基本的な性質を明らかにするために、蒸気圧の異なる溶液 (オゾンゾンデの反応溶液、グリセリン、シリコンオイル) の温度を変化させて低圧での実験を行った。その結果  $K$  について次の実験式を得た。

$$K = (aP_{sol} + b\Delta P)^{1/2} \times (V_p/V_s)^{1/2}$$

ただし、 $P_{sol}$  は溶液の蒸気圧 (mb)、 $\Delta P$  は反応溶液の深さ  $\Delta h$  に依存する負荷の圧力 (mb) であり  $V_p/V_s = 1.25$  (ルーチン観測用ポンプの場合) である。定数  $K$  を小さくするためには、 $V_p/V_s$ 、 $P_{sol}$ 、または  $\Delta P$  を小さくすることが必要である。反応を完全に行わせるためには  $\Delta P$  はある程度以下 (3mb以下) にはできない。反応溶液の飽和水蒸気圧  $P_{sol}$  は低温ほど小さいが、 $-13.8^\circ\text{C}$  で凍結するためそれ以下には温度を下げることはできない。実際にはオゾンゾンデの反応溶液の温度は冬季には高度30km以下では  $0 \sim -5^\circ\text{C}$  であり溶液の温度を制御することは難しい。 $V_p/V_s$  はポンプを大きくし、 $V_s$  を小さくすることにより改善されるが、流量を大きくすると反応が完全に行われなくなるおそれがある。反応溶液の温度が  $0^\circ\text{C}$  のとき  $K$  を 2mb以下とする (即ち 2mb以下の気圧までバブリングが行われる) ことを目標にして、 $V_p/V_s = 0.82$  とした。このような設計に基づくポンプ、反応管の試験により、バブリングが止まる気圧 ( $K$  の値) は  $5^\circ\text{C}$  で約 2mb、 $0^\circ\text{C}$  で 1.7mb、 $-5^\circ\text{C}$  で 1.3mb という結果を得た (村松ら, 1986a)。

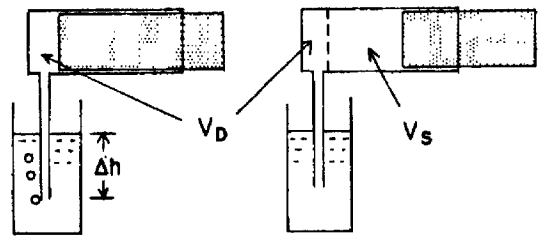


Fig. 4 Schematic diagram of the pump.  $V_s$  and  $V_p$  are the volumes of one stroke and the dead space of the pump, and  $\Delta h$  is the depth of the solution (From Muramatsu et al., 1986a).

上記の設計により制作した気球およびオゾンゾンデの飛揚実験を1983-1985年 (中層大気国際協同観測計画 MAP) の期間に行った。館野での実験結果を Fig. 5に示す。白丸は冬季のオゾンゾンデの測定値である (1982/83, 1983/84, 1984/85, 1985/86の冬季の測定回数はそれぞれ、2, 6, 5, および4回である)。黒丸は館野の1月の反転観測の値である。1982年3月エル・チチョンの火山噴火 (矢印) 以後反転観測から得られるオゾン濃度は数年間低下した。この原因は成層圏内に生成されたダストによる光の散乱が見かけ上オゾン濃度の減少をもたらすと解釈されている。しかし、オゾンゾンデの観測値も1982/83 および1983/84の冬季に低下しているように見える。実際にオゾン濃度が低下

したかどうかは判断できない。それはオゾン濃度が正常であったと思われる1981/82の冬季の観測値がなく、また測定回数が少ないからである。

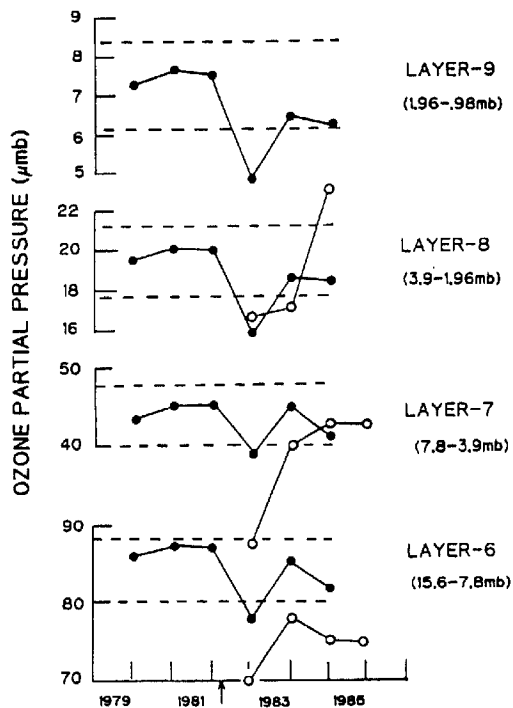


Fig. 5 Ozone partial pressures in winter at Tateno. Open circles and filled circles show the ozone partial pressures from ozone sondes and Umkehr observations, respectively. Broken lines show the range of two standard deviations for Umkehr observations before 1982. The arrow shows the eruption of El Chichon (From Muramatsu et al., 1986a).

## 2. 4 オゾンの循環

全球規模でみると、オゾンの生成域は熱帯上空成層圏下部・中部が中心であり、オゾンはその領域から冬半球の高緯度へ輸送され、高緯度の下部成層圏に蓄積される。蓄積されたオゾンは春季を中心に下部成層圏から対流圏へ輸送され最終的には地表付近で破壊される。成層圏内での低緯度から高緯度への水平輸送には渦輸送の役割が大きい。高緯度での下層への輸送には平均流と渦輸送が同程度に寄与する。下部成層圏から対流圏へのオゾンの輸送は大規模子午面循環、中緯度での圏界面の折れたたみ、圏界面高度の季節変化、切離低気圧、小規模渦拡散などによる空気の流れに伴って行われる。オゾンの輸送量の見積もりは難しく見積量には現在3倍くらいの差がある。

春から初夏にかけて日本上空で、オゾンが成層圏から対流圏に流入する現象としてオゾン高濃度層が観測される。その例をFig. 6に示す(Muramatsu, 1980)。高度500mbを中心にオゾンの高濃度層が見られる(左図)。この層は気温の逆転層に一致する(右図)。Fig. 7に示されるごとくこの気温逆転層はジェット気流に伴う前面であって下部成層圏につながっている。さらにこの層は非常に乾燥しており10%以下の相対湿度が観測される。このオゾン高濃度層の空気塊を等温位面上で追跡すると、成層圏から輸送されて来たことが分かる。成層圏から対流圏への空気の流入は低気圧の後面でおこり、成層圏下部から対流圏中部まで下降するのに約1日を要するが、ジェット気流の軸の下層を横切るあたりで下降速度が最大となる(この例では最大 $17\text{cm s}^{-1}$ の下降速度である)。

春から初夏にかけての時期に日本上空でオゾンが成層圏から対流圏へ輸送されるのは上述のような、圏界面のギャップ(亜熱帯圏界面と極圏界面のギャップ)での圏界面の折れたたみ現象に付随して起こる。この過程により輸送されるオゾン量を定量的に求めるためには、下部成層圏でのオゾン濃度、圏界面ギャップでの下降流の速さと圏界面の折れたたみ現象の起こる頻度が必要である。これらを航空機観測と高層気象観測資料から求め、冬季-春季の極東地域でのオゾン流入量を計算して $1\sim 2 \times 10^{29}\text{molecules s}^{-1}$ を得ている(Muramatsu et al., 1985)。

冬季-春季の成層圏から対流圏へのオゾンの輸送は研究例が多く、輸送量の定量的試算がなされているが、夏季の輸送については研究例が少ない。その理由の一つに熱帯の成層圏を中心としたオゾン生成領域から夏半球の高緯度へのオゾンの水平輸送が小さいことがあげられる。ここでは、夏季日本付近での成層圏と対流圏の空気の交換とそれに伴うオゾンの輸送の例を示す。

我々は1984年8月7-8日 $140^{\circ}\text{E}$ に沿って $35\sim 20^{\circ}\text{N}$ の範囲で、オゾン、 $\text{NO}$ 、 $\text{NO}_y$ 、水蒸気の高度分布を航空機で観測した(Kondo et al., 1988)。その際、硫黄島( $25^{\circ}\text{N}$ )付近の上空3kmでオゾン混合比が70ppbmを超える高濃度層が観測された。この層では相対湿度が10%以下で、周辺に比べて渦位が高かった( $0.5 \times 10^{-5}\text{Kmb}^{-1}\text{s}$ )。この層内の空気塊を等温位面上で追跡した結果 $40^{\circ}\text{N}$ 付近の圏界面ギャップをとうして成層圏から輸送されてきたことが分かった。さらにこの付近の夏季の大気の流れをみると、上部対流圏から下部成層圏にかけてはユーラシア大陸東部に高気圧の中心があり日本列島は高気圧の東端にあたる。Fig. 8は $\theta = 350\text{K}$ の等温位面の様子で、ハッチの部分(ジェット流の軸が通る)から北側は成層圏、南側が対流圏の空気が占める。対流圏の領域中で黒塗りの領域は成層圏

の空気（成層圏の渦位を持つ）であり北緯 $50^{\circ}$ ，東経 $150^{\circ}$ 付近から流入している。春季と異なり圏界面の折れたたみはみられない。Fig. 9は温位 $\theta=380\text{K}$ の等温位面上で対流圏の空気（黒塗りの部分で渦位が小さい）が成層圏へ流入していることを示す。流入場所はFig. 8と同じ緯度・経度である（村松ら，1986b）。この付近では圏界面が局所的に持ち上げられその領域

から対流圏の空気が成層圏へ運ばれる。日本列島の北部は冬季，夏季とも成層圏と対流圏の空気の交換が行われる活動中心とみられる。夏季の日本列島上空での圏界面の持ち上げは周期的に起こる。この付近での夏季の成層圏と対流圏の空気の交換は季節内変動周期をもち，ロスビー波の破壊が関係しているとのみかたがある（寺尾，1997）。

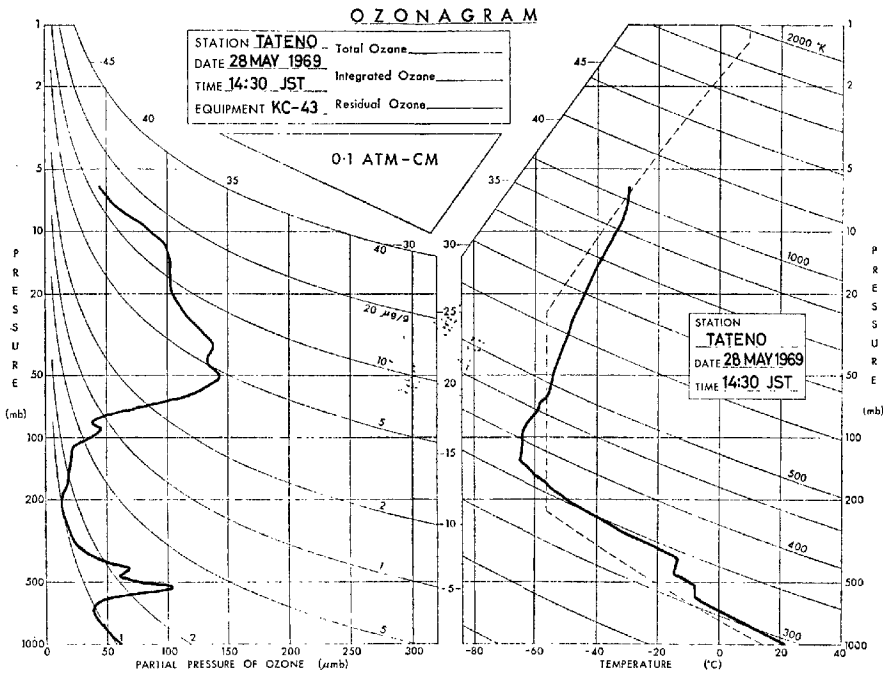


Fig. 6 Vertical profiles of ozone and temperature over Tateno for 28 May 1969, 14:30 JST (From Muramatsu, 1980)

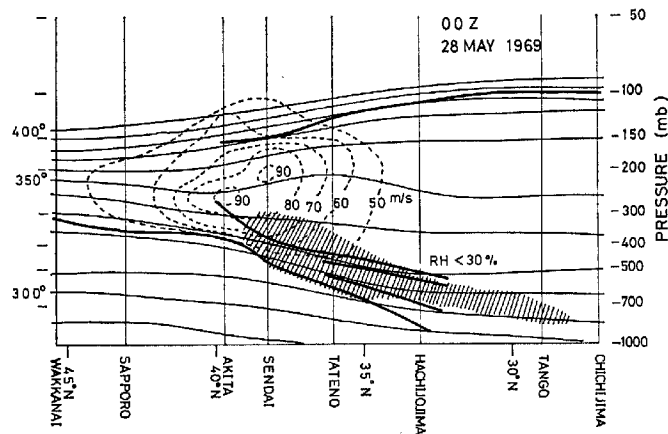


Fig. 7 Vertical cross-section for 28 May 1969, 00Z along  $140^{\circ}\text{E}$ . Thin lines show potential temperature( $^{\circ}\text{K}$ ); broken lines, wind speed( $\text{ms}^{-1}$ ); heavy lines, tropopause and frontal boundaries. The area with relative humidity less than 30% is shaded (From Muramatsu, 1980).

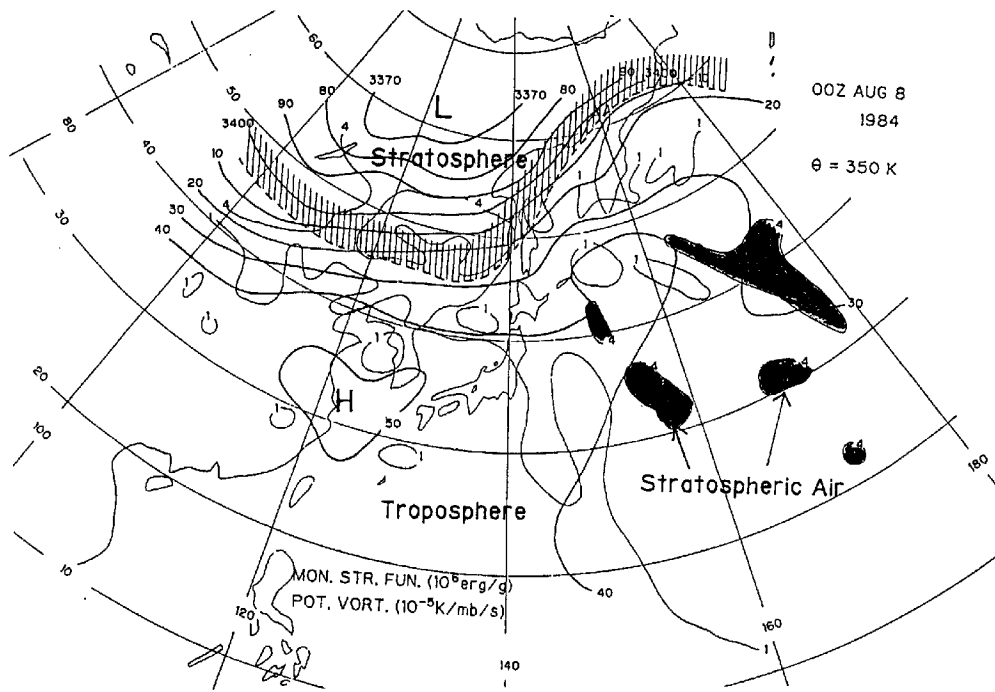


Fig. 8 Transport of the stratospheric air into the troposphere on the surface of the potential temperature  $\theta=350\text{K}$ . The axis of the jet stream locates along the hatched area. Heavy and thin solid lines show the Montgomery stream function and the potential vorticity in the unit of  $10^6 \text{ erg g}^{-1}$  and  $10^{-5} \text{ Kmb}^{-1}\text{s}^{-1}$ , respectively (From Muramatsu et al., 1986b)

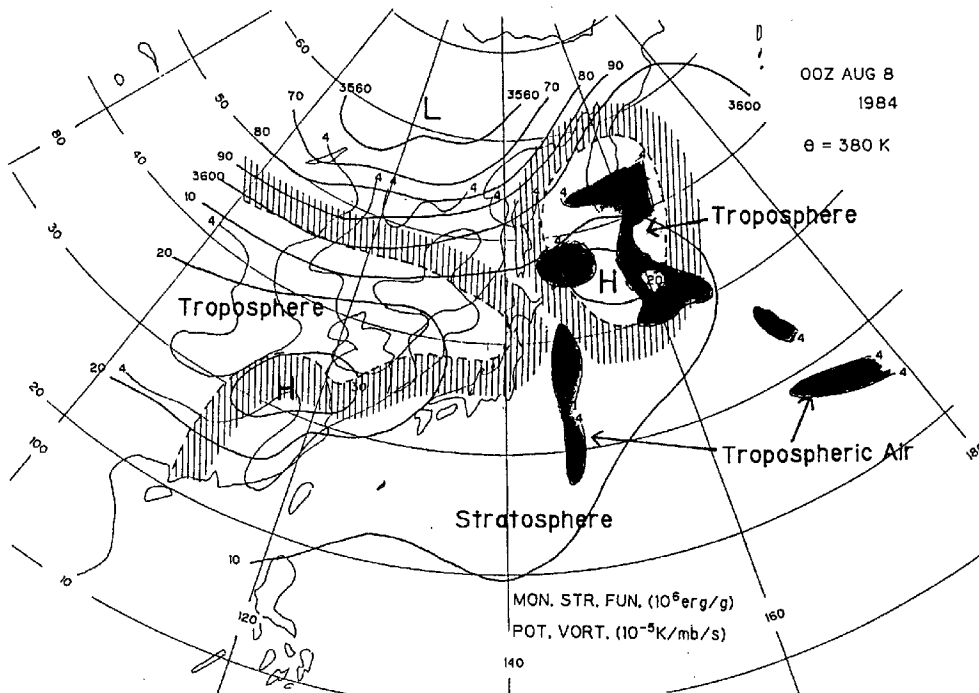


Fig. 9 Transport of the tropospheric air into the stratosphere on the surface of the potential temperature  $\theta=380\text{K}$ . Contours as in Fig. 8 (From Muramatsu et al., 1986b).



## 2. 5 オゾンと環境

植物に対するオゾンの直接的影響は短期的（急性的）影響と長期的（慢性的）影響に分けられる。短期的影響については1年生植物に対する実験的研究がなされている。例えば大豆、秋まき小麦などに対するオゾンの影響は 20-30 ppbvの濃度であられ、積算オゾン暴露量が 10-15ppm・hで光合成あるいは収量が半減する（Reich and Amundson, 1985 ; Lefohn et al., 1988）。オゾンの植物に対する長期的影響は、土壌や気候の影響が加わり複雑でありその解明は短期的影響の解明より難しい。南カリフォルニアのダグラスモミの1950年以後の成長の低下はオゾンの影響であり（Peterson et al., 1995）、中部ヨーロッパの針葉樹の衰退にもオゾンが影響している（Prinz, 1988）。中部ヨーロッパの針葉樹の衰退に関して分かっていることは；時間的経過の要因はオゾン濃度の増加傾向と酸性物質の沈着による土壌の栄養の減少であり、地域分布の要因は高度とともにオゾン濃度（日平均値）が増加することと土壌により栄養の補給が異なることであり、また短期的変動（および回復）は気候がトリガーとなる。（Prinz, 1988）。特に、日射量の多い乾燥した高温の夏に損傷が現れやすい。

オゾンの植物に対する長期的影響を明らかにするためには、オゾンの長期時間変化と地域変化を明らかにする必要であり、しかも自然起源のオゾンと人為起源のオゾンを区別する必要がある。我々は次のようにそれぞれを区別することを試みた。自然起源のオゾンのみを考えると定常状態ではオゾンは自由対流圏から混合層中を拡散により輸送され地上で破壊されるが、この過程により地上付近のオゾン濃度は決まる。混合層の上端の高度 $Z_b$ 、地表でのオゾン破壊速度 $q$ 、地表の粗度 $Z_0$ 、混合層での渦拡散係数 $D$ 、大気の安定度に関するパラメタ $\beta$ を与えると地上（地表からの高度 $Z$ ）でのオゾン混合比 $X_{tr}$ と自由対流圏のオゾン混合比 $X(Z_b)$ の比は地上の風速の関数で与えられることになる。宇治において日射量が小さくまた風速が大きいという条件（人為起源のオゾン生成が小さいと考えられる条件であり、1週間に1日程度の頻度である）に適合する観測からオゾン混合比 $X_{tr}$  (ppbv)と風速 $U$  ( $\text{ms}^{-1}$ )（両者とも1時間平均値）の関係を与える実験式として $X_{tr}=X_b(U-0.30)/(U+0.34)$ が得られた。即ち、 $X_b$ の値は1週間に1個程度の頻度で得られるが、内挿により毎日の値が推定できる。風速無限大のとき $X_{tr}=X_b=X(Z_b)/C_2$ となる。 $C_2$ は定数。 $X_{tr}$ についての実験式に最も良く適合する平均値として、 $Z_b=2000\text{m}$ 、 $q=0.0025\text{ms}^{-1}$ 、 $\beta=0.6$ 、 $C_2=1.28$ 、 $D_0=20\text{ms}^{-1}$ が得られた。渦拡散係数は高度とともに増

大し極限値 $D_0$ に近づくとした。自由対流圏のオゾン混合比は $X(Z_b)=C_2 \times X_b$ として得られるが、宇治での値は筑波でのオゾンゾンドの700mbの観測値に一致する。

混合層内での人為的オゾン生成・消滅の大きさは観測されるオゾン混合比 $X_{ob}$ と $X_{tr}$ の差から見積もる。

Fig. 10 は宇治での1990-1995の4年半の期間の昼間の月平均オゾン混合比の季節変化を示す。 $X_{ob}$ （実線）は観測値、 $X_{tr}$ （+）は光化学反応の寄与が無いとしたときの、また $X_{ch}$ （ $=X_{ob}-X_{tr}$ ）（◇）は光化学反応の寄与を示す混合比である。光化学の寄与が無いとしたときのオゾン混合比 $X_{tr}$ が春季に極大、夏季に極小であるのは自由対流圏の変動を反映している。光化学の寄与 $X_{ch}$ は3月-10月は生成であるが冬季は消滅の寄与であり、このため観測値 $X_{ob}$ は春から夏にかけてなだらかな極大をもつ。年毎の変動をみると、光化学生成の寄与は1990,1992,1994年の夏季には特に大きく、月平均の観測値 $X_{ob}$ は自由対流圏の値より大きい。夜間は光化学の効果は消滅であり、日平均でみると光化学の寄与は暖候季には生成、寒候季には消滅で年平均では非常に小さい。昼間の光化学の寄与 $X_{ch}$ は日積算全天日射量 $S$ と相関がよく、さらに $S$ が $8.4\text{MJm}^{-2}$ 以上では生成の寄与、このしきい値以下では消滅の寄与を与える。北花山（京都大学理学部地球物理学教室、分室）での観測値の解析からも同様の結論が得られたが、光化学生成・消滅を決める $S$ のしきい値が宇治での値より大きいこと、また光化学の寄与 $X_{ch}$ の $S$ による変化が宇治より小さいことから判断すると、北花山のほうが宇治より光化学の影響が小さいと考えられる（村松ら、1995）。

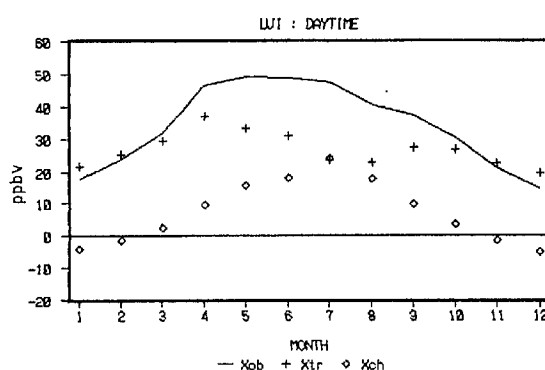


Fig. 10 Seasonal variation of ozone in the daytime at Uji.  $X_{ob}$ (solid line) is observed mixing ratio.  $X_{tr}$ (+) and  $X_{ch}$ (◇) are mixing ratios due to transport (without chemical reactions) and chemical reactions, respectively (From Muramatsu et al., 1995).

### 3. 水蒸気

水蒸気は気象現象の駆動源であり、その分布・相変化は最も重要な話題であるが、ここでは気候学的観点からみた水蒸気の役割について2つの話題を紹介する。まず注意しなければならないことは、水蒸気の測定が難しいということである。その理由は、一つには混合比の変化範囲が大きいことである。地上では約1万ppmであり成層圏では数ppmの桁であり、この範囲を一つの測定器でカバーすることはできない。また時間・空間的変動が大きい。さらに現用の高層観測用センサーでは低温での測定が難しい。

対流圏での水蒸気の気候学的役割は温室効果である。温室効果に対する役割の大きさは水蒸気 50%、雲25%、二酸化炭素15%、残りはオゾン、メタン、亜酸化窒素などである。このことから水蒸気の変動が注目される。つぎに示すのは、観測資料をもとに過去数十年の期間の水蒸気と二酸化炭素の濃度の変化とそれに伴う温室効果の変化を比較した例である。高層気象観測資料から館野の冬季と輪島の夏季で雲の無いときの水蒸気の高度分布を求める。利用したのは1971-1989の19年間の資料である。この期間に館野（冬季）、輪島（夏季）の対流圏内の水蒸気量は減少傾向であり、この減少による圏界面での正味の下向き赤外放射量の変化を計算すると、それぞれ  $1.4 \text{ Wm}^{-2}$ （館野/冬季）および  $6.0 \text{ Wm}^{-2}$ （輪島/夏季）の減少である。即ち大気に対しては冷却の効果を示す。これに対して、この期間中の二酸化炭素の増加による圏界面での正味の下向き赤外放射量の増加は  $0.48 \text{ Wm}^{-2}$ （大気を加熱する）である。この結果は、二酸化炭素の温室効果を考える場合、数十年の間では水蒸気による温室効果が数倍以上大きく、観測から二酸化炭素の温室効果を検証することの難しさを示すものである（村松, 1991）。

成層圏の水蒸気は温室効果、光化学、大気の循環を考える上で重要であるが、ここでは大気の循環と水蒸気分布の関係の例を示す。成層圏が乾燥している（水蒸気量が少ない）理由はBrewer(1949)によると、熱帯の低温の圏界面を貫いて空気が対流圏から成層圏へ輸送される（Hadley 循環の一部）とき、水蒸気は圏界面でトラップされるためである。この機構（Brewer model）によると、成層圏内の水蒸気分布は空間的に一様に分布し、また時間変動については熱帯圏界面の温度で決定される飽和混合比の変化に対応する季節変化を示すはずである。

Fig. 11 は鹿児島ー館野ー札幌を含む水蒸気の高度断面図である。春季の下部成層圏の水蒸気混合比

(Fig. 11(a))は3地点とも小さく、これに相当する飽和混合比を与える低温の圏界面は熱帯地方には存在しない。また、夏季の分布をみると(Fig. 11(b)) 下部成層圏では札幌の水蒸気混合比は館野、鹿児島より小さく単純なモデルでは説明できない。この特徴は秋・冬にも見られる。なお、成層圏では高度とともに水蒸気混合比が増大するのはメタンの酸化の寄与を示すものである（Muramatsu, 1981）。夏季の日本上空の上部対流圏ー下部成層圏の大気の流れはオゾンの循環の節（2.4節）で述べたごとく、ユーラシア大陸の高気圧の影響によって北または西からである。したがって、日本上空の空気塊の起源は日本列島南方の熱帯圏界面でなく、また日本列島より高緯度である可能性が大きい。

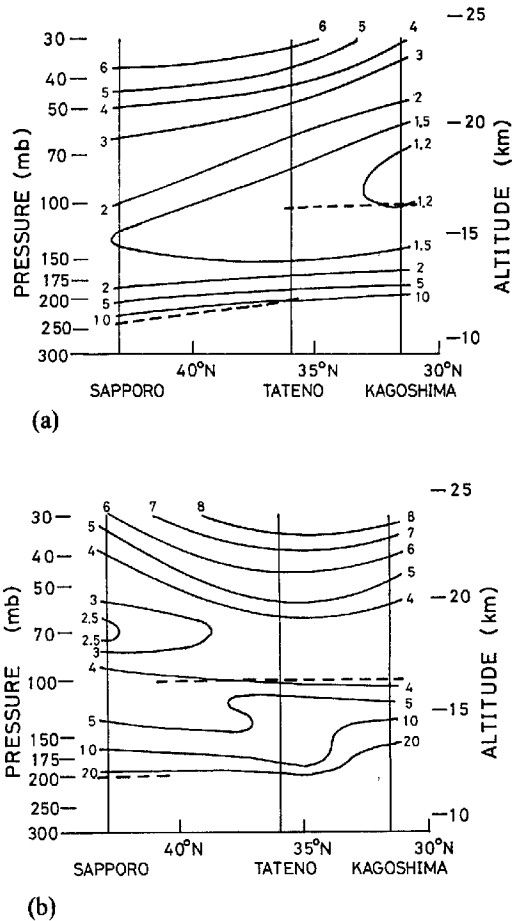


Fig. 11 The vertical cross section of water vapor mass mixing ratio (ppm) for spring, (a) and summer, (b). Dashed lines show the tropopause (From Muramatsu, 1981).

### 4. メタン

温室効果気体として、二酸化炭素の次に重要視されるのがメタンである。メタンの発生源は多岐にわたり、

またそれらの発生強度も確定的ではない。ここでは都市域から発生するメタンについて報告する。

宇治(京大防災研)でのメタンの測定で冬季でもかなりのメタンの発生が認められた(高田・村松, 1989)ことからその発生源を探ることを始めた。風向とメタン濃度の関係を見ると、南西風と北東風のとき濃度が高い。これは大阪市および京都市の影響ではないかと考え、まず大阪市上空のメタン濃度とその変化を観測した(村松, 1989)。大阪難波上空の冬季の風の弱い日のメタンの高度分布を午前と午後について示したのがFig. 12である。気温の逆転層以下ではメタン濃度は午前より午後が高く、このメタンの増加は $0.11 \text{ gCH}_4 \text{ m}^{-2} \text{ hr}^{-1}$ のフラックスが地表付近に存在することを示す。図には示さないが、メタンの濃度は大阪市の全域で午前から午後にかけて増大している。

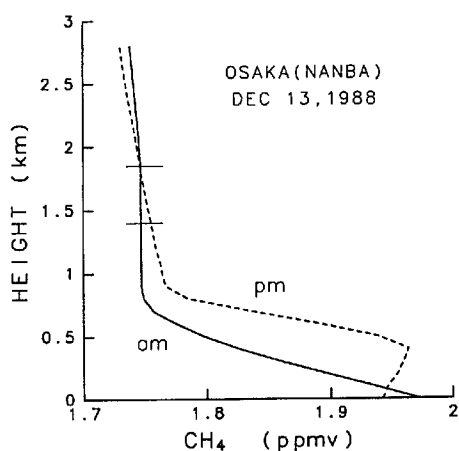


Fig. 12 Vertical profiles of  $\text{CH}_4$  over Osaka. The horizontal lines crossing the curves show the boundaries of the temperature inversion (From Muramatsu, 1989).

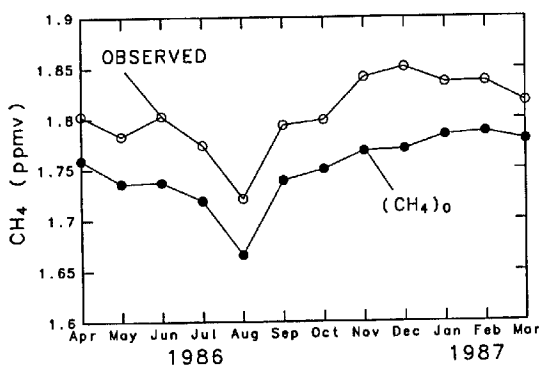


Fig.13.  $\text{CH}_4$  in Kyoto City (From Muramatsu, 1995)

大阪市と同様に京都市でも市街地のメタン濃度は周辺より高い。京都市内のメタン濃度は一酸化炭素COまたは非メタン炭化水素(NMHC)濃度と相関がよいので、COまたはNMHC濃度がゼロのときのメタン濃度をバックグラウンド値( $\text{CH}_4$ )<sub>0</sub>とする。Fig. 13に示すごとく市内で観測されるメタン濃度はバックグラウンド濃度より4-5%高い。

京都市内で測定されるメタン濃度からバックグラウンド濃度を差し引いたものを $\Delta\text{CH}_4$ とすると $\Delta\text{CH}_4/\text{CO}$ の比は $0.03 \pm 0.01$ (v/v)である。

京都市内のCO、NMHCの主たる発生源は自動車であるから、 $\text{CH}_4$ の発生源として自動車が考えられる。自動車からのメタンの発生量を求めるために、長等トンネルにおいて自動車からの発生量を測定した。トンネル中心とトンネル外のメタン濃度の差、自動車の通行量などの観測値から、 $2.4 \times 10^{-4} \text{ molCH}_4 \text{ min}^{-1} \text{ car}^{-1}$ (または、 $4.7 \text{ mlCH}_4 \text{ min}^{-1} \text{ car}^{-1}$ ,  $17^\circ\text{C}$ )が得られた。ただし、自動車の走行速度は平均で $60 \text{ kmhr}^{-1}$ とする。

自動車の走行する道路沿いでは道路から離れるとともにメタン濃度は減少するが、道路から500mくらいの距離までメタン濃度の高いという結果がほかの観測(風の弱いとき)から得られている。

名古屋市とその周辺でのメタン、COなどの分布とその変動についての検討によると(岩嶋・村松, 1996 a, b), 名古屋市内には出現地域の一致する濃度極大がメタンとCOのそれぞれに2か所あり、さらに夏季にはメタンのみの極大が南西部に現れる。

#### 参考文献

- 岩嶋樹也・村松久史(1996a)：都市とその周辺における大気メタン濃度とその変動(I)，情報文化研究第3号，pp. 1-22.
- 岩嶋樹也・村松久史(1996b)：都市とその周辺における大気メタン濃度とその変動(II)，情報文化研究第4号，pp. 41-64.
- 気象研究所(1982)：気象研究所技術報告第6号 成層圏オゾンの破壊につながる大気成分および紫外日射の観測，242pp.
- 気象庁(1989)：ドブソン分光光度計等によるオゾン観測データ特性検討調査報告書，188pp.
- 廣田道夫・村松久史(1986)：KC79型オゾンゾンデ用オゾンセンサーの性能試験，研究時報，38巻，pp. 115-118.
- 高層気象台第二観測課(1957)：館野に於けるオゾン全量観測について，高層気象台彙報，第6巻，pp. 17-35.

- 村松久史 (1964) : 化学発光物質を用いたオゾンゾ  
ンデの試作 (第1報), 研究時報, 第16巻, pp.  
645-650.
- 村松久史 (1965) : 化学発光物質を用いたオゾンゾ  
ンデの試作 (第2報), 研究時報, 第17巻, pp.  
559-563.
- 村松久史 (1977) : ドブソン分光光度計の国際比較  
観測に参加して, 気象庁観測部時報, 第55号 pp.  
6-7.
- 村松久史 (1991) : 気温変化に対する水蒸気・気温  
減率の変化とその放射効果, 京都大学防災研究所  
年報, 第34号, B-2, pp. 73-83.
- 村松久史 (1993) : 大気オゾンと気象, 京都大学  
防災研究所年報, 第36号, A, pp. 1-21.
- 村松久史 (1989) : 阪神地方のメタンの分布・発生  
について, 京都大学防災研究書年報, 第32号,  
B-2, pp. 219-229.
- 村松久史・牧野行雄・廣田道夫 (1982) : 数値モデ  
ル, 気象研究所技術報告, 第6号, pp. 155-227.
- 村松久史・旭 満・廣田道夫・牧野行雄・佐々木徹  
(1986a) : オゾンゾンデ観測, 気象研究所技術  
報告, 第18号, pp. 29-53.
- 村松久史・旭 満・牧野行雄・廣田道夫・佐々木徹  
・桑島正幸 (1986b) : オゾンの消長に関する  
微量成分の測定, 気象研究所昭和61年度研究報告  
書, pp. 237-256.
- 村松久史・岩嶋樹也・西 憲敬 (1995) : 対流  
圏下層のオゾンに対する生成・消滅・輸送の寄与,  
平成6年度文部省科学研究費補助金・一般研究  
(C) 研究成果報告書, 144pp.
- 高田久美子・村松久史 (1989) : 大気中メタンの  
季節変化及び日変化の観測と解析, 京都大学防災  
研究所年報, 第32号 B-2, pp. 231-247.
- 寺尾 徹 (1997) : 私信
- 山崎正博 (1954) : オゾン観測の予備的実験, 高  
層気象台彙報, 第5巻, pp. 171-187.
- 山崎正博・清水正義・福田寿彦・秋田貞一 (1957)  
: 自記分光写真器によるオゾンの垂直分布の観測,  
高層気象台彙報, 第6巻, pp. 45-54.
- Brewer, A. W. (1949) : Evidence for a world  
circulation provided by the measurements of  
helium and water vapor distribution in the  
stratosphere, Quart. J. Roy. Met. Soc., Vol.  
75, pp. 351-363.
- Hirota, M., Muramatsu, H., Makino, M., Sasaki,  
T. And Toyama, Y. (1982) : The vertical  
distributions of atmospheric  $CF_2Cl_2$ ,  $CFCl_3$   
and  $N_2O$  over Japan, J. Meteor. Soc. Japan,  
Vol. 62, pp. 158-164.
- Kobayashi, J., Kyojuka, M. and Muramatsu, H.  
(1966) : On various methods of measuring the  
vertical distribution of atmospheric ozone.  
(I)—Optical-type ozonesonde—, Pap. Met.  
Geophys. Vol. 17, 76-96.
- Kobayashi, J. and Toyama, Y. (1966a) : On  
various methods of measuring the vertical  
distribution of atmospheric ozone. (II)—  
Titration-type chemical ozonesonde—, Pap.  
Met, Geophys. Vol. 17, 97-112.
- Kobayashi, J. and Toyama, Y. (1966b) : On  
various methods of measuring the vertical  
distribution of atmospheric ozone. (III)—  
Carbon-iodine type chemical ozonesonde—,  
Pap. Met, Geophys. Vol. 17, 113-126.
- Kondo, Y., Muramatsu, H., Matthews, W.A.,  
Toriyama, N. And Hirota, M. (1988) :  
Tropospheric ozone and oxides of nitrogen over  
north-western Pacific in summer, J. Atmos.  
Chem., Vol. 6, pp. 235-250.
- Lefohn, A. S., Laurence, J.A. and Kohut, R.J.  
(1988) : A comparison of indices that describe  
the relationship between exposure to ozone and  
reduction in the yield of agricultural crops,  
Atmospheric Environment, Vol. 22, pp. 1229-  
1240.
- Muramatsu, H. (1975) : Dissociation rates of  
oxygen and ozone molecules in the stratosphere  
and mesosphere, Pap. Met. Geophys., Vol. 26,  
pp. 219-264.
- Muramatsu, H. (1980) : A case study of the  
transport of the stratospheric ozone into the  
troposphere, Pap. Met. Geophys., Vol. 31, pp.  
97-105.
- Muramatsu, H. (1981) : Water vapor budget in the  
lower stratosphere over Japan, Pap. Met.  
Geophys., Vol. 32, pp. 1-17.
- Muramatsu, H. (1995) : Methane emission in large  
cities, Terr. Atmos. and Ocean. Sci., Vol. 6,  
pp. 367-377.
- Muramatsu, H., Kyojuka, M. and Misaki, M. (1971)  
: A rocket measurement of the vertical  
distribution of atmospheric ozone, Pap. Met.  
Geophys., Vol. 22, pp. 209-227.
- Muramatsu, H., Makino, Y., Hirota, M. and  
Sasaki, T. (1985) : Intrusion process of  
stratospheric ozone into the troposphere over

- Japan, Handbook for MAP, Vol. 18, pp. 391-394.
- Peterson, D. L., Silsbee, D.G., Poth, M., Arbaugh, M.J., and Biles, F.E. (1995) : Growth response of bigcone Douglas fir (*Pseudotsuga macrocarpa*) to long-term ozone exposure in southern California, J. Air. & Waste Manage. Assoc., Vol. 45, pp. 36-45.
- Prinz, B. (1988) : Ozone effects on vegetation, in Tropospheric Ozone, I.S.A.Isaksen, ed., D. Reidel Publishing Co., Dordrecht, pp. 161-184.
- Reich, P.B. and Amundson R. G. (1985) : Ambient levels of ozone reduce net photosynthesis in tree and crop species, Science, Vol. 230. pp. 566-570.
- WMO (1985): Atmospheric Ozone 1985, WMO Global Ozone Research and Monitoring Project Report No. 16, WMO, Geneva, 1095pp.

### **Studies on Atmospheric Constituents Related to Meteorology**

Hisafumi MURAMATSU

#### **Synopsis**

Results on the following subjects are reported ; (1) the method and accuracy of the measurements of atmospheric ozone, the photochemistry of stratospheric ozone, the transport of stratospheric ozone into the troposphere, effects of vertical transport and the chemical production/destruction on the surface ozone ; (2) greenhouse effects of tropospheric water vapor and carbon dioxide, the distribution and seasonal variation of stratospheric water vapor ; (3) the sources and emission strength of methane in the urban areas.

**Keywords:** atmospheric ozone, water vapor, methane, measurement, meteorology