

昭和基地および「しらせ」船上における
地上オゾン濃度の連続観測

青木周司*

Continuous Measurement of Surface O₃ Concentration at
Syowa Station and Onboard SHIRASE

Shuhji Aoki*

Abstract: Continuous measurements of lower tropospheric ozone have been made at Syowa Station, Antarctica, since February 1988. The diurnal variation of the lower tropospheric ozone was observable only for the austral spring; variation could not be seen in the other seasons. The average amplitude of the diurnal variation reached a maximum value of about 2 ppb at most in September and October. The maximum and minimum concentrations of the diurnal variations appear before sunrise and in the afternoon, respectively. The daily mean ozone concentrations showed a clear seasonal cycle with maximum concentration in winter and minimum concentration in summer, and mean amplitude of about 20 ppb. Minimum concentrations of the seasonal cycle were almost the same for each year but maximum concentrations were variable from year to year; higher concentrations appeared in 1988 and 1990 and lower concentrations in 1989, 1991 and 1992. These variations might be ascribed to changes of the atmospheric circulation in the Antarctic. It was found that extremely low values of lower tropospheric ozone with periods of a few days appeared sporadically between August and October every year. The ozone destruction phenomenon should be related to the photochemical processes in the Antarctic atmosphere.

要旨: 昭和基地における地上オゾン濃度の連続観測は1988年2月に開始された。オゾン濃度の日変化は南極の春の時期だけに見られ、他の季節には観測されなかった。日変化の最大は9月と10月に現われており、平均振幅の最大値は2 ppbvであった。日変化の最高値は早朝に現われ、最低値は午後に現われている。日平均オゾン濃度はきれいな季節変化を示しており、最高濃度は冬に、最低濃度は夏に現われ、振幅は約20 ppbvであった。季節変化の最低濃度は毎年ほぼ同じ値であったが、最高濃度は年々変化していた。最高濃度が比較的高かった年は1988年と1990年であり、低かった年は1989年、1991年および1992年であった。このような最高濃度の変化は南極域の大気循環の変動によるものではないかと推定される。昭和基地では毎年8月から10月にかけてオゾン濃度が数日間ほぼゼロになる現象が現われることが見いだされた。このような地表付近でのオゾン破壊現象は南極大気の光化学反応が関係していると推定されている。

* 東北大学理学部大気海洋変動観測研究センター, Center for Atmospheric and Oceanic Studies, Faculty of Science, Tohoku University, Aramaki Aoba, Aoba-ku, Sendai 980-77.

1. はじめに

オゾンはおもに成層圏で生成される。このためオゾンは古典的には大気輸送によって成層圏から運ばれ地表面で破壊されるものであり、対流圏内では基本的には不活性で保存されと考えられてきた (JUNGE, 1962; NEWELL, 1963; FABIAN and PRUCHNIEWICZ, 1977)。1970年代に入り、オゾンは対流圏内で決して化学的に不活性な物質ではなく、特に汚染大気中において光化学反応による生成・消滅が重要であることが明らかにされた (CRUTZEN, 1974; FISHMAN and CRUTZEN, 1977, 1978; GIDEL and SHAPIRO, 1980)。光化学生成のよい例として東京などの大都市の真夏に発生するオキシダントを多量に含んだ光化学スモッグがあげられる。これは汚染の進んだ大気中で NMHC (非メタン炭化水素) が OH ラジカルや NO_x 共存下に酸素分子と反応し、オゾンを生成するものである。またオゾンは対流圏における紫外域の光分解反応によって解離し、励起状態の酸素原子を作りだし、それが大気中の水蒸気と反応して OH ラジカルを生成させる。オゾンは OH ラジカルによっても分解されるが、逆に OH ラジカルが一酸化炭素やメタンなどと反応し、さらに窒素酸化物 (NO_x) を媒介としてオゾンを生成することも明らかにされた (FISHMAN *et al.*, 1979a; LEVY, 1971)。一方、南極域のように大気がほとんど汚染されていないところでは光化学反応による生成が無視できるため、現在でも対流圏オゾンは成層圏から対流圏への物質輸送に関する有力なトレーサーであると考えられている。

近年、オゾンホールが発達にともなって、成層圏のオゾン量変化が多くの人々の関心を集めている。一方、成層圏オゾンほど一般的ではないが、対流圏のオゾン濃度変化も地球温暖化への寄与や生態系への影響といった別の意味で注目されている。実際、北半球の中高緯度では対流圏オゾンの経年的な増加が多数報告されており (LOGAN, 1985; OLTMANS and KOMHYR, 1986; BOJKOV, 1988; VOLTZ and KLEY, 1988)、逆に南極点では対流圏オゾンの経年的な減少の可能性が米国の研究者によって指摘されている (OLTMANS and LEVY, 1994; SCHNELL *et al.*, 1991)。FISHMAN *et al.* (1979b) によってなされたモデル計算によれば、もし対流圏オゾン濃度が2倍になればその温室効果のために地表の平均気温が0.9度上昇するとの結果が得られている。また、直接的な生態影響についても、ヨーロッパや北米における森林衰退に酸性物質とならんで、オゾンが強く関与している可能性が指摘されている (SKARBY and SELLDEN, 1984)。

我々は、対流圏オゾンの温室効果ガスとしての重要性およびトレーサーとしての重要性に着目し、南極昭和基地で1988年2月から連続観測を続けている (青木, 1993)。さらに、対流圏オゾンの緯度分布を明らかにすることを目的として1987年から日本と南極間の航海中に「しらせ」船上でも連続観測を続けている。昭和基地で観測されているのは対流圏下部のオゾンであり、以後は簡単のため地上オゾンと呼ぶことにする。

2. 地上オゾン濃度連続観測装置

昭和基地における地上オゾン濃度連続観測システムの概略を図1に示す。このシステムは、オゾン計、ガスハンドリング部およびデータ収録部から構成されている。オゾン計は紫外線吸収法を用いたものであり、ダイレックがライセンス生産している DASIBI タイプの MODEL 1006AHJ である。このオゾン計の相対精度 (precision) は 1 ppbv である。

大気サンプルは昭和基地の観測棟の北東側壁面から風上に約 1 m 離れ、地上から 4.5 m の高さの空気取り込み口から取り込んでいる。オゾンは活性な気体であり、オゾン計に導入される前に接ガス部で分解される可能性がある。これを極力避けるために、チューブ類はすべてテフロンを用い、できるだけ太く短かく配管した。したがって、空気取り込み口からウォータートラップまでは外径 8 mm のテフロン管を、そこからオゾン計までは外径 6 mm のテフロン管を用いた。雨滴や雪片はウォータートラップにより、エアロソルはフィルターにより除去されている。オゾン計のゼロ点のドリフトを 10 日毎にモニターするためにゼロチェックラインが設けられている。これは活性炭とオゾン分解器から構成されており、バルブ V_2 と V_3 を開け、 V_1 を閉じることによりオゾンを全く含まない空気をオゾン計に導入できるようになっている。

オゾン濃度データは打点記録計にアナログ記録され、10 分平均濃度がプリンターから打ち出される。データ解析を簡素化するために、1990 年からはオゾン計から出力される 12 秒ごとのデータをパソコンに送り、1 分平均した結果をフロッピーディスクに収録するようにした。

オゾン計は南極に持ち込む前と持ち帰った後に、国立環境研究所にある絶対検定システムで検定をおこなっている。その絶対検定システムを概念を図2に示す。このシステムは気相滴定

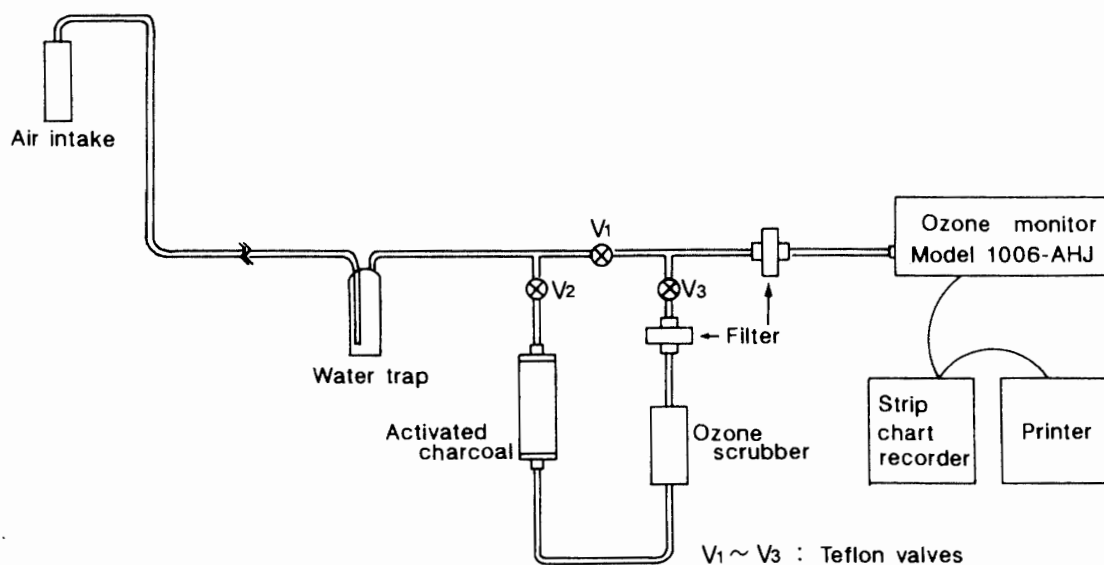


図1 地上オゾン濃度連続観測システムのダイアグラム

Fig. 1. A schematic diagram of the surface O_3 measurement system.

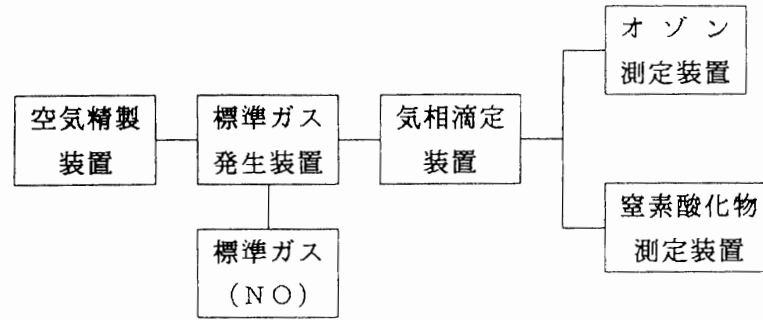


図2 オゾン計検定システムのダイアグラム

Fig. 2. A schematic diagram of the calibration system for the ozone monitor.

(Gas Phase Titration) 法を利用したものである。濃度が厳密に決められた 100 ppmv 程度の一酸化窒素 (NO) 標準ガスを NO_x およびオゾン濃度が 0.1 ppbv 以下の精製空気希釈し、約 190 ppbv 程度の NO ガスを作る。このとき、希釈率は精密膜流量計で 0.1% の精度で決定しておく。希釈されたガスを窒素酸化物測定装置 (NO_x 計) に導入し、あらかじめ NO_x 計の検定を行う。精製空気の一部を利用し標準ガス発生装置で一定濃度のオゾンが発生させ、気相滴定装置でオゾンと NO ガスを反応させる。オゾン濃度が NO 濃度を越えない範囲ではオゾンは完全に NO と反応し、二酸化窒素 (NO_2) が発生する。これを NO_x 計でモニターすれば発生したオゾン濃度が決定できる。この段階ではオゾン計の出力はゼロである。NO 標準ガスの導入を止めることによって、発生したオゾンがオゾン計に流れ、オゾン計の出力が一定レベルになる。このシステムを用いて何種類かの濃度のオゾンが発生させることにより、オゾン計の検定が行われる。

NO 標準ガスの製造誤差は 1% 以下であり、 NO_x 計 (サーモエレクトロン社製 Model 41S) の相対精度は 0.1% であるため、検定精度は最終的には NO 標準ガスの精度で決まる。このシステムによるオゾン計検定の総合精度は 2 ppbv と評価されている。

3. 昭和基地における地上オゾン濃度観測の結果と考察

昭和基地は地上オゾンのような大気微量成分のバックグラウンド観測にとってきわめて適した場所である (AOKI *et al.*, 1992a, b)。しかし大気が安定し、さらに無風状態が続いた時に、基地活動による汚染物質によってオゾンが分解されることがある。このようなローカルな汚染の影響を除去するにはいろいろな手法が考えられるが、ここでは得られた濃度データが膨大であるため、統計的な手法を用いることが最も適している。すなわち、汚染の影響を受けたオゾン濃度は周期がきわめて短いランダムな変化を示し、かつその値がバックグラウンド値よりも必ず低下する。一方、オゾンのバックグラウンド濃度変動は数時間から数日周期の比較的ゆっくりとした変動を示す。これらの点に着目し、客観的なしきい値を設けて、濃度を 1 時間平均

したときの標準偏差がそのしきい値よりも大きいデータを汚染データとして除去した。データの除去率は8.2%であり、昭和基地では全体の9割以上のデータがバックグラウンド値を示すことが明らかになった。

一般に、 NO_x の濃度がある程度のレベルに達していれば、 NO_x と HO_2 や炭化水素との光化学反応により日中はオゾンの生成が進み、夜間には NO との反応でオゾンが破壊されるため、地上オゾン濃度は日変化を示す。実際に、世界中のさまざまな地点における地上オゾンの観測

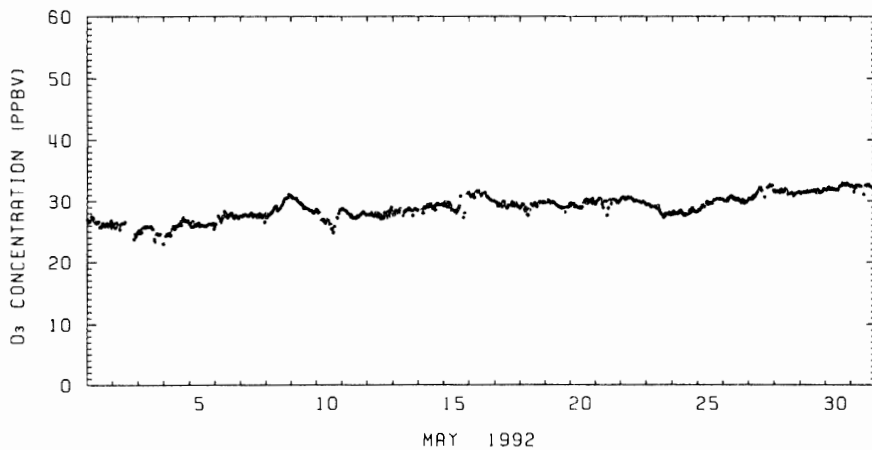


図3 1992年5月に昭和基地で得られた地上オゾン濃度の変化。各点は1時間平均値であり、汚染されたデータはあらかじめ除去されている。

Fig. 3. Variations of the surface O_3 concentration observed at Syowa Station in May 1992. Each dot represents hourly mean O_3 concentration. Contaminated data were removed using a statistical scheme.

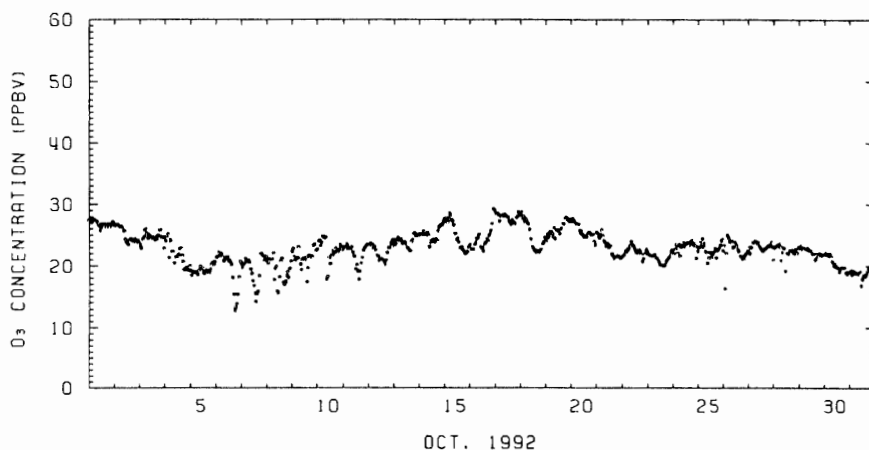


図4 1992年10月に昭和基地で得られた地上オゾン濃度の変化。各点は1時間平均値であり、汚染されたデータはあらかじめ除去されている。

Fig. 4. Variations of the surface O_3 concentration observed at Syowa Station in October 1992. Each dot represents hourly mean O_3 concentration. Contaminated data were removed using a statistical scheme.

結果には日中に高濃度,そして夜間から明け方にかけて低濃度が現れる日変化が観測されることが多い (SINGH *et al.*, 1978; OLTMANS, 1981). これに対して,昭和基地では地上オゾン濃度は非常に安定している.すなわち図3の例に示されるように1年のかかりの期間は濃度がほぼ一定しており,時折低気圧の進入などの総観規模の現象にともなう数日周期の不規則な変化が観測されるだけである.一方,昭和基地でも春季には図4に示すように明らかな濃度の日変化が観測される.地上オゾン濃度の日変化の様子を明確にするために,各時間のオゾン濃度の日平均値からの偏差を求め,それを各月ごとに1988年から1993年まで6年間の平均を求めたものが図5である.図によれば,昭和基地では1月から7月にかけての期間はオゾン濃度の日変化は観測されない.一方,8月から12月にかけての期間はわずかではあるが明らかなオゾン濃度の日変化が観測され,特に春期の9,10月に振幅が大きくなることがわかる.最高濃度は0時から7時にかけて,また最低濃度は15時から17時にかけて現れる.その振幅は最大で1.2 ppbv (peak-to-peak) である.この値はオゾン計の精度 (precision) である1 ppbv ぎりぎりであるが,それぞれの月が約180例の平均であり,しかも日変化パターンが8月から12月までお

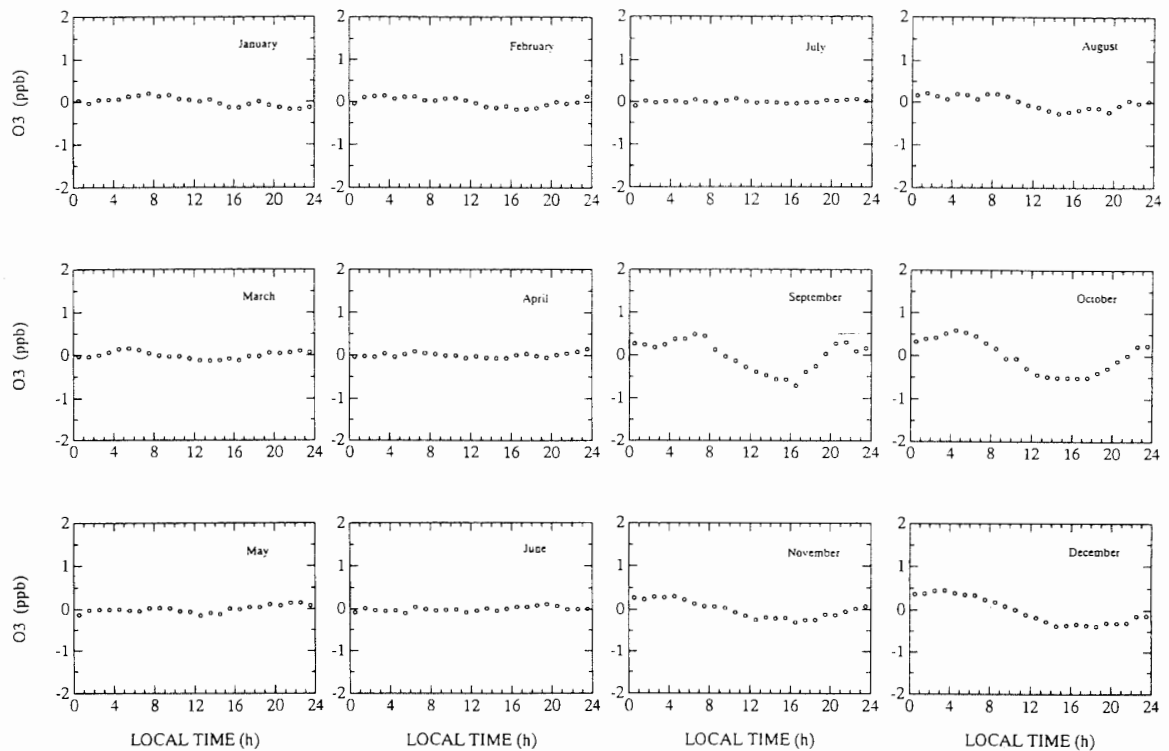


図5 昭和基地で得られた地上オゾン濃度の日変化. まず,各時間平均オゾン値の日平均値からの偏差を求め,その偏差を各月ごとに1988年から1993年まで6年間集計し,それを平均することにより,地上オゾン濃度の日変化が求められた.

Fig. 5. Mean diurnal variations of the surface O_3 concentration observed at Syowa Station for each month. The mean variations were calculated by hourly deviations from the daily mean concentration for each day between 1988 and 1993.

互いによく似ていることから、昭和基地では春期にオゾン濃度の日変化が観測されるといえる。昭和基地で得られたオゾン濃度の日変化は、北半球の比較的大気汚染の進んだ地域で見られるような日中に高濃度となり夜間に低濃度となるような変化パターンとは全く逆になっている。南極域のように大気中の窒素酸化物濃度がきわめて低い場合には、光化学反応によるオゾン生成が無視できるので、このような日変化はオゾンの光分解反応と上空からのオゾンの移流によって生ずるものであると推定される。すなわち、昼間はオゾンが光分解し、生成された励起状態の酸素が水蒸気と反応して OH ラジカルを生成し、さらに OH ラジカルによってオゾン分解反応が進行する。夜間は放射冷却によって南極大陸斜面が冷やされることにより、カタバ風 (katabatic wind) が強まり、上空の比較的高濃度の高い空気が沈降してくることで濃度が上昇する。このようなオゾンの日変化が春だけに見られ、秋に見られない原因は、オゾン分解反応にあずかる紫外線の地表における強度の季節的な違いによるものではないかと推定される。すなわち、月平均総オゾン量 (カラム量) は 12 月から 7 月にかけては 300 DU ($\text{DU} = 10^{-3} \text{ cmNTP}$) 程度であるが、春には減少し、特に 9、10 月には 200 DU 程度にまで減る。このため、地表に到達する紫外線量が特に春期に増大するので、この時期だけ光化学反応によるオゾン破壊が強まり、地上オゾン濃度の日変化が観測されるのであろう。

図 6 に昭和基地で得られた地上オゾン濃度の日平均値の変化を示す。図によれば、地上オゾンは冬に最高濃度、夏に最低濃度が出現する顕著な季節変化を示すことがわかる。濃度は夏のおわりから急速に上昇し、7 月のはじめに最高値に達する。その後、9 月頃までは濃度はあまり下がらず、幅広いピークを形成する。10 月にはいると濃度は急速に下降し、1 月末に最低濃度に達する。2 月から 6 月にかけての濃度上昇期と、10 月から 1 月までの濃度下降期を比較すると、後者のほうが日々の濃度のばらつきが大きい。地上オゾン濃度の季節変化には若干の

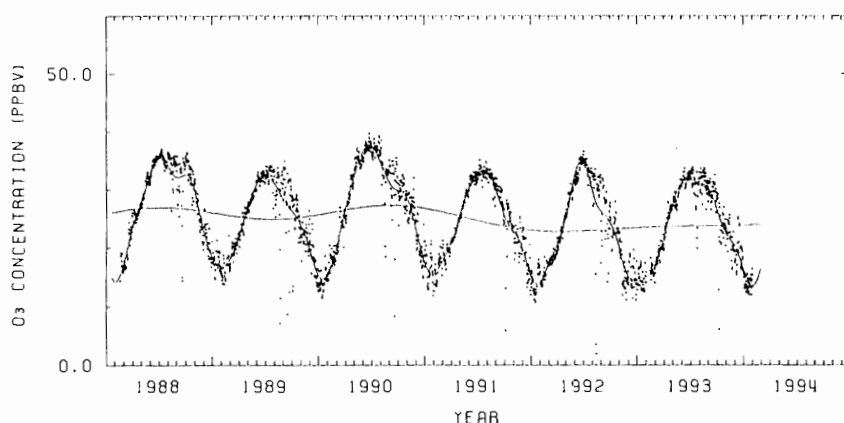


図 6 昭和基地における日平均地上オゾン濃度の変化。各点はオゾン濃度の日平均値を表し、実線はデータのフィッティング曲線および経年変化成分を表す。

Fig. 6. Variations of daily mean O_3 concentrations at Syowa Station. The solid lines show the best fit curve to the data and the secular trend of O_3 concentration.

年々変動成分が含まれているが、全体のパターンは毎年非常によく似ている。これまでの6年間に得られた平均的な季節変化振幅は、18.9 ppbvである。

南極域のように年間のほとんどの期間が雪氷に覆われている場所では、地表でのオゾン分解速度には顕著な季節変化は考えられない。従って、地上オゾン濃度の季節変化を引き起こす要因としては、オゾンの供給源である上空のオゾン濃度変化、大気循環の変化およびオゾンの光解離反応に与る日射量の季節変化が考えられる。まず、オゾンの供給源である成層圏のオゾン量変化と地上オゾン濃度変化の比較を見てみよう。なお、ここでは成層圏のオゾン量変化の指標として、オゾン全量の変化を用いた。これは全オゾン量の約90%が成層圏に存在することから妥当なことである。図7に昭和基地におけるオゾン全量の月平均値の変化を示す。昭和基地がオゾンホールに覆われた1989年や1990年にはオゾン全量は春に最低値が出現し、夏から冬明けまでは比較的安定した高い値が維持されている。これに比べて昭和基地がオゾンホールの外側に位置していた1988年には、冬の間の比較的安定した値よりも春から夏にかけてより高い値が出現している。昭和基地上空のオゾン全量はこのように大きく年々変動しているにもかかわらず、それが地上オゾン濃度にまったく反映されていないことが明らかである。また、TOMSデータを用いて南極大陸上空の広い領域を平均化したオゾン量の季節変化は、図7の1989年および1990年の変化に近いが、これらも地上オゾン濃度の季節変化とはかなり様子が異なっている。従って、昭和基地における地上オゾン濃度の季節変化は、オゾン全量の変化とは直接結びついておらず、大気循環の季節変化にともなうオゾン輸送量の変化およびオゾンの光解離反応に与る日射量の季節変化によってほぼ決まることになる。しかし、これらが地上オゾンの季節変化に対して量的にそれぞれどの程度関与しているかは、現在のところ解明されていない。

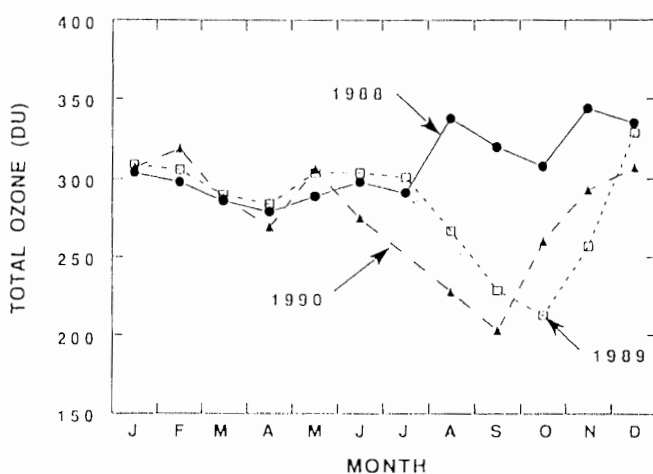


図7 昭和基地における月平均オゾン全量の変化。単位は 10^{-3} cm NTP である。

Fig. 7. Monthly means of the total amount of O_3 over Syowa Station measured by the Dobson spectrophotometer. The amount of O_3 is expressed in Dobson units.

図6に昭和基地で得られた生データから季節変化成分を除去することによって得られた地上オゾン濃度の経年変化成分も示されている。これから得られた1988, 1989, 1990, 1991, 1992, 1993年の年平均濃度はそれぞれ26.8, 24.5, 27.8, 24.2, 22.8, 24.2 ppbvであり、平均濃度が高くなったり低くなったりしている。図から明らかなように、季節変化の最低濃度は各年ともほぼ同じ値になっているが、最高濃度は年々大きく変化しており、年平均濃度のふらつきは最高濃度の高低で決まっている。すなわち、1988, 1990年の最高濃度はきわめて高く、逆に1989, 1991, 1992, 1993年は最高濃度が比較的低い値となっている。このような年々の平均濃度のふらつきは米国NOAA CMDLによる南極点(アムンゼン・スコット基地)での観測でも得られている(OLTMANS and LEVY, 1994)。南極点でも最低濃度は比較的一定しているが、最高濃度は年々大きく変化している。観測結果が重なっている1988年から1991年までを比較してみると、最高濃度の上がり下がりが昭和基地と南極点でまったく逆になっていることが明らかになった。南極域の冬季の地表面はオゾンが比較的分解されにくい雪氷面に覆われ、太陽光もほとんど地表を照らさないことから、地上オゾン濃度の変動は成層圏から対流圏へのオゾンの流入量および対流圏内でのオゾンの移流および拡散によって決められていることになる。すなわち、地上オゾン濃度の年々変動は、大気大循環の変動に結びついている。オゾン濃度変動から見た南極域の冬季の大気運動は、南極大陸内部で沈降流が卓越する年は南極大陸周辺部では沈降流が弱く、逆に南極大陸内部で沈降流が弱い年は南極大陸周辺部では沈降流が卓越するように見える。

昭和基地で得られた平均濃度の時系列を直線内挿するとわずかな減少傾向が見られる。計算された濃度の経年変化率は $-0.6 \text{ ppbv yr}^{-1}$ である。南極点での1975年からの長期観測でも地上オゾン濃度の経年低下が現れており、特に夏季の12月から3月の低下傾向が明らかである(SCHNELL *et al.*, 1991)。南極点では地上オゾン濃度低下の原因として、オゾンホールにともなう強い紫外光の対流圏への透過が年々強まっていること、および低緯度側からのオゾン濃度の低い気団の流入が1979年以降強まったことを上げている。これに対して昭和基地では観測をはじめて日がまだ浅く、濃度の経年低下がおもに冬季の最高濃度の変化で決まっていることなどから、この低下傾向が有意なものであるか否か現段階では判断できない。

地上オゾン濃度には季節変化に重畳したもっと周期の短い不規則変化も見られる。特に注目すべきものは、濃度が数日間にわたって極端に低下する現象である。このような特異な現象が、昭和基地の8月から10月にかけて毎年必ず起こっていることが観測から明らかになった(図6参照)。図8にこの現象が見られた時期の詳細な濃度変化を示す。オゾン破壊現象はこの期間にほぼ5回起きており、特に1992年8月12日から15日にかけて規模の大きな破壊現象が見られた。オゾンは12日の昼頃に3時間程度の短時間で30 ppbvから0 ppbvまで急減し、13日中ほぼ0 ppbvに留まった。14日の午前中には一時的にオゾン濃度が20 ppbvを越す値まで回復しかけたが再び濃度低下が起こり、15日には再び0 ppbvになりほぼ終日その状態が続い

た。その後 15 日から 16 日にかけてオゾン濃度は急上昇しほぼ元の値の 30 ppbv に戻った。図 9 の昭和基地における風向・風速の変化を見てみると、13 日には南風、15 日には北風が吹いており、12 日後半と 14 日には弱い西風が吹いていた。トラジェクトリーを描いてみるとオゾン破壊が進んだ気塊は 12 日に西からやってきて 13 日には昭和基地上を南から北に進み、14 日に同基地を通り抜けようとしたが、風向が北に変わったため再び同基地上を逆に進んだことになる。この事実からオゾン破壊が進行した気塊の水平スケールが大まかに評価できる。オゾン破壊が進行している気塊が 12 日から 13 日にかけて昭和基地を南から北に通過したときの平均風速は 4.8 m s^{-1} であり同基地を通過するのに約 18 時間かかっているため、その水平スケールは約 300 km である。15 日には同じ気塊が昭和基地を北から南に通過し、平均風速は 6.3 m s^{-1}

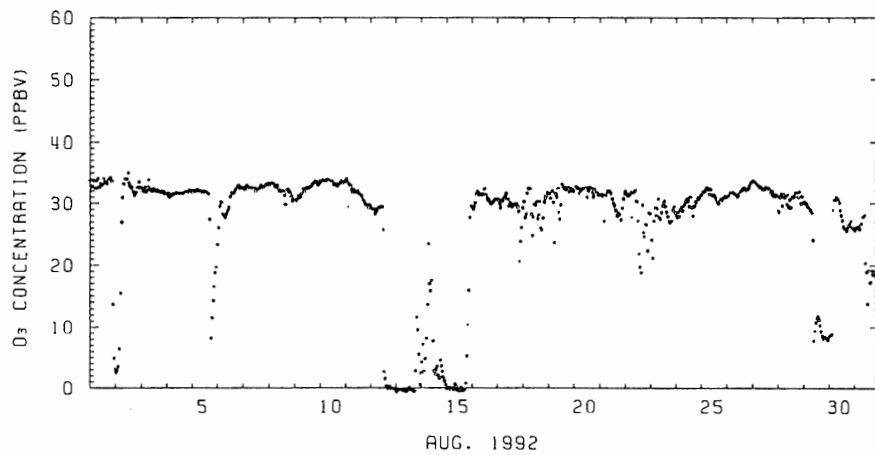


図 8 1992 年 8 月の昭和基地における地上オゾン濃度変化。丸印は 1 時間平均値を示す。
 Fig. 8. Variations of the surface O_3 concentration observed at Syowa Station in August 1992. Each dot represents hourly mean O_3 concentration.

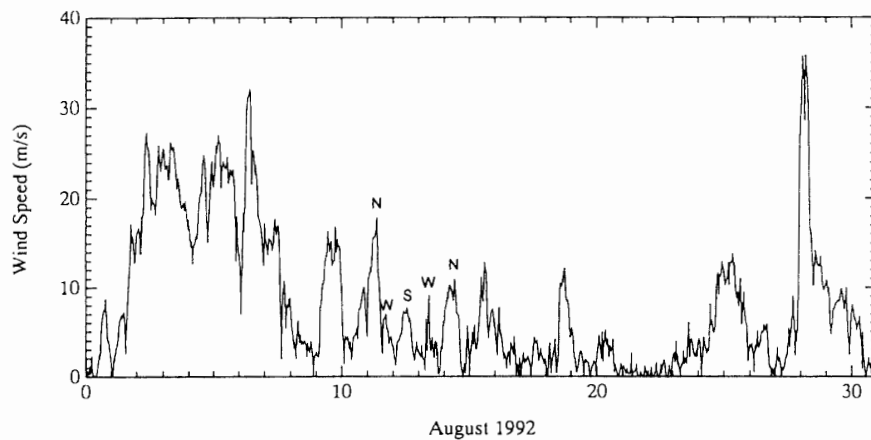


図 9 1992 年 8 月の昭和基地における風速変化。11 日から 15 日にかけては風向も示す。
 Fig. 9. Variations of wind speed observed at Syowa Station in August 1992. Wind direction is also given between the 11th and 15th.

であり同基地を通過するのに約 24 時間かかっている。このためその水平スケールは約 500 km である。また特徴的なことは、この現象の境界がきわめてはっきりしていることである。すなわち約 30 ppbv の濃度が 2-3 時間で 0 ppbv となり、3-4 時間で 0 ppbv から元の約 30 ppbv に復帰していることである。従ってオゾンがほぼゼロの気塊の中では外から侵入してくるオゾンを次々に破壊する反応が進行していること、およびオゾン破壊に関与していると思われる物質が拡散しにくいものであることが予測される。また、図中の 8 月 1-2 日、5 日、29-30 日などに見られる小規模のオゾン濃度低下はオゾン破壊が進行している気塊が昭和基地をかすめて通ったことによるものと推定される。図 10 から、このようなオゾン破壊現象が起こるのは、冬が明けて太陽光が地上に当たりはじめてからしだいに日射量が増大していく時期に相当しているため、太陽光がこの特異な現象に何らかの関連をもつものと推定される。さらに、この現象の鉛直スケールを見積もるために、昭和基地の定常気象観測でなされているオゾンゾンデ観測結果を調べた。オゾンゾンデ観測はオゾンホール出現時には、ほぼ週に 1 回の割合で実施されているが、ここに示した地上オゾン破壊現象が起きた時期にちょうどオゾンゾンデ観測が実施された例は数が少ない。その少ない例のひとつが 1993 年 10 月 7 日である。図 11 に 1993 年 10 月の地上オゾン濃度変化を示す。この図から地上オゾン濃度のバックグラウンド値が約 30 ppbv であること、比較的大きなオゾン破壊現象が 10 月 5 日から 9 日まで続いていたこと、7 日には約 5 ppbv まで濃度が低下したことがわかる。オゾンゾンデ観測はオゾン濃度が最も低下していた 10 月 7 日に実施された。図 12 にオゾンゾンデによる濃度の鉛直プロファイルを示す。ゾンデによるオゾン濃度は地上付近で約 8 ppbv であり、800 m 高度まではほぼ等濃度となっている。それより上の 3000 m 高度付近まで濃度が上昇し、さらにその上では再び等濃度層が

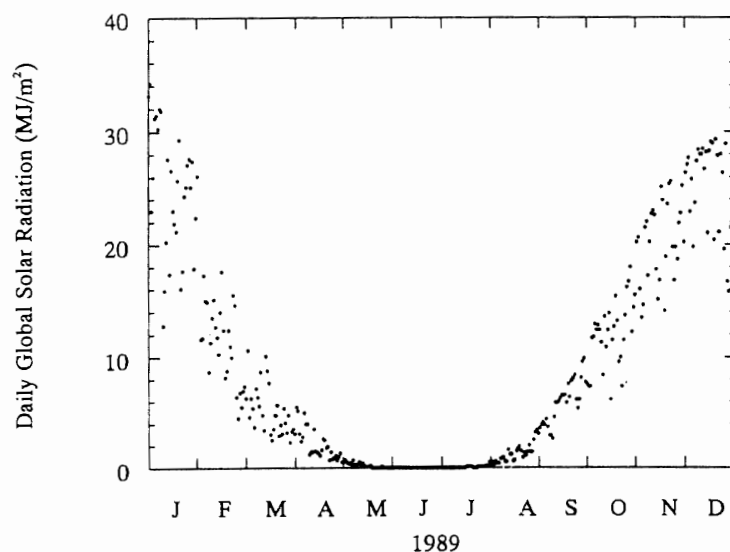


図 10 昭和基地における日射量の季節変化

Fig. 10. Seasonal variations of solar radiation at Syowa Station.

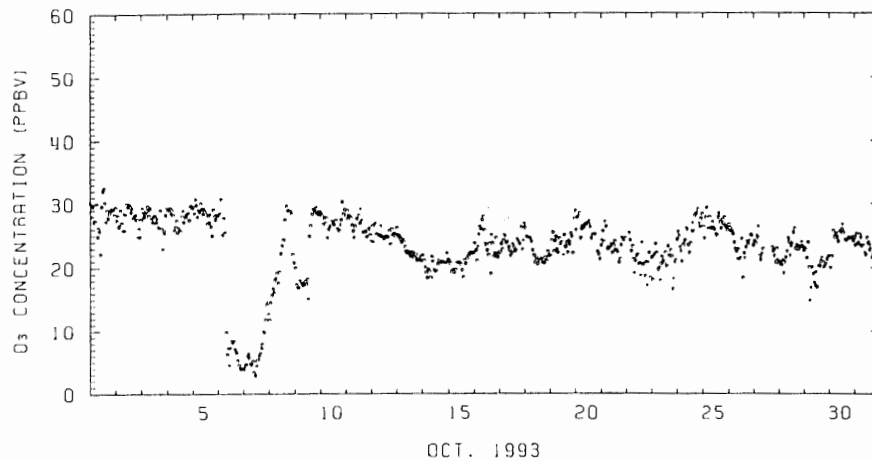


図 11 1993 年 10 月の昭和基地における地上オゾン濃度変化。丸印は 1 時間平均値を示す。
 Fig. 11. Variations of the surface O_3 concentration observed at Syowa Station in October 1993. Each dot represents hourly mean O_3 concentration.

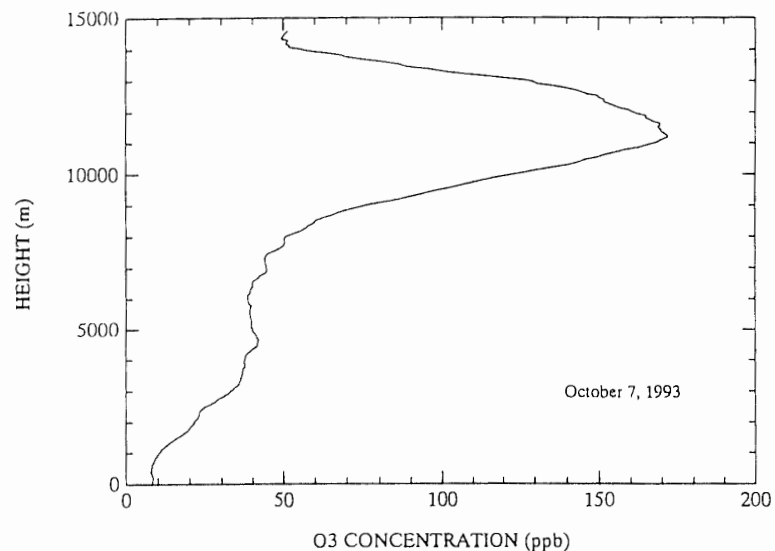


図 12 1993 年 10 月 7 日に昭和基地でオゾンゾンデによって観測されたオゾン濃度プロファイル
 Fig. 12. Vertical profile of O_3 concentration observed by the ECC sonde in October 7, 1993.

現われ、8000 m 以上では急激な濃度上昇が見られる。さらに、11000 m 以上の高度には典型的なオゾンホールが見られる。地上オゾンのこの時期のバックグラウンド値である約 30 ppbv を大気境界層から自由大気下層までの代表的なオゾン濃度と考え、濃度がこれより低い場合にはオゾン破壊が起こっていたとした場合、地上から約 3000 m までがオゾン破壊の及んだ高度ということになる。従って、このようなオゾン破壊現象が起こっている気塊のサイズは、水平スケールが数百 km、鉛直スケールが大体 3 km 程度ということになる。

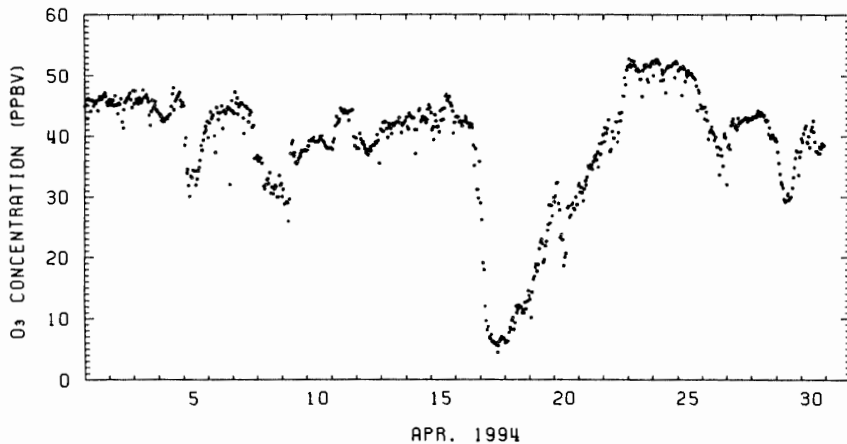


図 13 1994 年 4 月のスバルバル諸島ニーオルスン基地における地上オゾン濃度変化。丸印は 1 時間平均値を示す。

Fig. 13. Variations of the surface O_3 concentration observed at Ny-Ålesund, Svalbard in April 1994. Each dot represents hourly mean O_3 concentration.

我々が 1991 年 9 月から観測を開始した北極域のスバルバルのニーオルスン基地 (78°56' N, 11°56'E) でも 3 月下旬から 6 月中旬にかけて、同様の現象が起こることが見いだされた。図 13 に示すように、北極でも太陽光が地上に当たりはじめてから 3 カ月程度の間と同じようなオゾン破壊現象が現れている。このような現象が南北両極域で現れていることはたいへん興味深いことである。また、内陸の南極点ではこのようなオゾン破壊現象は見られないため、この現象には太陽光のみならず海洋起源物質が何らかの関わりをもっているのではないかと推定される。

4. 「しらせ」による地上オゾン濃度の緯度分布観測

地上オゾン濃度の広域分布を知るために、「しらせ」に連続観測装置を搭載し、1987 年 11 月の第 29 次南極地域観測の往路から観測を開始した。図 14 に第 29 次南極地域観測隊往路における「しらせ」の航路を示す。「しらせ」は 11 月 14 日に東京湾晴海埠頭を出航し、西部太平洋のフィリピン沖ついでインドネシア沖を通過し、ロンボク海峡からインド洋へぬけた。さらに、東部インド洋をほぼ真南に南下し、11 月 27 日オーストラリア西岸のフリーマントルに寄港した。同港を 12 月 3 日に出航し、図のような航路をたどり、12 月中旬に南緯 70 度 14 分、東経 23 度 49 分のブライド湾に到着した。「しらせ」はあすか観測拠点への物資輸送をおこない、昭和基地には 1 月はじめに到着した。約 1 カ月昭和基地に滞在した「しらせ」は、2 月はじめに帰港の途につき、東進、北上し、3 月 20 日頃オーストラリアのシドニーに寄港し、さらに同港を 3 月下旬に出港し、4 月上旬に東京に帰港した。「しらせ」は毎年同じ時期にほぼ同じ航路を通過して日本と南極昭和基地間を往復している。地上オゾン濃度観測は、観測隊員が乗船している日本から昭和基地間、および昭和基地からシドニー間で実施されている。

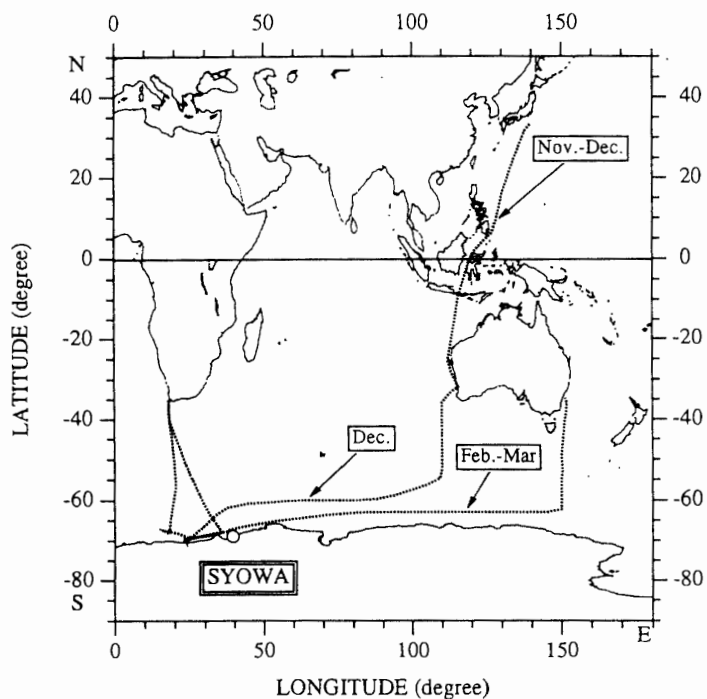


図 14 第 29 次南極地域観測隊往路における「しらせ」の航路

Fig. 14. Cruise track of the icebreaker SHIRASE from November 1987 to January 1988.

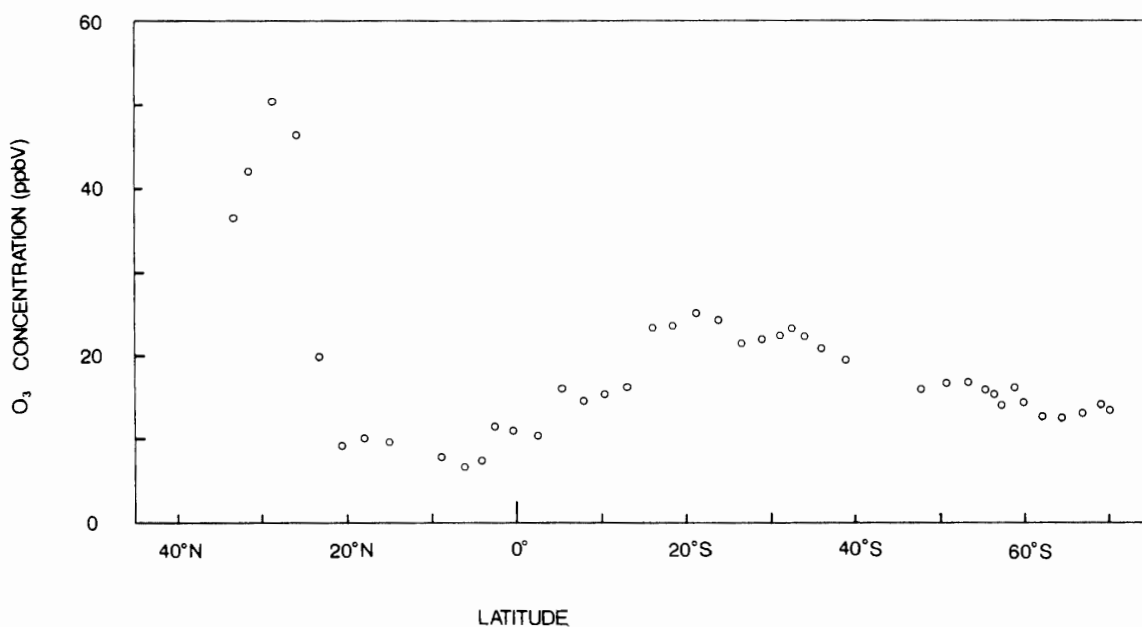


図 15 「しらせ」によって観測された地上オゾン濃度の緯度分布。観測は 1987 年 11 月 23 日から 12 月 10 日にかけて実施された。

Fig. 15. Meridional variations of the surface O₃ concentration observed by the icebreaker SHIRASE. Measurement was made between November 23 and December 10, 1987.

図 15 に 1987 年 11-12 月に得られた地上オゾン濃度の緯度分布を示す。地上オゾン濃度は、日本付近の 25-30°N では 40 ppbv を越すような最高濃度が見られる。そこから 10°N 付近にかけて濃度が急激に落ち込み、10 ppbv 以下の最低濃度が見られる。さらに南下すると赤道域に 20 ppbv を越す小さな濃度の極大が現れる。10°S 付近にも濃度のわずかな落ち込みが見られ、30°S 付近には 30 ppbv 程度の南半球における最高濃度が現われる。そこから極域に向かって濃度は次第に低下し、55°S の南極圏境界付近で 15 ppbv 程度となり南半球における最低値を記録した。地上オゾン濃度は南極域で再び上昇し、約 20 ppbv となっている。この値は、昭和基地で観測される 12 月下旬の値と一致している。このような地上オゾン濃度の緯度分布は、絶対値の違いは多少あるものの、毎年たいへんよく似ている。

15°N 以北の高濃度は、日本をはじめとするアジア各国の汚染大気によって対流圏で生成されたオゾンや対流圏界面付近の極ジェット気流に伴う進入機構 (WARNECK, 1988) によってもたらされたものと推定される。ちなみに、同じく「しらせ」船上で観測が行われている大気中の CO₂ 濃度の緯度分布にも 15°N 以北はアジア大陸起源の気団の影響と推定される高濃度

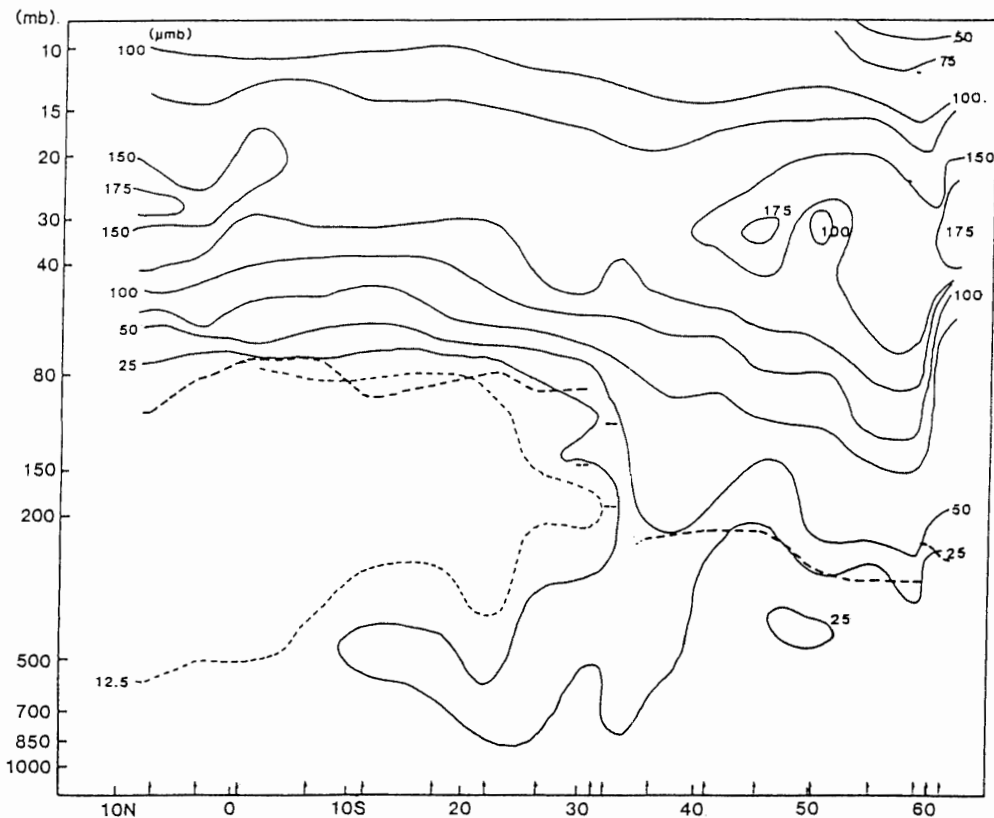


図 16 「しらせ」船上からオゾンゾンデによって観測されたオゾン分圧の高度-緯度断面。観測は 1987 年 11 月 23 日から 12 月 10 日にかけて実施された。

Fig. 16. Vertical and meridional distribution of O₃ observed by the icebreaker SHIRASE using the ECC sonde. Measurement was made between November 23 and December 10, 1987.

が観測され、地上オゾン濃度とよく似た傾向を示している。

図 16 に「しらせ」から飛揚されたオゾンゾンデによるオゾン分圧の高度—緯度断面を示す。オゾンゾンデは 7°N から 61°S までの航海中に 18 個飛揚され、平均すると緯度 4 度ごとにオゾンの鉛直分布観測が実施された。観測がおこなわれたのは 11 月下旬から 12 月上旬にかけてであり、オゾン分圧のある瞬間の高度—緯度断面を見ているわけではない。このことは図 15 の地上オゾン濃度の緯度分布と同じである。このオゾンの高度—緯度断面を見ると、成層圏のオゾン分圧が対流圏に比べて高く、30-40 mb 付近に分圧の最高値が存在し、その上下でオゾン分圧が高さとともに低下していることがわかる。さらに、南半球中緯度を除いては対流圏界面を境にして対流圏内でオゾン分圧がほぼ一定の低い値になっていることも明かである。この図で最も特徴的な点は、南半球中緯度における成層圏オゾンの対流圏への流入現象である。30-35°S に圏界面ギャップが見られ、ここから対流圏の 10-40°S にかけて成層圏起源のオゾンが対流圏に流入している様子がはっきり表れている。この図に現れた成層圏に起源を持つオゾンの対流圏への流入が、図 15 に示された 30°S 付近の南半球における最高濃度の出現に直接関係していることは明らかである。すなわち、オゾン分布から見て、30°S 付近の地上の大気が成層圏起源の空気を含んでいることを示唆している。この事実はオゾンがトレーサーとしてたいへん有効な気体であることを示している。

謝 辞

昭和基地や「しらせ」に設置した地上オゾン連続観測装置の維持管理等に努力されました村山昌平隊員、清水明隊員、林政彦隊員、岩井邦中隊員、永尾一平隊員、および「しらせ」船上におけるオゾンゾンデ観測を実施された松原廣司隊員、土井元久隊員、上窪哲郎隊員、岡田憲治隊員に感謝いたします。

文 献

- 青木周司 (1993): 昭和基地における対流圏オゾン濃度変化。極地, **57**, 1-4.
- AOKI, S., NAKAZAWA, T., MURAYAMA, S., FUKABORI, M., YAMANOUCHI, T., MURAYAMA, H., SHIOBARA, M., KAWAGUCHI, S. and TANAKA, M. (1992a): Atmospheric carbon dioxide measurements at Syowa Station, Antarctica, 1984-1988. Proc. NIPR Symp. Polar Meteorol. Glaciol., **5**, 66-75.
- AOKI, S., NAKAZAWA, T., MURAYAMA, S. and KAWAGUCHI, S. (1992b): Measurements of atmospheric methane at the Japanese Antarctic Station, Syowa. Tellus, **44B**, 273-281.
- BOJKOV, R.D. (1988): Ozone changes at the surface and in the free troposphere. Tropospheric Ozone, ed. by I.S.A. ISAKSEN. Dordrecht, D. Reidel, 83-96.
- CRUTZEN, P.J. (1974): Photochemical reactions initiated by and influencing ozone in the unpolluted tropospheric air. Tellus, **26**, 47-57.
- FABIAN, P. and PRUCHNIEWICZ, P.G. (1977): Meridional distribution of ozone in the troposphere and its seasonal variations. J. Geophys. Res., **82**, 2063-2073.
- FISHMAN, J. and CRUTZEN, P.J. (1977): A numerical study of tropospheric photochemistry using a one-dimensional model. J. Geophys. Res., **82**, 5897-5906.
- FISHMAN, J. and CRUTZEN, P.J. (1978): The origin of ozone in the troposphere. Nature, **274**, 855-858.

- FISHMAN, J., SOLOMON, S. and CRUTZEN, P.J. (1979a): Observational and theoretical evidence in support of a significant *in-situ* photochemical source of tropospheric ozone. *Tellus*, **31**, 432-446.
- FISHMAN, J., RAMANATHAN, V., CRUTZEN, P.J. and LIU, S.C. (1979b): Tropospheric ozone and climate. *Nature*, **282**, 818-820.
- GIDEL, L.T. and SHAPIRO, M. (1980): General circulation model estimates of the net vertical flux of ozone in the lower stratosphere and the implications for the tropospheric ozone budget. *J. Geophys. Res.*, **85**, 4049-4058.
- JUNGE, C.E. (1962): Global ozone budget and exchange between stratosphere and troposphere. *Tellus*, **14**, 363-377.
- LEVY, H. (1971): Normal atmosphere: Large radical and formaldehyde concentrations predicted. *Science*, **173**, 141-143.
- LOGAN, J. (1985): Tropospheric ozone: Seasonal behavior, trends and anthropogenic influence. *J. Geophys. Res.*, **90**, 10463-10482.
- NEWELL, R.E. (1963): Transfer through the tropopause and within the stratosphere. *Q. J. R. Meteorol. Soc.*, **89**, 372-409.
- OLTMANS, S.J. (1981): Surface ozone measurements in clean air. *J. Geophys. Res.*, **86**, 1174-1180.
- OLTMANS, S.J. and KOMHYR, W.D. (1986): Surface ozone distributions and variations from 1973-1984 measurements at the NOAA Geophysical Monitoring for Climatic Change Baseline Observatories. *J. Geophys. Res.*, **91**, 5229-5236.
- OLTMANS, S.J. and LEVY II, H. (1994): Surface ozone measurements from a global network. *Atmos. Environ.*, **28**, 9-24.
- SCHNELL, R.C., LIU, S.C., OLTMANS, S.J., STONE, R.S., HOFMANN, D.J., DUTTON, E.G., DESHLER, T., STURGES, W.T., HARDER, J.W., SEWELL, S.D., TRAINER, M. and HARRIS, J.M. (1991): Decrease of summer tropospheric ozone concentrations in Antarctica. *Nature*, **351**, 726-729.
- SINGH, H.B., LUDWIG, F.L. and JHONSON, W.B. (1978): Tropospheric ozone: concentrations and variabilities in clean remote atmosphere. *Atmos. Environ.*, **12**, 2185-2196.
- SKARBY, L. and SELLDEN, G. (1984): The effects of ozone on crops and forests. *Ambio*, **13**, 68-72.
- VOLTZ, A. and KLEY, D. (1988): Ozone measurements made in the 19th century: an evaluation of the Montsouris series. *Nature*, **332**, 240-242.
- WARNECK, P. (1988): *Chemistry of the Natural Atmosphere*. Academic Press, 462 p.

(1994年11月11日受付; 1997年1月29日改訂稿受理)