

# 高層気象台における地上オゾン濃度観測(1988～2016年)

阿保敏広\*・駒崎由紀夫\*・高野松美\*\*・茂林良道\*\*\*

## Surface Ozone Observation at Aerological Observatory from 1988 to 2016

Toshihiro ABO, Yukio KOMAZAKI, Matsumi TAKANO and Ryoudou SHIGEBAYASHI

### 要旨

高層気象台における地上オゾン濃度観測は2016年12月に観測を終了した。1988年8月以降は、点検校正期間を除き、ほぼ欠測のないデータが取られており、世界気象機関(WMO)全球大気監視(GAW)プログラムの校正基準に合致するよう補正を施したデータ(上野・馬場:2006)が蓄積されている。本報告では、高層気象台における地上オゾン濃度観測の歴史を振り返るとともに、1988年から2016年までの約26年間の観測データを統計的に解析した結果を示す。即ち、つくばにおける地上オゾン濃度は、1997年頃までの減少傾向から、2003年頃以降は上昇傾向に転じるという経年変化を示すこと、春(4-5月)に極大、初冬(11-12月)に極小となるという季節変化を示すこと、各季節とも昼過ぎに極大、明け方に極小となるという日変化を示すことがわかった。更に、オゾンゾンデの地上観測値と比較した結果、ECC型への変更以降は、オゾンゾンデの地上観測値が地上オゾン濃度計の観測値と良く整合していることがわかった。

### 1. はじめに

高層気象台における地上オゾン観測は、大気バックグラウンド汚染観測(BG観測)における地上オゾン観測(観測業務規程では地球環境・海洋部の所掌)と異なり、観測第一課の分掌する下層気象の調査を出発点として実施し、種々の調査研究に用いられ、これまでに下層オゾンの鉛直分布や日変化、季節変化等を明らかにし、その成果は高層気象台彙報等に報告されている。その一方で大気汚染・地球環境の長期的な変動の監視に役立てるべく観測を継続してきた一面もあり、観測に使用したオゾン濃度計は、毎年保守点検を実施することに加え、環境気象管理官による校正を受けるなど、観測精度の維持とトレーサビリティの確保に努めてきた。

定常的に観測を開始した1988年8月以降の観測データは、世界気象機関(WMO)の全球大気監視プログラム(GAW)の下に設立された温室効果ガス世界資料センター(WDCGG)に報告しており、また、2016年にはWDCGGから反応性ガス世界資料センター(WDCRG)へデータ管理が移管されたことに伴い、新たにメタデータの追加やフォーマット等の変更を行って、WDCRGへ再報告した。

2010年代には、高層気象台のホームページ上で年別の日平均値グラフを掲載し観測結果を公開してきた。

高層気象台における地上オゾン濃度観測は、生活圏すなわち汚染された地域における観測という点が、気象庁が国内3か所(綾里(岩手県)、南鳥島(東京都)、与那国島(沖縄県))で行っているBG観測と大きく異なる。

地上オゾン濃度は、成層圏オゾンや風上からの流入と地表面への沈着に加え、汚染物質である窒素酸化物との光化学反応による生成の結果として観測される。その消長は大気汚染物質と紫外線量が密接に係わっており、大気汚染の原因の一つである光化学オキシダントの大部分がオゾンであることから、環境省の大気汚染物質広域監視システム(愛称:そらまめ君、<http://soramame.taiki.go.jp/>)の測定要素のひとつとして地上オゾン濃度が測定されている。その測定局は全国で1500か所以上あり、速報値(1時間値)は、ほぼリアルタイムで公開されている。

このような背景のもと、地上オゾン観測のあり方について見直しが行われ、高層気象台が地上オゾン観測継続の主目的としている“大気中でのオゾンの流れの確認や地球環境の長期的な監視”については、前述のBG観測が担っており、“大気汚染の監視”については、環境省の観測網による情報公開の現状を踏まえて、高層気象台における地上オゾン観測は、2016(平成28)年末に観測を終えるに至った。

\*高層気象台 観測第一課

\*\*高層気象台 観測第二課

\*\*\*父島気象観測所

## 2. 地上オゾン観測の変遷

高層気象台の地上オゾン濃度の観測の変遷について、本編への導入として簡単にまとめておく。

### 2.1 地上オゾン観測の黎明期

高層気象台観測第一課における地上オゾン観測の始まりについて明確な資料は残っていないが、観測第一課の係留気球と地上オゾン観測、観測第二課のオゾンゾンデによるオゾンの鉛直分布観測、観測第三課の全量オゾン観測によって、オゾンの包括的な振舞を解析することが当初の目的であったと推察される。

1975年4月、観測第三課の研究官1名が観測第一課に併任となり、その研究観測対象のひとつとして地上オゾンが取り入れられ、係留気球による下層オゾン観測と地上オゾン観測が密接に関連したものと実施された。具体的には、関原ほか(1977)と鈴木ほか(1978)は、1976年と1977年に、係留気球にオゾンゾンデの感部を搭載して下層大気のオゾン濃度の鉛直分布を頻繁に観測したほか、オゾンゾンデを改造した測定器を地上や鉄塔上において連続観測するなど、オゾンの日変化・季節変化・鉛直分布・天気や風向との対応などについての考察と、大気境界層におけるオゾンが地表付近で破壊されていることを示す結果を報告している。

オゾンゾンデの感部を用いた連続観測は、1977年5月から1979年4月までの2年間継続され(鈴木：1979)、同時に気象研究所と観測第一課の共同研究「低層用オゾンセンサーの試作及び試験」も進められた。オゾンゾンデは、長期連続観測を想定した設計となっていないため、空気を送り込むポンプの磨耗や暗電流を小さくする対策などの改良を試みながら観測が続けられた。

オゾンゾンデがオゾン量を測る仕組みは、KI法と呼ばれ、ヨウ化カリウムの溶液中にポンプを用いて外気を送り込み、空気中に含まれるオゾンがヨウ化カリウムと化学反応することで発生する電流値からオゾン濃度を測定するものである。当時は、ヨウ化カリウム溶液に代えて臭化カリウム溶液を使用した調査も実施された(気象研究所高層物理研究部：1976)。

### 2.2 紫外線吸収方式のオゾン濃度計による連続観測

約6年間の観測中断の後、1984年になって南極昭和基地で使用した紫外線吸収方式のオゾン濃度計(DASIBI社製1003-AH)を国立極地研究所から借用して観測を開始(再開)した。当初は故障や調整による欠測が多発したが、連続してデータが取れるようになった1986年の1年分のデータは年表および月表として整理され報告されている

(高層気象台観測第一課：1987)。

紫外線吸収方式は、水銀ランプの紫外光を大気試料に当てると、試料中のオゾン量に応じて紫外線の吸収量が直線的に変化する関係を利用して、大気とオゾンを含まない空気(以下、ゼロガスという)との吸収量の違いを比較することでオゾン濃度を測定する方法である。

借用器の返却後も観測を続けるため1987年度に予算要求を行い、紫外線吸収方式のオゾン濃度計(荏原実業製EG-2001F)を購入、データ取り込み等の準備を整えて1988年8月から定常的な観測を開始し、その後、何度かの濃度計更新と観測環境が変わるものの2016年12月末まで観測が継続された。

これまでに得られた知見の多くは、高層気象台彙報に報告されている。まず、荏原製オゾン濃度計を購入し観測を開始した翌1989年には、伊藤ほか(1989)によって、濃度計の特性調査と、気象研究所の鉄塔のエレベータや測風塔を利用して接地層をターゲットとした鉛直分布の調査が行われ、つくばのオゾン濃度は、日中は高度に関係なく時間とともに増減するが、気温逆転層が形成される夜間になると、少なくとも高度200mまでは、下に低く上に高いこと。日没後、濃度は地表から上方に急激に減少することを示した。

成田ほか(1990)は、1986年のデータを用いて、日変化や季節変化を調査し、オゾン濃度には日射量と地上風が関与している等の結果を示した。さらに小城・遠藤(1991)は、オゾン濃度が高い日の気象要素との関係を調査して、東京湾周辺の汚染大気の移流による影響が大きいことを示唆した。遠藤ほか(1993)は、係留気球にオゾンゾンデ感部を搭載した観測によって、高度300m付近に強風層がある場合、放射冷却に伴う接地逆転層を形成する場合、及び日中混合層内で最高オゾン濃度が140ppbとなった汚染大気の移流場の3つの事例を解析した。河原ほか(1996)は、移流してきた上空に存在する汚染大気との熱対流によって地上オゾンが高濃度化しているのではないかと結論付けている。森(1999)は、10年間分の地上オゾン濃度データから日・年・月の変動を解析し、その特徴をまとめた。

2002年3月、気象庁は地上オゾン較正基準を、JIS(B7957)で定められたヨウ化カリウム法を用いた絶対検定から、GAWの基準による比較検定に変更した(観測部環境気象課：2004)。この基準変更を受けて上野・馬場(2006)は、2002年3月以前の観測データに補正を行い、データの継続性を確保した。現在、WDCGG及びWDCRGで公開されている2002年3月以前のデータには、この補正が加えられている。また、それまでの観測の変遷についても整理している。



図1 地上オゾンの観測場所の変遷

### 2.3 オゾン濃度計と観測環境の変遷

地上オゾンの観測場所の変遷については図1に、地上オゾン濃度計の変遷については、観測場所等の情報を加えて整理して表1に示す。

1988年8月、紫外線吸収方式のオゾン濃度計(荏原実業製, EG-2001F)による観測を開始。オゾン濃度計は庁舎2階にある観測第一課の観測室に設置し、そこから屋外にチューブを出して大気取入口(地上高4.5m)とした(図1中Aの場所, 表1中※1)。

1993年4月、観測場所を庁舎から南西に180m離れた係留気球観測室に移動した。同観測室の西側の壁に穴を開け大気取入口とした(地上高2m)(図1中Bの場所, 表1中※2)。同年以降は、年に一度、オゾン濃度計を本庁に送り較正することにより観測精度を維持した。

2006年3月末にオゾン濃度計を更新(以下, 新型という)した(表1中※3)。新型(荏原 EG-2001FTP)は、測定値を気温と気圧から標準状態(20°C, 1気圧)での値に補正する機能が搭載されているもので、それまで17年余り使用してきたオゾン濃度計(荏原 EG-2001F: 以下, 旧型という)には補正機能がなかったことから、新型と旧型の比較観測を約2年間実施し、旧型への補正方法が検討され補正式が提案された(工藤・馬場: 2008)。

2009年3月末には、大気環境観測所(綾里)で使用された地上オゾン濃度観測装置一式を譲り受けることができた(表1中※4)。これによって観測が冗長化され、オゾン濃度計1台が点検・修理・本庁較正などで使えない状況となっても観測の継続が可能となった。新型と同型のオゾン濃度計の他、専用の大気取り込み用ポンプ、電子除湿器、大気取り込み口、オゾン発生器などが付属していた。

電子除湿器は、大気試料から水蒸気を取り除き観測精度を向上させるもので、高層気象台では初めての使用となった。従来の観測環境(地上高2m)と、新たな大気取入口(地上高5m)に電子除湿器を用いた環境との比較検証を2年程度行った後、2011年5月から、新環境での観測データを正規資料としている(図1中Cの場所)。その後、電子除湿器の故障が判明したことから、2013年6月以降は、除湿器を取り外して運用している(表1中※5)。

以上のように、オゾン濃度計は、点検や修理を行い、定期的な本庁較正によってトレーサビリティを確保しながら観測を続けてきた。2014年8月に1台、2016年4月に別の1台が故障したが、既に製造中止から5年以上が経過しており、保守部品が入手困難な状況のなか業者の努力によってなんとか稼働させてきたが、更新計画が進まないまま、2016年12月末、観測を終了するに至った。

### 3. 大気環境観測所に準じた観測

2009年3月に大気環境観測所のシステム一式を貰い受け、観測を終了する2016年12月末まで同じ方法で観測を継続していることから、この間の観測設備と観測原理について以下に紹介する。2009年以前の観測方法については、上野・馬場(2006)を参照願いたい。

#### 3.1 地上オゾン観測設備と観測原理

観測設備は、図1左上の係留気球観測室に設置した。大気試料は地上高5mの高さの専用の大気取入口(写真1左)から取り入れ、接触してもオゾンが破壊されにくいテフロンチューブを用いて室内の地上オゾン濃度観測装置(写真1右)に導入される。

観測装置の系統図を図2に示す。吸気ポンプによって流量10L/minで大気取入口から取り込まれた大気試料の一部は、オゾン濃度計の吸気ポンプによって流量1.5L/minでオゾン濃度計に導入される。この時、大気試料は電子除湿器で除湿され、テフロン製フィルター(直径47mm, 1μm孔)で除塵される。マニホールドにより同時に複数のオゾン濃度計を接続することが可能となっている。

オゾン濃度計は、紫外線吸収式オゾン濃度計(荏原実業製, EG-2001FTP)で、大気試料とゼロガスを交互にセル内に導入し、紫外線を照射後の光量の比(紫外線の吸収率)からオゾン濃度を求める。具体的には、三方電磁弁が一定時間間隔(7.5秒)ごとに流路を切り替えることにより、大気試料とゼロガスを交互に測定セルに送る。測定セルでは、低圧水銀ランプで発生させた紫外光が照射され、大気試料とゼロガスそれぞれの紫外線減衰量を受光センサで測定する。オゾン濃度は、大気試料とゼロガスが測定

表1 高層気象台の地上ゾン濃度計の変更

点 : WDCGG, WDORGへ報告しているデータ  
修 : 業者点検と本庁校正の期間  
濃度計が稼動(測定)している期間

※2 観測場所の変更(図1A→B)

測定場所 →	EG-2001F	806349
--------	----------	--------

1988(S63)	1989(H1)	1990(H2)	1991(H3)	1992(H4)	1993(H5)
1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12	1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12	1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12	1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12	1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12	1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12
本庁舎2F(地上高4.9m) 図1 Aの場所					
新規購入/観測準備					
8/4~9/5					

※1 観測データ報告開始

点検校正を受けるようになる

測定場所 →	EG-2001F	806349
--------	----------	--------

1994(H6)	1995(H7)	1996(H8)	1997(H9)	1998(H10)	1999(H11)
1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12	1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12	1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12	1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12	1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12	1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12
保留気球観測棟1F西側(地上高2m) 図1 Bの場所					
8/18~9/11					

測定場所 →	EG-2001F	806349
--------	----------	--------

2000(H12)	2001(H13)	2002(H14)	2003(H15)	2004(H16)	2005(H17)
1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12	1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12	1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12	1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12	1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12	1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12
保留気球観測棟1F西側(地上高2m) 図1 Bの場所					
9/5~10/12					

観測場所の変更(図1B→C)

測定場所 →	EG-2001F	806349
--------	----------	--------

2006(H18)	2007(H19)	2008(H20)	2009(H21)	2010(H22)	2011(H23)
1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12	1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12	1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12	1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12	1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12	1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12
保留気球観測棟1F西側(地上高2m) 図1 Bの場所					
新(EG-2001FTP)と旧(EG-2001F)との比較観測					
2/5~3/27					

※3 4/13~濃度計の更新

※4 大気環境観測所から移設

新環境(図1 C)にて比較観測

測定場所 →	EG-2001F	806349
--------	----------	--------

2012(H24)	2013(H25)	2014(H26)	2015(H27)	2016(H28)	2017(H29)
1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12	1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12	1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12	1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12	1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12	1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12
保留気球観測棟屋上(地上高5m) 図1 Cの場所 : 電子除湿器あり					
保留気球観測棟屋上(地上高5m) 図1 Cの場所 : 電子除湿器なし					
2/3					

※5 観測場所は同じだが、除湿器を外す

大気環境観測所から借用、10/29

修理屋後は庁舎2階(図1 A)で参考観測、未校正

この間、動作不良により修理対応など

2016.11/18~3台を同じ2ホールド(同一取入口)に接続し比較 2017.1/6 13:30 停止



写真1 大気取入口と地上オゾン濃度観測装置

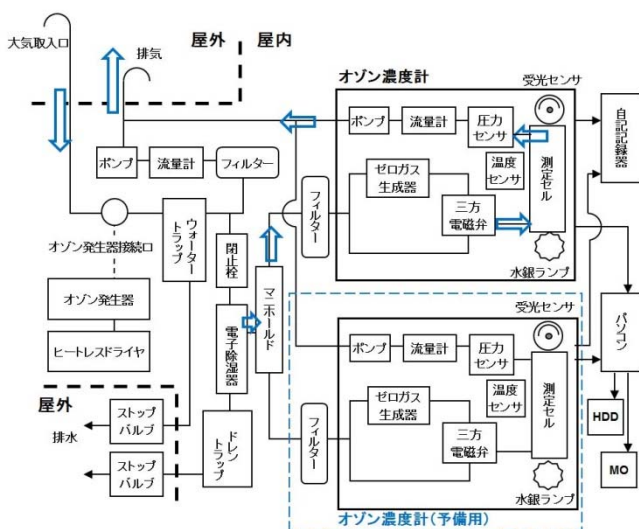


図2 地上オゾン濃度観測装置の系統図

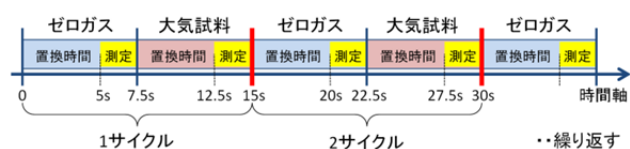


図3 地上オゾン測定シーケンス

セルをそれぞれ通過したときの光量を比較し、これを電気信号に変換して求める。オゾンは253.7nm付近の波長を中心とした吸収帯があり、この波長の低圧水銀ランプの輝線スペクトルを利用している。オゾン濃度計の濃度値は、本庁が維持する濃度基準との定期的な比較により確定される。

図3に大気試料とゼロガスとを交互に測定するシーケンスを示す。ゼロガスを測定セルへ導入し、セル内が安定するまで5秒間の置換時間を設けたあと2.5秒間でゼロガスの測定を行う。次に、三方電磁弁で流路を切り替えて大気試料を測定セルへ導入し、5秒間の置換時間を設け、2.5秒間で大気試料を測定する。この15秒間を1サイクルと

して、繰り返し測定する。オゾン濃度計は、この15秒間の値を2回平均(移動平均)して、15秒ごとに出力している。この観測値の1時間分を平均したものが1時間平均値となる。なお、地上オゾン濃度計の表示値は、内部処理により、20°C1気圧での濃度に補正されている。

### 3. 2 地上オゾン観測のデータ管理

観測結果は、月に一度の頻度で以下の手順により整理し、報告した。

- ・ オゾン濃度計で観測した15秒毎の濃度データをデータ収録用パソコンで取り込み保存する。
- ・ データ収録用パソコンからオゾン濃度データを吸い上げ、変換プログラムを用いて品質管理及び平均値ファイルの作成を行う。
- ・ 作成する平均値ファイルは、1時間平均値、日平均値、月平均値の3種類で、同ファイルをWDCGG事務局(気象庁)へ月単位で報告する。
- ・ WDCGG事務局において、メタデータ他を付加し、フォーマットを整えて、WDCGGのHPで公開される。(2015年11月末までのデータが公開されている。)([https://ds.data.jma.go.jp/gmd/wdcgg/jp/wdcgg\\_j.html](https://ds.data.jma.go.jp/gmd/wdcgg/jp/wdcgg_j.html))
- ・ 2016年からは、データの管理がWDCGGからWDCRGへ移管されたことに伴い、環境気象管理官の指導・協力を得てWDCGGへの報告データをWDCRG用のフォーマットに再変換し、新たなメタデータを追記したデータファイルを作成。2017年3月に1988年8月～2016年12月までの観測データをWDCRGに報告し、同センターのHPにおいて公開されている。(<https://www.gaw-wdcr.org/default.aspx>)

### 3. 3 機器のメンテナンス等

- ・ 観測状況のチェック、濃度計の光量チェック、データ収録用パソコンの時計合わせなど(週2回)
- ・ 地震、停電発生時の点検(その都度)
- ・ 除塵フィルター交換(月2回)
- ・ オゾン濃度計本体の業者保守点検、およびその前後に本庁に送って較正を受ける(年1回×2台)
- ・ 地上オゾン濃度観測装置の点検、電子除湿器、電源、ポンプ、配管系の点検、定期部品交換、配管の洗浄等を業者が来台して実施(年1回、業者2日間作業)

### 4. 観測データのまとめ

観測地点における地上オゾン濃度は、複雑なメカニズムの結果として決まる。①外から入ってくるオゾン、②その場で壊れるオゾン、③その場で作られるオゾン、の3

つに分けると、①は上空あるいは遠方から移流してくるオゾンで、3次元的な解釈が必要であり、成層圏由来や越境汚染を考える必要がある。②は地表面への沈着や化学反応等によって破壊されるオゾンで、その地域における気候や地表面の状態に左右される。③は大気化学反応で生成されるオゾンで、太陽からの紫外線量、気温、水蒸気、窒素酸化物(NOx)や揮発性有機化合物(VOC: volatile organic compounds)の濃度がその生成量に関与する。大気化学反応は観測場所で生成あるいは分解されるもののほか、風上や上空で生成されたものが移流してくるものがあり、それは①に含まれることとなる。これら3つのバランスの結果が、その地点の観測結果として現れているが、この3つの状態を分離して検討することは、1地点の観測データのみでは出来ない。本稿においては、観測開始から28年分のデータを用いて、その年変動、季節変化や日変化についての特徴を整理する。

#### 4. 1 データセットの作成

WDCGGに報告していたデータには、1時間平均値、日平均値、月平均値があるが、1988年～2006年までとそれ以降で日平均値、月平均値の計算方法が異なっていた。

1988年8月21日から2006年10月31日の期間は、毎

時データ(整数位)をもとに、日平均値は毎時データ24個で算出(整数位)、月平均値は日平均データから算出(整数位)している。一方、2006年11月1日以降は、毎時データ(1/10位)から直接的に日平均値と月平均値のそれぞれを算出(1/10位)している。両者の違いは整数位にする際の端数が加算あるいは減算される程度の差であるが、本調査では、毎時データ(1時間値)から日平均値と月平均値をそれぞれ個別に算出することとし、使用可能な毎時データが80%未満の場合(20%以上の欠測を含む場合)には、日平均値または月平均値を求めないこととした。こうして、1988年8月21日0時～2016年12月31日23時までの1時間値、日平均値、月平均値のデータセットを作成した。

ただし、ここで用いる1時間値は、WDCGG または WDCRG に報告し公開されている1時間値と同じものであるが、この1時間値は、正時から後1時間分を平均したものとなっている。一方、気象庁のバックグラウンド観測所における1時間値は、前1時間平均値としており、両者を比較する場合には、後1時間か前1時間かの時刻ずれに注意が必要である。また、WDCRGに報告・公開されているデータは1時間値のみであることから、日平均値や月平均値はユーザーが処理する必要がある。

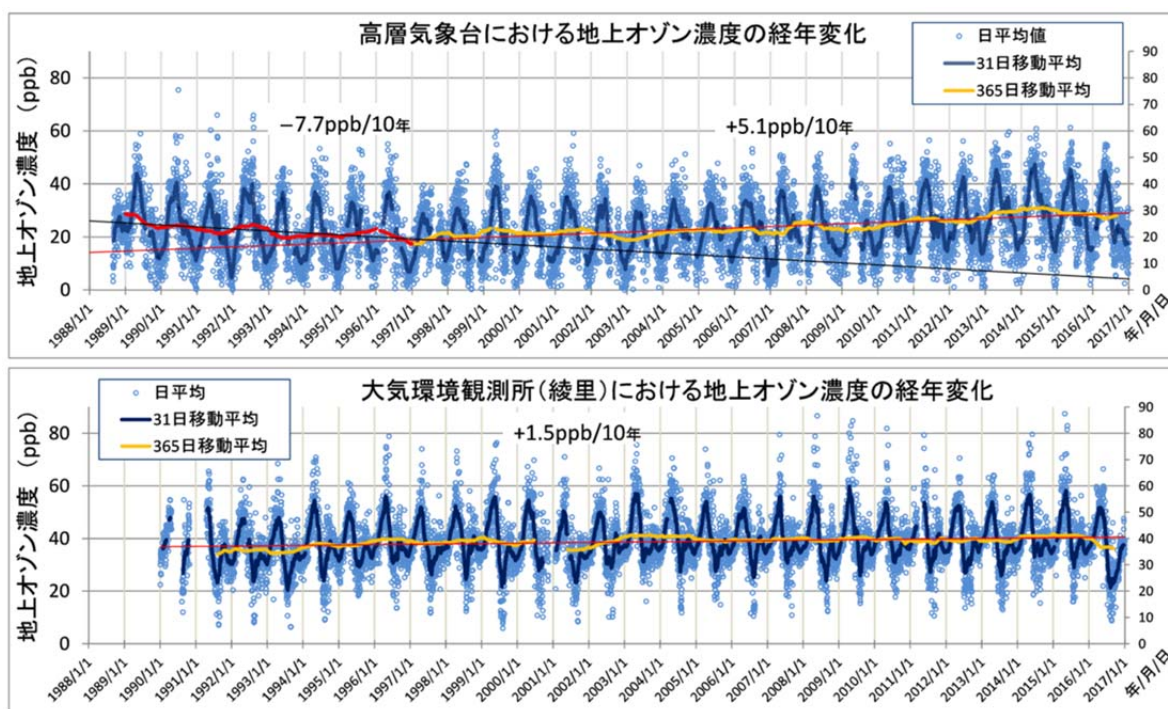


図4 地上オゾン濃度の日別値と移動平均によるトレンド解析、高層気象台(上)と大気環境観測所(下)。

高層気象台では、1988年から1997年で求めた一次回帰直線は-7.7ppb/10年と下降傾向、1998年から2017年で求めた一次回帰直線では+5.1ppb/10年、大気観測所では+1.5ppb/10年の傾向がみられた。

## 4.2 トレンド解析

はじめにオゾン濃度の経年変化を示す。図4は日平均値を時系列でプロットしたものに、最初のデータをスタートとして、31日間の移動平均と、365日間の移動平均をプロットしてトレンドを確認したものである。

BG観測所のうち、高層気象台にもっとも近い大気環境観測所(以下、綾里という)の観測データを比較対象とするため、「大気・海洋環境観測年報」のホームページ(<http://www.data.jma.go.jp/gmd/env/data/report/data/>)から1990年1月から2016年12月末までのデータをダウンロードして同様に整理した。

高層気象台の観測では、1997年頃まで-7.7ppb/10年の下降傾向を示し、その後近年に向かっては5.1ppb/10年の上昇トレンドとなっている。これは、成田ほか(1990)や森(1999)が示した地上オゾン濃度の減少傾向から、その後上昇傾向に変化している結果が得られた。一方、綾里の観測では、僅かながら上昇トレンド(1.5ppb/10年)となっているものの、近年は横這い状態で増加傾向は明瞭ではない。

環境省が全国に設置した大気汚染測定局で測定した結果においても、光化学オキシダント(Ox)の経年変化は増加傾向となっているが、その原因物質といわれる窒素酸化物(NOx)と非メタン炭化水素(NMHC)の濃度は経年的に減少していることが示されており、このことから日本上空の対流圏オゾン濃度の増加は、東アジア地域からの越境汚染が大きな要因のひとつと考えられている(国立環境研究所：2009)。

## 4.3 日変化について

高層気象台と綾里における日変化を、春(3～5月)、夏(6～8月)、秋(9～11月)、冬(12～2月)として季節別時刻別に平均を求め図5、図6に示す。

高層気象台の日変化は、日の出時刻付近から徐々に上昇し、正午過ぎにピークとなって、その後減少、夜明け直前が一番低い濃度となっている。この日変化は気温と日射量の日変化に類似している。日射によって気温が上昇し、対流による上空との混合が進むことで昼間の濃度が上昇し、大気が安定する夜間には接地逆転層によって閉じ込められたオゾンが沈着等によって壊されて濃度が下がると推定される。季節的には春が一番多く、冬が一番少ない。

一方、綾里の場合は、高層気象台のような大きな日変化が見られない。この違いは綾里の標高が高くかつ清浄な環境のためと考えられている。春が明らかに高い値を示しているが、その最大値は高層気象台と同程度となっている。

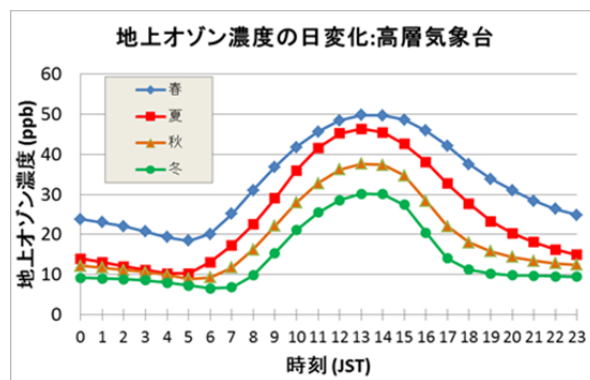


図5 地上オゾン濃度の日変化(高層気象台)

1988年8月～2016年12月までの高層気象台で観測した地上オゾン濃度値を、春(3～5月)、夏(6～8月)、秋(9～11月)、冬(12～2月)として時刻別の平均を求めた。正時の後1時間の平均を示す。

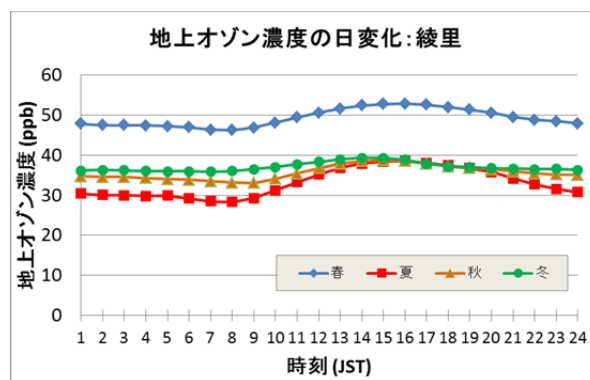


図6 地上オゾン濃度の日変化(綾里)

1990年2月～2016年12月までの綾里で観測した地上オゾン濃度値を、図5と同様の春夏秋冬に区分して時刻別の平均を求めた。正時の前1時間の平均を示す。

## 4.4 季節変化について

季節変化を調査するために、期間中のオゾン濃度を月別時刻別に平均し、その月平均値と時刻別平均値の最大値と最小値の幅を示したものを図7、8に示す。図5、6で示したように明け方最低値に正午過ぎに最大値を示す日変化からも明らかのように高層気象台は時刻による変動幅が大きく、綾里はその変動幅が小さい。季節変化としては、春と秋にオゾン濃度が高く、冬と夏に低い二つ山の形となっている。

気象庁(2011)によると、春にオゾン濃度が高くなる理由として、成層圏オゾンの流入の影響が大きいと考えられている。そこで、本調査期間に高層気象台で実施したオゾンゾンデ観測によるオゾン濃度を高度別月別に平均して求めた下層の鉛直分布図を図9に示す。春に上空から

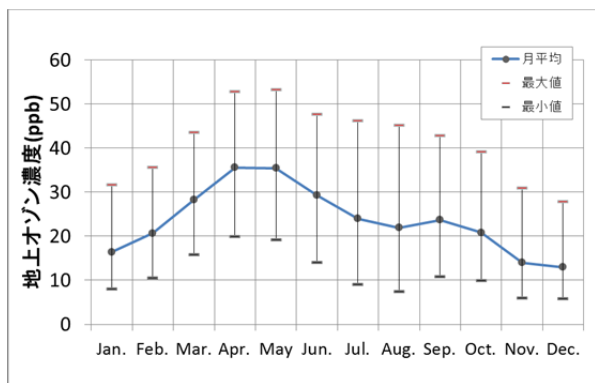


図7 地上オゾン濃度の月別変化(高層気象台)

1988年8月～2016年12月までの観測値の月平均値(●)と、時間別平均値の最小値と最大値の幅を示す。

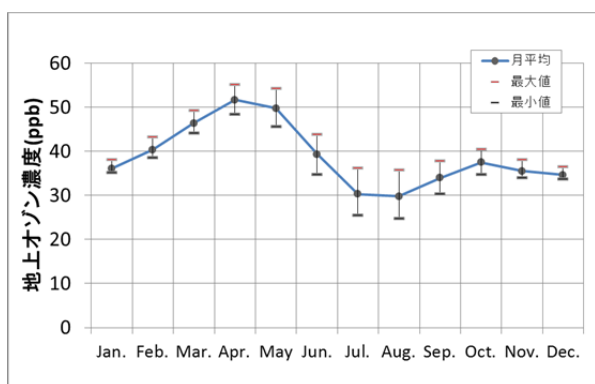


図8 地上オゾン濃度の月別変化(綾里)

1990年2月～2014年2月までの観測値の月平均値(●)と、時間別平均値の最小値と最大値の幅を示す。

濃度の高い空気が地上付近にまで達しているように見える。また夏の期間は、高度3km付近に濃度の低い空気と高度1km付近に濃度の高い空気が現れており、結果として4～9月の高度1km付近にはオゾン濃度が高い空気が広がっているように見える。

成層圏からのオゾンの流入について、土井ほか(1993)は、筑波山山頂の気象庁筑波通信所(当時)と国立環境研究所(つくば市)で測定したオゾン濃度、さらに国立環境研究所の屋上で測定した大気中の<sup>7</sup>Be(大気中に存在する<sup>7</sup>Beの2/3が成層圏で生成されるとされている)濃度測定の結果から、オゾン濃度と<sup>7</sup>Be濃度の季節変化傾向は良く一致し、4月と5月に高く、7月に低く、10月には小さなピークがみられることから、成層圏由来の<sup>7</sup>Beやオゾンは春だけではなく秋にも対流圏への流入があると報告している。これらをまとめると、春は西寄りの風に乗って大陸からオゾンの前駆体物質が輸送されることに加え、成層圏からの流入で濃度が高くなる。夏は日射も強く光化学反応

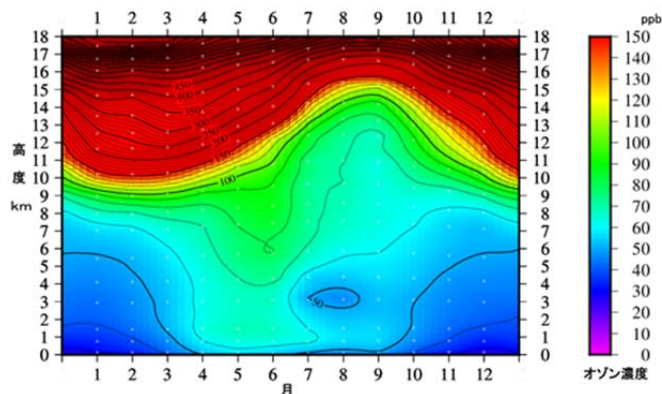


図9 オゾンゾンデで観測したオゾン濃度年変化

1988年8月～2015年12月までに実施したオゾンゾンデ観測値の確定値(大気・海洋環境観測年報)から月別の平均値を求め、分圧(mPa)から濃度(ppb)に換算している。

による生成も活発となるが、大気の流れが南よりになってオゾン濃度の少ない海洋性気団に覆われる影響からオゾン濃度が減少する。秋は春と同じような風が吹くものの日射が春に比べて弱いので、オゾン濃度は春ほど高くない。冬は気温も低く、日射も弱いのでオゾン濃度は少ない。この傾向に高層気象台は、夜間に逆転層が形成されることで上空との混合が押さえられ沈着等で破壊が進み夜明け前に最小となる日変化が加わると解釈される。

## 5 オゾンゾンデとの比較

高層気象台では、地上オゾン濃度の観測より以前から、オゾンゾンデ観測が行われている。同一場所で行なわれていることもあり、地上オゾン濃度計とオゾンゾンデによる観測との比較検証を行なった。

### 5.1 ECC型オゾンゾンデと地上オゾン濃度計との直接比較実験

地上オゾン濃度計の測定原理は前述のとおり紫外線吸収方式である。一方、オゾンゾンデのセンサ(以下、ECCセンサ)は化学反応を利用して大気中のオゾン測定している。ECCセンサの反応管の構造を図10に示す。濃度の異なる2種類のヨウ化カリウム(KI)溶液を2つの白金電極を入れた容器に入れる。低濃度側がカソード、高濃度側がアノードとなる。これらの容器は、イオンは通すが溶液は混ざらない「イオンブリッジ」と呼ばれる細い管でつながっている。単位時間あたり一定体積の空気を取り込み、取り込んだ空気中に含まれるオゾンがすべて電離に寄与すると仮定し、生じる電流値からオゾン分圧を計算している。



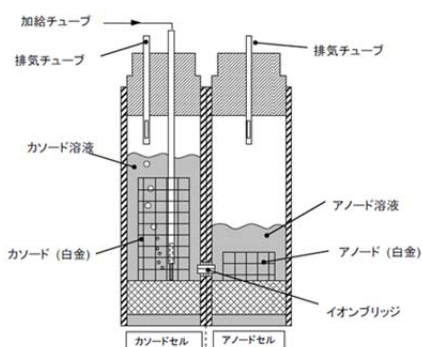


図10 ECCセンサの反応管の構造(気象庁, 2018)

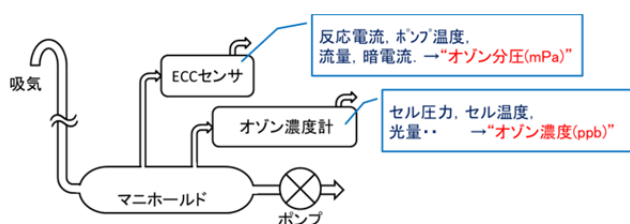


図11 ECCセンサとオゾン濃度計の接続模式図

次に地上オゾン濃度観測装置と ECC センサとを直接比較した実験結果を示す。実験は、地上オゾン濃度観測装置のマニホールドにテフロンチューブを接続し、その先に ECC センサを取り付けて、地上オゾン濃度計と ECC センサに同じ空気試料を導入し、ECC センサの反応電流とポンプ温度の出力端子それぞれにデジタルマルチメータを接続、その結果をパソコンで収集し整理した。比較実験は、2014年12月から2015年2月にかけて20回実施し、1回の測定時間はおよそ6時間であった。図11にその模式図を示す。

実験に先立ち、テフロンチューブを経由しても ECC センサのポンプ流量に影響がないことを確認した。また、オゾン反応液は試薬から作成し、調査用に用意した3台の ECC センサは使用前にポンプ洗浄とセル洗浄を行い、オゾンゾンデ観測と同様の7-3日日前点検を行ってその性能を確認している。使用前には ECC センサの反応液の交換、反応時定数の確認及びポンプ流量の測定を行った。

両者を比較するにあたり、1秒間隔でサンプリングした ECC センサの測定値からオゾン分圧を算出したのち、地上オゾン濃度計の測定間隔に同期するような15秒間隔での平均処理を行った。次に、屋外大気をポンプで吸引し、約10mのテフロンチューブを通過してマニホールドに達した空気を測定していることによる気圧と気温の変化を考慮し、マニホールド内の圧力はオゾン濃度計の測定セルにおける大気圧を、気温は ECC センサのポンプ温度を用いて、ECC センサが測定したオゾン分圧を体積密度へ

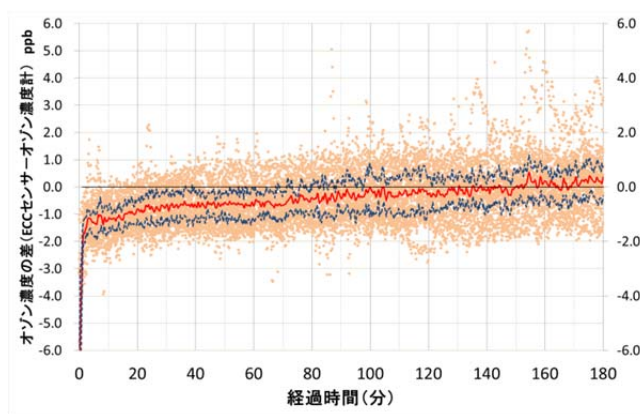


図12 オゾン濃度の差の時間変化  
経過時間によるオゾン濃度の差(ECC センサ-地上オゾン濃度計)を点で、その25%と75%を青線、平均値を赤線で示す。

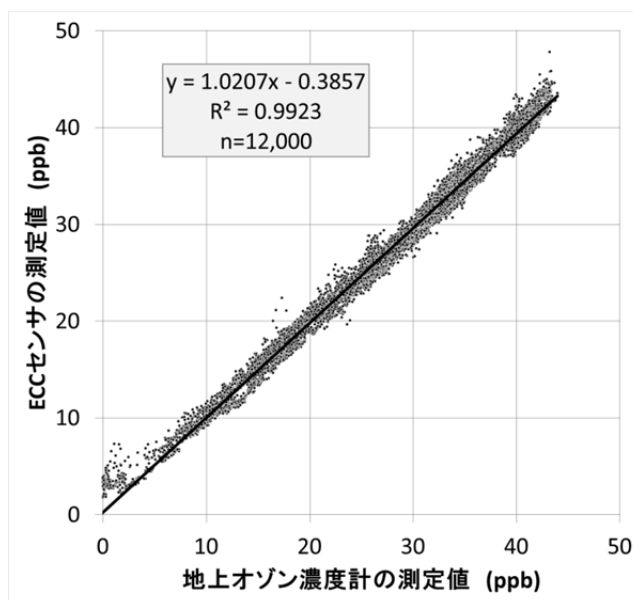


図13 ECCセンサと地上オゾン濃度計の比較図  
ECCセンサの測定値は20℃1気圧に補正している

換算したのち、地上オゾン濃度計の表示値と同じ20℃1気圧へ換算した。

図12にECCセンサと地上オゾン濃度計との差とその平均値の時間変化を示す。横軸はECCセンサの電源投入(測定開始)からの経過時間である。ECCセンサの方が低い値を示し、平均値で見ると電源投入から数分でその差が2ppb以下、15分程で1ppb以下となり、その後も時間経過とともにその差は小さくなっている。

次に測定開始後7分から3時間までのデータについて、ECCセンサと地上オゾン濃度計の測定値を相関図で表したものが図13である。測定開始後7分としたのは、オゾンゾンデの観測においては、飛揚の7分前に電源を接続

し吸気を開始していることを考慮したものである。

この比較実験が冬季のため地上オゾンの濃度は低め(最大 45ppb 程度)となっているが、ECC センサと地上オゾン濃度計は良く整合していること、ECC センサのオゾン濃度は、地上オゾン濃度計よりも平均で約 0.4ppb 低いこと、さらに地上オゾン濃度計が 5ppb 以下となるような低濃度では、ECC センサの値が高くなるという特徴が確認できた。

この結果、ECC センサはオゾン濃度が 5ppb 以下で測定精度が落ちることを示しているが、これは 0ppb に近い低濃度では、ECC センサの反応電流が微量となって暗電流に近づくことから、バックグラウンドノイズの影響を受けやすいためと推察される。一方、オゾンゾンデのメインターゲットである成層圏オゾンの濃度は、高度 30hPa 付近にピークがあり、その平均的なオゾン分圧は 14mPa 程度である。これを体積密度に換算すると約 4700ppb となり、地上オゾン濃度の 70 倍以上となる。このようなオゾンゾンデのダイナミックレンジを考慮すると、低濃度における誤差がオゾンゾンデ観測に与える影響は小さい。

## 5. 2 オゾンゾンデが観測した地上の値との比較

高層気象台におけるオゾンゾンデ観測は、週 1 回を基本としている。オゾンゾンデを放球する直前は、地上のオゾン濃度を観測していることから、その値と地上オゾン濃度計との値を比較した。

オゾンゾンデの値は、1988 年 8 月～2015 年末までに実施した 1386 回の観測データから地上(放球場：図 1 の D)の値を抜き出し、体積混合比(ppb)に換算したのち、地上オゾン濃度計が示す環境である 20°C1 気圧に補正した。また、KC 型オゾンゾンデの値は、オゾン全量補正が加えられたものを使用している。一方、地上オゾン濃度計の値は、オゾンゾンデの放球時刻の 14:30 を含む 1 時間平均値(14 時 00 分～14 時 50 分の 10 分値の平均)とした。

図 14 に、オゾンゾンデの観測値と地上オゾン濃度計の観測値の時系列を折れ線で、その差を棒グラフで示す。グラフ上段に使用したオゾンゾンデの型式(KC79, KC96, ECC)を、下段にオゾン濃度計の型式と大気取入口の高さを示す。差の時系列に着目すると、2012 年以降で差のばらつきが小さくなっているように見えるが、地上オゾン濃度計の大気取入口を地上高 5m とした時期や ECC 型オゾンゾンデに変更した時期と明確には一致していない。

次に、KC 型を使用していた時期と ECC 型に変更された以降に分けてオゾン濃度計との相関を見ると、ECC 型の方が良く整合していることが確認できる(図 15)。ただし、

5. 1 項で明らかとなった 5ppb 以下でオゾンゾンデの値が高く出る傾向は確認できない。

図 16, 17 にオゾンゾンデと地上オゾン濃度の偏差について、月別にその傾向を箱ひげ図で表す。KC 型は年を通してばらつきが大きく、冬から春に負偏差となっており、ECC 型は通年で偏差が小さいことがわかる。ただし、平均値でみると、総じて、オゾンゾンデと地上オゾン濃度計の観測値はよく整合していると言える。

なお、本稿において用いるオゾンゾンデ(ECC センサ含む)におけるオゾン濃度測定値に関しては、単位が mPa なので、以下の式により ppb に変換している。

$$P'_{O_3} = \frac{P_{O_3}}{P_{air}} \times 10^4$$

ここで、 $P'_{O_3}$  はオゾン体積密度[ppb]、 $P_{O_3}$  はオゾン分圧[mPa]、 $P_{air}$  は気圧[hPa]である。

また、オゾン濃度計の表示値は、20°C1 気圧に換算されていることから、ECC センサのオゾン濃度を、その時の気温と気圧を用いて、ボイル・シャルルの法則から以下の式により補正している。

$$C = P'_{O_3} \times \frac{273.15 + t}{273.15 + 20} \times \frac{1013.25}{P_{air}}$$

ここで、 $C$  は温度・圧力補正後のオゾン体積密度(オゾン濃度)[ppb]、 $P'_{O_3}$  は気温  $t$ °C、気圧  $P_{air}$  [hPa]におけるオゾン体積密度[ppb]である。

## 6. まとめ

つくばにおける地上オゾン濃度は、1997 年頃までの減少傾向から、2003 年頃以降は上昇傾向に転じるという経年変化を示すこと、春(4-5 月)に極大、初冬(11-12 月)に極小となるという季節変化を示すこと、各季節とも昼過ぎに極大、明け方に極小となるという日変化を示すことが確認された。

オゾンゾンデとの比較においては、ECC 型オゾンゾンデはおよそ 5ppb 以下の低濃度において、その観測値は高めに観測されること、また KC 型と ECC 型を比べると、ECC 型の方が地上オゾン濃度計の観測値と良く整合していることがわかった。また、オゾンゾンデの放球地点と地上オゾン濃度の観測地点が約 300m 離れているにもかかわらず、両者がよく一致していることから、14 時 30 分頃の地上オゾン濃度の分布は、空間的な広がりをもった値であると推定される。

高層気象台における地上オゾン濃度観測の終了を区切りに、その観測の変遷を表にまとめた。今後の調査等の一助となれば幸いである。

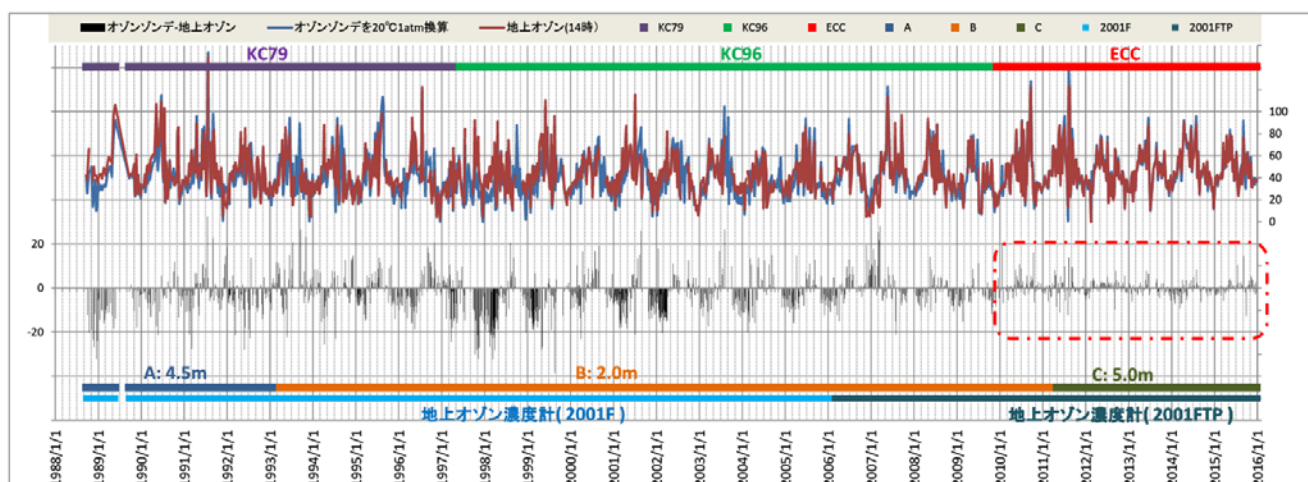


図 14 地上オゾン濃度とオゾンゾンデの地上値の比較

上段にはオゾンゾンデの型式(KC79, KC96, ECC)別の使用期間を, 下段には地上オゾン濃度計の型式と観測場所(ABC の位置は図 1 に同じ)を示す. 折れ線はオゾン濃度, その差(オゾンゾンデから地上オゾン濃度計の値を引いた値)を黒色の棒で示す.

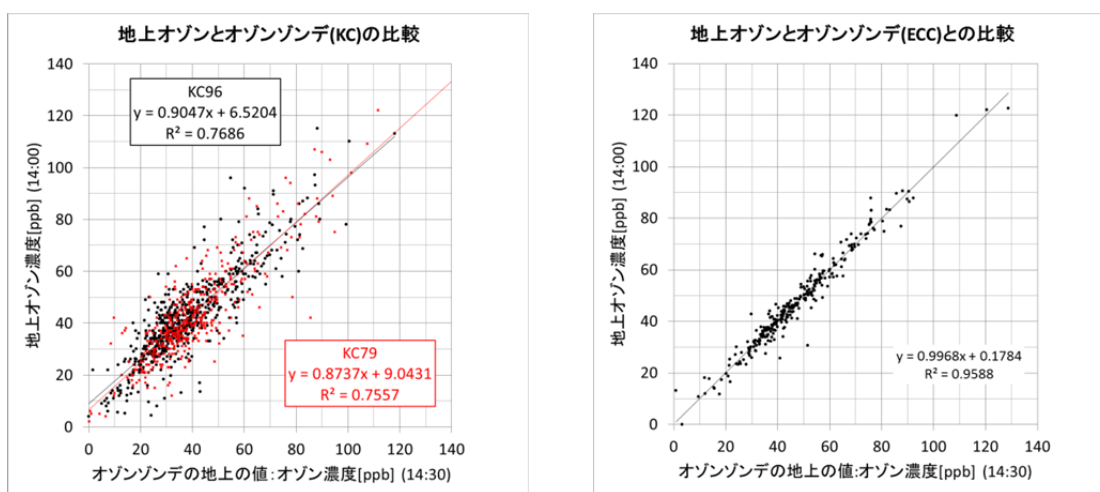


図 15 地上オゾン濃度と KC 型オゾンゾンデ(左), ECC 型オゾンゾンデ(右)の相関図

地上オゾン濃度計の 1 時間平均値(14:00~14:50 までの 10 分値の平均)と, KC 型オゾンゾンデは 1998 年 8 月~2009 年 10 月まで(左), ECC 型オゾンゾンデは 2009 年 11 月~2015 年末まで(右)の観測値から地上の値を抽出して比較した.

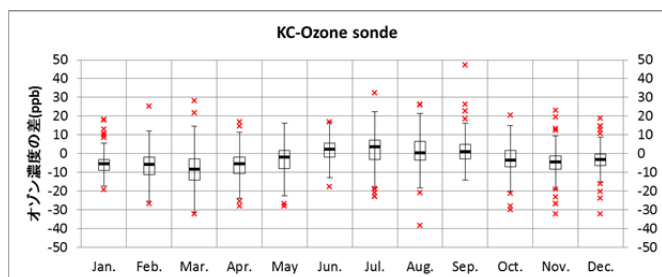


図 16 KC 型オゾンゾンデと地上オゾン濃度の月別偏差の箱ひげ図

オゾンゾンデから地上オゾン濃度計の値を引いた値, - は中位置, 箱の上下が四分位(35%, 75%), ひげは最大と最小を, × ははずれ値を示す.

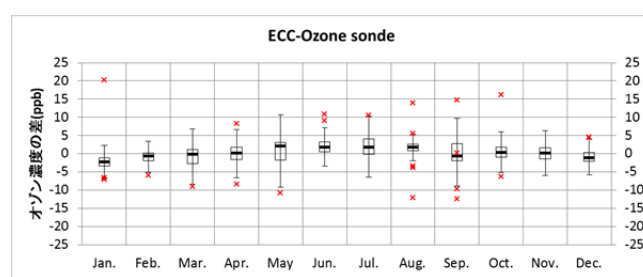


図 17 ECC 型オゾンゾンデと地上オゾン濃度の月別偏差の箱ひげ図

図 16 に同じ. ただし, 縦軸のレンジが異なる.

## 謝 辞

これまで高層気象台で地上オゾン観測に携わった方々の苦勞を慮り、その歴史に敬意を表します。

本稿を草するに際し、内田裕之元高層気象台長からアドバイスを頂き、山田眞吾高層気象台長に校閲いただきました。また、環境気象管理官には、長期間に渡りオゾン濃度計の較正、WDCGG, WDCRG へのデータ報告等のお世話になりました。関係された方々に厚くお礼申し上げます。

本稿の ECC センサと地上オゾン濃度計の直接比較においては、平成 26, 27 年度に観測第一課(茂林, 駒崎, 高野, 諸藤)が実施した比較実験のデータの一部を再計算・再評価して利用しています。

## 引用文献

- 土井妙子・細見正明・溝口次夫・佐藤純(1993): 筑波における大気中のオゾンとベリリウム-7 の濃度変化, 天気, 40, 11, 827 - 833.
- 遠藤邦明・菊池勝敏・岩崎明・小倉英二(1993): つくばの下層オゾン濃度について, 高層気象台彙報, 53, 1 - 8.
- 伊藤真人・辻雅彦・小倉英二・阿部寛(1989): 紫外線吸収方式による低層のオゾン観測, 高層気象台彙報, 49, 5 - 8.
- 観測部環境気象課(2004): 地上オゾン較正装置の GAW 基準への準拠と基準変更に伴う観測濃度の補正について, 測候時報, 71.4-6, 165 - 176.
- 河原恭一・佐川振一・小倉英二・杉村秀夫(1996): 地上オゾンの濃度と気象との関連, 高層気象台彙報, 56, 31 - 36.
- 気象庁(2011): 大気・海洋環境観測報告第 11 号.
- 気象庁(2018): オゾン観測指針[オゾンゾンデ観測編].
- 気象研究所高層物理研究部(1976): オゾンゾンデの問題点 測候時報, 43.9-10, 250 - 254.
- 小城良友・遠藤邦明(1991): 「つくば」の地上オゾン濃度について, 高層気象台彙報, 51, 1 - 6.
- 国立環境研究所(2009): 越境大気汚染の日本への影響 光化学オキシダント増加の謎, 環境儀, 33.
- 高層気象台観測第一課(1987): 館野における地上付近のオゾン濃度の観測, 高層気象台彙報, 47, 1 - 8.
- 工藤美華子・馬場広年(2008): つくばにおけるオゾン濃度計更新時の新旧比較観測について, 高層気象台彙報, 68, 1 - 6.
- 森真理子(1999): 「つくば」における最近 10 年間の地上オゾン濃度の変動, 高層気象台彙報, 59, 41 - 50.
- 成田修・外崎均・遠藤邦明・小倉英二(1990): 地上オゾン濃度の日々の変化について, 高層気象台彙報, 50, 1 - 6.
- 関原彊・鈴木彌幸・穂田巖・鈴木剛彦・柳橋度(1977): 低

層のオゾンについて, 研究時報, 29, 105 - 111.

鈴木彌幸・穂田巖・鈴木剛彦(1978): 低層のオゾンについて(II), 高層気象台彙報, 39 号, 1 - 7.

鈴木剛彦(1979): 地上における平均オゾン量, 高層気象台彙報, 40, 1 - 6.

上野丈夫・馬場広年(2006): つくばの地上オゾンデータの補正と経年変化, 高層気象台彙報, 66, 7 - 12.