

## 大 気 オ ゾ ン\* (I)

関 口 理 郎\*\*

## IGY と大気オゾン

IGY (国際球協観測年) および引き続いて行なわれた IGC (国際地地球力年) も多くの成果を得てその幕を閉じた。大気オゾンの観測も気象部門における重要な項目の1つとして各国が力を入れて行なってきた。日本でも東経140°に沿った札幌・館野・鳥島と鹿児島およびマーカス島の5カ所で観測を行ない、IGC 終了後も鳥島を除く各観測所で観測を続けている。このように組織的な観測の開始は日本におけるオゾンの研究を刺激し、すでに日本における観測を使つたいくつかの研究が発表されている。今後世界各地で行なわれた観測資料が公開されるに伴って、わが国におけるこの問題の研究がさらに促進されることは間違いない。

大気オゾンが気象学の一分野として注目されているのはもちろんオゾンの研究自体が興味のある問題であるとともに、大気環流、長期予報などの気象学上の重要な問題と密接なつながりを持っているためといえよう。

大気中には非常にわずかではあるがオゾンが存在することが Hartley によつて指摘されて以来 (1880), その研究は多くの先覚者によって発展させられたのであるが、中でも精度の高い独自の分光器を考案してこの微量の成分を簡便に測定する方法を確立した Dobson<sup>1)</sup> と、オゾンの垂直分布と密接な関連のある逆転効果 (Umkehr effect) と呼ばれる現象を発見し、空気の散乱と吸収を考へてこの観測から間接的に垂直分布を計算する方法を考案した Götz<sup>2)</sup> がオゾンの研究を進展させた功績は大きい。このように観測の方法や技術の進歩により、オゾンの分布やその変動が観測されるにしたがい、Dobson を始め多くの研究者により気象現象との関係も次

第に解明されてきたのであるが、まだ未解決の問題も少なくない。とくに垂直分布の観測資料は質的にも量的にも不十分であったため、大気環流との関係などの問題の定量的な議論は今後の大きな課題である。

## オゾンの吸収帯と測定原理

1. オゾンの吸収帯: 地上で太陽輻射を測定すると、3000Å 以下の波長の強さは急激に弱くなり、2900Å 以下はほとんど観測されない。これは 2000~3000Å に Hartley 帯と呼ばれる強い吸収帯があり、この波長域の太陽紫外線は大気中のオゾンにほとんど吸収されて地上に到達しないからである。たとえば最も吸収の強い 2600Å 附近の波長の光は標準の気圧・気温のもとで厚さ 0.1mm のオゾンの層を通過するとその強さは約 1/3 に減衰してしまう。大気中には地上から大気圏外までの気柱内に普通 2~5mm のオゾンが存在している。これは大気の厚さと較べると極めてわずかであるが (大気の厚さは標準気圧・気温に換算して約 8km), 2900Å 以下の太陽紫外線はこのために大部分吸収されてしまうのである。この吸収帯は発見者の名前を取って Hartley 帯と呼ばれているのであるが、彼自身も太陽紫外線の観測結果から大気中にオゾンが存在することを洞察したのである。

3000~3600Å には Hartley 帯の1/10程度の強さの吸収帯 Huggins 帯がある。この吸収帯は Huggins がシリウス星スペクトル中に発見したものである。Hartley 帯の波長域の太陽紫外線は地上では観測できないが、この波長域の紫外線は地上におけるオゾン測定に利用され、それゆえに Huggins 帯の吸収係数は多くの人によって測定されている。

可視部にも 4400~7400Å にかけて Chappuis 帯と呼ばれる吸収帯がある。その強さは Hartley 帯の  $10^{-3}$  程度で極めて弱い。Paetzold<sup>3)</sup> は月食の時に月面上の地

\* Ozone in the Atmosphere

\*\* Yoshiro Sekiguchi, 気象庁高層課—1960年5月20日受理—

球大気の陰にあたる部分の光のこの波長域の観測によりオゾンの垂直分布を求めることを考案した。

これらの紫外外部や可視部の吸収帯を構成する吸収帯を構成する吸収係数は実験結果によると圧力には無関係で、圧力により大きな影響を受ける赤外吸収帯と違っている。

紫外外部には3つの強い吸収帯があり、その中心は  $4.75\mu$ ,  $9.6\mu$ ,  $14.1\mu$  にあってそのうち  $9.6\mu$  バンドが最も強い。赤外吸収帯が圧力により吸収係数が著しく変化することを利用してオゾンの垂直分布を測定することが Strong (1941)<sup>4)</sup> により考案され、Goody<sup>5)</sup> 及び Epstein, Adel ら<sup>6)</sup> によって発展させられた。

**2. オゾン量の測定原理 (全量観測):** 1921年に Farby, Buisson<sup>7)</sup> が  $3000\sim 3300\text{\AA}$  の太陽紫外線をいろいろの天頂角で観測し、光が大気オゾンの吸収のみによって減衰するものとしてオゾン総量を求めて以来、オゾン量の測定には太陽紫外線の吸収を利用してオゾン量を測定する方法が最も一般的に行なわれている。とくに Dobson<sup>1)</sup> のオゾン分光器はその代表的なもので、彼が 1925 年に考案してから現在に至るまで技術的にはいろいろと改良を加えられてはいるが IGY の世界各地のオゾン観測の大部分がこの分光器を使って行なわれている。

波長  $\lambda$  の入射光の地球外の強さを  $I_{0\lambda}$ , 地表に到達した時の強さを  $I_\lambda$  とすれば,

$$\log I_\lambda - \log I_{0\lambda} = -\alpha_\lambda x \cdot \sec Z \dots \dots \dots (1)$$

ただし、 $\alpha_\lambda$  は吸収係数、 $x$  はオゾン量、 $Z$  は太陽の天頂角である。(1)式が使えるならば、太陽の天頂角の変化に応じて  $I_\lambda = f(Z)$  の強さを測定し、 $\log I_\lambda$  対  $\sec Z$  のグラフを描きその直線の傾斜から  $x$  を求めることができるはずであるが、実際にはこの方法では不可能である。 $I_\lambda$  の絶対値は非常に小さいからそのわずかな変動を正確に測定することは非常に困難なこと、 $I_\lambda$  の減衰はオゾンによる吸収だけでなく空気分子、水蒸気、じんあいによる散乱の影響を受けること、地球の曲率を無視していること、1回の観測に長い時間を要し、その間のオゾン量の変動のため測定が不正確になること ( $I_\lambda = f(Z)$  で  $Z$  をかえて何回か観測しなくてはならない) などの多くの欠点がある。

第1の欠点はオゾンにより強く吸収される波長  $\lambda'$  の光  $I'$  と吸収の弱い波長  $\lambda$  の光  $I$  の比を測定するように工夫して取り除くことができる。散乱の効果は水蒸気、じんあいの消散係数は波長によらず、空気分子の消散係数はそれぞれ  $\beta$ ,  $\beta'$  として考慮する。又オゾン層

の重心は平均して地上22km にあり、地球の曲率を考えるとその高さにおける天頂距離  $Z_h$  は  $\sin Z_h = (1+h/a) \sin Z$  であらわされる ( $a$  は地球の半径、 $h$  はオゾン層の重心の高度)。したがって  $I'$ ,  $I$  についてそれぞれ次のような関係式が成立つ。

$$\left. \begin{aligned} \log I' &= \log I'_0 - (\beta' + \delta') \sec Z - \alpha' x \sec Z_h \\ \log I &= \log I_0 - (\beta + \delta) \sec Z - \alpha x \sec Z_h \end{aligned} \right\} (2)$$

ただし  $I'_0$ ,  $I_0$  はそれぞれ  $I'$ ,  $I$  の地球外の強さである。この両式から

$$\log \frac{I'}{I} = \log \frac{I'_0}{I_0} - (\beta' - \beta) \sec Z - (\alpha' - \alpha) x \sec Z_h \dots \dots \dots (3)$$

$\log \frac{I'_0}{I_0}$  は観測から(3)式を使って統計的に求めた値を用い、 $(\beta' - \beta)$ ,  $(\alpha' - \alpha)$  は観測に用いる波長 ( $\lambda$ ,  $\lambda'$ ) により決まるからその時の天頂距離  $Z$  及び  $Z_h$  がわかれば  $\log I'/I$  を観測して直ちにオゾン量  $x$  を求めることができる。

Dobson の分光器は上述の測定原理に基づいて、短時間に観測を行なうことができるように作られている。まず入射光を細隙とプリズムを通して  $\lambda'$ ,  $\lambda$  の光を取り出し、吸収の弱い波長  $\lambda$  の光の通路には光学的楔を入れ、その楔の位置を調節して光の強さが波長  $\lambda$  の光の強さと同じになるようにする。そのためには  $\lambda'$ ,  $\lambda$  の光を交互に光電管に受け、その光電流を増中して検出し、差がなくなるように楔の位置を移動させる。楔の位置と  $I'/I$  の関係はあらかじめ検定してあるから楔の位置により(3)式からオゾン量を求めることができる。

この種の分光器の共通の問題は光学系のレンズやプリズムの表面からの強い光の散乱光が測定に誤差を起させる原因となることであり、この分光器では2個の分光器を用い、散乱光は第2のプリズムで再び分散させ、光電管には散乱光がほとんどはいらないように作られている。

また光源としては太陽の直射光だけでなく、天頂の空からの散乱光、曇天の空からの散乱光、月や星からの光などを使って測定も可能であり、それぞれの場合に適する波長の組が幾つか用意されている。又実際の測定では(3)式の代りにもう1組  $\log I'/I$  を測定し、この2組の差をとることにより、空気分子などによる散乱の影響をさらに少なくするように考えられている。このようにして Dobson の分光器の測定精度は誤差約2%以内と考えられているが、wedge の経年変化を補正する絶対的な基準がなく、各観測所の観測値の相対的な比較やそれを使

って解析する場合には十分注意をする必要がある。日本においては館野にイギリスの Beck 社製の分光器を置き、これを準器として、検定や比較観測が行なわれているから相当に高い信頼度があるが、さらに国際的規模で測器の比較の必要性があり、IOC (国際オゾン委員会) もこの点を今後の課題の1つに取り上げている。

**Götz の逆転効果と垂直分布の測定**

オゾン量の測定の最終の目標は三次元的な分布をなるべく精確に測定することがあるが、直接垂直分布を測定するには分光器をロケット或は気球に装備して上空に運び、それによって得られた各高度における紫外線のスペクトルを解析して求めるか、オゾン分光器に類似した装置とそれによる測定を地上に送信する発信器からなるオゾンゾンデを飛ばさせる方法などが最も優れている。このような直接測定は極めて有効な方法であり、とくに40km以上のオゾン分布を精密に測定するにはロケット観測による外ないが、一方これらの方法はいずれも多くの費用と優秀な技術が必要であり、ルーチン観測網に全面的に採用することは事実上不可能である。

Götz<sup>2)</sup> が発見した逆転効果の現象は地上観測から垂直分布を求める手段を提供し、現在の垂直分布のルーチン観測は大部分がこの方法に依存している。

天頂からの散乱光について太陽の天頂距離  $Z$  が  $0^\circ$  から連続的に  $90^\circ$  まで変化する間  $I'/I$  を測定すると、 $Z$  が  $85^\circ$  位まではこの値は  $Z$  の増加に従って減少するが、さらに  $Z$  が増すと今度は逆に  $I'/I$  の値は増加する。この現象を Götz は逆転効果と呼んでいる。

地上で観測する天頂からの散乱光は各高度からの散乱光を大気の上限から地表まで積分したものであるが、逆転効果を理解するために便宜的にオゾンは一定高度に集中して存在していると考え、このオゾン層より上層からの寄与とオゾン層より下層からの寄与に分けて考える。地上で観測される波長  $\lambda$  の散乱光のオゾン層より上層からの寄与は光はオゾン層を垂直に横切って地上に到達するから、上層の空気分子密度  $n_1$  に比例し、オゾン層による吸収を受け  $\exp(-\alpha x)$  に比例する。一方下層からの散乱光はオゾン層を横切る距離は  $\sec Z$  に比例し、 $\exp(-\alpha \sec Z)$  の吸収を受け平均空気分子密度を  $n_2$  とすると  $n_2$  に比例するから、地上に達する散乱光は、

$$n_1 \cdot \exp(-\alpha x) + n_2 \cdot \exp(-\alpha x \cdot \sec Z)$$

に比例し、同様に波長  $\lambda'$  についても

$$n_1 \exp(-\alpha' x) + n_2 \exp(-\alpha' x \cdot \sec Z) \quad (\alpha' > \alpha)$$

に比例する。  $\alpha' > \alpha$  であるから  $Z=0$  では勿論  $I'/I$  は1より小さく、 $Z$  が増大すると第2項の減少は  $I'$  の方が大きいから  $I'/I$  はますます減少する。しかしながら  $Z$  が  $90^\circ$  近くになると  $n_2 \exp(-\alpha' x \sec Z) \ll n_1 \cdot \exp(-\alpha' x)$  となり、近似的に

$$I'/I \approx n_1 \exp(\alpha' x) / \{n_1 \exp(-\alpha' x) + n_2 \exp(-\alpha x \sec Z)\} \dots \dots \dots (4)$$

と考えてよい。したがって更に  $Z$  が増加すると(4)式の分子は変化せず分母のみ小さくなり、この比は逆に増加するようになる。  $I'/I$  と  $\sec Z$  (又は  $Z'$ ) の関係の曲線はオゾンの垂直分布によって決るから、適当な  $Z$  を選んでその時の  $I'/I$  を測定し垂直分布を計算することができる。

以上単純化したモデルによって説明したが厳密には未知のオゾン量の高度分布を含む積分方程式を解かねばならない。実際には大気をいくつかの層に分け、各層における平均のオゾン量を求めるいくつかの方法が Götz を始めとする研究者によって考案されている。Götz 流の方法では計算は比較的簡単であるが、 $0 \sim 50\text{km}$  を5層に分けて計算するので非常に大ざっぱの分布しかわからない。Ramanathan の方法は  $0 \sim 54\text{km}$  を9層に分け、逐次近似法で求めるので相当細かい分布もわかるが計算にはかなりの時間を要する。

最近清水正義氏<sup>3)</sup> が Götz の方法 (Method A) を改良して図式に垂直分布を簡単に求める方法を考案された。この方法によると一つの垂直分布を求めるのにわずか数分かかるといえるので逆転観測の利用価値を高めたものといえよう。

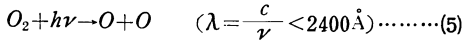
逆転効果による高度分布の測定は Dobson の分光器があればよいのであるからルーチン観測には適しているが、測定に数時間を要し、その間の分布の変動が大きい場合は正確な分布は求められず、また直接観測のように細かい分布も求められない欠点があるのは止むを得ない。また天候によって観測を左右されるので連続的な資料を揃えるのが困難な場合が多い。

**オゾン層の光化学**

地面附近では大部分が  $O_2$  という形でしか存在しない酸素が成層圏下部においてはかなりの量が  $O_3$  という形で存在している事実は下層からの拡散では説明できない。どうしても上層においてオゾンが生成される機構を考えなければならない。酸素に紫外線を照射するとオゾンが発生することは今世紀の始め頃から知られていた

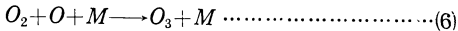
が、大気中においても太陽紫外線がオゾン生成の源となっている。この問題は多くの研究者が定量的に取り扱い、オゾンの垂直分布を理論的に求めている。ここでは Craig<sup>9)</sup> の研究をもとにしてその概略を述べる。

波長の短い紫外線は酸素分子  $O_2$  を解離して酸素原子  $O$  2個を作る。このような反応は光化学反応といわれている。反応式は次のように書ける。



ただし、 $h$  はプランクの常数、 $\nu$  は光の振動数である。 $h\nu$  は光量子の持つエネルギーで、酸素分子1個に光量子1個が衝突して酸素原子2ヶを作る。この関係は光を粒子として取り扱っているが、波動と考えれば波長  $\lambda$  は  $\nu$  に逆比例するから、波長の短い光エネルギーが大きい。酸素は2400 $\text{\AA}$  以下の波長に Herzberg 帯 (2400~2000 $\text{\AA}$ )、Schumann 帯 (2000~1450 $\text{\AA}$ )、Hopfield 帯 (1000~600 $\text{\AA}$ ) の吸収帯があるが、Craig は2400 $\text{\AA}$  以下の波長の光はすべて酸素を解離すると仮定して計算を行なっている。

このようにして生成された酸素原子は3体衝突によってオゾンを生ずる。すなわち

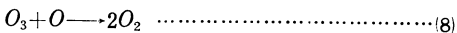


ただし  $M$  は任意の空気分子又は原子である。 $M$  はエネルギーおよびモーメントの保存が成り立つために必要である。

一方このようにしてできたオゾンは光化学反応

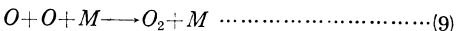


および酸素原子との衝突



により再び酸素分子や酸素原子になる。

なおその他にオゾンの生成消滅に関係のある衝突も理論的には考えられるが、それらの反応は衝突の確率も少ないので普通省略される。たゞ55km 以上のオゾン分布を取り扱う際には



の反応は無視しえないことが Johnson<sup>10)</sup> らによって指摘されている。そのような高々度においては酸素原子の密度が大きく、(9)の反応の起る確率が增大するからである。

(5)~(8) (或は(9)を含めて) の関係は酸素原子やオゾンの変化を定性的に書いたものであり、これらの反応の起る確率を定量的に表現することができれば、 $O$  および  $O_3$  の時間的な変化を表わす微分方程式

$$\frac{d[O]}{dt} = f(Q_2, Q_3, k_2, k_3, [O], [O_2], [M], [O_3]) \dots\dots\dots (10)$$

$$\frac{d[O_3]}{dt} = g(Q_3, k_2, k_3, [O], [O_2], [O_3], [M]) \dots\dots\dots (11)$$

が求まる。ただし、 $[ ]$  はそれぞれの分子、原子の単位体積中に含まれる数である。また  $Q_2, Q_3$  はそれぞれ単位時間に単位体積中の  $O_2, O_3$  に衝突して光化学反応を起す光量子の数である。 $k_2, k_3$  は  $O$  と  $O_2$  及び  $O$  と  $O_3$  の反応速度をきめる定数である。

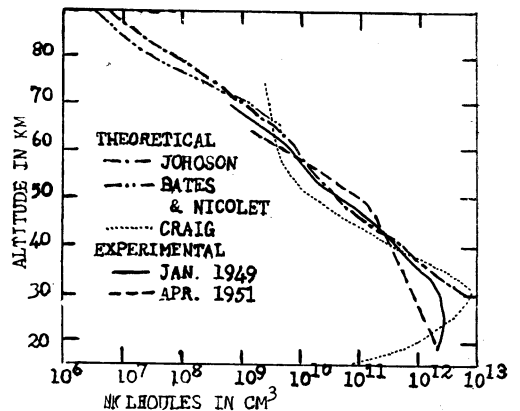
光化学理論の第1の目的はオゾンの光化学平衡における分布を求めることである。(10) (11)において  $\frac{d[O]}{dt} = \frac{d[O_3]}{dt} = 0$  ととり、 $[O]$  を消去すれば平衡状態のオゾン量  $[O_3]$  は

$$[O_3]_0 = F(Q_2, Q_3, k_2, k_3, [O_2], [M]) \dots\dots\dots (12)$$

となる。Wulf-Deming や Craig の求めた関係は

$$[O_3] = \frac{k_2}{k_3} [O_2][M] - \frac{Q}{Q_2 + Q_3} = k[O_2][M] \frac{1}{1 + \frac{Q_3}{Q_2}} \approx 3k[O_2]^2 \frac{1}{1 + \frac{Q_2}{Q_3}} \dots\dots\dots (13)$$

この式の  $Q_3$  には  $[O_3]$  を含むので  $k, [O_2], Q_2$  等の値が与えられると逐次近似により  $[O_3]$  を計算することができる。ただし  $Q_3, Q_2$  は考える層よりも上層における  $O_2$  や  $O_3$  による光量子の吸収が関係するので上層における  $[O_2], [O_3]$  の影響を受ける。したがって(13)式の計算には紫外部の太陽輻射の強さ、 $O_2, O_3$  の吸収係数、 $k$  の値 (温度の関数)、大気中の  $O_2, N_2$  および気温の高度分布の知識が必要である。Craig (1950) はこれら



第1図 光化学計算によるオゾンの垂直分布をロケット観測の比較

の値について当時の最新のデータを用いて高度分布を計算し35km以上60km以下ではロケット観測の値とかなり一致する結果を得ている(第1図)。しかし70km以上ではかなり相違がある。前に述べたようにこのような高空では紫外線が強いために(5)の反応が盛んになり $[O]$ が大きくなる。そのため(9)を無視し得なくなり(13)式では $[O_3]$ を表わせなくなる。前述のようにJohnson(1952)らは(9)式を考慮に入れ、ロケット観測の気温や紫外線の波長別強度を使って再計算し、第1図に示すように70kmまで実測によく合う結果を得ている。

(13)式からわかるように50km以上からは $[O_2]$ 、 $[M]$ の値が小さいので $[O_3]$ は単調に減少し、また10km以下ではオゾン破壊の作用が卓越しているので零に近づく。

次節において述べるように光化学理論によるオゾンの垂直分布は30km以下では実測と著しく違い違っている。オゾン量の大部分は30km以下に存在しているので、オゾン量の緯度分布および季節変化も光化学理論からは説明できない。Dütsch<sup>11)</sup>は平衡的な分布から一歩進んで成層圏の乱流混合を(10)、(11)式に導入し、各緯度における垂直分布を求めている。その結果は平衡理論よりかなり実際に近い分布を示している。とくに低緯度程オゾン量が少ないことは定性的に実測と一致する。季節変化の位相は実測と一致せず、またその振巾も実際より小さい値を示す。Dütschはさらに仮説的な垂直気流を考え、高緯度では夏は上昇流、冬は下降流を与えて分布を計算し、実測に近い結果を得ている。

#### 文 献

- 1) Dobson, G.M.B., 1931: A Photoelectric Spectrophotometer for Measuring the Amount of Atmospheric Ozone, Proc. phys. Soc. Lond., **43**, 324—339.
- 2) Götz, F.W.P., 1931: Zum Strahlungsklima des Spitzbergensommers, Beitr. Geophys., **31**, 119—154.
- 3) Rocket Exploration of the Upper Atmosphere, 1954: London, Pergamon Press.
- 4) Strong, J., 1941: On a New Method of Measuring the Mean Height of the Ozone in the Atmosphere, J. Franklin Inst., **231**, 121—15.
- 5) Walshaw, C.D. & R.M. Goody, 1953: An investigation of the 9.6  $\mu$  band of ozone in the telluric spectrum, Proc. Tronto Met. Conf., 27—30.
- 6) Fpstein, E.S., C. Osterberg and A. Adel, A Method for the determination of the vertical distribution of ozone from a ground station, J.M., **13**, 319—334.
- 7) Farby, C., et Buisson, H., 1921: Etude de l'extrémité ultraviolette du spectere solaire, Phys. Radium, (6) **2**, 197—226.
- 8) 清水正義, 1960: オゾン垂直分布を計算する Method A の図的解法 (未印刷)。
- 9) Craig, R.A., 1948: The Observations and Photochemistry of Atmospheric Ozone and Their Meteorological Significance, Thesis. Mass. Inst. Tech. (Meteor. Monogr., Vol. 1, No. 2, 1950.)
- 10) Johnson, F.S., 1953: Rocket Observations of Atmospheric Ozone, Proc. Tronto Meteo. Conf., 17—26.
- 11) Dütsch, H.D., 1946: Photochemische Theorie des atmosphärischen Ozons unter Berücksichtigung von Nichtgleichgewichtständen und Luftbewegungen, Doctoral Disserration, University of Zürich.

- 1) Dobson, G.M.B., 1931: A Photoelectric Spectrophotometer for Measuring the Amount of

### 銚子地方の天気俚諺 (続)

向 後 清 司

#### 6. 春海秋山

これは漁村に伝えられている諺で天気よくなる状態です。つまり春には海の方が晴れてくると天気回復し、秋には山の方が晴れて来ると天気よくなることです。統計的にこのような現象があるのだらうと思います。

#### 7. 朝雨は女の腕まくり

5月から6月、朝の内だけ雨が降って、日中はすぐに天気よくなった時の言葉がよく言われます。

#### 8. 雨足が低く速い時は風時化になる

日本海を低気圧が通過中で南西風の卓越する時に多い

よう漁村に言い伝えられています。

9. イナサ(南東)から雲が飛んで来る時は雨量が多い  
いわゆる二つ玉低気圧とか熱帯低気圧に伴う現象で特に熱帯低気圧の場合はかなり強く雨が降ります。

次に農村で言われている諺で、蜂の習性を観察した結果から出て来たものと思いますが、次のような諺もあります。

10. 蜂の巣が低い時その年に強い嵐が来る。蜂の巣を割合高くつくる時、その年は嵐が少いか弱い。