

A-1 オゾン層変動の総合的観測及び解析に関する研究

(1) 地上からの総合的観測手法の開発とその評価に関する研究

④可視分光法による窒素酸化物測定手法の開発と評価に関する研究

研究代表者

名古屋大学

近藤 豊

環境庁 国立環境研究所

地球環境研究グループ オゾン層研究チーム

中根 英昭

(委託先)

東京大学

小川 利紘、岩上直幹、北 和之

名古屋大学

近藤 豊

平成5-7年度合計予算額 37,628千円

(7年度当初予算額 12,804千円)

[要旨] 火山噴火による成層圏エアロゾルやバックグラウンド硫酸エアロゾルが成層圏のNO_xの光化学を変化させることにより、オゾン層を破壊することが指摘されているが、十分に解明されていない。このような現象を解明するためには、オゾンとNO₂を高精度で長期間観測すると共に、他方、特別観測などにおける、オゾン、NO₂、NO₃の夜間の高度分布の変動等の詳細な観測が重要である。本研究では、新しく設置された陸別等の薄明光を利用したオゾンとNO₂可視分光観測の結果を解析し、観測点間で極めて良い一致が得られ、高精度の観測に適していることが明らかになった。また、星没観測システムの開発を完了し、東京においてシリウス、プロキオンの試験観測を行い、汚染大気について予想された吸収が得られた。

[キーワード] NO₂、NO_x、NO₃、オゾン、可視分光法、ピナツボ火山噴火、不均一反応、星没観測

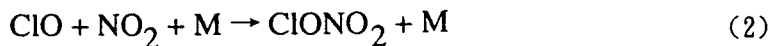
1. 序

最近の実験室の実験結果によると、硫酸エアロゾル表面での不均一反応、



が、効果的にNO_xをHNO₃に変換することが明らかになってきている[Fried *et al.*, 1993; Hanson and Ravishankara, 1991; Hanson *et al.*, 1994; Van Doren *et al.*, 1991]。特にこの反応はエアロゾル中のH₂SO₄/H₂Oの混合比、従って大気温度への依存性が小さい。このため大きな火山噴火の影響の無いバックグラウンドのエアロゾル量の状態でも、グローバルにNO_x(NO, NO₂)濃度を気相光化学平衡状態に比べ低下させている可能性がある。NO_xの濃度の低下はNO_xによる直接のオゾ

ン損失を緩和する一方、



によるClOの準安定化の進む速度が遅くなり、結果としてClOxによるオゾン破壊が強められる。またNO₂濃度の低下は同時にHOxの濃度の増加をもたらす、HOxによるオゾン損失も増加させる。ClOxやHOxのオゾン損失に対する寄与の相対的増加を考慮することが、長期的なオゾン量の減少をClOxの増加により定量的に理解する上で重要になってきている [Fahey et al., 1993; Granier and Brasseur, 1992; Rodriguez et al., 1991]。1991年6月に噴火したピナツポ山(15°N, 120°E)から成層圏に運ばれた多量のSO₂から生成した硫酸エアロゾルの量は、エルチチョン噴火の2倍と推定されている。このようなエアロゾルの増加は、エアロゾル上での不均一反応のグローバルな窒素酸化物への影響を調べる上で貴重な機会であると同時に、バックグラウンドのエアロゾルの役割についても重要な情報をもたらすと考えられる。このような研究のためには、NO₂及びO₃を高精度で同時観測することが重要である。ここでは地上設置型可視・紫外分光計を用いた成層圏領域のNO₂及びO₃の計測について、その測定精度を明かにするための調査をおこなった。

2. 薄明光観測

観測は毎日、朝夕の薄明時と昼の正午の合計3回行われる。朝夕の薄明時、太陽天頂角が90°付近のときに天頂で散乱される光は、成層圏中の大気微量成分の吸収を受けて地上へ散乱される。このとき成層圏に入射してくる光は、昼間の入射光よりも長い光路をもつことになる。この成層圏の光路中には、紫外線をおもに吸収するオゾンのほかに、NO₂・H₂O・O₄などといった多くの大気微量成分が存在する。特に可視分光器での主な測定物質であるオゾン・NO₂といった物質は成層圏中に多く存在し、それらは近紫外から可視領域に各々特有の構造を持つ吸収帯をもっている。よって、太陽天頂角の大きい薄明時にこの成層圏中の長い光路を通った光は、可視領域での吸収を多く受けた後に散乱されることになる。また昼間太陽天頂角が小さいときには、成層圏を通ってくる光路が短いために可視領域での吸収をあまり受けずに地上へ到達する。このようにして吸収をあまり受けない昼間の散乱光と、吸収を多く受ける薄明時の散乱光の吸収の差を利用して、大気微量成分の地上からの積分量を求めることができる。

2. 1 観測原理

吸収測定方法

吸収測定方法の基本的な原理は Lambert Beer の法則を用いている。その法則における光の減衰は、大気に入射した光が通過してくる光路中に存在する吸収物質の分子数に依存している。それを表したのが下の式(3)である。

$$\frac{I}{I_B} = \exp(-s[A]\Delta x) \quad (3)$$

I : 測定される放射光強度

I_B : 吸収を受けていない放射光強度

s : 吸収物質のもつ吸収断面積

[A] : 吸収物質の数密度

Δx : 吸収を受ける光路の長さ

特に大気への適用の際には

$$\Delta x = L \Delta z$$

Δz : 光路長の鉛直方向の厚み

L : 斜めの光路長を Δz と結ぶ幾何学因子

となる。大気において[A]とLは一般的に高度の関数である。そこで、特定の高度 z で散乱されて地上へ到達する光が受ける吸収は、吸収を受ける光路上の積分として表される。

$$\frac{I}{I_B} = \exp(-s \int_z^{\infty} [A]_z L_z dz) \quad (4)$$

太陽天頂角 0° のときを除けば、基本的に測定される量はスラントコラム量(slant column amounts ; 斜めの光路となる気柱の中に存在する吸収分子の総数)である。鉛直コラム量(vertical column amounts)を求めるには、その吸収物質の高度分布とエアマスマクター(airmass factor; 測定されたスラントコラム量が見かけ上鉛直コラム量の何倍になっているかという因子)を知る必要がある。吸収物質の高度はスラントコラム量の測定から太陽天頂角依存性を使って推定することができる。可視光に関して太陽天頂角が約 70° 以下に限っては平行平面大気の近似が成り立ち

$$L_z = \sec \theta$$

θ : 太陽天頂角

となり、高度とは独立しているので、鉛直コラム量はちょうど $\sec \theta$ でスラントコラム量を割ってやればよい。しかし、それ以上の太陽天頂角の場合には球面大気効果を考えなければならない。

2. 2 観測量からの測定方法

実際に地上で観測される散乱光は、高度 z で散乱された後、鉛直方向の吸収も受ける。このことも考慮すると、地上で観測される散乱光は式(4)をもとに次の式で表される。

$$I_S = I_{S0} s_r \int_0^{\infty} [A]_z L_z \exp(-\tau_z) dz \quad \tau_z = s \left(\int_z^{\infty} [A]_z L_z dz + \int_0^z [A]_z dz \right) \quad (5)$$

I_S : 地上で受ける散乱光強度

I_{S0} : 吸収を受けていない太陽放射光強度

s_r : レイリー散乱の吸収断面積

下式の第2項に散乱後の鉛直成分の吸収も含んでいる。

式(5)では、多重散乱やミー散乱の影響を無視しているが、太陽天頂角 90° ではこれらの効果は

無視できるほど小さい(Perliski and Solomon, 1993)。散乱光強度と光路の長さを考慮すると、式(5)においては特定の高度 Z_0 で散乱される特定の光路を通ってきた太陽放射が重要である。このことから式(5)は

$$\log \frac{I_s}{I_{s_0}} = -s \left(\int_{z_0}^{\infty} [A]_z L_z dz + \int_0^{z_0} [A]_z dz \right) \quad (6)$$

となる。この式(6)中で、吸収を受けていない放射光強度は I_{s_0} として表されているが、実際の解析ではこの I_{s_0} として昼間に観測された吸収をあまり受けていない散乱光強度を用いている。この昼に観測されたスペクトルは、薄明時の太陽天頂角 90° に観測されたものと比べて、光路長が約 $1/20$ 程度であり、成層圏大気から受ける吸収はあまり受けないものと考えられるので、近似的に解析では I_{s_0} として用いている。この I_{s_0} 中の各吸収物質が吸収する吸収量の評価については後で述べることにする。また、式(6)において I_s 、 I_{s_0} は波長 λ の関数であり、 $[A]_z$ は吸収物質の種類による。吸収断面積 s も波長の関数であり吸収物質によるものであるから、式(6)は次のようにかける。

$$\log \frac{I_s(\lambda)}{I_{s_0}(\lambda)} = - \sum_i s_i(\lambda) \left(\int_{z_0}^{\infty} [A]_{i,z} L_z dz + \int_0^{z_0} [A]_{i,z} dz \right) \quad (7)$$

i : 吸収物質 i

さらに

$$N_i = \int_{z_0}^{\infty} [A]_{i,z} L_z dz + \int_0^{z_0} [A]_{i,z} dz \quad (8)$$

とすれば N_i は、光が入射して高度 Z_0 で散乱されて地上に到達するまでに通る全光路中に存在する吸収物質全量を表している。解析ではこの N_i を吸収物質 i のスラントコラム量として求めている。(8)を式(7)に代入すると

$$\log \frac{I_s(\lambda)}{I_{s_0}(\lambda)} = - \sum_i s_i(\lambda) N_i \quad (9)$$

となる。この式(9)において、 $I_s(\lambda)$ 、 $I_{s_0}(\lambda)$ は観測量、 $s_i(\lambda)$ も既知であるので、未知の量 N_i を吸収物質 i のスラントコラム量として求めることが可能となる。この N_i を求めるにあたり解析では、

$$\sum_j \left(\log \frac{I_s(\lambda_j)}{I_{s_0}(\lambda_j)} - \sum_i s_i(\lambda_j) N_i \right)^2$$

が最小になるように最小自乗法を用いて各吸収物質 i のスラントコラム量を求めている。

2. 3 コントロールスペクトラム中の吸収量

Lambert Beerの法則によると吸収測定は常に式(3)中のスペクトル I_a と関連して行われる。理想的には、このスペクトル I_a は地球大気外で観測されることが望ましい。さもなければ、それは未

知の分子によって吸収された量を含んでいることになる。つまり式(7)中の I_{s0} はそれ自身が、各吸収成分の吸収を既に含んでいるということである。 I_{s0} は解析中に基準となるスペクトルであり、重要な役割を果たす。そこでここから、この I_{s0} のことを、コントロールスペクトラム(control spectrum)と呼ぶことにする。そのコントロールスペクトラム中に含まれる吸収物質の見積り方を以下に述べる。

まず測定物質の鉛直コラム量は次のように書ける。

$$N_{V(am)} = \frac{N_{S(am)} + N_{S(ctrl)}}{E} \quad (10(1))$$

$$N_{V(pm)} = \frac{N_{S(pm)} + N_{S(ctrl)}}{E} \quad (10(2))$$

$N_{V(am)}, N_{V(pm)}$: 朝方・夕方薄明時の吸収物質 N の鉛直コラム量

$N_{S(am)}, N_{S(pm)}$: 朝方・夕方薄明時の吸収物質 N のスラントコラム量

$N_{S(ctrl)}$: コントロールスペクトラム中の吸収物質 N の量

E : 薄明時のエアマスファクター

ここで未知の求める量 $x = N_{S(ctrl)}$ とする。

$$N_{V(ctrl)} = \frac{N_{V(am)} + N_{V(pm)}}{2} \quad (10(3))$$

とおくことにする。すると求める量 x は

$$x = \frac{N_{V(ctrl)}}{\cos \theta_{ctrl}} \quad (10(4))$$

θ_{ctrl} : コントロールスペクトラムを観測したときの太陽天頂角

と書くことができる。また、E = 薄明時のエアマスファクター(twilight air mass factor)として、式(10(3))に式(10(1))、式(10(2))を代入して、式(10(4))に式(10(3))を代入すると

$$x = \frac{(N_{S(AM)} + x) + (N_{S(PM)} + x)}{2E} \frac{1}{\cos \theta_{ctrl}}$$

となって、ここで

$$N_{S(avrg)} = \frac{N_{S(AM)} + N_{S(PM)}}{2}$$

とすると、求める x は

$$x = N_{S(avrg)} \frac{1}{E \cos \theta_{ctrl} - 1} \quad (10(5))$$

というように求めることができる。 $x (= N_{S(ctrl)})$ を(1)、(2)に代入して、エアマスファクターEを適当に定めることによって、朝方・夕方薄明時の鉛直コラム量が計算される。

3. 日本国内及び昭和基地における観測

地上設置型可視分光計を用いた二酸化窒素及びオゾンの観測は、木曾、母子里、陸別で実施している。観測期間は以下の通りである。

名古屋大学太陽地球環境研究所附属母子里観測所 (44°N, 142°E) : 1991年4月より。

陸別 (43°N, 144°E) : 1994年4月より。

東京大学理学部附属木曾観測所 (36°N, 138°E) : 1993年11月より。

南極昭和基地 (69.0°S, 39.6°E) : 1990年3月より。

いずれの場所でも分光器はJobin Yvon grating monochromatorを改良したもので、室内に設置されており、1日3回の観測は自動的に行われている。昭和基地での観測に用いられた可視分光器を表1に示す。旧型のA型、B型に対し、新型のC型、D型は観測波長が長波長側に延長されている。延長された波長域にはオゾンの大きな吸収構造があり、これによってオゾン量の測定精度が大幅に向上する。またH-20およびHR-320はそれぞれ焦点距離20cmおよび320cmの回折格子を使用している。

表1 昭和基地での観測に用いられた可視分光器

型	焦点距離	観測波長	観測期間
A型 (H-20)	20cm	432-457nm	1990.3-94.1
B型 (HR-320)	32cm	〃	90.3-91.3
C型 (newH-20)	20cm	432-487nm	92.2-
D型 (newHR-320)	32cm	〃	95.1-

分光器システムと解析手法はJohnston and McKenzie(1989) に述べられているものと基本的に同じである。NO₂観測でのランダムエラーは一般的に $0.2 \times 10^{16} \text{cm}^{-2}$ 以下で、系統的なエラーは5%あるいは $\pm 0.2 \times 10^{16} \text{cm}^{-2}$ 以下である。ただしNO₂の吸収断面積の温度依存性(未知)により、成層圏で約50°Cの気温の季節変化がある昭和基地では、季節によって系統的エラーが8%まで上がる。またスラントコラム量を鉛直コラム量に変換する際には層高度の季節変化によって、変換係数(air mass factor; エアマスファクター)にも系統的エラーが生じる。

4. 観測結果

木曾

図1には、木曾観測所において1992年11月から1994年8月にわたって得られた日出、日入の太陽天頂角90度におけるオゾンのスラントコラム量と、木曾観測所とほぼ等しい緯度にある館野のドブソン分光計によるオゾンの鉛直コラム全量の観測結果を比較した。この図から分

かるように、木曾の可視・紫外分光器によって得られたオゾン量の変動は、館野の結果と非常に良く一致している（相関係数は0.95）。

Visible(Kiso) vs Dobson(Tateno)

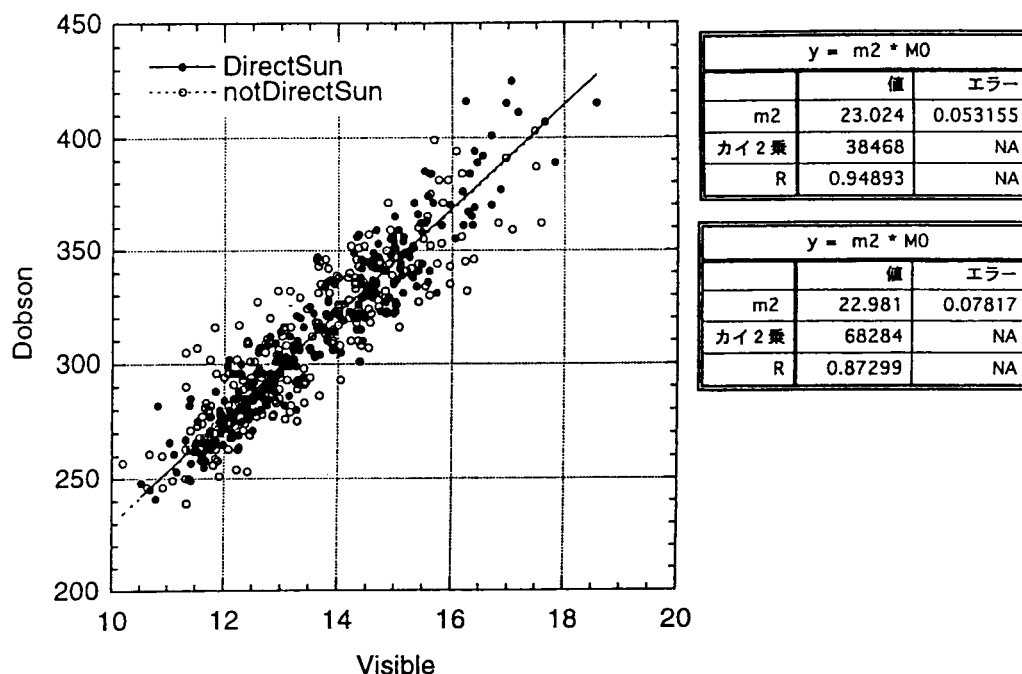


図1. 木曾観測所の可視分光計によって観測されたオゾンスラントコラム量と館野高層気象台のドブソン分光計によって観測されたオゾン鉛直コラム量の比較。

母子里・陸別

図2は母子里と陸別でのNO₂のスラントコラム量の時系列プロットを示した。NO₂量は日出（AM）よりも日入（PM）の方が大きいという日変化をしている。これは、夜間のNO₂からのN₂O₅の生成と日中のN₂O₅の光解離として理解される。またNO₂は6月から7月の夏至付近に極大値をもつ季節変化をしている。これはN₂O₅や硝酸の光解離が夏至において最大になるためと考えられる。また母子里と陸別でのNO₂（PM値）の相関図を図3に示した。季節変動のみならず、日々の変動においても両地点での観測値の一致は極めて良い。相関係数は0.96と十分に高い。また、相互のデータは傾きが一致するだけでなくバイアスも小さい。この一致の程度がNO₂の成層圏成分を議論するときの強い根拠になるはずである。このためNO₂に関して言えば局地的な対流圏汚染効果をデータから除くためにも母子里と陸別2地点での同時観測が重要であると結論される。

図4には、母子里と陸別でのオゾンのスラントコラム量及び札幌でのオゾン全量時系列プロットを示した。また母子里と陸別でのオゾンの量の相関図を図5に示した。オゾンのスラントコラム量も両地点で極めて良い一致を示す。従って、可視・紫外分光器によるオゾンのスラントコラム量の決定は2-3%の精度で可能である。しかし鉛直コラム全量の決定には以下述べるような問題がある。

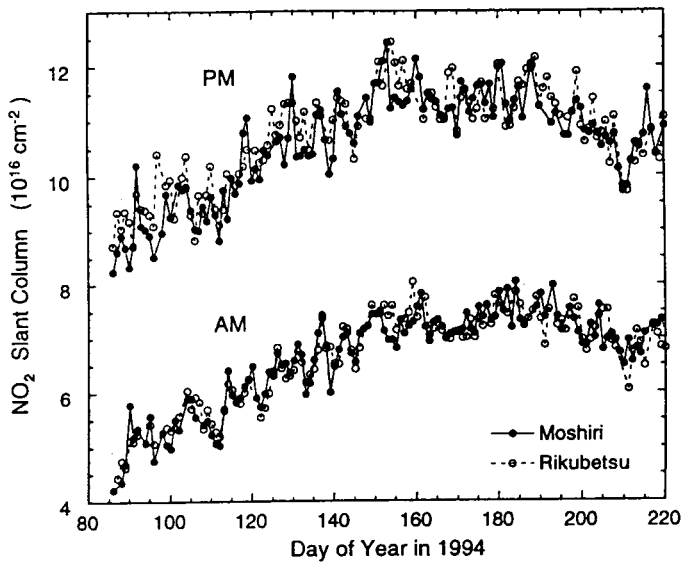


図2 母子里と陸別でのNO₂のスラント
コラム量の時系列プロット

y = m2 * MO		
	値	エラー
m2	1.0117	0.0035216
カイ2乗	74.748	NA
R	0.95607	NA

RB+MO 0:45:13 PM 9/24/1995

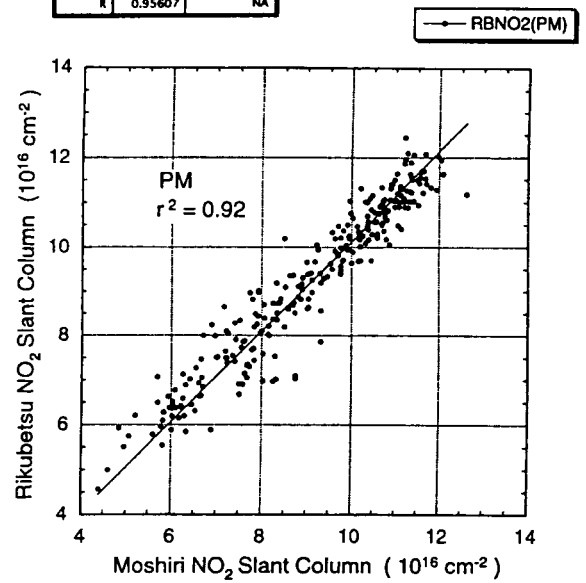


図3 母子里と陸別でのNO₂(P M値)の相関図

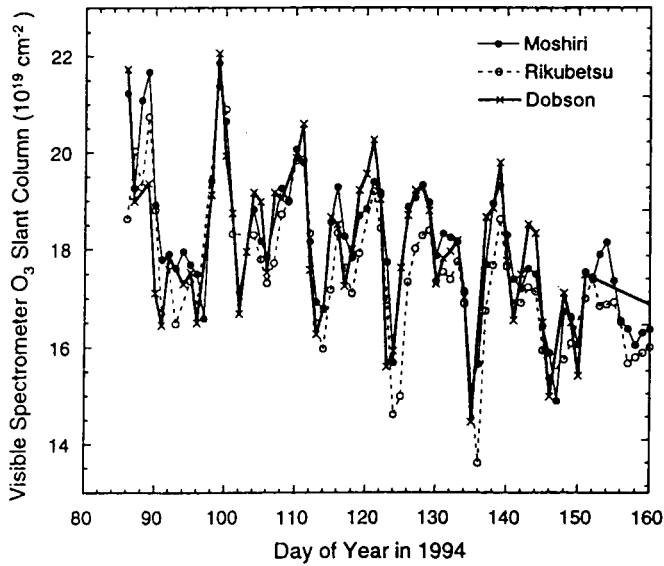


図4 母子里と陸別でのオゾンのスラントコラム
量及び札幌でのオゾン全量時系列プロット

y = m2 * MO		
	値	エラー
m2	0.96496	0.0018163
カイ2乗	70.898	NA
R	0.98018	NA

MO+Sa

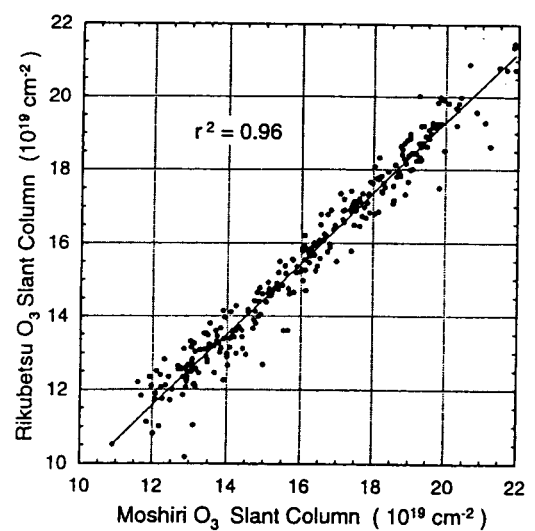


図5 母子里と陸別でのオゾンの量の相関図

図6は母子里でのオゾンのスラントコラム量を札幌のドブソン分光計によるオゾンの鉛直コラム全量で割ったAirmass factorの月平均を示した。1991年の秋から1992年の秋まではAirmass factorが平常値よりもかなり小さい。これはピナツボ噴火による高濃度エアロソルにより、成層圏での光吸収量が増加し、薄明時における太陽光の散乱がより高い高度で起き、見かけ上オゾンのスラントコラム量が減少したためである。1992年の秋以降も、Airmass factorが±3%程度の季節変動をしていることが分かる。これはオゾン層の実質的高度の季節変動と対応している。このようにスラントコラム量から3%以上の精度で鉛直コラム全量を導くときにはAirmass factorを正確に求める必要がある。Airmass factorはオゾンの相対的高度分布がわかれば計算できるはずである。オゾンゾンデのデータを利用してこの計算を行なった。測定から求めたAirmass factorと計算したAirmass factorを図7に比較した。両者の変化はお互いに良く一致することが分かる。なおNO₂の分布はオゾンに比べ高高度にあるためNO₂のAirmass factorの変動は無視できる位小さいと計算されている。

y = m1*40		
	値	エラー
m1	21.223	0.046892
カイ2乗	84770	NA
R	0.95273	NA

— y = 0.2769 + 0.046228x R = 0.95546

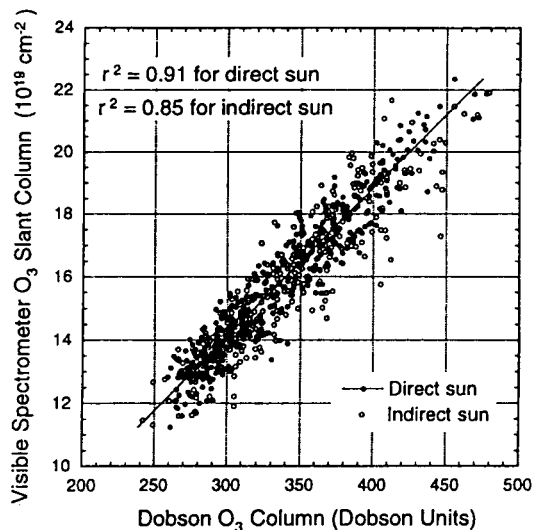


図6 母子里のオゾンスラントコラムと札幌のオゾン鉛直コラムの比較

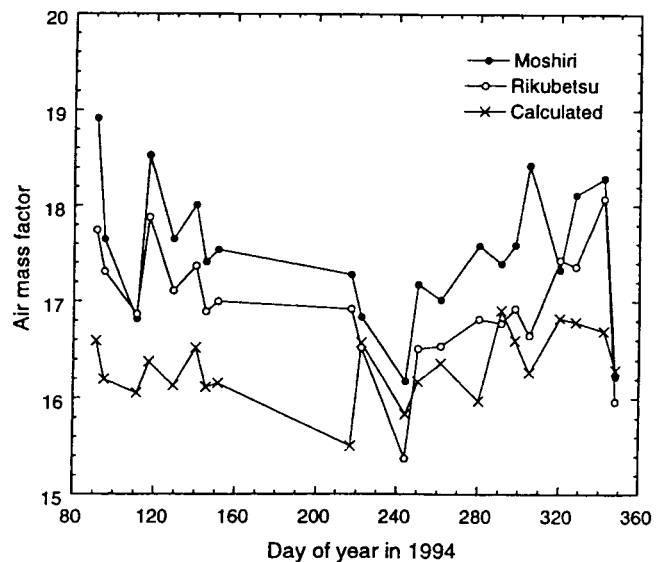


図7 Airmass factorの測定値と計算値

5. 星没による夜間成層圏窒素酸化物の観測

5. 1 背景と目的

成層圏オゾンの破壊物質として窒素酸化物は1970年代の最も主要な研究対象だったが、その後はオゾンホールに絡んだ塩素酸化物に主役を代わられ、研究の進展は小さかった。ところが最近、中緯度においても下部成層圏におけるオゾンの減少が進んでいることが明らかとなり、硫酸エアロソル粒子の表面における、窒素酸化物の不均質反応が注目されるに至った。不均質反応で窒素酸化物が効率よく硝酸に変換されていくことにより、塩素酸化物の触媒反応によるオゾン破壊がより強く作用するようになったからだと説明されている。この説の検証のためには、下部成層圏において上記の不均質反応に関わる窒素酸化物を測定する必要がある。特に、これまで測定

の欠如している夜間の情報は意義が大きい。

酸化窒素の主要成分である二酸化窒素、三酸化窒素およびオゾンは可視域に吸収構造を持つので、成層圏に浮遊する気球から星没を観測し、差分吸光法により高度分布を導くことができる。一等程度の星没は数時間毎に期待できるので、それらの多くを用いることができれば、これらの気体の高度分布の夜間変化を詳細に捉えることができる。また、昼間においては天頂散乱光測定によって二酸化窒素の全量、つまり窒素酸化物の全量を把握しておくことができる。これらのデータの総合によって、不均質反応を含む窒素酸化物の反応系の重要性を検討し、現在の我々の成層圏光化学過程に関する理解を検証することを目的とする。

5. 2 研究方法と測器構成

本研究では星を光源とした可視差分吸光法により二酸化窒素、三酸化窒素およびオゾン密度の夜間時間変化を測定する測器を開発し、地上および成層圏中の気球から観測を行ない、理論との比較検討を行う。気球上からの星没掩蔽観測の概念を図8に示す。夜間の成層圏窒素酸化物測定は、これまでに月および金星を用いて試みられたことがあるが(Naudet *et al.* 1989, Rigaud *et al.* 1983, Smith and Solomon 1990)、本研究では狭帯域干渉フィルターを用いた明るい分光方法を用いることによって、一等星程度までの利用を可能にし、多数の星没の観測から夜間の変化を得ようとするところに特徴がある。

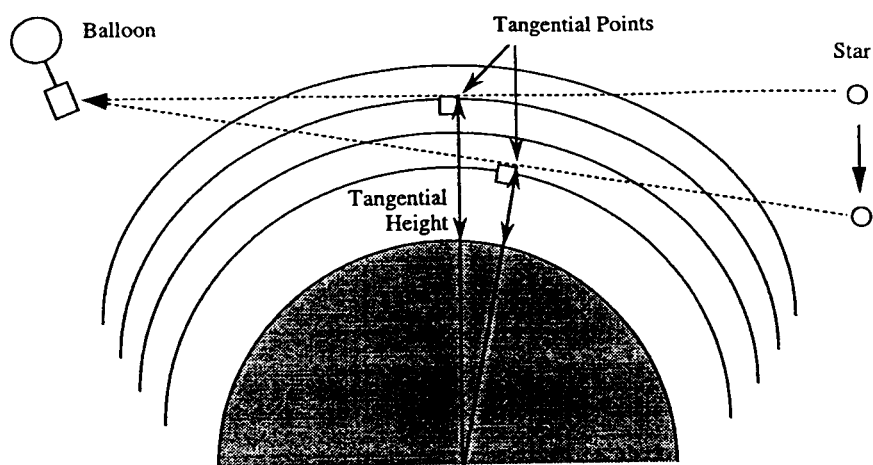


図8 星没遮蔽観測

測器は星追尾部、20 cm集光鏡、測光部、データ処理部よりなり、気球観測時にはさらに全体を気密ケースに収めて回収と保温・放電に対処する。測器構成を図9に、測定に使用する波長と分子吸収構造との関係を図10に、データ処理系のブロックダイアグラムを図11に示す。星追尾センサーには浜松ホトニクス製の位置検出用メッシュアノードPMTを使用し、負帰還システムにより0.01度の精度を得ている。測光部は一見普通の差分吸光フィルター測光器だが、0.001オーダーの小さな吸収量と、大気による激しいシンチレーションに対処するため、種々の工夫が組み込まれている。つまり、吸収チャンネルと参照チャンネルを常に同時に測定するようにフィルターを配置し、さらにフィルターレットを30回毎秒という高速で回転させることにより、チョッパーを

兼ねさせて同期検波している。最重要な三酸化窒素測定には616-623-640 nmの波長トリオを、二酸化窒素測定には442-445 nmの波長ペアを、オゾン測定には574 nmを使用し、帯域幅2 nmで測光している。

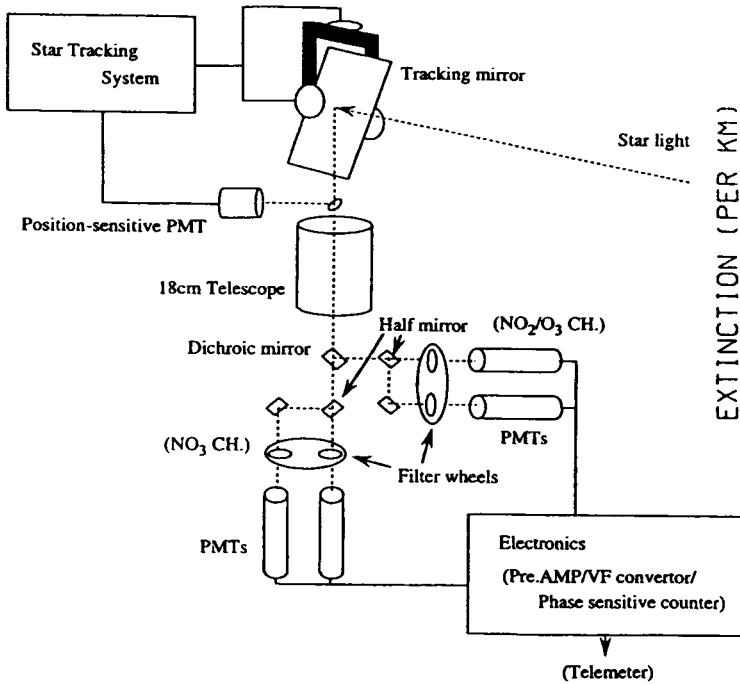


図9 測器構成

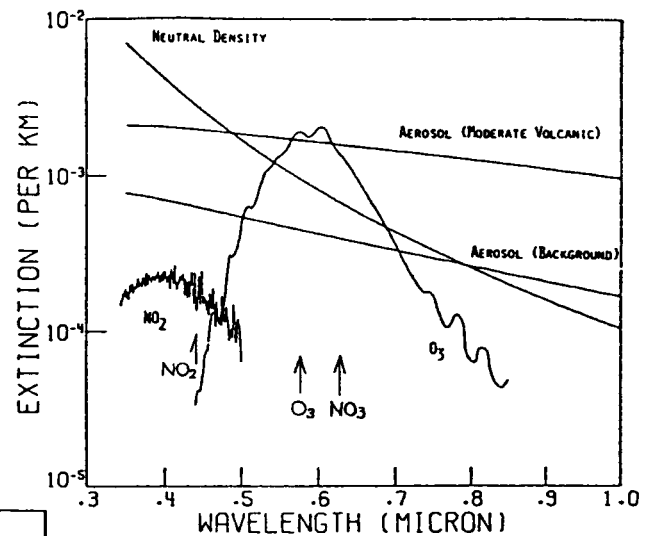


図10 測定波長と分子吸収構造

5. 3 成果

平成5年度末までには、星追尾系とそのアナログ制御回路系、分光光学系、検出器および信号処理回路系を製作した。

平成6年度には、より詳細な測定の実現可能性およびデータ処理方法の検討のため、一次元光化学拡散数値モデルを用いて、成層圏窒素酸化物の夜間変化を計算した。結果の例を図12に示す。このシミュレーションにより開発中の測器系が夜間変化の検出に十分な性能を持つことが確認された。また、AFGLの吸収線データベースを用いて、水蒸気線による干渉のチェックをおこなった。オンボード信号処理系からの信号をコンピュータに取り込みQL出力するためのインターフェイスとソフトウェアの開発を行った。また気球観測を想定し、星追尾系の心臓部である超音波モーターの環境試験を行った。真空試験では問題はなかったが、低温試験では動作が不安定となったため、追尾回路系の修正の必要が生じた。

平成7年度前半には上記の修正を完了し、星の追尾テストにより所定の精度がでていることを確認することができた。また、気球観測時の回収および保温・放電防止のための気密ケースを製作した。気密ケースは径80 cm高さ145 cmの円筒型で、上部側面に測光用の径30 cmの窓を持っている(図13)。内部を一気圧に保つため、窓材の変形が星像を乱すことが心配されたが、実

験の結果2.5 cm厚の亚克力を使うことにより、充分視野内に抑え込めることが解った。また、東京の汚染大気下でシリウス (-1.5 等)およびプロキオン(+0.4 等)を用いて地上観測を行い、二酸化窒素、三酸化窒素、オゾンのいずれに関しても、東京において予想される吸収を検出することができた。高山頂および気球上からの測定の準備は整った訳であるが、残念ながら7年度中の実行はならなかった。宇宙科学研究所三陸実験所での大気球実験は平成8年度に予定されている。

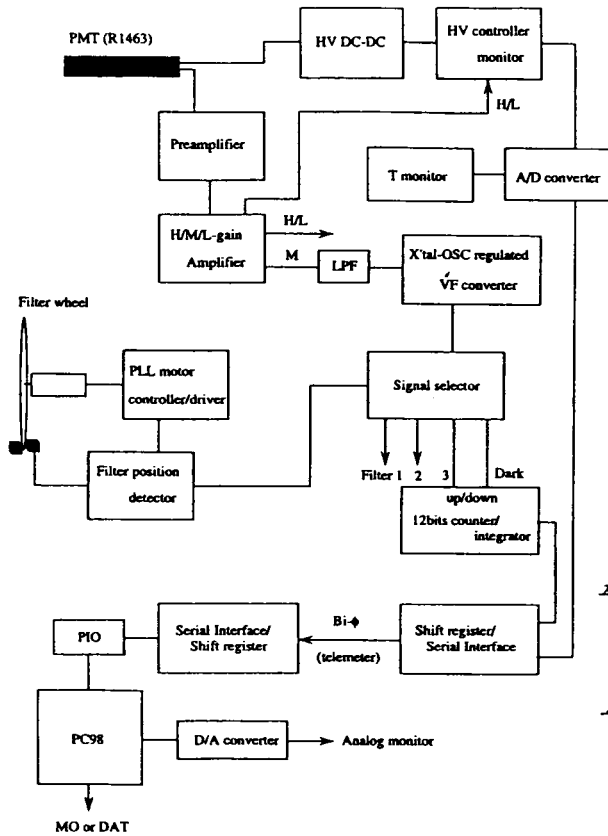


図 1 1 データ処理系

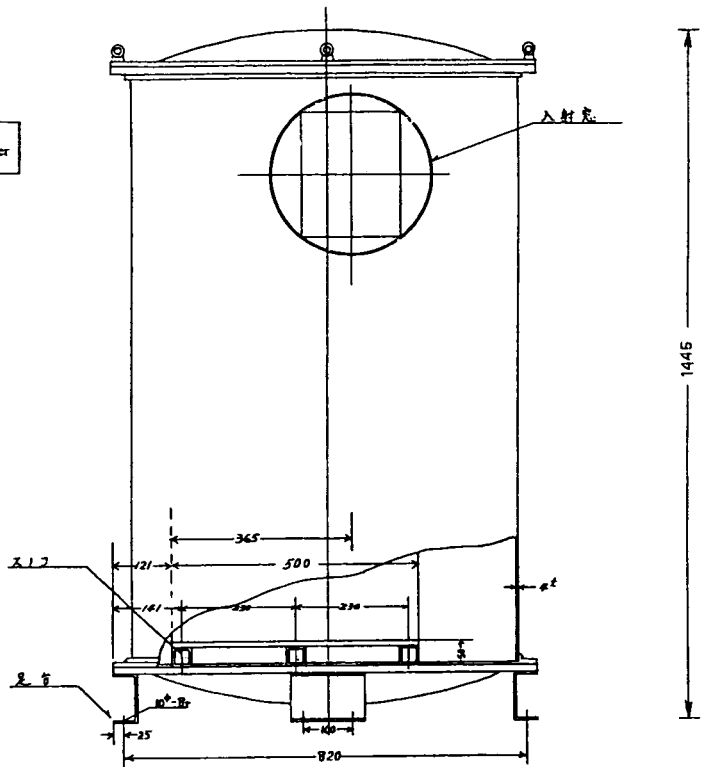


図 1 3 気球実験用気密容器

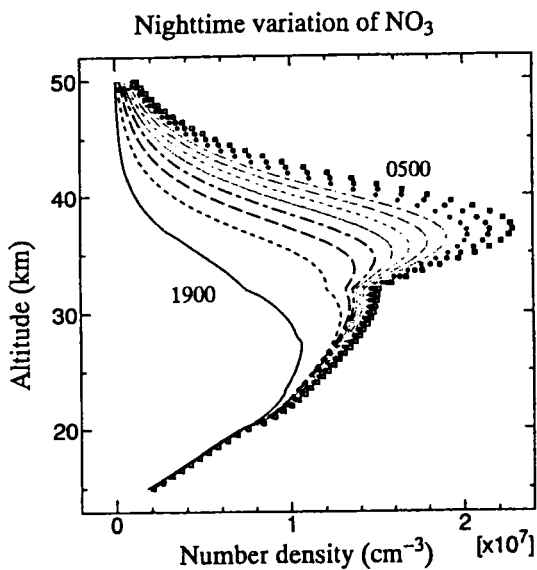
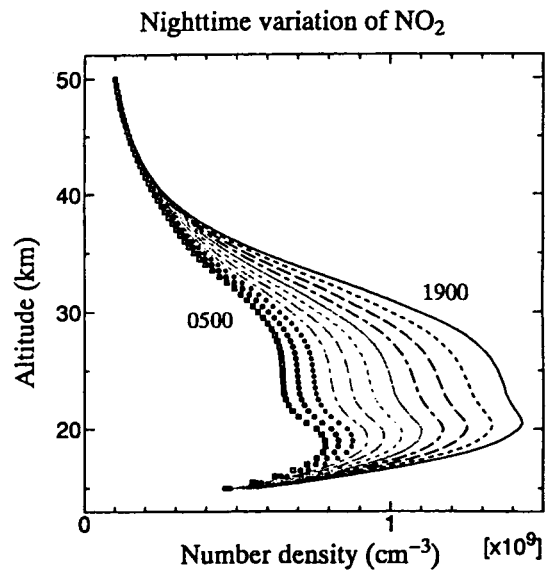


図 1 2 (a) NO3分布の夜間変化



(b) NO2分布の夜間変化

国際協同研究等の状況

木曾及び母子里観測所のNO₂, O₃の観測は、ニュージーランドの国立水圏大気圏研究所と共同で行なわれているものである。またこの観測はNDSC (Network for the Detection of Stratospheric Change) 計画に正式に認められた。このデータはNDSCのプロトコルに従ってデータベースに入れられることになる。

国際共同研究

木曾・母子里・陸別でのNO₂, O₃の観測は、ニュージーランドの国立水圏大気圏研究所と共同で行なわれているものである。またこの観測はNASAのNDSC (Network for the Detection of Stratospheric Change) 計画に正式に認められた。このデータはNDSCのプロトコルに従ってデータベースに入れられた。

引用文献

- Fahey, D. W., *et al.* (1993), "In situ measurements constraining the role of sulphate aerosols in mid-latitude ozone depletion", *Nature*, **363**, 509-514.
- Fried, A., B.E. Henry, and J.G. Calvert(1994), "The reaction probability of N₂O₅ with sulfuric acid aerosols at stratospheric temperatures and compositions", *J. Geophys. Res.*, **99**, 3517-3532.
- Granier, C., and G. Brasseur(1992), "Impact of heterogeneous chemistry on model predictions on ozone change", *J. Geophys. Res.*, **97**, 18015 -18033.
- Hanson, D.R., and A.R. Ravishankara(1991), "The reaction probabilities of ClONO₂ and N₂O₅ on 40 to 75 % sulfuric acid solutions", *J. Geophys. Res.*, **96**, 17307-17314.
- Hanson, D.R., A.R. Ravishankara, and S. Solomon(1994), "Heterogeneous reactions in sulfuric acid aerosols: A framework for model calculations", *J. Geophys. Res.*, **99**, 3615-3629.
- Kondo, Y., W.A. Matthews, S. Solomon, M. Hayashi, M. Koike, K. Yamazaki, H. Nakajima, and K. Tsukui(1994), "Ground based measurements of column amounts of NO₂ over Syowa Station, Antarctica", *J. Geophys. Res.*, **99**, 14535-14548.
- Naudet *et al.*(1989): *J. Geophys. Res.*, **94**, 6374-6382
- Perliski, L.M., and S. Solomon(1993), "On the evaluation of air mass factors for atmospheric near-ultraviolet and visible absorption spectroscopy", *J. Geophys. Res.*, **98**, 10363-10374.
- Rigaud *et al.*(1983): *J. Geophys. Res.*, **88**, 1463-1467
- Rodriguez, J.M., M.K.W. Ko, and N.D. Sze(1991), "Role of heterogeneous conversion of N₂O₅ on sulphate aerosols in global ozone losses", *Nature*, **352**, 134-137.
- Smith and Solomon(1990): *J. Geophys. Res.*, **95**, 13819-13827
- Van Doren, J.M., L.R. Watson, P. Davidvits, D.R. Worsnop, M.S. Zahniser, and C.E. Kolb (1991), "Uptake of N₂O₅ and HNO₃ by aqueous sulfuric acid droplets", *J. Phys. Chem.*, **95**, 1684-1689.

研究発表の状況

誌上発表（○印は査読誌）

- Koike, M., Y. Kondo, W.A. Matthews, P.V. Johnston(1993), " Decrease of stratospheric NO₂ observed at 44oN due to Pinatubo volcanic aerosols", Geophys. Res. Lett., **20**, 1975-1978.
- Koike, M., N.B. Jones, W.A. Matthews, P.V. Johnston, R.L. McKenzie, D. Kinnison, and J. Rodriguez(1994), " Impact of Pinatubo aerosols on the partitioning between NO₂ and HNO₃", Geophys. Res. Lett., **21**, 597-600.
- Kondo, Y., W.A. Matthews, S. Solomon, M. Hayashi, M. Koike, K. Yamazaki, H. Nakajima, and K. Tsukui(1994), " Ground based measurements of column amounts of NO₂ over Syowa Station", Antarctica, J. Geophys. Res. , **99**, 14535-14548.
- Kondo, Y., W.A. Matthews, P.V. Johnston, M. Hayashi, M. Koike, Y. Iwasaka, A. Shimizu, T. Yamanouchi, and S. Aoki(1994), " Ground based NO₂ and O₃ measurements by visible spectrometer at Syowa base(69°S), Antarctica", Proc. Quadren. Ozone Symp., 537-577.
- Kondo, Y., U. Schmidt, T. Sugita, P. Amedieu, M. Koike, H. Ziereis, and Y. Iwasaka (1994), " Total reactive nitrogen, N₂O, and ozone in the winter Arctic stratosphere", Geophys. Res., lett., **21**, 1247-1250.
- Amedieu, P., Y. Kondo, T. Sugita, M. Koike, and W.R. Sheldon(1994), " In situ measurement of nitric oxide, ozone, and aerosol in the Scandinavian Arctic stratosphere in January 1992", Geophys. Res. Lett., **21**, 1243-1246.
- Fahey, D.W., G.B. Braathen, Y. Kondo, W.A. Matthews, M.J. Molina, J.A. Pyle, RR. Rood, J.M. Russell III, U. Schmidt, D.W. Toohey, J.W. Waters, C.R. Webster, and S.C. Wofsy(1995), " Part 2 Atmospheric processes responsible for the observed changes in ozone", Chapter 3 Polar ozone, Scientific Assessment of Ozone Depletion: 1994, WMO.
- Kondo, Y., Z. Zhao, O. Uchino, T. Nagai, T. Fujimoto, T. Itabe, K. Mizutani, and T. Shibata(1995), " Stratospheric ozone changes at 43oN and 36oN over Japan between 1991 and 1994", Geophys. Res. Lett., **22**, 3223-3226.
- Kondo, Y., S.R. Kawa, D. Lary, T. Sugita, Ann R. Douglass, E. Lutman, M. Koike, and T. Deshler(1996), " Nitric oxide profile observed in January 1992 over Kiruna", J. Geophys. Res., in press.
- Kondo, Y., U. Schmidt, T. Sugita, A. Engel, M. Koike, P. Amedieu, M.R. Gunson, and J. Rodriguez(1996), " NO_y correlation with N₂O and CH₄ in the midlatitude stratosphere", Geophys. Res. Lett, in press.