

A-1 オゾン層変動の総合的観測及び解析に関する研究

(3) 成層圏エアロゾルがオゾン層に及ぼす影響に関する研究

④ エアロゾルの塩素分子生成能に関する実験的研究

研究代表者 資源環境技術総合研究所 佐藤 優

通商産業省 工業技術院 資源環境技術総合研究所

大気圏環境保全部 励起化学研究室 佐藤 優・松沢貞夫・清水征生

平成5-7年度合計予算額 28,262千円

(平成7年度予算額 6,838千円)

[要旨] PSCs上での不均一反応を検討するために極成層圏環境を模擬する成層圏エアロゾル試験チャンバーを試作し、性能の確認を実施後に、その中で硝酸/水系のPSCs候補物質の作成を試みた。また、PSCsの主要な構成成分である硝酸とPSCs前駆物質と考えられているSSAsの構成成分である硫酸の水溶液の冷却条件における挙動についても調べた。

成層圏エアロゾル試験チャンバーは、極成層圏に相当する低温で排気された空間内部で蒸気を赤外光透過材料表面に堆積させて、その赤外透過スペクトルを得られる構造を持っている。装置の性能は極成層圏の温度・圧力における安定性、FTIR光学系のパージ特性について検討し、模擬PSCsを生成させるために十分な性能を有していると判断された。

様々な硝酸/水比の混合蒸気を用いて模擬PSCsの生成を検討した結果、氷、 $\alpha$ -NAT、 $\beta$ -NAT、NAD、NAMの結晶及びアモルファス状態の硝酸/水の固溶体を得ることができた。以上の相はFTIRによってキャラクタライズし、過去にRitzhaupt及びDevlin(1991)及びKoehlerら(1992)によって求められているものと同様の結果を得た。模擬PSCs固体膜の相の変化について観測した結果、アモルファス状態のNAT組成の物質、 $\alpha$ -NAT及びNADは $\beta$ -NATに変化し、NATが安定であるとされる極成層圏環境では $\beta$ -NATが多いものと推定された。

硫酸/硝酸/水の2成分または3成分系溶液の冷却時の挙動を赤外線吸収スペクトル及び紫外線吸収スペクトルにより検討した結果、硝酸による水の振動抑制、硫酸による過冷却現象及び吸収ピーク波長の変化等を観測した。

[キーワード] 極成層圏雲、不均一化学反応、NAM、NAD、NAT、オゾン層

## 1. 序

1984年に発見された南極オゾンホール<sup>1)</sup>は年毎にその規模を拡大しており、気象庁のオゾン層観測報告:1993<sup>2)</sup>によれば1993年9月末には南半球のオゾン全量の約5%に相当する77Mtが破壊されている。極域における成層圏オゾンの破壊量は10年前との比較で2.3倍に増加している。このオゾンホールは、冬の極域上空という限られた時間・空間的な領域でのみ形成されるため、その生成メカニズムが注目されたが、Solomonら<sup>3)</sup>によって極域の冬にのみ存在する極成層圏雲(PSCs : Polar Stratospheric Clouds)表面でのハロゲンリザーバー分子(ClONO<sub>2</sub>及びHCl)の不均一反応の結果、光によって容易に塩

素ラジカルを放出できる活性な含塩素分子( $\text{Cl}_2$ 、 $\text{HOCl}$ )の生成及びそれを気相からトラップする作用を持つ $\text{NO}_x$ がPSCsに取り込まれることがオゾンホール形成の主たる要因であると提案された。両極における観測事実は以上の仮説を肯定する結果を得ており<sup>4-7)</sup>、現在、PSCs上での不均一反応がオゾンホール生成の原因となっていることは広く受け入れられている。

PSCsはその存在する領域の温度から硝酸3水和物(NAT: Nitric Acid Trihydrate)からなるタイプIと氷からなるタイプIIが存在するとされている<sup>8)</sup>が、屈折率及び偏光解消度の測定結果からタイプI PSCsはさらにタイプIa及びタイプIbに分類されている<sup>9)</sup>。タイプI PSCsとタイプII PSCsでは、前者の方がより頻繁に観測されており、タイプI PSCsは硝酸を含有していることが現場でも観測されている<sup>4),5)</sup>。以上のようなPSCs上で、ハロゲンリザーバー分子の活性な塩素への変換及び $\text{NO}_x$ の硝酸としての取り込みがどのように起こっているかは、将来のオゾン層の変動を予測する上で非常に興味深い問題である。

## 2. 研究目的

上では極の成層圏で冬にのみ存在するPSCs表面で不均一反応が起こり、それがオゾンホール形成の原因になっていると考えられていることを述べた。そこで、筆者らはPSCs表面における不均一反応を解明することを目的とし、特にPSCsの状態とオゾン破壊物質である塩素分子の生成速度との関係を明らかにすることを目標とした。もし、この関係が明らかになれば、極成層圏におけるオゾン層の破壊を定量的に予測することが可能となると考えられたためである。

## 3. アプローチ

PSCs表面における不均一反応を解明するには、まず、PSCsに相当する物質であるNATをはじめとする硝酸水和物等を極成層圏環境下で生成させる必要がある。そこで、極成層圏の温度・圧力環境を生成できるチャンバーを製作し、その中でPSCsに相当する物質を生成させた。また、PSCsの主要な構成成分である硝酸と前駆物質と考えられている成層圏硫酸エアロゾル(SSAs: Stratospheric Sulfate Acids)の構成成分である硫酸の水溶液の冷却条件における挙動についても調べた。以下では模擬PSCsの作成と硝酸及び硫酸の水溶液の冷却条件下での挙動に分けて報告する。

## 4. 模擬PSCsの作成

### 4.1. 実験装置: 成層圏エアロゾル試験チャンバー

模擬PSCs表面での反応を検討は、極成層圏の温度・圧力環境をシミュレートした中で実施する必要があるが、この目的のために成層圏エアロゾル試験チャンバーを設計・製作した。

成層圏エアロゾル試験チャンバーは、模擬PSCsを形成してその性状及び反応を観測するメインチャンバーと、導入する試料ガスを調製するサブチャンバー及び、それらに接続される真空排気系と、冷却系及び、温度、圧力の計測系から構成されている。さらにメイン及びサブチャンバーの中心を通過するフーリエ変換赤外(FTIR)光学系が組み込まれ、チャンバー内部の物質をモニターできるようになっており、上部からは反応生成物を励起させるレーザー光を導入できる光学系になっている。

メインチャンバーの主要部を図1に示したが、ステンレスの三重管構造で真空断熱された内部に冷媒が循環し、その内部が模擬PSCsを形成・観測する空間になっている。冷媒には液体窒素のミスト

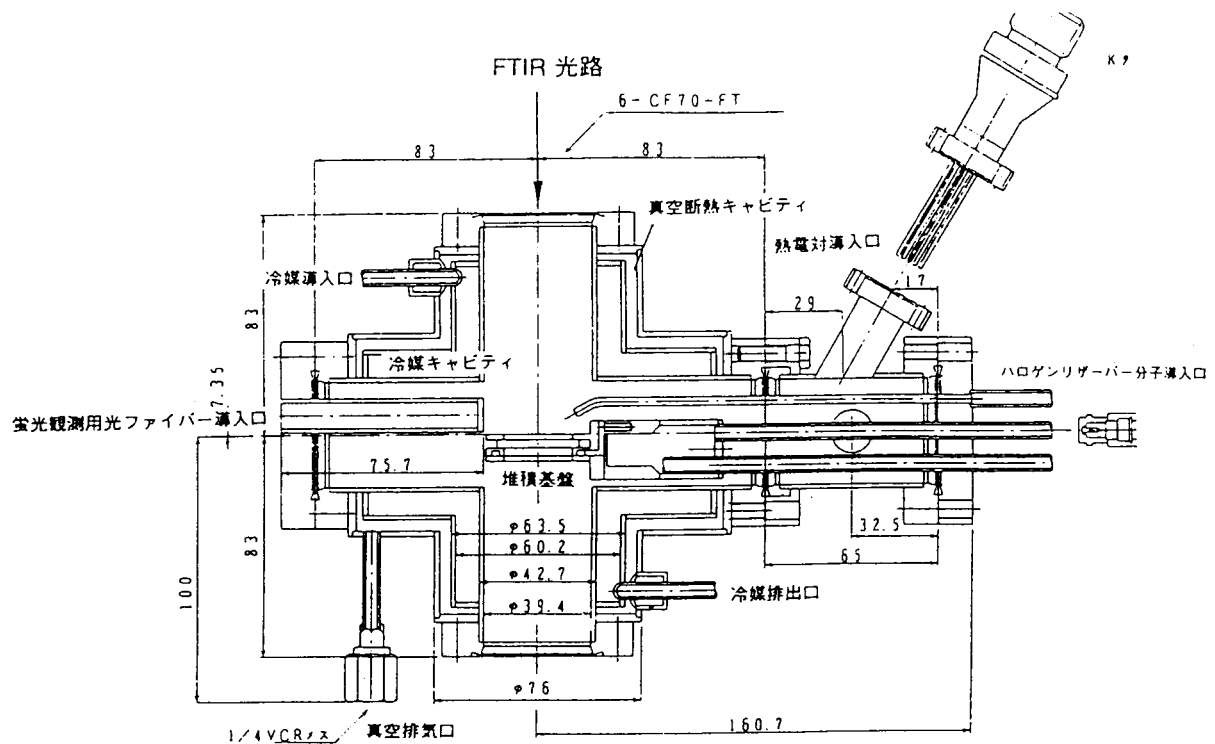


図1 成層圏エアロゾル試験メインチャンバー

またはそれから発生した窒素ガスを用いており、蒸発した窒素ガスはFTIR光学系全体のパーズに使用される。チャンバー中央部には、液体窒素で冷却された銅製のコールドフィンガーに接続する、加熱線を内蔵する銅製リングに取り付けられた模擬PSCsを堆積させるための直径30mm、厚さ3mmのKRS-5(臭化ヨウ化タリウム)堆積基盤が位置しており、その中央部をFTIRの光学系が通過し、基盤表面上で焦点を結んでいる。堆積基盤には周囲の2ヶ所に熱電対が取り付けられており、堆積基盤の近傍空間に別の1チャンネルの熱電対の合計3ヶ所の温度センサーがある。以上の熱電対はオムロン社のE5EJ温度コントローラー及びモニターに接続されている。堆積基盤の近傍には試料ガスの供給口があり、試料ガスはサブチャンバーからリークバルブを通じて供給口から直接堆積基盤に供給される。チャンバー内部の圧力は静電容量タイプの圧力センサー(MKS社121AA-01000B、最大1000Torr)で計測し、その電力・信号はMKS社TYPE113Bパワーサプライ・リードアウトユニットによる供給または処理を行った。また、より高い真空度をカバーするためのピラニーゲージ(BALZERS社TYPE TPR010)及びコールドカソードゲージ(BALZERS社TYPE IKR020)(以上の読み取りはBALZERS社TPG300)を装備しているが、これらは主として壁面のガス吸着状態の観測及びチャンバーのリークの有無の観測に用いた。

サブチャンバーも主要部分はステンレスで構成されているが、試料ガスの混合を行うため、ガスの器壁への吸着を避ける必要からテフロンで壁面の処理を行っている。また、サブチャンバーもメインチャンバーと同様の圧力計を有している。サブチャンバーは試料ガス作成系に接続されており、今回の実験では硝酸及び水蒸気を模擬PSCsの作成に使用したが、各々のリザーバー容器からサブチャン

バーにリークバルブを通じて供給している。硝酸蒸気は63wt%の硝酸試薬(和光純薬)と98wt%の濃硫酸(和光純薬)の混合溶液から室温で発生させたものを使用し、水蒸気は蒸留水から室温で発生させたものを用いた。

各チャンバーの粗引系及びメインチャンバーの真空断熱系はオイルトラップ付きロータリー油ポンプ(Arcatel社 Pascal05)に接続されており、各チャンバーの高真空排気系は三菱重工社 PT-50ターボ分子ポンプ(排気速度50 l/分)に接続されており、バタフライストップバルブでメインチャンバーまたはサブチャンバーのみの孤立した系にすることも可能である。

FTIRスペクトロメーター(日本分光社 FTIR-200、測定範囲4300~400cm<sup>-1</sup>、最大分解能2cm<sup>-1</sup>)の光学系はメインチャンバー及びサブチャンバーの中心を通過するが、FTIR本体外部に取り出した約100cmの光路は、塩化ビニルシートのカバーで実験室大気と遮断されており、パージガスの供給で光路全体をパージできる構造にしている。検出器には焦電検出器(TGS)を使用した。FTIRスペクトロメーターの制御及び得られたデータの処理はパーソナルコンピューター(Dell社 Model433)のMS-Windows(マイクロソフト社)上の専用ソフトウェア(日本分光社)で行った。

#### 4.2. 成層圏エアロゾル試験チャンバーの特性

成層圏エアロゾル試験チャンバーは試作した機器であるため、その特性評価を行った。極の冬の成層圏環境での模擬PSCsの形成には、極成層圏環境に相当する温度、圧力の条件を再現する必要がある。ちなみに極成層圏雲が観測される温度、高度は、温度198K未満、高度11km以上20km程度であるので<sup>10)</sup>、198K未満の温度を225~50hPaの圧力で安定して実現する必要がある。また、室温から100K程度も冷却された条件でFTIR測定を行う必要がある。以上の低温における温度安定性、長期間の圧力安定性、FTIR光路のガスパージ特性の3項目に対する検討を行った。

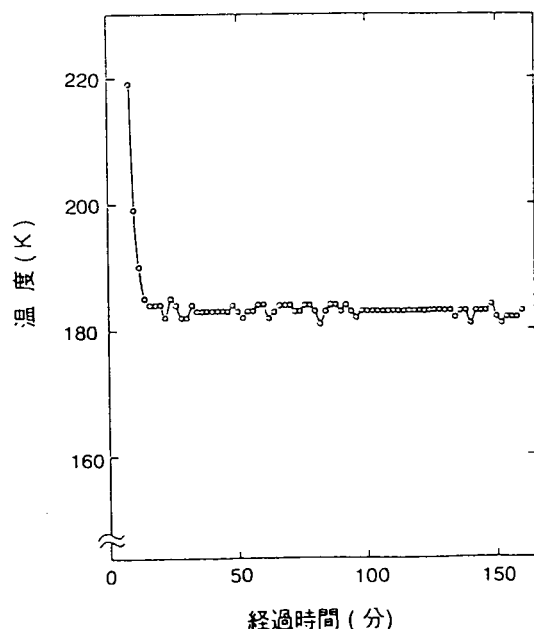


図2 成層圏エアロゾル試験チャンバーの183Kにおける温度安定性

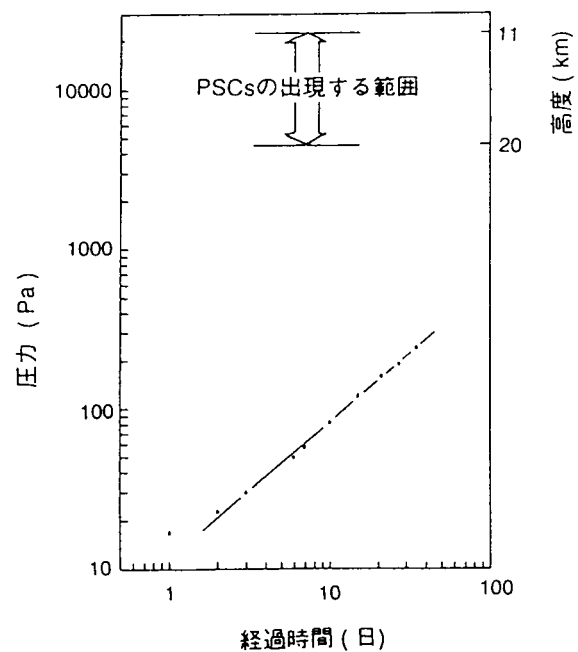


図3 成層圏エアロゾル試験チャンバーのリーク特性

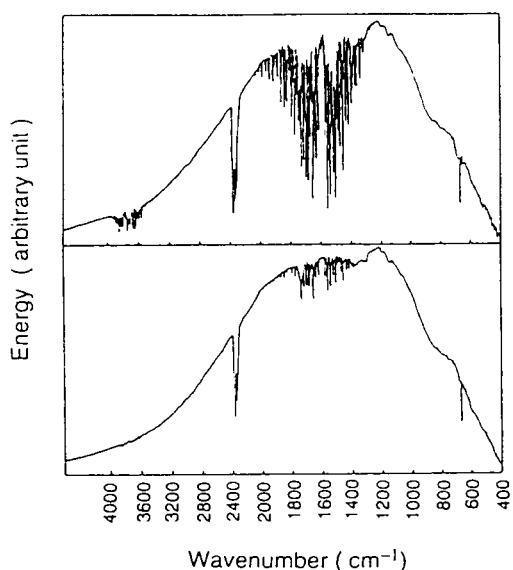


図4 FTIR光学系の窒素ガスによるパーズ特性  
上：パーズなし、下：パーズありの時の  
光源のエネルギープロファイル

低温における温度安定性の試験結果を図2に、圧力の長期安定性を図3に、FTIR光路のパーズ特性を図4に示したが、温度は183Kで2時間以上ほぼ一定に保持することができ、冷媒の液体窒素が多量に使用できればより長い時間での温度保持が可能である。圧力は一旦10Pa未満に減圧した後にメインチャンバーを封じ切った場合の特性を示したが、30日を経過しても実験の対象となる圧力領域に達することはなく、長期間の試験にも十分対応できることを示していた。FTIR光路のガスパーズ特性はFTIR機器内部の直接のパーズが不可能な部分を考慮した場合、十分であると考えられた。以上の結果、成層圏エアロゾル試験チャンバーでは模擬PSCsを生成できる構造を有すると評価された。

#### 4.3. 模擬PSCsの生成及びキャラクタリゼーション

以上に記述した成層圏エアロゾル試験チャンバーを用いて、硝酸及び水蒸気から模擬PSCsを生成させた。模擬

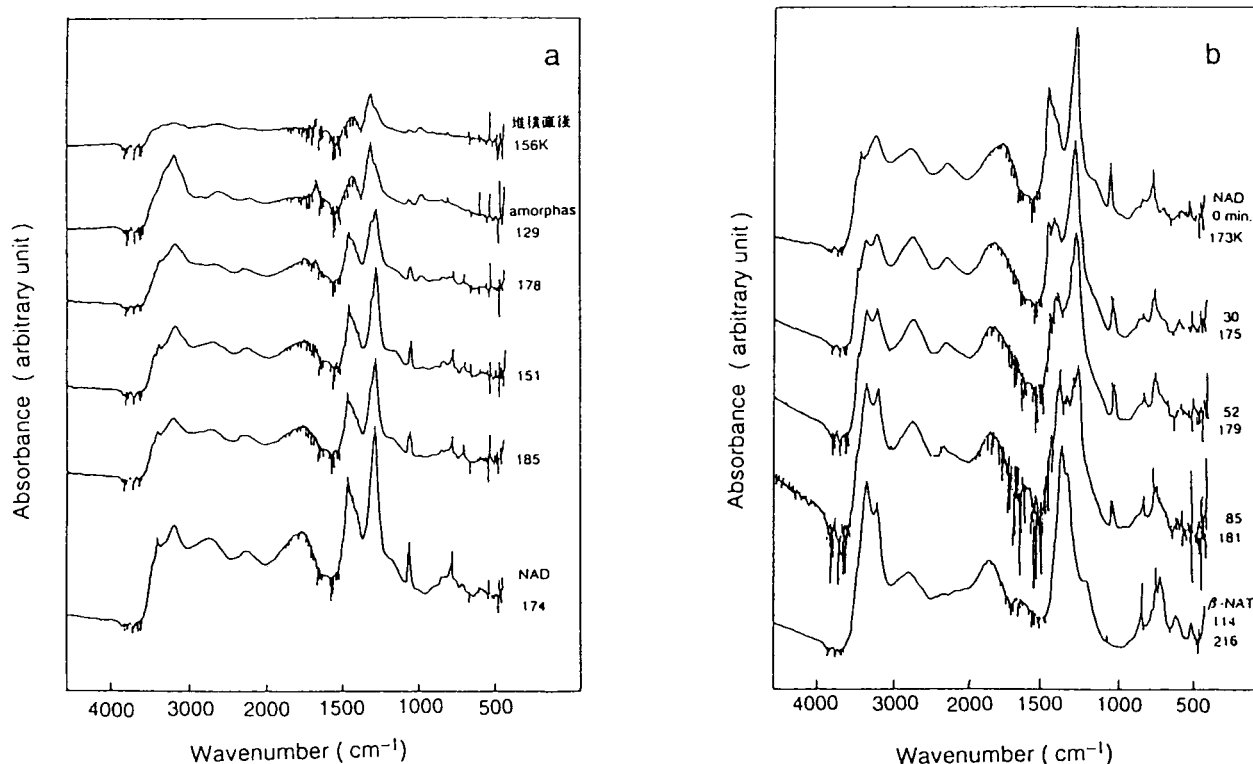


図5 硝酸/水蒸気の堆積フィルムのFTIRスペクトル  
a: a-NAD → NAD b: NAD → β-NAT

PSCsの形成手順は以下の通りに行った。まず、メインチャンバーを10Pa未満に排気し、バルブを閉鎖して孤立系にした後に190K程度に冷却する。以上の手順はチャンバー壁面への水蒸気、炭酸ガス、ポンプ油等の汚染物質の吸着を最小限にする意味を持つ。次に予め10Pa未満に排気された後にバルブ閉鎖によって孤立系になっているサブチャンバーにリークバルブを通じて硝酸及び水蒸気を各々、一定の圧力比で導入する。その後、メインチャンバーとの間にあるリークバルブを通じて試料ガスをサブチャンバーからメインチャンバーの堆積基盤に供給する。その後、堆積基盤に形成された薄膜をFTIRで3分おきに $2\text{cm}^{-1}$ の分解能で16回の積算スペクトルにより観測する。

以上の手順で硝酸/氷の蒸気から薄膜を形成させると、例えば図5に示す一連のスペクトルが得られる。硝酸/水系の物質の赤外スペクトルについては、過去にRitzhaupt及びDevlin<sup>11)</sup>及びKoehlerら<sup>12)</sup>によって得られており、氷、 $\alpha$ -NAT、 $\beta$ -NAT、硝酸2水和物(NAD: Nitric Acid Dihydrate)、硝酸1水和物(NAM: Nitric Acid Monohydrate)及び任意の組成の硝酸/水アモルファス固体がキャラクタライズされている。以上のキャラクタライズされたスペクトルとの比較から、図5に示したスペクトルでは、最初にNAD組成のアモルファス固体膜(以下、アモルファス状態をa-で表現し、NAD組成のアモルファス固体についてはa-NADと表示する)が得られており、その後の温度上昇でNADに結晶化したことを示

している。NADはその後、 $\beta$ -NATへと変化しているが、NADは準安定状態であることが知られており<sup>12)</sup>、その結果生じた結晶形態の変化であると考えられる。

より硝酸濃度の高い条件では最初にa-NAMが堆積し、その後、NAMへの結晶化を起こしている。このNAM薄膜は蒸発するまでNAMのままであった。より低い硝酸蒸気圧条件では $\alpha$ -NATが形成された。

氷粒子による硝酸の吸着に伴う成層圏の脱窒が示唆されている<sup>13)</sup>が、図6には氷の薄膜に対する硝酸の吸着過程について示した。吸着初期はスペクトルの変化が小さいため、差スペクトルを示したが、最初の5分間では若干の氷と硝酸が吸着されるだけであるが、25分経過後には $\alpha$ -NATより水の多い組成のアモルファス固体と見做されるフィルムが氷上に形成されている。その後、図7に示すように $\alpha$ -NATに結晶化した後に $\beta$ -NATへと変化した。

以上に示した堆積薄膜の相の変化をまとめると、 $\text{a-NAM} \rightarrow \text{NAM}$ 、 $\text{a-NAD} \rightarrow \text{NAD} \rightarrow \beta\text{-NAT}$ 、 $\text{氷} + \text{HNO}_3(\text{g}) \rightarrow \alpha\text{-NAT} \rightarrow \beta\text{-NAT}$ となり、以上の逆方向への相の変化は観測しなかった。これより硝酸/水比にもよるが、極成層圏の環境ではNAT相が安定に存在する可能性が高く(図8<sup>14)</sup>)、気温の変動も存在している<sup>10)</sup>ため、おそらく $\beta$ -NATが最も普通に観測される可能性が高いものと考えられる。

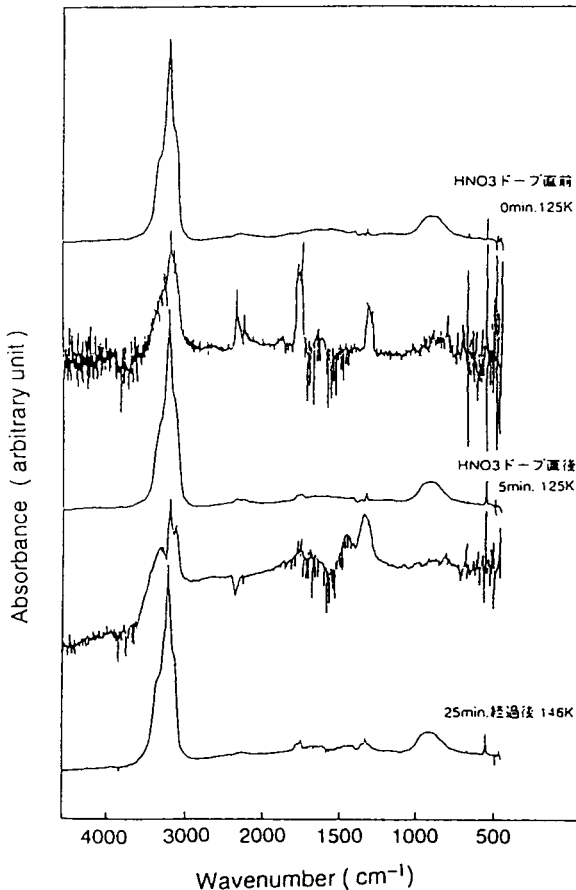


図6 氷膜に対する硝酸蒸気のドープ時のFTIRスペクトルの変化(短時間)

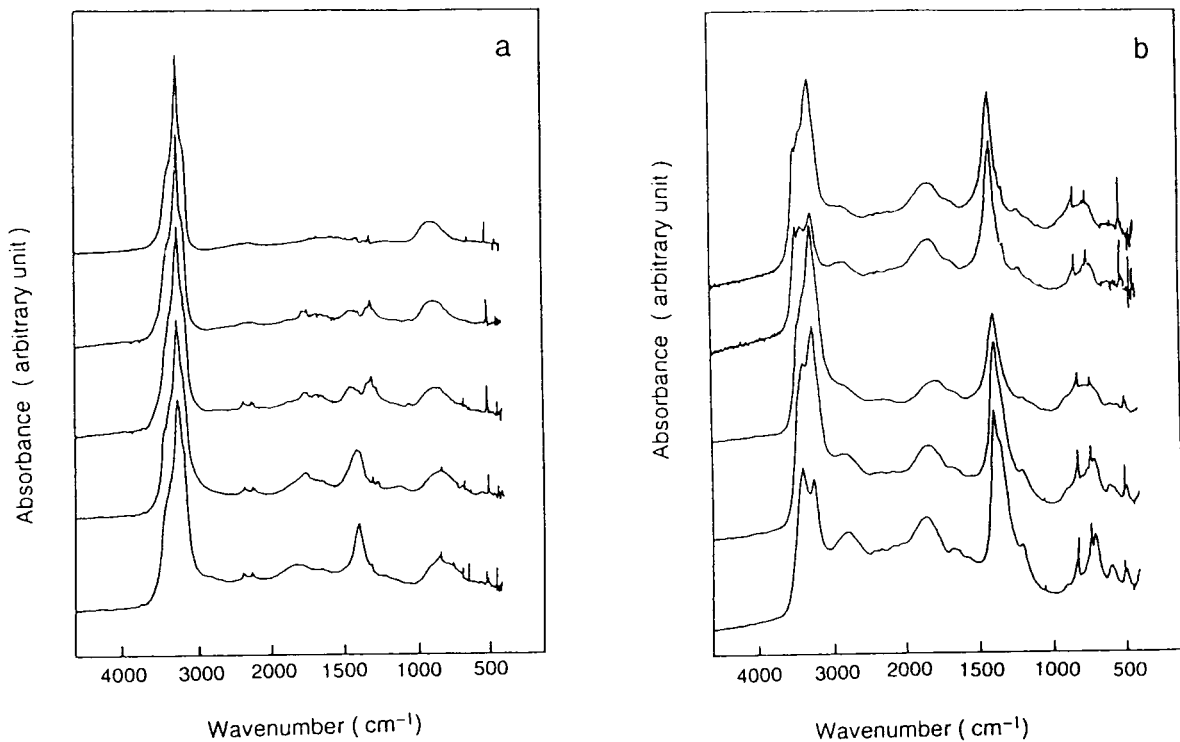


図7 氷膜に対する硝酸蒸気のドーブ時のFTIRスペクトルの変化(長時間)  
 a: 氷 + 硝酸(g) → 氷 +  $\alpha$ -NAT、b: 氷 +  $\alpha$ -NAT →  $\beta$ -NAT

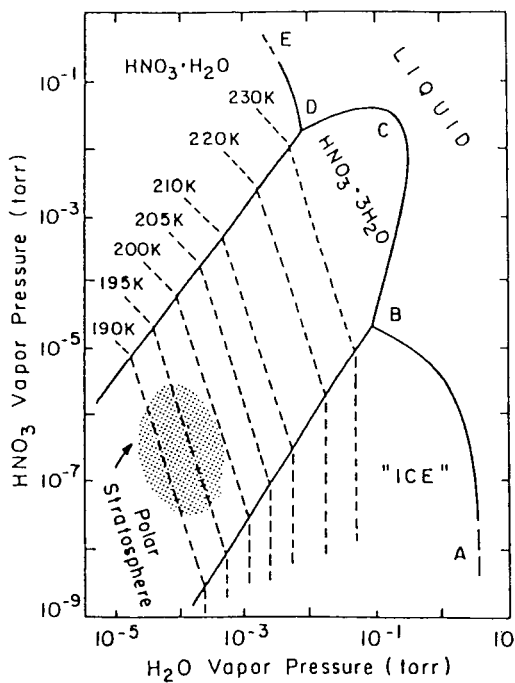


図8 硝酸/水蒸気圧に対する硝酸水和物の相図 (Molina<sup>14)</sup>)

以上に示したように、冷却基盤に供給する水/硝酸比を変化させることで様々な形態に対応するスペクトルを得ることができるが、図9に硝酸/水の蒸気の冷却基盤への堆積及びその後の結晶化によって得られたスペクトルを水の多い順に示した。以上のスペクトルは過去に Ritzhaupt及びDevlin<sup>11)</sup>及びKoehlerら<sup>12)</sup>によって得られたスペクトルと一致しており、試作した成層圏エアロゾル試験チャンバーにより硝酸/水系のPSCs候補物質を一通り作成することができた。

#### 4.4. 模擬PSCs作成のまとめ

PSCs上での不均一反応を検討するために極成層圏環境を模擬する成層圏エアロゾル試験チャンバーを試作し、性能の確認を実施後に、その中で硝酸/水系のPSCs候補物質の作成を試みた。

成層圏エアロゾル試験チャンバーは、極成層圏に相当する低温で排気された空間内部で蒸気を赤外光透過材料

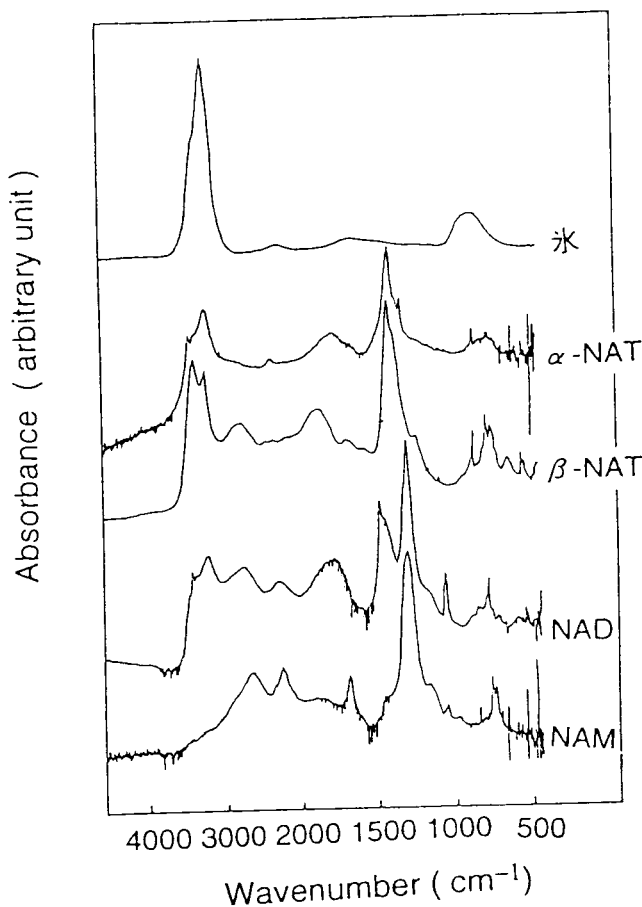


図9 氷及び硝酸水和物結晶のFTIRスペクトル

水系溶液の冷却時の挙動を赤外線及び紫外線吸収スペクトルで調査した結果について述べる。

### 5.1. 実験

硫酸/水、硝酸/水及び硫酸/硝酸/水系溶液で用いた硫酸及び硝酸の濃度は硫酸が1、10、30、48.5、67.9wt%、硝酸が0.0002、0.002、0.1、0.5、1.0、5.0、10、30wt%とした。各溶液の調製には試薬特級品の硫酸(純度97%)及び硝酸(純度61%)及び純水(液体クロマトグラフ用)を用いた。

赤外線吸収スペクトルの測定には日立赤外分光光度計270-3型を用い、試料溶液は10 $\mu$ mのスペーサー及び2枚のKRS-5基盤で挟まれる空間に保持した。この試料容器の周囲に位置するステンレス管の中に液体窒素を低温ポンプ(ジャパンハイテック社L-600型)により流通させて試料を冷却した。試料の温度はKRS-5基盤外部側面に固定した金-鉄-クロメル熱電対により測定し、サイエンティフィックインスツルメンツ社9600-5型に表示させた。冷却は300Kから220Kの範囲で行い、低温でのスペクトル測定は試料温度を設定温度に近づけるために繰り返し冷却操作(10回)の後に実施したが、目標とした温度に対して5K高かったものと考えられた。

紫外線吸収スペクトルの測定には日本分光紫外可視分光光度計670型を用い、試料溶液は1cm角の

表面に堆積させて、その赤外透過スペクトルを得られる構造を持っている。装置の性能は極成層圏の温度・圧力における安定性、FTIR光学系のパーズ特性について検討し、模擬PSCsを生成させるために十分な性能を有していると判断された。

様々な硝酸/水比の混合蒸気を用いて模擬PSCsの生成を検討した結果、氷、 $\alpha$ -NAT、 $\beta$ -NAT、NAD、NAMの結晶及びアモルファス状態の硝酸/水の固溶体を得ることができた。以上の相はFTIRによってキャラクタライズし、過去にRitzhaupt及びDevlin<sup>11)</sup>及びKoehlerら<sup>12)</sup>によって求められているものと同様の結果を得た。模擬PSCs固体膜の相の変化について観測した結果、アモルファス状態のNAT組成の物質、 $\alpha$ -NAT及びNADは $\beta$ -NATに変化し、NATが安定であるとされる極成層圏環境では $\beta$ -NATが多いものと推定された。

### 5. 冷却条件下での硫酸/硝酸/水系の挙動

成層圏硫酸エアロゾル(SSAs)は極成層圏雲(PSCs)の不均一形成が開始される場であるとともに、PSCsと同様なハロゲンリザーバー分子の不均一反応による活性化の場にもなっていると考えられており<sup>15)</sup>、その低温での挙動を明らかにする必要がある。以下では硫酸/水、硝酸/水、硫酸/硝酸/



石英製標準セルに保持した。試料の冷却は日本分光のペルチェ式温度コントローラーEHC-363型を用いたが、試料の最低到達温度は256Kであった。スペクトル測定は試料が目標温度になって5分が経過した時点で実施した。シクロヘキサン(凝固点279.5K)で試料温度の確認を行った結果、コントローラーの設定値と同じ値で凝固が起こったため、試料温度の誤差は±1K以内であると考えられた。

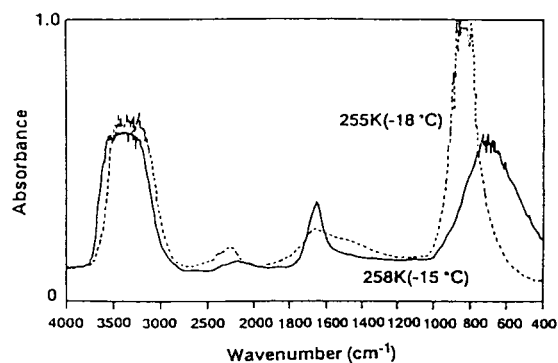


図10 純水フィルム冷却時の赤外線吸収スペクトル

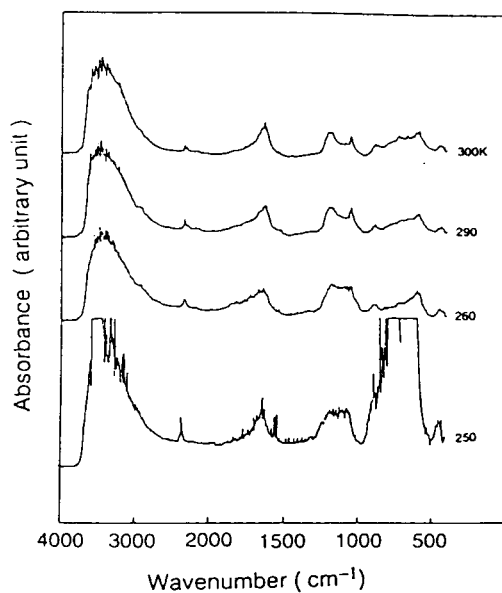


図11 硫酸10wt%水溶液フィルム冷却時の赤外線吸収スペクトル

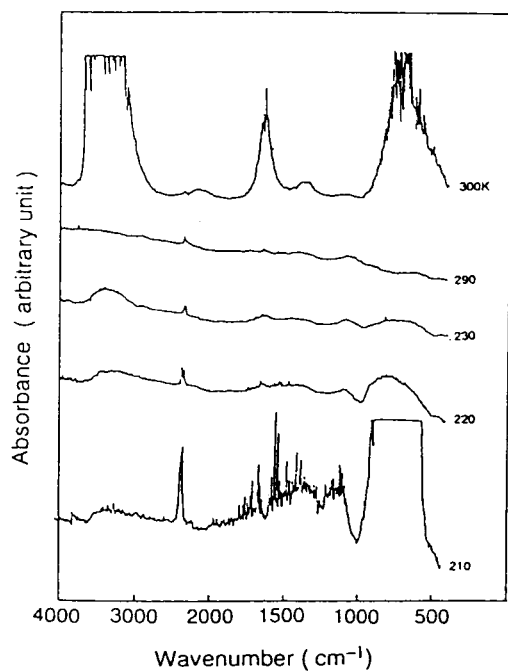


図12 硝酸1wt%水溶液フィルム冷却時の赤外線吸収スペクトル

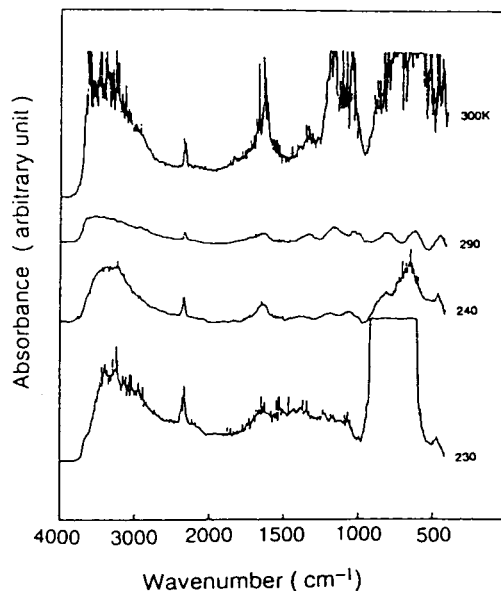


図13 硫酸10wt%/硝酸1wt%/水溶液フィルム冷却時の赤外線吸収スペクトル

### 5.2. 冷却条件下での硫酸/硝酸/水系溶液の挙動(赤外線吸収スペクトル)

冷却時の水の赤外線吸収スペクトルの変化を図10に示したが、263Kに冷却するまでスペクトルに変化は現れず、260Kで氷Ih相<sup>16)</sup>へ変化した(図面では5K低い値であるが温度の指示値であり、上述したように真の温度は約5K高いと考えられる。以下の図面でも指示値で表示しているの本文とは5Kの差がある)。273Kで凍結が起こらなかったのは水が狭い空間に位置していることによる効果であると考えられる。

図11、12、13にはそれぞれ硫酸10wt%水溶液、硝酸1wt%水溶液、硫酸10wt%/硝酸1wt%混合溶液を冷却した場合の赤外線吸収スペクトルを示す。硝酸を含んだ系では水分子の振動が著しく抑制されているが、この現象は室温でも観測された。硝酸と水との相互作用については過去にも報告があり<sup>17),18)</sup>、水和物の形成やPSCs表面での反応に寄与している可能性が考えられる。

### 5.3. 冷却条件下での硫酸/硝酸/水系溶液の挙動(紫外線吸収スペクトル)

冷却時の硝酸1wt%/水99wt%溶液の紫外線吸収スペクトルを図14に示した。凍結に伴い吸光度が上昇するが、この例では265Kで部分的に、264Kで全体が凍結している。なお、純粋な水を使用した場合の凍結温度は265.5Kであった。硝酸を含有する溶液の紫外線吸収スペクトルには、硝酸の水和イオン( $\text{N}_3\text{O}^+\text{NO}_3^-$ )による301nmにピークを持つn- $\pi^*$ 吸収と260nmより短波長側の強い吸収(ピーク波長200nm)がある。双方とも吸収は強く、n- $\pi^*$ 吸収は硝酸濃度0.01wt%で、短波長側の吸収は0.0002wt%で既に観測できる。

硫酸溶液では10wt%で256Kまでの冷却でも凍結を示すスペクトルの変化は現れなかった。図15には硫酸48.5wt%/硝酸1wt%/水50.5wt%の3成分系溶液の紫外線吸収スペクトルを示した。硫酸を含有する場合、硝酸の水和イオン( $\text{N}_3\text{O}^+\text{NO}_3^-$ )によるn- $\pi^*$ 吸収のピーク波長が硫酸の濃度上昇とともに短波長

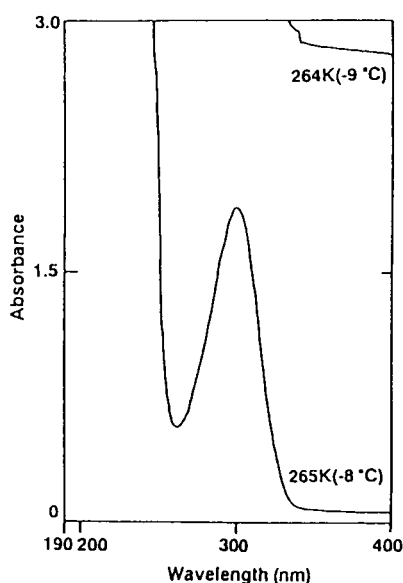


図14 硝酸1wt%水溶液の凍結挙動の紫外線吸収スペクトル

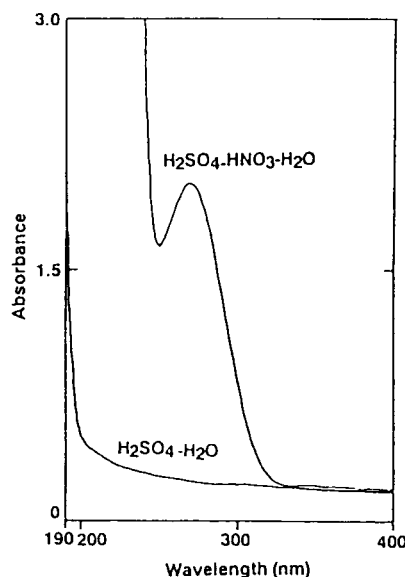


図15 硫酸10wt%水溶液及び硫酸48.5wt%/硝酸1wt%/水50.5wt%溶液の紫外線吸収スペクトル(263K)

側へシフトした。以上の吸収ピーク波長のシフトを硝酸濃度を1wt%に固定した場合について表1に示した。硫酸濃度のスペクトルに与える影響は、以上の他にも赤外線吸収スペクトルにおける水分子のOH吸収帯の短波長側へのシフトが観測された(図11)。以上の結果は、成層圏エアロゾルのモデルとして考えられている液相の硫酸/硝酸/水系において、間接的に硝酸の水和環境が硫酸濃度によって変化することを意味しており、硝酸水和物のエアロゾル中における生成との関係についての興味を持たれる。

Table I Variation in n- $\pi^*$  absorption wavelength for the sulfuric acid-nitric acid-water ternary system

Component (%)			n- $\pi^*$ absorption (nm)
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	HNO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O	
0	1	99	301.0
10	1	89	298.5
30	1	69	288.0
48.5	1	50.5	268.5
67.9	1	31.1	263.0

## 6. 引用文献

- 1) Chubachi, S(1984): *Mem. Natl. Inst. Polar Res., Spec. Issue*, 34, 13.
- 2) 気象庁(1994): *オゾン層観測報告: 1993 (1994)*, 気象庁,13.
- 3) Solomon, S., R. R. Garcia, F. S. Rawland and D. J. Wuebbles(1986), *Nature*, 321, 755–758.
- 4) Pueschel, R. F., K. G. Snetsinger, J. K. Goodman, O. B. Toon, G. V. Ferry, V. R. Oberbeck, J. M. Livingston, S. Verma, W. Fong, W. L. Starr and K. R. Chan(1989): *J. Geophys. Res.*, 94, 11271–11284.
- 5) Fahey, D. W., K. K. Kelly, G. V. Ferry, L. R. Poole, J. C. Wilson, D. M. Murphy, M. Loewenstein and K. R. Chan(1989): *J. Geophys. Res.* 94, 11299–11315.
- 6) Kinne, S., O. B. Toon, G. C. Toon, C. B. Farmer, E. V. Browell and M. P. McCormick(1989): *J. Geophys. Res.*, 94, 16481–16491.
- 7) Kawa, S. R., D. W. Fahey, K. K. Kelly, J. E. Dye, D. Baumgardner, B. W. Gandrud, M. Loewenstein, G. V. Ferry and K. R. Chan(1992): *J. Geophys. Res.*, 97, 7925–7938.
- 8) Toon, O. B., R. P. Turco, J. Jordan, J. Goodman, and G. Ferry(1989): *J. Geophys. Res.*, 94, 11359–11380.
- 9) Toon, O. B., E. V. Browell, S. Kinne and J. Jordan(1990): *Geophys. Res. Lett.*, 17, 393–396.
- 10) Adriani, A., T. Deshler, G. D. Donfrancesco and G. D. Gobbi(1995): *J. Geophys. Res.*, 100, 25877–25897.
- 11) Ritzhaupt, G. and J. P. Devlin(1991): *J. Phys. Chem.*, 95, 90–95.
- 12) Koehler, B. G., A. M. Middlebrook and M. A. Tolbert(1992): *J. Geophys. Res.*, 97, 8065–8074.
- 13) Wofsy, S. C., R. J. Salawitch, J. H. Yatteau, M. B. McElroy, B. W. Gandrud, J. E. Dye and

D. Baumgardner(1990): *Geophys. Res. Lett.*, 17, 449–452.

14) Molina, M. J.(1994): *Chemrawn VII*, Blackwell Sci. Publ., 27–38.

15) Tolbert, M. A., M. J. Rossi and D. N. Golden(1988): *Geophys. Res. Lett.*, 15, 847–850.

16) Bertie, J. E. and E. Whalley(1964): *J. Chem. Phys.*, 40, 1637.

17) Ritzhaupt, G. and J. P. Devlin(1977): *J. Phys. Chem.*, 81, 521.

18) Querry, M. R. and I. L. Tayler(1980): *J. Chem. Phys.*, 72, 2495.

[国際共同研究等の状況] なし

[研究発表の状況]

口頭

M. Sato, S. Matsuzawa and Y. Shimizu, Chemical Mechanism of the Polar Stratospheric Ozone Hole -Heterogeneous Reactions of Halogen Reservoir Molecules on Polar Stratospheric Clouds (PSCs)-, *Foiskolok Fizika, Matematika es Szamitastechni Ocatatoinak X V III*, Szegedo, 1994.

佐藤 優、和泉 博、松沢貞夫:極成層圏雲(PSCs)模擬フィルムの赤外スペクトル、第6回大気化学シンポジウム、(豊川) 1995.12

誌上

佐藤 優、松沢貞夫、清水征生:極オゾンホール形成の化学的メカニズム - 極成層圏雲 (PSCs)上でのハロゲンリザーバー分子の不均一化学反応-、*資源と環境*、Vol.3、219-227 (1994)

佐藤 優:硫酸と硝酸と塩酸とオゾン層破壊 - 極成層圏雲関連の近年のモデル研究から、*化学と工業*、Vol.48、952 (1995)

佐藤 優:極成層圏エアロゾル生成の物理化学、*エアロゾル研究*、Vol.11 No.2 (1996) (投稿中)