

# 地上 FTIR による成層圏オゾンの解析と 極成層圏雲がオゾン破壊に与える影響の定量化

2011 年 2 月

大矢 麻奈未

地上 FTIR による成層圏オゾンの解析と  
極成層圏雲がオゾン破壊に与える影響の定量化

筑波大学大学院  
生命環境科学研究科  
地球科学専攻  
修士(理学) 学位論文

大矢 麻奈未

# **Analysis of Stratospheric Ozone Derived by Ground-Based FTIR at Syowa Station and Evaluation of Ozone Destruction using Satellite-Match Technique**

**Manami OHYA**

## **Abstract**

### **(1) Analysis of Stratospheric Ozone Derived by Ground-Based FTIR at Syowa Station**

Atmospheric observation using ground-based Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR) became popular from 1990s. Now, there are 21 sites for FTIR observation in the world in February 2011. In 2007, the 48th Japanese Antarctic Research Expedition (JARE-48) team conducted observations of atmospheric minor species including ozone by solar absorption FTIR measurements at Syowa Station (69S, 39E), Antarctica. FTIR observation has advantages that it can measure several minor species simultaneously, and it can derive vertical volume mixing ratio profiles by inversion procedure.

In this study, we analyzed variation of stratospheric ozone above Syowa Station in 2007 using FTIR observational data. For ozone retrieval, we used SFIT2 software based on optimal estimation method (Rodgers, 1976) developed by NIWA, NCAR and Univ. of Wollongong.

First, we compared retrieval results using both monthly averaged ozone sonde profile and annual averaged one for a priori (initial ozone profile) to confirm if there are a priori dependency or not. As a result, difference between both a priori was

within 10%.

FTIR observations were conducted on 78 days. We retrieved ozone VMR profiles using the following conditions: Sa (covariance matrix) was 10% of a priori with each altitude, and S/N (signal-noise ratio) was 200 for observational spectrum. As a result, ozone vertical profile showed good agreement with ozone sonde for 16 days average. FTIR ozone data showed ozone annual changes, especially significant ozone depletion in 15-22km heights from mid-September to early November. For investigating the ozone change only inside the polar vortex, we used the  $N_2O-O_3$  correlation.

## (2) Evaluation of Ozone Destruction using Satellite-Match Technique

Polar stratospheric clouds (PSCs) appear inside polar vortex where temperature becomes below NAT (nitric acid trihydrate) saturation temperature ( $T_{NAT} \approx 196$  K). Heterogeneous reactions on PSC and denitrification by PSC cause large ozone destruction. PSCs can be classified into three major types. Type Ia PSC is a solid particle called NAT (nitric acid trihydrate) and NAD (nitric acid dihydrate). Type Ib PSC is a liquid particles called STS (supercooled ternary solution). Type II PSC is solid water ice, which is formed below ice saturation temperature ( $T_{ice} \approx 188$  K).

Terao (2003) showed difference in average ozone destruction rate almost same average PSC sighting probability, in the Arctic in 1996 and 2000. However, the cause remained unknown. In this study, we investigated the relationship between ozone destruction rate and PSC types identified by FTIR and CALIPSO satellite. We calculated backward/forward trajectories from each PSC sighting altitude above Syowa Station, Antarctica (69S, 39E), in 2007 winter and above Ny-Alesund, Norway (79N, 12E) in 2009/2010 winter. We picked up ozone mixing ratio data along trajectory within 3 hours and within 150 km by satellite (Aura/MLS) match, and estimated ozone destruction rate.

On August 28, 2007, NAD PSC appeared at 20.3 km and at 19.1 km, and STS PSC at 16.0 km above Syowa Station. Ozone destruction rate for NAD PSC altitudes were larger than STS PSC altitude, because at NAD altitudes, PSC stayed longer

than STS altitude. At NAD PSC layers, heterogeneous reaction have been progressed before arriving at Syowa Station. In addition, both temporary and gradual denitrification were occurred at NAD PSC altitudes, and this prevented the recovery of chlorine reservoir.

In the 2007 Antarctic and 2009/10 Arctic, we used 532 nm total attenuated backscatter from CALIPSO data as a measure of PSC surface area. In the Antarctic, for 35 cases, STS PSC showed linear negative trend between PSC surface area and ozone destruction rate. In the Arctic, for 39 cases, ozone destruction rates showed larger values than the Antarctic on the whole. When we compared the average ozone destruction rate for the same backscatter value for the Arctic, STS PSC showed the largest value, but the variation in the data was large. Temporary ice PSC cases that might be caused by mountain lee wave didn't show large ozone destruction. In this study, we could not draw clear conclusion about relationship between PSC type and ozone destruction rate, because of uncertainties including analyzing method and limited case example numbers. It might be required to further develop the analysis method for estimating ozone destruction rate, and study on more cases to reduce statistical uncertainties.

**Key Words:** ground-based FTIR, ozone destruction, stratosphere, PSCs, satellite match, Antarctic, Arctic

# 目次

Abstract	i
目次	iv
表目次	vi
図目次	vii
第 1 章 序論	1
1.1 成層圏オゾン破壊	1
1.2 極成層圏雲のはたらき	2
1.3 極成層圏雲の種類	4
1.4 これまでの研究	6
第 2 章 目的	8
第 3 章 地上 FTIR による成層圏オゾンの解析	9
3.1 観測とデータ	9
3.2 解析手法	15
3.3 結果	17
3.4 考察	22
第 4 章 極成層圏雲がオゾン破壊に与える影響の定量化	25
4.1 観測とデータ	25
4.2 解析手法	27
4.3 結果	30
4.4 考察	37
第 5 章 結論	43
謝辞	46



## 表目次

表 1	IFS-120M 測器詳細 . . . . .	54
表 2	SFIT2 リトリールパラメータ . . . . .	55
表 3	2007 年昭和基地観測日 . . . . .	56

## 図目次

図 1	2007 年 10 月 26 日昭和基地上空のオゾン高度プロファイル . . . . .	57
図 2	FTIR とオゾンゾンデの差 (15 日平均) . . . . .	58
図 3	オゾンの吸収スペクトルを解析して得られた 2007 年 10 月 26 日のアベレージ ングカーネル . . . . .	59
図 4	2007 年昭和基地上空オゾン高度プロファイルの季節変化 . . . . .	60
図 5	2007 年昭和基地上空オゾンカラム量の季節変化 . . . . .	61
図 6	2007 年 8 月 8 日, 9 日, 10 日 (12UT) の 475 K 面極渦マップ . . . . .	61
図 7	Aura/MLS とオゾンゾンデの差 (18 日平均) . . . . .	62
図 8	2007 年 8 月 20 日 ~ 30 日のオゾンゾンデマッチと衛星マッチの比較 . . . . .	63
図 9	2007 年 8 月 28 日昭和基地上空における MPL の後方散乱強度 . . . . .	64
図 10	2007 年 8 月 28 日昭和基地上空エアロゾルゾンデから求めた各高度のエアロ ゾル総表面積 . . . . .	64
図 11	2007 年 8 月 28 日前後 5 日間粒跡線上の $O_3$ , $ClO$ , $HCl$ , $HNO_3$ , $N_2O$ の変化	65
図 12	2007 年 8 月 28 日 ~ 9 月 3 日粒跡線上の $N_2O$ - $O_3$ 相関と $\Delta O_3$ . . . . .	66
図 13	Pitts et al. (2010) による PSC タイプの分類 . . . . .	67
図 14	2007 年 7 月 14 日 1:00 のマッチ解析結果 . . . . .	68
図 15	2007 年 7 月 19 日 14:30 のマッチ解析結果 . . . . .	69
図 16	南極事例における PSC タイプごとのオゾン破壊率と減衰後方散乱係数の関係	70
図 17	2010 年 1 月 4 日 5:00 のマッチ解析結果 . . . . .	71
図 18	2010 年 1 月 11 日 13:30 のマッチ解析結果 . . . . .	72
図 19	北極事例における PSC タイプごとのオゾン破壊率と減衰後方散乱係数の関係	73

# 第 1 章 序論

## 1.1 成層圏オゾン破壊

地表面から約 20km の高度に中心を持つ成層圏オゾン層は、太陽からの紫外放射を吸収することにより地球上の生命を守っている。

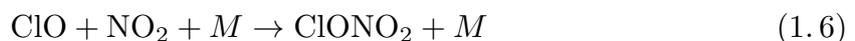
Molina と Rowland により、大気中のクロロフルオロカーボン (CFC; Chloro Fluoro Carbon, フロン, 以後 CFC とする) 類から放出された Cl 原子による成層圏オゾン破壊の問題が提唱されたのは 1974 年のことであった (Molina and Rowland 1974)。CFC 類は自然には存在せず、1930 年代初めに工業目的で製造され、冷媒や噴射剤として大量に使用されてきた。CFC 分子は対流圏では不活性であるため成層圏へ運ばれ、波長 190 nm を中心とする紫外線によって解離され、Cl 原子を放出する。例えば  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$  の場合、



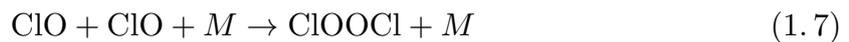
となり、この Cl 原子は Cl と ClO ( $\text{ClO}_x$  ファミリー) 間の触媒反応サイクルによる以下のような  $\text{O}_3$  の消失を引き起こす。



この触媒サイクルは  $\text{ClO}_x$  が HCl や  $\text{ClONO}_2$  などの塩素のリザーバー (貯留物質) に変換されることで止まる。



1980年代中ごろには南極オゾンホールが日本の忠鉢，イギリスの Farman らによってそれぞれ独立に発見された (Chubachi 1984; Farman et al. 1985) . 1980年代後半に行われた一連の航空機観測から，南極オゾンホールにみられる大規模オゾン破壊は高濃度の ClO と関連していることがわかった．式 (1.2)–(1.4) の Cl 原子による気相反応を通じたオゾン破壊は，光解離反応によって Cl 原子が放出される約 40 km より上空の上部成層圏において顕著である．オゾンホールは下部成層圏 (15–20 km) の現象であり，ClO 濃度が高い場合において，ClO の自己反応を含む以下の触媒サイクルにより，O<sub>3</sub> 減少の大部分を説明できる．



ClOOC<sub>l</sub> は ClO の二量体であり，光解離することで二量体を經由するサイクルでオゾン破壊が進む．

オゾンホールが形成される冬季～春季に南極下部成層圏の ClO 濃度が高い理由として，低温下で形成される極成層圏雲の雲粒表面上で起こる化学反応が決定的に重要である．

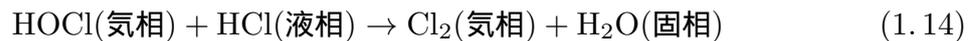
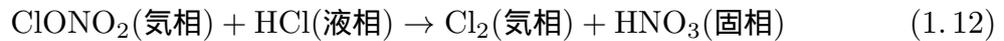
## 1.2 極成層圏雲のはたらき

極成層圏雲 (PSCs; Polar Stratospheric Clouds, 以後 PSC とする) は冬季極域の極渦内，高度約 15–25 km に出現する雲である．PSC がオゾンホール形成の要因であることは Solomon et al. (1986) , Crutzen and Arnold (1986) , Molina et al. (1987) らによって初めて指摘された．冬季の南極では，極夜となり極渦が発達することで極域の大気が孤立することに加え，放射冷却により成層圏大気の温度が極端に低くなることで PSC が発生する．

PSC は雲粒表面上での不均一反応と脱窒過程の 2 つの役割によって大規模オゾン破壊をもたらすことが知られている (Solomon 1999) . 以下にその過程の詳細を述べる．

### 1.2.1 不均一反応

PSC 粒子表面上で起こる不均一反応 (2 種類以上の相の共存下に行われる反応) によって,  $\text{ClO}_x$  のリザーバーである  $\text{HCl}$  と  $\text{ClONO}_2$  は  $\text{Cl}_2$  や  $\text{HOCl}$  といった活性な塩素化合物へと変換される.



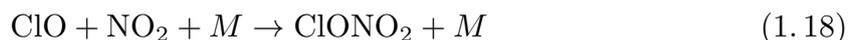
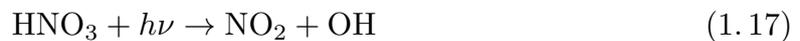
以上の反応は非常に速いため,  $\text{ClONO}_2$  または  $\text{HCl}$  のどちらかが完全に無くなってしまいうまで反応が進むと考えられる. この過程は主に太陽光の届かない極夜に進行するが, 太陽光が当たるようになると  $\text{Cl}_2$  や  $\text{HOCl}$  はすぐに光解離して  $\text{ClO}_x$  を生成する.



こうして生成された高濃度の  $\text{ClO}_x$  により, 式 (1.7)–(1.11) のサイクルが進み, 大規模なオゾン破壊へと繋がっていく.

### 1.2.2 脱室過程

極夜が明け気温が十分に上がり, PSC が蒸発すると, 極渦中の  $\text{HNO}_3$  は,



の反応によって  $\text{ClO}_x$  を除去するため, 式 (1.7)–(1.11) による  $\text{O}_3$  の消失反応は減速すると予想される. しかし, 南極成層圏大気中の  $\text{HNO}_3$  は,  $\text{HNO}_3$  を含んだ PSC に取り込まれ, 成長した PSC が自身の重さで重力沈降することにより, 成層圏から除去されてしまう. これにより極夜明けに窒素酸化物が極端に不足した状態がつくられる. この過程が脱室過程であり, 脱室によりオゾン破壊サイクルが停止せず持続し, 春季に南極で大規模なオゾンホールが発達する.

北極でも同様の反応が起こるが、南極に比べて規模が小さい。北半球は南半球に比べ大規模山塊や海陸分布が不均一であり、対流圏で励起されるプラネタリー波が成層圏に伝播し西風ジェットが蛇行するため、極渦が変形、崩壊しやすく気温低下が持続しにくい。そのため北極では PSC の出現が南極に比べ活発でなく、南極のような大規模オゾン破壊が起こることは少ない。

### 1.3 極成層圏雲の種類

PSC の生成は温度に依存し、生成温度と相の違いにより主に Type Ia (固相)、Type Ib (液相)、Type II (固相) の 3 つに分類されることがライダー観測による解析から明らかになっている (Browell et al. 1990; Toon et al. 1990)。

#### 1.3.1 Type Ia: 硝酸水和物

Type Ia は硝酸水和物 ( $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}$  の 2 成分系) から成る固体粒子の PSC である。Type Ia PSC を構成する硝酸水和物として、硝酸三水和物 (NAT; Nitric Acid Trihydrate, 以後 NAT とする)、硝酸二水和物 (NAD; Nitric Acid Dihydrate, 以後 NAD とする) が挙げられ、通常は下部成層圏で熱力学的に最も安定な NAT の状態で存在しているものと考えられている (Hanson and Mauersberger 1988)。成層圏には高濃度の  $\text{HNO}_3$  が存在しているため、硝酸水和物からなる固体粒子が氷の飽和温度 ( $T_{Ice}$ ) よりも高温域で生成できる。Hanson and Mauersberger (1988) の実験式によると、55 hPa (高度約 19 km) において、 $\text{H}_2\text{O}$  が 5 ppmv、 $\text{HNO}_3$  が 10 ppbv と仮定すれば、NAT の飽和温度 ( $T_{NAT}$ ) は 196.3 K と見積もられる (第 4 章 2 節参照)。気温が  $T_{NAT}$  以下になると Type Ia PSC が生成する。

現在、Type Ia の生成理論については主に 2 通りの形成プロセスが考えられている。1 つは、液滴の  $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-HNO}_3\text{-H}_2\text{O}$  の 3 成分系粒子 (STS; Supercooled Ternary Solution, 以後 STS) から NAD のような準安定な硝酸水和物が先駆物質として生成し、安定な NAT に変移していくプロセスである。しかし STS から NAD の形成過程について、その核生成が STS 粒子表面上で生じるのか、内部で生じるのかで議論が分かれており、未だ明確な結論には至っていない。もう 1 つのプロセスは、氷粒子の表面で硝酸蒸気の凝結により NAT が核生成するプロセスである。氷の表面での NAT の核生成は、気温が一度  $T_{Ice}$  よ

りも低下し、氷粒子が生成されることが必要である。

### 1.3.2 Type Ib: 3成分系粒子

Type Ib は  $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-HNO}_3\text{-H}_2\text{O}$  の 3 成分系粒子 (STS) から成る液滴の PSC である。

通常成層圏に存在するエアロゾルは、200–220 K の温度では  $\text{H}_2\text{SO}_4$  の質量濃度 50–60 % の硫酸水溶液の液滴である (Steele and Hamill 1981)。硫酸エアロゾルが周囲の硝酸ガスを取り込み、STS 粒子になると考えられている。Carslaw et al. (1995) のボックスモデルでは、温度が  $T_{\text{NAT}}$  から 3 K 下がると、STS の硝酸ガスの取り込みが大きくなり、STS 粒子の体積は急激に増加する。温度が下がるにつれ、粒子の組成の主成分は  $\text{H}_2\text{SO}_4$  から  $\text{HNO}_3$ 、そして  $\text{H}_2\text{O}$  へと変化していく。

通常の硫酸エアロゾルが凍結すると、四水和硫酸 (SAT; Sulfuric Acid Tetrahydrate, 以後 SAT とする) を形成する。SAT は 215 K よりも低い成層圏下部の温度域では、熱力学的に安定に存在すると考えられている (Zhang et al. 1993)。SAT は、 $T_{\text{Ice}}$  以下で均一核生成により生じる可能性が挙げられている (Koop et al. 2000)。近年の室内実験によると、SAT は潮解し STS を形成する可能性が強いことが指摘されている (Iraci et al. 1998)。

### 1.3.3 Type II: 氷粒

Type II は氷粒子から成る固体の PSC である。Marti and Mauersberger (1993) の実験式によると、55 hPa (高度約 19 km) において、 $\text{H}_2\text{O}$  が 5 ppmv と仮定すれば、氷の飽和温度 ( $T_{\text{Ice}}$ ) は 189.1 K と見積もられる (第 4 章 2 節参照)。Type II PSC の主な組成が  $\text{H}_2\text{O}$  であるため、気温が  $T_{\text{Ice}}$  以下になると Type II PSC が生成する。

氷粒子の形成には 2 つのプロセスが考えられている。1 つが NAT や SAT の粒子表面での不均一核形成であり (Peter et al. 1991; Fortin et al. 2003)、NAT 粒子表面での形成プロセスについての研究はほとんど無いが、SAT は  $T_{\text{Ice}}$  より 0.1–1.3 K 低い温度で昇華核として有効にはたらくことが確認されている。もう 1 つのプロセスが STS からの均一核生成であり、これについては  $T_{\text{Ice}}$  より 2–3 K 低い温度を経験することが必要であると報告されている (Chang et al. 1999)。

以上のように、PSC の微物理過程について観測や室内実験で多くが明らかになってきた。しかし、未だ十分な理解には達していない部分が多く残されている (Lowe and MacKenzie

2008) .

## 1.4 これまでの研究

### 1.4.1 極成層圏雲の観測

PSC は、前世紀から目視により観測されていた。1980 年代、衛星による分光器計測やライダーなどのリモートセンシング技術発達に加え、オゾンホールが発見により、極域の成層圏に関心が高まり、PSC の観測が盛んに行われるようになった。

各国の南極観測基地において PSC タイプの判別が行われており、例えば Iwasaka and Hayashi (1991) は昭和基地上空でライダー観測により PSC の後方散乱比・偏光解消度を計算し、PSC タイプの NAT から Ice への移り変わりを捉えている。また、Adriani et al. (1995) では、米国の McMurdo 基地においてライダーに加えエアロゾルゾンデを用い、粒子の数と粒径を観測することで、粒径の大きい固相 PSC と粒径の小さい液相 PSC の分類を行っている。このように地上観測により南極上空の PSC が観測されてきた中で、1990 年代以降、衛星を用いた遠隔観測が行われるようになった。Saitoh et al. (2006) は ADEOS-II 搭載の ILAS-II のデータを用いて、気温と PSC 発生頻度の相関を調べ、PSC 発生頻度は気温だけでは説明できず、硝酸濃度が PSC の発生を大きく左右する要因であることを示した。Zasetsky (2007) は SCISAT 搭載の ACE-FTS で得られた PSC 放射スペクトルからそれぞれの PSC タイプの粒子サイズを導いている。Pitts et al. (2009, 2010) は CALIPSO 搭載ライダーの CALIOP により得られる後方散乱比と偏光解消度を用いて、独自の PSC 判別のアルゴリズムを開発しタイプ分けをした。Höpfner et al. (2009) では、CALIPSO と MIPAS でそれぞれ観測された PSC を比較検証している。また 2007 年南極昭和基地では、衛星以外の遠隔観測手法として地上フーリエ変換赤外分光計 (FTIR; Fourier Transform InfraRed spectrophotometer, 以後 FTIR とする) を用いた PSC 放射スペクトルの観測が行われ (中島ほか 2010)、実験室での PSC の消散係数スペクトルが既知であることに基づき (Richwine et al. 1995; Clapp et al. 1995 など)、現在 PSC を判別する試みがなされている。

#### 1.4.2 オゾン破壊の定量化

オゾンとその関連物質のモニタリングについては、オゾンゾンデや OPC ゾンデによる直接観測、衛星観測、地上 FTIR による観測が行われている。直接観測は分解能やデータ精度の高さ、衛星観測はデータの時間・空間分布が均質である点、FTIR は多成分同時観測によりオゾン破壊関連物質との比較解析が可能である点が、それぞれの観測の利点として挙げられる。オゾン破壊量の定量化の手法としては、移流などの力学的効果によるオゾン混合比の変化を除いた化学的オゾン破壊量を考慮するため、オゾンゾンデデータを用いたマッチ解析が行われてきたが (Rex et al. 1999; Schulz et al. 2000), Sasano et al. (2000), Terao et al. (2002) では、北極域成層圏において流跡線上での衛星マッチ解析手法によるオゾン破壊量定量化に成功した。また、人工衛星による観測データは、化学反応速度の遅いトレーサー気体である  $N_2O$  と  $O_3$  の相関を取ることで、化学的オゾン破壊のみを抽出したオゾン破壊量を評価することができ (Tilmes et al. 2006)、この手法を FTIR から得られたデータ解析にも応用できる。

#### 1.4.3 極成層圏雲タイプとオゾン破壊率の関係

一般的には PSC 出現頻度とオゾン破壊量には相関があるとされているが (Rex et al. 2004 など)、北極域において、PSC 出現頻度が同じ 1996 年と 2000 年において、オゾン破壊量に大きな違いがみられることが Terao (2003) により報告されている。また、Hoppel et al. (2005) では、たとえば 2002 年はオゾン破壊量が大きいが、必ずしも PSC 発生頻度が他の年よりも高くないことを示した。池田ほか (2007) によると、不均一反応の反応速度は粒子表面積に比例するため、PSC の表面積は化学的オゾン破壊量を推定する上で重要なパラメータであるとされる。しかし、表面積を決定する上で重要になる PSC のタイプの違いによるオゾン破壊量の違いについてはまだよくわかっていない。南極と北極、両極の PSC 観測データを用いて、PSC とオゾン破壊の関係について調べることは有益であり、PSC タイプの移り変わりがオゾン破壊にどのように影響しているかを詳細に調べることが必要である。また、両極で PSC とオゾン破壊の関係について比較することも重要な課題である。

## 第 2 章 目的

本研究の目的は、(1) 地上 FTIR により得られた赤外吸収スペクトル観測データからオゾン高度プロファイルとオゾンカラム量を導出し検証すること、(2)PSC タイプの違いがオゾン破壊率へ与える影響を衛星マッチ解析により定量化し、評価することである。

(1) では、新規性の高い観測である昭和基地 2007 年地上 FTIR のデータを用いて導出したオゾンの高度プロファイルが、与える初期プロファイルの違いによって結果がどのように変化するかを確認する。そして、得られた高度プロファイルとカラム量をオゾンゾンデやドブソン分光光度計を用いて比較し、成層圏オゾンの季節変化を捉えられているかどうかを検証する。(2) では、人工衛星マッチ解析の手法を用い、大気中で PSC タイプの異なる地点から 5 日間程度の短期間のオゾン破壊率を求めることで、PSC タイプの違いがオゾン破壊率へ与える影響を定量化し、その要因を調べる。また、南極と北極の PSC とオゾン破壊率の違いについても評価する。

## 第 3 章 地上 FTIR による成層圏オゾンの解析

本章では、第 48 次南極地域観測隊により 2007 年昭和基地で行われた、地上フーリエ変換赤外分光計による観測データを用いて行った解析について述べていく。

### 3.1 観測とデータ

#### 3.1.1 フーリエ変換赤外分光計

フーリエ変換赤外分光計 (FTIR; Fourier Transform InfraRed Spectrometer, 以後 FTIR とする) は、1970 年代から主に構造解析、定性定量分析などの化学分野で用いられてきた。大気微量成分観測の分野において、太陽を光源とした地上からのフーリエ変換赤外分光技術の利用は、コンピュータの高性能化と低価格化に伴い、1990 年代に大きく発展した。大気中の微量分子の多くは、その振動状態および回転状態の遷移に対応した赤外領域に吸収帯を持つ。FTIR は、広い赤外波長領域を観測することができるため、多成分同時観測が可能である。太陽を光源とした吸収スペクトル観測は、光強度が強いため、高い波数分解能のスペクトルを高い SN 比で取得できる点で優れている。FTIR による観測では、対流圏から成層圏 (高度 0–30 km 程度)、さらには一部中間圏までに存在する大気微量成分の存在量を導出でき、成分によってはインバージョンにより高度分布を導出できるという性質を持つ。

地上 FTIR による観測は、地上における上空の大気微量成分の定量解析の他に、衛星搭載センサーなど他の観測との比較検証のためにも用いられてきた。また、FTIR を用いた大気微量成分の長期トレンド解析をはじめ、中緯度における極域からの影響などの比較的短い時間スケールの現象に関する研究にも用いられている。現在、地上 FTIR の観測サイトは、世界で 24 ヶ所 (2011 年 2 月現在) に及び、Working group が結成されている (Network for the Detection of Atmospheric Composition Change - InfraRed Working Group; NDACC-IRWG)。南極昭和基地には 2007 年に、太陽を光源とし大気の赤外スペクトルを観測する高分解能 FTIR と、PSC の放射スペクトルを観測する低分解能 FTIR の 2 台が設置された。

### 3.1.2 観測原理

FTIR は分光の原理としてフーリエ分光法が用いられている。フーリエ分光法は、2 光束干渉計 (1 つの光束を 2 つに分けた後、再び一緒にして干渉させる方式の干渉計) を分光に利用したものの総称で、FTIR ではマイケルソン干渉計が用いられている。

FTIR に入射した光をビームスプリッターにより 2 方向に分け、一方を固定鏡で反射、もう一方を可動鏡で反射させたのち、これら 2 つの光束をビームスプリッター上で再び合成し、その干渉光を検出器で受信する。可動鏡を前後に動かすことで、2 つの光の光路差により起こる干渉光の強度変化 (インターフェログラム) を測定し、その変化を数値的にフーリエ変換することによってスペクトルを得る。

### 3.1.3 フーリエ分光法

まず、単色光の光源を用いた場合について考える。ビームスプリッターから移動鏡までの距離を  $l_1$ 、固定鏡までの距離を  $l_2$  とすると、移動鏡を反射した光と固定鏡を反射した光の振幅  $A_1$ 、 $A_2$  はそれぞれ、

$$A_1 = A_0 \sin \frac{2\pi(ct - 2l_1)}{\lambda} \quad (3.1)$$

$$A_2 = A_0 \sin \frac{2\pi(ct - 2l_2)}{\lambda} \quad (3.2)$$

ここで、 $A_0$  は光源の光の振幅、 $c$  は光速、 $t$  は時間、 $\lambda$  は波長

のように表される。光の強度は振幅の 2 乗に比例し、受信機に入射する光の強度  $I$  は、

$$\begin{aligned} I &= |A_1 + A_2|^2 \\ &= A_0^2 \left( 1 + \cos \frac{2\pi[2(l_1 - l_2)]}{\lambda} \right) \end{aligned} \quad (3.3)$$

となる。さらに光路差  $2(l_1 - l_2)$  を  $x$ 、そして  $1/\lambda$  を波数  $\nu$  とおくと、

$$I = A_0^2 (1 + \cos 2\pi\nu x) \quad (3.4)$$

となる。この式は、マイケルソン干渉計での干渉状態はあらゆる観測位置で同じであり、これを変化させるには移動鏡を動かして光路差を変えなければならないことを示している。ここで移動鏡を速度  $v$  で動かすとすると  $x = 2vt$  と表せるので、

$$I = A_0^2 (1 + \cos 4\pi\nu vt) \quad (3.5)$$

となり，右辺第 2 項から波数  $\nu$  の光は  $2\nu\nu$  の周波数に振幅変調されることがわかる．

2 色の単色光を用いた場合は，それぞれの単色光がその波数に比例した周波数に変調されて，出力としてその和の信号が得られる．

さまざまな波数の光が混ざった連続光の場合，その光がマイケルソン干渉計に入射したときに得られる出射光の強度を光路差  $x$  の関数として表すと，式 (3.4) より，

$$I(x) = \int_0^{\infty} B(\nu)(1 + \cos 2\pi\nu x) d\nu \quad (3.6)$$

が得られる．ただし，ビームスプリッターの反射率と透過率を全波長領域の光に関して同一にすることは事実上困難で，波数に依存して多少の光損失があることから，実際の干渉計ではビームスプリッターの効率を考慮する必要がある．そのため  $B(\nu)$  は光源から出る光の強度の波長依存性を示す関数である．変調信号を表す式 (3.6) は，直流成分と交流成分の和であり，式 (3.6) 第 2 項の交流成分がインターフェログラムである．インターフェログラムは， $x = 0$  ではどの波数の光も同位相で干渉し強めあうので強度は最大になる．この最大となるピークのことをセンターバーストという． $x$  が 0 から離れるにつれて各波数の光がさまざまな位相で干渉することになるので，インターフェログラムは波打ちながら急激に小さくなっていく形をしている．また，光の干渉状態は光路差が正負どちらの符号であっても同じになるので，インターフェログラムは左右対称な形をしている．

インターフェログラム  $F(x)$  はフーリエ変換対式の片方の式に相当する．

$$F(x) = \int_{-\infty}^{\infty} B_e(\nu) \cos 2\pi\nu x d\nu \quad (3.7)$$

$$B_e(\nu) = \int_{-\infty}^{\infty} F(x) \cos 2\pi\nu x dx \quad (3.8)$$

$B_e$  は  $B(\nu)/2(\nu \geq 0)$  で定義され，負の  $\nu$  に対しては  $B_e(-\nu) = B_e(\nu)$ ，すなわち  $B_e(\nu)$  は偶関数であるとする． $B_e$  はスペクトルを数学的に  $\pm\nu$  の領域で扱うために導入した関数である．式 (3.7) と式 (3.8) の関係よりインターフェログラム  $F(x)$  からスペクトル  $B_e(\nu)$  を得るには，インターフェログラムをフーリエ変換すればよいことがわかる．

#### 3.1.4 分解能

式 (3.7) を測定系で実行するには，干渉計の光路差  $x$  が無限大となるまで移動鏡を動かさなくてはならないが，事実上不可能である．インターフェログラムの測定は，移動鏡を

ある一定の距離移動させて行われる。フーリエ分光法では、光路差  $x$  が大きいほど入射光の波数の差が区別しやすくなるので、分解能は測定したインターフェログラムの最大光路差に反比例する。

干渉計の光路差が  $X$  のとき、測定されるスペクトルは式 (3.8) より、

$$B'_e(\nu) = \int_{-X}^X F(x) \cos 2\pi\nu x \, dx \quad (3.9)$$

と表される。箱型関数  $R(x)$  を以下のように定義し、

$$R(x) = \begin{cases} 1 & (|x| \leq X) \\ 0 & (|x| > X) \end{cases} \quad (3.10)$$

式 (3.9) に用いると、

$$\begin{aligned} B'_e(\nu) &= \int_{-X}^X F(x) \cos 2\pi\nu x \, dx \\ &= \mathcal{F}[F(x) \cdot R(x)] \\ &= \mathcal{F}[F(x)] * \mathcal{F}[R(x)] \\ &= B_e(\nu) * \mathcal{F}[R(x)] \end{aligned} \quad (3.11)$$

ここで、 $\mathcal{F}[\ ]$  はフーリエ変換を表す記号であり、 $*$  はコンボリューション (畳み込み積分) を表している。コンボリューションとは、

$$A(x) * B(x) = \int_{-\infty}^{\infty} A(t)B(x-t) \, dt \quad (3.12)$$

で表される積分で、以下のような関係を持つ。

$$\mathcal{F}[A(x) \cdot B(x)] = \mathcal{F}[A(x)] * \mathcal{F}[B(x)] \quad (3.13)$$

$$\mathcal{F}[A(x) * B(x)] = \mathcal{F}[A(x)] \cdot \mathcal{F}[B(x)] \quad (3.14)$$

式 (3.11) より、 $B'_e(\nu)$  に  $R(x)$  を用いると、本来得られるべきスペクトル  $B_e$  に  $\mathcal{F}[R(x)]$  のかかったスペクトルが得られることがわかる。したがって、 $\mathcal{F}[R(x)]$  の形がわかれば測定スペクトルへの影響が推定できる。 $\mathcal{F}[R(x)]$  は、次のように表される。

$$\mathcal{F}[R(x)] = \frac{\sin 2\pi X\nu}{\pi\nu} = 2X \operatorname{sinc}(2X\nu) \quad (3.15)$$

ただし

$$\left. \begin{aligned} \operatorname{sinc} x &= \frac{\sin \pi x}{\pi x} \\ \operatorname{sinc} 0 &= 1, \quad \operatorname{sinc} n = 0 \quad (n \text{ は整数}) \\ \int_{-\infty}^{\infty} \operatorname{sinc} x \, dx &= 1 \end{aligned} \right\} \quad (3.16)$$

で定義している． $\text{sinc}(2X\nu)$  は FTIR の装置関数であり，装置関数は分光器の分解能を決めるものである．もし中央ピーク位置と  $\text{sinc}(2X\nu)$  が最初に 0 となる位置の距離で分解波数を定義するとすれば， $2X\nu = 1$  を満足する  $\nu$  は分解波数  $\Delta\nu$  とおいてよいから，

$$\Delta\nu = \frac{1}{2X} \quad (3.17)$$

となる．もし半値幅で分解波数を定義すれば，

$$\Delta\nu = \frac{0.603}{X} \quad (3.18)$$

となる．

$\text{sinc}$  関数は，中央のピークから交互に正負の値の副極大が続く，左右対称に波打った形をしている．この関数の欠点は，正負に波打つ副極大を持つため，シャープなピークを持つスペクトルを測定する場合には，元のスペクトルにはない疑似ピークや本来は起こりえない負のピークが現れてしまう点である．この副極大は，インターフェログラムの測定を  $X$  で打ち切ったために，インターフェログラムの値が急に 0 になる不連続点を生じ，その結果フーリエ変換後の信号に波打ち成分が含まれてくるのに対応している．この副極大を小さくするため，測定打ち切り点でインターフェログラムが 0 になめらかに繋がるような重みを持った関数をインターフェログラムに掛け合わせる操作をアポダイゼーションという．アポダイゼーションで用いる関数のことをアポダイジング関数といい，一般に使われるものには，三角形関数，台形関数，Norton-Beer 関数，Happ-Genzel 関数などがある．

例えば，関数形が二等辺三角形関数  $S(x)$  のとき，

$$S(x) = 1 - \frac{|x|}{X} \quad (3.19)$$

で表され，

$$\mathcal{F}[S(x)] = X \text{sinc}^2(X\nu) \quad (3.20)$$

となるので，装置関数は  $\text{sinc}^2(X\nu)$  であり，分解波数は  $X\nu = 1$ ，すなわち

$$\Delta\nu = \frac{1}{X} \quad (3.21)$$

を得る．半値幅で分解波数を定義すれば，

$$\Delta\nu = \frac{0.886}{X} \quad (3.22)$$

となる．以上から，アポダイゼーションを用いると装置関数の副極大は押えられるが，その反面，装置関数の半値幅が広がり，分解能が落ちることがわかる．そのため，測定目的に合わせてうまく使い分けることが必要である．

### 3.1.5 高分解能 FTIR による大気微量成分の観測

本研究で用いた FTIR による大気微量成分の観測データは，昭和基地 (69.0°S, 39.6°E) に設置された Bruker 社製 IFS-120M FTIR により得られたものである．2007 年昭和基地における IFS-120M FTIR 測器詳細を表 1 に示す．IFS-120M FTIR の最大波長分解能は  $0.0035\text{ cm}^{-1}$ ，アパーチャーの直径は 0.3–10.0 mm である．光源には太陽を用い，太陽追尾装置により太陽光を 45 度鏡に反射させ，測器内部に入射させる．IFS-120M FTIR に入射した赤外線波長の領域を制限するため，大気の窓領域に対応した 6 つの光学フィルターを用いている．入射した光は光学フィルターを通過した後，光量調整をするアパーチャーを通過する．アパーチャーは観測光束が集光焦点位置に置かれ，正規の光路を外れた光をカットする役割も果たす．ビームスプリッターは KBr を用いている．検出器は，フィルター 1 から 5 の波長領域に対してはインジウムアンチモン (InSb) 検出器，フィルター 6 の波長領域に対しては水銀カドミウムテルル (HgCdTe) 検出器 (MCT; Mercury Cadmium Telluride, 以後 MCT とする) が用いられた．MCT 検出器は波数が比較的小さい赤外光に対して感度が高く，感度領域は  $500\text{--}2000\text{ cm}^{-1}$  である．InSb 検出器は中赤外から近赤外域 ( $2000\text{--}10000\text{ cm}^{-1}$ ) に高い感度を有している．検出器の動作温度は液体窒素温度 (77 K) であり，熱雑音を抑えるため，観測前に液体窒素で冷却する．IFS-120M FTIR を，以後，本文中では高分解能 FTIR とする．

### 3.1.6 その他の観測

その他の観測データとして，南極昭和基地では，電気化学式オゾンゾンデ (Electrochemical Concentration Cell; ECC オゾンゾンデ)，ドブソン分光光度計，エアロゾルゾンデ (Optical Particle Counter; OPC ゾンデ)，マイクロパルスライダー (Micro Pulse Lidar; MPL) のデータを用いた．

## 3.2 解析手法

### 3.2.1 SFIT2 を用いたオゾン高度分布の導出

大気微量成分の高度分布を導出する方法として、リトリーバル法が用いられる。FTIR により得られた赤外吸収スペクトルは、太陽から地上までの各高度における吸収スペクトルの足し合わせである。ある高度におけるスペクトルの吸収線形は、温度と圧力に応じた圧力広がりとドップラー広がりを持つ。ドップラー広がり高度によって大きく変化しないが、圧力広がり気圧によって大きく変化するため高度が上がるとともに急激に小さくなる。その結果、圧力広がりがドップラー広がりよりも卓越する高度範囲においては、スペクトルは低い高度では幅の広い吸収線形となり、高い高度では幅の狭い吸収線形となる。リトリーバル法では、このような各高度での吸収線形の違いを利用して、微量成分の高度プロファイルを導出する。

FTIR により得られたスペクトルのリトリーバルには、SFIT2 を用いた。SFIT2 はアメリカ国際宇宙局 (National Aeronautics and Space Administration; NASA) Langley Reserch Center とニュージーランド水文大気研究所 (National Institute of Water and Atmosphere; NIWA) により開発されたスペクトルフィッティングプログラムである (Pougatchev et al. 1995; Rinsland et al. 1998)。リトリーバルの方法として、Optimal Estimation Method(OEM 法)、通称 Rodgers 法 (Rodgers, 1990; Rodgers, 2000) が用いられている。

Rodgers 法により、高度プロファイルは以下のように導出される。

$$\hat{x} = x_a + S_a K^T (S_y + K S_a K^T)^{-1} (y_{obs} - K x_a) \quad (3.23)$$

ここで、 $\hat{x}$  は求める高度プロファイル、 $x_a$  は初期高度プロファイル (a priori)、 $S_a$  は a priori の共分散行列、 $K$  は荷重関数 (weighting function)、 $y_{obs}$  は観測スペクトル、 $S_y$  は観測スペクトルの共分散行列である。 $S_a$  は a priori の不確実性を表し、リトリーバル結果を初期値にどの程度拘束させるかを示すパラメータである。観測スペクトル  $y$  を高度分布  $x$  で線形近似可能である場合に、荷重関数  $K$  を用いて  $y = Kx$  と表される。 $S_y$  は観測スペクトルの不確実性を表し、リトリーバル結果を観測スペクトルにどの程度拘束させるかを示すパラメータである。式 (3.23) より、 $S_a$  と  $S_y$  のバランスにより初期値と観測値の

重みが変わることがわかる．そのため，これらのパラメータは慎重に調節しなければならない．

### 3.2.2 リトリバルに用いたパラメータ

先に述べたように，SFIT2 を用いて大気微量物質の高度プロファイルの導出を行う際，式 (3.23) 右辺の  $x_a$ ， $S_a$ ， $S_y$  を与えなければならない．設定するパラメータとして，a priori(初期高度プロファイル) $x_a$ ，a priori の共分散行列  $S_a$ ，観測スペクトルの SN 比，スペクトル取得時の各高度の気温・気圧プロファイルが必要となる．

本研究では，a priori として 2007 年昭和基地レーウィンゾンデの月平均データと年平均データの 2 つを用いて，リトリバルの精度がどのように変化するかを確認後，a priori を設定する．本研究における SFIT2 解析パラメータを表 2 に示す． $S_a$  は全ての高度で a priori の 10% の値を仮定して， $S_y$  はスペクトルの SN 比を 200 として作成した．気温・気圧のプロファイルは，0–30 km は昭和基地で観測した日々のレーウィンゾンデのデータ，30 km 以上は CIRA86 の提供する標準大気 of データを用いた．鉛直層数は 47 層で，下端が 0.03 km，上端が 93 km，指数関数で表現している．

また，FTIR の観測では，移動鏡がビームスプリッターに対して遠ざかる方向へ移動したときを forward スキャン，近づく方向へ移動したときを backward スキャンとよび，1 回の観測でそれぞれのスキャンのスペクトルが得られる．forward スキャンでは，観測を開始してすぐに，最も情報が得られるセンターバースト (移動鏡と固定鏡の光路差が 0 の場所) を通過することから，backward スキャンよりもスペクトルに歪みが生じやすいと言われている．そのため，本研究では解析に backward スキャンで得られたスペクトルを用いた．

解析に用いたオゾンの吸収帯は，フィルター 6 による観測で得られた 1002.578–1003.5，1003.9–1004.4，1004.578–1005.5  $\text{cm}^{-1}$  の 3 つのマイクロウインドウを用いた．これは前述した NDACC-IRWG により推奨されたオゾンの吸収帯である．

吸収スペクトルの中心周波数，吸収強度，圧力広がり係数などの分光学的パラメータには，HITRAN2008 (Rothman et al. 2009) のデータベースを用いた．

### 3.3 結果

2007年、南極昭和基地において行われた高分解能 FTIR 観測データを用いて、オゾンカラム量、オゾン高度分布を導出した。また昭和基地上空の高分解能 FTIR によるオゾン観測を、オゾンゾンデと比較し、精度を検証した。

#### 3.3.1 高度プロファイルの a priori 依存性

まず、インバージョン法により高度分布を求める際に初期高度プロファイルとして与える a priori の違いにより、オゾン高度プロファイルへどのような影響があるかを議論する。一般的には、観測時の実際の大気の状態に近い月平均オゾンゾンデプロファイルを a priori として用いてリトリバルすることが望ましいと考えられる。しかし、月平均の a priori を用いた場合、観測時のオゾン濃度に近いため、観測スペクトルからリトリバルされたオゾン高度プロファイルは a priori の情報に依存せずに観測スペクトルからの情報を十分に反映できているかどうかを判断することは難しい。そこで、a priori によるリトリバルへの依存性を調べるため、観測時の実際のオゾン濃度に近いオゾンゾンデプロファイル月平均値と、12 か月分平均した年平均値の 2 つを a priori として用いた解析を行った。

2007年昭和基地のオゾンゾンデプロファイル月平均と年平均をそれぞれ a priori として用い導出したオゾンの高度プロファイルの一例を図 1 に示す。図 1 は 2007年 10月 26日の例である。それぞれ (a) に月平均 a priori を用いたリトリバル、(b) に年平均 a priori を用いたリトリバルを示す。ここで実際には、オゾンゾンデと FTIR 観測があった日数は表 3 に示したように 17 日間であったが、8月 10日と 11月 11日の観測を除外した 15 日間で解析を行った。除外した理由は、8月 10日は、観測時の太陽天頂角が  $86.2^\circ$  と非常に大きく、高い高度で極渦の外の空気塊を捉えたと考えられ、リトリバル結果が大きく振動していたためである。また 11月 11日は、リトリバル時に与える気温・気圧プロファイルを正しく設定していなかったためである。

まず、図 1 の 2007年 10月 26日の事例で、2 つの a priori が FTIR のリトリバル結果とどのような関係にあるかを確認する。(a) の月平均 a priori を用いた場合、a priori と FTIR の差は全高度平均で 0.054 ppmv、最も差が大きな高度で 0.287 ppmv (28 km) であった。また、(b) の年平均 a priori を用いた場合、a priori と FTIR の差は全高度平均で

0.33 ppmv, 最も差が大きな高度で 1.23 ppmv (31 km) であった。月平均 a priori を用いたリトリバルでは, a priori と FTIR の差が小さくリトリバル結果が a priori の値に近いことがわかる。年平均 a priori を用いたリトリバルでは, a priori とリトリバル結果が離れていることがわかる。次に, 月平均, 年平均それぞれの a priori を用いたリトリバル結果についてみていく。20 km 以下の高度では同程度の濃度, 20 km 以上で急激に濃度が大きくなる時に両者で同じようにオゾンゾンデとの差が大きくなり, 23 km 以上で月平均はオゾンゾンデよりも大きい濃度, 年平均はオゾンゾンデよりも小さな濃度をとっている。全体的に見ると, 月平均と年平均のリトリバル結果は似ている。2 オゾンゾンデとの差を割合で表すと, 月平均 a priori を用いた場合, 全高度平均で 33.7 %, 最も差が大きな高度で 114.3 % (15 km) 年平均 a priori を用いた場合, 全高度平均で 31.5 %, 最も差が大きな高度で 122.5 % (15 km) であった。オゾンゾンデとの差は, 月平均 a priori を用いたリトリバルと年平均 a priori を用いたリトリバルの両方で 30 % 前後であり, オゾンゾンデとの差が最も大きな高度は, 両方とも下部成層圏である 15 km 地点であった。以上より, 月平均 a priori とリトリバル結果が近く, 年平均 a priori とリトリバル結果が離れている様子がみられたものの, 両者は同程度の精度でリトリバルできていることがわかった。

次に, FTIR とオゾンゾンデによる観測があった 15 日間について, リトリバル結果とオゾンゾンデ高度プロファイルとの差を平均したものを図 2 に示す。(a) は月平均 a priori を用いたリトリバル, (b) は年平均 a priori を用いたリトリバルによる結果を示す。また, それぞれ左図はオゾンゾンデ高度プロファイルとの差の平均, 右図はパーセント誤差平均である。各図の横棒は標準偏差をあらわす。

まず, 2 つの a priori が FTIR のリトリバル結果とどのような関係にあるかを確認する。リトリバル結果とオゾンゾンデの差から a priori とオゾンゾンデの差を引いたものの絶対値, つまり  $|(FTIR - O_3 \text{ sonde}) - (a \text{ priori} - O_3 \text{ sonde})|$  を全高度平均すると, 月平均 a priori を用いた場合が 0.027 ppmv, 年平均 a priori を用いた場合が 0.17 ppmv であった。年平均 a priori を用いた場合に比べ, 月平均 a priori を用いた場合はリトリバル結果と a priori の差が 1 オーダー小さく, a priori により近い値をとっていることが, 先程の事例と同様, 平均をとった場合でも確認できた。

次に, 2 つの a priori を用いたリトリバル結果とオゾンゾンデの差についてみてい

く、月平均 a priori を用いた場合と年平均 a priori を用いた場合で、それぞれオゾンゾンデとの差の平均は  $\pm 0.5$  ppmv 以内の差に収まっている。両者ともに、16–18 km の範囲で正のバイアスがある。その高度における標準偏差が  $\pm 0.15$  ppmv 以内に収まっていることから、各日のプロファイルでも同じような傾向が出ていることがわかる。月平均 a priori を用いた場合は 19–23 km の範囲で平均した際のバイアスが 0 に近づいており、24 km 以上では正のバイアスを持っている。一方、年平均は 20–27 km の範囲でバイアスが負の方向に振れるが、標準偏差をみると、 $\pm 0.5$  ppmv 以上をとっており各日ではばらつきが大きいことがわかる。

次にパーセント誤差を 2 つのリトリバル結果についてみていく。パーセント誤差の 15 日平均の絶対値を全高度について平均すると、月平均 a priori を用いた場合が 20.2 %、年平均 a priori を用いた場合が 18.9 % であり、平均でみると両者で同程度の精度であることがわかる。また、下部成層圏 15–24 km の範囲に絞ってパーセント誤差を平均すると、月平均 a priori を用いた場合が 25.3 %、年平均 a priori を用いた場合が 36.6 % であった。月平均 a priori を用いたリトリバルの方が下部成層圏においてオゾンゾンデとより近い値をとっている。以上より、月平均 a priori を用いた場合と年平均 a priori を用いた場合の精度は全高度で平均すると大きく変わらないが、下部成層圏に絞ってみると、月平均 a priori を用いた方がオゾンゾンデに近い値をとることがわかる。

月平均 a priori を用いたリトリバル結果は、各高度の a priori と近い値を示しており、一見 a priori に依存してリトリバルされているように見えるが、年平均 a priori のリトリバル結果もオゾンゾンデの値、つまり現実大気のおゾン量に近づくようにリトリバルされている。これはつまり、月平均は a priori に依存しているのではなく、どちらの a priori を使ったとしても a priori に依存せずに現実大気に近づくようにリトリバルできることを意味している。このことから、月平均 a priori を用いてリトリバルを行うことによる結果の偏りはほとんどないといえる。

それを考慮したうえで、月平均と年平均の a priori を比較すると、大規模なオゾン破壊が起こる 15–24 km の高度で、月平均の a priori を用いた方が、よりオゾンゾンデの値に近い結果が得られていることがわかる（ただし、両者とも、春季にオゾン破壊が顕著に現れる 16–18 km の範囲では正のバイアスを持っている）。また、最初に述べたように、初期プロファイルには現実の大気をより反映した値を用いることが望ましい。そのため、以降の

解析では月平均の a priori を採用した。

### 3.3.2 FTIR 高度プロファイルの分解能

月平均 a priori を用いた際の各観測日におけるアベレーシングカーネルの一例を図 3 に示す。図 1(a) に示した 10 月 26 日の観測結果と対応している。アベレーシングカーネルが山になっている部分は、リトリバルの感度がある。つまり、観測された吸収スペクトルから多くの情報が得られていることを示す。図 3 のアベレーシングカーネルを見ると、22 km と 15 km 付近にピークがある。18 km 付近ではアベレーシングカーネルのピークが崩れ、高度プロファイルの情報が得難くなっていると予想される。また、全体的に見ると 10–30 km の高度に大きな山があり、その中で 18 km 付近のピークが崩れているようにも見え、全体としては 10–30 km の範囲で感度が高く、18 km 付近において観測スペクトルの情報が十分に得られていないと考えられる。アベレーシングカーネルの半値全幅から、得られた高度プロファイルの高度分解能がわかり、10 月 26 日の事例では高度分解能が約 5–10 km であると考えられる。

### 3.3.3 FTIR による昭和基地上空のオゾン高度分布とカラム量の導出

次に、FTIR の全観測期間と、オゾンゾンデによる全観測期間から得たオゾン高度分布の季節変化を図 4 に示す。ただし、リトリバル結果がいずれかの高度で負の値をとった日については、図から除外してある。25 km 以下の高度で、オゾンゾンデが示す季節変化と FTIR が示す季節変化はほぼ一致している。特に 9 月から 10 月にかけての下部成層圏 15–20 km 付近での大規模なオゾン減少を両方の観測で示している。ただし、オゾンゾンデの方がよりオゾン濃度が低くなっている。11 月に入ると、下部成層圏のオゾン濃度は増加する。また、8 月 8 日、9 日、10 日の観測では、25 km 以上の高度でオゾン混合比が著しく大きくなっている。

FTIR 観測スペクトルからは、高度プロファイルの他に、カラム量 (気柱全量) の導出も可能である。FTIR の全観測期間と、ドブソン分光光度計の全観測期間から得たオゾンカラム量の季節変化を図 5 に示す。4 月から 10 月にかけて、昭和基地上空のオゾンカラム量が徐々に減少し、10 月初旬をピークに回復していく傾向が、ドブソン分光光度計、FTIR の両方で同じくみられる。6 月から 7 月にかけて、昭和基地は極夜の期間となり太陽が昇らないため、FTIR の観測は行っていない (その期間、ドブソン分光光度計は月光観測を

行っている) . 8月8日, 9日, 10日の観測では, FTIR のオゾンカラム量が著しく大きくなっている . この期間にドブソン分光光度計の観測はなかった . Day number 300 (10月27日) 付近から, ドブソン分光光度計と FTIR の両方の観測でオゾンカラム量が徐々に大きくなっていく . その中でも Day number 309–325 (11月5日–21日) の期間は急激にカラム量が大きくなっているが, ドブソン分光光度計と FTIR はほぼ同じ値を示している . 8月8日, 9日, 10日の観測点を除けば, ドブソン分光光度計と FTIR のカラム量は近い値をとり, 同じ季節変化をしている .

### 3.4 考察

2007 年昭和基地で行われた FTIR 観測により得られた赤外吸収スペクトルから，昭和基地オゾンゾンデ月平均プロファイルと年平均プロファイルの 2 つを a priori としてそれぞれリトリバルし，初期プロファイルによらず現実の値に近づくようにリトリバルされる結果が示された．それを踏まえて，春季にオゾン破壊が顕著に現れる下部成層圏でよりオゾンゾンデのプロファイルに近い値をリトリバルでき，かつ現実の大気をより反映したプロファイルである月平均の a priori を用いてリトリバルした結果について考察していく．

全 FTIR 観測日のオゾン高度プロファイルのリトリバル結果を詳細にみると，図 2 でも示したように，15 日平均でオゾンゾンデと 16–18 km を除く各高度で 30 % 以内の誤差に収まり，特に 20–27 km の範囲では 13 % 以内の誤差に収まっていた．全体として良い精度でリトリバルできている．16 km，17 km，18 km ではそれぞれ，51.5 %，64.0 %，68.5 % であった．16–18 km では，オゾンホール形成前からのオゾン減少率が非常に大きく極端であり，最も減少する時期には 5 ppbv 以下まで減少する．FTIR の分解能はアレージングカーネルで見ると約 5–10 km であり，オゾンゾンデ (数十メートルの分解能) よりも分解能が低いため，FTIR で細かな高度範囲でのオゾンの著しい減少をピンポイントで捉えることは難しいと考えられる．そのため，下部成層圏の狭い高度範囲での著しいオゾン減少を捉えきれず，16–18 km の高度範囲で特にオゾンゾンデとの差が大きくなると考えられる．このように，現段階では FTIR による観測は数キロメートルの範囲の局所的なオゾン破壊を議論する分解能を持っておらず，例えば次章における，マッチ観測など特定の高度での解析には向かない．

また，各日の 15–20 km 付近の著しいオゾン破壊がみられる高度でオゾン濃度が負の値を取ってしまう場合があり，それは 4 月，5 月，7 月，8 月の太陽天頂角が非常に大きい観測日の事例であった．そのような事例では，著しく減少した 15–20 km 付近のオゾン濃度を打ち消すように 25–30 km 付近のオゾン濃度が著しく高い値となっていた．これは太陽天頂角が 85.1–89.8 ° と非常に大きな期間であり，FTIR は太陽の視線方向の気柱を観測するため，高度によって空気塊の濃度を捉えている場所が空間的に異なってしまったことや，太陽光の光路長が長く，赤外吸収光の光強度が弱くなりノイズが大きくな

ることが原因として考えられる。

FTIR 観測により得られたプロファイルをもとめたものが図 4 に示した FTIR の全観測期間と、オゾンゾンデによる全観測期間から得たオゾン高度プロファイルの季節変化である。季節変化のように、長期的に見たオゾンホールが発達・衰退はオゾンゾンデ観測ともよく一致しており、FTIR 観測で示すことができる。9 月から 10 月にかけての 15–20 km 付近で、オゾンゾンデの観測ではオゾン濃度が 1–3 オーダー小さくなるような非常に小さな値をとっているが、FTIR ではオゾンゾンデほど小さい値をとっていない。先に述べたように、FTIR は分解能がオゾンゾンデよりも低いため、数キロメートルの範囲の局所的なオゾン破壊を再現することが難しいためであると考えられる。8 月 8 日、9 日、10 日の観測では、20 km より上の高度でオゾン混合比が著しく大きくなっている。この理由として、太陽の視線方向を観測することで、高い高度では観測地点から太陽の方角へ距離が離れるため、極渦の外やエッジ付近を観測している可能性が考えられる。8 月 8 日、9 日、10 日の観測時の太陽天頂角はそれぞれ、 $85.2^\circ$ 、 $85.0^\circ$ 、 $86.3^\circ$  であった。これを示すために図 7 に 8 月 8 日、9 日、10 日の 475 K 面 (高度約 20 km) における極渦マップを示す。図 6 に菱型で示したものは昭和基地の位置である。太陽天頂角と観測を行った時間の関係から、FTIR の 20 km 地点における昭和基地から観測地点までの距離と太陽視線方向の方位角を計算すると、極渦のエッジ付近を観測していることになると考えられる。また、FTIR 観測により得られたカラム量が 8 月 8 日、9 日、10 日で大きな値をとっていることについて、同じ理由が考えられる。

11 月に入ると、オゾンゾンデと FTIR の両方で下部成層圏のオゾン濃度は増加するが、これは極渦マップを確認すると、11 月 5 日–11 月 21 日の期間は昭和基地が極渦の外に位置した期間であった。その期間は、極渦外のオゾン破壊が起こっていない空気塊を観測していることで、オゾンホール形成前と同じような高度分布を示していると考えられる。また、同じ期間で FTIR 観測より得たカラム量とドブソン分光高度計より得たカラム量についても、同様の理由で一時的に昭和基地上空のオゾンカラム量が大きくなっていると考えられる。

FTIR 観測により導出された高度プロファイルとカラム量は、オゾンゾンデとドブソン分光光度計による観測とよく一致しており、ある定点におけるオゾン濃度の季節変化をあらわすために十分に利用できるといえる結果が導かれた。今後さらに FTIR 観測から導出

される高度プロファイルの精度を向上させる方法として、SFIT2 解析時に与えるパラメータを最適のものに設定することが挙げられる。今回の解析では、 $S_a$  は高度によらず 10 %、観測スペクトルの SN 比を 200 としてリトリバルを行った結果のみを見てきたが、他のパラメータを用いて解析し評価することでよりよいパラメータを設定していく必要がある。

本研究ではオゾンの結果を見てきたが、FTIR 観測スペクトルからは  $\text{HNO}_3$ 、 $\text{HCl}$ 、 $\text{ClONO}_2$  など、オゾン破壊に関連する微量物質の情報も得ることができる。そのため、さらに発展させた研究では不均一反応や脱窒などのオゾン破壊メカニズムについて議論することが可能である。また、直接観測ほどのコストを掛けずに、定点での成層圏モニタリングが可能となることから、精度の確立や分解能の向上など、今後の発展が期待される観測手法である。

## 第 4 章 極成層圏雲がオゾン破壊に与える影響の定量化

本章では、人工衛星データを用いたマッチ解析を用いて、極成層圏雲のタイプとオゾン破壊量の関係を明らかにするため行った解析について述べていく。

### 4.1 観測とデータ

#### 4.1.1 Aura/MLS

成層圏の  $O_3$  ,  $ClO$  ,  $HCl$  ,  $HNO_3$  ,  $N_2O$  の混合比は、米国 NASA の衛星 Aura に搭載された Microwave Limb Sounder (MLS) のデータ (全て v2.2) を用いた。Aura の軌道は太陽同期極軌道、周期は 98.8 min、高度は 705 km、傾斜角は  $98.2^\circ$  である。MLS のスペクトル分解能は 5 MHz、観測高度範囲は 15–85 km、高度分解能 3.0 km、水平分解能は 5 km (cross-track)  $\times$  500 km (along-track) である。

Aura/MLS (v2.2) データの、それぞれの化学種の精度についていくつかの先行研究がなされている。 $O_3$  は、Froidevaux et al. (2008) により他の観測との比較がなされ、不確実性は成層圏で 5% 程度のオーダーであると見積もられた。Santee et al. (2008) では、 $ClO$  は 22 hPa 以下の高度でマイナスのバイアスがあることが述べられている (46 hPa 高度で  $-0.12$  ppbv)。 $HCl$  は ACE/FTS とは平均して 5% 以内で一致していると述べている。また、HALOE より 10–20 % 大きい存在量を示すが、これは MLS による正のバイアスではないことが述べられている。 $HNO_3$  については、Santee et al. (2007) で、他の観測と比べ成層圏で 10–30 % 低い値をとることが指摘されている。 $N_2O$  については、Lambert et al. (2007) において、100–4.6 hPa 高度で 9–25% の精度であると述べられている。

#### 4.1.2 CALIPSO/CALIOP

CALIPSO (Cloud-Aerosol Lidar and Infrared Pathfinder Satellite Observations) は、米国 NASA とフランス国立宇宙研究センター (Centre National d'Etudes Spatiales; CNES) により開発された衛星で、2 波長偏光感知ライダー CALIOP (Cloud-Aerosol Lidar with Orthogonal Polarization) を搭載している。

本研究では、PSC 観測データ、PSC タイプ判別データ、532 nm 減衰後方散乱係数のデータとして CALIPSO/CALIOP のデータを用いた。本研究で用いた CALIPSO による

PSC 観測データは、米国 NASA Langley Research Center の M. C. Pitts 氏に提供していただいた。CALIPSO の軌道は太陽同期円軌道，周期は 98.8 min，高度 705 km，傾斜角  $98.2^\circ$  である。

#### 4.1.3 低分解能 FTIR による極成層圏雲の観測

南極昭和基地における PSC タイプの判別には，第 48 次南極地域観測隊により 2007 年昭和基地で行われた，低分解能 FTIR による極成層圏雲の観測データを用いた。昭和基地 ( $69.0^\circ\text{S}$ ,  $39.6^\circ\text{E}$ ) に設置された Bruker 社製 Equinox55s FTIR により得られたものである。Equinox55s FTIR の最大波長分解能は  $0.2\text{ cm}^{-1}$  である。雲の放射を観測するため，光源は無く，天窓を通して鉛直上方を観測している。ビームスプリッターは KBr を用い，検出器は MCT 検出器，InSb 検出器を用いている。Equinox55s FTIR を，以後，本文中では低分解能 FTIR とする。

## 4.2 解析手法

### 4.2.1 マッチ解析を用いたオゾン破壊量の推定

マッチ解析とは 1 度観測された空気塊を別の場所で再度観測することにより、空気塊の変化を求める手法である。O<sub>3</sub> についてのマッチ解析は、1990 年代から主にオゾンゾンデを用いて行われてきた (Rex et al. 1997 など)。Sasano et al. (2000)、Terao et al. (2002) では、衛星 ILAS のデータを用いて、同じ粒跡線上で 2 回 ILAS により観測された空気塊を探し、オゾン混合比の変化を計算することで、1996/1997 年冬季～春季の北極域成層圏のオゾン破壊量を定量化することに成功している。本研究では、PSC タイプがオゾン変化に与える影響を調べるためにマッチ解析を用いる。先行研究を参考に、マッチ解析を次の手順で行う。なお、ここで PSC タイプと定義するものは観測時点で見られた PSC のタイプとする。観測時点で現れた PSC が、その後のオゾン変化に及ぼす影響を評価できると考えたためである。ある PSC タイプの PSC 発生時点から消滅時点までの短期的なオゾン変化量を見積もれば、その PSC タイプがオゾン変化にどのような影響を及ぼすかを確認することができると思われる。

まず、PSC が観測された地点で、その地点 (緯度・経度・高度) から空気塊が前後 5 日間で移動した経路を後方/前方粒跡線解析により計算する。このとき、PSC 観測地点から計算した粒跡線を中心粒跡線とする。空気塊の混合・発散を調べるため、PSC 観測地点から緯度方向に  $\pm 0.5^\circ$ 、経度方向に  $\pm 1.5^\circ$ 、鉛直方向に  $\pm 500$  m 移動した計 6 点から同じように前後 5 日間の後方/前方粒跡線を計算する。いずれかの点からの粒跡線と中心粒跡線からの距離が 500 km 以上になったときに空気塊が発散し、同一の空気塊を見ることができないとみなし、その時点までのオゾン変化量を見積もることとする。次に、中心粒跡線上の緯度・経度・時間と、距離 150 km 以内、3 時間以内で一致する衛星観測を探し、衛星観測があれば、そのデータを中心粒跡線上の化学種混合比とする。オゾンの場合、得られた衛星観測データを時間軸にプロットし、回帰直線の傾きを求めることにより、1 日あたりのオゾン変化量 [ppbv/day] を見積もる。中心粒跡線上の日射時間も計算し、日射時間あたりのオゾン破壊量 [ppbv/sunlit hour] も見積もる。また、オゾン以外の化学種についても、同じように中心粒跡線上での混合比を衛星観測により得る。

さらに、CALIPSO で観測された PSC 事例を対象とした衛星マッチ観測では、より詳

細に PSC タイプの違いによるオゾン破壊率の違いを定量化するため、粒跡線上の温度履歴を調べることで、観測時点で発生していた PSC が観測時点からいつまで持続していたかを推測した。本研究では、PSC が観測された時刻から空気塊が  $T_{NAT}$  以上に上昇してから 24 時間後までを PSC 持続時間とし、オゾン破壊率を計算した。

粒跡線上の日射の有無は、大気による屈折などを考慮し、本来空気塊に日射が起こり得ると計算された角度より 3 度大きい値を採用して計算している。

池田・林田 (2007) では、PSC の表面積が大きいほどオゾン破壊率が大きいことが言われている。そのため、PSC タイプとは別に表面積を考慮してオゾン破壊率を見積もらなければならない。昭和基地上空における解析では、表面積の指標として、エアロゾルゾンドの結果から計算した各高度のエアロゾル総表面積の値を用いる。CALIPSO で観測された PSC 事例を対象とした解析では、表面積の指標として、同じく CALIPSO により得られた波長 532 nm レーザーの減衰後方散乱係数 (大気分子のレイリー後方散乱係数と、エアロゾルのミー後方散乱係数との比) を 5 階級に分けて用いる。分けた階級は  $2.0 \times 10^{-4}$  [ $\text{km}^{-1} \text{sr}^{-1}$ ] 以下、 $7.0 \times 10^{-4}$  [ $\text{km}^{-1} \text{sr}^{-1}$ ] 以下、 $1.0 \times 10^{-3}$  [ $\text{km}^{-1} \text{sr}^{-1}$ ] 以下、 $2.0 \times 10^{-3}$  [ $\text{km}^{-1} \text{sr}^{-1}$ ] 以下、それ以上の 5 階級であり、値が大きいほど表面積が大きいと推定される。以後結果では、階級が低いものから順に、ランク 1、ランク 2、ランク 3、ランク 4、ランク 5 と呼ぶ。

粒跡線解析プログラムとして、国立環境研究所地球環境研究センター (CGER) の STRAS (Stratosphere-Troposphere Research Assisting System) を用い、等温位面粒跡線プログラムを選択した。気象データは NCEP/NCAR 再解析データ (水平グリッド間隔  $2.5^\circ \times 2.5^\circ$ 、鉛直 17 層 1000–10 hPa、時間間隔 6 時間) を用いている。

#### 4.2.2 $T_{Ice}$ および $T_{NAT}$ の決定

Hanson and Mauersberger (1988) の実験式により、 $\text{HNO}_3$  と  $\text{H}_2\text{O}$  の分圧から NAT の生成温度  $T_{NAT}$  を求めることができる。

$$P_{\text{HNO}_3} = 10^{[m(T_{NAT}) \times \log(P_{\text{H}_2\text{O}}) + b(T_{NAT})]} \quad (4.1)$$

$$m(T_{NAT}) = -2.7836 - 0.00088 \times T_{NAT} \quad (4.2)$$

$$b(T_{NAT}) = 39.9855 - \frac{11.397}{T_{NAT}} + 0.009179 \times T_{NAT} \quad (4.3)$$

ここで,  $P$  は飽和蒸気圧 [Pa],  $T_{NAT}$  は NAT の飽和温度 [K]

同様に, Marti and Mauersberger (1993) の実験式を用いて,  $H_2O$  の分圧から氷粒子の生成温度  $T_{Ice}$  を求めることができる.

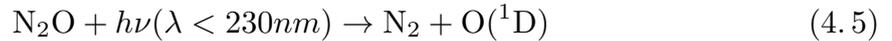
$$\log(P_{H_2O}) = \frac{-2663.5}{T_{Ice}} + 12.537 \quad (4.4)$$

ここで,  $P$  は飽和蒸気圧 [Pa],  $T_{Ice}$  は氷の飽和温度 [K]

このように, 本来は解析する大気の状態に合わせて  $T_{NAT}$ ,  $T_{Ice}$  を設定する必要があるが, 本研究では簡易的に,  $T_{NAT}$  を約 196 K,  $T_{Ice}$  を約 188 K として用いる.

#### 4.2.3 $N_2O$ - $O_3$ 相関

$N_2O$  は化学的に安定で反応性が低く, 下部成層圏では光化学寿命が数年~数百年と非常に長い. そのため, 輸送や大気の混合を調査するトレーサーとして用いることができる.  $N_2O$  は強い紫外線により次の反応によって消失する.



この反応は主に紫外線の強い上部成層圏で起こる. そのため,  $N_2O$  の光化学的寿命は高度が増すにつれ減少し, 高度 22km では約 100 年, 28km では約 10 年, 33 km では約 1 年, 約 40 km 以上では約 1 ヶ月である (Brasseur and Solomon 1986).

南極で極渦形成前の 4 月の下部成層圏における  $N_2O$ - $O_3$  相関をプロットし, 4 次の近似曲線をリファレンスカーブとした. 観測された  $N_2O$  から, リファレンスカーブにもとづいて算出した  $O_3$  の値を  $O_{3\ ref}$  (極渦形成前のオゾン量) とし, その大気中のオゾンの変化量  $\Delta O_3$  は以下のように表される.

$$\Delta O_3 = O_{3\ ref} - O_{3\ obs} \quad (4.8)$$

## 4.3 結果

衛星マッチ解析手法を用い、PSC が出現した事例についてオゾン変化率を評価した結果について述べていく。マッチ解析に関してオゾンゾンデマッチ観測例と比較し、有効な方法であるかを確認したのち、マッチ解析結果について述べていく。

### 4.3.1 オゾンゾンデマッチ観測との比較

衛星マッチ解析によるオゾン変化量の評価が有効であるかを調べるため、昭和基地上空でオゾンゾンデによるマッチ観測があった事例について、衛星マッチ解析とオゾンゾンデマッチとの結果を比較した。

まず、昭和基地における Aura/MLS とオゾンゾンデによる高度プロファイルと比較する。昭和基地上空で Aura/MLS とオゾンゾンデによる観測があった 18 日間について、2 つの観測高度プロファイルの偏差をとり、平均したものを図 7 に示す。横棒は標準偏差をあらわす。Aura/MLS とオゾンゾンデの比較では、20 km の高度までは差が 0.2 ppmv 以内に収まっている。そして 20 km 以上の高度では、高度が上がるにつれて誤差が正方向に大きくなっていくとともに、標準偏差が正の領域に入っていることから、Aura/MLS が 25 km 以上でオゾンゾンデより大きい傾向にある結果となった。

図 8 に 2007 年 8 月 20 日の昭和基地上空 20.4 km 地点における 10 日間の粒跡線上オゾン混合比の変化を示す。オゾンゾンデマッチによって得られた 10 日間のオゾン変化量は  $-53$  ppbv/day であった。それに対して、衛星マッチにより得られたオゾン変化量は  $-47$  ppbv/day であり、オゾンマッチによる変化量の見積もりと  $-6$  ppbv/day の差で良く一致している。オゾンゾンデで得られた 10 日間の変化を衛星データで補間できていることがわかる。そのため、衛星マッチ手法はオゾン変化量を見積もる方法として有効であるとして、以後の議論を進めていく。

### 4.3.2 2007 年 8 月 28 日昭和基地上空で観測された PSC を対象とした衛星マッチ解析

昭和基地上空で、PSC の観測された事例について衛星マッチ解析を用いてオゾン変化率を見積もった。

図 9 に示したのは、2007 年 8 月 28 日の MPL により得られた後方散乱比強度の時間変

化である．昭和基地上空 16 km 付近，19 km 付近，21 km 付近にそれぞれ後方散乱比強度の大きい層がみられる．それぞれ STS PSC，NAD PSC，NAD PSC が出現していたことが低分解能 FTIR とエアロゾルゾンデの観測からわかっている．

また，8 月 28 日のエアロゾルゾンデによる観測から各高度のエアロゾル総表面積について計算した結果を図 10 に示す．16.0 km 地点で  $31.3 \mu\text{m}^2/\text{cm}^3$ ，19.1 km 地点で  $20.3 \mu\text{m}^2/\text{cm}^3$ ，20.3 km 地点で  $3.3 \mu\text{m}^2/\text{cm}^3$  となった（ただしこのとき，エアロゾルゾンデは上空へ上がりながら風により昭和基地から離れるため，20 km 上空で約 110 km の空間誤差を持っている）．この 3 高度について， $\text{O}_3$ ， $\text{ClO}$ ， $\text{HCl}$ ， $\text{HNO}_3$ ， $\text{N}_2\text{O}$  の変化をエアロゾルゾンデの位置から計算した結果を図 11 に示す． $\text{O}_3$  の変化率が 16.0 km 地点で  $+5.1 \text{ ppbv}/\text{sunlit hour}$ ，19.1 km 地点で  $-6.9 \text{ ppbv}/\text{sunlit hour}$ ，20.3 km 地点で  $-2.2 \text{ ppbv}/\text{sunlit hour}$  であった．NAD PSC 観測高度の 19.1 km 地点，20.3 km 地点でオゾン減少がみられ，STS PSC 観測高度の 16.0 km ではオゾンの増加がみられた．また，NAD PSC 観測高度では，より総表面積の大きい 19.1 km 地点におけるオゾン破壊量が大きく見積もられた．

図 11 より，粒跡線上での気温履歴をみると，STS PSC は昭和基地通過後 24 時間以内に気温が著しく上昇していた．また NAD PSC の観測された 2 高度では，昭和基地通過後に気温がいったん上昇するも，24 時間後から再度徐々に気温が下がる様子がみられた．

次に， $\text{O}_3$  以外の化学種についてみていく．

$\text{ClO}$  は，PSC 上での不均一反応が進行するとともに大気中に増加する． $\text{ClO}$  は，オゾン破壊反応を進める上で重要な化学種であり， $\text{ClO}$  が多く存在すればオゾン破壊率が大きくなることが予想される．また  $\text{ClO}$  は，太陽が当たっていないときにはその多くが  $\text{ClO}$  ダイマーとして大気中に存在し，可視光により  $\text{ClO}$  ダイマーが光解離することでオゾン破壊サイクルが始まり，大気中の  $\text{ClO}$  量が増える．このような太陽光の有無による  $\text{ClO}$  量の変化は，図 14 にみられる  $\text{ClO}$  量の振動から捉えられていることがわかる．昭和基地上空を表す  $\text{Time} = 0 \text{ hour}$  より前を見てみると，16.0 km 地点では日射がある時間でも  $\text{ClO}$  が  $0.4 \text{ ppbv}$  以内に収まっているのに対し，19.1 km 地点，20.3 km 地点ではそれぞれ日射があるときで平均して約  $1.0 \text{ ppbv}$ ，約  $1.5 \text{ ppbv}$  となり，昭和基地到達以前に既に  $\text{ClO}$  の存在量が多くなっていた．

次に  $\text{HCl}$  は塩素のリザーバーであり，PSC 上で不均一反応が進むほど減少すると考え

られる．HCl 量を試みると、特徴的なのは昭和基地通過後 4 日目までの HCl 濃度で、それぞれの高度について平均してみると 16.0 km で 0.4 ppbv、19.1 km で約 0.25 ppbv、20.3 km で約 0.2 ppbv であり、16.0 km では HCl 量が回復する様子がみられるのに対し、他の 2 高度では HCl 量は回復せず濃度が低いままであることがわかった．

また、大気中の ClO ファミリー (ClO, HCl, ClONO<sub>2</sub> など) は合計で約 3 ppbv となることが知られているが、ClONO<sub>2</sub> の Aura/MLS での観測が無いために、今回の解析では確認することができなかった．

HNO<sub>3</sub> の値は、PSC が出現したときや、それに伴って脱窒が起こった際に濃度が低下する．今回の事例では、3 高度で、昭和基地上空に到達する前 24 時間以内に気温が下がり、PSC が生成されるのに伴って HNO<sub>3</sub> が著しく減少する様子が捉えられた．そして、昭和基地を通過し、気温が上昇すると HNO<sub>3</sub> の量も回復する．16.0 km の STS PSC 高度では一時的な HNO<sub>3</sub> 取り込み後、再びそれ以前の HNO<sub>3</sub> 濃度に回復している様子がみられるが、NAD PSC の 2 高度ではそれに加えてさらに長期的にみて緩やかな HNO<sub>3</sub> の減少がみられる．

N<sub>2</sub>O は、短時間で化学変化を起こさないトレーサー気体である．3 高度ともに N<sub>2</sub>O の変化は少なく、粒跡線上で同じ空気塊を捉えられているといえる．しかし、19.1 km の 80 時間後以降、16.0 km の 50–60 時間のように N<sub>2</sub>O の増減が見られるときには、空気塊の混合や異なる空気塊を観測している可能性が考えられる．

また、この日の各 PSC 発生高度で、N<sub>2</sub>O-O<sub>3</sub> 相関によりオゾン変化率を見積もった図を図 12 に示す．それぞれの高度におけるオゾン変化率は 16.0 km 地点で +11 ppbv/sunlit hour、19.1 km 地点で -8 ppbv/sunlit hour、20.3 km 地点で -4 ppbv/sunlit hour であった．19.1 km 地点、20.3 km 地点では、この解析方法を用いても、オゾンの減少がみられた．O<sub>3</sub> 濃度だけで得た回帰直線でオゾン破壊率を計算する方法に比べ、オゾン破壊率が少なく見積もられている．しかし、オゾン濃度の減少・増加の傾向は O<sub>3</sub> 濃度のみを用いて求めた解析結果と一致している．

#### 4.3.3 CALIPSO で観測された PSC 事例を対象とした衛星マッチ解析

一般に表面積が大きいほど不均一反応が進むと考えられるが、8 月 28 日の昭和基地上空の解析では、最も表面積の大きい 16.0 km 地点の STS PSC の層ではオゾン破壊が起こらなかった．PSC タイプの違いや PSC の持続時間、大気の状態などによりオゾン破壊

量に差がある可能性が示唆される．本節では，PSC タイプの違いが与えるオゾン破壊率への影響についてさらに多くの事例を用いて調べるため，昭和基地上空から範囲を広げ CALIPSO の PSC 観測データを用いて，2007 年南極域，2010 年北極域について同じようにマッチ解析を行った．先に述べた 2007 年 8 月 28 日昭和基地上空の事例は，異なる 3 高度での比較のため，もともとの大気に存在する  $O_3$  や  $ClO$  の量が高度で異なり，それがオゾンの反応に寄与している可能性が考えられる．そのため，以降の解析では，同じ時間・同じ高度に異なる緯度経度で分布していた PSC についてマッチ解析を行い，高度の違いによる化学種濃度の大きな違いがあらわれないようにした．

Pitts et al. (2010) は，後方散乱比と偏光解消度の相関から経験的に PSC タイプを決定した (図 13)．後方散乱比は大気中粒子の密度の指標であり，大きいほど数密度が高いもしくは粒子が大きいと考えられる．また，偏光解消度は大気中粒子の形の指標であり，値が 0 に近いほど球形，つまり液体である．Pitts et al. (2010) の PSC タイプの分類では，NAT や NAD は Mix1, Mix2, Mix2 enhanced として分類されている．Mix1 は NAT, NAD のうち後方散乱比が小さいものであり，Mix2 は後方散乱比が大きいものと定義されている．Mix2 enhanced は Mix2 の中でもさらに後方散乱比が大きいものと定義される．また，Ice PSC の分類の中には山岳波の影響で一時的に生成される氷雲である Wave Ice の分類も定義されている．

#### 4.3.4 2007 年南極事例の傾向

2007 年南極事例として，10 事例 35 地点を選び出し，解析した．STS PSC が観測されたときは，多くの事例で PSC 観測後 48 時間以内に気温が  $T_{NAT}$  以上に上昇していた．Mix2 または Mix2 enhanced PSC が観測されたときは，全ての事例について，前後 5 日間通して気温が  $T_{NAT}$  以下で持続していた．

2007 年 7 月 14 日 1:00 の STS PSC, Ice PSC, Mix2 enhanced PSC 観測地点における  $O_3$  と関係する化学種の変化を図 14 に示す．このときのオゾン変化量は STS PSC が  $-5.8$  ppbv/sunlit hour, Ice PSC が  $-5.2$  ppbv/sunlit hour, Mix2 enhanced PSC が  $-1.0$  ppbv/sunlit hour であった．また表面積の指標はそれぞれランク 1, ランク 2, ランク 2 と比較的小さかった．減衰後方散乱係数のランクが最も小さかった STS PSC のオゾン破壊率が大きい結果となった． $ClO$  は STS PSC と Ice PSC で日射のあるときに活性化し濃度が高くなっている様子がみられるが，Mix2 enhanced PSC では日射があるときで

も ClO 濃度が日射なしのときと同程度であり、ClO 濃度は高くない。HNO<sub>3</sub> は STS PSC と Ice PSC で PSC 生成による一時的な減少がみられ、Mix2 enhanced PSC では粒跡線上ですべて低濃度を保っている様子がみられた。

2007 年 7 月 19 日 14:30 の Mix2 enhanced PSC ,Ice PSC ,STS PSC 観測地点における O<sub>3</sub> と関係する化学種の変化を図 15 に示す。このときのオゾン変化量は Mix2 enhanced PSC が -10.2 ppbv/sunlit hour ,Ice PSC が -7.1 ppbv/sunlit hour ,STS PSC が -10.7 ppbv/sunlit hour であった。また表面積の指標はそれぞれランク 2 , ランク 4 , ランク 3 と、STS PSC と Ice PSC に関しては先述した 7 月 14 日 1:00 の事例より表面積が大きいものであった。表面積が最も大きかったと考えられる Ice PSC は他のタイプよりも小さいオゾン破壊率を示した。ClO は STS PSC で日射のあるときと無いときの差が大きく、濃度が高いときで  $1.2 \pm 0.6$  ppbv 程度まで増加している。Mix2 enhanced PSC , Ice PSC では日射があるときでも ClO 量は  $0.4 \pm 0.6$  ppbv 程度である。HNO<sub>3</sub> は Mix2 enhanced PSC では 7 月 14 日 1:00 の事例と同じく、粒跡線上ですべて低濃度を保っている様子がみられ、STS PSC と Ice PSC で PSC 生成による減少ののち、Ice PSC では低濃度を保ち、STS PSC では回復を示した。HNO<sub>3</sub> が 0 以下の値をとっている時間もみられた。

南極 PSC 10 事例 35 地点について、PSC タイプごとにオゾン破壊率と減衰後方散乱係数のランクの相関をみた結果が図 16 である。STS PSC についてみると、減衰後方散乱係数のランクが大きくなるにつれ、オゾン破壊率が大きくなるような関係がみえ、両者の間に相関がある様子がみられた。NAT 系 PSC (Mix1 , Mix2 , Mix2 enhanced) の事例は減衰後方散乱係数が小さなランクにかたまっている。Ice PSC は STS や NAT 系と比べて減衰後方散乱係数が大きな事例が多く、破壊率のばらつきは大きい。

#### 4.3.5 2010 年北極事例の傾向

2010 年北極事例として、11 事例 39 地点を選び出し、解析した。

南極事例と同様、STS PSC が観測されたときは、PSC 観測後 48 時間以内に気温が  $T_{NAT}$  以上に上昇していた事例が多かった。Ice 系の PSC が観測されたときは、山岳波の影響により出現した Wave Ice PSC を除けば、PSC 観測後の気温が  $T_{NAT}$  以下を保っていた。北極で特徴的だったのは、HNO<sub>3</sub> の減少が瞬間的でなく、南極よりも継続してみられた点である。特にその傾向は、PSC が観測されなかった点でも多くみられた。

2010 年 1 月 4 日 5:00 の Ice PSC , STS と Ice が混ざった PSC (以後、STS/Ice PSC と

する), Mix1/Mix2 PSC, STS/Mix2 PSC 観測地点における  $O_3$  と関係する化学種の変化を図 17 に示す. このときのオゾン変化量は Ice PSC が  $+3.6$  ppbv/sunlit hour, STS/Ice PSC が  $-7.4$  ppbv/sunlit hour, Mix1/Mix2 PSC が  $-8.6$  ppbv/sunlit hour, STS/Mix2 PSC が  $-16.1$  ppbv/sunlit hour であった. また表面積の指標はそれぞれランク 6, ランク 1, ランク 2, ランク 1 とばらばらで, Ice PSC に関しては他の 3 種類に比べて減衰後方散乱係数が非常に大きいものであった. 表面積が最も大きかったと考えられる Ice PSC はオゾン変化率が正を示した. STS/Mix2 PSC が最も大きい破壊率を示した. ClO や HCl については, プロット数が少なく, 傾向がつかめない. しかし HCl については, どの PSC でも PSC 出現前と後では  $1$  ppbv 程度の減少がみられた.  $HNO_3$  は Ice PSC, STS/Ice PSC では, PSC 出現による減少ののち, 濃度が回復する様子がみられるが, Mix1/Mix2 PSC, STS/Mix2 PSC では PSC 生成による減少ののち, 低濃度を保っていた.

2010 年 1 月 11 日 13:30 の Mix1/Mix2 PSC, Ice PSC, STS PSC 観測地点における  $O_3$  と関係する化学種の変化を図 18 に示す. このときのオゾン変化量は Mix1/Mix2 PSC が  $-16.8$  ppbv/sunlit hour, Ice PSC が  $-9.4$  ppbv/sunlit hour, STS PSC が  $-6.5$  ppbv/sunlit hour であった. また表面積の指標はそれぞれランク 1, ランク 3, ランク 1 となっており, Mix1/Mix2 PSC が最も大きい破壊率を示した. ClO は Mix1/Mix2 PSC では日射があるときのプロットが無く, 比較できないが, Ice PSC, STS PSC ではそれぞれ日射があるときに  $1.5$  ppbv 程度の大きな値をとっている. HCl については, Mix1/Mix2 PSC は  $1$  ppbv 程度の一定の値を保ち, Ice PSC, STS PSC は Mix1/Mix2 PSC よりも低い  $0.5$  ppbv 程度の値を保っている.  $HNO_3$  は Mix1/Mix2 PSC では PSC 観測前後で低濃度を保ち, Ice PSC, STS PSC では, PSC 出現による一時的な減少と緩やかに減少する様子がみられた.

北極 PSC 11 事例 39 地点について, PSC タイプごとにオゾン破壊率と減衰後方散乱係数のランクの相関をみた結果が図 19 である. STS PSC についてみると, 減衰後方散乱係数がランク 1 とランク 2 にかたまっており, それぞれのランクで破壊率は大きくばらついている. NAT 系 PSC はランク 1 に分類される事例がほとんどで, 破壊率にばらつきがみられるが, 特に Mix2 PSC は破壊率が  $-10$ — $-20$  ppbv/sunlit hour 付近にかたまっている. STS PSC と NAT 系 PSC で, 表面積の指標が同じランク 1 の事例についてそれぞれ平均を取ると, STS PSC が  $-11.9$  ppbv/sunlit hour, NAT 系 PSC が  $-8.4$  ppbv/sunlit

hour となり，STS PSC の方が平均破壊率大きいという結果になった．また，STS PSC についてはランク 2 の事例の平均が  $-15.6$  ppbv/sunlit hour となり，ランク 1 よりもランク 2 の方が平均オゾン破壊率が大きかった．南極の STS PSC 事例と同様，減衰後方散乱係数が大きくなると平均オゾン破壊率が大きくなる結果となった．Ice PSC は減衰後方散乱係数のランクが 1 から 5 まで広くばらついている．ランク 4, 5 のものが合わせて 4 事例みられることから，2010 年 1 月の北極では，大きく成長した Ice PSC の事例が少ないと予想される．Ice PSC において，ランク 1 で変化率  $+35.2$  ppbv/sunlit hour を示した事例と，ランク 5 で変化率  $+12.4$  ppbv/sunlit hour を示した事例は，グリーンランドや大陸の山岳波の影響で出現した Wave Ice PSC であることがわかっている．粒跡線上のプロットをみると，PSC 観測時点の前後でオゾン濃度が不連続であり，力学的影響を取り除けていない可能性が高く，正しいオゾン変化率を見積もれていない可能性がある．

## 4.4 考察

本研究では、PSC タイプがオゾン破壊率に与える影響についてマッチ解析手法を用いて定量化した。2007 年 8 月 28 日昭和基地上空で観測された 3 層の PSC、CALIPSO の PSC 判別データにより抽出された 2007 年南極事例、2010 年北極事例の結果をもとに考察していく。

### 4.4.1 2007 年 8 月 28 日昭和基地上空で観測された PSC

2007 年 8 月 28 日昭和基地上空の事例では、16.0 km、19.1 km、20.3 km の 3 層にわたってそれぞれ STS PSC、NAD PSC、NAD PSC が観測された。STS PSC 上ではオゾン破壊はみられず、オゾン濃度が増加する結果となった。図 11 の気温履歴から、STS PSC 上で昭和基地通過後 24 時間以内に気温が著しく上昇したときに PSC が消滅してしまった可能性が高い。その裏付けとして、 $\text{HNO}_3$  やリザーバーである  $\text{HCl}$  が 24–48 時間後には昭和基地到達以前の濃度まで回復している。そのため、STS PSC の層では脱室が十分に起こる前に PSC が消滅し、リザーバーが回復しやすい状態であったため、不均一反応が進まずオゾン破壊を示さなかったことが考えられる。一方、NAD PSC が観測された 2 高度では、昭和基地上空通過後に気温がいったん上昇したのち、24 時間後以内には再び気温低下がみられ、新たな PSC が生成されていたことが考えられる。また、昭和基地通過以前をみても、NAD PSC の 2 高度では前 5 日間以内に 200 K に達していない。このことから、この 2 高度では昭和基地到達以前に PSC を経験し、既に不均一反応が進行していたことが考えられる。これは、 $\text{ClO}$  濃度が昭和基地到達以前に濃度が高くなっていたことから示唆される。また、 $\text{HNO}_3$  については、3 高度で昭和基地到達時点で著しく濃度が低下しており、気温が上昇するとともに  $\text{HNO}_3$  濃度が回復している様子がみられるが、これは PSC 生成による一時的な  $\text{HNO}_3$  の取り込みで、大気中の  $\text{HNO}_3$  量は完全には減りきっていないことがわかる。さらに NAD PSC の 2 高度では昭和基地到達の 5 日前から 5 日後にかけて、緩やかな  $\text{HNO}_3$  の減少がみられるが、これは一時的な脱室だけでなくリザーバーの回復を妨げるような、段階的な脱室が起こっている様子であると考えられる。

2007 年 8 月 28 日の昭和基地上空における 3 高度のオゾン破壊率の違いは、不均一反応の進行の大小による  $\text{ClO}$  濃度の違いと、段階的な脱室の有無によって変わるリザーバー回

復のタイミングによるものではないかと考えられる。

また、 $O_3$  濃度から得た回帰直線で見積もったオゾン変化率と、 $N_2O-O_3$  相関で見積もったオゾン変化率では、 $N_2O-O_3$  相関の方がオゾン変化率が小さく見積もられている。変化率に違いを生んだ要因として、まず粒跡線計算の精度が挙げられる。本来、 $N_2O$  は短期間で化学変化を起こさないトレーサー気体であり、5 日間程度の期間であれば、濃度はほぼ一定に保たれると考えられる。しかし、図 12 の  $N_2O-O_3$  相関プロットでは、各高度 5 日間で  $N_2O$  の値が 500 ppbv 程度変化している様子がみられる。もう一つの要因として、Aura/MLS で得られる  $N_2O$  のエラーが  $O_3$  のエラーに比べて大きいことが挙げられる。

#### 4.4.2 CALIPSO により判別された南極 PSC 事例と北極 PSC 事例の比較

まず、解析からわかった PSC タイプが観測される特徴について述べる。NAT 系 PSC が観測されるときは、前 5 日間の気温が  $T_{NAT}$  以下 (場合によっては  $T_{Ice}$  以下) を保ち、気温の上昇・下降が小さい場合に多いことがわかった。よって NAT 系 PSC は、極渦の中心付近など、著しく低い気温が持続する条件下で形成されるパターンが多いことが推測される。NAT 系 PSC の事例では、 $HNO_3$  量も前後 5 日間を通して 3 ppbv 以下の低い値を保ち続けていた。このような事例はほとんどが南極で Mix2 enhanced に分類された粒径もしくは粒子数密度の大きい NAT PSC であり、北極で Mix1/Mix2 に分類された事例においても何例かみられたが、南極よりも少なく起きにくいと考えられる。これらの結果より、 $T_{NAT}$  以下の気温が長く持続した場合には、大気中の硝酸をどんどん PSC に取り込むことで PSC 粒子が成長し、粒径の大きな NAT PSC が生成されたのではないかと考えられる。南極事例、北極事例ともに、STS PSC、Ice PSC の気温履歴をみると、前後 5 日間での上下幅が大きい。観測された PSC である期間は一時的で、粒跡線上で PSC の変遷や消滅が多く起こっているのではないかと推測できる。

個々の事例についてみる際に、衛星マッチのプロットが少なく、化学種変化をみることで PSC タイプとオゾン破壊に関係のある不均一反応や脱窒の進行度合いの関係を裏付けることが難しかった。特に ClO に関しては日射があるときのプロットがほとんどないため、ClO ダイマーが活性化した際の ClO 濃度を見積もり不均一反応の進行を確かめることができない事例が多かった。また、2007 年 7 月南極事例に関しては、Aura/MLS の ClO、HCl のエラー (precision の幅) が大きく、不均一反応の進行について十分に議論することができなかった。HNO<sub>3</sub> については、解析の中で PSC が生成され著しく HNO<sub>3</sub> が減少す

る時に、負の値をとる事例が何例かみられた（例えば、図 15 で 0 以下の値をとっている様子がみられる）。これは、Santee et al. (2007) で述べられたように MLS が低い値をとりやすいことに依るのではないかと考えられる。

次に、PSC タイプごとのオゾン破壊率と減衰後方散乱係数の関係について述べる。図 16 と図 19 を比較すると、南極ではランク 1-4 まで事例がばらけており、比較的、減衰後方散乱係数が大きな事例もみられるのに対し、北極では Ice PSC 以外に関してはランク 1, 2 にかたまっており、減衰後方散乱係数の大きな事例は少ない。これは北極の極渦が蛇行することで、南極よりも気温が下がりにくく、PSC が大きく成長しにくいためであると考えられる。

また、南極事例ではオゾン破壊率は最大でも  $-20$  ppbv/sunlit hour 前後であったのに対し、北極では  $-50$  ppbv/sunlit hour 前後となり、北極の方がオゾン破壊率が高い結果となった。これは、2010 年 1 月北極事例の方が 2007 年 7 月南極事例より解析高度が高いため、存在するオゾン濃度が高く（北極 1 月で 3-5 ppmv, 南極 7 月で 2-3 ppmv）、反応量が大きくなるためではないかと考えられる。

南極事例では STS PSC に関して、減衰後方散乱係数が大きくなる、つまり総表面積が大きくなるにつれ、オゾン破壊率が大きくなるような相関関係がみられた。南極事例で、PSC タイプを考慮せずに、全ての PSC タイプについてオゾン破壊率と減衰後方散乱係数の関係をみると、ランクが大きい事例になるにつれてオゾン破壊率のばらつきが大きく、最大オゾン破壊率が大きくなるような傾向が出てくる。これは PSC の総表面積が大きくなるほどオゾン破壊率が大きくなる比例関係を示唆する結果であると考えられる。PSC の総表面積が大きくても、PSC の生成が一時的で、脱窒が十分に起こらないまますぐにリザーバーが回復してしまう場合は、オゾン破壊率が小さいと考えられる。

本研究では、タイプに依らない PSC 表面積とオゾン破壊率の関係、2007 年北極と 2007 年南極の PSC とオゾン破壊の違いについては以上のようにいくつかの結論を導くことができた。

最後に、PSC タイプによるオゾン破壊率の違いについて述べていく。同時間・同高度の事例でみると、STS 系 PSC は減衰後方散乱係数が小さい場合でも他のタイプよりも大きなオゾン破壊率を示す場合が多い。また、Ice PSC は、減衰後方散乱係数が大きい場合でも他のタイプより小さなオゾン破壊率を示す場合がある。

しかし、このように結果からいくつかの推測は導けるが、各事例によりオゾン破壊率の大小はまちまちで、全てを PSC タイプの違いが原因であるとして比較できないと考えられる。以上より、本研究では PSC タイプによるオゾン破壊率の違いについての明確な結論は出ていない。

オゾン破壊率に寄与する要因として、PSC タイプの違いの他に、PSC タイプの変遷や新たな PSC の生成、PSC の持続時間などが考えられ、それらはタイプによって一様ではなく、大気の状態に大きく依存すると考えられる。本研究で用いた解析手法では、それらの PSC タイプの違い以外の要因によるオゾン破壊率への寄与を完全に取り除くことはできない。また、解析手法に含まれる不確実性がもたらす誤差の中に真実が埋もれてしまっていることが考えられる。以後、解析手法に含まれると考えられる不確実性について述べる。

#### 4.4.3 解析手法に含まれる不確実性

本研究で用いた解析手法の中には、以下の 6 つの不確実性が含まれると考えられる。

1. 設定条件
2. 粒跡線計算時に含まれる誤差と不確実性
3.  $T_{NAT}$ ,  $T_{Ice}$  の不確実性
4. PSC タイプの不確実性
5. オゾン破壊率の計算方法
6. 本研究における解析事例が少ない点

まず、1 つ目の設定条件であるが、マッチ解析を行うにあたり、衛星観測のマッチ条件を時間範囲  $\pm 3$  時間、空間範囲 150 km 以内とした。これ以上条件を緩くした場合は、ノイズが多くなり見たい空気塊を追えなくなる。しかし、今回の条件でもオゾン観測プロットに不連続な点や、化学的トレーサー気体である  $N_2O$  の濃度が上下する点があるなど、力学的影響を大きく受けてしまい、見たい空気塊を追えていない可能性の高いプロットがみられた。この問題の改善策としては、 $N_2O$  濃度や渦位が顕著に異なる点を除くなどして、マッチした観測点をさらに絞っていく方法が考えられる。逆にこれ以上条件を厳しくした場合、衛星観測のマッチ数がさらに少なくなってしまう。今回の設定条件でも、衛星観測のマッチ数が少なく、オゾン破壊率を求める際の回帰直線にバイアスがかかってしまったり、ClO を見る際に日射がある時間のプロットが無くオゾン破壊メカニズムの議論が難し

い事例がみられた。改善策としては、Aura/MLS による観測だけでなく、ACE/FTS や SMILES など他の衛星観測データも併せて用いることが挙げられるが、それぞれの観測が持つ偏りや誤差が異なるためその点を深く議論したうえで用いなければならない。また、衛星データの持つ誤差もオゾン破壊率を見積もる際の不確実性となる可能性となるが、今回の解析で用いた Aura/MLS の  $O_3$  は他の観測と全体的によく合っている報告がなされており (Froidevaux et al. 2008)、本研究でオゾン破壊率を見積もる際には、衛星データの精度による誤差よりも、マッチ範囲の設定による空間的誤差や次に述べる粒跡線計算による誤差の方が大きく寄与していると考えられる。

2 つ目の問題点として粒跡線計算時に含まれる誤差と不確実性が挙げられる。今回解析に使用したのは、等温位面粒跡線プログラムであり、長期間計算する場合、放射冷却による空気塊の温度低下による降下が考慮されておらず、バイアスが生じることが考えられる。Terao et al. (2002) では、非断熱冷却率を変化させたときの 475 K 面におけるオゾン破壊量の違いを見積もっており、北半球 2 月上旬に 10 日間で 100 % の放射冷却があるとした場合と全く無いとした場合とでは、2 ppbv/sunlit hour 程度の差とされている。本研究では最長 5 日間、多くの事例は 5 日間より短い粒跡線上で議論しており、Terao et al. (2002) で見積もられた誤差よりも小さくなると考えられる。また、現実大気の成層圏では重力波が満ちており、粒跡線解析の信用性が低いという議論もある。そのため、粒跡線解析により見たい空気塊を追えているかどうかの裏付けを、渦位を確認するなどして得る必要がある。

3 つ目に、 $T_{NAT}$ 、 $T_{Ice}$  の不確実性が挙げられる。本来ならば、実験式を用い、 $H_2O$  と  $HNO_3$  の濃度から  $T_{NAT}$  と  $T_{Ice}$  が推定できるが、本研究では代表値として  $T_{NAT}=196$  K、 $T_{Ice}=188$  K を使用していた。これにより、PSC の生成・消滅時間に誤差が生じたと考えられる。季節が進むほど  $H_2O$  や  $HNO_3$  は脱水・脱窒により大気中濃度が減少すると考えられ、それに伴い  $T_{NAT}$ 、 $T_{Ice}$  は低くなり、PSC が持続しにくくなると考えられる。また、Ice PSC が形成される閾値である  $T_{Ice}$  よりも気温が高い状況で Ice PSC が観測された事例が北極で 2 例あったが、PSC が現れている場所の気温が局所的に総観規模で表現されている気温よりも低くなっていたことが考えられる。

4 つ目に、PSC タイプの不確実性が挙げられる。Pitts et al. (2010) の手法により判別された PSC を抽出する際に、実際にはモザイク状に PSC タイプが入り混じっている。そ

のため、ある一つのタイプが広く広がっている点を抽出するよう心がけたが、確実にある一つのタイプの PSC を抽出できているかどうかは確かではない。また、PSC が観測された緯度経度を抽出する際に、CALIPSO 軌道上の最も近い観測点を抽出したため、最大で 80 km 程度の空間誤差を持つと考えられる。

5 つ目に、オゾン破壊率の計算方法が挙げられる。本研究では、粒跡線上で気温が  $T_{NAT}$  以上に上昇してから 24 時間後までを PSC 持続時間とし、PSC 持続時間中の衛星マッチデータから得た回帰直線によってオゾン破壊率を計算している。気温履歴のみでは PSC の持続時間が定かではない点や、 $T_{NAT}$  以下で気温が推移している場合、PSC 持続時間内で PSC のタイプが変化しているかもしれない点を考えると、観測された PSC タイプの影響のみをオゾン破壊率に反映させるのは現段階では難しい。改善策として、PSC 持続時間内で CALIPSO 衛星マッチを探し、粒跡線上での PSC タイプの変化を捉える必要性が考えられる。A-Train 上にある Aura/MLS と CALIPSO は観測軌道の空間範囲が似ていることから、Aura/MLS による観測のあった点で CALIPSO による観測がある可能性が高いため、今後のさらなる解析により PSC タイプマッチが可能であると考えられる。また今後、同じタイプの PSC 事例の中で、気温履歴の似た事例を分類分けして議論することで違いが見えてくる可能性も考えられる。

6 つ目に、本研究における解析事例が少ない点が挙げられる。本研究では 2007 年南極事例として 10 事例 35 地点、2010 年北極事例として 11 事例 39 地点を抽出し、解析した。このように事例数が少なく、結果を見てもばらつきが大きいため、PSC タイプとオゾン破壊率の関係について明らかな傾向が得られなかった。解析事例を多くし、統計的有意性を高めることによって、一つ一つの解析の持つ誤差やカオス性が薄まり、傾向が見えてくると考えられる。ただし、本研究では先述のように解析手法について不確実性を取り除く改善の余地が多く残っており、解析手法をさらに確立させた上での統計解析が望まれる。

## 第 5 章 結論

本研究では，地上 FTIR による成層圏オゾンの解析と，極成層圏雲がオゾン破壊に与える影響の定量化を行った．

成層圏オゾン変動の解析では，2007 年南極昭和基地上空における成層圏オゾン変動を，地上フーリエ変換赤外分光計 (FTIR) から得られた大気の吸収スペクトルを用いて解析した．オゾンの高度プロファイルを導出する際，初期プロファイル (a priori) の情報に依存せず観測スペクトルからの情報を十分に反映できているかどうかを判断するため，2007 年昭和基地オゾンゾンデプロファイル月平均と年平均の 2 つを用いてリトリバルし，結果を評価した．a priori の共分散行列 (不確定性) は全高度で 10 %，観測スペクトルの SN 比は 200 とした．その結果，2 つのリトリバル結果はよく一致し，年平均の a priori を用いても現実の大気のオゾン量に近づくようにリトリバルされる結果が示された．これにより，現実の大気状態に近い月平均の a priori を用いた結果も a priori に依存せず，観測スペクトルからの情報を十分に反映できていると示唆される．

a priori を月平均オゾンゾンデとして導出した高度プロファイルを用いて，FTIR 観測によるオゾン濃度をオゾンゾンデ観測と 15 日間について比較したところ，両者は良く合っていた．しかし，下部成層圏 16–18 km の範囲では，オゾンゾンデとの差が大きく，18 km では 68.5 % の差を示した．これは，16–18 km の範囲でオゾンホール形成前からのオゾン減少率が非常に大きく極端であること，また FTIR の高度分解能が 5–10 km であることから，細かな高度範囲でのオゾンの著しい減少をピンポイントで捉えることが難しいためであると考えられる．太陽天頂角が大きい極夜前・極夜明けなどは，高度プロファイルが負の値をとって振動してしまった事例がみられた．この原因として，FTIR は太陽の視線方向を観測しているため，高度によって空気塊の濃度を捉えている場所が空間的に異なってしまったことや，太陽光の光路長が長く，赤外吸収光の光強度が弱くなりノイズが大きくなることが考えられる．年間を通した高度プロファイルとカラム量でオゾン濃度の季節変化をみると，春季にみられる成層圏下部の著しいオゾン減少を，FTIR 観測から導出したオゾンの高度プロファイルにより捉えることができていた．昭和基地が極渦内に位置する日と極渦外に位置する日のオゾン濃度の違いも捉えていた．FTIR による観測は，現段

階で数キロメートルの範囲の局所的なオゾン破壊を議論する分解能を持っておらず、マッチ観測など特定の高度での解析には向かないが、ある定点におけるオゾン濃度の季節変化をあらわすために十分に利用できるといえる。

極成層圏雲がオゾン破壊に与える影響の定量化では、オゾン破壊の原因となる極成層圏雲 (PSC) について、衛星データと粒跡線解析を用いたマッチ解析によりオゾン破壊率を算出し、PSC タイプの違いがオゾン破壊に与える影響を定量化した。まず 2007 年 8 月 20 日の事例について、オゾンゾンデマッチによるオゾン破壊率の見積もりと衛星マッチを比較したところ、衛星データがオゾンマッチの結果を良く補完できていることが確認された。2007 年 8 月 28 日昭和基地上空で STS PSC と NAD PSC が観測された事例では、NAD PSC の高度で STS PSC の高度よりもオゾン破壊率が大きいことが示された。その原因として、オゾン以外の ClO, HCl, HNO<sub>3</sub> などの化学種に対しても衛星マッチを行った結果、NAD PSC の高度で不均一反応の進行による ClO 濃度の増加、塩素リザーバーである HCl の回復を遅らせる脱室が起きていたことが示唆された。

次に範囲を広げ、Pitts et al. (2010) により衛星 CALIPSO で判別された PSC のデータを用い、2007 年南極事例として 10 事例 35 地点、2010 年北極事例として 11 事例 39 地点の衛星マッチ解析を行った。それぞれの PSC のオゾン破壊率と、総表面積の指標となる減衰後方散乱係数の相関をみると、南極事例において STS PSC で、表面積が大きくなるとオゾン破壊率が大きくなるというような比例関係が示唆される結果が導かれた。また、北極事例にみられる山岳波の影響により一時的に生成された Wave Ice PSC は、減衰後方散乱係数が大きく表面積が大きいと考えられるものの、ほとんどの場合オゾン破壊を示さなかった。南極事例と北極事例を比較すると、北極事例の方が最大オゾン破壊率が大きい結果となったが、これは北極事例の方が解析高度が高いため、存在するオゾン濃度が高く、反応量が大きくなるためではないかと考えられる。また、北極では Ice PSC 以外は減衰後方散乱係数の大きな事例は少なく、これは北極の極渦が蛇行することで、南極よりも気温が下がりにくく、PSC が大きく成長しにくいためであると考えられる。PSC の総表面積が大きくなるほどオゾン破壊率が大きくなる比例関係、2007 年北極と 2007 年南極の PSC とオゾン破壊の違いを結論づけることができた。しかし、PSC タイプとオゾン破壊率の関係については事例ごとに結果がばらつき、明確な結論には至らなかった。

本研究では解析手法に含まれる不確実性がもたらす誤差の中に真実が埋もれてしまったように考えられる。現段階で6つの不確実性が指摘でき、それらを取り除く改善の余地が残っている。今後、解析手法をさらに確立させた上で、解析事例を増やし統計的有意性を高めることによって、PSCタイプとオゾン破壊率の関係性が明らかになることが期待される。

## 謝辞

本研究を進めるにあたって、指導教員である筑波大学計算科学研究センターの田中博教授には、研究室ゼミや分野ゼミで毎回核心に迫るコメントをいただき、研究法についてのご指導いただくとともに、研究者としての心得やサイエンスに対する真摯な姿勢など、精神面でも多くのことを学ばせていただきました。自分を成長させる機会をたくさんいただいたことを心から感謝しております。国立環境研究所の中島英彰主席研究員には、大気化学についての基礎から、最新の観測研究まで多岐にわたりご指導いただきました。学生のことを思い、ときには夜遅くまで研究の議論を交わさせていただいたこと、決して忘れません。中島先生のもとにいたからこそ憧れの南極研究ができ、さらには海外の学会、北極での観測という最高の研究生生活を送ることができました。心から感謝申し上げます。

筑波大学生命環境科学研究科の林陽生教授、上野健一准教授、植田宏昭准教授、日下博幸講師には分野ゼミ、集中ゼミ、中間発表、最終発表の場で、コメントや激励のお言葉をいただきました。特に日下博幸講師には、卒業研究で指導教員としてお世話になり、その際に先生から研究に対する向き合い方を学んだからこそ、現在の私があったと思います。ありがとうございました。

東北大学大学院の村田功准教授には、観測研究の心得、FTIR 観測技術について、大変わかりやすく丁寧にご指導いただきました。国立環境研究所の杉田考史研究員には、大気化学や衛星データ利用のわからない点や先行研究について、何度も質問に答えていただきました。国立環境研究所の寺尾有希夫研究員には、学会で貴重なコメントをいただくとともに、田中研究室でオゾン研究を行っていた先輩として論文の多くを参考にさせていただきました。東北大学大学院の佐伯浩介さんには、研究を行うにあたり必要なプログラム構築やデータ取得などの知識と技術を学ばせて頂くとともに、結果や考察を導く上で重要なお意見を頂きました。わからないことだらけだった私が論文を完成させるまでに至ったのは、佐伯さんのご指導があったからこそだと心から思っております。また、佐伯さんの南極観測の経験談はいつも大変興味深かったです。ありがとうございました。

国立環境研究所の長浜芳寛さんには、毎週の研究ミーティングで研究を進めていく過程を学んだり、ときには研究で悩んでいる際に、ご相談に乗っていただいたりと大変お世話

になりました。東北大学大学院修了生の後藤秀美さんは、陸別町、北極での FTIR 観測で実質 1 カ月間以上寝食を共にし、大変お世話になりました、後藤さんの観測に対する情熱と研究に対する熱心な姿勢を尊敬しております。また論文を執筆するにあたって、後藤さんの修士論文を参考にさせていただきました。ありがとうございました。

また、筑波大学大気科学分野の研究者、大学院生、学群生の皆様に、普段の研究活動において技術的なご支援をいただいたり、相談に乗っていただいたり、発表の場でご指摘、質問、コメント等いただいたことが今に繋がっていると感じております。特に、栗林正俊さんには分野ゼミにおいて毎回鋭い質問やコメントをいただき、知識をつける機会をいただきました。ありがとうございました。そして筑波大学大気科学分野平成 22 年度修士 2 年の皆様とは、苦楽を共にし、励ましあいながら一緒に 2 年間の研究生活を歩んでくれたことを嬉しく思います。また田中研究室の皆様には、私一人だけジャンルの異なる研究をしていたにも関わらず、研究室ゼミの場において質問、コメントをいただいたことを大変感謝しております。

NASA Langley Research Center の M. C. Pitts 氏には、論文になったばかりの最新のデータを提供して頂きました。また、国立環境研究所の多田容子様、富士通エフ・アイ・ピーの宮坂隆之様には粒跡線解析プログラム STRAS を使用させていただくにあたり、講習やデータ整備を行っていただきました。深く感謝申し上げます。

最後に、大学院に進学しここまで研究を続けることができたのは、両親をはじめとする家族の支えがあったからこそだと思っています。本当にありがとうございました。

## 参考文献

- Adriani, A., T. Deshler, G. D. Donfrancesco, and G. P. Gobbi, 1995: Polar stratospheric clouds and volcanic aerosol during spring 1992 over McMurdo Station, Antarctica: Lidar and particle counter comparisons. *J. Geophys. Res.*, **100**, 877-897.
- Browell, E. V., C. F. Butler, S. Ismail, P. A. Robinette, A. F. Carter, N. S. Higdun, O. B. Toon, M. R. Schoeberl, and A. F. Tuck, 1990: Airborne lidar observations in the wintertime Arctic stratosphere: polar stratospheric clouds. *Geophys. Res. Lett.*, **17**, 385-388.
- Carslaw, K. S., B. Luo and T. Peter, 1995: An analytic expression for the composition of aqueous HNO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> stratospheric aerosols including gas phase removal of HNO<sub>3</sub>. *Geophys. Res. Lett.*, **22**, 1877-1880.
- Chang, H.-Y. A., T. Koop, L. Molina, and M. J. Molina, 1999: Phase transitions in emulsified HNO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O and HNO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O solutions. *J. Phys. Chem. A*, **103**, 2673-2679.
- Chubachi, S., 1984: Preliminary results of ozone observations at Syowa Station from February 1982 to January 1983. *Mem. Natl. Inst. Polar Res. Jpn. Spec. Issue*, **34**, 13-20.
- Clapp, M. L., D. R. Worsnop, and R. E. Miller, 1995: Frequency-dependent optical constants of water ice obtained directly from aerosol extinction spectra. *J. Phys. Chem.*, **99**, 6317-6326.
- Crutzen, P. J., and F. Arnold, 1986: Nitric acid cloud formation in the cold Antarctic stratosphere: a major cause for the springtime "ozone hole". *Nature*, **324**, 651-655.
- Farman, J. C., B. G. Gardiner, and J. D. Shankin, 1985: Large losses of total ozone in

- Antarctica reveal seasonal ClO<sub>x</sub>/NO<sub>x</sub> interaction. *Nature*, **315**, 207-210.
- Fortin, T. J., K. Drdla, L. T. Iraci, and M. A. Tolbert, 2003: Ice condensation on sulfuric acid tetrahydrate: Implications for polar stratospheric ice clouds. *Atmos. Chem. Phys.*, **3**, 987-997.
- Froidevaux, L., et al., 2008: Validation of Aura Microwave Limb Sounder stratospheric ozone measurements. *J. Geophys. Res.*, **113**, D15S20, doi:10.1029/2007JD008771.
- Froidevaux, L., et al., 2008: Validation of Aura Microwave Limb Sounder HCl measurements. *J. Geophys. Res.*, **113**, D15S25, doi:10.1029/2007JD009025.
- Hanson, D., and K. Mauersberger, 1988: Laboratory studies of the nitric acid trihydrate: Implications for the south polar stratosphere. *Geophys. Res. Lett.*, **15**, 855-858.
- Höpfner, M., M. C. Pitts, and L. R. Poole, 2009: Comparison between CALIPSO and MIPAS observations of polar stratospheric clouds. *J. Geophys. Res.*, **114**, D00H05, doi:10.1029/2009JD012114.
- Hoppel, K., G. Nedoluha, M. Fromm, D. Allen, R. Bevilacqua, J. Alfred, B. Johnson, and G. König-Langlo, 2005: Reduced ozone loss at the upper edge of the Antarctic Ozone Hole during 2001-2004. *Geophys. Res. Lett.*, **32**, L20816, doi:10.1029/2005GL023968.
- Iraci, L. T., A. M. Middlebrook, M. A. Wilson and M. A. Tolbert, 1994: Growth of nitric acid hydrates on thin sulfuric acid films. *Geophys. Res. Lett.*, **21**, 867-870.
- Iwasaka, Y., and M. Hayashi, 1991: Two different stages in polar stratospheric cloud events - Lidar backscatter of particulate matter and temperature in the Antarctic stratosphere. *J. Meteor. Soc. Japan*, **69**, 71-81.
- Koop, T., B. Luo, A. Tsias, and T. Peter, 2000: Water activity as the determinant for homogeneous ice nucleation in aqueous solutions. *Nature*, **406**, 611-612.
- Lambert, A., et al., 2007: Validation of the Aura Microwave Limb Sounder middle atmosphere water vapor and nitrous oxide measurements. *J. Geophys. Res.*,

- 112**, D24S36, doi:10.1029/2007JD008724.
- Lowe, D., and A. R. MacKenzie, 2008: Polar stratospheric cloud microphysics and chemistry. *J. Atmos. Terr. Phys.*, **70**, 13-40.
- Marti, J., and K. Mauersberger, 1993: A survey and new measurements of ice vapor pressure at temperatures between 170 and 250 K. *Geophys. Res. Lett.*, **20**, 363-366.
- Molina, M. J., T. L. Tso, L. T. Molina, and F. C. Y. Wang, 1987: Antarctic stratospheric chemistry of chlorine nitrate, hydrogen chloride, and ice: release of active chlorine. *Science*, **238**, 1253-1257.
- Molina, M. J., and F. S. Rowland, 1974: Stratospheric sink for chlorofluoromethanes: Chlorine atom catalyzed destruction of ozone. *Nature*, **249**, 810-812.
- Peter, Th., C. Bruhl, and P. J. Crutzen, 1991: Increase in the PSC-formation probability caused by high-flying aircraft. *Geophys. Res. Lett.*, **18**, 1465-1468.
- Pitts, M. C., L. R. Poole, and L. W. Thomason, 2009: CALIPSO polar stratospheric cloud observations: second-generation detection algorithm and composition discrimination. *Atmos. Chem. Phys.*, **9**, 7577-7589.
- Pitts, M. C., L. R. Poole, A. Dörnbrack, and L. W. Thomason, 2010: The 2009–2010 Arctic polar stratospheric cloud season: a CALIPSO perspective. *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, **10**, 24205-24243.
- Pougatchev, N., B. Connor, and C. Rinsland, 1995: Infrared measurements of the ozone vertical distribution above Kitt Peak. *J. Geophys. Res.*, **100**, 16689-16697.
- Rex, M., et al., 1997: Prolonged stratospheric ozone loss in the 1995-96 Arctic winter. *Nature*, **389**, 835-838.
- Rex, M., R. J. Salawitch, P. von der Gathen, N. R. P. Harris, M. P. Chipperfield, and B. Naujokat, 2004: Arctic ozone loss and climate change. *Geophys. Res. Lett.*, **31**, L04116, doi:10.1029/2003GL018844.
- Richwine, L. J., M. L. Clapp, R. E. Miller, and D. R. Worsnop, 1995: Complex re-

- fractive indices in the infrared of nitric acid trihydrate aerosols. *Geophys. Res. Lett.*, **22**, 2625-2628.
- Rinsland, C. P., et al., 1998: Northern and southern hemisphere ground-based infrared spectroscopic measurements of tropospheric carbon monoxide and ethane. *J. Geophys. Res.*, **28**, 197-217.
- Rodgers, C. D., 1990: Characterisation and error analysis of profiles derived from remote sensing measurements. *J. Geophys. Res.*, **95**, 5587-5595.
- Rothman, L. S., et al., 2009: The HITRAN 2008 molecular spectroscopic database. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, **110**, 533-572.
- Saitoh, N., S. Hayashida, T. Sugita, H. Nakajima, T. Yokota, and Y. Sasano, 2006: Variation in PSC occurrence observed with ILAS-II over the Antarctic in 2003. *SOLA*, **2**, 72-75.
- Santee, M. L., et al., 2007: Validation of the Aura Microwave Limb Sounder HNO<sub>3</sub> measurements. *J. Geophys. Res.*, **112**, D24S40, doi:10.1029/2007JD008721.
- Santee, M. L., et al., 2008: Validation of the Aura Microwave Limb Sounder ClO measurements. *J. Geophys. Res.*, **113**, D15S22, doi:10.1029/2007JD008762.
- Sasano, Y., Y. Terao, H. L. Tanaka, T. Yasunari, H. Kanzawa, H. Nakajima, T. Yokota, H. Nakane, S. Hayashida, and N. Saitoh, 2000: ILAS observations of chemical ozone loss in the Arctic vortex during early spring 1997. *Geophys. Res. Lett.*, **27**, 213-216.
- Schulz, A., et al., 2000: Match observations in the Arctic winter 1996/97: High stratospheric ozone loss rates correlate with low temperatures deep inside the polar vortex. *Geophys. Res. Lett.*, **27**, 205-208.
- Solomon, S., 1999: Stratospheric ozone depletion: A review of concepts and history. *Rev. Geophys.*, **37**, 275-316.
- Solomon, S., R. R. Garcia, F. S. Rowland, and D. J. Wuebbles, 1986: On the depletion of Antarctic ozone. *Nature*, **321**, 755-758.

- Steele, H. M., and Hamill, P., 1981: Effects of temperature and humidity on the growth and optical properties of sulphuric acid-water droplets in the stratosphere. *J. Aerosol Sci.*, **12**, 517-528.
- Terao, Y., Y. Sasano, H. Nakajima, H. L. Tanaka, and T. Yasunari, 2002: Stratospheric ozone loss in the 1996/1997 Arctic winter: Evaluation based on multiple trajectory analysis for double-sounded air parcels by ILAS. *J. Geophys. Res.*, **107**, 8210, doi:10.1029/2001JD000615.
- Terao, Y., 2003: Arctic ozone loss rates from 1994 to 2000 derived from the Satellite-Match analysis using ILAS and POAM II/III. *Proc. Sixth European Symposium on Stratospheric Ozone*, 454-457.
- Tilmes S., R. Muller, J. U. Groos, R. Spang, T. Sugita, H. Nakajima, and Y. Sasano, 2006: Chemical ozone loss and related processes in the Antarctic winter 2003 based on Improved Limb Atmospheric Spectrometer (ILAS)-II observations. *J. Geophys. Res.*, **111**, D11S12, doi:10.1029/2005JD006260.
- Toon, O. B., E. V. Browell, S. Kinne, and J. Jordan, 1990: An analysis of lidar observations of polar stratospheric clouds. *Geophys. Res. Lett.*, **17**, 393-396.
- Zasetsky, A. Y., K. Gilbert, I. Galkina, S. McLeod, and J. J. Sloan, 2007: Properties of polar stratospheric clouds obtained by combined ACE-FTS and ACE-Imager extinction measurements. *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, **7**, 13271-13290.
- Zhang, R., P. J. Wooldridge, and M. J. Molina, 1993: Vapor pressure measurements for H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/HNO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O and H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/HCl/H<sub>2</sub>O systems: incorporation of stratospheric acids into background sulfate aerosols. *J. Phys. Chem.*, **97**, 8541-8548.
- WMO, 2006: Scientific assessment of ozone depletion: 2006. Report No.50, Global Ozone Research and Monitoring Project, Geneva.
- 池田 奈生, 芦田 尚美, 林田 佐智子, 2007: Support Vector Machine を用いた極成層圏雲表面積の推定. 情報処理学会論文誌, **48**, 137-144.
- 白石浩一, 2010: 極成層圏雲の物理化学と環境変動. エアロゾル研究, **99**, 219-225.
- 中島英彰, 佐伯浩介, 矢吹正教, 塩原匡貴, 2010: 南極昭和基地におけるフーリエ変換赤外分

光器 (FTIR) を用いた極成層圏雲 (PSC) の特性評価. 南極資料, 印刷中.

後藤秀美, 2010: フーリエ変換型赤外分光計を用いたつくば上空  $O_3$ ,  $HCl$ ,  $HF$  の高度分布観測. 平成 22 年東北大学修士論文, pp.196.

佐伯浩介, 2006: ILAS-II 観測による 2003 年南極成層圏脱窒メカニズムの解析. 平成 18 年神戸大学修士論文 .

Brasseur, G. P., and S. Solomon, 1986: Aeronomy of the Middle Atmosphere: Chemistry And Physics of the Stratosphere And Mesosphere. Third revised and enlarged Edition. Atmospheric and Oceanographic Sciences Library. Kluwer Academic Pub. pp.646.

Rodgers, C. D., 2000: Inverse Methods for Atmospheric Sounding: Theory and Practice. Series on Atmospheric Oceanic and Planetary Physics. World Scientific Publishing Company. pp.240.

表 1 IFS-120M 測器詳細

項目	詳細
最大波数分解能	0.0035 [cm <sup>-1</sup> ]
光学フィルターの波長領域	#1 500-1380 [cm <sup>-1</sup> ] #2 1700-2200 [cm <sup>-1</sup> ] #3 2000-2600 [cm <sup>-1</sup> ] #4 2400-3200 [cm <sup>-1</sup> ] #5 2800-3700 [cm <sup>-1</sup> ] #6 3900-4400 [cm <sup>-1</sup> ]
ビームスプリッター	KBr
検出器	InSb(#1-5), MCT(#6)

表 2 SFIT2 リトリバルパラメータ

項目	オゾンリトリバルに用いたパラメータ
波長領域	1002.578-1003.5 [ $\text{cm}^{-1}$ ] 1003.9-1004.4 [ $\text{cm}^{-1}$ ] 1004.578-1005.5 [ $\text{cm}^{-1}$ ]
a priori(初期高度プロファイル)	0-30 km 2007 年昭和基地 オゾンゾンデプロファイル月平均 (年平均) 値
	30 km- 2007 年 HALOE プロファイル月平均値
気温・気圧プロファイル	0-30 km 2007 年昭和基地 レーウィンゾンデプロファイル
	30 km- 標準大気 (CIRA86)
鉛直総数	47 層 (上端 93 km, 下端 0.003 km)
ラインパラメータ	HITRAN2008
装置関数	HBr-cell(2007 年 3 月 22 日昭和基地)
$S_a$ (アプリアリの共分散行列)	高度によらず 10% 一定
SNR	200

表3 2007年昭和基地観測日．灰色はIFS-120Mの観測があった日，下線はその中でオゾンゾンデの観測があった日を示す．

March						
Sun	Mon	Tue	Wed	Thu	Fri	Sat
				1	2	3
4	5	6	7	8	9	10
11	12	13	14	15	16	17
18	19	20	21	22	23	24
25	26	27	28	29	30	31

April						
Sun	Mon	Tue	Wed	Thu	Fri	Sat
1	2	3	4	5	6	7
8	9	10	11	12	13	14
15	16	17	18	19	20	21
22	23	24	25	26	27	28
29	30					

May						
Sun	Mon	Tue	Wed	Thu	Fri	Sat
		1	2	3	4	5
6	7	8	9	10	11	12
13	14	15	16	17	18	19
20	21	22	23	24	25	26
27	28	29	30	31		

June						
Sun	Mon	Tue	Wed	Thu	Fri	Sat
					1	2
3	4	5	6	7	8	9
10	11	12	13	14	15	16
17	18	19	20	21	22	23
24	25	26	27	28	29	30

July						
Sun	Mon	Tue	Wed	Thu	Fri	Sat
1	2	3	4	5	6	7
8	9	10	11	12	13	14
15	16	17	18	19	20	21
22	23	24	25	26	27	28
29	30	31				

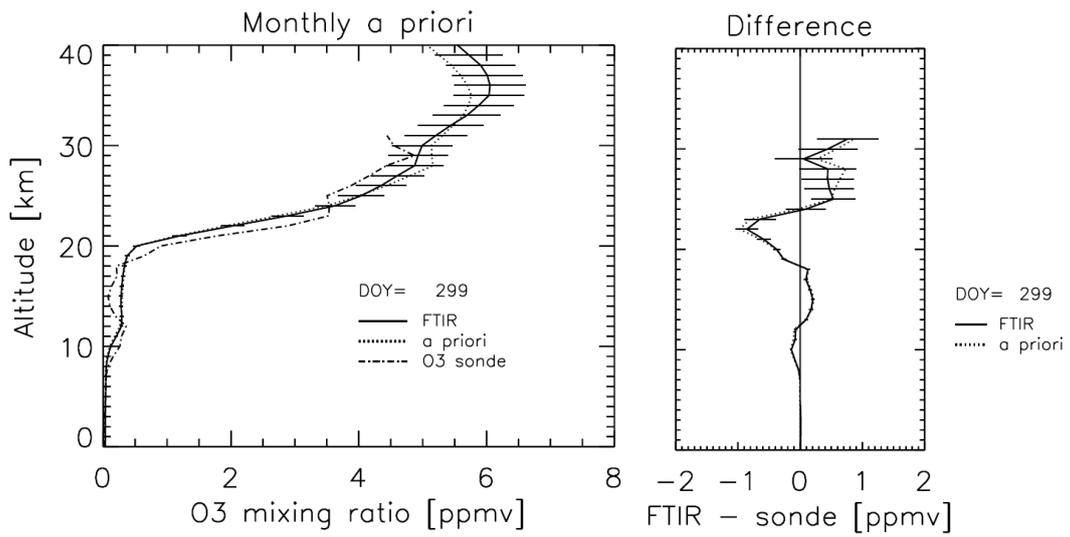
August						
Sun	Mon	Tue	Wed	Thu	Fri	Sat
			1	2	3	4
5	6	7	8	9	10	11
12	13	14	15	16	17	18
19	20	21	22	23	24	25
26	27	28	29	30	31	

September						
Sun	Mon	Tue	Wed	Thu	Fri	Sat
						1
2	3	4	5	6	7	8
9	10	11	12	13	14	15
16	17	18	19	20	21	22
23	24	25	26	27	28	29
30						

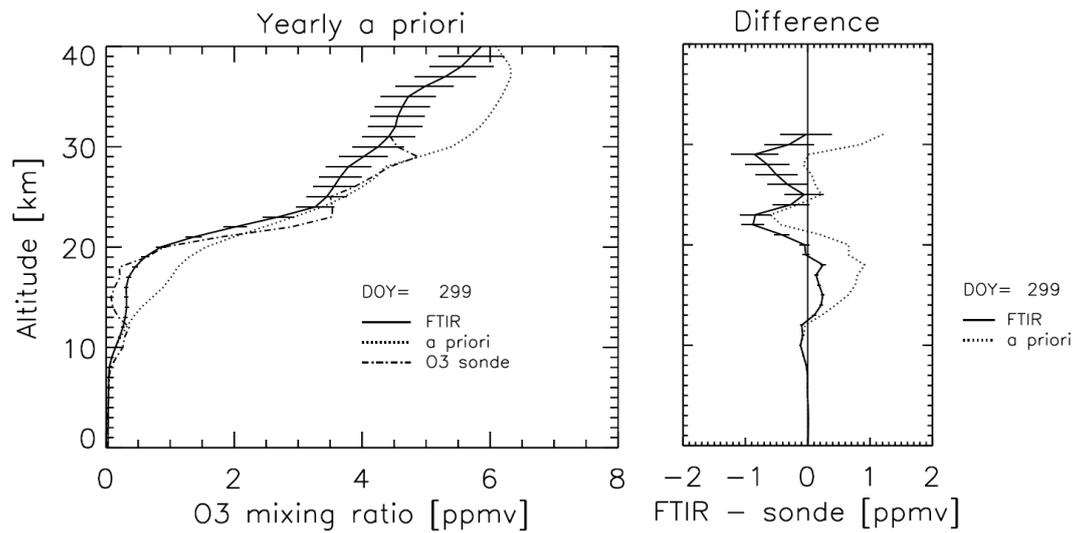
October						
Sun	Mon	Tue	Wed	Thu	Fri	Sat
	1	2	3	4	5	6
7	8	9	10	11	12	13
14	15	16	17	18	19	20
21	22	23	24	25	26	27
28	29	30	31			

November						
Sun	Mon	Tue	Wed	Thu	Fri	Sat
				1	2	3
4	5	6	7	8	9	10
11	12	13	14	15	16	17
18	19	20	21	22	23	24
25	26	27	28	29	30	

December						
Sun	Mon	Tue	Wed	Thu	Fri	Sat
						1
2	3	4	5	6	7	8
9	10	11	12	13	14	15
16	17	18	19	20	21	22
23	24	25	26	27	28	29
30	31					

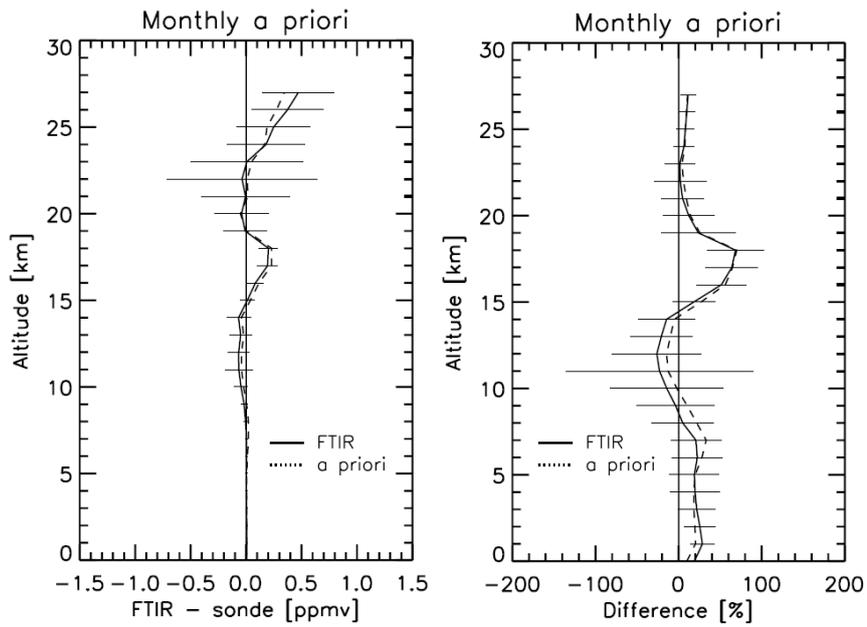


(a) 月平均アプリオリを用いたリトリバル

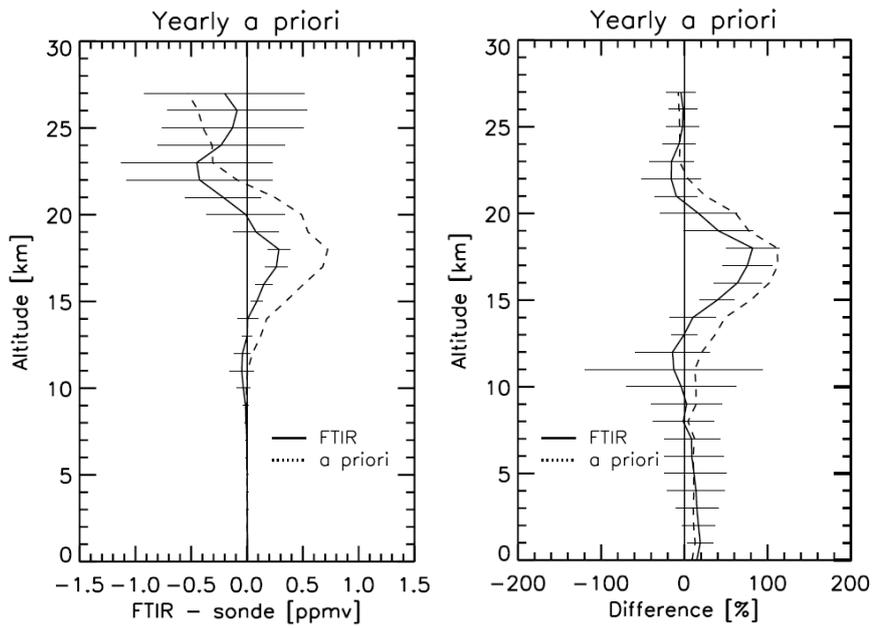


(b) 年平均アプリオリを用いたリトリバル

図1 2007年10月26日昭和基地上空のオゾン高度プロファイル



(a) 月平均アプリオリを用いたリトリバル



(b) 年平均アプリオリを用いたリトリバル

図2 FTIR とオゾンゾンデの差 (15 日平均) . それぞれ右がオゾンゾンデとの差 , 左がパーセント誤差を表した図 . 横棒は標準偏差をあらわす .

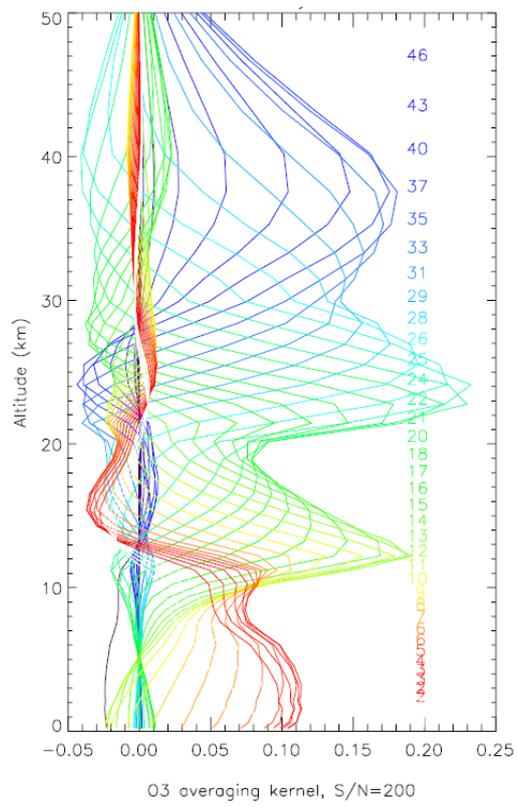
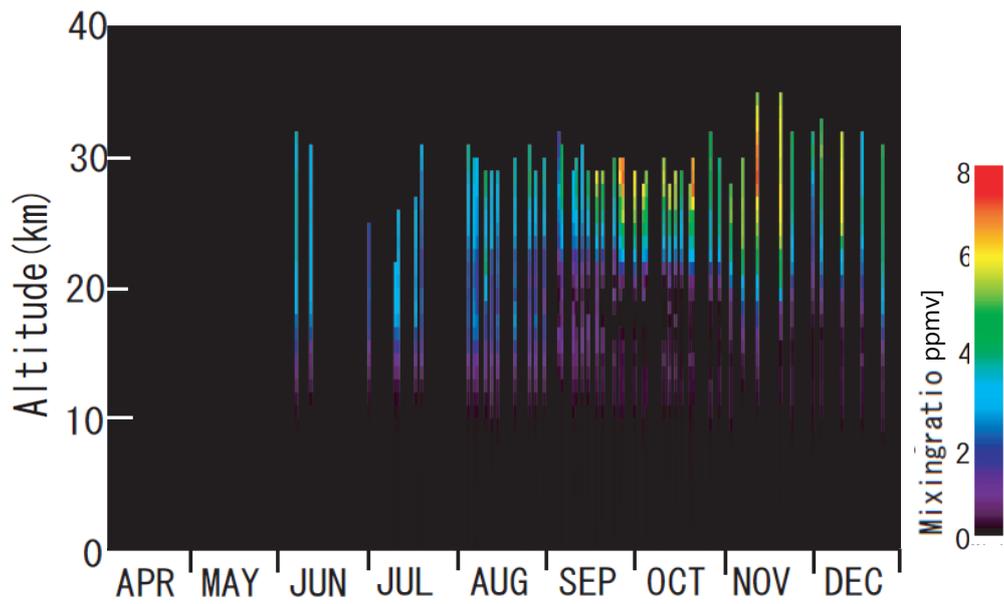
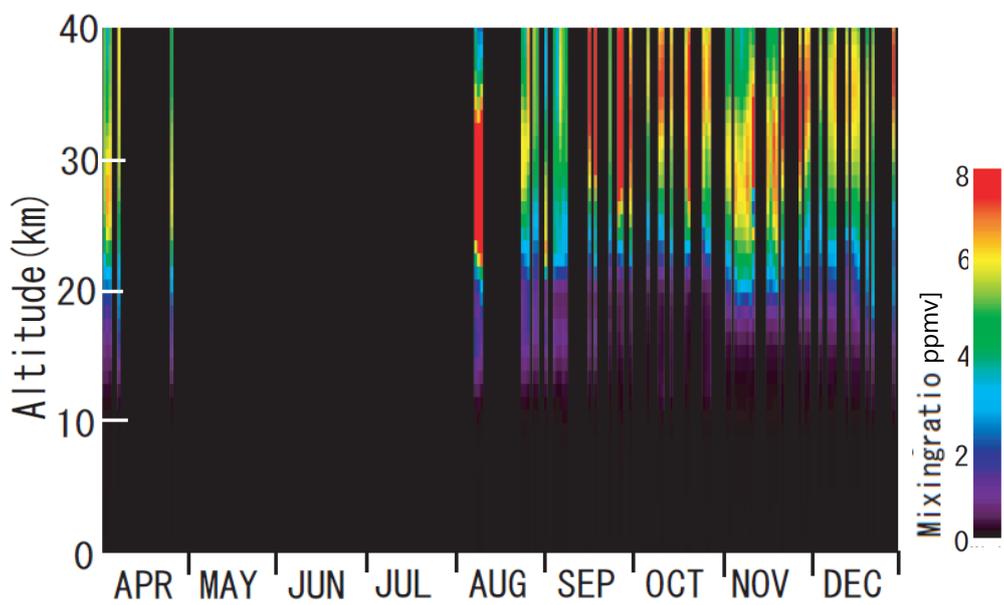


図3 オゾンの吸収スペクトルを解析して得られた2007年10月26日のアベレージングカーネル



(a) オゾンゾンデ



(b) FTIR

図4 2007年昭和基地上空オゾン高度プロファイルの季節変化

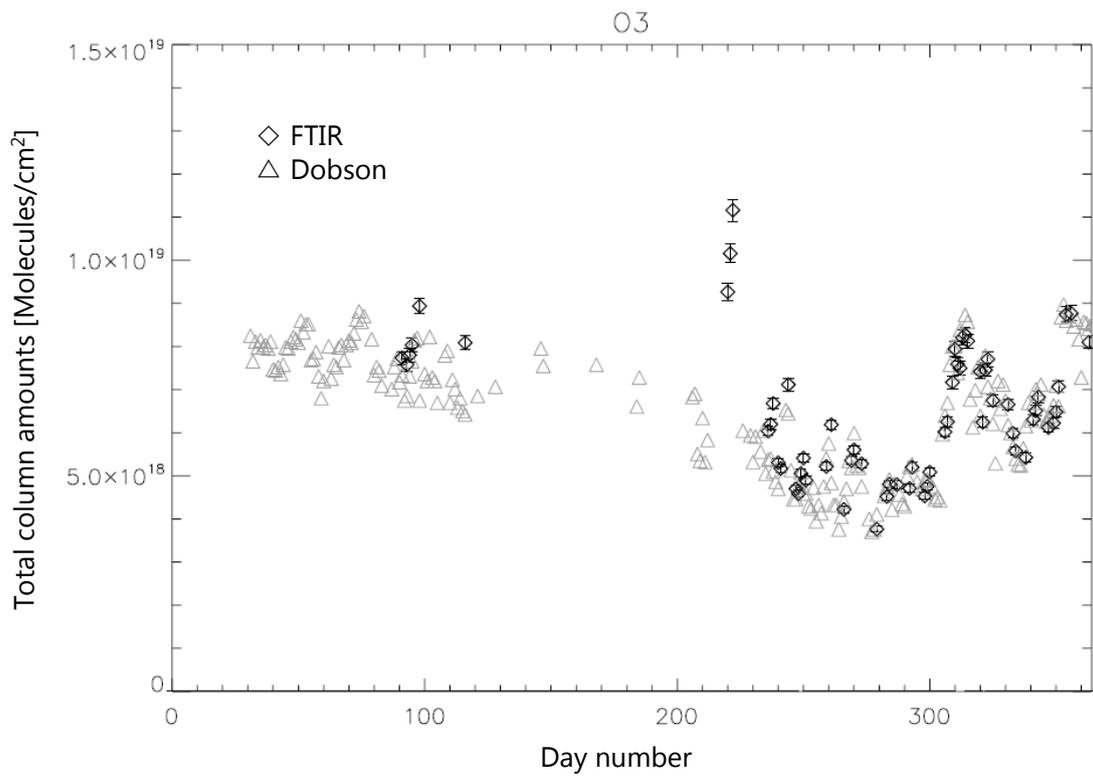


図5 2007年昭和基地上空オゾンカラム量の季節変化．FTIR とドブソン分光光度計による観測．

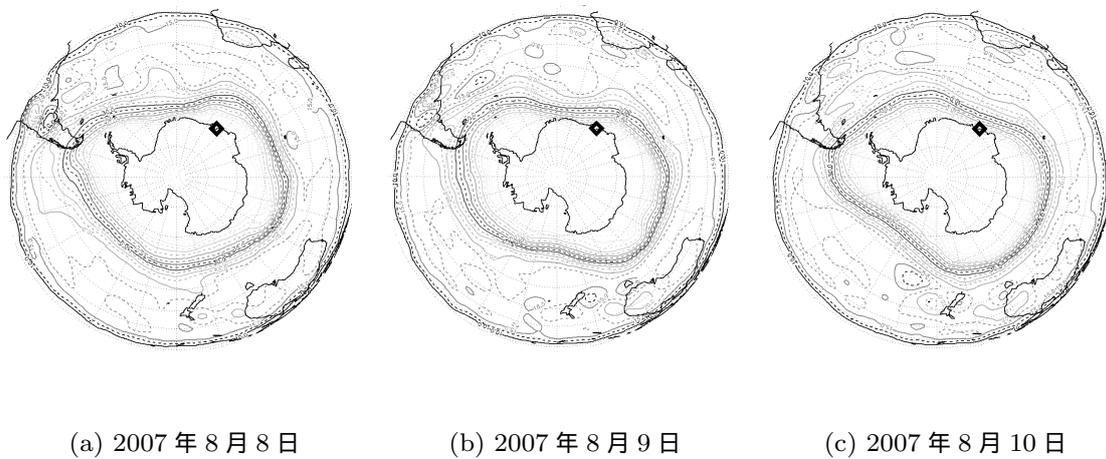
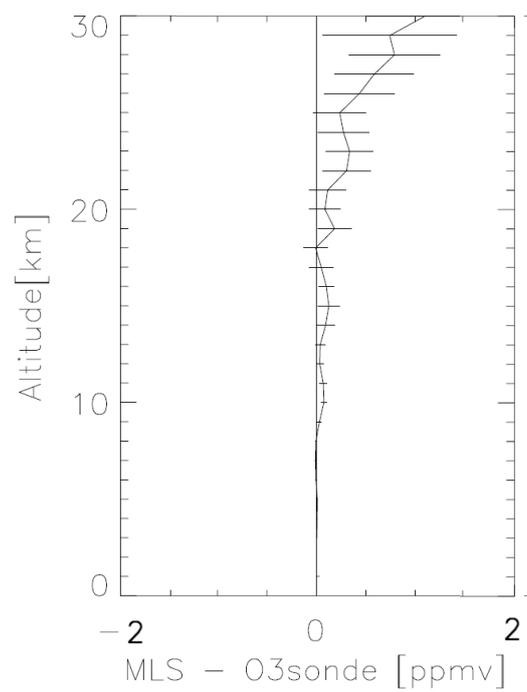


図6 2007年8月8日, 9日, 10日 (12UT) の475 K面極渦マップ



(a) Aura/MLS とオゾンゾンデの差 (18 日平均)

図 7 Aura/MLS とオゾンゾンデの差 (18 日平均) . 横棒は標準偏差をあらわす .

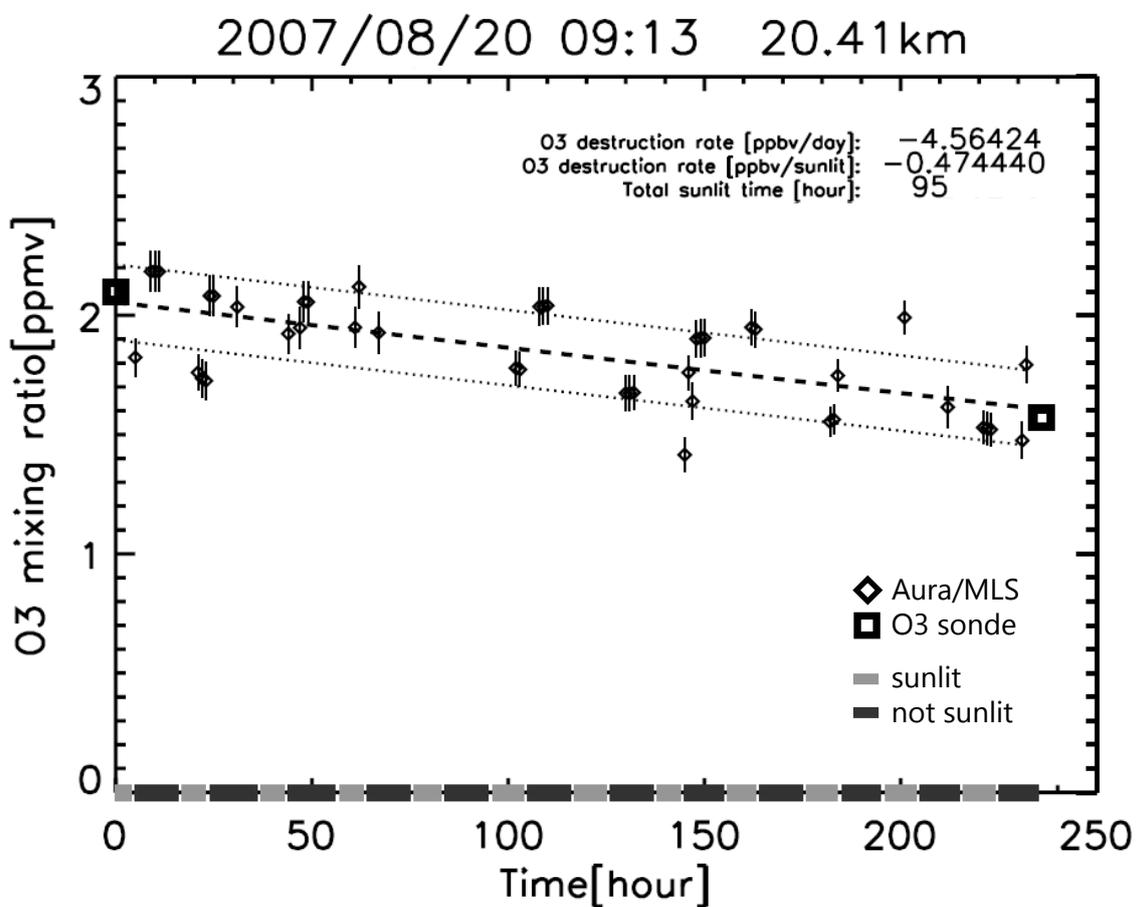


図8 2007年8月20日~30日のオゾンゾンデマッチと衛星マッチの比較．20.4 km 地点からの10日間の粒跡線による結果である．左図は粒跡線の軌跡，右図は粒跡線上のオゾン混合比の変化．

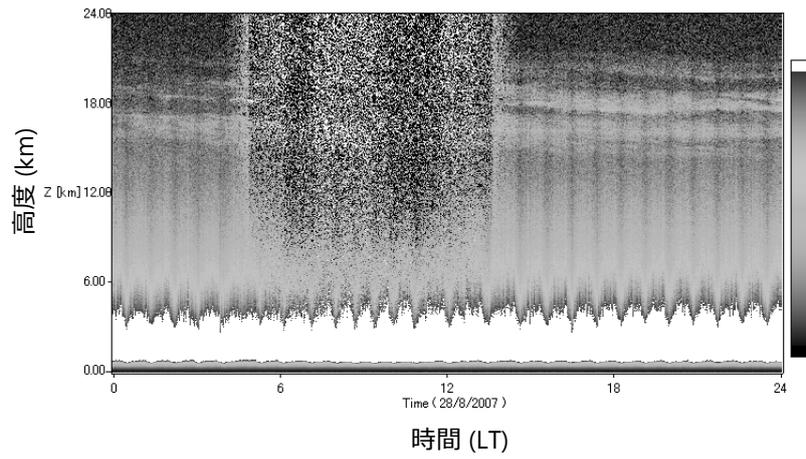


図 9 2007 年 8 月 28 日昭和基地上空における MPL の後方散乱強度

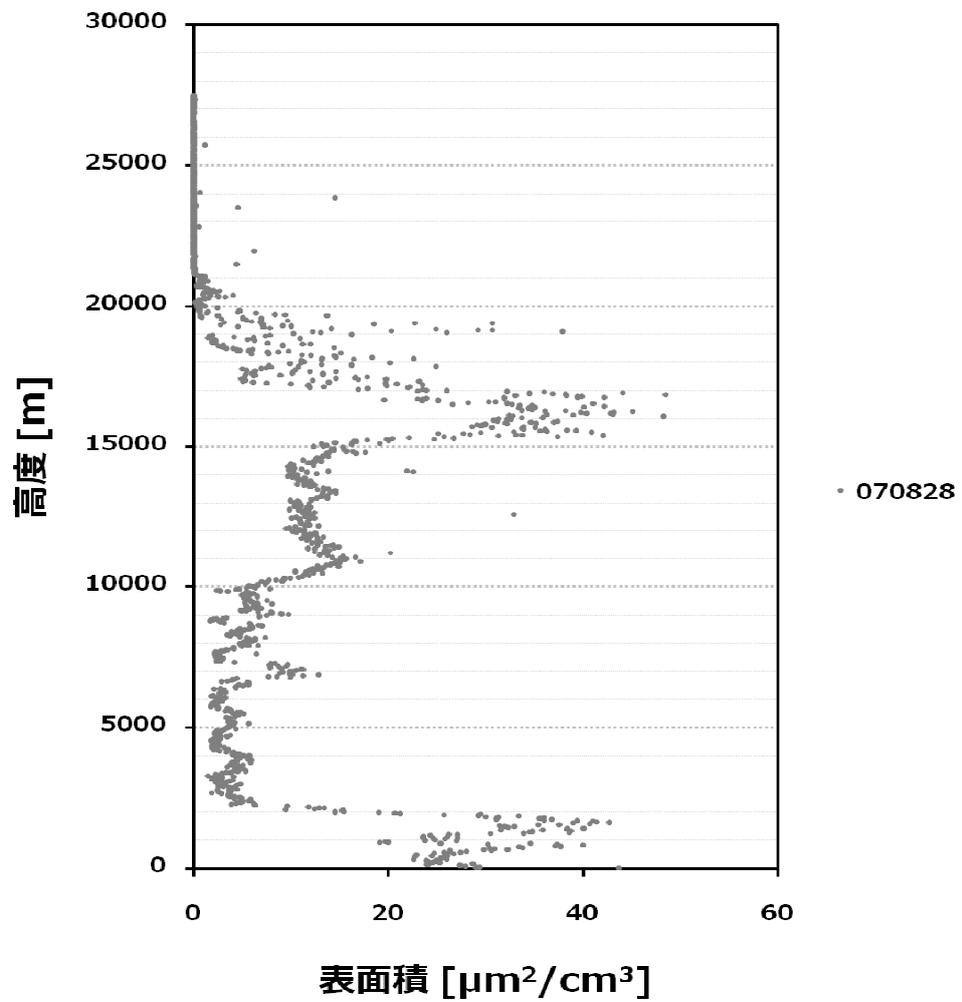


図 10 2007 年 8 月 28 日昭和基地上空エアロゾルゾンデから求めた各高度のエアロゾル総表面積

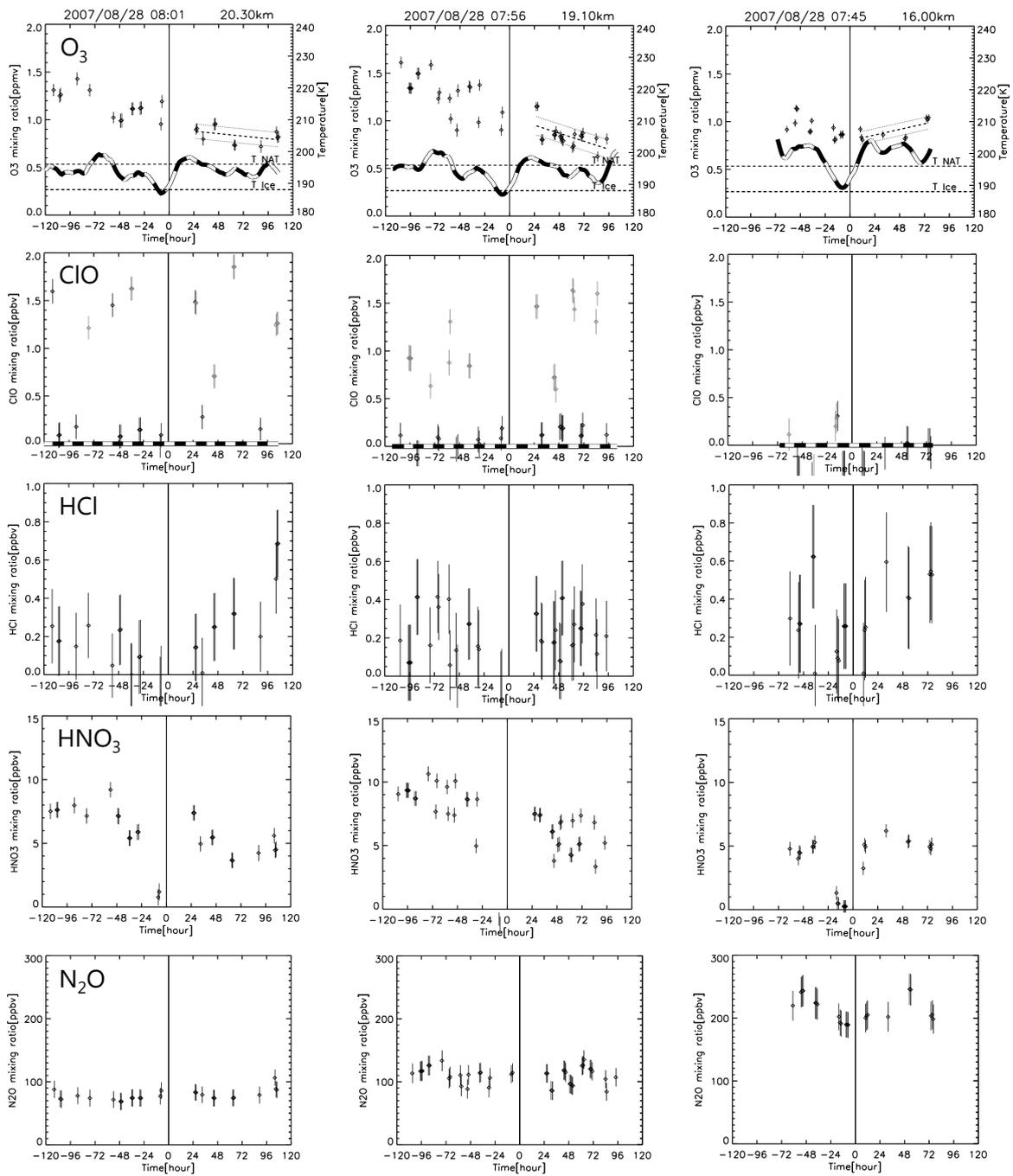


図 11 2007 年 8 月 28 日前後 5 日間の  $O_3$ ,  $ClO$ ,  $HCl$ ,  $HNO_3$ ,  $N_2O$  の変化 . 上から ,  $O_3$ ,  $ClO$ ,  $HCl$ ,  $HNO_3$ ,  $N_2O$  . 左から , 20.0 km(NAD PSC), 18.5 km(NAD PSC), 16.5 km(STS PSC) 地点 .  $O_3$  は , 気温履歴を一緒に表示してある .  $ClO$  は , 日照の有無を一緒に表示してある .

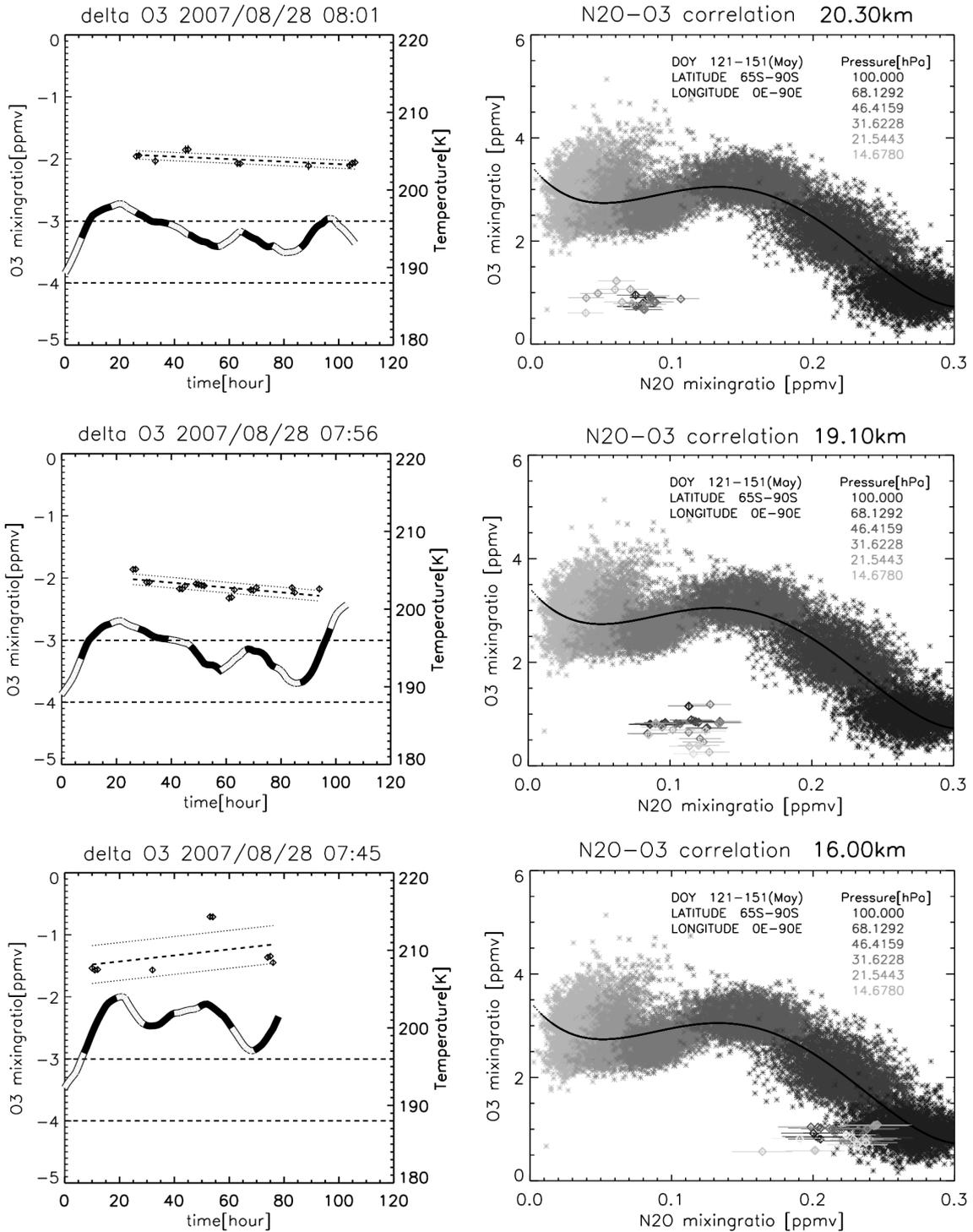


図 12 2007 年 8 月 28 日 ~ 9 月 3 日 粒跡線上の N<sub>2</sub>O-O<sub>3</sub> 相関と ΔO<sub>3</sub> . 上から , 20.0 km(NAD PSC), 18.5 km(NAD PSC), 16.5 km(STS PSC) 地点 . 左が ΔO<sub>3</sub> , 右が N<sub>2</sub>O-O<sub>3</sub> 相関 . ΔO<sub>3</sub> は , 気温履歴を一緒に表示してある . N<sub>2</sub>O 相関の菱型プロットは , 黒が 8 月 28 日 10:00 で , 時間が経つにつれて黒から白へと変化する .

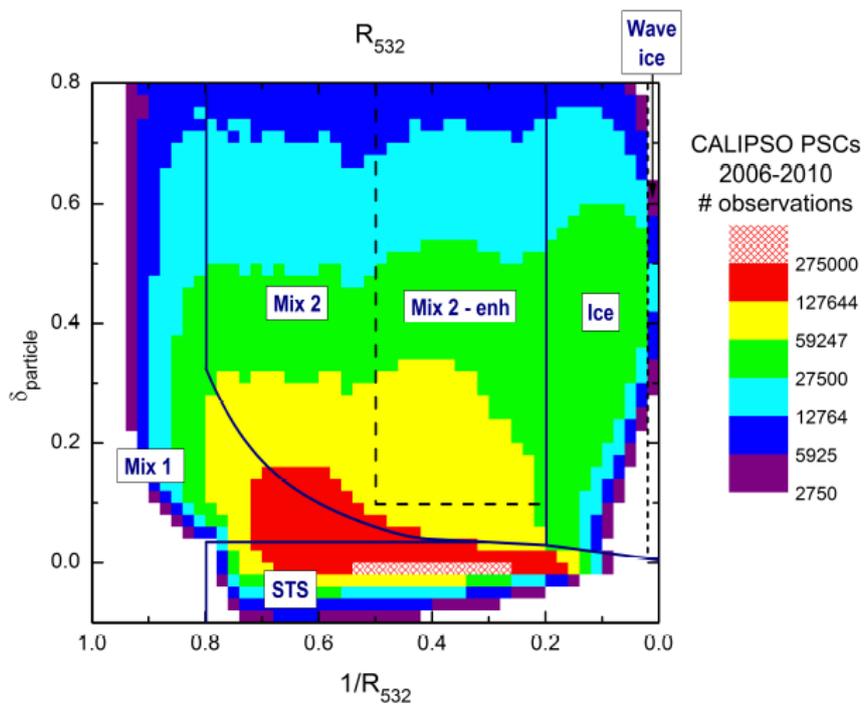


図 13 Pitts et al. (2010) による PSC タイプの分類

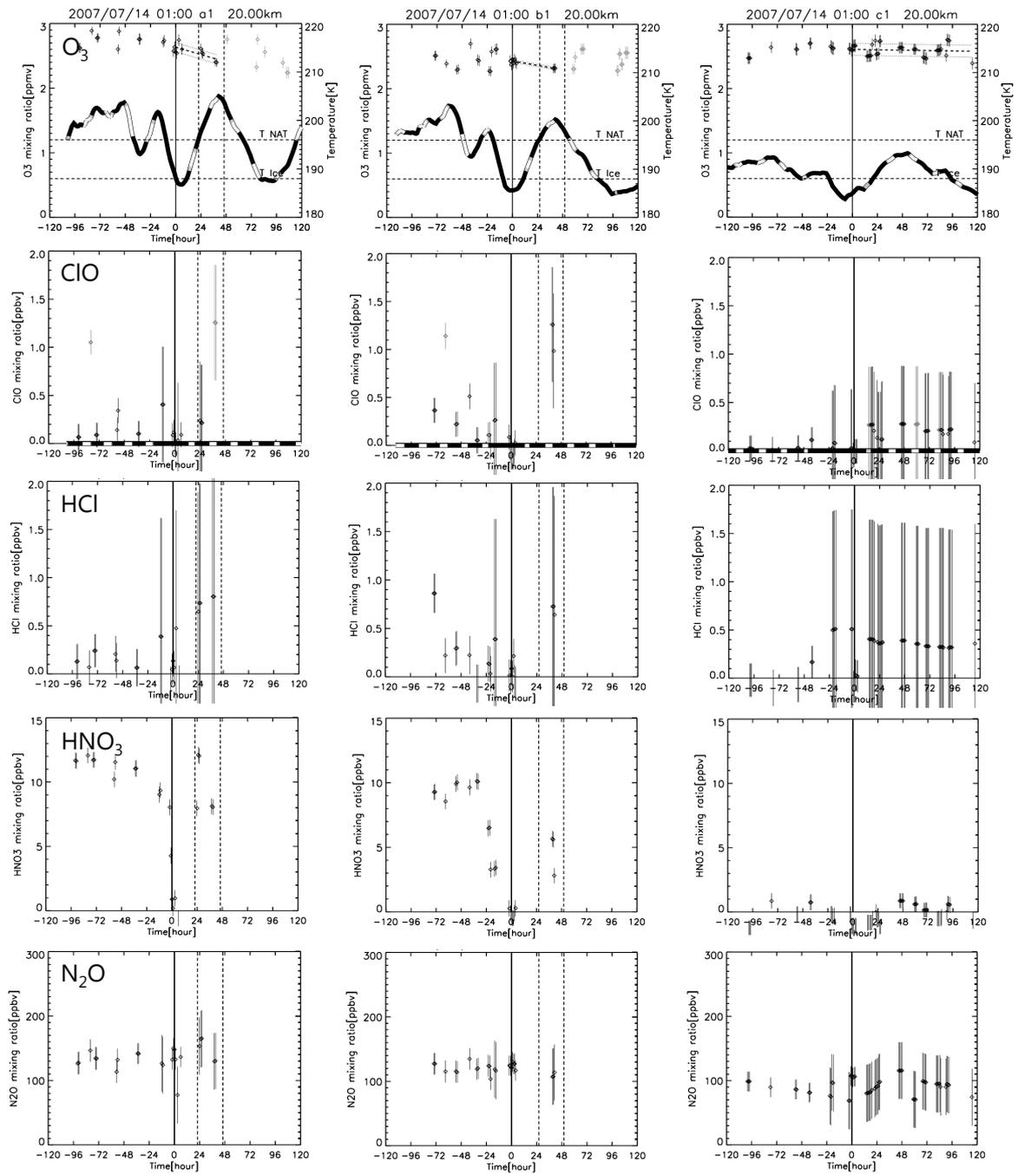


図 14 2007 年 7 月 14 日 1:00 のマッチ解析結果．上から，O<sub>3</sub>，ClO，HCl，HNO<sub>3</sub>，N<sub>2</sub>O．左から，STS PSC，Ice PSC，Mix2 enhanced (NAT) PSC の現れた地点．O<sub>3</sub> は，気温履歴を一緒に表示してある．ClO は，日照の有無を一緒に表示してある．

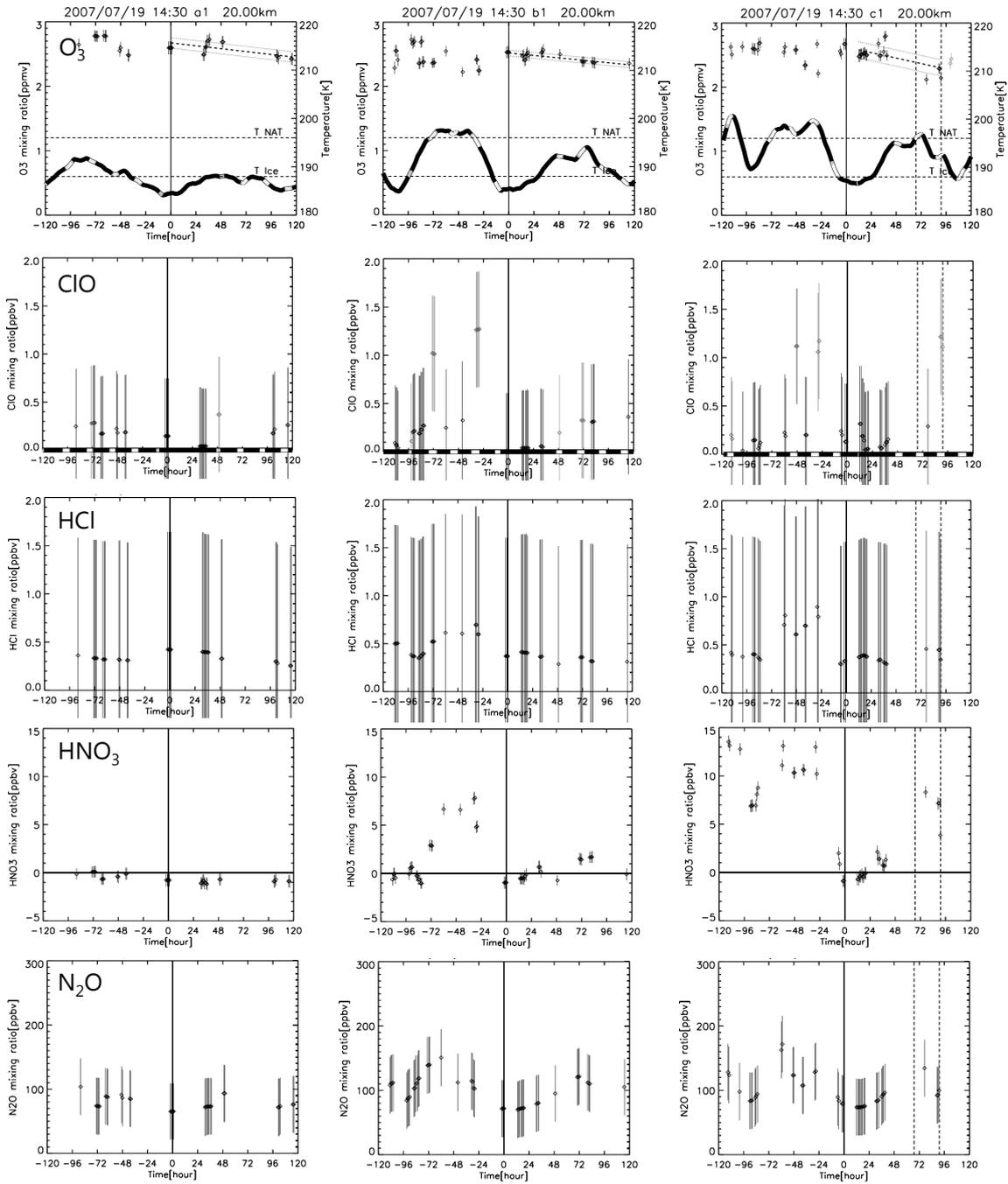


図 15 2007 年 7 月 19 日 14:30 のマッチ解析結果 . 上から , O<sub>3</sub> , ClO , HCl , HNO<sub>3</sub> , N<sub>2</sub>O . 左から , Mix2 enhanced (NAT) PSC , Ice PSC , STS PSC の現れた地点 . O<sub>3</sub> は , 気温履歴を一緒に表示してある . ClO は , 日照の有無を一緒に表示してある .

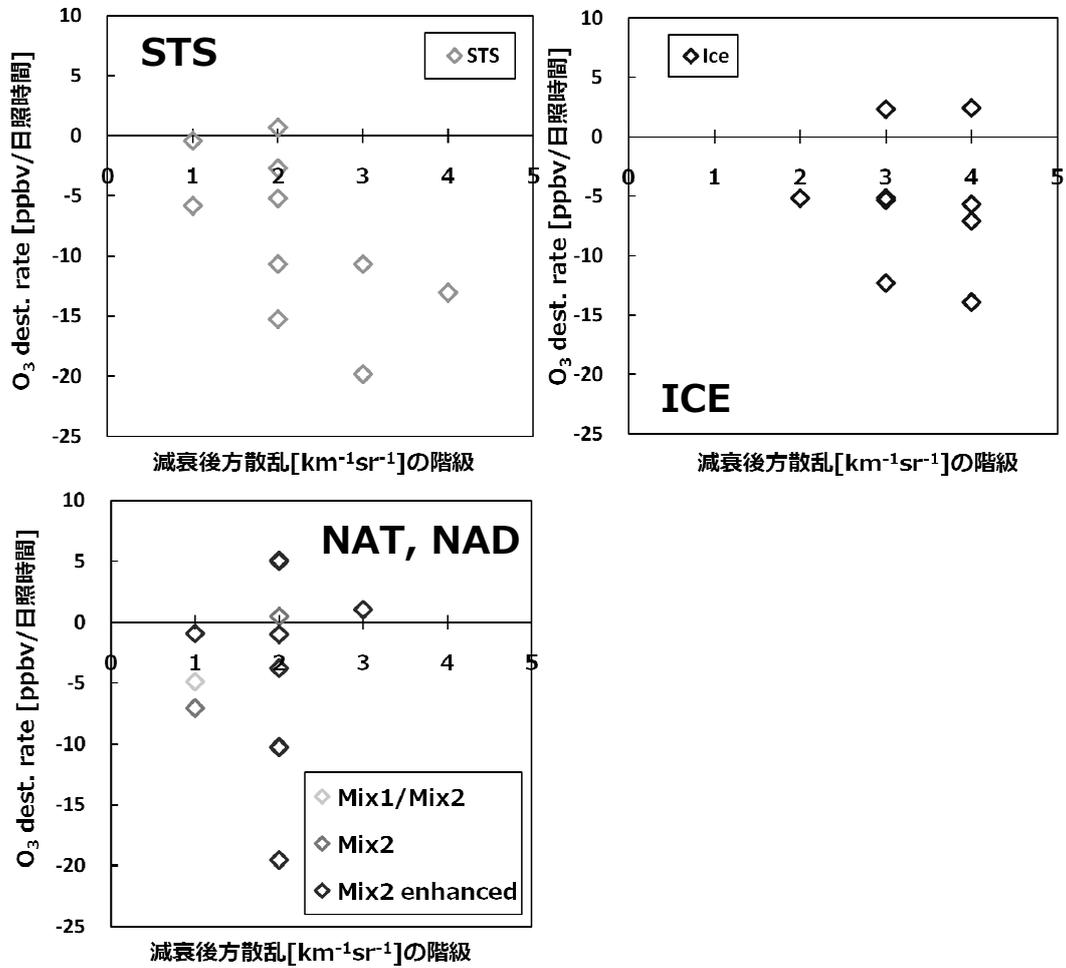


図 16 南極事例における PSC タイプごとのオゾン破壊率と減衰後分散係数の関係。横軸は減衰後分散係数のランクをあらわし、大きいほど表面積が大きいと考えられる。

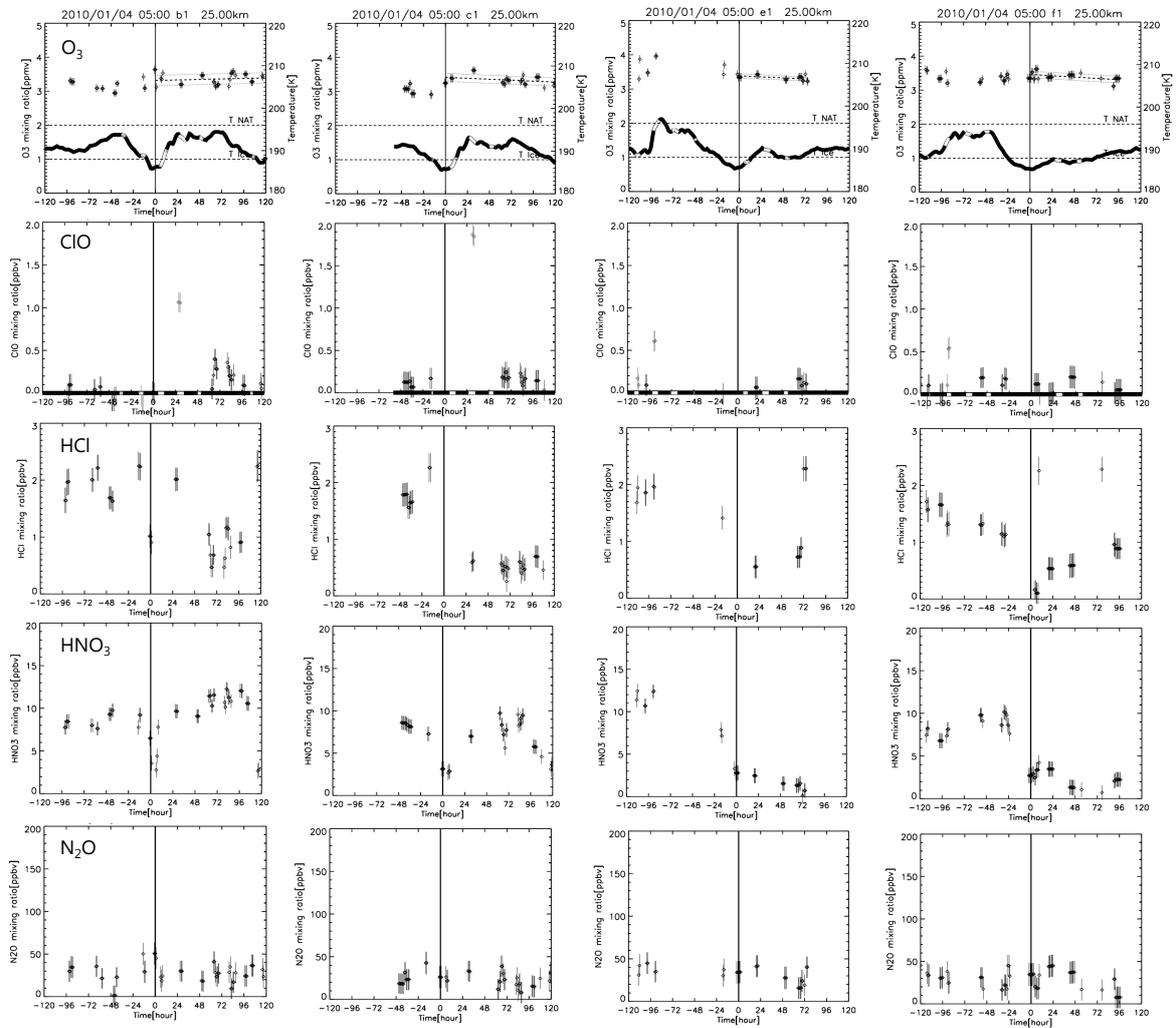


図17 2010年1月4日5:00のマッシュ解析結果．上から， $O_3$ ，ClO，HCl， $HNO_3$ ， $N_2O$ ．左から，Ice PSC，STS/Ice PSC，Mix1/Mix2 (NAT) PSC，STS/Mix2 (NAT) PSCの現れた地点． $O_3$ は，気温履歴を一緒に表示してある．ClOは，日照の有無を一緒に表示してある．

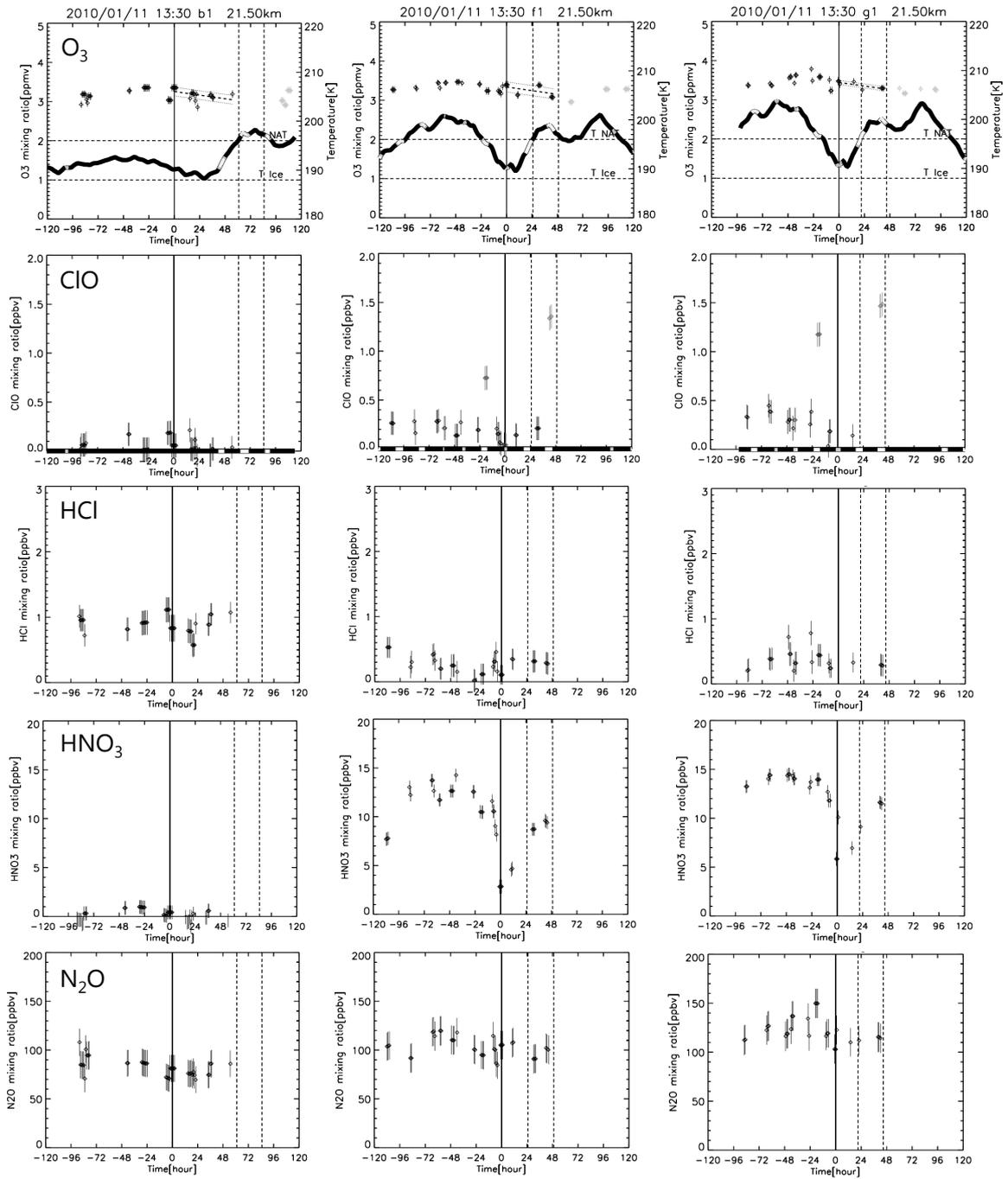


図 18 2010 年 1 月 11 日 13:30 のマッチ解析結果．上から， $O_3$ ， $ClO$ ， $HCl$ ， $HNO_3$ ， $N_2O$ ．左から，Mix1/Mix2 (NAT) PSC, Ice PSC, STS PSC の現れた地点． $O_3$  は，気温履歴を一緒に表示してある． $ClO$  は，日照の有無を一緒に表示してある．

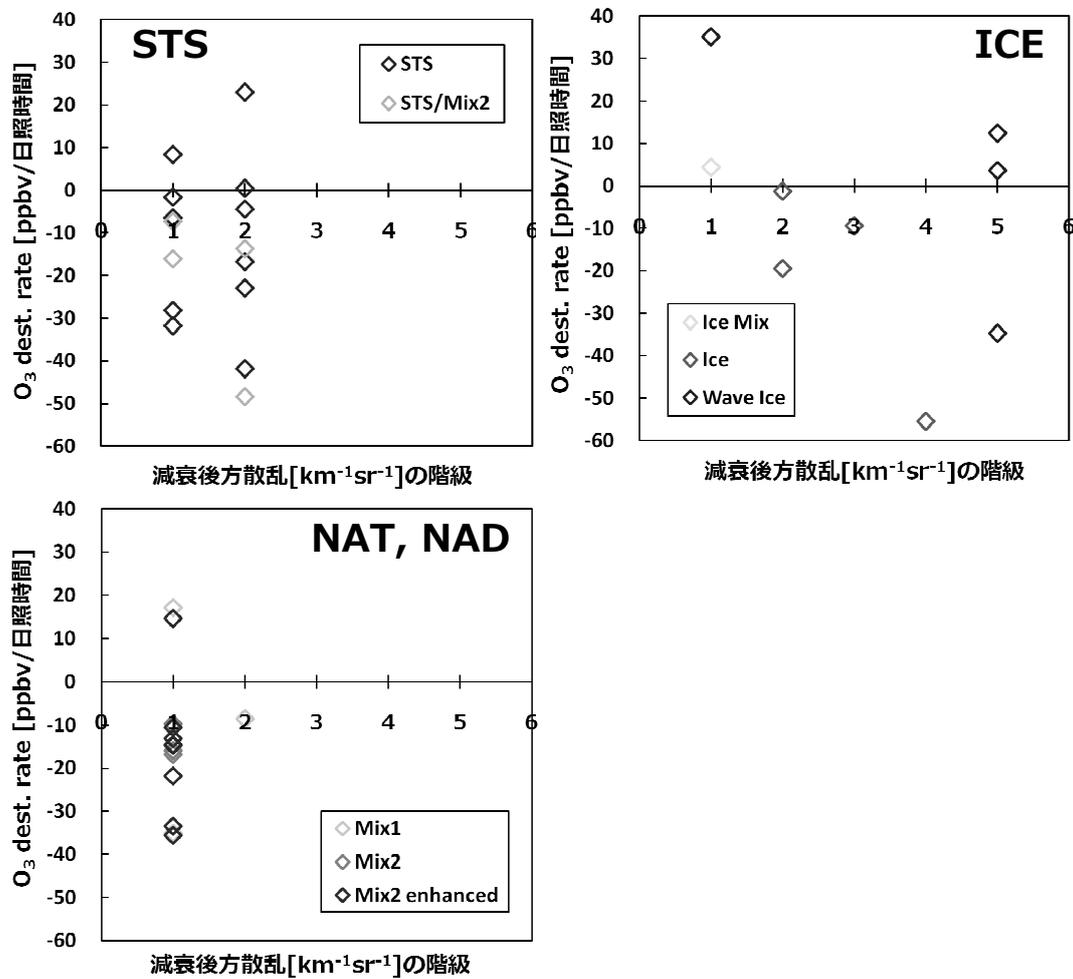


図 19 北極事例における PSC タイプごとのオゾン破壊率と減衰後方散乱係数の関係。横軸は減衰後方散乱係数のランクをあらわし、大きいほど表面積が大きいと考えられる。