

極成層圏雲タイプの差異が
オゾン破壊に与える影響の定量化

2013年1月

武 田 真 憲

極成層圏雲タイプの差異が
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

武 田 真 憲

Quantifying Ozone Destruction: The Difference between Types of Polar Stratospheric Clouds

Masanori TAKEDA

Abstract

Polar Stratospheric Clouds (PSCs) can appear at a temperature lower than nitric acid trihydrate (NAT) saturation temperature ($T_{\text{NAT}} \approx 196$ K) in the polar lower stratosphere. PSCs have two essential roles in the chemical depletion of ozone in the polar regions during winter and spring (Solomon 1999). First of all, PSC particles serve as sites for heterogeneous reactions that transform stable halogen reservoir species into active ozone destructive forms. Secondly, the gravitational sedimentation of large PSC particles removes irreversibly nitric acid from the lower stratosphere. This process is commonly known as denitrification. PSCs can be classified into three major types (Type Ia, Ib, and II). Type Ia PSC is a solid particle which is comprised of NAT. Type Ib PSC is a liquid particle called supercooled ternary solution (STS) which is composed of HNO_3 , H_2SO_4 , and H_2O . Type II PSC is water ice particle which is formed at a temperature lower than ice frost point ($T_{\text{Ice}} \approx 188$ K).

In general, the probability of PSC formation is closely related to the magnitude of chemical ozone loss. However, Terao et al. (2012) showed that the average ozone destruction rate in 1996 and 2000 Arctic winter were different when the average PSC sighting probabilities were similar. As one of the possible reason, we assumed a hypothesis that PSC types may influence the magnitude of ozone destruction. Therefore, we investigated the relationship between PSC types and the ozone destruction rate statistically.

We used the observational data from CALIOP lidar on board the satellite CALIPSO. PSCs

observed by CALIOP were categorized into 6 types; i.e. Mix 1, Mix 2, Mix 2-enhanced, Ice, Wave-ice, and STS (Pitts et al. 2007, 2009, 2011). Mix is a PSC type category which contains NAT and STS. We quantified the ozone destruction rate of PSC types observed in 2007 Antarctic winter and in 2009/10 Arctic winter by using a Satellite-Match technique (Sasano et al. 2000; Terao et al. 2002) with the observational data of MLS on board the satellite Aura. As a result, it was confirmed that the average ozone destruction rate were different in every PSC type. Especially, the average ozone destruction rate of STS and Mix PSC were larger.

Furthermore, we investigated the relationship between backscatter ratio as an index of particle number density and ozone destruction rate for every PSC type. As a result, it was confirmed that there are positive correlation between backscatter ratio and ozone destruction rate in all PSC types. As a result of the simple linear regression fitting using backscatter ratio as an independent variable, the regression coefficient for Mix PSC is the largest. It is thought that PSCs including NAT and STS have the highest potential for large-scale ozone destruction.

Keywords: Polar stratospheric clouds, Ozone destruction, CALIPSO, Satellite-Match technique

目次

Abstract	i
目次	iii
表目次	v
図目次	vi
第1章 序論	1
1.1 オゾン層	1
1.2 成層圏オゾン破壊	3
1.3 オゾンホール	4
1.4 極成層圏雲	5
1.4.1 極成層圏雲の種類	6
1.4.2 不均一反応	7
1.4.3 脱窒過程	8
1.5 先行研究	8
1.5.1 極成層圏雲の観測	8
1.5.2 オゾン破壊量の定量化	10
1.5.3 極成層圏雲タイプとオゾン破壊量の関係	10
第2章 目的	11
第3章 解析手法	12
3.1 使用データ	12
3.1.1 PSC 観測データ	12
3.1.2 大気微量成分の観測データ	14
3.1.3 気象データ	14

3.2	解析手法	15
3.2.1	衛星マッチ解析によるオゾン破壊量の見積り	15
3.2.2	PSC 形成温度の算出	16
3.3	解析期間	17
第 4 章	解析結果と考察	18
4.1	衛星マッチ解析結果の評価	18
4.2	2007 年冬季南極域の衛星マッチ解析結果	20
4.3	2009/10 年冬季北極域の衛星マッチ解析結果	22
4.4	PSC タイプの差異がオゾン破壊率に及ぼす影響の評価	23
4.5	PSC タイプとオゾン破壊率の関係に見られる南極と北極の違い	25
第 5 章	結論	27
	謝辞	28
	参考文献	30

表 目 次

1	2007 年冬季南極域における Mix PSC 解析事例の一覧	35
2	2007 年冬季南極域における STS PSC 解析事例の一覧	36
3	2007 年冬季南極域における Ice PSC 解析事例の一覧	37
4	2009/10 年冬季北極域における Mix PSC 解析事例の一覧	38
5	2009/10 年冬季北極域における STS PSC 解析事例の一覧 1	39
6	2009/10 年冬季北極域における STS PSC 解析事例の一覧 2	40
7	2009/10 年冬季北極域における Ice PSC 解析事例の一覧	41
8	2009/10 年冬季北極域における Wave-ice PSC 解析事例の一覧	42
9	2007 年冬季南極域における PSC タイプ別の平均オゾン変化率	43
10	2009/10 年冬季北極域における PSC タイプ別の平均オゾン変化率	43

目 次

1	CALIPSO による PSC タイプの分類	44
2	マッチ解析に用いる粒跡線の位置関係	45
3	2007 年 6 月 20 日 23:00 UTC に観測された Ice PSC のマッチ解析結果の例 . .	46
4	本研究では扱われない O_3 マッチ解析結果の例	47
5	2007 年 6 月 20 日 7:00 UTC に CALIPSO 衛星軌道上で観測された PSC タイ プの分布図	48
6	2007 年 6 月 20 日 7:00 UTC に観測された Mix 2-enhanced PSC のマッチ解析 結果	49
7	2007 年 6 月 21 日 7:00 UTC に CALIPSO 衛星軌道上で観測された PSC タイ プの分布図	50
8	2007 年 6 月 21 日 7:00 UTC に観測された STS PSC のマッチ解析結果	51
9	2007 年 7 月 10 日 1:00 UTC に CALIPSO 衛星軌道上で観測された PSC タイ プの分布図	52
10	2007 年 7 月 10 日 1:00 UTC に観測された Ice PSC のマッチ解析結果	53
11	2010 年 1 月 2 日 4:00 UTC に CALIPSO 衛星軌道上で観測された PSC タイプ の分布図	54
12	2010 年 1 月 2 日 4:00 UTC に観測された Mix 2-enhanced PSC のマッチ解析結果	55
13	2010 年 1 月 5 日 14:00 UTC に CALIPSO 衛星軌道上で観測された PSC タイ プの分布図	56
14	2010 年 1 月 5 日 14:00 UTC に観測された STS PSC のマッチ解析結果	57
15	2010 年 1 月 16 日 2:00 UTC に CALIPSO 衛星軌道上で観測された PSC タイ プの分布図	58
16	2010 年 1 月 16 日 2:00 UTC に観測された Mix 1 PSC と Ice PSC のマッチ解 析結果	59

17	2007 年冬季南極域解析事例における PSC タイプ毎に見た後方散乱比とオゾン 変化率の関係	60
18	2009/10 年冬季北極域解析事例における PSC タイプ毎に見た後方散乱比とオ ゾン変化率の関係	61

第1章 序論

1.1 オゾン層

地球大気に含まれるオゾンの大部分は高度約 10 - 50 km の成層圏に存在しており、とりわけ高度約 15 - 30 km の下部成層圏にはオゾン数密度が高い層がある。この層はオゾン層と呼ばれ、人間をはじめ地球上のさまざまな生命にとって非常に有害な強い紫外線の大部分を吸収する役割を担っている。このことから、成層圏オゾンの生成及び消失過程の理解は地球環境問題を考える上で非常に重要である。

成層圏におけるオゾンの存在は、1881 年にアイルランドの W. N. Hartley が地上における太陽放射スペクトルの観測を基に指摘して以降広く認識されるようになった。その後、1920 年代にイギリスの G. M. B. Dobson による太陽紫外線の分光観測からオゾン層の存在が証明された。オゾン層の生成維持機構は、1930 年にイギリスの S. Chapman によって初めて定性的に説明された (Chapman 1930)。チャップマンの理論による成層圏オゾンの生成・消滅過程は、以下のように説明されている。

上層大気では、太陽放射に含まれる高エネルギー (波長 240 nm 以下) の紫外線によって大気中の酸素分子 (O_2) が 2 つの酸素原子 (O) に解離する。

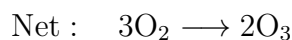


ここで h はプランク定数であり、 ν と λ はそれぞれ太陽放射の振動数と波長である。生成された酸素原子は速やかに酸素分子と結合してオゾン (O_3) を生成する。

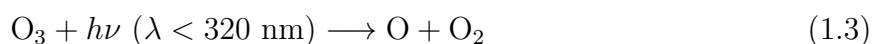


この化学反応は三体反応であり、M は反応の第三体である。M は生成された励起状態の O_3 から過剰なエネルギーを受け取り、 O_3 を安定にさせる役割を持っている。実際には、大気中に多く存在する N_2 や O_2 などの分子がこの役割を担っている。(1.1), (1.2) の反応から正味で

3つの O_2 から2つの O_3 が生成されることになる.



(1.2) の反応で生成された O_3 は, (1.1) の反応に必要な紫外線よりも低いエネルギーの紫外線によって O と O_2 に解離する.

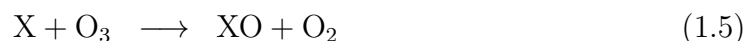


この反応で生成された O は直ちに (1.2) の反応によって O_3 を生成するため, 実質的には O_3 は消滅しない. したがって, O_3 を消滅させる為には (1.3) の反応で生成された O と O_3 を結合させて2つの安定な O_2 を生成する反応が必要となる.



(1.1), (1.2), (1.3), (1.4) の4つの O_3 生成・消滅反応をチャップマン機構 (Chapman mechanism) と呼ぶ.

このチャップマン機構に基づいて O_3 濃度の高度分布を計算すると成層圏に極大を持つオゾン層の大まかな構造が説明できる. しかしながら, 実際に観測された O_3 の高度分布と理論値を比較すると高度 20 km 以上の領域で理論値が観測値の2倍以上になっているところがあり, 極大の高度も理論値の方が高くなっている. このことはチャップマン機構の (1.4) の反応による O_3 の消滅過程が不十分であることを表している. したがって, O_3 の消滅にはチャップマン機構に含まれていない別の反応機構の存在が必要であった. 1950年代以降, 別の反応機構として以下の触媒サイクルが O_3 の消滅に有効であることがわかってきた.



(1.5), (1.6) の反応式中の X は反応の前後で変化することのない触媒分子 (原子) であり, この X の作用によって O_3 と (1.3) の反応で生成された O を効率的に反応させて O_3 消滅をもたらす. 触媒 X として作用する主な大気微量成分は, H や OH などの水素酸化物 (HO_x), NO など

の窒素酸化物 (NO_x), Cl , Br などがあり, それらによる触媒サイクルはそれぞれ HO_x サイクル, NO_x サイクル, ClO_x サイクル, BrO_x サイクルと呼ばれている. この触媒サイクルは O を含んでいる為, O_3 の消滅は O と O_3 の濃度バランスによって高度 40 km 付近で最も効果的になる. 高度 50 km 以上では HO_x サイクルによる O_3 消滅が支配的で, 高度 30 - 50 km では NO_x , ClO_x サイクルによる O_3 消滅が支配的である.

以上のことから, オゾン層の生成維持メカニズムや成層圏オゾンの高度分布が理解されるようになった.

1.2 成層圏オゾン破壊

1970 年代, 成層圏を飛行する超音速航空機 (Supersonic Transports: SST) エンジンから排出される NO_x や HO_x が成層圏のオゾンに影響を与える可能性が指摘された. このことから, 成層圏における大気科学研究が世界的に重要視されるようになった.

1974 年に, M. J. Molina と F. S. Rowland は人為起源であるクロロフルオロカーボン (Chlorofluorocarbons: CFCs) の濃度増加によって成層圏のオゾンが破壊される可能性を初めて指摘した (Molina and Rowland 1974). CFCs は 1930 年代にアメリカにおいて工業目的で開発され, さまざまな工業製品の冷媒や噴霧剤の発射剤として世界的に広く利用されてきた. 特に, 最も多く生産された CFCs は CFCl_3 (CFC-11) と CF_2Cl_2 (CFC-12) である. Molina and Rowland (1974) は大気中の CFCs が対流圏において化学的に不活性であり水にも非常に溶解難いことを強調している. これは対流圏大気中に人工的に放出された CFCs が容易に成層圏まで輸送されることを表している. 成層圏に到達した CFCs は強い紫外線による光解離によって塩素原子 (Cl) を放出する. 例として, CFC-12 は次の反応によって Cl を解離する.



成層圏大気中に放出された Cl は, (1.5), (1.6), (1.7) に示された ClO_x の触媒サイクルでオゾン破壊をもたらす.



この ClO_x サイクルによる O_x 消失の作用は NO_x の触媒サイクルのそれよりも大きいことから, CFCs は SST よりも成層圏オゾンを破壊する可能性があると言われた。 ClO_x サイクルは, O_x と反応を起こしやすい Cl や ClO が O_x と直接反応しない塩素貯留物質 (リザーバー) に変換されることによって抑制される。



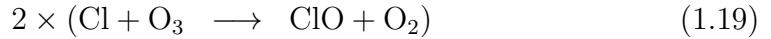
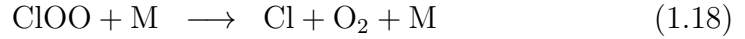
1.3 オゾンホール

成層圏における全球的な O_3 濃度分布は, 1.1 節で述べた化学反応と力学的な影響によって決定される。力学的な影響としては, 赤道域から成層圏を通して冬半球中高緯度に向かう Brewer-Dobson 循環による鉛直・水平輸送が支配的である。したがって, O_3 のカラム全量は高緯度で多く, 春季に極大となる。

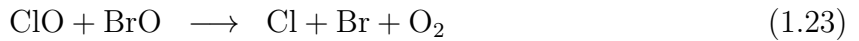
1980 年代, 南極上空における春季のオゾンカラム全量の減少が初めて報告され (Chubachi 1984), イギリスの J. C. Farman らも同様の減少と対流圏の CFCs 増加の関係性を示した (Farman et al. 1985)。これらの報告によって極域成層圏のオゾン破壊は国際的な問題になり, 観測や室内実験などが盛んに行われるようになった。このオゾン減少は, のちに南極オゾンホールと呼ばれるようになった。南極オゾンホールの領域は, オゾンカラム全量が 220 Dobson Unit (DU) 以下の領域と定義されている。

前述の通り CFCs はオゾンを破壊するが, ClO_x サイクルによるオゾン破壊は (1.10) の気相反応に必要な O が豊富に存在する高度約 40 km 以上の上部成層圏において顕著になる。しかし, 実際に南極オゾンホールに見られる O_3 減少の高度領域は 12 - 25 km 付近の下部成層圏である為, オゾンホールに対しては ClO_x サイクルに代わる別のオゾン破壊機構が必要となる。オゾンホールに関わる一連の衛星観測やフィールド観測, 室内実験, 化学反応モデルの結果から, 下部成層圏においては ClO 濃度が高い場合に ClO の二量体 (ダイマー) を経由する触媒反応サイクル (ClO ダイマーサイクル) が O_3 を減少させることが示された (Molina and

Molina 1987).



また, 臭素原子 (Br) を含む別の触媒サイクル (ClO/BrO サイクル) も春季極域における O_3 の減少に大きく寄与していることがわかってきた (McElroy et al. 1986).



現在のモデルによると, 南極オゾンホールに見られる全オゾン消失量のうち約 70 % が ClO ダイマーサイクル, 残りの約 30 % が ClO/BrO サイクルで説明できる.

冬季から春季にかけて南極の下部成層圏において高い ClO 濃度をもたらす原因として, 次に説明する極成層圏雲と呼ばれる雲粒子表面上で発生する化学反応が決定的に重要である.

1.4 極成層圏雲

冬季極域では極夜による放射冷却の為に中緯度地域との温度コントラストが大きくなる. したがって, 上層大気には極を取り囲むように西風循環が生まれて極渦が形成される. 極渦はその内外の物質や熱の交換を阻むことから, 特に極域下部成層圏で気温が著しく低下する. この極端な気温の低下によって, 極域下部成層圏には極成層圏雲 (Polar Stratospheric Cloud: PSC) と呼ばれる雲粒子が発生する.

PSC は単なる雲粒子ではなく, その粒子表面上で化学反応 (不均一反応) を促進させたり, 粒子の成長に伴う重力沈降によって成層圏大気中の窒素酸化物を除去すること (脱窒過程) を

可能にする (Solomon 1999). したがって, PSC は成層圏のオゾン破壊に対して大きな影響を与える. 以下では, PSC の種類と形成について述べた後, 2つのオゾン破壊過程の詳細について述べる.

1.4.1 極成層圏雲の種類

PSC 粒子の形成は温度に依存する. PSC の種類は, 水蒸気の霜点温度 (T_{Ice}) より数 K 高い温度で形成される Type I と T_{Ice} 以下の温度で形成される固体粒子の Type II に分類される. さらに, Type I はライダー観測によって得られた光学的な特徴から非球形の固体粒子である Type Ia, 球形粒子の Type Ib に分類できることが知られている (Browell et al. 1990; Toon et al. 1990).

Type Ia PSC は硝酸水和物 ($\text{HNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の2成分系) で構成される固体の PSC 粒子である. このタイプを構成する硝酸水和物として, 硝酸三水和物 (Nitric Acid Trihydrate: NAT) と硝酸二水和物 (Nitric Acid Dihydrate: NAD) が考えられる. 室内実験によって, 下部成層圏で熱力学的に最も安定して存在できる硝酸水和物は NAT であると考えられており, NAT は T_{Ice} よりも 7 K 程度高い温度でも存在できることが示されている (Hanson and Mauersberger 1988).

Type Ib PSC は $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{HNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の3成分系で構成される過冷却三成分液滴 (Supercooled Ternary Solution: STS) である. 通常 200 - 220 K の温度で成層圏に存在するエアロゾルは H_2SO_4 の質量濃度が 50 - 60 % の硫酸水溶液の液滴粒子である (Steele and Hamill 1981). 硫酸エアロゾルは, 温度が低下すると周囲に存在する HNO_3 を取り込んで STS 粒子として急激に成長すると考えられている. 成層圏における液滴エアロゾルの平衡状態を再現した熱力学モデルによって, T_{Ice} より 4 - 5 K ほど高い温度で粒子の構成物質が H_2SO_4 と H_2O の2成分系から HNO_3 と H_2O の2成分系に急激に変化することが示されている (Carslaw et al. 1994).

Type II PSC は, その形成温度が T_{Ice} にほぼ一致していることから水を主成分とした氷粒子 (Ice PSC) であると考えられている.

Type Ia PSC の形成理論については, STS から NAD などの熱力学的に準安定な硝酸水和物が前駆体として生成されて安定な物質の NAT に変移する過程と Ice PSC の表面で HNO_3 が凝結することによって NAT が不均一核生成する過程の2つの理論がある. STS は含有する H_2SO_4 の影響によって T_{Ice} より高い温度では凍らないことが示されている (Koop et al.

1997). STS から NAD の均一核生成については, STS の内部で凍結が起こり NAD が形成される過程が有力視されている. Ice PSC 表面における NAT の不均一核生成は, 初めに温度が T_{Ice} 以下の温度を経験し氷粒子が形成される必要がある.

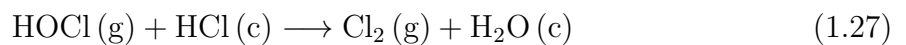
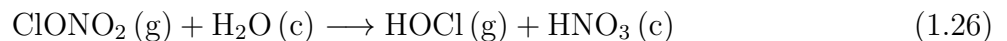
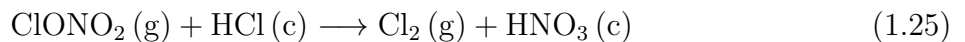
通常, 硫酸エアロゾルが凍結すると硫酸四水和物 (Sulfuric Acid Tetrahydrate: SAT) を形成する. SAT は下部成層圏の 215 K 以下の温度領域で熱力学的に安定に存在すると考えられている (Zhang et al. 1993). SAT は NAT の核として考えられていたが, SAT 粒子表面上で HNO_3 が凝結することは容易でなく, SAT は潮解して STS を形成する可能性が高いと考えられている (Iraci et al. 1998). しかし, PSC の中で SAT が直接観測された事例はない.

Ice PSC の形成については, NAT や SAT の粒子表面上における氷の不均一核生成と STS による均一核生成の 2 つの形成理論がある. NAT 粒子表面での Ice の核生成については, 室内実験などの研究はほとんど存在しない. SAT 粒子表面での Ice の核生成については, 近年の室内実験によって T_{Ice} より 0.1 - 1.3 K 低い温度で昇華核として有効に働くことが示されている (Fortin et al. 2003). 一方, STS からの均一核生成は T_{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).

以上に述べたように, PSC の組成や形成メカニズムは観測や室内実験などによってある程度理解されてきている. しかし, PSC の全体像を十分に理解するには未だ多くの課題が残っている.

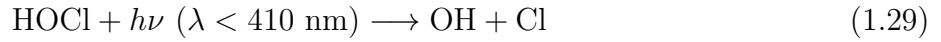
1.4.2 不均一反応

不均一反応とは多相共存下において発生する化学反応である. PSC 粒子表面上で発生する不均一反応は, ClO_x のリザーバーである HCl , ClONO_2 を Cl_2 や HOCl に変換する働きを持っている (Solomon et al. 1986; Crutzen and Arnold 1986; Molina et al. 1987).



ここで (g) は気相 (gas phase), (c) は凝縮相 (condensed phase: 液相または固相) を示す. これらは PSC 粒子表面に付着した HCl や H_2O に気体分子である ClONO_2 が衝突することで反応し, 気体分子の Cl_2 や HOCl を大気中に放出して HNO_3 を粒子表面に留めるものである.

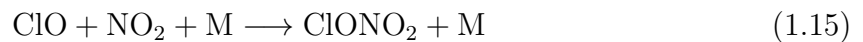
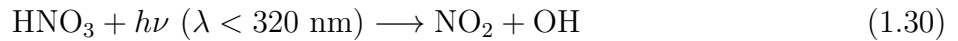
これらの反応は非常に速い為、ClONO₂ または HCl, H₂O のどちらかが完全に消滅するまで反応は進行すると考えられる。この過程は主に極夜に進行するが、太陽光が当たるようになると次の反応に示すように Cl₂ や HOCl は直ちに解離して ClO_x を生成する。



このようにして生成された高濃度の ClO_x によって 1.3 節で述べた ClO ダイマーサイクル及び ClO/BrO サイクルが進行し、春季南極上空で大規模なオゾン破壊が発生する。

1.4.3 脱室過程

PSC は (1.25), (1.26), (1.27) の不均一反応や粒子の成長過程で自身に HNO₃ を取り込む。日射が当たり気温が十分に高くなると PSC は揮発し、極渦内の HNO₃ 濃度を高める。したがって、春季に以下の反応によって NO₂ が生成され、ClO_x を再びリザーバーに戻して ClO ダイマーサイクルの進行を抑制させると考えられる。



しかし、数 μm 程度に成長した PSC 粒子は自身の重みによって重力沈降する為、HNO₃ は成層圏大気中から除去される。この過程を PSC による脱室過程と呼ぶ。脱室過程によって春季に極渦内の NO_x 濃度が極端に低い状態となり、ClO_x リザーバーが生成されずに大規模なオゾン破壊が発生すると考えられている (Toon et al. 1986)。

1.5 先行研究

1.5.1 極成層圏雲の観測

PSC の観測は 19 世紀後期から目視によって行われていた。当時 PSC は真珠母貝であるアコヤガイの内側に光を照らしたときのような色合いから真珠母雲 (mother-of-pearl cloud) と呼ばれ、スカンジナビア山脈や南極上空に出現する真珠母雲の形状及び高度などが地上から

観測されていた (Stanford and Davis 1974).

1980 年代以降, 衛星観測やライダーなどのリモートセンシング技術の発達, さらに南極オゾンホールが発見によって極域成層圏への関心が高まったことから PSC の観測が頻繁に実施されるようになった. 地上でのライダー観測や衛星観測を基に, 南極域や北極域で観測された PSC のタイプや時空間分布が多く報告されている. Iwasaka and Hayashi (1991) は南極昭和基地におけるライダー観測から PSC の後方散乱比や偏光解消度を算出し, PSC タイプの NAT から Ice への変遷を報告している. また, Maturilli et al. (2005) や Massoli et al. (2006) は南極マクマード基地と北極ニーオルスン基地における長期間の PSC 観測データからそれぞれの基地において観測される PSC タイプの傾向をまとめている. この中で, 南極マクマード基地では北極ニーオルスン基地の約 5 倍多く PSC が観測されており, 観測された PSC の大部分が固体の Type Ia PSC であることが報告されている. また, ニーオルスン基地では液滴の Type Ib PSC が頻繁に観測されており, Ice である Type II PSC は観測されていないことが述べられている. さらに, それぞれの基地において各 PSC タイプが頻繁に観測される時期についても述べている.

上述の地上観測の一方で, 1990 年代以降には衛星を用いた観測が実施されるようになった. Saitoh et al. (2006) は衛星 ADEOS (Advanced Earth Observing Satellite)-II 搭載の ILAS (Improved Limb Atmospheric Spectrometer)-II のデータを用いて気温と PSC の発生頻度の関係を調べ, PSC の発生頻度は気温よりもむしろ硝酸濃度に大きく左右されることを示した. また, 近年では衛星観測データを用いた PSC タイプの分類が試みられている. Pitts et al. (2007, 2009, 2011) は衛星 CALIPSO (Cloud-Aerosol Lidar and Infrared Pathfinder Satellite Observation) 搭載のライダー CALIOP (Cloud-Aerosol Lidar with Orthogonal Polarization) によって得られる後方散乱比と偏光解消度を用いて独自の PSC 判別アルゴリズムを開発した. Höpfner et al. (2009) は CALIOP と衛星 Envisat (Environmental Satellite) 搭載の MIPAS (Michelson Interferometer for Passive Atmospheric Sounding) で観測された PSC タイプの比較検証を行い, それぞれの間で PSC タイプの一貫性が示された. このように, 現在では衛星観測によって PSC の分布やタイプが空間的・時間的に広範囲でわかるようになった.

1.5.2 オゾン破壊量の定量化

オゾン破壊量を定量化する為には、移流などの力学的な影響によるオゾン混合比の変化を除いた化学的なオゾン消失量を考慮しなければならない。化学的オゾン消失量を求める為に、北極域のオゾンゾンデ観測データを使用したマッチ解析手法 (Match Technique) が多くの研究で用いられてきた (von der Gathen et al. 1995; Rex et al. 1997, 1999; Schulz et al. 2000). この手法は対象となる空気塊のオゾン混合比をその粒跡線上の異なる地点で観測することで、粒跡線に沿ったオゾン混合比の変化量が求められるものである。Sasano et al. (2000) や Terao et al. (2002) は衛星 ADEOS 搭載の ILAS のデータを用いて北極域成層圏における粒跡線上でオゾン変化量を解析し、衛星マッチ解析手法によるオゾン破壊量の定量化を成功させている。

1.5.3 極成層圏雲タイプとオゾン破壊量の関係

Rex et al. (2004) などは PSC の出現頻度とオゾン破壊量の間に相関があると述べているが、Terao et al. (2012) は北極域において PSC 出現頻度が同等な 1996 年と 2000 年を比較するとオゾン破壊率に大きな差が見られることを報告している。また、大規模なオゾン破壊に重要な不均一反応の反応速度は粒子表面積に依存している。

$$\frac{d[X]}{dt} = -\frac{\gamma \bar{v} A}{4} [X] \quad (1.31)$$

ここで $[X]$ は反応物質の濃度, γ, \bar{v}, A はそれぞれ取り込み係数, 平均分子速度, 粒子表面積である。このことから、池田ほか (2007) は PSC の表面積が化学的なオゾン破壊量を推定する為の重要なパラメータになると述べている。大矢 (2011) は PSC の表面積を決定する上で重要な PSC タイプがオゾン破壊率にもたらす影響をマッチ解析手法を用いて調べており、2007 年冬季南極域において CALIOP で観測された STS PSC について粒子表面積の指標である後方散乱係数とオゾン破壊率の間に相関が見られることを発見した。しかしながら、解析事例数が少ないことや両極域で観測される PSC タイプの特徴が異なる為、PSC タイプとオゾン破壊率の関係は未だ十分な理解に至っていない。

第2章 目的

本研究の目的は, PSC タイプの違いがオゾン破壊量に与える影響について衛星観測データを使用したマッチ解析手法を用いて定量化し, 評価することである. まず, 衛星観測データから異なるタイプの PSC が観測された位置を選び出す. その後, それぞれの位置から 5 日間の短期間で後方及び前方粒跡線を計算して, 各 PSC タイプ毎に衛星マッチ解析手法を用いてオゾン破壊率を算出する. 大矢 (2011) が指摘した PSC タイプとオゾン破壊率の関係の有意性を高める為に衛星マッチ解析の解析事例数を増やす. 最終的に, 算出されたオゾン破壊率を PSC タイプ毎にまとめ, PSC タイプの違いによってオゾン破壊に与える影響がどの程度異なるのか統計的に調査する. さらに, PSC タイプとオゾン破壊率の関係について南極域と北極域の違いも評価する.

第3章 解析手法

本章では、本研究で使用した観測データやオゾン破壊率を定量化する際に使用した解析手法の詳細について述べる。

3.1 使用データ

3.1.1 PSC 観測データ

本研究では、衛星 CALIPSO に搭載されている 2 波長偏光ライダー CALIOP によって得られた PSC 観測データ (PSC タイプ判別データ) を使用した。CALIPSO は雲及びエアロゾルの観測を目的としてアメリカ航空宇宙局 (National Aeronautics and Space Administration: NASA) とフランス国立宇宙研究センター (Centre National d'Études Spatiales: CNES) によって開発された衛星である。この衛星は 2006 年 4 月に打ち上げられ、現在も観測運用が行われている。CALIPSO の周回軌道は太陽同期軌道 (軌道傾斜角 98.2° 、高度 705 km、周期 98.8 min) であり、極域を含める緯度 82°S - 82°N の範囲内を観測している。また、他の衛星と同一軌道を周回する衛星コンステレーション A-Train を構成している。衛星搭載ライダー CALIOP の主な性能を以下に示す。

CALIOP の主な性能	
レーザー :	Nd:YAG, diode-pumped, Q-switched, frequency-doubled
波長 :	532 nm, 1064 nm
高度分解能 :	30 - 60 m
水平分解能 :	333 m

使用した PSC タイプ判別データは、Pitts et al. (2007, 2009, 2011) が開発した PSC タイプ判別アルゴリズムによって作成されたものである。このアルゴリズムは、CALIOP によって観測された光学的な情報から PSC タイプを分類することができる。ライダーによる光学的な

情報には後方散乱係数, 後方散乱比, 偏光解消度などがある. 後方散乱係数 β は, ライダーから送出されるレーザー光の偏光軸に平行な成分 β_{\parallel} と垂直な成分 β_{\perp} に分けられる.

$$\beta = \beta_{\parallel} + \beta_{\perp} \quad (3.1)$$

後方散乱比 R は大気分子の後方散乱係数に対するエアロゾル粒子を含む大気の後方散乱係数の比で表される.

$$R = \frac{\beta_a + \beta_m}{\beta_m} \quad (3.2)$$

ここで, β_a, β_m はそれぞれ大気中エアロゾル粒子の後方散乱係数と大気分子の後方散乱係数である. 後方散乱比は粒子の個数密度を示す指標である. 偏光解消度 δ は β_{\parallel} に対する β_{\perp} の比で表され, エアロゾル粒子の球形度合いを示す指標である. δ は大気分子の情報を含んでいる為, エアロゾル粒子の偏光解消度 δ_{aerosol} が用いられる.

$$\delta_{\text{aerosol}} = \frac{\beta_{a,\perp}}{\beta_{a,\parallel}} = \frac{R_{\perp} - 1}{R_{\parallel} - 1} \delta_m = \frac{\beta_{\perp} - \beta_{m,\perp}}{\beta_{\parallel} - \beta_{m,\parallel}} \quad (3.3)$$

ここで, 添字の \parallel, \perp はそれぞれレーザー光偏光軸に平行な成分と垂直な成分を表している. δ_m は大気分子の偏光解消度である.

Pitts et al. (2007, 2009, 2011) の PSC タイプ判別アルゴリズムでは, 後方散乱比 R とエアロゾル粒子の偏光解消度 δ_{aerosol} の関係から PSC タイプを経験的に 6 つに分類することができる (図 1). まず, エアロゾル粒子の偏光解消度が 0 に近い値であるほど粒子は球形であることから, 液滴粒子である STS PSC とその他の固体を含む PSC に分けられる. STS PSC 以外の粒子は, 後方散乱比が小さい粒子から順に Mix 1, Mix 2, Mix 2-enhanced と呼ばれる NAT と STS を含んだ PSC タイプに分類される. 後方散乱比が大きい粒子は Ice PSC に分類され, 後方散乱比がとりわけ大きい粒子は山岳波による温度擾乱下で一時的に発生する Wave-ice と呼ばれる PSC タイプに分類される.

なお, 本研究で使用した PSC タイプ判別データは NASA Langley Research Center に所属されている Michael C. Pitts 氏に提供して頂いたものである.

3.1.2 大気微量成分の観測データ

本研究では、大気微量成分 (O_3 , ClO , HCl , HNO_3 , N_2O) の混合比データとして NASA の衛星 Aura に搭載されている MLS (Microwave Limb Sounder) によって得られた観測データを用いた。Aura は太陽同期軌道 (軌道傾斜角 98.2° , 高度 705 km, 周期 98.8 min) を周回しており, CALIPSO と同様に A-Train を構成している衛星の 1 つである。この衛星は CALIPSO より 7 分程度遅れて周回しており, 地表から高度 90 km までの鉛直プロファイルを 24.7 s に 1 回 (1 日当たり約 3500 回) の割合で取得している。本研究で使⽤したデータは MLS Level 2 Version 3.3 である。MLS の主な性能を以下に示す。

MLS の主な性能	
スペクトル分解能 :	5 MHz
観測高度範囲 :	15 - 85 km
高度分解能 :	3.0 km
水平分解能 :	5 km (cross-track) \times 500 km (along-track)

3.1.3 気象データ

マッチ解析を行う為に粒跡線を計算する必要がある。本研究では、粒跡線を計算する際に使用する気象データとしてアメリカの国立環境予報センター (National Centers for Environmental Prediction: NCEP)/国立大気研究センター (National Center for Atmospheric Research: NCAR) が提供している全球再解析データを用いた。この再解析データは 1948 年 1 月から現在までの気象データを提供しており, 多くの研究で利用されている。NCEP/NCAR 再解析データの詳細を以下に示す。

NCEP/NCAR 再解析データ	
時間間隔 :	6 hour
鉛直層数 :	17 層 (1000 - 10 hPa)
水平格子間隔 :	$2.5^\circ \times 2.5^\circ$

3.2 解析手法

3.2.1 衛星マッチ解析によるオゾン破壊量の見積り

マッチ解析は1度観測された空気塊を再度粒跡線上の他の地点で観測し、空気塊の組成変化などを見積る解析手法である。O₃についてマッチ解析を実施した研究は、1990年代から主に北極域のオゾンゾンデ観測データを用いて行われてきた(von der Gathen et al. 1995; Rex et al. 1997, 1999; Schulz et al. 2000). Sasano et al. (2000) 及び Terao et al. (2002) は、同一の粒跡線上でADEOS/ILASによって観測された2つのO₃ 混合比データの変化から1996/1997年冬季北極域の成層圏におけるオゾン破壊量の定量化に成功しており、近年では衛星観測データを用いた衛星マッチ解析手法が多くの研究で用いられている。本研究においても、PSCタイプの違いがオゾン破壊に与える影響を定量化する為に衛星マッチ解析手法を導入した。以降では、本研究で実施した衛星マッチ解析の手順を述べる。

まず、PSCタイプ別のオゾン破壊量を求める為にCALIOPで観測されたPSCの中からタイプの異なるPSCを選ぶ必要がある。CALIOPのPSCタイプ判別データを用いて、衛星の軌道上で観測されたPSCの広がりの中から様々なタイプのPSCを選び出す。次に、各PSCタイプが観測された位置(時間・緯度・経度・高度)の空気塊が観測されるまでに移動した経路と観測された後の移動経路を後方及び前方粒跡線解析によって計算する。各PSCタイプがCALIOPによって観測された時点から消滅する時点までの短期的なオゾン変化量を見積ることは、各PSCタイプがO₃ 混合比の変化にどの程度の影響を与えたのか調査することに対して非常に有効であると考えられる。本研究では、後方/前方粒跡線解析の計算期間をそれぞれ5日間とした。なお、この間に粒跡線上の空気塊が発散及び混合の影響を受けていないことを確認する為に、各PSCタイプ観測位置の周囲からも粒跡線を計算する(図2)。PSC観測位置からの粒跡線を中心粒跡線とし、PSC観測位置から緯度方向に $\pm 0.5^\circ$ 、経度方向に $\pm 1.5^\circ$ 、鉛直方向に $\pm 500\text{m}$ ずらした計6地点からも同様に前後5日間の粒跡線(周囲粒跡線)を計算する。中心粒跡線といずれかの周囲粒跡線との距離が500 km以上になった場合は空気塊が発散して同一の空気塊を見れていないものとし、その時点までの中心粒跡線を解析に用いる。続いて、中心粒跡線の通る位置(緯度、経度、時間)から距離150 km以内、時間3 hour以内の範囲でAura/MLSによって観測されたO₃ 混合比データを探索し、もしデータが存在するならばそのデータを中心粒跡線上のO₃ 混合比とする。なお、他の大気中微量成分(CIO, HCl, HNO₃, N₂O)の混合比についてもO₃と同様に中心粒跡線上のデータを取得する。さらに、中

心粒跡線上の気温を調べることで、CALIOP によって観測された時点の PSC が実際に存在し得るのか、またその PSC がいつまで持続していたのかを確認する。その為に、中心粒跡線上の NAT PSC の形成温度 T_{NAT} 及び Ice PSC の形成温度 T_{Ice} を計算する。なお、 T_{NAT} 及び T_{Ice} の計算方法については次節で述べる。PSC が観測された時間を $t = 0$ 、前方粒跡線上の気温が初めて T_{NAT} 以上になった時間を $t = t_1$ とすると、 $t = 0$ から $t = t_1$ までの期間は観測された PSC タイプが持続している期間と考えられる。本研究では、 $t = 0$ から $t = t_1 + 24 \text{ hour}$ までの期間を PSC 影響期間とし、この間のオゾン混合比の変化を定量化する。オゾン変化量の定量化に関しては、PSC 影響期間内のオゾン混合比データを時間軸にプロットし、その単回帰直線の傾きを求めることによってオゾン変化量を算出する。なお、 O_3 は ClO ダイマーサイクルが進行する日中に破壊されることから、本研究で使用するオゾン変化量は PSC 影響期間内に中心粒跡線上の空気塊に与えられる日照時間で割ったオゾン変化量 (オゾン変化率 [ppbv/sunlit hour]) とする。また、中心粒跡線上の日照の有無は大気による屈折などの影響を考慮し、空気塊に日射が当たると考えられる太陽天頂角 90° よりも 3° 大きい天頂角で計算する。以降では、特に断らない限り中心粒跡線を粒跡線と呼ぶことにする。

本研究で使用した粒跡線解析プログラムとして、国立環境研究所 (National Institute for Environmental Studies: NIES)/地球環境研究センター (Center for Global Environmental Research: CGER) が開発した気象データ解析ツール METEX (Meteorological Data Explorer) の等温位面粒跡線解析モデルを用いた。なお、この粒跡線解析プログラムで計算された粒跡線データは 1 時間間隔で出力される。使用した気象データは NCEP/NCAR 再解析データである。

3.2.2 PSC 形成温度の算出

PSC は粒子組成の違いからタイプ毎に形成温度が異なる。Ice (Type II) PSC の形成温度 T_{Ice} は純粋な H_2O の霜点温度に等しいと考えられる。NAT (Type Ia) PSC の形成温度 T_{NAT} は T_{Ice} よりも 7 K 程度高いとされ (Hanson and Mauersberger 1988)、STS (Type Ib) PSC の粒子は T_{Ice} より 4 - 5 K 程度高い温度で急激に成長することが知られている (Carslaw et al. 1994)。本研究では、CALIOP で観測された PSC のタイプが本当に正しいのか、また観測された PSC の持続期間がどのくらいか評価する為に、粒跡線上の気温と T_{NAT} 及び T_{Ice} を比較する。大矢 (2011) は T_{NAT} 及び T_{Ice} を一定と仮定して解析を行っていたが、本研究では各時間

毎の T_{NAT} 及び T_{Ice} の値を粒跡線上の気象データを用いて計算した.

T_{NAT} [K] は Hanson and Mauersberger (1988) の実験式を用いて求めることができる.

$$\log P_{\text{HNO}_3} = m(T_{\text{NAT}}) \log P_{\text{H}_2\text{O}} + b(T_{\text{NAT}}) \quad (3.4)$$

ここで, $m(T_{\text{NAT}})$ と $b(T_{\text{NAT}})$ は

$$\begin{aligned} m(T_{\text{NAT}}) &= -2.7836 - 0.00088 T_{\text{NAT}} \\ b(T_{\text{NAT}}) &= 38.9855 - \frac{11397}{T_{\text{NAT}}} + 0.009179 T_{\text{NAT}} \end{aligned}$$

であり, P_{HNO_3} , $P_{\text{H}_2\text{O}}$ はそれぞれ HNO_3 , H_2O の分圧 [Torr] である. 例えば, 50 hPa 高度において HNO_3 の混合比が 10 ppbv, H_2O の混合比が 5 ppmv であるとする, $T_{\text{NAT}} = 195.7$ K となる.

T_{Ice} [K] は Marti and Mauersberger (1993) の実験式を用いて算出する.

$$\log P_{\text{H}_2\text{O}} = -\frac{2663.5}{T_{\text{Ice}}} + 12.537 \quad (3.5)$$

ここで, $P_{\text{H}_2\text{O}}$ は H_2O の分圧 [Pa] である. 例として, 50 hPa 高度において H_2O の混合比が 5 ppmv であると仮定すると, $T_{\text{Ice}} = 188.4$ K となる.

本研究では, HNO_3 , H_2O 混合比の値をそれぞれ PSC 出現前の高度 20 km 付近における平均的な値 (HNO_3 : 10 ppbv, H_2O : 5 ppmv) とし, 粒跡線上の気圧データを用いて T_{NAT} 及び T_{Ice} を計算した.

3.3 解析期間

本研究では, PSC タイプの違いがオゾン破壊に与える影響について南極域と北極域を比較する. 南極域の解析は 2007 年冬季 (6 - 8 月), 北極域の解析は 2009/10 年冬季 (12 - 1 月) を対象に行った.

第4章 解析結果と考察

本章では, 衛星マッチ解析を用いて定量化した PSC のオゾン変化率について評価した結果と考察内容を述べていく.

4.1 衛星マッチ解析結果の評価

本研究で実施した衛星マッチ解析結果の一例を図3に示す. 図3は2007年6月20日23時に観測された Ice PSC の衛星マッチ解析結果であり, 上から順に粒跡線上における O_3 , ClO , HCl , HNO_3 , N_2O 混合比の時間変化をプロットしたものである. 中心縦線 (時間 $t = 0$) は Ice PSC が観測された時間である. O_3 のグラフにおいて, 赤色のプロットが混合比であり, 太線は粒跡線上の気温を示している. また, 緑色と青色の曲線はそれぞれ T_{NAT} , T_{Ice} を示している. 気温曲線上のカラーは日照を表しており, 赤色, 橙色, 黄緑色の部分はそれぞれ太陽天頂角 90° , 93° , 96° 以下を日照有りとした場合の日照時間帯を示している. 図3の上から2つ目の ClO についても時間軸上の太線のカラーは日射がある時間帯を示しており, 橙色と青色のプロットはそれぞれ日中と夜間に観測された ClO 混合比である. 各図において, 左側の縦破線は粒跡線上の気温が T_{NAT} 以上になった時間を示しており, 右側の縦破線は粒跡線上の気温が T_{NAT} 以上になってから24時間経過した時点を示す. 中心縦線と一番右側の縦破線の間を PSC 影響期間とする. PSC 影響期間内のオゾン変化量はこの期間内の O_3 混合比データについて計算された単回帰直線の傾きから算出し, オゾン変化率はオゾン変化量を PSC 影響期間内の日照時間 (太陽天頂角 93° 以下の時間) で割って計算した. なお, 本研究ではオゾン変化率の符号を反転させた値についてオゾン破壊率と呼ぶことにする.

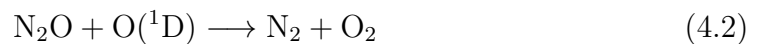
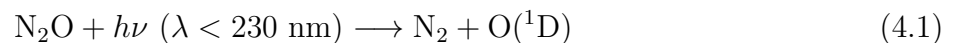
本研究では, 以下の項目に一致するようなマッチ解析結果について PSC の影響によるオゾン混合比の変化を正しく見積れていないと判断した (図4).

1. PSC が観測された時間に粒跡線上の気温が T_{NAT} 以下になっていない結果や気温が急激に上昇している途中である結果 (図4(a))

2. PSC 影響期間内の粒跡線上の日照時間が極端に少ない結果 (図 4(b))
3. PSC 影響期間内の O₃ 混合比のプロットが不連続である結果 (図 4(c))
4. PSC 影響期間内の O₃ 混合比のプロットが少なく, PSC 影響期間の両端の O₃ 混合比にばらつきがある結果 (図 4(d))
5. PSC 影響期間の後半に O₃ 混合比のプロットが全く存在しない結果 (図 4(e))
6. Ice PSC の解析結果において, PSC が観測された時間に粒跡線上の気温が T_{Ice} 以下になっていない結果 (図 4(f))
7. PSC 影響期間内の N₂O 混合比が大きくばらついている結果

上記7つの項目のいずれかに当てはまる解析結果は, 本研究の解析結果として扱うことを避けた. その理由については次の通りである.

上記一覧の項目 1 については, 観測された PSC が観測直後に消滅している可能性が考えられる. その為, PSC によるオゾン破壊を正しく評価できないと考えた. 項目 2 については, 日照がある場合に ClO ダイマーサイクル反応が進むことから, 日照時間が極端に少ない場合には化学的なオゾン変化量を正しく見積ることができないと判断した. 項目 3 については, ほぼ同時刻に観測された O₃ 混合比に有意な差がある場合, 同一空気塊を解析していない可能性がある他, オゾン変化量の算出結果に大きな誤差を与えると判断した. 項目 4 については, O₃ プロットが少なく, PSC 影響期間の両端で大きなばらつきがあるのでオゾン変化量に大きな誤差を含んでいると考えた. 項目 5 は, PSC の影響が続いている期間全体の O₃ 混合比の変化を捉えられていない. また, 項目 6 は Ice PSC として判別されたにも関わらずその時点の気温は Ice の形成温度に達していないので, Ice PSC の影響による O₃ 混合比の変化を捉えられていないと考えた. 項目 7 については次のような理由から解析結果に含めないことにした. N₂O は次の反応によって消失する.



ここで、 $O(^1D)$ は原子のエネルギー準位が基底状態よりも高い状態に励起された酸素原子である。これらの反応は、主に強力な紫外線の影響を受ける上部成層圏で発生する。その為、 N_2O は下部成層圏の高度 22 km において約 100 年の光化学的寿命を持ち、非常に安定な物質である。このことから、 N_2O 混合比が大きく変化するマッチ解析の結果は同一空気塊を追うことができていないと判断した。

以上のことから、以降では上記 7 項目のいずれにも該当しないマッチ解析結果を用いて、PSC タイプとオゾン変化率の関係を評価及び考察していく。

4.2 2007 年冬季南極域の衛星マッチ解析結果

2007 年冬季南極域において観測された PSC について衛星マッチ解析を実施した結果として、6 月から 8 月にかけての 35 事例を選び出した。これらの内、NAT を含んだ PSC (Mix 1, Mix 2, Mix 2-enhanced) は 7 事例、STS PSC は 15 事例、Ice PSC は 13 事例である。表 1 は NAT を含んだ PSC (以降、Mix PSC と呼ぶ) の解析結果 7 事例の詳細、表 2 は STS PSC の解析結果 15 事例の詳細、表 3 は Ice PSC の解析結果 13 事例の詳細を示す。各タイプの PSC が観測された日時を比較すると、2007 年の南極域では初冬 (6 月) に STS PSC が頻繁に観測され、冬季中頃 (6 月下旬 - 8 月) に Mix PSC 及び Ice PSC といった固体の PSC が支配的であった。このことは、南極域で Type Ia PSC などの非球形粒子が統計的に多く観測されると報告した Maturilli et al. (2006) とほとんど一致する。

Mix PSC の衛星マッチ解析の結果として、2007 年 6 月 20 日 7:00UTC に観測された Mix 2-enhanced PSC のオゾン変化率について述べる。このときの南極上空で観測を行っていた CALIPSO 衛星軌道上の PSC 分布を図 5 に示す。解析対象の Mix 2-enhanced PSC の位置は図 5 中の点 e2 である。この PSC の観測位置から計算された粒跡線上の O_3 混合比の変化と関係する大気微量成分 (ClO , HCl , HNO_3 , N_2O) の混合比変化を図 6 に示す。この Mix 2-enhanced PSC の後方散乱比は 2.94 であり、オゾン変化率は -16.48 ppbv/sunlit hour であった。 ClO 混合比は日照が無い時にほとんどゼロであったが、PSC が観測された後の日照がある時間帯に 1 ppbv 程度に増加していた。また、 HCl 混合比は PSC が観測された時間にほぼゼロになっており、PSC が成長して不均一反応が進んだことによって HCl が ClO に変換されたと考えられる。 HNO_3 混合比は PSC が観測された 5 日ほど前からほぼゼロの状態を維持しており、5 日前には PSC が形成されていたと考えられる。

STS PSC の衛星マッチ解析の結果として、2007 年 6 月 21 日 7:00UTC に観測された STS PSC について述べる。このときの CALIPSO 軌道上の PSC 分布を図 7 に示す。解析した STS PSC の観測位置は図 7 中の点 s1 である。この PSC の観測位置から計算された粒跡線上の O_3 混合比の変化と関係する大気微量成分の混合比変化を図 8 に示す。この STS PSC の後方散乱比は 4.56 であり、オゾン変化率は -25.26 ppbv/sunlit hour であった。 HNO_3 混合比は PSC 観測前に 15 ppbv 程度であったが、PSC が観測された時には一時的に 5 ppbv 程度まで減少していた。気温についても PSC 観測時間の直前に急下降しており、この気温の下降により HNO_3 を取り込みながら STS PSC 粒子が急激に成長していたと考えられる。また、HCl 混合比は PSC 観測前に平均で 1.5 ppbv 程度であったが、PSC 観測直後には 0.1 ppbv 程度まで急激に減少していた。逆に ClO は PSC 観測直後に急激に増加していることがわかる。気温及び HNO_3 混合比は PSC 観測後 24 時間以内に観測前のレベルまで回復しており、STS 粒子は発生から 1 日ほどで蒸発して消滅したと考えることができる。しかし、その後も 1 日程度の間 ClO 混合比が高い状態であることから STS PSC はオゾン破壊に比較的大きな影響を与えていることが推測される。

続いて Ice PSC の衛星マッチ解析の結果として、2007 年 7 月 10 日 1:00UTC に観測された Ice PSC について述べる。このときの CALIPSO 軌道上の PSC 分布を図 9 に示す。解析した Ice PSC の観測位置は図 9 中の点 i3 である。この PSC の観測位置から計算された粒跡線上の O_3 混合比の変化と関係する大気微量成分の混合比変化を図 10 に示す。この Ice PSC の後方散乱比は 25.53 であり、オゾン変化率は -9.99 ppbv/sunlit hour であった。ClO 混合比は PSC が観測された 36 時間程度後に約 1.5 ppbv に増加していた。しかし、HCl は PSC が観測される 4 日以上前から少ない状態が継続しており、不均一反応はあまり活発ではなかった可能性がある。 HNO_3 も平均で 2 - 3 ppbv 程度の少ない状態が続いていたが、PSC が観測されたときには一時的にほぼゼロになっていたことから HNO_3 を取り込んで粒子が成長したと考えられる。

以上の結果から、後方散乱比が小さい Mix PSC や STS PSC のオゾン破壊率が大きい値となり、後方散乱比が最大である Ice PSC のオゾン破壊率が最も小さい値となった。

4.3 2009/10年冬季北極域の衛星マッチ解析結果

2009/10年冬季北極域において観測されたPSCについて衛星マッチ解析を実施した結果として、2009年12月から2010年1月にかけての72事例を選び出した。これらの内、Mix PSCは18事例、STS PSCは36事例、Ice PSCは13事例、Wave-ice PSCは5事例である。表4はMix PSCの解析結果18事例の詳細、表5、6はSTS PSCの解析結果36事例の詳細、表7はIce PSCの解析結果13事例の詳細、表8はWave-ice PSCの解析結果5事例の詳細を示す。Mix PSCは2009年12月下旬から2010年1月上旬に多く観測され、STS PSCは1月に頻繁に観測された。また、Ice系のPSCは1月中旬に多く観測された。

2010年1月2日4:00UTCに観測されたMix 2-enhanced PSCについて述べる。このときのCALIPSO軌道上のPSC分布を図11に示す。解析したMix 2-enhanced PSCの観測位置は図11中の点e4である。このPSCの観測位置から計算された粒跡線上の O_3 混合比の変化と関係する大気微量成分の混合比変化を図12に示す。このMix 2-enhanced PSCの後方散乱比は2.71で、オゾン変化率は -22.47 ppbv/sunlit hourであった。HClと HNO_3 はともにPSCが観測される24時間ほど前から減少しており、 HNO_3 の取り込みによるNAT粒子の成長とそのことに付随した不均一反応の加速が考えられる。ClO混合比はPSC観測前の日照時間帯であっても最大で約0.3 ppbvの低い値であった。しかし、PSC観測直後の日照時間帯にClOは急激に増加し、その混合比はPSC観測の12時間後に2 ppbvを上回る値にまで上昇していた。

STS PSCのマッチ解析結果として、2010年1月5日14:00UTCに観測されたSTS PSCについて述べる。このときのCALIPSO軌道上のPSC分布を図13に示す。解析したSTS PSCの観測位置は図13中の点s2である。このPSCの観測位置から計算された粒跡線上の O_3 混合比の変化と関係する大気微量成分の混合比変化を図14に示す。このSTS PSCの後方散乱比は3.80で、オゾン変化率は -15.80 ppbv/sunlit hourであった。HClと HNO_3 はともにPSC観測時間の直前から急激に減少しており、STS PSC粒子の成長が確認できる。 HNO_3 の減少は気温が T_{NAT} 以上になる数時間ほど前まで継続しており、PSC観測時間の約40時間後にはPSC観測前のレベルに回復していた。ClO混合比はPSC観測後の日照時間帯に約2.5 ppbvまで上昇しており、STS PSCが消滅したと考えられる時間でも高い数値を維持していた。

図15は2010年1月16日2:00UTCに北極上空で観測されたCALIPSO軌道上のPSC分布である。図15中のMix 1 PSC(点n1)とIce PSC(点i3)の衛星マッチ解析結果を図16に示す。

観測された Mix 1 PSC の後方散乱比は 1.14 であり、オゾン変化率は-4.41 ppbv/sunlit hour であった。一方、Ice PSC の後方散乱比は 9.33 で、オゾン変化率は-16.12 ppbv/sunlit hour であった。ClO は Mix 1 PSC で PSC 観測後にわずかな増加が認められた。Mix 1 PSC について、HCl の減少は明確でないことから ClO の顕著な増加が無かったと考えられる。Ice PSC について、HCl 混合比は前後 5 日間の粒跡線上で常に低い値であったが ClO は PSC 観測時間の 24 時間後に大きく増加していた。しかし、Ice PSC が観測された直後の日照時間帯に ClO は増加していなかった。このことは、HCl 混合比が低い値であった為に不均一反応の進行が遅かった可能性が考えられる。HNO₃ は Mix 1 PSC, Ice PSC とともに粒子成長による減少が認められるが、Mix 1 PSC では減少した HNO₃ が気温上昇後も PSC 形成前のレベルに回復していなかった。これは Mix 1 PSC の脱窒過程が大きいと考えることができる。

2009/10 年北極域の解析結果をまとめると、後方散乱比が 2 番目に小さい Mix 2-enhanced PSC のオゾン破壊率が最も大きく、続いて後方散乱比が大きい Ice PSC, STS PSC, 後方散乱比が最も小さい Mix 1 PSC の順にオゾン破壊率が大きい結果となった。

4.4 PSC タイプの差異がオゾン破壊率に及ぼす影響の評価

2007 年冬季南極域における PSC タイプ別の平均後方散乱比と平均オゾン変化率を表 9 に、2009/10 年冬季北極域における PSC タイプ別の平均後方散乱比と平均オゾン変化率を表 10 に示す。一般的に、単位体積当たりの粒子個数が増加すると粒子総表面積が大きくなるので不均一反応の反応速度も増すと考えられる。したがって、後方散乱比が非常に大きい Ice 系 PSC のオゾン破壊率が最も大きくなると考えられる。しかしながら、表 9 と表 10 を見ると、実際には Ice PSC や Wave-ice PSC のオゾン破壊率は他の PSC タイプと比べて平均的に小さい値となっていた。南極では STS PSC の平均オゾン破壊率が最大となっており、北極では Mix PSC の平均オゾン破壊率が最も大きい値となっていた。なお、STS PSC の平均オゾン破壊率は北極においても大きい値となっていた。さらに、北極の事例においては平均後方散乱比が大きくなると平均オゾン破壊率は逆に小さくなるという結果となった。これまでの結果からオゾン破壊率は PSC のタイプによって異なることが確認できたが、オゾン破壊率は粒子個数密度と単純には相関していない。これは PSC タイプ毎に粒子表面の状態が異なるなど不均一反応の反応速度に違いがある為だと考えられる。

以上のことから、各 PSC タイプがオゾン破壊に及ぼす影響をより詳細に評価する為に、PSC

タイプ毎に粒子個数密度とオゾン破壊率の関係を調べた。図 17 は, 2007 年冬季南極域の解析事例について PSC タイプ毎に後方散乱比とオゾン変化率の関係を示したものである。また, 図 18 は 2009/10 年冬季北極域の解析事例について PSC タイプ毎に後方散乱比とオゾン変化率の関係を示したものである。なお, 北極の事例では Wave-ice PSC の解析事例が数事例あるので, このタイプについても後方散乱比とオゾン変化率の関係を調べた。後方散乱比がゼロの場合にオゾン混合比は変化しないものと仮定して, 各 PSC タイプのプロットに対する原点 (後方散乱比 $x = 0$, O_3 変化率 $y = 0$) を通る単回帰直線を最小二乗法により求め, その回帰係数 a と決定係数 R^2 を算出した。なお, データ (x_i, y_i) ($i = 1, \dots, n$) が与えられた時, これらのデータに対して求められた原点を通る単回帰直線の決定係数 R^2 は次の式で計算される。

$$R^2 = \frac{\sum_{i=1}^n \hat{y}_i^2}{\sum_{i=1}^n y_i^2} \quad (4.4)$$

ここで, \hat{y}_i は求められた単回帰直線によって推定される y の値である。したがって, 通常の間帰直線の決定係数と比較できないことに注意する。

2007 年冬季南極域の事例 (図 17) を見ると, 各回帰直線の決定係数は Mix PSC で 0.70, STS PSC で 0.79, Ice PSC で 0.69 であり, 各 PSC タイプにおいて後方散乱比とオゾン変化率はおおよそ相関があると考えられる。各 PSC タイプの回帰係数は Mix PSC で -3.53, STS PSC で -2.94, Ice PSC で -0.24 であった。したがって, 南極の事例において回帰係数の大きさは Mix PSC > STS PSC > Ice PSC の関係にあることがわかった。これは, 後方散乱比の値が同じ 3 タイプを比較した場合, オゾン破壊率は Ice PSC よりも STS PSC, STS PSC よりも Mix PSC のほうが大きいことを示す。

次に 2009/10 年冬季北極域の事例 (図 18) を見ると, 各回帰直線の決定係数は Mix PSC で 0.67, STS PSC で 0.65, Ice PSC で 0.71, Wave-ice PSC で 0.85 であった。北極事例についても, 各 PSC タイプのオゾン変化率はそれぞれの回帰直線を用いることでおおよその値を求めることができると考えられる。各 PSC タイプの回帰係数は Mix PSC で -6.67, STS PSC で -3.32, Ice PSC で -0.56, Wave-ice PSC で -0.09 であった。したがって, 北極の事例においても回帰係数の大きさは Mix PSC > STS PSC > Ice PSC の関係にあり, Wave-ice PSC の回帰係数は最も小さい値であった。

4.5 PSC タイプとオゾン破壊率の関係に見られる南極と北極の違い

各 PSC タイプが観測された時の特徴についてまとめる。Mix PSC については、南極における多くの解析結果で T_{NAT} 以下の期間が比較的長く継続していた。また、南極では粒跡線上の HNO_3 混合比も長期間低い値を示す結果が多く見られた。一方で、北極では気温変動が大きい事例が多く、NAT 粒子の持続期間が短いと想定される。しかし、北極でも粒径が大きいと推定される Mix 1 PSC において、気温が T_{NAT} 以下の状態から急上昇した後も粒跡線上の HNO_3 混合比が低い状態のままである事例が見られた。このことから、Mix PSC は気温が長期間 T_{NAT} より低い状態を維持した場合に多く出現し、低温状態が長く続くことによって粒径が大きくなると脱室に働くと考えることができる。表9を見ると、南極における Mix PSC の平均オゾン破壊率は北極に比べて小さい結果であった。その理由として、次のように考えた。南極では気温が T_{NAT} 以下の状態を維持している時間が長い為に、NAT 粒子は大きく成長することができる。その結果、南極では NAT 粒子の重力沈降速度が速くなり、それに伴う粒子個数密度の減少によって Mix PSC のオゾン破壊率が低い値になったと考えられる。次に、STS PSC は両極ともに多くの事例で気温擾乱が大きかった。したがって、急激な気温の低下によって微細な液滴粒子が発生し、STS PSC が観測されたと考えられる。この為、STS PSC は粒子の持続期間については比較的短い、粒子が細かいことによってオゾン破壊率が大きい事例が多く見られたと考えられる。Ice PSC についても両極ともに気温の変動は大きかったが、固体粒子である為に粒径が大きくなってオゾン破壊率が比較的小さかったのではないかと考えられる。また、Ice 系の PSC は大きな気温変化の為にオゾン破壊に対する影響期間が短く、結果としてオゾン破壊率が小さかったのではないかと考えることができる。

次に、PSC タイプ毎に評価した後方散乱比とオゾン破壊率の関係について考察する。図17と図18から、両極において回帰係数の大きさは Mix PSC が最大となり、次いで STS PSC、Ice 系 PSC の順に大きい結果となった。各 PSC タイプ毎に南極事例と北極事例の回帰係数を比較すると、STS PSC については南極事例と北極事例は同程度であったがそれ以外のタイプでは北極事例の回帰係数が大きい結果となった。同タイプの PSC において後方散乱比の値がほぼ同じ値を示した南極と北極の事例を比較すると、北極事例のオゾン破壊率が南極よりも大きくなる傾向にある。北極の事例においては各 PSC タイプの分布の広がりや南極に比べて狭い為、他の PSC タイプの影響を受けてしまった可能性が考えられる。また、他の原因とし

てはPSCの持続期間の長さに関係していると考えられる。一般的に、化学反応速度は反応物質の濃度に依存する。したがって、PSCが長く持続する南極ではオゾン濃度が少ない状態が続き、オゾンの減少が緩やかになってしまうことが予想される。逆に、北極ではPSCの出現が断続的であるので、反応初期の比較的オゾン破壊率が大きい事例を多く解析していたと考えられる。

本研究の結果としては、両極ともに各PSCタイプの粒子総表面積密度とオゾン破壊率は相関していることと、回帰分析によって求められた回帰係数の大きさはIce PSC < STS PSC < Mix PSCの関係にあることを示すことができた。この結果は、粒子の個数密度が高いMix PSCは大きなオゾン破壊ポテンシャルを持つことを示すものである。しかし、実際に観測されたMix PSCにおいて後方散乱比の値が3以上であったケースはあまり見られない。一方、STS PSCにおいて後方散乱比の値が3以上のケースは多く観測されており、南極においては後方散乱比の値が10程度のSTS PSCも観測されていた。このことから、現実的にはSTS PSCのオゾン破壊への寄与が最も大きいと考えられる。本研究で用いたCALIPSOのPSC判別データはNAT粒子を明確には分類できておらず、NAT粒子はMix PSCに分類されている。Mix PSCの結果にはSTS粒子の影響も含まれている可能性があることから、更なる議論が必要だと考えられる。また、北極の事例のように各タイプでオゾン破壊率にばらつきがある事例も多々存在する為、算出されたオゾン破壊率の全てをPSC粒子の表面積密度と結びつけることはできないと考えられる。例えば、PSCの持続時間やタイプの変遷などがオゾン破壊率に影響している可能性は十分ある。したがって、これらの影響を評価する為にも衛星マッチ解析において粒跡線上のPSCタイプをマッチングする手法などを確立する必要があると思われる。

第5章 結論

本研究では、極成層圏雲 (PSC) のタイプの違いがオゾン破壊に及ぼす影響を評価する為に、CALIPSO/CALIOP によって観測された PSC のオゾン破壊率を Aura/MLS データを用いた衛星マッチ解析により定量化した。大矢 (2011) で示された PSC タイプとオゾン破壊率の関係について統計的有意性を高める為、2007 年冬季南極域と 2009/10 年冬季北極域において PSC の解析事例数を増やした。全解析結果の中から PSC の影響によるオゾン混合比の変化を正しく見積ることができていると考えられる結果のみを選択し、各 PSC タイプがオゾン破壊に及ぼす影響を評価した。その結果、両極域ともに PSC タイプ毎に平均オゾン破壊率が異なっていることが確認できた。この中で、後方散乱比が最も大きい Ice PSC の平均オゾン破壊率が最も小さく、平均オゾン破壊率が最大であった PSC タイプは南極で STS PSC、北極で Mix PSC であることがわかった。南極と北極で平均オゾン破壊率が最大となった PSC が異なった理由として、NAT 粒子の成長度合いの違いが原因であると推測したが明確な原因はわからなかった。

さらに、PSC タイプ毎に後方散乱比とオゾン破壊率の相関を調べた結果、全ての PSC タイプにおいて粒子総表面積密度とオゾン破壊率の間に正の相関が認められた。PSC タイプ毎に後方散乱比を独立変数として求めた単回帰直線の回帰係数の大きさを比較すると、両極域ともに Ice PSC < STS PSC < Mix PSC の関係にあることがわかった。このことは、NAT と STS を含む粒子個数密度の高い PSC が大規模なオゾン破壊に対して高いポテンシャルを持つことを示唆する結果であると考えられる。しかし、実際に CALIPSO によって観測される Mix PSC は大きな後方散乱比を持つものが少ない。したがって、現実的には比較的大きい後方散乱比を持つ STS PSC がオゾン破壊に大きく影響していると考えられる。

謝辞

本研究を進めるにあたり、主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大気科学分野ゼミにおいて解析手法の問題点や解析結果について毎回鋭いコメントを頂くなど数多くの御指導、御教授を賜りました。特に、修士1年の秋頃に研究テーマの決定に迷っていた私に、国立環境研究所での研究機会を与えて下さったことに対して心から感謝するとともに、田中教授のもとで研究できたことを幸せに感じております。心より御礼申し上げます。

国立環境研究所地球環境研究センター地球環境データベース推進室の中島英彰室長には、本研究の解析方法や計算プログラムの使い方など多くの部分で多大なる御指導、御支援を頂きました。また、各地で実施された観測や会議に私も同行させて頂くことができ、大気化学に関する知識や観測手法について多くのことを学ばせて頂きました。私を国立環境研究所に受け入れて下さった中島室長に心から感謝するとともに、深く御礼申し上げます。

筑波大学大学院生命環境科学研究科地球科学専攻大気科学分野の植田宏昭教授をはじめ、上野健一准教授、日下博幸准教授、若月泰孝助教には分野ゼミや集中ゼミ、また中間発表、最終発表の場において本研究に関する貴重な御意見を頂きました。心から御礼申し上げます。

副指導教員である国立環境研究所の永島達也准教授には、中間発表や最終発表の際に毎回筑波大学まで足を運んで下さり、貴重なご意見を頂きました。また、発表前には発表内容の確認や本研究に対するアドバイスなどを頂くこともありました。永島准教授には貴重なお時間を割いて頂きまして心から感謝するとともに、深く御礼申し上げます。

国立環境研究所の地球環境データベース推進室の長浜芳寛さん、宮内正厚さんには研究発表の内容に対するコメントやアドバイスを頂き、また観測の時には観測機器の操作や手順など御指導頂き、たいへんお世話になりました。また、同室の喬晨さんには本研究の計算プログラムの作成に携わって頂きました。心から御礼申し上げます。

筑波大学大気科学分野の研究員の方々、博士後期課程の先輩方、そして博士前期課程の同期や後輩の皆さんからも普段の大学院生活の中で多くの御支援、ご指摘を頂きました。また、平成24年度の修士2年の皆さんと2年間学生生活を共にできたことはとても幸せであり、生

涯忘れることのできない思い出になりました。

最後に、私がこうして研究生生活が無事に送って来れたのは、両親、祖父母など家族という大きな支えがあったからこそだと思います。この場を借りて、家族には心から感謝申し上げます。

参考文献

- Browell, E. V., C. F. Butler, S. Ismail, P. A. Robinette, A. F. Carter, N. S. Higdon, 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. P. Luo, S. L. Clegg, T. Peter, P. Brimblecombe, and P. J. Crutzen, 1994: Stratospheric aerosol growth and HNO_3 gas phase depletion from coupled HNO_3 and water uptake by liquid particles. *Geophys. Res. Lett.*, **21**, 2479-2482.
- Chang, H.-Y. A., T. Koop, L. Molina, and M. J. Molina, 1999: Phase transitions in emulsified $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$ and $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$ solutions. *J. Phys. Chem. A*, **103**, 2673-2679.
- Chapman, S., 1930: A theory of upper stratospheric ozone. *Mem. R. Meteorol. Soc.*, **3**, 103-125.
- Chubachi, S., 1984: Preliminary result of ozone observations at Syowa station from February 1982 to January 1983. in *Handbook for MAP*, **18**, 453-457.
- 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. Shanklin, 1985: Large losses of total ozone in Antarctica reveal seasonal ClO_x/NO_x 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.
- 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：数理モデル化と応用, **48**, 137-144.

- 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.
- Iraci, L. T., T. J. Fortin, and M. A. Tolbert, 1998: Dissolution of sulfuric acid tetra hydrate at low temperatures and subsequent growth of nitric acid trihydrate. *J. Geophys. Res.*, **103**, 8491-8498.
- 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. P. Luo, U. M. Biermann, P. J. Crutzen, and T. Peter, 1997: Freezing of $\text{HNO}_3\text{--H}_2\text{SO}_4\text{--H}_2\text{O}$ solutions at stratospheric temperatures: nucleation statistics and experiments. *J. Phys. Chem. A*, **101**, 1117-1133.
- 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.
- Massoli, P., M. Maturilli, and R. Neuber, 2006: Climatology of Arctic polar stratospheric clouds as measured by lidar in Ny-Ålesund, Spitsbergen (79°N, 12°E). *J. Geophys. Res.*, **111**, D09206, doi:10.1029/2005JD005840.
- Maturilli, M., R. Neuber, P. Massoli, F. Cairo, A. Adriani, M. L. Moriconi, and G. Di Donfrancesco, 2005: Differences in Arctic and Antarctic PSC occurrence as observed by lidar in Ny-Ålesund (79°N, 12°E) and McMurdo (78°S, 167°E). *Atmos. Chem. Phys.*, **5**, 2081-2090.
- McElroy, M. B., R. J. Salawitch, S. C. Wofsy, and J. A. Logan, 1986: Reductions of Antarctic ozone due to synergistic interactions of chlorine and bromine. *Nature*, **321**, 759-762.

- Molina, L. T., and M. J. Molina, 1987: Production of Cl_2O_2 from the self-reaction of the ClO radical. *J. Phys. Chem.*, **91**, 433-436.
- Molina, M. J., and F. S. Rowland, 1974: Stratospheric sink for chlorofluoromethanes: Chlorine atom-catalysed destruction of ozone. *Nature*, **249**, 810-812.
- 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.
- 大矢麻奈美, 2011: 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修士論文, 77 pp.
- Pitts, M. C., L. W. Thomason, L. R. Poole, and D. M. Winker, 2007: Characterization of Polar Stratospheric Clouds with spaceborne lidar: CALIPSO and the 2006 Antarctic season. *Atmos. Chem. Phys.*, **7**, 5207- 5228.
- 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, 2011: The 2009-2010 Arctic polar stratospheric cloud season: A CALIPSO perspective. *Atmos. Chem. Phys.*, **11**, 2161-2177.
- Rex, M., N. R. P. Harris, P. von der Gathen, R. Lehmann, G. O. Braathen, E. Reimer, A. Beck, M. P. Chipperfield, R. Alfier, M. Allaart, F. O'Connor, H. Dier, V. Dorokhov, H. Fast, M. Gil, E. Kyrö, Z. Litynska, I. S. Mikkelsen, M. G. Molyneux, H. Nakane, J. Notholt, M. Rummukainen, P. Viatte, and J. Wenger, 1997: Prolonged stratospheric ozone loss in the 1995-96 Arctic winter. *Nature*, **389**, 835-838.
- Rex, M., P. von der Gathen, G. O. Braathen, N. R. P. Harris, E. Reimer, A. Beck, R. Alfier, R. Krüger-Carstensen, M. Chipperfield, H. De Backer, D. Balis, F. O'Connor, H. Dier, V. Dorokhov, H. Fast, A. Gamma, M. Gil, E. Kyrö, Z. Litynska, I. S. Mikkelsen, M. Molyneux, G. Murphy, S. J. Reid, M. Rummukainen, and C. Zerefos, 1999: Chemical

- ozone loss in the Arctic winter 1994/95 as determined by the Match technique. *J. Atmos. Chem.*, **32**, 35-59.
- 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.
- 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.
- 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., M. Rex, J. Steger, N. R. P. Harris, G. O. Braathen, E. Reimer, R. Alfier, A. Beck, M. Alpers, J. Cisneros, H. Claude, H. De Backer, H. Dier, V. Dorokhov, H. Fast, S. Godin, G. Hansen, H. Kanzawa, B. Kois, Y. Kondo, E. Kosmidis, E. Kyrö, Z. Litynska, M. J. Molyneux, G. Murphy, H. Nakane, C. Parrondo, F. Ravegnani, C. Varotsos, C. Vialle, P. Viatte, V. Yushkov, C. Zerefos, and P. von der Gathen, 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., R. R. Garcia, F. S. Rowland, and D. J. Wuebbles, 1986: On the depletion of Antarctic ozone. *Nature*, **321**, 755-758.
- Solomon, S., 1999: Stratospheric ozone depletion: A review of concepts and history. *Rev. Geophys.*, **37**, 275-316.
- Stanford, J. L., and J. S. Davis, 1974: A century of stratospheric cloud reports: 1870-1972. *Bull. Amer. Meteor. Soc.*, **55**, 213-219.

- Steele, H. M., and P. Hamill, 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 1996/97 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., T. Sugita, and Y. Sasano, 2012: Ozone loss rates in the Arctic winter stratosphere during 1994-2000 derived from POAM II/III and ILAS observations: Implications for relationships among ozone loss, PSC occurrence, and temperature. *J. Geophys. Res.*, **117**, D05311, doi:10.1029/2011JD016789.
- Toon, O. B., P. Hamill, R. P. Turco, and J. Pinto, 1986: Condensation of HNO_3 and HCl in the winter polar stratospheres. *Geophys. Res. Lett.*, **13**, 1284-1287.
- 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.
- von der Gathen, P., M. Rex, N. R. P. Harris, D. Lucic, B. M. Knudsen, G. O. Braathen, H. De Backer, R. Fabian, H. Fast, M. Gil, E. Kyrö, I. S. Mikkeisen, M. Rummukainen, J. Stähelin, and C. Varotsos, 1995: Observational evidence for chemical ozone depletion over the Arctic in winter 1991-92. *Nature*, **375**, 131-134.
- Zhang, R., P. J. Wooldridge, and M. J. Molina, 1993: Vapor pressure measurements for $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$ and $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HCl}/\text{H}_2\text{O}$ systems: incorporation of stratospheric acids into background sulfate aerosols. *J. Phys. Chem.*, **97**, 8541-8548.

表 1: 2007 年冬季南極域における Mix PSC 解析事例の一覧.

PSC 観測年月日	時刻	緯度 [deg]	経度 [deg]	高度 [km]	PSC タイプ	後方散乱比	O ₃ 変化率 [ppbv/sunlit hour]
2007 年 6 月 2 日	20:00	-78.15	304.93	21	Mix 2-enhanced	3.31	-11.32
2007 年 6 月 6 日	17:00	-81.73	58.22	22	Mix 2-enhanced	2.86	-16.49
2007 年 6 月 20 日	7:00	-71.32	259.52	20	Mix 2-enhanced	2.94	-16.48
2007 年 7 月 10 日	20:00	-67.92	72.60	22	Mix 2-enhanced	2.04	-6.34
2007 年 7 月 14 日	1:00	-79.90	316.86	20	Mix 2-enhanced	2.29	0.88
2007 年 7 月 15 日	0:00	-75.47	351.15	23	Mix 2	1.41	1.19
2007 年 8 月 18 日	3:00	-78.48	201.52	18	Mix 1	1.08	-0.04

表 2: 2007 年冬季南極域における STS PSC 解析事例の一覧.

PSC 観測年月日	時刻	緯度 [deg]	経度 [deg]	高度 [km]	後方散乱比	O ₃ 変化率 [ppbv/sunlit hour]
2007 年 6 月 1 日	5:00	-75.43	283.25	20	3.49	-1.22
	21:00	-76.68	285.12	19	2.32	-10.57
2007 年 6 月 2 日	4:00	-78.69	284.57	19	3.61	-3.54
	20:00	-74.33	292.29	19	2.38	-3.73
2007 年 6 月 6 日	15:00	-77.37	21.95	23	6.19	-27.65
	17:00	-80.71	18.91	23	8.06	-18.11
	18:00	-81.74	13.59	23	6.75	-18.99
	20:00	-81.21	21.12	23	8.78	-23.73
2007 年 6 月 7 日	21:00	-75.61	30.90	23	6.87	-38.71
	16:00	-80.87	34.82	24	9.73	-18.78
	17:00	-81.82	42.37	23	7.10	-12.08
2007 年 6 月 20 日	8:00	-67.34	240.09	23	9.12	-44.00
	8:00	-69.69	237.21	24	6.83	-9.47
2007 年 6 月 21 日	8:00	-70.79	235.63	21	4.67	-4.85
	7:00	-72.27	247.07	23	4.56	-25.26

表 3: 2007 年冬季南極域における Ice PSC 解析事例の一覧.

PSC 観測年月日	時刻	緯度 [deg]	経度 [deg]	高度 [km]	後方散乱比	O ₃ 変化率 [ppbv/sunlit hour]
2007 年 6 月 20 日	7:00	-72.90	256.70	22	8.44	-3.49
	23:00	-77.78	256.95	23	15.90	-0.77
	23:00	-77.78	256.95	20	12.83	-6.16
	23:00	-75.86	250.01	21	21.37	-10.09
2007 年 6 月 21 日	6:00	-70.38	274.85	20	16.09	-4.51
	6:00	-74.90	266.13	20	17.65	0.26
	6:00	-79.02	250.23	20	14.15	0.01
	1:00	-73.91	334.96	21	15.61	-4.22
2007 年 7 月 10 日	1:00	-78.12	321.49	20	25.53	-9.99
	1:00	-81.41	298.66	22	15.51	-4.02
	1:00	-81.59	265.51	20	10.29	-4.79
	3:00	-79.35	288.26	18	27.86	-8.60
2007 年 8 月 18 日	20:00	-76.81	307.17	20	32.60	-2.80

表 4: 2009/10 年冬季北極域における Mix PSC 解析事例の一覧.

PSC 観測年月日	時刻	緯度 [deg]	経度 [deg]	高度 [km]	PSC タイプ	後方散乱比	O ₃ 変化率 [ppbv/sunlit hour]
2009 年 12 月 21 日	13:00	76.23	334.12	22	Mix 1	1.60	-25.60
2009 年 12 月 23 日	15:00	77.99	305.75	23	Mix 2	1.44	-13.07
	16:00	74.72	292.06	23	Mix 1	1.52	-2.44
2009 年 12 月 24 日	7:00	73.97	309.28	23	Mix 2	1.42	-8.27
2009 年 12 月 25 日	16:00	76.91	288.56	23	Mix 1	1.53	-20.51
2009 年 12 月 26 日	15:00	75.60	306.68	23	Mix 1	1.19	-23.93
2009 年 12 月 30 日	7:00	78.82	335.56	21	Mix 1	1.26	-9.49
2010 年 1 月 1 日	1:00	76.50	42.77	21	Mix 1	1.22	0.44
2010 年 1 月 2 日	2:00	73.80	24.65	19	Mix 1	1.35	-9.15
	4:00	71.06	354.83	25	Mix 2-enhanced	2.71	-22.47
2010 年 1 月 3 日	3:00	66.47	2.92	23	Mix 2-enhanced	2.93	-20.31
2010 年 1 月 4 日	4:00	70.37	356.87	24	Mix 2-enhanced	3.19	-7.38
2010 年 1 月 7 日	12:00	73.62	354.85	24	Mix 2-enhanced	2.50	-33.05
2010 年 1 月 9 日	1:00	70.72	42.20	23	Mix 2-enhanced	3.50	-13.08
2010 年 1 月 16 日	1:00	71.63	42.13	24	Mix 2-enhanced	2.59	-18.84
	2:00	81.62	69.64	18	Mix 1	1.14	-4.41
2010 年 1 月 17 日	8:00	80.25	31.76	22	Mix 2-enhanced	3.41	-5.92
	23:00	73.01	72.46	23	Mix 2-enhanced	2.43	-32.90

表 5: 2009/10 年冬季北極域における STS PSC 解析事例の一覧 1.

PSC 観測年月日	時刻	緯度 [deg]	経度 [deg]	高度 [km]	後方散乱比	O ₃ 変化率 [ppbv/sunlit hour]
2009 年 12 月 30 日	15:00	73.96	317.02	22	6.46	-22.70
2009 年 12 月 31 日	6:00	75.68	336.86	22	2.97	-15.12
	7:00	77.35	317.82	24	6.43	-22.63
	15:00	75.22	303.09	23	4.60	-14.79
	15:00	76.11	300.51	22	1.86	-10.86
2010 年 1 月 1 日	8:00	80.09	322.70	24	2.38	-7.52
	8:00	75.90	301.97	23	4.11	-5.72
	11:00	79.45	348.67	22	3.49	-13.79
	14:00	74.23	319.49	25	4.38	-30.67
	14:00	78.30	305.82	23	5.18	-1.62
2010 年 1 月 2 日	7:00	76.87	319.08	23	3.90	-2.69
	7:00	73.01	308.81	24	3.59	-5.91
	15:00	73.38	310.54	23	5.25	-11.71
2010 年 1 月 3 日	6:00	75.72	329.24	23	4.37	-13.56
2010 年 1 月 4 日	8:00	81.84	349.42	24	2.28	-7.87
	10:00	81.83	329.15	23	3.05	-6.05
2010 年 1 月 5 日	4:00	76.44	359.33	21	6.14	-8.87
	6:00	78.28	342.01	21	4.20	-17.70
	6:00	71.81	323.61	23	5.12	-29.03
	11:00	81.76	322.72	22	2.29	-27.76
	14:00	77.82	314.27	25	3.80	-15.80

表 6: 2009/10 年冬季北極域における STS PSC 解析事例の一覧 2.

PSC 観測年月日	時刻	緯度 [deg]	経度 [deg]	高度 [km]	後方散乱比	O ₃ 変化率 [ppbv/sunlit hour]
2010 年 1 月 6 日	3:00	71.29	1.39	21	3.58	-7.83
	5:00	74.43	342.84	22	5.17	-15.66
	11:00	77.91	352.49	22	3.39	-12.48
	13:00	76.54	333.10	24	3.12	-49.76
2010 年 1 月 9 日	5:00	76.81	342.04	21	4.94	-24.99
2010 年 1 月 15 日	10:00	81.35	349.96	19	1.75	-13.21
2010 年 1 月 16 日	2:00	71.98	18.01	22	5.86	-16.76
	2:00	69.26	13.90	24	4.47	-25.14
	4:00	73.20	355.59	21	5.51	-5.80
2010 年 1 月 17 日	1:00	67.26	25.41	23	3.85	-13.42
	3:00	70.11	4.24	22	4.64	-1.30
	3:00	67.50	0.96	22	2.85	-14.16
	8:00	81.26	19.35	21	2.60	-3.07
	10:00	78.69	18.02	19	3.28	-7.20
	10:00	80.30	6.57	19	2.70	-7.04

表 7: 2009/10 年冬季北極域における Ice PSC 解析事例の一覧.

PSC 観測年月日	時刻	緯度 [deg]	経度 [deg]	高度 [km]	後方散乱比	O ₃ 変化率 [ppbv/sunlit hour]
2010 年 1 月 15 日	2:00	73.88	32.57	23	12.56	-25.76
2010 年 1 月 16 日	2:00	77.46	32.46	22	18.89	-13.73
	2:00	74.83	24.01	23	9.33	-16.12
	4:00	79.88	21.27	21	16.76	-9.28
	7:00	80.71	37.88	21	7.63	-7.80
	9:00	76.10	39.45	23	19.99	-7.38
	9:00	77.54	34.27	22	40.94	-17.45
2010 年 1 月 17 日	3:00	79.14	30.06	22	24.13	-20.56
	3:00	77.24	20.79	23	33.32	-15.78
	8:00	76.21	53.00	21	6.99	-1.45
	10:00	75.63	30.04	21	25.31	-3.79
	23:00	73.91	74.34	21	5.38	-4.09
	23:00	69.34	66.53	22	15.96	-14.86

表 8: 2009/10 年冬季北極域における Wave-ice PSC 解析事例の一覧.

PSC 観測年月日	時刻	緯度 [deg]	経度 [deg]	高度 [km]	後方散乱比	O ₃ 変化率 [ppbv/sunlit hour]
2010 年 1 月 1 日	13:00	76.77	336.92	24	51.72	-0.67
2010 年 1 月 2 日	14:00	74.11	333.67	24	94.14	-14.03
2010 年 1 月 17 日	3:00	78.02	24.07	21	117.48	-5.58
	10:00	74.88	32.08	24	132.30	-13.47
	10:00	77.31	24.39	23	100.12	-8.47

表 9: 2007 年冬季南極域における PSC タイプ別の平均オゾン変化率.

PSC タイプ	平均後方散乱比	平均 O ₃ 変化率 [ppbv/sunlit hour]
Mix PSC	2.28	-6.94
STS PSC	6.02	-17.38
Ice PSC	17.99	-4.55

表 10: 2009/10 年冬季北極域における PSC タイプ別の平均オゾン変化率.

PSC タイプ	平均後方散乱比	平均 O ₃ 変化率 [ppbv/sunlit hour]
Mix PSC	2.05	-15.02
STS PSC	3.99	-14.17
Ice PSC	18.24	-12.16
Wave-ice PSC	99.15	-8.44

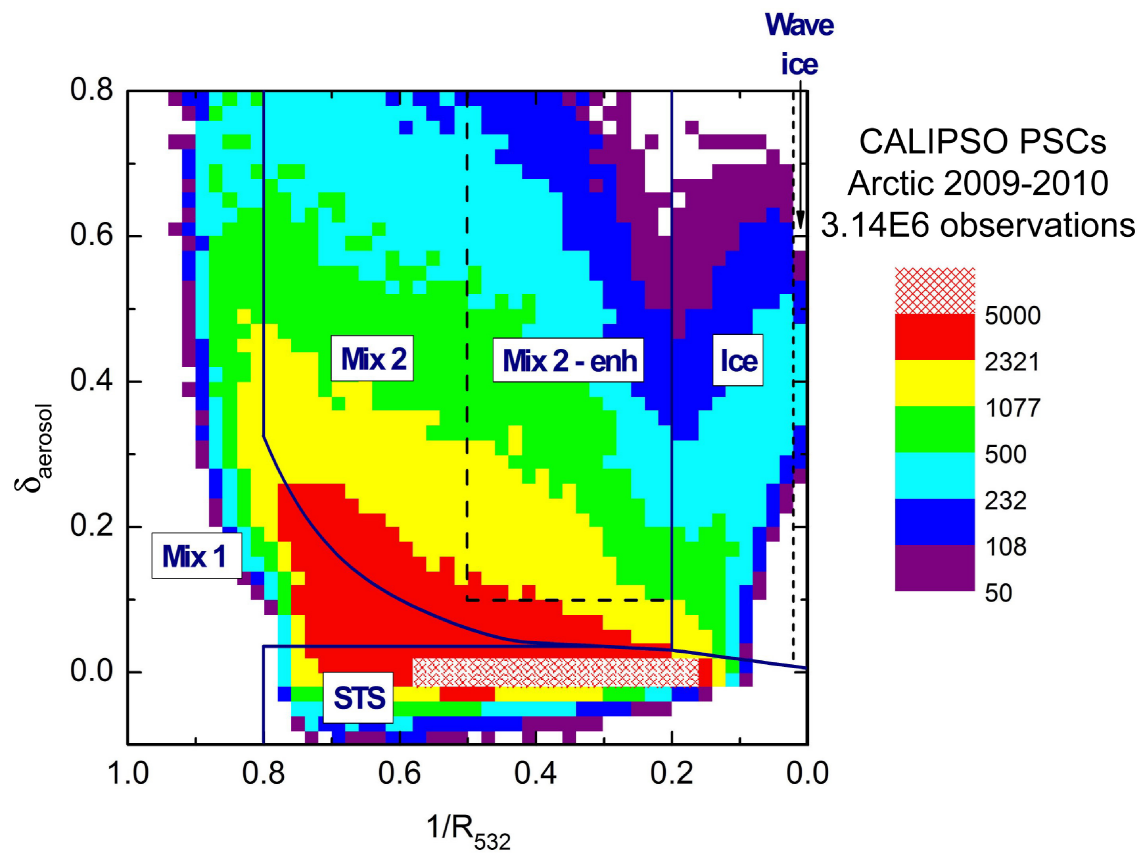


図 1: CALIPSO による PSC タイプの分類. 横軸は 532 nm 後方散乱比の逆数, 縦軸はエアロゾルの偏光解消度である. カラートーンは 2009/10 年冬季北極域において観測された PSC の分布を示す (Pitts et al. 2011).

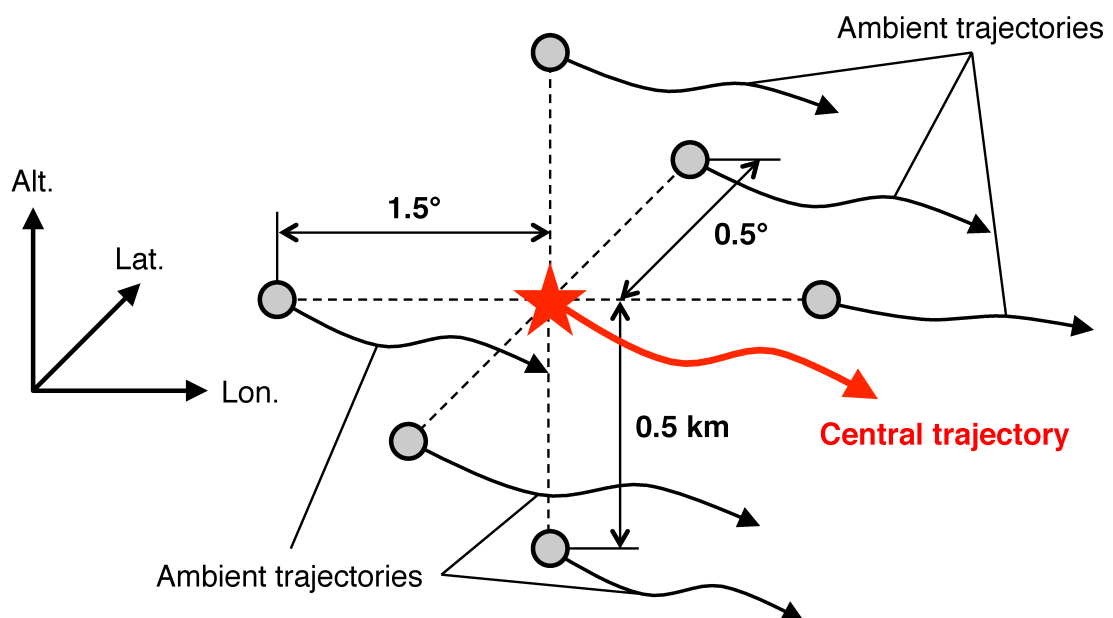


図 2: マッチ解析に用いる粒跡線の位置関係. PSC 観測地点 (★印) から計算される粒跡線を中心粒跡線とする. その周囲 (緯度方向に $\pm 0.5^\circ$, 経度方向に $\pm 1.5^\circ$, 高度方向に $\pm 0.5 \text{ km}$) の計 6 地点からも粒跡線を計算して空気塊の混合及び発散の有無を確認する.

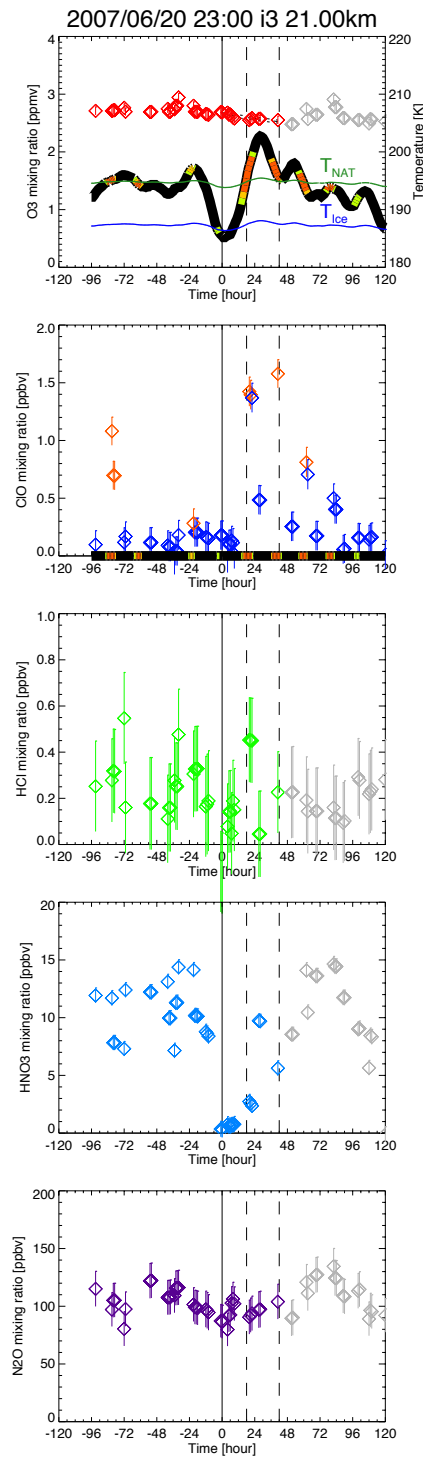
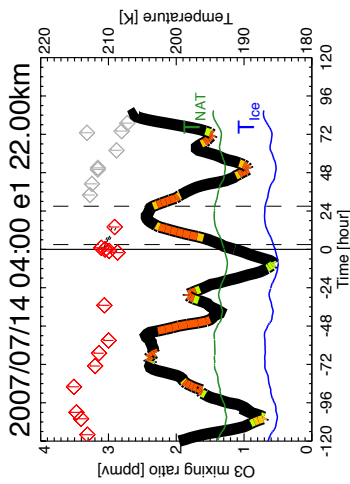
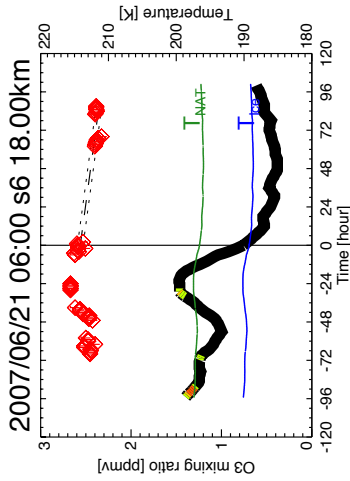


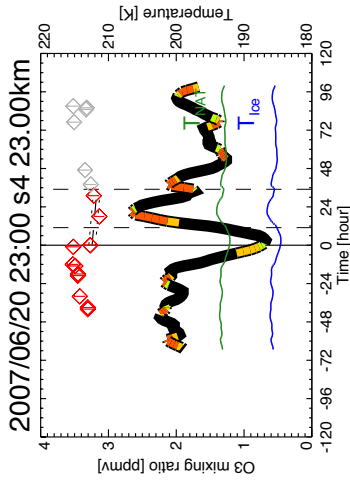
図 3: 2007 年 6 月 20 日 23:00 UTC に観測された Ice PSC のマッチ解析結果の例. 上から O_3 (赤色プロット), ClO , HCl , HNO_3 , N_2O 混合比の時間変化を示す. O_3 のグラフ上の太線は粒跡線上の気温を示す. また, 緑色と青色の曲線はそれぞれ T_{NAT} , T_{Ice} を示す. 気温曲線上のカラーは日照を表し, 赤色, 橙色, 黄緑色はそれぞれ太陽天頂角 90° , 93° , 96° 以下を日照有りとした場合の日照時間帯である. ClO の時間軸上のカラーも日照時間帯を示し, 橙色と青色のプロットはそれぞれ日中と夜間の ClO 混合比である. 各図において, 左側の縦破線は気温が T_{NAT} 以上になった時間, 右側の縦破線は気温が T_{NAT} 以上になった時間から 24 時間後を示す.



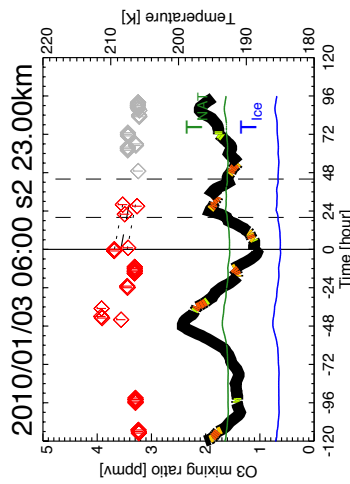
(a) PSC が観測された時点で気温が急上昇している例



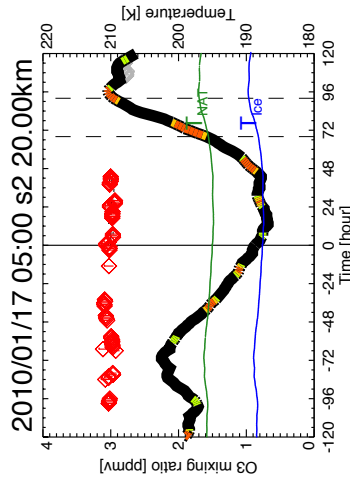
(b) 日照時間が極端に少ない例



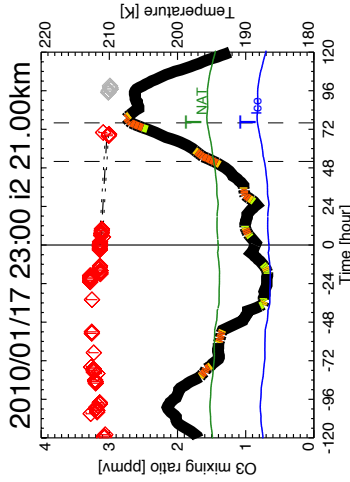
(c) O_3 混合比のプロットが不連続な例



(d) PSC 影響期間の O_3 混合比のプロットが少なく, PSC 影響期間の両端の O_3 混合比にばらつきがある例



(e) PSC 影響期間の後半に O_3 混合比のプロットが全く存在しない例



(f) Ice PSC の解析結果において, PSC 観測時点の気温が T_{ice} 以下になっていない例

図 4: 本研究では扱われない O_3 マッチ解析結果の例. 各図の見方は図 3 を参照.

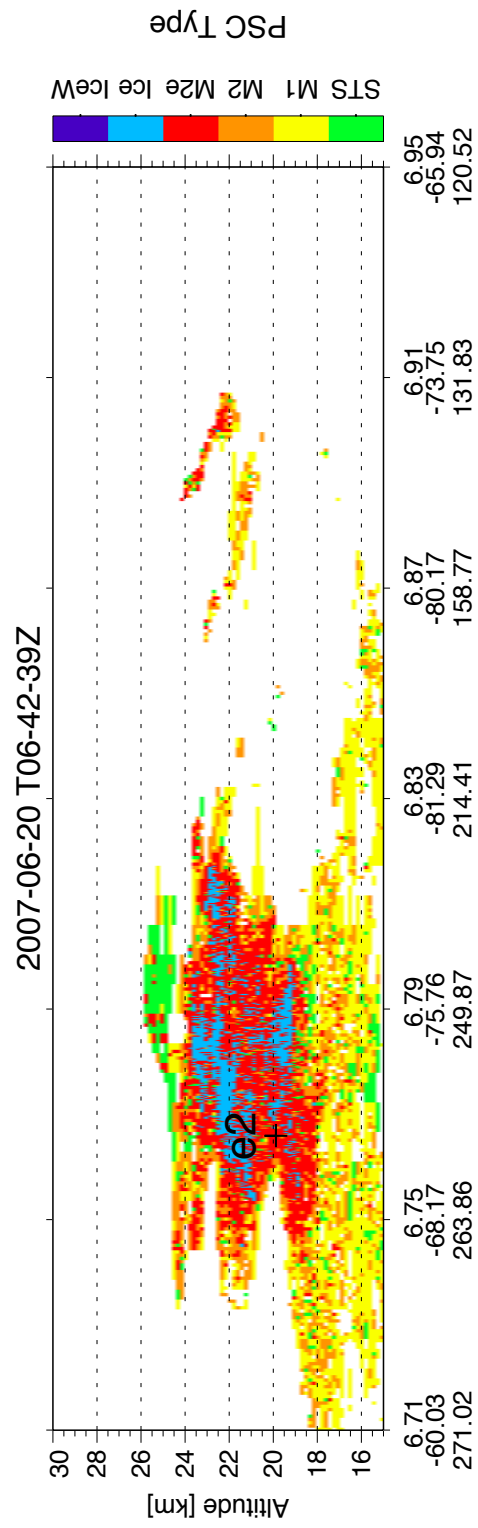


図 5: 2007 年 6 月 20 日 7:00 UTC に CALIPSO 衛星軌道上で観測された PSC タイプの分布図. 縦軸は高度, 横軸は時間 (上段), 緯度 (中段), 経度 (下段) である.

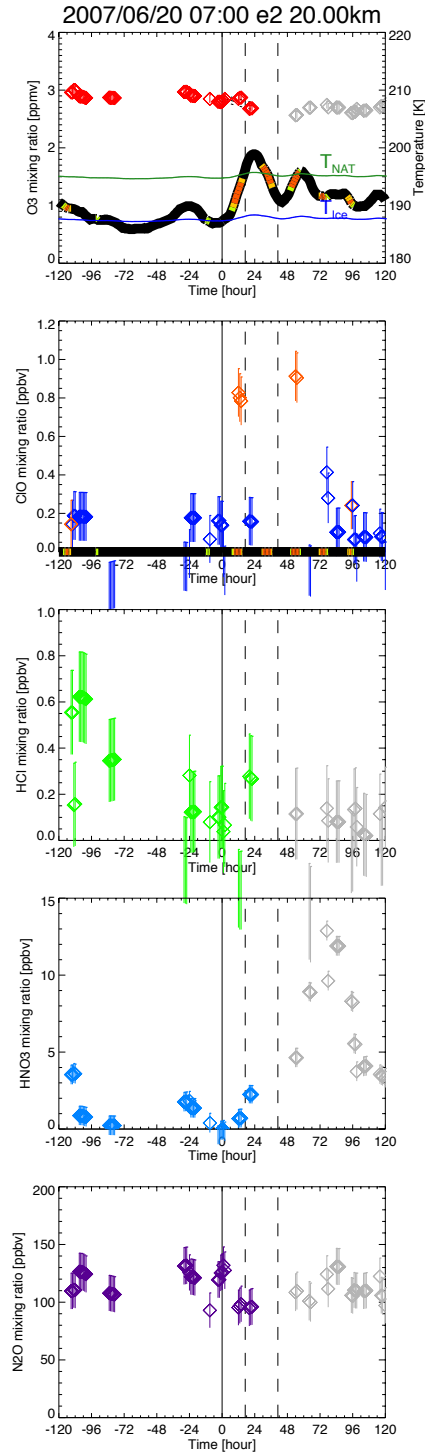


図 6: 2007 年 6 月 20 日 7:00 UTC に観測された Mix 2-enhanced PSC のマッチ解析結果. 図の見方は図 3 を参照. 観測された位置は図 5 中の点 e2 である.

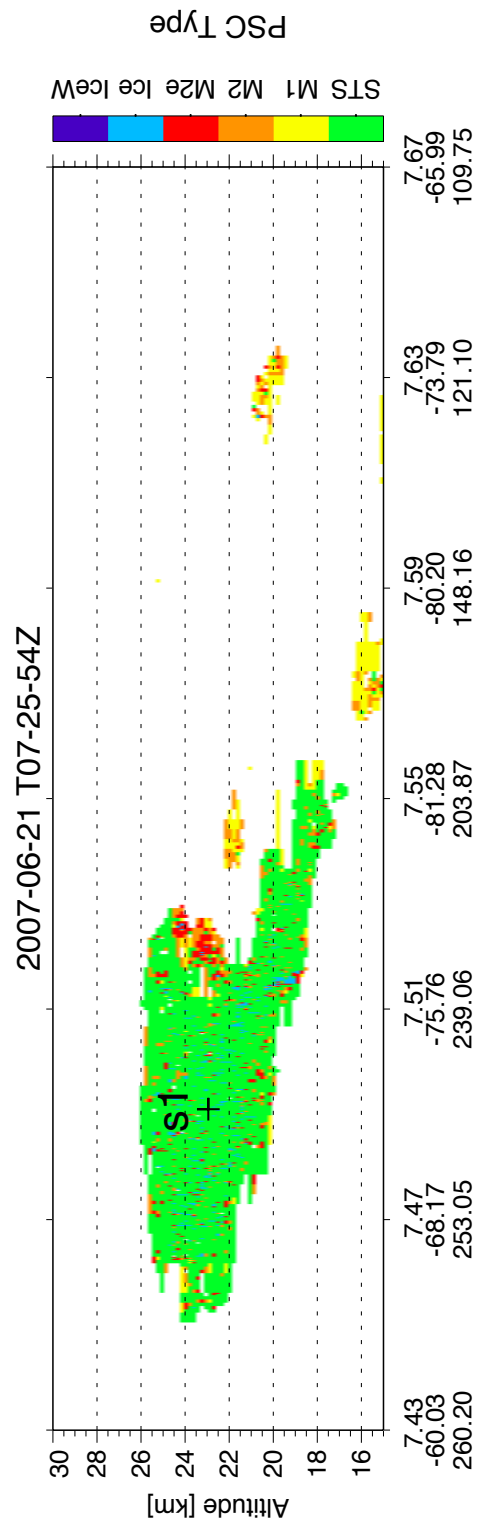


図 7: 2007 年 6 月 21 日 7:00 UTC に CALIPSO 衛星軌道上で観測された PSC タイプの分布図. 縦軸は高度, 横軸は時間 (上段), 緯度 (中段), 経度 (下段) である.

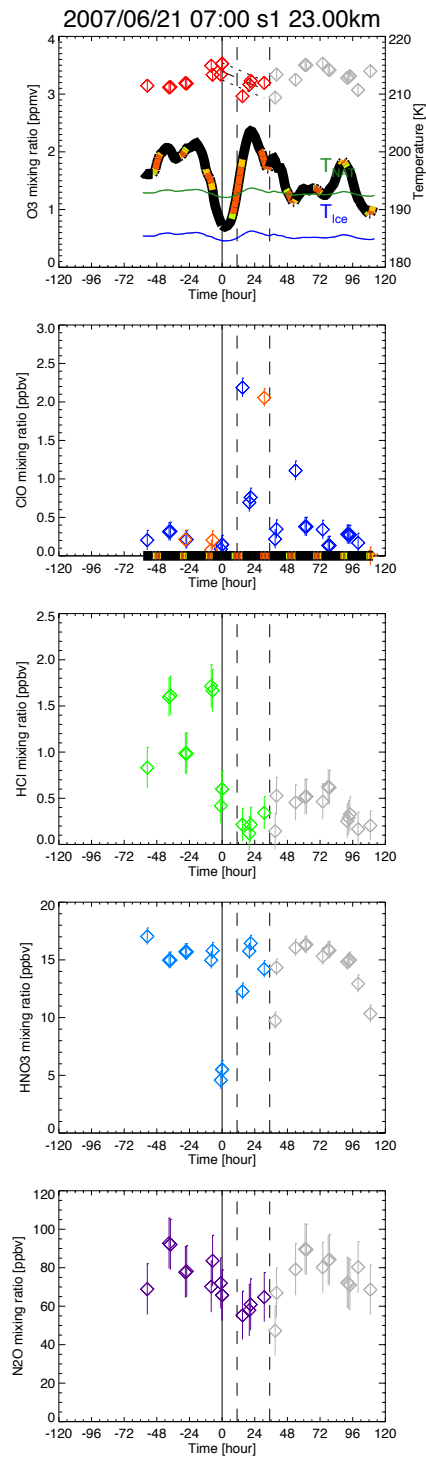


図 8: 2007 年 6 月 21 日 7:00 UTC に観測された STS PSC のマッチ解析結果. 図の見方は図 3 を参照. 観測された位置は図 7 中の点 s1 である.

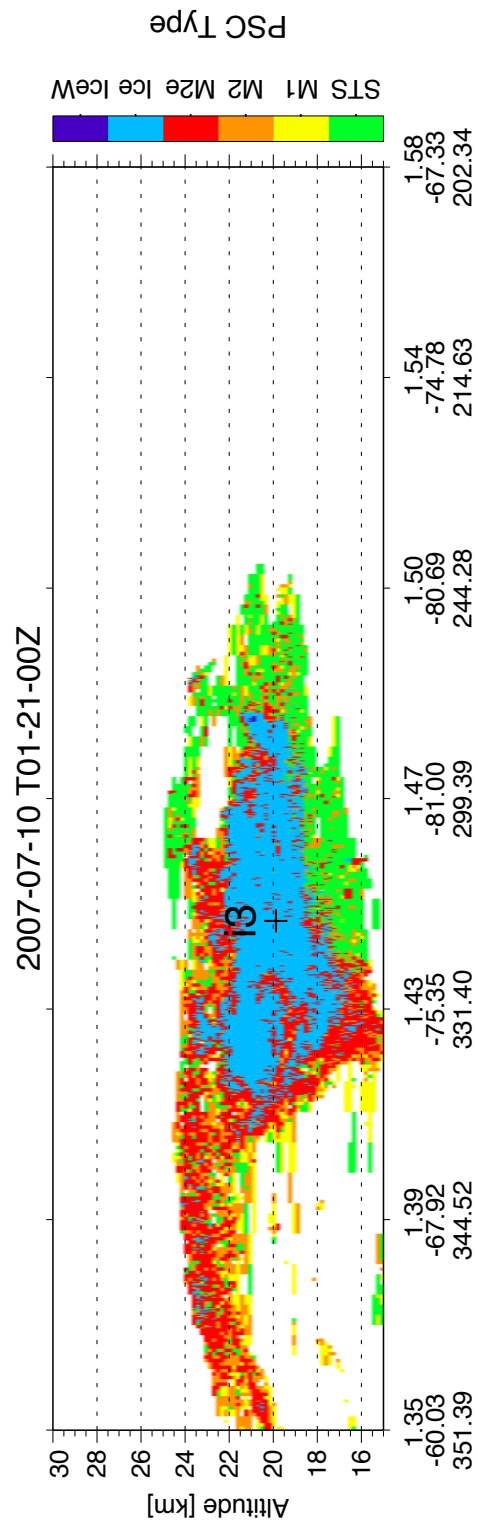


図 9: 2007 年 7 月 10 日 1:00 UTC に CALIPSO 衛星軌道上で観測された PSC タイプの分布図. 縦軸は高度, 横軸は時間 (上段), 緯度 (中段), 経度 (下段) である.

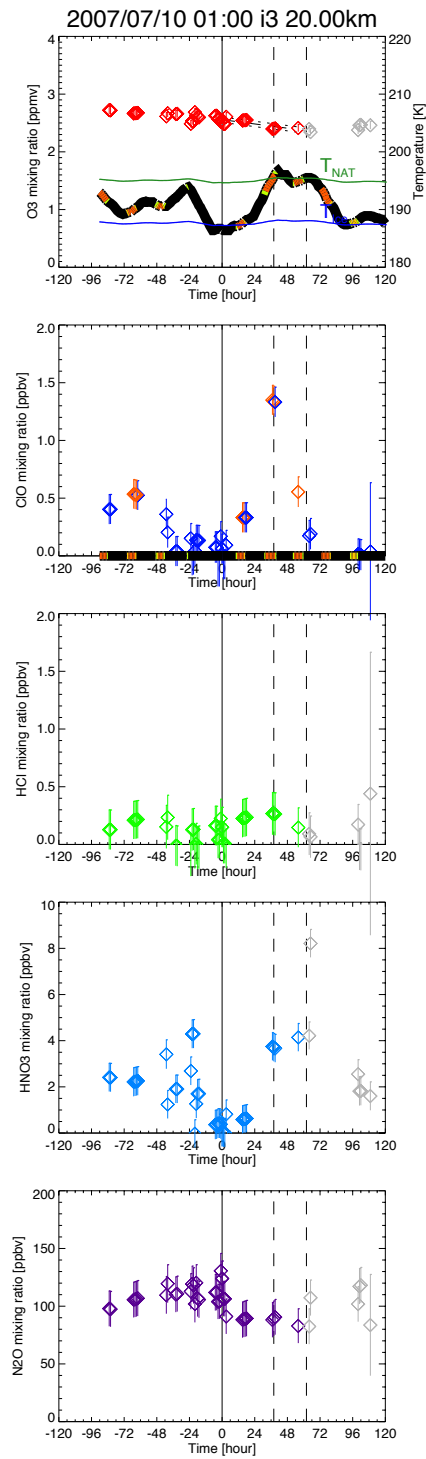


図 10: 2007 年 7 月 10 日 1:00 UTC に観測された Ice PSC のマッチ解析結果. 図の見方は図 3 を参照. 観測された位置は図 9 中の点 i3 である.

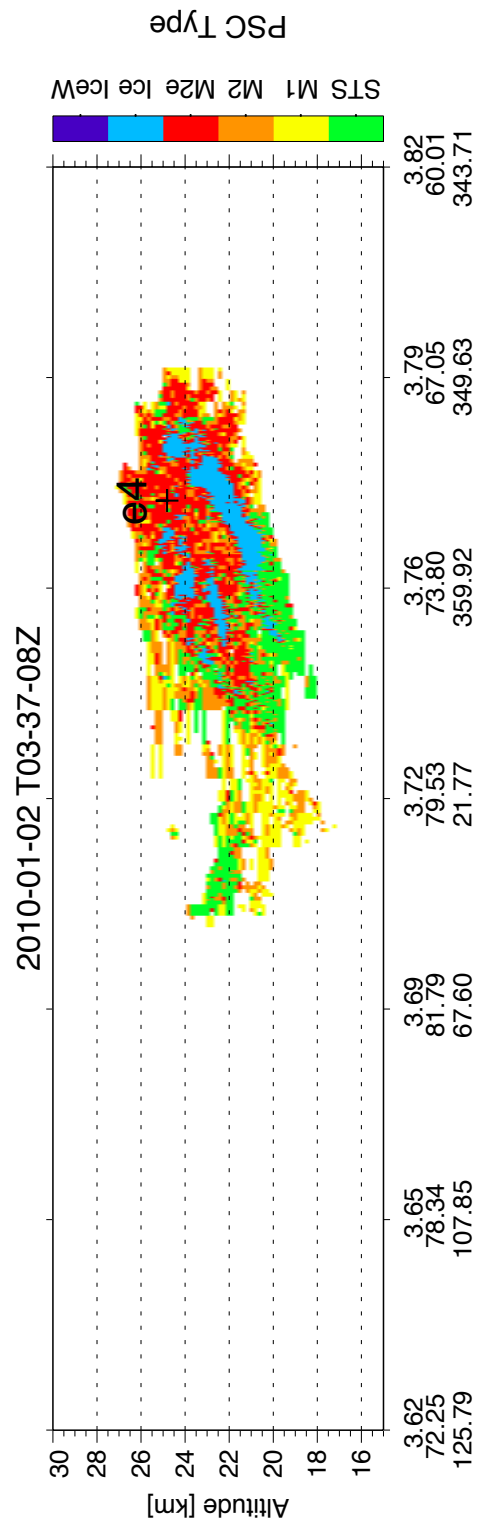


図 11: 2010 年 1 月 2 日 4:00 UTC に CALIPSO 衛星軌道上で観測された PSC タイプの分布図. 縦軸は高度, 横軸は時間 (上段), 緯度 (中段), 経度 (下段) である.

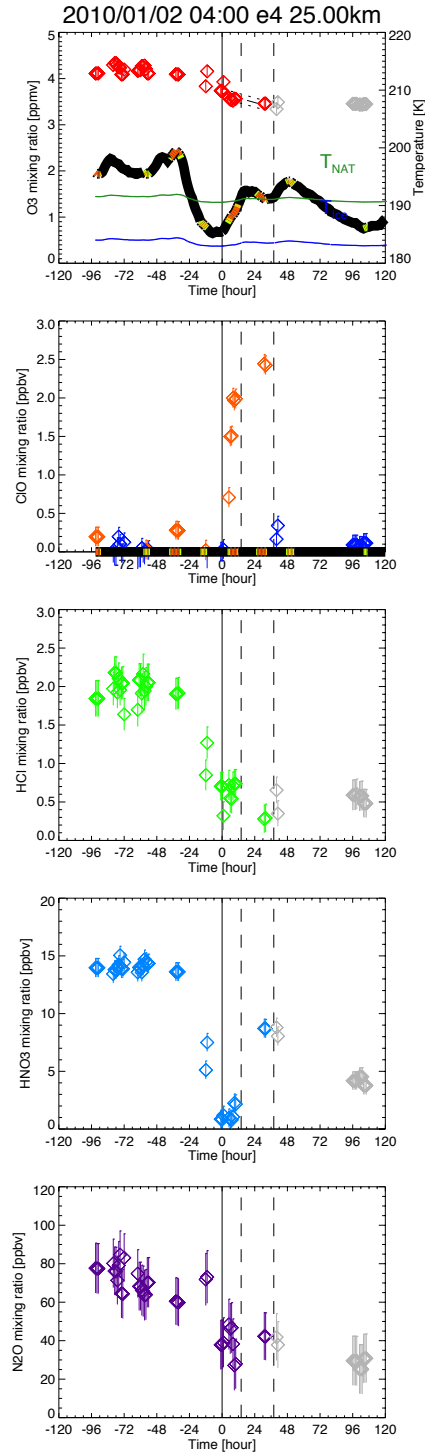


図 12: 2010 年 1 月 2 日 4:00 UTC に観測された Mix 2-enhanced PSC のマッチ解析結果. 図の見方は図 3 を参照. 観測された位置は図 11 中の点 e4 である.

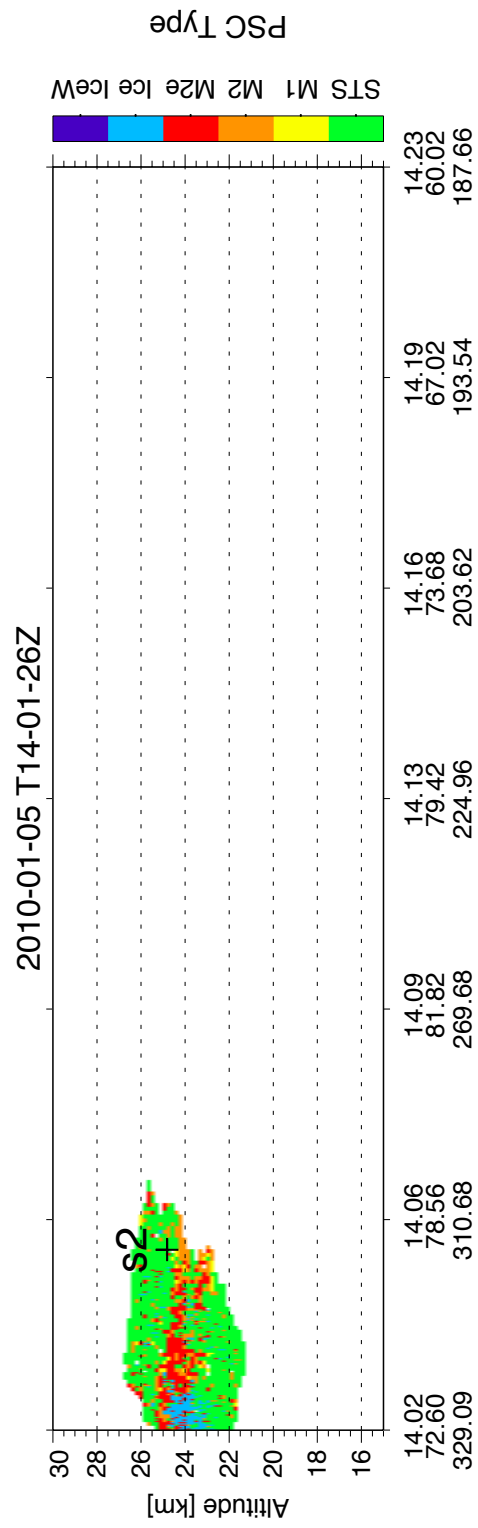


図 13: 2010 年 1 月 5 日 14:00 UTC に CALIPSO 衛星軌道上で観測された PSC タイプの分布図. 縦軸は高度, 横軸は時間 (上段), 緯度 (中段), 経度 (下段) である.

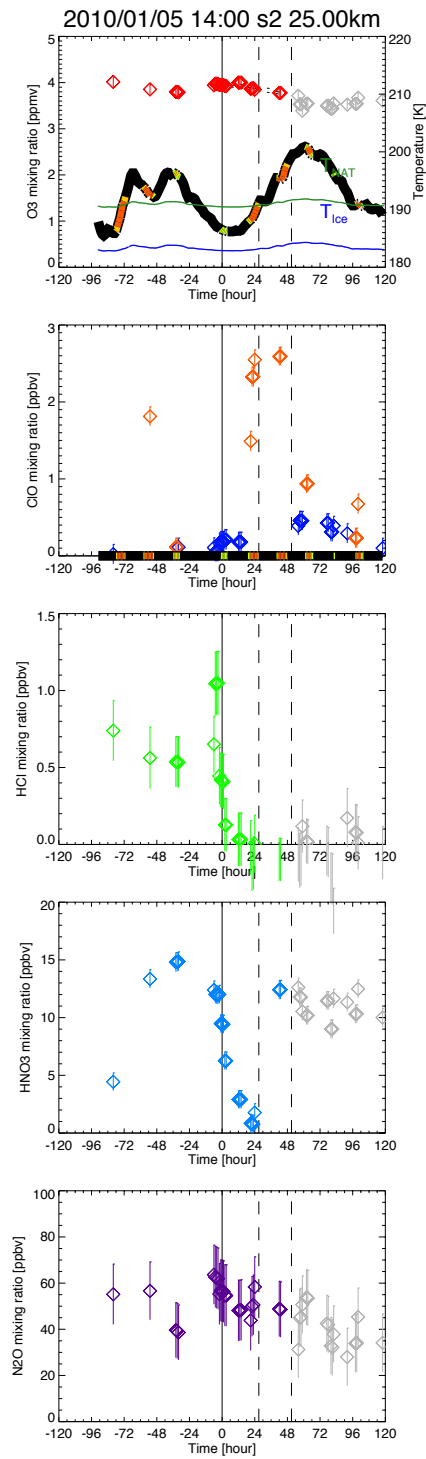


図 14: 2010 年 1 月 5 日 14:00 UTC に観測された STS PSC のマッチ解析結果. 図の見方は図 3 を参照. 観測された位置は図 13 中の点 s2 である.

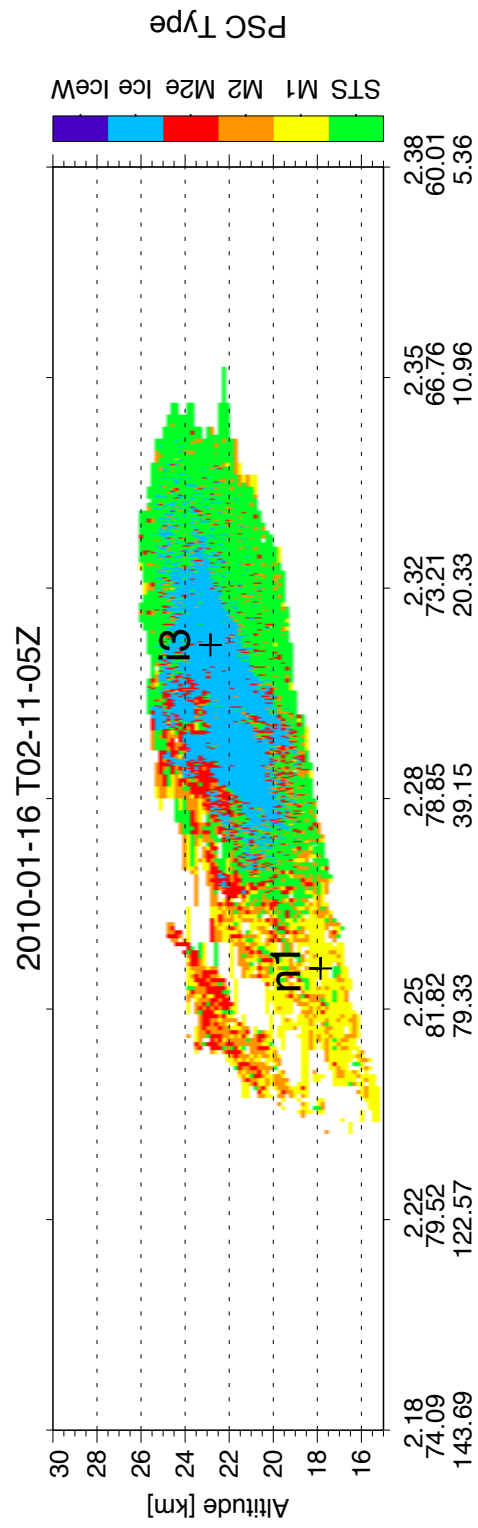


図 15: 2010 年 1 月 16 日 2:00 UTC に CALIPSO 衛星軌道上で観測された PSC タイプの分布図. 縦軸は高度, 横軸は時間 (上段), 緯度 (中段), 経度 (下段) である.

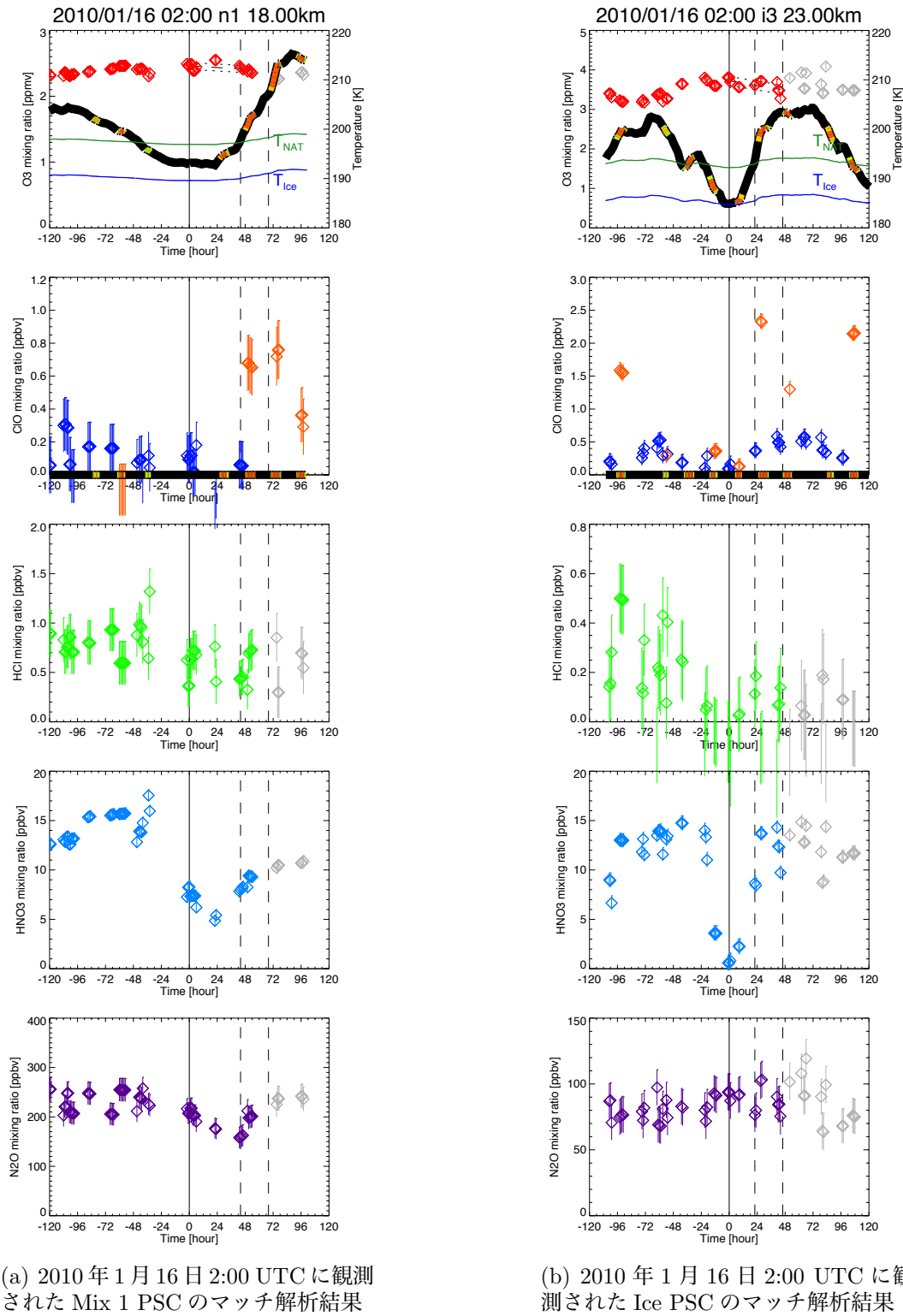
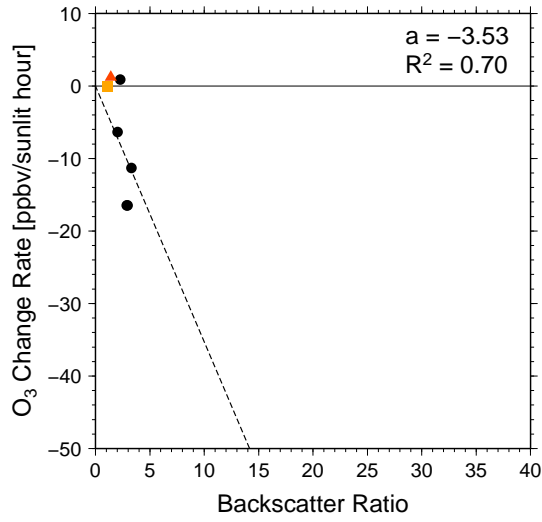
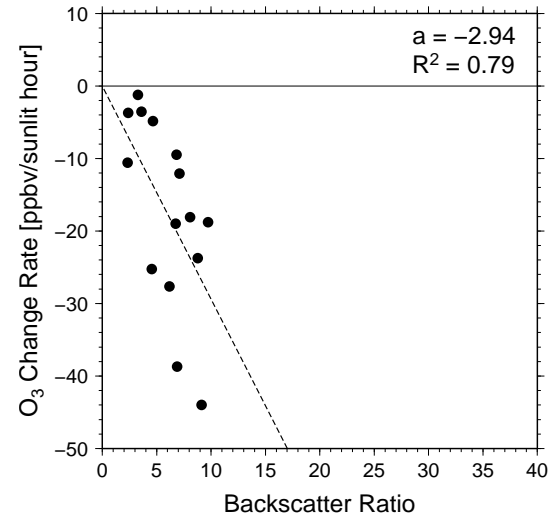


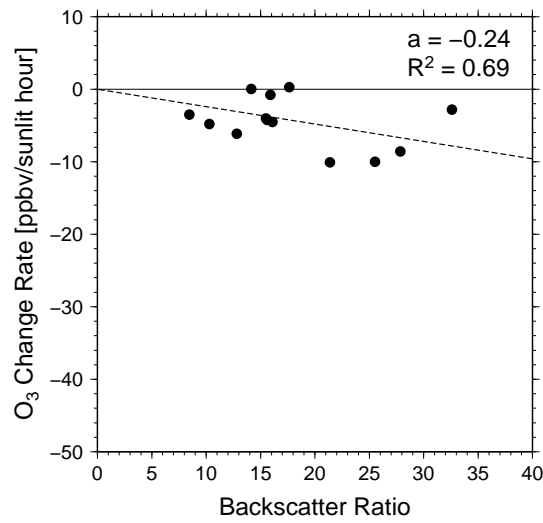
図 16: 2010 年 1 月 16 日 2:00 UTC に観測された Mix 1 PSC と Ice PSC のマッチ解析結果. 図の見方は図 3 を参照. 観測された位置は図 15 中の点 n1 と点 i3 である.



(a) Mix PSC

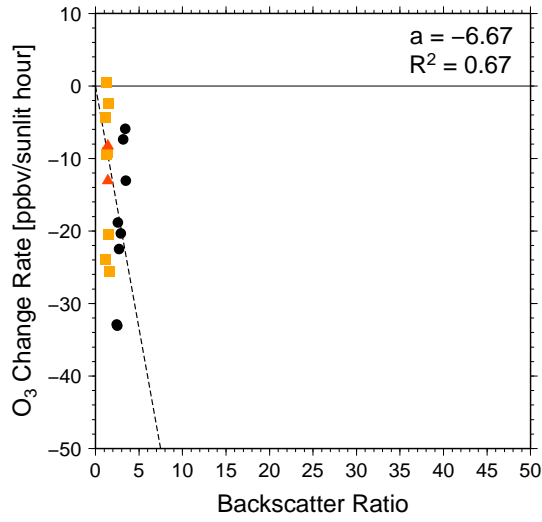


(b) STS PSC

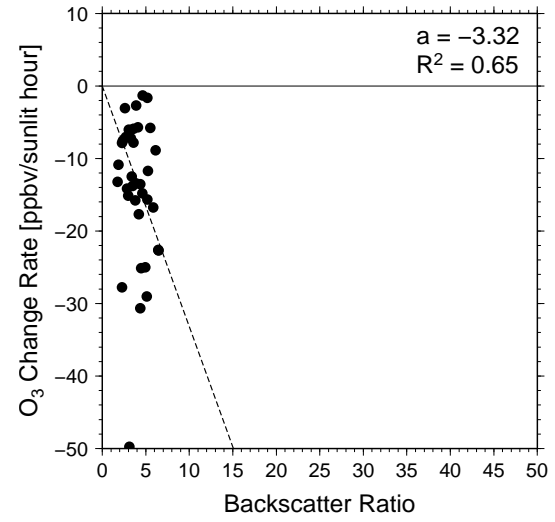


(c) Ice PSC

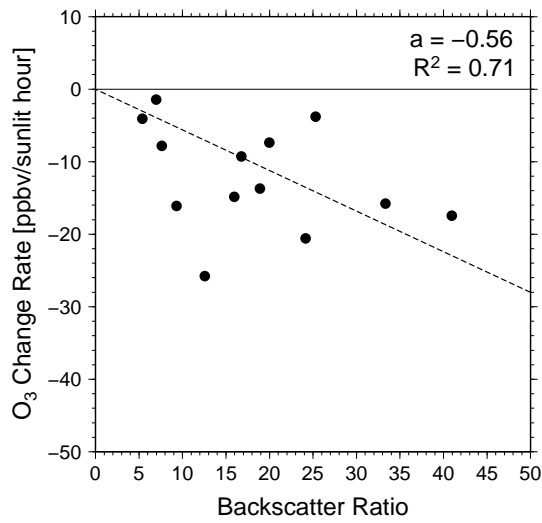
図 17: 2007 年冬季南極域解析事例における PSC タイプ毎に見た後方散乱比とオゾン変化率の関係. (a) Mix PSC, (b) STS PSC, (c) Ice PSC. Mix PSC は Mix 1 (■印), Mix 2 (▲印), Mix 2-enhanced (●印) に分けられる. 破線は原点を通る単回帰直線であり, a はその回帰係数, R^2 は決定係数を示す.



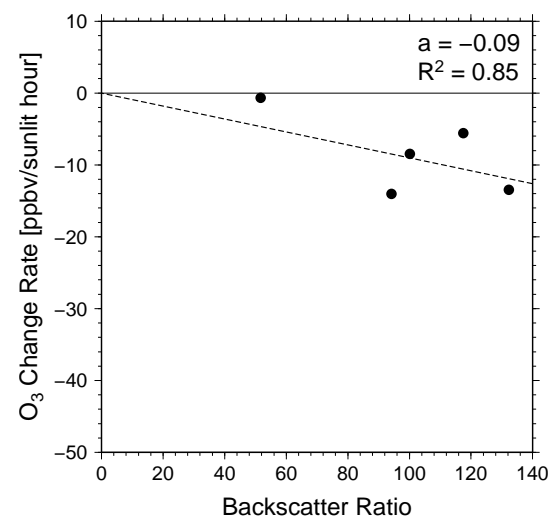
(a) Mix PSC



(b) STS PSC



(c) Ice PSC



(d) Wave-ice PSC

図 18: 2009/10 年冬季北極域解析事例における PSC タイプ毎に見た後方散乱比とオゾン変化率の関係. (a) Mix PSC, (b) STS PSC, (c) Ice PSC. Mix PSC は Mix 1 (■印), Mix 2 (▲印), Mix 2-enhanced (●印) に分けられる. 破線は原点を通る単回帰直線であり, a はその回帰係数, R^2 は決定係数を示す.