

## 南極成層圏の窒素酸化物の化学

近藤 豊\*・小池 真\*

Chemistry of the Reactive Nitrogen in  
the Antarctic Stratosphere

Yutaka KONDO\* and Makoto KOIKE\*

**Abstract:** Low levels of reactive nitrogen species are essential for large stratospheric ozone ( $O_3$ ) depletion over the Antarctic continent in the austral spring (Antarctic ozone hole), because ClO is sequestered by a reaction with  $NO_2$  to form a quasi-stable molecule ClONO<sub>2</sub>. The column amounts of  $NO_2$  have been measured using a visible spectrometer at Syowa Station, Antarctica (69°S) since March 1990. The  $NO_2$  column exhibits a large seasonal variation with a maximum in summer and a minimum in winter. The recovery of  $NO_2$  in spring is 2–3 times slower than the fall decay. The low  $NO_2$  level in mid-winter to early spring is considered to be due to a conversion into  $HNO_3$  on PSCs and due to the denitrification by gravitational sedimentation of PSC particles. Results from a chemical box model agreed well with this slow rate of  $NO_2$  increase in spring when heterogeneous chemistry on PSCs was included. The reduction of  $NO_2$  by 30% was found after the breakup of the austral polar vortex in 1992. This is probably due to the transport of air from lower latitudes, where  $NO_2$  is reduced by heterogeneous conversion into  $HNO_3$  on the surface of sulfate aerosols increased by the Pinatubo volcanic eruption.

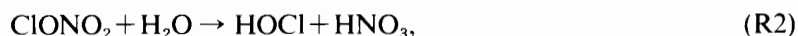
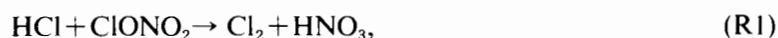
**要旨:** 南極の春先に成層圏オゾンが減少する“オゾンホール”の形成において、窒素酸化物の季節変化は重要な役割を果たしている。オゾンを破壊する塩素酸化物 (Cl, ClO など) は、二酸化窒素 ( $NO_2$ ) と反応するとオゾンを直接破壊しない準安定物質である ClONO<sub>2</sub> に変換されてしまう。このため冬から春先へかけての  $NO_2$  の不活性化 ( $HNO_3$  への変換) と、 $HNO_3$  を取り込んだ極成層圏雲 (PSCs) の重力落下による窒素酸化物の成層圏からの除去過程 (脱窒素 denitrification) がオゾンホール出現のために不可欠な条件となっている。このような窒素酸化物の季節変化を調べるために、成層圏  $NO_2$  の連続観測を南極昭和基地において 1990 年 3 月より可視分光器を使って始めた。この結果、夏に極大、冬に極小が現れ、春先には  $NO_2$  の不活性化と脱窒素により増加が遅い明瞭な季節変化が得られた。この春先の  $NO_2$  のゆっくりとした増加は、PSCs 上での不均一反応を取り入れたモデル計算と良く一致した。これらの結果は、オゾンホール中でのオゾンの減少を定量的に理解する上で鍵となる  $NO_2$  量を、観測から明かにし、モデルの中で再現できる事を確かめたという点で重要である。一方、1991 年の年末の極渦の崩壊から 1992 年初めの秋にかけては、ピナツポ火山噴火によって増大した硫酸エアロゾル上での不均一反応により、 $NO_2$  が 30% ぐら

\* 名古屋大学太陽地球環境研究所。Solar-Terrestrial Environment Laboratory, Nagoya University, 3-13, Honohara, Toyokawa 442.

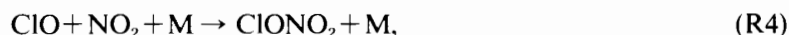
い減少した結果が得られた。この不均一反応は夜間に生成する  $\text{N}_2\text{O}_5$  を必要とするため、一日中光のあたる南極の夏における  $\text{NO}_2$  の減少は、中緯度において  $\text{NO}_2$  が既に減少した空気が輸送されてきた結果と考えられる。

### 1. 南極成層圏の化学環境の季節進行

1985年のFARMANらのオゾンホールが発見により (FARMAN *et al.*, 1985), 極域の成層圏という、冬には中低緯度の大气とほとんど混合しない孤立した、光の当たらない、極低温の大气中での化学反応系についての研究が非常に盛んに行われた。この結果、オゾンホールの非常に顕著な特徴である、春先にオゾンが減少するという事、そして1980年代以降年々その減少が大きくなっていくということは、人工起源の塩素酸化物によるオゾン破壊反応によって説明可能であることが解明されてきた (SOLOMON *et al.*, 1986; McELROY *et al.*, 1986)。実際に南極の成層圏においては、1 ppbv 以上の非常に高濃度の一酸化塩素 (ClO) が航空機や人工衛星から観測されている (ANDERSON *et al.*, 1989; WATERS *et al.*, 1993)。これらの塩素酸化物は、極域の冬の成層圏という気温 195 K 以下の低温下のみで生成する極成層圏雲 (Polar Stratospheric Clouds, PSCs) 上での不均一反応により、準安定成分である HCl や  $\text{ClONO}_2$  から次のような反応により活性化されたものである。



PSCs には気温約 195 K 以下で生成する硝酸 ( $\text{HNO}_3$ ) と水からなる粒子 (タイプ I の PSCs, たとえば nitric acid trihydrate, NAT, や nitric acid dihydrate, NAD), 約 188 K で生成する氷の粒 (タイプ II の PSCs), さらに硫酸 ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), 水 ( $\text{H}_2\text{O}$ ) と硝酸の三成分からなる過冷却液滴 (super cooled ternary solution, STS) などが存在する。それぞれの PSCs についてはその形成プロセスあるいはその表面上での各不均一反応の反応速度について近年新しい研究報告が出されている (e.g., WMO, 1994; HANSON and RAVISHANKARA, 1993; TOLBERT, 1994)。一方、活性な塩素酸化物は、次のような二酸化窒素 ( $\text{NO}_2$ ) との反応により、準安定物質へと不活性化される。



ここで M は、化学反応のエネルギー保存則と運動量保存則を同時に満たすために必要とされる、反応に直接関与しない窒素分子や酸素である。R4 の反応はオゾンホール中での塩素酸化物によるオゾン破壊を抑制する、非常に重要な反応である。PSCs 上での R1 から R3 の不均一反応は、上記のように塩素を活性化すると同時に、 $\text{ClONO}_2$  の中に含まれている活性な  $\text{NO}_2$  を不活性な硝酸 ( $\text{HNO}_3$ ) に変換するという、オゾンホールを形成・継続させる二つの本質的な必

要条件を同時に作り出しているのである。またもう一つの PSCs 上での不均一反応、



も、 $\text{N}_2\text{O}_5$  を光解離に対し安定な成分である  $\text{HNO}_3$  に変換する。特に後で述べるように、秋から冬にかけて  $\text{NO}_2$  は  $\text{N}_2\text{O}_5$  に大部分変換されるため、この反応は窒素酸化物を不活性化する作用のある非常に重要な反応である (SOLOMON and KEYS, 1992)。これらの不均一反応により生成された  $\text{HNO}_3$  は、そのまま PSCs の表面上に残ると考えられている。PSCs のうち特にタイプ II の氷の粒子は、10 ミクロン以上の大きさにまで成長し、自分の重力によって成層圏から落下してしまう。従って、この PSCs の落下は成層圏の脱水 (dehydration) と共に、成層圏から窒素酸化物を物理的に除去してしまう脱窒 (denitrification) をもたらす。この脱窒の様子は、航空機観測等によって確認されている (FAHEY *et al.*, 1989, 1990)。

オゾン破壊からみた南極成層圏の化学環境の季節進行は次のようになる。秋から冬にかけて極渦が形成されると極域の大気は中緯度の大気からほとんど遮断されて孤立し、放射冷却により気温が低下していく。この結果さらに極渦が強められるフィードバックが働き、また極渦内の大気が非断熱放射冷却により冬の期間を通じて下降する。この低温下で PSCs が形成される。これらの PSCs 上で上記の R1-R3 および R5 の反応が起こり塩素酸化物が活性化され、窒素酸化物が不活性化する。さらに PSCs の重力落下により脱窒がすすむ。ここまでは冬の間に行進する。一方、オゾン破壊を一連の反応では太陽光による光解離が含まれているため、オゾンの減少は南極が春になって太陽光が戻ってきた後に引きおこされる。この時点で気温がまだ低く PSCs が存在すると、R4 の反応によって生成された  $\text{ClONO}_2$ 、あるいは、



によって生成された  $\text{HCl}$  が再び不均一反応により活性化される。また  $\text{N}_2\text{O}_5$  や  $\text{HNO}_3$  の光解離によって生成された  $\text{NO}_2$  が R4 の反応を通して不活性化される。さらに脱窒が冬の間に行き進んでいると、PSCs が生成されない温度まで気温が上昇してももはや成層圏中に窒素酸化物がないため、R4 の反応は起こらず、極渦が崩壊して中緯度の空気と混合するまでオゾン破壊が継続する。極渦の境界では、増大した活性化塩素酸化物が、極渦の外側に豊富にある  $\text{NO}_2$  と R4 の反応により多量の  $\text{ClONO}_2$  を生成し、 $\text{ClONO}_2$  の高いカラー領域 (ドーナツ上の領域の形を Y シャツなどのカラーになぞらえた呼称) を形成する (ROCHE *et al.*, 1993, 1994)。この  $\text{ClONO}_2$  の光解離を含む一連の反応により、さらにオゾンの破壊が極渦の外側で行進する (TOUMI *et al.*, 1993)。

## 2. $\text{NO}_2$ の観測

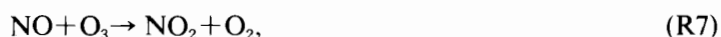
これまで述べたように、窒素酸化物、特に  $\text{NO}_2$  は南極成層圏の化学環境を考える上で非常に

重要な成分である。我々は南極昭和基地において、1990年3月より可視分光器によるNO<sub>2</sub>とオゾンの気柱全量の連続観測を開始した (KONDO *et al.*, 1994)。これは天頂方向からの太陽の可視域の散乱光を測定し、そのスペクトル中のNO<sub>2</sub>とオゾンの吸収構造から吸収物質量を定量する方法である。本研究では日出と日没の太陽天頂角90度の時の光路上気柱全量 (スラントコラム) の値を用いた。ただし夏と冬の期間においては、太陽が沈まない (最大太陽天頂角87°-89°) あるいは地平線上に現れない (最低太陽天頂角91°-93°) 期間がある。この期間は90度にいちばん近い観測値を、スラントコラムの太陽天頂角依存性から90度の値に変換した値を用いた。

NO<sub>2</sub>の観測のランダム誤差および系統誤差は各々、 $0.2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ 、あるいは5%ぐらいである。90度以外の太陽天頂角からの90度の値への変換に伴う誤差は冬の期間で大きく、最大20%ぐらいである。

図1a-1cには、1990年-1992年の各年ごとにNO<sub>2</sub>の毎日のスラントコラム量を、日出 (AM)、日没 (PM) 別々にプロットしたものである。昭和基地のドブソン分光計と人工衛星TOMS (Total Ozone Mapping Spectrometer) によって得られた鉛直気柱全量オゾンの値も一緒に示してある。図2a-2cには気圧高度70 hPa (約17 km) と20 hPa (約24 km) における気温を示した。またこの図にはこれらふたつの気圧高度におけるNATの生成可能温度の目安として-76°Cと-83°Cのラインを示してある。この温度は4.5 ppmvの水蒸気と8 ppbvのHNO<sub>3</sub>を仮定してHANSON and MAUERSBERGER (1988) より計算したものである。この図より、1990年には通年日157-275日において70 hPaではNATが生成可能温度まで下がっていたことが分かる。20 hPaではその期間がずっと短い。ここで通年日とは各年の1月1日を第1日とし、12月31日を365日 (閏年は366日) とした日付けのことで、今後日付としてこの表現を用いる。図1にはこの70 hPaにおいてNATが生成可能な時期も示してある。図3a-3bには、日出と日没とについて1990年-1992年のNO<sub>2</sub>の値を重ねてプロットした。

図1と図3に見られるとおり、NO<sub>2</sub>の量は夏の終わりから冬のはじめにかけて減少していく。この減少は太陽の日照時間が短くなっていくことによるNO<sub>y</sub>の中の各成分への分配が変化したことによる。すなわち夜間においてはNO<sub>2</sub>は以下の反応により酸化されてN<sub>2</sub>O<sub>5</sub>となる。



一方、昼間の間にはN<sub>2</sub>O<sub>5</sub>は以下の光解離により、NO<sub>2</sub>に戻る。



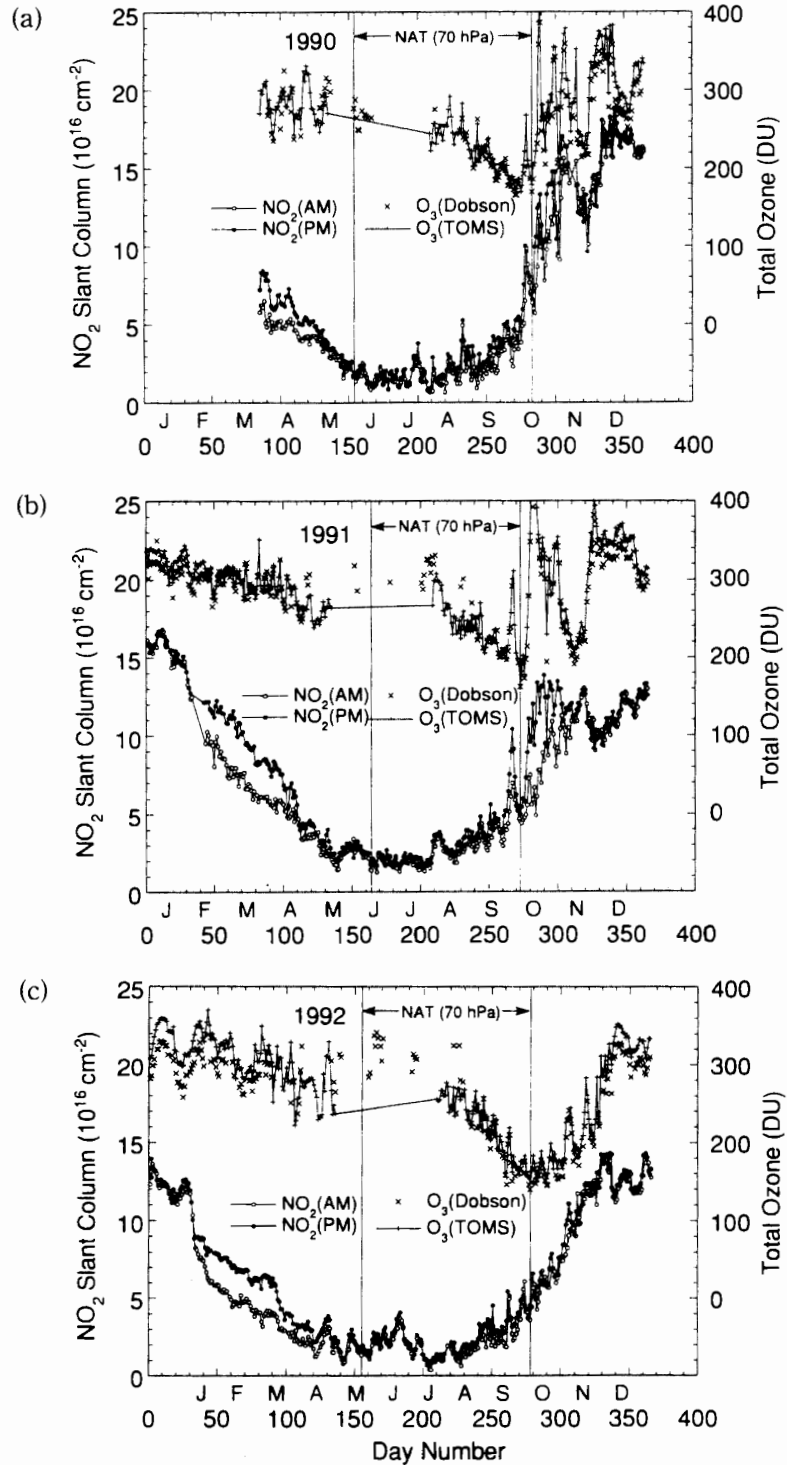


図 1a-c 南極昭和基地で観測された NO<sub>2</sub> の太陽天頂角 90 度におけるスラントコラム量、ドブソン分光器と TOMS によって得られたオゾンの鉛直コラム量も示してある。また 70 hPa の気温から NAT が昭和基地上空で生成されたと考えられる時期も示してある。

Fig. 1. NO<sub>2</sub> slant column amounts observed by a visible spectrometer at Syowa Station in (a) 1990, (b) 1991 and (c) 1992. Total O<sub>3</sub> amounts observed by a Dobson spectrometer and total ozone mapping spectrometer (TOMS) over Syowa are also shown. The period when polar stratospheric clouds (PSCs) are expected from the 70 hPa temperature over Syowa is indicated by bars.

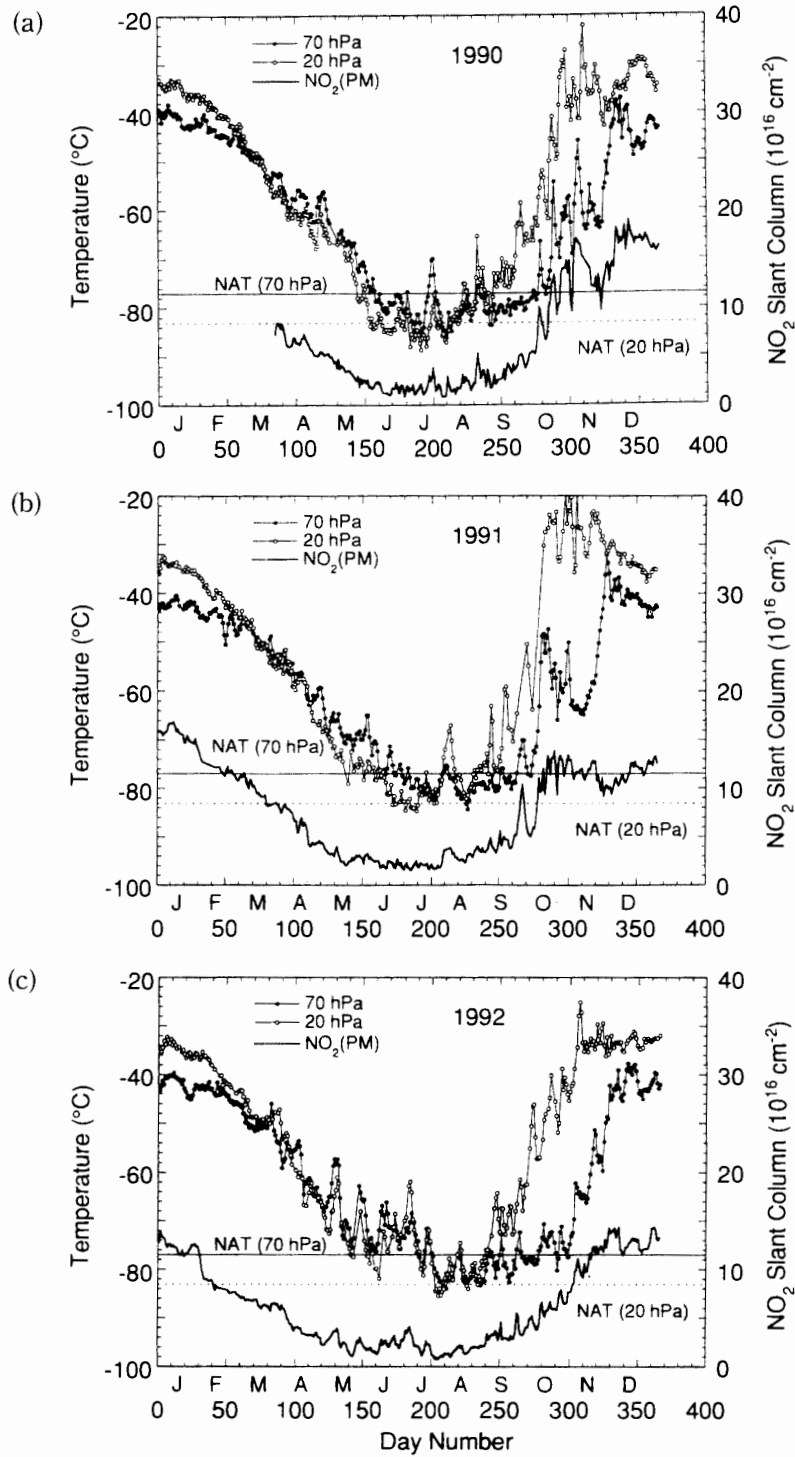


図 2a-c 昭和基地上空の 70 hPa と 20 hPa の気温 (レーウィンゾンデによる)。これらの高度における NAT の生成温度も図中に示してある。NO<sub>2</sub> の日没のスラントコラムも示した。

Fig. 2. Temperatures observed by rawinsondes and evening NO<sub>2</sub> column amounts. Nitric acid trihydrate (NAT) condensation temperature at 70 and 20 hPa are indicated.

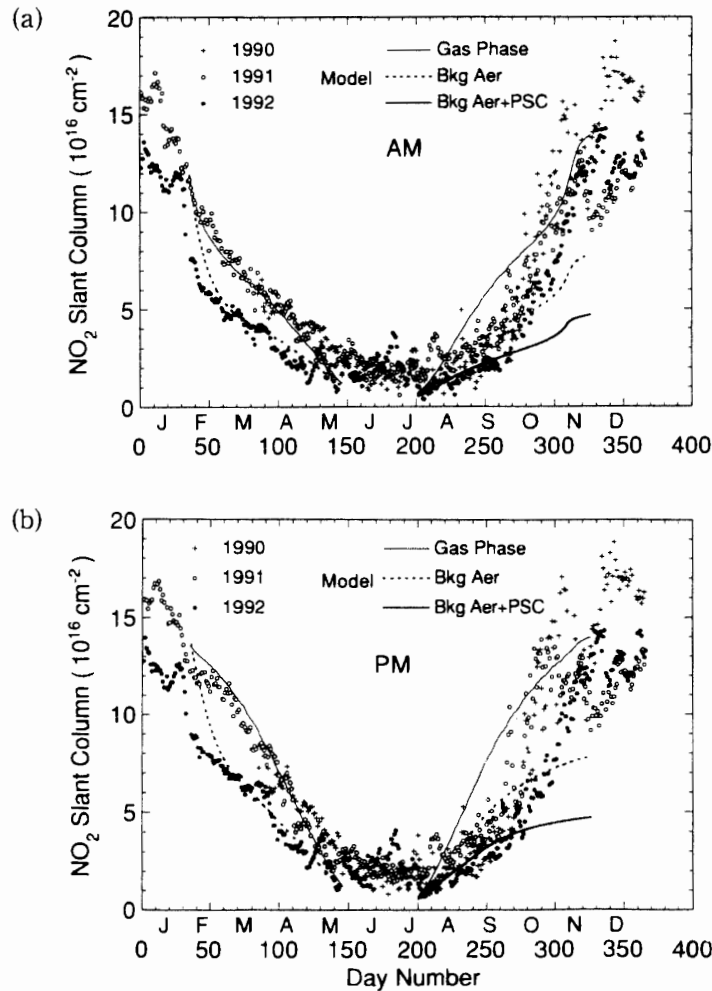


図 3a-b NO<sub>2</sub> のスラントコラム。3つの条件におけるボックスモデルの結果も示してある。すなわち気相反応のみを含んだモデル (Gas Phase), バックグラウンドの硫酸エアロゾル上での不均一反応を取り入れたモデル (Bkg), さらに PSCs 上での不均一反応を取り入れたモデル (Bkg+PSC)

Fig. 3. (a) Morning (AM) and (b) evening (PM) NO<sub>2</sub> amounts calculated with a box model with the following conditions: (1) considering only gas phase chemistry (Gas Phase), (2) adding a heterogeneous reaction on background sulfuric acid aerosols (Bkg Aer), and (3) taking into account heterogeneous reactions on the surface of sulfuric acid aerosols and PSC (Bkg Aer+PSC). The observed NO<sub>2</sub> amounts from 1990 to 1992 are shown for comparison.

従って、夏から冬にかけて日照時間が短くなることにより、NO<sub>2</sub>が減少し、N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>が増加したと考えられる。また、硫酸エアロゾル上においても R5 の不均一反応が生ずる。この結果、N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>がさらに光解離しにくい HNO<sub>3</sub>に変換される一方、硝酸の光解離が日照時間が短くなるにつれて減少することも NO<sub>2</sub>をさらに減少させる結果となる。

春先になって、太陽の日射が戻ってくると NO<sub>2</sub>は通年日 210 日 (7月 29日) あたりから増加を始める。しかしこの増加の割合は、260 日あたりまでは秋の減少の割合の 2分の 1 から 3

分の1ぐらいと非常にゆっくりとしている。実際に冬至の前後80日目のデータを比較してみると、秋には $7.5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ であるのに対し春には $2.8 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ である。これは上述のように冬の間PSCsの表面上での不均一反応により、 $\text{N}_2\text{O}_5$ がより光解離しにくい $\text{HNO}_3$ に変換され、あるいは脱窒により窒素酸化物そのものが成層圏から落下してしまった結果と考えられる。また通年日275日あたりまではまだNATが残っているため、一度 $\text{NO}_2$ 化したものも再び $\text{N}_2\text{O}_5$ を通じて $\text{HNO}_3$ に変換される効果もあると考えられる。

1990年と1991年には270日以降、極渦が段階的に崩壊していき、成層圏の突然昇温にもなって中緯度の $\text{NO}_2$ とオゾンの濃度の高い空気と混合し、そのコラム量が増加している。この時期には、1990年の通年日210日のように、 $\text{NO}_2$ とオゾンの4-5日ぐらいの大きなピークが現れる。このピークにはまた温度のピークとも対応している。これは極渦の境界が昭和基地上空を通過し、一時的に極渦の外側の大気を観測したことによると考えられる。

夏の時期である通年日316日から次の年の30日ぐらいまでは、日出と日没の $\text{NO}_2$ の値がほぼ同じでその日変化がほとんどない。これは連続的な太陽放射により $\text{N}_2\text{O}_5$ がR7-R9の反応により生成できないことによる。

### 3. ピナツボ噴火エアロゾルの影響

1991年6月のピナツボ火山噴火により、成層圏硫酸エアロゾルの量が増大した。この硫酸エアロゾルの表面上でR5の反応がおり南北両半球の中緯度において $\text{NO}_2$ の減少が観測された(JOHNSTON *et al.*, 1992; KOIKE *et al.*, 1993; MILLS *et al.*, 1993)。昭和基地においては図3に見られるとおり、1991年のトータルデイ300日付近の極渦崩壊後、ピナツボ噴火のエアロゾルが南極に流入したのにもなって、1990年の夏の値に比べて25-40%ぐらい低い $\text{NO}_2$ が観測された。この減少は1992年の秋にも顕著にみられている。

図4aと4bには、昭和基地上空50hPaを出発点とした空気塊の30日間の運動の軌跡を、1991年の通年日307日(11月3日)と343日(12月9日)について示した。325日(11月21日)あたりまでは図4aのように、大気は極域内にほぼ閉じこめられているが、それ以降は図4bのように完全に極渦が崩壊し中緯度から空気が流れ込んできている。上述のように南極の夏の時期には連続した太陽放射のため、R7-R9による $\text{N}_2\text{O}_5$ の生成はほとんど起こらないと考えられる。従ってその場所での硫酸エアロゾル表面上でのR5による $\text{NO}_2$ の減少は少ないと考えられる。このため昭和基地において観測された $\text{NO}_2$ の減少は、中緯度においてピナツボ起源の硫酸エアロゾル表面上でのR5の反応により $\text{NO}_2$ が $\text{HNO}_3$ に変換された大気が南極に輸送された結果と考えられる。50hPaでの $\text{HNO}_3$ の光解離の時定数は約1カ月である。実際、図4bに見られるとおり、昭和基地上空には2-3週間前には南緯60度より低緯度にあった空気が輸送されてきている。さらに、極域でのR7-R9での反応もある程度きいていると考えられる(SOLOMON *et al.*, 1994)。



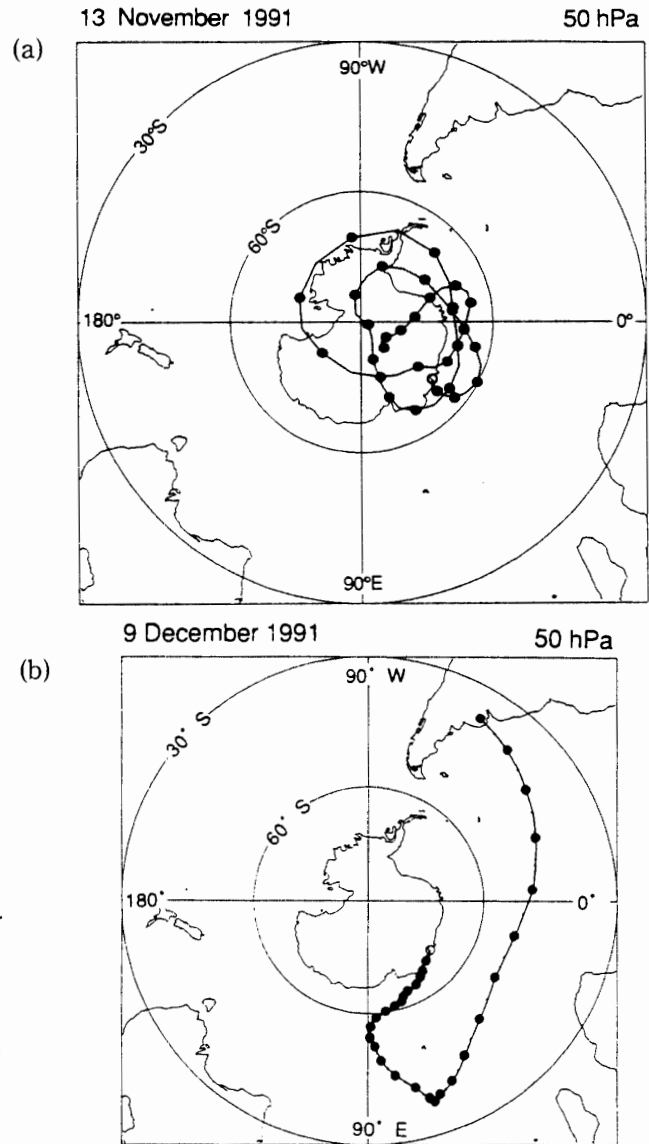
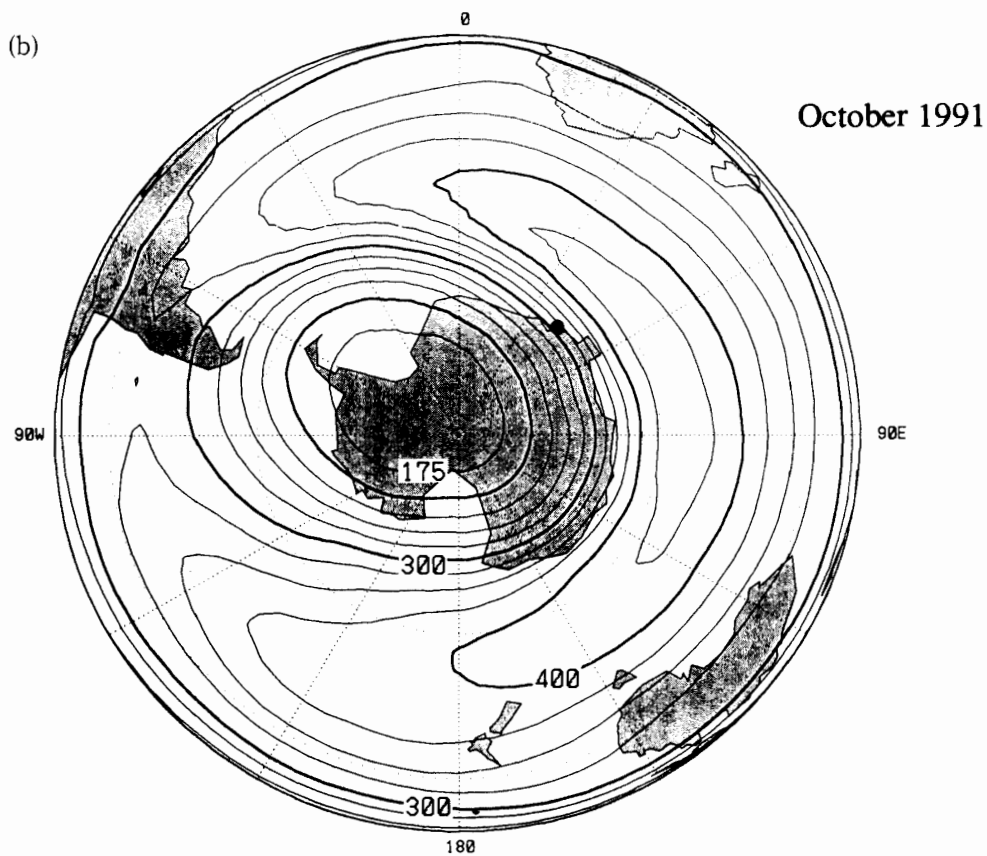
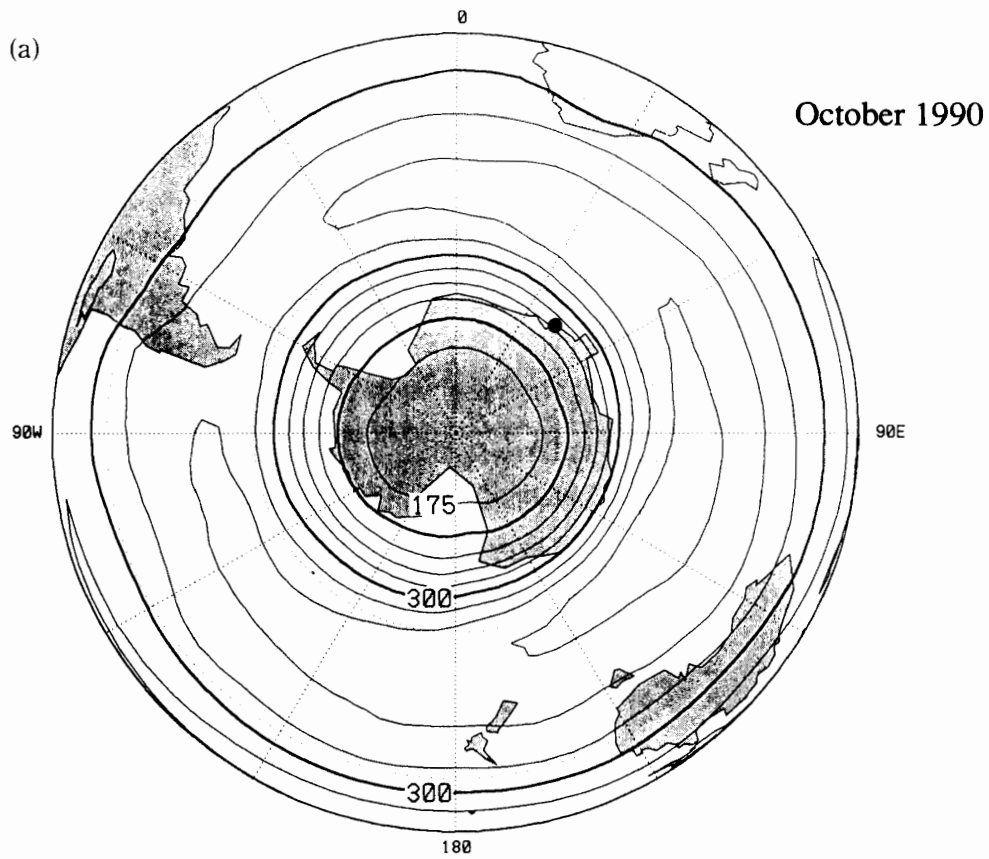


図 4a-b 昭和基地上空 50 hPa を起点とした空気塊の運動の軌跡。通年日 317 日 (11 月 13 日) と 343 (12 月 9 日) をおのおの起点としている。

Fig. 4. The 30-day isentropic back trajectory calculated for the air mass that reached 50 hPa over Syowa on (a) day 317 (November 13) and (b) day 343 (December 9) in 1992. The solid circles indicate the position of air mass every 24 hours. The open circle denotes the position of Syowa.

1992 年の秋から冬には極渦内に閉じこめられたピナツボ噴火エアロゾルと短い日照時間により増加した  $\text{N}_2\text{O}_5$  により、 $\text{NO}_2$  の減少が引き続き効果的に起こったと考えられる。この硫酸エアロゾル上での不均一反応 R5 の反応速度は気温に依存しないが、もう一つの硫酸エアロゾル上での反応 R2 の反応速度は気温に強く依存する (HANSON and RAVISHANKARA, 1991)。気温が低下してくるにつれて、硫酸エアロゾルがより多くの水を含む結果、その反応速度が早くなる。この結果、まだ PSCs の生成する以前の 1992 年の通年日 100 日以降、活性化された塩素酸化物の増加が南極マクマード基地の OCIO の観測で確認されている (SOLOMON *et al.*, 1994)。またこの時期下部成層圏でオゾンが減少したという報告もある (HOFFMAN and OLTMANS, 1993)。

冬の間にはピナツボ噴火エアロゾル層は、放射冷却により高度 20 km 以下にしずみ込む。この



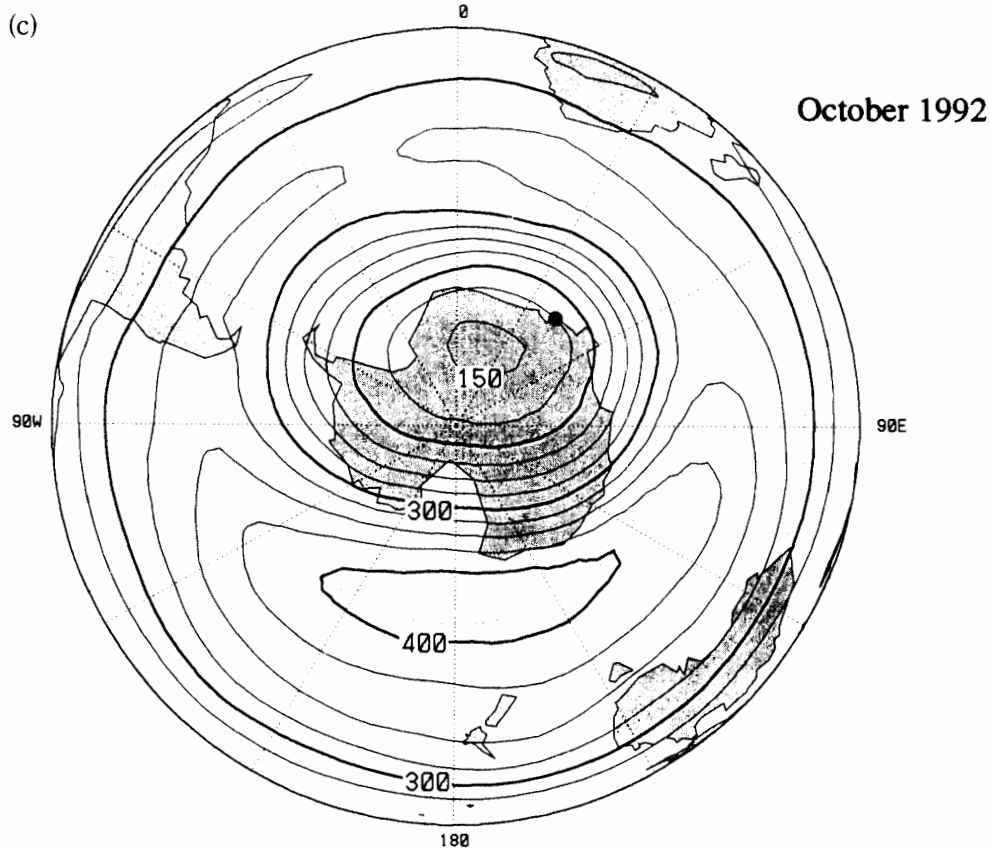


図 5a-c 人工衛星 TOMS によって得られた 1990-1992 年 10 月の月平均のオゾンの鉛直コラム量。黒丸は昭和基地の位置を示す。

Fig. 5. Maps of monthly mean total ozone amount observed by TOMS for October (a) 1990, (b) 1991, and (c) 1992. The numbers are in Dobson Units (DU). The closed circle denotes the position of Syowa.

高度は冬から春先においては、PSCs 上での不均一反応が卓越するため、ピナツボ噴火エロゾルの効果は小さいと考えられる。

図 3a と 3b に見られるとおり、1992 年の通年日 270 日-300 日における  $\text{NO}_2$  の値は、1990 年と 1991 年に比べて低い。図 1c よりオゾン量もこの期間ほぼ一定で他の年のような増加は見られない。しかしこの昭和基地での結果は、ピナツボ火山の影響ではなく大気の力学的な影響と考えられる。図 5a-5c には TOMS によって得られた各年の 10 月のオゾン全量である。この図から明らかなように、1992 年の 10 月には昭和基地は他の年に比べてより極渦の中心近くに位置していたことが分かる。極渦の中ではオゾンの減少が大きいと共に強く脱窒が生じていたと考えられる。1992 年に強い脱窒が生じていたことは、人工衛星 UARS (Upper Atmosphere Research Satellite) の CLAES (Cryogenic Array Etalon Spectrometer) の  $\text{HNO}_3$  観測においても見られている (ROCHE *et al.*, 1993, 1994)。この結果 1992 年の 10 月には、昭和基地の観測で低い  $\text{NO}_2$  が観測されたと考えられる。

#### 4. モデルとの比較

図 3a-3b には数値計算モデルの結果を、NO<sub>2</sub> の観測値と比較した。このモデルは、SOLOMON and KEYS (1992), とほぼ同じボックス・モデルで、昭和基地の緯度でのオゾンと気温とを使って、気相反応のみをいれた場合 (Gas Phase), 硫酸エアロゾル上での不均一反応をいれた場合 (Bkg Aer), そしてさらに PSCs 上での不均一反応を取り入れた場合 (Bkg+PSC) の場合の 3 つのケースについて計算を行っている。秋においては 1990 年と 1991 年の観測値は気相反応のみをいれた結果とむしろ良くあっているが、1992 年のピナツボ噴火エアロゾルによる大きな NO<sub>2</sub> の減少から、硫酸エアロゾル上での不均一反応は少なからぬ影響を与えていると考えられる。

春の通年日 210 日-275 日では、NO<sub>2</sub> の観測値は PSCs 上での不均一反応を取り入れた結果と良く一致している。このモデルにおいては、下部成層圏の NO<sub>2</sub> は完全に HNO<sub>3</sub> に変換されており、この時期のゆっくりとした NO<sub>2</sub> の増加は、PSCs が生成せずその上での不均一反応が起こらなかった高度 28 km 以上の高高度での N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> の光解離によるものである。

#### 文 献

- ANDERSON, J.G., BRUNE, W.H. and PROFFITT, M.H. (1989): Ozone destruction by chlorine radicals within Antarctic vortex: The spatial and temporal evolution of ClO-O<sub>3</sub> anticorrelation based on *in situ* ER-2 data. *J. Geophys. Res.*, **94**, 11465-11479.
- FAHEY, D.W., MURPHY, D.M., KELLY, K.K., KO, M.K.W., PROFFITT, M.H., EUBANK, C.S., FERRY, G.V., LOEWENSTEIN, M. and CHAN, K.R. (1989): Measurements of nitric oxide and total reactive nitrogen in the Antarctic stratosphere: Observations and chemical implications. *J. Geophys. Res.*, **94**, 16665-16681.
- FAHEY, D.W., KELLY, K.K., KAWA, S.R., TUCK, A.F., KOEWENSTEIN, M., CHAN, K.R. and HEIDT, L.E. (1990): Observations of denitrification and dehydration in the winter polar stratosphere. *Nature*, **344**, 321-324.
- FARMAN, J.C., GARDINER, B.G. and SHANKLIN, J.D. (1985): Large losses of total ozone in Antarctica reveal seasonal ClO<sub>x</sub>/NO<sub>x</sub> interaction. *Nature*, **315**, 207-210.
- HANSON, D. and MAUERSBERGER, K. (1988): Laboratory studies of the nitric acid trihydrate: Implications for the south polar stratosphere. *Geophys. Res. Lett.*, **15**, 855-858.
- HANSON, D.R. and RAVISHANKARA, A.R. (1991): The reaction probabilities of ClONO<sub>2</sub> and N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> on 40 to 75% sulfuric acid solution. *J. Geophys. Res.*, **96**, 17307-17314.
- HANSON, D.R. and RAVISHANKARA, A.R. (1993): Reaction of ClONO<sub>2</sub> with HCl on NAT, NAD, and frozen sulfuric acid and hydrolysis of N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and ClONO<sub>2</sub> on frozen sulfuric acid. *J. Geophys. Res.*, **98**, 22931-22936.
- HOFMANN, D.J. and OLTMANS, S.J. (1993): Anomalous Antarctic ozone during 1992: Evidence for Pinatubo volcanic aerosol effects. *J. Geophys. Res.*, **98**, 18555-18561.
- JOHNSTON, P.V., MCKENZIE, R.L., KEYS, J.G. and MATTHEWS, W.A. (1992): Observations of depleted stratospheric NO<sub>2</sub> following the Pinatubo volcanic eruption. *Geophys. Res. Lett.*, **19**, 211-213.
- KOIKE, M., KONDO, Y., MATTHEWS, W.A., JOHNSTON, P.V. and YAMAZAKI, K. (1993): Decrease of stratospheric NO<sub>2</sub> at 44N caused by Pinatubo volcanic aerosols. *Geophys. Res. Lett.*, **18**, 1975-1978.
- KONDO, Y., MATTHEWS, W.A., SOLOMON, S., KOIKE, M., HAYASHI, M., YAMAZAKI, K., NAKAJIMA, H. and

- TSUKUI, K. (1994): Ground-based measurements of column amounts of  $\text{NO}_2$  over Syowa Station, Antarctica. *J. Geophys. Res.*, **99**, 14535-14548.
- MC ELROY, M.B., SALAWITCH, R.J., WOF SY, S.C. and LOGAN, J.A. (1986): Reductions of Antarctic ozone due to synergistic interactions of chlorine and bromine. *Nature*, **321**, 759-762.
- MILLS, M.J., LANGFORD, A.O., O'LEARY, T.J., ARPAG, K., MILLER, H.L., PROFFITT, M.H., SANDERS, R.W. and SOLOMON, S. (1993): On the relationship between stratospheric aerosols and nitrogen dioxide. *Geophys. Res. Lett.*, **20**, 1187-1190.
- ROCHE, A.E., KUMEW, J.B. and MERGENTHALER, J.L. (1993): CLAES observations of  $\text{ClONO}_2$  and  $\text{HNO}_3$  in the Antarctic stratosphere between June 15 and September 17, 1992. *Geophys. Res. Lett.*, **20**, 1223-1226.
- ROCHE, A.E., KUMEW, J.B., MERGENTHALER, J.L., NIGHTINGALE, R.W., UPLINGER, W.G., ELY, G.A. and POTTER, J.F. (1994): Observation of lower-stratospheric  $\text{ClONO}_2$ ,  $\text{HNO}_3$ , and aerosol by the UARS CLAES experiments between January 1992 and April 1993. *J. Atmos. Sci.*, **51**, 2877-2902.
- SOLOMON, S. and KEYS, J.G. (1992): Seasonal variations in Antarctic  $\text{NO}_x$  chemistry. *J. Geophys. Res.*, **97**, 7971-7978.
- SOLOMON, S., GARCIA, R.R., ROWLAND, F.S. and WUEBBLES, D.J. (1986) On the depletion of Antarctic ozone. *Nature*, **321**, 755-758.
- SOLOMON, S., SANDERS, R.W., JAKOUBEK, R.O., ARPAG, K.H., STEPHENS, S.L., KEYS, J.G. and GARCIA, R.R. (1994): Visible and near-ultraviolet spectroscopy at McMurdo station, Antarctica: 10. Reductions of stratospheric  $\text{NO}_2$  due to Pinatubo aerosols. *J. Geophys. Res.*, **99**, 3509-3516.
- TOLBERT, M.A. (1994): Sulfate aerosols and polar stratospheric cloud formation. *Science*, **264**, 527-528.
- TOUMI, R., JONES, R.L. and PYLE, J.A. (1993) Stratospheric ozone depletion by  $\text{ClONO}_2$  photolysis. *Nature*, **365**, 37-39.
- WATERS, J.W., FROIDEVAUX, L., MANNEY, G.L., READ, W.G. and ELSON, L.S. (1993): MLS observations of lower stratospheric  $\text{ClO}$  and  $\text{O}_3$  in the 1992 southern hemisphere winter. *Geophys. Res. Lett.*, **20**, 1219-1222.
- WMO (1994): WMO Scientific Assessment of Ozone Depletion. World Meteorological Organization, Geneva (Global Ozone Research and Monitoring Project Report No. 37).

(1996年6月1日受付; 1996年11月27日改訂稿受理)