

## A-1 オゾン層破壊の長期変動要因の解析と将来予測に関する研究

## (2) 成層圏水蒸気量の変動の把握とオゾン分解反応への影響評価に関する研究

独立行政法人国立環境研究所

大気圏環境研究領域	今村隆史
北海道大学大学院地球環境科学研究科	長谷部文雄・藤原正智
名古屋大学太陽地球環境研究所	松見 豊
京都大学生存圏研究所	塩谷雅人

<研究協力者>	独立行政法人国立環境研究所	猪俣 敏・秋吉英治
	北海道大学大学院	山崎孝治
	名古屋大学太陽地球環境研究所	高橋けんし

平成14～18年度合計予算額 1 3 2、5 5 2 千円  
 (うち、平成18年度予算額 2 6、2 4 8 千円)

[要旨] 成層圏における水蒸気量が少なくとも中緯度においては1980～2000年の期間で増加傾向(年約1%)にある事が報告されており、その増加原因は何らかの力学過程・輸送過程に有ると考えられている。対流圏から成層圏への水蒸気の流入量は熱帯上空の対流圏界面近傍の低温領域でのプロセスでコントロールされていると考えられている。そこで太平洋熱帯域の上部対流圏から下部成層圏における水蒸気観測を継続的に行った。その結果、熱帯域の下部成層圏では、1993年から2007年まで期間では、大きな不確実性を有するものの、増加傾向の存在の可能性を示唆する結果が得られた。一方、観測頻度が少ないものの、2002年から2003年頃にかけて水蒸気が少ない時期になっている可能性を示す結果も得られた。衛星からの水蒸気の観測によると2001年以降2003年まで期間、熱帯下部成層圏領域において、水蒸気が減少した可能性が指摘されており、本課題で実施した水蒸気ゾンデ観測の結果と対応している可能性がある。熱帯対流圏界面近傍での脱水過程として、観測データの解析ならびに大気大循環モデルを用いた数値実験から赤道ケルビン波の寄与を明らかにした。更に成層圏でのHO<sub>x</sub>オゾン分解サイクルに関連する反応として、オゾンの光分解で生成する電子励起酸素原子-O(<sup>1</sup>D)およびO(<sup>1</sup>S)-の生成収率ならびに水蒸気などとの反応速度の決定や短寿命臭素化合物の大気寿命決定を行った。

[キーワード] 水蒸気、熱帯対流圏界層(TTL)、脱水過程、オゾン、HO<sub>x</sub>サイクル

## 1. はじめに

成層圏における水蒸気は対流圏と比較すれば大変微量であるが、次の三つの重要な役割を果たしている。(i) HO<sub>x</sub>サイクルと呼ばれるオゾン分解を引き起こす触媒反応系において、その連鎖担体であるOH、HO<sub>2</sub>ラジカルの生成源となっている。(ii) 極域成層圏雲(PSCs)やエアロゾル生成をコントロールすることで、下部成層圏におけるオゾン層破壊に影響を及ぼしている。(iii) 主要な赤外活性気体のひとつとして宇宙空間への長波放射による冷却効果を有し、成層圏の放射収支

に影響を及ぼしている。これらの過程を通じて、水蒸気は成層圏のオゾン濃度ならびに気温場や循環場に重要な影響を与える。それ故、水蒸気の長期変動を理解する事はオゾン層の将来予測を行う上でも重要である。そのような成層圏における水蒸気量が少なくとも中緯度においては1980～2000年の期間で増加傾向（年約1%）にある事が報告されている。<sup>1)</sup>

成層圏における水蒸気のソースには二つある。一つは対流圏からの輸送であり、もう一つは成層圏内でのメタンの酸化反応に伴う化学的生成である。このうち、昨今のメタン増加の影響は成層圏での水蒸気増加の4分の1程度しか説明出来ない。それ故、力学過程・輸送過程における何らかの変化が成層圏の水蒸気増加に寄与していることが示唆される。

成層圏は対流圏と異なり極めて乾燥した状態にある。この成層圏の乾燥状態は、対流圏の大気が熱帯の対流圏界面を通過したのち成層圏全域へと広がっていく、という大気大循環を想定しなければ定量的に説明できない。何故なら、飽和水蒸気濃度は気温の関数であり、成層圏の低水蒸気濃度を得るためには湿潤な対流圏大気が世界で最も低温である熱帯の対流圏界面を通過することが必要となるからである。その際に、飽和水蒸気濃度を越える水蒸気を凝結・落下によって失う（“cold trap”と呼ばれる脱水過程）。水蒸気凝結をもたらす運動としてこれまでは対流圏界面まで直接到達するような背の高い積乱雲活動が主に考えられてきた。ところが、熱帯対流圏界面の気温は最近むしろ低温化傾向にあり、成層圏の水蒸気増加傾向とは正反対である事や直接対流圏界面に到達するような積乱雲は熱帯においてもほとんどない事などが最近の研究で明らかになってきた。

そのような流れの中で、最近、熱帯対流圏界“層”（Tropical Tropopause Layer; TTL）なる概念が導入されるに至った。TTLとは、対流圏と成層圏の間を面ではなく、ある厚みを持った層ととらえる新しいパラダイムである。具体的には、積乱雲活動が直接及ぶ高度である13～14kmから、従来の対流圏界面（例えば気温極小で定義される高度で16～17km程度）の間の領域を指す。対流圏下層の大気は、一旦TTLに入り、ここで時間をかけて水蒸気除去過程や他の化学的・微物理学的過程を経た後に、成層圏子午面循環に伴うゆっくりとした上昇流に乗って成層圏深くに入っていく、という考えである。TTLでは鉛直輸送よりも準水平輸送が卓越しているはずであり、乾燥大気形成にも本質的役割を果たしている可能性が高く、大気波動のような力学過程の役割が本質的である可能性もある。成層圏の水蒸気濃度が、単に対流圏界面の気温だけで決まっているわけではなく、TTL内の諸過程によって決まっている、ということがポイントである。

TTLの存在は成層圏への物質の流入口近傍での物質の滞留時間が従来考えられていたよりもずっと長い事になり、TTLが短寿命化学種を除去する“chemical trap”としての役割も果たしている事が示唆される。このことは、成層圏オゾンの長期変動見積もりに影響を及ぼす可能性がある。

また成層圏水蒸気量の増大はHO<sub>x</sub>オゾン分解サイクルを加速させうる。HO<sub>x</sub>サイクルはオゾンホール内など一部の領域を除けば、成層圏のほぼ全域で重要なオゾン分解サイクルである。よって、水蒸気の長期変動をもたらすHO<sub>x</sub>サイクルによるオゾン分解速度の変化は成層圏オゾンの長期変動を占う上で重要であり、その反応データの見直しと高精度化が不可欠である。

## 2. 研究目的

本サブテーマでは、成層圏水蒸気の変動・トレンドの理解を中心として以下の課題に取り組む事を目的とする。(i)熱帯域における水蒸気観測を通して、対流圏から成層圏への水蒸気の流入口

である熱帯下部成層圏においても中緯度と同様な水蒸気増加傾向があるかどうかを明らかにする、(ii)大気波動などの持つ水蒸気除去（脱水）メカニズムを観測的に明らかにする、(iii)成層圏におけるHOxオゾン分解サイクルに関連する反応データの見直しを行う、ならびに(iv)TTLのchemical trapとしての役割と関連して、短寿命のオゾン層破壊関連物質（新規のハロゲン化合物や成層圏エアロゾルのソース物質）の寿命を決定する。

### 3. 研究方法

#### (1) 太平洋熱帯域上空での水蒸気ならびにオゾン観測

熱帯下部成層圏における水蒸気の長期トレンドの有無や対流圏から成層圏への物質輸送メカニズムを理解するためには、熱帯域上空において水蒸気や脱水過程と密接なかかわりのある巻雲の観測、ならびに物質輸送のトレーサーとして扱うことが出来るオゾンなどの高度分布およびそれらの高頻度かつ長期的な観測の実現が不可欠である。本研究では、熱帯地方での観測所や人材の確保など観測実施に必要な整備に加えて、熱帯上部対流圏から成層圏の高度領域の低濃度水蒸気を精度よく測定するセンサの開発・改良を行った。研究では、アメリカのグループの協力を得て、米国海洋大気庁（NOAA）が開発したゴム気球搭載型・鏡面冷却方式水蒸気計（NOAA FPH）（中緯度下部成層圏の水蒸気増加トレンドを明らかにしたセンサ）、NOAA/FPHの後継機となる新しい水蒸気計CU-CFHを用いて観測を行った。NOAA/FPHとCU-CFHとの間での系統的誤差が生じていないかについても確認した。さらに安価で操作の容易な商用の水蒸気センサ（商品名“Snow White”）の運用と改良も並行して行った。対流圏領域については既存の高層気象観測用ラジオゾンデ相対湿度計（バイサラ社製RS80、RS90）を用い、NOAA/FPHやSnow Whiteとの比較観測を行った。

#### (2) 衛星観測データや数値モデルの活用

太平洋熱帯域上空での脱水機構の調べるため、衛星観測データの解析や数値モデルを活用した。衛星データとしては主にUARS (Upper Atmospheric Research Satellite)/ MLS (Microwave Limb Sounder)によって取得された上部対流圏の水蒸気データを用いた。鉛直分解能は約3 kmで、解析高度は主として215、146、100 hPaのUARS指定気圧面を用いた。解析に用いたのは1991年9月11日から1993年4月30日までの期間である。また、version 9 の CLAES エアロゾルデータを用いて絹雲の出現頻度を見積もった。さらに、気温、東西風、南北風、鉛直風の物理量についてはECMWF客観解析データを用いた。また熱帯域での積雲活動の指標によく用いられる OLR データを用いた。

MLSの日々のデータの経度分解能が最大約25度と粗いので、その短所を補うために本研究ではコンポジット解析を行った。対流の指標であるOLRのデータに20～80日のバンドパスフィルターをかけ、北半球冬季(10月～3月)の期間に標準偏差値(変動度)が高い地点(165E、10S)を基準点として選んだ。この基準点でのOLR データの時系列から5つのイベントを選び、Day 0 を中心として重ね合わせた。

数値モデルの活用では、東京大学気候システム研究センターおよび国立環境研究所で開発された大気大循環モデルCCSR/NIES AGCM<sup>2)</sup>を用いた。数値実験では水平分解能をT42(およそ2.8°×2.8°)とし、鉛直には60層をとりモデルの上端を高度およそ50 kmとした。上部対流圏から下部成層圏にかけての層の厚さは550 m程度である。更にサブテーマ(1)で開発した化学気候モデルと同じ成層圏オゾンに関する修正チャップマン光化学過程<sup>3)</sup>も導入し、比較的現実的な成層圏オゾン分

布を再現した。このオゾン光化学過程は力学過程、放射過程と結合させてある。下端の境界条件としては、現実的な地形、および海表温のひと月ごとの気候値を境界条件として与えた。初期値は化学気候モデルにおける積分<sup>3)</sup>の最終値を利用し、なじませるために4ヶ月間の積分をしたのち、4年間積分した。この間、主要な変数の日平均値を毎日出力した。なお、各月を一律30日とし、1年を360日とした。

### (3) レーザー光分解実験

成層圏での水蒸気や有機ハロゲン化合物の光化学プロセスなど、オゾン分解反応に関する研究は、主としてレーザー光分解-レーザー誘起蛍光法を用いた。例として図1に後で述べる大気の窓領域でのオゾンの光分解で生成するO(<sup>1</sup>S)原子生成とその反応を調べる際に用いた実験装置の概略を示す。ここでは、オゾンの光分解にはYAGレーザー励起OPOレーザーの第二高調波を用いた。O(<sup>1</sup>S)原子は121.76nm付近の真空紫外レーザー光を用いたレーザー誘起蛍光法で検出した。なお検出用の真空紫外レーザー光はKrを非線形媒体とした四光波混合法によって発生させた。

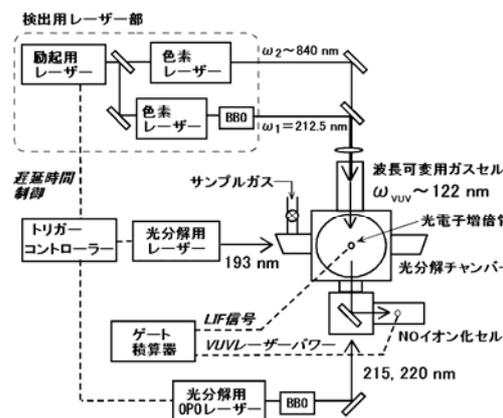


図1 レーザー光分解-真空紫外レーザー誘起蛍光装置の概略

## 4. 結果・考察

### (1) 水蒸気センサの改良とその性能試験

本研究では、Snow Whiteはスイスのメテオラボ社のゴム気球搭載・鏡面冷却型水蒸気センサであり、測定原理としてはNOAA FPHと同じ鏡面冷却方式を採用している。鏡面冷却方式とは、大気中に曝露した小さな鏡をなんらかの方法で冷却・加熱し、鏡の温度が大気露点あるいは霜点に維持されるよう、冷却・加熱を自動コントロールするものである。鏡を使用するのは、露・霜の量をモニターするのに、鏡に人工光を当ててその反射光あるいは散乱光の強度を用いるからである。直接の出力データは鏡の露点・霜点温度であり、熱力学の関係式（Clausius-Clapeyronの式）を用いて水蒸気分圧値に換算する。さらに同時に測定された気圧と気温の値を用いて、水蒸気混合比や相対湿度等の値に換算する。NOAA FPHでは鏡面の冷却に冷媒物質を用い、制御系も複雑なアナログ回路を使用しており、センサの調整が容易ではない。一方Snow Whiteでは、鏡面の冷却に電気冷却方式（ペルチエ素子）を用いており操作が手軽な点の特徴である。しかしながらSnow Whiteはペルチエ素子を用いているため、成層圏中層以高の極端に乾燥した領域で鏡を冷却する能力が必ずしも充分ではない。そこで冷却能力を改善するための改良として、ペルチエ素子自体を空冷する部品（ラジエーター）の大幅改良、およびコントローラー回路部への気温に応じたセンシビティ変化機構の付加、そして、より効率のいいペルチエ素子への代替を行った。

熱帯域でSnow Whiteを運用し、対流圏領域については既存の高層気象観測用ラジオゾンデ相対湿度計（バイサラ社製RS80）と、成層圏領域についてはNOAA FPHとの同時比較観測を実施した。その結果、熱帯の高度19km以上の極端に乾燥した成層圏においては未だ十分な精度が得られていないが、高度15km付近（TTL中部）までの測定については必要な精度が出ていることが確認され、操作性が容易で比較的安価な水蒸気センサとして高頻度の水蒸気観測への道を開いた。

更に世界で広く使われてきたバイセラ社のRS80およびRS90ラジオゾンデ搭載の相対湿度計との比較も行った。バイセラ社のラジオゾンデにはA-HumicapおよびH-Humicapの相対湿度センサが用いられている。Snow WhiteならびにNOAA FPHとの比較観測から、A-Humicapセンサに関しては、対流圏下層においてその指示値が系統的に低い事や対流圏上層では気温値に依存したdry bias（相対湿度算出アルゴリズムの問題）が存在することを見出した。

## (2) 太平洋熱帯域の水蒸気の多地点観測

脱水の現場を押さえ水平移流に伴う脱水の有効性やその効率の定量化を目指して、2003年12月のBandungとTarawa、2004年12月-2005年1月のTarawa、「みらい」(Parau近海)、Biak、Bandung、Ha Noi、2005年12月-2006年1月と2007年1月におけるTarawa、Biak、Kototabang、Ha NoiにおいてSnow WhiteとCU-CFH型水蒸気ゾンデ観測を継続的に実施した。

2003年12月の観測値の解析から、熱帯対流圏界層（TTL）内を移流してきた大気塊は、客観解析場で解像できる程度の分解能で経験した温度で決まる最低水蒸気混合比の約2倍程度の水蒸気を保持していることが分かった。以下ではSnow Whiteゾンデの精度の観点から議論が可能で、地点間の相異が顕著で比較的データの多いTTL下層領域に注目した解析結果を示す。

集中観測期間中に得られた水蒸気鉛直分布を、縦軸に温位、横軸に水蒸気の混合比をとって描いたものを図2に示す。観測には主としてSnow White（青線）を用いたが、Bandungでの観測ではCU-CFH（緑線）を用いた。図の上段が2003年12月のTarawaとBandungにおける観測、下段が2004年12月におけるTarawa、Biak、Bandungと2004年12月から2005年1月における「みらい」とHanoiにおける観測結果である。平滑化しただけの生データで、解析を進めるには各観測の妥当性の検討

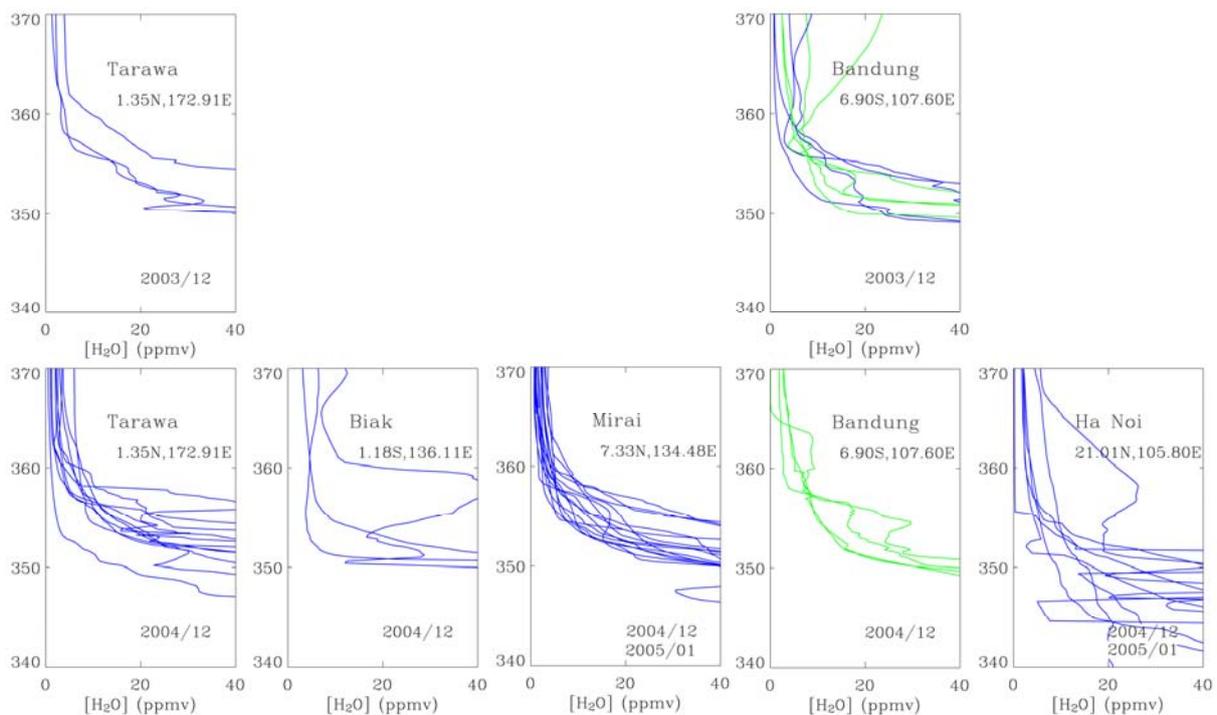


図2 上段: 2003年12月、下段: 2004年12月から2005年1月の集中観測で得られた水蒸気鉛直分布の例。鉛直座標として温位(K)を利用。Bandung以外での水蒸気観測はSnow White（青線）による。Bandungの2004年の観測ならびに2003年の観測の一部はCU-CFH水蒸気計による観測値（緑線）。

や異常値除去が必要になるが、これらからでも水蒸気分布に見られる観測点毎の特徴は見て取る事ができる。

350 Kから360 Kの高度領域においては、各観測点とも日々の変動が大きいことが分かる。この高度領域で同じ大気塊を複数個所で捕らえる（Match対を見つれる）ことが出来れば、脱水の現場での現象の理解につながる。2003年12月のTarawaとBandungにおける観測結果の比較(上段)によると、TTL領域の水平移流に関して上流側に位置するTarawaの方が水蒸気混合比は高く、下流側のBandungの方が低い傾向にある。さらに、Bandungではこの高度域における水蒸気混合比が概ね2グループに分けられ、グループ間の相異が大気塊の温度履歴と概ね対応することが見出された。2004年12月/2005年1月の観測においても、Tarawaと「みらい」・Bandungとの相異は前年度のTarawaとBandungとの相異と同様な関係がある事が見出された。また、わずか2例に過ぎないがBiakにおいて水蒸気混合比が高度と共に急激に減少し、353K付近より上で極めて低い混合比が観測されている。一方、Ha Noiにおける観測値は特にデータのスクリーニングが必要であるが、それらを考慮に入れても、350K温位面より下で赤道上に位置する観測点よりもむしろ低い値が多く観測されている。これは、Ha Noiにおけるこの高度の大気塊が他の観測点とは起源を異にすることを示唆

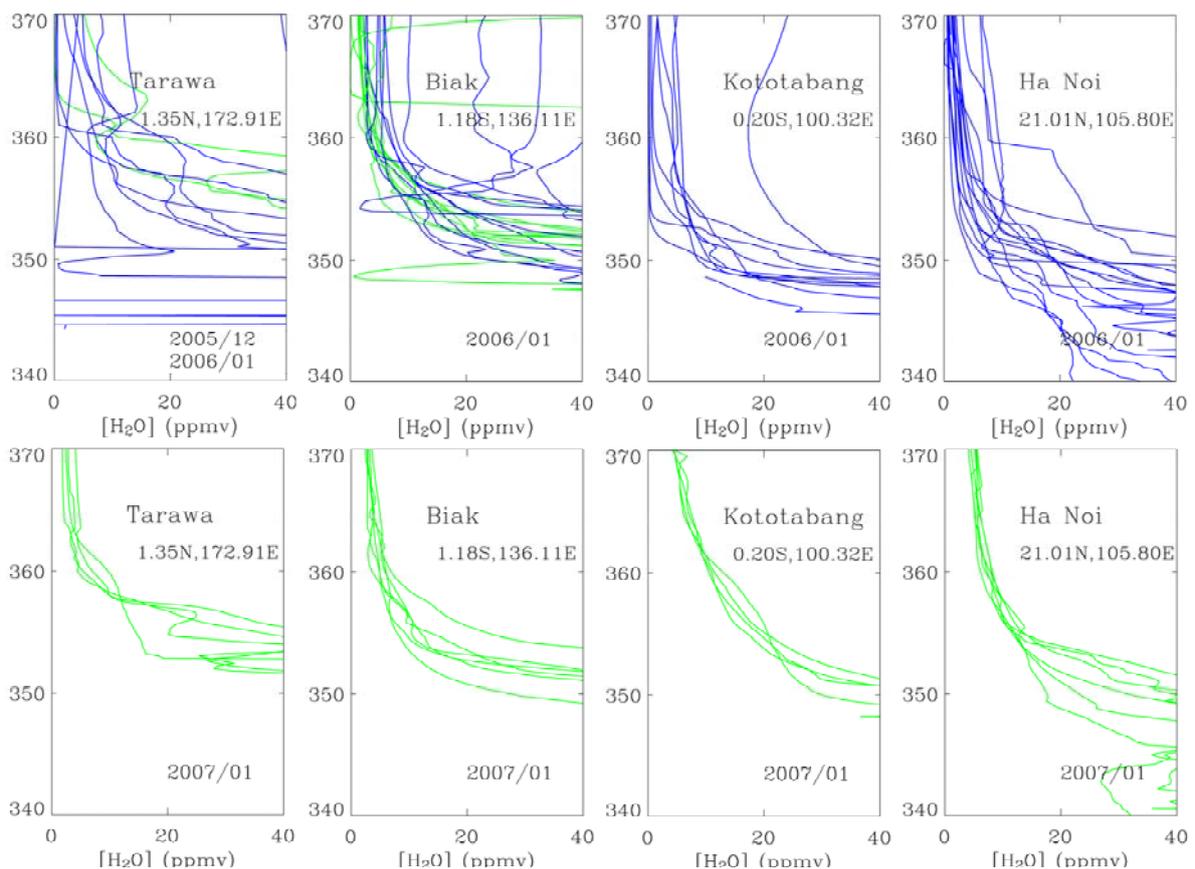


図3 図2と同様の結果を2005年12月から2006年1月(上段)と 2007年1月(下段)の集中観測について示したものを。上段の2005年12月から2006年1月の観測値にはTarawaおよびBiakで一部CU-CFHによる観測（緑線）が含まれるが、主としてSnow Whiteによる観測（青線）によるもの。一方、2007年の結果はすべてCU-CFHによる観測結果。

している。

図3は図2と同様の水蒸気混合比鉛直分布を2005年12月から2006年1月の観測と2007年1月の観測について示したものである。図2で認められた特徴はBiakにおける355K温位面より下の極端な乾燥状態を除いて、概ね確認できる。ただし、図3に示された2つの年の間で観測年による相異が比較的顕著であるのは興味深い。すなわち、BiakとKototabangとにおいて350Kから355K領域の水蒸気混合比を比較すると、2006年1月の観測においてはKototabangの方がBiakより水蒸気混合比が概して低いのに対し、2007年1月ではKototabangにおいて比較的高い水蒸気混合比が観測され、2地点間における大小関係が逆になっている。この結果は、2006年1月においてはTTL領域は東風で、KototabangがBiakの下流にあったのに対し、2007年1月はエルニーニョの影響でこのような風系は明瞭でなかったことと関係していると考えられる。

図4は、図2と3で解析に用いられた2003年12月から2007年1月までの水蒸気ゾンデ観測データから340、345、350、353、355、360 K温位面上の値を抽出し、横軸に温度、縦軸に水蒸気混合比をとって、各温位面上で散布図を描いたものである。345-350 Kにおいては、温度と水蒸気混合比には正の相関が認められる。これは、これらの温位面においては水平移流に伴う脱水が進行中であり、その場における温度に対応して水蒸気混合比が概ね定まっていることを示している。水平移流している大気塊の水蒸気混合比は、その場ではなく、その上流側における温度に対応すべ

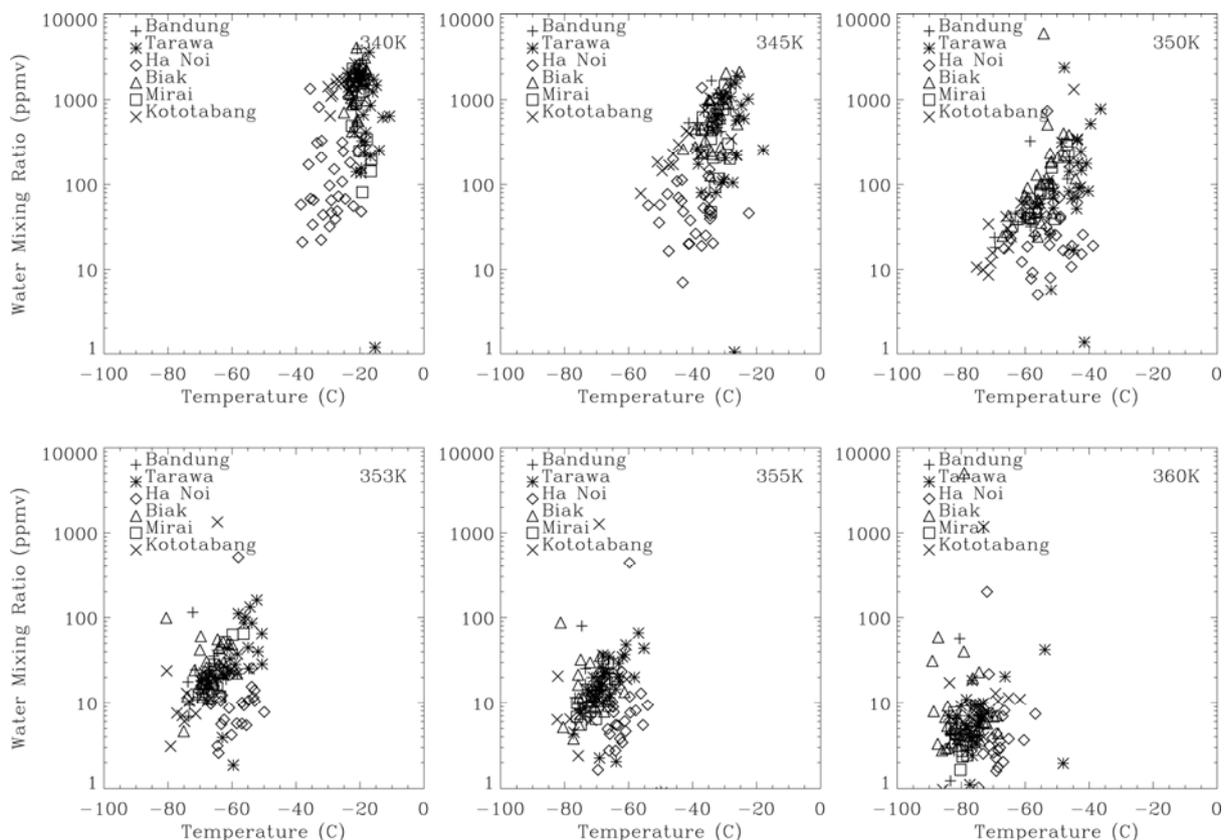


図4 2003年12月から2007年1月までのSOWER集中観測期間中に観測された水蒸気分布を元にした温度と水蒸気混合比との散布図。左上から右下に向かって、340, 345, 350, 353, 355, 360 K温位面上の値。

きであると考えられるが、脱水量を決める温度場の空間スケールが十分大きいために、上流側の温度とその場の温度とが高い相関を持っている結果、このような特徴が認められるのであろう。345-350Kのような正の相関は355 K、360 Kの温位面では次第に明瞭でなくなり、観測値は垂直方向にばらついて分布している。これは、その場における温度の変動が大きくないにもかかわらず水蒸気混合比が大きく変動していることを意味する。水蒸気ゾンデの精度に対する吟味は必要であるが、水平移流説に立ってこの特徴を解釈するならば、この高度域において水蒸気混合比を決定するのは温度場の水平スケールよりも遠方に位置する上流の温度場であるために、水蒸気混合比はその場の温度と直接対応しない可能性がある。

### (3) 熱帯対流圏界面層 (TTL) における水蒸気除去過程

熱帯対流圏界面領域は対流圏に起源をもつ大気微量成分が成層圏へ流入する主たる経路にあたっている。成層圏の水蒸気濃度は、極低温となっている熱帯対流圏界面領域におけるなんらかの水蒸気除去過程によって大きく規定されているはずであるが、その機構はまだ分かっていない。そこで大気大循環モデルを用いた数値実験を行い、惑星規模大気擾乱（ケルビン波）による水蒸気除去メカニズムについて考察した。

赤道ケルビン波とは、理論的には赤道領域に捕捉された惑星規模の大気重力波であり、東方に伝播し、南北風成分が存在しないなどの特徴を持っている。対流圏界面における赤道ケルビン波の鉛直波長は4~5kmにおよび、ひとつの波束がTTL全層に渡る事から、対流圏-成層圏間の大気の輸送に影響を及ぼす可能性がある。

本研究では、東京大学と国立環境研究所で共同開発された大気大循環モデル(CCSR/NIES AGCM、水平分解能T42、鉛直60層)を用いて数値実験を行った。その詳細は3(2)で既に述べた。用いたモデルによる成層圏オゾン層の再現性については、東西平均かつ月平均の気温・東西風・オゾンの緯度高度断面図は、定性的に現実をよく再現した。ただし、熱帯対流圏界面の気温が現実より10 Kほど低く、冬の極域の下部成層圏の気温が現実より10~15 Kほど低い。後者に対応して極夜ジェットが現実より強い。また、高度30 km付近のオゾン混合比最大領域の混合比値が現実より30~40%ほど低い、などの特徴があった。

赤道対流圏界面の気温の経度時間断面図からは、5~10月極大、12~2月極小という気温の季節変動の特徴、および、年を通じて南米~大西洋~アフリカ~インド洋で極大、西太平洋で極小という経度分布の特徴が、AGCMでよく再現された。さらに、全般に東進する擾乱が卓越しており、特に北半球夏季のインド洋で振幅が極めて大きくなっており、東進大規模擾乱の多くが赤道ケルビン波で説明できる。一方赤道対流圏界面のオゾン混合比の経度時間断面図についても、気温擾乱に伴い高濃度オゾンシグナルが東進していることが示された。数値モデル実験結果の東西・南北構造を詳しく調べた結果、インド洋上のTTL近傍に、水平スケール約6000km、鉛直スケール約5kmで東方やや下方に東風、西方やや上方に西風のペアーが位相速度15km/s程度で東進する擾乱が卓越している事が分かった。

更にオゾン混合比、雲水量、東西風・鉛直風ベクトルの赤道上の経度高度断面図、および地表における降水量の赤道上の経度分布図、鉛直拡散係数の経度高度断面図、オゾン混合比の緯度高度断面図などを詳しく調べた結果、赤道ケルビン波による下部成層圏から上部対流圏へのオゾン高濃度空気の不可逆輸送、および、寒位相部での水蒸気除去、暖位相部での乾燥空気移流という“水蒸気除去ポンプ”としての役割が確認された。更に数値実験結果は、TTLにおける水蒸気除去

過程と熱帯の組織化した積雲群ならびにそれにより励起される大規模・小規模波動との間に関連性がある事が示唆された。

#### (4) 上部対流圏水蒸気の季節内変動の解析

はじめにも述べた通り、近年成層圏の水蒸気量が増加傾向にあるという観測事実があり<sup>1)</sup>、どのようなメカニズムで成層圏へ水蒸気量が流入しているのか、さらにそれがなぜ増加しているのが問題になっている。特に熱帯域においては、Madden-Julian Oscillation (MJO)<sup>4)</sup>で代表される大規模な積雲対流活動にともなう季節内変動が顕著に見られ、最近ではオゾンゾンデ観測から、このMJOが対流圏界面付近での赤道ケルビン波と相互に関連しながら、成層圏-対流圏混合を起こしていることが明らかになっている。<sup>5)</sup>そこで衛星から観測される水蒸気データを用い、上部対流圏から下部成層圏領域の水蒸気の分布とその季節内変動について調べた。

本研究では主にUARS (Upper Atmospheric Research Satellite)/ MLS (Microwave Limb Sounder)によって取得された上部対流圏の水蒸気データを用いた。鉛直分解能は約3 kmで、解析高度は主として215、146、100 hPaのUARS指定気圧面を用いた。解析に用いたのは1991年9月11日から1993年4月30日までの期間である。また、version 9 の CLAES エアロゾルデータを用いて絹雲の出現頻度を見積もった。さらに、気温、東西風、南北風、鉛直風の物理量についてはECMWF客観解析データを用いた。また熱帯域での積雲活動の指標によく用いられる OLR データを用いた。

MLSの日々のデータの経度分解能は最大約25度と粗いので、その短所を補うために本研究ではコンポジット解析を行った。対流の指標であるOLRのデータに20~80日のバンドパスフィルターをかけ、北半球冬季(10月~3月)の期間に標準偏差値(変動度)が高い地点(165E、10S)を基準点として選んだ。この基準点でのOLR データの時系列から5つのイベントを選び、Day 0 を中心として重ね合わせた。

図5は146 hPaでの合成した水蒸気の経度・時間断面図である。Day -10 から +10 の期間、対流中心の上からやや西側で水蒸気量の多い領域が存在する。また、水蒸気量の極大値を示す日が対流の活動が最大となった日の数日後(Day +2 から +10 の期間)に見られる。次に、水蒸気は気温の影響を大きく受けるので、気温の変動について見てみる。図6は図5と同様に146hPa における気温の経度・時間断面図である。経度方向に帯状波数が2から3的な構造であること、気温の偏差は 1 K 以内の変動であることがわかる。146 hPaでは積雲対流領域の上空、もしくは西側に気温の負の偏差領域があり、それが対流とともに東進している様子が見られる。Day 0 付近で気温の負偏差が最低となっていた。

気温の鉛直構造(図は省略)についてみると、積雲対流が活発な領域の約10度前方(東)の中上部対流圏に暖かい領域がある。一方後方の対流圏全層は冷たい領域となっている。積雲対流領域上空の上部対流圏から下部成層圏においては、高さとともに冷たい領域が東に傾き、その西側上方には暖かい領域が同じく東に傾いている。水蒸気偏差の分布をみると、積雲対流領域の上空100h Paまでと西側(後方)に湿潤領域が広がっており、下層に比べ上層が特に西側に広がっている。このとき風の場合は積雲対流領域の西側の上層で東風が(特に 150 hPaで)強い。

最後に季節内変動にともなう絹雲頻度分布について論じる(図は省略)。146 hPaでは、絹雲頻度の高い領域は積雲対流域に沿って東進している様子がみられる。特に頻度の高い領域はアフリカ上空から東太平洋上まで広がっている。いっぽう100hPaでは、対流中心よりもやや東側の温度偏差が低くなっている領域で絹雲頻度が高くなっている。

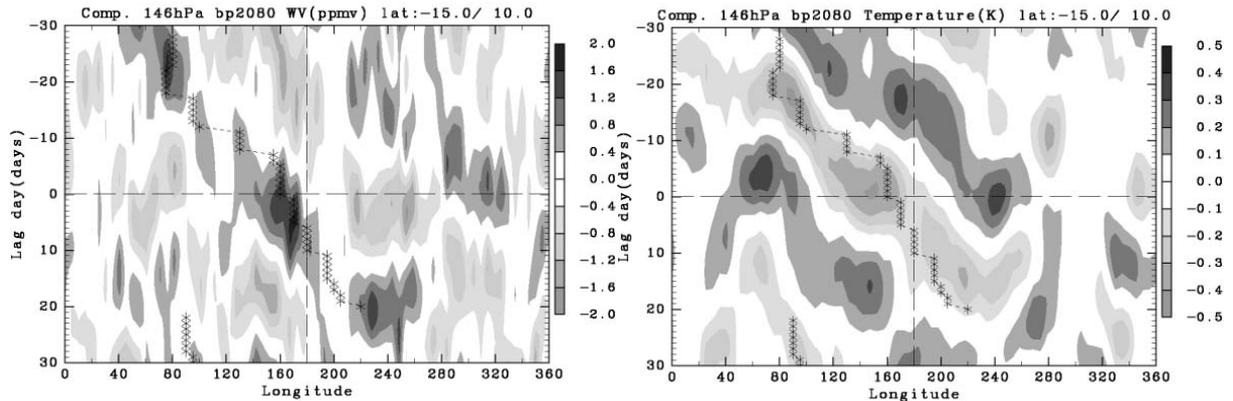


図5 (左図) 146 hPa における水蒸気偏差の経度・時間断面図。

図6 (右図) 146 hPa における気温偏差の経度・時間断面図。

UARS MLSによって得られた上部対流圏、下部成層圏における水蒸気データと雲データを用いて、1991年9月から1993年4月までに見られた5つのMJOイベントをコンポジット(合成)することで、季節内変動にともなう水蒸気と絹雲頻度の分布とその変動の理解を試みた。215 hPaと146 hPaでは積雲対流活動の影響がこの高さまで直接的に及んでいることが、いっぽう100 hPaでは、対流加熱にともなう力学的な応答を通して、積雲活動の影響が間接的に及んでいることがわかった。脱水過程を考える上で重要な対流圏界面付近には対流加熱に対するケルビン波-ロスビー波応答と密接に結びついた構造が見られ、ケルビン波とロスビー波の結合した構造にともなう温度場と流れの場の変動は、熱帯さらには亜熱帯領域の空気を乾燥化させる重要な働きを持っていることが示唆される。

#### (5) 熱帯下部成層圏における水蒸気の長期変化傾向について

水蒸気はその相(気相・液相・固相)を変えながら、地球大気システムの熱エネルギーバランスさらには化学過程にさまざまな影響を及ぼしている。特に、成層圏においてその混合比は地表付近の1万分の1程度の低濃度となるが、そこでの放射収支あるいはオゾン破壊化学サイクルに重要な効果を持っているばかりか、冬季極域下部成層圏における極低温の条件下で極成層圏雲を生成し、オゾン層破壊サイクルの鍵となる役割を果たす。

近年、成層圏における水蒸気量が増加しているという報告<sup>1)</sup>がなされ、そこでの水蒸気収支に関して研究者の興味が集まっている。その増加傾向はおよそ1%/yearほどであると見積もられ<sup>6)</sup>おり、それが成層圏における大気質変動に与える影響について研究がおこなわれている。たとえばDvortsov and Solomonによれば、水蒸気増加トレンドは下部成層圏における寒冷化、オゾンの減少をもたらす<sup>7)</sup>という。また、最近のIPCCレポート<sup>8)</sup>でも、成層圏における水蒸気増加の放射影響に関し、二酸化炭素などと比べると定量的には小さいものの、考慮すべき重要な一つの要素として取り上げられている。

成層圏における水蒸気量は、対流圏から成層圏に流入する空気塊が極低温である熱帯対流圏界面付近を通過する際に脱水され非常に低濃度となって成層圏に入っていくことと、上部成層圏におけるメタンの酸化によって水蒸気が生成されることとのバランスで決まっていると考えられている。成層圏で観測される水蒸気増加傾向は、成層圏における水蒸気ソースであるメタンの増加によって引き起こされているとも考えられるが、メタンの増加は現実に観測される水蒸気

増加トレンドを説明するには足りないことがわかっている。あるいは、対流圏界面付近の温度が上昇しており、絞り取られる水蒸気量が減ったのではないかという考え方もあるが、実際の観測ではその逆の傾向が示されている<sup>9)</sup>。特にこの後者の考えとも関連して、対流圏界面付近の脱水過程については、最近、観測・理論・モデルさまざまな観点から活発に研究が進められているが、いまだに決定的なアイデアは提示されていない。一方、2000年代に入ってから衛星観測データで見られる下部成層圏領域における水蒸気の減少傾向、さらには衛星観測データとゾンデデータとの不一致<sup>10)</sup>等、定量的な論議をおこなうための材料がいまだに欠乏している。

そもそも、成層圏領域における水蒸気のトレンドに関する報告<sup>1)</sup>は、中緯度域の1点（米国コロラド州ボールダ）における水蒸気ゾンデ観測にもとづくもので、対流圏から成層圏への空気塊の入り口である熱帯対流圏界面領域から下部成層圏領域において、どのような水蒸気量の長期変化傾向が見られるのかについてはまだ明快な観測事実が示されていない。そこでわれわれは、過去10年近くにわたり米国NOAAの研究者と協力して熱帯域における水蒸気ゾンデ観測をおこなってきた。水蒸気ゾンデとしては、商用の鏡面冷却型水蒸気センサSnowWhiteとNOAAのグループが製作している同じく鏡面冷却型の水蒸気センサを用いてきたが、SnowWhiteの現状のモデルでは成層圏領域の観測が困難であることが分かったため、以下ではNOAAの水蒸気センサにもとづく観測結果を示す。

図7には、これまでに熱帯域でおこなわれたNOAA水蒸気ゾンデ観測にもとづく、下部成層圏(19-21km)領域における水蒸気混合比の過去約15年分の記録を示す。本研究計画以前(2002年以前)については、NOAAのグループが熱帯西部・中央太平洋域(船舶および中央太平洋のクリスマス島での観測を含む)で実施したCEPEX (Central Equatorial Pacific Experiment)キャンペーン時(1993年3月)の観測、同じくNOAAのグループが1997年にブラジルでおこなった観測、さらにわれわれがNOAAのグループとの共同で熱帯東部太平洋のガラパゴス諸島において実施した観測が含まれている。本研究計画の中では、水蒸気ゾンデ観測をおもに西部太平洋域(インドネシア)でおこなった。(観測地点については図1のキャプションを参考のこと。) 熱帯対流圏界面領域の水蒸気分布はそこの温度変動とも関連して一般的に大きく変動するため、ここでは対流圏界面よりも少し上の下部成層圏領域、高度19-21kmの平均値を求めた。

高度19-21kmの領域になると、場所による違いは少なくなると考えられる。しかし、たとえば熱帯下部成層圏の水蒸気量は対流圏界面付近の温度と対応して年変動することが知られており、そのシグナルがゆっくりと上昇していく<sup>11)</sup>ため、季節性には注意を払う必要がある。ただし、多くの観測は北半球の冬期を中心におこなわれており、特にデータ点の多い時期は12、1月にかたまっている。いっぽうでは、NOAA水蒸気センサの基本的な測定原理は変わっていないものの、特にここ2、3年を中心に電気回路系統の大きな変更がおこなわれており、測定自身の継続性がどこまで保証されるかという問題も残っている。そういったさまざまな変動要因は存在するものの、全体としては増加の傾向を見て取ることができる。

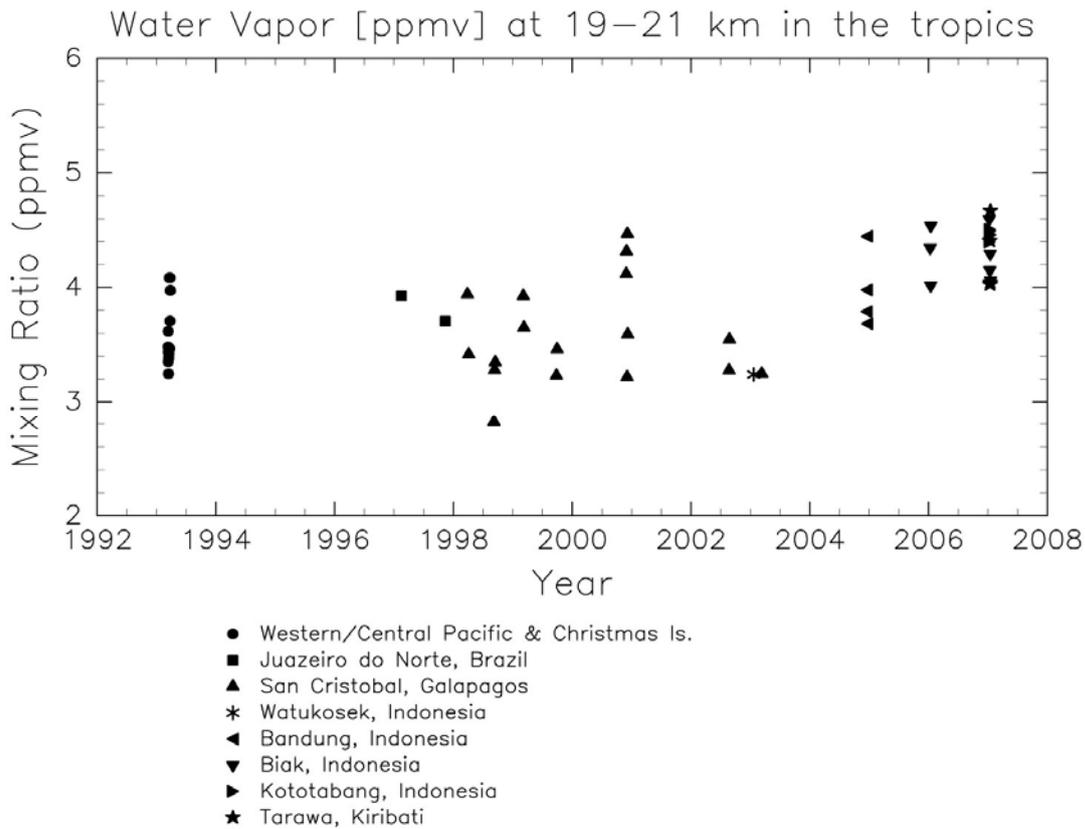


図7 NOAA水蒸気ゾンデ観測にもとづく、熱帯下部成層圏(19- 21km)における水蒸気混合比。観測点は上記した8点のものを含む。

SPARC (2000)によれば、中緯度下部成層圏におけるNOAA水蒸気ゾンデ観測によるトレンドは20- 22kmの範囲で1%/year程度である<sup>6)</sup>と述べられている。図7に見られる熱帯下部成層圏でのトレンドは、1993年CEPEXキャンペーンのデータと最近(2007年1月)のデータから見積もるとおおよそ14年間で約1ppmvの増加(約30%の増加)であり、ほぼ同じ程度であるといえる。より明確な結論を導き出すためには、もちろん上記したようなさまざまな不確定性について、今後より詳細な検討が必要である。

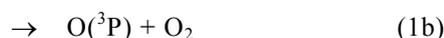
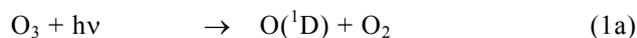
いっぽう2001年頃以降、衛星から観測される熱帯下部成層圏領域の水蒸気が減少したことが報告されている<sup>11)</sup>。また同時に熱帯対流圏界面付近の気温も低下したことが知られており、それが水蒸気の減少傾向を説明すると考えられている。図7の時系列ではちょうど観測の少ない時期になっており、明瞭なシグナルとしては捉えにくいところでもあるが、確かにそのような傾向を見取することができる。Randel et al.が扱っている期間は2003年まで<sup>11)</sup>であり、今後、期間を延長してこういった減少傾向が継続しているのかどうか検証する必要がある。

具体的には、これら熱帯域でおこなわれた水蒸気ゾンデ観測のデータと過去10年以上の衛星観測(おもに米国で打ち上げられたUARS、EOS/AURAなど)による水蒸気データおよびその収支に関わるメタン等の大気微量成分データを複合的に用いながら、成層圏における水蒸気の生成源

(主にはメタンの酸化)と消滅源(主には熱帯対流圏界面付近での脱水)の効果を定量的に特定するとともに、力学場の解析から微量成分の輸送過程を明らかにすることによって、水蒸気の長期的トレンドあるいは短期的な変動性の要因について明らかにする必要がある。特に、熱帯対流圏界面付近においては、これまで蓄積されてきた水蒸気ゾンデ観測データと衛星観測データとの徹底的な比較検証作業が要求される。これらの作業を通し、成層圏で観測される水蒸気のトレンドを含む変動要因が、消滅源における熱帯対流圏界面付近での変動性を反映しているのか、生成源としてのメタンの変動性を反映しているのか、あるいは背景の輸送過程の変動性を反映しているのかについて明らかにすることによって、オゾン層変動を含む成層圏大気質変動の将来予測が可能となる。

#### (6) オゾン分子の308nmにおける光分解で生成するO(<sup>1</sup>D)の正確な量子収率測定

オゾンは220 - 330 nm付近の太陽紫外線を吸収することにより光分解反応を起こす。この際生成される酸素原子は、エネルギー的に二つの異なる量子状態が生成可能である。



電子励起酸素原子O(<sup>1</sup>D)の大部分は、周辺の空気(N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>)により、基底状態O(<sup>3</sup>P)へと速やかに緩和されて、オゾンが再生される。しかし、ごく一部のO(<sup>1</sup>D)原子はH<sub>2</sub>Oと衝突反応を起こしOHラジカルを生成する。このプロセスが成層圏・対流圏大気中のOHラジカルの主たる生成過程である。従って、オゾンの光分解反応で生成するO(<sup>1</sup>D)とO(<sup>3</sup>P)の分岐比を正確に決定することが、大気化学の理解には極めて重要な問題である。現在、295Kにおける308 nmでの光分解によるO(<sup>1</sup>D)の量子収率についてRavishankaraら<sup>12)</sup>のグループが求めた0.79 ± 0.10という値が基準値として採用されている。この値を基準に他の波長での光分解収率などが決定されるため、値が正しく求められているか否かは大変重要な問題である。同時に、誤差が大きいので他の実験手法で得られる量子収率に、誤差の伝播が起こる。

本研究では、308nmにおける量子収率を正確に、かつ、誤差をできるだけ小さく測定するために、新しい方法を考案した。まず従来まで分光学的な検出が難しかったO(<sup>1</sup>D)とO(<sup>3</sup>P)の直接検出を行うため、真空紫外レーザー誘起蛍光分光法を開発した。この方法では、2色の色素レーザー光(可視、紫外)を非線形媒質に集光して、真空紫外領域のコヒーレント光へと変換することにより、115nmと130nm付近の光で、それぞれO(<sup>1</sup>D)とO(<sup>3</sup>P)を直接検出できる。この方法は非常に感度が高いので、数十

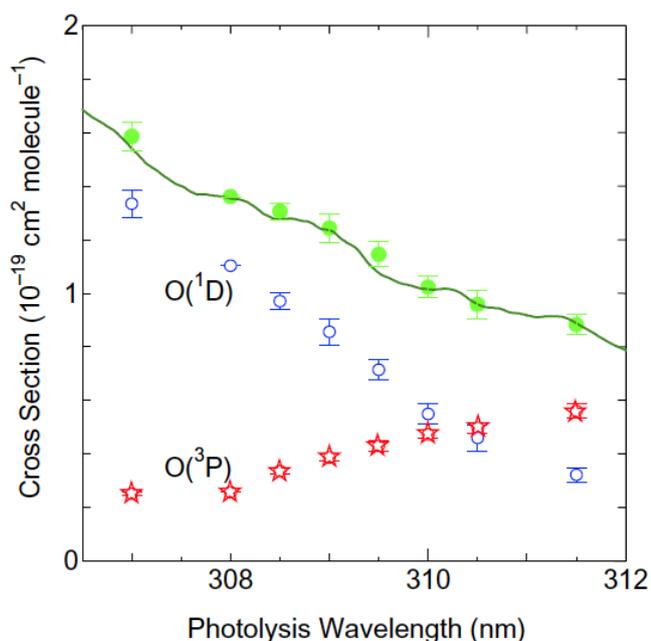


図8 O(<sup>1</sup>D)とO(<sup>3</sup>P)のスペクトル(○と☆)と、それらのある比率で足した和スペクトル(黒丸印)。比率は、和スペクトルが吸収スペクトル(実線)に重なるように、最小二乗解析により得られる。O(<sup>1</sup>D)の量子収率を決める方法として本研究で考案した。

mTorr程度の低圧の試料で実験を行うことができる。また、O<sub>3</sub>を解離させる紫外レーザーパルスと、O(<sup>1</sup>D)またはO(<sup>3</sup>P)を検出する真空紫外レーザーパルスとの遅延時間をできるだけ短くすることにより（約50ns）、反応セル内で起こりうる副反応（例えば、O(<sup>1</sup>D)+O<sub>3</sub>反応）を無視できる程度までに抑えることができるので、定量性に優れている。

レーザー誘起蛍光（LIF）信号からは検出対象物質の相対濃度を知ることが出来る。しかし絶対濃度を得るためには工夫が必要である。そこでまず、様々な解離波長の関数としてO(<sup>1</sup>D)の相対的な生成量を求めた。この際、308nmにおける信号強度で規格化した。同様に、O(<sup>3</sup>P)についても308nmでの生成量で規格化された相対生成量の波長依存性を求めた。これにより、O(<sup>1</sup>D)とO(<sup>3</sup>P)の光解離収率スペクトルが得られる。紫外励起されたO<sub>3</sub>の光解離反応は効率1で起こるので、オゾンの吸収スペクトルは、O(<sup>1</sup>D)のスペクトルとO(<sup>3</sup>P)のスペクトルとを適当な比率で足し合わせたスペクトルに一致するはずである（図8）。

$$\sigma_{\text{abs}}(\lambda) = s_{1D} Y_{1D}(\lambda) + s_{3P} Y_{3P}(\lambda) \quad (2)$$

Y<sub>1D</sub>、Y<sub>3P</sub>は、308nmを基準にしたO(<sup>1</sup>D)、O(<sup>3</sup>P)それぞれのスペクトル、σ<sub>abs</sub>がO<sub>3</sub>の吸収スペクトル、s<sub>1D</sub>、s<sub>3P</sub>がY<sub>1D</sub>とY<sub>3P</sub>の足し算の比率である。この比率は、実験における検出系の感度因子の違いに相当する。各波長のスペクトル強度Y<sub>1D</sub>、Y<sub>3P</sub>における測定誤差を考慮した重み付きの重回帰分析を行うことにより、感度因子s<sub>1D</sub>とs<sub>3P</sub>が一義的に与えられた。得られたs<sub>1D</sub>を使って、O(<sup>1</sup>D)生成の絶対的な量、すなわち量子収率が求められる。

$$\Phi_{1D}(\lambda) = s_{1D} Y_{1D}(\lambda) / \sigma_{\text{abs}}(\lambda) \quad (3)$$

この解析により、308nmにおけるO(<sup>1</sup>D)の量子収率の値として、0.804 ± 0.048（95%信頼値範囲）を得た。この誤差は、O(<sup>1</sup>D)およびO(<sup>3</sup>P)のスペクトル強度測定値の実験誤差が原因である。室温308 nmにおける量子収率が、従来の方法に比べて、より直接的に計測され、不確定性も小さくなったことから、今後の大気化学モデル計算における基準値として活用されるものと期待される。

（7）大気の窓領域でのオゾンの光分解によるO(<sup>1</sup>S)原子の生成とその反応

#### 1) O(<sup>1</sup>S)生成収率の決定

酸素分子とオゾンの吸収帯の間にある190-230nmの「大気の窓」領域にある193nmでのオゾンの光分解では、O(<sup>1</sup>D)の生成収率が0.5程度と、230–310nmの波長領域での光分解に比べて小さい。この事は別の光解離反応が進行している事を示唆している。励起酸素原子の一つであるO(<sup>1</sup>S)原子はO(<sup>1</sup>D)よりも高いエネルギー状態にある原子で、エネルギー的には234nmより短波長の光分解で生成しうる。O(<sup>1</sup>S)原子は空気分子による脱励起反応が遅く、水蒸気との反応が速いため、O(<sup>1</sup>S) + H<sub>2</sub>O反応によるOH生成が成層圏OH生成に寄与しうる。

O(<sup>1</sup>S)生成量子収率測定に用いた実験装置の概略図は既に図1に示した通りである。得られるO(<sup>1</sup>S)LIF信号強度は相対値であるため、絶対的な量子収率を求めるためには、O(<sup>1</sup>S)検出システムの感度を較正する必要がある。本研究では、HClの215, 220 nm光分解で生成するH原子の生成量子収率が1であることを利用して、HClの光分解から生成したH原子のVUV-LIF信号（121.56 nm）を参照信号として用いた。

O<sub>3</sub>の215, 220 nm光分解におけるO(<sup>1</sup>S)生成

表1. O<sub>3</sub>の193 nm, 215 nm, 220 nm光分解におけるO(<sup>1</sup>S)生成量子収率

λ/nm	Φ <sub>O(1S)</sub> <sup>λ</sup>	References
170-237	<1 × 10 <sup>-3</sup>	(a)
193	(2.5 ± 1.1) × 10 <sup>-3</sup>	This work
215	(1.4 ± 0.4) × 10 <sup>-4</sup>	This work
220	(5.0 ± 2.7) × 10 <sup>-5</sup>	This work

(a) L. C. Lee et al., J. Chem. Phys., 73, 256 (1980)

量子収率は次式で与えられる。

$$\Phi_{O(1S)} = \frac{A_{O(1S)} I_H \sigma_{HCl} [HCl] f_H \phi_H \Phi_H}{A_H I_{O(1S)} \sigma_{O_3} [O_3] f_{O(1S)} \phi_{O(1S)}}$$

ここで、 $A$ は蛍光励起スペクトルの積分、 $I$ は 検出光強度、 $\sigma$  は吸収断面積、 $f$  は遷移強度、 $\phi$  は蛍光の量子収率、 $\Phi_H$ はHCl光分解におけるH 生成量子収率(= 1)である。 $O_3$ , HClを交互に光分解し、得られた $O(^1S)$ , H信号を比較することにより、 $O(^1S)$ 生成量子収率を決定した。その結果 $O(^1S)$ 生成量子収率は、分解光波長が長波長になるに従い急激に減少することが分かった (表 1)。

## 2) $O(^1S)$ と大気微量成分との反応速度定数の決定

$O(^1S)$ は、 $O_3$ の193 nm光分解により生成した。反応速度は[反応物] $\gg$ [ $O(^1S)$ ]の擬一次反応条件で、分解光-検出光の遅延時間を変化させ、 $O(^1S)$  真空紫外LIF信号の減衰を測定した。擬一次反応速度定数の反応物濃度依存性から各反応の速度定数を決定した。得られた速度定数を表2に示す。

今回測定を行った反応の中で、 $O(^1S)$ と $O_3$ ,  $H_2O$ , HClとの反応速度定数がそれぞれ $(4.63 \pm 0.45)$ ,  $(6.38 \pm 0.38)$ ,  $(5.47 \pm 0.27) \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ であり、非常に速い反応であることがわかった。

## 3) $O(^1S)$ 反応の成層圏化学への影響

今回得られた $O(^1S)$ 生成量子収率及び、 $O(^1S) + H_2O$ 反応速度定数を用い、 $O(^1S) + H_2O$ 反応によるOH生成 ( $R_{OH}^{1S}$ ) が、従来過程である $O(^1D) + H_2O$ 反応によるOH生成 ( $R_{OH}^{1D}$ ) に対し、どれだけ寄与を持つか見積もった。各高度における $O(^1S)$ ,  $O(^1D) + H_2O$ 反応によるOH生成量は、次式で表される。

$$R_{OH} = [O_3] \int_{\lambda} F(\lambda) \sigma_{O_3}(\lambda) \Phi(\lambda) d\lambda \times \frac{2k_{H_2O}[H_2O]}{k_{H_2O}[H_2O] + k_{N_2}[N_2] + k_{O_2}[O_2]}$$

ここで、 $F(\lambda)$  は太陽放射フラックス、 $\sigma(\lambda)$ は $O_3$ の吸収断面積、 $\Phi(\lambda)$ は $O_3$ の光分解における $O(^1S)$ 、 $O(^1D)$ の生成量子収率である。 $O(^1S) + H_2O$ 反応の速度定数については、OH生成の分岐比0.61を考慮に入れた。

図9に各高度における $O(^1D)$ 反応に対する $O(^1S)$ 反応の寄与を示した。本研究の結果、 $O(^1S) + H_2O \rightarrow 2OH$ 反応が最大2.4%程度 (30 km付近) OH生成を増加させることが判明した。 $O_3$ の光分解における $O(^1S)$ の生成量子収率は大変小さいが、 $O(^1S)$ は $O(^1D)$ に比べ $O(^3P)$ への脱励起反応が遅く、 $H_2O$ との反応が速いため、成層圏でのOH生成に寄与を持つことが示された。

表2.  $O(^1S) + O_3, H_2O, HCl, O_2, CO_2$ の反応速度

	Rate constant <sup>a)</sup>	References
$O_3$	$(5.8 \pm 1.2) \times 10^{-10}$	b)
	$(4.63 \pm 0.45) \times 10^{-10}$	This work
$H_2O$	$5.0 \times 10^{-10}, \pm 100\%$	b)
	$(6.38 \pm 0.38) \times 10^{-10}$	This work
HCl	no data, fast?	b)
	$(5.47 \pm 0.27) \times 10^{-10}$	This work
$O_2$	$(2.8 \pm 0.8) \times 10^{-13}$	b)
	$(2.64 \pm 0.16) \times 10^{-13}$	c)
	$(2.85 \pm 0.31) \times 10^{-13}$	This work
$CO_2$	$(3.6 \pm 0.4) \times 10^{-13}$	b)
	$(3.80 \pm 0.22) \times 10^{-13}$	c)
	$(3.09 \pm 0.29) \times 10^{-13}$	This work

a) in units of  $\text{cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , at room temperature

b) K. Schofield, J. Photochem, 9, 55 (1978)

c) T. G. Slanger and G. Black, J. Chem. Phys., 68, 989 (1978)

### (8) 短寿命臭素化合物の大気寿命

有機ハロゲン化合物の規制の観点から、特に下部成層圏でのオゾン層破壊に影響を及ぼし得る臭素（+ヨウ素）化合物が最近問題となっている。1-ブチルプロパン

( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$ 、BPと略す)はCFCの代替品として工業用の溶媒として提案されている人為起源の臭素化合物であるが、その大気寿命は10日程度と見積もられている。よって、BPが直接成層圏に輸送される確率は低い。しかしながら、もしBPの主要な反応生成物であるブromoアセトン

( $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{Br}$ 、BAと略す)の大気寿命がアセトンと同様1ヶ月程度あるならば、BAとして成層圏を輸送される過程を考える必要がある。

はじめに述べた様に、熱帯対流圏界層（TTL）の存在は水蒸気の除去だけでなく、対流圏から成層圏へ物質が輸送される前にTTLにある程度の期間滞留する事が予想されるので、BPがオゾン層破壊に与える影響を考える際には、BAの大気寿命がTTL内での滞在時間に比べて長いかな否かも含めて評価する必要がある。

BAとOHラジカルの反応速度係数はアセトンとOHラジカルとの反応と類似しているため、大気寿命は光分解速度で規定されていると考えられている。そこで本研究では、光強度の波長分布を太陽光とほぼ同じにした、ソーラーシミュレータを用いたBAの光分解速度決定実験を行った。実験は内容積6-m<sup>3</sup>の光化学チャンバーを用いて、 $10^4$ - $10^5$  Paの圧力条件下で、BAの濃度を長光路FT-IRを用いて追跡し、その時間変化から光分解速度を決定した。その結果、光分解速度は、圧力に依存せず、 $(8.5 \pm 1.8) \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  ( $J_{\text{NO}_2} = 4.0 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ の条件下)と見積もられた。報告されているBAの吸収断面積を用いると、決定された光分解速度から、BAの光分解収率は $0.8 \pm 0.2$ と決定された。一方、BAの光分解でBr原子が放出される場合、Br原子と対で2-メチルヴィノキシラジカル

( $\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$ 、MVと略す)が生成する。詳細は述べないが、BAと類似の $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{Cl}$  (CAと略す)を太陽紫外光によって光分解すると $\text{Cl} + \text{MV}$ に解離する。そこで、BAおよびCAから生成するMVをレーザー誘起蛍光法で検出しその蛍光強度を比較した結果、BAの光分解では $\text{Br} + \text{MV}$ への解離以外のチャンネルが約50%存在していることが分った。光分解で生成するBr原子を含んだ生成物の同定は行っていないが、その大気寿命はTTL中の空気塊の滞留時間より短いと思われる。

本実験で得られた光分解収率をもとに、TTL内でのBAの光分解寿命を見積もると、数時間程度となる。よって現時点でのPB放出による成層圏臭素濃度への影響は、BAとしての臭素原子の成層圏へ輸送を考慮に入れても、その寄与は小さいと思われる。

## 5. 本研究により得られた成果

### (1) 科学的意義

- 対流圏から成層圏への水蒸気の流入口である太平洋の熱帯域上空での水蒸気の高度分布の

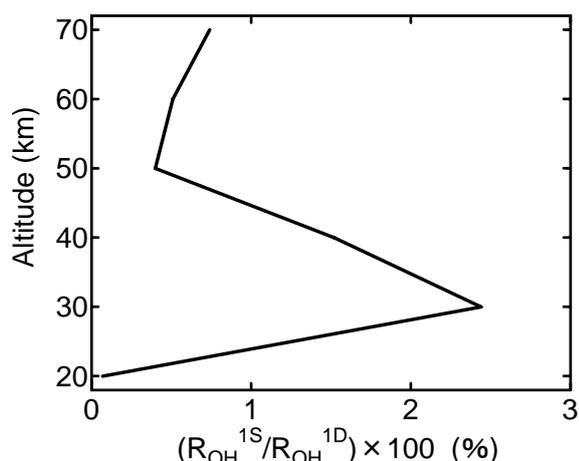


図9  $\text{O}(^1\text{D}) + \text{H}_2\text{O}$ 反応によるOH生成に対する  
 $\text{O}(^1\text{S}) + \text{H}_2\text{O}$ 反応によるOH生成の寄与

測定を実施した。太平洋熱帯域での水蒸気の変動実態を示す観測結果は限られており、本課題で実施したそれぞれの測定地点における水蒸気分布の観測結果から、熱帯対流圏界面近傍での水蒸気分布やその短期的な変動の共通性とその地点の特殊性・特徴を示すことが出来た点で貴重である。

- 太平洋熱帯域の成層圏下部の水蒸気量の変動幅が示されたと同時に、長期的なデータの解析から、水蒸気量に対する増加トレンドの存在を示唆している可能性のあるデータが初めて示された。
- サブテーマ（１）とも連携して、成層圏での化学プロセスを考慮した大気大循環モデルを活用して、脱水過程に大規模および小規模な大気波動の影響が関与している可能性をシミュレートできた。
- オゾンの光分解による励起酸素原子の生成量や励起酸素原子の反応に係わる反応データの決定がなされた。特にO(<sup>1</sup>D)原子の生成収率を高精度に決定した。この値は今後基準値として用いられるものと考えられる。

## （２）地球環境政策への貢献

- 本課題の成果に関するアウトリーチ活動の一環として、2006年10月に一般向けの講演会を開催、成層圏水蒸気量の変動に関しての講演を行った。
- 環境省環境研修所での地球環境保全研修で成層圏水蒸気の変化に関する研究成果の一部を紹介した。
- 兵庫県および愛知県フロン回収・処理推進協議会通常総会での特別講演などで成果の一部を紹介。

## 6. 引用文献

- 1) S. J. Oltmans, H. Voemel, D. J. Hofmann, K. H. Rosenlof, and D. Kley, “The increase in stratospheric water vapor from balloonborne frostpoint hygrometer measurements at Washington, D.C., and Boulder, Colorado”, *Geophys. Res. Letters*, 27, 3453-3456 (2000).
- 2) Numaguti, A., M. Takahashi, T. Nagajima and A. Sumi,: “Development of an atmospheric general circulation model, in *Climate system dynamics and modeling*”, edited by T. Matsuno, Report of A New Program for Creative Basic Research Studies: Studies of Global Environmental Change with special reference to Asia and Pacific Regions, vol I-3, pp 1-27, Center for Climate System Research, University of Tokyo, (1995).
- 3) Nagashima et al. (1998)
- 4) R. A. Madden and P.R. Julian, Description of global-scale circulation scales in the tropics with a 40-50 day period, *J. Atmos. Sci.*, 29, 1109-1123 (1972).
- 5) M. Fujiwara, K.Kita and T. Ogawa, Stratosphere-troposphere exchange of ozone associated with theequatorial Kelvin wave as observed with ozonesondes and rawinsondes, *J. Geophys. Res.*, 103, D15, 19,173-19,182 (1998).
- 6) *Stratospheric Processes and their Role in Climate (SPARC) (2000)*, Assessment of upper tropospheric and lower stratospheric water vapor, WCRI 113, WMO/TD-N0 1043, edited by D. Kley, J. M. Russell

III, and C. Phillips, World Meteorol. Org., Geneva, Switzerland.

- 7) Dvortsov, V.L. and S. Solomon, 2001: Response of the stratospheric temperatures and ozone to past and future increases in stratospheric humidity. *J. Geophys. Res.*, 106, 7505-7514.
- 8) IPCC, 2007: Visit at <http://www.ipcc.ch/> for recent information.
- 9) Seidel, D.J., R.J. Ross, J.K. Angell and G.C. Reid, 2001: Climatological characteristics of the tropical tropopause as revealed by radiosondes. *J. Geophys. Res.*, 106, 7857- 7878.
- 10) Randel, W. J., Wu, F., Oltmans, S. J., Rosenlof, K. and Nedoluha, G. E., 2004: Interannual changes of strato- spheric water vapor and correlations with tropical tropopause temperatures, *J. Atmos. Sci.*, 61, 2133- 2148.
- 11) Mote, P. W., K. H. Rosenlof, M. E. McIntyre, E. S. Carr, J. C. Gille, J. R. Holton, J. S. Kinnersley, H. C. Pumphrey, J. M. R. III, and J. W. Waters (1996), An atmospheric tape recorder: The imprint of tropical tropopause temperatures on stratospheric water vapor, *J. Geophys. Res.*, 101, 3989–4006.
- 12) R. K. Talukdar, C. A. Longfellow, M. K. Gilles, and A. R. Ravishankara, “Quantum yields of O(<sup>1</sup>D) in the photolysis of ozone between 289 and 329 nm as a function of temperature”, *Geophys. Res. Letters*, 25, 143-146 (1998).

## 7. 国際共同研究等の状況

- ・ 熱帯域での水蒸気観測については、SOWER (Soundings of Ozone and Water in the Equatorial Region) として実施。SOWERはSPARC (成層圏プロセスとその気候に対する役割、世界気候研究プログラムの中のプロジェクトの一つ) に関連するプロジェクトとして位置づけられている。SOWERプロジェクトは本課題メンバーが立案と実施において中心的な役割を果たしており、アメリカNOAAおよびコロラド大学を始め複数の海外の大学・研究所と連携して実施している。
- ・ UNEP/WMOの「オゾン破壊に関する科学アセスメント2002および2006」に査読者として取りまとめに参画した。

## 8. 研究成果の発表状況

### (1) 誌上発表

<論文 (査読あり) >

- 1) Y. Matsumi, F. J. Comes, G. Hancock, A. Hofzumahaus, A. J. Hynes, M. Kawasaki, and A. R. Ravishankara: *J. Geophys. Res.*, 107(D3) 4024, ACH1-1-12, 10.1029/2001JD000510 (2002). “Quantum yields for production of O(<sup>1</sup>D) in the ultraviolet photolysis of ozone: Recommendation based on evaluation of laboratory data”
- 2) N. Miura, K. Hashimoto, K. Takahashi, N. Taniguchi, and Y. Matsumi: *J. Chem. Phys.*, 116, 5551-5556 (2002). “Electronic quenching of hot O(<sup>1</sup>D) by collisions with O<sub>2</sub>: A theoretical study in a collinear case”
- 3) H. Voemel, S. J. Oltmans, B. J. Johnson, F. Hasebe, M. Shiotani, M. Fujiwara, N. Nishi, M. Agama, J. Cornejo, F. Paredes, and H. Enriquez: *J. Geophys. Res.*, 107, 10.1029/2001JD000707

- (2002). "Balloon-borne observations of water vapor and ozone in the tropical upper troposphere and lower stratosphere"
- 4) R. Tanii, and F. Hasebe: *Geophys. Res. Lett.*, 29, 10.1029/2001GL013965 (2002). "Ozone feedback stabilizes the quasi-biennial oscillation against volcanic perturbations"
  - 5) M. Shiotani, M. Fujiwara, F. Hasebe, H. Hashizume, H. Voemel, S. J. Oltmans, and T. Watanabe: *J. Meteor. Soc. Japan*, 80, 897- 909 (2002). "Ozonesonde observations in the equatorial eastern Pacific - the Shoyo-maru survey"
  - 6) K. Takahashi, S. Hayashi, Y. Matsumi, N. Taniguchi and S. Hayashida: *J. Geophys. Res.*, 107(D20) 4440, ACH11-1-8 10.1029/2001JD002048 (2002). "Quantum yields of O(<sup>1</sup>D) formation in the photolysis of ozone between 230 and 308 nm"
  - 7) H. Hashizume, S.-P. Xie, M. Fujiwara, M. Shiotani, T. Watanabe, Y. Tanimoto, W. T. Liu, and K. Takeuchi: *J. Climate*, 15, 3379- 3393 (2002). "Direct observations of atmospheric boundary layer response to SST variations associated with Tropical Instability Waves over the eastern equatorial Pacific"
  - 8) M. Fujiwara, M. K. Yamamoto, H. Hashiguchi, T. Horinouchi, and S. Fukao: *Geophys. Res. Lett.*, 30, 10.1029/2002GL016278 (2003). "Turbulence at the tropopause due to breaking Kelvin waves observed by the Equatorial Atmosphere Radar".
  - 9) T. Imamura, H. Chono, K. Shibuya, and N. Washida: *Int. J. Chem. Kinet.*, 35, 310-316 (2003). "Rate coefficient for the reaction of CCl<sub>3</sub> radicals with ozone".
  - 10) K. Takahashi, T. Nakayama, and Y. Matsumi: *J. Phys. Chem. A*, 107, 9368-9373 (2003). "Vacuum ultraviolet laser-induced fluorescence detection of O(<sup>1</sup>S) atom produced in the 193 nm photolysis of ozone".
  - 11) M. Fujiwara, M. K. Yamamoto, H. Hashiguchi, T. Horinouchi, and S. Fukao: *Geophys. Res. Lett.*, 30(4), 1171, doi:10.1029/2002GL016278 (2003). "Turbulence at the tropopause due to breaking Kelvin waves observed by the Equatorial Atmosphere Radar"
  - 12) M. Fujiwara, M. Shiotani, F. Hasebe, H. Voemel, S. J. Oltmans, P. W. Ruppert, T. Horinouchi, and T. Tsuda: *J. Atmos. Oceanic Tech.*, 20, 1534-1542 (2003). "Performance of the Meteorolabor "Snow White" chilled-mirror hygrometer in the tropical troposphere: Comparisons with the Vaisala RS80 A/H-Humicap sensors"
  - 13) M. K. Yamamoto, M. Fujiwara, T. Horinouchi, H. Hashiguchi, and S. Fukao: *Geophys. Res. Lett.*, 30(9), 1476, doi:10.1029/2002GL016685 (2003). "Kelvin-Helmholtz instability around the tropical tropopause observed with the Equatorial Atmosphere Radar"
  - 14) M. Fujiwara, S.-P. Xie, M. Shiotani, H. Hashizume, F. Hasebe, H. Voemel, S. J. Oltmans, and T. Watanabe: *J. Geophys. Res.*, 108, 2796, doi:10.1029/2003JD003928 (2003). "Upper-tropospheric inversion and easterly jet in the tropics".
  - 15) M. Niwano, K. Yamazaki, and M. Shiotani: *J. Geophys. Res.*, 108, 4794, doi:10.1029/2003JD003871 (2003). "Seasonal and QBO variations of ascent rate in the tropical lower stratosphere as inferred from UARS HALOE trace gas data"

- 16) F. Hasebe and H. Koyata, *J. Meteor. Soc. Japan*, 82, 1129-1145 (2004). "Dynamic properties of the tropical atmosphere derived from radiosonde observations at San Cristobal and Singapore".
- 17) A. Gettelman, P. M. de F. Forster, M. Fujiwara, Q. Fu, H. Vomel, L. K. Gohar, C. Johanson, and M. Ammerman, *J. Geophys. Res.*, 109, D07103, doi:10.1029/2003JD004190, (2004). "Radiation balance of the tropical tropopause layer".
- 18) T. Imamura, W. Zhang, H. Horiuchi, H. Hiratsuka, T. Kudo, and K. Obi, *J. Chem. Phys.*, **121**, 6861-6867 (2004). "Laser-induced fluorescence of cyclohexadienyl (*c*-C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>) radical in the gas phase".
- 19) Kenshi Takahashi, Shinsuke Hayashi, Takayuki Suzuki, and Yutaka Matsumi, *J. Phys. Chem. A*, 108, 10497-10501 (2004). "Accurate determination of the absolute quantum yield for O(<sup>1</sup>D) formation in the photolysis of ozone at 308 nm".
- 20) N. Eguchi and M. Shiotani, *J. Geophys. Res.*, 109, D12106, doi:10.1029/2003JD004314, (2004). "Interseasonal variations of water vapor and cirrus clouds in the troposphere".
- 21) T. Nakayama, K. Takahashi, and Y. Matsumi: *Geophys. Res. Lett.*, 32, L24803, doi:10.1029/2005GL024609, (2005). "Thermalization cross sections of suprathermal N(<sup>4</sup>S) atoms in collisions with atmospheric molecules"
- 22) M. V. Ratnam, T. Tsuda, M. Shiotani, and M. Fujiwara: *SOLA*, 1, 185-188, doi:10.2151/sola.2005-048, (2005). "New characteristics of the tropical tropopause revealed by CHAMP/GPS measurements"
- 23) G. Verver, M. Fujiwara, P. Dolmans, C. Becker, P. Fortuin, and L. Miloshevich: *J. Atmos. Oceanic Tech.*, in press (2006). "Performance of the Vaisala RS80 A/H and RS90 Humicap sensors and the Meteolabor "Snow White" chilled-mirror hygrometer in Paramaribo, Suriname".
- 24) M. Kono, K. Takahashi, and Y. Matsumi: *Chem. Phys. Lett.*, 418, 15-18 (2006). "Kinetic study of the collisional quenching of spin-orbitally excited atomic chlorine, Cl(<sup>2</sup>P<sub>1/2</sub>), by H<sub>2</sub>O, D<sub>2</sub>O, and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>".
- 25) Hashiguchi, N. O., M. D. Yamanaka, S.-Y. Ogino, M. Shiotani, and T. Sribimawati: *Journal of Geophysical Research*, 111, D15110, doi:10.1029/2005JD006501 (2006). "Seasonal and interannual variations of temperature in the tropical tropopause layer (TTL) over Indonesia based on operational rawinsonde data during 1992-1999"
- 26) Hasebe, F., M. Fujiwara, N. Nishi, M. Shiotani, H. Voemel, S. Oltmans, H. Takashima, S. Saraspriya, N. Komala, and Y. Inai: *Atmos. Chem. Phys.*, 7, 803-813 (2007). "In situ observations of dehydrated air parcels advected horizontally in the Tropical Tropopause Layer of the western Pacific"
- 27) T. Nakayama, K. Takahashi, Y. Matsumi, A. Toft, M. P. Sulbaek Andersen, O. J. Nielsen, R. L. Waterland, R. C. Buck, M. D. Hurley, and T. J. Wallington: *J. Phys. Chem. A*, 111, 909-915 (2007). "Atmospheric chemistry fo CF<sub>3</sub>CH=CH<sub>2</sub> and C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>CH=CH<sub>2</sub>: Products of the gas-phase reactions with Cl atoms and OH radicals".
- 28) Shibata, T., H. Voemel, S. Hamdi, S. Kaloka, F. Hasebe, M. Fujiwara, and M. Shiotani: *J. Geophys. Res.*, 112, D03210, doi:10.1029/2006JD007361, (2007). "Tropical cirrus clouds near

cold point tropopause under ice supersaturated conditions observed by lidar and balloon-borne cryogenic frost point hygrometer”.

- 29) Nishi, N., J. Suzuki, A. Hamada, and M. Shiotani: Scientific Online Letters on the Atmosphere, 3, 13-16, doi:10.2151/sola.2007-004 (2007). “Rapid transitions in zonal wind around the tropical tropopause and their relation to the amplified equatorial Kelvin waves”
- 30) K. Takahashi, E. Iwasaki Y. Matsumi, and T. J. Wallington: J. Phys. Chem. A 111, 1271-1276 (2007). “Pulsed laser photolysis vacuum UV laser-induced fluorescence kinetic study of the gas-phase reactions of Cl( $^2P_{3/2}$ ) atoms with C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub> ketones”
- 31) Takashima, H., and M. Shiotani: J. Geophys. Res., in press (2007). “Ozone variation in the tropical tropopause layer as seen from ozonesonde data”
- 32) E. Iwasaki, F. Taketani, T. Takahashi, Y. Matsumi, T. J. Wallington, and M. D. Hurley: Chem. Phys. Lett., 439, 274-279 (2007). “Mechanism of the gas phase reaction of chlorine atoms with butanone”.

<その他誌上発表（査読なし）>

- 1) 今村隆史：オゾン層破壊の長期変動要因の解析と将来予測に関する研究、季刊「環境研究」、129、27-34 (2003)
- 2) 今村隆史：オゾン層変動の理解とその将来予測にむけて、「かんきょう」、28、42-43 (2003)
- 3) 松見豊：化学反応仮定の研究の新たなる展開、第13回大気化学シンポジウム研究集会講演集、48-57 (2003)
- 4) 今村隆史：成層圏化学のフィルターを通して見た対流圏プロセス、第14回大気化学シンポジウム研究集会講演集、78-80 (2004)
- 5) 塩谷雅人：熱帯対流圏界面・遷移層、第14回大気化学シンポジウム研究集会講演集、85-86 (2004)
- 6) 西田哲、高橋けんし、松見豊：N<sub>2</sub>O+O( $^1D$ )の反応からのO( $^3P$ )生成とその成層圏化学に与える影響、第14回大気化学シンポジウム研究集会講演集、87-88 (2004)
- 7) 島田博文、猪俣敏、飛田成史、今村隆史：大気中におけるハロゲン化アセトンの光分解過程、第14回大気化学シンポジウム研究集会講演集、274-277 (2004)
- 8) F. Hasebe, M. Shiotani, M. Fujiwara, T. J. Dunkerton, I. Folkins, P. Fortuin, A. Gettelman, N. O. Hashiguchi, S. Iwasaki, Y. Kasai, N. Nishi, M. Niwano, S. Oltmans, L. Poveda, W. Randel, K. Rosenlof, Y. Tsushima, H. Voemel, and K. Yamasaki, SPARC Newsletter, 24, 21-26 (2004). “Report of the 2<sup>nd</sup> International SOWER Meeting, San Cristobal Galapagos”.
- 9) 中山智喜、高橋けんし、松見豊：上部対流圏でのH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>光分解におけるH原子生成過程、第15回大気化学シンポジウム研究集会講演集、244-246 (2005)
- 10) 中山智喜、高橋けんし、松見豊：成層圏および中間圏における窒素原子の反応に関する研究、第15回大気化学シンポジウム研究集会講演集、247-249 (2005)
- 11) 秋吉英治、今村隆史：オゾンホールの長期変動予測、Science & Technonews Tsukuba, 79, 22-23 (2006).
- 12) 今村隆史：オゾン層保護－対策の効果とオゾンホールの将来予測、資源環境対策、42(17)、

47-49 (2006).

- 13) 今村隆史：地球生命とオゾン層、Re 153, 48-51 (2007).
- 14) 江口菜穂、横田達也、藤原正智、長谷部文雄：ラジオゾンデ搭載用鏡面冷却型水蒸気計 (Snow White) を用いた上部対流圏の水蒸気観測－衛星観測データとの比較、第17回大気化学シンポジウム研究集会講演集、72-73 (2007)
- 15) 稲飯洋一、長谷部文雄、藤原正智、塩谷雅人、西憲敬、萩野慎也、Holger Voemel：熱帯対流圏界層 (TTL) 内における水蒸気match解析、第17回大気化学シンポジウム研究集会講演集、74-75 (2007)

(2) 口頭発表 (学会)

- 1) Y. Matsumi, K. Takahashi, and S. Hayashi: 27<sup>th</sup> General Assembly of the European Geophysical Society, Nice, France, 2002. "Quantum yield of O(<sup>1</sup>D) formation in the photolysis of ozone between 230 and 308 nm".
- 2) Fujiwara, M., Hasebe, F., Shiotani, M., Takahashi, M., Nishi, N., Voemel, H. and Oltmans, S. J., European Geophysical Society XXVII General Assembly, Nice, France, April, 2002. "Role of equatorial Kelvin waves in stratosphere-troposphere exchange"
- 3) 鈴木順子, 塩谷雅人, 日本気象学会, 大宮, 2002年5月。「赤道対流圏界面付近にみられるケルビン波活動性の時空間活動」
- 4) 日向直人, 松尾隆司, 長谷部文雄, 日本気象学会, 大宮, 2002年5月。「熱帯対流圏界層 (TTL)における Lagrange 的循環とオゾン変動」
- 5) 藤原正智, 日本気象学会, 大宮, 2002年5月。「熱帯における成層圏対流圏大気交換過程：大規模擾乱の役割」
- 6) 松見豊、高橋けんし、谷口のり、林田佐智子：地球惑星科学関連学会2002年合同大会(2002)。「オゾンの光分解生成物の量子収率の実験的測定と成層圏大気モデルへの適用」
- 7) M. Shiotani: Swiss-Japanese Seminar, Interlaken, Switzerland, 2002. "Equatorial Kelvin wave activity and its impact on the ozone variations in the tropical tropopause layer. "Ozone and the Links with Climate - Observations and Modelling".
- 8) M. Fujiwara, M. K. Yamamoto, T. Horinouchi, H. Hashiguchi, and S. Fukao: 12th Conference on Middle Atmosphere, American Meteorological Society, Texas, USA, 2002. "Turbulence at the tropopause due to breaking Kelvin waves observed by the Equatorial Atmosphere Radar"
- 9) Y. Matsumi, K. Takahashi, K. Hitsuda, and T. J. Wallington: 17<sup>th</sup> International Symposium on Gas Kinetics, Essen, Germany, 2002. "Kinetics of the reactions of Cl(<sup>2</sup>P<sub>1/2</sub>) and Cl(<sup>2</sup>P<sub>3/2</sub>) atoms with Hydrocarbons"
- 10) M. Shiotani: International Symposium on Stratospheric Variations and Climate, 福岡、2002年。「Ozone and water vapor observations in the tropical tropopause layer」
- 11) 高橋けんし、中山智喜、松見豊：2002年分子構造総合討論会、神戸、2002年。「O<sub>3</sub>の193nm光分解によるO(<sup>1</sup>S)原子の量子収率測定」
- 12) M. Fujiwara, M. Shiotani, F. Hasebe, H. Voemel, S. J. Oltmans, P. W. Ruppert, T. Horinouchi, and T. Tsuda: 83rd American Meteorological Society Annual Meeting, California, USA,

2003. "Performance of the Meteorolabor "Snow White" chilled-mirror hygrometer in the tropical troposphere: Comparisons with the Vaisala RS80 A/H-Humicap sensors"
- 13) 中山智喜、高橋けんし、松見豊：第9回大気化学討論会、伊香保、2003年。「オゾンの光解離による  $O(^1S)$  原子の生成とその成層圏化学へのインパクト」
  - 14) 高橋けんし、中山智喜、松見豊：地球惑星科学関連学会 2003 年合同大会（2003）。「成層圏および中間圏における OH ラジカルの新しい生成源」
  - 15) 中山智喜、高橋けんし、松見豊：第9回大気化学討論会、2003年。「オゾンの光解離による  $O(^1S)$  原子の生成とその成層圏化学へのインパクト」
  - 16) M. Shiotani (invited): IUGG XXIII General Assembly, Sapporo, Japan, 2003. "Balloon-borne observations of ozone and water vapor in the tropical tropopause layer - results from sower campaigns"
  - 17) Y. Matsumi (invited): IUGG XXIII General Assembly, Sapporo, Japan, 2003. "Photodissociation Processes of ozone and  $N_2O$  in the stratosphere and mesosphere"
  - 18) K. Takahashi, T. Suzuki, T. Nakayama, and Y. Matsumi: IUGG XXIII General Assembly, Sapporo, Japan, 2003. "Precise determination of the quantum yield for  $O(^1D)$  production in the UV photolysis of  $O_3$ "
  - 19) N. Eguchi and M. Shiotani: IUGG XXIII General Assembly, Sapporo, Japan, 2003. "Intraseasonal variations of humidity and thin cirrus clouds in the tropical upper troposphere"
  - 20) S. Inomata, T. Imamura, I. Masumoto, A. Sato, and N. Washida: Spectroscopy and Atmospheric Chemistry Symposium, Kyoto, Japan, 2003. "LIF detection of vinyloxy-type radicals in the reaction of OH radical with haloethylenes"
  - 21) H. Horiuchi, H. Hiratsuka, A. Kudo, and T. Imamura: Spectroscopy and Atmospheric Chemistry Symposium, Kyoto, Japan, 2003. "Laser-induced fluorescence detection of cyclohexadienyl ( $C_6H_7$ ) radical in the gas phase"
  - 22) K. Takahashi, T. Nakayama, and Y. Matsumi: Spectroscopy and Atmospheric Chemistry Symposium, Kyoto, Japan, 2003. " $O(^1S)$  atom formation in the UV photodissociation of  $O_3$  and its implications for stratospheric and mesospheric chemistry"
  - 23) Y. Matsumi, F. J. Comes, G. Hancock, A. Hofzumahaus, A. J. Hynes, M. Kawasaki, and A. R. Ravishankara: XXI<sup>st</sup> International Conference on Photochemistry, Nara, Japan, 2003. "Quantum yields for production of  $O(^1D)$  in the ultraviolet photolysis of ozone: Recommendation based on evaluation of laboratory data"
  - 24) 藤原正智、謝尚平、塩谷雅人、橋爪寛、長谷部文雄、H. Voemel、S. T. Oltmans、渡邊朝生：日本気象学会 2003 年度秋季大会（2003）。「熱帯東太平洋において観測された上部対流圏逆転層と東風ジェット」
  - 25) 藤原正智、塩谷雅人、長谷部文雄、G. Verver、H. M. Kelder、J. P. F. Fortuin、C. R. Becker、H. Voemel、S. T. Oltmans：日本気象学会 2003 年度秋季大会（2003）。「南米スリナムにおける Meteorolabor Snow White 水蒸気計と Vaisala RS90、RS80 との同時比較観測」
  - 26) 島田博文、飛田成史、今村隆史：2003 年光化学討論会（2003）。「大気中におけるハロゲン化アセトンの光化学的消失」

- 27) K. Takahashi, S. Hayashi, T. Suzuki, and Y. Matsumi: 4<sup>th</sup> International Workshop on Global Change: Connection to the Arctic 2003 (GCCA4) Collaboration with IARC, Toyokawa, Japan, 2003. "Precise measurement of the quantum yield for O(<sup>1</sup>D) formation from the photodissociation of ozone at 308 nm"
- 28) 松見豊、中山智喜、高橋けんし：地球惑星科学関連学会 2004 年合同大会（2004）。「N<sub>2</sub>O の 193nm 光分解における N(<sup>4</sup>S)原子の生成量子収率測定」
- 29) 江口菜穂、塩谷雅人：日本気象学会 2004 春季年会（2004）。「熱帯対流圏界面付近における水蒸気の季節内変動」
- 30) 高橋けんし、西田哲、松見豊：日本気象学会 2004 春季年会（2004）。「成層圏 NO の生成効率に関する新しい知見：O(<sup>1</sup>D)+N<sub>2</sub>O 反応の生成物分岐比」
- 31) 向川均、稲津将、謝尚平、長谷部文雄、山下景子：日本気象学会 2004 春季年会（2004）。「ストームトラックに伴う圏界面高度変動に関する考察」
- 32) 猪俣敏、今村隆史、鷺田伸明：第 10 回大気化学討論会（2004） 「HO<sub>2</sub>-水錯体の生成過程に関する予備実験結果」
- 33) 西田哲、竹谷文一、高橋けんし、松見豊：第 10 回大気化学討論会（2004）。「成層圏大気の窓領域でのオゾンの光分解に関する新たな知見」
- 34) M. Shiotani and N. Eguchi: The 2004 Joint Assenmbly (CGU, AGU, SEG and EEGS) (2004). "Intraseasonal variations of water vapor and cirrus clouds in the tropical upper troposphere"
- 35) N. Eguchi and M. Shiotani: The 2nd International SOWER Meeting, San Cristobal, Galapagos, Ecuador, (2004). "Intraseasonal variations of water vapor and cirrus clouds in the tropical upper troposphere"
- 36) N. Eguchi and M. Shiotani: SPARC 3rd General Assembly, Victori, Canada (2004). "Intraseasonal variations of water vapor and cirrus clouds in the tropical upper troposphere".
- 37) M. Shiotani, F. Hasebe, M. Fujiwara, N. Nishi, H. Voemel, S. J. Oltmans: SPARC 3rd General Assembly, Victori, Canada (2004). "SOWER/Pacific - results and a future plan".
- 38) 江口菜穂、塩谷雅人：日本気象学会 2004 秋季年会（2004）。「熱帯対流圏界面遷移層内における水蒸気の季節・経年変動」
- 39) M. Shiotani: The 2nd KAGI21 International Symposium, Beppu, Japan (2004). "Balloon-born ozone and water vapor observations around the tropical tropopause layer"
- 40) 今村隆史：大気科学における不均質系の分子科学研究集会（2005）。「成層圏の不均一反応」
- 41) M. Shiotani, "Comparison of MLS with SOWER observations", Aura Validation Workshop, Greenbelt, MD, USA, September 2005.
- 42) J.. Suzuki and M. Shiotani, "Space-time variations of Equatorial Kelvin Wave Activity around the tropical tropopause region", 3rd KAGI21 International Symposium, Wuhan, China, November 2005.
- 43) 小石和成、塩谷雅人、CEPEX 期間にみられた熱帯対流圏界面近傍の水蒸気変動、日本気象学会 2005 年度春季大会、東京、2005 年 5 月。

- 44) M. Shiotani, "Balloon-born ozone and water vapor observations around the tropical tropopause layer", The international workshop on sublimimeter wave earth observation, Kyoto, Japan, November, 2005.
- 45) 鈴木順子, 塩谷雅人, ERA-40 データをもちいた赤道対流圏界面付近にみられるケルビン波と季節内振動活動度の時空間分布, 日本気象学会 2005 年度秋季大会, 神戸, 2005 年 11 月.
- 46) 秋吉英治, 吉識宗佳, 永島達也, L. B. Zhou, 今村隆史, 高橋正明, 黒川純一, 滝川雅之, CCSR/NIES 化学気候モデルを用いたオゾン層の将来予測実験, 日本気象学会, 東京, 2006 年 5 月 21-24 日; 2006 年度春季大会講演予稿集(89)、106
- 47) 岩崎 絵利果, 高橋 けんし, 松見 豊: 臭素原子の真空紫外一光子励起 LIF 検出, 分子構造総合討論会, 静岡, 2006 年 9 月。

(3) 出願特許

なし

(4) シンポジウム、セミナーの開催（主催のもの）

一般講演会「オゾン層破壊問題－今後の予測と紫外線影響－」、（2006年10月28日、ウィル  
あいち、観客90名）

(5) マスコミ等への公表・報道等

なし

(6) その他

なし