

航空機観測に基づく冬季アジアの NO_x 消失過程の研究

—2006年度山本・正野論文賞受賞記念講演—

竹川 暢之*

1. はじめに

この度は、名誉ある山本・正野論文賞を頂き大変光栄に思います。共同研究者の皆様には心から感謝の意を表するとともに、今後より一層努力し精進する決意を新たにす所存です。受賞対象となった論文 Takewaga *et al.* (2004) は、航空機観測に基づいてアジアの窒素酸化物 (NO_x: NO と NO₂ の和) の消失過程を研究したものです。非常に単純に表現すると、「アジアの NO_x はどれくらいの時間で消えるか?」という内容を扱った論文であると言えます。

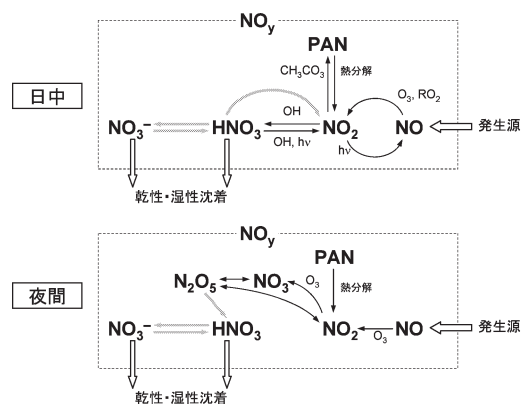
NO_x は光化学反応でオゾンを生成する前駆体として最も重要な成分です。高濃度のオзонは人間の健康や農作物・森林にダメージを与えることが知られています。一方、NO_x はエアロゾル生成においても重要な役割を果たします。NO_x の酸化生成物である硝酸 (HNO₃) は、硝酸塩エアロゾルを生成する前駆体となります。また、揮発性有機化合物 (VOCs) から二次有機エアロゾルを生成する反応は、NO_x 濃度に非常に強く依存します。このような観点から、NO_x は大気化学における中心的な物質の一つであると言えます。

近年のアジアの経済発展に伴い、化石燃料の燃焼などに起因する NO_x の放出量は著しく増大しています (Akimoto 2003)。人工衛星による観測からも、中国の華北平原や中国南部の珠江デルタ地域で多量の NO₂ が排出されていることが示されています (Richter *et al.* 2005)。このような背景により、アジア (特に中国・インド) の排出量統計 (排出インベントリ) を作成するための研究が盛んに行われています

(Streets *et al.* 2003)。排出インベントリは3次元化学輸送モデルのインプットとして非常に重要なものです。一方、NO_x の酸化過程やその酸化生成物を大気中から消すプロセスの妥当性については、排出インベントリほどは着目されていません。大気中の NO_x 濃度は排出・輸送・酸化 (変質)・除去のバランスで決まるわけですから、酸化・除去過程の研究は排出・輸送過程と並んで重要です。もちろん NO_x の酸化過程については古くから研究が行われていますが、後述の通りまだ定量化しきれていない部分が多く残されています。本論文はこの点に着目したものです。

2. NO_x の酸化・除去過程

NO_x に関わる反応を第1図にまとめました。NO_x とその酸化生成物である硝酸 HNO₃、PAN (CH₃C(O)O₂NO₂)、五酸化二窒素 (N₂O₅) などをまとめ



第1図 日中と夜間における NO_x, NO_y の反応メカニズム。一部のマイナーな成分については省略している。灰色の線は不均一反応を表し、黒色の線の気相反応と比べると定量的に不確実性が大きい。

* 東京大学先端科学技術研究センター。
—2007年11月5日受領—
—2008年1月25日受理—

て総反応性窒素酸化物 (NO_y) と呼んでいます。NO_y 濃度は上記の物質の中に含まれる NO 分子の濃度として定義 (測定) されます。すなわち、NO_y = NO_x + HNO₃ + PAN + 2N₂O₅ + … となります (N₂O₅ の係数 2 は分子内に NO を二つ含むため)。日中においては、NO_x の消失は主に HNO₃ と PAN の生成反応で支配されます。



これらの反応の時定数などは非常に良く研究されています。一方、夜間は OH 濃度がほぼゼロのため上記の反応は起こらず、以下の反応が重要になります。



反応 (R5) は硫酸塩等の吸湿性エアロゾルの表面で起こる不均一反応であり、反応速度はエアロゾル表面積に依存します。反応 (R4) の平衡反応について、NO₃ と N₂O₅ の直接測定が難しかったため、定量的な研究が本格的に行われるようになったのはごく最近のことです。

反応 (R1) や (R3)-(R5) で生成した HNO₃ は、硝酸塩エアロゾルに変化するあるいは乾性・湿性沈着により除去されます。HNO₃ から NO_x へ戻る反応は遅いので、HNO₃ 生成反応は事実上 NO_x、NO_y のシンクであると言えます。一方、反応 (R2) で生成した PAN は、沈着速度が遅いうえに熱分解により NO_x を再生成するため、NO_x が長距離輸送される際の貯留成分 (リザボア) として重要な役割を果たしています。

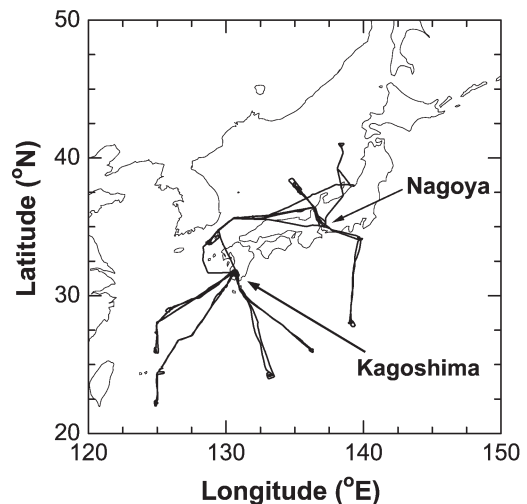
以上より、NO_x の大気寿命を決める要因は、気相の反応だけではなく、不均一反応や沈着過程を含む複雑なプロセスであることが分かります。特に、HNO₃ の沈着には大きな不確実性があり、定量的にはよく分かっていません。

3. PEACE 航空機観測

冬季・春季のアジアにおける大気汚染物質の生成・輸送過程を調べるために、宇宙航空研究開発機構

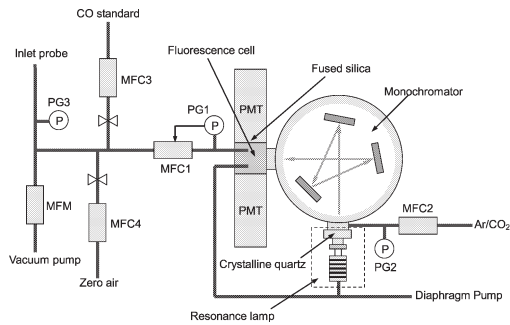
(JAXA) の主導により PEACE (Pacific Exploration of Asian Continental Emission) 航空機観測が行われました。観測期間は、2002年1月 (PEACE-A) と2002年4-5月 (PEACE-B) の二つに分かれていました。本論文では PEACE-A のデータのみを使用しているため、この期間に焦点を絞って記述します。PEACE-A では名古屋空港と鹿児島空港を拠点とした計13回の観測飛行が行われました (第2図)。観測用に特別に改造したジェット機 Gulfstream-II には、重要な化学成分を測定するための多くの装置が搭載されました。本論文で主に用いるデータは、NO_x、NO_y、CO、CO₂、O₃、VOCs であり、これらの測定法の詳細については該当する各論文を参照して頂きたいと思います (Blake *et al.* 2003; Kondo *et al.* 1997; Kita *et al.* 2002; Machida *et al.* 2003)。私自身は博士論文の研究において航空機搭載型 CO 測定装置の開発を行っており (Takegawa *et al.* 2001)、この装置について少し述べたいと思います。

航空機搭載型 CO 測定装置の構成を第3図に示します。測定原理は真空紫外 (VUV) 共鳴蛍光法と呼ばれるものです。共鳴線ランプという特殊な光源から発せられる波長150 nm 付近の CO 共鳴放射のうち、適切な波長域のみを分光計により選択して試料空気に照射します。この光により励起された CO 分子は基底状態に戻るときに蛍光を発します。この蛍光を光電子増



第2図 PEACE-A 航空機観測のフライトマップ。2002年1月6-23日に合計13回のフライトが実施された。

倍管で観測することにより CO 濃度が定量できます。従来の非分散赤外吸光 (NDIR) 法は 1 分積算で 10 ppbv 程度の精度ですが、この方法では積算時間 1 秒で 1 ppbv オーダーの精度が達成できます。したがって、航空機観測のように速いレスポンスが求められる場合に大きな威力を発揮します。



第 3 図 真空紫外共鳴蛍光法による航空機搭載型 CO 測定装置の構成図。共鳴線ランプ (Resonance lamp) から発せられる波長 150 nm 付近の CO 共鳴放射のうち、適切な波長域を分光計 (monochromator) により選択して試料空気照射する。励起された CO 分子から発せられる蛍光を光電子増倍管 (PMT) で観測することにより CO 濃度を定量する。

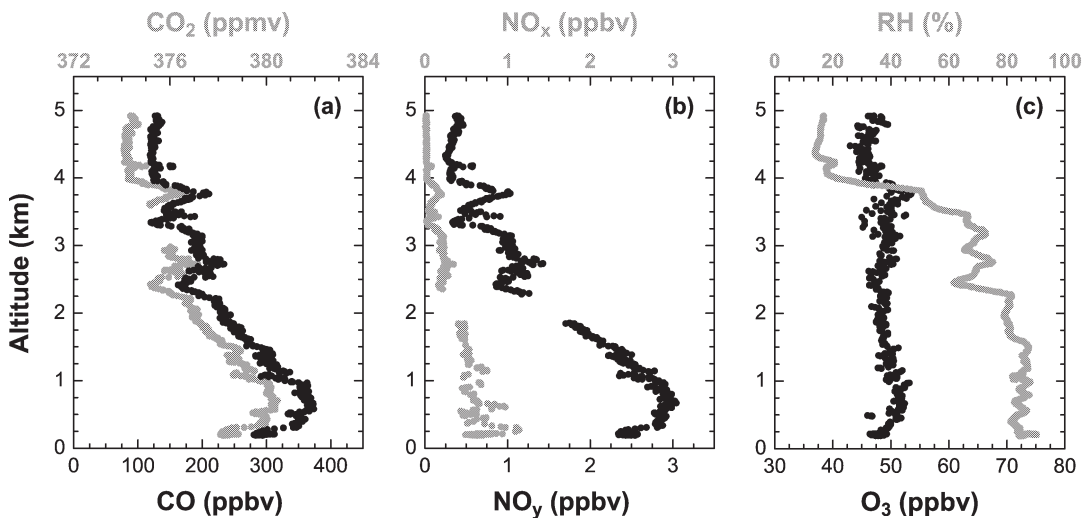
4. 空気塊の特徴付け

2002 年 1 月 11 日に日本海で観測された高度プロファイルを図 4 に示します。この観測データからは、境界層と自由対流圏の濃度差や、各成分の相関関係などが見て取れます。しかしながら、航空機で観測されるデータは、様々な履歴を持った空気塊を重ね合わせたスナップショットであり、このデータから直接プロセスについての情報を得ることはできません。一方、本論文の目的はアジア起源の NO_x の消失過程を調べることにあります。すなわち、観測データを起源に応じて分類し、かつ時間方向に並べ替える必要があることとなります。

4.1 起源推定

後方流跡線 (トラジェクトリ) 解析は、空気塊の起源推定のためのいわば常套手段としてよく用いられます。実際に、空気がどの方向から来たかを調べるには簡便かつ有用なツールです。しかしながら、アジアのように様々な発生源が混在している場合、トラジェクトリだけでは必ずしも起源が分かりません。そこで、トラジェクトリ、排出インベントリ、CO-CO₂ 相関関係を組み合わせて起源推定を行う方法を新たに考案しました。

第 5 図に D. G. Streets らの排出インベントリ (Streets *et al.* 2003) を用いて計算した CO/CO₂ 放出比マップを示します。CO/CO₂ 放出比は燃焼効率の良い指標であり、この比率が高いほど CO が多く出る、

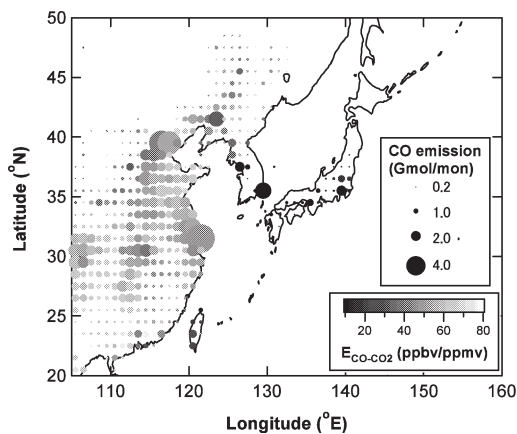


第 4 図 2002 年 1 月 11 日に日本海上空で観測された CO, CO₂, NO_x, NO_y, O₃, 相対湿度 (RH) の高度分布。黒色の軸ラベルは黒色の点に、灰色の軸ラベルは灰色の点に対応する。データは 1 秒積算値。

すなわち燃焼効率が悪いこととなります。過去にバイオマス燃焼の研究ではよく用いられていましたが、人為起源発生源については用いられたことがありませんでした。第5図を見れば明らかなように、CO/CO₂放出比は地域（発生源）によって特徴的な値になっており、発生源を推定するためのトレーサーとして有効であることが分かりました。すなわち、観測されるCO-CO₂相関の傾き $\Delta\text{CO}/\Delta\text{CO}_2$ が、発生源のCO/CO₂放出比 $E_{\text{CO-CO}_2}$ に等しいと仮定して、汚染物質の発生源を推定することができると考えました。

$$\Delta\text{CO}/\Delta\text{CO}_2 = E_{\text{CO-CO}_2} \quad (1)$$

なお、COの酸化除去や植生によるCO₂吸収が本解析に及ぼす影響は小さいと推定されますが、その詳細はここでは省略します。例えば、中国と韓国のCO/CO₂放出比はかなり異なるため、トラジェクトリが中国と韓国を通過して観測点に到達した場合でも、CO/CO₂相関を見ればどちらの発生源の影響を強く受けているか推定できます。実際、この方法により起源が不明確なデータを除いて、発生源別に空気塊の分類（日本、韓国、華北、華中）を行うことができました。ここで分類された各空気塊は“plume”と呼ばれます。観測期間全体で18のplumeが同定されました。第6図はそれらを発生源別に分類してCO-CO₂相関をプロットしたものです。日本や中国など発生源の違いに応じて、CO-CO₂相関の傾きが明瞭に違うことが分かります。



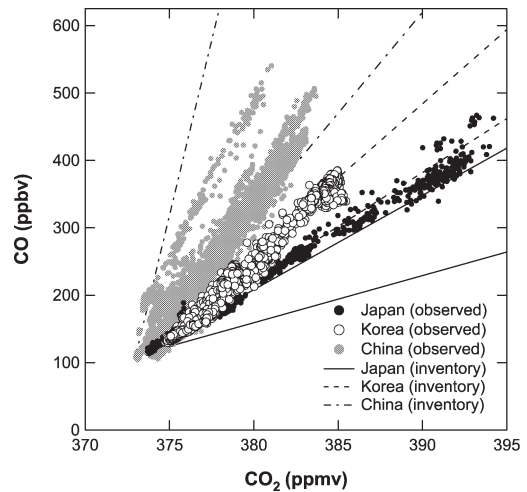
第5図 D. G. Streetsらによる排出インベントリをもとに計算したCO/CO₂放出比のマップ。水平解像度は1度×1度。グレースケールはCO/CO₂放出比、丸の大きさはCO排出量を示す。

4.2 光化学経過時間 (photochemical age) の推定

観測された空気塊を時間方向に並べ替えるには、発生源の影響を受けた後の経過時間が必要です。一般に、短寿命の成分Y（寿命 τ_Y ）と長寿命の成分Xに対して、発生源における放出比を E_{Y-X} とすると、時刻 t におけるYとXの相関の傾きは、

$$\Delta Y/\Delta X = E_{Y-X} \exp(-t/\tau_Y) \quad (2)$$

と近似できます。ただし、この式が良い近似となるためには、観測された空気塊のY濃度がバックグラウンド空気のY濃度に比べて充分大きい必要があります。この式は後述の通りNO_x、NO_yの寿命を推定するときに用いますが、逆に、光化学寿命の良く分かっている成分を使えば、経過時間が推定できます。VOCsの多くはOHによる酸化反応が主要な除去過程であるため、平均的なOH濃度が分かれば寿命 τ_Y が計算できます。したがって、観測された $\Delta Y/\Delta X$ 比と放出比 E_{Y-X} を用いて経過時間 t が推定できます。ちょうど放射性同位体と安定同位体の比率から時間を推定する方法に似ています。この考え方は筆者らの過



第6図 高濃度輸送イベント (plume) におけるCOとCO₂の相関図。PEACE観測期間で18のplumeが同定された。点は観測データ、線の傾きは排出インベントリによるCO/CO₂放出比を表す。黒丸と実線は日本起源、白丸と破線は韓国起源、灰色丸と一点鎖線は中国起源を表す。線は各起源に対して2本ずつ示しているが、それぞれ放出比の最大値と最小値に対応する。

去の研究でも用いています (Takegawa *et al.* 2003), どういう種類の VOCs を用いるかは自明ではなく, ケースによって最適な組み合わせが異なります. 多くの VOCs を試行錯誤した結果, エチレン (C₂H₄) とアセチレン (C₂H₂) の組み合わせが最適であることを発見しました. これは, 発生源の違いによる放出比 $E_{C_2H_4-C_2H_2}$ の変動幅が小さく, かつエチレンの寿命 (観測期間平均2.7日) がアジア大陸からの空気塊輸送の時間スケールに近いからです. この組み合わせを用いると経過時間 t は,

$$t = \overline{\tau_{C_2H_4}} [\ln(E_{C_2H_4-C_2H_2}) - \ln(\Delta C_2H_4/\Delta C_2H_2)] \quad (3)$$

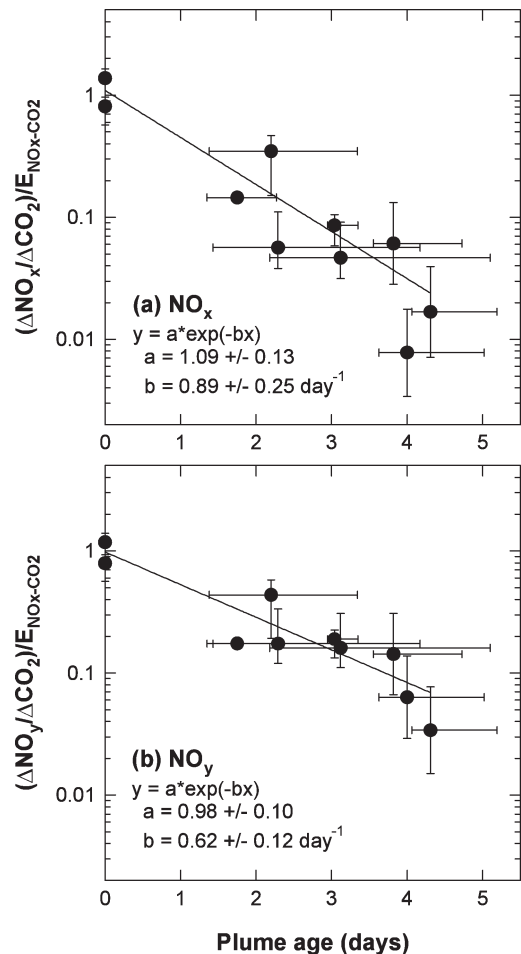
と表すことができます. なお, ここで定義した経過時間は光化学反応の観点から見た時間であり, 光化学経過時間 (photochemical age) と呼びます. 本論文では, E_{Y-X} は排出インベントリの数値を用いて計算しています. また, OH 濃度はボックスモデルにより推定されたものを観測期間全体で平均した値 (一定値) を用いています.

5. NO_x, NO_yの消失寿命の推定

NO_x, NO_yの平均消失寿命を推定するために, これらの除去過程を式 (2) で近似します. 長寿命のトレーサーXとしては, 放出比の変動幅を考慮してCO₂を選びました. 各 plume で観測された $\Delta NO_x/\Delta CO_2$ 比および $\Delta NO_y/\Delta CO_2$ 比を, NO_x/CO₂放出比で規格化したうえで光化学経過時間に対してプロットしたものが第7図です. 観測高度は主に3 km 以下であり, 光化学経過時間の推定に用いた OH 平均濃度は $5 \times 10^5 \text{ cm}^{-3}$ です. 各データ点に対して式 (2) をフィットすることにより, それぞれの平均消失寿命が推定できます. なお, 観測期間中の plume は18ケースありましたが, 光化学経過時間推定に用いた VOCs の時間分解能の制約から, 第7図のデータ点は10個となっています. 推定結果は, $\overline{\tau_{NO_x}} = 1.2 \pm 0.4 \text{ days}$, $\overline{\tau_{NO_y}} = 1.7 \pm 0.5 \text{ days}$ となりました. 前述の通り, この値は高度3 km 以下の寿命ということになります. NO_xとその酸化生成物を含むNO_y全体が, NO_xと同程度の寿命で消失していることは驚くべきことです. すなわち, NO_xの酸化生成物はかなり短い寿命で (できるとすぐに) 消失していることとなります. NO_xが放出されてから約4日後には, NO_xの約98%が酸化され, NO_yの約90%が沈着除去されているこ

とになります. このことから, NO_xの大部分は沈着除去されやすいHNO₃に変換されたと考えることができます.

反応 (R1) によるNO_x消失寿命を, JPL データブックによる反応速度係数 (Sander *et al.* 2000) および平均OH濃度を用いて計算したところ, $\overline{\tau_{NO_2+OH}} = 2.5 \pm 0.5 \text{ days}$ となりました. したがって, $\overline{\tau_{NO_x}}/\overline{\tau_{NO_2+OH}} \sim 0.5$ となり, 反応 (R1) はNO_x消失寿命の半分しか説明できないこととなります. なお, 反応 (R1) の消失寿命の計算には, 光化学経過時間と同じOH濃度を用いているため, $\overline{\tau_{NO_x}}/\overline{\tau_{NO_2+OH}} \sim 0.5$ と



第7図 各 plume について, NO_x/CO₂放出比で規格化した $\Delta NO_x/\Delta CO_2$ 比および $\Delta NO_y/\Delta CO_2$ 比の, 光化学経過時間に対する依存性を示すプロット. 観測高度は主に3 km 以下. 光化学経過時間の推定に用いた OH 平均濃度は $5 \times 10^5 \text{ cm}^{-3}$.

いう結論はOH濃度の不確定性には依存しません。一方、反応(R3)-(R5)の不均一反応による消失寿命については、エアロゾル表面積と取り込み係数の不確定性に起因して大きな幅があります。エアロゾル表面積については、観測データの平均値から最大値の間で仮定し、取り込み係数についても室内実験で提唱されている値の平均値から最大値の間で仮定しました。それらを用いたボックスモデル計算の結果、反応(R3)-(R5)を考慮すれば観測されたNO_x消失寿命を説明しうることが分かりました。観測点より上流ではエアロゾル濃度はもっと高いことが予測されるので、少なくともエアロゾル表面積についてはこの仮定は妥当であると考えられます。取り込み係数の妥当性については議論の余地がありますが、冬季のアジア域において、NO_x消失過程には気相のOH酸化と同程度に、夜間の不均一反応が効いていることが観測から初めて示されたこととなります。

NO_yの消失寿命については、観測・モデルともに研究例がほとんどありません。観測から推定した唯一の例が、北米における航空機観測(NARE 96, 97)によるものです(Stohl *et al.* 2002)。Stohl *et al.* では、春季と秋季の北米上空におけるNO_yの消失寿命は1-2日と見積もられています。この数値は、本論文で推定されたNO_yの消失寿命とほぼ同じです。これらの例を一般化することはできませんが、季節・場所の異なる二つのケースで、NO_yがともに1-2日程度と短い時間で消失していることは特筆すべきことです。これはまた、発生源近傍における物理化学過程が非常に重要であることを示唆しています。

6. まとめと今後の展望

2002年1月に行われた航空機観測PEACE-Aのデータを用いて、冬季アジア域におけるNO_x、NO_yの消失過程についての研究を行いました。トラジェクトリ解析、排出インベントリ、CO-CO₂相関を新規に組み合わせて、観測された空気塊を発生源別に分類しました。分類された空気塊それぞれについて、寿命の異なるVOCs(C₂H₄とC₂H₂)を用いて光化学経過時間(photochemical age)を推定し、時間の「ラベル」を付けました。この時間ラベルをもとにデータを並べ替え、NO_x、NO_yが時間とともに減少してゆく様子を定量的に捉えました。その結果、観測期間においてNO_xは1日程度、NO_yは2日程度の短い時間で消失していることを観測から直接的に示しました。

NO_x消失においては、気相のOH酸化と同程度に不均一反応が効いていることを見出しました。

最後に、今後の展望について述べたいと思います。本論文で着目したNO_x、NO_yの除去過程は、定量的に不確定性が大きいながらも、定性的には比較的よく分かっているものです。一方、今回の研究テーマではありませんが、エアロゾルの生成・変質・除去過程については、定性的にも分かっているプロセスが多く存在します。近年の国際的な大気化学研究の中心は、比較的シンプルな気相反応の世界から、より複雑なエアロゾルの世界に移りつつあります。このような流れの中で、気相反応の研究で培われてきた考え方は、いわゆる伝統的なエアロゾル研究へ一つの新しい流れをもたらしているように見えます。

その代表的な例が、エアロゾルの変質過程(Aging)を気相の既知のプロセスで記述するというものです。本論文で扱ったVOCsによる光化学経過時間もその一例であり、先駆けとなったのはde Gouw *et al.* (2005)による北米の有機エアロゾル生成過程の研究です。ほぼ同時期になりますが、筆者らの研究グループでも東京の有機エアロゾル生成過程の研究(Takegawa *et al.* 2006)やブラックカーボンの被覆過程の研究(Moteki *et al.* 2007; Shiraiwa *et al.* 2007)で同じAgingの考え方をを用いた解析を行っています。特に、Moteki *et al.* では本論文と同じC₂H₄/C₂H₂比を用いて、世界で初めてブラックカーボンの被覆進行速度を定量的に推定しました。

近年は観測機器や解析手法も進歩し、様々な新しい物理量が見えるようになってきました。同時に、それを表現する方法(見せ方)も多様化しています。その中で、僣越ながら筆者自身はAgingという考え方にある意味「こだわり」を持ってきました(Takegawa *et al.* 2003; Takegawa *et al.* 2004; Takegawa *et al.* 2006)。それは、観測データから必要な情報を抽出し、横軸を経過時間として並べ替えるという単純なものですが、一見複雑な現象がかくもシンプルに表現できることは、自然現象の面白さ・奥深さを表す一面であろうと思います。今後も、Agingという切り口で大気化学の様々な問題に取り組んで行く所存です。

謝辞

本研究を実行するにあたり、多くの方々にご協力・ご支援を頂きました。この場をお借りして深く感謝申し上げます。特に、東京大学先端科学技術研究セン

ターの近藤 豊教授には、航空機搭載型 CO 測定装置の開発、PEACE 航空機観測、解析全般にわたって熱心にご指導頂きました。東京大学名誉教授の小川利紘先生には、大学院時代から PEACE 航空機観測に至るまで、長い間ご指導を頂きました。東京大学理学系研究科の小池 真准教授、茨城大学理学部の北 和之准教授、東京大学先端科学技術研究センターの宮崎雄三助教の皆様には、航空機観測・データ解析において、密にご協力・ご助言を頂きました。

航空機搭載型 CO 測定装置の開発においては、名古屋大学太陽地球環境研究所の松見 豊教授、鳥山哲司技官、金田昌廣技官、神藤英彦技官、およびアメリカ海洋大気庁 (NOAA) の Dr. D. D. Parrish, Dr. J. S. Holloway, Dr. D. W. Fahey の皆様にも多大なるご協力を頂きました。PEACE 航空機観測においては、国立環境研究所の町田敏暢博士、白井知子博士、宇宙航空研究開発機構 (JAXA) の川上修司博士、鈴木 睦博士、カリフォルニア大学アーバイン校の Dr. D. R. Blake, ニューゼaland大気水圏研究所 (NIWA) の Dr. J. B. Liley の皆様のご尽力により信頼性の高いデータが取得され、本論文の解析に大きな役割を果たしました。航空機の運用においては、三菱ダイヤモンドエアサービスの皆様、特に大須賀 勝氏にも多大なるご協力を頂きました。データ解析においては、アメリカ航空宇宙局 (NASA) の Dr. G. Chen, 米国アルゴンヌ研究所の Dr. D. G. Streets にご協力・ご助言を頂きました。

航空機搭載型 CO 測定装置の開発は、日本学術振興会科学研究費補助金のもとで実行されました。PEACE 航空機観測は、JAXA の主導により実施されました。ここに記した方々およびご協力・ご支援頂いた多くの皆様に心から感謝申し上げます。

参 考 文 献

Akimoto, H., 2003 : Global air quality and pollution. *Science*, **302**, 1716-1719.
 Blake, N. J., D. R. Blake, I. J. Simpson, S. Meinardi, A. L. Swanson, J. P. Lopez, A. S. Katzenstein, B. Barletta, T. Shirai, E. Atlas, G. Sachse, M. Avery, S. Vay, H. E. Fuelberg, C. M. Kiley, K. Kita and F. S. Rowland, 2003 : NMHCs and halocarbons in Asian continental outflow during the Transport and Chemical Evolution over the Pacific (TRACE-P) Field Campaign : Comparison with PEM-West B. *J. Geophys. Res.*, **108**, 8806, doi : 10.1029/2002JD003367.

de Gouw, J. A., A. M. Middlebrook, C. Warneke, P. D. Goldan, W. C. Kuster, J. M. Roberts, F. C. Fehsenfeld, D. R. Worsnop, M. R. Canagaratna, A. A. P. Pszenny, W. C. Keene, M. Marchewka, S. B. Bertman and T. S. Bates, 2005 : Budget of organic carbon in a polluted atmosphere : Results from the New England Air Quality Study in 2002. *J. Geophys. Res.*, **110**, D16305, doi : 10.1029/2004JD005623.

Kita, K., S. Kawakami, Y. Miyazaki, Y. Higashi, Y. Kondo, N. Nishi, M. Koike, D. R. Blake, T. Machida, T. Sano, W. Hu, M. Ko and T. Ogawa, 2002 : Photochemical production of ozone in the upper troposphere in association with cumulus convection over Indonesia. *J. Geophys. Res.*, **107**, doi : 10.1029/2001JD000844.

Kondo, Y., S. Kawakami, M. Koike, D. W. Fahey, H. Nakajima, Y. Zhao, N. Toriyama, M. Kanada, G. W. Sachse and G. L. Gregory, 1997 : Performance of an aircraft instrument for the measurement of NO_y. *J. Geophys. Res.*, **102**, 28663-28671.

Machida, T., K. Kita, Y. Kondo, D. Blake, S. Kawakami, G. Inoue and T. Ogawa, 2003 : Vertical and meridional distributions of the atmospheric CO₂ mixing ratio between northern midlatitudes and southern subtropics. *J. Geophys. Res.*, **108**, 8401, doi : 10.1029/2001JD000910.

Moteki, N., Y. Kondo, Y. Miyazaki, N. Takegawa, Y. Komazaki, G. Kurata, T. Shirai, D. R. Blake, T. Miyakawa and M. Koike, 2007 : Evolution of mixing state of black carbon particles : Aircraft measurements over the western Pacific in March 2004. *Geophys. Res. Lett.*, **34**, L11803, doi : 10.1029/2006GL028943.

Richter, A., J. P. Burrows, H. Nuss, C. Granier and U. Niemeier, 2005 : Increase in tropospheric nitrogen dioxide over China observed from space. *Nature*, **437**, 129-132.

Sander, S. P., R. R. Friedl, W. B. DeMore, D. M. Golden, M. J. Kurylo, R. F. Hampson, R. E. Huie, G. K. Moortgat, A. R. Ravishankara, C. E. Kolb and M. J. Molina, 2000 : Chemical kinetics and photochemical data for use in stratospheric modeling, Evaluation No. 13, JPL Pub.

Shiraiwa, M., Y. Kondo, N. Moteki, N. Takegawa, Y. Miyazaki and D. R. Blake, 2007 : Evolution of mixing state of black carbon in polluted air from Tokyo. *Geophys. Res. Lett.*, **34**, L16803, doi : 10.1029/2007GL029819.

Stohl, A., M. Trainer, T. B. Ryerson, J. S. Holloway and

- D. D. Parrish, 2002 : Export of NO_y from the North American boundary layer during 1996 and 1997 North Atlantic Regional Experiments. *J. Geophys. Res.*, **107**, 10.1029/2001JD000519.
- Streets, D. G., T. C. Bond, G. R. Carmichael, S. D. Fernandes, Q. Fu, D. He, Z. Klimont, S. M. Nelson, N. Y. Tsai, M. Q. Wang, J.-H. Woo and K. F. Yarber, 2003 : An inventory of gaseous and primary aerosol emissions in Asia in the year 2000. *J. Geophys. Res.*, **108**, doi : 10.1029/2002JD003093.
- Takegawa, N., K. Kita, Y. Kondo, Y. Matsumi, D. D. Parrish, J. S. Holloway, M. Koike, Y. Miyazaki, N. Toriyama, S. Kawakami and T. Ogawa, 2001 : Airborne vacuum ultraviolet resonance fluorescence instrument for in situ measurement of CO. *J. Geophys. Res.*, **106**, 24237-24244.
- Takegawa, N., Y. Kondo, M. Koike, M. Ko, K. Kita, D. R. Blake, N. Nishi, W. Hu, J. B. Liley, S. Kawakami, T. Shirai, Y. Miyazaki, H. Ikeda, J. Russell-Smith and T. Ogawa, 2003 : Removal of NO_x and NO_y in biomass burning plumes in the boundary layer over northern Australia. *J. Geophys. Res.*, **108**, doi : 10.1029/2002JD002505.
- Takegawa, N., Y. Kondo, M. Koike, G. Chen, T. Machida, T. Watai, D. R. Blake, D. G. Streets, J.-H. Woo, G. R. Carmichael, K. Kita, Y. Miyazaki, T. Shirai, J. B. Liley and T. Ogawa, 2004 : Removal of NO_x and NO_y in Asian outflow plumes : Aircraft measurements over the western Pacific in January 2002. *J. Geophys. Res.*, **109**, D23S04, doi : 10.1029/2004JD004866.
- Takegawa, N., T. Miyakawa, Y. Kondo, D. R. Blake, Y. Kanaya, M. Koike, M. Fukuda, Y. Komazaki, Y. Miyazaki, A. Shimono and T. Takeuchi, 2006 : Evolution of submicron organic aerosol in polluted air exported from Tokyo. *Geophys. Res. Lett.*, **33**, L15814, doi : 10.1029/2006GL025815.

Removal of NO_x and NO_y in Asian Outflow Plumes :
Aircraft Measurements over the Western Pacific in January 2002

Nobuyuki TAKEGAWA*

* *Research Center for Advanced Science and Technology, University of Tokyo,
4-6-1 Komaba, Meguro-ku, Tokyo 153-8904, Japan.*

(Received 5 November 2007 ; Accepted 25 January 2008)
