



Title	次世代エアロゾルモデルの開発と検証：「数・粒径・混合状態」の予測への挑戦
Author(s)	松井, 仁志
Description	I. 雲凝結核・氷晶核特性の測定とモデル化
Citation	低温科学, 72, 49-64
Issue Date	2014-03-31
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/55017
Type	departmental bulletin paper
File Information	LTS72_007.pdf



次世代エアロゾルモデルの開発と検証： 「数・粒径・混合状態」の予測への挑戦

松井 仁志

エアロゾルの「数・粒径・混合状態」は、気候変動予測において最大の不確定性要因の1つである。直接・間接効果を推定する上で最も本質的なパラメータである。しかしながら、多くの3次元モデルではこれらのパラメータを十分に表現していない。これまでの私の研究では、エアロゾルの「数・粒径・混合状態」を支配するブラックカーボンの混合状態、新粒子生成、有機エアロゾル生成のそれぞれの過程について、物理化学法則に基づいて詳細に表現する3次元エアロゾルモデルを開発し、実大気観測による様々な比較・検証を行ってきた。そして、これらのモデルを組み合わせたエアロゾル統合モデルを開発してきた。本論文では、これらのモデル開発・検証の概要を紹介する。

Development and validation of a next-generation aerosol model: The challenge of predicting number concentrations, size distributions, and mixing states of aerosols

Hitoshi Matsui

The estimation of aerosol direct and indirect effects is still one of the largest uncertainties in predicting future climate. Number concentrations, size distributions, and mixing states of aerosols are the essential parameters for the estimation of these effects accurately. However, most of current aerosol three-dimensional models do not represent these aerosol parameters sufficiently. In my study, I have developed modules for mixing states of black carbon, new particle formation, and organic aerosol formation processes (important physical and chemical processes controlling number concentrations, size distributions, and mixing states of aerosols) using the Weather Research and Forecasting and Chemistry (WRF-chem) model. The model validations of individual modules have been made through the detailed comparisons with various aerosol measurements in the atmosphere. I have also developed a unified aerosol model that can calculate all the above processes simultaneously. In this paper, I describe the outline of these model developments and validations.

1. はじめに

エアロゾルは、太陽放射の散乱・吸収（直接効果）や雲微物理・降水過程の変化（間接効果）を通じて、地球の放射収支や気候変動に対して重要な役割を果たしている。しかしながら、その推定の不確定性幅は依然として大きく、気候変動予測における最大の不確定性要因の1つになっている（Bond et al. 2013; IPCC 2013）。この直接・間接効果の大きな不確定性の主要な要因として、従来のモデルにおけるエアロゾルの表現方法の問題が挙げら

れる（Ghan and Schwarz 2007）。

直接・間接効果を精度良く推定するためには、エアロゾルによる光吸収・散乱量および雲粒として活性化するエアロゾル数（雲凝結核（CCN）数）を精度良く表現することが不可欠である。そして、これらの物理量を記述するためには、エアロゾルの数濃度・粒径分布を表現することが重要となる（図1）。また、大気中には太陽光を効率的に吸収する光吸収性のブラックカーボン（BC）エアロゾルと光を吸収しない光散乱性のエアロゾル（硫酸塩・硝酸塩・多くの有機エアロゾル成分など）が存在するが、各エアロゾル粒子においてこれらのエアロゾルがどのような割合で存在しているか（混合状態）を表現することが直接・間接効果の両面で重要となる（図1、図2a）。このように、エアロゾルの「数・粒径・混合状態」は直接・間接効果を推定する上で最も本質的な物理量である（Jacobson 2000, 2001; Ghan et al. 2011; Reddington et al. 2011）。

しかしながら、従来の気候影響評価では、エアロゾル

連絡先

松井 仁志

海洋研究開発機構・地球環境変動領域

Research Institute for Global Change, Japan Agency for Marine-Earth Science and Technology, Kanagawa, Japan.

e-mail: matsui@jamstec.go.jp

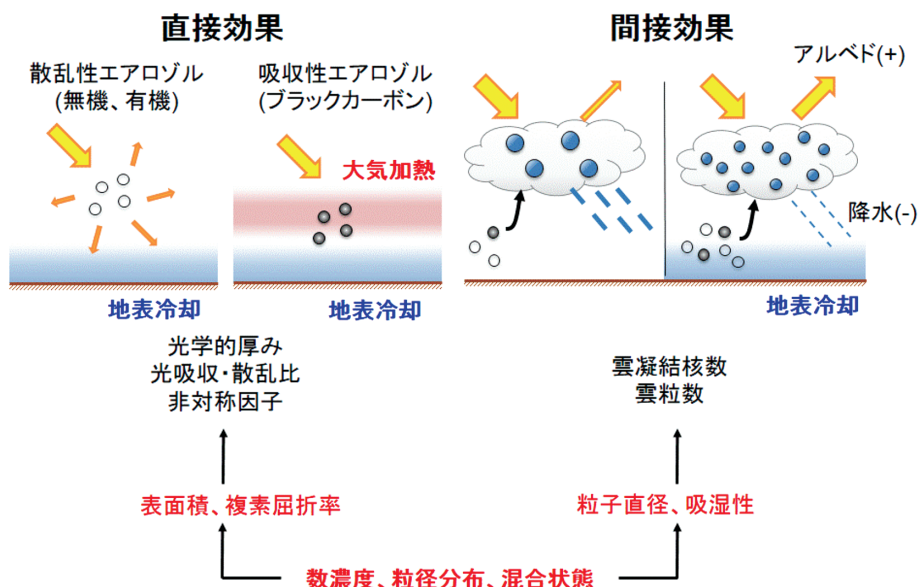


図1：エアロゾルの直接・間接効果と重要になる物理・化学パラメータの概略図

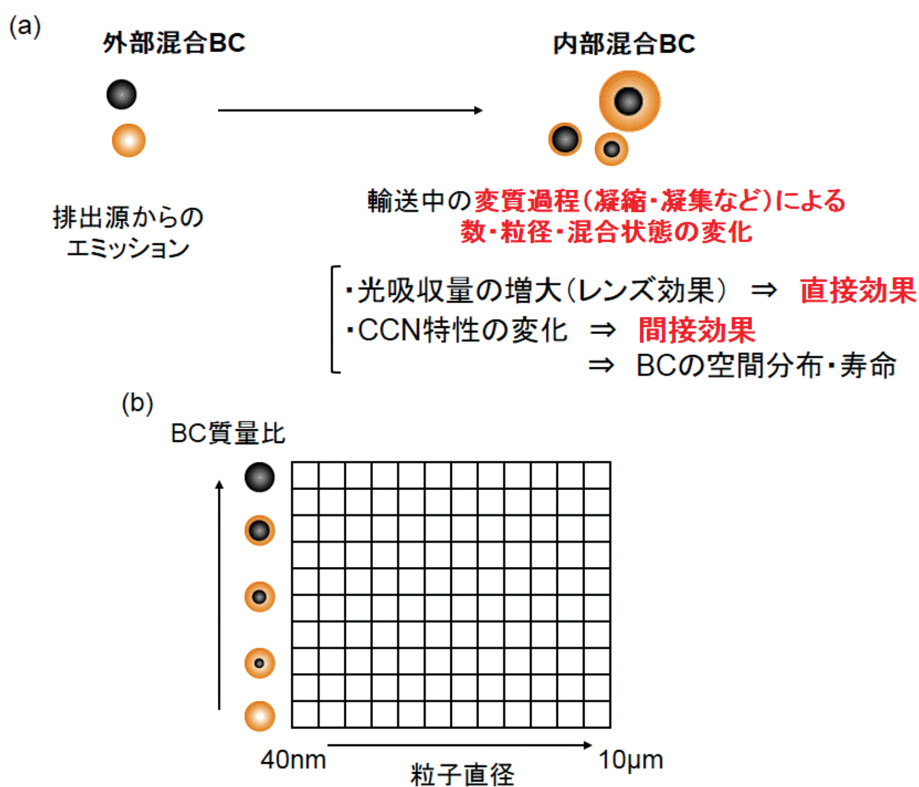


図2：(a) ブラックカーボン (BC) の混合状態とその重要性を示した概略図。黒色がBC、橙色が散乱性（無機・有機）成分を示す。大気中での変質過程に伴い、BCのみを含む外部混合BCから散乱性成分を含む内部混合BCへと変化する。それによって、BCを含む粒子が光吸収量を増大させるとともに雲粒として活性化しやすくなる。(b) 2次元エアロゾルビンモデルの概略図。個々の四角がモデルで表現されるビンを示す。12個の粒径ビン、10個のBC混合状態ビンの合計120ビンを用いている。

の「数・粒径・混合状態」ではなく、エアロゾルの質量濃度の表現に着目したモデルが用いられてきた。これは、数濃度に着目した場合、質量濃度に比べて理解が不十分な微物理・化学過程が多く、精度良く推定することが格段に難しいこと、また、粒径や混合状態を十分に表現しようとすると計算量が膨大になってしまうことなどが主な要因と考えられる。そのため、「数・粒径・混合状態」は直接・間接効果の最も本質的な物理量であるに

もかわらず、これら全てを十分に表現できる3次元モデルは世界的にもほとんど存在しない。多くのモデルでは、エアロゾルの粒径分布として対数正規分布を仮定し、数濃度は質量濃度と仮定した粒径分布によって診断的に推定される。また、エアロゾルの混合状態や新粒子生成（前駆気体の酸化・凝縮による超微小粒子の生成）、凝集（主にブラウン運動による粒子同士の衝突・併合過程）、有機エアロゾルの生成過程などの重要な微物理・

化学過程が考慮されていないもしくは簡易的に表現されている。このような簡易的なエアロゾルモデルではなく、「数・粒径・混合状態」およびそれらを支配する微物理・化学過程を十分に表現できるエアロゾルモデルを用いた気候影響評価が必要となる。

近年のエアロゾルの観測的研究の進展および計算機の発展によって、「数・粒径・混合状態」を軸とした詳細なエアロゾルモデルの開発は非現実的なものではなくなりつつある。これまでの私の研究では、領域 3 次元モデル WRF-chem/MOSAIC を基に、エアロゾルの「数・粒径・混合状態」を支配する BC の混合状態・新粒子生成・有機エアロゾル生成のそれぞれの過程について、物理化学法則に基づいて表現するモデルを開発し、実大気観測による詳細な比較・検証を行ってきた (Matsui et al. 2011, 2013a, 2013b, 2014)。そしてこのような素過程を表現したモデルによって初めて、実大気中のエアロゾルの「数・粒径・混合状態」の重要な特徴が説明できることを示してきた。

本論文では、私がこれまでに行ってきたエアロゾルモデルの開発・検証についてその概要を紹介する。2 章では BC 混合状態モデルの開発と検証の結果について述べる。3, 4 章では、新粒子生成モデルと有機エアロゾルモデルの開発と検証の概要について述べる。5 章では、BC 混合状態・新粒子生成・有機エアロゾル生成を同時に計算できるエアロゾル統合モデルの開発について述べ、6 章で全体をまとめる。本論文では BC 混合状態モデル (2 章) を中心に紹介し、他の部分については概要のみを記述する。

2. BC 混合状態モデルの開発と検証

2.1 BC の混合状態の重要性・研究の目的

エアロゾルの光学特性や吸湿性を精度良く推定するためには、各粒子内の BC と BC 以外の成分の比率 (BC の混合状態) を陽に表現することが最も重要になる。これは、BC が他のエアロゾル成分とは大きく異なる光学・吸湿特性を持つためである。BC は光吸収性・疎水性の性質を持つ成分であるのに対し、他の多くのエアロゾル成分は光散乱 (非吸収) 性・親水性の性質を持つ。一般的に、BC の放出直後は BC のみを含む疎水性の粒子 (外部混合 BC) が支配的であるが、大気中での凝縮・凝集などの変質過程を経ると他の散乱性成分 (無機・有機成分) が BC と 1 つの粒子 (内部混合 BC) を構成し、全体として親水性を示す粒子となる (図 2a)。

BC 粒子が散乱性成分を十分に含む内部混合 BC になると、外部混合 BC に比べて BC の光吸収効率が最大で 2 倍程度増大し (レンズ効果)、エアロゾルの直接効果に対して大きな影響を及ぼすと考えられている (Jacobson 2000, 2001; Bond et al. 2006; Shiraiwa et al. 2008;

Oshima et al. 2009b, Zaveri et al. 2010)。また、内部混合 BC に含まれる散乱性成分が多くなると粒子の吸湿性が増大し、CCN 特性や雲粒数濃度が変化する (Stier et al. 2006; Oshima et al. 2009b; Riemer et al. 2010; Zaveri et al. 2010)。そのため、BC の混合状態は、エアロゾルの間接効果や BC 粒子の空間分布・寿命の変化という点での重要性も併せ持ち、直接・間接効果の両面で重要となる (図 2a)。

BC の混合状態を十分に表現するためには、外部混合 BC、様々な BC と BC 以外の成分比を持った内部混合 BC、BC を含まない粒子を陽に表現する必要がある。外部混合 BC、内部混合 BC、BC を含まない粒子を別々に表現したエアロゾルモデル研究はこれまでに多く行われており、0 次元モデル (ボックス・パーセルモデル) と 3 次元モデル (全球・領域モデル) に大別される。0 次元モデルでは、多くの混合状態を同時に表現することが可能であり、ある理想的な条件 (都市大気など) における 1 つの空気塊の変質過程の詳細な計算を行うことに適している (Riemer et al. 2009, 2010; Oshima et al. 2009a, 2009b; Zaveri et al. 2010; Lu and Bowman 2010)。しかし、このモデルをそのまま 3 次元モデルに組み込むことは計算コストの上で難しい。

外部混合 BC、内部混合 BC、BC を含まない粒子を別々に表現できる 3 次元モデルもいくつか存在する (Jacobson 2001; Riemer et al. 2003; Bauer et al. 2008; Seland et al. 2008; Kim et al. 2008; Aquila et al. 2011)。しかし、多くのモデルでは、計算コストを減らすため、粒径や微物理・化学過程の表現が簡易化されている (対数正規分布の粒径分布を仮定、混合状態の数が少ないなど)。そのため、エアロゾルの粒径と BC の混合状態の両方を、詳細な微物理・化学過程と十分な混合状態の数を用いて計算できる 3 次元モデルはほとんどない。また、3 次元モデルで計算された BC の混合状態を実大気観測によって検証した例はこれまでにない。これは、いくつかの先端的な装置によってのみ詳細な BC の混合状態の情報を測定することができ、先端的な測定装置と詳細なモデルの両方を用いる必要があるためである。

本研究では、凝縮・凝集過程に伴うエアロゾルの粒径と BC 混合状態の両方の変化を表現するため、エアロゾルの 2 次元ビンモデルを開発した。このモデルを WRF-chem モデルに導入し (2.2 節)、2009 年の 3 - 4 月に黄海および東シナ海上空で行われた A-FORCE 航空機観測の期間に適用した (2.3 節)。単一粒子測定装置 SP2 (single-particle soot photometer) によって観測された BC の混合状態を用いてモデル計算の検証を行い (2.4 節)、BC 混合状態のエアロゾルの放射・除去過程に対する重要性を調べた (2.5 節)。

2.2 BC 混合状態モデル

本研究では、WRF-chem/MOSAIC モデル (Grell et al. 2005; Fast et al. 2006; Zaveri et al. 2008) を基にモデル開発を行った (バージョン 3.1.1)。リリース版の WRF-chem/MOSAIC では、40 nm から 10 μm までの粒子を 8 つの粒径ビンを用いて表現し、各ビンについて数濃度と 9 成分の質量濃度 (硫酸塩, 硝酸塩, アンモニウム, BC, 1 次有機エアロゾル (POA), ダスト, ナトリウム, 塩化物, 水) の計算を行う。このバージョンの WRF-chem/MOSAIC では 2 次有機エアロゾル (SOA) は考慮されていない (SOA に関しては 4 章を参照)。WRF-chem/MOSAIC では、気体・エアロゾル成分の放出、気相反応 (Zaveri and Peters 1999)、液相反応 (Fahey and Pandis 2001)、新粒子生成 (Wexler et al. 1994)、凝縮・蒸発過程 (Zaveri et al. 2008)、ブラウン凝集 (Jacobson et al. 1994)、乾性・湿性沈着 (Binkowski and Shankar 1995; Easter et al. 2004) が計算される。エアロゾル相の水は、ZSR 近似を用いている。

エアロゾルの粒径と BC の混合状態の両方を表現するために、2 次元ビンモデルを開発した (図 2b)。1 つの次元はエアロゾルの粒径で、40 nm から 10 μm まで (乾燥直径) を 12 個のビンで表現する。もう 1 つの次元は BC 質量比 (乾燥状態の全エアロゾル質量濃度に対する BC 質量の割合) で、0 から 1 までを 10 個のビンで表現し、外部混合 BC (BC 質量比 > 0.99)、BC を含まない粒子 (BC 質量比 = 0)、および 8 つの異なった BC 比を持つ内部混合 BC (BC 質量比が 0–0.1, 0.1–0.2, 0.2–0.35, 0.35–0.5, 0.5–0.65, 0.65–0.8, 0.8–0.9, 0.9–0.99) を解像する。全体として 120 個のビンを用いてエアロゾルを表現する。本研究で用いた気象・化学スキームを表 1 にまとめた。

凝縮・蒸発過程は非平衡を考慮した気相–エアロゾル相分割の計算を各ビンについて行う (Zaveri et al. 2008)。凝縮・蒸発および液相反応 (雲内での化学反応

によるエアロゾルの生成) によってエアロゾルの粒径と混合状態が変化するため、それに応じたビンの移動を計算する。粒径ビンの移動は質量・数の 2 変数移流スキーム (Simmel and Wurzler 2006)、混合状態ビンの移動は moving center 法 (Jacobson 1997) を用い、粒径および混合状態のビンの移動を同時に計算する。凝集過程は Jacobson et al. (1994) の準陰解法を基に開発した 2 次元ビンの凝集計算スキーム (Matsui et al. 2013a) を用い、全ての粒径・混合状態ビン間の凝集過程を計算する (詳細は Matsui et al. (2013a) を参照)。

エアロゾルの光学特性は各ビンについてミ理論計算を行い、全てのビンの結果を足し合わせることで全体の光吸収・散乱係数、非対称因子を導出する。内部混合 BC については、BC が粒子の中心にあり、それ以外の成分が BC を被覆していると仮定したシェル・コアモデルを用いた (Bohren and Huffman 1998)。また、エアロゾルの吸湿性についても各ビンについて独立に計算を行う。各ビンにおけるエアロゾルの粒径と吸湿特性パラメータ κ (各成分の体積平均値) を計算し、その情報を基に各ビンのエアロゾルの臨界過飽和度を計算する。そして、臨界過飽和度と各空間グリッドの上昇流速 (サブグリッドスケールの変動を表現するため、グリッド内でガウス分布を仮定) を用いて雲粒として活性化するエアロゾルの数・質量を計算する (Abdul-Razzak and Ghan 2000)。本研究で用いたエアロゾル各成分の複素屈折率と κ の値を表 2 にまとめた。本モデルでは雲外と雲内のエアロゾルは別のビンを用いて表現する。雲内のエアロゾルを表現するために、雲外のエアロゾルとは別の 120 個のビンを用いている (各ビンについて数濃度、9 成分の質量濃度の変数を持つ)。エアロゾルの雲内からの除去については、雲微物理モデルで計算される雲水・雨水変換率に対応したエアロゾルが、雲内のエアロゾルを表現するビンから除去される。

2 次元ビンモデルのより詳細な記述やボックスモデルとしての結果は、Matsui et al. (2013a) を参照していただきたい。

表 1: WRF-chem (BC 混合状態モデル) のモデル計算で用いた気象・化学スキーム

Atmospheric Process	Model Option
Longwave radiation	RRTM
Shortwave radiation	Goddard
Surface layer	Monin-Obukhov
Land surface	Noah
Boundary layer	YSU
Cumulus clouds	Kain-Fritsch
Cloud microphysics	Morrison
Gas-phase chemistry	CBM-Z
Aerosol nucleation	Binary nucleation
Aerosol condensation	MOSAIC
Aerosol coagulation	COAGSOLV
Aqueous-phase chemistry	Fahey and Pandis
Photolysis	Fast-J

表 2: WRF-chem (BC 混合状態モデル) のモデル計算で用いた複素屈折率 (波長 300–1000 nm) と吸湿特性パラメータ (κ)

Species	Refractive index	Hygroscopicity (κ)
Sulfate	1.50 + 0.0i	0.5
Ammonium	1.50 + 0.0i	0.5
Nitrate	1.50 + 0.0i	0.5
Black carbon	1.82 + 0.74i	1e-6
Organic aerosol	1.45 + 0.0i	0.14
Sodium	1.50 + 0.0i	1.16
Chloride	1.50 + 0.0i	1.16
Other inorganics (dust)	1.55 + 0.006i	0.14

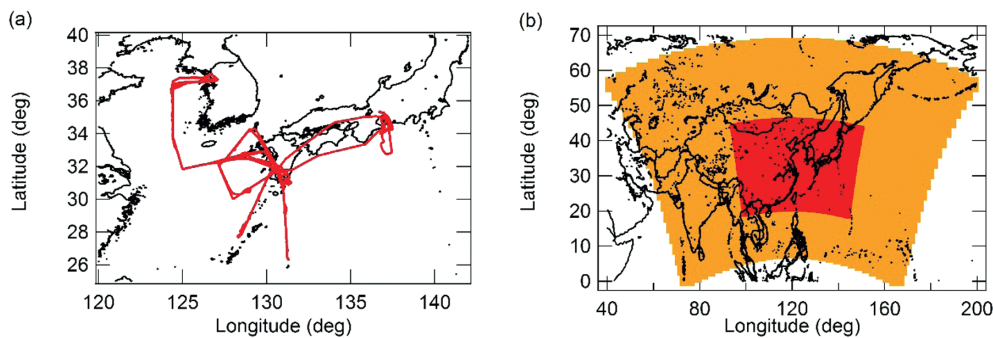


図3：(a) A-FORCE 航空機観測（2009年3－4月）の飛行経路。(b) モデルの計算領域。

2.3 東アジア域への適用

2.3.1 検証に用いた観測

開発したエアロゾルモデルを東アジア域に適用し、A-FORCE 航空機観測が行われた領域・期間に適用した。図3aにはA-FORCE 航空機観測の飛行経路を示す。A-FORCE 航空機観測では合計21回のフライトが行われ、地上から高度約9 kmまでのエアロゾルの鉛直分布が数多く観測された。A-FORCE 航空機観測ではSP2 (Moteki and Kondo 2007; Kondo et al. 2011) を用いて、粒径75–850 nmのBCを含むエアロゾルと粒径180–850 nmの散乱性エアロゾル（BCを含まない粒子）が高精度・高時間分解濃度で測定された（75 nm以下のBCを含む粒子は散乱性エアロゾルとみなされる）。また、BCを含む個々の粒子について、BCとそれ以外の散乱性エアロゾル成分の質量が測定可能であり、粒子全体とBCの直径比（シェルコア比）を導出可能である（エアロゾルが球形であり、BCが粒子の中心にあると仮定した場合の直径比）。BCの測定精度はおよそ10%と見積もられている（Kondo et al. 2011）。A-FORCE 航空機観測の詳細はOshima et al. (2012) を参照していただきたい。

観測とモデル計算のBC混合状態を定量的に比較するために、3つのパラメータを定義した。1つ目はBCを含まない粒子と全粒子（BCを含む粒子+BCを含まない粒子）の数濃度比（BC-free/total ratio）、2つ目は散乱性成分の少ない内部混合BC（シェルコア比が1.1以下の粒子と定義）とBCを含む粒子の数濃度比（thinly-coated BC ratio）、3つ目は平均シェルコア比（SC ratio）である。観測とモデルの比較（2.4章のみ）では、観測とモデルで同じ定義を用いるために、モデル計算において75 nm以下のBCを含むエアロゾル粒子はBCを含まない粒子として取り扱う。

2.3.2 計算設定

図3bに本研究の計算領域を示す。2つのドメインを用いており、水平解像度はそれぞれ360 kmと120 kmである。鉛直層数は13である（地表から100 hPaまで）。モデルの計算量が多く非常に重いので、水平・鉛

直解像度は粗い。計算は2009年の3/21から4/26までの37日間について行い、最初の3日間はスピンアップとして用いている。NCEPのFNLデータを初期・境界条件とナッジングに用いている。

化学成分の排出量データは、Streets et al. (2003) の人為・森林火災起源排出量データ、GEIAの自然起源排出量データ（Guenther et al. 1995）を用いた。BCに着目するため、本研究では粗大粒子の排出は考慮していない。BCと他のエアロゾル成分の排出は全て外部混合粒子を仮定した。すなわち、BCは外部混合BC、BC以外の成分はBCを含まない粒子として放出される。この仮定の不確定性についてはMatsui et al. (2013a) で議論している。放出される粒子の粒径分布は、観測・モデルの先行研究に基づいて中心直径50 nm、標準偏差2.0を仮定した（Kondo et al. 2011, Dentener et al. 2006; Stier et al. 2005; Reddington et al. 2011）。

2.4 モデル計算結果の検証

モデル計算とA-FORCE 航空機観測の比較結果の概要を示す。図4は全21フライトの飛行経路に沿った観測とモデル計算の平均鉛直プロファイルを示す。モデルは観測されたBCの数濃度・質量濃度、散乱性エアロゾルの数濃度・体積濃度を概ね良く再現している。モデル計算のバイアスは、BCの質量濃度が+17%、数濃度が+79%、散乱性エアロゾルの体積濃度が-7%、数濃度が4%であった。

図5a, 5bはBCコア直径200 nmにおけるシェルコア比の頻度分布の時系列図である。観測・モデルともに全21フライトの1分平均値を観測した順に左から並べてある。観測結果から、大気中にはシェルコア比が1.0（外部混合BC）から2.0以上（散乱性成分が多い内部混合BC）まで多様なBC粒子が存在していることがわかる。モデル計算はこのような実大気のシェルコア比の多様性を再現することに成功している。また、モデル計算は観測の平均シェルコア比（BCコア直径200 nm）を少し過小推定しているが、その時間変動を概ね再現している（図5c）。このようなモデルで再現された特徴は、凝縮・凝集過程の両方を考慮することではじめ

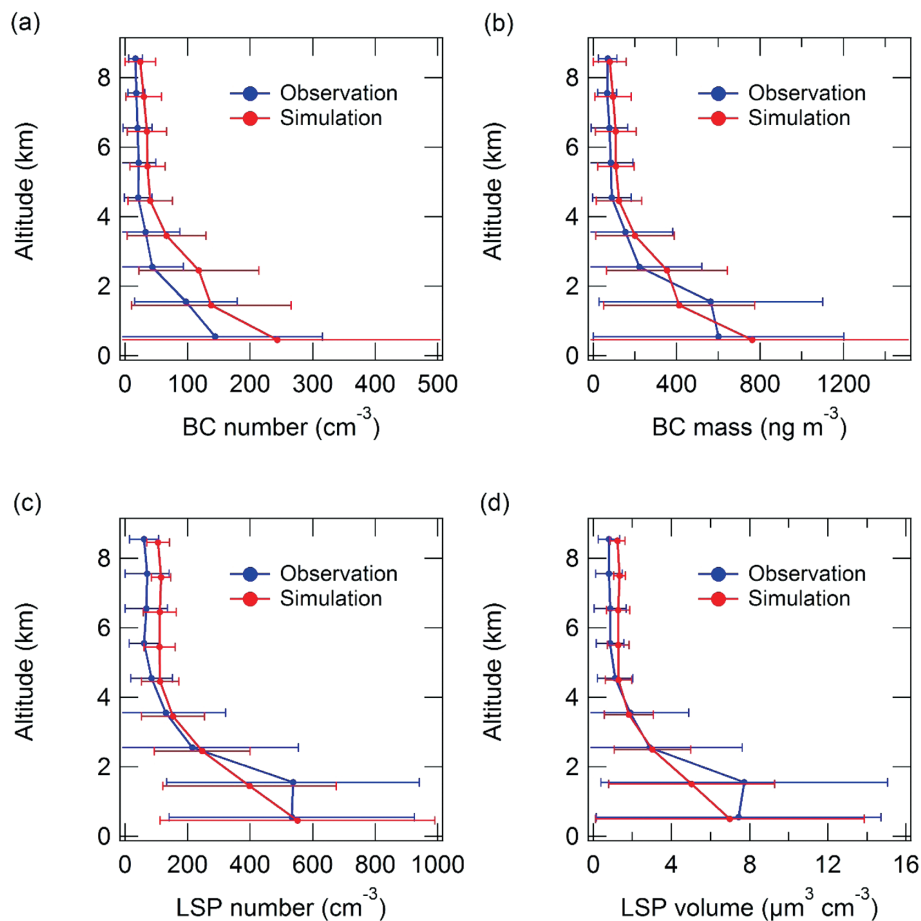


図4：A-FORCE 航空機観測の全 21 フライトの飛行経路に沿った (a) BC 数濃度、(b) BC 質量濃度、(c) 散乱性エアロゾル (light scattering particles, LSP) の数濃度、(d) 散乱性エアロゾルの体積濃度の平均値と標準偏差。観測・モデル計算ともに標準温度・気圧 (273.15 K, 1 気圧) における濃度を示している。

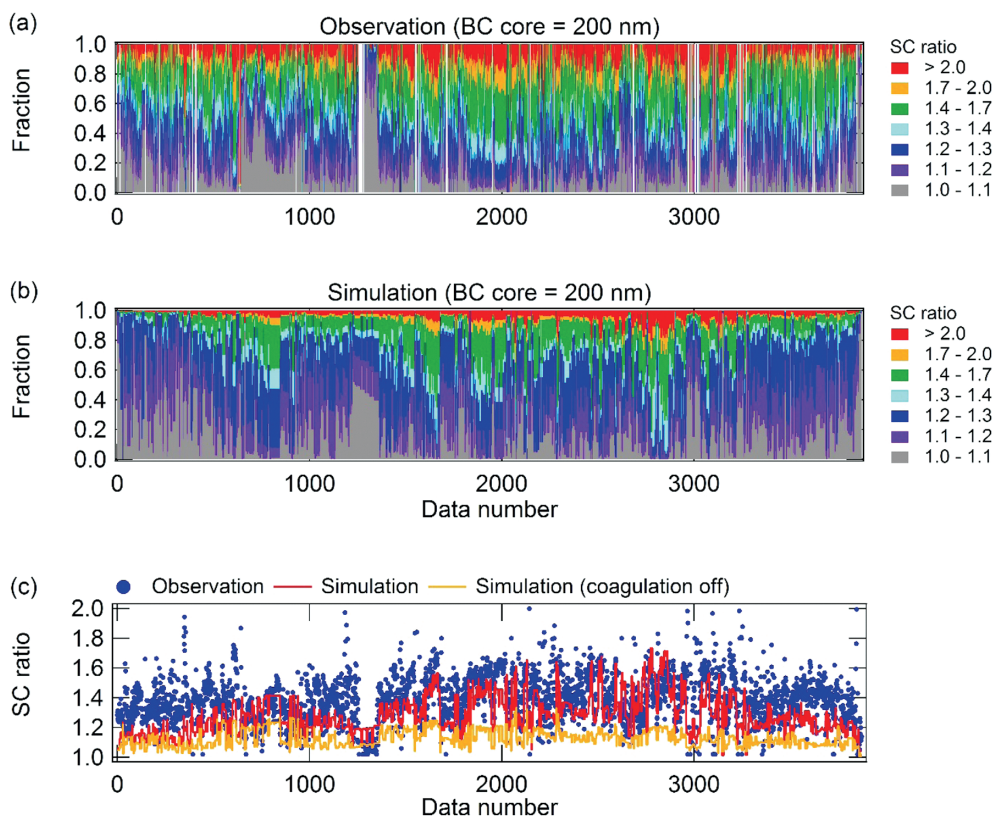


図5：A-FORCE 航空機観測の全 21 フライトの飛行経路に沿った (a) 観測のシェルコア比の頻度分布、(b) モデル計算のシェルコア比の頻度分布、(c) 観測・モデル計算の平均シェルコア比の時系列図 (1 分値を観測順に左から並べた図)。 (c) には凝集過程を考慮しなかった場合の平均シェルコア比も示している。

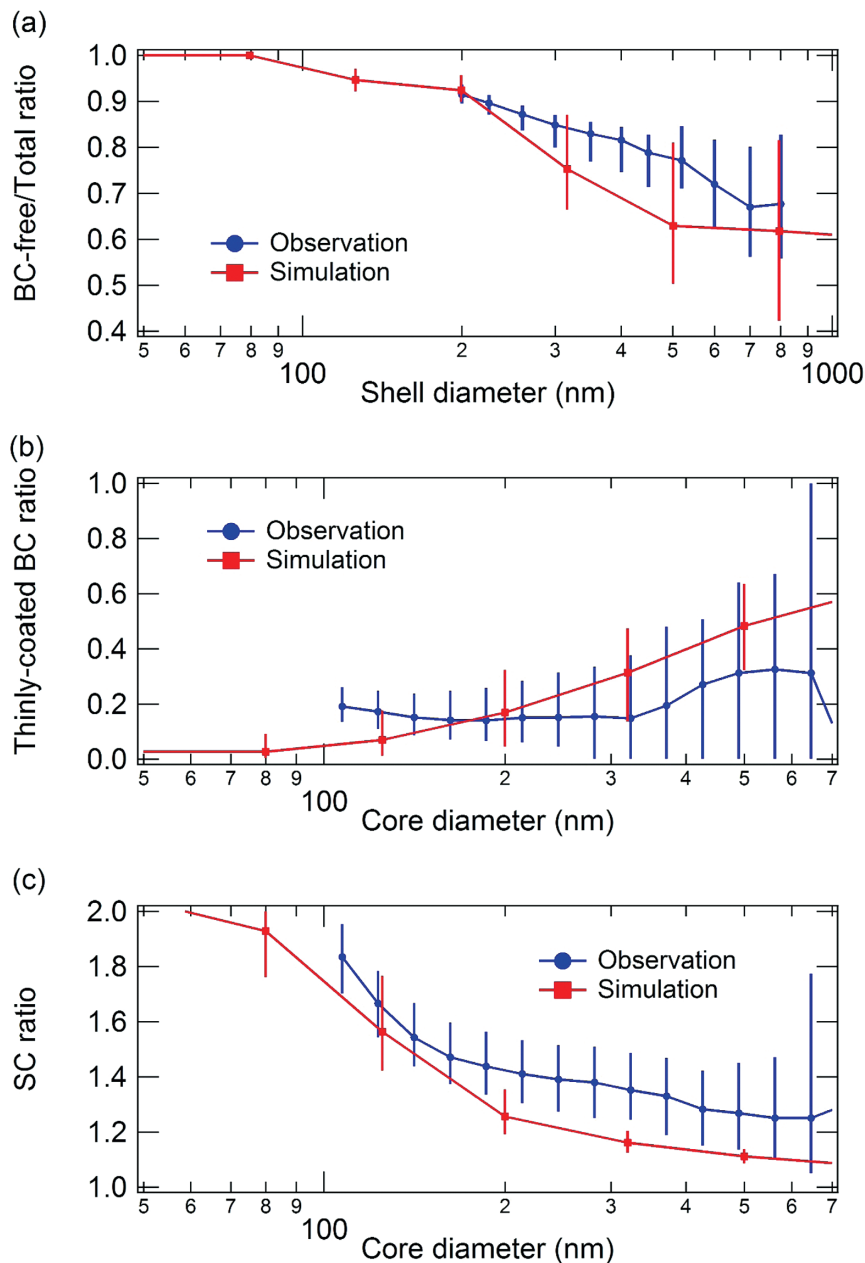


図6：(a) BC を含まない粒子数の全粒子数に対する割合 (BC-free/total ratio) の乾燥直径依存性, (b) シェルコア比が1.1以下のBC粒子の全BC粒子に対する数濃度比 (thinly-coated BC ratio) のBCコア直径依存性, (c) 平均シェルコア比のBCコア直径依存性. 各粒径について, 全21フライトの1分値の中央値と25–75パーセンタイルを示している.

て再現できる. 凝集過程を考慮しない感度実験では, シェルコア比の大きな粒子はほとんど生成されず, 平均シェルコア比も大幅に過小推定する結果が得られた (図5c).

図6aはBCを含まない粒子と全粒子の数濃度比 (BC-free/total ratio) を全ての乾燥直径について示した結果である. 全21フライトの1分値の中央値と25–75パーセンタイルを示している. 粒径の増大とともに観測のBC-free/total ratioは減少しており, モデル計算もこの特徴を再現している. これは, 粒径の大きな粒子ほど大気中での凝縮・凝集過程を経て成長した粒子 (すなわち内部混合BC) の割合が多いためだと考えられる.

図6bと6cはシェルコア比が1.1以下のBC粒子と全BC粒子の数濃度比 (thinly-coated BC ratio) と平均シェルコア比のBCコア直径依存性を示している. 観測のthinly-coated BC ratioはBCコア直径に対してほぼ一定もしくはわずかに増大している (図6b). 平均シェルコア比の観測値はBCコア直径に対して減少している (図6c). これは大きなBCコアを持つ粒子の成長 (シェルコア比の増大) には小さなBCコアを持つ粒子に比べて多くの散乱性成分が必要になるためだと考えられる. モデル計算はthinly-coated BC ratioを概ね再現している. また, シェルコア比の絶対値は過小評価しているものの, シェルコア比の粒径依存性を良く再現している. このような観測の特徴も凝縮・凝集過程の両方を

考慮することではじめて再現できることがわかった。

本研究のモデルは観測された BC 混合状態の主要な特徴 (BC を含む粒子と含まない粒子の割合, シェルコア比の多様性, 平均シェルコア比およびそれらの時間変動と粒径依存性) を再現することに成功した。この結果は, 凝縮・凝集などの大気中での変質過程を十分に表現できるエアロゾルモデルを用いれば, 実大気における BC 混合状態の主要な特徴を計算することができるということを示している。

2.5 BC 混合状態の放射過程・除去過程に対する重要性

次に, BC 混合状態の取り扱いがエアロゾルの放射過程や BC の除去過程に対してどのような重要性を持つかを調べた。BC 混合状態の放射過程・除去過程に対する感度を見積もるために, 3つのモデル計算を行った (表 3)。1つ目 (S1) は, エアロゾルの質量濃度・数濃度・光学特性・除去過程の全てについて, BC の混合状態を解像した 120 個のビンを用いて行った計算である。2つ目 (S2) は, 質量・数濃度については混合状態を解像した S1 の結果を用いるが, 光学特性を単一 (平均) の混合状態 (粒径の 12 ビンのみ) を考慮してオフラインで計算したモデル計算である。同じ粒径の 10 個の混合状態ビンの質量と数濃度を全て足し合わせて, そこから各粒径ビンの平均的な粒径と混合状態を見積もった (リリース版の WRF-chem/MOSAIC モデルのエアロゾル表現に対応し, 全ての粒子が内部混合 BC となる)。S1 と S2 はエアロゾル全体の質量濃度・数濃度は

一致するが, 光学計算の際に詳細な混合状態を考慮しているか (S1) もしくはしていないか (S2) という条件のみが異なる。この 2つの計算の比較から BC 混合状態のエアロゾルの光学・放射過程に対する重要性を見積もることができる。3つ目 (S3) は, エアロゾルの質量濃度・数濃度・光学特性・除去過程の全てについて, 単一の混合状態 (粒径の 12 ビンのみ) を用いて行った計算である。S1 と S3 の比較から, BC 混合状態の表現の差異に伴う BC の除去過程や大気中の濃度に対する重要性を見積もることができる。本研究では, モデルで計算された光学・放射パラメータの観測による検証は行わない。本節で示す光学・放射パラメータは全て晴天条件を仮定して計算したもので, 日本時間正午の期間平均値である。

2.5.1 光学・放射過程に対する重要性

図 7a と 7b は高度約 1 km ($\sigma=0.91$) における波長 600 nm の単一散乱アルベド (SSA) の水平分布を示している。領域・期間平均の SSA は S1 (BC 混合状態あり) が 0.922, S2 (BC 混合状態なし) が 0.892 であり, S1 の方が S2 に比べて高い。この SSA の差は吸収係数の差に起因している。S1 は外部混合 BC や BC を含まない粒子を陽に表現しているのに対し, S2 では全ての粒子が平均的な混合状態を持った内部混合 BC として表現される。そのため, S2 では内部混合 BC の粒子数およびそれによるレンズ効果を過大推定する。今回のモデル計算では, S2 は S1 に比べて領域・期間平均で吸収係数を約 40% 過大推定しているを見積もられた。

表 3: BC 混合状態モデルの感度実験

Simulation	Number and Mass	Optical and radiative parameters	Cloud activation and deposition
S1	12 × 10 bins	12 × 10 bins	12 × 10 bins
S2	12 × 10 bins	12 × 1 bins (offline)	12 × 10 bins
S3	12 × 1 bins	12 × 1 bins	12 × 1 bins

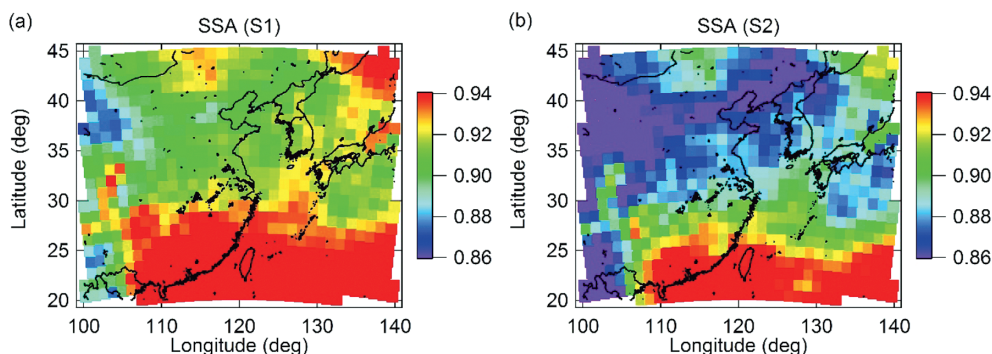


図 7: 高度約 1 km ($\sigma=0.91$) における波長 600 nm の単一散乱アルベド (SSA) の期間平均値の水平分布。(a) 数・質量濃度, 光学・放射過程, 除去過程の全てについて BC 混合状態を考慮して計算した結果 (S1) と (b) 光学・放射過程を単一 (平均) の混合状態を用いてオフライン計算した結果 (S2, 数・質量濃度は S1 の結果を使用) を示す。各計算については本文および表 3 を参照。

高度約 1 km におけるエアロゾルによる大気加熱率は S1 が 0.323 K/day, S2 が 0.423 K/day であり (領域・期間平均), S2 は S1 に比べて大気加熱率を約 30% 過大しているとの見積もられた。エアロゾルによる地表下向き短波フラックスの変化は, S1 が -24.8 W/m^2 , S2 が -27.7 W/m^2 であった。S2 は S1 に比べてフラックスの絶対値を約 3 W/m^2 過大推定している。これは, 吸収係数の過大推定に伴う放射の散乱量の過小推定が主要因だと考えられる。

これらの結果は, BC の混合状態の取り扱いがエアロゾルの光学・放射過程において重要な役割を果たしているということを示している。

2.5.2 除去過程および BC 濃度に対する重要性

図 8 には S1 (BC 混合状態あり) と S3 (BC 混合状態なし) について, 領域・期間平均の BC 質量濃度の鉛直分布を示した。2 つの計算の濃度比も示している。S3 の方が S1 に比べて BC 質量濃度が低く, 地表付近では 15–20% 程度, 上部対流圏では 35% 程度過小推定している。これは, S1 では外部混合 BC やシェルコア比の小さな内部混合 BC が表現されているのに対し, S3 では全ての BC 粒子が内部混合 BC として扱われるためである。S1 で表現される外部混合 BC やシェルコア比の小さな BC 粒子は吸湿性が低く, S3 の内部混合 BC に比べて雲粒として活性化されにくい。そのため, S1 の方が BC の湿性除去率は低くなり, 大気中での BC 濃度が高くなる (寿命が長くなる)。これらの結果は, BC の混合状態を十分に表現することが BC 自身の空間分布や大気中での寿命を精度良く見積もる上で不可欠となることを示している。

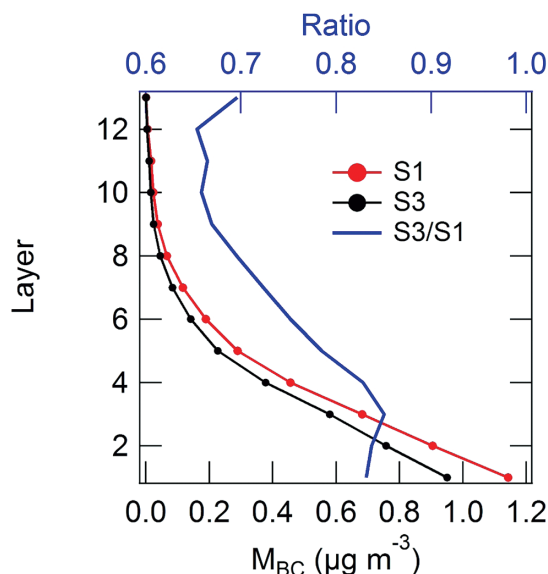


図 8: 領域・期間平均の BC 質量濃度の鉛直分布。数・質量濃度, 光学・放射過程, 除去過程の全てについて BC 混合状態を考慮した計算 (S1, 12×10 ビン) と平均的な単一の混合状態を用いた計算 (S3, 12×1 ビン) の結果を示す。

S3 の SSA (波長 600 nm) は 0.907, エアロゾルの大気加熱率は 0.355 K/day と見積もられた (領域・期間平均, 高度約 1 km)。この値は S1 に比べると高いが S2 に比べると低い値である。S3 は S1 に比べると吸収係数を約 20%, 大気加熱率を約 10% 過大推定しているが, S2 の 30–40% の過大推定に比べるとその割合は小さい。これは, S3 の計算では, 吸収効率の過大推定 (内部混合 BC によるレンズ効果の過大推定) が BC 濃度の過小推定 (内部混合 BC による湿性除去の過大推定) によって部分的に相殺されるためである。このような 2 つの相反する効果は, BC の混合状態を表現できるモデルによってその定量的な評価がはじめて可能になる。そのようなモデルによって, BC とその放射効果およびその空間分布を評価していく必要がある。

2.6 まとめ

本研究では, エアロゾルの粒径と BC の混合状態の両方を表現できるエアロゾルの 2 次元ビンモデルを開発し, WRF-chem/MOSAIC モデルに導入した。1 つの次元はエアロゾルの乾燥直径で (40 nm から $10 \mu\text{m}$ を 12 ビンで表現), もう 1 つの次元が BC の質量比である (外部混合 BC, BC を含まない粒子, 8 つの内部混合 BC の合計 10 ビン)。凝縮・凝集などの大気中の変質過程に伴う粒径と混合状態の変化が, 120 個のビンを用いて計算される。

このモデルを東アジア域に適用し, A-FORCE 航空機観測 (2009 年 3–4 月) で行われた BC 混合状態の観測による比較・検証を行った。モデル計算は BC を含む粒子と含まない粒子の割合, シェルコア比およびそれらの粒径依存性など, 実大気中での BC の混合状態の主要な特徴を再現することに成功した。このような特徴は, 凝縮・凝集過程の両方を考慮することによってはじめて再現できる。この結果は, 凝縮・凝集などの大気中での変質過程を十分に表現できるエアロゾルモデルを用いれば, 実大気中における BC 混合状態の主要な特徴を計算できるということを示している。

BC の混合状態の放射・除去過程に対する重要性を調べた。BC の混合状態を考慮しない (全粒子が内部混合 BC であると仮定する) と, BC の混合状態を考慮した場合に比べて光吸収効率や大気加熱率を 30–40% 程度過大推定すると見積もられた (内部混合 BC によるレンズ効果の過大推定)。一方, BC の混合状態を考慮しない計算では BC の除去率を過大推定し, 大気中での BC 質量濃度を 15–35% 過小推定すると見積もられた (内部混合 BC による湿性除去の過大推定)。これらの結果は, BC の混合状態を十分に表現することがエアロゾルの光学特性・放射過程および BC 自身の空間分布・大気中での寿命を精度良く見積もる上で非常に重要なることを示している。このような詳細なモデルによって, エ

エアロゾルの直接・間接効果を評価していく必要がある。

3. 新粒子生成モデルの開発と検証

新粒子生成は、硫酸ガスなどの低揮発性の気体成分から粒径数 nm 程度の超微小粒子が生成する過程であり、大気中のエアロゾル数濃度や CCN 数を決定する上で最も重要なプロセスの 1 つである (Spracklen et al. 2006, 2008, 2010; Yu et al. 2010; Kuang et al. 2009; Merikanto et al. 2009; Yu and Luo 2009)。また、雲粒数濃度や間接効果を評価する上でも重要な過程であると考えられている (Kerminen et al. 2005; Wang and Penner 2009; Merikanto et al. 2010; Makkonen et al. 2012)。新粒子生成が起こるかどうかは、1) 気体分子からの粒径 1 nm 程度の分子クラスターの生成、2) クラスターから粒径数 nm 程度への粒子成長過程の 2 つの過程によって決まる (Kulmala et al. 2000, 2004, 2007; Zhang et al. 2012)。1 つ目のクラスターの生成過程は硫酸ガスなどのクラスターの

前駆気体の濃度によって決まり、大気中の光化学反応に大きく依存する。2 つ目のクラスターの成長過程は、クラスターの凝縮成長過程と既存粒子への凝集消失過程のバランスによって決まる (図 9a)。したがって、新粒子生成の重要性を正しく評価するためには、これらの過程を十分に表現できるモデルを用いる必要がある。しかしながら多くのエアロゾルモデルではこれらの過程が十分に表現されていない。

本研究では、粒径 1 nm 程度のクラスターの生成を表現するために、粒径 1 nm から 10 μm までのエアロゾルを 20 個のビンによって表現するモデルを作成し、WRF-chem/MOSAIC モデルに導入した。クラスターの生成率は近年提唱された実大気観測に基づいた粒子生成メカニズム (Activation-type 核生成メカニズム, Kulmala et al. 2006) を用い、凝縮・凝集過程を理論的に計算することによってクラスターの成長・消失過程を微物理過程に基づいて計算する。

このモデルを中国の北京周辺域に適用した結果を示す

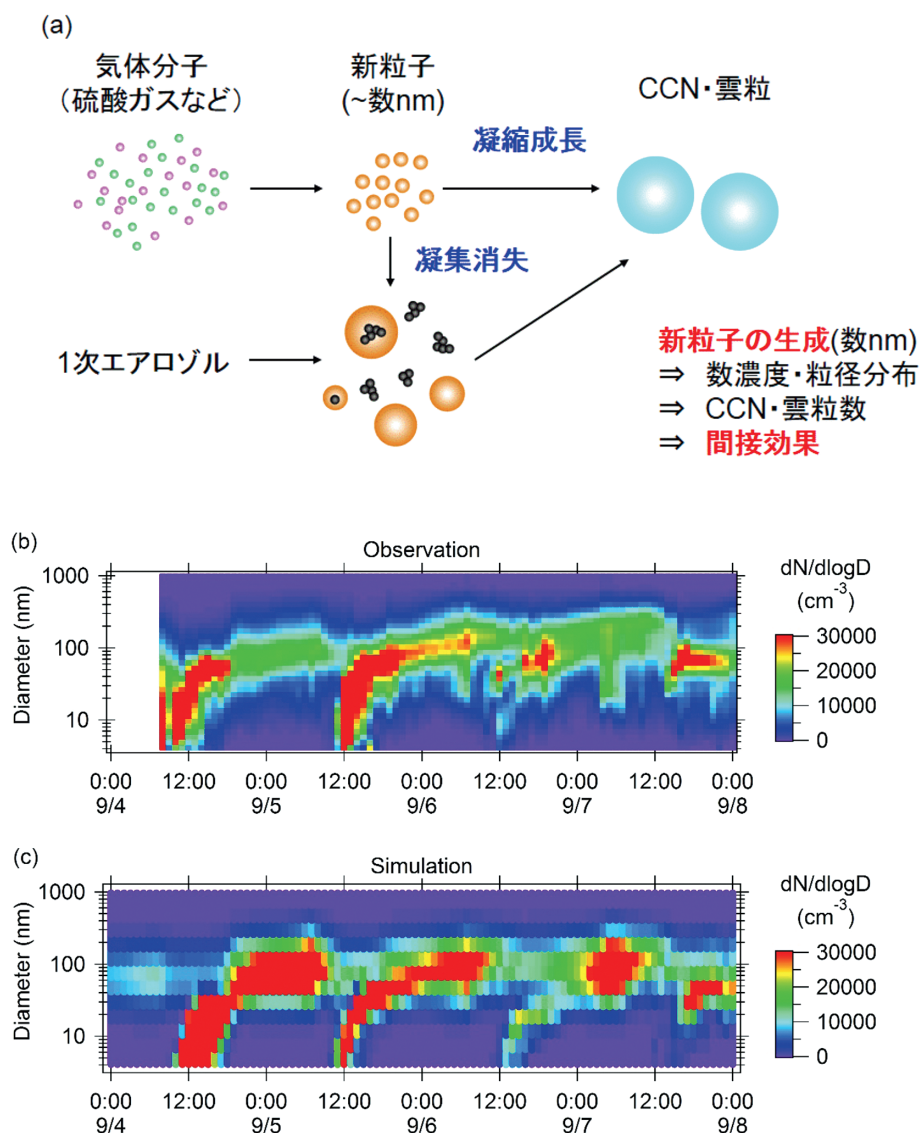


図 9: (a) 新粒子生成過程の概略図。(b, c) CARE-Beijing 2006 観測 (2006 年 8 - 9 月, 北京), および同時期のモデル計算における粒径分布の時系列図。9 月 4 日から 7 日までの 4 日間の例を示す。

(Matsui et al. 2011). 2006 年の 8 - 9 月に北京において CARE-Beijing 2006 集中観測が行われ、粒径 3 nm 以上のエアロゾルの粒径分布が測定された (Wiedensohler et al. 2009). WRF-chem/MOSAIC モデルを用いたこの期間の計算と気象場・気体成分・エアロゾルの質量濃度などに関する検証は、Matsui et al. (2009a, 2010)で行っている. 図 9b, 9c には観測・モデルについて粒径分布の時間変化の例 (9/4-9/7) を示す. 観測では 9/4 と 9/5 の正午付近に新粒子が生成し、どちらの日とも半日程度かけて新粒子が粒径 100 nm 程度まで成長している様子が見られる. 一方、9/7 は顕著な新粒子生成が起こっていない. モデル計算はこのような新粒子生成の有無や新粒子の成長過程の特徴を良く再現している. ここでは数日間の結果を示したが、モデル計算は約 1 ヶ月間の集中観測において観測された新粒子生成の有無を再現することに概ね成功した (エアロゾルの粒径分布観測が使用可能な 26 日間のうち 21 日間の新粒子生成の有無を再現). これはモデル計算が新粒子の凝縮成長と凝集消失のバランス (総観規模の高低気圧の移動によって支配されている) を良く再現できたためである. このような結果は、クラスタとその凝縮成長・凝集消失過程を陽に表現することによって、実大気中の新粒子生成の有無や新粒子の成長過程をモデルが計算できることを示している.

また、このモデルを用いて東アジア全域の新粒子生成の頻度やエアロゾル数・CCN 数に対する重要性を調べた (A-FORCE 航空機観測の期間に適用し、地上・航空機観測による比較・検証を行った). その結果、東アジア域では新粒子生成の頻度に明瞭な南北コントラストがあり、北緯 30-45 度 (中国北東部・韓国・日本の周辺域) では北緯 20-30 度に比べて約 3 倍も新粒子生成の頻度が大きいことが明らかになった (高度約 1 km) (Matsui et al. 2013b). 硫酸ガス濃度とその前駆気体の二酸化硫黄の放出量の南北コントラストがこのような新粒子生成の頻度の南北コントラストを作り出す主要な要因であると考えられる. 東アジア域の高度約 1 km において、新粒子生成のエアロゾル数 (粒径 10 nm 以上) と CCN 数 (過飽和度 1.0%) に対する寄与はそれぞれ 44% と 26% と見積もられた.

4. 有機エアロゾルモデルの開発と検証

有機エアロゾル (OA) は大気中の微小粒子の主要な寄与を占め、直接・間接効果の両方で重要な役割を果たす (Kanakidou et al. 2005; Zhang et al. 2007; Hallquist et al. 2009). OA は大気中に粒子として放出される 1 次有機エアロゾル (POA) と揮発性有機化合物 (VOC) の酸化を通して大気中で生成される 2 次有機エアロゾル (SOA) に分類される. SOA は全球的に見ても OA や

全エアロゾルの質量濃度に対して大きな割合を占めると考えられている (Kanakidou et al. 2005; Goldstein and Galbally 2007; Zhang et al. 2007; de Gouw et al. 2009). しかしながら、SOA の生成過程は非常に複雑であるため、大気中での SOA 濃度とその気候・健康影響の見積もりには依然として大きな不確定性がある (Hallquist et al. 2009). これまでに全球・領域モデルを用いた OA の計算が多く行われてきたが、実大気中の OA 濃度やその生成量を大きく過小推定してきた (e.g., Heald et al. 2005, 2011; Volkamer et al. 2006; Matsui et al. 2009b; Spracklen et al. 2011).

近年新たな OA の生成過程として、これまで考えられてこなかった OA の前駆気体 (VOC より揮発性が低い半揮発性の有機化合物 (SVOC, IVOC)) とそれらの酸化過程の重要性が発見された (Robinson et al. 2007). そしてこれらの気体成分の発生源や化学過程を考慮した新しい OA モデルの概念が提唱されてきた (Volatility basis set, VBS) (Donahue et al. 2006; Jimenez et al. 2009). VBS モデルでは有機化合物の揮発性に着目し、同程度の揮発性を持つ成分をグループ化し、そのグループ化した成分について大気中での連続的な (何回にもわたる) 酸化過程と気相-エアロゾル相の分割を計算する. VBS モデルは全球・領域モデルにも取り入れ始めており (e.g., Lane et al. 2008a, 2008b; Farina et al. 2010; Hodzic et al. 2010; Tsimpidi et al. 2010, 2011; Shrivastava et al. 2011), 大気中の現実的な OA 濃度を説明でき得る手法として注目されつつある.

本研究では、この手法に基づいた OA モデルを開発し、WRF-chem/MOSAIC モデルに導入した (Matsui et al. 2014). モデルの概要を図 10 に示す. 概略のみ述べると、9 個の揮発性成分 (飽和気体濃度が 10^6 , 10^5 , 10^4 , 10^3 , 10^2 , 10 , 1 , 0.1 , $0.01 \mu\text{g}/\text{m}^3$ の 9 成分) を用いて、OA と有機化合物 (SVOC, IVOC, VOC) を表現し、有機化合物の OH ラジカルによる酸化過程と気相-エアロゾル相分割 (平衡を仮定) を計算する. OH による酸化速度、VOC の酸化によって生成する半揮発性成分の生成率、SVOC, IVOC の排出量などは Lane et al. (2008), Tsimpidi et al. (2010), Shrivastava et al. (2011) を参考にしている. 合計 122 個の変数を用いて、有機化合物・OA の変動過程および OA の粒径分布 (この研究では 8 ビン) を計算する. また、SVOC や IVOC など新たに導入した成分の乾性・湿性除去過程を考慮できるように WRF-chem/MOSAIC モデルを改良した.

開発した OA モデルを東アジア域に適用し、観測された OA・SOA 濃度との比較を行った. 図 11 には 2004 年の 7 - 8 月に埼玉の騎西でエアロゾル質量分析計 (AMS) を用いて行われた OA 観測 (Takegawa et al. 2005, 2006a, 2006b) との比較例を示す. VBS を用いた

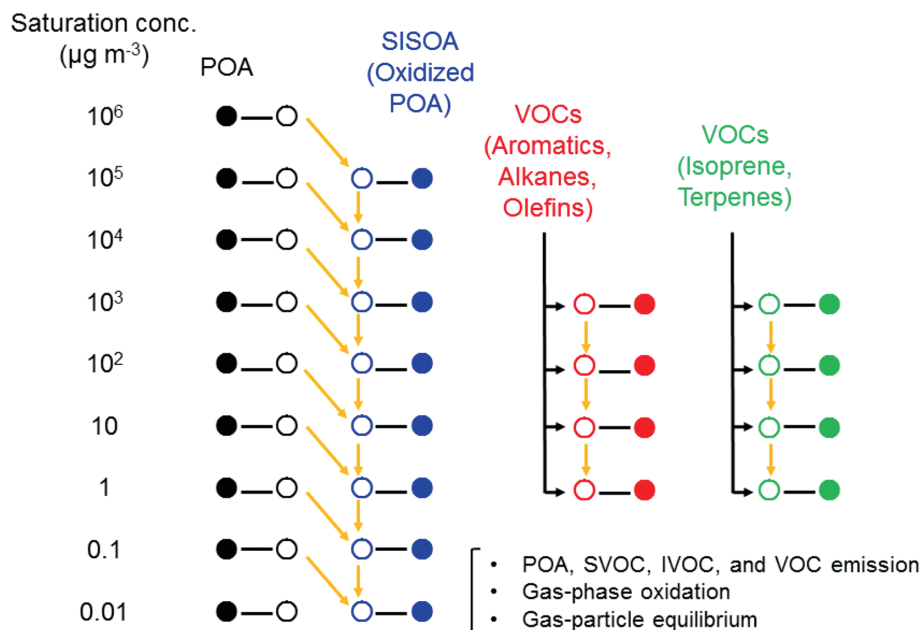


図 10：有機エアロゾルモデルの概要。○が気体成分，●がエアロゾル成分を示す。黒は 1 次有機エアロゾル，青は半揮発性有機化合物（SVOC，IVOC）の酸化過程によって生成する有機エアロゾル（SISOA），赤は人為起源 VOC から生成する 2 次有機エアロゾル，緑は植生起源 VOC から生成する 2 次有機エアロゾルを示す。

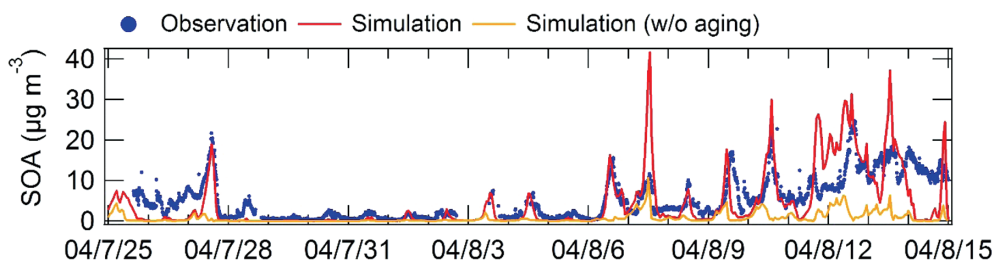


図 11：2004 年の 7－8 月に埼玉の騎西でエアロゾル質量分析計（AMS）を用いて行われた有機エアロゾル観測と同時期のモデル計算結果。2 次有機エアロゾル（SOA）の質量濃度の時系列図を示している。観測の SOA は、AMS の m/z 44 から見積もられた酸化された有機エアロゾル濃度（OOA）を用いている。モデル計算は SISOA と人為起源・生物起源 VOC 起源の SOA の合計である。SVOC，IVOC およびその酸化過程を考慮しない場合の計算結果（橙）も示している。

モデル計算（赤線）は観測された SOA 濃度（AMS の m/z 44 から見積もられた酸化された有機エアロゾル濃度，OOA）の絶対量や時間変動を概ね再現することに成功した（平均で 13% の過小推定）。一方，SVOC や IVOC およびそれらの酸化過程を考慮しなかった計算（橙色，従来の OA モデルに対応）では観測された SOA 濃度を 86% も過小推定している。これらの結果は，これまで考慮されてこなかった OA の前駆気体や酸化機構が実大気中の現実的な OA・SOA の質量濃度や時間変動を表現する上で重要となることを示唆しており，エアロゾルの直接・間接効果の推定においても大きな役割を果たす可能性を示している。

5. エアロゾル統合モデルの開発

2，3，4 章で開発・検証した BC 混合状態モデル，新粒子生成モデル，OA モデルを組み合わせたエアロゾル微物理・化学過程の統合モデルを開発した（図 12）。

BC 混合状態，新粒子生成，OA の生成過程はお互いに複雑に関連しあい，かつエアロゾルの排出量や気象場の変化に対して非線形に応答する。例えば，OA の生成過程は，BC の変質過程を促進するため（内部混合 BC の増大，シェルコア比の増大），BC の吸収効率を増大させる可能性がある一方，BC の寿命を短くし大気中の BC 濃度を減らす可能性がある。このようなエアロゾルの各素過程の重要性や相互作用，気象場（気温・湿度，大気循環など）やエアロゾル排出量に対する非線形な応答などは，エアロゾルの微物理・化学過程を詳細に考慮したモデルによってのみ評価が可能である。開発する統合モデルでは詳細な微物理・化学過程を考慮しているため，これらの効果を計算することが可能である。上に示したようなこれまで十分に考慮されてこなかった過程を含めたエアロゾルの気候影響評価が今後必要になると考える。

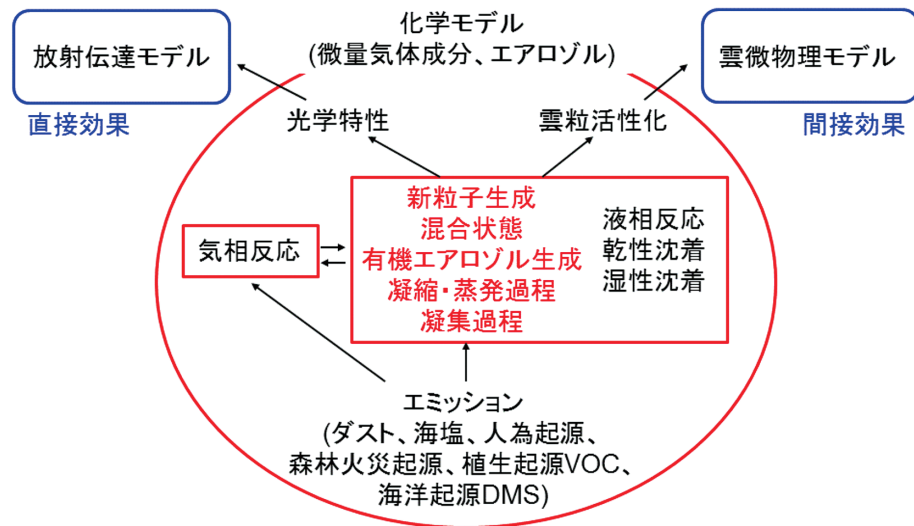


図 12：BC 混合状態モデル，新粒子生成モデル，OA モデルを組み合わせたエアロゾル微物理・化学過程の統合モデルの概略図。

6. まとめ

これまでの私の研究では，領域 3 次元モデル WRF-chem を基に，エアロゾルの「数・粒径・混合状態」を支配する BC 混合状態・新粒子生成・OA 生成のそれぞれの過程について物理化学法則に基づいて表現できるモデルを開発し，実大気観測による詳細な比較・検証を行ってきた (Matsui et al. 2011, 2013a, 2013b, 2014). そして，このような素過程を表現したモデルによって初めて，大気中のエアロゾルの「数・粒径・混合状態」の重要な特徴が説明できることを示してきた。また，これらの過程を組み合わせたエアロゾル統合モデルを開発した (Matsui et al., submitted). 私の研究で開発したモデルは，従来のように限られた化学成分の質量濃度に着目し，簡易的な表現（パラメタリゼーション等）を用いて構成されてきたモデルとは異なるエアロゾルモデルである。このようなエアロゾルの微物理・化学過程を詳細に考慮したモデルによって，エアロゾルの各素過程の重要性や相互作用，気象場（気温・湿度，大気循環など）やエアロゾル排出量に対する各素過程の非線形応答などを評価することがはじめて可能となり，エアロゾルの気候影響評価を高精度化するための知見を得ることができると考える。また，開発したモデルは全球モデル計算のベンチマークとしての役割が可能であり，全球エアロゾルモデルの素過程表現の簡易化に伴う不確定性の評価への貢献が期待できる。

謝辞

本研究の内容は，文部科学省科学研究費補助金 (23221001)，環境省地球環境研究総合推進費 (2A-1101)，GRENE 北極気候変動研究事業（課題 ID 3）の支援を頂き実施しました。本研究の内容を進めるにあ

たって，小池真准教授（東大院・理），近藤豊教授（東大院・理）には多くのサポートをしていただきました。また，竹川暢之准教授（東大先端研），茂木信宏特任助教（東大院・理）には観測データを提供していただきました。本研究の内容に関するモデル計算の一部は東京大学および海洋研究開発機構の大型計算機システムを用いています。ここに感謝いたします。

参考文献

- Abdul-Razzak, H. and Ghan, S. J. (2000) A parameterization of aerosol activation: 2. Multiple aerosol types, *J. Geophys. Res.*, **105** (D5), 6837–6844, doi:10.1029/1999JD901161.
- Aquila, V. et al. (2011) MADE-in: A new aerosol microphysics submodel for global simulation of insoluble particles and their mixing state, *Geosci. Model Dev.*, **4**, 325–355.
- Bauer, S. E. Wright, D. L. Koch, D. Lewis, E. R. McGraw, R. Chang, L. -S. Schwartz, S. E. and Ruedy, R. (2008) MATRIX (Multiconfiguration Aerosol TRacker of mIXing state): An aerosol microphysical module for global atmospheric models, *Atmos. Chem. Phys.*, **8**, 6003–6035.
- Binkowski, F. S. and Shankar, U. (1995) The regional particulate matter model: 1. Model description and preliminary results, *J. Geophys. Res.*, **100** (D12), 26, 191–26, 209, doi:10.1029/95JD02093.
- Bohren, C. F. and Huffman, D. R. (1998) *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*, 530 pp, John Wiley, Hoboken, N. J.
- Bond, T. C. Habib, G. and Bergstrom, R. W. (2006) Limitations in the enhancement of visible light absorption due to mixing state, *J. Geophys. Res.*, **111**, D20211, doi:10.1029/2006JD007315.
- Bond, T. C. et al. (2013) Bounding the role of black carbon in the climate system: A scientific assessment, *J. Geo-*

- phys. Res., Atmos.*, **118**, 5380–5552, doi:10.1002/jgrd.50171.
- de Gouw, J. and Jimenez, J. L. (2009) Organic aerosols in the Earth's atmosphere, *Environ. Sci. Technol.*, **43**, 7614–7618.
- Dentener, F. et al. (2006) Emissions of primary aerosol and precursor gases in the years 2000 and 1750 prescribed data-sets for AeroCom, *Atmos. Chem. Phys.*, **6**, 4321–4344.
- Donahue, N. M. Robinson, A. L. Stanier, C. O. and Pandis, S. N. (2006) Coupled partitioning, dilution, and chemical aging of semivolatile organics, *Environ. Sci. Technol.*, **40**, 2635–2643.
- Easter, R. C. Ghan, S. J. Zhang, Y. Saylor, R. D. Chapman, E. G. Laulainen, N. S. Abdul-Razzak, H. Leung, L. R. Bian, X. and Zaveri, R. A. (2004) MIRAGE: Model description and evaluation of aerosols and trace gases, *J. Geophys. Res.*, **109**, D20210, doi:10.1029/2004JD004571.
- Fahey, K. M. and Pandis, S. N. (2001) Optimizing model performance: Variable size resolution in cloud chemistry modeling, *Atmos. Environ.*, **35**, 4471–4478.
- Farina, S. C. Adams, P. J. and Pandis, S. N. (2010) Modeling global secondary organic aerosol formation and processing with the volatility basis set: Implications for anthropogenic secondary organic aerosol, *J. Geophys. Res.*, **115**, D09202, doi:10.1029/2009JD013046.
- Fast, J. D. Gustafson, W. I. Easter, R. C. Zaveri, R. A. Barnard, J. C. Chapman, E. G. Grell, G. A. and Peckham, S. E. (2006) Evolution of ozone, particulates, and aerosol direct radiative forcing in the vicinity of Houston using a fully coupled meteorology-chemistry-aerosol model, *J. Geophys. Res.*, **111**, D21305, doi:10.1029/2005JD006721.
- Ghan, S. J. and Schwartz S. E. (2007), Aerosol properties and processes: A path from field and laboratory measurements to global climate models, *Bull. Amer. Meteor. Soc.*, **88**, 1059–1083.
- Ghan, S. J. Abdul-Razzak, H. Nenes, A. Ming, Y. Liu, X. Ovchinnikov, M. Shipway, B. Meskhidze, N. Xu, J. and Shi. X. (2011) Droplet nucleation: Physically-based parameterizations and comparative evaluation, *J. Adv. Model. Earth Syst.*, **3**, M10001, 33 pp.
- Goldstein, A. H. and Galbally, I. E. (2007) Known and unexplored organic constituents in the Earth's atmosphere, *Environ. Sci. Technol.*, **41**, 1514–1521.
- Grell, G. A. Peckham, S. E. Schmitz, R. McKeen, S. A. Frost, G. Skamarock, W. C. and Eder, B. (2005) Fully coupled “online” chemistry within the WRF model, *Atmos. Environ.*, **39**, 6957–6975.
- Guenther, A. et al. (1995) A global model of natural volatile organic compound emissions, *J. Geophys. Res.*, **100**, 8873–8892, doi:10.1029/94JD02950.
- Hallquist, M. et al. (2009) The formation, properties and impact of secondary organic aerosol: current and emerging issues, *Atmos. Chem. Phys.*, **9**, 5155–5236.
- Heald, C. L. Jacob, D. J. Park, R. J. Russell, L. M. Huebert, B. J. Seinfeld, J. H. Liao, H. and Weber, R. J. (2005) A large organic aerosol source in the free troposphere missing from current models, *Geophys. Res. Lett.*, **32**, L18809, doi:10.1029/2005GL023831.
- Heald, C. L. et al. (2011) Exploring the vertical profile of atmospheric organic aerosol: comparing 17 aircraft field campaigns with a global model, *Atmos. Chem. Phys.*, **11**, 12673–12696.
- Hodzic, A. Jimenez, J. L. Madronich, S. Canagaratna, M. R. DeCarlo, P. F. Kleinman, L. and Fast, J. (2010) Modeling organic aerosols in a megacity: potential contribution of semi-volatile and intermediate volatility primary organic compounds to secondary organic aerosol formation, *Atmos. Chem. Phys.*, **10**, 5491–5514.
- IPCC, 2013: Summary for Policymakers. In: *Climate Change 2013: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change* [Stocker, T. F. Qin, D. Plattner, G. -K. Tignor, M. Allen, S. K. Boschung, J. Nauels, A. Xia, Y. Bex, V. and Midgley, P. M. (eds.)], *Cambridge University Press*, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA.
- Jacobson, M. Z. (1997) Development and application of a new air pollution modeling system-II. Aerosol module structure and design, *Atmos. Environ.*, **31**, 131–144.
- Jacobson, M. Z. (2000) A physically-based treatment of elemental carbon optics: Implications for global direct forcing of aerosols, *Geophys. Res. Lett.*, **27**(2), 217–220, doi:10.1029/1999GL010968.
- Jacobson, M. Z. (2001) Strong radiative heating due to the mixing state of black carbon in atmospheric aerosols, *Nature*, **409**, 695–697.
- Jacobson, M. Z. Turco, R. P. Jensen, E. J. and Toon, O. B. (1994) Modeling coagulation among particles of different composition and size, *Atmos. Environ.*, **28**, 1327–1338.
- Jimenez, J. L. et al. (2009) Evolution of organic aerosols in the atmosphere, *Science*, **326**, 1525–1529.
- Kanakidou, M. et al. (2005) Organic aerosol and global climate modeling: A review, *Atmos. Chem. Phys.*, **5**, 1053–1123.
- Kerminen, V. -M. Lihavainen, H. Komppula, M. Viisanen, Y. and Kulmala, M. (2005) Direct observational evidence linking atmospheric aerosol formation and cloud droplet activation, *Geophys. Res. Lett.*, **32**, L14803, doi:10.1029/2005GL023130.
- Kim, D. Wang, C. Ekman, A. M. L. Barth, M. C. and Rasch, P. J. (2008) Distribution and direct radiative forcing of carbonaceous and sulfate aerosols in an interactive size-resolving aerosol-climate model, *J. Geophys. Res.*, **113**, D16309, doi:10.1029/2007JD009756.
- Kondo, Y. Sahu, L. Moteki, N. Khan, F. Takegawa, N. Liu, X. Koike, M. and Miyakawa, T. (2011) Consistency and traceability of black carbon measurements made by laser-induced incandescence, thermal-optical transmittance, and filter-based photo-absorption techniques, *Aerosol Sci. Technol.*, **45**, 295–312.
- Kuang, C. McMurry, P. H. and McCormick, A. V. (2009) Determination of cloud condensation nuclei production from measured new particle formation events, *Geophys. Res. Lett.*, **36**, L09822, doi:10.1029/2009GL037584.

- Kulmala, M. Pirjola, L. and Mäkelä, J. M. (2000) Stable sulphate clusters as a source of new atmospheric particles, *Nature*, **404**, 66–69.
- Kulmala, M. Vehkamäki, H. Petäjä, T. Dal Maso, M. Lauri, A. Kerminen, V. -M. Birmili, W. and McMurry, P. H. (2004), Formation and growth rates of ultrafine atmospheric particles: A review of observations, *J. Aerosol Sci.*, **35**, 143–176.
- Kulmala, M. Lehtinen, K. E. J. and Laaksonen, A. (2006) Cluster activation theory as an explanation of the linear dependence between formation rate of 3 nm particles and sulphuric acid concentration, *Atmos. Chem. Phys.*, **6**, 787–793.
- Kulmala, M. et al. (2007) Toward direct measurement of atmospheric nucleation, *Science*, **318**, 89–92.
- Lane, T. E. Donahue, N. M. and Pandis, S. N. (2008a) Effect of NO_x on secondary organic aerosol concentrations, *Environ. Sci. Technol.*, **42**, 6022–6027.
- Lane, T. E. Donahue, N. M. and Pandis, S. N. (2008b) Simulating secondary organic aerosol formation using the volatility basis-set approach in a chemical transport model, *Atmos. Environ.*, **42**, 7439–7451.
- Lu, J. and Bowman, F. M. (2010) A detailed aerosol mixing state model for investigating interactions between mixing state, semivolatile partitioning, and coagulation, *Atmos. Chem. Phys.*, **10**, 4033–4046.
- Makkonen, R. Asmi, A. Kerminen, V. -M. Boy, M. Arneth, A. Hari, P. and Kulmala, M. (2012) Air pollution control and decreasing new particle formation lead to strong climate warming, *Atmos. Chem. Phys.*, **12**, 1515–1524.
- Matsui, H. et al. (2009a) Spatial and temporal variations of aerosols around Beijing in summer 2006: Model evaluation and source apportionment, *J. Geophys. Res.*, **114**, D00G13, doi:10.1029/2008JD010906.
- Matsui, H. Koike, M. Takegawa, N. Kondo, Y. Griffin, R. J. Miyazaki, Y. Yokouchi, Y. and Ohara, T. (2009b) Secondary organic aerosol formation in urban air: Temporal variations and possible contributions from unidentified hydrocarbons, *J. Geophys. Res.*, **114**, D04201, doi:10.1029/2008JD010164.
- Matsui, H. et al. (2010) Spatial and temporal variations of aerosols around Beijing in summer 2006: 2. Local and column aerosol optical properties, *J. Geophys. Res.*, **115**, D22207, doi:10.1029/2010JD013895.
- Matsui, H. Koike, M. Kondo, Y. Takegawa, N. Wiedensohler, A. Fast J. D. and Zaveri, R. A. (2011) Impact of new particle formation on the concentrations of aerosols and cloud condensation nuclei around Beijing, *J. Geophys. Res.*, **116**, D19208, doi:10.1029/2011JD016025.
- Matsui, H. Koike, M. Kondo, Y. Moteki, N. Fast, J. D. and Zaveri, R. A. (2013a) Development and validation of a black carbon mixing state resolved three-dimensional model: Aging processes and radiative impact, *J. Geophys. Res. Atmos.*, **118**, 2304–2326, doi:10.1029/2012JD018446.
- Matsui, H. Koike, M. Takegawa, N. Kondo, Y. Takami, A. Takamura, T. Yoon, S. Kim, S. -W. Lim, H. -C. and Fast, J. D. (2013b) Spatial and temporal variations of new particle formation in East Asia using an NPF-explicit WRF-chem model: North-south contrast in new particle formation frequency, *J. Geophys. Res. Atmos.*, **118**, 11,647–11,663, doi:10.1002/jgrd.50821.
- Matsui, H. Koike, M. Kondo, Y. Takami, A. Fast, J. D. Kanaya, Y. and Takigawa, M. (2014) Volatility basis-set approach simulation of organic aerosol formation in East Asia: implications for anthropogenic-biogenic interaction and controllable amounts, *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, **14**, 6203–6260.
- Merikanto, J. Spracklen, D. V. Mann, G. W. Pickering, S. J. and Carslaw K. S. (2009) Impact of nucleation on global CCN, *Atmos. Chem. Phys.*, **9**, 8601–8616.
- Merikanto, J. Spracklen, D. V. Pringle, K. J. and Carslaw K. S. (2010) Effects of boundary layer particle formation on cloud droplet number and changes in cloud albedo from 1850 to 2000, *Atmos. Chem. Phys.*, **10**, 695–705.
- Moteki, N. and Kondo, Y. (2007) Effects of mixing state on black carbon measurements by laser-induced incandescence, *Aerosol Sci. Technol.*, **41** (4), 398–417.
- Oshima, N. Koike, M. Zhang, Y. Kondo, Y. Moteki, N. Takegawa, N. and Miyazaki, Y. (2009a) Aging of black carbon in outflow from anthropogenic sources using a mixing state resolved model: Model development and evaluation, *J. Geophys. Res.*, **114**, D06210, doi:10.1029/2008JD010680.
- Oshima, N. Koike, M. Zhang, Y. and Kondo, Y. (2009b) Aging of black carbon in outflow from anthropogenic sources using a mixing state resolved model: 2. Aerosol optical properties and cloud condensation nuclei activities, *J. Geophys. Res.*, **114**, D18202, doi:10.1029/2008JD011681.
- Oshima, N. et al. (2012) Wet removal of black carbon in Asian outflow: Aerosol radiative forcing in East Asia (A-FORCE) aircraft campaign, *J. Geophys. Res.*, **117**, D03204, doi:10.1029/2011JD016552.
- Reddington, C. L. et al. (2011) Primary versus secondary contributions to particle number concentrations in the European boundary layer, *Atmos. Chem. Phys.*, **11**, 12, 007–12,036.
- Riemer, N. Vogel, H. Vogel, B. and Fiedler, F. (2003) Modeling aerosols on the mesoscale-γ: Treatment of soot aerosol and its radiative effects, *J. Geophys. Res.*, **108** (D19), 4601, doi:10.1029/2003JD003448.
- Riemer, N. West, M. Zaveri, R. A. and Easter, R. C. (2009) Simulating the evolution of soot mixing state with a particle-resolved aerosol model, *J. Geophys. Res.*, **114**, D09202, doi:10.1029/2008JD011073.
- Riemer, N. West, M. Zaveri, R. and Easter, R. (2010) Estimating black carbon aging time-scales with a particle-resolved aerosol model, *Aerosol Sci.*, **41**, 143–158.
- Robinson, A. L. Donahue, N. M. Shrivastava, M. K. Weitkamp, E. A. Sage, A. M. Grieshop, A. P. Lane, T. E. Pierce, J. R. and Pandis, S. N. (2007) Rethinking organic aerosols: Semivolatile emissions and photochemical

- aging, *Science*, **315**, 1259–1262.
- Seland, O. Iversen, T. Kirkevåg, A. and Storelvmo, T. (2008) Aerosol-climate interactions in the CAM-Oslo atmospheric GCM and investigation of associated basic shortcomings, *Tellus A.*, **60**, 459–491.
- Shiraiwa, M. Kondo, Y. Moteki, N. Takegawa, N. Sahu, L. K. Takami, A. Hatakeyama, S. Yonemura, S. and Blake, D. R. (2008) Radiative impact of mixing state of black carbon aerosol in Asian outflow, *J. Geophys. Res.*, **113**, D24210, doi:10.1029/2008JD010546.
- Shrivastava, M. Fast, J. Easter, R. Gustafson, W. I. Zaveri, R. A. Jimenez, J. L. Saide, P. and Hodzic, A. (2011) Modeling organic aerosols in a megacity: comparison of simple and complex representations of the volatility basis set approach, *Atmos. Chem. Phys.*, **11**, 6639–6662.
- Simmel, M. and Wurzler, S. (2006) Condensation and activation in sectional cloud microphysical models, *Atmos. Res.*, **80**, 218–236.
- Spracklen, D. V. Carslaw, K. S. Kulmala, M. Kerminen, V. -M. Mann, G. W. and Sihto, S. -L. (2006) The contribution of boundary layer nucleation events to total particle concentrations on regional and global scales, *Atmos. Chem. Phys.*, **6**, 5631–5648.
- Spracklen, D. V. et al. (2008) Contribution of particle formation to global cloud condensation nuclei concentrations, *Geophys. Res. Lett.*, **35**, L06808, doi:10.1029/2007GL033038.
- Spracklen, D. V. et al. (2010) Explaining global surface aerosol number concentrations in terms of primary emissions and particle formation, *Atmos. Chem. Phys.*, **10**, 4775–4793.
- Spracklen, D. V. et al. (2011) Aerosol mass spectrometer constraint on the global secondary organic aerosol budget, *Atmos. Chem. Phys.*, **11**, 12109–12136.
- Stier, P. et al. (2005) The aerosol-climate model ECAHM5-HAM, *Atmos. Chem. Phys.*, **5**, 1125–1156.
- Streets, D. G. et al. (2003) An inventory of gaseous and primary aerosol emissions in Asia in the year 2000, *J. Geophys. Res.*, **108** (D21), 8809, doi:10.1029/2002JD003093.
- Takegawa, N. Miyazaki, Y. Kondo, Y. Komazaki, Y. Miyakawa, T. Jimenez, J. L. Jayne, J. T. Worsnop, D. R. Allan, J. and Weber, R. J. (2005) Characterization of an Aerodyne aerosol mass spectrometer (AMS): Inter-comparison with other aerosol instruments, *Aerosol Sci. Technol.*, **39**, 760–770.
- Takegawa, N. et al. (2006a) Evolution of submicron organic aerosol in polluted air exported from Tokyo, *Geophys. Res. Lett.*, **33**, L15814, doi:10.1029/2006GL025815.
- Takegawa, N. Miyakawa, T. Kondo, Y. Jimenez, J. L. Zhang, Q. Worsnop, D. R. and Fukuda, M. (2006b) Seasonal and diurnal variations of submicron organic aerosols in Tokyo observed using the Aerodyne aerosol mass spectrometer, *J. Geophys. Res.*, **111**, D11206, doi:10.1029/2005JD006515.
- Tsimpidi, A. P. Karydis, V. A. Zavala, M. Lei, W. Molina, L. Ulbrich, I. M. Jimenez, J. L. and Pandis, S. N. (2010) Evaluation of the volatility basis-set approach for the simulation of organic aerosol formation in the Mexico City metropolitan area, *Atmos. Chem. Phys.*, **10**, 525–546.
- Tsimpidi, A. P. Karydis, V. A. Zavala, M. Lei, W. Bei, N. Molina, L. and Pandis, S. N. (2011) Sources and production of organic aerosol in Mexico City: insights from the combination of a chemical transport model (PMCAMx-2008) and measurements during MILAGRO, *Atmos. Chem. Phys.*, **11**, 5153–5168.
- Volkamer, R. Jimenez, J. L. San Martini, F. Dzepina, K. Zhang, Q. Salcedo, D. Molina, L. T. Worsnop, D. R. and Molina, M. J. (2006) Secondary organic aerosol formation from anthropogenic air pollution: Rapid and higher than expected, *Geophys. Res. Lett.*, **33**, L17811, doi:10.1029/2006GL026899.
- Wang, M. and Penner, J. E. (2009) Aerosol indirect forcing in a global model with particle nucleation, *Atmos. Chem. Phys.*, **9**, 239–260.
- Wiedensohler, A. et al. (2009) Rapid aerosol particle growth and increase of cloud condensation nucleus activity by secondary aerosol formation and condensation: A case study for regional air pollution in northeastern China, *J. Geophys. Res.*, **114**, D00G08, doi:10.1029/2008JD010884.
- Yu, F. and Luo, G. (2009) Simulation of particle size distribution with a global aerosol model: Contribution of nucleation to aerosol and CCN number concentrations, *Atmos. Chem. Phys.*, **9**, 7691–7710.
- Yu, F. Luo, G. Bates, T. S. Anderson, B. Clarke, A. Kapustin, V. Yantosca, R. M. Wang, Y. and Wu, S. (2010) Spatial distributions of particle number concentrations in the global troposphere: Simulations, observations, and implications for nucleation mechanisms, *J. Geophys. Res.*, **115**, D17205, doi:10.1029/2009JD013473.
- Zaveri, R. A. and Peters, L. K. (1999) A new lumped structure photochemical mechanism for large-scale applications, *J. Geophys. Res.*, **104**, 30,387–30,415, doi:10.1029/1999JD900876.
- Zaveri, R. A. Easter, R. C. Fast, J. D. and Peters, L. K. (2008) Model for Simulating Aerosol Interactions and Chemistry (MOSAIC), *J. Geophys. Res.*, **113**, D13204, doi:10.1029/2007JD008782.
- Zaveri, R. A. Barnard, J. C. Easter, R. C. Riemer, N. and West, M. (2010) Particle-resolved simulation of aerosol size, composition, mixing state, and the associated optical and cloud condensation nuclei activation properties in an evolving urban plume, *J. Geophys. Res.*, **115**, D17210, doi:10.1029/2009JD013616.
- Zhang, Q. et al. (2007) Ubiquity and dominance of oxygenated species in organic aerosols in anthropogenically influenced Northern Hemisphere mid-latitudes, *Geophys. Res. Lett.*, **34**, L13801, doi:10.1029/2007GL029979.
- Zhang, R. Khalizov, A. Wang, L. Hu, M. and Xu, W. (2012) Nucleation and growth of nanoparticles in the atmosphere, *Chem. Rev.*, **112**, 1957–2011.