

5. 化学輸送モデル

5.1. 二次有機エアロゾルモデルの開発・改良状況

5.1.1. はじめに

大気環境中におけるエアロゾルの動態や発生源を把握するうえで数値モデルは有用な手段であるが、数値モデルを用いて二次生成粒子のシミュレーションを実施するうえでは粒子生成に関わる化学過程・熱力学過程・動力学過程などを適切にモデル化する必要がある。SOA の生成過程のモデル化は、主にチャンバー実験(4.1 節) で得られた知見などを基に行われてきた。一方、近年のフィールド観測 (2 章) での OA・SOA の測定技術の向上に伴い、SOA モデルの精度評価が詳細に実施され、様々な問題が明らかとなるとともに、新たな知見を取り入れた SOA モデル開発が進んできた。本節では、その SOA モデルの開発・改良の経緯をまとめる。ここでは順に、収率モデル (5.1.2 節)、VBS モデルを用いた SVOC の一次排出や OH ラジカルとの酸化反応 (エイジング) の計算 (5.1.3 節)、高次酸化反応モデル (5.1.4 節)、液相反応モデル (5.1.5 節) について示す。

5.1.2. 収率モデルの開発・改良

VOC からの二次的な粒子生成過程は、1980 年代から 1990 年代にかけて Grosjean and Seinfeld (1989)、Pandis *et al.* (1992)、Pankow (1994)、Odum *et al.* (1996) などによってモデル化され、SOA の大気動態の数値シミュレーションが実施されてきた。

Grosjean and Seinfeld (1989) は、チャンバー実験の結果を基に、アルカン、アルケン、芳香族炭化水素、モノテルペンなどからの SOA 生成収率を推計した。Pandis *et al.* (1992) は Grosjean and Seinfeld (1989) が求めた SOA 生成収率を基にした大気シミュレーションモデルを用いて、VOC からの SOA 生成を実大気中で計算した。これらの SOA モデルでは、各前駆 VOC からの SOA 生成収率は条件によらず一定と仮定している。

その後、Pankow (1994) は SOA のガス粒子分配が温度・OA 濃度に依存することを示し、Odum *et al.* (1996) はその分配式を基に 2 生成物モデル (two-product model) を構築した。この 2 生成物モデルでは、各前駆 VOC からの半揮発性生成物を 2 種の仮想的な成分に代表させる。チャンバー実験で測定された OA 濃度 (C_{OA}) と SOA 生成収率 (Y) を制約条件として (5.1.1.) 式にフィッティングさせることで各生成物 i の量論係数 (α_i) と分配係数 ($K_{om,i}$ 、(5.1.2.) 式、単位は $\text{m}^3 \mu\text{g}^{-1}$) を求め、これらの変数を基に SOA 生成に関わる気相反応過程とガス粒子分配を計算する。

$$Y = \sum_i y_i = M_O \sum_i \left(\frac{\alpha_i K_{om,i}}{1 + K_{om,i} C_{OA}} \right) \quad (5.1.1.)$$

$$K_{om,i} = \frac{C_{a,i}}{C_{g,i} C_{OA}} \quad (5.1.2.)$$

ここで、 $C_{a,i}$ と $C_{g,i}$ はそれぞれ成分 i の粒子濃度とガス濃度を表す。

この2生成物モデルは、Schell *et al.* (2001) など、多くの大気シミュレーションモデルに組み込まれ、広く活用されている。Schell *et al.* (2001) の構築した SOA 計算モジュールの概要について、図 5.1.1.を基に説明する。気相反応モジュールにおいて、前駆 VOC が酸化体 (OH ラジカル、NO₃ ラジカル、オゾン) と反応して α_i の量論係数で半揮発性生成物 (図中では low volatility condensable products) を生成する。その後、 $K_{om,i}$ を基に (5.1.2.) 式のガス粒子分配式を用いて半揮発性生成物の粒子化 (SOA 生成) を計算する。この Schell *et al.* (2001) のモデルで考慮されている前駆 VOC は芳香族炭化水素、高炭素数のアルカンとアルケン、およびモノテルペンである。

2000 年代以降は、SOA の観測研究や室内実験が精力的に行われ、その結果を受けて SOA モデルの改良も進んだ。それらの改良は、Carlton *et al.* (2010) に示されるように CMAQ (Models-3 Community Multiscale Air Quality, Byun and Schere, 2006) などのコミュニティーモデルにも反映されている。Carlton *et al.* (2010) による SOA モデルの改良点について図 5.1.2.を基に説明すると、第一に SOA の前駆 VOC として新たにイソプレン・セスキテルペン・ベンゼンが追加されている。第二に、SOA 生成収率の NO_x 濃度依存性が考慮されている。Carlton *et al.* (2010) では、芳香族炭化水素からの SOA 生成収率の

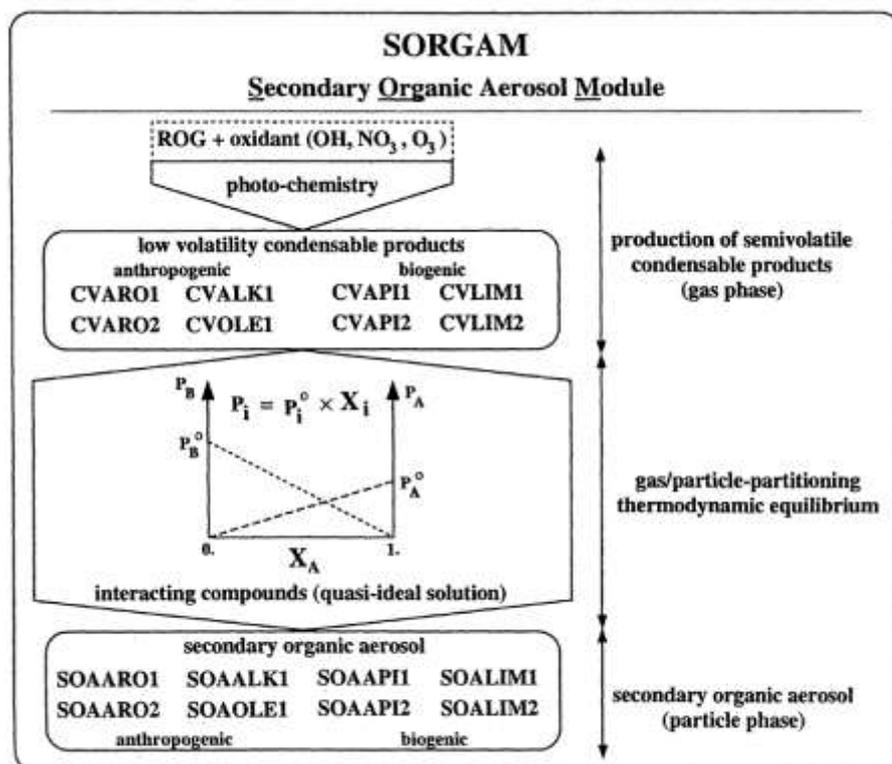


Figure 1. Schematic overview of the Secondary Organic Aerosol Model.

図 5.1.1. Schell *et al.* (2001) による SOA モデルのフレームワーク

5.1. 二次有機エアロゾルモデルの開発・改良状況

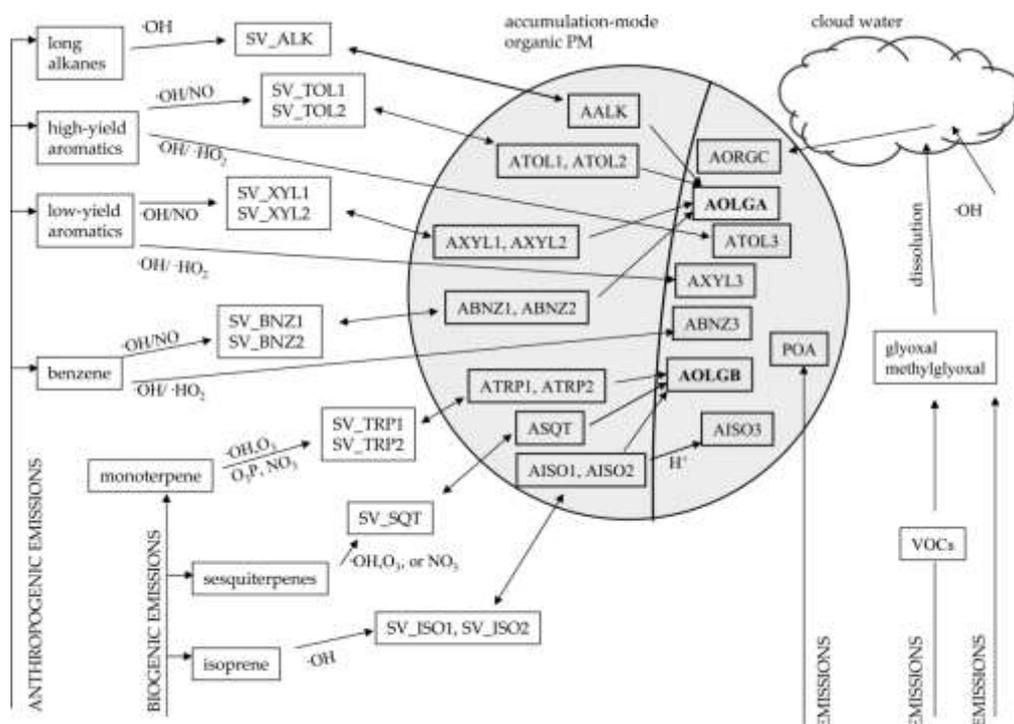


図 5.1.2. Carlton *et al.* (2010) による SOA モデルのフレームワーク。中央の円 (塗りつぶし部) の内側が粒子を表し、円内の左側が半揮発性粒子、右側が不揮発性粒子を意味する。(Reprinted with permission from Environmental Science & Technology. Copyright (2010) American Chemical Society.)

NO_x 依存性が計算されており、高 NO_x 条件下では他成分同様に 2 生成物モデルを用いるのに対して、低濃度 NO_x 条件下では VOC から酸化生成物を不揮発性と扱う。なお、NO_x 濃度依存性の計算方法については、次節の VBS モデルについての説明でも再度触れる。第三に、不均一反応として、粒子中での SOA のオリゴマー化による不揮発化、およびジカルボニル化合物 (グリオキサール・メチルグリオキサール) の雲水中での液相反応による SOA 生成が計算されている。オリゴマー化は、半揮発性の SOA が粒子中において、ある一定の時定数 (ここでは 20 時間) で起こると扱われており、Carlton *et al.* (2010) では人為起源 VOC と生物起源 VOC から生成された SOA (それぞれ図中の AOLGA と AOLGB) を別途扱っている。液相反応による SOA 生成については、5.1.5 節で再度述べる。

5.1.3. 揮発性基底関数 (VBS) モデル

Donahue *et al.* (2006) は、SVOC の一次排出とその SOA 生成、及び化学的なエイジング過程を統一的に扱えるフレームワークとして、VBS モデルを考案した。この VBS モデルでは、揮発性 (\propto 飽和濃度・飽和蒸気圧) を基底関数として、飽和濃度 (C^* , $K_{om,i}$ の逆数) が $10^{-2} \sim 10^6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ の範囲の有機成分を取り扱う。

5. 化学輸送モデル

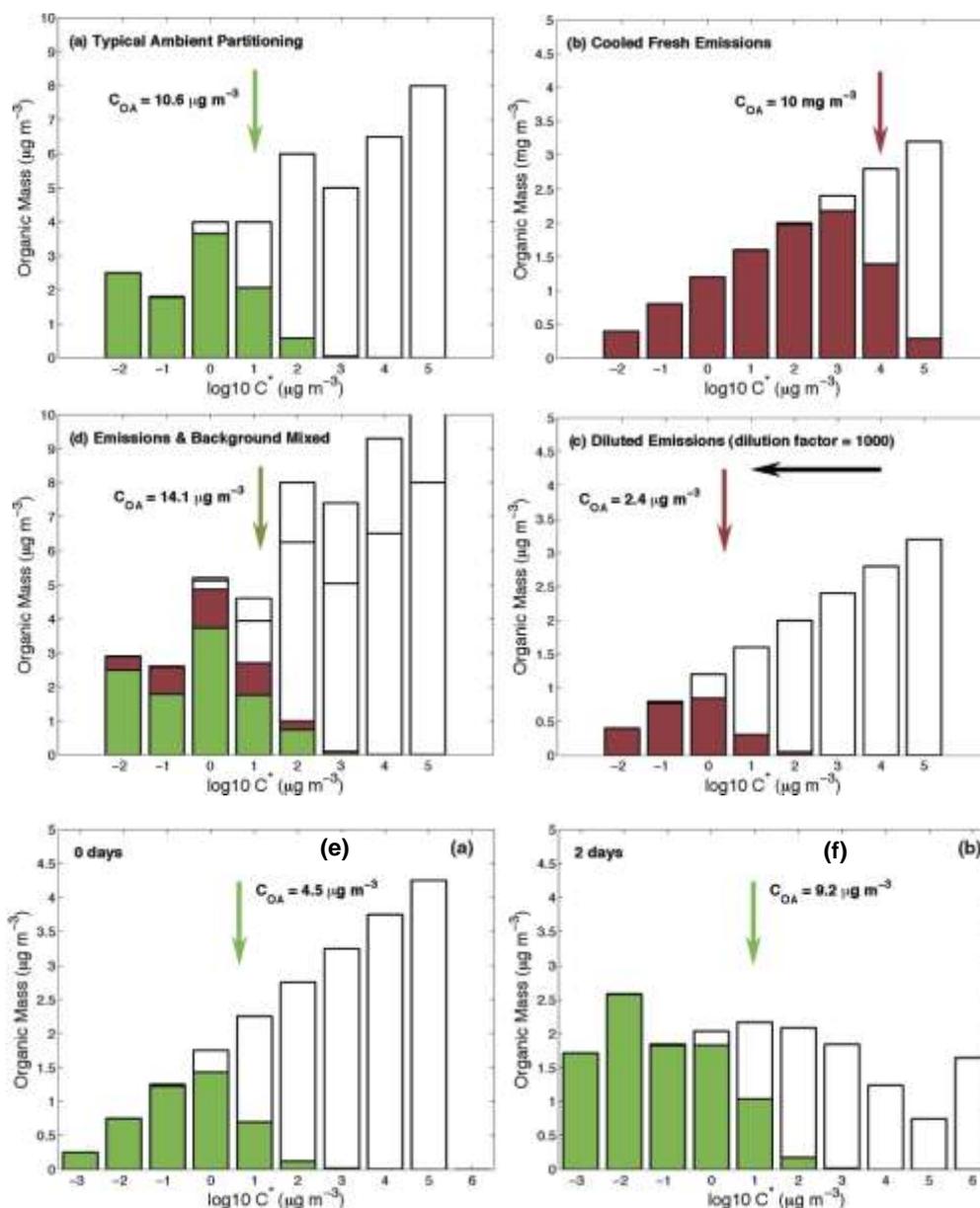


図 5.1.3. VBS モデルでの半揮発性の有機物濃度と揮発性 (C^*) の関係図 (Donahue *et al.*, 2006)。棒グラフが有機物濃度 (SVOC+OA)、塗りつぶし部が OA 濃度を表す。(a) - (f) の図の意味は本文を参照のこと。(Reprinted with permission from Environmental Science & Technology. Copyright (2006) American Chemical Society.)

VBS モデルで取り扱い可能となるプロセスについて、図 5.1.3 (Donahue *et al.*, 2006) を基に説明する。この図にも示される通り、VBS モデルは有機成分を飽和濃度 C^* で一桁ごとに分類している。VBS モデルのガス粒子分配は (5.1.2.′) ((5.1.2.) 式の変形) を基に計算される。

$$C_i^* = \frac{C_{g,i} C_{OA}}{C_{a,i}} \quad (5.1.2.')$$

C^* が低い成分ほど粒子化しやすいが、図 5.1.3. (a) から大気濃度条件 ($C_{OA} \sim 10 \mu\text{g}/\text{m}^3$) では $C^* \leq 10^2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ の成分が主要な SOA 構成要素であることが分かる。また、自動車など燃焼発生源からの排出直後の空気中では有機物濃度が高いために $C^* = 10^4 \sim 10^5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ の成分も粒子化しているが (図 5.1.3. (b))、希釈によって有機物濃度が低下すると粒子化が起こりにくくなるために、粒子濃度は希釈倍率以上に減少する (図 5.1.3. (c))。希釈倍率が 1000 倍であるのに対して OA 濃度は約 4200 分の 1 に減少)。前節に示した 2 生成物モデル (例えば図 5.1.2.) では、燃焼発生源からの排出物として VOC と不揮発性の POA のみを考慮するため、これらの現象を取り扱うことができない。そのため、4.3 節で示された半揮発性の凝縮性ダストの動態を適切にモデル化するうえでも、VBS などのフレームワークを導入する必要がある。なお、大気と希釈後の排出分 (それぞれ図 5.1.3. (a) と図 5.1.3. (c)) を加算すると、有機物濃度が増大するために、単純に加算する以上に (非線形に) OA 濃度が増大する効果も VBS モデルでは表現される (図 5.1.3. (d))。

また、大気中の有機成分はエイジングが進むにつれて、 C^* が低下すると計算される。発生源近傍 (図 5.1.3. (e))、および 2 日ほどエイジングが進んだ場合の有機物濃度 (図 5.1.3. (f)) を比較すると、エイジングにともなって高 C^* 成分から低 C^* 成分へ変化して、その結果として有機物濃度 (ガス+粒子) が減少するなかでも OA 濃度 (粒子) は増大する。

ここまでで示した通り、 C^* を基底関数とした VBS モデルのフレームワークでは、POA

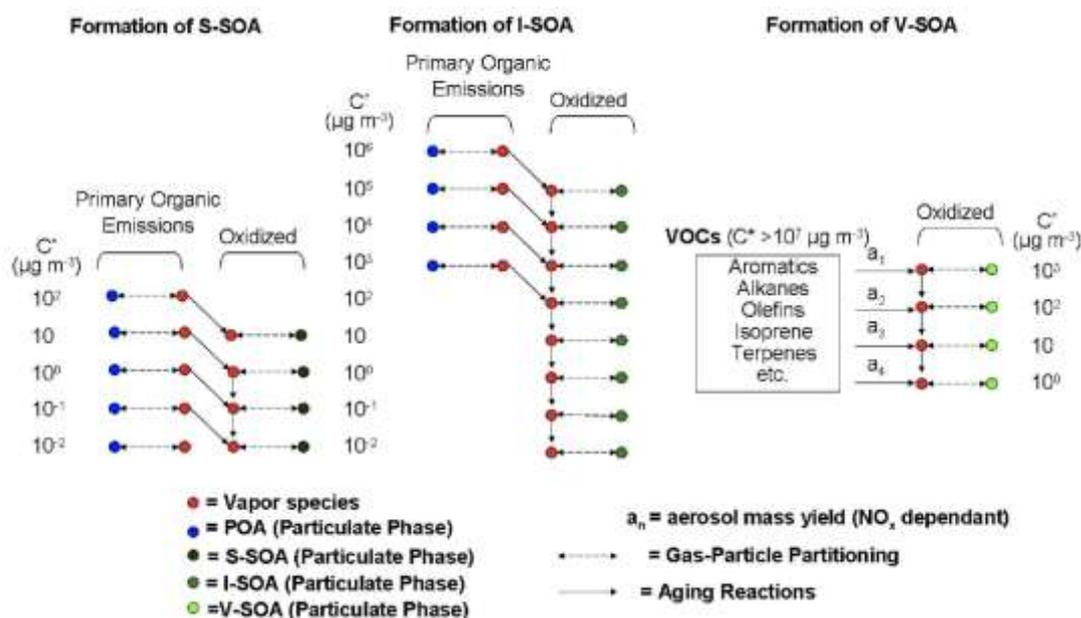


図 5.1.4. VBS モデルのフレームワーク (Tsimpidi et al., 2010)。左は SVOC を前駆物質とする SOA (S-SOA) 生成過程、中央は IVOC を前駆物質とする SOA (I-SOA) 生成過程、右は VOC を前駆物質とする SOA (V-SOA) 生成過程を示す。

5. 化学輸送モデル

の揮発、SVOC・IVOCの直接排出とエイジング、VOCからの酸化生成物のエイジングを取り扱えるという点で、従来の2生成物モデルと大きく異なる。VBSモデルを基にした大気モデルの計算手順を、図5.1.4. (Tsimpidi *et al.*, 2010) を基に説明する。直接排出されたSVOC ($10^{-2} \sim 10^2 \mu\text{g}/\text{m}^3$) やIVOC ($10^3 \sim 10^6 \mu\text{g}/\text{m}^3$) は、(5.1.2.)式に沿ってガス粒子分配が計算されるとともに、気相でのエイジング反応による低 C^* 成分への化学変化が取り扱われている。なお、SVOCやIVOCの排出量は希釈実験などによって推計されている。ディーゼル排気の希釈実験結果を図5.1.5.aに示した。ここでは、排出係数の変化を基に、各希釈倍率での有機物のガス粒子比(X_p)を導出している。この X_p と C_{OA} の実測値を制約条件として(5.1.3.)式にフィッティングさせることで、排気中における有機物の各 C_i^* の成分ごとの重量割合 f_i ($C_i^* = 10^{-2} \sim 10^6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ の f_i の合計が1)が求まる(図5.1.5.b)。

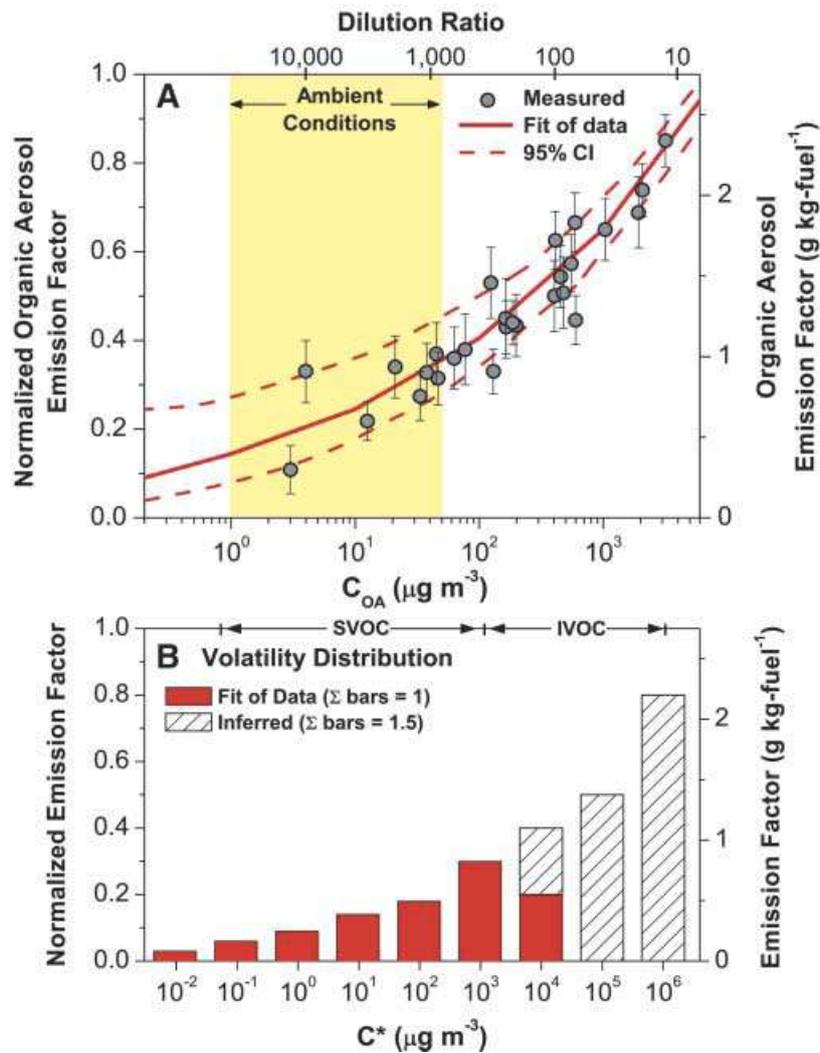


図 5.1.5. (A) ディーゼル排気の希釈実験結果を基にした、OA 排出係数と OA 濃度との関係、(B) (A) の希釈実験結果を基に導出したディーゼル排気からの OA 排出係数の揮発性分布 (Robinson *et al.*, 2007)(出版社の許可を得て掲載)。

$$X_p = \sum_{i=1}^n f_i \left(1 + \frac{C_i^*}{C_{OA}}\right)^{-1} \quad (5.1.3.)$$

なお、この希釈実験で捉えることにできない IVOC については、成分分析の結果を基に推計している。ここで推計された SVOC・IVOC 排出量が VBS モデルを基にした大気シミュレーションモデルの入力データとなる。

一方、VOC からの酸化生成物は、 $10^0 \sim 10^3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ の 4 成分に振り分けられる。前節の 2 生成物モデルとの大きな違いは、生成物が 2 成分でなく 4 成分であること、および生成物の揮発性 (VBS モデルの C^* 、2 生成物モデルの $K_{om,i}$) が固定されていることである。VBS モデルでは、(5.1.1.) 式を基に、2 生成物モデルと同様にチャンバー実験で測定された C_{OA} と Y を制約条件に、各 C^* の成分ごとの α_i が計算される。

$$Y = \sum_i y_i = \sum_i \alpha_i \left(\frac{1}{1+C_i^*/C_{OA}}\right) \quad (5.1.1.)$$

また、この VOC からの酸化生成物に対しても、直接排出された SVOC や IVOC と同様に、エイジング反応による低 C^* 成分への化学変化が計算される。

なお、Lane *et al.* (2008) は、VBS モデルで計算される SOA 生成収率 (α_i) の NO_x 濃度依存性を (5.1.4.) 式、(5.1.5.) 式を基に計算した。ここでは、低 NO_x 条件下と高 NO_x 条件下で推計された量論係数 (それぞれ $\alpha_{i,high}$ と $\alpha_{i,low}$) を RO_2 ラジカルの反応経路を基に重みづけして、計算に利用している。

$$\alpha_i = \alpha_{i,high} B + \alpha_{i,low} (1 - B) \quad (5.1.4.)$$

$$B = \frac{k(\text{RO}_2+\text{NO})}{k(\text{RO}_2+\text{NO})+k(\text{RO}_2+\text{RO}_2)+k(\text{RO}_2+\text{HO}_2)} \quad (5.1.5.)$$

ここで、 $k(\text{RO}_2+\text{A})$ は RO_2 と成分 A の反応速度を表す。

さらに、Donahue *et al.* (2011, 2012) は C_i^* と O:C 比を基底関数とした 2 次元 VBS (2D-VBS) モデルを考案した。このモデルでは、O:C 比を基に OA を分類することで、従来の VBS よりも OA の酸化過程や熱力学特性を精緻に計算することが可能となり、例えば O:C 比が高いほど VOC の酸化反応における分解反応の割合が増えることなどが考慮されている。Murphy *et al.* (2011, 2012) は、2D-VBS モデルを組み込んだ 1 次元ボックスモデルを用いて、実大気条件でのシミュレーションを実施し、適切に変数を設定することで OA 濃度と O:C 比をともに整合的に再現できることなどを示した。

また、類似の思想で SOA を分類した SOA モデルに、統計酸化モデル (SOM、Cappa and Wilson, 2012; Cappa *et al.*, 2013) や官能基酸化モデル (FGOM、Zhang and Seinfeld, 2013) がある。SOM では、炭素数と酸素数、FGOM では炭素数と 4 種の官能基数を基に SOA を分類している。これらモデルの利点として、現状の VBS モデルでは一定と扱われているエイジングの反応係数 (官能基化・分解反応・液相反応の速度など) を、各生

成物 (各分類) に対して推計している点である。現状ではこれらのモデルは限られた前駆 VOC のみに対してモデル化されているが、今後はこれらの利点を活かしてエイジング反応計算の精緻化に寄与するものと期待される。

5.1.4. 高次酸化反応モデル

SOA 生成に関わる高次の酸化反応を計算する化学モジュールとして、Caltech Chemical Mechanism (CACM, Griffin *et al.*, 2002, 2005), Master Chemical Mechanism (MCM, Jenkin *et al.*, 1997; Saunders *et al.*, 2003) や Generator of Explicit Chemistry and Kinetics of Organics in the Atmosphere (GECKO-A, Aumont *et al.*, 2005; Lee Taylor *et al.*, 2011) などがこれまでに開発され、SOA シミュレーションに活用されてきた。

MCM は、最新版 (version 3.2) では約 5,000 の気体成分、約 140 の前駆 VOC からの約 17,000 の反応を取り扱っており、高次酸化反応を詳細に計算している。その反応経路を図 5.1.6 に示した。VOC は初期反応として酸化体 (OH ラジカル、NO₃ ラジカル、オゾン) による酸化や光解離を経て中間体 (有機オキシラジカル (RO)、有機過酸化ラジカル (RO₂)、クリーギー中間体) を生成する。その後、これらの中間体が NO、NO₂、HO₂、RO₂ などと反応して酸化生成物となる。MCM で取り扱われている酸化生成物にカルボニル類、カルボン酸、アルコール類、過酸化物、有機硝酸、ペルオキシアシル硝酸 (PAN)、及び複数のこれら官能基からなる分子がある。なお、これらの酸化生成物を前駆物質と

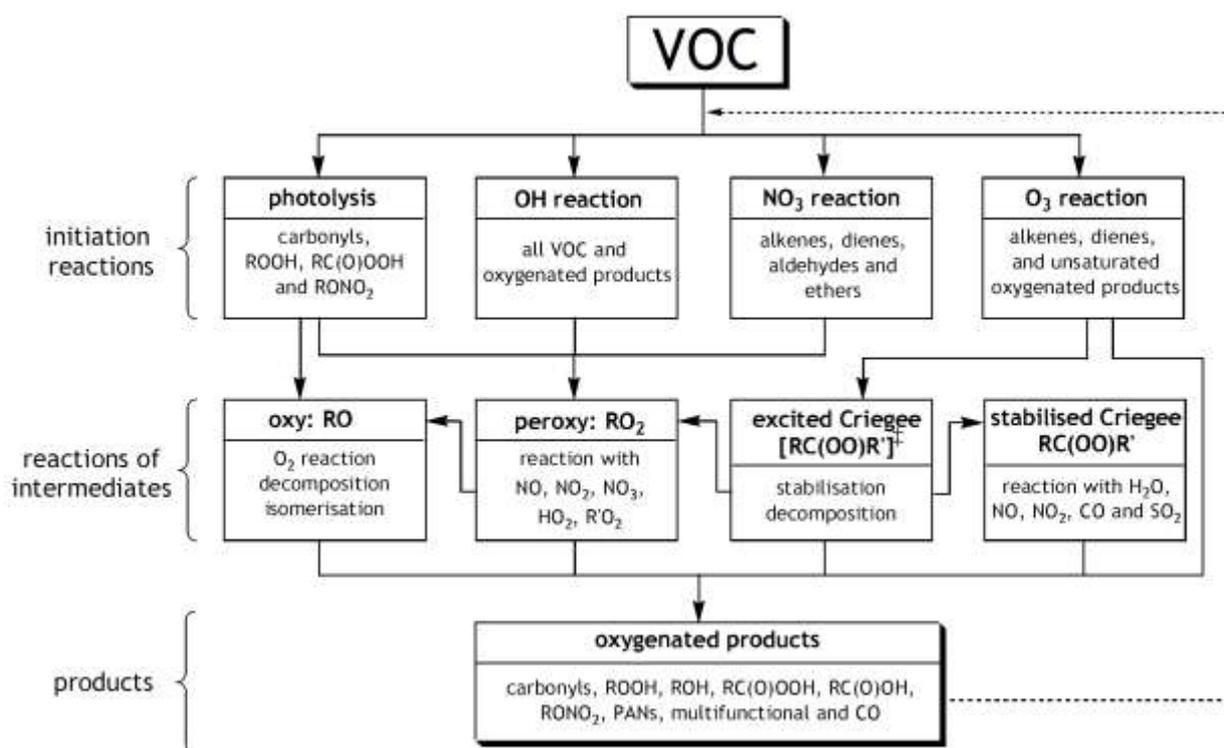


図 5.1.6. MCM モデルにおける VOC 酸化反応のフローチャート (Saunders *et al.*, 2003)

した初期酸化・中間体や酸化生成物への反応も考慮されている。MCM はこれまで 1 次元トラジェクトリーモデル (Johnson *et al.*, 2006) や 3 次元モデル (Jacobson and Ginnebaugh, 2010) 上で計算されているほか、室内実験結果に対して SOA 成分ベースの検証が行われている (Jenkin, 2004)。

GECKO-A では VOC の高次酸化反応メカニズムは自動生成されている。ここで考えられる化学過程は、第一に VOC の初期反応 (ラジカルによる酸化、或いは光解離) による RO₂ 生成、第二に RO₂ ラジカルが NO, NO₂, NO₃, HO₂, RO₂ と反応することによる酸化生成物、或いは RO の生成、第三に RO ラジカルの O₂ との反応、分解反応、異性化による安定な酸化生成物の生成である。Lee Taylor *et al.* (2011) は GECKO-A を基に 110 万の化学成分、600 万の反応をモデル化して、メキシコシティでの大気シミュレーションに活用し、SOA の組成を推計した。

MCM や GECKO-A など有機成分をグループ化せずに計算する SOA モデルでは、(5.1.6.) 式などでガス粒子比の分配係数 (Pankow, 1994) を計算するために飽和蒸気圧を別途推計する必要がある。

$$K_{om,i} = \frac{760RT}{10^6 \overline{MW}_{om} \gamma_i p_{L,i}^\circ} \quad (5.1.6.)$$

ここで、 R は理想気体定数 ($8.206 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ atm/mol/K}$)、 T は気温 (K)、 \overline{MW}_{om} は平均分子量 (g/mol)、 γ_i は活量係数、 $p_{L,i}^\circ$ は飽和蒸気圧 (torr) を表す。飽和蒸気圧は、グループ寄与法などを用いて分子構造から推計されている。これまでの相互比較研究の結果から、飽和蒸気圧は推計手法ごとに最大で数桁ほどばらつくことが示されており、その結果として計算される SOA 濃度にも大きな不確実性が生じることが知られている (Camredon and Aumont, 2006; Compernelle *et al.*, 2010; Barley and McFiggans, 2010)。このように、MCM や GECKO-A では化学過程・熱力学過程には大きな不確実性が含まれることに注意が必要であるが、一方で有機成分濃度や各官能基の濃度を推計できることから、SOA モデルの詳細な検証に役立つことが期待される。

5.1.5. 液相反応モデル

ここまでは主に気相反応による SOA 生成過程のモデル化について記したが、最後に液相反応モデルについて記す。液相中での SOA 生成過程の例として図 5.1.7. (Ervens *et al.*, 2014) を参照されたい。ここで示されるように、液相反応モデルにおいては、気相の VOC・OH ラジカルの液相への溶存、液相中での VOC の反応 (ラジカル反応・非ラジカル反応) と SOA (図中では aqSOA) の生成などを考慮する必要がある。

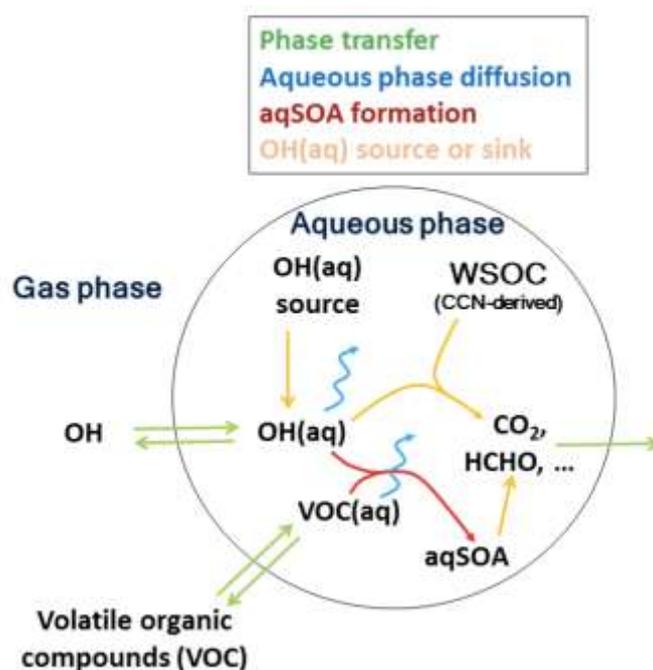


図 5.1.7. 液相反応中の SOA 生成に関わる物理プロセス (ガスの取り込み、液相内拡散) と化学プロセス (SOA 生成、OH の生成・消失過程)。(Ervens *et al.*, 2014)(出版社の許可を得て掲載)

これまで、雲粒中とエアロゾル水分の液相反応がモデル化されているが、それらの違いについて表 5.1.1 (Ervens and Volkamer, 2010) を基に簡単に述べる。水分量は雲水の方がエアロゾル水分と比べて 5 桁高いため、水分量のみ観点から考えると雲水の方がより効率的に SOA を生成すると考えられる。一方で、各粒子の表面積と体積の比はエアロゾル水分の方が 5 桁高く、雲水中は希薄な溶液、エアロゾル水分中は比較的濃縮な溶液

表 5.1.1. 液相反応の場である雲粒とエアロゾル水分に関わる変数 (Ervens and Volkamer, 2010)

Parameter	Cloud droplets	Aqueous particles
Liquid water content LWC [g m^{-3}]	$\sim 0.1 - 1$	$\sim 10^{-6} - 10^{-5}$
Diameter D [μm]	$\sim 1 - 50$	$\sim 0.01 - 1$
Surface area of a particle (droplet) $A = \pi D^2 [\text{cm}^2]$	$\sim 10^{-6}$	$\sim 10^{-10}$
Number concentration N [cm^{-3}]	$\sim 10 - 100$	100–10 000
Surface/Volume of a particle (droplet) $A / (\pi/6 D^3) [\text{cm}^{-1}]$	$\sim 10^4$	$\sim 10^9$
Surface/Volume of an aerosol particle population $A / (\pi/6 D^3) \cdot N [\text{cm}^{-1} \text{cm}^{-3}]$	$\sim 10^5 - 10^6$	$\sim 10^{11} - 10^{13}$
Lifetime	$\sim \text{min}$	$\sim \text{days}$

となる。そのため、エアロゾル水分では雲水中と異なりヘンリーの法則における理想溶液近似が成り立たず、またそれぞれで反応生成物が大きく異なる (後述)。

雲水中でのジカルボニル化合物 (グリオキサールやメチルグリオキサール) などの液相反応は、Chen *et al.* (2007) や Carlton *et al.* (2008) によってモデル化されている。Carlton *et al.* (2008) は、ジカルボニル化合物の雲水への溶存と、雲水中での OH との反応による SOA 生成過程を取り入れた。ジカルボニル化合物の雲水への溶け込みは、実験的に求めたヘンリー定数を基に計算しており、ジカルボニル化合物と OH との液相中での反応速度は実験結果へのフィッティングから求めた。また、ジカルボニル化合物と OH との反応による SOA 生成収率を一定 (4%) と仮定している。この収率には特に不確実性は大きいものの、アメリカ東部の上空 (地表~5000m) において、雲水中での SOA 生成を考慮することで、大気シミュレーションモデルによる OA 濃度の過小評価が大きく改善されるなど、自由対流圏において、雲水中での液相反応による SOA 生成が重要な寄与を持つことが示された。

Chen *et al.* (2007) は、炭素数が 3 以下の VOC (グルコールアルデヒド、グリオキサール、メチルグリオキサール、エタノール、アセトアルデヒド) を前駆物質とした雲水中における液相反応メカニズムを基に大気シミュレーションを実施した。その結果、雲水中の液相反応は、アメリカ東部の地表での SOA 濃度に対して最高で $0.28 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 程度の寄与を持つことが示された。

エアロゾル水中での液相反応による SOA の実大気でのモデリングは、雲水中を対象としたシミュレーションと比較すると少ないものの、Volkamer *et al.* (2007) や Carlton *et al.* (2013) などが実施している。Volkamer *et al.* (2007) は、メキシコシティでのグリオキサールの収支を実測値とボックスモデルを基に調べて、モデルはグリオキサールの消失速度を過小評価していることを明らかとした。この過小評価がグリオキサールのエアロゾル表面への不可逆的な取り込み・エアロゾル水分への可逆的な取り込み・含酸素 OA への可逆的な取り込みなどモデルに考慮されていない消失過程に起因すると仮定して、これらの過程をそれぞれ SOA モデルに取り入れたところ、グリオキサールは重要な SOA 生成源になりうることを示した。さらに、Waxman *et al.* (2013) は、有効ヘンリー定数を基にしたグリオキサールのエアロゾル水分への溶存とその後の OH との反応やオリゴマー生成を SOA モデルに導入した。そのモデルを Volkamer *et al.* (2007) と同条件で計算して評価した結果、実測された OA や O:C 比を説明するにあたり、液相反応が重要な寄与を持つと推計した。

一方、Carlton *et al.* (2013) は、エアロゾル水分中での各前駆 VOC (グリオキサール、メチルグリオキサール、アセトアルデヒド、メタクロレイン、フェノール類、アセトン、酢酸、グルコールアルデヒド) からの SOA 生成を 3 次元モデル (CMAQ) に導入して計算した。ただ、このモデルでは、エアロゾル水分中の液相反応を雲水中と同様に扱っており、ヘンリー定数を用いた液相への溶存と、液相中における一定の効率 (1 或いは 0.1) での SOA 生成収率を仮定して計算している。このため、筆者らも述べている通り、それぞれの仮定に大きな不確実性が含まれている。この初期的なモデル計算結果は、

5. 化学輸送モデル

アメリカ東部においてエアロゾル水分中での SOA の液相反応が重要な寄与を持つことを示唆しており、今後のモデル精緻化が重要な課題である。

液相反応の詳細なモデル化の例として、Lim *et al.* (2010, 2013) は、グリオキサル、メチルグリオキサル、酢酸を出発 VOC として液相反応を明示的にモデル化し、ボックスモデル上で雲水とエアロゾル水分を反応の場とした場合の反応経路をそれぞれ調べた。ここでは、VOC の液相への取り込みと水和、VOC と OH との液相反応による有機酸などの生成、ラジカル同士の反応によるオリゴマー生成などを含む 69 の液相反応が計算されている。その結果、希釈溶液 (雲粒) ではシュウ酸が主要生成物、濃縮溶液 (エアロゾル水分) ではオリゴマーが主要生成物と、液相反応の媒体によって生成物が大きく異なると計算された。今後、このような詳細モデルがエアロゾル水分中での液相反応計算の精緻化に寄与すると期待される。

5.1.6. まとめ

本節では、近年の SOA モデルの開発と改良の経緯をまとめた。1990 年代に収率モデルが開発され、広く活用されてきたが、2000 年代以降に室内実験やフィールド観測で様々な知見が得られるに伴い、新たな SOA モデルが開発されてきた。

VBS モデルは、POA の揮発や SVOC・IVOC の直接排出・エイジング反応を統合的に計算することができ、近年多くの大気シミュレーションモデルに導入されてきた。SVOC・IVOC の直接排出とエイジング反応の SOA 生成への寄与は大きいと見積もられており、今後ますます VBS モデルの利用は広がると考えられる。一方で、VBS モデルの入力データ (例えば SVOC・IVOC の発生源プロファイル) や物理化学変数 (例えばエイジングの反応係数) などに、まだ大きな不確実性が残されていることに留意する必要がある。

また、気相・液相とも、成分ベースで明示的に化学反応を計算するモデルが利用され始めている。これらのモデルはその物理化学変数の推計値に不確実性があるものの、SOA 生成過程の根本的理解やモデルの精緻な検証において有用である。

当然、新規のモデル開発は、チャンバー実験やフィールドでの OA の測定技術の発展と不可分である。ここまでに示した様々な SOA モデルの検証において、有機トレーサー (2.1 節) ・揮発性分布 (2.2 節) ・O:C 比 (2.2 節) などの実測値が今後も重要な役割を果たすと考えられる。これらの研究は欧米が先行しているが、今後、わが国においても、OA 濃度のみでなく、様々な OA の物理化学特性と合わせて SOA モデルを検証していく必要があるだろう。

5.1.7. 引用文献

Ahmadov, R., McKeen, S. A., Robinson, A. L., Bahreini, R., Middlebrook, A. M., de Gouw, J. A., Meagher, J., Hsie, E., Edgerton, E., Shaw, S., Trainer, M.: A volatility basis set model for summertime secondary organic aerosols over the eastern United States in 2006, *J. Geophys.*

- Res.*, **117**, D06301 (2012).
- Aumont, B., Szopa, S., Madronich, S.: Modelling the evolution of organic carbon during its gas-phase tropospheric oxidation: development of an explicit model based on a self generating approach, *Atmos. Chem. Phys.*, **5**, 2497-2517 (2005).
- Barley, M. H., McFiggans, G.: The critical assessment of vapour pressure estimation methods for use in modelling the formation of atmospheric organic aerosol, *Atmos. Chem. Phys.*, **10**, 749-767 (2010).
- Byun, D., Schere, K. L.: Review of the governing equations, computational algorithms, and other components of the models-3 Community Multiscale Air Quality (CMAQ) modeling system, *Applied Mechanics Reviews*, **59**, 51-77 (2006).
- Camredon, M., Aumont, B.: Assessment of vapor pressure estimation methods for secondary organic aerosol modeling, *Atmos. Environ.*, **40**, 2105-2116 (2006).
- Cappa, C. D., Wilson, K. R.: Multi-generation gas-phase oxidation, equilibrium partitioning, and the formation and evolution of secondary organic aerosol, *Atmos. Chem. Phys.*, **12**, 9505-9528 (2012).
- Cappa, C. D., Zhang, X., Loza, C. L., Craven, J. S., Yee, L. D., Seinfeld, J. H.: Application of the Statistical Oxidation Model (SOM) to Secondary Organic Aerosol formation from photooxidation of C-12 alkanes, *Atmos. Chem. Phys.*, **13**, 1591-1606 (2013).
- Carlton, A. G., Turpin B. J.: Particle partitioning potential of organic compounds is highest in the Eastern US and driven by anthropogenic water, *Atmos. Chem. Phys.*, **13**, 10203-10214 (2013).
- Carlton, A. G., Turpin, B. J., Altieri, K. E., Seitzinger, S. P., Mathur, R., Roselle, S. J., Weber R. J.: CMAQ Model Performance Enhanced When In-Cloud Secondary Organic Aerosol is Included: Comparisons of Organic Carbon Predictions with Measurements, *Environ. Sci. Technol.*, **42**, 8798-8802 (2008).
- Carlton, A. G., Bhave, P. V., Napelenok, S. L., Edney, E. D., Sarwar, G., Pinder, R. W., Pouliot, G. A., Houyoux, M.: Model Representation of Secondary Organic Aerosol in CMAQv4.7, *Environ. Sci. Technol.*, **44**, 8553-8560 (2010).
- Chang, W. L., Griffin, R. J., Dabdub, D.: Partitioning phase preference for secondary organic aerosol in an urban atmosphere, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, **107**, 6705-6710 (2010).
- Chen, J., Griffin, R. J., Grini, A., Tulet, P.: Modeling secondary organic aerosol formation through cloud processing of organic compounds, *Atmos. Chem. Phys.*, **7**, 5343-5355 (2007).
- Compernelle, S., Ceulemans, K., Muller, J. F.: Technical Note: Vapor pressure estimation methods applied to secondary organic aerosol constituents from alpha-pinene oxidation: an intercomparison study, *Atmos. Chem. Phys.*, **10**, 6271-6282 (2010).
- Donahue, N. M., Robinson, A. L., Stanier, C. O., Pandis, S. N.: Coupled partitioning, dilution, and chemical aging of semivolatile organics, *Environ. Sci. Technol.*, **40**, 02635-02643 (2006).
- Donahue, N. M., Epstein, S. A., Pandis, S. N., Robinson, A. L.: A two-dimensional volatility basis set: 1. organic-aerosol mixing thermodynamics, *Atmos. Chem. Phys.*, **11**, 3303-3318

- (2011).
- Donahue, N. M., Kroll, J. H., Pandis, S. N., Robinson, A. L.: A two-dimensional volatility basis set - Part 2: Diagnostics of organic-aerosol evolution, *Atmos. Chem. Phys.*, **12**, 615-634 (2012).
- Dzepina, K., Volkamer, R. M., Madronich, S., Tulet, P., Ulbrich, I. M., Zhang, Q., Cappa, C. D., Ziemann, P. J., Jimenez, J. L.: Evaluation of recently-proposed secondary organic aerosol models for a case study in Mexico City, *Atmos. Chem. Phys.*, **9**, 5681-5709 (2009).
- Ervens, B., Sorooshian, A., Lim, Y. B., Turpin, B. J.: Key parameters controlling OH-initiated formation of secondary organic aerosol in the aqueous phase (aqSOA), *J. Geophys. Res.*, DOI: 10.1002/2013JD021021, in press (2014).
- Ervens, B., Volkamer, R.: Glyoxal processing by aerosol multiphase chemistry: towards a kinetic modeling framework of secondary organic aerosol formation in aqueous particles, *Atmos. Chem. Phys.*, **10**, 8219-8244 (2010).
- Griffin, R. J., Dabdub, D., Seinfeld, J. H.: Secondary organic aerosol - 1. Atmospheric chemical mechanism for production of molecular constituents, *J. Geophys. Res.*, **107**, 4332 (2002).
- Griffin, R. J., Dabdub, D., Seinfeld, J. H.: Development and initial evaluation of a dynamic species-resolved model for gas phase chemistry and size-resolved gas/particle partitioning associated with secondary organic aerosol formation, *J. Geophys. Res.*, **110**, D05304 (2005).
- Grosjean, D., Seinfeld, J. H.: Parameterization of the Formation Potential of Secondary Organic Aerosols, *Atmos. Environ.*, **23**, 1733-1747 (1989).
- Henze, D. K., Seinfeld, J. H., Ng, N. L., Kroll, J. H., Fu, T.-M., Jacob, D. J., Heald, C. L.: Global modeling of secondary organic aerosol formation from aromatic hydrocarbons: high- vs. low-yield pathways, *Atmos. Chem. Phys.*, **8**, 2405-2421 (2008).
- Jacobson, M. Z., Ginnebaugh, D. L.: Global-through-urban nested three-dimensional simulation of air pollution with a 13,600-reaction photochemical mechanism, *J. Geophys. Res.*, **115**, D14304 (2010).
- Jenkin, M. E.: Modelling the formation and composition of secondary organic aerosol from alpha- and beta-pinene ozonolysis using MCM v3, *Atmos. Chem. Phys.*, **4**, 1741-1757 (2004).
- Jenkin, M. E., Saunders, S. M., Pilling, M. J.: The tropospheric degradation of volatile organic compounds: A protocol for mechanism development, *Atmos. Environ.*, **31**, 81-104 (1997).
- Johnson, D., Utembe, S. R., Jenkin, M. E.: Simulating the detailed chemical composition of secondary organic aerosol formed on a regional scale during the TORCH 2003 campaign in the southern UK, *Atmos. Chem. Phys.*, **6**, 419-431 (2006a).
- Johnson, D., Utembe, S. R., Jenkin, M. E., Derwent, R. G., Hayman, G. D., Alfarra, M. R., Coe, H., McFiggans, G.: Simulating regional scale secondary organic aerosol formation during the TORCH 2003 campaign in the southern UK, *Atmos. Chem. Phys.*, **6**, 403-418 (2006b).
- Lane, T. E., Donahue, N. M., Pandis, S. N.: Effect of NO_x on secondary organic aerosol concentrations, *Environ. Sci. Technol.*, **42**, 6022-6027 (2008).
- Lee-Taylor, J., Madronich, S., Aumont, B., Baker, A., Camredon, M. A., Hodzic, A., Tyndall, E

- G., Apel, E., Zaveri, R. A.: Explicit modeling of organic chemistry and secondary organic aerosol partitioning for Mexico City and its outflow plume, *Atmos. Chem. Phys.*, **11**, 13219-13241 (2011).
- Lim, Y. B., Tan, Y., Turpin, B. J.: Chemical insights, explicit chemistry, and yields of secondary organic aerosol from OH radical oxidation of methylglyoxal and glyoxal in the aqueous phase, *Atmos. Chem. Phys.*, **13**, 8651-8667 (2013).
- Lim, Y. B., Tan, Y., Perri, M. J., Seitzinger, S. P., Turpin, B. J.: Aqueous chemistry and its role in secondary organic aerosol (SOA) formation, *Atmos. Chem. Phys.*, **10**, 10521-10539 (2010).
- Murphy, B. N., Pandis, S. N.: Simulating the Formation of Semivolatile Primary and Secondary Organic Aerosol in a Regional Chemical Transport Model, *Environ. Sci. Technol.*, **43**, 4722-4728 (2009).
- Murphy, B. N., Donahue, N. M., Fountoukis, C., Pandis, S. N.: Simulating the oxygen content of ambient organic aerosol with the 2D volatility basis set, *Atmos. Chem. Phys.*, **11**, 7859-7873 (2011).
- Murphy, B. N., Donahue, N. M., Fountoukis, C., Dall'Osto, M., O'Dowd, C., Kiendler-Scharr, A., Pandis, S. N.: Functionalization and fragmentation during ambient organic aerosol aging: application of the 2-D volatility basis set to field studies, *Atmos. Chem. Phys.*, **12**, 10797-10816 (2012).
- Odum, J. R., Hoffmann, T., Bowman, F., Collins, D., Flagan, R. C., Seinfeld, J. H.: Gas/particle partitioning and secondary organic aerosol yields, *Environ. Sci. Technol.*, **30**, 2580-2585(1996).
- Pandis, S. N., Harley, R. A., Cass, G. R., Seinfeld, J. H.: Secondary Organic Aerosol Formation and Transport, *Atmos. Environ.*, **26**, 2269-2282 (1992).
- Pankow, J. F.: An Absorption-Model of the Gas Aerosol Partitioning Involved in the Formation of Secondary Organic Aerosol, *Atmos. Environ.*, **28**, 189-193 (1994).
- Robinson, A. L., Donahue, N. M., Shrivastava, M. K., Weitkamp, E. A., Sage, A. M., Grieshop, A. M., Lane, T. E., Pierce, T. E., Pandis, S. N.: Rethinking organic aerosols: Semivolatile emissions and photochemical aging, *Science.*, **315**, 1259-1262 (2007).
- Saunders, S. M., Jenkin, M. E., Derwent, R. G., Pilling, M. J.: Protocol for the development of the Master Chemical Mechanism, MCM v3 (Part A): tropospheric degradation of non-aromatic volatile organic compounds, *Atmos. Chem. Phys.*, **3**, 161-180 (2003).
- Schell, B., Ackermann, M. J., Hass, H., Binkowski, F. S., Ebel, A.: Modeling the formation of secondary organic aerosol within a comprehensive air quality model system, *J. Geophys. Res.*, **106**, 28275-28293 (2001).
- Shrivastava, M. K., Lane, T. E., Donahue, N. M., Pandis, S. N., Robinson A. L.: Effects of gas particle partitioning and aging of primary emissions on urban and regional organic aerosol concentrations, *J. Geophys. Res.*, **113**, D18301 (2008).
- Tsimpidi, A. P., Karydis, V. A., Zavala, M., Lei, W., Molina, L., Ulbrich, I. M., Jimenez, J. L., Pandis S. N.: Evaluation of the volatility basis-set approach for the simulation of organic

5. 化学輸送モデル

aerosol formation in the Mexico City metropolitan area, *Atmos. Chem. Phys.*, **10**, 525-546 (2010).

Volkamer, R., Martini, F. S., Molina, L. T., Salcedo, D., Jimenez, J. L., Molina, M. J.: A missing sink for gas-phase glyoxal in Mexico City: Formation of secondary organic aerosol, *Geophys. Res. Lett.*, **34**, L19807 (2007).

Waxman, E. M., Dzepina, K., Ervens, B., Lee-Taylor, J., Aumont, B., Jimenez, J. L., Madronich, S., Volkamer, R.: Secondary organic aerosol formation from semi- and intermediate-volatility organic compounds and glyoxal: Relevance of O/C as a tracer for aqueous multiphase chemistry, *Geophys. Res. Lett.*, **40**, 978-982 (2013).

Zhang, X., Seinfeld, J. H.: A functional group oxidation model (FGOM) for SOA formation and aging, *Atmos. Chem. Phys.*, **13**, 5907-5926 (2013).

5.2. SOA を含む 3 次元化学輸送モデルの実大気への適用

5.2.1. 3 次元化学輸送モデルとは

3 次元化学輸送モデル (オイラー型) は、大気を 3 次元の格子に区切り、各格子における微量ガス・エアロゾル成分の時々刻々の濃度変化を計算する数値モデルである。濃度を変化させる過程として、大気中への排出、風による移流、拡散、光化学反応、相変化、地表面への沈着などが考慮されている。

本節で紹介する論文で述べられている 3 次元化学輸送モデルの概要を、表 5.2.1. にまとめる。対象とする規模によって、2 種類に大別される。GEOS-Chem、GISS II' GCM、IMPACT は、全球化学輸送モデルに分類される。全球規模の計算を実行できるが、一般的に解像度は数度オーダーと粗い。一方、CMAQ、CMAQ-MADRID、UCD/CIT、WRF-Chem、CAMx、PMCAMx、REAM は、領域化学輸送モデルに分類される。都市から大陸間の規模を、数キロ～数十キロ程度のより細かい解像度で計算する。

これらのモデルには、SOA の生成を表現するために、5.1 節で紹介された各種のモデルが組み込まれている。前駆物質として、生物起源のモノテルペン、セスキテルペン、イソプレン、人為起源の芳香族炭化水素、アルカン、PAHs などの気相での酸化と粒子化が考慮されている。また、近年ではカルボニル化合物のグリオキサールやメチルグリオキサールの液滴への取り込みと SOA への酸化も組み込まれてきている。

3 次元化学輸送モデルの長所として、各種成分濃度に対する諸過程の影響を明らかにできる点があげられる。中でも、有用な適用例として、汚染物質濃度に対する発生源の寄与解析に広く用いられている。3 章で紹介されたレセプターモデルは、レセプターにおける濃度観測データを出発点として、発生源を遡って推定するのに対し、3 次元化学輸送モデルでは、発生源からの排出を出発点としてレセプターまでの濃度変化を計算することから、フォワードモデルとも呼ばれている。しかしながら、モデルが実大気で観測される各種成分濃度を再現できていなければ、モデルによる計算結果から導出される諸過程の影響や発生源寄与の説得性が失われる。この点に関し、SOA にはまだ大きな問題が残されている。モデルによる SOA 濃度の過小評価は世界的な課題となっており、濃度再現性を向上させるために精力的に研究が行われている。

以下、5.2.2 節では、3 次元化学輸送モデルを実大気に適用し SOA の濃度再現性や生成要因を解析した例を紹介する。5.2.3 節では、3 次元化学輸送モデルを用いた発生源寄与解析の手法と実大気への適用例を紹介する。5.2.4 節にまとめと今後日本で求められる方向性について述べる。

5. 化学輸送モデル

表 5.2.1. 本節で紹介する論文で述べられている 3次元化学輸送モデルの概要

文献	モデル	主対象地域	水平解像度	SOA 生成モデル	カルボニル液相反応
Henze <i>et al.</i> (2006)	GEOS-Chem	全球	4 度×5 度	2 生成物	なし
Kleeman <i>et al.</i> (2007)	UCD/CIT	South Coast Air Basin	5 km	2 生成物	?
Liao <i>et al.</i> (2007)	GEOS-Chem	アメリカ	4 度×5 度	2 生成物	なし
van Donkelaar <i>et al.</i> (2007)	GEOS-Chem	アメリカ	2 度×2.5 度	2 生成物	なし
Zhang <i>et al.</i> (2007)	CMAQ	アメリカ	36 km	2 生成物	なし
Fu <i>et al.</i> (2008)	GEOS-Chem	全球	4 度×5 度	2 生成物? (MCM ベース)	あり
Henze <i>et al.</i> (2008)	GEOS-Chem	全球	2 度×2.5 度	2 生成物	なし
Sakulyanontvittaya <i>et al.</i> (2008)	CMAQ	アメリカ	36 km	2 生成物	なし
Fu <i>et al.</i> (2009)	GEOS-Chem	アメリカ	2 度×2.5 度	2 生成物? (MCM ベース)	あり
Koo <i>et al.</i> (2009)	CAMx	アメリカ中部	36~12 km	2 生成物	?
Matsui <i>et al.</i> (2009)	CMAQ-MADRID2	関東	9 km	CACM	あり
Chen <i>et al.</i> (2010)	UCD/CIT	San Joaquin Valley	8 km	CACM	なし
Farina <i>et al.</i> (2010)	GISS II' GCM	全球	4 度×5 度	VBS	なし
森野ら (2010)	CMAQ	関東	4~6 km (関東周辺)	2 生成物	?
Morino <i>et al.</i> (2010)	CMAQ-MADRID	関東	5 km	CACM	あり
茶谷ら (2011)	CMAQ	日本三大都市圏	16 km (日本), 4 km (関東)	2 生成物	あり
Jathar <i>et al.</i> (2011)	GISS II' GCM	全球	4 度×5 度	VBS	なし
Li <i>et al.</i> (2011)	WRF-Chem	メキシコシティ	3 km	2 生成物・VBS	あり
Wagstrom and Pandis (2011a,b)	PMCAMx	アメリカ東部	36 km	2 生成物	?
Zhang and Ying (2011)	CMAQ	テキサス南東部	36~12~4 km	2 生成物	?
Jiang <i>et al.</i> (2012)	WRF-Chem	中国	45 km	2 生成物	あり
Lin <i>et al.</i> (2012)	IMPACT	全球	4 度×5 度	高次酸化反応	あり
Liu <i>et al.</i> (2012)	REAM	中国	70 km	2 生成物?	あり
Pye and Pouliot (2012)	CMAQ	アメリカ	12 km	2 生成物	あり
Zhang and Ying (2012)	CMAQ	テキサス南東部	36~12~4 km	2 生成物	?
Li <i>et al.</i> (2013)	CMAQ	珠江デルタ	27~9~3 km	2 生成物	あり
Napolenok <i>et al.</i> (2014)	CMAQ	アメリカ東部	12 km	2 生成物	あり

5.2.2. モデルによる SOA の再現性と生成要因解析

3次元化学輸送モデルを実大気に適用しSOAの濃度再現性や生成要因を解析した例について、対象地域別に紹介する。

(a) 全球

全球規模では、まずテルペン類からのSOA生成がモデルで表現されており、その生成量は12~70 Tg/yrと推計されていた (Kanakidou *et al.*, 2005)。それに対し、Henze *et al.* (2006) は、SOAの生成収率は小さいが排出量が多いことから、イソプレンからのSOA生成も重要であるとして、全球化学輸送モデルのGEOS-Chemに新たに組み込んだ。組み込み前のテルペン類からの全球SOA生成量8.7 Tg/yrに対し、イソプレンからのSOA生成量6.2 Tg/yrが加わる上に、テルペン類からのSOA生成も促進されることから、全球SOA生成量は16.4 Tg/yrに倍増した。

一方、人為起源の前駆物質からのSOA生成について、Henze *et al.* (2008) は、トルエン、キシレン、ベンゼンからのSOA生成とそのNO_x濃度への依存性をGEOS-Chemに組み込んだ。これらの成分からの全球SOA生成量は3.5 Tg/yrと算出され、生物起源を含めた全SOA生成量に対する寄与は約1割と小さかった。

新たなSOA生成要因として、Fu *et al.* (2008) は、ジカルボニル化合物のグリオキサールとメチルグリオキサールの液滴への不可逆的な取り込みとその後の重合・酸化反応をGEOS-Chemに組み込んだ。前駆物質の酸化反応とジカルボニル化合物の生成は、MCMを基に表現した。その結果、全球のSOA生成量が11 Tg/yr増加し、組み込み前に比べて60%多くなった。

また、Lin *et al.* (2012) は、全球化学輸送モデルのIMPACTを用いて、全球のSOA生成量を計算した。このモデルでは、SOA生成に関わる高次の酸化反応を計算し、粒子相でのSOAの重合反応、雲粒とサルフェート粒子へのカルボニル化合物の取り込み、サルフェート粒子へのエポキシドの取り込みが考慮されている。その結果、全球のSOA生成量は120.5 Tg/yrと計算された。人為起源の寄与は1割程度で、生物起源のものが大半を占めていた。中でも重合反応やカルボニル化合物の取り込みの寄与が大きかった。ただし、イソプレンの酸化反応におけるHO_xの再生成 (Peeters *et al.*, 2009) を考慮すると、SOAの生成量は30 Tg/yr減少した。北半球のInteragency Monitoring of Protected Visual Environments (IMPROVE) やAMSによる観測値と比較し、再現性は良好であった。しかし、欧州のEuropean Monitoring and Evaluation Programme (EMEP) のOC濃度観測値に対しては大幅な過小であり、冬季のPOAと夏のSOAの過小評価が要因と推定された。

このように、全球規模のSOA生成については、生物起源の前駆物質の気相や液相での酸化の影響が大きいとする研究が多い一方、人為起源の影響が大きい可能性を示す研究も出現している。Farina *et al.* (2010) は、全球化学輸送モデルのGISS II' GCMにVBSモデルを組み込み、全球のSOA生成量を計算した。SOAのエイジングを考慮しない場合には、モノテルペン、セスキテルペン、イソプレン、人為起源の前駆物質からのSOA生成量がそれぞれ17.2、3.9、6.5、1.6 Tg/yrと推計された。これに対し、エイジングを考

慮した場合には、人為起源の SOA が 2.7~9.3 Tg/yr 増加し、全球規模でも人為起源の SOA が無視できない可能性を示した。アメリカの IMPROVE による OA 濃度観測値に対し、エイジングを考慮しない場合は 41%の過小評価であるのに対し、エイジングを考慮すると乖離幅は 26%に縮小した。Jathar *et al.* (2011) は、POA 排出量の一部を半揮発性かつ反応性として扱い、さらに IVOC が既存の排出量データには含まれていないとして新たに追加して計算を行った。その結果、全球の SOA 生成量が 90.6 Tg/yr と計算された。半揮発性とみなした POA が蒸発し酸化された後に SOA が生成するため、OA に対する SOA の比率が増加し、観測値に近くなった。また、新たに考慮した IVOC からの SOA 生成は、全 OA の 3 分の 1 に達した。OA の濃度だけではなく、酸化度、揮発性、同位体比率も観測値により近くなった。

(b) 北米

北米でも、生物起源のイソプレンからの SOA 生成に関する研究が行われた。Liao *et al.* (2007) は、イソプレンからの SOA 生成を組み込んだ GEOS-Chem による OA 濃度計算値と IMPROVE における濃度観測値との比較評価を行った。全 SOA に対してイソプレン由来のものが 49.5%を占め、SOA 濃度が大幅に増加したが、それでも OA 濃度は-34.2%の過小評価であった。van Donkelaar *et al.* (2007) も同様に、イソプレンからの SOA 生成を組み込んだ GEOS-Chem による OA 濃度計算値と IMPROVE による OA 濃度観測値の比較評価を行った。アメリカ南東部での Root Mean Square Error (RMSE) が $1.26 \mu\text{g}/\text{m}^3$ から $0.88 \mu\text{g}/\text{m}^3$ に改善されたものの、過小評価の解消には至らなかった。Zhang *et al.* (2007) は、イソプレンからの SOA 生成を領域化学輸送モデルの CMAQ に組み込み、OA 濃度計算値を、IMPROVE をはじめとするアメリカの観測ネットワークによる OA 濃度観測値と比較評価した。Normalized Mean Bias (NMB) がアメリカ東部の夏には-35.4%から-21%、秋には-14.2%から-3.1%、アメリカ南東部の夏には-12.5%から 0.7%、秋には-31.7%から-26%に改善したが、多くの地域や季節で OA 濃度は過小評価のままであった。このように、イソプレンからの SOA 生成は重要であるものの、SOA の過小評価の解消には至らなかった。ただし、Napekenok *et al.* (2014) は、CMAQ の carbon-apportionment 版で計算された 16 発生源別の EC と OC、およびテルペン、芳香族、イソプレン、セスキテルペンから生成した SOA 濃度計算値を有機マーカー濃度に換算し、観測値と比較した。その結果、イソプレンからの SOA 生成が最も過小評価幅が大きいことが示唆された。現状のモデルでのイソプレンからの SOA 生成の表現が不十分である可能性もある。

Sakulyanontvittaya *et al.* (2008) は、反応性や SOA 収率の高いセスキテルペンについて、モノテルペンとは別に生物起源排出量を推計し、個別の反応経路や収率を CMAQ に反映させた結果、生成する SOA が倍増した。しかしながら、アメリカ南東部における OA 濃度の NMB は-40%~-70%で、過小評価は解消されなかった。

全球と同様に、北米でもジカルボニル化合物の液相酸化が SOA 生成の重要な要因である可能性が指摘されている。Fu *et al.* (2009) は、ジカルボニル化合物の雲粒やエアロゾルへの取り込みを考慮した GEOS-Chem による計算値を、2004 年夏にアメリカで行われ

た International Consortium for Atmospheric Research on Transport and Transformation (ICARTT) で得られた観測値と比較評価した。期間中の IMPROVE による OC 濃度観測値は $2.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ であったのに対し、計算値は $2.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ となり、その 17% はジカルボニル化合物からの生成によるものであった。さらに、航空機で観測された境界層内の WSOC 濃度観測値が $2.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ であったのに対し、計算値は $2.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ と同等であった。そのうち、27% がジカルボニル化合物からの生成によるものであった。

一方、人為起源の SOA について、Li *et al.* (2011) は、従来の 2 生成物モデルに加え、VBS モデルを WRF-Chem に組み込み、2006 年 3 月に Megacity Initiative: Local and Global Research Observations (MILAGRO) の一環としてメキシコシティで行われた集中観測の Mexico City Metropolitan Area (MCMA)-2006 期間中の計算を行った。従来モデルでは、POA 濃度が朝夕の通勤時に過小評価、それ以外の時間帯に過大評価であり、SOA 濃度は観測値の 2 割にしか満たなかった。VBS モデルでは、POA の一部が蒸発し SOA 生成に関与することから、POA 濃度の再現性が向上し、かつ SOA 濃度が都市部で倍以上に増加した。しかしながら、それでも SOA 濃度は過小評価であり、OH の減少を伴わない有機物の酸化や、ジカルボニル化合物からの SOA 生成が乖離の原因であると推定した。

新たな SOA 生成過程として、Zhang and Ying (2012) は PAH からの SOA 生成を CMAQ に組み込み、テキサス南東部における影響を評価した。人為起源の PAH からの SOA 生成は、全人為起源 SOA の約 4% であった。Pye and Pouliot (2012) は、PAH とアルカンからの SOA 生成を CMAQ に組み込んだ。全米における影響の絶対値はそれほど大きくないものの、人為起源の SOA に対する寄与は数割に達した。

(c) 中国

中国でも、モデルを用いた SOA 生成の解析が行われている。Jiang *et al.* (2012) は、領域化学輸送モデル WRF-Chem にイソプレンからの SOA 生成を組み込み、2006 年の中国全体の SOA 濃度を計算した。計算された OC 年平均濃度 ($10.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$) は、中国内数地点における観測値 ($20 \mu\text{g}/\text{m}^3$) に比べて -48% の過小評価であった。過去に観測された SOC/OC 比率よりも計算された比率が小さいことから、SOA 濃度が 0~75% の過小評価であると推定した。計算された SOA 年平均濃度に対し、人為起源由来のものが 35%、生物起源のイソプレン由来のものが 29% であった。

Liu *et al.* (2012) は、SCIAMACHY による中国のグリオキサールの衛星観測データと領域化学輸送モデル REAM との計算値を比較したところ、計算値が大幅な過小であった。その要因として、芳香族の排出量が 4~10 倍の過小評価であると推定された。排出量を増加させて計算したところ、SOA の生成量が $2 \text{ Tg}/\text{yr}$ 増加し、中国における SOA の過小評価を説明づける有力な要因であると推定した。

Li *et al.* (2013) は、CMAQ 中のジカルボニル化合物が関わる反応と雲粒やエアロゾルへの取り込みを改良し、秋の珠江デルタを対象に計算を行った。モデルの改良により、SOA 濃度計算値は $4.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ から $9.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ に増加し、AMS による OOA の濃度観測値 $8.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ に近くなった。計算された SOA のうち 75% が生物起源で、イソプレン起源がその

5. 化学輸送モデル

うち 41%を占めていた。また、カルボニル化合物起因のものは 53%を占め、SOA の重要な起源であるとされた。

(d) 日本

日本国内でも、モデルによる OA 濃度の過小評価が大きな課題となっている。2007 年夏に関東地方で行われた集中観測の Fine Aerosol Measurement and Modeling in Kanto Area (FAMIKA) 期間を対象に、CMAQ を用いている 4 研究者が計算を実行し、計算結果の相互比較評価を行った (森野ら, 2010)。いずれのモデルでも、計算された OA 濃度は観測値に対して大幅な過小評価であった。茶谷ら (2011) は、CMAQ で 2005 年度 1 年間の計算を実行し、大阪府の堺、愛知県の長久手、埼玉県の騎西で連続的に観測された OC 濃度と比較した。いずれの地点や季節においても、計算された OC 濃度は観測値に対して大幅な過小評価であった。

Matsui *et al.* (2009) は、高次酸化反応モデル CACM を組み込み CMAQ よりも詳細に SOA の生成を扱う CMAQ-MADRID2 を使い、2003 年 7~8 月に東京の駒場で行われた集中観測の Integrated Measurement Program for Aerosol and oxidant Chemistry in Tokyo (IMPACT) phase 2 期間中の計算を実行した。計算された SOA 濃度は AMS で得られた OOA 濃度の 5 分の 1、OA 濃度は観測値の 2 分の 1 (計算では POA 排出量を 6 倍に補正) の過小評価であった。計算された人為起源の SOA 濃度には、昼間に高く夜間に低い大きな時間変動が見られた。AMS から得られた OOA 濃度にも同様の時間変動が見られることから、実大気の SOA は人為起源の影響を強く受けていると推定した。SOA の前駆物質である VOC の濃度計算値は観測値に対して 2 分の 1 の過小評価であったことから、不足分の多くが高分子量のアルカンであると推定して排出量を増加させた感度解析を実行したところ、SOA 濃度の不足分がほぼ説明づけられた。

Morino *et al.* (2010) は、FAMIKA 期間中の化石燃料由来と非化石燃料由来の SOC を ^{14}C と CMB 法から同定した。化石燃料由来の SOC 濃度には日中に高く夜間に低い大きな時間変動が見られたが、非化石燃料由来の SOC 濃度の時間変動は小さかった。CMAQ-MADRID で計算された人為起源の SOC 濃度にも同様の時間変動が見られたが、絶対値は化石燃料由来の SOC 濃度の 4~7 分の 1 であった。計算された SOC のうち 56% が芳香族、41% が長鎖のアルカンから生成したものであった。芳香族の濃度観測値と計算値にはそれほど大きな違いは見られなかったことから、SOC 濃度の過小評価には、人為起源からの前駆物質排出量だけではなく、SOA 生成に関わる種々の要因が影響していると考察した。

5.2.3. モデルによる SOA の発生源寄与解析

モデルで二次有機エアロゾルを含む粒子成分濃度に対する発生源の寄与を算出するために、さまざまな手法が開発されている。Kleeman *et al.* (2007) は、領域化学輸送モデル UCD/CIT 内の排出量と反応生成物を発生源別に扱うことにより、発生源の寄与を求められるようにした。本モデルを 1993 年 9 月の South Coast Air Basin (SoCAB) における高濃

5.2. SOA を含む 3 次元化学輸送モデルの実大気への適用

度エピソードに適用し、SOA 濃度に対する発生源の寄与を計算した。SoCAB 内の最大 SOA 日平均濃度計算値 $3.49 \mu\text{g}/\text{m}^3$ に対し、触媒装着ガソリン車、触媒非装着ガソリン車、ディーゼル車の寄与はそれぞれ 1.2、0.61、 $0.12 \mu\text{g}/\text{m}^3$ と求められた。生物起源の寄与は異なる地点で高く、最大 $1.37 \mu\text{g}/\text{m}^3$ であった。同じく、Chen *et al.* (2010) は、2000 年 12 月～2001 年 1 月の San Joaquin Valley (SJV) における SOA 濃度に対する発生源寄与を UCD/CIT で計算した。SJV 全体の SOA 平均濃度 $1.35 \mu\text{g}/\text{m}^3$ に対し、溶剤、触媒装着ガソリン車、木材燃焼、触媒非装着ガソリンは、その他の人為起源の寄与はそれぞれ 28%、25%、16%、13%、11%と求められた。同様の手法は CMAQ にも適用されている。Zhang and Ying (2011) は、テキサス州の南東部を対象に、2000 年の 8～9 月に行われた 2000 Texas Air Quality Study (TexAQS 2000) 中の計算を実行し、SOA に対する発生源別の寄与を求めた。モデル内で個別に扱われたセスキテルペンからの生成が全 SOA の 12～35%、生物起源 SOA のオリゴマーが 30～58%と寄与が高かった。

全ての過程について、粒子成分濃度を発生源別に計算するのは負荷が高いため、効率化が図られている。Wagstrom *et al.* (2008) は、On-line particulate source apportionment (OPSA) と Off-line particulate source apportionment technology (PSAT) と呼ばれる手法を開発した。OPSA では、各成分の排出、輸送、沈着は発生源別に扱う一方、反応とエアロゾルの計算は発生源別の各成分濃度を合算して行い、得られた濃度変化量に発生源の比率を乗じて寄与を求める。PSAT は OPSA をさらに効率化させたもので、全ての過程について各成分濃度を発生源別に扱わず、計算前後の濃度変化量にメッシュ内もしくは風上のメッシュにおける発生源比率を乗じて寄与分を求める。計算時間の増加はわずか 1% 程度である。Wagstrom and Pandis (2011a) は、PSAT が組み込まれた領域化学輸送モデル PMCAMx を用い、粒子成分濃度に対するアメリカ 10 地域の発生源の寄与を計算した。SOA は 285 km 遠方まで輸送されることが明らかになった。同じく、Wagstrom and Pandis (2011b) は、PSAT が組み込まれた PMCAMx を用い、アメリカ東部の粒子成分濃度に対する 100 km 以内、100～550 km、550 km 以上の発生源の寄与を同定した。夏のピッツバーグにおける SOA に対しては、100km 以内よりも 100～550 km の発生源の寄与の方が高かった。さらに、光化学反応が活発ではない冬には、550 km 以上の発生源の寄与が高かった。

上記の手法は SOA に対する発生源の寄与 (Source apportionment) を求めるものであり、全発生源の寄与の合計は 100%となる。一方、前駆物質の排出量が増減すると SOA などの成分濃度がどの程度変化するかという、発生源の感度 (Source sensitivity) を求める手法も開発されている。非線形性の影響を受ける場合には、全発生源の感度の合計は 100% とならないが、発生源対策による濃度変化を評価したいような場合には有用である。発生源の感度を求めるもっとも単純な手法は、実際にモデルに入力する排出量を変化させ、計算される成分濃度の変化分を感度とするものである。複数の発生源の感度を求めたい場合には、数多くの計算を実行する必要があるため、Brute-Force Method (BFM、力づく法) と呼ばれている。また、対象とする発生源の排出量を 0 にして濃度変化を評価する手法は、ゼロアウト法やゼロエミッション法とも呼ばれている。茶谷ら (2011) は、

CMAQ を用いたゼロアウト法により、日本の三大都市圏における粒子成分濃度に対する発生源の感度を求めた。SOA に対する感度には他の粒子成分とは異なる傾向が見られ、生物起源の寄与が最も大きく、VOC 蒸発発生源の影響も見られた。しかしながら、得られた感度は大幅な過小評価である SOA の濃度計算値に対するものであることに注意を要する。

効率よく感度を求める手法も開発されている。Yang *et al.* (1997) は、成分濃度だけではなく、排出量などのパラメータに対する成分濃度の微分係数をモデル内で同時に計算する Decoupled Direct Method (DDM) を開発した。さらに、1 次の微分係数だけではなく高次の微分係数も計算できる High-order DDM (HDDM) も開発されている (Zhang *et al.*, 2012)。Koo *et al.* (2009) は、アメリカ中部を対象に、CAMx に組み込んだ DDM と BFM で得られる感度と PSAT で得られる寄与を比較した。SOA については、得られた感度と寄与がよく一致し、非線形性の影響は小さいと判断された。

5.2.4. まとめ

モデルによる SOA 濃度の過小評価は世界的な課題になっており、その解決に向けてさまざまな研究が行われている。前駆物質として、生物起源のモノテルペン、セスキテルペン、イソプレン、人為起源のトルエン、キシレン、ベンゼンなどからの SOA 生成がモデルで表現されるようになってきている。しかしながら、従来の収率モデルでは、観測される SOA 濃度を再現するには至っていない。ただし、近年は、VBS モデルの適用や、カルボニル化合物の液滴への取り込みと酸化の考慮により、SOA 生成量が大幅に増加し、観測値に匹敵する SOA 濃度が算出されたとする研究が現れてきている。

SOA に対する人為起源と生物起源の寄与は、対象とするスケールによって異なる。全球や北米の広域では、人為起源の寄与は小さく、生物起源を重要とする研究が多い。一方、メキシコや中国の都市部では、人為起源の重要性が指摘されている。日本においても、後者と同様に、人為起源の方がより重要であることが示唆されている (Matsui *et al.*, 2009, Morino *et al.*, 2010)。したがって、日本国内の SOA 濃度の過小評価を改善するためには、人為起源の SOA 生成の精度を高めることが求められる。

そのためにも、まずは実態把握とモデルの検証を充実させることが必要である。Matsui *et al.* (2009) や Morino *et al.* (2010) は、集中観測における詳細な観測データを用い、SOA 濃度再現性の解析を行っている。同様の詳細な情報が常時得られるようになれば、さらなるモデルの検証と改良が期待される。現状では、PM_{2.5} や非メタン炭化水素の常時監視が行われており、PM_{2.5} 中の成分別濃度の観測も定期的に行われるようになってきている。さらに、人為起源の前駆物質を把握するための VOC の個別成分濃度や、POA と SOA (可能であれば ASOA と BSOA) の分離に資するような観測データが常時得られるようになれば、大変有用である。地点数は限られていても、より多くの項目を連続的に観測するスーパーサイトの設置が望まれる。

人為起源の SOA の前駆物質の排出から大気中での SOA 生成までをモデルで正確に表現する上での前提条件として、発生源から排出される炭素成分を全て確実に把握するこ

とが求められる。前述の VBS モデルによる SOA 生成量の増加は、未把握とされている IVOC の排出量の推定に依存するところが大きい。4.3 節の凝縮性ダストを含めて、排出されるあらゆる炭素成分を確実に把握し、蒸発特性や外気温に応じてガスと粒子 (IVOC を含む) に分配してモデルに入力することが望ましい。May *et al.* (2013a,b,c) は、同様の考え方にに基づき、さまざまな発生源から一次的に排出される炭素成分のガス粒子分配特性の計測を行っている。今後は、排出量インベントリの中で、一貫性のない手法で計測された VOC と POA の排出量を個別に整備するのではなく、統一的なデータの扱いや整備が求められるであろう。

カルボニル化合物の液相での酸化については、日本国内での影響に関する知見は少ない。今後の研究の発展が望まれる。

SOA の発生源寄与解析の手法は確立されているが、モデルによる SOA 濃度の再現性が悪いこともあり、SOA について算出される発生源寄与または感度を確度の高い情報として同定した研究例は少ない。モデルが算出する発生源寄与または感度は、あくまでも SOA 濃度の計算値に対するものである。それが実態を反映しているかどうかは、リセプターモデルによる解析や有機マーカーの観測との比較により検証する必要がある。

ここで注意すべきは、リセプターモデルや有機マーカーから得られる発生源寄与は、フォワードモデルでは PSAT などの発生源寄与解析手法で得られるものに相当する。非線形性が強い場合には、発生源寄与と DDM などで算出される発生源感度は異なる値となる。一方、発生源対策により排出量が増加した場合の大気改善効果は、後者の発生源感度に相当する。モデルには、発生源寄与と発生源感度を結びつける重要な役割も期待される。

5.2.5. 引用文献

- 茶谷聡, 森川多津子, 中塚誠次, 松永壮: 3 次元大気シミュレーションによる 2005 年度日本三大都市圏 PM_{2.5} 濃度に対する国内発生源・越境輸送の感度解析. 大気環境学会誌, **46**, 101-110 (2011).
- Chen, J., Ying, Q., Kleeman, M.J.: Source apportionment of wintertime secondary organic aerosol during the California regional PM₁₀/PM_{2.5} air quality study, *Atmos. Environ.*, **44**, 1331-1340 (2010).
- Farina, S.C., Adams, P.J., Pandis, S.N.: Modeling global secondary organic aerosol formation and processing with the volatility basis set: Implications for anthropogenic secondary organic aerosol, *J. Geophys. Res.*, **115**, D09202 (2010).
- Fu, T.-M., Jacob, D.J., Wittrock, F., Burrows, J.P., Vrekoussis, M., Henze, D.K.: Global budgets of atmospheric glyoxal and methylglyoxal, and implications for formation of secondary organic aerosols, *J. Geophys. Res.*, **113**, D15303 (2008).
- Fu, T.-M., Jacob, D.J., Heald, C.L.: Aqueous-phase reactive uptake of dicarbonyls as a source of organic aerosol over eastern North America, *Atmos. Environ.*, **44**, 1814-1822 (2009).
- Henze, D.K., Seinfeld, J.H.: Global secondary organic aerosol from isoprene oxidation, *Geophys.*

- Res. Lett., **33**, L09812 (2006).
- Henze, D.K., Seinfeld, J.H., Ng, N.L., Kroll, J.H., Fu, T.-M., Jacob, D.J., Heald, C.L.: Global modeling of secondary organic aerosol formation from aromatic hydrocarbons: high- vs. low-yield pathways, *Atmos. Chem. Phys.*, **8**, 2405-2421 (2008).
- Jathar, S.H., Farina, S.C., Robinson, A.L., Adams, P.J.: The influence of semi-volatile and reactive primary emissions on the abundance and properties of global organic aerosol, *Atmos. Chem. Phys.*, **11**, 7727-7746 (2011).
- Jiang, F., Liu, Q., Huang, X., Wang, T., Zhuang, B., Xie, M.: Regional modeling of secondary organic aerosol over China using WRF/Chem, *J. Aerosol Sci.*, **43**, 57-73 (2012).
- Kanakidou, M., Seinfeld, J.H., Pandis, S.N., Barnes, I., Dentener, F.J., Facchini, M.C., Van Dingenen, R., Ervens, B., Nenes, A., Nielsen, C.J., Swietlicki, E., Putaud, J.P., Balkanski, Y., Fuzzi, S., Horth, J., Moortgat, G.K., Winterhalter, R., Myhre, C.E. L., Tsigaridis, K., Vignati, E., Stephanou, E.G., Wilson, J.: Organic aerosol and global climate modelling: a review, *Atmos. Chem. Phys.*, **5**, 1053-1123 (2005).
- Kleeman, M.J., Ying, Q., Lu, J., Mysliwiec, M.J., Griffin, R.J., Chen, J., Clegg, S.: Source apportionment of secondary organic aerosol during a severe photochemical smog episode, *Atmos. Environ.*, **41**, 576-591 (2007).
- Koo, B., Wilson, G.M., Morris, R.E., Dunker, A.M., Yarwood, G.: Comparison of source apportionment and sensitivity analysis in a particulate matter air quality model, *Environ. Sci. Technol.*, **43**, 6669-6675 (2009).
- Li, G., Zavala, M., Lei, W., Tsimpidi, A.P., Karydis, V.A., Pandis, S.N., Canagaratna, M.R., Molina, L.T.: Simulations of organic aerosol concentrations in Mexico City using the WRF-CHEM model during the MCMA-2006/MILAGRO campaign, *Atmos. Chem. Phys.*, **11**, 3789-3809 (2011).
- Li, N., Fu, T.-M., Cao, J., Lee, S., Huang, X.-F., He, L.-Y., Ho, K.-F., Fu, J.S., Lam, Y.-F.: Sources of secondary organic aerosols in the Pearl River Delta region in fall: Contributions from the aqueous reactive uptake of dicarbonyls, *Atmos. Environ.*, **76**, 200-207 (2013).
- Liao, H., Henze, D.K., Seinfeld, J.H., Wu, S., Mickley, L.J.: Biogenic secondary organic aerosol over the United States: Comparison of climatological simulations with observations, *J. Geophys. Res.*, **112**, D06201 (2007).
- Lin, G., Penner, J.E., Sillman, S., Taraborrelli, D., Lelieveld, J.: Global modeling of SOA formation from dicarbonyls, epoxides, organic nitrates and peroxides, *Atmos. Chem. Phys.*, **12**, 4743-4774 (2012).
- Liu, Z., Wang, Y., Vrekoussis, M., Richter, A., Wittrock, F., Burrows, J.P., Shao, M., Chang, C.-C., Liu, S.-C., Wang, H., Chen, C.: Exploring the missing source of glyoxal (CHOCHO) over China, *Geophys. Res. Lett.*, **39**, L10812 (2012).
- Matsui, H., Koike, M., Takegawa, N., Kondo, Y., Griffin, R. J., Miyazaki, Y., Yokouchi, Y., Ohara, T.: Secondary organic aerosol formation in urban air: Temporal variations and possible

- contributions from unidentified hydrocarbons, *J. Geophys. Res.*, **114**, D04201, (2009).
- May, A.A., Presto, A.A., Hennigan, C.J., Nguyen, N. T., Gordon, T.D., Robinson, A.L.: Gas-particle partitioning of primary organic aerosol emissions: (1) Gasoline vehicle exhaust, *Atmos. Environ.*, **77**, 128-139 (2013).
- May, A.A., Presto, A.A., Hennigan, C.J., Nguyen, N.T., Gordon, T.D., Robinson, A.L.: Gas-particle partitioning of primary organic aerosol emissions: (2) Diesel vehicles, *Environ. Sci. Technol.*, **47**, 8288-8296 (2013).
- May, A.A., Levin, E.J. T., Hennigan, C.J., Riipinen, I., Lee, T., Collett, J.L., Jimenez, J.L., Kreidenweis, S.M., Robinson, A.L.: Gas-particle partitioning of primary organic aerosol emissions: 3. Biomass burning, *J. Geophys. Res.*, **118**, 11327-11338 (2013).
- 森野悠, 茶谷聡, 速水洋, 佐々木寛介, 森康彰, 森川多津子, 大原利眞, 長谷川就一, 小林伸治: 大気質モデルの相互比較実験による O₃, PM_{2.5} 予測性能の評価—2007 年夏季、関東の事例. 大気環境学会誌, **45**, 212-226 (2010).
- Morino Y., Takahashi K., Fushimi A., Tanabe K., Ohara T., Hasegawa S., Uchida M., Takami A., Yokouchi Y., Kobayashi S.: Contrasting diurnal variations in fossil and nonfossil secondary organic aerosol in urban outflow, Japan. *Environ. Sci. Technol.*, **44**, 8581-8586 (2010).
- Napelenok, S.L., Simon, H., Bhawe, P.V., Pye, H.O. T., Pouliot, G.A., Sheesley, R.J., Schauer, J.J.: Diagnostic air quality model evaluation of source-specific primary and secondary fine particulate carbon, *Environ. Sci. Technol.*, **48**, 464-473 (2014).
- Peeters, J., Nguyen, T.L., Vereecken, L.: HOx radical regeneration in the oxidation of isoprene, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **11**, 5935-5939 (2009).
- Pye, H.O. T., Pouliot G.A.: Modeling the role of alkanes, polycyclic aromatic hydrocarbons, and their oligomers in secondary organic aerosol formation, *Environ. Sci. Technol.*, **46**, 6041-6047 (2012).
- Sakulyanontvittaya, T., Guenther, A., Helmig, D., Milford, J., Wiedinmyer, C.: Secondary organic aerosol from sesquiterpene and monoterpene emissions in the United States, *Environ. Sci. Technol.*, **42**, 8784-8790 (2008).
- van Donkelaar, A., Martin, R.V., Park, R.J., Heald, C.L., Fu, T.-M., Liao, H., Guenther, A.: Model evidence for a significant source of secondary organic aerosol from isoprene, *Atmos. Environ.*, **41**, 1267-1274 (2007).
- Wagstrom, K.M., Pandis, S.N., Yarwood, G., Wilson, G.M., Morris, R.E.: Development and application of a computationally efficient particulate matter apportionment algorithm in a three-dimensional chemical transport model. *Atmos. Environ.*, **42**, 5650-5659 (2008).
- Wagstrom, K.M., Pandis, S.N.: Source receptor relationships for fine particulate matter concentrations in the Eastern United States, *Atmos. Environ.*, **45**, 347-356 (2011a).
- Wagstrom, K.M., Pandis, S.N.: Contribution of long range transport to local fine particulate matter concerns, *Atmos. Environ.*, **45**, 2730-2735 (2011b).
- Yang, Y., Wilkinson, J.G., Russell, A.G.: Fast, direct sensitivity analysis of multidimensional

5. 化学輸送モデル

- photochemical models, *Environ. Sci. Technol.*, **31**, 2859-2868 (1997).
- Zhang, Y., Huang, J.-P., Henze, D.K., Seinfeld, J.H.: Role of isoprene in secondary organic aerosol formation on a regional scale, *J. Geophys. Res.*, **112**, D20207 (2007).
- Zhang, H., Ying, Q.: Secondary organic aerosol formation and source apportionment in Southeast Texas, *Atmos. Environ.*, **45**, 3217-3227 (2011).
- Zhang, W., Capps, S.L., Hu, Y., Nenes, A., Napelenok, S.L., Russell, A.G.: Development of the high-order decoupled direct method in three dimensions for particulate matter: enabling advanced sensitivity analysis in air quality models, *Geosci. Model Dev.*, **5**, 355-368 (2012).
- Zhang, H., Ying, Q.: Secondary organic aerosol from polycyclic aromatic hydrocarbons in Southeast Texas, *Atmos. Environ.*, **55**, 279-287 (2012).