

数値モデルを用いた硝酸ガスおよび粒子の 生成予測と実測値による評価

鈴木 基雄* 許 嘉玉** 栗田 恵子 石井康一郎

(*元財団法人 日本気象協会、現財団法人気象業務支援センター

**財団法人 日本気象協会)

要 旨

ディーゼル車排出ガスからの排出寄与が大きい窒素酸化物から生成される硝酸等の二次粒子の挙動を数値モデルにより予測した。数値モデルは局地気象モデルと拡散・反応モデルなどからなり、東京を中心とする広い領域から計算を始め、最終的に5 km 四方のグリッド内の濃度変化を予測するものである。ガス状および粒子状硝酸などの濃度測定を行った2002年3月を予測対象日として、計算と実測データとを比較することによりモデルの評価をおこなった。その結果、浮遊粒子状物質(SPM)については低濃度日、高濃度日ともにSPMマニュアルに準拠した評価では精度ランクAであった。また、成分別にはガス、粒子ともにモデルによる計算値の変動の方が過大である等の違いは見られたが、濃度レベルは概ね良好に再現された。さらに、本モデルを用いてSPM濃度に占めるディーゼル車排出ガスの寄与を明らかにした。

キーワード : 浮遊粒子状物質、二次生成粒子、硝酸、メソスケール数値シミュレーションモデル

Prediction and Evaluation of Gaseous and Particulate Nitric Acid Formation by Numerical Simulation Model

Motoo Suzuki*, Xu Jiayu**, Keiko Kurita and Koichiro Ishii

*Japan Meteorological Business Support Center, former Japan Weather Association, **Japan Weather Association

Summary

In this study, behavior of secondary particulates such as nitric acid formed by nitrogen oxides mainly emitted by Diesel vehicle, was predicted by numerical simulation model. This model consists of a meso-scale meteorological model, Eulerian dispersion model, photochemical reaction model etc, is able to predict diurnal variation of SPM concentration at 5km grid around Tokyo metropolitan. Gaseous and particulate nitric acid concentration was measured at March 2002. Evaluation of daily mean concentration of total SPM calculated by the model was accuracy ranking A according to SPM manual at high and low concentration days. And the calculated concentration of each gaseous and particulate species had good agreement with the measured one, although variation of calculated gaseous nitric acid and ammonia concentration were overestimated. Using this model, contribution of Diesel exhaust gas for SPM concentration was obtained.

key words : SPM, secondary particulate, nitric acid, meso-scale numerical simulation model

1 はじめに

ガス状物質が大気中で光化学反応等を受けて生成される二次粒子は、粒径が小さく、健康影響等が懸念されており、施策の検討のために、濃度予測が試みられている。

しかしながら、二次粒子生成過程の予測に当たっては、その前駆物質濃度を把握する必要があり、そのため、従来の大気汚染予測において扱うことのなかったガス状の塩化水素、硝酸、硫酸及びアンモニア等について発生源情報及び光化学反応過程の精度を確保する必要がある。

我が国では従来、このような複雑な過程を含んだ体系に対して、主として長期平均濃度の再現を目標として、浮遊粒子状物質（SPM）の二次粒子生成過程を含んだブルーーム・パフモデルを使用した評価が行われてきた¹⁾。しかしながら、長期平均濃度の再現性は確保されたとしても、個別の発生源寄与に関する情報は必ずしも予測できているとは言えず、むしろ、二次粒子生成に関係する反応過程に独特な非線形性が失われていることから、かなり異なった結論になっていることも考えられる。

一方で、米国においては1970～1980年代より、種々の大気汚染を扱ったメソスケール数値シミュレーションモデルが、カリフォルニア州における光化学オキシダント対策を目的として、盛んに開発された²⁾。その後、1980年代後半から米国ではモデルの精度向上と対策立案に資するためのいくつかの大規模観測プロジェクトが国や州政府、大学、研究機関協同で実施された³⁾。1990年代になって、UAM-AERO⁴⁾やRPM⁵⁾のようなエアロゾル濃度評価のための数種のメソスケール数値シミュレーションモデルが発表された。例えばUAM-AEROの場合、元素炭素（EC）と有機炭素（OC）、硝酸や硫酸、塩素等の成分を計算し、これらの成分の総量としてPM10やPM2.5を評価することを可能にしている。

本研究は、東京都が行った「ディーゼル排出ガスと花粉症の関連に関する調査」の中で実施したものであり、米国のUAM-AEROとほぼ同様な手法であるSPM濃度評価用メソスケール数値シミュレーションモデルを用いて、二次粒子を含めたSPM濃度の予測を行った。

ここでは、SPM濃度及び二次粒子中の無機成分(SO_4^{2-} 、 Cl^- 、 NO_3^- 、 NH_4^+)とその前駆ガス(HCl 、 HNO_3 、 NH_3)濃度の予測値について、環境科学研究所と大田区役所(分庁舎)において、測定された実測値で評価した結果を報告する。また、このモデルを用いて、都内代表測定局に

おけるディーゼル排出ガスのSPM濃度への寄与割合も試算したので、その結果も併せて報告する。

2 予測に用いた数値モデル

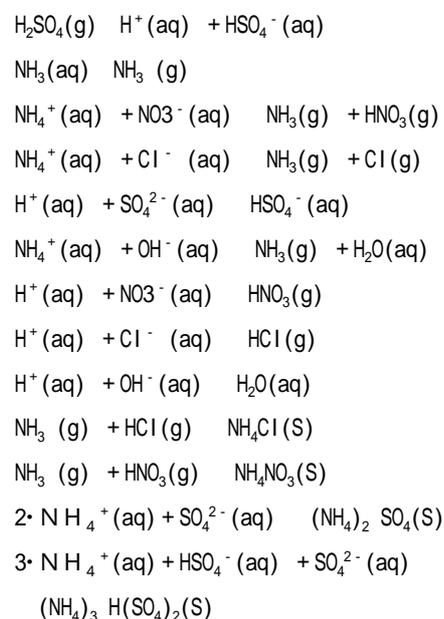
SPM濃度評価用メソスケール数値シミュレーションモデルは局地気象モデル(Nakanishi, 2001)⁶⁾、オイラー型拡散モデル、光化学反応モデル(CBM-IV: Gery et al., 1989, Whitten et al., 1980)^{7,8)}、二次粒子生成モデル(Seinfeld and Pandis, 1998, Pandis et al., 1992)^{9,10)}、沈着モデル(Wesely and Hicks, 1997; Walcek et al., 1986; Chang et al., 1987)^{11,12,13)}から構成される。

数値モデルの詳細については引用文献のとおりであるが、二次粒子生成モデルのうちの無機粒子モデルと発生源情報、及び計算条件の設定方法を以下に示す。

(1) 二次粒子生成モデル（無機粒子モデル）

無機粒子をモデル化するに当たっては、平衡反応をモデル化するのが一般的である。また、平衡反応については気体、液滴、粒子の各相状態における相変化を考慮する必要がある。更に、どの程度の成分を扱うかによって反応式の数が変わる。

ここでは、 SO_2 (H_2SO_4)、 HNO_3 、 NH_3 の各ガスを中心に反応を扱った。



なお、 HNO_3 や H_2SO_4 の生成を含む光化学反応モデルとしてはCBM-IVに H_2SO_4 の生成過程を追加して用いた。

(2) 発生源情報

SPM濃度評価用メソスケール数値シミュレーションモデルでは、比較的広い領域の光化学反応系を含めた大気

汚染濃度を評価することから、表 1 に示すような発生源 資料の収集を行った。

表 1 発生源とその対象物質

		SOx	NOx	EC	OC	NH ₃	HC	HCl	PM
工場・事業場		○	○	○	○	○	○	○	○
自動車	幹線道路	○	○	○	○	○	○		○
	細街路	○	○	○	○	○	○		○
船舶	係留	○	○				○		○
	航行	○	○				○		○
航空機	エプロン	○	○				○		○
	航空路	○	○				○		○
群小発生源	家庭系	○	○						
	業務系	○	○						
	小型焼却炉	○	○					○	○
	粉じん発生施設								○
アンモニア発生源	下水処理場					○			
	家畜					○			
	肥料・土壌					○			
	人間					○			
炭化水素発生源	蒸発発生源						○		
	自然発生源						○		

(3) 計算条件の設定

局地気象モデル及び拡散・反応モデルの計算概要を 表 2 , 表 3、計算対象領域を図 1 に示す。

表 2 局地気象モデルの計算概要

計算領域	東京都を中心とする南東北、関東、中部地方を包含する領域(約 600×600km)
水平格子間隔	東西：約 5000m、 南北：約 5000m (格子数 120×120)
鉛直格子間隔	10～5200m (不等間隔格子：格子数 18 層)
地形データ	既存国土数値情報
気流場条件	計算対象日時の GPV データを使用
積分時間	51 時間 (3060 分)
タイムステップ	1 分

表 3 拡散・反応モデルの計算概要

計算領域	東京都を中心とする南関東の SPM 大気汚染を計算する領域(約 200×200km)
水平格子間隔	東西：約 5000m、 南北：約 5000m (格子数 40×40)
鉛直格子間隔	10～5200m (不等間隔格子：格子数 18 層)
地形データ	既存国土数値情報
気流場条件	広領域 [局地気象] 計算結果 (51 時間分) を使用
積分時間	51 時間 (3060 分)
タイムステップ	1 分

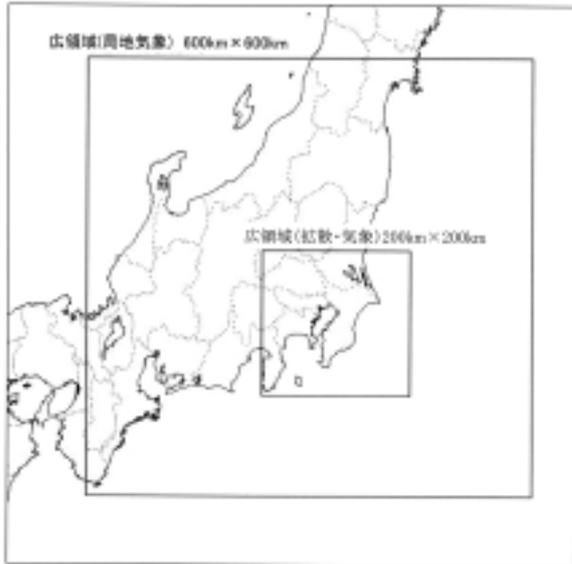


図1 計算対象領域(局地気象モデル、拡散反応モデル)

3 ガス状物質及び粒子中の無機成分の測定

シミュレーションモデル評価のための HNO_3 等のガス状物質及び NO_3^- 等粒子状物質中の無機成分の測定は、環境科学研究所と大田区役所において、2002年3月に以下に示す方法で行った。なお、SPMは環境科学研究所と大田区役所が実施している大気環境監視データを使用した。

(1) ガス状物質

ガス状物質は大気中で気温や湿度に依存してガス相と粒子相の間を行き来する成分があるため、測定に際してはガスと粒子の素早い分離が必要である。このため、東京都環境科学研究所で開発した連続濃縮器¹⁴⁾を用いてガスと粒子の分離を行った。

試料溶液は2時間毎に15分間、チューブコレクター内に採取し、イオンクロマトグラフ法により分析した。分析に際しては既報¹⁵⁾のシステムを通すことにより、試料を濃縮した後、イオンクロマトグラフに導入した。

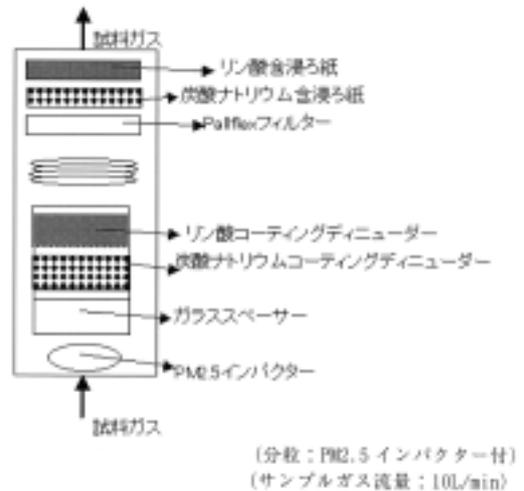
(2) 粒子状物質

粒子状物質の採取にあたっては、まず大気からPM2.5用のインパクターにより粗大粒子を分離排除し、次に捕集に伴うガス状成分の影響を避けるため、図2に示したハニカムディニューダー・カートリッジ(米国R & P社製)を通してガス状成分を吸収除去した試料をフィルター上に捕集した(吸引流速10L/min)。

ハニカムディニューダーは、ガラス製で高さ38mm、直径51mmの円筒形で、直径2~3mmのハニカム状の孔が

150本程度開いており、酸及びアルカリ用に1本ずつ、コンタミネーションが起これぬよう留意しつつ、塗布調製して使用した。

試料の採取は原則として24時間ごとに行った。試料の分析は各ディニューダーをイオン交換水10mLで洗い出し、試料溶液とした。各フィルターは1枚を試験管に取り水20mLを加えて40分間超音波抽出した後、この液を0.45 μm のセルロースアセテートフィルターで過したものを試料溶液とした。これらの試料溶液をイオンクロマトグラフ法で分析した。



フィルター3段目	H_2PO_4 含浸ろ紙(47mm ϕ)
フィルター2段目	Na_2CO_3 含浸ろ紙(47mm ϕ)
フィルター1段目	Pallflex-filter:25000AT-UP(47mm ϕ)
ディニューダー2段目	5% H_3PO_4 コーティング
ディニューダー1段目	2% Na_2CO_3 コーティング

図2 ディニューダーカートリッジの構成

4 結果および考察

(1) マニュアルに基づくモデルの評価

表4及び図3に、SPM濃度が比較的高かった3月27日と、全般的に低かった3月17日の予測値(日平均値)について評価を行った結果を示す。

評価はSPM予測マニュアル¹⁾等に記載されている長期平均濃度の評価方法を算出された日平均値に適用することにより行った。

その結果、低濃度であった17日は東京都全域でSPM濃度が低濃度でほぼ一定であったため、相関係数は-0.05とほぼ無相関で、回帰直線の傾きも-0.07と1.0とは遠く離れた結果となった。しかしながら、実測値は30~50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、予測値はやや低く20~40 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ であり、

ともに濃度レンジが狭くなっている。このような場合には、上記評価方法では相関係数や回帰直線よりも、実測値をどの程度予測値が説明し得ているかを評価する観点から、変動係数の低さを優先しているため、精度ランクはAとなった。

一方、高濃度であった27日は、相関係数が0.56、変動係数も低く、精度ランクはAとなった。長期平均濃度の評価法を日平均値に適用しているため、かなり厳しい評価基準であるが、この両日ともSPMとしては非常に良好な再現結果となった。

表4 日平均濃度の再現性

評価対象日(2002年3月)	17日	27日
相関係数	-0.05	0.57
Y:測定局についての実測値の平均値	37.43	56.45
X:測定局についての計算値の平均値	25.26	39.47
a0:バックグラウンド濃度(=Y-X)	12.17	16.98
BG:自然界バックグラウンド濃度	20.00	20.00

条件① $a0 \leq 1/3(Y-BG)+BG$		
$1/3(Y-BG)+BG$	25.81	32.15
a0	12.17	16.98
判定	○	○
条件② $a0 \leq 2/5(Y-BG)+BG$		
$2/5(Y-BG)+BG$	26.97	34.58
a0	12.17	16.98
判定	○	○
条件③ 回帰直線の傾き及び相関係数		
回帰直線の傾き(0.8~1.2)	-0.07	1.21
相関係数(0.71~)	-0.05	0.57
判定	FALSE	FALSE
条件④ 変動係数		
計算値の変動係数	0.17	0.18
変動係数のランク	④	④
精度ランク	A	A

精度ランク(A,B,C, -:ランク外)

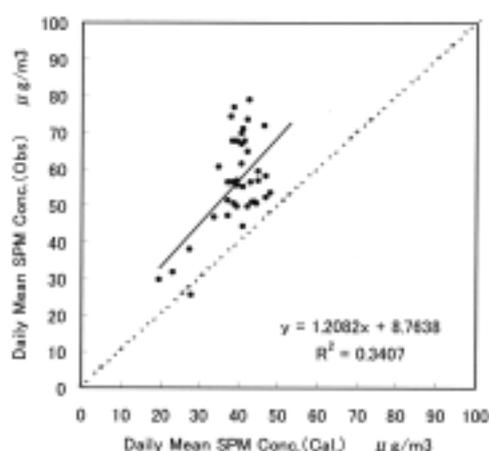
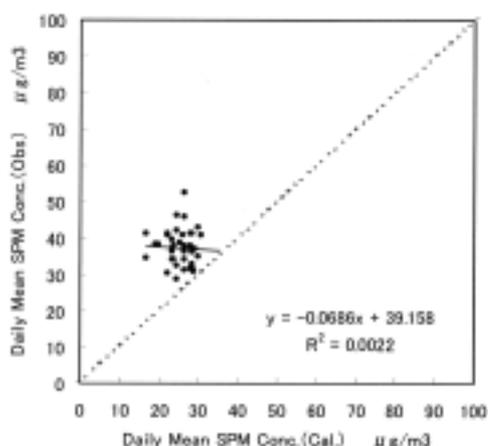


図3 日平均濃度の再現性

(2) 成分別にみた予測結果と実測結果との比較

環境科学研究所と大田区役所におけるガス状物質と粒子状物質中の無機成分、及びSPMの予測結果と実測結果の比較を図4, 5に示す。

以下に各成分別の濃度の再現性をまとめた。

ア SPM

計算値のSPM濃度に対する再現性は、日によっては変動傾向を表現し得ていない場合が散見されるが、全体的には、濃度の変動傾向、濃度レベルとも非常に良好である。

イ ガス状物質

硝酸ガス

硝酸ガスの濃度レベルは捉えられているが、計算値では時間変動が大きいのに対して、実測値ではそれほど大きな変動を示していない。計算値による時間変動は光化学反応に起因したものであり、オキシダントの変動とある程度の相関性がある。

アンモニアガス

アンモニアガスは実測値の変動をある程度捉えた結果となっているが、硝酸ガスと同様に、計算値の変動の方が大きくなっている。特に計算値では硝酸ガス濃度がスパイク状に高くなる時にはアンモニアガスはほぼ0となっており、アンモニアガスが高い時には硝酸ガスがほぼ0となる傾向を示している。実測値においても、このような傾向が見られることから、ある程度の反応機構を表現できているものと考えられるが、モデルの方の感度が高い。この傾向から考えて、実測値が都市部の建物屋上における測定であるのに対して、計算値の評価高度を高さ10mと低めに設定したことによる差異であることも示唆される。

塩化水素ガス

全期間を通じて計算値が過小評価となっている。この原因は塩化水素について、その主たる発生源である廃棄物焼却施設や小型焼却炉等の発生量に関する情報不足により、環境中への排出量を過小評価しているためと考えられる。しかしながら、計算値は1ppbないしはそれ以下であって、他の物質の計算値と比較して非常に低く、実測値の濃度レベルも突出した時を除けば1ppb前後で推移している。濃度の変動傾向についてはモデルによる計算値が実測値に対して、ある程度は追随していること

が認められ、気象に起因する濃度の高低は表現し得ていると考えられる。

ウ 粒子状物質中の無機成分

硝酸イオン

実測値が1日および3日平均値であるため、時間変化についての考察はできないが、多少の過小評価傾向としてのばらつきは容認できる範囲であると推察される。また、濃度レベルでは概ね良好な再現性が確保されている。

アンモニウムイオン

アンモニウムイオンは3月25日~27日の高濃度時には過小評価傾向が見られるが、それ以外の期間については概ね妥当な再現性を示している。

塩素イオン

塩素イオンについても3月25日~27日の高濃度時には過小評価となっているが、それ以外の期間については、概ね良好な再現性が確保されている。塩化水素ガスが過小評価されていることから、粒子の濃度再現性も過小となることが予想されるが、平衡定数により生成する粒子濃度が規定されるためか、塩素イオン濃度については妥当な濃度計算結果となった。

(3) ディーゼル車排出ガスのSPM濃度への寄与

SPM濃度に占める発生源の寄与割合の計算は一般的にCMB(Chemical Mass Balance)法で行われている。ここではSPM濃度評価用メソスケール数値シミュレーションモデルを用いてディーゼル車からの各大気汚染物質排出量を0とした場合の計算を行い、現況の再現計算結果との差を求め、ディーゼル車排出ガスのSPM濃度寄与を推定した。表5に、都内代表測定局におけるディーゼル車排出ガスのSPM濃度寄与を示した。寄与濃度は負数で示されており、対象期間中で最も寄与の多い場合で3月15日の荒川局における $16.980 \mu\text{g}/\text{m}^3$ で、少なかったのは3月24日の青梅局における $0.264 \mu\text{g}/\text{m}^3$ であった。期間を通じての平均は $4.786 \mu\text{g}/\text{m}^3$ で、これは全局平均SPM濃度の約22%と推定された。

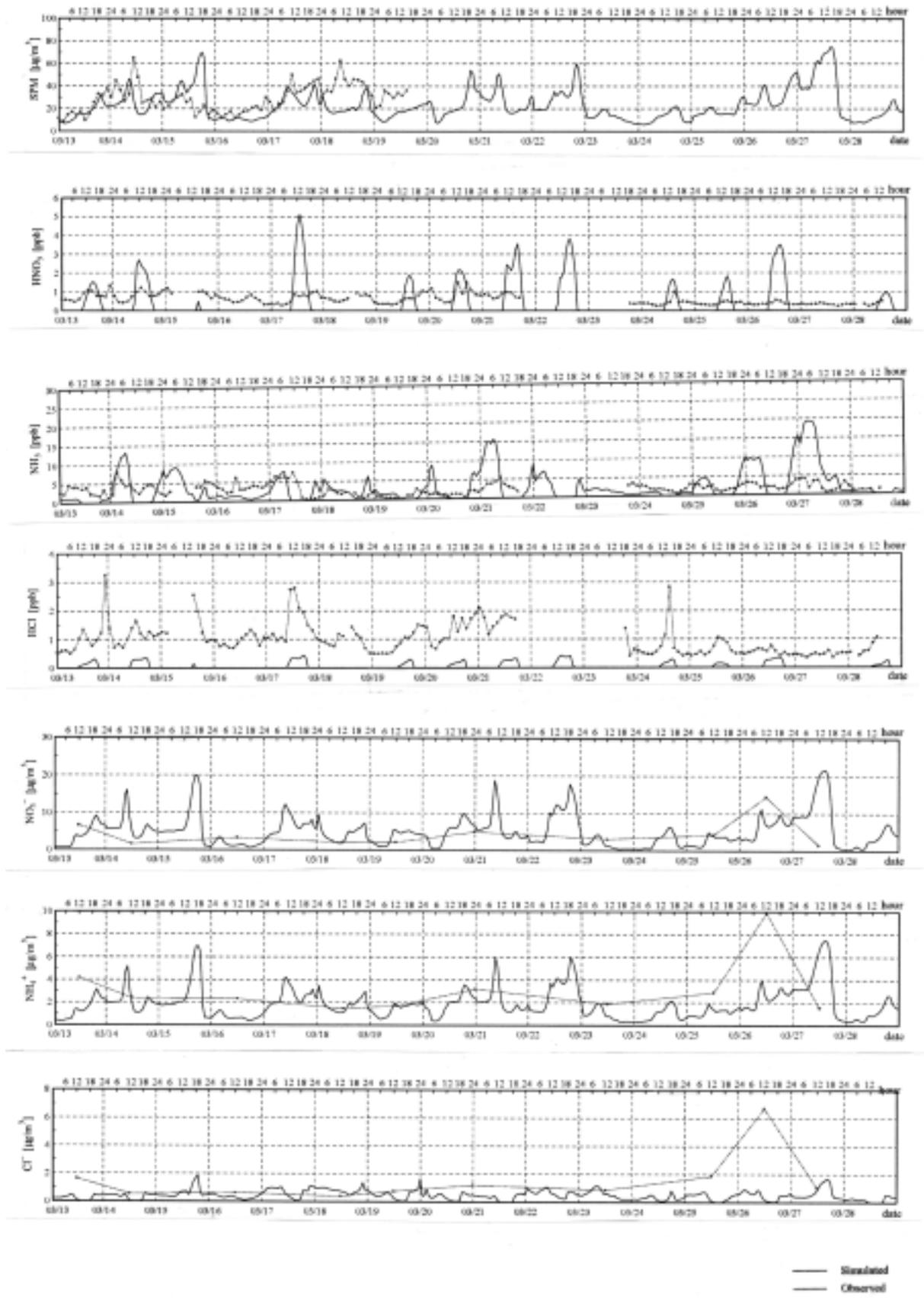


図4 各物質の時間変化図（環境科学研究所）

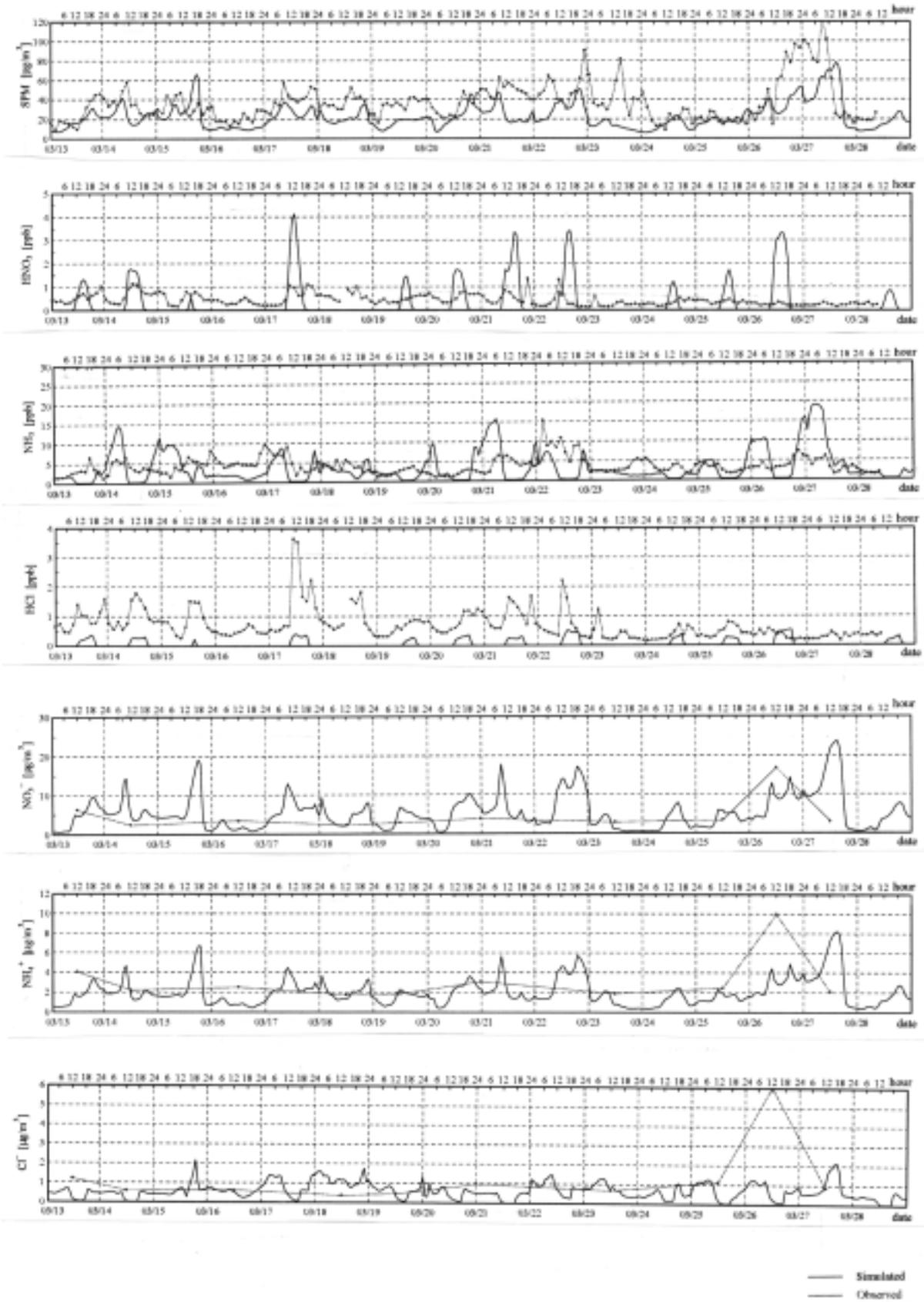


図5 各物質の時間変化図（大田区役所）

表5 都内代表測定局におけるディーゼル車排出ガスのSPM濃度寄与

東京都 ディーゼル車排ガスを除く SPM 計算結果 - 現状 SPM 計算結果 (2002/3/13-2002/3/28) 単位 (μg/m³)

Code	地点名	日付																
		3/13	3/14	3/15	3/16	3/17	3/18	3/19	3/20	3/21	3/22	3/23	3/24	3/25	3/26	3/27	3/28	
103	港区白金	-3.289	-7.840	-11.810	-2.378	-6.034	-5.490	-2.969	-5.721	-7.370	-6.585	-2.538	-2.170	-4.456	-10.026	-15.343	-2.449	
104	国技新馆	-3.975	-9.107	-14.766	-2.406	-6.362	-5.527	-3.075	-6.074	-8.256	-6.799	-2.209	-1.825	-4.477	-10.437	-14.917	-2.847	
105	文京	-4.182	-9.722	-16.236	-2.151	-6.832	-5.771	-3.317	-6.498	-8.494	-6.415	-2.126	-1.718	-4.473	-9.501	-13.979	-2.920	
109	大田	-2.152	-4.452	-5.444	-1.747	-4.009	-4.069	-2.075	-3.933	-4.542	-4.481	-2.030	-1.843	-3.097	-7.558	-11.854	-1.565	
111	渋谷	-3.975	-9.107	-14.766	-2.406	-6.362	-5.527	-3.075	-6.074	-8.256	-6.799	-2.209	-1.825	-4.477	-10.437	-14.917	-2.847	
112	中野	-3.762	-8.124	-12.630	-1.835	-5.365	-4.470	-2.477	-5.261	-7.228	-5.327	-1.553	-1.184	-3.478	-8.894	-12.333	-2.541	
114	荒川	-3.976	-9.680	-16.980	-2.270	-7.299	-6.142	-3.625	-6.896	-8.516	-6.481	-2.440	-1.926	-4.785	-9.260	-13.991	-2.898	
117	練馬北町	-4.182	-9.092	-14.279	-2.013	-6.141	-5.211	-2.907	-6.019	-7.555	-5.914	-1.845	-1.477	-4.064	-9.268	-13.136	-2.848	
119	葛飾鎌倉	-2.917	-7.634	-13.687	-1.719	-6.307	-5.122	-3.003	-5.573	-6.862	-5.086	-2.104	-1.582	-3.887	-7.478	-12.054	-2.225	
120	鹿骨	-2.768	-7.155	-12.014	-1.903	-6.204	-5.370	-2.901	-5.665	-6.540	-5.502	-2.353	-1.791	-4.131	-7.982	-12.724	-2.186	
122	立川	-3.206	-5.686	-8.171	-1.551	-3.803	-3.324	-1.928	-3.504	-5.054	-3.497	-1.162	-0.818	-2.545	-6.492	-8.352	-2.130	
123	武蔵野	-3.445	-7.118	-10.523	-1.612	-4.521	-3.845	-2.141	-4.513	-6.262	-4.423	-1.266	-0.922	-2.899	-7.767	-10.687	-2.289	
124	青柳	-1.730	-1.964	-2.396	-0.829	-1.679	-1.242	-0.729	-0.855	-1.833	-1.265	-0.481	-0.264	-1.634	-1.914	-3.288	-1.499	
127	町田中町	-2.750	-4.965	-6.209	-1.672	-3.599	-3.382	-1.784	-3.208	-4.423	-3.614	-1.400	-0.971	-2.538	-6.011	-8.599	-1.693	
129	小平	-3.309	-6.368	-9.176	-1.554	-4.084	-3.525	-1.997	-3.980	-5.690	-3.874	-1.177	-0.842	-2.655	-7.029	-9.558	-2.185	
130	国舞	-3.445	-7.118	-10.523	-1.612	-4.521	-3.845	-2.141	-4.513	-6.262	-4.423	-1.266	-0.922	-2.899	-7.767	-10.687	-2.289	
132	柏江	-3.266	-6.781	-9.763	-1.848	-4.613	-4.096	-2.215	-4.363	-6.175	-4.921	-1.495	-1.116	-3.115	-7.862	-11.454	-2.169	
134	清瀬	-3.315	-5.880	-7.809	-1.494	-3.861	-3.223	-1.833	-3.674	-5.230	-3.390	-0.979	-0.738	-2.480	-6.427	-8.258	-2.286	
136	港区台場	-3.289	-7.840	-11.810	-2.378	-6.034	-5.490	-2.969	-5.721	-7.370	-6.585	-2.538	-2.170	-4.456	-10.026	-15.343	-2.449	
146	片倉	-2.512	-3.287	-4.392	-1.546	-2.717	-2.693	-1.361	-2.393	-2.916	-2.398	-1.243	-0.725	-2.098	-3.900	-5.390	-1.681	
148	龍町	-2.512	-3.287	-4.392	-1.546	-2.717	-2.693	-1.361	-2.393	-2.916	-2.398	-1.243	-0.725	-2.098	-3.900	-5.390	-1.681	
		最高値	-0.264	最低値	-16.980	平均値	-4.786											

5 まとめ

ディーゼル車排出ガスからの排出寄与が大きい窒素酸化物から生成される硝酸等の二次粒子の挙動を数値モデルにより予測した。ガス状および粒子状硝酸などの濃度測定を行った2002年3月を予測対象日として、計算と実測データとを比較することによりモデルの評価をおこなった。その結果、SPMについては低濃度日、高濃度日ともにSPMマニュアルに準拠した評価で日平均値であるにもかかわらず精度ランクAであった。また、成分別にはガス、粒子ともにモデルによる計算値の変動の方が過大である等の違いは見られたが、濃度レベルは概ね良好に再現された。本モデルを用いて、都内の代表的な大気汚染測定局21局におけるSPMに対するディーゼル車排出ガスの寄与を平均約22%と推定した。

参考文献

1) 浮遊粒子状物質対策検討会：浮遊粒子状物質汚染予測マニュアル，東洋館出版社（1997）
 2) R. E. Morris and T. C. Myers.: User's guide for the Urban Airshed Model Volume I: User's manual

for UAM (CB-VI), EPA-450/4-90-007A (1990)

3) Solomon, P. *et al*: Comparison of scientific findings from major ozone field studies in North America and Europe, *Atmos. Environ.*, 34, 1885-1920 (2000)
 4) F. W. Lurmann, *et al*: Modeling urban and regional aerosols-II .Application to California's South Coast Air Basin, *Atmos. Environ.*, 31, 2695-2715 (1997)
 5) F. S. Binkowski and U. Shankar : The regional particulate matter model 1. Model description and preliminary results, *J. Geophys. Res.*, 100, 26,191-26,209 (1995)
 6) M. Nakanishi:Improvement of the Mellor- Yamada turbulence closure model based on large-eddy simulation data, *Boundary Layer Met.*, 99, 349-378 (2001)
 7) M. W. Gery, *et al* : A photochemical kinetics mechanism for urban and regional scale computer modeling, *J. Geophys. Res.*, 94, 12, 925-12, 956

- (1989)
- 8) G. Z. Whitten et al : The carbon-bond mechanism: a condensed kinetic mechanism for photochemical smog, *Envir. Sci. Technol.*, 18, 280-287 (1980)
 - 9) J. H. Seinfeld and S. N. Pandis : Atmospheric chemistry and physics From air pollution to climate change, John Wiley & Sons, Inc. (1998)
 - 10) S. N. Pandis *et al* : Secondary organic aerosol formation and transport, *Atmos. Environ*, 26A, 2269-2282 (1992).
 - 11) M. L. Wesely and B. B. Hicks: Some factors that affect the deposition rates of sulfur dioxide and similar gases on vegetation, *J. Air Pollut. Control Assoc.*, 27, 1110-1116 (1977)
 - 12) C. J. Walcek *et al* : SO₂, Sulfate HNO₃ deposition velocities computed using regional landuse and meteorological data, *Atmos. Environ.*, 20, 949-964 (1986)
 - 13) J. S. Chang *et al* : A three-dimensional Eulerian acid deposition model: Physical concepts and formulation, *J. Geophys. Res.*, 92, 14, 681-14,700 (1987).
 - 14) 栗田恵子、青木一幸：連続濃縮器による大気汚染物質の自動測定、東京都環境科学研究所年報，pp.40-46 (1998)
 - 15) 栗田恵子、青木一幸：連続濃縮器による大気汚染物質、塩化水素、硝酸、アンモニアの自動分析、東京都環境科学研究所年報，pp.3-7 (2001)