

Readout

HORIBA Technical Reports

特集 量から質へ 環境分析

March 1995 ■ No.10

米国における有害大気汚染物質の 規制と分析の動向

National Emission Inventory for Hazardous
Air Pollutants and Their Analysis

志賀哲雄
Tetsuo SHIGA

(Pages 79-85)

米国における有害大気汚染物質の規制と分析の動向

National Emission Inventory for Hazardous Air Pollutants
and Their Analysis

志賀 哲雄

Tetsuo SHIGA

【要旨】

米国では、1990年のClean Air Act Amendments (CAAA'90)の成立により、環境大気清浄化の動きに拍車がかけている。一つは従来からの大気汚染物質として、CO, NO₂, SO₂, 揮発性有機化合物, 粒子状物質に関する義務付けであり、もう一つは発ガン性物質を含む189種の有害大気汚染物質のリストアップと基準設定作業である。

発生量、基準値、基準達成の将来見込みと、CAAA'90に対応するEPAの動向ならびに最近の分析機器開発の動向を研究・評価し、これからの分析法の発展方向を考察した。

Abstract

The 1990 Clean Air Act Amendments are accelerating the improvements of air quality. One issue is that the states are required to submit emission inventory data of air pollutants, CO, NO₂, SO₂, VOC, PM10 for the nonattainment areas. Another issue is that 189 Hazardous Air Pollutants including carcinogens are listed and the standards for these are to be made by year 2000.

In this paper, the research and consideration are made on the latest emission inventory, air quality of South Coast Air District of California, recent developments of analytical instruments for air quality and requirements for analytical instruments to meet more with 1990 Clean Air Act Amendments.

1. CAAA'90の成立と有害大気汚染物質

アメリカでは、1970年に定められた大気清浄法 (Clean Air Act:CAA)に基づいて、1981年から1987年にかけて、O₃, NO₂, CO, SO₂, PM10(粒状物質), 鉛の減少をめざす環境大気質基準 (National Ambient Air Quality Standard:NAAQS)が設定された。この推進策として、1990年には改正大気清浄法 (Clean Air Act Amendments of 1990:CAAA'90)が成立し、環境大気清浄化の動きに拍車がかけている。

CAAA'90により、環境大気質基準を達成できていない地域を持つ州には、その地域での大気汚染物質の発生量データと積極的基準達成手段を、連邦環境保護庁

(EPA)へ報告することが義務づけられた。「固定発生源所有者」には測定、見積と排気モニタリングの報告を求めている。あわせて、人体への影響重視の観点から、新たに発ガン性物質を含む189種の有害大気汚染物質がリストされた。

これらに対応して連邦EPAは、従来の大気汚染物質発生量の現状把握データの信頼性を高め、測定、見積、報告の実施を促進するために、実測プロジェクトと見積法の見直しを進めている。

また、189種の新たな有害大気汚染物質については、技術とリスクに基づいて、排出基準を2000年までに設定するように、実測、評価、設定作業を開始した。

発生源分類ごとに、修正された見積法によるCO、NO_x、SO₂、揮発性有機化合物(Volatile Organic Compound:VOC)、PM10の発生量絶対値を、1994年EAPのTrends Reportに発表した。これらの発生量の割合は、CO:NO_x:SO₂:VOC:PM10=4:1:1:1:2となっている。

2. 環境基準と汚染状況

カリフォルニア州内で大気汚染の最も深刻なロサンゼルス郡とその周辺の郡からなる南海岸大気質管理地区(SCAQMD)の、1993年の最大汚染時の状況(図1)は、O₃、CO、PM10が連邦とカリフォルニアの環境基準(表1)を大きく上回っている。

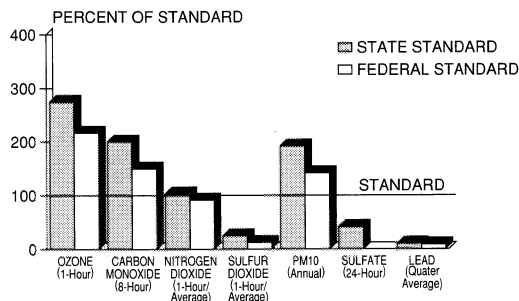


図1 SCAQMDの大気汚染現状¹⁾
1993 air quality in the south coast air basin¹⁾

Air Pollutant	Ozone	Carbon Monoxide	Nitrogen Dioxide	Sulfur Dioxide	PM10
Federal Primary Standard Concentration/Average Time	0.12 ppm, 1-hr. avg.	9 ppm, 8-hr. avg. 35 ppm, 1-hr. avg.	0.053 ppm, ann. avg.	0.03 ppm, ann. avg. 0.14 ppm, 24-hr. avg.	50 ug/m3, ann. arithmetic mean 150 ug/m3, 24-hr. avg.
State Standard Concentration/Average Time	0.09 ppm, 1-hr. avg.	9.0 ppm, 8-hr. avg. 20 ppm, 1-hr. avg.	0.25 ppm, 1-hr. avg.	0.04 ppm, 24-hr. avg. 0.25 ppm, 1-hr. avg.	30 ug/m3, ann. geometric mean 50 ug/m3, 24-hr. avg.

表1 連邦およびカリフォルニア州EPAの基準値¹⁾
Ambient air quality standards¹⁾

SCAQMDでは、(1)O₃は連邦基準を2010年に、カリフォルニア州基準を2010年以降に、(2)COは連邦の8時間平均基準とカリフォルニア州の1時間と8時間平均基準を2000年に、(3)PM10は連邦の24時間平均基準を2000年に、年間平均基準を2006年に、カリフォルニア州の24時間と年間平均基準を2010年以降にとそれぞれ下回るものと予想している。

連邦EPAがアメリカ全体のCO、NO_x、SO₂、VOC、PM10の発生量を発生源別に見積った結果を表2に示す。

ハイウェイの自動車、発電所、工場燃焼炉は、規制対象として従来から重視されていたが、新たに、有機溶剤使用工場、廃棄物処理場、貯蔵所、船舶、飛行機が対象として注目されている理由は、有害大気汚染物質、発ガン性物質の割合がとくに高いからである。

なお、リストアップされた189種の有害大気汚染物質は工業別分類に指定されている。本論文末に主な発ガン性物質と測定方法を参考に示す。

Source Category	emissions (million short tons) of Years 1985 and 1993									
	CO		NO _x		SO ₂		VOC		PM-10	
	'85	'93	'85	'93	'85	'93	'85	'93	'85	'93
Fuel Combustion Electric Utility	*	**	6.9	7.7	16.3	16.1	*	**	*	**
Fuel Combustion Industrial	*	**	3.2	3.2	3.2	2.9	*	**	*	**
Fuel Combustion Other	6.7	4.8	0.7	0.7	0.6	0.4	*	**	0.9	0.9
Chemical & Allied Product Mfg	*	**	*	**	*	**	*	**	*	**
Metals Processing	2.2	2.7	*	**	1.0	0.7	*	**	*	**
Petroleum & Related Industries	*	**	*	**	*	**	*	**	*	**
Other Industrial Processes	*	**	*	**	*	**	5.8	6.0	0.3	0.3
Solvent Utilization	*	**	*	**	*	**	1.8	1.8	*	**
Storage & Transport	*	**	*	**	*	**	2.3	2.2	*	**
Waste Disposal & Recycling	*	**	*	**	*	**	2.2	2.2	*	**
Highway Vehicles	77.4	59.8	8.1	7.6	0.4	0.4	9.4	6.0	*	**
Off-Highway	13.7	15.2	2.7	2.9	*	**	2.0	2.4	0.4	0.4
Natural Sources	N/A	N/A	0	0	0	0	0	0	3.6	1.0
Miscellaneous	6.1	9.2	*	**	*	**	*	**	41.9	42.0
Total All Sources	112.1	96.9	22.9	23.1	23.1	21.9	25.4	22.8	48.4	48.4

Note: * & ** mean emission amounts are too small to consider as major sources, but they are included in the total all sources.

表2 発生源分類別の年間発生量²⁾
National emission estimates, comparison of 1985 and 1993²⁾

3. 分析の動向

3.1 発生源に近い大気的直接測定へ

現在、大気中の汚染物質は、以下の測定により見積っている。

- (1)工場などの固定発生源の場合には煙道での実測。
- (2)自動車のような移動体の場合には試験室での測定。
- (3)土壌中の廃棄物や地下貯蔵物からリークして拡散する揮発性物質や金属のような場合には土壌の測定。

実測データがない場合には、化合物の排出係数 (emission factor) や物質収支などの間接的方法が適用されている。

もちろん、大気を直接法で分析の方が確実だが、拡散段階で気象条件や地形などの影響を受けやすく、濃度が減少するなどの問題は避けられない。また、定点観測はサンプリング、分析感度、再現性、精度などに課題が多く、従来の大気汚染物質に比べて濃度の低いものが多い有害大気汚染物質や発ガン性物質については限界があると考えられる。

そこで、分析方式は発生源に近い大気を直接測定する方向に動いている。この場合には、大気に放出された物質を拡散過程の初期に直接測定するため、①対象物の濃度が高い、②拡散範囲が狭いために高い精度が得られる、③発生源を特定しやすいなどの利点がある。

新しい分析方式としては次のような動きがある(表3)。

	従来	新しい動向
スタックガス	Extractive sampling	In-situ sampling, Open-path analysis
自動車排ガス	Labo analysis	Open-path analysis
土壌からの拡散	Purge sampling, Labo analysis	In-situ analysis
大気ガス	Extractive sampling, Point analysis	Open-path analysis

表3 発生源別の新しい分析方式
Trend recent trial of analysis

3.2 189種の有害大気汚染物質の分析

新たな有害汚染物質・発ガン物質が測定対象に加わり、測定方法のリスト化が進行中である。古くから注目されていた物質の測定方法はすでにリストされているが、大半はいまだにされていない。

古くから知られている発ガン性物質の測定法としては、金属は原子吸光(AA)が、石綿以外の物質には高速液体クロマトグラフ法(HPLC)、ガスクロマトグラフ法(GC)、質量分析法(MS)などがある。これらは、従来の大気汚染物質分析の多くが光学的な分析法であるのとで異なっている。

連邦のEPA,カリフォルニア州のEPA,SCAQMDのEPAそれぞれの発ガン性物質と測定方法のリストを本文末の参考資料に示す。

これらの物質は、人体へのリスクが大きいため、発生源を特定し、その管理者には迅速な対応を通知することが求められる。このため、分析機器としては、

高感度・高速分析・連続監視が必要である。

新しい分析手法として次のような試みが行われている。

(1) GC法

- ①検知器のマイクロチップ化により濃縮効果を出して高感度化をはかる³⁾。
- ②クライオトラップを使ってサンプルを瞬時にカラムへ注入することにより高分解能・高速化をはかる⁴⁾。

(2) MS法⁵⁾

- ①希ガスを利用した化学イオン化による断片イオン発生防止と、飛行時間差方式(TOF)⁶⁾により高感度・高速化をはかる。

3.3 スタック(煙道排出)ガスの連続モニタ

現在は、古典的な大気汚染物質(NO₂,NO,SO₂,CO,O₃)は従来の手法で、また、VOCはTHCとして測定している。表4に測定対象物質と分析原理を示す。

新しい分析手法として次のような試みがある。

- (1) 非分散形赤外線ガス分析法(NDIR)⁷⁾では、サンプル取り出し方式(Extractive Sampling:ES)、へのガス・フィルター相関法(Gas Filter Correlation:GFC)と2波長法(Dual Wavelength Spectroscopy:DWS)の併用。
- (2) オープンパス方式の紫外線吸収差スペクトル法(Differential Optical Absorption Spectroscopy:DOAS)⁷⁾により廃棄物処理場のガスを分析。本方式によるSO₂, NO,NO₂,NH₃,HCOH,C₆H₅OH分析はTUEVの認証を受けており、さらに、CO, HCl, H₂O分析は評価段階にある。赤外線DOSも評価段階にある。
- (3) ES方式のFTIRにより、廃棄物処理場でのCO,CO₂,NO,NO₂,SO₂,HCl,NH₃,H₂O分析が評価段階にある⁷⁾。
- (4) 高感度(1ppb)で保守性に優れ、高速応答で大気圧操作が可能なIon Mobility Spectrometerは、HF, HNO₃, SO₂, H₂S, NH₃, HCN, HClなどの無機性ガスや、ホルムアルデヒド、イソシアネート、アクリロニトリル、ニトロ化合物、ハロゲン化物、アミン、ケトン、エステルなどの有機化合物を分析できるCEMとして注目されている⁸⁾。
- (5) 光検出器にはホットダイオード・アレイがある。
- (6) 新たな報告義務のために、データの取り込みとレポート作成機能が追加されている。

ガス成分	分析方法
NO ₂ , NO, SO ₂ , NH ₃ , CO, CO ₂ , HCL, H ₂ O	非分散形赤外線吸収法(NDIR)
NH ₃ , NO ₂ , O ₃	化学発光法(CLD)
SO ₂ , NO, NO ₂ , O ₃	紫外線吸収法(UV-abs)
TH(VOC)	フレイム・イオン化法(FID)

表4 従来のスタックガス分析方法
Conventional stuck gas analyzing method

3.4 大気分析

従来からの大気汚染物質(NO₂, NO, SO₂, CO, O₃)の測定は、ES方式では化学発光法(CLA)、蛍光法、NDIR法、UV法に対抗して、オープンパス方式によるUV DOAS, FTIRおよび近赤外線ダイオードレーザ(NIR-DLS)が、また、ES方式では赤外線波長可変ダイオードレーザ(IR-TDLAS)の評価テストがすすめられている。

以下にそれらの試みに対する評価を紹介する。

- (1) CLA法は光化学反応性の高い有機ニトロ化合物を60%程度しかカバーできないと言われている⁷⁾。
- (2) オープンパス方式のUV-DOASは評価テストが盛んで、誤差精度・直線性が良さそうである⁷⁾。
- (3) オープンパス方式のFTIRは、CO, CO₂, NO, NO₂, SO₂, HCl, CH₄, C₂H₂, C₂H₆, C₃H₆, C₃H₈, C₄H₁₀, C₄H₆, C₂H₅OH, C₆H₆, C₆H₅CH₃, C₆H₄(CH₃)₂等の評価テストをしているが、EPA要求の誤差精度10%以下を越え、バックグラウンド、スペクトルシフト、大気成分(CO₂,H₂O等)による干渉が大きいと言われ

ている⁷⁾。

- (4) オープンパス方式のNIR-DLSは、NO₂、HF、HBr、H₂O、HI、NH₃、C₂H₂、H₂S、CH₄、HCl、CO、CO₂、NOの分析評価テストをしており、NIR-DLSと干渉計を使用したNH₃、NO、NO₂、SO₂、COの分析もある。
- (5) 多重反射セルを用いたIR-TDLASによるCH₄、HCl、N₂O、H₂O、HNO₃分析もある。

3.5 路上走行自動車

路上走行中の自動車からの排出ガスの測定法についても新たな試みがある。

- (1) オープンパス方式のNDIRで、COを誤差精度±0.5%で分析したとの良い結果を出している。また、ダイオードアレイ検知器を使ったNDIRもある⁷⁾。
- (2) オープンパスFTIRの適用試験は、始まったばかりであるが、設置上の問題、再現性の問題が大きいと言われている⁷⁾。

3.6 土壌からのリーク物分析

VOC分析にはポータブルタイプのGCが、土壌中金属にポータブルタイプの蛍光X線分析(XRF)がある。

3.7 光学分析器用高出力レーザー

有害大気汚染物質分析の中核をなす光分析の基本部品として、新しいレーザーの研究開発も進んでいる⁷⁾。

- (1) Extended Cavity型レーザーとしてミラー、グレーティング、またはダイオードアレイを動かすことによって945~975nm、816nm、824nmの出力70mW(1.5A)のTunable Diode Laserが試作されている。
- (2) 室温操作、2.78μm、出力30mW(1.7A)のInGaAsSb/AlGaAsSb IRレーザーが作成されている。

4. 「地球環境を救い守る」の実現に向けて

有害大気汚染物質、発ガン性物質の分析では従来の大気汚染物質に比して高感度が必要になることは必然である。サンプリング段階での濃縮、選択、高感度検知器の機能の組み合わせで地道に高感度を達成することが現実的な対応となる。

GCの項で述べたクライオトラップでサンプルを蓄積し、瞬時にサンプルをパルス的に注入し、GCののピーク幅をシャープにすることにより高感度化・高速化につなげる方式はサンプリング段階での濃縮と選択と分離を1つの分析器のなかで実行する重要な考え方の1例である。

この考え方は他の分析器にも適応できる。たとえばTOFMS、MS自体も分離と高感度検知の両機能をそなえている。

MSおよびIon Mobility Spectrometerの高感度への共通した考え方は、ドーパントからのエネルギー移動による化学イオン化で断片イオン生成を防止し、親イオンを優先的に形成して高感度化する。高感度の検知手段は光電子または電子による増幅であろう。

人類だけではなく全ての動物、植物の生命を育む地球を救い守ることが、私たちの任務である。地球を守るための「規制」と「達成」の歴史において、「規制」ではアメリカが世界をリードし、「達成」では日本がリードする傾向が見られる。これは「発想のアメリカvs地道な努力の日本」、「広大なアメリカvs過密の日本」、

「Green Powerと個人のアメリカ vs 産業と団体の日本」というそれぞれの国の特性に起因するところもあると思われる。

高感度分析の達成は濃縮、選択、高感度検知器の機能の組み合わせにより実現されるだろう。独走的発想と地道な努力の組み合わせで、はじめて達成できるものであり、達成しなければならないものである。

日本が先進工業国の仲間入りする以前の時代には、「独創的発想の欧州 vs 地道な努力による製品化のアメリカ」があり、「発想のアメリカ vs 地道な努力の日本」に変わり、さらにその次へと変わりつつあるが、発想と努力の組み合わせによっていつも世界は動いてきたし、これからも変わらないだろう。国際共同協力なしでは地球環境を救い守れものではない。境界のない国際共同協力で取り組まねばならない課題である。

日・米・欧の7カ国で実際に国際共同研究・開発に長年従事してきた経験を生かし、地球環境を救い、守るため、今新たな情熱と使命感を深めている。

参考文献

- 1) "1994 Air Quality Management plan", SCAQMD.
- 2) EPA 454/R-94-027,US.
- 3) R.Siemers, D.Heigel and A.Spikin, American Laboratory, 44L, March (1991).
- 4) M.Klemp, A.Peters and R.Sacks, Environ.Sci.Technol., 28,369A (1994).
- 5) USP 4975576
- 6) H.Wollnik et al, Rapid Communication, Univ.Giessen (1993).
- 7) Symposium on Optical Sensing for Environmental and Process Monitoring, Nov.7-10, 1994, Malean, Virginia, Sponsered by Air & Waste Management Society, SPIE-International Society for Optical Engineering, In Cooperatid with U.S.EPA, U.S.DOE, Chemical Manufacture Association.
- 8) T.Bacon, Pollution Equipment News, Oct,1993.



志賀 哲雄

Tetsuo SHIGA, Dr. Eng.,Ph.D.,FRSC

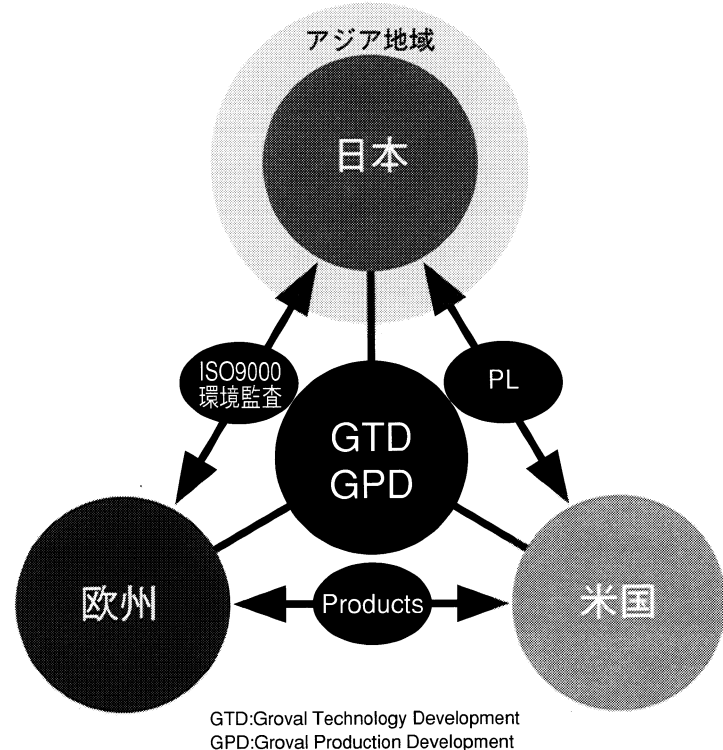
開発センターGTD Project 部長

(HORIBA Instruments Inc, Senior Director)

1990年入社、米国で製品・技術の国際開発の戦略・

企画・コーディネーション

ホリバの開発・生産のグローバル&ローカリゼーション



主な発ガン性物質と分析法
Carcinogenus and their test method

	U.S. EPA	CA. EPA	SCAQMD
	Method (Method No.)	Method (Method No.)	Method
Acetaldehyde	X	HPLC (430)	N/A
Acrolein	HPLC/UV (TO5)	X	X
	HPLC (TO11)		
Acrylamide	X	X	N/A
Acrylonitrile	X	X	N/A
Arsenic and compounds (inorganic)	AA (7060) As only	AA (423)	N/A
		AA OR ICP (436)	
Asbestos	N/A	ELECTRON MICROSCOPE (427)	N/A
Benzene	GC (18)	GC/PID (410A)	N/A
	GC/MS (TO1)		
	GC/MS (TO2)		
	GC/FID or ECD		
	GC (TO14)		
Benzidine (and its salts)	GC/MS (8250)	X	N/A
Benzotrichloride	N/A	X	X
Benzyl chloride	GC/MS (TO1)	X	X
	GC/FID or ECD (TO3)		
	GC (TO14)		
Beryllium	AA (104)	X	N/A
Bis (2-chloroethyl) ether	X	X	N/A
Bis (chloromethyl) ether	N/A	X	N/A
1,3-Butadiene	X	GC/ECD (422)	N/A
Cadmium and compounds	X	AA (424)	N/A
Carbon tetrachloride	X	GC/ECD (422)	N/A
Chlorinated dioxins and dibenzofurans (TCDD equivalents)	X	GC/MS (428)	N/A
Chromethyl eteten	X	GC/ECD (422)	N/A
Chromethyl methyl ether	N/A	X	X
Chromium (hexavalent)	AA (7195)	AA (425)	N/A
Coke oven emissions	N/A	X	N/A
1,2-Dibromo-3-chloropropane	X	X	N/A
p-Dichlorobenzene	X	X	N/A
3,3-Dichlorobenzidene	X	X	N/A
Dimethyl sulfate	N/A	X	X
Di (2-ethylhexyl) phthalate	X	X	N/A
2,4-Dinitrotoluene	X	X	N/A
1,4-Dioxane	X	X	N/A
Diphenylhydrazine	X	X	N/A
Epichlorohydrin	X	X	N/A
Ethyl imine	N/A	X	X
Ethylene dibromide	X	GC/ECD (422)	N/A
Ethylene dichloride	X	GC/ECD (422)	N/A
Ethylene oxide	N/A	GC/TCD (431)	N/A
		GC/PID (410A)	
		GC/FID (410B)	
Formaldehyde	X	HPLC (430)	N/A
Hexachlorobenzene	X	X	N/A
Hexachlorocyclohexanes	X	X	N/A
Hydrazine	X	X	N/A
Lead	AA	AA (12)	X
Methyl hidrazine	N/A	X	X
Methylene Chloride	X	GC/ECD (422)	N/A
Nickel and compounds	X	AA (433)	N/A

<参考資料>

- * Proposed rule in CFR, Apr.1994
- * EPA/600/s-4-89/018, Mar. 1990
- * SW-846 Test method
- * CFR Title 40 part 6 & 60
- * CAL Air Toxic "Hot Spot", 1992 Risk Assessment guideline
- * SCAQMD Rule 1401 & 1402

