

大気中フロン類濃度の経年変化

熊谷貴美代 齊藤由倫 飯島明宏* 下田美里

The Long-term Trend of Fluorocarbons in Atmosphere in Gunma

Kimiyo KUMAGAI, Yoshinori SAITOH, Akihiro IJIMA*, Misato SHIMODA

1. はじめに

CFC (クロロフルオロカーボン、以下、フロン) は、比較的毒性が低いこと、不燃性であること、化学的に安定であることから、エアコン等の冷媒や電子製品の洗浄剤、ウレタン樹脂の発泡剤、エアゾール噴霧剤など、様々な用途で広く利用されてきた。しかし、フロンはオゾン層破壊の原因物質であることから、「オゾン層を破壊する物質に関するモントリオール議定書」により国際的な規制が行われ、オゾン層破壊作用の強い特定フロン (CFC-11、CFC-12、CFC-113、CFC-114、CFC-115) と四塩化炭素、1,1,1-トリクロロエタンは 1996 年に生産が全廃となった。このフロンの規制に伴い代替物質として HCFC (ハイドロクロロフルオロカーボン) や HFC (ハイドロフルオロカーボン) といった代替フロンが開発されたが、このうち HCFC 類もモントリオール議定書により 2020 年に全廃することとなっている。一方の HFC は塩素原子を含まないためオゾン層破壊作用はないが、温室効果ガスとして京都議定書により排出削減対象物質となっている。

群馬県では、現在有害大気汚染物質モニタリング調査と併せて、フロン類のモニタリング調査を行っている。本報告では、2003 年度～2009 年度の観測結果から、経年推移について報告する。

2. 調査方法

2.1. 調査地点

調査は渋川、沼田、伊勢崎、大泉、安中の 5

地点 (それぞれ大気汚染常時監視渋川一般局、沼田一般局、伊勢崎自排局、大泉一般局、安中一般局) で行った。これらは本県の有害大気汚染物質調査地点である。渋川、沼田、伊勢崎は市街地にあり、渋川は南東約 2km、伊勢崎は北東約 1km と南約 4km にそれぞれ工業団地がある。大泉も市街地にあり、周辺に電気機器製造工場、自動車製造工場が存在する。安中は郊外にあり周辺の交通量は少ない。北東約 0.5km のところに金属精錬工場がある。

2.2. 試料の採取と分析

調査は、有害大気汚染物質調査と同時に実施し、毎月 1 回、24 時間連続採取で行った。対象成分は、表 1 に示すように CFC 類、四塩化炭素、1,1,1-トリクロロエタン、HCFC 類および HFC である。

試料採取は、予め洗浄、真空引きした 6L キャニスターにパッシブキャニスターサンプラーを装着し、3.3L/min の流速で、大気を 24 時間連続採取した。試料採取後のキャニスターは、20 の恒温室にて一晩放置後、加湿高純度 N₂ で加圧希釈した。このサンプルを自動濃縮装置 (Entech 7100A) 付き GC/MS (Agilent GC/MS 6890/5973) を用いて分析した。標準ガスまたは試料を -150 でガラスビーズトラップで濃縮し、-30 の Tenax 管に再濃縮した後、分析カラム (DB-VRX, 60m×0.25mm id ×1.4μm film thickness) に導入した。分析の詳細については、田子 (2009) に示すとおりである。

* 現 高崎経済大学

表 1 調査項目

	化合物名	化学式
特定フロン等	CFC-11 (トリクロロフルオロメタン)	CCl_3F
	CFC-12 (ジクロロジフルオロメタン)	CCl_2F_2
	CFC-113 (トリクロロトリフルオロエタン)	CCl_2FCClF_2
	CFC-114 (ジクロロテトラフルオロエタン)	$CClF_2CClF_2$
	Carbon Tetrachloride (四塩化炭素)	CCl_4
	1,1,1-Trichloroethane (1,1,1-トリクロロエタン)	CH_3CCl_3
代替フロン	HCFC-22 (クロロジフルオロメタン)	$CHClF_2$
	HCFC-123 (2,2-ジクロロ-1,1,1-トリフルオロエタン)	$CHCl_2CF_3$
	HCFC-141b (1,1-ジクロロ-1-フルオロエタン)	CH_3CCl_2F
	HCFC-142b (1-クロロ-1,1-ジフルオロエタン)	CH_3CClF_2
	HCFC-225ca (1,1,1,2,2-ペンタフルオロ-3,3-ジクロロプロパン)	$CF_3CF_2CHCl_2$
	HCFC-225cb (1,1,2,2,3-ペンタフルオロ-1,3-ジクロロプロパン)	$CClF_2CF_2CHClF$
	HFC134a (1,1,1,2-テトラフルオロエタン)	CH_2FCF_3

3. 結果および考察

3.1. 特定フロン等の大気中濃度経年変化

図 1 に特定フロン、四塩化炭素および 1,1,1-トリクロロエタンの年平均値の推移を示す。CFC-11、CFC-12 は横ばいで推移している。また地点差もなかった。2009 年度の CFC-11、CFC-12 の 5 地点の平均値はそれぞれ 239 ppt、

538 ppt であった。CFC-113 は、2005~2007 年にかけて大泉と安中で若干濃度は増加したが、全体的には横ばいで推移していた。2009 年度は地点差も見られなかった (平均濃度 81 ppt)。CFC-114 についても、他の CFC と同様で濃度は横ばいで推移していた。CFC-114 の 2009 年度の平均濃度は 17ppt であった。CFC は大気中での寿命が長い (例えば CFC-12 では 100 年)、数年の間では濃度変化の傾向が見られな

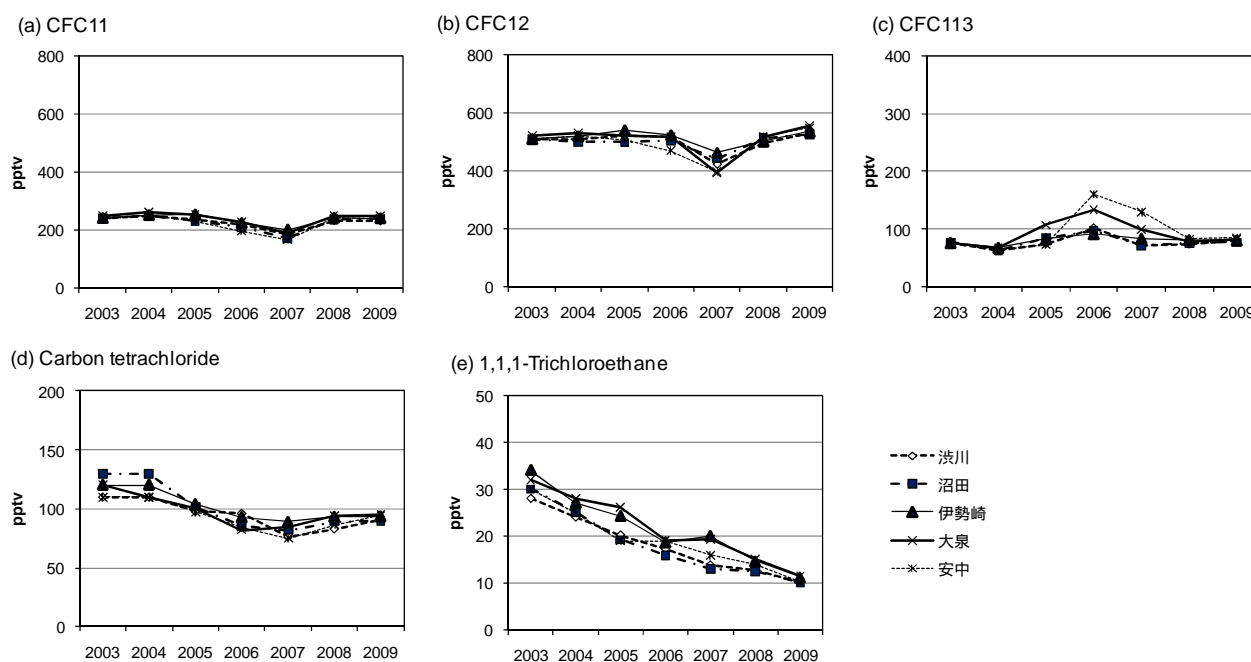


図 1 特定フロン類の大気中濃度の経年変化

かったと考えられる。

これに対し、四塩化炭素は 2006 年まで緩やかに減少し、その後横ばいとなっている。四塩化炭素の 2009 年度の平均濃度は、93 ppt であった。1,1,1-トリクロロエタンにおいては、大きく減少しており、2003 年度の 31 ppt から 2009 年度は 11 ppt にまで減少した。この減少傾向は、全球的な変動傾向と同じである（環境省, 2009）。1,1,1-トリクロロエタンは、CFC 類に比べて大気中での寿命が 5 年と短いため、減少幅が大きいものと考えられる。

北海道のバックグラウンド地点における 2009 年 1 月の観測結果と群馬県における 2009

表 2 群馬県と北海道におけるフロン濃度(単位 ppt)

化合物名	群馬県	北海道 ^{a)}
	2009 年平均値	2009 年 1 月
CFC-11	239	238
CFC-12	538	543
CFC-113	81	77.2
CFC-114	17	15.0
四塩化炭素	93	92.9
1,1,1-トリクロロエタン	11	11.6

a)平成 20 年度フロン等オゾン層影響微量ガス監視調査 (環境省, 2009)

年度の測定結果を比較すると(表 2)、濃度レベルはほとんど同じであり、国内全域で同じ濃度レベルであると考えられる。

3.2. 代替フロン類の大気中濃度経年変化

図 2 に HCFC-22、HCFC-141b、HCFC-142b、HFC-134a の経年推移を示す。代替フロン濃度は、特定フロン類とは異なり、地点によって濃度レベルが異なっており変動も大きかった。また、北海道のバックグラウンド地点における測定結果(環境省, 2009)と比較すると、全地点でバックグラウンドよりも高い濃度で推移していた。

HCFC-22 は冷媒や断熱材の発泡剤などの用途で使用される。図 2(a)をみると、大泉や伊勢崎、渋川で比較的濃度が高い。ただし、大泉や渋川は減少傾向が見られている。

HCFC-141b は、年度によってばらつきはあるが、全体的には概ね減少傾向となっている。地点別には大泉や伊勢崎で濃度が高い。HCFC-141b は電子部品の洗浄などの用途に使用されることから、工業地域に近い大泉や伊勢崎で高い傾向にあると考えられる。

HCFC-142b について、安中で 2007 年だけ高

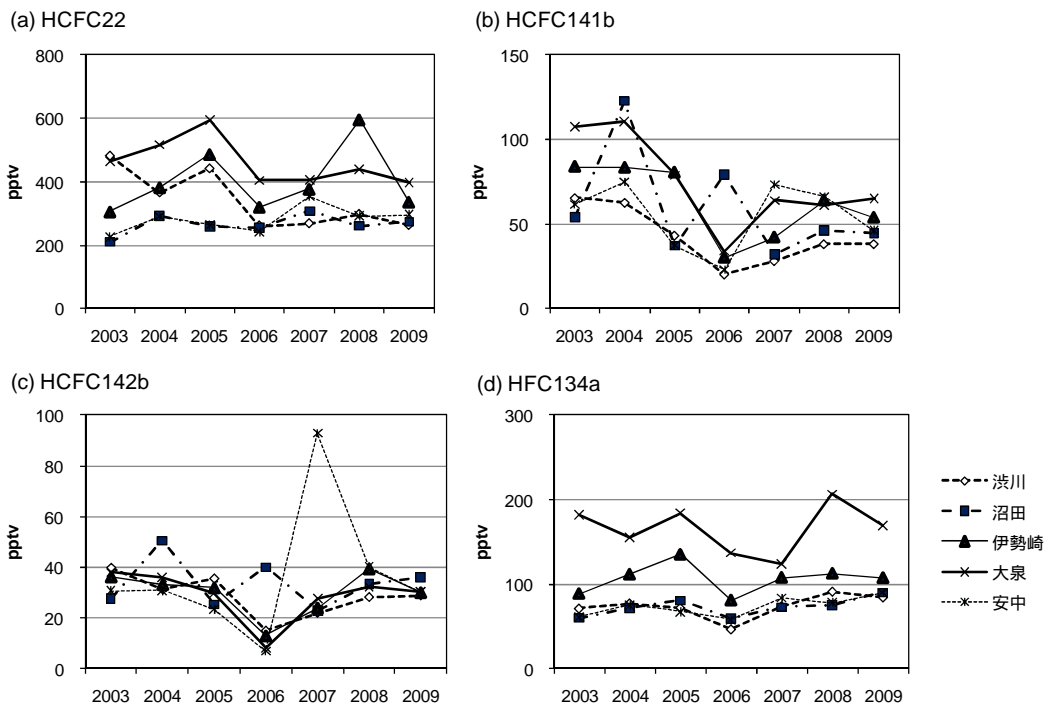


図 2 代替フロン類(HCFC、HFC)の大気中濃度の経年変化

い値となっているが、これは 2007 年 3 月に突発的な高濃度が観測されたことによるものである。この高濃度の原因については不明である。

HFC-134a も大泉や伊勢崎が他の地点よりも高い濃度で推移している。HFC-134a は、CFC-12 の代替物質として主に冷媒用途に利用されている。PRTR 制度の届出対象物質ではないので、その排出実態は不明だが、大泉や伊勢崎など東毛地区の工業地域において使用量が多いと予想される。安中や沼田、渋川では微増傾向になっている。HFC は先述したようにオゾン層破壊作用はないが、温室効果ガスであるため、地球温暖化の観点から今後の濃度推移に注目すべきである。

HCFC-123、HCFC-225ca、HCFC-225cb の年平均値は、検出下限値未満または数 ppt レベルと極低濃度で推移していた。ただし、HCFC-225ca および HCFC-225cb については、大泉で数十 ppt レベルの濃度（それぞれ最大値 37、49 ppt）が突発的に観測されており、近傍の事業所の影響を受けていると示唆された。当該事業所については PRTR 届出データ（経済産業省）からも大気への排出が確認された。

3.3. PRTR 大気排出状況

PRTR 届出データから、群馬県におけるフロン類の大気排出状況を調べた。群馬県内で大気への排出量が報告された物質は、HCFC-22、

HCFC-141b、四塩化炭素であった。図 3 に集計結果を示す。いずれの物質も大気への排出量は減少している。四塩化炭素は、2005 年まで排出量が届け出られており、2006 年以降の大気排出量は 0 となっているが、これは図 1(d)の経年変動傾向と一致する。HCFC-141b については、図 2(b)の大気中濃度の推移は、明確ではないものの全体的に減少傾向となっているのは、排出量の減少によるものと考えられる。

4.まとめ

群馬県内におけるフロン類の大気中濃度の経年変化をまとめた。その結果、特定フロン類のうち、CFC-11、CFC-12 などは横ばいで推移しており、四塩化炭素および 1,1,1-トリクロロエタンは減少傾向となっていることが分かった。これらの濃度は、5 地点でほとんど差がなく、また日本のバックグラウンド地域における濃度とも同等であった。代替フロンでは、地点によって濃度差があり、大泉や伊勢崎など工業が盛んな地域で濃度が高く、HCFC-141b は減少傾向となっていたが、それ以外の物質では明確な変動傾向は見られなかった。代替フロンについては、生産量を削減することになっており、地球温暖化の観点からも今後の濃度推移について注目していく必要がある。

文献

- 環境省：平成 20 年度オゾン層等の監視結果に関する年次報告書, p.88, 2009.
- 経済産業省：PRTR 制度集計結果, http://www.meti.go.jp/policy/chemical_management/law/
- 田子博：有害大気汚染物質モニタリングにおける試料採取期間と年平均値の関係, 大気環境学会誌, 44, 196-201, 2009.

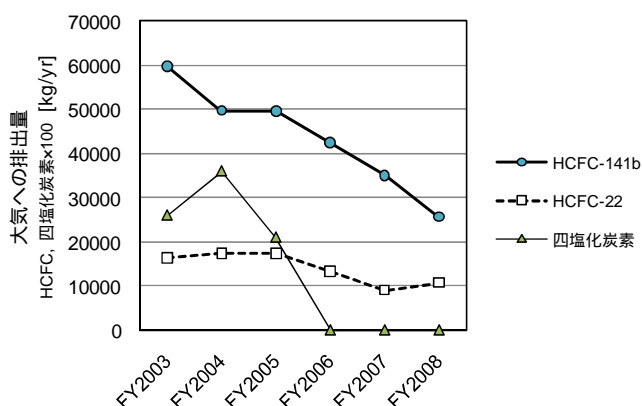


図 3 群馬県における大気への排出量の経年推移