

山口県における環境大気中フロン類の実態調査(1998~2012年度)

山口県環境保健センター

隅本 典子・三戸 一正・上杉 浩一・佐野 武彦

Study on the Concentration of Fluorocarbons of Environmental Atmosphere in Yamaguchi Prefecture (1998~2012)

Noriko SUMIMOTO, Kazumasa MITO, Kouichi UESUGI, Takehiko SANŌ
Yamaguchi Prefectural Institute of Public Health and Environment

はじめに

CFC類(Chloro Fluoro Carbon)やHCFC類(Hydro Chloro Fluoro Carbon)などのフロン類は、比較的毒性が低く、化学的に安定などの理由から、空調機などの冷媒や、断熱材の発泡剤、電子機器や精密機器の洗浄剤として広く使用されてきたが、成層圏のオゾン層を破壊することが明らかになり、オゾン層保護のための取組が進められるようになった。国際的には1987年に「オゾン層を破壊する物質に関するモントリオール決議書」により規制対象として生産や消費が段階的に制限されている。国内においても「特定物質の規制等によるオゾン層の保護に関する法律」によりCFCは1996年以降原則として生産が禁止され、HCFCも段階的に削減されている。しかし、それ以前に生産され、製品中に残留して現在も使用されているものも多い。

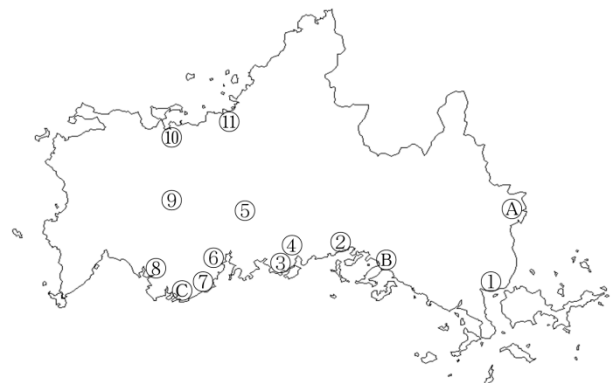
一方CFCやHCFCの代替フロンとして開発され大量に使用されてきたHFC(Hydro Fluoro Carbon)はオゾン層を破壊しないものの強力な温暖化ガスであり、「気候変動枠組条約に基づく京都議定書」における削減対象となっている。地球温暖化防止の点からも大気中濃度の推移を把握する必要がある。

山口県では1988年度より県内主要都市でフロン類の大気環境中濃度と推移の把握を行っており1996年度までの結果について報告している^{1)~4)}。その後、特定フロンのうち多量に使用されたCFC11, CFC12, CFC113について継続して調査してきた。さらに、2010年度以降順次対象物質を追加しており、今回1998~2012年度の結果についてまとめたので報告する。

調査方法

1 調査期間及び調査地点

図1に調査地点を示した。①~⑩において、四半期に1回(5月, 8月, 11月, 2月), 2010年度以降は月1回モニタリング調査を実施した。なお, ③は2003年に国設宇部酸性雨測定所から見初ふれあいセンターへ(南へ約1km), ④は2005年に岩国市役所から麻里布小学校へ(北西に約400m)変更となっている。



調査地点	所在地
①	柳井健康福祉センター
②	宮の前児童公園測定局
③	一般住宅
④	一般住宅
⑤	環境保健センター
⑥	一般住宅
⑦	一般住宅
⑧	一般住宅
⑨	一般住宅
⑩	長門健康福祉センター
⑪	萩健康福祉センター
①	柳井市
②	周南市
③	防府市
④	防府市
⑤	山口市
⑥	山口市
⑦	宇部市
⑧	山陽小野田市
⑨	美祿市
⑩	長門市
⑪	萩市
A	岩国市
B	周南市
C	宇部市

図1 調査地点

表 1 測定対象物質⁵⁾

物質名	大気中寿命 (年)	オゾン層破 壊係数	地球温 暖化係 数	主用途	調査期間
CFC11	45	1	4750	ビル空調機などの冷媒, 断熱材の発泡剤	1998/5~
CFC12	100	1	10900	断熱材の発泡剤, 業務用冷凍空調機器の冷媒	1998/5~
CFC113	85	0.8	6130	冷媒, 工業原料	1998/5~
CFC114	190	1	10000	ぜん息治療薬用噴霧吸入器の噴射剤, スプレー 噴射剤, 工業原料	2010/4~
HCFC22	11.9	0.055	1810	断熱材の発泡剤, 業務用冷凍空調機器の冷媒	2011/9~
HCFC123	1.3	0.02-0.06	77	大型冷凍機用の冷媒, 工業原料	2011/9~
HCFC141b	9.2	0.11	725	断熱材の発泡剤, 電子機器や精密機器の洗浄剤	2011/9~
HCFC142b	17.2	0.065	2310	断熱材の発泡剤, 工業原料	2011/9~
HCFC225ca	1.9	0.025	122	ドライクリーニング溶剤, 電子部品などの精密 部品の洗浄剤	2011/9~
HCFC225cb	5.9	0.033	595	ドライクリーニング溶剤, 電子部品などの精密 部品の洗浄剤	2011/9~
HFC134a	13.4	0	1430	業務用低温機器, ルームエアコン, パッケージ エアコンの冷媒, 発泡剤	2011/9~
1,1,1-トリクロロエタン	5	0.1	146	代替フロン等の原料	2010/4~
四塩化炭素	26	1	1400	工業原料	2010/4~
臭化メチル	0.8	0.6	5	土壌用殺虫剤, 自然発生源	2010/4~

また、モニタリング地点以外のフロン類濃度の把握のために、①～⑩の県内 11 地点において、2012 年度の温暖期 (7～8 月)、寒冷期 (12～1 月) に各 1 回調査を行った。

調査地点のうち、④～⑥、⑧及び⑩は大気環境常時監視測定局または有害大気汚染物質モニタリング調査地点である。それ以外の地点は、一般住宅の敷地内であり、付近に工場等はない。

2 調査対象物質

表 1 に示す特定フロン等 14 物質について調査した。物質ごとのモニタリング開始時期は表中に示した。

3 試料採取方法

6L のキャニスター (内面はフューズドシリカコーティング) を加熱洗浄後、減圧 (13Pa 以下) にし、パッシブキャニスターサンプラーを接続し、流速約 3mL/min で 24 時間連続採取した。

4 測定方法

「有害大気汚染物質調査方法マニュアル」(環境省)⁶⁾ に準じて測定を行った。試料採取後のキャニスターは 20℃ の恒温室に一晩放置後、加湿した高純度窒素で約 200kPa まで希釈し一晩放置後、自動濃縮装置付 GC/MS (Entech 製 7100A, Agilent 製 7890A/5975C) により分析を行った。試料導入量は 400mL とし、濃縮モジュール 1 (ガラスビーズ, Trap : -145℃, Desorb : 10℃), 濃縮トラップ 2 (Tenax , Trap : -30℃, Desorb : 180℃), クライオフォーカストラップ (Trap : -160℃, Inject : 150℃)

に順次トラップ、加熱脱着し、GC カラムへ導入した。分析カラムは J&W 製 DB-1 (60m×0.32mm×1μm), カラム温度は 0℃(4分)–5℃/分–140℃–15℃/分–220℃(2分), 注入口温度は 220℃, インターフェース温度は 250℃, イオン源は 230℃, 四重極温度は 150℃, 注入法はパルスドスプリット (15psi, 2分, スプリット比 40 : 1) で、キャリアーガスはヘリウム (1mL/分), 測定モードは SIM とした。定量はトルエン-d8 による内標準法を用いた。

なお、現行の機器は 2010 年 4 月より使用しているものであり、それ以前の使用機器及び分析条件については省略した。

結果及び考察

1 経年変化

(1) 特定フロン

継続して調査を実施している CFC11, CFC12, CFC113 の地点④～⑥における年平均値は、3 物質とも調査開始時より減少しており、ここ数年は地域差や季節変動は見られず、概ね横ばいで推移している。また、現在の濃度は、環境省が北海道において調査しているバックグラウンド濃度と同レベルにある⁵⁾。なお、2005 年度の CFC11 の濃度上昇は、原因は不明であるが、突出して高かった月があったため年平均値が押し上げられたものである。

2010 年度より測定対象とした CFC114 の年平均値は、0.016～0.017ppbv で、他の 3 物質と比較して低濃度であり、2011 年の北海道におけるバックグラウンド濃度と同

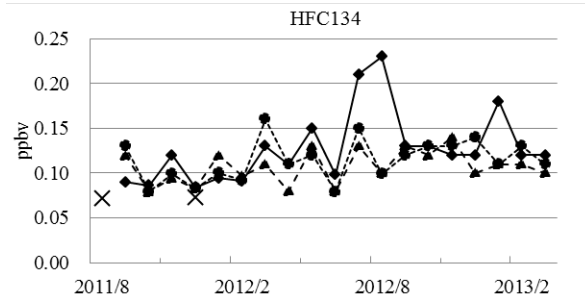
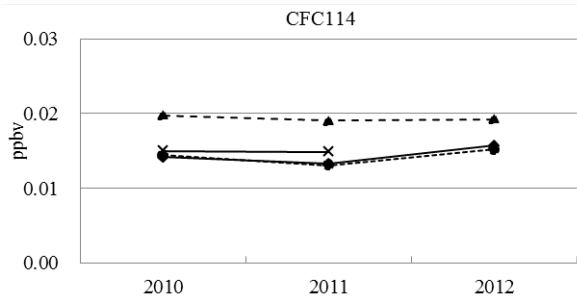
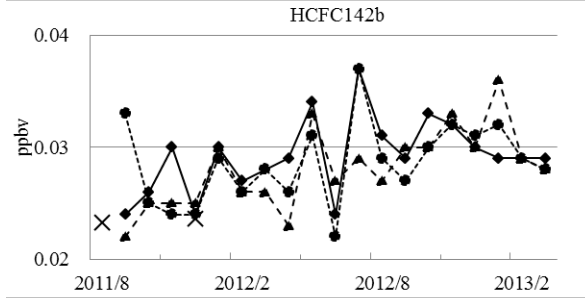
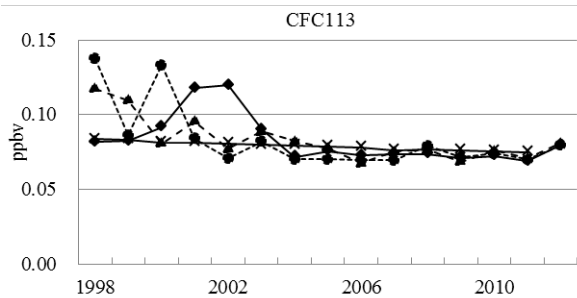
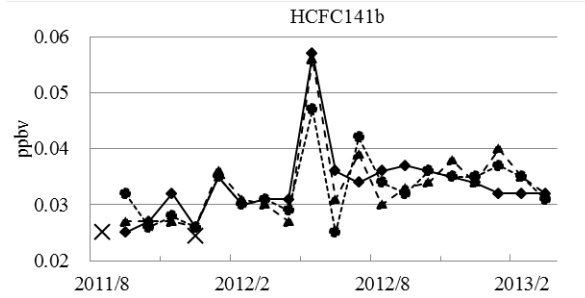
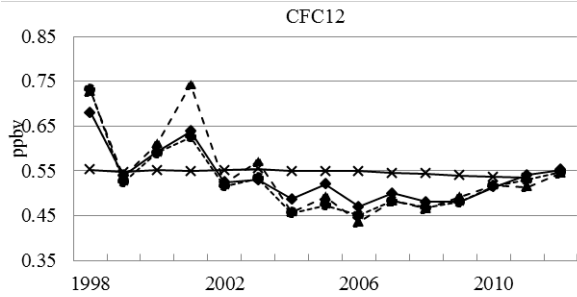
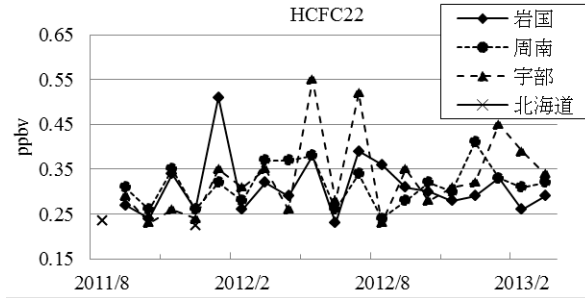
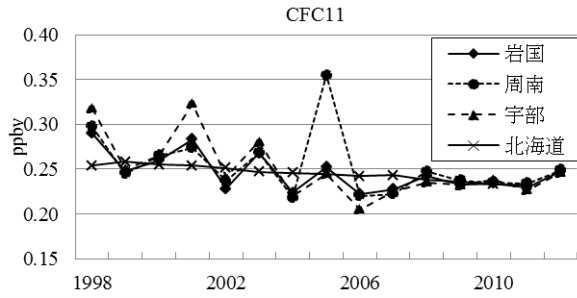


図2 CFCの経年変化

図3 HCFC類及びHFCの経年変化

レベルであった。

オゾン層を破壊するCFCの生産と消費は、モントリオール議定書に基づいて先進国では1995年末までに、途上国では2009年末までに全廃された。しかし、大気中寿命が非常に長く、冷凍・空調機器や断熱材にも多く使用され大気中にゆっくりと放出されるため、今後、CFCの大気中濃度は極めてゆるやかに減少していくと予測されている。

(2) HCFC類, HFC

代替フロン濃度は、3地点とも北海道におけるバックグラウンド濃度よりも高く、わずかながら増加傾向にあった。また、HCFC22およびHFC134aは他の物質に比べて濃度レベルが高く、地点や時期によるばらつきが大きかった。一方、HCFC123及びHCFC225ca, HCFC225cbは検出されたものの、定量下限値レベルであったため、経年変化は図示していない。

環境省等の調査によると、CFCは生産規制の効果もあり大気中の濃度の減少がみられるようになってきたが、

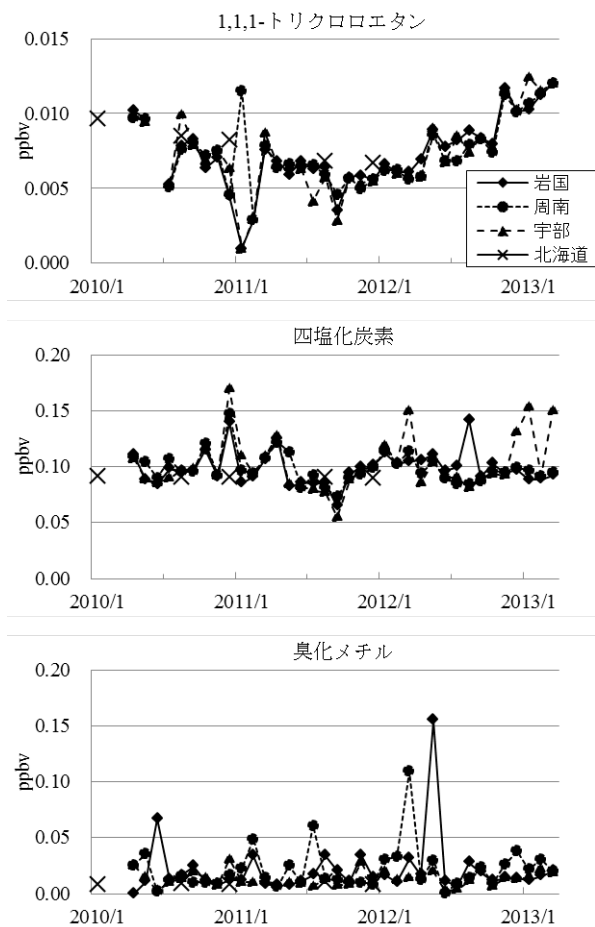


図4 その他の物質の経年変化

その代替物質として使われる HCFC や HFC の大気中の濃度は、急速に上昇している。先進国における HCFC の生産は 2019 年末までに、途上国においては 2029 年末までに原則全廃することとなっており、今後 HCFC の濃度は増加するが、今後 20~30 年でピークに達し、その後減少すると予測されている。一方、HFC134a はオゾン層破壊係数が 0 で、モントリオール議定書の規定対象外であるとともに、PRTR 法の届出対象外となっているが、強力な温暖化ガスであり気候変動枠組み条約に基づく京都議定書における削減対象となっている。従って、県内においても、これらの物質の今後の濃度推移を注視していく必要がある。

(3) 1,1,1-トリクロロエタン、四塩化炭素、臭化メチル
1,1,1-トリクロロエタンの濃度は、北海道におけるバックグラウンド濃度よりわずかに高かった。当センターが 1988~1990 年に県内で実施した調査では、都市部で 0.052~1.3ppb、山間部で 0.072~0.37ppbv で検出されており、著しく濃度が低下していた。1,1,1-トリクロロエタ

ンは先進国では 1996 年に生産と消費が中止され、途上国では 2015 年に中止予定であり、オゾン層破壊物質のうち最も削減が進んでいる。大気中での寿命が短く、途上国での規制が達成でき次第、大気中から完全に除去されると見込まれている。

四塩化炭素の濃度は、北海道におけるバックグラウンド濃度と同レベルであった。当センターが 1988~1990 年に県内で実施した調査では、都市部で 0.058~13ppb、山間部で 0.061~0.25ppbv で検出されており、著しく濃度が低下していた。四塩化炭素の生産と消費は、先進国では 1995 年末までに、途上国では 2009 年末までに全廃されたが大気中での寿命が長い為、緩やかに減少している。

臭化メチルの濃度は、北海道におけるバックグラウンド濃度と同レベルで推移しているが、時折、濃度上昇がみられた。臭化メチルの生産は、先進国では 2005 年末までに全廃され、途上国においても 2015 年末までに全廃される予定となっているが、一部の農作物については技術的、経済的に代替が困難であることから、2005 年以降も例外的に生産と使用が継続されている。臭化メチルの多くは自然起源である一方で、2011 年度 PRTR 届出結果によると⁷⁾、山口県では届出・届出外合わせて、約 16,000kg が大気中へ排出されており、排出事業場や農地からの影響を受けている可能性がある。

2 2012 年度におけるフロン類濃度

県内 13 地点における 2012 年度の調査結果を表 2 に示す。なお、各地点間の濃度差をみるため、変動係数を併記した。いずれの物質も、明確な季節変動はみられなかった。CFC 類は、地点間の差はなく、北海道のバックグラウンド濃度と同レベルであった。HCFC22 及び臭化メチルは地点間の差が大きかった。また、すべての地点で HCFC225ca 及び HCFC225cb は定量下限値未満であった。

まとめ

山口県内の大気中フロン類濃度の経年変化及び現況についてまとめた。大半の物質は、地域差、季節変動がみられなかったが、HCFC-22 および HFC-134a は他の物質に比べて濃度レベルが高く、地点や時期によるばらつきが大きかった。2011 年度までの PRTR データ⁷⁾によると、県内における CFC の大気中への排出量は減少しているものの、代替フロンである HCFC22 の排出量は増加傾向にある。また、PRTR 対象外である HFC134a の生産・使用量は増加しており、今後の濃度変動を注視していく必

表2 フロン類調査結果

(単位: pptv)

	温暖期			寒冷期			平均値 の差 (%)
	濃度範囲	平均値	変動 係数 (%)	濃度範囲	平均値	変動 係数 (%)	
CFC11	0.20 ~ 0.29	0.23	11	0.24 ~ 0.32	0.27	9	-14.3
CFC12	0.42 ~ 0.60	0.51	12	0.52 ~ 0.68	0.59	9	-15.4
CFC113	0.070 ~ 0.089	0.077	7	0.070 ~ 0.092	0.080	7	-3.6
CFC114	0.010 ~ 0.018	0.016	14	0.013 ~ 0.034	0.018	28	-12.7
HCFC22	0.23 ~ 0.64	0.34	35	0.28 ~ 0.98	0.42	43	-20.1
HCFC123	0.0045 ~ 0.0085	0.0061	25	0.0035 ~ 0.0084	0.0053	33	14.4
HCFC141b	0.030 ~ 0.047	0.036	14	0.033 ~ 0.042	0.036	8	-0.6
HCFC142b	0.022 ~ 0.037	0.030	15	0.029 ~ 0.040	0.032	10	-8.9
HFC134a	0.085 ~ 0.21	0.13	29	0.095 ~ 0.14	0.11	13	16.9
1,1,1-トリクロロエタン	0.0061 ~ 0.0093	0.0076	10	0.0094 ~ 0.013	0.011	10	-33.2
四塩化炭素	0.079 ~ 0.10	0.089	7	0.088 ~ 0.13	0.099	11	-10.6
臭化メチル	ND ~ 0.025	0.012	55	0.0095 ~ 0.038	0.015	50	-21.1

要がある。

参考文献

- 1) 櫻井晋次郎ほか: 環境大気中の低沸点ハロゲン化炭化水素濃度, 山口県衛生公害研究センター業績報告 13,36~41 (1992)
- 2) 櫻井晋次郎ほか: 環境大気中の低沸点ハロゲン化炭化水素濃度, 山口県衛生公害研究センター業績報告 13,68~70 (1992)
- 3) 谷村俊史ほか: 山口県における環境大気中のフロン及びハロン濃度, 山口県衛生公害研究センター業績報告 16,16~18 (1995)
- 4) 谷村俊史ほか: 山口県における環境大気中の特定フロン濃度, 山口県衛生公害研究センター業績報告 18,43~45 (1997)
- 5) 環境省: 平成23年度オゾン層等の監視結果に関する年次報告書(平成24年8月)
- 6) 環境省 水・大気環境局 大気環境課: 有害大気汚染物質調査方法マニュアル(平成23年3月改訂)
- 7) 環境省: 化管法ホームページ(PRTR インフォメーション広場) <http://www.env.go.jp/chemi/prtr/risk0.html>