

川崎市における大気中フロン類の実態調査

○佐々田 丈瑠、関 裕樹、西村 和彦、小塚 義昭
(川崎市公害研究所)

本市では、1997年度から特定フロン等5物質及び2006年度から代替フロン類7物質の調査を継続して実施している。特定フロン等5物質は、測定を開始した1997年度以降、概ね減少傾向又は横ばいを示しており、また、バックグラウンド濃度に近い濃度で推移している。一方、代替フロン類は、バックグラウンド濃度と比較して全地点で濃度が高く、近傍の発生源からの影響を受けている可能性が考えられる地点もあった。

1 はじめに

オゾン層破壊物質であるフロン類は、対流圏では温室効果ガスとして地球温暖化にも寄与しており、その動向が注目されている。オゾン層破壊に関する対策については、1987年の「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（以下、「モントリオール議定書」という。）」により国際的な取組が開始され、国内でも、1988年の「特定物質の規制等によるオゾン層の保護に関する法律」によってモントリオール議定書の内容に準拠した規制が行われた。さらに、2001年の「特定製品に係るフロン類の回収及び破壊の実施の確保等に関する法律」の制定など、段階的に規制が強化されてきた。

また、特定フロン等の規制に伴って、代替物質であるHCFC（ハイドロクロロフルオロカーボン）及びHFC（ハイドロフルオロカーボン）の生産量が増加してきたが、HCFCはモントリオール議定書により2020年には全廃となり、オゾン層破壊に寄与しないHFCは1997年の「気候変動に関する国際連合枠組条約の京都議定書」により温室効果ガスとして削減対象に定められている。

川崎市においては、川崎市環境基本計画の中で、HFCを含む温室効果ガスの排出量の削減が重点目標に位置付けられており、また、2010年4月に「川崎市地球温暖化対策の推進に関する条例」が施行されるなど、地球温暖化防止対策に取り組む上で代替フロン類の大気中濃度を把握することは重要となる。

2 目的

川崎市では、1997年から特定フロン等のモニタリング調査を開始し、代替フロン類については2006年からモニタリング調査を実施している。ここでは、この調査結果をもとに、フロン類の濃度変動の特徴等についてとりまとめたので報告する。

3 調査方法

試料の採取・分析方法については、「有害大気汚染物質測定方法マニュアル」による大気中のベンゼン等揮発性有機化合物の測定方法に準じて測定を行った。

3.1 試料採取地点

試料採取地点は以下の4地点で、年12回（月1回）試料を採取した（図1）。
大師測定局、中原測定局、多摩測定局、池上測定局

3.2 調査項目

表1に示した特定フロン等5物質及び代替フロン類7物質についてとりまとめた。

3.3 試料採取方法

内面をフューズドシリカコーティングしてある6Lのキャニスターを加熱洗浄後、十分に減圧し、大気を毎分3mLで24時間連続採取した。

3.4 測定装置

試料濃縮・加熱脱着装置：Entech 7100A

GC/MS：Agilent 6890N / 5973inert

3.5 分析方法

測定モード：SCAN

測定質量範囲：m/z25～m/z280

GCカラム：Rtx-624(0.32mm×60mm×1.8μm)

イオン化法：EI法

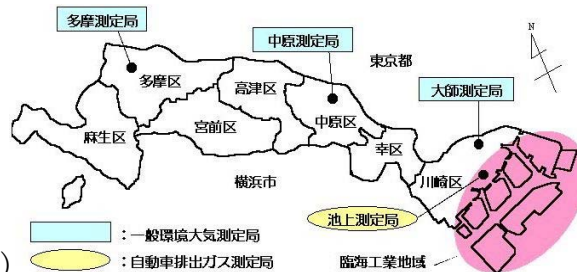


図1 調査地点

表1 調査対象のフロン類

	化合物名	モントリオール 議定書	京都 議定書	PRTR法 対象物質	地球温暖化 係数	オゾン破壊 係数
特定フロン等	CFC-11(トリクロロフルオロメタン)	1996年全廃		○	4,600	1
	CFC-12(ジクロロジフルオロメタン)	1996年全廃		○	10,600	1
	CFC-113(1,1,2-トリクロロ-1,2,2-トリフルオロエタン)	1996年全廃		○	6,000	0.8
	1,1,1-トリクロロエタン	1996年全廃		○	140	0.1
	四塩化炭素	1996年全廃		○	1,800	1.1
代替フロン類	HCFC-22(クロロジフルオロメタン)	2020年全廃		○	1,700	0.055
	HCFC-142b(1-クロロ-1,1-ジフルオロエタン)	2020年全廃		○	2,400	0.065
	HCFC-141b(1,1-ジクロロ-1-フルオロエタン)	2020年全廃		○	700	0.11
	HCFC-123(1,1-ジクロロ-2,2,2-トリフルオロエタン)	2020年全廃		○	120	0.02-0.06
	HCFC-225ca(1,1-ジクロロ-2,2,3,3,3-ペンタフルオロプロパン)	2020年全廃		○	180	0.025
	HCFC-225cb(1,3-ジクロロ-1,2,2,3,3-ペンタフルオロプロパン)	2020年全廃		○	620	0.033
	HFC-134a(1,1,1,2-テトラフルオロエタン)		○		1,300	0

4 調査結果

4.1 特定フロンの経年推移

図2～6に特定フロン等の経年推移を示す。バックグラウンド濃度として環境省が北海道の根室・稚内周辺で調査した結果についても参考として示す。

特定フロン等は、いずれの物質も調査当初から減少傾向を示しており、近年では、環境省がバックグラウンド濃度として北海道で調査した結果に近い濃度で推移している。

特にCFC-113、1,1,1-トリクロロエタン及び四塩化炭素は地点間の濃度差が小さく、調査当初からの濃度低下が顕著だった。これに対し、CFC-11及びCFC-12については減少傾向が緩やかであり、CFC-11についてはわずかながら地点間の濃度差がみられる。これは、この2つの物質の主な用途が冷媒や発泡剤であるために、全廃規制後も製品中に長く留まり、そこからの漏れや廃棄に伴って排出されること、さらに大気寿命が45年及び100年と長いためにその影響が長期化することなどが原因と考えられる。

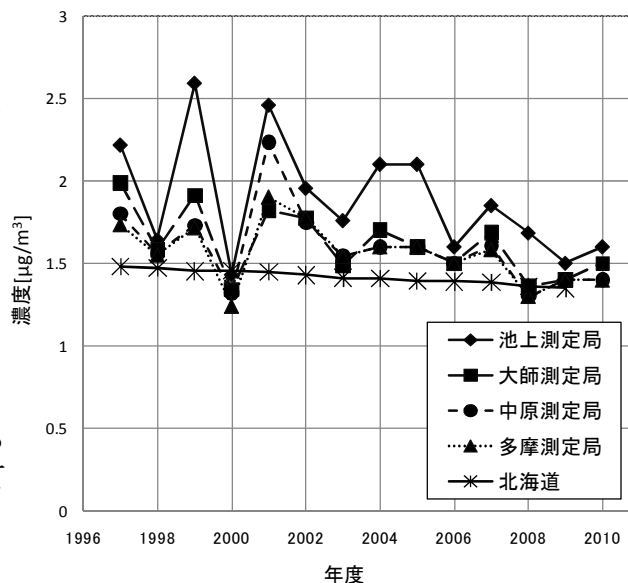


図2 CFC-11の経年推移

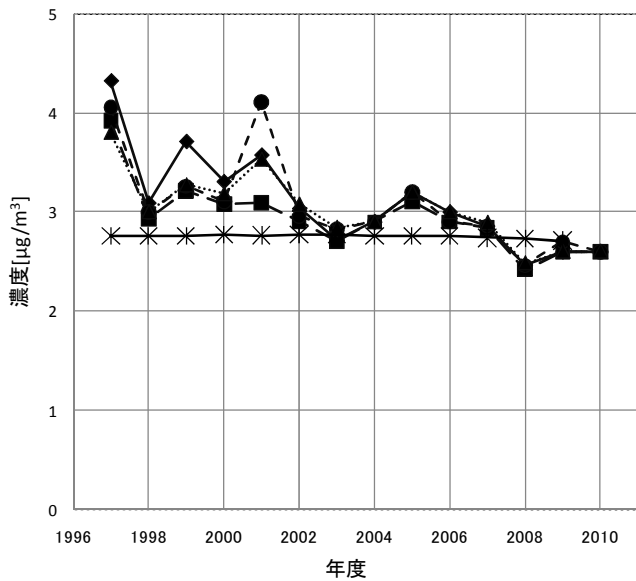


図3 CFC-12の経年推移

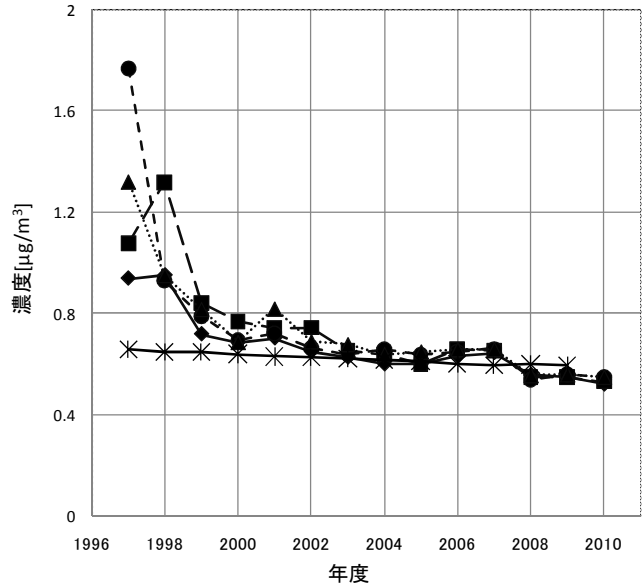


図4 CFC-113の経年推移

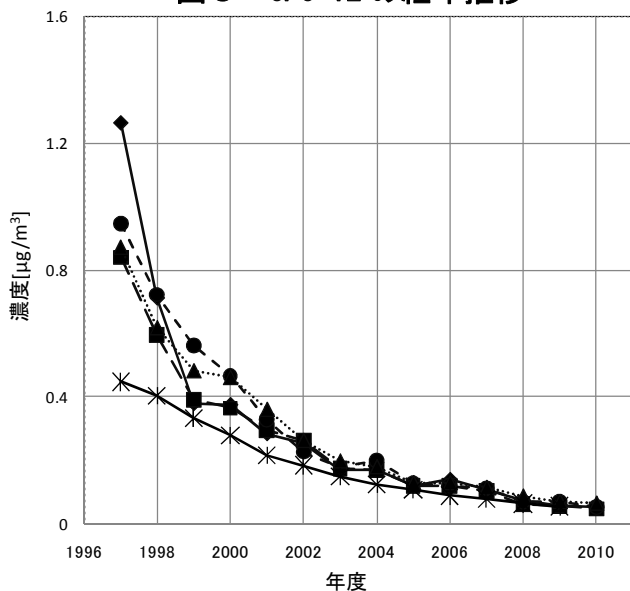


図5 1, 1, 1-トリクロロエタンの経年推移

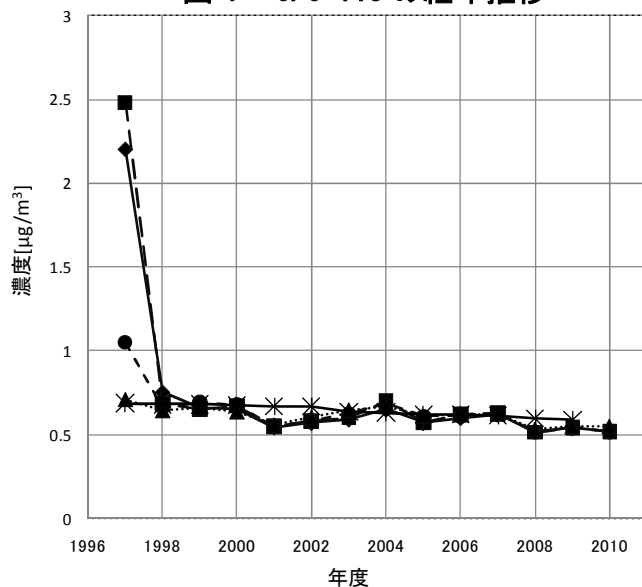


図6 四塩化炭素の経年推移

◆ 池上測定局 ■ 大師測定局 ● 中原測定局
 ▲ 多摩測定局 * 北海道

4.2 代替フロンの経年推移

図7～10に代替フロン類の経年推移を示す。バックグラウンド濃度として環境省が北海道の根室・稚内周辺で調査した結果についても参考として示す。HCFC-123、HCFC-225ca及びHCFC-225cbの3物質については、調査当初から測定値が概ね検出下限値未満であったためグラフを示していない。

代替フロン類は、バックグラウンド濃度と比較して全地点で濃度が高かったが、概ね減少傾向がみられる。しかし、HCFC-22、HCFC-141b及びHFC-134aについて、池上測定局での濃度は他の地点に比べてやや高い傾向がみられた。考えられる要因としてPRTR法対象物質であるHCFC-22及びHCFC-141bについては、臨海部に取扱事業所があることからその影響を受けている可能性、又は直近にPRTR法の届出対象外の発

生源が存在する可能性が考えられる。また、HFC-134a についても近傍に発生源が存在する可能性が考えられる。

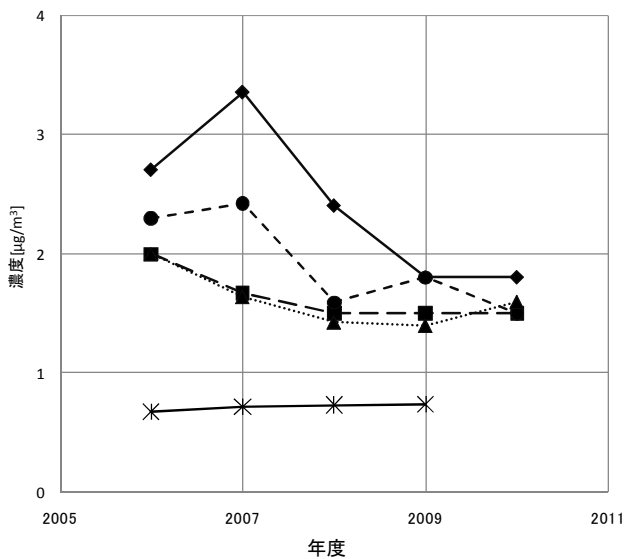


図7 HCFC-22の経年推移

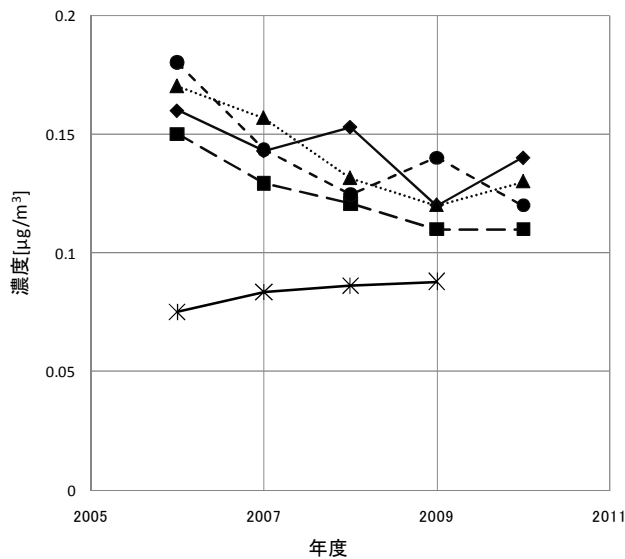


図8 HCFC-142bの経年推移

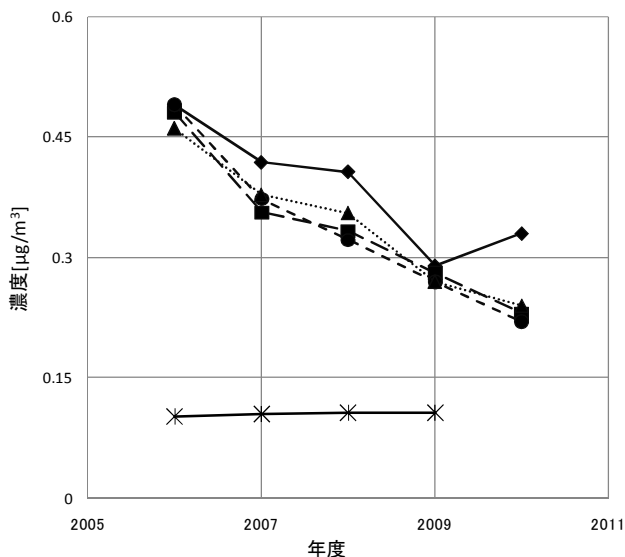


図9 HCFC-141bの経年推移

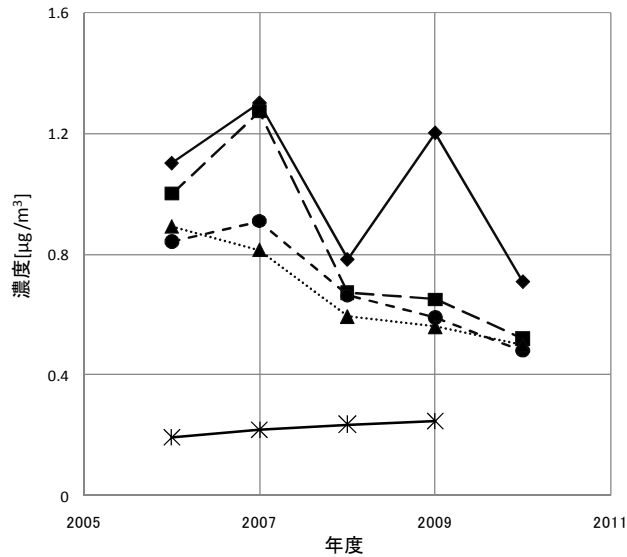


図10 HFC-134aの経年推移

◆ 池上測定局 ■ 大師測定局 ● 中原測定局
 ▲ 多摩測定局 * 北海道

5 おわりに

特定フロン等については、近年の調査結果では、地点間の差はあまり見られずバックグラウンド濃度に近い濃度で推移していることから、今後も大気中濃度は減少もしくは横ばいで推移していくと予想できる。また、代替フロン類については、バックグラウンド濃度と比較して全地点で濃度が高く、近傍の発生源からの影響を受けていると考えられる地点もあることから、今後も引続き環境モニタリング調査を実施していく予定である。

「参考文献」

環境省：平成21年度オゾン層等の監視結果に関する年次報告書
<http://www.env.go.jp/earth/report/h22-06/index.html>