

# 川崎市における大気中フロン類の実態調査（1997～2009年度）

## Atmospheric Concentration of Halocarbons in Kawasaki City (1997～2009)

関 裕樹	Yuuki SEKI
佐々田 丈瑠	Takeru SASADA
西村 和彦	Kazuhiko NISHIMURA
小塚 義昭	Yoshiaki KOTSUKA

### 要旨

本報告は、1997年度から2009年度までの特定フロン等5物質の調査結果及び2006年度から2009年度までの代替フロン類7物質の調査結果についてとりまとめたものである。

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、地点間の差がほとんど見み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。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物質もあった。

キーワード： キャンスター採取、ガスクロマトグラフ質量分析、フロン類

Key words： Canister sampling, GC/MS analysis, Halocarbons

### 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、特に影響が強いとされる特定フロン等に対し、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た。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、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、代替フロン類といわれる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、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うえ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。

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。

### 2 調査方法

#### 2.1 調査地点

図1に調査地点を示す。一般環境調査地点として中原及び多摩測定局、発生源周辺調査地点として大師測定局、道路沿道調査地点として池上測定局の計4地点である。調査地点分類は、有害大気汚染物質モニタリング指針における地域分類にあわせている。

#### 2.2 調査時期

特定フロン等については1997年6月から2010年3月まで、代替フロン類については2006年4月から2010年3月まで毎月1回調査した。

#### 2.3 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の金属製容器であるキャンスターを加熱洗浄後、十分に減圧し、マスフローコントローラーを用いて大気を毎分約3mLで24時間連続採取した。

#### 2.4 調査対象物質

当研究所では、米国環境保護庁(EPA)の規定するT0-14メソッドを中心とした44物質及び代替フロン類7物質について継続的に調査を行っている<sup>1)</sup>。今回の報告では、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。

#### 2.5 測定装置

キャンスター洗浄装置：Entech 3100SL  
試料濃縮・加熱脱着装置：Entech 7100A  
GC/MS：Agilent 6890N / 5973inert

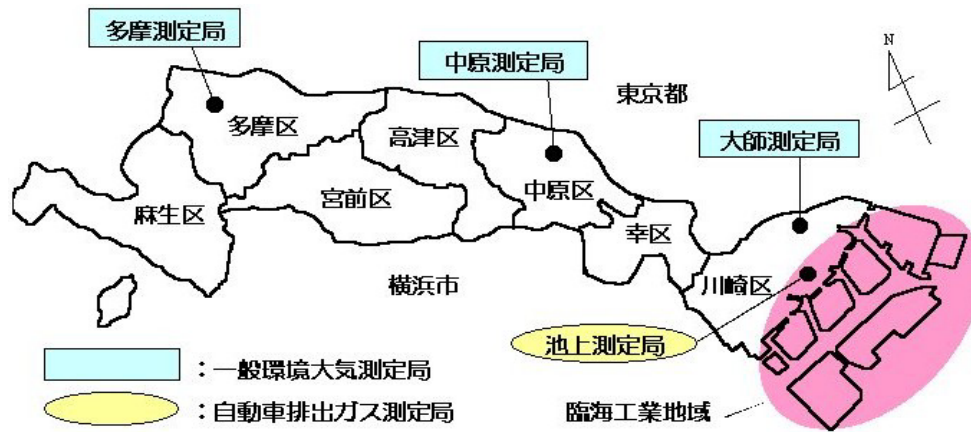


図1 調査地点

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	EPA TO-14	有害大気 汚染物質	PRTR法 対象物質	大気 寿命
特定フロン等	CFC-11(トリクロロフルオロメタン)	1996年全廃		○		○	45年
	CFC-12(ジクロロジフルオロメタン)	1996年全廃		○		○	100年
	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		○		○	85年
	1,1,1-トリクロロエタン	1996年全廃		○	○	○	5年
	四塩化炭素	1996年全廃		○	○	○	26年
代替フロン類	HCFC-22(クロロジフルオロメタン)	2020年全廃				○	-
	HCFC-142b(1-クロロ-1,1-ジフルオロエタン)	2020年全廃				○	-
	HCFC-141b(1,1-ジクロロ-1-フルオロエタン)	2020年全廃				○	-
	HCFC-123(1,1-ジクロロ-2,2,2-トリフルオロエタン)	2020年全廃				○	-
	HCFC-225ca(1,1-ジクロロ-2,2,3,3-ペンタフルオロプロパン)	2020年全廃				○	-
	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				○	-
	HFC-134a(1,1,1,2-テトラフルオロエタン)		○				-

## 2.6 分析方法

「有害大気汚染物質測定方法マニュアル」<sup>2)</sup>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。

- 測定モード : SCAN 法
- 測定質量範囲 : m/z25~m/z280
- GCカラム : RtX-624 (0.32mm×60mm×1.8μm)
- MSイオン化 : EI 法

## 3 調査結果及び考察

### 3.1 年平均値の算出について

年平均値については、測定値が定量下限値未満検出下限値以上の場合はそのままの測定値を用い、検出下限値未満の場合は検出下限値の1/2を測定値として、算術平均によって算出した。

### 3.2 特定フロン等の経年推移

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<sup>3)</sup>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、参考を示したバックグラウンド濃度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調査当初からの濃度低下が顕著だった。これは、この3物質の主な用途が洗浄剤であり、全廃規制後は代替物質への転換が進んだため使用量が減少し、それが速やかに大気濃度に反

映されたものと考えられる。また、1,1,1-トリクロロエタンについては、これに加えて大気寿命が5年<sup>3)</sup>と他の物質に比べて短いために、減少がさらに顕著だった。

これに対し、CFC-11及びCFC-12は減少が緩やかであり、また、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<sup>3)</sup>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。

### 3.3 代替フロン類の経年推移

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で調査した結果<sup>3)</sup>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、HCFC-22、HCFC-142b及びHCFC-141bは概ね減少傾向がみられた。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。これらの物質の月別測定結果をみると、池上測定局ではしばしば高濃度の検出があり、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が考えられる。

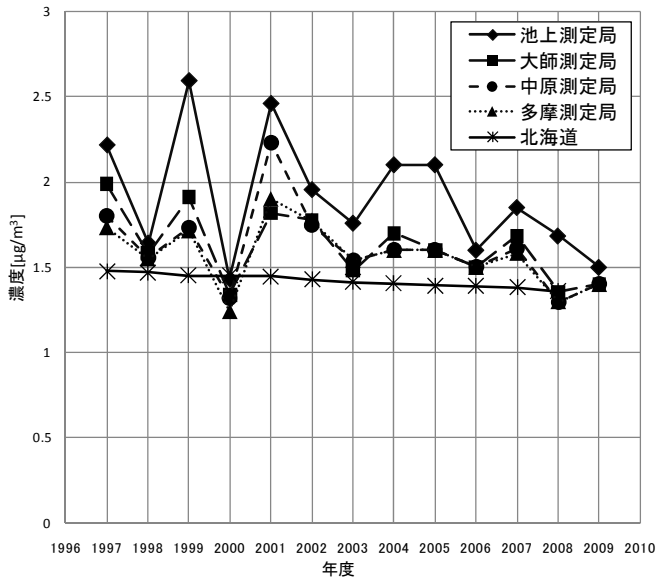


図2 CFC-11の経年推移

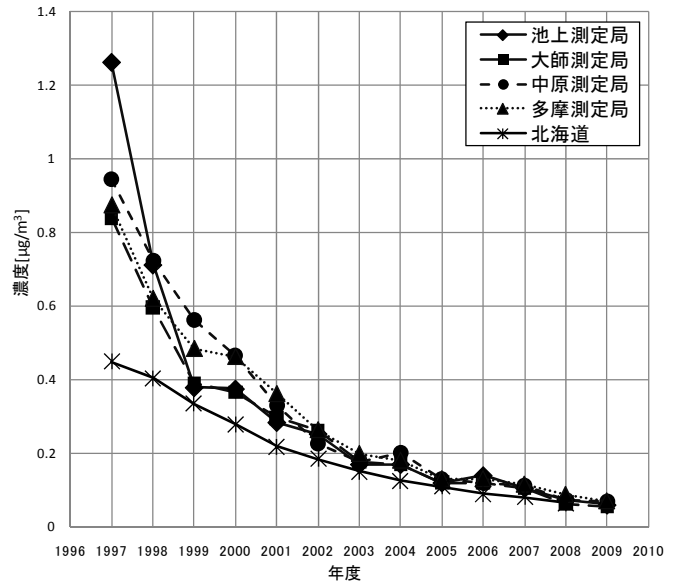


図5 1, 1, 1-トリクロロエタンの経年推移

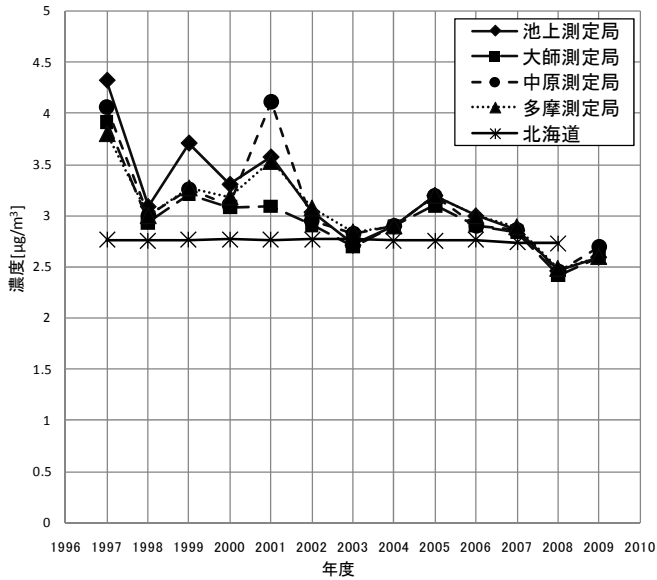


図3 CFC-12の経年推移

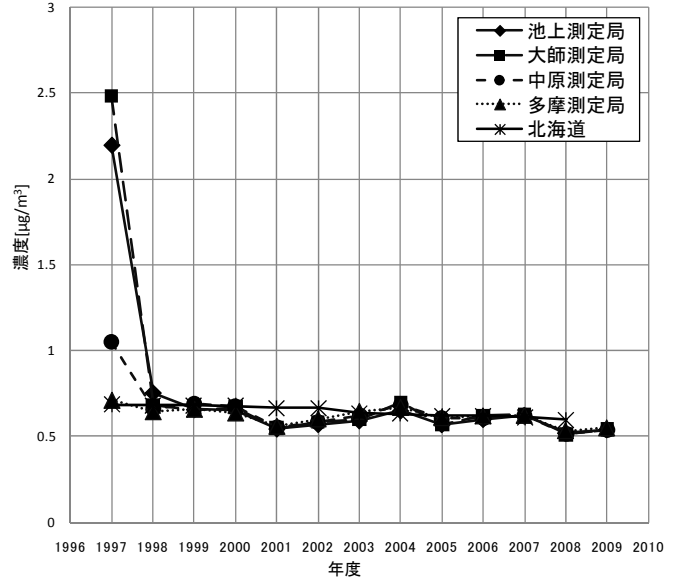


図6 四塩化炭素の経年推移

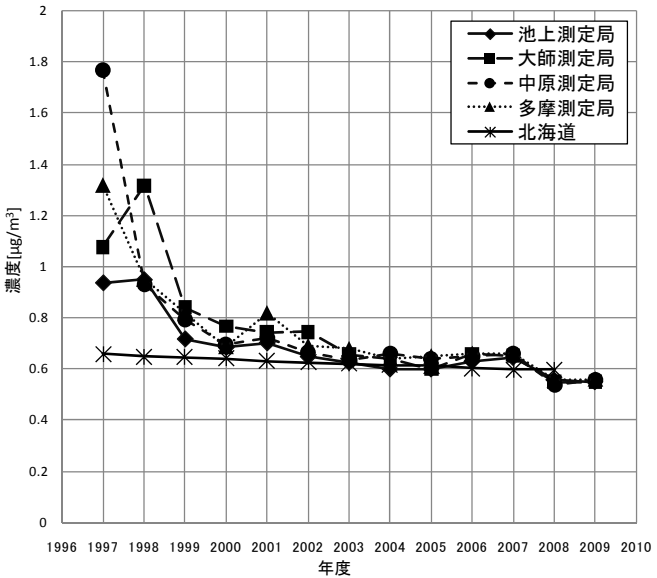


図4 CFC-113の経年推移

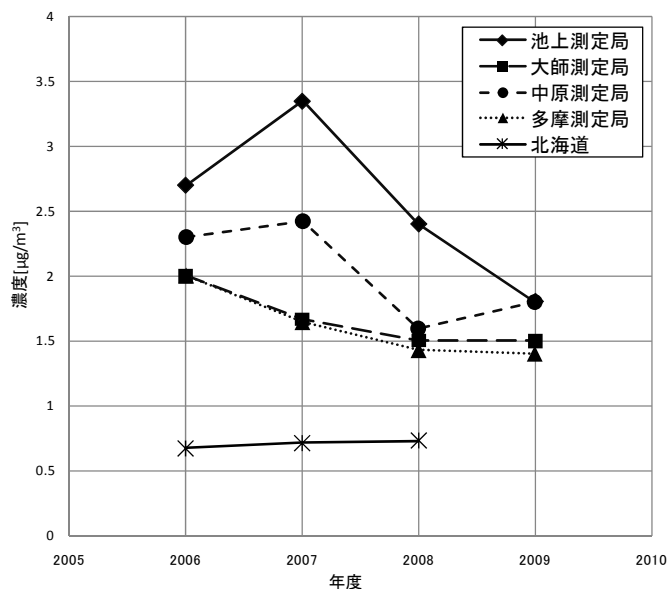


図7 HCFC-22 の経年推移

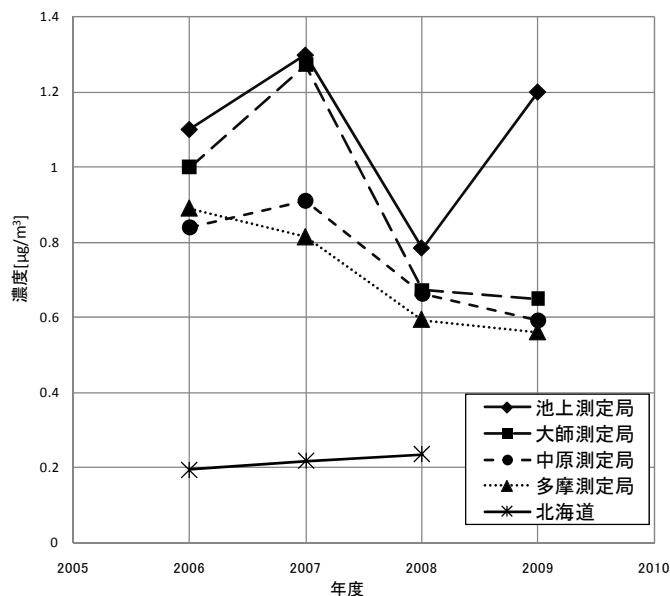


図10 HFC-134a の経年推移

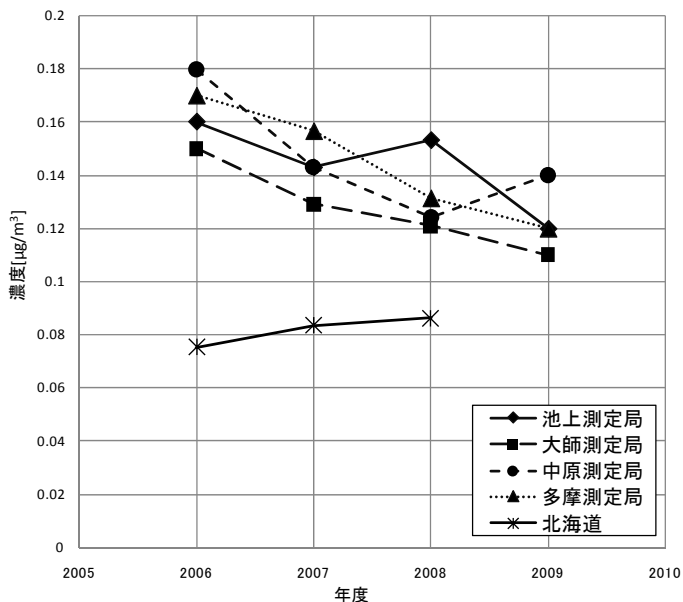


図8 HCFC-142b の経年推移

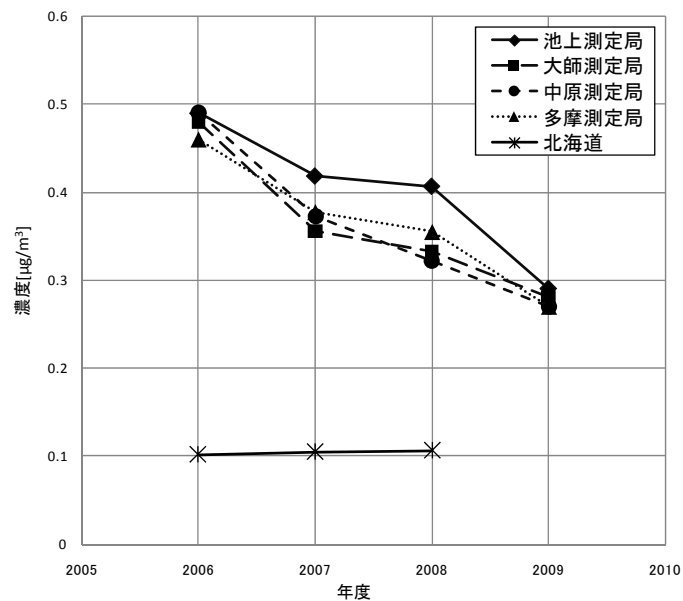


図9 HCFC-141b の経年推移

#### 4 まとめ

特定フロン等については、近年の測定結果では、地点間の差はあまりみ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可能性が考えられる物質もあることから、今後も引き続き環境モニタリング調査を実施していく予定である。

#### 文献

- 1) 川崎市：川崎市公害研究所年報、第36号、(2009)
- 2) 環境省：有害大気汚染物質測定方法マニュアル、(2008)、  
<http://www.env.go.jp/air/osen/manual2/index.html>
- 3) 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、(2009)、  
<http://www.env.go.jp/earth/report/h21-02/index.html>