

京都府の大気中代替フロン濃度

中西 理恵 濱田 幸子 中西 貞博 古山 和徳 河村 秀一 山川 和彦

Atmospheric Concentrations of Hydrochlorofluorocarbons and Hydrofluorocarbons in Kyoto Prefecture

Rie NAKANISHI, Sachiko HAMADA, Sadahiro NAKANISHI,
Kazunori FURUYAMA, Syuichi KAWAMURA and Kazuhiko YAMAKAWA

キーワード：HCFC、HFC、大気中濃度

key words：HCFC (Hydrochlorofluorocarbons), HFC (Hydrofluorocarbons), atmospheric concentrations

はじめに

冷蔵庫や空調機器の冷媒、工業分野での洗浄剤、断熱材の発泡剤等として広く使われてきた特定フロン（クロロフルオロカーボン（CFC））は、オゾン層を破壊する物質であることから、モントリオール議定書に基づき1995年末に生産が全廃され、現在はCFCよりオゾン層破壊や温室効果等の環境影響が少ないハイドロクロロフルオロカーボン（HCFC）やハイドロフルオロカーボン（HFC）等の代替フロンが使用されるようになってきている。

しかし、HCFCについてもモントリオール議定書に基づき2019年末には生産全廃が決められており、HFCについては地球温暖化防止のための京都議定書における削減対象物質となっている。

また2001年以降、フロン回収破壊法や家電リサイクル法などにより空調機器や冷蔵庫、カーエアコン等の冷媒や発泡剤として使用されているフロン類の回収・破壊も進められており、今後、これらの規制の効果がさらに期待される場所である。

このような背景の中、府内の代替フロンによる汚染実態を把握し、規制の効果を確認するためにも、継続した環境調査が重要となる。今回、2003年度から2005年度までに実施した調査の結果をまとめたので報告する。

久御山局は周囲を田畑に囲まれているものの、都市部にあり、交通量の多い国道や工業地域に比較的近い府南部の一般環境大気測定局、福知山局はまわりを住宅地に囲まれた府北部の一般環境大気測定局、国道1号局及び国道171号局はいずれも府南部にある交通量の多い国道沿いの自動車排出ガス測定局である。（図1）

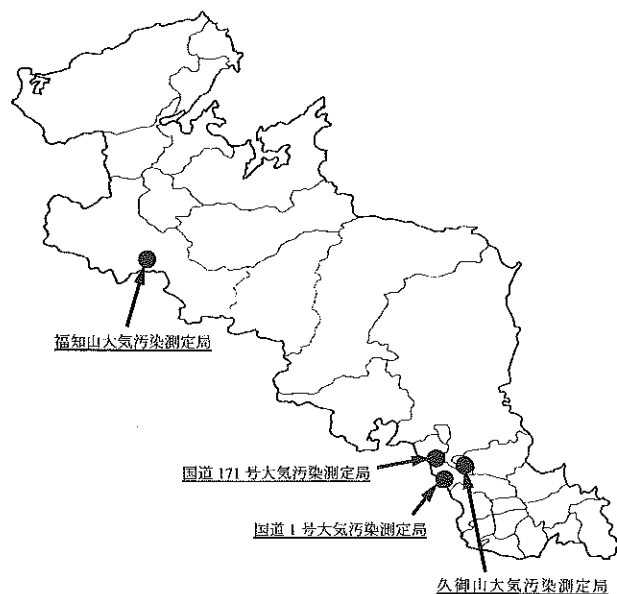


図1 調査地点

調査方法

1. 調査地点及び調査期間

調査は久御山大気汚染測定局（以下「久御山局」とする。）、福知山大気汚染測定局（以下「福知山局」とする。）、国道1号大気汚染測定局（以下「国道1号局」とする。）及び国道171号大気汚染測定局（以下「国道171号局」とする。）の4地点で、2003年度から2005年度の3年間、毎月1回実施した。いずれの地点も、有害大気汚染物質モニタリングも実施している大気常時監視測定局である。

(平成18年7月31日受理)

表1 調査対象物質

物質名	主な用途
HFC-134a	カーエアコン・業務用冷凍機等の冷媒、発泡剤
HCFC-22	ルームエアコン・電気冷蔵庫等の冷媒、発泡剤
HCFC-142b	発泡剤
HCFC-123	業務用冷凍機等の冷媒
HCFC-141b	発泡剤、洗浄剤
HCFC-225ca	洗浄剤
HCFC-225cb	洗浄剤

2. 調査対象物質

調査対象物質とその主な用途は表1のとおりである。

3. 分析方法

分析は、有害大気汚染物質測定方法マニュアル（平成9年2月環境庁）の容器採取ーガスクロマトグラフ質量分析法によった。

マントルヒーターで加熱しながら窒素ガスで洗浄後、50mTorrまで減圧したステンレス製キャニスター（6L）に3.3mL/minで24時間サンプリングした。

標準ガスは1ppm標準ガス（住友精化㈱製）を標準希釈装置（ENTECH4560SL）で希釈して用いた。

GC/MS等の分析条件は次のとおりである。

試料導入装置：ENTECH7000

モジュール1：トラップ管（ガラスビーズ）

－150℃トラップ、20℃脱着

モジュール2：トラップ管（TenaxTA）

－15℃トラップ、180℃脱着

モジュール3：シリコステール管

－160℃トラップ、75℃脱着（GCインジェクション）

GC/MS：HP6890/HP5973

カラム：HP1（長さ60m×内径0.32mm×膜厚1.0μm）

昇温条件：35℃（7分保持）→〈5℃/min〉→140℃

→〈15℃/min〉→220℃（2分保持）

注入口温度：200℃

キャリアガス：ヘリウム（1mL/min）

インターフェース温度：260℃

イオン源温度：230℃

測定モード：SCAN

定量、定性イオン：HFC-134a（83、69）

HCFC-22（51、67）

HCFC-142b（65、85）

HCFC-123（83、85）

HCFC-141b（81、83）

HCFC-225ca（83、85）

HCFC-225cb（100、69）

結果及び考察

1. 測定結果

各物質の大気中濃度は概ね、HCFC-22が170～820ppt、HFC-134aが30～880ppt、HCFC-141bが20～300ppt、HCFC-142bが10～80pptであった（図2）。これら4物質に比べて他の3物質は、国内出荷量、排出量ともに少なく、今回の調査による大気中濃度はHCFC-123が<9.9ppt、HCFC-225caが<17～67ppt、HCFC-225cbが<14～64pptの範囲で、高い値が検出されることもあったが概ね定量下限値未満となることが多かったため、以下はHCFC-22、HFC-134a、HCFC-141b及びHCFC-142bについて報告する。

HCFC-22は久御山局、国道1号局及び国道171号局の府

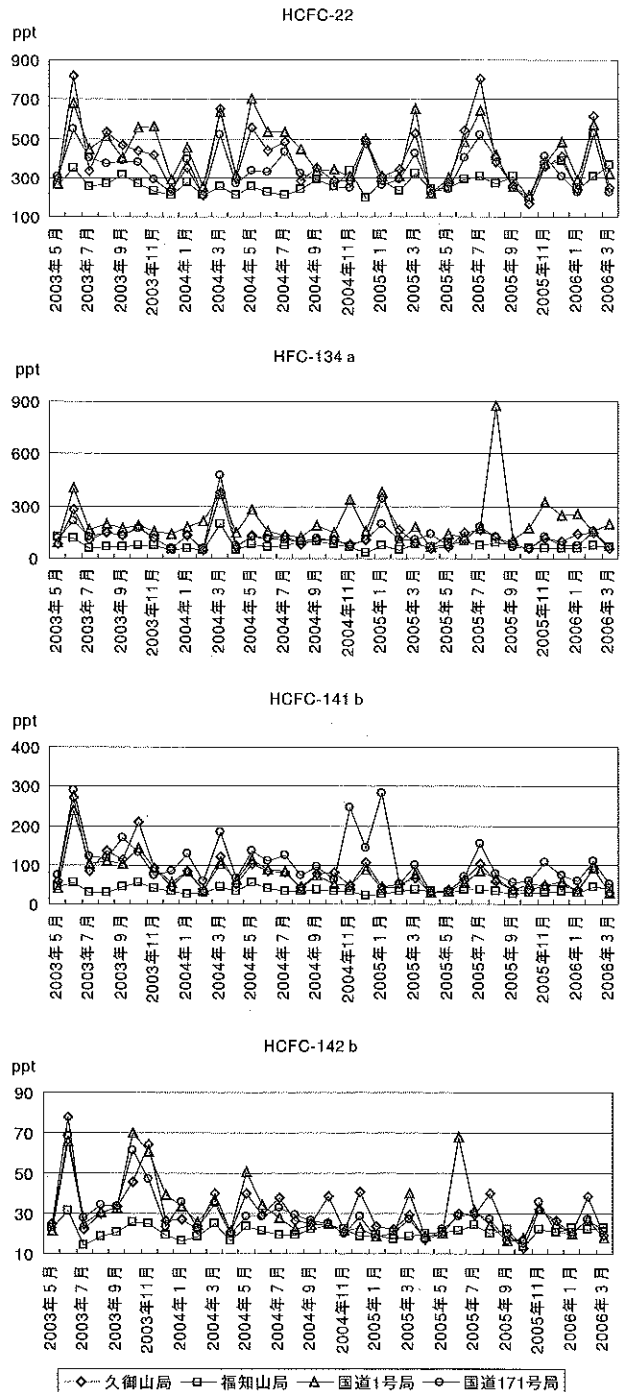


図2 物質別測定結果

南部3地点で類似した変動を示した。測定結果について地点間の変動係数を求めたところ（表2）、これら府南部3地点には強い相関があった。

HCFC-22は空調機器等の冷媒として使用されている代替フロンであるが、近くにある特定の発生源からの影響を受けているのではなく、府南部で比較的広範囲に汚染が広がっていると考えられる。

HFC-134aは国道1号局が常に4地点の中で最高濃度を示すことが多く、突出した高濃度が出現することもあった。久御山局及び国道171号局も福知山局に比べると高めの濃度で推移していた。

表2 測定結果の調査地点間相関表

HCFC-22				
	久御山局	福知山局	国道1号局	国道171号局
久御山局	1.000			
福知山局	0.293	1.000		
国道1号局	0.883	0.189	1.000	
国道171号局	0.880	0.239	0.798	1.000

HFC-134a				
	久御山局	福知山局	国道1号局*	国道171号局
久御山局	1.000			
福知山局	0.550	1.000		
国道1号局*	0.652	0.276	1.000	
国道171号局	0.847	0.736	0.475	1.000

HCFC-141b				
	久御山局	福知山局	国道1号局	国道171号局*
久御山局	1.000			
福知山局	0.642	1.000		
国道1号局	0.957	0.628	1.000	
国道171号局*	0.860	0.514	0.901	1.000

HCFC-142b				
	久御山局	福知山局	国道1号局	国道171号局
久御山局	1.000			
福知山局	0.678	1.000		
国道1号局	0.721	0.546	1.000	
国道171号局	0.849	0.599	0.792	1.000

※ 突出した高濃度を除いた測定結果を使用

HCFC-134aはカーエアコンの冷媒として使用されているため、道路沿道はもちろんのこと、一般環境大気測定局ではあるが比較的幹線道路に近い久御山局でも移動発生源からの影響を受けていると考えられた。国道1号局は周辺に自動車解体工場等があるため、さらに高濃度になったり、突出した高濃度が出現した可能性がある。

HCFC-141bは府南部3地点については類似した変動を示し、地点間に強い相関があった。福知山局が低濃度レベルで安定して推移していることから、HCFC-22同様、府南部で比較的広範囲に汚染が広がっていると考えられた。国道171号局はその中でも最も高い濃度で推移し、さらに突出した高濃度が出現することもあったことから周辺に発生源となる工場等がある可能性が考えられる。

HCFC-142bは測定を開始した当初は、府南部3地点で大きく変動していたが、2004年後半からは変動範囲が狭くなってきている。これら3地点についてはHCFC-22及びHCFC-141b同様、類似した変動を示し、地点間に強い相関があった。

HCFC-142bは断熱材の発泡剤として使われている代替フロンであるが、もともと出荷量が少ないため、他の代替フロンに比べて大気中濃度も低かった。

2. 地域ごとの出現割合

いずれの地点もHCFC-22の濃度が最も高く、次いでHFC-134a、HCFC-141b、HCFC-142bの順であった。(図3)

久御山局と福知山局は似たような割合を示したが、国道1号局はHFC-134aの割合が大きく、国道171号局はHCFC-141bの割合が大きいという特徴が見られた。

1で述べたとおり、国道1号局及び国道171号局はそれぞれ周辺の固定発生源の影響を受けていると考えられる。

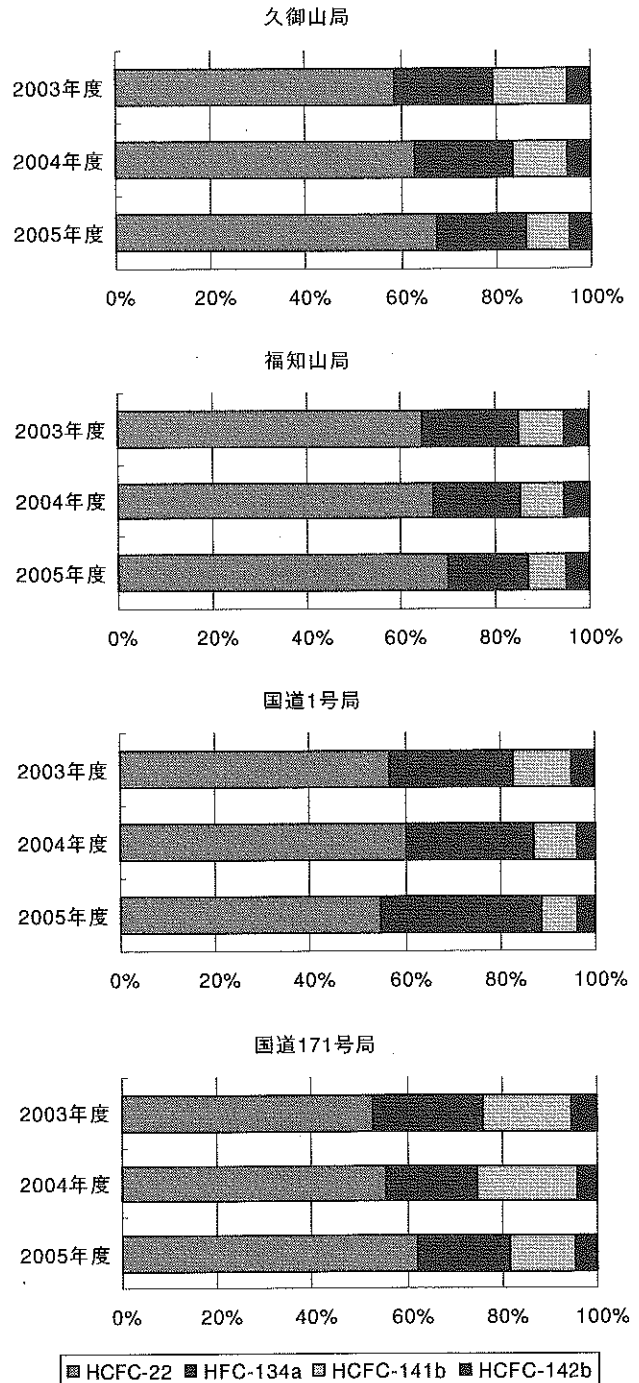


図3 各地点ごとの出現割合

3. 経年変化

年度毎の平均値の推移(表3及び図4)を見ると、HCFC-22は久御山局、国道1号局及び国道171号局で低下し、福知山局の値に近づいてきている。

HFC-134aは福知山局では低濃度で安定して推移しているが、久御山局及び国道171号局では年々低下し、2005年度は2003年度の3分の2程度となり、福知山局の値に近

表3 年平均値

	HCFC-22				HCFC-134a				HCFC-141b				HCFC-142b			
	久御山局	福知山局	国道1号局	国道171号局	久御山局	福知山局	国道1号局	国道171号局	久御山局	福知山局	国道1号局	国道171号局	久御山局	福知山局	国道1号局	国道171号局
2003年度	432.1	263.8	459.0	365.7	151.9	83.6	208.0	160.0	113.8	39.0	100.6	130.0	37.7	21.7	40.0	37.7
2004年度	384.9	255.0	439.6	328.2	128.5	71.4	195.0	111.8	70.4	35.3	67.1	124.0	29.7	20.1	27.4	25.4
2005年度	374.9	292.9	379.1	326.8	104.3	71.1	236.3	102.4	50.9	33.8	52.0	72.9	25.6	21.0	26.5	23.6

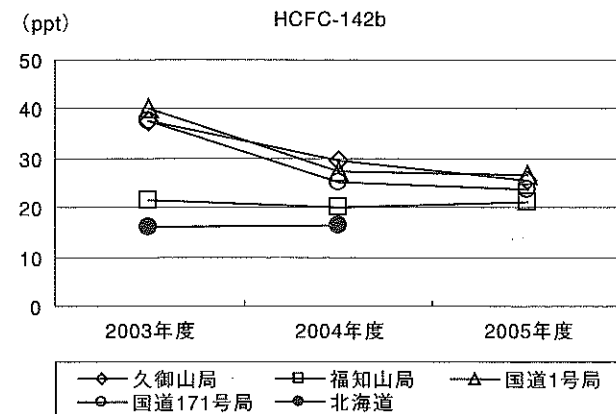
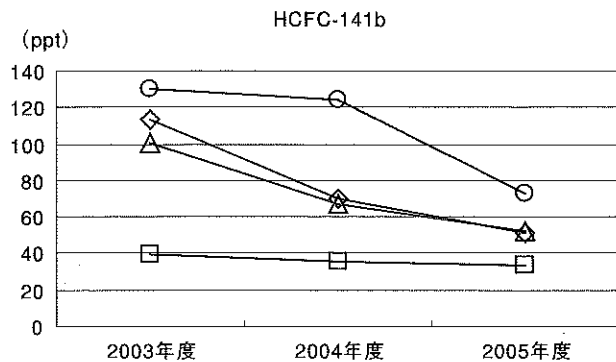
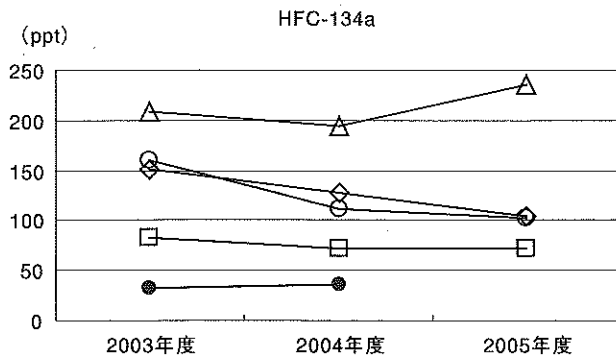
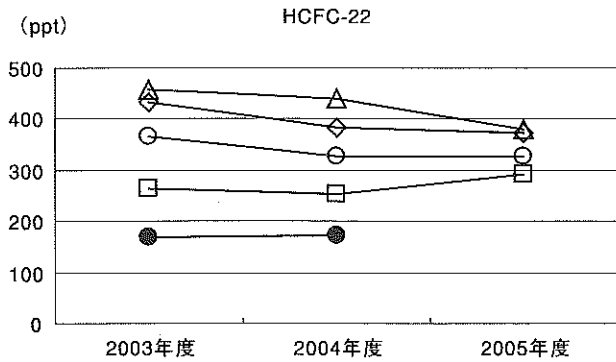


図4 経年変化

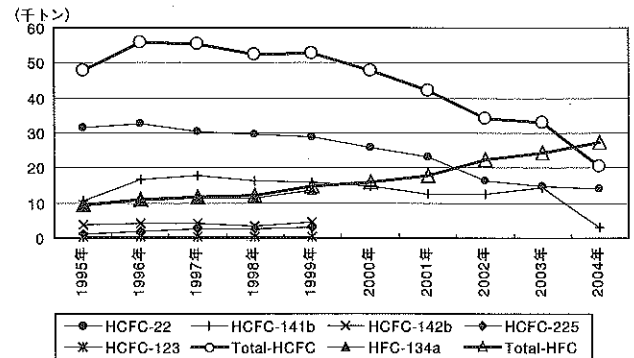


図5 日本における代替フロン出荷量の推移

づいてきている。国道1号局は突出した高濃度が出現したために2005年度は増加へと転じた。

HCFC-141bも久御山局、国道1号局及び国道171号局では大きく低下し、3年間で約半分の濃度となり、福知山局の値に近づいてきている。

HCFC-142bも久御山局、国道1号局及び国道171号局では大きく低下して福知山局の値に近づき、地点間の差がなくなってきている。

いずれも、府南部3地点は府北部の福知山局より高い濃度で推移し、府北部より府南部の汚染が進んでいることを示した。しかし、府南部3地点の濃度の低下速度が大きく、地点間の差が小さくなってきていることから府南部の汚染状況が改善されていると共に、府内の濃度が均一化されてきているのがわかった。

HCFC-22、HFC-134a及びHCFC-142bについては、北海道でも測定されているが¹⁾、本府より低い濃度ながら増加し続けており、本府の結果とは逆の動きをしている。

埼玉県の2001年度から2004年度までの年平均値の結果²⁾によると、HCFC-22が260～470ppt、HFC-134aが41～110ppt、HCFC-141bが35～110ppt、HCFC-142bが21～48pptの範囲で、本府と同程度であり、2004年度にはHCFC-142bが減少傾向に転じたと報告されている。

4. 出荷量、排出量等との関係

3で述べたような大気中濃度の低下と代替フロンを取り巻く施策等との関係について考察した。

国内出荷量の推移(図5)¹⁾を見ると総HCFCは1996年頃には約55,000トンあったが、年々減少して2004年には半分以下の約20,000トンになった。一方、総HFCは増加し続け、2004年には総HCFCを抜いて約30,000トンの出荷量となり、2019年のHCFC生産全廃を控えています。HFCへの転換が進んでいる。

フロン回収破壊法や家電リサイクル法において空調機器や冷蔵庫、カーエアコンの冷媒フロン等の回収・破壊が義務づけられたため、HCFC、HFCともに回収量が増加している⁹⁻⁸⁾ (図6)。

特定化学物質の環境への排出量の把握等及び管理の改善の促進に関する法律 (PRTR法) に基づくHCFCの排出量を見ると、冷媒として多く使われているHCFC-22については、出荷量の減少と回収量の増加が強く反映され、減少傾向にある⁹⁻¹²⁾ (図7)。

このような出荷量及びPRTR法に基づく排出量と今回の調査による大気中濃度の推移の関係を図8に示した。なお、HCFC-142b及びHFC-134aについては個別の出荷量が集計されていないため、それぞれ総HCFC、総HFCの出荷量とし、またHFCはPRTR法対象外物質であるため排出量に替えてカーエアコンからのHFCの回収量との関係を示した。

HCFC-22、HCFC-141b及びHCFC-142bについては、出荷量及び排出量が減少している時に、大気中濃度も低下している。これらとは逆にHFC-134aは出荷量の増加に反して大気中濃度が低下しているが、HFC回収量が増加傾

向を示しているのが、これが大気中濃度低下の一因となった可能性がある。

まとめ

1. 府内の大気中代替フロン濃度は高い順に、HCFC-22、HFC-134a、HCFC-141b、HCFC-142bであった。
2. 国道1号局はHFC-134a、国道171号局はHCFC-141bの出現割合が高いという特徴があり、周辺の固定発生源からの影響と考えられた。
3. 府北部は府南部より低濃度であった。
4. 周辺の発生源からと考えられる影響により一時的に高濃度となることもあったが、府南部の汚染は広範囲にわたっていた。
5. 調査した3年間で府南部では大幅な濃度低下が見られ、府内の地点間の差が縮まってきた。
6. 大気中濃度の低下には、HCFCの出荷量及び排出量の減少、フロン類の回収量の増加等が反映されていた。

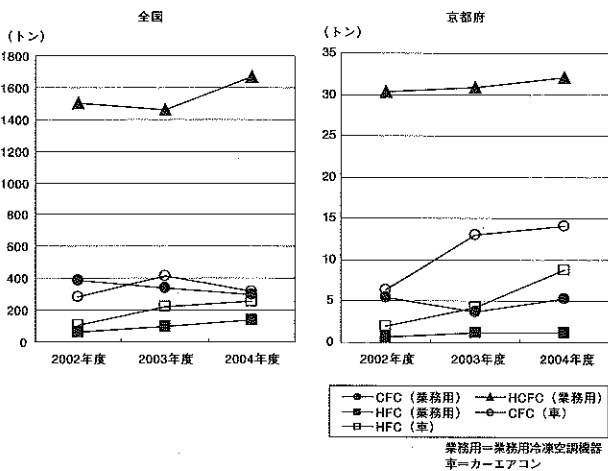


図6 業務用冷凍空調機器及びカーエアコンからのフロン回収量の推移

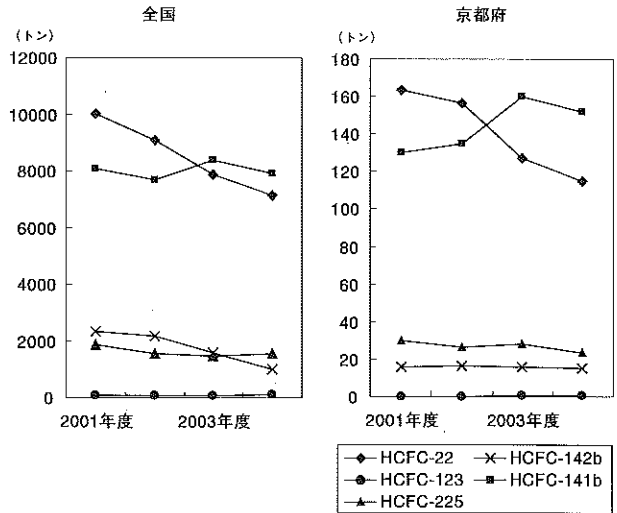


図7 PRTR法に基づくフロン排出量の推移

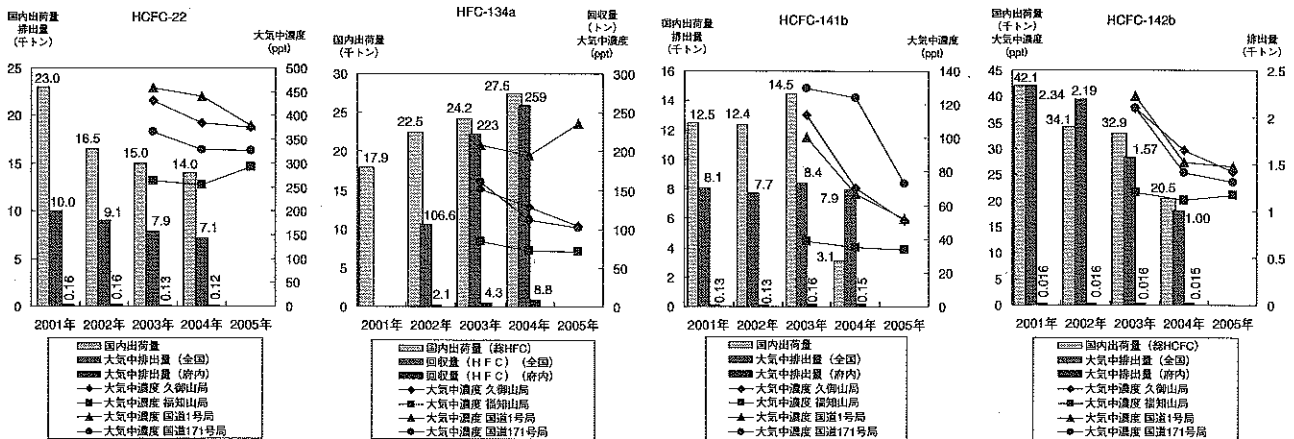


図8 国内出荷量、排出量等と大気中濃度との関係

引用文献

- 1) 環境省：平成16年度オゾン層等の監視結果に関する年次報告書（平成17年7月）
- 2) 埼玉県：平成16年度地球環境モニタリング調査結果
- 3) 環境省：平成14年度のフロン回収破壊法に基づく業務用冷凍空調機器からのフロン類の回収量等の報告の集計結果（速報）について（平成15年10月10日報道発表資料）
- 4) 環境省：平成14年度のフロン回収破壊法に基づくカーエアコンからのフロン類の回収量等の報告の集計結果について（平成15年12月3日報道発表資料）
- 5) 環境省：フロン回収破壊法に基づく平成15年度の業務用冷凍空調機器からのフロン類の回収量等の集計結果について（平成16年11月19日報道発表資料）
- 6) 環境省：フロン回収破壊法に基づく平成15年度のカーエアコンからのフロン類の回収量等の集計結果について（平成16年12月24日報道発表資料）
- 7) 環境省：フロン回収破壊法に基づく平成16年度の業務用冷凍空調機器からのフロン類の回収量等の集計結果について（平成17年12月16日報道発表資料）
- 8) 環境省：フロン回収破壊法に基づく平成16年度の第二種特定製品（カーエアコン）からのフロン類の回収量等の集計結果について（平成18年3月20日報道発表資料）
- 9) 経済産業省製造産業局化学物質管理課、環境省総合環境政策局環境保健部環境安全課：平成13年度PRTRデータの概要～化学物質の排出量・移動量の集計結果～（平成15年3月）
- 10) 経済産業省製造産業局化学物質管理課、環境省環境保健部環境安全課：平成14年度PRTRデータの概要～化学物質の排出量・移動量の集計結果～（平成16年3月）
- 11) 経済産業省製造産業局化学物質管理課、環境省環境保健部環境安全課：平成15年度PRTRデータの概要～化学物質の排出量・移動量の集計結果～（平成17年3月）
- 12) 経済産業省製造産業局化学物質管理課、環境省環境保健部環境安全課：平成16年度PRTRデータの概要～化学物質の排出量・移動量の集計結果～（平成18年2月）