

徳島県における代替フロン等の大気環境中濃度について

徳島県立保健製薬環境センター

駒坂 和哉・菊野 裕介・中石 明希

海東 千明^{*1}・玉城 武尚^{*2}・吉見 友紀^{*3}

Atmospheric Concentrations of CFC Substitutes in Tokushima Prefecture

Kazuya KOMASAKA, Yuusuke KIKUNO, Aki NAKAISHI,

Chiaki KAITOH, Takenao TAMAKI and Yuki YOSHIMI

Tokushima Prefectural Public Health, Pharmaceutical and Environmental Sciences Center

要 旨

地球温暖化能を有する代替フロン（HFC）は全国的な排出量の急増を背景に、地球温暖化への影響が危惧される状況であり、徳島県においても HFC を含む温室効果ガスの削減目標に取り組んでいる。そこで地球温暖化防止対策に資するため、HFC 等の大気環境中濃度を把握するべく、GC/MS による分析条件を検討し、県内 5 地点で調査を実施した。調査地点間の比較等により、汎用されている HFC 等の濃度変動や地点間での濃度差が確認され、これらフロン類を含有する製品の使用等に伴う漏出が示唆された。また、沿道での測定や徳島県立保健製薬環境センター（以下「当センター」と略する。）における連続測定により、HFC を含有する混合冷媒が発生源として関与している可能性が示唆されるとともに、本県における HFC 濃度が上昇傾向であることが明らかとなった。

Key words : フロン類 Halocarbons, 特定フロン Specified CFCs, 代替フロン CFC Substitutes

I はじめに

冷媒や発泡剤等として利用されるフロン類は、オゾン層破壊物質である特定フロン（CFC, HCFC）から、オゾン層破壊能のない代替フロン（HFC）への転換が進められてきた。しかし、HFC は地球温暖化能が CO₂ の数百～4000 倍と非常に高いことから、京都議定書により排出量削減が義務付けられ、国際的な規制強化の対象となっている。我が国においても、市中ストック量の急増、回収率の低迷、使用時の漏洩などにより、大気中への HFC 排出量が大幅に増加すると推計されていることから、2015 年 4 月フロン排出抑制法の施行によって、空調機器等を対象にユーザーによる定期点検の実施など新たな排出抑制対策が始まっている。

本県においては、「徳島県地球温暖化対策推進計画」¹⁾により、2020 年の HFC 排出量（CO₂ 換算）が 2007 年の約 3.3

倍になると推計され、他の温室効果ガス（PFC, SF₆）に比べて著しい増加量となっている。同計画に基づく年次報告では、2013 年時点で約 2.5 倍であり、排出量抑制に向けた施策が展開されているが、大気環境中寿命が長いフロン類の排出によるグローバルな影響は長期化かつ広域化を免れない。

そこで本研究では、代替フロン等の大気環境中濃度の動向把握を排出量抑制施策の重要な評価点の一つと捉え、2013～2015 年度にかけて、GC/MS による HFC 等の分析条件を検討するとともに、県内における大気環境中濃度の実態調査を行ったので、その結果について報告する。

II 方法

1 試料採取地点及び採取方法

(1) 毎月測定

図1に試料採取地点を示す。有害大気汚染物質のモニタリン

^{*1} 現 薬務課 ^{*2} 現 県立三好病院 ^{*3} 現 西部総合県民局



図1 試料採取地点

グ地点である鳴門局（鳴門市），北島局（北島町），自排局（徳島市），大湊局（阿南市）の4地点と，人間活動や自動車等の影響が比較的少ない非汚染地域として，佐那河内村いきものふれあいの里（以下「佐那河内」と略する．）の計5地点を選定した．

減圧した試料採取容器（6Lキャニスター）にパッシブサンプラーを取り付け，約3.3 mL/分の流量で24時間の試料採取を毎月1回実施した．試料採取時期は2014年4月から2016年3月までとした．

(2) 沿道測定

① 高速道路

大鳴門橋付近の高速道路上に架けられた歩行者用通路において，減圧した試料採取容器（6Lキャニスター）を用い，

瞬間的な試料採取を実施した．採取は2014年8月13日（水）14:46，同月16日（土）15:22及び同年9月26日（金）15:37の計3回実施した．

② 自排局

国道55号線沿いに設置された自排局において，減圧した試料採取容器（6Lキャニスター）にパッシブサンプラーを取り付け，約3.3mL/分の流量で試料を採取した．試料採取時期は2015年8月10日（月）7時から同月15日（土）7時までの5日間とし，昼間（7時～19時）と夜間（19時～翌日7時）に分け，各12時間の試料採取を実施した．

(3) 連続測定

当センターの4階屋外に設けた採取口から，試料を採取し，金属配管を介して，大気自動濃縮装置に直接導入した．試料採取時期は2014年4月から2016年3月までの2年間において，毎月2日間以上の測定を実施した．

2 試料の前処理及び分析方法

分析条件を表1に示す．各採取方法により採取した大気試料（400 mL）を，前処理として大気自動濃縮装置に導入し，液体窒素による濃縮後，GC/MSによる分析を行った．分析条件の設定にあたっては「有害大気汚染物質測定方法マニュアル」²⁾をはじめ，国立環境研究所によるハロカーボン分析方法³⁾等を参考とし，2種類の分析方法を確立した．

3 測定項目

表1に測定項目を，表2に測定したフロン類の主な用途を示す．なお，CFC-13，HCFC-123，HCFC-124，HCFC-225ca，HCFC-225cbについては，測定の結果，検出下限値又は定量下限値未満であったため，データは示さない．

表1 分析条件及び測定項目

	測定法①			測定法②		
自動濃縮装置	Entech7100A					
モジュール1 (ガラスビーズ)	Trap -150℃ (Desorb -30℃)			Trap -150℃ (Desorb 10℃)		
モジュール2 (TenaxTA)	Trap -60℃ (Desorb 200℃)			Trap -60℃ (Desorb 180℃)		
モジュール3 (クライオフォーカス)	Trap -195℃ (Inject 150℃)			Trap -175℃ (Inject 150℃)		
GC/MS	Agilent7890A/5975C					
使用カラム	Agilent社製PoraBONDQ (25m×0.32mm×5μm)			RESTEK社製RTX-624 (60m×0.32mm×1.8μm)		
カラム温度	35℃(10min)－15℃/min －250℃(10min)			30℃(5min)－3℃/min－80℃(0min) －5℃/min－220℃(5min)		
インターフェイス温度	250℃			220℃		
標準ガス	住友精化㈱HAPS-J13			住友精化㈱HAPS-J44+F7		
定量法	絶対検量法			内標準法 (トルエン-d8)		
測定項目	物質名	モニター イオン	検出下限値 (ppt)	物質名	モニター イオン	検出下限値 (ppt)
	CFC-13	69, 85	2.3	CFC-11	101, 103	2.9
	CFC-115	135, 119	2.5	CFC-12	85, 87	3.2
	HCFC-124	67, 69	2.0	CFC-113	101, 151	2.9
	HFC-23	51, 69	2.5	CFC-114	135, 85	2.7
	HFC-32	51	2.4	HCFC-22	51, 67	3.3
	HFC-125	101, 51	2.2	HCFC-123	83, 133	2.7
	HFC-143a	65, 69	2.5	HCFC-141b	81, 83	2.9
	HFC-152a	65, 51	2.6	HCFC-142b	65, 45	3.0
				HCFC-225ca	83, 85	2.3
				HCFC-225cb	67, 69	2.4
				HFC-134a	69, 83	2.9
その他	キャリアガス:He, イオン化法:EI法, イオン源温度:230℃, 分析モード:SIM					

表2 フロン類の主な用途

分類	物質名	主な用途
CFC	CFC-11	ビルの空調機などの冷媒，断熱材の発泡剤，ぜん息治療薬用噴霧吸入器の噴射剤
	CFC-12	断熱材の発泡剤，空調機等の冷媒，家庭用冷蔵庫の冷媒，ぜん息治療薬用噴霧吸入器の噴射剤
	CFC-13	冷媒，工業原料
	CFC-113	電子機器や精密機器の洗浄剤，工業原料
	CFC-114	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
	CFC-115	業務用冷凍空調機器の冷媒
HCFC	HCFC-22	断熱材の発泡剤，空調機等の冷媒，スプレー噴射剤，ふっ素樹脂の製造用原料
	HCFC-123	大型冷凍機用の冷媒，工業原料
	HCFC-124	冷媒
	HCFC-141b	断熱材の発泡剤，電子機器や精密機器の洗浄剤
	HCFC-142b	断熱材の発泡剤，工業原料
	HCFC-225	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
HFC	HFC-23	冷媒
	HFC-32	冷媒
	HFC-125	冷媒
	HFC-134a	カーエアコン，家庭用冷蔵庫，業務用冷蔵庫の冷媒等，スプレー
	HFC-143a	冷媒
	HFC-152a	スプレー，冷媒
	R-404A	HFC-125(44%)・HFC-134a(4%)・HFC-143a(52%)の混合冷媒
	R-407C	HFC-32(23%)・HFC-125(25%)・HFC-134a(52%)の混合冷媒
混合冷媒	R-410A	HFC-32(50%)・HFC-125(50%)の混合冷媒

表3 毎月測定結果

(ppt)

CFC	CFC-11	CFC-12	CFC-113	CFC-114	CFC-115
鳴門局	250 ± 32 (320 , 180) [24]	485 ± 75 (640 , 340) [24]	71 ± 13 (110 , 49) [24]	15 ± 3.2 (23 , 10) [24]	10 ± 5.6 (25 , 2.2) [23]
北島局	275 ± 89 (660 , 210) [24]	495 ± 72 (660 , 330) [24]	75 ± 14 (120 , 54) [24]	15 ± 3.5 (24 , 11) [24]	10 ± 5.7 (24 , 1.1) [24]
自排局	252 ± 33 (340 , 210) [24]	491 ± 71 (640 , 330) [24]	74 ± 15 (120 , 54) [24]	15 ± 3.8 (24 , 9.2) [24]	10 ± 6.2 (26 , 1.1) [24]
大湊局	256 ± 32 (340 , 210) [24]	498 ± 69 (640 , 350) [24]	74 ± 14 (120 , 56) [24]	15 ± 3.6 (24 , 10) [24]	9.3 ± 5.4 (23 , 1.1) [24]
佐那河内	260 ± 35 (360 , 210) [24]	515 ± 74 (640 , 370) [24]	78 ± 16 (130 , 58) [24]	15 ± 3.7 (25 , 11) [24]	10 ± 6.0 (23 , 1.1) [23]
国BG値	225 (-2.0 ± 0.04)	518 (-2.6 ± 0.11)	72 (-0.68 ± 0.08)	16 (-0.02 ± 0.004)	8.9 (0.004 ± 0.006)

HCFC	HCFC-22	HCFC-141b	HCFC-142b
鳴門局	323 ± 69 (520 , 220) [24]	30 ± 17 (86 , 3.9) [24]	28 ± 6.5 (48 , 20) [24]
北島局	327 ± 60 (480 , 270) [24]	42 ± 42 (160 , 1.7) [22]	28 ± 6.5 (50 , 20) [24]
自排局	374 ± 115 (660 , 240) [23]	33 ± 18 (85 , 7.8) [24]	28 ± 6.8 (52 , 21) [24]
大湊局	316 ± 103 (740 , 230) [24]	31 ± 19 (91 , 5.2) [24]	27 ± 6.6 (50 , 21) [24]
佐那河内	293 ± 49 (430 , 220) [24]	30 ± 17 (81 , 0.8) [24]	27 ± 6.8 (51 , 20) [24]
国BG値	246 (6.1 ± 0.10)	27 (0.6 ± 0.04)	26 (0.8 ± 0.02)

HFC	HFC-23	HFC-32	HFC-125	HFC-134a	HFC-143a	HFC-152a
鳴門局	24 ± 11 (66 , 6.4) [23]	26 ± 15 (69 , 11) [23]	29 ± 8.7 (48 , 19) [23]	109 ± 26 (180 , 78) [24]	20 ± 5.2 (34 , 10) [23]	18 ± 9.4 (40 , 5.1) [22]
北島局	23 ± 5.6 (32 , 5.9) [24]	31 ± 29 (160 , 13) [24]	32 ± 16 (96 , 18) [24]	118 ± 35 (230 , 78) [24]	21 ± 6.4 (40 , 10) [24]	20 ± 12 (51 , 3.5) [23]
自排局	24 ± 11 (70 , 7.1) [24]	50 ± 48 (230 , 15) [23]	62 ± 95 (480 , 18) [23]	163 ± 88 (440 , 93) [24]	23 ± 8.6 (46 , 12) [24]	31 ± 15 (66 , 10) [23]
大湊局	23 ± 7.9 (52 , 7.2) [24]	17 ± 6.0 (28 , 10) [24]	25 ± 7.0 (43 , 17) [24]	109 ± 34 (210 , 75) [24]	19 ± 5.9 (35 , 10) [24]	15 ± 5.9 (25 , 2.9) [23]
佐那河内	21 ± 5.3 (28 , 5.9) [23]	14 ± 4.6 (31 , 8.4) [23]	24 ± 6.7 (40 , 18) [23]	101 ± 28 (180 , 60) [24]	19 ± 6.3 (32 , 7.0) [23]	13 ± 5.3 (26 , 1.0) [22]
国BG値				91 (4.9 ± 0.05)		

Ⅲ 結果及び考察

1 毎月測定

測定結果を2年間にわたる「平均値±標準偏差（最大値，最小値）[n数]」として表3に示す。また，環境省が北海道で測定しているバックグラウンド濃度⁴⁾（以下「国BG値」と略する。）の状況から，「回帰式から算出される2015年12月での計算値（平均年間変化量±95%信頼区間）」を示した。

(1)CFC

5物質とも各測定地点における平均値レベル，変動幅はおおむね同様であったことから，人間活動の多寡を問わず，CFCの県内濃度はほぼ均一化されているものと考えられる。また，国BG値との比較では，CFC-11は国BG値より高い濃度レベルであったが，その他の4物質は同程度となっている。オゾン層破壊物質であるCFCは，モントリオール議定書に基づき，1996年から生産中止措置がとられているが，既存品の使用や充填は可能であり，調査対象としたCFC，HCFCはオゾン層破壊物質であることからPRTR制度対象物質となっている。本県では，届出対象業種からの排出はないが，届出外排出量が推計⁵⁾され，過去5年間の推移状況を表4に示す。CFC-11，CFC-12，CFC-115は，年々減少しつつも届出外排出量が毎年推計されている。北島局のCFC-11のように，突発的な高濃度が観測されたことは，既存品の使用等に伴う漏出が推測されるものであり，各法規制に基づく既存品の適正な使用・廃棄の実施が引き続き求められる状況である。

(2)HCFC

HCFCもCFC同様，モントリオール議定書による規制対象物質であり，2020年の生産全廃に向け，削減が図られているが，自排局や大湊局のHCFC-22，北島局のHCFC-141bにおいて，大きな濃度変動が観測された。本県におけるPRTR制度に基づくHCFCの大气への排出状況⁵⁾は2010年度にHCFC-141bが2.5t/年の排出があるものの，2011年度以降の排出実態はない。なお，2012年度から2014年度にかけてはHCFC-225が2.2～2.5t/年，大气排出の届出がなされている。また，表4に示すように調査対象とした3物質はいずれも同制度による届出外排出量が推計されている物質であり，国BG値における平均年間変化量では上昇傾向が示唆されている。特にHCFC-22は冷媒用途のほか，発泡剤，噴射剤，工業原料など使用用途が広く，届出外排出量は年々減少しているものの，他の物質に比べて格段に多い。このような状況から，

表4 PRTR制度に基づく届出外排出量の推移（徳島県）
(t/年)

年度	2010	2011	2012	2013	2014
CFC-11	9.4	8.8	8.4	6.1	5.7
CFC-12	7.0	6.9	6.6	4.7	4.5
CFC-115	0.9	0.6	0.3	0.3	0.2
HCFC-22	101.1	96.9	90.9	79.0	72.6
HCFC-123	1.3	1.2	1.2	1.2	1.1
HCFC-141b	19.1	15.3	13.6	6.0	5.5
HCFC-142b	7.2	7.2	7.2	2.1	2.1
HCFC-225	2.0	2.3	1.9	2.0	2.2
合計	148.0	139.3	130.1	101.3	93.8

HCFC-22 の挙動については、既存品の使用等に伴う漏出の影響を受けた可能性が高く、県内濃度が国 BG 値より高値になっているものと推察される。

(3)HFC

非汚染地域の佐那河内に比べ、全般的に、他の 4 局の平均値レベルがやや高濃度となった。全物質で大きな濃度変動が確認され、事業所等の多い商業地域に設置された自排局が特に顕著であり、次いで北島局で高い傾向にあった。特定フロンからの代替が進んだ HFC の市中ストック量は多く、人間活動の多寡に応じ、地域ごとに濃度差が生じている状況が明らかとなった。

HFC-23 は HCFC-22 製造時の副生成物として放出されていたが、地球温暖化能が非常に高いことから、回収・破壊の措置がとられてきた。冷媒用途としては極低温冷凍装置に使用される。鳴門局、自排局、大湊局において最大値変動を確認するものの、平均値レベルでは全地点で同程度であり、地域差は少なかった。

HFC-32 は、鳴門局、北島局、自排局における最大値変動が大きく、人間活動の影響の少ない佐那河内に比べ、平均値レベルは高い。HFC-32 は HCFC-22 の代替物質として開発され、主要な混合冷媒の R-407C や R-410A の構成成分である。HFC-32 単独での地球温暖化能が低いことから、R-410A からの転換が図られているが、R-410A は空調用冷媒の主流であり、家庭用エアコン、ビル用パッケージエアコン、その他業務用空調機器に使用されるなど使用台数が多いため、近隣に事業所や住宅の多い測定局で高濃度になったものと考えられる。

HFC-125 も HFC-32 同様、北島局、自排局における最大値変動が大きく、自排局では特に顕著であった。HFC-125 は主要な混合冷媒のいずれにも含まれ、使用される冷媒機器の種類は多岐に及ぶ。このため、事業所や集合住宅などが密集する自排局において、高濃度が観測されたものと推察される。

HFC-134a はカーエアコン冷媒の主流として単独使用されるほか、主要な混合冷媒にも含まれ、その汎用性から今後大気中濃度の上昇が懸念されている物質である。自排局において高濃度が観測され、平均値レベルは最も高かった。他の 4 局については、同程度の最大値変動幅を示し、平均値レベルでは、北島局が若干高く、鳴門局と大湊局が同程度、佐那河内はやや低い結果となった。全局において、国 BG 値より高濃度であり、今後も動向が注視される物質である。

HFC-143a は混合冷媒の R-404A に含有され、小型冷凍冷蔵機器などに使用される。自排局において高濃度が観測されるものの、平均値レベルでは 19～23 ppt の低濃度範囲であり、地域差は生じていない。

表 5 高速道路における測定結果 (ppt)

	高速道路	鳴門局年間値
CFC-11	273 ± 42 (320, 240)	250 ± 32 (300, 200)
CFC-12	467 ± 90 (560, 380)	470 ± 90 (640, 340)
CFC-113	79 ± 11 (91, 72)	71 ± 15 (110, 52)
CFC-114	16 ± 2.6 (19, 14)	16 ± 3.5 (23, 12)
CFC-115	7.5 ± 3.1 (11, 5.3)	13 ± 4.6 (19, 7.5)
HCFC-22	310 ± 36 (350, 280)	318 ± 68 (450, 220)
HCFC-141b	34 ± 1.7 (36, 33)	29 ± 9.3 (43, 8.2)
HCFC-142b	27 ± 2.0 (29, 25)	26 ± 5.5 (39, 20)
HFC-23	22 ± 5.5 (26, 16)	21 ± 5.7 (27, 6.4)
HFC-32	12 ± 4.2 (15, 9.1)	24 ± 16 (69, 15)
HFC-125	19 ± 2.3 (20, 16)	22 ± 3.9 (29, 17)
HFC-134a	107 ± 5.8 (110, 100)	110 ± 26 (170, 78)
HFC-143a	15 ± 1.5 (17, 14)	18 ± 4.5 (25, 10)
HFC-152a	8.0 ± 1.9 (10, 6.1)	15 ± 2.7 (18, 10)
ベンゼン	111 ± 39 (150, 73)	211 ± 115 (590, 67)

HFC-152a は地球温暖化能が低いいため、HFC-134a に替わる噴射剤として使用されている。平均値レベルでは、自排局が最も高く、佐那河内で最も低かった。他の HFC 同様、人間活動量に応じた使用頻度を反映しているものと考えられる。

2 沿道測定

(1) 高速道路

温室効果ガスインベントリ報告書に基づき、経済産業省が作成した「フロン類使用機器別の HFC 排出量」⁶⁾ において、排出源としてのカーエアコン冷媒の割合 (2012 年, CO₂ 換算) は全体の約 10% であり、空調機器のうち家庭用エアコンに次いで大きい。このため自動車影響のみを測定できる立地条件として、付近に建物のほとんどない本地点を選定した。表 5 に 3 回測定した結果を「平均値±標準偏差 (最大値, 最小値)」として、近隣の鳴門局における 2014 年度年間値とともに示す。試料採取時間が一瞬であったことから、24 時間採取の鳴門局年間値との単純な比較は難しいが、HFC-134a を含め、高速道路におけるフロン類の測定値は、鳴門局の年間値とおおむね同程度であり、自動車排出由来のベンゼンでも特徴的な挙動は確認できなかった。本測定地点が海域に近く、周囲に遮蔽物の少ない地形条件であることから、海風による大気拡散の結果、大気の均質化が図られ、近隣域の大気中濃度と同程度になったものと推察される。

(2) 自排局

毎月測定の結果、HCFC や HFC が他局とは異なる挙動を示した自排局において、昼夜各 12 時間試料採取を 5 日間実施した結果を図 2 に示す。自動車排出由来とされるベンゼンは昼間に上昇、夜間に低下する挙動を示し、交通量の影響によるものと考えられる。同じく自動車を発生源の一つとする HFC-134a は夜間に上昇、昼間に低下し、ベンゼンとは異なる傾向を示した。HFC-134a の用途から、夜間上昇は空調機器の

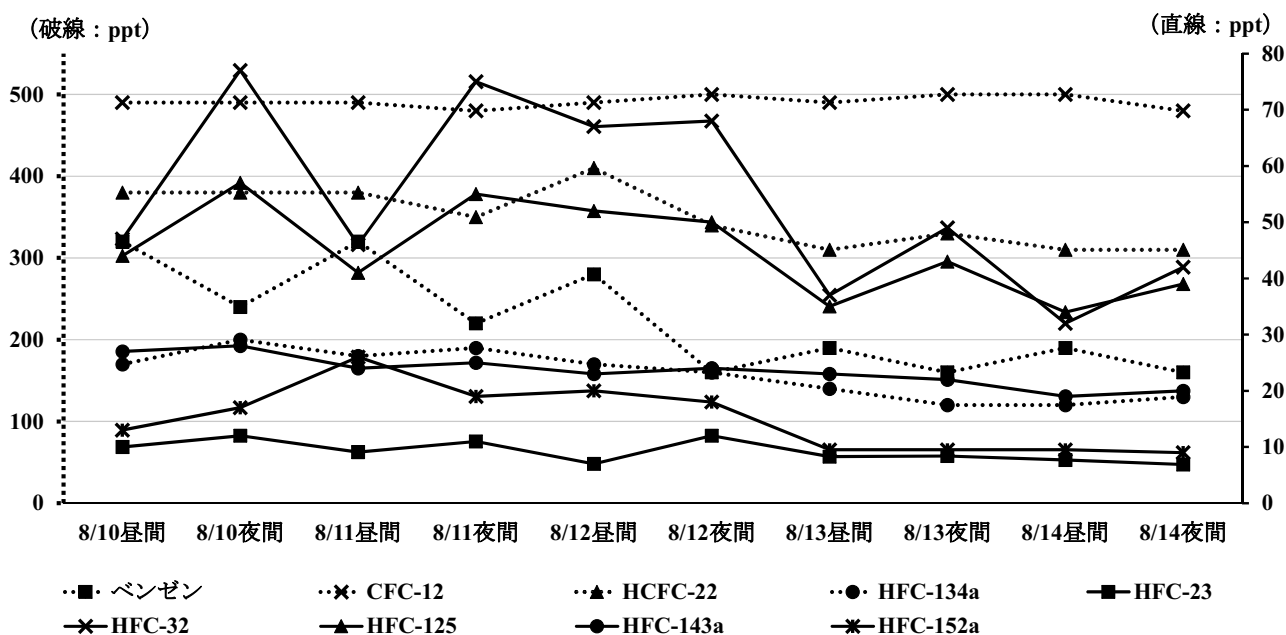


図2 自排局における5日間の測定結果

使用に伴う変動と推察される。同様に、HFC-32、HFC-125、HFC-143aも昼間より夜間に上昇した。これらHFCは主要な混合冷媒の構成成分であり、空調機器の使用等に伴う漏出影響を受けて類似の濃度挙動を示した可能性が考えられる。

また、HCFC-22は比較的濃度変動が少なかった。HCFC-22はモントリオール議定書による生産規制対象となつて以降、HFCへの代替化が進められているが、現存機器も多く、現時点でも主力冷媒の一つとされる。このため、表3の国BG値における平均年間変化量が上昇傾向を示すように、今後も高濃度推移が懸念される物質である。

なお、CFC-12のようにCFCでは、HFCで見られた昼夜変動、4日目以降の減少挙動は確認されなかった。これはCFCに対する製造禁止等の措置以降、時間の経過とともに発生源

となる含有製品の減少に由来すると考えられ、県内におけるCFCの大気中濃度が安定していると推察される。

3 連続測定

測定結果を2年間における「平均値±標準偏差（最大値，最小値）[n数]」として表6に示す。表3の毎月測定結果と比較すると、おおむね他局と同程度であった。最大値変動が大きくなっているが、これは試料採取時間等採取方法の違いによるものと考えられる。

測定物質ごとの時刻別平均値を図3に示す。製造禁止措置がとられているCFCでは、ほとんど日内変動は確認できなかったものの、発泡用途のあるHCFC-141b、HCFC-142bでは、若干の昼間上昇を確認し、使用に伴う変動が推察される。

一方、HFC-32、HFC-125、HFC-143aでは、夜間で高く、昼間に低下する挙動を示し、これは前述の自排局での5日間の測定結果における挙動と一致する。

表1の測定法①により測定したHFCに関して、各物質間の相関係数を表7に示す。特徴的な挙動を示したHFC-32とHFC-125間、HFC-125とHFC-143a間でそれぞれ比較強い相関を示した。HFC-32とHFC-125はR-407C及びR-410Aの、HFC-125とHFC-143aはR-404Aのそれぞれ構成成分であることから、これら混合冷媒の漏出影響が継続的に関与してい

表6 連続分析結果 (ppt)

物質名	AVE ± SD (MAX , MIN) [n数]
CFC-11	285 ± 34 (420 , 220) [1,043]
CFC-12	562 ± 46 (710 , 500) [706]
CFC-113	80 ± 7.4 (120 , 70) [736]
CFC-114	16 ± 2.1 (21 , 10) [1,107]
CFC-115	9.0 ± 2.7 (66 , 3.9) [1,171]
HCFC-22	367 ± 119 (1000 , 230) [1,081]
HCFC-141b	36 ± 8.9 (71 , 20) [1,038]
HCFC-142b	30 ± 5.5 (92 , 20) [1,105]
HFC-23	23 ± 6.3 (59 , 2.2) [1,256]
HFC-32	35 ± 30 (450 , 7.9) [1,255]
HFC-125a	36 ± 23 (350 , 12) [1,256]
HFC-134a	114 ± 28 (500 , 80) [1,068]
HFC-143a	24 ± 18 (380 , 10) [1,255]
HFC-152	21 ± 19 (270 , 4.0) [1,235]
ベンゼン	242 ± 135 (970 , 11) [1,168]

表7 連続測定の相関係数

	HFC-152a	HFC-143a	HFC-125	HFC-32
HFC-23	0.163	0.188	0.337	0.286
HFC-32	0.207	0.204	0.752	
HFC-125	0.206	0.690		
HFC-143a	0.103			

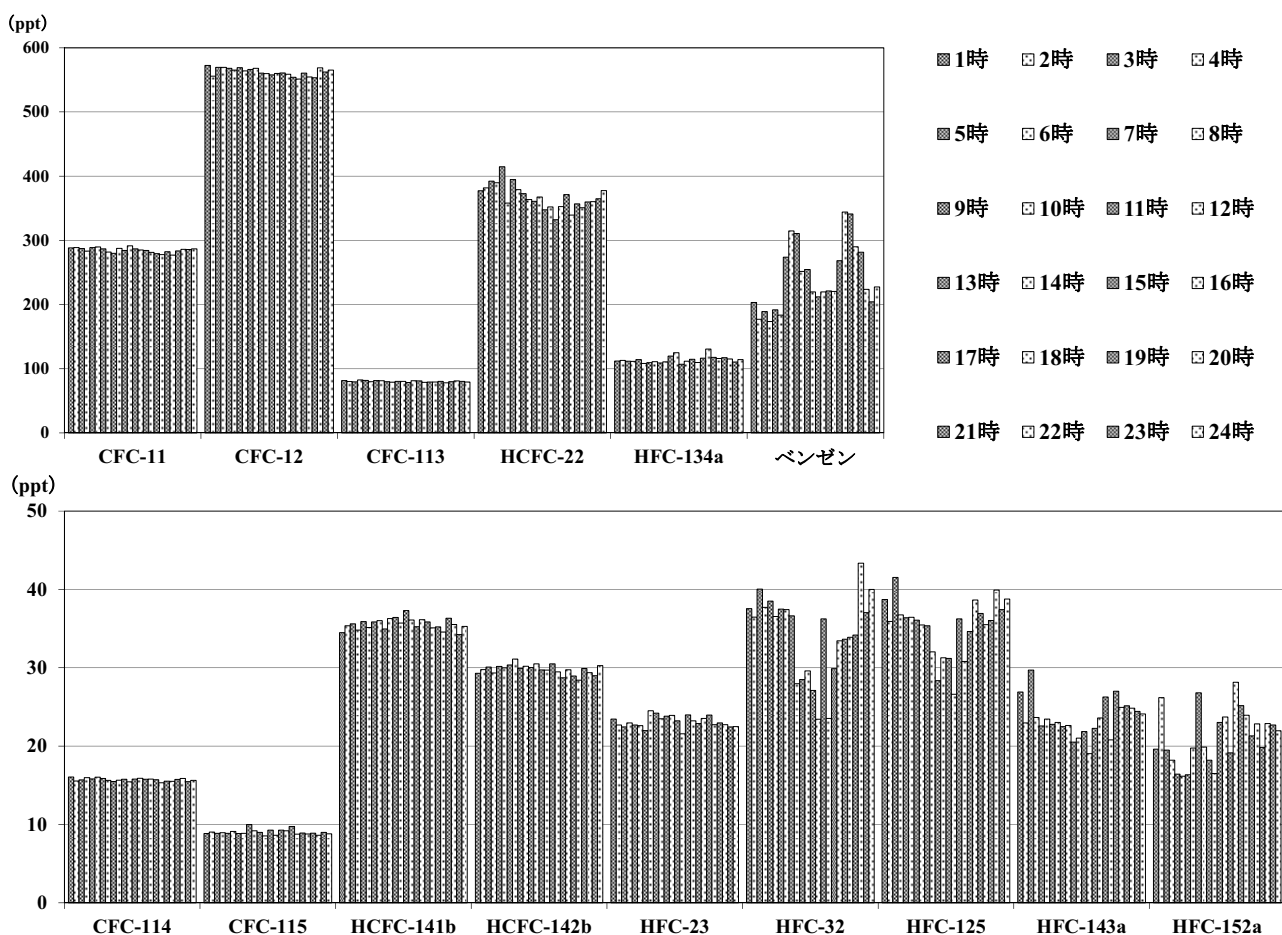


図3 連続測定の時刻別平均値

ることが示唆される。

図4にHFCの風向別濃度図を示す。相関関係の高かったHFC-32、HFC-125の分布が相似していることから、前述の混合冷媒のような共通発生源の存在が強く示唆される。発生源候補のR-410Aは現在主流の空調用冷媒であり、R-407Cも

HCFC-22の代替冷媒として空調機器等に使用され、市中台数も多いとされる。特に高濃度を示した西南西から南にかけては、集合住宅や事業所等が多いエリアであり、これら混合冷媒を使用した空調機器からの漏出影響を受けているものと推測される。また、HFC-125と相関の高かったHFC-143aについても、HFC-125同様、南西方向を中心に高濃度傾向を示した。発生源となりうるR-404Aは現在主流の冷凍・冷蔵用冷媒であり、コンデンシングユニット等事業所向けの利用が多く、事業所等の多い同方向で高濃度を示したと推察される。

HFC-134aとベンゼンの時刻別濃度変動と両物質の相関係数を図5に示す。自動車排出由来の指標となるベンゼンは9時と19時をピークとする2山型の挙動を示し、昼間が高値であることから交通量の影響を受けた結果と考えられる。一方、HFC-134aは13時や19時に平均値レベルが上昇し、日内変動は認められるものの、全体的にも、高濃度となった時間帯でもベンゼンとの相関係数は0.32以下と、相関がほとんどないため、HFC-134aに対する自動車影響は小さいと考えられる。

図6にHFC-134aとベンゼン、徳島局（当センター）におけるNO_xの大気汚染常時監視データとともに風向別濃度図を示す。NO_xは当センターから自排局の方角にあたる西方向を中心に高濃度を示し、ベンゼンはガソリンスタンドや国道

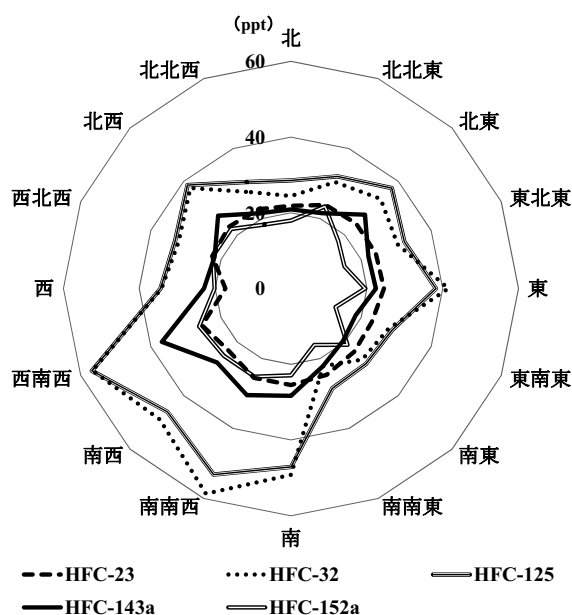


図4 風向別濃度図（HFC）

55 号線の渋滞地点が含まれる南西方向で特に高濃度となり、両物質とも主要道の少ない南～南東方向では低濃度となった。HFC-134a もベンゼン同様、南西方向で高濃度を示すものの、NOx やベンゼンに比べ、比較的均一な濃度分布となっている。また、前述の図 4 において、自動車由来ではない他の HFC が南西方向で高濃度を示したことからも、南西方向における高濃度が自動車による影響とは一概に言いきれない。以上の結果から、HFC-134a の大気中濃度に対し、発生源としてのカーエアコンからの漏出影響が大きくはなく、HFC-134a の汎用性から、散在する発生源によって、大気中濃度が地域的に高濃度となり、拡散等により均一化された結果、人間活動量の多い自排局周辺が県内の他地点より高濃度になっているものと推察される。

連続測定の測定結果を基に、各物質のベースライン濃度を求め、回帰式を作成した結果を表 8 に示す。各物質のベースライン濃度は各月ごとに外値（平均値 $\pm 2\sigma$ の範囲外）を除外した後、平均値 $\pm \sigma$ の範囲外の測定値を除外する処理を 2 回実施し、残った測定値について、測定日時－濃度による回帰式を作成した。その結果、生産が全廃された CFC-11 や CFC-12 は減少傾向であり、市中ストック量の多い HCFC では上昇傾向であることが示された。HFC では、HFC-134a を除き、有意な上昇傾向が明らかとなり、県内における HFC の排出量（CO₂ 換算）が年々増加していることから、フロン類の大気環境中濃度の動向把握は評価指標の一つとして重要である。一方で、HFC-134a や CFC-113 のように、環境省の報告⁴⁾ と異なる傾向を示したことについて、試料採取方法や測定条件の違い、物質の排出状況等いくつかの要因が考えられる点は今後の検討課題である。

IV まとめ

地球温暖化能が問題となる代替フロン（HFC）等について、GC/MS による分析方法を検討した結果、フロン類 14 物質（CFC：5 物質、HCFC：3 物質、HFC：6 物質）に対する分析体制を確立し、県内の大気環境中濃度に対する実態調査を行った。

特定フロンである CFC、HCFC の県内濃度については、県下全域でおおむね均一であったことから、生産規制措置の影響による全国的な排出量の減少が背景にあると考えられる。しかしながら、県下全域で国 BG 値より高濃度である CFC-11、HCFC-22、HCFC-141b は PRTR 制度に基づく届出外排出の推計量が他の物質より多く、突発的な高濃度が観測されたことから、これらフロン類を含有する製品の使用等に伴う漏出が懸念された。

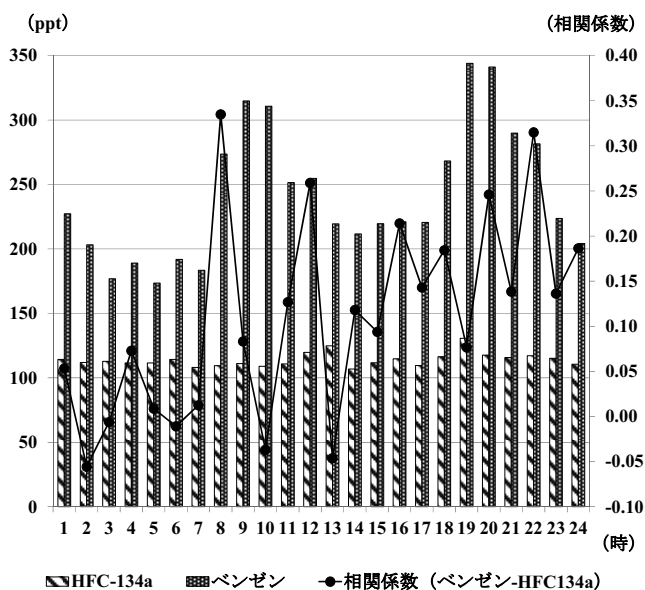


図 5 HFC-134a とベンゼンの時刻別変動と相関関係

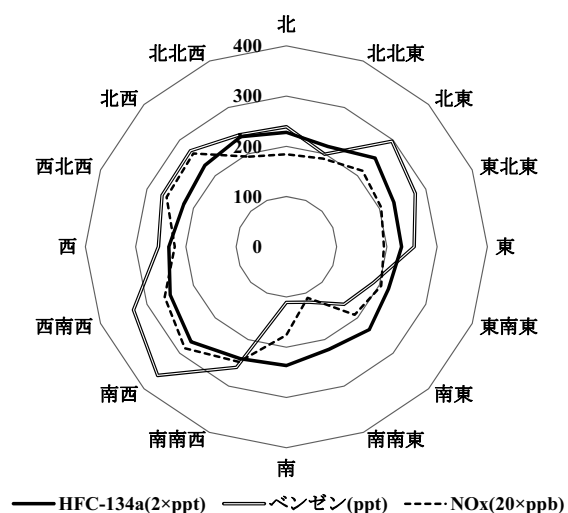


図 6 風向別濃度図（HFC-134a, ベンゼン, NOx）

表 8 ベースライン濃度及び回帰分析結果

物質名	2014年度 (ppt)	2015年度 (ppt)	回帰式		
			slope	R ²	n 数
CFC-11	282	279	-0.0135*	0.0101	463
CFC-12	580	540	-0.0356	0.0082	324
CFC-113	70	77	0.0175**	0.2103	499
CFC-114	16	16	0.0002	0.0005	466
CFC-115	9.2	8.6	-0.0007**	0.0149	471
HCFC-22	312	328	0.0273**	0.0209	541
HCFC-141b	34	34	0.0071**	0.0274	435
HCFC-142b	28	29	0.0037**	0.0775	501
HFC-23	20	24	0.0066**	0.0571	637
HFC-32	17	31	0.0307**	0.2389	581
HFC-125	23	33	0.0285**	0.2303	591
HFC-134a	111	106	-0.0116**	0.0199	526
HFC-143a	17	22	0.0157**	0.2907	604
HFC-152a	15	17	0.0073**	0.0869	592

*: $p < 0.05$, **: $p < 0.01$

代替フロンである HFC については、最大値変動が大きく、発生源となる含有製品が多いことが推察されるとともに、HFC-32, HFC-134a, HFC-152a では、人間活動量に応じた地域差が生じている状況が明らかとなった。

発生源影響に関して、HFC-32, HFC-125, HFC-143a においては、夜間に濃度が上昇する傾向が確認され、各物質間の相関の強さ、風向別濃度分布による状況から、これら物質を構成成分とする混合冷媒の発生源関与が示唆された。一方で、カーエアコンの主流冷媒である HFC-134a に対し、自動車排出由来のベンゼンや NOx との変動比較等から、発生源としての自動車影響を検討したものの、直接的な影響を探知することはできなかった。しかしながら、HFC-134a の汎用性から類推される多様な発生源の存在により、人間活動量の多い自排局周辺で高濃度になっているものと推察される。

さらに、連続測定に基づく回帰分析の結果から、市中ストック量の多い HCFC や HFC において、大気中濃度の上昇傾向が明らかとなり、大気中寿命の長いフロン類では地球温暖化への影響の長期化が危惧される。このため、フロン排出抑制法等の順守徹底をはじめ、排出抑制施策の遂行は今後ますます重要となることから、フロン類の大気環境中濃度の変動については今後も注視が必要である。

謝辞

試料採取に際し、御配慮いただきました「佐那河内いきものふれあいの里」の職員の皆様に深く感謝の意を示します。

参考文献

- 1) 徳島県：徳島県地球温暖化対策推進計画，2011 年 8 月
- 2) 環境省：有害大気汚染物質測定方法マニュアル，2011 年 3 月
- 3) 榎本孝輝 他：PFC, HFC を含むハロカーボン分析システムの開発と大気観測への応用，大気環境学会誌，**40 (1)**, 1-8 (2005)
- 4) 環境省：平成 27 年度オゾン層等の監視結果に関する年次報告書，2016 年 8 月
- 5) 環境省：PRTR システムインフォメーション広場，<http://www.env.go.jp/chemi/prtr/risk0.html> (2016 年 7 月 1 日現在)
- 6) 経済産業省：フロン排出抑制法の概要，http://www.meti.go.jp/policy/chemical_management/ozone/law_furon_outline.html (2016 年 7 月 1 日現在)