

徳島県におけるフロン類の大気環境中濃度の変化について

徳島県立保健製薬環境センター

吉見 友紀・駒坂 和哉^{*1}・山下 大輔・平井 裕通^{*1}・菊野 裕介^{*2}
高瀬 由里^{*3}・苅舎 里紗^{*4}・海東 千明^{*5}・立木 伸治

Trends in Atmospheric Concentrations of Important Halocarbons in Tokushima

Yuki YOSHIMI, Kazuya KOMASAKA, Daisuke YAMASHITA, Hiromichi HIRAI, Yusuke KIKUNO
Yuri TAKASE, Risa KARISYA, Chiaki KAITOH and Shinji TATSUKI

Tokushima Prefectural Public Health, Pharmaceutical and Environmental Sciences Center

要 旨

特定フロンであるクロロフルオロカーボン類 (Chlorofluorocarbons : 以下「CFC」という。) 4物質, ハイドロクロロフルオロカーボン類 (Hydrochlorofluorocarbons : 以下「HCFC」という。) 3物質, 及びそれらの代替フロンであるハイドロフルオロカーボン類 (Hydrofluorocarbons : 以下「HFC」という。) 6物質について, 2016年度から2022年度における徳島県内の大気環境中濃度を調査した。特定フロンは, CFC-11, CFC-113, HCFC-22, HCFC-141b 及び HCFC-142b について, 先行研究の2014年度から2015年度の調査結果に比べ, 有意に濃度減少している地点があることが確認され, 自排局のHCFC-22を除き, すべての地点において環境省が調査しているバックグラウンド値と同程度の値であった。HFCについては, 地点間での差が比較的多く見られ, 特に自排局で高い傾向となった。HFC-32, HFC-125, HFC-134a 及び HFC-143a においては, 2014年度から2015年度の調査結果に比べ, 有意に濃度上昇していることが確認された。また, 今後のHFCの濃度傾向を予測するため, 自排局における2020年度から2022年度の単回帰分析をおこなった結果, HFC-32 及び HFC-125 について, 濃度上昇が懸念された。

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

フロン類とは, ハロゲン原子 (フッ素・塩素・臭素・ヨウ素) を含んだ炭素化合物の総称で, ほとんどが工業的に生産された人工物質である。化学的に安定で, 人体への毒性が少ないことから, 身近なところではエアコンや冷蔵庫等, 主に冷媒として用いられ, 私たちの生活をより豊かにしてきた。しかしながら, オゾン層を破壊することや, 強力な温室効果ガスであることから, CFC から HCFC へ, そして HFC へと転換されてきた。

CFC 及び HCFC は「特定フロン」と呼ばれ, モントリオール議定書を受け, 先進国では, それぞれ1996年及び2020年から製造が禁止されている。また, 「代替フロン」と呼ばれ

る HFC についても, オゾン層破壊物質ではないものの温室効果ガスであることから, 2016年の同議定書改訂により, 先進国では2036年までに段階的に製造を85%削減することとされている。一方で, 2015年に採択されたパリ協定に基づき, 我が国は2050年までに, 温室効果ガスの排出を全体としてゼロにすることを表明しており, 本県においては, 徳島県気候変動対策推進計画 (緩和編)¹⁾ において2050年に温室効果ガス排出実質ゼロを目指すための中間目標として, 2030年度に温室効果ガスの排出量の50%削減 (2013年度比) を掲げている。

また, 2015年に施行されたフロン排出抑制法により, フロンの製造から廃棄までのライフサイクル全体にわたる包括的

^{*1} 現 徳島保健所 ^{*2} 現 環境管理課 ^{*3} 現 中央病院 ^{*4} 現 保健製薬環境センター ^{*5} 現 美馬保健所

表1 調査対象物質及びその用途

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、空調機器の冷媒、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-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
HCFC	HCFC-22	断熱材の発泡剤、空調機器の冷媒、スプレー噴射剤、 ふっ素樹脂の製造用原料
	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
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

な対策が取られ、業務用冷凍空調機器のユーザーによる冷媒管理の徹底や、廃棄時の回収率向上に向けた取組等が実施されている。これにより、フロン類の漏えい量の削減や廃棄時の適正な再生及び破壊等が進められている。

フロン類が大気中に放出される一因として、使用時の漏えいが挙げられる²⁾。フロン排出抑制法により、一定以上の漏えい者に関する漏えい量が公表されており、本県においては、当該制度が開始された2015年度から2021年度において、延

べ5事業場から約6千t-CO₂の報告があった³⁾。

このように、温室効果ガスの一種であるフロン類を取り巻く社会情勢が大きく変化中、県内の大気環境中の濃度を把握することは重要であると考えられる。当センターにおいては、2013年度から2015年度において、フロン類の大気環境中濃度を調査し、HFCの濃度が上昇傾向にあることを発表している⁴⁾。本研究においては、より長期的なスパンで大気中濃度を把握し、2020年から製造が禁止されたHCFCの濃度変化や、その代替フロンであるHFCの濃度変化の把握を目的として調査を行った。

II 方法

1 調査対象物質及び調査地点

表1に調査対象物質及びその用途を示す。調査対象物質は、先行研究⁴⁾で測定方法が確立され、検出されていたCFC4物質、HCFC3物質、HFC6物質の計13物質とした。なお、CFC-115については、先行研究では微量に検出されていたが、本調査開始後に検出下限値未満となったため、対象から除外した。また、CFC-13、HCFC-123、HCFC-124、HCFC-225ca及びHCFC-225cbについては、先行研究で検出下限値又は定量

表2 分析条件

	測定法①		測定法②	
	～2018年12月	2019年1月～	～2018年12月	2019年1月～
自動濃縮装置	Entech7100A	GL Science CC2110	Entech7100A	GL Science CC2110
サンプル量	400 mL	200 mL	400 mL	200 mL
モジュール1	(ガラスビーズ) Trap -150°C (Desorb -30°C)	(ガラスビーズ) Trap 40°C (Desorb 220°C)	(ガラスビーズ) Trap -150°C (Desorb 10°C)	(ガラスビーズ) Trap 40°C (Desorb 220°C)
モジュール2	(TenaxTA) Trap -60°C (Desorb 200°C)	(TenaxTA) Trap -100°C (Desorb 220°C)	(TenaxTA) Trap -60°C (Desorb 180°C)	(TenaxTA) Trap -100°C (Desorb 220°C)
モジュール3	(クライオフォーカス) Trap -195°C (Inject 150°C)	(クライオフォーカス) Trap -185°C (Inject 200°C)	(クライオフォーカス) Trap -175°C (Inject 150°C)	(クライオフォーカス) Trap -185°C (Inject 200°C)
GC/MS	Agilent7890A/5975C	Agilent9890B/JEOL JMS-Q1500GC	Agilent7890A/5975C	Agilent9890B/JEOL JMS-Q1500GC
使用カラム	Agilent社製PoraBOND Q (25 m×0.32 mm×5 μm)	Agilent社製PoraBOND Q (25 m×0.32 mm×5 μm)	RESTEK社製RTX-624 (60 m×0.32 mm×1.8 μm)	GL Science社製InertCap624MS (60 m×0.25 mm×1.4 μm)
カラム温度	35°C(10 min) -15°C/min-250°C(10 min)	35°C(10 min) -15°C/min-250°C(10 min)	30°C(5 min) -3°C/min-80°C(0 min) -5°C/min-220°C(5 min)	40°C(5 min) -3.5°C/min-60°C(0 min) -6°C/min-120°C(0 min) -16°C/min-200°C(12 min)
インターフェイス温度	250°C	200°C	220°C	200°C
イオン源温度	230°C	200°C	230°C	200°C
標準ガス	住友精化株式会社HAPS-J13	住友精化株式会社HAPS-J13	住友精化株式会社HAPS-J44+F7	住友精化株式会社HAPS-J44+F7
定量法	絶対検量線法	絶対検量線法	内標準法 (トルエン-d8)	内標準法 (トルエン-d8)
測定項目	物質名 モニター 検出下限 イオン 値(ppb)	物質名 モニター 検出下限 イオン 値(ppb)	物質名 モニター 検出下限 イオン 値(ppb)	物質名 モニター 検出下限 イオン 値(ppb)
	HFC-23 51, 69 2.5	HFC-23 51, 69 8.2	CFC-11 101, 103 2.9	CFC-11 101, 103 1.1
	HFC-32 51 2.4	HFC-32 51 1.6	CFC-12 85, 87 3.2	CFC-12 85, 87 1.2
	HFC-125 101, 51 2.2	HFC-125 101, 51 1.4	CFC-113 101, 151 2.9	CFC-113 101, 151 1.9
	HFC-143a 65, 69 2.5	HFC-143a 65, 69 1.3	CFC-114 135, 85 2.7	CFC-114 135, 85 1.5
	HFC-152a 65, 51 2.6	HFC-152a 65, 51 1.2	HCFC-22 51, 67 3.3	HCFC-22 51, 67 6.6
			HCFC-123 83, 133 2.7	HCFC-123 83, 133 1.3
			HCFC-141i 81, 83 2.9	HCFC-141i 81, 83 1.1
			HCFC-142 65, 45 3.0	HCFC-142 65, 45 1.3
			HFC-134a 69, 83 2.9	HFC-134a 69, 83 5.8
その他	キャリアガス：He, イオン化法：EI法, 分析モード：SIM			



図1 調査地点

下限値未満であったため、本調査の対象とはしていない。

調査は、図1に示す4地点（鳴門局（鳴門市）、北島局（北島町）、自排局（徳島市）、大渦局（阿南市））で行った。これらの地点は、有害大気汚染物質のモニタリング地点であり、自排局については、幹線道路周辺で自動車排出ガスの影響を受ける地点となっている。

2 調査期間

調査期間は、2016年度から2022年度とした。1ヶ月に1回のサンプリングを行い、1地点につき84検体のデータを得た。

3 調査及び分析方法

サンプリングは、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 mL/minの流量で24時間採気により実施した。実験室に持ち帰ったサンプルを160 kPaに加圧希釈（約2.5倍）し、先行研究⁴⁾と同様の方法で大気自動濃縮装置及びGC/MSにより定量した。分析条件を表2に示す。なお、全対象物質を一斉に分析できなかったため、2種類の方法を用いて分析を行った。また、2019年1月からは分析装置を更新している。

III 結果及び考察

図2に測定物質毎の測定年度の平均値及び標準偏差を示す。物質毎の各地点における年度毎の測定値を正規分布と仮定し、地点間のデータを非等分散としてt検定による平均値の差の検定を行った結果を併せて示している。また、表3に当センターにおける先行研究で得られた値（2014年度から2015年度）⁴⁾と本調査で得られた直近2年間の値（2021年度から2022年度）の比較を示している。こちらも図2と同様の条件でt検定を行った。毎月の測定結果から年平均値を算出するに当たっては、有害大気汚染物質モニタリングを参考に、「大気汚染防止法第22条の規定に基づく大気の汚染の状況の常時監視に関する事務処理基準」⁵⁾に基づき行い、測定値が検出下限値

未満の場合は、検出下限値の1/2として算出した。

特定フロンであるCFCについては、図2より、CFC-12が最も高濃度となり、次いでCFC-11、CFC-113、CFC-114の順であった。調査した4地点間での差はほとんどなく、CFC-11の2016年度調査において、鳴門局と北島局の測定値で有意差が見られた以外は、地点間差は確認されなかった。経年変化についても、2018年度に全地点において少し濃度上昇が見られたが、それを除いては横ばいの状況であった。検出された濃度については、気象庁が綾里（岩手県大船渡市）で調査した結果⁶⁾や、他自治体の調査結果（千葉県⁷⁾、広島市⁸⁾、川崎市⁹⁾）と同程度であった。CFCは、1996年の製造禁止から20年以上が経過しているが、それまでの生産量が相当量であったことや、化学的に安定で寿命が長いことから、現在でも一定量が大气環境中に存在していると考えられる。一方で、表3より、先行研究⁴⁾よりも直近の測定値の標準偏差が小さくなっていることから、使用時の漏えい等による突発的な放出が減少していることが推察された。また、CFC-11及びCFC-113については、先行研究⁴⁾よりも有意に減少していた($p < 0.01$)。

CFC-11については、先行研究では環境省の調査しているバックグラウンド濃度（北海道）より少し高い値を示していたが⁴⁾、本調査ではバックグラウンド濃度（CFC-11：223 ppt）¹⁰⁾と差はなく、他のCFC3物質についてもバックグラウンド濃度（CFC-12：505 ppt、CFC-113：70 ppt、CFC-114：15.9 ppt）¹⁰⁾と同程度であった。これらから、本県のCFC濃度は、バックグラウンド濃度まで低下してきていると考えられる。

同じく特定フロンであるHCFCについては、図2より、HCFC-141bが北島局において高濃度で検出された時期があったが、それを除いては、空調用の冷媒等として使用されるHCFC-22が最も高濃度となり、次いでHCFC-141b及びHCFC-142bが同程度で検出された。3物質の直近2年間（2021年度から2022年度）の測定値は、他自治体の測定結果^{8),9)}と同程度であった。

HCFC-22については、2016年度から2018年度は自排局が他3地点（鳴門局、北島局及び大渦局）よりも低い値を示したが、2019年度より他3地点の濃度が低下し、反して自排局の濃度が上昇しており、2021年度には他3地点と有意差が確認された。2022年度においては、自排局で年間の濃度変化が大きく、有意差が見られたのは大渦局の測定値に関してのみであったが、2021年度と同様の傾向が確認された。HCFC-22は、フロン排出抑制法による漏えい報告が他のフロン類に比べて多く³⁾、県内の多くの事業場等で使用されていると考えられること、また、HCFCは調査期間の途中である2020年度に製造が禁止されたため、その前後の期間に様々な事業場において冷媒の転換が進められたことが、地域のトレンドを

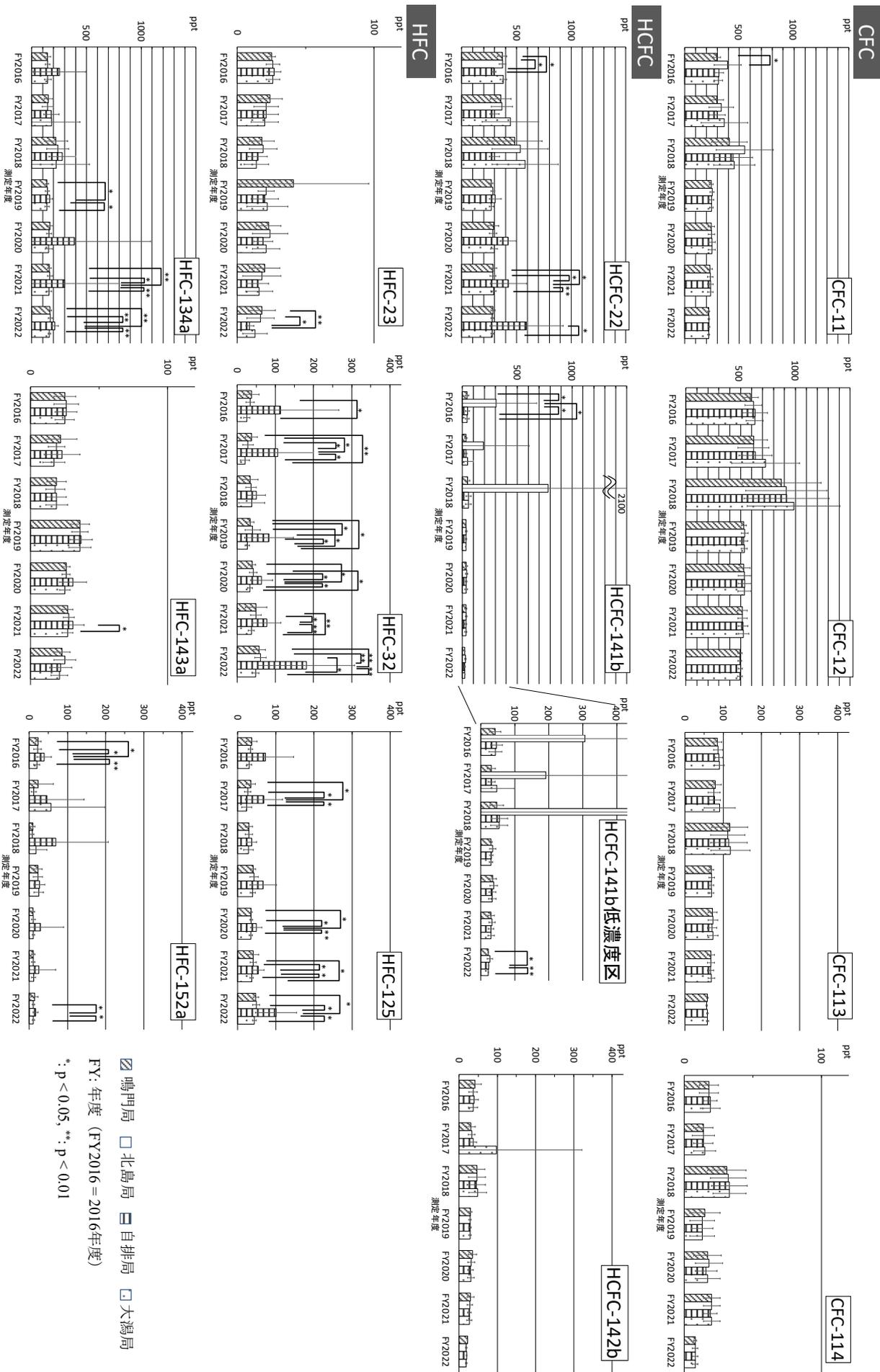


図 2 各調査地点におけるフロソ類の年平均値

▨ 鳴門局 □ 北島局 ▤ 自排局 ▩ 大瀧局
 FY: 年度 (FY2016 = 2016年度)
 *: p < 0.05, **: p < 0.01

表3 当センターにおける先行研究（2014-2015年度）と直近2年間（2021-2022年度）の測定結果の比較

(単位：ppt)

		2014-2015年度 ⁴⁾				2021-2022年度			
		平均値	(最大値 , 最小値)		平均値	(最大値 , 最小値)			
CFC-11	鳴門局	250 ± 32	(320 , 180)		220 ± 7.2 **	(230 , 210)			
	北島局	275 ± 89	(660 , 210)		222 ± 9.3 **	(240 , 210)			
	自排局	252 ± 33	(340 , 210)		224 ± 7.7 **	(240 , 210)			
	大湊局	256 ± 32	(360 , 210)		223 ± 11 **	(260 , 210)			
CFC-12	鳴門局	485 ± 75	(640 , 340)		500 ± 17	(530 , 470)			
	北島局	495 ± 72	(660 , 330)		498 ± 18	(550 , 470)			
	自排局	491 ± 71	(640 , 330)		503 ± 15	(520 , 470)			
	大湊局	498 ± 69	(640 , 350)		506 ± 29	(610 , 460)			
CFC-113	鳴門局	71 ± 13	(110 , 49)		62 ± 4.1 **	(70 , 56)			
	北島局	75 ± 14	(120 , 54)		61 ± 4.8 **	(70 , 53)			
	自排局	74 ± 15	(120 , 54)		62 ± 4.3 **	(70 , 56)			
	大湊局	74 ± 14	(120 , 56)		63 ± 5.3 **	(76 , 55)			
CFC-114	鳴門局	15 ± 3.2	(23 , 10)		15 ± 7.0	(26 , 6.6)			
	北島局	15 ± 3.5	(24 , 11)		15 ± 7.2	(25 , 6.5)			
	自排局	15 ± 3.8	(24 , 9.2)		15 ± 7.2	(26 , 5.9)			
	大湊局	15 ± 3.6	(24 , 10)		15 ± 7.3	(27 , 5.8)			
HCFC-22	鳴門局	323 ± 69	(520 , 220)		287 ± 17 *	(330 , 270)			
	北島局	327 ± 60	(480 , 270)		283 ± 15 **	(320 , 260)			
	自排局	374 ± 115	(660 , 240)		302 ± 23 *	(370 , 270)			
	大湊局	316 ± 103	(740 , 230)		281 ± 15	(320 , 260)			
HCFC-141b	鳴門局	30 ± 17	(86 , 3.9)		24 ± 3.2 *	(30 , 20)			
	北島局	42 ± 42	(160 , 1.7)		28 ± 7.0 **	(45 , 20)			
	自排局	33 ± 18	(85 , 7.8)		25 ± 3.0	(31 , 22)			
	大湊局	31 ± 19	(91 , 5.2)		24 ± 3.1	(30 , 21)			
HCFC-142b	鳴門局	28 ± 6.5	(48 , 20)		22 ± 3.0 **	(27 , 17)			
	北島局	28 ± 6.5	(50 , 20)		22 ± 3.7 **	(28 , 15)			
	自排局	28 ± 6.8	(52 , 21)		23 ± 3.0 **	(27 , 17)			
	大湊局	27 ± 6.6	(50 , 21)		22 ± 3.2 **	(28 , 16)			
HFC-23	鳴門局	24 ± 11	(66 , 6.4)		18 ± 11	(49 , N.D.)			
	北島局	23 ± 5.6	(32 , 5.9)		15 ± 12	(53 , N.D.)			
	自排局	24 ± 11	(70 , 7.1)		9.7 ± 5.6 *	(19 , N.D.)			
	大湊局	23 ± 7.9	(52 , 7.2)		12 ± 8.1	(24 , N.D.)			
HFC-32	鳴門局	26 ± 15	(69 , 11)		58 ± 27 **	(160 , 22)			
	北島局	31 ± 29	(160 , 13)		58 ± 15 **	(91 , 36)			
	自排局	50 ± 48	(230 , 15)		135 ± 103	(430 , 38)			
	大湊局	17 ± 6.0	(28 , 10)		43 ± 9.5 **	(65 , 32)			
HFC-125	鳴門局	29 ± 8.7	(48 , 19)		47 ± 13 **	(94 , 17)			
	北島局	32 ± 16	(96 , 18)		47 ± 8.2 **	(71 , 33)			
	自排局	62 ± 95	(480 , 18)		80 ± 44	(200 , 37)			
	大湊局	25 ± 7.0	(43 , 17)		42 ± 5.4 **	(54 , 33)			
HFC-134a	鳴門局	109 ± 26	(180 , 78)		166 ± 12 **	(200 , 150)			
	北島局	118 ± 35	(230 , 78)		171 ± 17 **	(210 , 150)			
	自排局	163 ± 88	(440 , 93)		204 ± 30 *	(300 , 170)			
	大湊局	109 ± 34	(210 , 75)		161 ± 9.7 **	(180 , 150)			
HFC-143a	鳴門局	20 ± 5.2	(34 , 10)		25 ± 5.6 **	(32 , 14)			
	北島局	21 ± 6.4	(40 , 10)		27 ± 6.8 **	(47 , 17)			
	自排局	23 ± 8.6	(46 , 12)		26 ± 7.6	(34 , 2.3)			
	大湊局	19 ± 5.9	(35 , 9.6)		24 ± 6.0 **	(32 , 12)			
HFC-152a	鳴門局	18 ± 9.4	(40 , 5.1)		13 ± 7.4	(44 , 6.4)			
	北島局	20 ± 12	(51 , 3.5)		11 ± 3.2	(20 , 6.1)			
	自排局	31 ± 15	(66 , 10)		19 ± 15 *	(85 , 7.3)			
	大湊局	15 ± 5.9	(25 , 2.9)		12 ± 5.1	(28 , 5.8)			

N.D. : 検出下限値未満

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

変化させた一因であると推察される。一方で、特定フロンであるCFC及びHCFCは、PRTR制度の第一種指定化学物質とされており、年間の排出量が公表されている。事業場から提出される「届出排出量」については報告がなかったが、製品の使用時及び廃棄時の排出等から推計される「届出外排出量」は、HCFC-22が最も多く、調査期間中である2016年度から2021年度において、49 t/yearから0.8 t/yearに大幅に減少していた¹¹⁾。本調査結果においては、2016年度から2022年度の

間に大きな濃度減少は確認されなかったが、表3に示す先行研究⁴⁾との比較において、鳴門局、北島局及び大湊局でHCFC-22濃度が有意に減少していた。また、環境省のバックグラウンド値と比較すると、先行研究では、すべての調査地点において高い値を示していたが⁴⁾、本調査では、鳴門局、北島局及び大湊局でバックグラウンド値(HCFC-22: 281 ppt)¹⁰⁾と同程度であった。このことから、2020年の製造禁止措置により冷媒転換が進められ、本県の気象環境中濃度はバ

ックグラウンド値に近似してきていることが示唆された。

HCFC-141b については、2016 年度から 2018 年度の北島局での測定結果において、測定値が大きくばらつき、年間平均値は他 3 地点（鳴門局、自排局及び大湊局）よりも高い傾向がみられ、2016 年度には他 3 地点と有意な差が見られた。北島局で測定値が高かった時の主風向は、西南西や西北西が中心となっていた。HCFC-141b の用途は、断熱材の発泡剤や電子機器等の洗浄剤であり、北島局周辺は工業地域であるため使用量が多く、突発的な漏えいがあったと推察される。なお、HCFC-141b に関するフロン排出抑制法による漏えい報告は、本調査期間すべてにおいてなかった³⁾。2019 年度からは他 3 地点と同程度の値となり、環境省のバックグラウンド値（HCFC-141b : 28.1 ppt）¹⁰⁾ と概ね一致した。また、表 3 に示す先行研究との⁴⁾ との比較においては、自排局及び北島局で有意に減少が見られた。

HCFC-142b については、2017 年度に大湊局において、1 度だけ高濃度で検出されたために年間平均値が大きくなったが、それ以外の調査期間では、4 地点間でほとんど差が見られなかった。また、表 3 より、直近 2 年間の測定結果は、先行研究⁴⁾ よりも有意に減少し（ $p < 0.01$ ）、環境省のバックグラウンド値（HCFC-142b : 23.5 ppt）¹⁰⁾ と同程度であった。このことから、代替フロンへの転換が進み、本県の大気環境中濃度が減少していると考えられる。

代替フロンである HFC は、上述の特定フロンである CFC や HCFC とは異なり、現在、主に使用されているフロン類である。温室効果ガスインベントリ報告書においては、本調査の対象期間である 2016 年度から 2021 年度に HFC の排出量が $42.6 \times 10^6 \text{ t-CO}_2/\text{年}$ から $53.6 \times 10^6 \text{ t-CO}_2/\text{年}$ に増加したと報告されている¹²⁾。本調査においては、表 3 より、HFC-32、HFC-125、HFC-134a 及び HFC-143a について、先行研究⁴⁾ より有意に濃度上昇した地点があった。また、図 2 より、CFC や HCFC とは異なり地点間差が多く見られ、特に自排局において濃度が高い傾向が見られた。気象庁が南鳥島（東京都小笠原村）で調査した結果⁹⁾ と比較すると、HFC-23 及び HFC-143a は本調査結果が低く、HFC-32、HFC-134a 及び HFC-152a は高い値となった。また、HFC-125 については同程度であった。

HFC-23 については、代替フロンではあるが、特定フロン HCFC-22 の製造時の副産物であり、地球温暖化能が非常に高いことから、回収及び破壊が進められてきた。表 3 において、先行研究⁴⁾ より濃度が下がっていることは、特定フロンの規制が影響したと考えられる。

HFC-32 については、地点間差が大きく見られた物質の一つで、自排局で高く、大湊局で比較的低い傾向を示した。HFC-

表 4 2020 年度から 2022 年度における自排局の HFC の単回帰分析結果

物質名	2020年 (ppt)	2022年 (ppt)	回帰式		
			slope	R ²	n 数
HFC-23	14	9	-0.0062*	0.21	36
HFC-32	54	118	0.069**	0.70	36
HFC-125	51	69	0.020*	0.36	36
HFC-134a	197	205	0.017	0.20	36
HFC-143a	28	23	-0.0063**	0.30	35
HFC-152a	12	14	0.00081	0.025	36

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

32 は HCFC-22 の代替物質として開発され、主要な混合冷媒である R-407C や R-410A の構成成分である。また、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きた。R-410A は空調用冷媒として多く使用されていることから、人間活動が多く周辺に事業所や建物が多い地域では、市中ストック量が多いと推察され、これが地点間差の主要因になっていると考えられる。

HFC-125 についても、HFC-32 と同様に自排局で高い傾向が見られた。主要な混合冷媒のいずれにも含まれており、HFC-32 同様に周辺に事業所等が多いことが影響したと推察される。

HFC-134a はカーエアコン冷媒に使用されるほか、混合冷媒に含まれている。環境省のバックグラウンド値と比較すると（HFC-134a : 128.7 ppt）¹⁰⁾、すべての地点において本調査が高い値を示した。また、自排局で高い傾向が見られ、2021 年度及び 2022 年度においては、他 3 地点（鳴門局、北島局及び大湊局）よりも有意に高かった。

HFC-143a については、自排局で高い傾向が見られることがあったものの、他の HFC に比べ大気環境中濃度が低く、比較的地点間差が見られなかった。

HFC-152a については、先行研究⁴⁾ において、今後、濃度上昇が懸念される物質とされていたが、表 3 より有意な濃度上昇は認められなかった。主要な代替品となっていないために、他の HFC とは異なり濃度変化が少なかったものと考えられる。

代替フロンである HFC の今後の濃度変化の傾向を把握するため、周辺で人間活動量が多く、他地点に比べ比較的高い値を示した自排局における直近 3 年間（2020 年度から 2022 年度）の単回帰分析結果を表 4 に示す。回帰式の算出にあたっては、先行研究⁴⁾ を参考に、各物質の外れ値（平均値 $\pm 2\sigma$ の範囲外）を除外した後、各測定年度毎に平均値 $\pm \sigma$ 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、測定日と濃度間で行った。その結果、HFC-32 で最も濃度上昇が大きくなり、次いで HFC-125 であった。HFC-134a については、濃度上昇傾向が見られたが、有意差は確認されな

かった。一方で、HFC-23 及び HFC-143a においては微減であり、HFC-152a については横ばいとなった。この3物質については、大気環境中濃度が他の HFC に比べて低く、使用状況が少ないことが一因と推察される。また、HFC-23 については、上述のとおり、特定フロン HCFC-22 の製造時の副産物であることから、特定フロンの規制により濃度が減少していると考えられる。

IV まとめ

徳島県内の4地点（鳴門局、北島局、自排局及び大渦局）において、2016年度から2022年度の期間に大気環境中のフロン類の濃度を調査した。1996年に製造が禁止されたCFCと2020年に製造が禁止されたHCFCについては、CFC-11、CFC-113、HCFC-22、HCFC-141b及びHCFC-142bにおいて、先行研究の2014年度から2015年度の調査結果⁹⁾に比べ、有意に濃度減少している地点があることが確認された。また、自排局のHCFC-22を除き、すべての地点において、環境省の調査しているバックグラウンド値¹⁰⁾と同程度であった。これらから、代替フロンへの転換が進み、特定フロンの県内の大気環境中濃度は、バックグラウンド値に近似してきていることが示唆された。

代替フロンであるHFCについては、HFC-32、HFC-125、HFC-134a及びHFC-143aにおいて先行研究⁹⁾に比べ、有意に濃度上昇していることが確認された。また、地点間での差が比較的多く見られ、特に自排局で高い傾向となった。これは、冷媒等の主要となっている物質が多く、周辺に事業所や建物が多い地点であるために高濃度となったものと考えられる。

自排局における2020年度から2022年度のHFCの単回帰分析を行った結果、HFC-32及びHFC-125が有意に上昇傾向にあり、今後の濃度上昇が懸念された。代替が進められてきたHFCは、温室効果の小さいグリーン冷媒への更なる転換が求められているため、今後も大気環境中濃度が大きく変化することが考えられる。

参考文献

- 1) 徳島県：徳島県気候変動対策推進計画（緩和編），令和2年3月（令和4年7月改定）（2020）
- 2) 経済産業省：令和3年度化学物質安全対策（業務用冷凍空調機器等の使用時漏えい量に関する実態調査）報告書，

https://www.meti.go.jp/meti_lib/report/2021FY/000263.pdf
（2023年10月25日現在）

- 3) 環境省及び経済産業省：フロン排出抑制法ポータルサイト漏えい量の算定報告集計結果の公表，<https://www.env.go.jp/earth/furon/operator/result.html>（2023年10月25日現在）
- 4) 駒坂和哉，菊野裕介，中石明希，他：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年報，6，44-51（2016）
- 5) 環境省水・大気環境局長通知：「大気汚染防止法第22条の規定に基づく大気汚染の状況の常時監視に関する事務の処理基準について」及び「ダイオキシン類対策特別措置法第26条の規定に基づく大気ダイオキシン類による汚染の状況の常時監視に関する事務の処理基準について」の一部改正について，令和4年3月31日，環水大総発第2203302号，環水大大発第2203306号，環水大自発第2203303号（2022）
- 6) 気象庁：ハロカーボン類（フロン類），https://www.data.jma.go.jp/ghg/kanshi/ghgp/cfcs_trend.html（2023年10月25日現在）
- 7) 環境省：令和3年度大気汚染状況について（有害大気汚染物質モニタリング調査結果報告），https://www.env.go.jp/air/osen/monitoring/mon_r02/index_00001.html（2023年10月25日現在）
- 8) 広島市：広島市衛研ニュース（フロン類をめぐる情勢と広島市内のフロン類濃度について），<https://www.city.hiroshima.lg.jp/site/eiken-news/211.html>（2023年10月25日現在）
- 9) 川崎市：フロン類の測定結果，<https://www.city.kawasaki.jp/300/page/0000016932.html>（2023年10月25日現在）
- 10) 環境省：令和3年度オゾン層等の監視結果に関する年次報告書，https://www.env.go.jp/earth/report/r03-01/ozone_report_00001.html（2023年10月25日現在）
- 11) 環境省：PRTRインフォメーション広場（届出外推計資料），https://www.env.go.jp/chemi/prtr/result/todokedegai_siryu.html（2023年10月25日現在）
- 12) 国立研究開発法人国立環境研究所地球環境研究センター：日本国温室効果ガスインベントリ報告書，2023年4月（2023）