

# 【資料】群馬県における 2009～2020 年度のフロン類の経年変化

友松瑛里 熊谷貴美代 齊藤由倫 坂本祥一

## The Long-term Trend of Fluorocarbons in Atmosphere in Gunma

(FY2009~2020)

Eri TOMOMATSU, Kimiyo KUMAGAI, Yoshinori SAITOH, Shoichi SAKAMOTO

### 1.はじめに

クロロフルオロカーボン (CFC) やハイドロクロロフルオロカーボン (HCFC) は不燃性であるなど化学的に安定であり、かつ人体に対して毒性がないことから各種冷媒、発泡剤、洗浄剤等幅広く利用されてきた。しかし、これら CFC や HCFC は成層圏のオゾン層を破壊する可能性が 1974 年アメリカのローランド博士らによって指摘された。その後 1987 年のモントリオール議定書を受けて、我が国では、CFC、四塩化炭素及び 1,1,1-トリクロロエタン等は 1996 年以降全廃 (原則生産・消費が禁止) され、HCFC も 2020 年以降全廃された。また、代替フロンとして開発されたハイドロフルオロカーボン (HFC) はオゾン層を破壊しないものの、地球温暖化への寄与が大きいと、京都議定書及び 2019 年のモントリオール議定書のキガリ改正において、削減対象となっている。

群馬県では、大気汚染防止法に基づく有害大気汚染物質調査に併せてモニタリングを実施している。本報では、2009 年度～2020 年度の調査のとりまとめ結果を報告する。

### 2.調査方法

#### 2.1 調査地点及び調査期間

調査は、表 1 の地点、期間及び頻度で実施した。なお、2011 年度に大泉から太田へ、2017 年度に安中第一局から安中第四局へ調査地点を変更した。

渋川は市街地にあり、南東約 2km に工業団地がある。沼田は市街地にある。伊勢崎は、県道 295 号線沿いの市街地にあり、北東約 1km に工業団地がある。大泉も市街地にあり、周辺に電気機器製

表 1 調査期間、地点及び頻度

年度	地点	略称	頻度
2009-2010	渋川第一局	渋川	毎月*
	沼田市立沼田小学校局	沼田	
	伊勢崎自排局	伊勢崎	
	大泉一般局	大泉	
	安中第一局	安中	
2011-2016	渋川第一局	渋川	隔月*
	沼田市立沼田小学校局	沼田	
	伊勢崎自排局	伊勢崎	
	太田市立中央小学校局	太田	
	安中第一局	安中	
2017-2020	渋川第一局	渋川	隔月*
	沼田市立沼田小学校局	沼田	
	伊勢崎自排局	伊勢崎	
	太田市立中央小学校局	太田	
	安中第四局	安中	

\*2020 年度、安中のみ毎月実施

造工場、自動車製造工場が存在する。太田は市街地にあり、周辺に自動車製造工場が複数存在する。安中第一局及び安中第四局は郊外にあり、直線距離で約 1.4 km 離れている。両地点から約 1km の位置に金属精錬工場がある。

#### 2.2 測定方法

試料採取及び分析は「有害大気汚染物質測定方法マニュアル (環境省)」の容器採取ーガスクロマトグラフ質量分析法によった。試料採取は、減圧した 6 L キャニスターにパッシブサンプラーを装着し、3.3 L/min の流速で大気を 24 時間連続採取した。試料は加湿高純度窒素ガスで加圧希釈した後に、自動濃縮装置付き GC/MS (Entech7100A, Agilent 6890/5973 又は Entech7200, Agilent 7890/5975) を用いて表 2 の項目を分析した。なお、検出下限値以下となった値は、その検出下限値の 1/2 値を使用した。

#### 2.3 PRTR 制度の公表情報

PRTR 制度とは、人の健康や生態系に有害なお

表 2 調査対象物質

名称	化学式	大気中寿命/年 <sup>a)</sup>	
CFC-11	CCl <sub>3</sub> F	52	1996年 全廃
CFC-12	CCl <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	102	
CFC-113	CCl <sub>2</sub> FCClF <sub>2</sub>	93	
CFC-114	CClF <sub>2</sub> CClF <sub>2</sub>	189	
四塩化炭素	CCl <sub>4</sub>	32	
1,1,1-トリクロロエタン	CH <sub>3</sub> CCl <sub>3</sub>	5	
HCFC-123	CHCl <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	1.3	2020年 全廃
HCFC-225ca	CF <sub>3</sub> CF <sub>2</sub> CHCl <sub>2</sub>	1.9	
HCFC-225cb	CClF <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> CHClF	5.9	
HCFC-141b	CH <sub>3</sub> CCl <sub>2</sub> F	9.4	
HCFC-142b	CH <sub>3</sub> CClF <sub>2</sub>	18	
HCFC-22	CHClF <sub>2</sub>	12	
HFC-134a	CH <sub>2</sub> FCF <sub>3</sub>	14	

a) 令和元年度オゾン層等の監視結果に関する報告書(環境省、2019)

そのある物質が、事業所から環境(大気、水域、土壌)へ排出される量などを、事業者が国に届出し、国が排出量などを集計・公表する制度である。

PRTR 制度では、届出情報のほかに、届出対象外事業所や家庭及び移動体からの環境中への排出量の推計結果も併せて公開されている。この推計結果は環境中(大気、水域及び土壌)への排出量の総量であり、大気のみでの排出量ではない。しかし、フロン類等についての推計対象は、業務用冷蔵庫からの漏洩など大気排出を想定した推計が多いため、本報告においては大気中への排出量の推計とみなして考察する。以後、届出情報による大気中への排出量を届出排出量、環境中への排出量の推計結果を届出外排出量と表記する。

### 3.結果と考察

#### 3.1 CFC 類、四塩化炭素及び 1,1,1-トリクロロエタンの経年変化

図 1 に CFC-11、CFC-12、CFC-113、CFC-114、四塩化炭素及び 1,1,1-トリクロロエタン(以後、これら 6 物質をまとめて CFC 類等と記す)の大気中濃度の年平均値の推移を示す。

1,1,1-トリクロロエタンを除く CFC 類等は、地点間の濃度差は少なく、CFC-11、CFC-12、CFC-113 及び四塩化炭素は緩やかな減少傾向を示している。CFC-114 は多少の濃度変動はあるものの、横ばいで推移していた。日本のバックグラウンド地域

であるとされる稚内・根室周辺や波照間島でもこれら 5 物質の濃度の状況(環境省、2019)は群馬県の測定結果と同様であった。なお、CFC-114 の 2014 年度の渋川の濃度上昇は、同年 12 月に高い値が確認されたためであるが、原因は不明である。

図 2 に 2009~2019 年度の全国における CFC 類等の届出排出量の推移を示した。なお、CFC-12 及び CFC-114 は全国で届出がなく、群馬県においては全ての CFC 類等の届出がなかった。また、図 3 に群馬県及び全国における CFC 類等の届出外排出量の推移を示した。CFC-11 及び CFC-12 以外の物質については環境中への排出量は 0 kg である。CFC 類等の届出排出量は 2011 年度以降、増減を繰り返しながらほぼ横ばいで推移している(図 2)。また、CFC-11 及び CFC-12 の届出外排出量に関しては、群馬県、全国ともに 2013 年度以降は緩やかに減少している(図 3)。

前述したとおり、群馬県内の CFC 及び四塩化炭素の大気中濃度は、日本のバックグラウンド地域と同様な濃度で推移しており、PRTR 制度で把握されている環境中への排出量は 0 kg もしくは PRTR 制度で推計が開始された 2001 年よりも大幅に減少している。加えて、表 2 に示すように CFC 及び四塩化炭素は大気中寿命が極めて長いことから、CFC 及び四塩化炭素の大気中濃度の緩やかな経年変化は、過去に排出されたものが大気中に長期間残留し、均一化したと推察される。

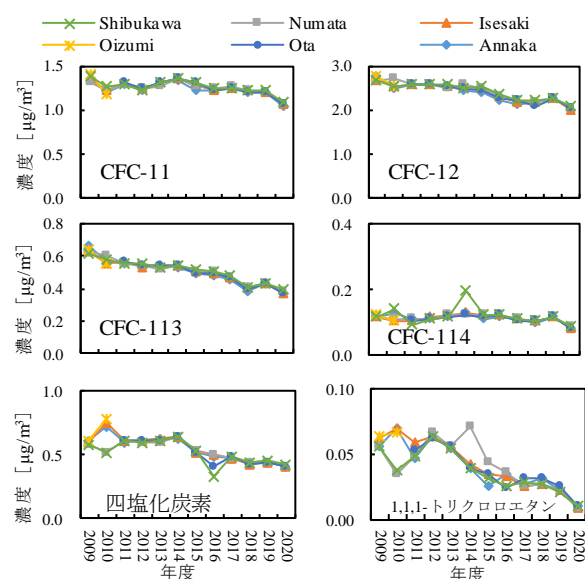


図 1 CFC 類等の大気中濃度の経年変化

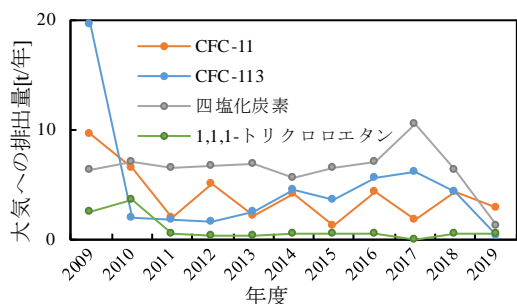


図 2 PRTR 制度における全国の届出排出量(1,1,1-トリクロロエタン・CFC-11・CFC-113・四塩化炭素)の経年変化

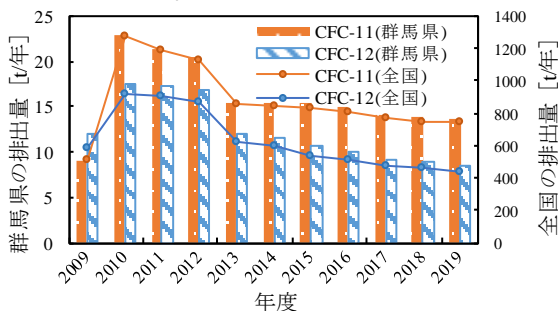


図 3 PRTR 制度における群馬県及び全国の届出外排出量(CFC-11・CFC-12)の経年変化

CFC 及び四塩化炭素の緩やかな濃度変化に対し、1,1,1-トリクロロエタンの 5 地点の平均値は  $0.06 \mu\text{g}/\text{m}^3$  (2009 年度) から  $0.01 \mu\text{g}/\text{m}^3$  (2020 年度) へと推移しており、減少率が大きかった(図 1)。1,1,1-トリクロロエタンの群馬県における 2009~2019 年度の排出はなく、図 2 から分かるように全国の排出量も CFC-114 を除く他の CFC 類等より大幅に少ない。これは、1,1,1-トリクロロエタンの用途が脱脂剤や溶剤であり、規制が決まった早い段階から転換が進んだこと、CFC-11 や CFC-12 と異なり、製品中に長期間残留しない用途であったことが主たる理由と考えられる。また、

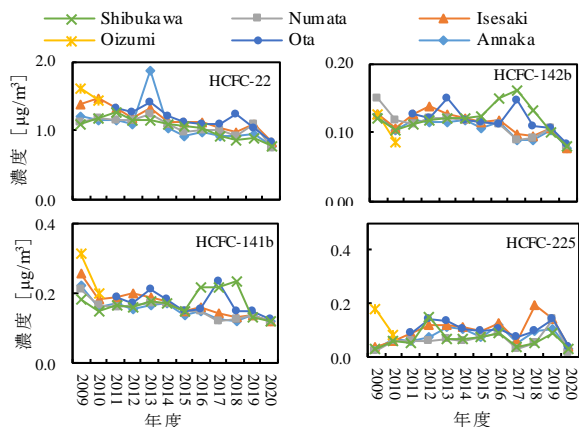


図 4 HCFC 類の大気中濃度の経年変化

CFC や四塩化炭素に比べると大気中寿命が 5 年と短い。1,1,1-トリクロロエタンが他の CFC 類より大気中濃度が低く、減少率も大きいことは以上のことを反映していると推察される。

### 3.2 HCFC 類の経年変化

図 4 に HCFC-22、HCFC-141b、HCFC-142b、HCFC-225 (HCFC-225ca と HCFC-225cb の合計値) の大気中濃度の年平均値の経年変化を示す。HCFC-123 は検出下限値未満となることが多かったため、図は掲載しない。HCFC-22、HCFC-141b 及び HCFC-142b の濃度は減少傾向にあった。図 5 に群馬県の届出排出量、図 6 には届出外排出量の経年変化をそれぞれ示した。なお、HCFC-225 の排出量は、HCFC-225ca と HCFC-225cb を区別しないデータとして提供されている。HCFC-123 及び HCFC-142b の届出排出量は 0 kg であった。届出外排出量では、HCFC-22 は、一貫して減少しており、HCFC-141b は 2013 年までに大幅に減少し、それ以降は横ばい、HCFC-142b は横這いで推移していた(図 5、6)。なお、2013 年度の HCFC-142b の排出量の減少(図 6)は推計方法の変更によるものである。表 2 で示したように、HCFC-22 及び HCFC-141b は、CFC ほど大気寿命は長くないため、

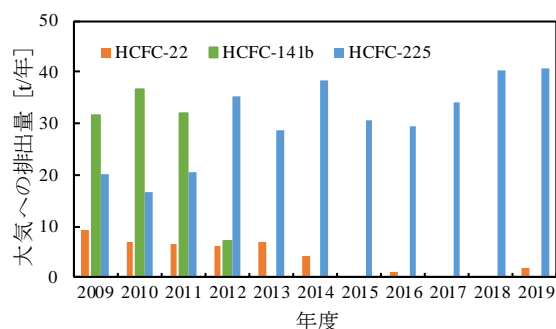


図 5 PRTR 制度における群馬県の届出排出量の経年変化

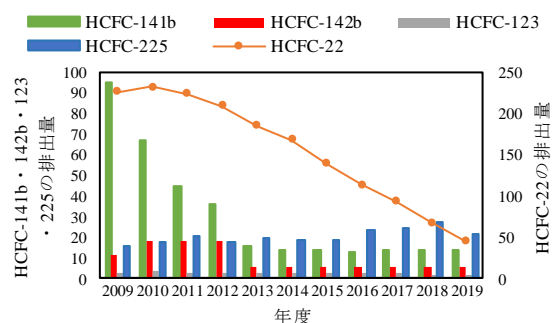


図 6 PRTR 制度における群馬県の届出外排出量の経年変化

CFC よりも環境中への排出量の減少が大気中濃度の減少へと反映されやすかったと思われる。

それに対して、HCFC-225 の大気中濃度の経年変化は、一貫した傾向は見られなかった（図 4）。HCFC-225 の環境中への排出量は増加傾向にある（図 5、6）が、HCFC-225 の大気濃度は明確な増加傾向は見られていない。これは、CFC に比べ、HCFC-225ca 及び HCFC-225cb の大気中寿命が短いことが一因として考えられる。HCFC-225cb と同程度の寿命である 1,1,1-トリクロロエタンは、群馬県での排出量は近年 0 t/年で推移していたため濃度減衰が見られたが、HCFC-225 は届出、届出外ともに排出量が増加傾向であることを考えると、今後の濃度推移を注視していく必要がある。HCFC-123 に関しては、排出量が非常に少ない上に、大気中の寿命が短いことを考えると、今後も検出下限値を下回ることが多いと予想される。

### 3.3 HFC-134a の経年変化

図 7 に HFC-134a の大気中濃度の年平均値の経年変化を示す。HFC-134a の大気中濃度は、渋川、沼田、伊勢崎、大泉及び安中では、横這いで推移しており、太田では増加傾向であった。PRTR 届出対象ではないため、排出量の状況は不明であるが、地点毎にみると太田において他の地点よりも高い値で推移している（大泉も高濃度であるが、

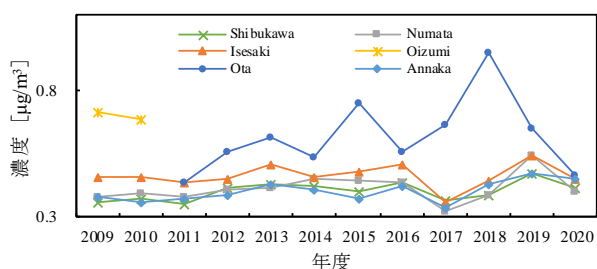


図 7 HFC-134a の大気中濃度(年平均値)の経年変化

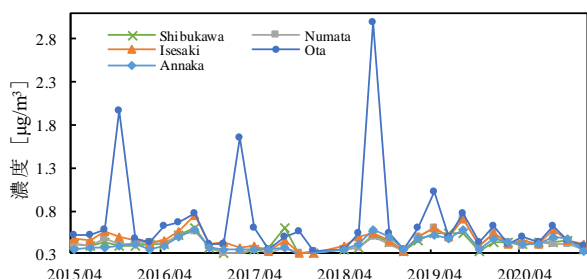


図 8 2015～2020 年の HFC-134a の大気中濃度の月別変化

測定期間が短いため太田を考察対象とする)。特に地点差が目立つようになった 2015 年度以降の月別データをみると、図 8 に示すように太田で突出した高い値がしばしば出現していた。太田地域は自動車産業が盛んであり、加えて HFC-134a はカーエアコンなどの冷媒として利用されている。以上から、太田近傍の自動車関連施設に HFC-134a の排出源の一つがある可能性がある。

## 4.まとめ

群馬県内における 2009 年度から 2020 年度のフロン類等の大気中濃度の経年変化をとりまとめた。CFC 類、四塩化炭素の大気中濃度は、緩やかな減少傾向で、1,1,1-トリクロロエタンはそれらよりも明確な減少傾向にあった。HCFC 類も減少傾向又は低濃度で推移していた。HFC-134a は他の地点と比べ、太田で高濃度が確認されており、近傍発生源の影響を受けている可能性が示唆された。CFC 類は大気中寿命が長く、今後も長期的に残留する可能性が高く、代替フロン類は地球温暖化の観点から削減対象になっている。

以上のことから今後も継続して調査を行い、濃度推移に着目していく必要がある。

## 文献

環境省. 2019. 令和元年度オゾン層等の監視結果に関する年次報告書. pp.126-191.

経済産業省. 化学物質排出把握管理促進法. [https://www.meti.go.jp/policy/chemical\\_management/law/](https://www.meti.go.jp/policy/chemical_management/law/) (2021 年 7 月閲覧)

熊谷貴美代, 齊藤由倫, 飯島明宏, 下田美里. 2010. 大気中フロン類濃度の経年変化. 群馬県衛生環境研究所年報. **42**:53-56.

田子博. 1998. 一般環境大気中におけるフロンおよび低沸点有機塩素化合物の濃度. 群馬県衛生環境研究所年報. **30**:110-115.