

代替フロン類について大気中濃度の経年的推移と広域分布*

—HCFC-22, HCFC-142b, HCFC-141b, HFC-134a—

黒崎理恵**・多田納力**・佐川竜也**
田中孝典**・荒木卓久**

キーワード ①代替フロン ②経年変化 ③広域分布 ④ HCFC-22 ⑤ HCFC-142b
⑥ HCFC-141b ⑦ HFC-134a

要 旨

地球温暖化問題に関して温室効果ガスの削減が重要な課題であることから、代替フロンである HCFC-22, HCFC-142b, HCFC-141b および HFC-134a の動態を把握するため、大気中濃度の推移について調査を実施した。2002年～2007年の一般環境や沿道など3地点における長期継続調査結果では HCFC-22, HCFC-142b および HFC-134a の濃度が上昇傾向を示した。また、これらの代替フロンは清浄な大気環境においてもほぼ同等な濃度レベルにあることが、島根県沖の日本海上での調査によって示された。さらに、隠岐諸島(島後)、佐渡島、利尻島の離島3島での同時調査により非常に広域的な汚染状況であることがわかった。これらの要因と今後の推移予測について、代替フロンの出荷量や使用形態によって論じた。

なお、HFC-134a については長期継続調査で一般環境に比較して沿道で高濃度となったことから、この地点間の濃度差異についてカーエアコンのスローリークを想定し、交差点周辺やトンネル内での分布調査を行った。これらの調査からも HFC-134a については地点間に濃度分布のあることが判明した。

1. はじめに

化学的に安定で人体に毒性もなく、また揮発性や親油性などの特性によりさまざまな用途に幅広く活用されてきた塩素原子を含むフロン類は、オゾン層破壊の原因物質であることからモントリオール議定書により生産が規制されている。CFC(クロロフルオロカーボン)は1995年に日本を含む先進国での生産が全廃され、また HCFC(ハイドロクロロフルオロカーボン)についても2019年に

全廃予定である。次に開発された HFC(ハイドロフルオロカーボン)は塩素原子を含まず、オゾン層破壊に影響を与えないため「代替フロン」としてフロンからの転換が進められている。

しかし、この HFC は「地球温暖化」をもたらす温室効果ガスとして地球環境に係る新たな問題が指摘され、2005年2月に発効した京都議定書では排出削減対象ガスとなっている。オゾン層の保護および地球温暖化防止のため日本ではオゾン層

* Annual Variations in Concentrations and the Large-range Distribution of Alternative Fluorocarbons (HCFC-22, HCFC-142b, HCFC-141b and HFC-134a) in the Atmosphere

** Rie KUROSAKI, Tsutomu TATANO, Tatsuya SAGAWA, Atsunori TANAKA, Takahisa ARAKI (島根県保健環境科学研究所) Shimane Prefectural Institute of Public Health and Environmental Science

保護法による生産規制に加え、フロン回収破壊法・家電リサイクル法・自動車リサイクル法によるフロンの大気中への排出抑制が行われている。

このようにさまざまな対策がとられ大気中への排出が抑制されつつあるフロンは、CFC類については大気中濃度が横ばいまたは減少している¹⁾一方で、代替フロン類の中には近年大気中濃度の上昇傾向が認められている物質があることから、代替フロン類の経年的推移および広域分布を把握するため、一般環境や沿道等での長期継続調査を行うとともに隠岐諸島(島後)・佐渡島・利尻島の離島3島、島根県沖の日本海上、交差点周辺およびトンネル内で調査を実施したのでその結果を報告する。

2. 調査方法

2.1 分析方法

試料採取容器(キャニスター: 6 L, SilcoCAN/Restek Corp.)に捕集した大気試料を圧希釈法により調製した後、オートサンプラー(Entech7016 CA), 大気濃縮導入装置(Entech7000またはEntech7100A)とGC/MS分析装置(HP6890/HP5973)の分析システムにより測定した。標準ガスは、

HAPs-J44, HFC-134a(1,1,1,2-tetrafluoroethane, CH_2FCF_3), HCFC-22(chlorodifluoromethane, CHClF_2), HCFC-142b(1-chloro-1,1-difluoroethane, CH_3CClF_2), HCFC-141b(1,1-dichloro-1-fluoroethane, $\text{CH}_3\text{CCl}_2\text{F}$)の混合標準ガス(約0.1 ppm)を段階的に希釈することにより、内標準ガスにトルエン-d8を用いて検量線を作成し、代替フロン類を含むVOCsについて定量をした。分析条件はTable 1に示すとおり、低沸点物質の分離のためGCオーブンの初期設定温度を0℃とした。

2.2 長期継続調査

国設松江大気環境測定所(松江市西浜佐陀町, 一般環境, 以下「松江」と略), 松江市八幡町(以下「八幡」と略)および西津田自動車排出ガス測定局(松江市西津田町, 沿道, 以下「西津田」と略)の計3地点で、パッシブサンプラー付真空キャニスターによって24時間の試料採取を行った。調査期間は、2002年1月~2007年12月(HCFC-141bは2003年4月~2007年12月)で1回/月とした。

2.3 分布調査

真空キャニスターによる試料採取は、パッシブサンプラーを用いずに短時間で行った。調査内容は下記のとおりである。

- (1) 日本海離島における広域調査 隠岐諸島(島後), 佐渡島および利尻島の3地点において、2005年10月14日午後に同時サンプリングを行った。
- (2) 島根県沖の日本海上における広域調査 七類港(本土側)と隠岐島西郷港とを結ぶフェリー航路上の4地点および国設隠岐酸性雨測定所(隠岐諸島・島後)1地点の計5地点で2005年7月20日に実施した。また、国設隠岐酸性雨測定所1地点で2006年7月25日~7月27日に計4回採取した。調査地点はFigure 1に示すとおりである。
- (3) 交差点周辺の調査 長期継続調査地点の西津田自動車排出ガス測定局から約15m南にある西津田交差点周辺で同時サンプリングを行った。この交差点は国道9号線と国道485号線(いずれも片側2車線)が交差しており、24時間交通量は平成18年9月平均で約50,000

Table 1 Analytical conditions of GC/MS.

GC	
Instrument	HP 6890
Column	DB-VRX J&W I. D. 0.25mm×60m d. f. 1.4μm
Column temperature	0℃(10min)→6℃/min→ 100℃→15℃/min→ 220℃(10min) Using a cryogenic cooling system by liquid nitrogen
Injection temperature	220℃
Carrier gas	He 1.0ml/min
MS	
Instrument	HP 5973
Ionization method	EI
Ion source temperature	230℃
Quadrupole temperature	106℃
Data acquisition mode	SIM

台である。調査地点は交差点から半径300m程度の範囲内に設定し(結果の項を参照), 2002年7月16日と2005年8月31日の計2回, 調査をした。

- (4) トンネル内の調査 松江市内にある国道485号線松山東トンネル内の3地点(入口付近, 中央, 出口付近)で2006年8月23日に同時サンプリングを行った。トンネル延長は499m(幅9.75m, 高さ4.7m)で, 通行形態は南行き一方通行の2車線となっている。

3. 結 果

3.1 HCFC類

3.1.1 HCFC-22

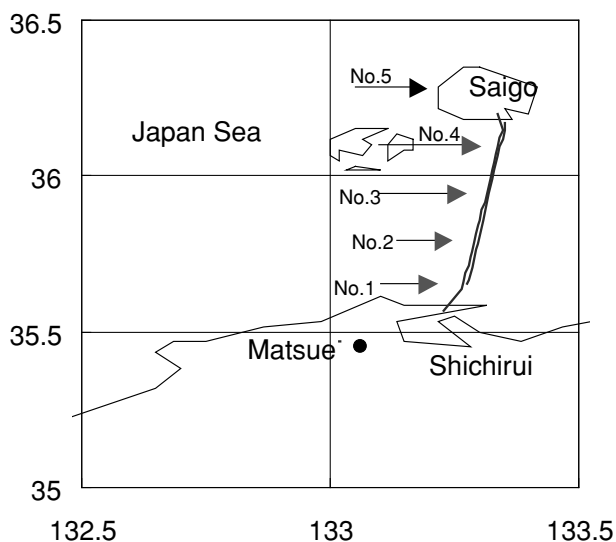


Figure 1 Sampling points at Japan Sea offshore in Shimane prefecture in the ferryboat (No. 1 ~No. 4). (No. 5 : Oki monitoring site of EANET)

HCFC-22の大気中濃度について, 2002年1月~2007年12月の6年間の経年変化を **Figure 2** に示した。3地点の測定結果は, 松江: 平均値270pptv (最大値313pptv, 最小値229pptv), 八幡: 平均値240pptv(最大値305pptv, 最小値182pptv), 西津田: 平均値278pptv(最大値310pptv, 最小値243pptv)であった。八幡は松江や西津田に比べ低かったが, 2006年~2007年の最近の測定値は3地点でほぼ同じ値となっている。3地点の平均値からみた経年的推移は, 2002年~2004年の3カ年が244pptv, 2005年~2007年の3カ年が280pptvであり, 若干の上昇が見られる。2002年~2007年の季節別の3地点の平均値は春(3~5月)252pptv, 夏(6~8月)269pptv, 秋(9~11月)261pptv, 冬(12~2月)269pptvであり, 季節的な違いは見られなかった。

このようにHCFC-22については, 近年, 地点別および季節別変化が小さいことが分かったが, 経年的変化については予想がつかないところがあり, 大気中濃度の監視が必要である。すなわち, HCFC-22は冷凍空調機器の冷媒として使用されており, データのある1995年以降についてみると日本国内の出荷量は減少傾向にあるが, 現在の使用状況はまだHCFC-22が主流である。HCFC-22は大気中寿命が12年といわれていることから, 現在は寿命期間内であるものの今後HCFC-22の分解が進むことによって大気中濃度が低くなることが期待される。しかし一方で, これらの機器の使用において配管接続部から「スロリーーク」によって, あるいは機器の更新等におけるフロン回収作業時の「リーク」によって大気中に放出される量も増加すると考えられる。

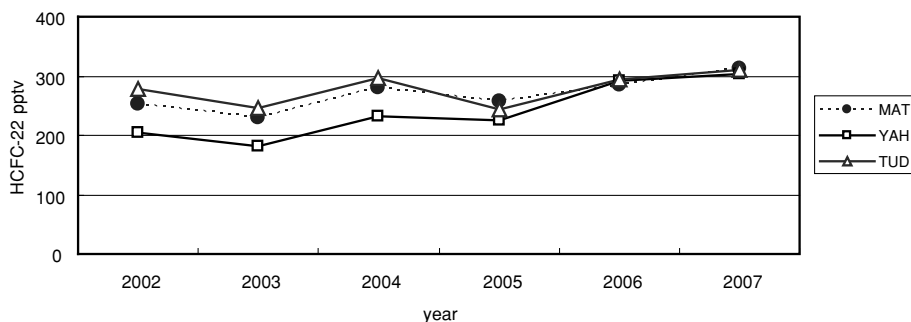


Figure 2 Trends of annual average HCFC-22 concentrations. MAT : Matsue, YAH : Yahata, TUD : Nishitsuda

市街地では冷媒を使用した冷凍空調機器が多数存在しその影響が考えられるため、地域汚染影響を受けない清浄な大気環境中での実態を把握する目的で、2005年～2006年に島根県沖の日本海上での船上調査、国設隠岐酸性雨測定所での調査および隠岐諸島(島後)・佐渡島・利尻島の3島同時サンプリング調査を行った(**Table 2, 3, 4**)。日本海上4地点では平均値276pptv(最大値348pptv, 最小値223pptv)であり、国設隠岐酸性雨測定所で実施した4回の測定結果は平均値259pptv(最大値301pptv, 最小値220pptv)で最小値はともに同様な濃度レベルであり、松江市街地と比較しても低い値ではなかった。さらに離島3地点の広域的分布調査結果では、隠岐222pptv, 佐渡236pptv, 利尻195pptvであり、隠岐と佐渡がほぼ同様な値で利尻がやや低い値となった。「平成18年度オゾン層等の監視結果に関する年次報告書」(環境省)によると、2002年から2007年において北海道の根室・稚内周辺ではHCFC-22が158pptvから190pptvに上昇傾向であることが示されている。

日本海上や隠岐などの離島での調査結果により、HCFC-22について日本では広域的に同程度の濃度レベルにあったが、McCullochらの報告によって今後、広域的な濃度上昇が懸念される。McCullochらは1989年から2002年までのデータにおいて、HCFC-22はとくに中国、インド、ロシアで急速に生産量が増加していることを示している²⁾。世界的にはHCFC類の生産・消費が全廃されるのが2030年となっており、当分の間この状況が続くものと考えられる。

3.1.2 HCFC-142bおよびHCFC-141b

HCFC-142bおよびHCFC-141bの主要用途は断熱材製造における発泡剤であり、HCFC-142bは押出法ポリスチレンフォームの発泡剤として、HCFC-141bは硬質ウレタンフォームの発泡剤として使用されてきた。これらの断熱材は建材用発泡プラスチック系断熱材のほぼ9割を占めている³⁾。また、HCFC-141bについては金属部品等の洗浄剤としても使用されている。

環境大気中濃度の報告例の少ないHCFC-142b, HCFC-141bについて測定を行ったが、HCFC-142bの2007年の年平均値は28pptvで、HCFC-141bは33pptvであり、両者はほぼ同レベルの濃度で

Table 2 Results of the survey in the Shichirui-Saigo sea line in Japan Sea offshore. (pptv)

Site	No. 1	No. 2	No. 3	No. 4	Average
HCFC-22	292	348	241	223	276
HCFC-142b	24	24	19	18	21
HCFC-141b	36	49	28	25	34
HFC-134a	57	66	48	44	54

Table 3 Concentrations of alternative fluorocarbons at Oki. (pptv)

Date	2005 Jul-20	2006 Jul-25	2006 Jul-26	2006 Jul-27	Average
HCFC-22	264	301	251	220	259
HCFC-142b	19	21	19	17	19
HCFC-141b	32	24	23	20	24
HFC-134a	53	55	42	39	47

Table 4 Concentrations of alternative fluorocarbons at three islands in Japan Sea. (pptv)

Island	Oki(Dogo)	Sado	Rishiri
HCFC-22	222	236	195
HCFC-142b	18	20	18
HCFC-141b	39	37	23
HFC-134a	45	64	45

あった。これらHCFCの経年変化は**Figure 3**と**Figure 4**に示すとおり、HCFC-142bが上昇傾向を示しているのに対し、HCFC-141bは横ばい傾向であった。HCFC-142bは特定フロンCFC-12の代替フロンとして、また、HCFC-141bはCFC-11の代替として1990年代から使用開始され、HCFC-142bの方が早くから使用されてきた。これら建材用発泡剤に使用されるフロンにおいては、製造時の大気放出以外に使用されている建材中から継続的に自然放散されていることが大気中濃度が低下しない原因となっている。実際にCFC-11については、多田納ら⁴⁾は大気測定局舎内が環境大気の200倍近い高濃度となった原因を建材由来と推定している。したがって、建材からの自然放散の影響に関して、押出法ポリスチレンフォームの方が硬質ウレタンフォームより含まれる発泡剤フロンの放散速度が速いとされていることから³⁾、押出法ポリスチレンフォームに含まれるHCFC-142

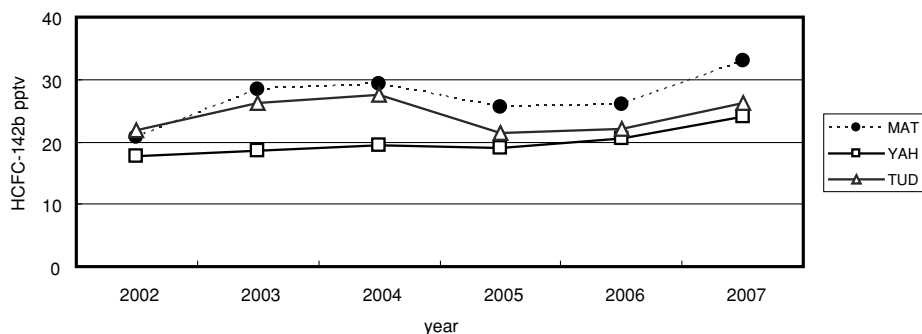


Figure 3 Trends of annual average HCFC-142b concentrations.

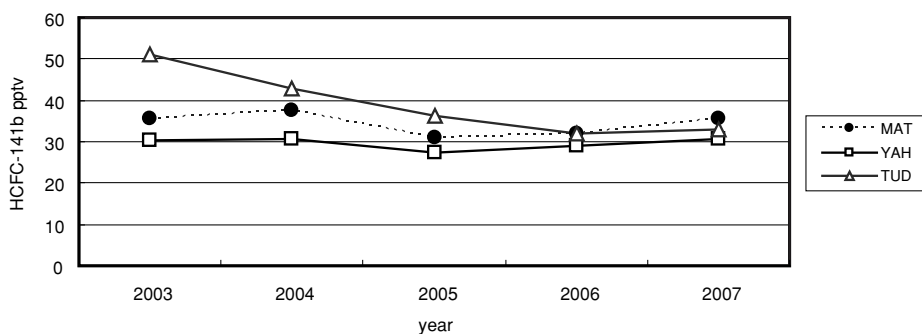


Figure 4 Trends of annual average HCFC-141b concentrations.

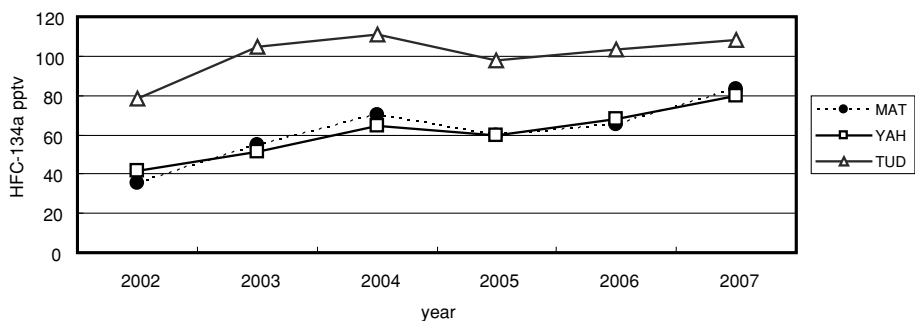


Figure 5 Trends of annual average HFC-134a concentrations.

bの大气中濃度は上昇傾向にあると考えられる。なお、大气測定局舎内の高濃度現象は夏季に見られており気温の上昇に伴い濃度が高くなったと考えられるが、環境大气中濃度での季節的な差異は見られなかった。

HCFC-142bとHCFC-141bの大气中濃度の動態については次のように考えられる。HCFC-142bについては押出法ポリスチレンフォームへの使用はまだ禁止されていないが、2005年以降100%ノンフロン化が達成されたことにより新たなHCFC-142bの使用はないこと、大气中寿命が約18年であることから、しばらく上昇傾向を示した後に次第に低下するものと推測される。HCFC-141bについては発泡剤用が2004年に生産・輸入が全廃さ

れ、洗浄用は2010年に全廃予定である。発泡剤用HCFC-141bについても現在はHFC系あるいはノンフロン系に転換されていることから、大气中濃度はこれからも上昇することはないと考えられる。しかし、大气中寿命は約9年でHCFC-142bよりも短いものの先に述べたように建材からの放散速度が遅いため、大气中濃度の低下傾向が早まることはあまり期待できない。「平成18年度オゾン層等の監視結果に関する年次報告書」(環境省)によると、北半球中緯度域でこれら2つのHCFCの大气中濃度は急速に増加しており、また発展途上国では2030年まで使用が認められていることから、地球温暖化の温室効果ガスとして課題がある。

3.2 HFC-134a

モントリオール議定書に基づきCFCおよびHCFCが段階的に規制され、CFCからHCFCへ、さらにHFC等への転換が進められてきている。フロン類の使用用途の中で大きな割合を占めている冷媒では、カーエアコンについては、CFC-12と極めてよく似た冷媒特性を持ったHFC-134aが代替として使用され、その他の冷凍空調機器についてはCFC,HCFC系の代替としてHFC混合系へ転換されてきている。家庭用エアコンや業務用パッケージエアコンではHCFC-22が主に使用されていたが、家庭用エアコンでは大きな冷暖房能力を発揮できるR-410A(HFC-32が50%, HFC-125が50%の混合冷媒)に代わり、業務用パッケージエアコンではHCFC-22とほぼ同じ能力・圧力を持ち、大きな設計変更を必要としないR-407C(HFC-32が23%, HFC-125が25%, HFC-134aが52%の混合冷媒)に代わっている。また、ショーケース、保冷車などの中低温域の業務用システムではR-502(HCFC-22が48.8%, CFC-115が51.2%の混合冷媒)からR-404A(HFC-143aが52%, HFC-125が44%, HFC-134aが4%の混合冷媒)に転換されてきている。

以上のように、冷凍空調機器の冷媒はHCFC-22からHFC系へと転換が進められているが、既設の機器ではHCFC-22が主流であり、冷凍空調機器の冷媒としてのHFC-134aの使用量はHCFC-22よりまだ少なく、HFC-134aの方がHCFC-22より大気中濃度が低い原因と考えられた。HFC-134aについては、2002年1月～2007年12月の6年間の平均値は、松江61pptv、八幡61pptv、西津田101pptvであり、HCFC-22と比較して低い値を示している。

2002年1月～2007年12月の3地点のHFC-134a濃度の経年変化はFigure 5のとおり、松江と八幡は上昇傾向を示し、また2地点は同じ濃度レベルであった。西津田は他の2地点より高濃度で、2002年から2007年を通して松江、八幡と西津田との濃度差は30～40pptv程度あった。また、HCFC類と同様に季節による違いは見られなかった。

沿道地点である西津田の高濃度原因についてはカーエアコンの影響が考えられた。そこで西津田交差点周辺の分布調査を2002年と2005年の2回、

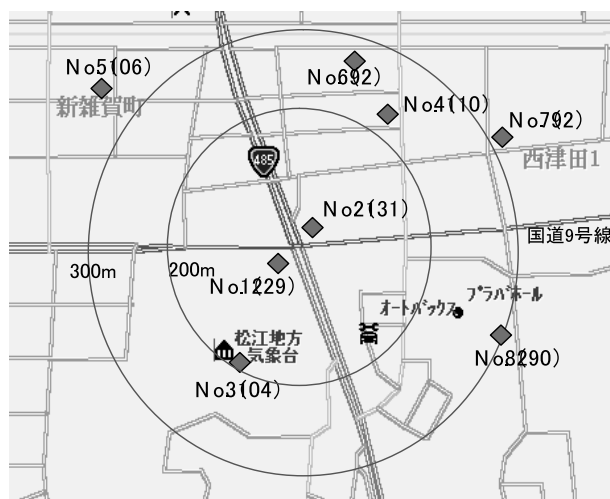


Figure 6 Distribution of HFC-134a concentrations at a busy urban crossroad in 31 Aug. 2005. The numerals with parentheses indicate HFC-134a pptv.

夏季に実施した。2002年は地点間での濃度差はあまりみられなかったが、2005年にはFigure 6のとおり交差点直近の地点が、他の地点より高濃度であった。また、測定全地点の平均濃度は2005年144pptvであり、2002年52pptvに比較して約3倍の上昇が見られた。この沿道地点周辺には自動車整備工場があり冷媒回収および充填時のリークも高濃度を示すひとつの原因と考えられるので、これについては調査が必要である。さらに自動車の影響を把握するため、2006年夏季にトンネル内で3地点での同時サンプリングによる調査を行った。調査対象としたトンネルは2車線の一方方向への通行形態となっている。測定結果は入口54pptv、中央71pptv、出口82pptvであり、比較的高濃度で、入口から出口に向かって高くなる傾向を示した。

また、Table 2～4の広域分布調査結果で示すように、HFC-134a濃度は日本海上で平均54pptv、隠岐酸性雨測定所で平均46pptv、離島3地点では平均51pptvと、いずれの調査結果も50pptv前後であった。先の環境省調査結果(2005年～2006年の平均値)41pptvに比べやや高い値であった。

日本国内のHFC類出荷量は集計値のある1995年以降増加傾向にあり、2004年にHCFC類の出荷量を上回った⁵⁾。しかし、HFC類は温室効果が高く、京都議定書において排出削減対象ガスになっており、今後、他の代替物質への転換がはかられ

ると考えられるが、冷媒等に広く使用され始めた現在、HFC-134aの大気中濃度はしばらく上昇を続けると推測される。

4. 考 察

オゾン層破壊物質であるCFCの代替フロンとして使用されてきたHCFCおよびHFCは現在地球温暖化の温室効果ガスという新たな環境問題を引き起こしているため、HCFC-22、HCFC-142b、HCFC-141bおよびHFC-134aの汚染状況について調査を行い、下記のことになった。

一般環境や沿道など3地点で行った大気中濃度測定の結果は、HFC-134a以外の項目はいずれの地点でもほぼ同じ濃度レベルであり、2007年の年平均値は、冷凍空調機器の冷媒として使用されているHCFC-22は309pptvと濃度が高く、断熱材用発泡剤として使用されているHCFC濃度はHCFC-142bが28pptv、HCFC-141bが33pptvと低かった。一方、カーエアコンの冷媒や冷凍空調機器の混合冷媒の成分であるHFC-134aの2007年の年平均値は全体では90pptvと比較的低い値であったが、地点別に見ると沿道で109pptvであり、一般環境83pptv(松江)に比べ高濃度を示した。

また、島根県沖の日本海上および隠岐諸島(島後)での調査、さらに隠岐諸島(島後)、佐渡島および利尻島の離島3島での同時調査結果は利尻島でのHCFC-22がやや低濃度であった以外はほぼ同様な値であり、代替フロン類もフロン類と同様に広域的な汚染状況にあることが判明した。

2002年からの大気中の濃度推移はHCFC-22、HCFC-142bおよびHFC-134aについては上昇傾向が見られた。日本国内での出荷量が減少しているHCFC-22においても上昇傾向にあることが注目される。また、HCFC-142bで上昇傾向がみられ、HCFC-141bが横ばいとなった原因について、HCFC-142bを使用する断熱材からの放散速度の方が速いためと推測した。

HFC-134aについては沿道周辺で高濃度であったことから、カーエアコンのローリークを想定し交差点周辺調査やトンネル内調査を行ったが、その周辺には自動車整備工場があるため高濃度原因をカーエアコンのローリーク由来と確定するには至らなかった。HFC-134aの使用量が増加傾

向にあり、今後も環境大気中濃度の推移の把握と原因解明調査が必要と考えられる。

これらの代替フロンは大気中寿命がCFCより短いものの、十数年と長く、さらに現在使用中のものはスローリークや解体時に一部放出され、世界的な製造、使用禁止等の削減対策によっても環境改善の進むスピードは緩やかと推測される。とくにHCFC-22のように発展途上国でまだ製造が認められている物質は世界的に生産量が増加していることが課題である。

5. ま と め

代替フロンHCFC-22、HCFC-142bおよびHFC-134aの大気中濃度に上昇傾向が認められた。今後の濃度推移について、それらのお荷量(使用量)は重要な要因ではあるが、実態としては冷媒回収時のリークや機器使用時のスローリークなど様々な形態での大気中への放散があり、また、放散後は大気中寿命が関係するなど大気中濃度を決定する要因は多様で複雑な状況にあり、長期的な問題であることが示唆された。さらに、混合冷媒など使用用途によって多種多様の製品が開発され、使用量が増加していることから環境調査の必要性が指摘された。

謝 辞

離島での同時サンプリング調査を実施するにあたり、ご協力いただいた酸性雨研究センターの関係の方々に深く感謝いたします。

—引用文献—

- 1) 多田納力, 寺西正充, 佐川竜也, 藤原誠, 中尾允: 島根県におけるCFC類の大気中濃度レベル. 島根県保健環境科学研究所報, 42, 81-84, 2001
- 2) A. McCulloch, P. M. Midgley, A. A. Lindley: Recent changes in the production and global atmospheric emissions of chlorodifluoromethane (HCFC-22). Atmospheric Environment, 40, 936-942, 2006
- 3) 環境省地球環境局: 建材用断熱材フロンの処理技術, 10-16, 2007
- 4) 多田納力, 宮廻隆洋, 佐川竜也, 藤原誠, 中尾允: 島根県におけるCFC類の大気中濃度レベル(第2報). 島根県保健環境科学研究所報, 43, 147-150, 2002
- 5) 環境省: 平成18年度オゾン層等の監視結果に関する年次報告書, 145-147, 2007