

## 埼玉県における大気中フロン類の挙動

竹内 庸夫 植野 裕 昆野 信也

### 要 旨

当所では、1990年4月から浦和、熊谷、堂平の3地点において大気中のフロン類の長期的なモニタリング調査を行っているが、ここでは、1993年3月までの調査結果の解析を行った。

その結果、日本国内のバックグラウンドとされる濃度と比較して、フロン11、フロン12、フロン113、1, 1, 1-トリクロロエタンは高濃度であった。特に、フロン113と1, 1, 1-トリクロロエタンでは県内の都市部と山間部の間にも明らかな濃度差が認められ、また、濃度変動が大きかった。相関解析及び風向風速による解析を行い、この2物質は、近傍に位置する使用事業所の影響を強く受けていることが推定された。

### 1 はじめに

近年注目を集めている地球規模の環境問題のうち、オゾン層破壊と地球温暖化に大きく寄与している物質として、フロン等の有機塩素化合物が挙げられる。このため、これらの物質については、「オゾン層の保護のためのウィーン条約」及び「オゾン層を破壊する物質に関するモントリオール議定書」によって国際的な規制がされているところである。わが国においても1988年の「特定物質の規制等によるオゾン層の保護に関する法律」の制定により、今後の使用量等の削減を目指した対策が進められ、さらに1993年には削減スケジュールの強化が図られている。

このフロン類に関する対策の重要な課題として、地球全体を考えたバックグラウンドの濃度観測が挙げられ、わが国においても発生源の影響をほとんど受けないと考えられる清浄地域の調査が実施されている<sup>1-3)</sup>。しかし、発生源から一般環境への影響を考え、また、地域の対策を進める上で、産業活動の行われている都市域での観測もまた重要である。

このような観点から、当所では、フロン、1, 1, 1-トリクロロエタン（以下、トリクロロエタンと略す。）及び四塩化炭素の環境濃度とその推移を把握す

るためのモニタリング調査を1990年4月から実施している。ここでは、1993年3月までの調査結果をまとめ、また、県内におけるこれらの挙動について検討したので報告する。

### 2 調査方法

調査地点は図1に示す3地点である。都市部の代表として、県南の浦和では当所（4階建て）の屋上で、県北の熊谷では熊谷市役所（8階建て）の屋上で調査を行っている。また、県内におけるバックグラウンドと考えられる山間部として選定した堂平では、標高876



図1 調査地点

mの堂平山の山頂付近南側に位置する大気汚染常時監視測定局（東秩父村，標高840m）の前庭で行っている。

試料は，毎月2回，原則として1日と15日に，浦和，堂平，熊谷の順で内容積2ℓのステンレス製真空ビンを用いて採取した。分析はガスクロマトグラフにより行った。ガスクロマトグラフの分析条件は次のとおりである<sup>4)</sup>。

カラム	DB-5 0.53mm×30m
温度	47℃-72℃(1℃/min昇温)
キャリアガス	He 1.9ml/min
メイクアップガス	N <sub>2</sub> 40ml/min
検出器	ECD 0.5nA 150℃
試料注入	200ml (液体酸素濃縮)

調査項目はフロン11，フロン12，フロン113，トリ

クロロエタン及び四塩化炭素の5物質である。

なお，相関解析等に供するために，異常に高濃度となったデータについては，Grubbs法による検定<sup>5)</sup>を行った上で棄却した。棄却したデータは，浦和で延べ345のうち2データ，熊谷で延べ350のうち3データであり，同一日に複数のデータが棄却されることはなかった。

### 3 調査結果及び考察

#### 3・1 環境濃度レベル

1990年度から1992年度までの測定結果は表1のとおりである。また，1991年ベースで3地点の測定値と日本国内のバックグラウンドと考えられる北海道の測定値<sup>3)</sup>を比較したものを図2に示す。

四塩化炭素は4地点ともほぼ同レベルであったが，

表1 調査結果

項 目	地 点	年度平均濃度			全期間 平均濃度	変動 係数
		1990	1991	1992		
フロン11	浦和	0.40	0.46	0.41	0.43	20
	熊谷	0.39	0.40	0.37	0.39	17
	堂平	0.35	0.39	0.36	0.37	14
フロン12	浦和	0.59	0.69	0.76	0.68	31
	熊谷	0.61	0.62	0.76	0.66	30
	堂平	0.49	0.60	0.70	0.60	29
フロン113	浦和	0.21	0.31	0.22	0.25	52
	熊谷	0.26	0.26	0.24	0.25	63
	堂平	0.14	0.18	0.15	0.16	60
トリクロロエタン	浦和	0.96	1.29	1.10	1.12	72
	熊谷	1.12	1.21	1.18	1.17	66
	堂平	0.52	0.66	0.59	0.59	79
四塩化炭素	浦和	0.075	0.086	0.090	0.084	21
	熊谷	0.081	0.079	0.085	0.082	23
	堂平	0.071	0.085	0.086	0.081	21

単位：濃度      ppb  
変動係数      %

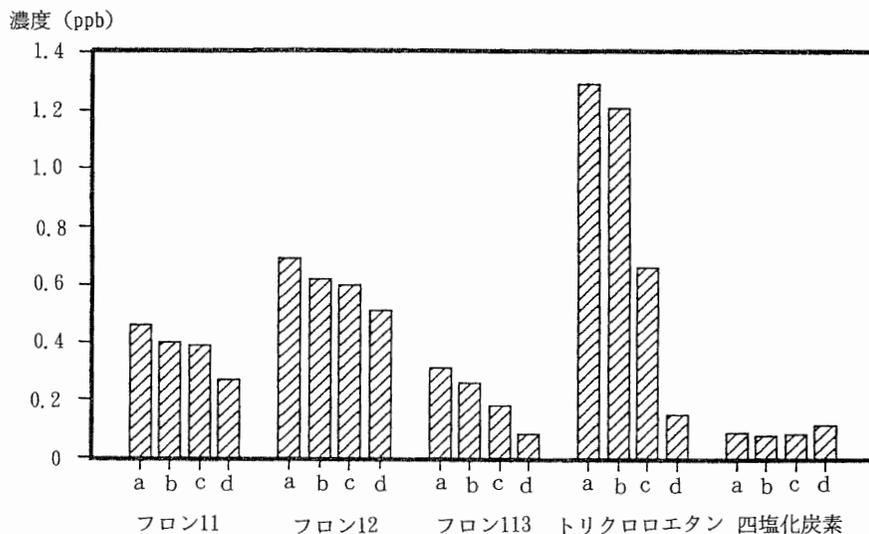


図2 フロン類の地点別濃度  
a : 浦和, b : 熊谷, c : 堂平, d : 北海道

それ以外は、バックグラウンド、山間部、都市部の順で高濃度になっていった。特にトリクロロエタンでは、バックグラウンドと比べて、都市部で8倍、山間部でも4倍と高濃度であり、このようにバックグラウンドとの比が大きい物質ほど都市部と山間部の差が明瞭であった。

### 3・2 濃度の推移

測定値の各回の変動を平準化するために、4か月間の移動平均した濃度を求めた。この変化を図3に示す。

この3年間の傾向をみると、フロン11、フロン113、及びトリクロロエタンでは、あまり濃度の増加は認められないが、フロン12と四塩化炭素では、濃度がやや増加している傾向が認められる。またフロン113とトリクロロエタンの濃度変動は類似しており、表1に変動係数を挙げたように、他の物質と比べて大きなものになっている。

堂平におけるフロン113とトリクロロエタンについては、夏高く、冬低い傾向がみられるが、それ以外は、季節変化がみられなかった。

### 3・3 物質間相関

物質間の関係を見るために相関分析を行った。地点ごとに求めた物質間の相関係数を表2に示す。

各地点ともほとんどの物質間で、弱いながらも相関関係がみられる。後述するように、いくつかの物質は排出形態が全く異なるため、フロン類の示す濃度変動のうち多くの物質に共通する部分は、気象条件の変化によるものと考えられる。

フロン113とトリクロロエタンの組合せは、他の組合せと比べて極めて相関係数が大きいので、気象条件だけでなく、排出時の挙動も類似していることが考えられる。

また、地点により相関係数が大きく異なる場合がみられ、地域による挙動の違いがあるものと思われる。

### 3・4 地点間相関

地域の特性を見るために、物質ごとに地点間の相関係数を求めた。結果を表3に示す。

いずれの物質も概ね各地点間で相関がみられるが、浦和-熊谷間は浦和-堂平間、熊谷-堂平間に比べて相関係数が小さめになっている。これは、浦和と熊谷の間における各物質の濃度変動の類似性が、それぞれ

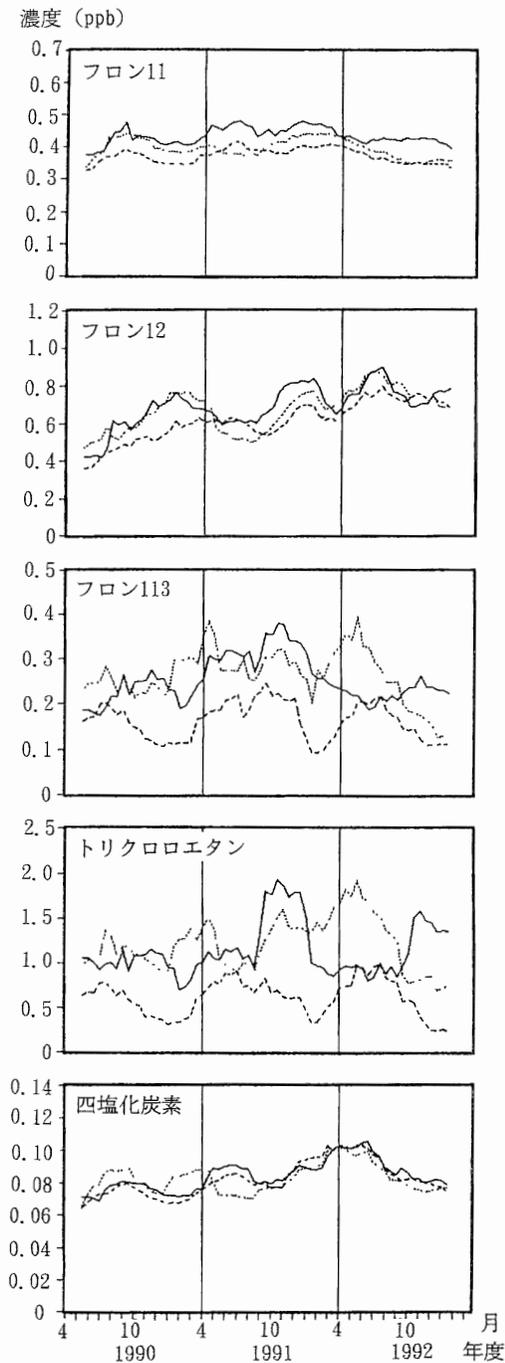


図3 移動平均濃度の推移  
 — 浦和 ——— 熊谷 - - - 堂平

堂平との間よりも小さいことを示している。さらに、フロン113とトリクロロエタンは、いずれの地点間でも他の物質より相関が弱く、逆に、四塩化炭素は、比較的相関が強くなっている。これは、上と同様に、フロン113とトリクロロエタンはその地域内で特異的な挙動をするために、ほかの地域への影響が少なく、これに対し、四塩化炭素では調査した3地点を含む広範囲で類似の変動をする傾向があることを示している。

### 3・5 風向及び風速との関係

気象条件がフロン類の濃度変動へ与える影響をみるために、風向及び風速との関係を検討した。風向と風速は各地点における試料採取時刻直前の正時の常時監視データを使用した。

地点別に濃度と風速との相関係数を求めたものを表4に示す。

浦和と熊谷においては、フロン113、トリクロロエタンなどは負の相関があり、局所的に高濃度に存在する物質が、風が強くなるにつれて希釈されていく様子を示している。堂平においては、いずれの物質とも風速との相関はあまりみられないが、これは堂平が周辺の地域よりも濃度が低いので、風による拡散効果が小さいためと考えられる。また、四塩化炭素やフロン12は、地点によらず風速の影響がないが、これは各地点周辺における濃度勾配が小さく、広範囲に拡散して存在していることを示している。

ここで、風向別の濃度分布を図4に示す。

浦和と熊谷においては、フロン11、フロン12及び四塩化炭素では風向による濃度差は特にみられない。フロン113とトリクロロエタンでは、浦和で南系、熊谷で南東系の風のときにやや高濃度が出現しているが、あまり明瞭とはいえない。一方、堂平では、地形の影響からか、東系と西系の風のみが卓越しているので、全方向にわたる比較はできない。しかし、フロン11、フロン12及び四塩化炭素では東系と西系に濃度差はないが、フロン113とトリクロロエタンでは西系よりも東系の方が明らかに濃度が高く、特にトリクロロエタンで顕著である。

### 3・6 発生源の影響

これまで述べてきたことから、調査対象とした5物質は、概ね2つのグループに分けることかできる。1つは、都市部において高濃度になり、地域によって特異的に、また、大きく変動するフロン113とトリクロ

表2 物質間相関係数

	地点	フロン12	フロン113	トリクロロエタン	四塩化炭素
フロン11	浦和	0.49**	0.64**	0.54**	0.45**
	熊谷	0.35**	0.49**	0.59**	0.63**
	堂平	0.42**	0.60**	0.54**	0.58**
フロン12	浦和		0.33**	0.28*	0.31*
	熊谷		0.24	0.35**	0.54**
	堂平		0.14	0.19	0.56**
フロン113	浦和			0.76**	0.31*
	熊谷			0.84**	0.44**
	堂平			0.83**	0.29*
トリクロロエタン	浦和				0.18
	熊谷				0.45**
	堂平				0.41**

\*\* : 1%有意水準, \* : 5%有意水準

表3 地点間相関係数

	物質名	熊谷	堂平
浦和	フロン11	0.42**	0.46**
	フロン12	0.39**	0.46**
	フロン113	0.25*	0.39**
	トリクロロエタン	0.19	0.40**
	四塩化炭素	0.49**	0.61**
熊谷	フロン11		0.51**
	フロン12		0.57**
	フロン113		0.32**
	トリクロロエタン		0.38**
	四塩化炭素		0.54**

\*\* : 1%有意水準, \* : 5%有意水準

表4 各物質濃度と風速との間の相関係数

地点	フロン11	フロン12	フロン113	トリクロロエタン	四塩化炭素
浦和	-0.42**	-0.19	-0.43**	-0.48**	-0.02
熊谷	-0.26*	-0.18	-0.33**	-0.39**	-0.17
堂平	-0.02	0.06	-0.08	-0.21	-0.02

\*\* : 1%有意水準, \* : 5%有意水準

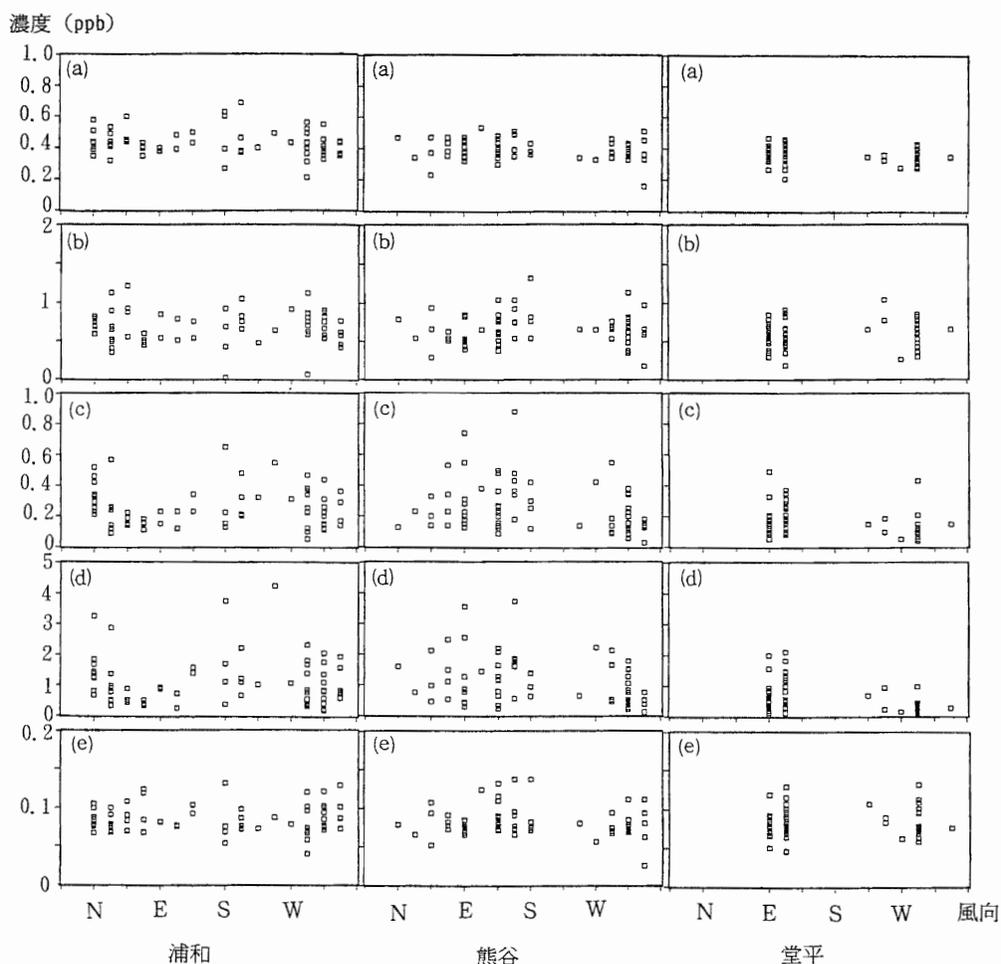


図4 風向別濃度分布  
 (a)フロン11 (b)フロン12 (c)フロン113 (d)トリクロロエタン (e)四塩化炭素

ロエタンのグループである。もう1つは、広範囲で比較的一様な分布を示して濃度変動が少ないフロン11、フロン12及び四塩化炭素のグループであり、特に四塩化炭素にその傾向が強い。

このように、測定値の変動と気象条件を解析することにより、物質間の類似性や地点間の関係等を推定したが、これを発生源との関係から検証してみる。

ここで、埼玉県環境部が平成元年度と2年度に行った未規制物質使用実態調査の結果から、フロン類の使用状況を把握してみる<sup>6,7)</sup>。この調査は、元年度につ

いては、県内の製造業及び普通洗濯業の事業所のうち、化学工業等の全事業所とそれ以外の一定の従業員規模以上を中心として抽出した事業所の計2000事業所を対象としてアンケート調査(回収率70.1%)したものである。さらに、2年度については、元年度に続く精密調査として、調査対象物質(本報調査5物質を含む51物質)のいずれかを1t/年以上使用している505事業所を対象としてアンケート調査(回収率73.5%)したものである。このうち、2年度調査から、使用量等についてまとめたものを抜粋して表5に示す。

表5 県内のフロン類使用状況

	事業所数	使用量	製品含有量	排出量
フロン11	13	355.3	324.7 (91.4)	30.6 (8.6)
フロン12	16	990.1	812.8 (82.1)	138.3 (14.0)
フロン113	58	1379.7	401.1 (29.1)	751.4 (54.5)
トリクロロエタン	150	7232.5	2535.7 (35.1)	3117.4 (43.1)
四塩化炭素	4	139.1	1.9 (1.4)	0.1 (0.1)

単位：使用量等はt/年，( )内は使用量に対する比率(%)

排出量は排ガス中の排出量

県内では、フロン113とトリクロロエタンの使用量が他の物質よりも多くなっており、また、フロン113を使用している事業所のほとんどが、同時にトリクロロエタンも使用している。

フロン11とフロン12は、ほとんどが発泡剤、冷媒、エアゾール噴射剤として使用されているため、密閉系での使用が多く、大半が製品に含まれて事業所から出荷される。一方、フロン113とトリクロロエタンは、洗浄剤や溶剤として、開放系での使用が多くなり、事業所から排ガスとして多く排出される。また、四塩化炭素は一部で溶剤として使用されているほかは、化学原料として使用されている<sup>8)・9)</sup>。

これらのことから、フロン11とフロン12の大気中への排出は、製品の使用及び廃棄過程によるものが多いため、特定の地域に片寄らずに行われており、フロン113とトリクロロエタンは、局地的に多量に排出されていると考えられる。また、四塩化炭素は特定の工業地域以外での排出は少ないと考えられる。

したがって、2つのグループの挙動の違いは、この排出過程から説明できる。すなわち、フロン113とトリクロロエタンの両物質は、県内で同一形態により大量に排出されているため、国内のバックグラウンドと比較して濃度が高く、類似した大きな変動を示す。一方、フロン11とフロン12は、都市部の広い範囲で少量ずつ排出されるため、バックグラウンドとの濃度差はあまり大きくなく、広範囲で類似した小さな変動を示す。また、四塩化炭素は、県内での排出がわずかであるため、バックグラウンドと同じ濃度レベルとなり、変動も小さい。

ここで、前述の元年度調査から抽出した県内のトリクロロエタンの使用事業所の分布を図5に示す<sup>9)</sup>。こ

れは、県内の使用事業所のすべてを網羅しているわけではないが、使用量の多い事業所を中心として、県内の分布状況を概ね表しているものと考えられる。

使用事業所は、主に県の東半分に位置し、特に、50t/年以上使用している大規模事業所は浦和と熊谷を中心とした地域に局在している。調査地点の近傍にあるこれらの事業所からの排出の影響を受けて、浦和と熊谷ではそれぞれ独自の濃度変動を示し、堂平では東系の風のときに濃度が上昇していることが分かる。

このように、発生源の排出量、排出形態、立地分布などから、フロン類の濃度レベルや濃度変動が説明できる。

#### 4 まとめ

3年間の測定を通じ、埼玉県におけるフロン類の濃度レベルを把握し、さらに相關解析等を行った結果、次のことが分かった。

- (1) フロン11、フロン12、フロン113及びトリクロロエタンは、都市部と山間部との間に濃度差がみられ、国内のバックグラウンドと比較しても高濃度であった。この傾向は特にフロン113とトリクロロエタンで顕著であった。
- (2) 1990年4月から3年間の濃度の推移は、フロン12と四塩化炭素でやや上昇傾向がみられるが、そのほかは横ばいであった。
- (3) フロン113とトリクロロエタンは、同一事業所から排出されることが多いため、類似した濃度変動を示した。
- (4) フロン113とトリクロロエタンは、近傍に存在する発生源の影響を強く受けて高濃度域を形成し、濃

表5 県内のフロン類使用状況

	事業所数	使用量	製品含有量	排出量
フロン11	13	355.3	324.7 (91.4)	30.6 (8.6)
フロン12	16	990.1	812.8 (82.1)	138.3 (14.0)
フロン113	58	1379.7	401.1 (29.1)	751.4 (54.5)
トリクロロエタン	150	7232.5	2535.7 (35.1)	3117.4 (43.1)
四塩化炭素	4	139.1	1.9 (1.4)	0.1 (<0.1)

単位：使用量等はt/年，( )内は使用量に対する比率(%)

排出量は排ガス中の排出量

県内では、フロン113とトリクロロエタンの使用量が他の物質よりも多くなっており、また、フロン113を使用している事業所のほとんどが、同時にトリクロロエタンも使用している。

フロン11とフロン12は、ほとんどが発泡剤、冷媒、エアゾール噴射剤として使用されているため、密閉系での使用が多く、大半が製品に含まれて事業所から出荷される。一方、フロン113とトリクロロエタンは、洗浄剤や溶剤として、開放系での使用が多くなり、事業所から排ガスとして多く排出される。また、四塩化炭素は一部で溶剤として使用されているほかは、化学原料として使用されている<sup>6-8)</sup>。

これらのことから、フロン11とフロン12の大気中への排出は、製品の使用及び廃棄過程によるものが多いため、特定の地域に片寄らずに行われており、フロン113とトリクロロエタンは、局地的に多量に排出されていると考えられる。また、四塩化炭素は特定の工業地域以外での排出は少ないと考えられる。

したがって、2つのグループの挙動の違いは、この排出過程から説明できる。すなわち、フロン113とトリクロロエタンの両物質は、県内で同一形態により大量に排出されているため、国内のバックグラウンドと比較して濃度が高く、類似した大きな変動を示す。一方、フロン11とフロン12は、都市部の広い範囲で少量ずつ排出されるため、バックグラウンドとの濃度差はあまり小さくなく、広範囲で類似した小さな変動を示す。また、四塩化炭素は、県内での排出がわずかであるため、バックグラウンドと同じ濃度レベルとなり、変動も小さい。

ここで、前述の元年度調査から抽出した県内のトリクロロエタンの使用事業所の分布を図5に示す<sup>9)</sup>。こ

れは、県内の使用事業所のすべてを網羅しているわけではないが、使用量の多い事業所を中心として、県内の分布状況を概ね表しているものと考えられる。

使用事業所は、主に県の東半分位置し、特に、50t/年以上使用している大規模事業所は浦和と熊谷を中心とした地域に局在している。調査地点の近傍にあるこれらの事業所からの排出の影響を受けて、浦和と熊谷ではそれぞれ独自の濃度変動を示し、堂平では東系の風のときに濃度が上昇していることが分かる。

このように、発生源の排出量、排出形態、立地分布などから、フロン類の濃度レベルや濃度変動が説明できる。

#### 4 まとめ

3年間の測定を通じ、埼玉県におけるフロン類の濃度レベルを把握し、さらに相関解析等を行った結果、次のことが分かった。

- (1) フロン11、フロン12、フロン113及びトリクロロエタンは、都市部と山間部との間に濃度差がみられ、国内のバックグラウンドと比較しても高濃度であった。この傾向は特にフロン113とトリクロロエタンで顕著であった。
- (2) 1990年4月から3年間の濃度の推移は、フロン12と四塩化炭素でやや上昇傾向がみられるが、そのほかは横ばいであった。
- (3) フロン113とトリクロロエタンは、同一事業所から排出されることが多いため、類似した濃度変動を示した。
- (4) フロン113とトリクロロエタンは、近傍に存在する発生源の影響を強く受けて高濃度域を形成し、濃

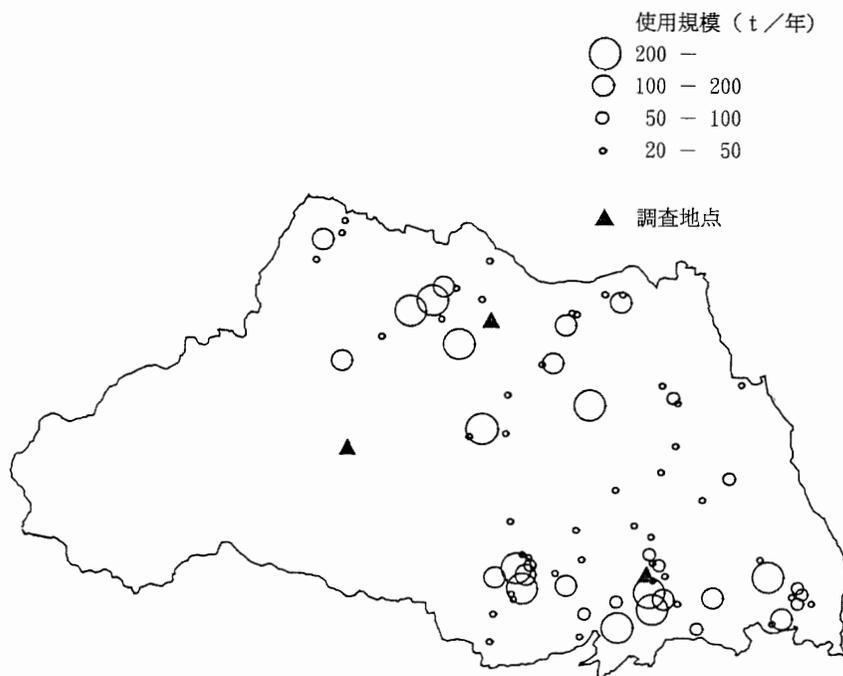


図5 トリクロロエタン使用事業所の分布

度が大きく変動するのに対し、四塩化炭素は広い範囲で一様に分布していた。

現在、フロン類の全廃などの施策が進められているが、これまで述べてきたことから、その成果が最も早く、また明らかに環境濃度に表れるのは、都市域であると考えられる。今後は、その対策の効果なども考慮しながら、さらにこのモニタリング調査を続けていく必要がある。

## 文 献

- 1) 環境庁：平成3年度オゾン層の監視結果に関する年次報告書，環境と測定技術，19，2-10，1992.
- 2) 気象庁：大気バックグラウンド汚染観測年報（平成3年），1993.
- 3) T. Tominaga : Chlorofluorocarbons in the Atmosphere : Trends and Vertical Profiles, Pure and Applied Chemistry, 64, 529-536, 1992.
- 4) 昆野信也：パラレルキャピラリーシステムの運用，埼玉県公害センター研究報告，[19]，57-63，1992.
- 5) 環境測定分析法編集委員会：環境測定分析法註解〈第1巻〉，日本環境測定分析協会，193-197，1984.
- 6) 埼玉県環境部：未規制物質使用実態調査報告書，平成2年3月.
- 7) 埼玉県環境部：未規制物質使用実態精密調査報告書，平成3年3月.
- 8) 新階 央：動き出した地球環境保全対策，公害と対策，25，1-9，1989.
- 9) 6) の調査を基に埼玉県環境部環境審査課から提供されたデータより作図