

県内の大気中におけるオゾン層破壊物質について

三宅 教資

1. はじめに

モントリオール議定書によるオゾン層破壊物質の規制が行われて、オゾン層破壊物質の総量は、対流圏においてピークを過ぎていとされる。¹⁾

しかしながら、その大気寿命の長さから、南極におけるオゾンホール拡大や、北極圏では春先にオゾンの減少がみられており、今後これらが長期に継続することが予想されている。

今回これらのオゾン層破壊物質について、2000年11月から測定を行いとりまとめたので報告する。

2. 測定方法

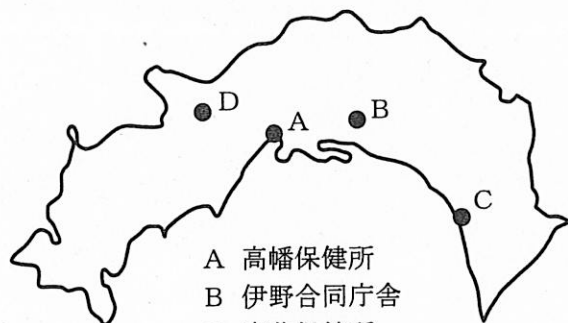
2.1 測定対象物質

Freon12, Freon11, Freon113, Freon114, 1,1,1-トリクロロエタン, 四塩化炭素, 塩化メチル, 臭化メチル

2.2 測定地点及び測定期間

測定地点は有害大気汚染物質測定局である高幡保健所（以下高幡）、伊野合同庁舎（以下伊野）並びに安芸保健所（以下安芸）の3地点と、対照地点として国設梶原酸性雨測定所（以下国設梶原）の計4地点とした。

このうち高幡及び伊野は一般環境大気測定局である。



- A 高幡保健所
- B 伊野合同庁舎
- C 安芸保健所
- D 国設梶原

図1 測定地点

測定地点を図1に示す。

高幡、伊野及び安芸の測定間隔は毎月1回、国設梶原の測定間隔は概ね隔月である。

3. 分析方法

3.1 標準ガス

3.1.1 標準ガス

EPA TO-14 (39物質) + 4物質 (1,3-ブタジエン, アクリロニトリル, 3-クロロ-1-プロペン, 4-エチルトルエン) 計43物質

3.1.2 内標準ガス

フルオロベンゼン, トルエン-d8, クロロベンゼン-d5

3.2 試料の採取

窒素ガスで加圧し、洗浄真空引きを行ったキャニスター (6 l) に水100 μ l を注入し、パッシブサンプラーを取り付け毎分約3ml/min で24時間減圧採取する。

このキャニスターを持ち帰り加湿窒素ガスで200kPaに加圧した後、自動濃縮・導入装置 (AUTOCAN) に接続しGCMSで定量を行う。

3.3 分析条件

AUTOCAN 条件

使用機種 Tekmer AUTOCAN

試料濃縮量400ml, 内標準ガス100ml

内部トラップ剤 テナックス TA

試料濃縮温度 -100°C 流量65ml/min

ドライパージ温度 -10°C 流量20ml/min

ドライパージ時間 2min

トラップ加熱脱着温度 220°C 時間6min

濃縮温度 -185°C (ヒューズドシリカカラム)

再脱着温度 200°C 時間2min

GC 条件

使用機種 HP6890

使用カラム AQUATIC

60m×0.25mm×1.0um (ID)

温度 40℃ - 3.5℃/min - 80℃ (4min 保持)
 - 6℃/min - 120℃ - 15℃/min - 200℃ (10min 保持)

ヘリウム流量 ヘッド圧制御 130kPa

MS 条件

使用機種 日本電子 AM II 50

検出方法 Scan 法

インターフェース温度 200℃

イオン化室温度 205℃

イオン化電流 300uA

イオン化電圧 70eV

フォトマルチゲイン 600V

スキャンマスレンジ 35~300amu

スキャンスピード 300msec

4. 結果及び考察

表1に各地点の測定結果, 表2に各測定物質のオゾン破壊係数を示す。

以下 Freon 類, 1,1,1-トリクロロエタン, 四塩化炭素, 塩化メチル及び臭化メチルの物質に分けて測定結果と考察を示す。

4.1 Freon

1995年末に生産が中止されている Freon の各地点の濃度は, Freon12 > Freon11 > Freon113 > Freon114の順であった。

高幡, 伊野, 安芸と対照地点である国設梶原と, 平均値の差はほとんどなく Freon12, Freon11, Freon113, Freon114はそれぞれ570~590ppt, 270ppt, 81~82ppt, 15~18pptであった。

変動率は Freon114が30%前後とやや高めであるが, その他の Freon は10%以下と小さかった。

また, 顕著な季節変動も認められないことから, 大気中に一様に存在していると考えられた。

北半球中緯度の平均的な状況を代表するとみなせる北海道¹⁾や気象庁の岩手県綾里の測定値 (Freon12; 540ppt, Freon11; 270ppt, Freon113; 100ppt)²⁾と比較すると, Freon12, Freon11及び Freon114は同等, Freon113は県内の測定値がやや低めであった。

4.2 1,1,1-トリクロロエタン及び四塩化炭素

これらの物質も Freon 同様1995年に生産が中止されており, 各局の平均値の差はほとんどなく

1,1,1-トリクロロエタン, 四塩化炭素はそれぞれ 40~41ppt, 98~100pptであった

これらの物質の変動率は高くなく, また季節変動もみられないことから, 大気中に一様に分布していると判断された。

北海道の測定値¹⁾と比較すると, 1,1,1-トリクロロエタンは県内の測定値がやや低め, 四塩化炭素は同等であった。

4.3 塩化メチル及び臭化メチル

どちらの物質も天然起源または人的起源があり, その地球的収支は十分な解明がなされていない物質である。

塩化メチルは成層圏オゾン破壊物質であるが, ほとんどが天然起源とされ, モントリオール議定書の規制対象とはされていない。

表1 各地点の測定結果

物質名	高幡保健所	伊野合同庁舎	安芸保健所	国設梶原	バックグランド
Freon12	590 4.3	590 4.1	590 3.8	570 4.5	560 (1)
Freon11	270 4.9	270 4.6	270 5.0	270 7.7	260 (1)
Freon113	81 5.8	82 6.0	82 7.7	81 4.3	100 (1)
Freon114	16 32	18 23	15 30	15 27	15 (1)
1,1,1-Trichloroethane	40 13	40 15	40 12	41 6.7	69 (1)
Tetrachloromethane	98 6.3	100 6.5	99 4.7	100 5.0	110 (1)
Chloromethane	610 9.6	610 8.7	620 12	580 8.9	590±69 (2)
Bromomethane	350 140	90 110	170 100	12 38	11.9±1.9 (2)

単位 ppt

上段 平均値 下段 変動率 測定期間 2000.11-2002.3

(1) 北海道の1999年3回の測定値の平均値¹⁾(2) 波照間島³⁾

表2 測定物質のオゾン破壊係数

物質名	化学式	オゾン破壊係数
Freon12	CF ₂ Cl ₂	1
Freon11	CFCl ₃	1
Freon113	C ₂ F ₃ Cl ₃	0.8
Freon114	C ₂ F ₄ Cl ₂	1
1,1,1-Trichloroethane	C ₂ H ₃ Cl ₃	0.1
Tetrachloromethane	CCl ₄	1.1
Chloromethane	CH ₃ Cl	0.02(1)
Bromomethane	CH ₃ Br	0.6

出典 モントリオール議定書

(1) WMO/UNEP オゾン層破壊の科学アセスメント(1994)

表3 臭化メチル濃度測定結果

測定年月	高幡保健所	伊野合同庁舎	安芸保健所	国設梶原
2000年11月	2100	43	350	16
2000年12月	16	270	220	—
2001年1月	570	110	31	9.0
2001年2月	270	17	420	—
2001年3月	220	100	19	8.0
2001年4月	240	400	34	—
2001年5月	46	34	31	22
2001年6月	220	20	22	17
2001年7月	42	20	130	6.2
2001年8月	83	82	650	—
2001年9月	210	89	350	14
2001年10月	12	12	77	—
2001年11月	590	14	270	13
2001年12月	230	73	260	—
2002年1月	56	22	34	11
2002年2月	36	29	17	—
2002年3月	1100	200	31	—

単位 ppt

この塩化メチルの各局の平均値は580~620pptで、局間の濃度差はほとんどなかった。

波照間島のデータ³⁾と比較しても、ほとんど濃度差はみられなかった。

変動率は10%前後であり、春に濃度が高くなる傾向を示した。

臭化メチルは各局間に差がみられ、各局の平均値は、高幡、伊野、安芸、国設梶原はそれぞれ、350ppt, 90ppt, 170ppt, 12pptであった。

全国平均値(14調査地点、体積比換算)24ppt⁴⁾や波照間島のデータ³⁾11.9±1.9pptと比較して、高幡等3局については一部の高濃度測定値が平均値を押し上げているとしても、高いレベルであり何らかの発生源があると判断される。

一方国設梶原はバックグラウンドレベルと判断された。

臭化メチル濃度の測定結果を表3に、高幡、伊野、安芸の各局の月別濃度変化を図2~4に示す。

高幡の臭化メチル濃度は、冬季に他局と比較して最高値を示すが、他の季節も高値を示す。

伊野の臭化メチル濃度は春季に高値を示すが、

他の季節は低値を示す。

安芸の臭化メチルは夏季と冬季に高値を示し、夏季が冬季に比べ高い。

このように高幡等3局の臭化メチルの出現パターンはいずれも異なっていた。

そこで出現パターンの相違について検討した。

県内における発生源はくん蒸消毒と考えられ、その用途は農業系と検疫用である。

農業系の使用量(平成12年10月~平成13年9月)は777t⁵⁾、検疫用(平成13年4月~平成14年3月)は11.4t⁶⁾であった。

農業系は病虫害防除のため、10日間程度くん蒸され、施用量の約28~53%程度⁷⁾が大気中に放出

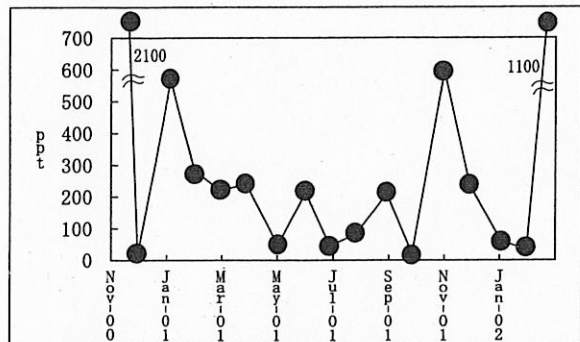


図2 高幡保健所臭化メチル濃度変化

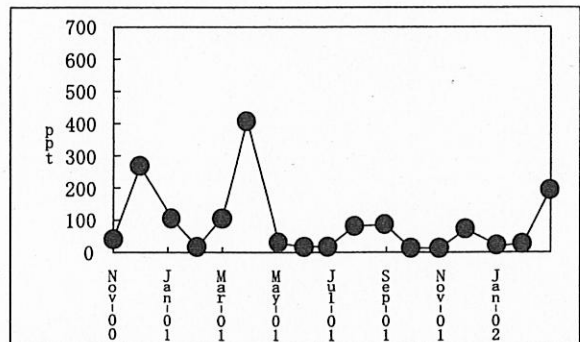


図3 伊野合同庁舎臭化メチル濃度変化

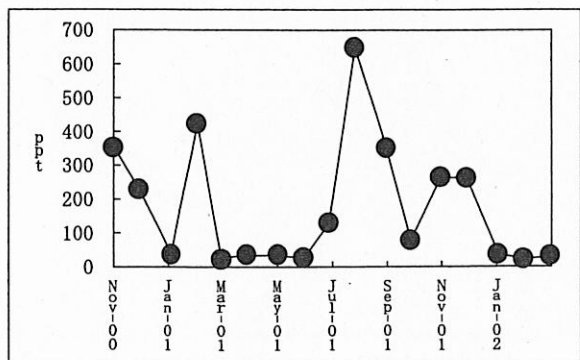


図4 安芸保健所臭化メチル濃度変化

される。

検疫用はそのほとんどが、高幡に隣接している須崎港で使用されており、調査期間中の使用回数、使用量は本船くん蒸が年間7～8回程度、約1.4 t/回、天幕くん蒸が本船くん蒸の都度1～2回行われ、その使用量は本船くん蒸に比べると少なかった。

どちらも24時間くん蒸後、徐々に大気中に放出される。

高幡からくん蒸地点の位置は、城山(標高143m)を挟んで北東方向、約0.8km地点である。

①高幡の調査期間中の卓越風向は北北西、平均風速は約1.3m/sであった。

②くん蒸終了直後の試料採取は調査回数17回のうち2回行われており、臭化メチル濃度は各々270, 12pptであった。

このデータからは、高幡における臭化メチルの高値の原因は判断できなかった。

③その他の調査期間はくん蒸日からかけ離れた日に試料採取が行われており、くん蒸が高値の原因とは判断されなかった。

これらのことから高幡における臭化メチルの高値の原因は、農業等の影響が大きいと推測された。

また伊野、安芸は農業系以外の使用がないことから、農業系の影響と推測される。

測定局における臭化メチル濃度は発生源からの距離、気象状況の影響を受けるが、高値の出現頻度が多い測定局の周辺では、年間に複数回の臭化メチルの施用が行われていることを示している。

発生源周辺での臭化メチル濃度は、測定局での濃度より高いことが予想される。

農業系の臭化メチルの使用は、2001年より生産量が削減され2004年末で廃止されるが、ここ数年間は使用されることから継続監視が必要であると

考えられた。

また代替物質についてもVOC測定が可能な物質があり、この動向についても継続監視が必要であると考えられる。

まとめ

1. 県内のFreon12, Freon11, Freon113, Freon114, 1,1,1-トリクロロエタン, 四塩化炭素, 塩化メチルの平均値はそれぞれ570～590ppt, 270ppt, 81～82ppt, 15～18ppt, 40～41ppt, 98～100ppt, 580～620pptであった。
2. 臭化メチルを除くオゾン層破壊物質はほぼバックグラウンドレベルであった。
3. 臭化メチルは全国レベルよりも高い地点があり、その平均値は90～350pptであった。
4. 臭化メチルの高濃度の原因は、農業系のくん蒸消毒によるものと考えられる。

参考文献

- 1) 平成12年度オゾン層の監視結果に関する年次報告書, 環境省地球環境局
- 2) 気候変動監視レポート2000, 気象庁
- 3) 成層圏の変動とその気候に及ぼす影響に関する研究(第Ⅱ期平成10～11年度)成果報告書, 科学技術庁研究開発局
- 4) 平成10年度化学物質環境汚染実態調査, 環境省環境安全課
- 5) 農業要覧(平成12農業年度)日本植物防疫協会
- 6) 高知港及び須崎港の臭化メチル使用量(平成12年4月～平成14年3月) 高知県植物検疫協会
- 7) 平成9年度 農業環境研究成果情報(第14集), 農林省農業環境技術研究所