

・ 特定物質の大気中濃度

1. 特定物質の大気中濃度の経年変化

(1) 北半球中緯度(北海道)及び南半球(南極昭和基地)における大気中濃度

北半球中緯度地域及び南極域の大気中平均濃度として、現在比較的高濃度で検出される特定物質は、濃度の高い順に、CFC-12*、CFC-11、HCFC-22、四塩化炭素及びCFC-113の5物質である。

図30に、東京大学によって1979年(南極昭和基地については1981年)から継続的に測定されている北海道及び南極昭和基地におけるCFC-11、CFC-12、CFC-113及び1,1,1-トリクロロエタン(CH₃CCl₃)の大気中平均濃度の経年変化をそれぞれ実線(N)及び破線(S)で示す。これによると、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(局地的汚染を受けない観測地点)においては、1990年のCFC-11、12、113の平均濃度はそれぞれ270pptv、500pptv、80pptv程度であり、それまでの年増加率はCFC-11及びCFC-12が約4%、CFC-113が約10%であったが、その後、これらCFCの増加は鈍り、1990年代後半以降はほぼ横ばい、CFC-11については減少してきている。また、南極昭和基地においても、ほぼ同様にCFCの大気中濃度が増加していたが、近年増加は鈍っている。南北両半球のこれら観測地点の大気中濃度は一致しつつある。

この他、大気中寿命の短い1,1,1-トリクロロエタンについては、1993年以降急速に減少している。

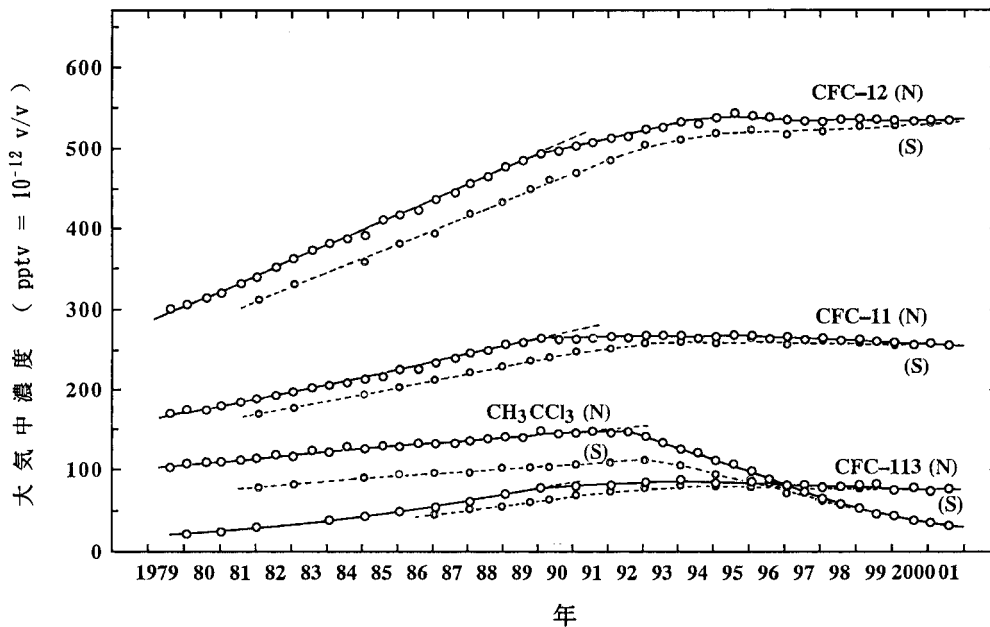


図30 北半球中緯度(北海道)及び南半球(南極昭和基地)における特定物質の大気中平均濃度の経年変化

北半球中緯度(北海道：N)及び南半球(南極昭和基地：S)

(出典) Y.Makide: Seventh Asian Chemical Congress (1997) にその後の観測値を追加

* それぞれの特定物質の概要は、p.105を参照されたい。

一方、H C F C -22 については、引き続き大気中濃度が増加しているが（図 31）、代替フロンとして最近利用が増加したH C F C -142b（図 32-1）、H C F C -141b（図 32-2）及びH F C -134a（図 33）については、両地点とも大気中濃度の増加は極めて著しい*。

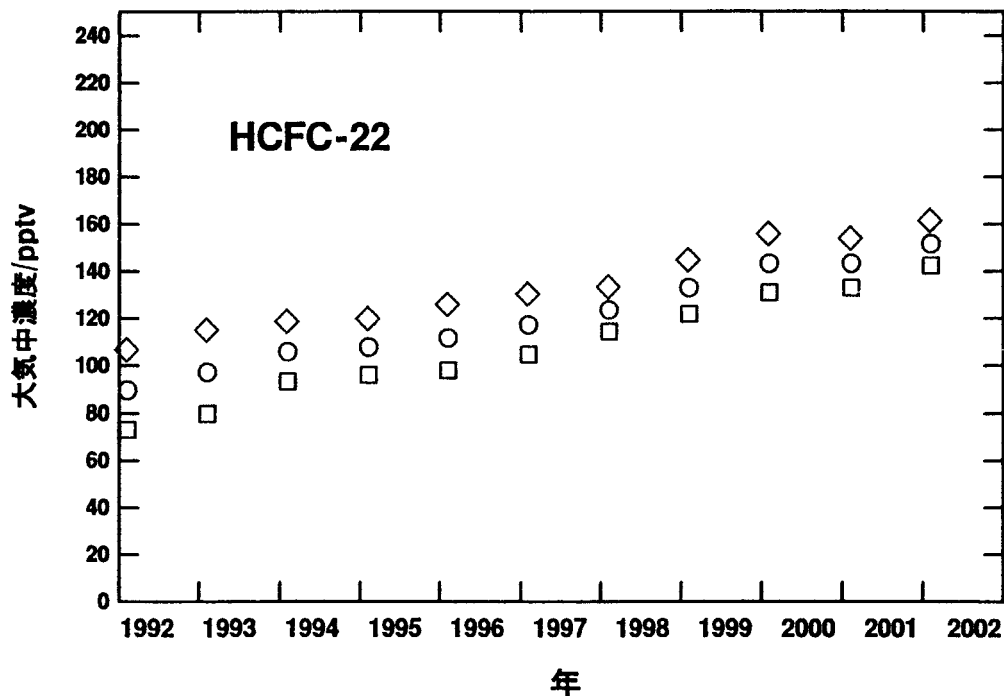


図 31 北半球中緯度（北海道）及び南半球（南極昭和基地）におけるH C F C -22 の大気中平均濃度の経年変化

：北海道、：南極昭和基地、：全地球平均。

（出典）東京大学 青木伸行・巻出義紘；日本化学会第 79 春季年会（2001.3.28.神戸）を更新

* H C F C は、従来から冷媒用途あるいは発泡用途として広く利用されていたが、対流圏で分解されやすくオゾン破壊性が弱いことから近年C F C の代替として多く使用され始めた。また、H F C は、オゾン層を破壊しないと考えられており、同様に近年C F C の代替として多く使用され始めた。しかし、これらは強い温室効果ガスでもあり、その大気中濃度の増加に関しても問題になりつつある。なお、H F C については、モントリオール議定書の規制対象物質ではないものの、気候変動枠組み条約に基づく京都議定書において対象物質とされた。

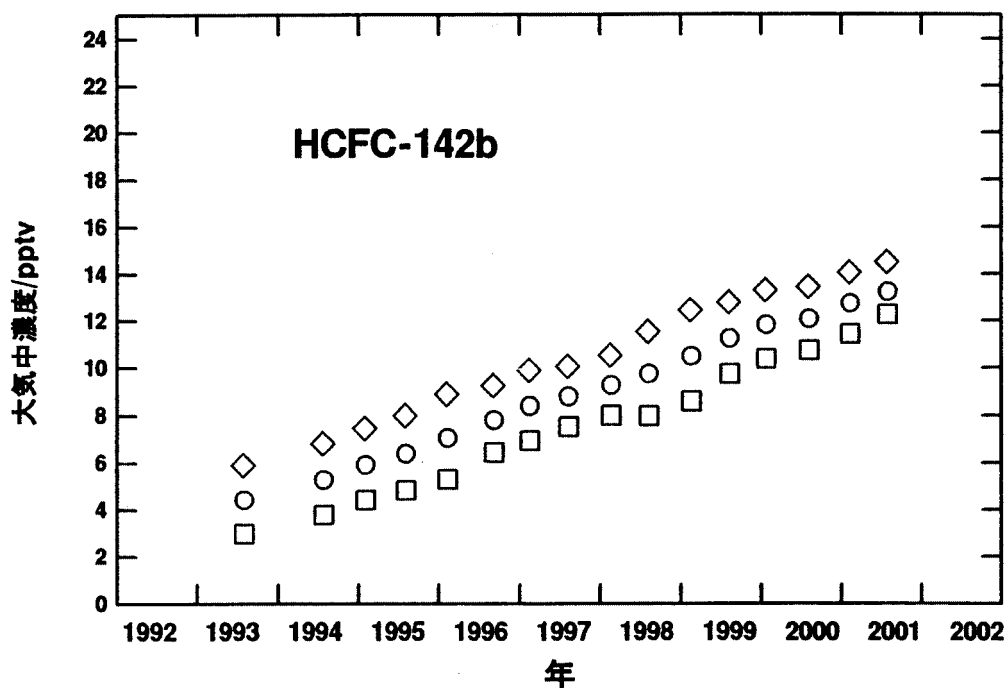


図 32-1 北半球中緯度 (北海道)及び南半球(南極昭和基地)におけるHCFC-142bの大気中平均濃度の経年変化

◇：北海道、□：南極昭和基地、○：全地球平均。

(出典) 東京大学 青木伸行・巻出義紘；日本化学会第79春季年会(2001.3.28.神戸)を更新

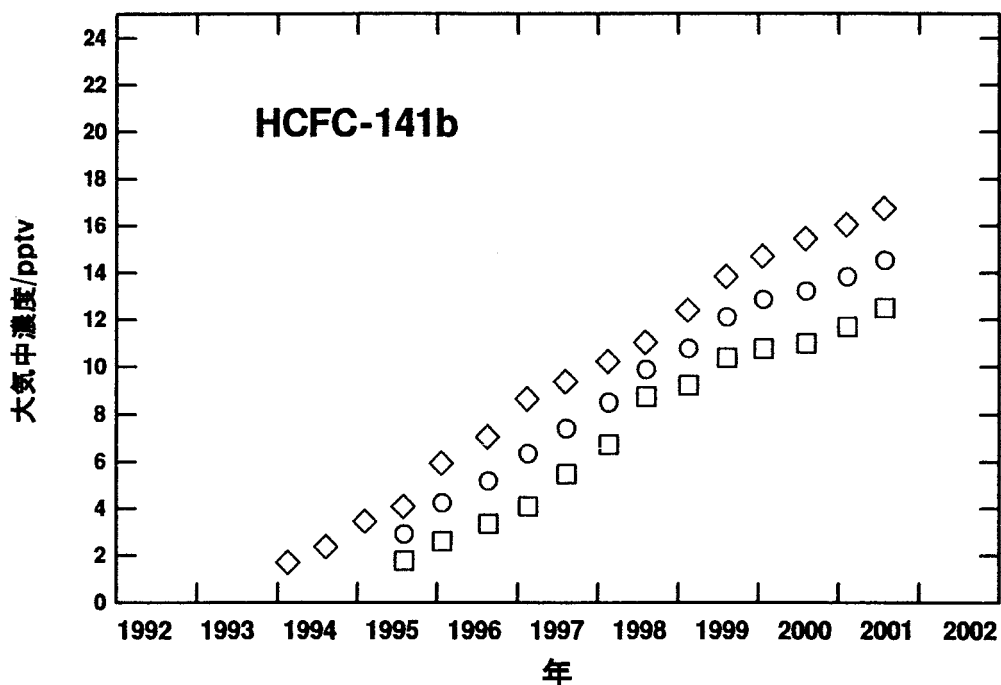


図 32-2 北半球中緯度 (北海道)及び南半球(南極昭和基地)におけるHCFC-141bの大気中平均濃度の経年変化

◇：北海道、□：南極昭和基地、○：全地球平均。

(出典) 東京大学 青木伸行・巻出義紘；日本化学会第79春季年会(2001.3.28.神戸)を更新

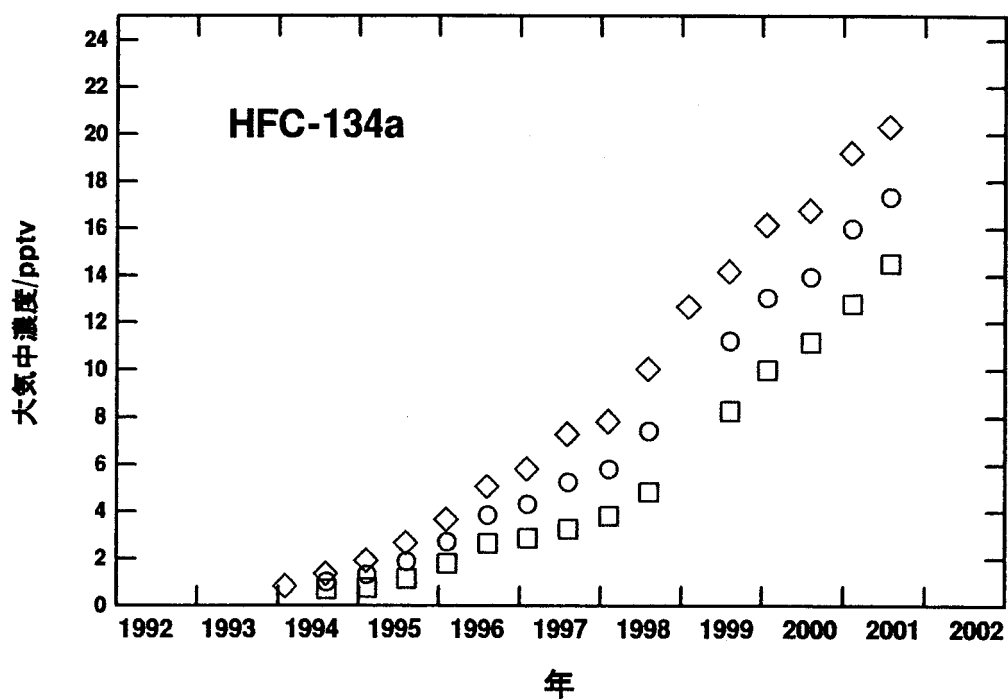


図 33 北半球中緯度 (北海道)及び南半球(南極昭和基地)におけるH F C -134 a の大気中平均濃度の経年変化

◇ : 北海道、 □ : 南極昭和基地、 ○ : 全地球平均。

(出典) 東京大学 青木伸行・巻出義紘; 日本化学会第 79 春季年会 (2001.3.28.神戸) を更新

表3は、環境省が1988年度（四塩化炭素については1989年度、HCF C-22及びHCF C-142bについては1992年度）から北海道において実施しているCFC-11、CFC-12、CFC-113、CFC-114、CFC-115、ハロン1211、ハロン1301、ハロン2402、1,1,1-トリクロロエタン、四塩化炭素、HCF C-22、及びHCF C-142bの12物質の大気中平均濃度の測定結果であり、これを図34、図35、図36、図37及び図38に示す。

これらの結果も、CFC-11、CFC-12、CFC-113、1,1,1-トリクロロエタン及びHCF C類については、図30～図32とほぼ同様の傾向を示している。CFC-114の大気中平均濃度は15pptv程度で近年はほとんど変化していない。CFC-115の大気中平均濃度は増加してきたが、増加の割合は鈍化している。

ハロン1211の大気中平均濃度は、引き続き増加している。ハロン1301の大気中平均濃度は、増加してきたが、増加の割合は鈍化している。ハロン2402の大気中平均濃度は近年はほとんど変化していない。

このほか、臭化メチルについて1993年度から測定を実施している。

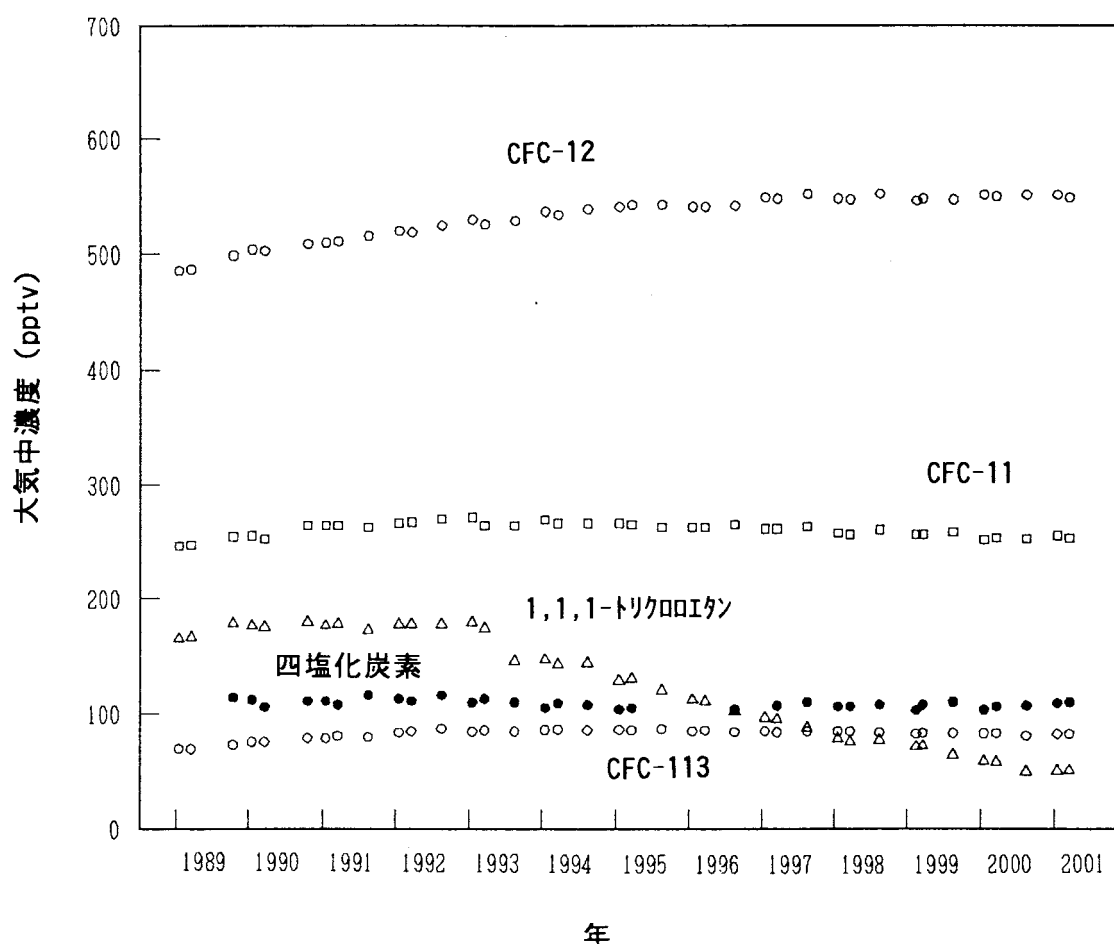


図34 北海道における特定物質の大気中平均濃度の経年変化

各プロットは各月の測定結果の平均値（原則としてn = 6）

（出典）環境省調査

表3 北海道における特定物質の経年変化

(単位 ; pptv)

試料採取時期		CFC-11		CFC-12		CFC-113		CFC-114		CFC-115		ハロン-1211	
		濃度	標準 偏差	濃度	標準 偏差	濃度	標準 偏差	濃度	標準 偏差	濃度	標準 偏差	濃度	標準 偏差
1989年	1月	246	4	486	3	70	2	14.3	0.3	5.3	0.1	2.4	0.09
	3月	247	2	487	4	70	2	14.3	0.2	5.8	0.1	2.5	0.14
	10月	254	6	499	9	73	2	14.6	0.2	5.7	0.3	2.7	0.07
1990年	1月	255	3	504	4	75	2	14.7	0.2	6.0	0.3	2.7	0.04
	3月	252	3	503	3	75	1	14.8	0.1	5.9	0.1	2.8	0.01
	10月	264	6	509	2	79	1	14.8	0.1	6.2	0.3	2.8	0.04
1991年	1月	264	4	510	2	79	1	14.8	0.1	6.2	0.5	2.9	0.08
	3月	264	3	511	4	81	1	14.9	0.3	6.3	0.3	2.9	0.05
	8月	262	2	516	5	80	1	14.7	0.1	6.4	0.1	2.9	0.05
1992年	1月	266	5	520	3	84	1	14.9	0.3	6.6	0.2	3.1	0.08
	3月	267	2	519	5	85	2	15.1	0.1	6.5	0.1	3.2	0.10
	8月	270	4	525	2	87	-	15.0	0.1	7.1	0.4	3.2	0.03
1993年	1月	271	6	530	3	85	1	14.9	0.2	7.0	0.2	3.4	0.07
	3月	264	2	526	6	86	1	15.0	0.3	7.1	0.1	3.4	0.08
	8月	264	2	529	3	85	1	15.0	0.1	7.2	0.3	3.3	0.03
1994年	1月	269	3	537	5	86	-	15.1	0.2	7.6	0.4	3.5	0.12
	3月	266	6	534	3	86	1	15.1	0.3	7.5	0.4	3.5	0.04
	7月	266	7	539	4	86	2	15.1	0.2	7.6	0.2	3.6	0.07
1995年	1月	266	2	541	5	86	2	15.0	0.2	7.6	0.2	3.7	0.08
	3月	265	3	543	4	86	2	15.1	0.4	7.7	0.2	3.8	0.05
	8月	262	4	543	5	86	1	15.0	0.2	7.8	0.1	3.8	0.10
1996年	1月	262	1	541	4	84	1	15.2	0.2	7.9	0.1	3.9	0.04
	3月	262	2	541	4	85	1	15.2	0.2	8.0	0.3	3.9	0.09
	8月	265	3	542	4	84	2	15.0	0.2	8.0	0.2	3.9	0.08
1997年	1月	261	1	549	3	85	2	15.2	0.1	8.4	0.1	4.0	0.10
	3月	261	2	548	3	84	1	15.2	0.2	8.3	0.1	4.0	0.04
	8月	263	3	552	6	84	1	15.0	0.3	8.3	0.1	4.1	0.09
1998年	1月	257	3	548	4	85	1	15.2	0.1	8.3	0.4	4.2	0.05
	3月	256	1	547	4	84	1	15.2	0.2	8.6	0.1	4.2	0.08
	8月	260	4	552	2	84	1	15.2	0.2	8.6	0.2	4.2	0.05
1999年	2月	256	3	546	1	83	1	15.1	0.2	8.4	0.3	4.3	0.03
	3月	256	3	548	4	83	2	15.2	0.3	8.6	0.5	4.3	0.06
	8月	258	4	547	3	83	1	15.2	0.3	8.6	0.1	4.3	0.02
2000年	2月	251	2	551	4	83	1	15.2	0.1	8.5	0.1	4.4	0.06
	3月	253	3	550	2	83	1	15.2	0.2	8.6	0.2	4.3	0.07
	8月	255	2	551	2	81	1	15.0	0.1	8.4	0.1	4.3	0.03
2001年	2月	255	2	551	4	82	1	15.1	0.2	8.6	0.2	4.4	0.05
	3月	253	2	549	3	82	1	15.2	0.1	8.5	0.2	4.4	0.06

表3 北海道における特定物質の経年変化（続き）

（単位；pptv）

試料採取時期		HON-1301		HON-2402		1,1,1-トリクロロエタン		四塩化炭素		HCFC-22		HCFC-142b	
		濃度	標準偏差	濃度	標準偏差	濃度	標準偏差	濃度	標準偏差	濃度	標準偏差	濃度	標準偏差
1989年	1月	1.9	0.03	0.45	0.02	165	2	-	-	-	-	-	-
	3月	1.9	0.05	0.47	0.01	166	4	-	-	-	-	-	-
	10月	2.0	0.10	0.46	0.01	178	13	114	4	-	-	-	-
1990年	1月	2.1	0.06	0.47	0.03	176	6	112	5	-	-	-	-
	3月	2.1	0.02	0.48	0.02	175	2	106	1	-	-	-	-
	10月	2.2	0.04	0.50	0.02	179	12	111	4	-	-	-	-
1991年	1月	2.2	0.03	0.49	0.02	176	2	111	1	-	-	-	-
	3月	2.3	0.05	0.48	0.02	177	2	108	1	-	-	-	-
	8月	2.2	0.02	0.48	0.01	172	8	116	4	-	-	-	-
1992年	1月	2.4	0.02	0.51	0.02	177	3	113	3	-	-	-	-
	3月	2.4	0.06	0.52	0.02	177	1	111	1	-	-	-	-
	8月	2.4	0.07	0.52	0.02	177	4	116	2	111	2	4.5	0.7
1993年	1月	2.6	0.03	0.51	0.01	177	10	110	2	112	6	5.4	0.4
	3月	2.6	0.06	0.54	-	174	9	113	4	114	7	5.4	0.4
	8月	2.6	0.02	0.50	0.01	146	4	110	5	114	5	6.3	0.7
1994年	1月	2.7	0.01	0.52	0.02	147	6	105	2	120	5	7.0	0.5
	3月	2.6	0.06	0.51	0.03	143	2	109	2	121	2	6.6	0.3
	7月	2.7	0.05	0.53	0.01	144	11	108	2	120	3	7.4	1.1
1995年	1月	2.7	0.05	0.54	0.01	129	2	104	3	123	4	7.8	0.7
	3月	2.7	0.04	0.53	0.02	130	2	105	3	124	2	7.7	0.4
	8月	2.7	0.09	0.54	-	120	2	101	2	125	4	8.5	0.6
1996年	1月	2.8	0.07	0.54	-	112	1	-	-	128	3	9.4	0.5
	3月	2.8	0.06	0.54	0.01	111	2	-	-	127	5	9.6	0.4
	8月	2.8	0.02	0.53	0.01	102	7	104	1	133	5	9.9	0.9
1997年	1月	2.9	0.04	0.53	-	96	1	-	-	134	3	9.9	0.4
	3月	2.8	0.03	0.54	-	95	1	107	1	133	5	10.0	1.1
	8月	2.9	0.05	0.54	0.02	88	4	110	5	137	3	10.4	2.1
1998年	1月	2.9	0.08	0.53	-	78	2	106	4	136	2	11.2	0.6
	3月	3.0	0.07	0.52	0.01	76	1	106	3	138	3	10.8	1.1
	8月	2.9	0.05	0.53	0.03	77	2	108	2	142	3	11.6	0.2
1999年	2月	2.9	0.06	-	-	70	2	103	1	150	2	12.0	0.4
	3月	2.9	0.04	0.53	0.03	72	2	108	3	150	2	12.2	0.6
	8月	2.9	0.03	0.52	0.02	64	1	110	4	149	7	11.5	0.5
2000年	2月	2.9	0.03	0.53	0.02	59	1	103	2	150	3	13.2	0.4
	3月	2.9	0.06	0.51	0.02	58	2	106	1	150	1	12.8	1.1
	8月	3.0	0.04	0.52	0.02	50	2	108	1	153	2	13.4	0.6
2001年	2月	3.0	0.02	0.51	0.03	50	1	110	1	157	2	14.4	0.3
	3月	2.0	0.03	0.51	0.02	51	1	110	1	158	2	14.1	0.6

結果は各月の測定結果の平均値（原則として N=6）である。一部の物質について濃度を3桁まで表示したが、必ずしも有効数字を意味するものではない。

（出典）環境省調査

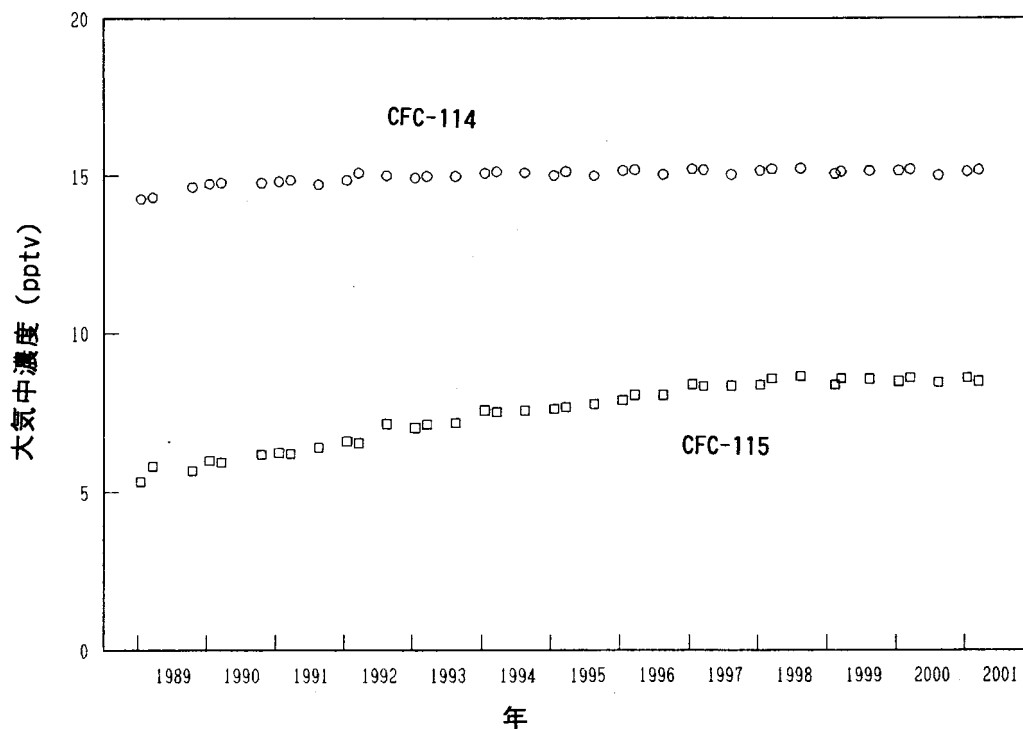


図 35 北海道における C F C - 114 及び C F C - 115 の大気中平均濃度の経年変化
 各プロットは各月の測定結果の平均値 (n = 4 ~ 6)
 (出典) 環境省調査

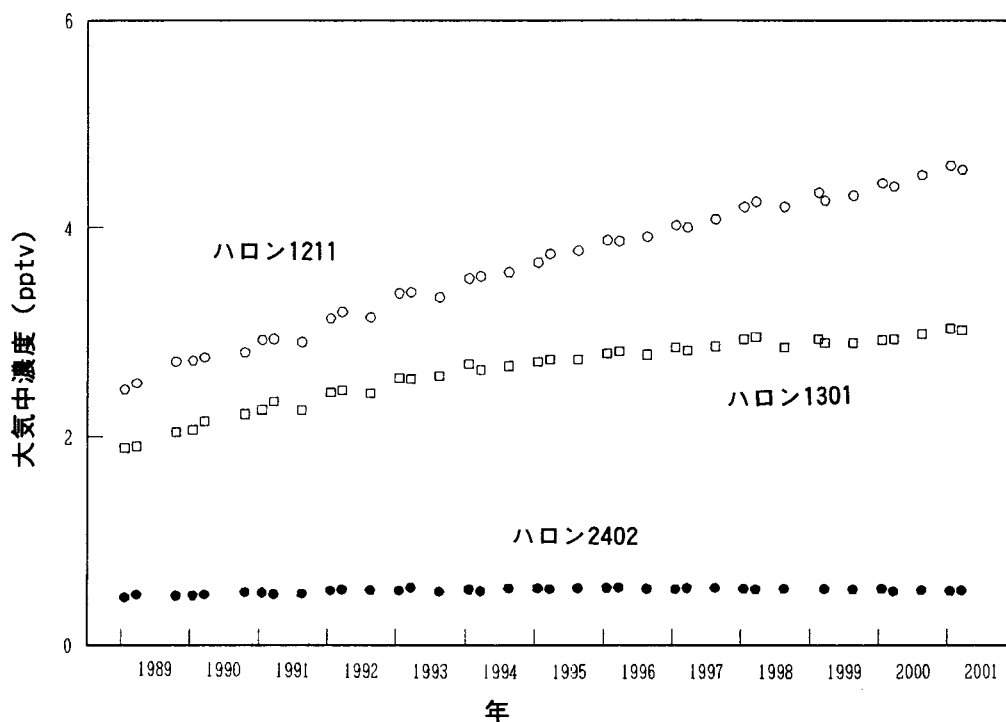


図 36 北海道におけるハロン 1211、ハロン 1301 及びハロン 2402 の大気中平均濃度の経年変化
 各プロットは各月の測定結果の平均値 (n = 4 ~ 6)
 (出典) 環境省調査

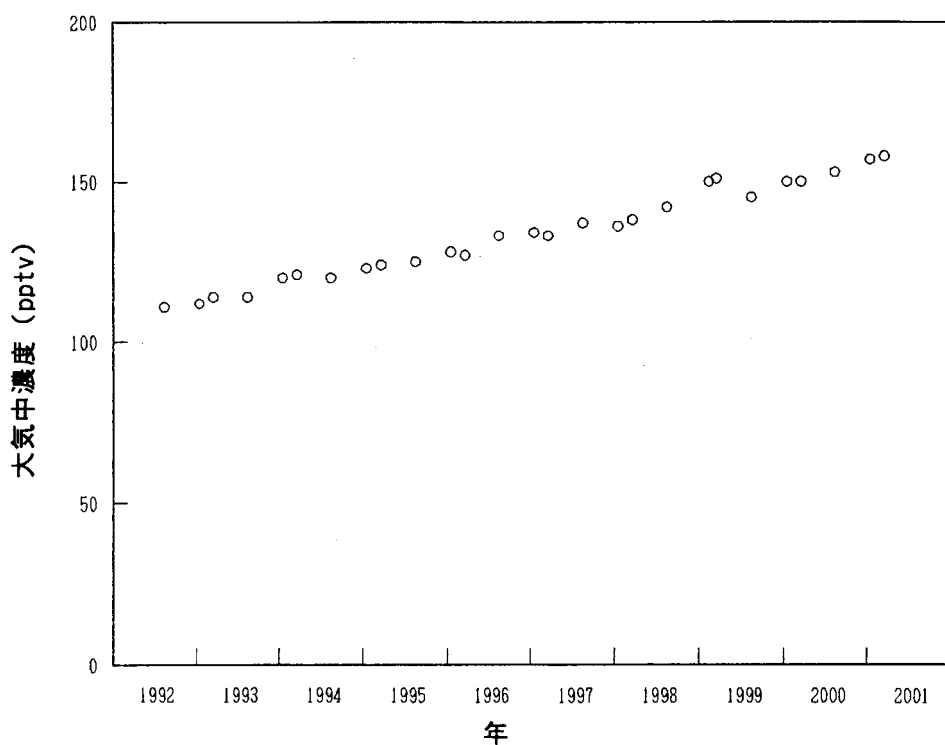


図 37 北海道におけるH C F C -22 の大気中平均濃度の経年変化

各プロットは各月の測定結果の平均値 (n = 4 ~ 6)

(出典) 環境省調査

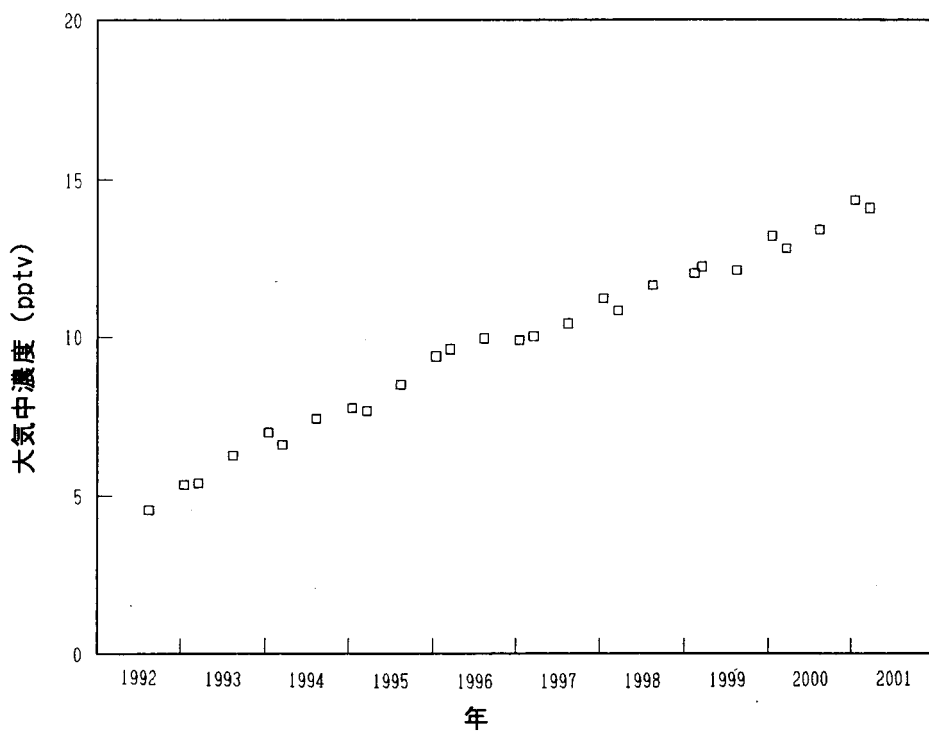


図 38 北海道におけるH C F C -142b の大気中平均濃度の経年変化

各プロットは各月の測定結果の平均値 (n = 3 ~ 6)

(出典) 環境省調査

(2) 全地球平均濃度

種々の緯度域における特定物質の濃度が明らかになると、これらの物質の全地球平均（両半球の平均）の大気中濃度がわかる。東京大学のデータによれば、1990年における全地球平均濃度は、CFC-11が260pptv、CFC-12が480pptv程度で、年増加率もこの時点まではいずれも約4%であった。また、CFC-113については、70pptv近くであった。しかし最近では、いずれも、全地球平均濃度でも減少傾向がみられる。これに反して、代替フロンについては、全地球平均濃度の増加傾向が近年むしろ顕著になっている。

NOAAのレポートによれば、CFCや1,1,1-トリクロロエタン等の人工化学物質に由来する塩素等の量は、対流圏において、1994年初頭にピークに達し、その後データが得られている1997年末まで一年当たり2~4%の割合で減少していることが推定されている¹³⁾。

(3) 都市域における大気中濃度

環境省では1988年度より、都市近郊における特定物質の排出の状況を把握するため、川崎市内において特定物質5物質（CFC-11、CFC-12、CFC-113、1,1,1-トリクロロエタン及び四塩化炭素）の大気中濃度の連続測定を実施している。

表4及び、図39-1及び39-2に、1991年度から2001年度までの測定結果を示す。5物質とも次第に北海道における大気中濃度のレベルに近づきつつある。また、四塩化炭素を除いてどの物質の濃度も11月から12月にかけて高くなる傾向が認められるが、最近では1994年頃までのような顕著な変動は収まっており、徐々に変動の幅が小さくなってきている。これらは1989年7月から開始されたモントリオール議定書に基づく規制の効果と考えられる。

表4 川崎市における特定物質の大気中濃度 (ppbv)

調査期間	C F C - 11				C F C - 12			
	中央値	80%値	20%値	データ数	中央値	80%値	20%値	データ数
1991年3月～1992年2月	0.42	0.57	0.35	3,880	0.72	1.0	0.59	3,905
1992年3月～1993年2月	0.37	0.51	0.30	4,194	0.65	0.88	0.55	4,195
1993年3月～1994年2月	0.32	0.39	0.29	4,297	0.56	0.76	0.54	4,296
1994年3月～1995年2月	0.30	0.38	0.25	4,101	0.61	0.78	0.55	4,100
1995年3月～1996年2月	0.30	0.37	0.27	4,024	0.59	0.67	0.55	4,015
1996年3月～1997年2月	0.28	0.32	0.25	4,065	0.57	0.65	0.54	4,064
1997年3月～1998年2月	0.28	0.30	0.26	3,718	0.50	0.72	0.54	3,727
1998年3月～1998年12月	0.28	0.32	0.26	3,023	0.63	0.76	0.54	3,020
1999年3月～2000年2月	0.29	0.32	0.27	4,159	0.60	0.70	0.57	4,159
2000年3月～2001年2月	0.30	0.33	0.28	3,812	0.58	0.64	0.56	3,809
2001年3月～2002年2月	0.29	0.32	0.28	4,220	0.62	0.68	0.58	4,219

調査期間	C F C - 113				1, 1, 1 - トリクロロエタン			
	中央値	80%値	20%値	データ数	中央値	80%値	20%値	データ数
1991年3月～1992年2月	0.48	1.1	0.23	3,907	1.7	4.6	0.70	3,838
1992年3月～1993年2月	0.27	0.62	0.15	4,192	1.0	2.5	0.47	4,140
1993年3月～1994年2月	0.30	0.68	0.14	4,298	0.67	1.7	0.33	4,241
1994年3月～1995年2月	0.16	0.31	0.11	4,098	0.44	1.1	0.23	3,955
1995年3月～1996年2月	0.14	0.25	0.10	3,922	0.37	0.76	0.23	4,033
1996年3月～1997年2月	0.11	0.18	0.10	4,060	0.24	0.50	0.16	4,070
1997年3月～1998年2月	0.11	0.17	0.09	3,720	0.12	0.21	0.09	3,829
1998年3月～1998年12月	0.10	0.15	0.08	3,021	0.09	0.14	0.08	3,021
1999年3月～2000年2月	0.09	0.12	0.08	4,159	0.07	0.09	0.06	4,149
2000年3月～2001年2月	0.09	0.10	0.08	3,813	0.06	0.07	0.05	3,822
2001年3月～2002年2月	0.08	0.09	0.08	4,220	0.05	0.06	0.04	4,213

調査期間	四塩化炭素			
	中央値	80%値	20%値	データ数
1991年3月～1992年2月	0.16	0.21	0.14	3,831
1992年3月～1993年2月	0.19	0.17	0.12	4,134
1993年3月～1994年2月	0.13	0.15	0.12	4,231
1994年3月～1995年2月	0.12	0.13	0.11	3,932
1995年3月～1996年2月	0.12	0.13	0.11	4,008
1996年3月～1997年2月	0.11	0.12	0.11	4,076
1997年3月～1998年2月	0.11	0.12	0.11	3,835
1998年3月～1998年12月	0.11	0.12	0.11	3,043
1999年3月～2000年2月	0.11	0.11	0.11	4,149
2000年3月～2001年2月	0.11	0.11	0.11	3,825
2001年3月～2002年2月	0.10	0.11	0.10	4,214

3月初日から翌年の2月末日(試料採取場所:川崎市)まで、1日12回(2時間毎)、試料採取を行って測定した結果を整理したもの(ただし、1998年12月中旬～2月末日の測定結果は得られていない)。中央値はN個の測定値を濃度順に並べた0.5×N番目の測定値、80%値は濃度が低い方から0.8×N番目の測定値(60%の上端値)、20%値は濃度が低い方から0.2×N番目の測定値(60%の下端値)。物質によってデータ数が異なるのは、定量範囲を超えたもの、妨害物質その他の影響により測定に障害があったもの等を除外していることによる。ハロン-1211、ハロン-2402についても測定を行っているが、測定結果のほとんどは定量限界(ハロン-1211は0.005ppbv、ハロン-2402は0.03ppbv)以下であった。

(出典)環境省調査

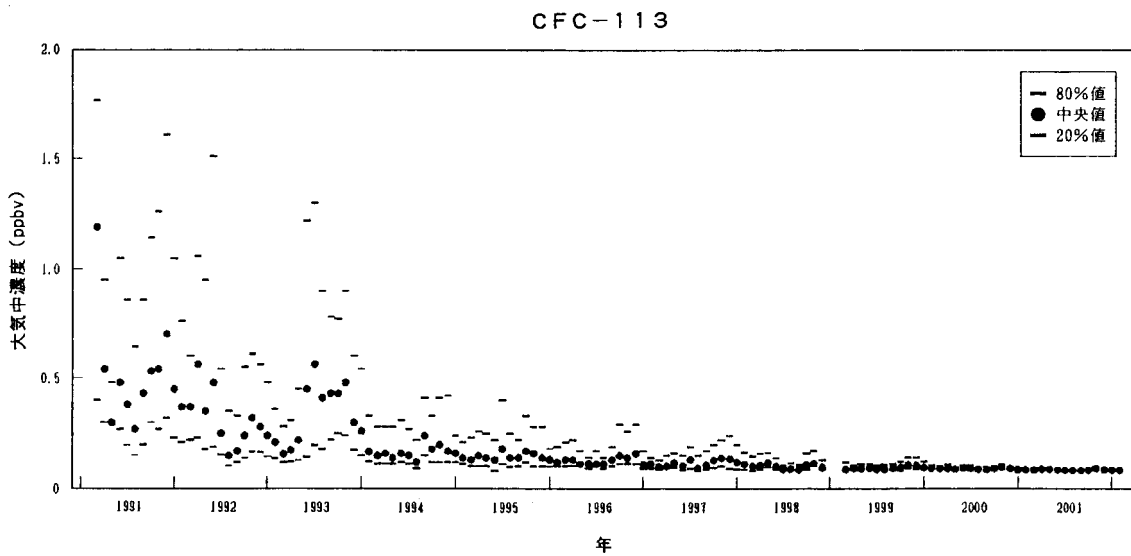
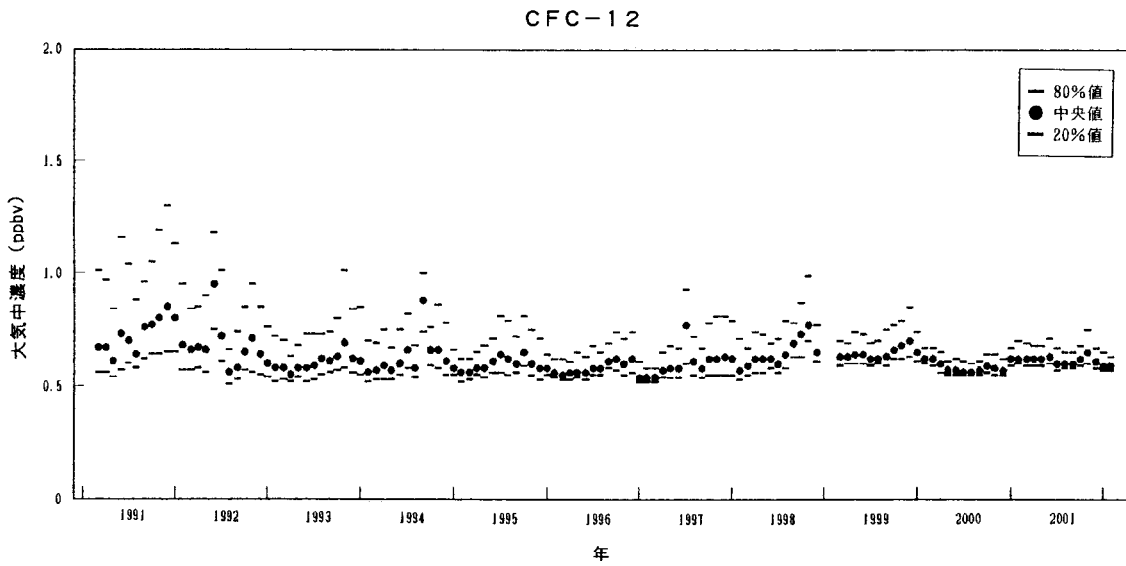
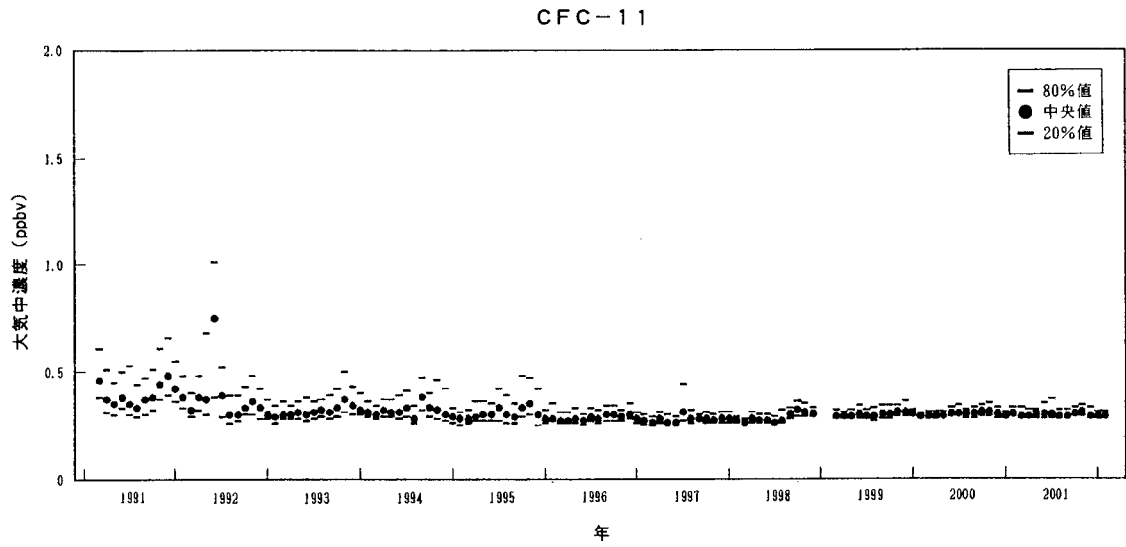
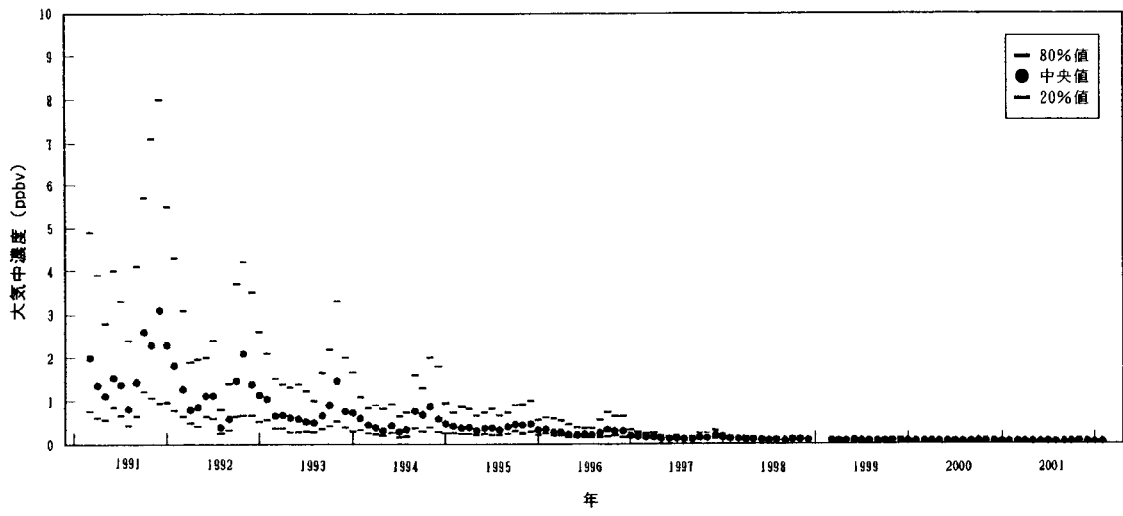


図 39 - 1 川崎市における特定物質の月別濃度の推移

(出典) 環境省調査

1,1,1-トリクロロエタン



四塩化炭素

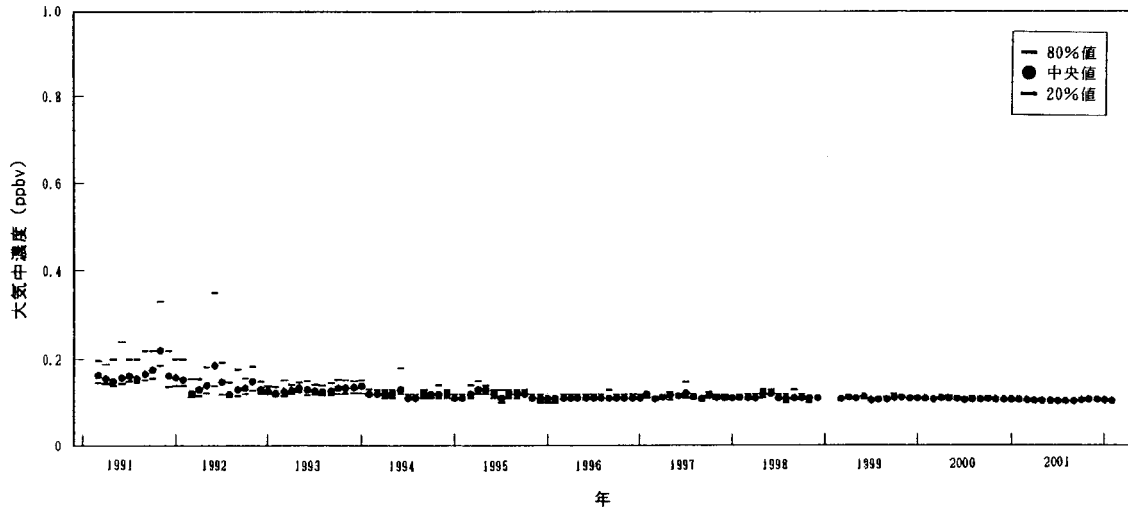


図 39 - 2 川崎市における特定物質の月別濃度の推移

(出典) 環境省調査