

## B-6 東アジアにおけるハロカーボン排出実態解明のためのモニタリングシステム構築に関する研究

### (1) 波照間におけるハロカーボンの連続観測と発生源解析に関する研究

独立行政法人国立環境研究所

化学環境研究領域

横内陽子

大気圏環境領域 大気動態研究室

遠嶋康徳

地球環境センター

向井人史・藤沼康実

平成14～16年度合計予算額 56,504千円  
(うち、平成16年度予算額 17,312千円)

[要旨] 強力な温室効果気体である大気中ハロカーボン類の東アジアにおける濃度変動と排出実態を解明するために、波照間島における高頻度のハロカーボンモニタリング観測を立ち上げた。寒剤を必要としない新しい大気濃縮/ガスクロマトグラフ-質量分析システムを開発し、これを完全自動化することによって、遠隔地における毎時間連続観測を可能にした。、本装置を国立環境研究所・波照間観測ステーションに設置し、PFC(パーフルオロカーボン) 3種、HFC(ハイドロフルオロカーボン) 4種、SF<sub>6</sub>(六フッ化硫黄)、HCFC(ハイドロクロロフルオロカーボン) 5種、CFC(クロロフルオロカーボン) 6種、ハロン2種、その他8種のハロカーボンの測定を開始した(平成16年2月)。以後、良好な観測を続け、これまでに7000組を上回るデータを得た。各ハロカーボン濃度について、季節的な変動と数時間あるい数日レベルの短期的な変動を検出することができるため、中国、台湾、日本、韓国などからの排出を地域別に議論することが可能になった。本観測の立ち上げにより、代替フロンを含むハロカーボンモニタリング網のアジア空白域を埋めることができた。

[キーワード] ハロカーボン、代替フロン、HFC、モニタリング、連続測定

#### 1. はじめに

フロン等の長寿命ハロカーボン類は強力な温室効果気体であり、その温暖化への寄与は二酸化炭素(CO<sub>2</sub>)全量の約25%に匹敵している<sup>1)</sup>。このうち、CFC類やHCFC類は成層圏オゾン破壊物質であるため、モントリオール議定書に基づいてその生産・使用がすでに全廃されたか、全廃が予定されている。モントリオール議定書で規制されないHFC(ハイドロフルオロカーボン)、PFC(パーフルオロカーボン)とSF<sub>6</sub>(六フッ化硫黄)は、二酸化炭素、メタン、亜酸化窒素と共に地球温暖化防止を目指す京都議定書の規制対象となっている。そのため、先進各国には各グループ化合物の排出量を報告することが求められている。しかし、排出係数の不確かさなどにより個別排出源からの排出データを積み上げるボトムアップ法には大きな誤差が含まれる可能性があり、大気観測による何らかの検証が必要とされている。一方、京都議定書の対象にならない国々では、ハロカーボン排出量の報告義務がなく、その排出実態は不明である。

大気観測に基づく地域規模のハロカーボン排出量の推定には、高頻度モニタリングと大気輸送モデルの組み合わせが有効である<sup>2),3)</sup>。モデルの予測値が観測データと一致する排出条件を検索するもので、測定頻度が高い方がよい解析結果を与える。わが国では、CFC11、CFC12、CFC113、トリクロロエタン(CH<sub>3</sub>CCl<sub>3</sub>)、四塩化炭素(CCl<sub>4</sub>)の高頻度モニタリングが気象庁により岩手県・綾里で続けられているが、HCFC、HFC、PFC、SF<sub>6</sub>は測定対象に含まれない。世界的に見ても、代替フロン類を含む高頻度観測を系統的に実施しているのは、AGAGE (Advanced Global Atmospheric Gases Experiment)<sup>4)</sup>、NOAA-CMDLとSOGE(system for observation of halogenated greenhouse gases in Europe)による10地点(図1)に限られる。これらは、北米、ヨーロッパ、オーストラリアと太平洋およびカリブ海の島に分布しており、アジアには全くない。

日本を取り巻くアジア諸国は今後の経済的發展に伴ってハロカーボン類の大きな排出源になることが懸念されており、その排出実態を把握することが急務となっている。また、地球規模のハロカーボン収支を考える上でもアジアのデータは欠かせない。このような背景のもとで、東アジアの影響を検出するのに適した波照間島におけるハロカーボン高頻度モニタリングシステムを構築することが本研究の目的である。京都議定書で規制されているHFC類、PFC類、SF<sub>6</sub>と、モントリオール議定書で規制されるCFC類、HCFC類、トリクロロエタンなど多種類のハロカーボンを対象とする高精度ハロカーボンモニタリングとして定常的な観測を継続するための基礎を築くことを目指す。

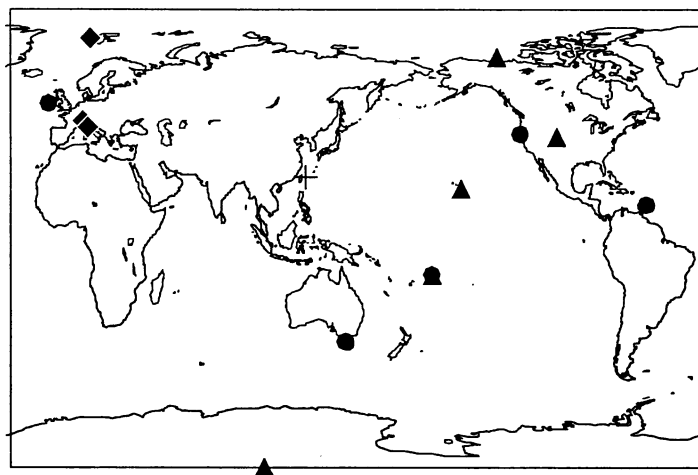


図1. 代替フロンを含むハロカーボン類の高頻度モニタリングステーション。●: AGAGE、▲: NOAA-CMDL、◆: SOGE。

## 2. 研究方法

### (1) 代替フロンを含むハロカーボン連続測定システムの開発

本研究では、表1に示す5種類のHFC、4種類のPFC、SF<sub>6</sub>、6種類のCFC、5種類のHCFC、2種類のハロンと、臭化メチル、トリクロロエタン、四塩化炭素とその他6種類のハロカーボンを対象に分析法の開発を行った。表1にはそれぞれの化合物の化学式、沸点および報告されているバックグラウンド濃度も合わせて示している。

一般に、大気中の微量有機化合物の分析には、高感度なガスクロマトグラフ/質量分析計(GC/MS)と大気濃縮装置を組み合わせたシステムが用いられている。しかし、現在市販されて対応できるものはない。その理由は、GC/MSへ導入する前に分析上妨害となる大量の窒素、酸素、

表1. 測定対象化合物

化合物名	化学式	沸点 (°C)	GWP (100年)	平均濃度 (ppt)		
				1998 IPCC2001 <sup>1)</sup>	2000 WMO2002 <sup>5)</sup>	
京都議定書による規制対象化合物						
HFC	23	CHF <sub>3</sub>	-82	12000	14	
	32	CH <sub>2</sub> F <sub>2</sub>		550		
	134a	CH <sub>2</sub> FCF <sub>3</sub>	-26	1300	7.5	
	125	CHF <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	-49	3400		
	152a	CH <sub>3</sub> CHF <sub>2</sub>	-25	120	0.5	
PFC	14	CF <sub>4</sub>	-128	5700	80	
	116	C <sub>2</sub> F <sub>6</sub>	-79	11900	3.0	
	218	C <sub>3</sub> F <sub>8</sub>	-37	8600		
	318	C <sub>4</sub> F <sub>8</sub>		10000		
SF <sub>6</sub>	六フッ化硫黄	SF <sub>6</sub>	-64	22200	4.2	
モントリオール議定書による規制対象化合物						
CFC	11	CCl <sub>3</sub> F	24	4600		260.5
	12	CCl <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	-30	10600		542.9
	113	C <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub> F <sub>3</sub>	48	6000		82.0
	13	CClF <sub>3</sub>	-81	14000		
	115	CClF <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	-39	7200		
	114	C <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> F <sub>4</sub>	4	9800		
HCFC	22	CHClF <sub>2</sub>	-41	1700		143.2
	141b	CH <sub>3</sub> CCl <sub>2</sub> F	32	700		13.0
	142b	CH <sub>3</sub> CClF <sub>2</sub>	-10	2400		12.5
	124	CHClF <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	-12	620		
	123	CHCl <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	27	120		
ハロン	1211	CF <sub>2</sub> ClBr	-4	1300		4.1
	1301	CF <sub>3</sub> Br	-58	6900		2.9
	臭化メチル	CH <sub>3</sub> Br	4	5		8.1
	トリクロロエタン	CH <sub>3</sub> CCl <sub>3</sub>	74	140		45.4
	四塩化炭素	CCl <sub>4</sub>	77	1800		96.1
その他						
	塩化メチル	CH <sub>3</sub> Cl	-24			536
	ヨウ化メチル	CH <sub>3</sub> I	43			
	ジクロロメタン	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	40			
	クロロホルム	CHCl <sub>3</sub>	61			
	トリクロロエチレン	C <sub>2</sub> HCl <sub>3</sub>	87			
	テトラクロロエチレン	C <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub>				

二酸化炭素を除去することが必要であるにも関わらず、極低沸点化合物とそれら妨害物質との分離が難しいためである。また、通常の大気濃縮装置では捕集用トラップの冷却のために液体窒素等の寒剤が用いられているが、波照間島のような遠隔地で連続使用することは現実的でない。このような問題を解決するため、我々はトラップの冷却に小型の極低温冷凍器を使用して、その中で特別に設計した小型トラップの冷却と加熱を繰り返す図2のような濃縮システムを設計・製作した。分析の概要を以下に示す。

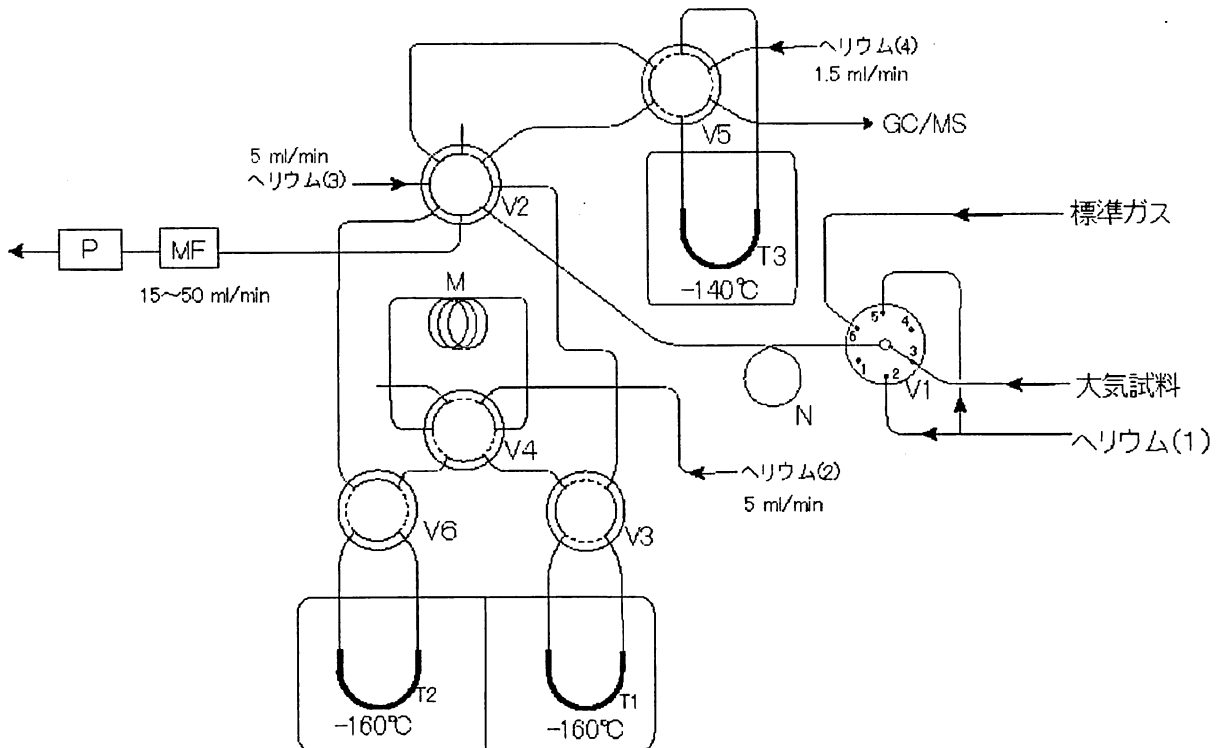


図2. ハロカーボン連続測定のための大気濃縮部の概略図

V : バルブ, N : ナフィオンドライヤ, M : モレキュラーシーブカラム, MF : マスフローコントローラ, P : ダイヤフラムポンプ, T : トラップ (T1、T2: Carboxene 1000+Carbopack B, T3 : Carboxene 1000 and Tenax TA).

図のバルブ状態は、V1-port 3, V2-OFF, V3-OFF, V4-OFF, V5-OFF, V6-OFF.

大気試料 (500ml) は脱水のためのナフィオンドライヤを通して、 $-160^{\circ}\text{C}$ に冷却したトラップT 1 (Carboxene 1000とCarbopak Bを充填) に濃縮される。次に大量に共存する窒素と酸素をヘリウムページによって追い出した後、トラップT 1をやや昇温してPFC-14と二酸化炭素をトラップT 3 ( $-160^{\circ}\text{C}$ ) に移す。トラップT 1とトラップT 2 (Carboxene 1000+Carbopak B) に濃縮された成分は加熱脱着によってクライオフォーカス用のトラップT 3に再濃縮されるが、二酸化炭素はモレキュラーシーブカラムを通過する段階で除去される。このようにして、分析の妨害となる水蒸気、窒素、酸素、二酸化炭素が除かれたサンプルが最終的にGC/MSへ導入される。GCカラムには低沸点成分の分離に優れたPorabond Q (0.32mm x 50m) を用いた。また、MSによる検出には化合物に特異なイオンをモニターするSIM (Selected Ion Monitoring) 法を用いた。全てのバルブ切り替え、温度制御、流量制御はコンピュータコントロールとした。定量には重量法により作製した標準ガス ((株)太陽東洋酸素、CFC12;500ppt、CFC11;250ppt、HCFC22;200ppt、その他は100ppt) を用いた。

## (2) 波照間における連続観測

平成16年2月に、上記の測定システムを国立環境研究所の波照間モニタリングステーション内に設置した(写真1)。観測タワーの高度40mに取り付けられたインテークから大気を大流量で引き込み、その一部をメタルベローズポンプによって大気濃縮システムに送り、分析に供した。サンプリングラインには、当初外径1/2インチのシンチュウ製ラインを用いたが、平成同年5月以降、外径1インチのテフロン製ラインに変更し、さらに同年11月にステンレス製ラインに変更した。大気試料のサンプリングフロー図を図3に示す。

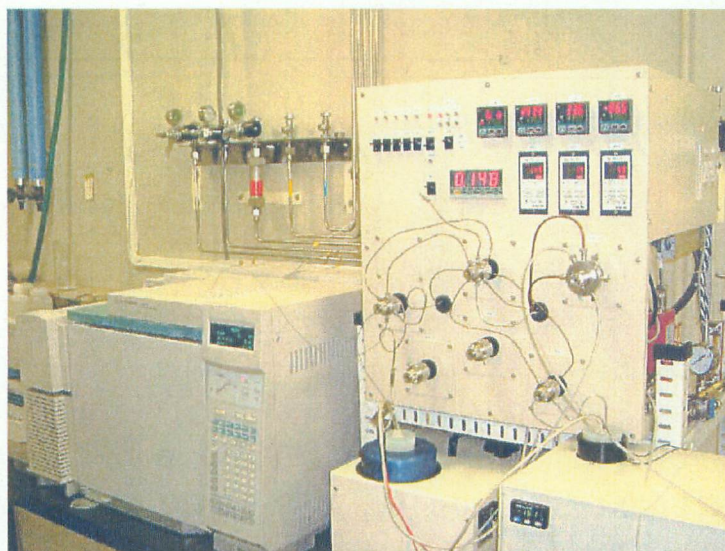


写真1. 波照間St. に設置された自動大気濃縮/GC/MSシステム

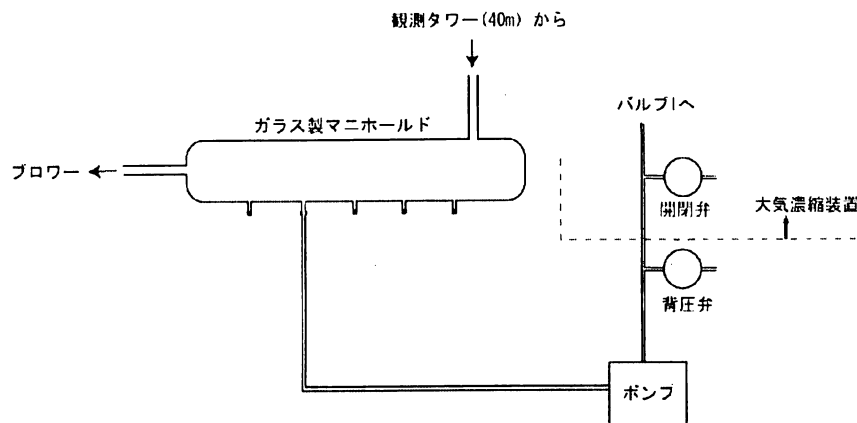


図3. 大気サンプルのフロー図

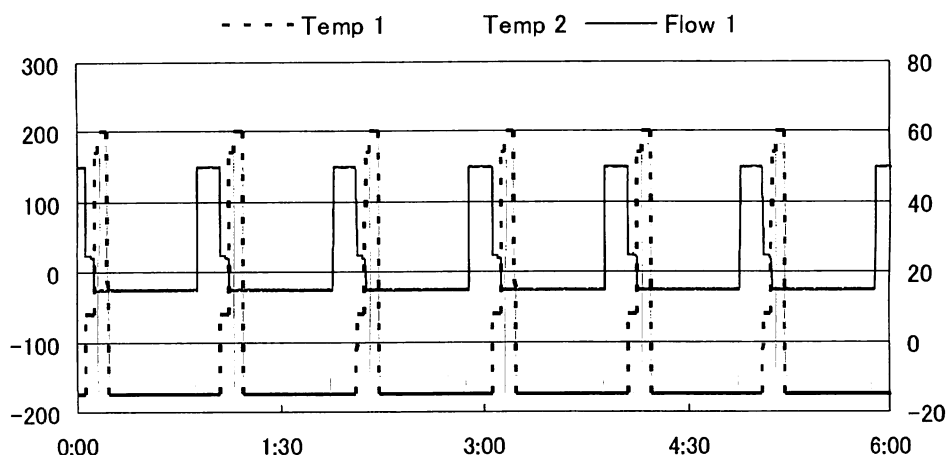


図4. バルブ温度と流量の記録例

本システムは(1)で述べたように最も低沸点のPFC-14まで測定可能としたが、波照間における連続観測は、この化合物を除いた30成分測定として開始した。その理由は、PFC-14を測定するために必要なトラップT 2、バルブV 4とV 6、およびモレキュラーシーブカラムの動作を省くことによって、遠隔地における連続運転をなるべく簡単な系で立ち上げるためである。1年間の定常運転を確認した後、PFC-14を測定対象化合物に追加する予定である。

1時間毎にサンプリング→分析を行い、6回に1回の割合で標準ガスの分析を行った。これによって、個々のハロカーボンについて1日当たり20データが得られる。標準ガス中ハロカーボンの濃度変動を確認するため、基準標準ガスとの比較を定期点検時に行った結果、CFC、HCFC、SF<sub>6</sub>、PFC、HFC、ハロン等については、全く変化が見られなかった。なお、臭化メチルやヨウ化メチルについては、ほぼ直線的な減少が見られたため、定量に当たっては必要な補正を行った。また、濃縮装置のバルブ位置、トラップ温度の実測値は1分値としてすべてパソコンに記録し、

正常な運転の確認に用いた。トラップT 1とT 3の温度および流量実測値の保存データ例を図4に示す。

これまでに得られた各化合物のGC/MSデータ処理を順次進め、HCFC-22、HFC-134a、PFC-116など一部化合物について、濃度変動要因の解析を行った。

### 3. 結果・考察

#### (1) 分析法の評価

標準ガスの分析例としてHFC、PFC、SF<sub>6</sub>、CFC、HCFC、ハロンの定量用イオンのクロマトグラムを図5に示す。PFC-218やPFC-318については、ピーク幅の広がる傾向が見られたが、適切なモニターイオンの選択により対象化合物の分離・検出が可能であった。窒素、酸素、二酸化炭素等の妨害成分の影響については、ppmレベル以下まで除去されていること、クロマトグラム上で測定対象成分と重ならないことを確認した。しかし、大気中希ガス成分のうち、1.14ppmの濃度で存在するクリプトン(Kr)がPFC-14とクロマトグラム上で重なり、PFC-14の感度を10%程度低下させてしまうことが明らかとなった。Krは極性もなく、その沸点(-153°C)がPFC-14に近いため、濃縮段階で両者を分離することも難しい。そこで、標準ガスに大気中と同濃度のKrを含めることによって、その干渉効果を打ち消すこととした。また、四塩化炭素の場合、主要イオンのいずれもがPorabond Qカラムからのブリード成分の妨害を受けるため、以下の解析から省いた。

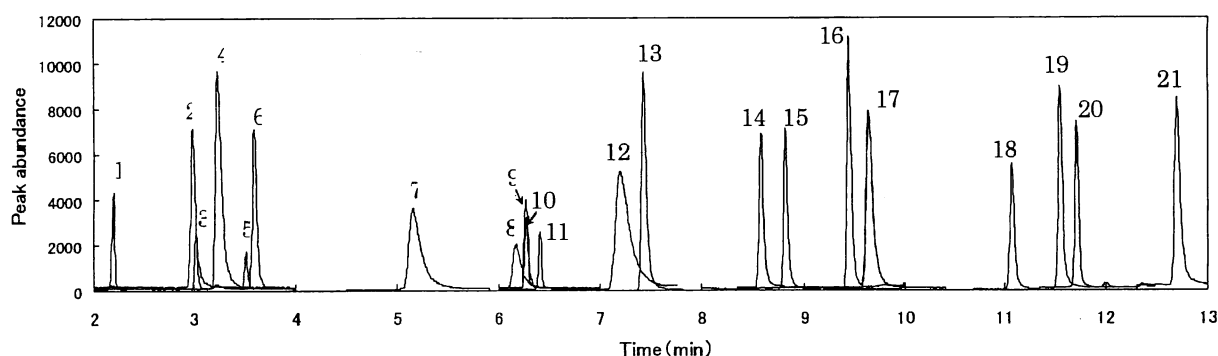


図5. 標準ガスのSIMクロマトグラム

- 1:PFC-14 (m/z=69), 2:PFC-116 (m/z=119), 3:HFC-23 (m/z=51), 4:SF<sub>6</sub> (m/z=127),  
5:HFC-32 (m/z=51), 6:CFC13 (m/z=69), 7:PFC-218 (m/z=169), 8:CFC-115 (m/z=135),  
9:HFC-134a (m/z=83), 10:HFC-152a (m/z=65), 11:HCFC-22 (m/z=67), 12:PFC-318 (m/z=100),  
13:CFC-12 (m/z=85), 14:HCFC-142b (m/z=65), 15:HCFC-124 (m/z=67), 16:Halon1211 (m/z=85),  
17:CFC-114 (m/z=135), 18:CFC-11 (m/z=101), 19:HCFC-141b (m/z=81), 20:HCFC-123 (m/z=85),  
21:CFC-113 (m/z=101)

なお、CFC-12とCFC-11のピークは1/5にスケールダウンして表示している。



試料量を変えてピーク面積の変化を調べた実験では、100～700mLの範囲で全ての対象化合物が良好な直線性を示した。800mL以上ではPFC-14の破過が見られたため、分析のための試料量は500mLとした。標準ガス分析から求めた検出限界(S/N=2)は、HFC-32を除く全成分について1pptv以下であり、HFC-32の場合は1.7pptvであった。PFC-218、PFC-318のようにピークのテーリングが顕著な成分については、サンプル中濃度が低い場合のピーク面積の読み取り誤差が大きくなるが、これについてはピーク高さをを用いることによって精度の向上をはかることができた。

以上、極低温冷凍庫内の小型トラップの段階的な昇温とPorabond Qカラムを利用した新しい分析法により、PFC、HFCを含むハロカーボン類の高感度・高精度分析を可能にした。四塩化炭素については、Porabond Qカラムによる高精度分析が困難であるが、現時点では、PFC-14からテトラクロロエチレンまでを1本のカラムで分析できるものはPorabond Qの他にはないため、将来の課題となった。PFC、HFC、SF<sub>6</sub>、HCFC、CFCについては、液体窒素を必要としない冷凍庫の使用により、遠隔地における連続測定が可能となった。

## (2) 波照間における連続測定のパフォーマンスについて

2004年に2月に波照間観測ステーションに設置された装置は、GC/MSソフトウェアのバグによる数回の中断と保守・試験上必要な中断を除いて、一年以上にわたり安定した測定を継続している。

サンプリングラインにシンチュウ管を使用していた時期(平成16年3～4月)にはHCFC-22とHFC-134aの観測値がタワー(20m)上で採取したキャニスターサンプル中の濃度に比べてやや高くなる傾向が見られた。ラインあるいは接続箇所における微小な漏れ箇所からごくわずかの室内空気が浸入している可能性が疑われたため、観測所内の室内大気を分析したところ、これら2化合物の濃度が異常に高いことが分かった。そこで、別系統のライン(テフロン製)に変更した結果、上記問題は解決された。

測定精度を左右する装置の安定性に関しては良好な結果が得られた。6時間ごとに分析される標準ガス中の各成分のピーク面積は図6に示すようにわずかず減少し、5回のサンプル分析をはさんだ標準ガス濃度の変化量は-0.2%～-0.4%であった。大気濃度を算出する際には、この変化分も内挿法によって補正の上、定量を行った。

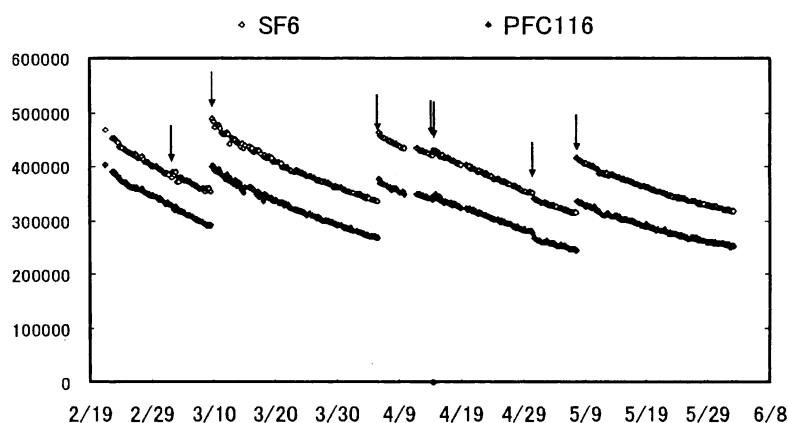


図6. 標準ガス中のSF<sub>6</sub>とPFC-116測定値(ピーク面積)の変化  
なお、図中の矢印はMSのチューニングを行った時期を示す



### (3) 波照間島における大気中ハロカーボン濃度の変動

本観測によってアジア域で初めて、PFC、HFC、SF<sub>6</sub>を含むハロカーボンの高頻度モニタリングデータが得られた。波照間におけるハロカーボン濃度は、化合物の種類によって大きく異なる変動パターンを示した。図7～13には各グループの代表として、HCFC-22、SF<sub>6</sub>、HFC-23、HFC-134a、PFC-318、CFC-12、テトラクロロエチレンの1年間にわたる測定結果をそれぞれ示す。各化合物の濃度変動には季節的な変動と数時間～数日間の短期的な変動が見られる。

HCFC-22(図7)を始めとするHCFC類の場合、ベースライン濃度は7、8月に最も低く、秋、冬に高くなる傾向が見られた。短期的な濃度増加は冬～春に顕著で、100ppt以上の濃度増加も数回観測されている。2004年7-8月の平均濃度は162.8ppt、2005年1-2月の平均濃度は177.2pptであり、15ppt近い差が見られた。この濃度差には季節的な変化に経年変化の一部が含まれる。HCFC-142bの場合は、2004年7-8月の平均濃度が15.5ppt、2005年月の平均濃度は16.3pptであった。

SF<sub>6</sub>(図8)は、わずかな季節変化を示し、2004年7-8月の平均濃度は5.3ppt、2005年1-2月の平均濃度は5.6pptで、年間を通した濃度変動のパラツキ(相対標準偏差)は約10%であった。数pptレベルの短期的な濃度増加が2、3月を中心に観測された。

HFC類のうち、HFC-23(図9)はHCFC-22(図7)とよく似た短期増加のパターンを示し、20～30pptの濃度増加が数回観測された。2004年7-8月の平均濃度は18.5ppt、2005年1-2月の平均濃度は21.0pptであった。一方、近年急速に増加しているHFC-134a(図10)については、短期的な濃度増加はそれほど顕著でなく、2005年3月11日の1点を除くとその増加濃度は10ppt以内に収まっている。しかし、季節変化の割合はHCFC類などに比べて大きく、2004年7-8月と2005年1-2月の平均濃度はそれぞれ30.4pptと36.4pptであった。また、2004年5月と2005年5月の濃度差が4ppt以上あり、顕著な経年増加が認められる。

PFC類は、PFC-318(図11)をはじめ、年間を通してほぼ一定濃度であり、短期的な濃度増加の観測例も少なく1～2ppt以内であった。

CFC類の濃度レベルもほぼ一定で、CFC-12(図12)の2004年7-8月平均濃度(540.1ppt)と2005年1-2月の平均濃度(541.0ppt)の差は1ppt以下であった。短期的な濃度増加はCFC-12の場合、10ppt前後の増加が数回観測されたが、存在量に対する変化の割合は2%程度に過ぎない。

溶剤ハロカーボン類(テトラクロロエチレン、トリクロロエチレン、ジクロロメタン)はいずれも大きな濃度変動を示した。テトラクロロエチレン(図13)の場合、冬の平均濃度(2005年1-2月、5.8ppt)は夏の平均濃度(2004年7-8月、1.3ppt)の4倍以上であった。また、15pptを上回る短期的な濃度増加もしばしば観測された。トリクロロエタンは2005年1-2月の平均濃度が2004年7-8月を下回った唯一のハロカーボンである。モントリオール議定書による全廃規制を受けて、大気中濃度が急激に減少していることを示すものと考えられる。

### (4) 波照間におけるハロカーボン濃度変動要因の解析

波照間島は、夏には南の低緯度海域から気団が主に流入し、それ以外の季節はアジア大陸からの吹き出しの影響を受ける地理にある。従って、波照間で観測されるハロカーボン濃度の季節変動はそれらの緯度分布の違いが反映される。HCFC類やHFC類の濃度に大きな季節変化が見ら

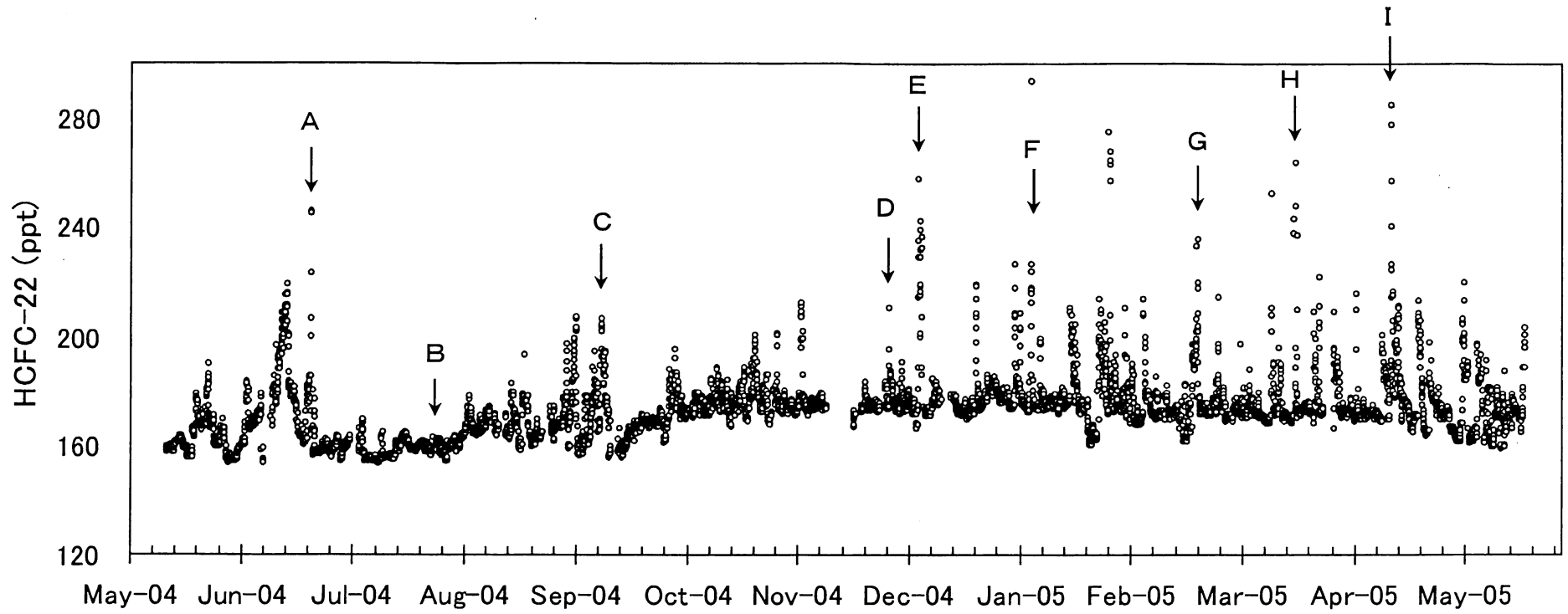


図7. 波照間における大気中HCFC-22濃度の変動 (2004年5月～2005年5月)

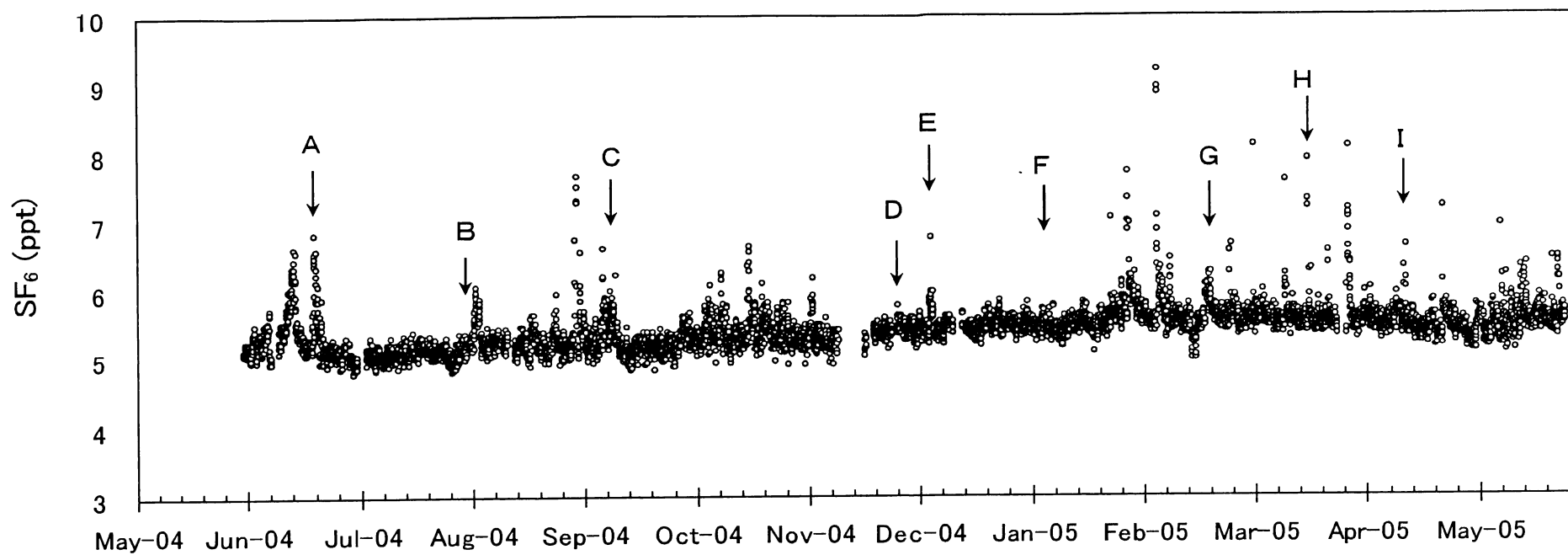


図8. 波照間における大気中SF<sub>6</sub>濃度の変動 (2004年5月～2005年5月)

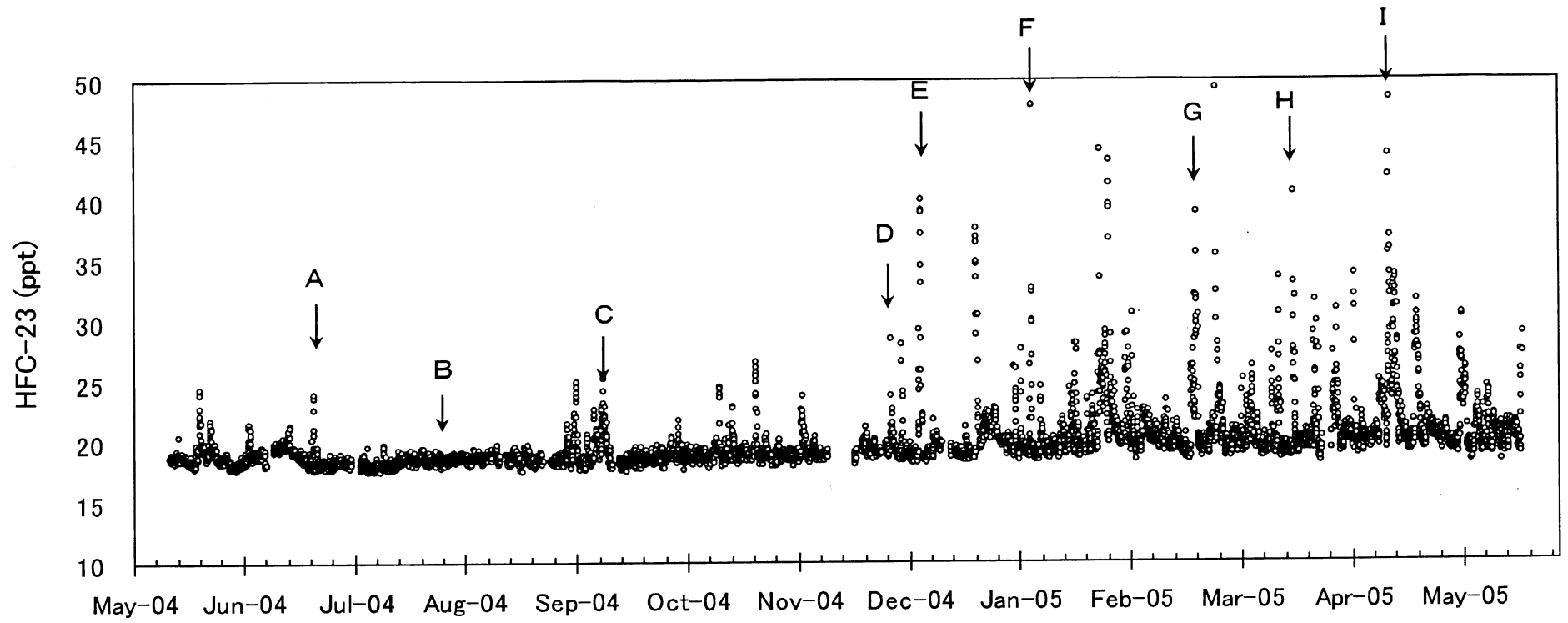


図9. 波照間における大気中HFC-23濃度の変動 (2004年5月～2005年5月)

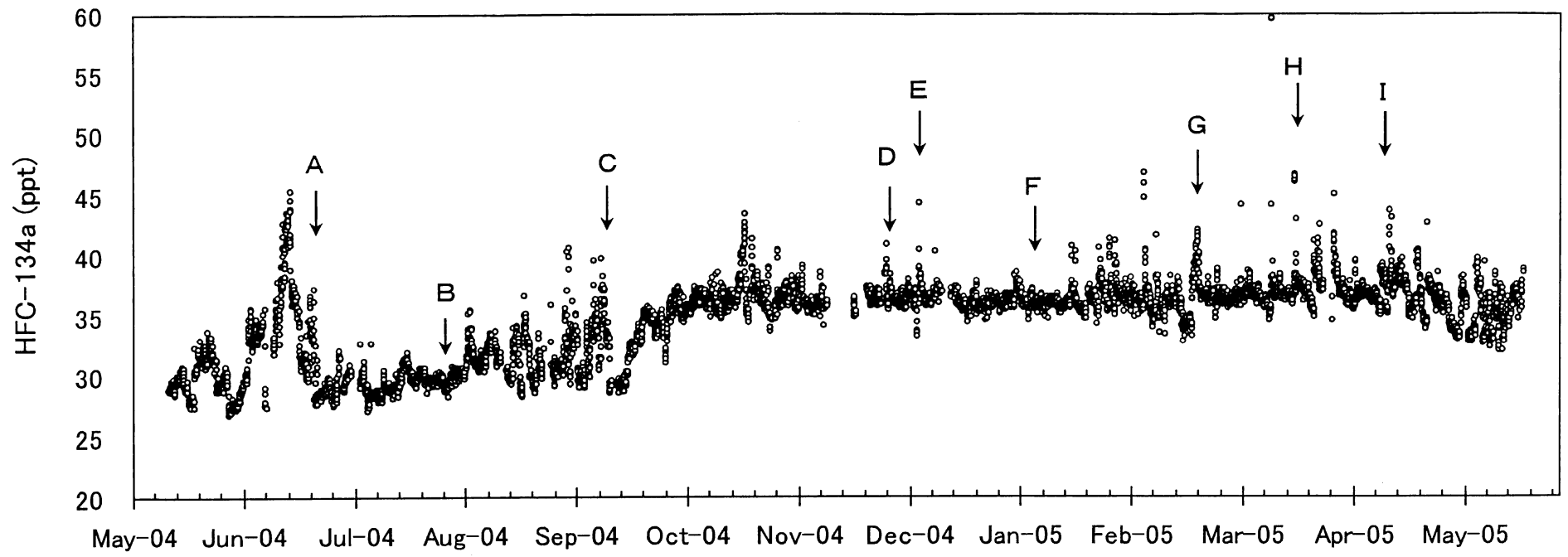


図10. 波照間における大気中HCFC-134a濃度の変動 (2004年5月～2005年5月)

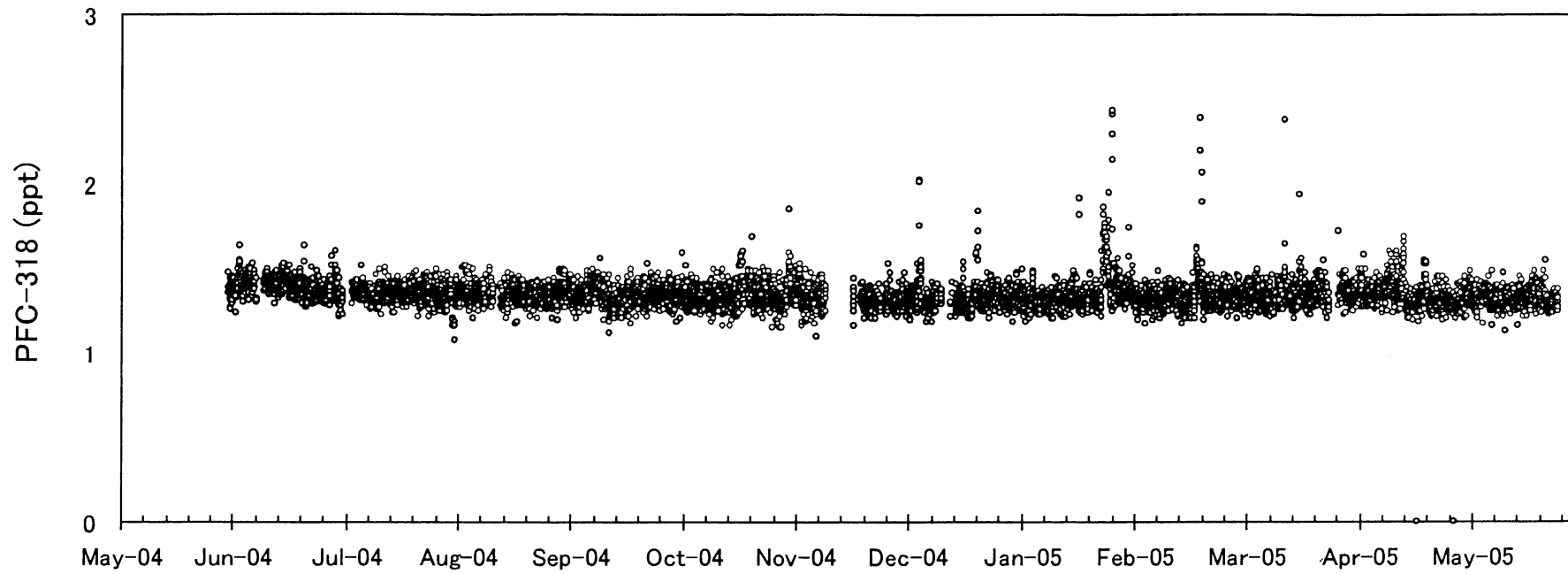


図11. 波照間における大気中PFC-318の変動 (2004年5月～2005年5月)

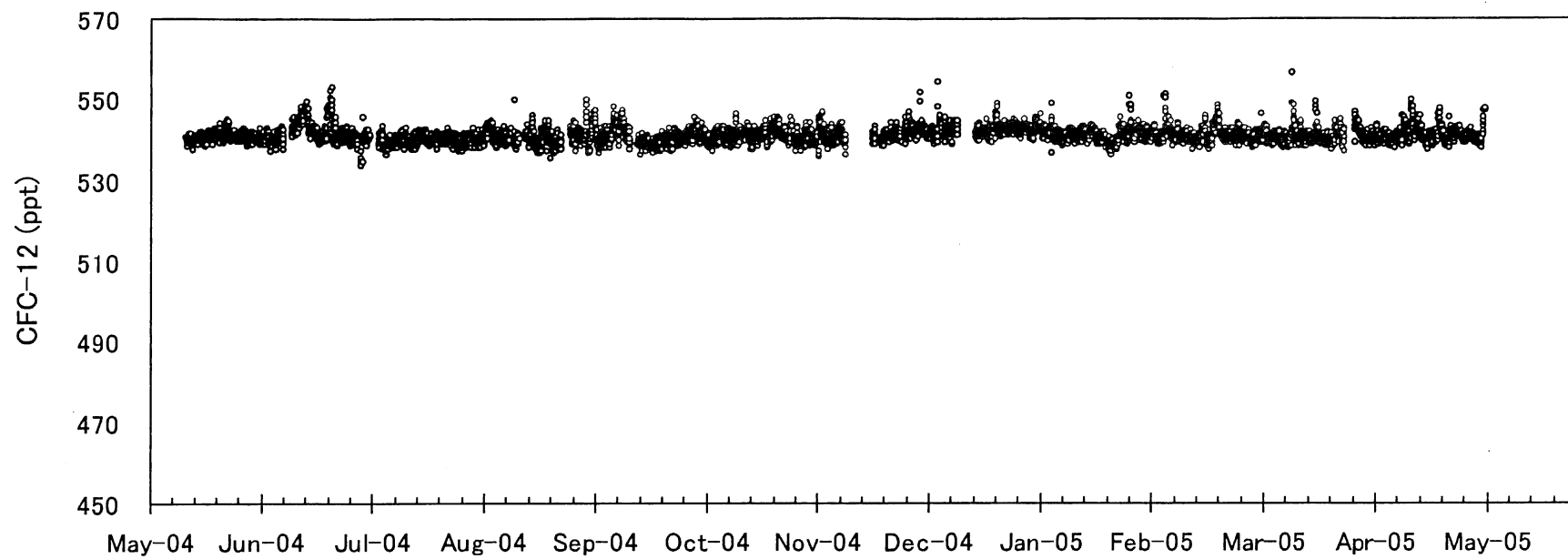


図12. 波照間における大気中CFC-12の変動 (2004年5月～2005年5月)



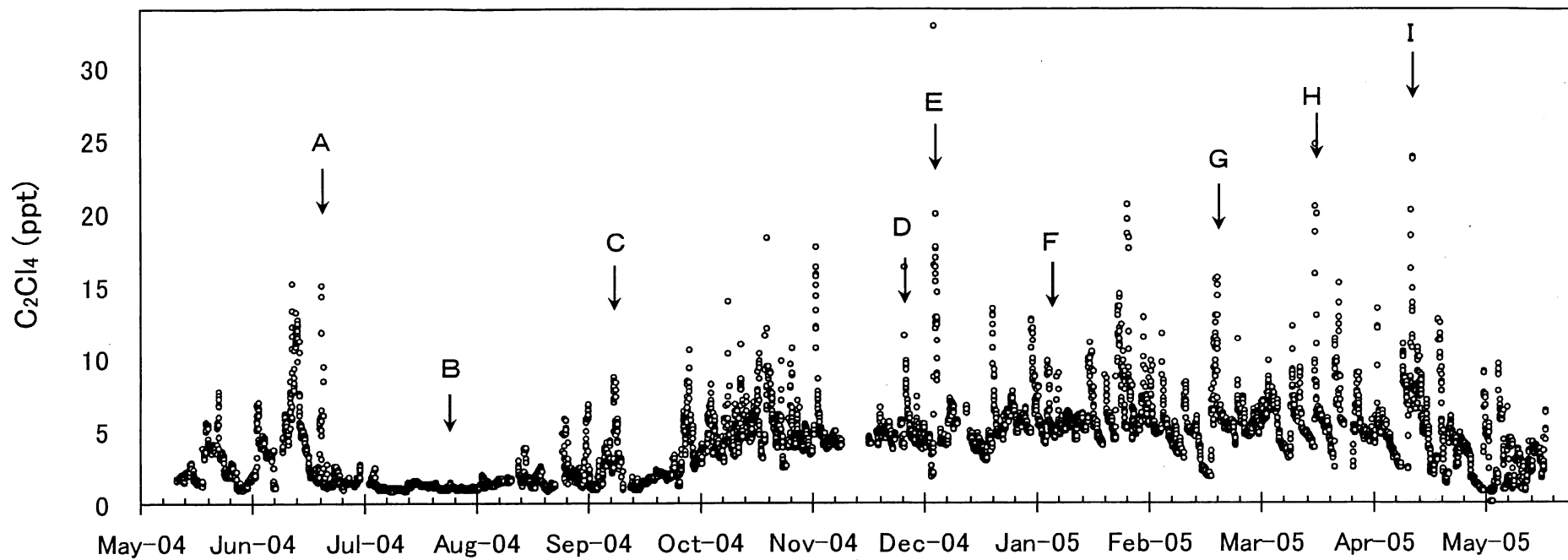


図13. 波照間における大気中テトラクロロエチレン濃度の変動 (2004年5月～2005年5月)

れた理由として、北半球におけるこれらの化合物の排出が続いているために濃度の南北差が大きいことが挙げられる。一方、CFCのように現在の排出量が少なく、すでに南北両半球における濃度差が解消されている成分については季節変化が見られない。また、大気寿命の短いハロカーボン類については、南北両半球における濃度差が大きいことに加えて、夏季には反応による消失速度が大きいため、夏の濃度が特に低くなっていると考えられる。

次に短期的な濃度増加をもたらす要因を解析するために、国立環境研究所地球環境センターのCGER-METEXシステム<sup>6)</sup>を用いて7日間のバックトラジェクトリー解析を行った。例として、図7～10と図13中にA～Iの記号で示した時刻に波照間に到達した気団のバックトラジェクトリーを図14に示す。上海、台湾、西日本など大都市を通過した気団が波照間に到達したときに、高濃度はロカーボンが観測されること、太平洋の気団が流入したときには、Bのように低濃度となることが明らかになった。このように波照間島にはハロカーボン類の排出源となる各地域から大気が入り込んでおり、その影響が大気濃度に反映されていることが明らかとなった。サブテーマ3では、これらのデータと大気輸送モデルを使って東アジア周辺におけるハロカーボン排出状況の定量的理解に取り組んだ。

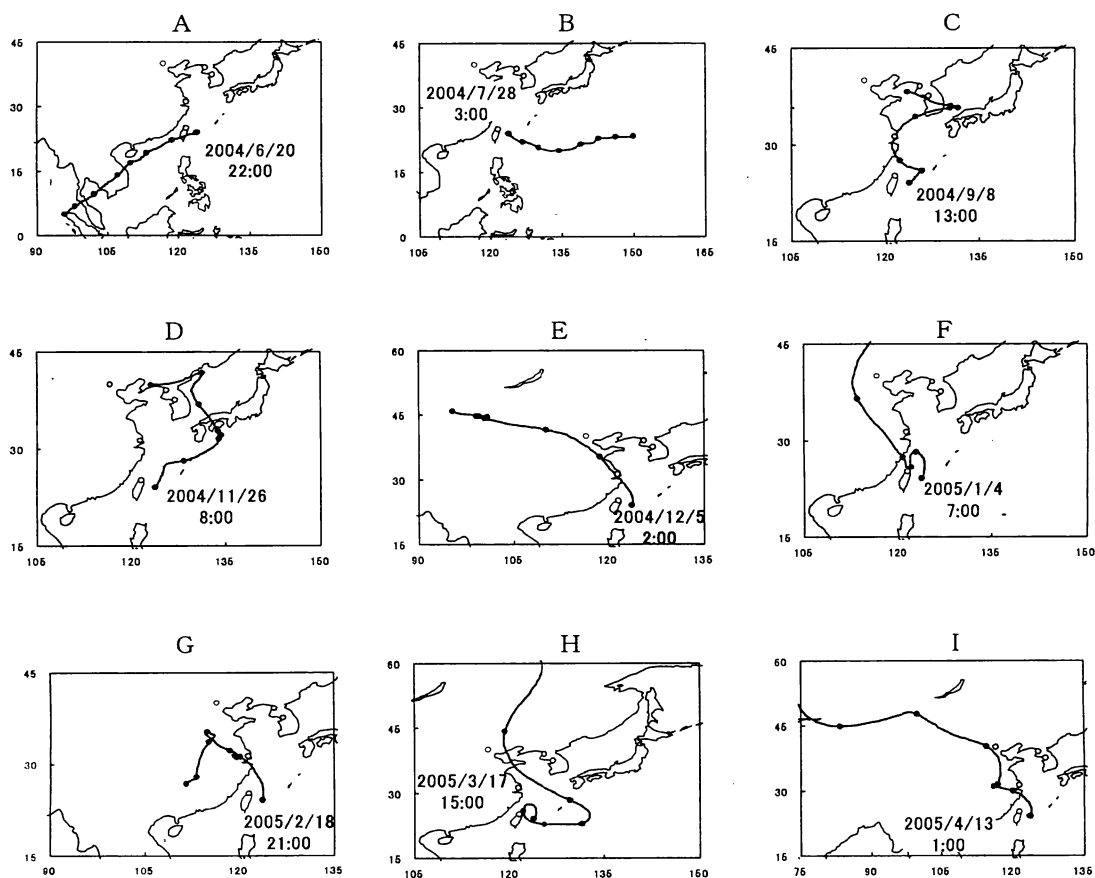


図14. 波照間に到達した気団の7日間バックトラジェクトリー  
(なお、A～Iは図6～12中のA～Iに相当する)

## 5. 本研究により得られた成果

- 代替フロン類を含むハロカーボン類の高頻度モニタリングシステムを開発し、波照間における定常観測を立ち上げた。
- この高頻度定常観測によって、アジアにおける地域別排出量解析のための詳細な濃度変動データを集積すると共に、代替フロンを含むハロカーボン連続観測のアジア空白域を埋めることができた。
- 1年間の観測データを基に、波照間におけるハロカーボン濃度変動の特徴を明らかにした。

## 6. 引用文献

- 1) IPCC, 2001: Climate Change 2001: The Scientific Basis, Contribution of Working Group I to the Third Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change [Houghton, J. T., Y. Ding, D. J. Griggs, M. Noguer, P. J. van der Linden, X. Dai, K. Maskell, and C. A. Johnson (eds.)]. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, 881pp.
- 2) D. B. Ryall, R. G. Derwent, A. J. Manning, P. G. Simmonds, S. O' Doherty, Estimating source regions of European emissions of trace gases from observations at Mace Head, Atmos. Environ., 35, 2507-2523, 2001.
- 3) S. Remann, A. J. Manning, P. G. Simmonds, et al., Low European methyl chloroform emissions inferred from long-term atmospheric measurements, Nature, 433, 506-508, 2005.
- 4) R. G. Prinn, et al., A history of chemically and radiatively important gases in air deduced from ALE/GAGE/AGAGE, J. Geophys. Res., 105, p17751-17792, 2000.
- 5) WMO (World Meteorological Organization), Scientific Assessment of Ozone Depletion: 2002, Global Ozone Research and Monitoring Project - Report No. 47, 2003.
- 6) Y. Fujinuma, Data analysis and graphic display system for atmospheric research using PC, CGER-M014-2003, CGER/NIES, Tsukuba, Japan, 2003.

## 7. 国際共同研究等の状況

波照間におけるハロカーボンの観測研究は、グローバルなモニタリングネットワーク組織であるAGAGE (Advanced Global Atmospheric Gases Experiment) と協力して進めている。標準ガスの相互比較、データ交換などを進め、本研究による観測成果の国際的な利用を図っている。

## 8. 研究成果の発表状況

### (1) 誌上発表

<学術誌 (査読あり)>

- ① 榎本孝輝、横内陽子、泉克幸、稲垣敏治：大気環境学会誌、40、1-8 (2005)

「PFC, HFCを含むハロカーボン分析システムの開発と大気観測への応用」

<学術誌（査読なし）>

- ① Ko M. K. W., Poulet G., Yokouchi Y. et al.: WMO Global Ozone Res. Monit. Proj. 47 Scientific Assessment of Ozone Depletion: 2002 (pp. 498), World Meteorological Organization ed., p. 2.1 - 2.57 (2003)  
” Chapter 2 Very short-lived halogen and sulfur substances”
- ② 横内陽子: 化学と教育、51、770 - 771 (2003)  
「自然起源の成層圏オゾン破壊物質－塩化メチル」
- ③ 横内陽子: かんきょう、30、42-43 (2005)  
「東アジアにおけるハロカーボン排出実態解明のための観測研究」
- ④ Y. Yokouchi, M. Hitoshi, T. Saito, T. Shirai & S. Taguchi: Proceedings of Fourth International Symposium on Non-CO<sub>2</sub> Greenhouse Gases (NCGG-4)  
“In situ Monitoring Study of HFCs, PFCs, SF<sub>6</sub>, CFCs, and HCFCs at a Remote Station in East Asia”

(2) 口頭発表（学会）

- ① 榎本孝輝、横内陽子、泉克幸：第8回大気化学討論会(2002)  
「PFC, HCFC, HFC, CFCの同時測定システムの開発」
- ② 横内陽子、和田誠、稲垣敏博、他：第9回大気化学討論会（2003）  
「大気中クロロホルムの分布と発生源について」
- ③ 横内陽子：第1回「生物と環境におけるヨウ素」ワークショップ(2003)  
「自然起源ハロゲン化合物の分布と発生源について」
- ④ 榎本孝輝、横内陽子、泉克幸、稲垣敏治：第44回大気環境学会年会(2003)  
「相模湾上空における大気中PFC, HFC, SF<sub>6</sub>, HCFC, CFC類の鉛直分布観測」
- ⑤ Y. Yokouchi, and H. Mukai: AGU Fall Meeting 2004 (2004)  
“High Frequency GC/MS Measurements of CFCs, HCFCs, HFCs, PFCs and SF<sub>6</sub> at Hateruma Island”
- ⑥ 横内陽子、向井人史、斉藤拓也：第15回大気化学シンポジウム（2005）  
「波照間島における大気中ハロカーボン類の自動濃縮/GC/MS測定と東アジアの影響について」

(3) 出願特許

なし

(4) シンポジウム、セミナーの開催（主催のもの）

なし

(5) マスコミ等への公表・報道等

なし

## 9. 成果の政策的な寄与・貢献について

京都議定書で規制されるHFC、PFC、SF6を含むハロカーボン類の高頻度観測が立ち上がったことにより、アジア域におけるハロカーボン排出実態の解析が可能となった。このことは、温室効果ガス削減のための政策決定に大きく貢献できると考えられる。また、アジアを代表するデータとして将来のIPCCレポートなどに引用されることが期待される。