

第 2 部 特定物質等の大気中濃度

1. オゾン層破壊物質の種類と特性

オゾン層破壊物質

人間活動によって塩素原子や臭素原子を含有するオゾン層破壊物質が排出されている。これらの物質の多くは、非常に安定で反応性がなく、雨や海水にも溶解しないため、大気中の寿命が極めて長く、下層の対流圏大気中に蓄積する（大気中寿命の短いものは一部が大気中に蓄積する）。これらは非常にゆっくりではあるが大気の運動を通じて成層圏に輸送され、そこでオゾン層で遮蔽されない短波長の太陽紫外線によって分解され、反応性の高い物質に変換される。生じた反応性物質が、成層圏オゾンを連鎖反応により破壊する。

塩素系オゾン層破壊物質には、主としてCFC、四塩化炭素、1,1,1-トリクロロエタン（別名メチルクロロホルム）があり、影響は小さいがHCFC、塩化メチルなどがある。CFCは、炭素、塩素及びフッ素原子のみから構成される物質であり、冷凍機や空調機器の冷媒、発泡剤、エアゾル噴射剤、金属や電子機器の洗浄剤などとして、多くの用途に使われてきた。四塩化炭素はCFCの製造原料として、1,1,1-トリクロロエタンは金属等の洗浄用溶剤として使われてきた。

臭素系オゾン層破壊物質では、反応性や水溶性のないハロンが主なものであり、その他臭素系の人工物質や臭化メチルがある。ハロンは消火剤として、臭化メチルは農業用薫蒸剤等として使用されている。

オゾン層保護法における特定物質

「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」（1987年）によって規制対象とされたオゾン層破壊物質は、「特定物質の規制等によるオゾン層の保護に関する法律」において「特定物質」として規制されている。具体的には、CFC、HCFC、ハロン、四塩化炭素、1,1,1-トリクロロエタン、HBFC、ブromoklorometan、臭化メチルである。各物質の特徴と用途については第2部参考資料1（p.125）を参照。なお、2016年10月のモントリオール議定書キガリ改正を受けて、2018年にオゾン層保護法が改正され、新たに「特定物質代替物質」としてHFCが規制されることとなった。同法はキガリ改正が発効する2019年1月1日に施行された。

成層圏中の塩素・臭素の発生源

図2-1-1は、塩素・臭素を含む主要な起源物質（有機塩素・臭素化合物）が成層圏中の塩素・臭素の全量にそれぞれどの程度寄与しているかを示している。ただし同図では、塩素系化合物（左）と臭素系化合物（右）で縦軸の化合物量のフルスケールが大きく異なっており、成層圏中の全臭素量は全塩素量の100分の1以下である。なお、起源物質に占める自然発生源の割合は、塩素系化合物の場合は20%以下であるのに対し、臭素系化合物の場合は約半分である。

塩素源については、成層圏に達する塩素のほとんどを人間活動が占める。CFCは人間活動によって排出される塩素系オゾン層破壊物質のうち最も多量にあるものである。塩化メチルは大部分が自然発生源である。CFCの代替物質であるHCFCによる塩素系化合物中の割合は小さいが、その大気中濃度は近年急増している。

臭素源については、全起源物質のうち約半分を占めているハロンなどの人為発生源のオゾン

層破壊物質の大気中濃度が、1999年から2020年の間に約14.5%減少している。臭素系オゾン層破壊物質量の減少の多くは人間活動由来の臭化メチルの削減によるものである。

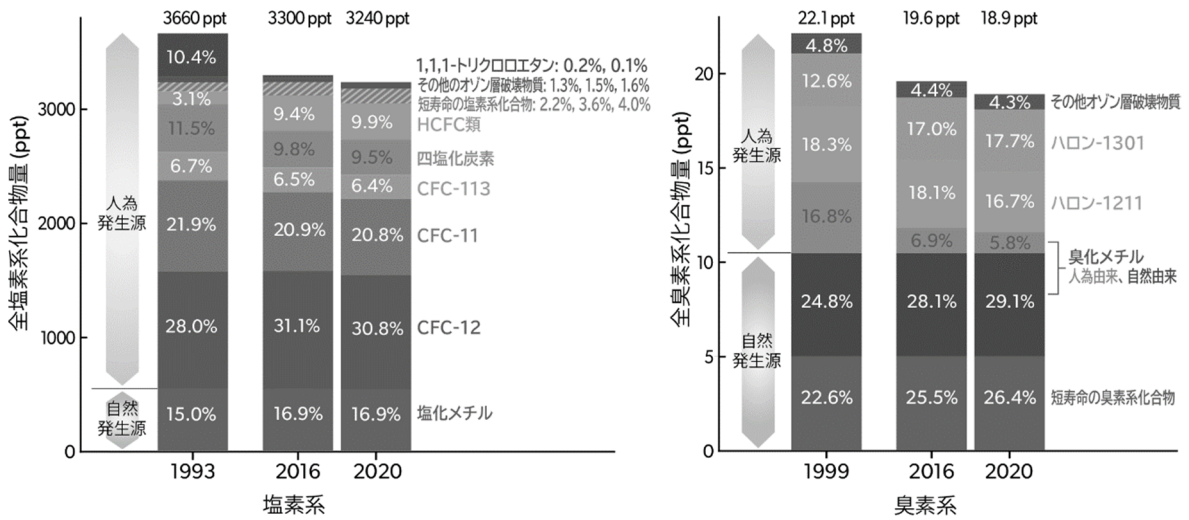


図 2-1-1 1993、1999、2016年及び2020年の成層圏中の塩素・臭素の主要な起源物質
 大気中のガスの濃度の単位として「1兆分の1」(ppt)を使用している。1pptは、1兆個の大気分子が存在する中に着目するガス分子が1個の割合で存在することを示す。
 (出典) Scientific Assessment of Ozone Depletion: 2022 (WMO, 2022)

主なオゾン層破壊物質の大気中寿命・オゾン層破壊係数

主なオゾン層破壊物質の大気中の寿命や成層圏オゾン破壊への影響を表2-1-1に示す(詳細は巻末資料p.196~197を参照)。個々のオゾン層破壊物質の成層圏オゾン破壊への影響は「オゾン層破壊係数(Ozone Depletion Potential: ODP)」で示されている。個々のオゾン層破壊物質のODP値は一定重量の物質が大気に放出された際のオゾン層への影響を、同量のCFC-11が放出された際のオゾン層への影響との相対値(CFC-11のODP値=1)として、物質ごとに計算される。

表 2-1-1 主なオゾン層破壊物質等の大気中寿命、オゾン層破壊係数^a

		大気中寿命(年)	オゾン層破壊係数
塩素系	CFC-12 (CCl ₂ F ₂)	102	0.73
	CFC-113 (CCl ₂ FCClF ₂)	93	0.81
	CFC-11 (CCl ₃ F)	52	1
	四塩化炭素 (CCl ₄)	32	0.72
	HCFC-22 (CHClF ₂)	12	0.034
	HCFC-141b (CH ₃ CCl ₂ F)	9.4	0.102
	HCFC-142b (CH ₃ CClF ₂)	18	0.057
	1,1,1-トリクロロエタン (CH ₃ CCl ₃)	5	0.14
	塩化メチル (CH ₃ Cl)	1	0.57
臭素系	ハロン1301 (CBrF ₃)	72	15.2
	ハロン1211 (CBrClF ₂)	16	6.9
	臭化メチル (CH ₃ Br)	0.8	0.57
	極短寿命ガス (CHBr ₃ など)	<0.5	b
フッ素系	HFC-134a (CH ₂ FCF ₃)	14	0

a 人間活動及び自然発生源の両方を含む
 b 推計が不確実

(出典) Scientific Assessment of Ozone Depletion: 2018 (WMO, 2018)

2. 特定物質等の観測状況

(a) 大気試料の採取法・分析法

特定物質の分析を目的とした大気試料の採取は、一般に、高真空にした超清浄の金属製容器に大気をそのまま採取するグラブサンプリング法、加圧状態まで試料採取が必要な場合は、メタルベローズポンプを用いて加圧を行い採取する加圧採取法、又は液体ヘリウムで冷却して採取するクライオジェニックサンプリング法により行われる。連続測定装置では、一定量の大气を低温カラムに通し、大気中成分を濃縮捕集する。

特定物質の分析には、ECD（電子捕獲型検出器）がハロゲンに対して比較的高い感度と選択性を示すことから ECD を備えたガスクロマトグラフ、又は種々の物質が同定できるガスクロマトグラフ／質量分析計（GC/MS）が用いられる。

塩素原子や臭素原子を含む特定物質の中には、試料採取容器（キャニスター）、測定装置配管及び標準ガス容器内で化学変化や吸着による影響を受ける物質（四塩化炭素、臭化メチル等）がある。このため測定装置においては、配管のデッドボリュームを極力少なくし、内面に不活性処理を施した配管・部品を使用する事が望ましい。また同様に、特定物質の定量を行う際に不可欠となる標準ガスの安定性についても注意が必要であり、国際的に信頼度の高い研究機関との相互検定も重要である。

(b) 大気試料の採取地点

特定物質の発生源からの局地的な汚染の影響がない大気（バックグラウンド大気）について測定を行うことで、地球規模の特定物質の分布や推移を知ることができる。

日本付近では、北海道の根室、稚内周辺などにおいて、気象条件によって局地的汚染のない北半球中緯度の代表的な大気を採取することができる。

一方、特定物質を都市部などの発生源に近い場所で測定を行うことで、自国における人為発生の推移を知ることが出来る。一般に、都市部などの発生源に近い場所では、大気中の特定物質の濃度は通常バックグラウンド濃度よりも高い値になる。このような場所での大気中濃度は、時間的にも地域的にも変動が大きく、風向・風速などの気象条件や人間の生産活動サイクル（週末や休日には低くなる）などによって左右されることが多い。

(c) 特定物質の観測体制

我が国では、東京大学において特定物質の大気中濃度を正確かつ精密に分析するための装置と手法が開発され、1979年（南極昭和基地については1981年）から2010年まで特定物質の広域分布や経年変化が観測されていた。

環境省は1988年から北海道及び川崎市で特定物質の観測を開始している。また特定物質代替物質としてHFCsの観測を2019年度から開始している。

国立環境研究所では、2004年から、波照間島（沖縄県）で、2006年から落石岬（北海道）において、特定物質を含むハロカーボン類の毎時間連続観測を行っている。

気象庁では、1990年から岩手県三陸町綾里で、また1990年から観測船「凌風丸」によって北西太平洋における特定物質の観測を行っている。

また、多くの都道府県及び政令指定都市においても、1989～1990年頃から特定物質の大気中濃度の測定が行われている。令和元年7月に環境省が行った調査では、16都道府県、5政令指定都市においてオゾン層破壊物質等の観測が行われている（第2部参考資料6（p.144）参照）。

オゾン層破壊物質の我が国での大気中濃度は、CFC-11等減少している物質がある一方、HCFC-22等増加し続けている物質もあり、今後も観測を続ける必要がある。

なお、世界において行われているオゾン層破壊物質の大気中濃度観測は、主なものとして、AGAGE、NOAA/ESRL、UCIなどがある。

3. 特定物質等の大気中濃度の監視結果

3-1. 特定物質等の大気中のバックグラウンド濃度の状況

3-1-1. 環境省による観測結果

北海道における特定物質等の大気中のバックグラウンド濃度の経年変化

環境省は、1988年から北海道の根室・稚内周辺において、15物質の大気中濃度を測定している。測定対象物質は、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（1989年～）、HCFC-22（1992年～）、HCFC-141b（2001年～）、HCFC-142b（1992年～）、臭化メチル（1997年～）、HFC-134a（2000年～）である。また、2018年にオゾン層保護法が改正され、「特定物質代替物質※」としてHFCsが新たに規制されることとなったことを受けて、2019年度からHFCs17物質（HFC-134、HFC-143、HFC-245fa、HFC-365mfc、HFC-227ea、HFC-236cb、HFC-236ea、HFC-236fa、HFC-245ca、HFC-43-10mee、HFC-32、HFC-125、HFC-143a、HFC-41、HFC-152、HFC-152a、HFC-23）を測定対象物質としている。

※特定物質および測定対象物質としているHFCsについては、巻末p.197、198を参照のこと。なお、PFC、SF₆、NF₃については環境省において測定は行っていない。

「フロン等オゾン層影響微量ガス等監視調査」について、2015年度の調査から測定装置、試料採取方法等を変更した。測定装置の更新では、大気試料濃縮装置における試料導入配管などでの特定物質の消失の影響が認められたため、配管などのデッドボリュームの削減を行った。測定装置の更新および改善点の詳細については、参考資料4（p.140）を参照。

測定装置や試料採取方法の更新に伴い、従来の測定との継続性を確認するため、これまでの測定値も含めて定量性の再検討を行い、標準ガス容器内の特定物質などの濃度変化の確認や国立環境研究所内で行われているフロン類の測定の相互検定試験を行った。

測定装置や標準ガスの信頼性を確認した後、バックグラウンド地域における2015年度試料の再測定及び2016年度試料の測定を行った。なお、2015年度夏期試料の再測定の結果、一部の物質（HCFC-22、HCFC-141b、臭化メチル）について異常値となり、原因は大気濃縮装置稼働初期の配管から試料が汚染されたものと考えられたため、15物質全てについて欠測とした。

(a) 測定対象 15 物質の大気中のバックグラウンド濃度のトレンド

表 2-3-1 は、特定物質等の大気中のバックグラウンド濃度のトレンドについてまとめたものである。

表 2-3-1 北海道における特定物質等の大気中のバックグラウンド濃度のトレンド

(評価期間は原則として 1996 年 1 月～2022 年 12 月)

物質名	平均年間変化量 ⁽¹⁾ (pptv/年)	評価期間 ⁽²⁾ (～現在) (2022 年 12 月)	現在の濃度 ⁽³⁾ (2022 年 12 月) (pptv)
CFC-11	-2.0 ± 0.02	1996 年 1 月～	221
CFC-12	-2.8 ± 0.07	2006 年 1 月～ ⁽⁴⁾	502
CFC-113	-0.58 ± 0.01	1996 年 1 月～	69
CFC-114 ⁽⁷⁾	-0.01 ± 0.002	1996 年 1 月～	15.9
CFC-115	-0.003 ± 0.003	2003 年 1 月～ ⁽⁴⁾	8.9
ハロン-1211	-0.11 ± 0.002	2006 年 1 月～ ⁽⁴⁾	3.1
ハロン-1301	0.01 ± 0.001	2004 年 1 月～ ⁽⁴⁾	3.6
ハロン-2402	-0.006 ± 0.0001	1996 年 1 月～	0.39
四塩化炭素	-1.2 ± 0.03	1996 年 8 月～ ⁽⁵⁾	77.3
1,1,1-トリクロロエタン ⁽⁸⁾	— —	1996 年 1 月～ ⁽⁴⁾	1.0
HCFC-22	5.9 ± 0.08	1996 年 1 月～	285
HCFC-141b	0.40 ± 0.08	2016 年 8 月～ ⁽⁴⁾	28.3
HCFC-142b	-0.04 ± 0.03	2015 年 12 月～	23.3
臭化メチル	-0.1 ± 0.03	2010 年 12 月～ ⁽⁴⁾	7.0
HFC-134a	5.5 ± 0.06	2000 年 8 月～ ⁽⁶⁾	135

※2015 年度の調査から測定装置、試料採取方法等を変更した。

- (1) 平均年間変化量には土に続く数値により一定の幅を示したが、これは 95%以上の確率で、平均年間変化量がこの範囲（95%信頼区間）に収まることを意味する。
- (2) 過去 27 年間（1996 年 1 月～2022 年 12 月）の調査結果に基づく（CFC-12、CFC-115、ハロン-1211、ハロン-1301、四塩化炭素、HCFC-141b、臭化メチル及び HFC-134a の評価期間については(4)～(6)を参照）。
- (3) 表中の「現在の濃度」とは、回帰式から算出される 2020 年 12 月での計算値であり、実測値ではない。
- (4) CFC-12 については濃度の低下が始まったため 2006 年 1 月から、CFC-115 については、濃度の変化傾向が安定した 2003 年 1 月から、ハロン-1211 については、濃度の低下傾向が明らかとなった 2006 年 1 月から、ハロン-1301 については、濃度の変化傾向が安定した 2004 年 1 月から、HCFC-141b については 2016 年 8 月から、HCFC-142b については 2015 年 12 月から、臭化メチルについては濃度の変化傾向が安定した 2010 年 12 月以降の冬期の調査結果のみをそれぞれ評価期間とした。
- (5) 四塩化炭素については、1996 年 1 月及び同 3 月に測定結果が得られなかったため、1996 年 8 月からを評価期間とした。
- (6) HFC-134a については、測定を開始した 2000 年 8 月からを評価期間とした。
- (7) CFC-114 は異性体(CFC-114a)を含む値とし、平均年間変化量は「CFC-114+CFC-114a」のデータに対する直線回帰から求めた。
- (8) 1,1,1-トリクロロエタンについては、片対数のグラフから得られた近似式から「現在の濃度」を算出した。直線的な減衰ではないため平均年間変化量は算出していない。

(出典) 環境省 令和 4 年度フロン等オゾン層影響微量ガス等監視調査

(b) CFC-11、CFC-12、CFC-113、1,1,1-トリクロロエタン、四塩化炭素の大気中のバックグラウンド濃度の変化

図 2-3-1 に CFC-11、CFC-12、CFC-113、1,1,1-トリクロロエタン、四塩化炭素の測定結果を示す。このうち、CFC-11、CFC-12、CFC-113 及び四塩化炭素については、濃度変化を見やすくするために、縦方向（濃度）に拡大したものを図 2-3-2 に示す。また、1,1,1-トリクロロエタンについては、プロットが減衰のカーブを描いているため片対数表示として図 2-3-2 に示す。図 2-3-2 には測定結果の標準偏差もあわせて示した。CFC-11、CFC-113、四塩化炭素は 1990 年代半ば以降 1%/年前後の割合で減少している（図 2-3-2）。CFC-12 は 1990 年代後半以降長期間ほぼ横ばいであったが、2006 年頃から減少し始めている（図 2-3-2）。また、1990 年代前半以降の 1,1,1-トリクロロエタンの減少は著しい（図 2-3-2）。特に 1995 年以降はほぼ単一指数関数的に減少しており（図 2-3-2 の黒丸）、その減衰時間は 5.6 年と推定される。これは 1,1,1-トリクロロエタンの大気寿命 5.0 年（WMO 2018）と同程度である。

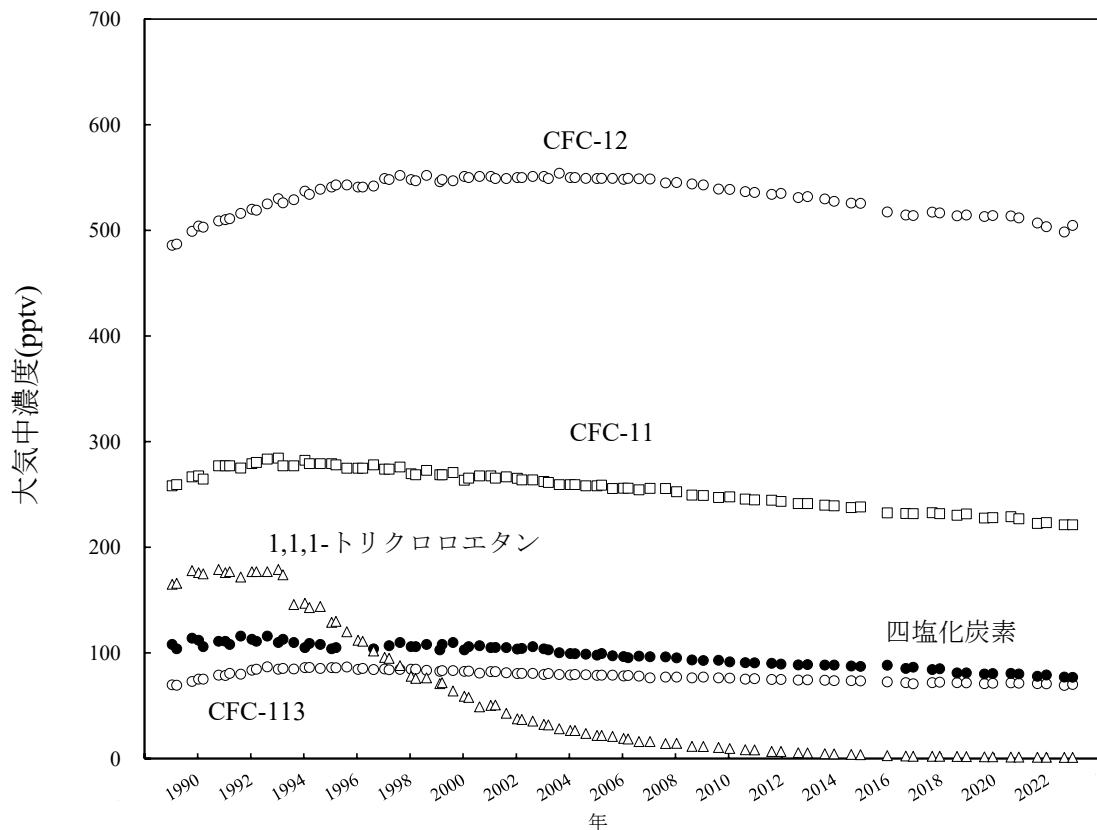


図 2-3-1 北海道における特定物質の大気中のバックグラウンド濃度の経年変化

※図④参照。

※2015年度の調査から測定装置、試料採取方法等を変更した。

(出典) 環境省 令和4年度フロン等オゾン層影響微量ガス等監視調査

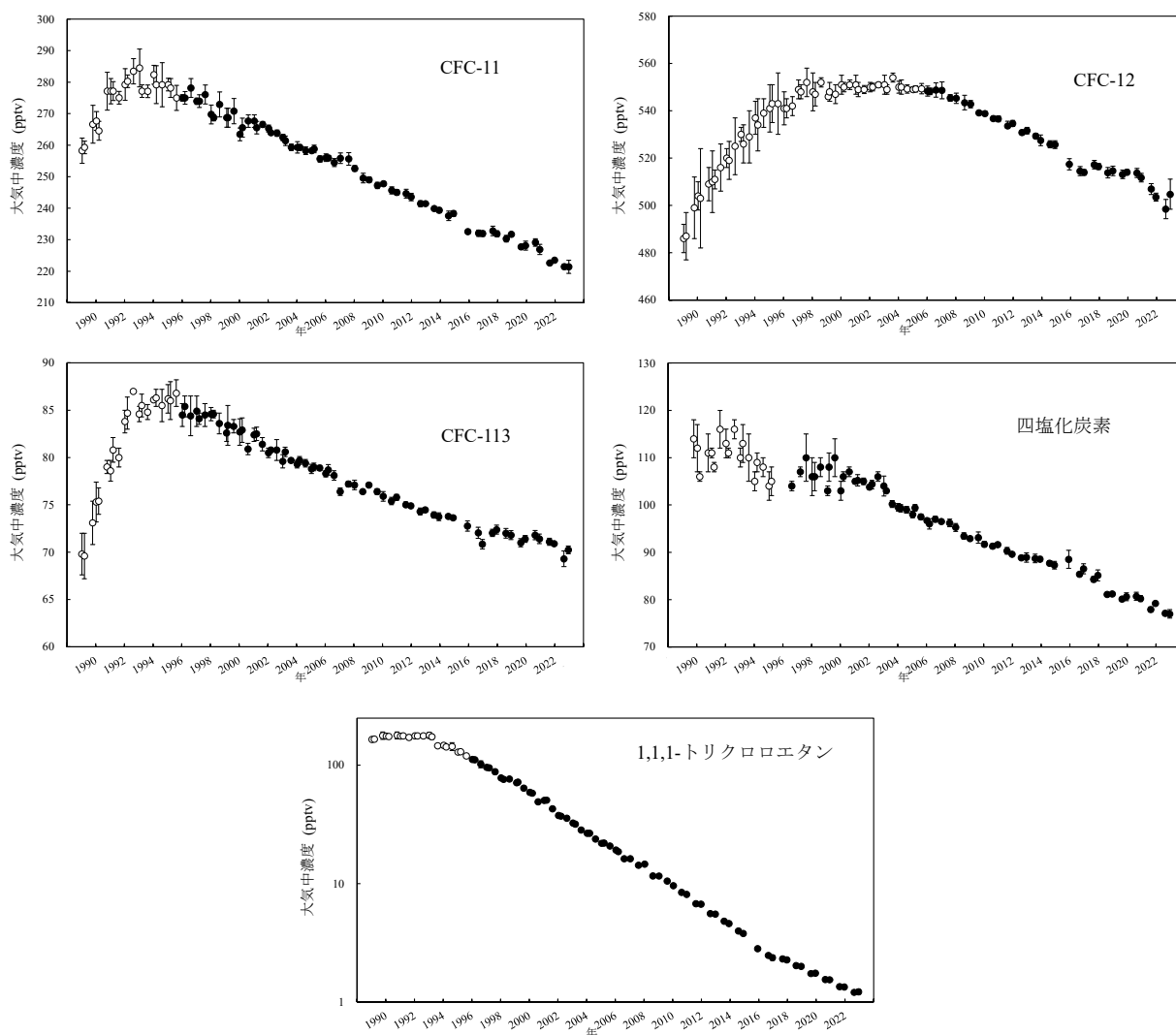


図 2-3-2 北海道における CFC-11、CFC-12、CFC-113、四塩化炭素及び 1,1,1-トリクロロエタンの大気中のバックグラウンド濃度の経年変化

※図中の各点につけた短い縦線は測定結果の標準偏差を示す。

※●は表 2-3-1 「北海道における特定物質等の大気中のバックグラウンド濃度のトレンド」において平均年間変化量等を算出するために用いた評価期間の各平均値を示し、○はそれ以外の平均値を示した。

※2015 年度の調査から測定装置、試料採取方法等を変更した。

(出典) 環境省 令和4年度フロン等オゾン層影響微量ガス等監視調査

(c) CFC-114 及び CFC-115 の大気中のバックグラウンド濃度の変化

CFC-114 の大気中のバックグラウンド濃度は 16pptv 程度で近年はほとんど変化していない。CFC-115 の大気中のバックグラウンド濃度は 9pptv 程度で、近年は若干の増加が見られる。

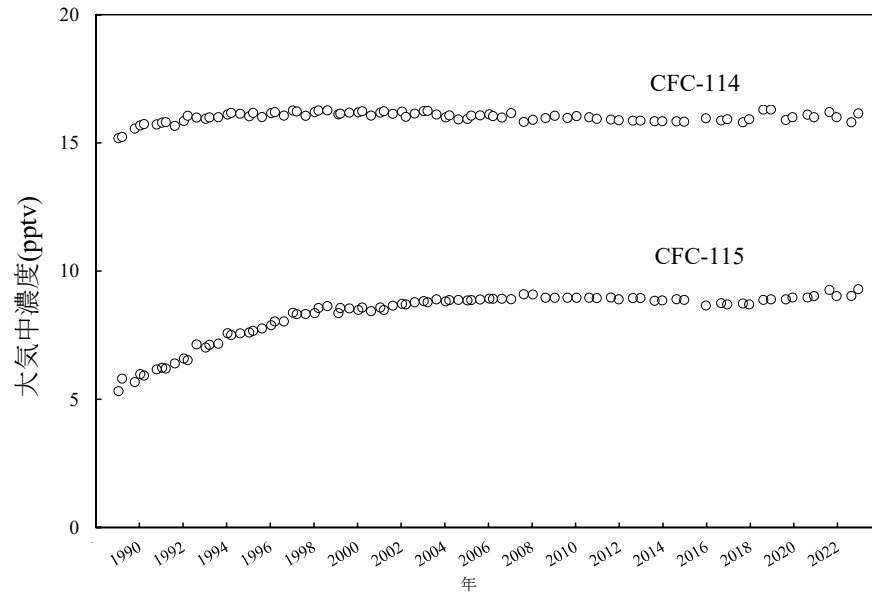


図 2-3-3 北海道における CFC-114 及び CFC-115 の大気中のバックグラウンド濃度の経年変化

※CFC-114 は異性体(CFC-114a)を含む。

※2015 年度の調査から測定装置、試料採取方法等を変更した。

(出典) 環境省 令和4年度フロン等オゾン層影響微量ガス等監視調査

(d) ハロン-1211、ハロン-1301 及びハロン-2402 の大気中のバックグラウンド濃度の変化

ハロン-1211 の濃度は 1990 年代に急増してきたが、2000 年代に入って増加傾向が鈍化し、近年は減少に転じている。ハロン-1301 の大気中のバックグラウンド濃度は継続して増加し続けていたが、近年その増加はゆるやかになり、2015 年以降は濃度の明瞭な増加は認められない。一方、ハロン-2402 の大気中のバックグラウンド濃度はわずかであるが減少し続けている。

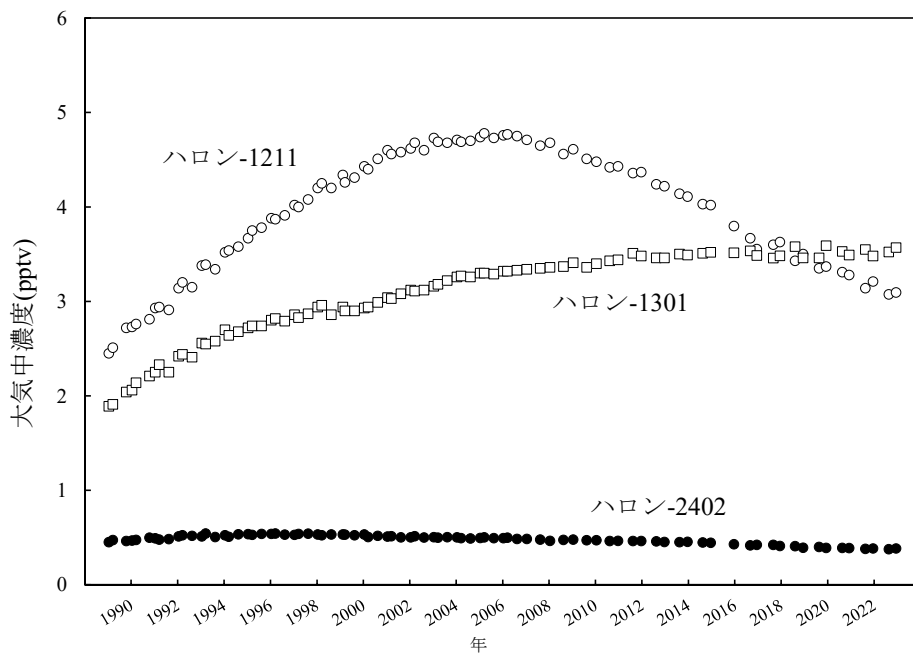


図 2-3-4 北海道におけるハロン類の大気中のバックグラウンド濃度の経年変化

※2015 年度の調査から測定装置、試料採取方法等を変更した。

(出典) 環境省 令和4度フロン等オゾン層影響微量ガス等監視調査

(e) HCFC-22、HCFC-141b、HCFC-142b の大気中のバックグラウンド濃度の変化

HCFC-22 の大気中のバックグラウンド濃度は、調査開始以来増加し続けていたが、近年その増加はゆるやかになり、2020 年以降は濃度の明瞭な増加は認められない。(図 2-3-5)。HCFC-142b の大気中のバックグラウンド濃度は、調査開始以来増加し続けていたが、近年その増加はゆるやかになり、2014 年以降は濃度の明瞭な増加は認められない。HCFC-141b はここ数年再び濃度増加に転じる傾向を示している (図 2-3-6)。

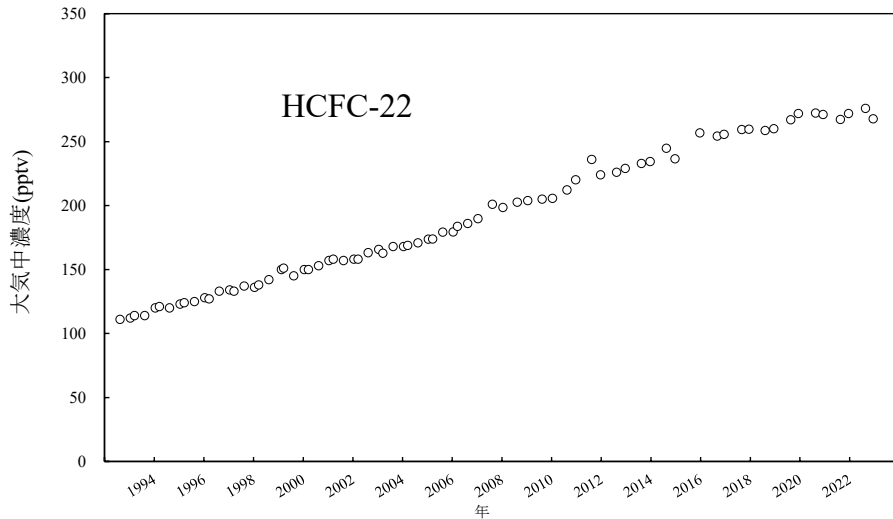


図 2-3-5 北海道における HCFC-22 の大気中のバックグラウンド濃度の経年変化

※2015 年度の調査から測定装置、試料採取方法等を変更した。

(出典) 環境省 令和4年度フロン等オゾン層影響微量ガス等監視調査

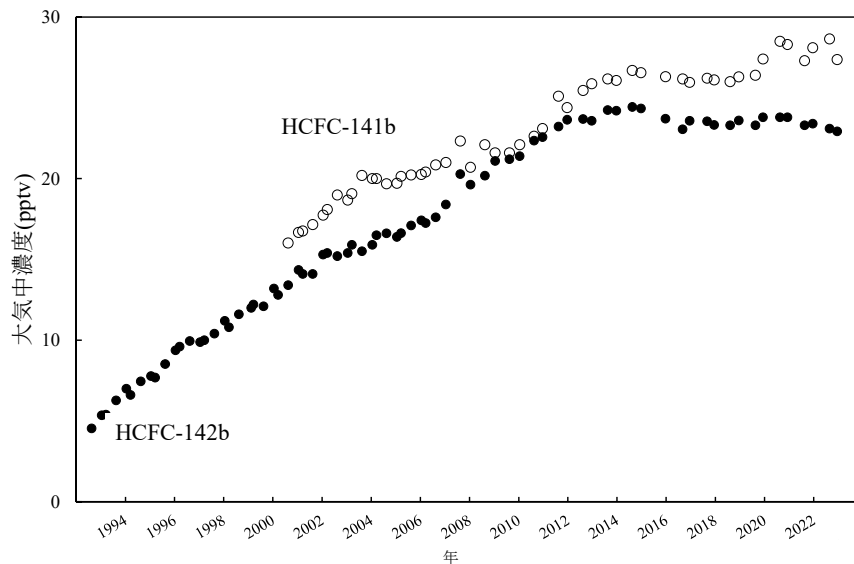


図 2-3-6 北海道における HCFC-141b、HCFC-142b の大気中のバックグラウンド濃度の経年変化

※2015 年度の調査から測定装置、試料採取方法等を変更した。

(出典) 環境省 令和4年度フロン等オゾン層影響微量ガス等監視調査

(f) HFC-134a の大気中のバックグラウンド濃度の変化

HFC-134a の大気中のバックグラウンド濃度は単調に増加している。平均年間変化量は2000～2005年が約4pptv/年だったのに対し、2012～2021年では約6pptv/年と増加しており、増加率は約5%/年に相当し極めて大きい。

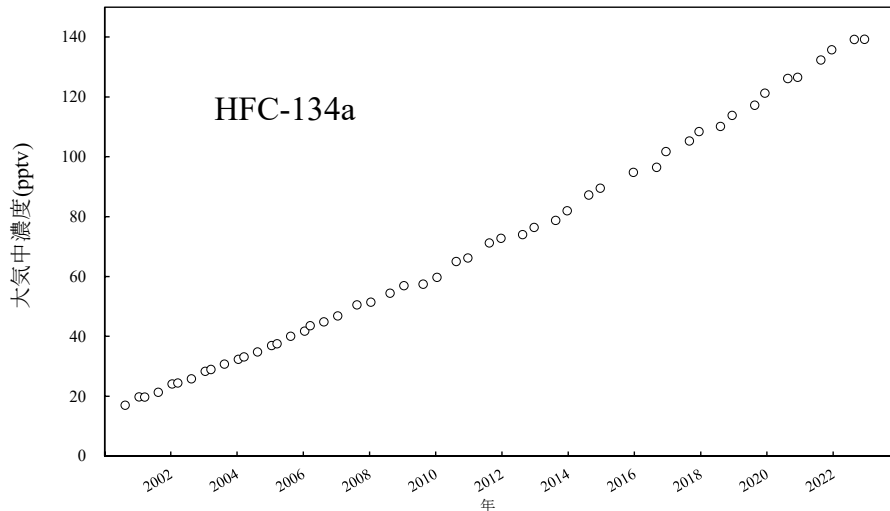


図 2-3-7 北海道における HFC-134a の大気中のバックグラウンド濃度の経年変化

※2015年度の調査から測定装置、試料採取方法等を変更した。

(出典) 環境省 令和4年度フロン等オゾン層影響微量ガス等監視調査

(g) 臭化メチルの大気中のバックグラウンド濃度の変化

臭化メチルの大気中のバックグラウンド濃度は、モニタリング開始以来毎年わずかながら減少し続けている。また、2011年以降、夏期調査の濃度は不安定に高くなる傾向にあり、その原因は分かっていない（下図において、夏期調査結果を■で示す）。

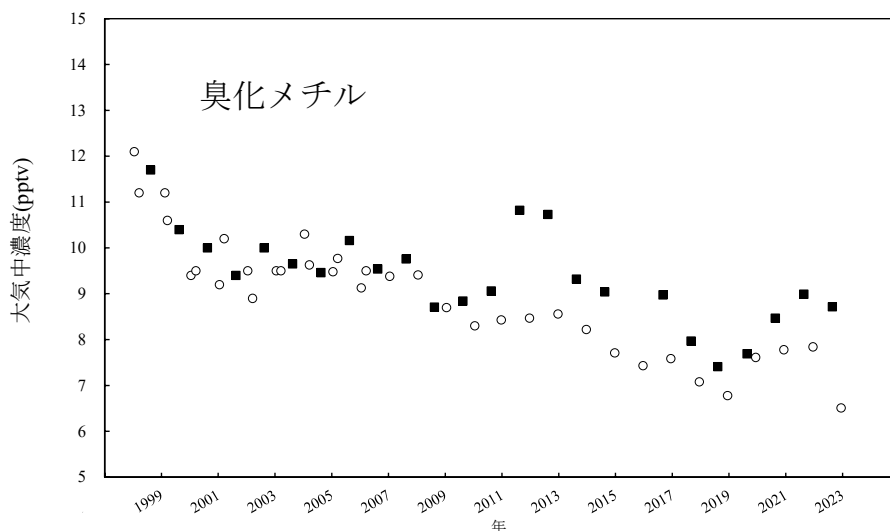


図 2-3-8 北海道における臭化メチルの大気中のバックグラウンド濃度の経年変化

※2015年度の調査から測定装置、試料採取方法等を変更した。

(出典) 環境省 令和4年度フロン等オゾン層影響微量ガス等監視調査

3-1-2. 国立環境研究所による観測結果

沖縄県波照間島における特定物質の大気中濃度の経年変化

国立環境研究所では、人為汚染の影響が少ない波照間島（沖縄県）及び落石岬（北海道）において、特定物質を含むハロカーボン類の観測を行っている。このうち、波照間島におけるCFC-11、CFC-12及びCFC-113濃度の経年変化を図2-3-9に示す。波照間島は夏季には低緯度、冬季には中高緯度からの気団の影響を受けやすいため、CFC濃度にもわずかな季節変動が見られる。CFC-11とCFC-113の濃度は観測開始時（2004年）から減少傾向にある。CFC-11については、2014年頃から大気中濃度の減少速度が鈍化していることに加え、風上地域での放出を反映した短周期の濃度上昇イベントが頻繁に観測されてきたが、2019年以降はその頻度及び強度に顕著な低下が見られた。この原因についてはp.107～108の参考記事を参照のこと。

CFC-12濃度は2007年頃からごく緩やかに減少し、2010年以降減少傾向が加速している。

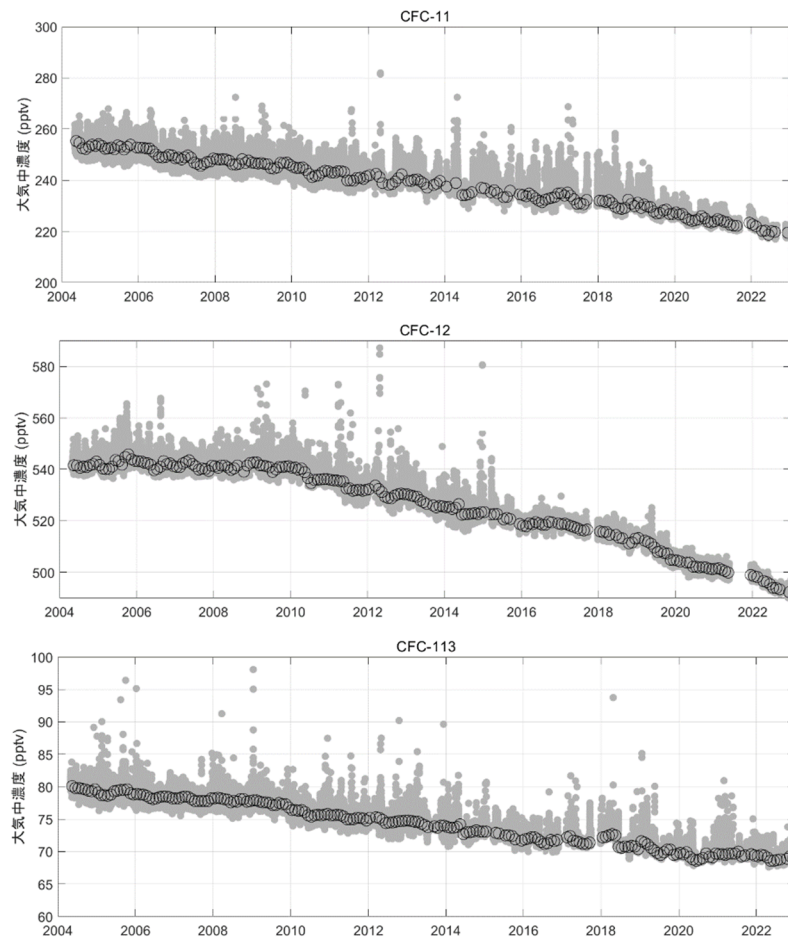


図2-3-9 波照間島で観測されたCFC-11、CFC-12及びCFC-113濃度の経年変化

国立環境研究所波照間観測ステーションにおける観測結果。低温濃縮/ガスクロマトグラフ-質量分析計（全自動）による毎時間観測データを基に、各月ごとに平均値±1σから外れるデータを省くステップを2度繰り返してベースライン濃度を算出し、月平均値（白丸）とした。なお、観測数が不十分な月については欠測としている。2017年10月から12月は装置のトラブルのため欠測※図④参照。図④では、月平均濃度のみを表している。

（出典）国立環境研究所地球システム領域提供データ

3-1-3. 気象庁による観測結果

岩手県大船渡市綾里における特定物質の大気中濃度の経年変化

気象庁では、1990年から岩手県大船渡市綾里において、CFC等の観測を行っている。綾里におけるCFC-11、CFC-12及びCFC-113濃度の経年変化を図2-3-10に示す。いずれも季節変化はみられない。CFC-11濃度は1993～1994年の約270pptvをピークとして減少傾向にある。CFC-12濃度は、1993年まで増加し、その後も緩やかに増加していたが、2005年をピークに減少している。CFC-113濃度は2001年頃までにごく緩やかな増加が止まり、その後減少傾向がみられる。2022年の年平均濃度はCFC-11が222pptv、CFC-12が497pptv、CFC-113が69pptv（いずれの値も速報値）であった。

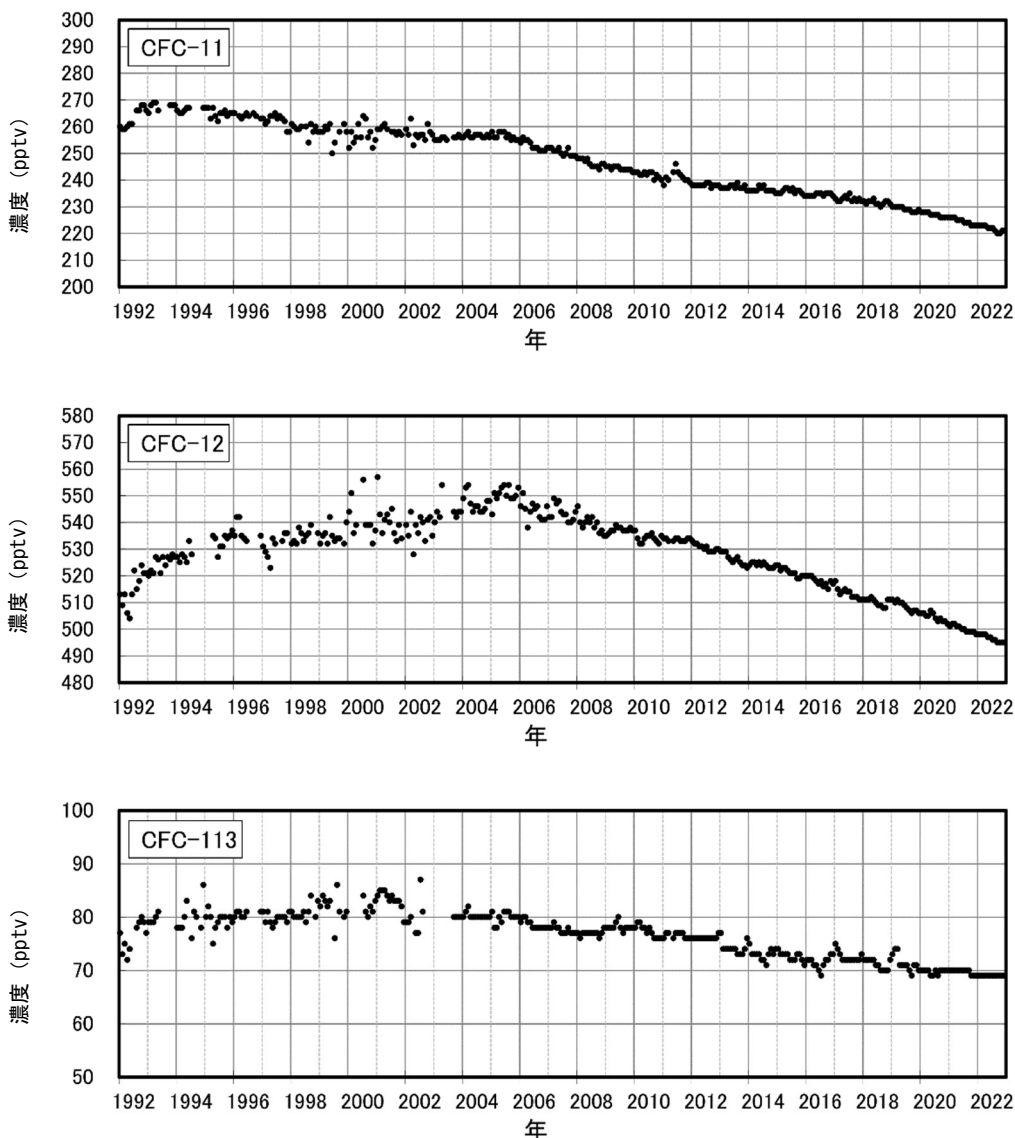


図2-3-10 岩手県大船渡市綾里における大気中のクロロフルオロカーボン類濃度の経年変化
綾里における大気中のCFC-11（上）、CFC-12（中）、CFC-113（下）の地上での月平均濃度（測定結果を月平均したもの）の経年変化を示す。なお、データのない期間は、主に観測機器の更新や校正作業のための欠測である。また、観測精度を向上させるため、2003年9月から放射線源を用いた電子捕獲型検出器（ECD）を搭載したガスクロマトグラフを導入したことにより、観測濃度データのばらつきがそれ以前と比較して少なくなっている。※図④参照。図④では、水色で表している。（出典）気象庁提供

（参考）東アジアにおける CFC-11 の放出量増加とその後の減少

かつて断熱材用の発泡剤として広く使われた CFC-11 は、モントリオール議定書による生産量の段階的な削減を経て、途上国を含めて 2010 年に全廃された。この国際的な規制を反映して、それまで増加傾向にあった大気中の CFC-11 濃度は 90 年代半ば頃から減少に転じ、その後長く減少傾向にあった。しかし、2013 年頃から大気中濃度の減少速度が予想外の鈍化を示すと共に、南北両半球における濃度差が増加する傾向が観測された。こうした変化は大気への放出量の増加に起因し、その少なくとも一部は東アジアからの放出による可能性が高いことが報告された（WMO/UNEP オゾン層破壊の科学アセスメント:2018）

東アジアでハロカーボンの観測を実施している国立環境研究所の波照間ステーション（沖縄県波照間島）や AGAGE による韓国の Gosan ステーション（済州島）では、CFC-11 濃度のスパイク的な増加が 2008-2017 年に渡って継続的に捉えられていた。これらの観測データの解析からは、2014-2017 年における中国東部からの CFC-11 の年間放出量が、2008-2012 年と比べて 7.0 ± 3.0 キロトン多く、その増加量は全球の放出量増加のかなりの部分（少なくとも 40~60%）に相当すると推定された。また、放出量の分布の変化から、放出量の増加は中国北東部に位置する山東省と河北省から主に生じていると考えられた。（Rigby et al., 2019）。

こうした全球スケール及び東アジアスケールにおける CFC-11 の放出量増加の報告を受け、モントリオール議定書の枠組みにおいて中国国内の CFC 規制の取り組み状況について議論が行われ、中国政府からは取り締まり強化について報告があった。

実際に、波照間と Gosan では、それまで増加傾向にあった CFC-11 のスパイク的な濃度増加の強度が 2018 年頃から低下している様子が捉えられている（図 1）。

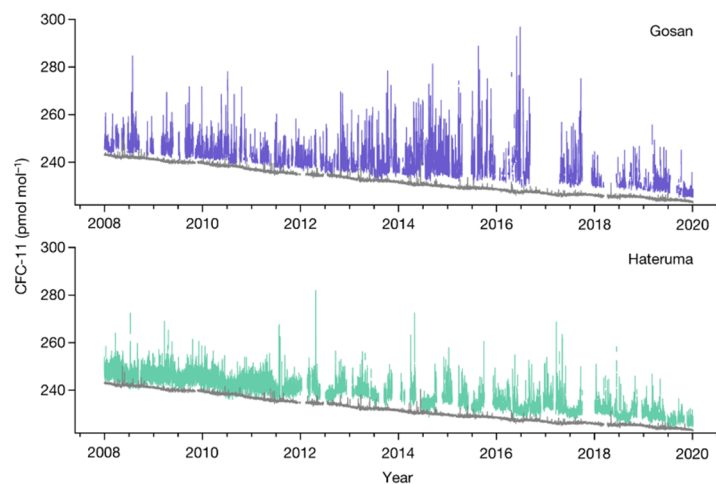


図 1 韓国の Gosan ステーション（済州島）と日本の波照間ステーション（沖縄県・波照間島）で観測された大気中の CFC-11 濃度の変動。グレーの線は比較のためにプロットされたグリム岬（オーストラリア・タスマニア島）における CFC-11 濃度の変動。

大気輸送モデルを利用した大気観測データの解析からは、中国東部からの CFC-11 の年間放出量が 2018 年から減少に転じ、2019 年の年間放出量が 5.0 ± 1.0 キロトンであることが示されている。これは放出量の高かった 2014–2017 年より 10 ± 3 キロトン低く、予想外の増加が始まる前の放出量とほぼ等しい。また、2014–2017 年には山東省から河北省を中心に広がっていた放出量の高い地域が、2019 年には山東省一帯に縮小し、放出強度も低下している（図 2）。

また、CFC-11 とほぼ同期した放出量の増減は CFC-11 の製造に関わる物質である四塩化炭素（原料）と CFC-12（副産物）にも見られている。これにより、中国東部における予想外の放出量増加は全廃後にこの地域で CFC-11 が製造されたことに起因すると考えられている。この地域における CFC-11 及び関連物質の推定製造量（2013–2018 年）からは、これによるオゾン層破壊への影響は小さいと考えられている。（Park et al., 2021）

なお、中国東部における放出量の減少と同期して、全球の CFC-11 放出量も 2018 年から 2019 年にかけて減少し、増加前の軌道に戻りつつあることが報告されている。（Montzka et al., 2021）

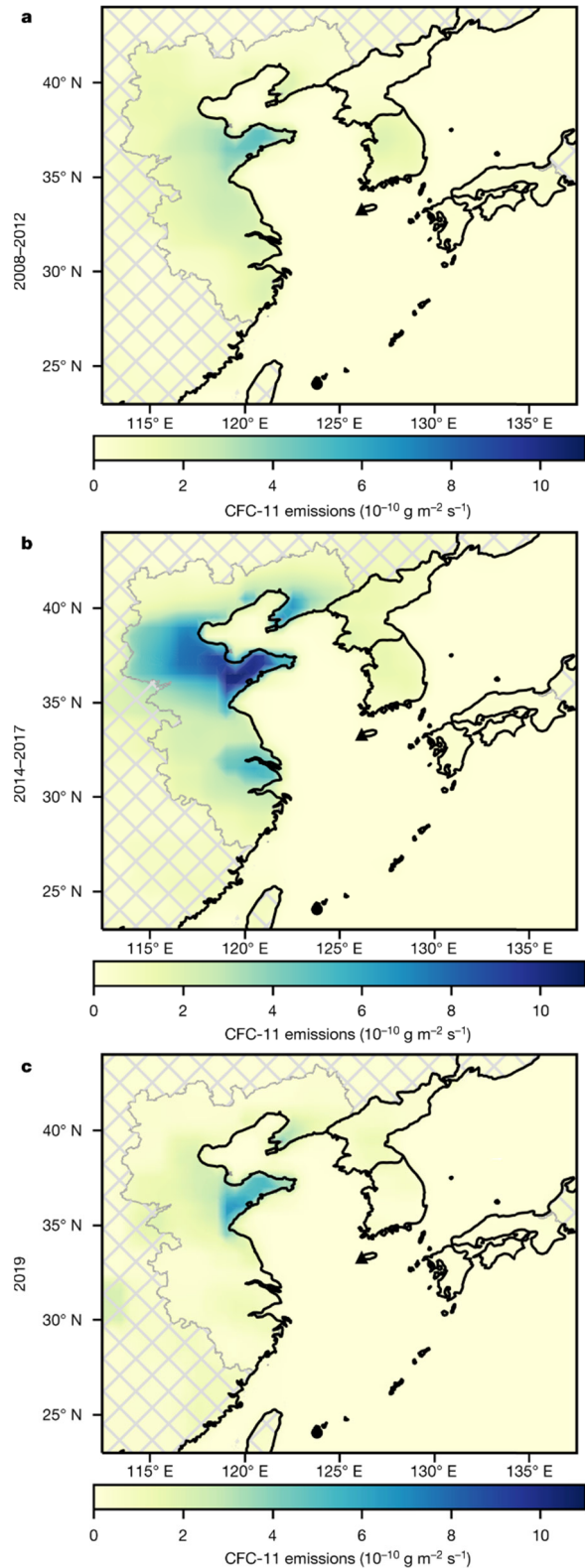


図 2 大気観測から推定された東アジアにおける CFC-11 の放出量分布の推移。(a) 2008–2012 年、(b) 2014–2017 年、(c) 2019 年における平均放出量分布。▲と●はそれぞれ韓国と日本の観測地点の位置を示す。

3-1-4. 大学・国際機関による観測結果

東京大学による観測結果

我が国では、環境省が観測を開始する10年前の1979年から東京大学で、32年間にわたり観測が行われており、北海道と南極昭和基地で夏期と冬期に集中して金属製容器に採取したバックグラウンド大気試料の精密定量分析データが蓄積されている。同観測は、2011年3月の東京電力福島第一原子力発電所事故に東京大学が対応するため中断、中止された。

東京大学によって測定された特定物質のうち、CFC-11、CFC-12、CFC-113及び1,1,1-トリクロロエタン（ CH_3CCl_3 ）の、北海道及び南極昭和基地における大気中のバックグラウンド濃度の経年変化を、図2-3-11に、それぞれ実線（N）及び破線（S）で示す。

北半球中緯度の平均的な状況を代表する北海道において、1980年代の年増加率はCFC-11及びCFC-12が約4%、CFC-113が約10%であったが、モントリオール議定書による国際的なCFCの生産・消費の規制開始（1989年7月）に伴って1990年以降これらCFCの大気中濃度増加は鈍り、さらに先進国におけるCFCの全廃（1995年末）を反映して、CFC-11は1990年代に入って、CFC-12は2000年代後半で、非常に僅かずつ減少し始めた。

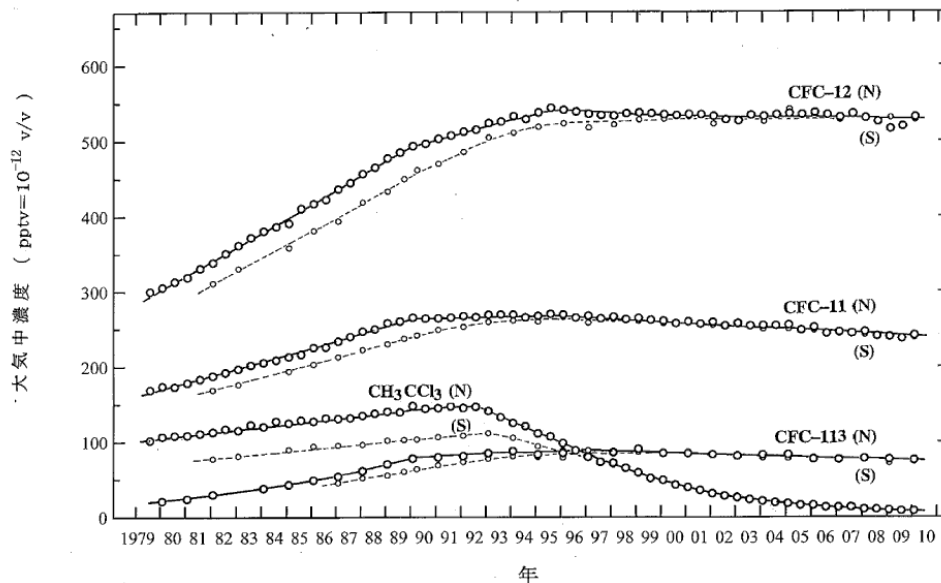


図2-3-11 北半球中緯度（北海道）及び南半球（南極昭和基地）における特定物質の大気中のバックグラウンド濃度の経年変化

北半球中緯度（北海道：N）及び南半球（南極昭和基地：S）※図④参照。

（出典）東京大学提供データ

南半球を代表する南極昭和基地でも、1980年代にはCFC類の大気中濃度の増加が観測されたが、同じレベルの濃度に達する時期は北海道に比べ、2年程度遅れている。図2-3-12と図④（p.4）で、観測開始から1990年代前半くらいまでの時期に北半球と南半球の間でCFC類の濃度差が生じる理由としては、この時期はCFC類の放出が盛んに行われた時期にあたること、また、CFC類の主要な放出源が北半球側にあり、北半球側の大気と南半球側の大気が混合するのにある程度の時間を要することが挙げられる。主に北半球側で放出されたCFC類は大気中

で数十年～百年以上の寿命をもち、放出後はほとんど化学変化を受けずに高濃度を保ちながら南半球側へ徐々に広がっていく。南半球側でこの高濃度 CFC 大気の影響が出始めた頃には、北半球側ではさらなる放出によって濃度がさらに上昇している。したがって、南北半球間で偏在している放出源からの放出が続いている間は南北半球間である程度の濃度差が生じる。一方、世界的な放出規制に伴って次第に北半球での濃度増加が鈍化すると、少し遅れて南半球にもその影響があらわれ、濃度増加が小さくなる。さらに全廃に伴って南北両半球間における濃度差がなくなりつつある。

大気中寿命が短い 1,1,1-トリクロロエタンについては、先進国が集中する北半球から南半球に拡散する対流圏内でも分解されることから、南極では、1980 年代には北半球より約 30%低い濃度で増加した。両半球の大気中濃度は、短寿命を反映して、国際的な規制が始まった 1993 年以降急速に減少し、特に 1997 年以降、指数関数的に減少している。

これらハロカーボン類の使用量が北半球で圧倒的に多かった 1970 年代から 1990 年代前半においては、北半球と南半球の大気中濃度には大きな差があったが、その後、その生産と消費が国際的に規制された結果、南北両半球の大気中濃度に差はなくなり、近年は、日本における北半球バックグラウンド濃度の測定結果からでもグローバル大気中濃度の動向を知ることができるようになった。したがって東京大学のこれらの結果と、わが国の他機関による北半球での近年の観測結果の傾向を合わせれば、30 数年間にわたるこれらのグローバルな大気中濃度変動を知ることができる。

国際ネットワークによる観測結果

「オゾン層破壊の科学アセスメント：2022」（WMO, 2022）では、世界各地で観測されたオゾン層破壊物質の地球規模の濃度がとりまとめられている。以下はその抜粋である。

(a) CFC

地球規模の CFC 濃度の経年変化を図 2-3-12 に示す。

CFC-11、CFC-12、CFC-113 の大気中濃度は、それぞれ、1994～1995 年、2002～2003 年、1996～1997 年ごろに最大となって以降は減少傾向が続いている。この内 CFC-11 については 2013 年頃から濃度の減少に鈍化が認められる（p.107 の参考記事を参照のこと）。

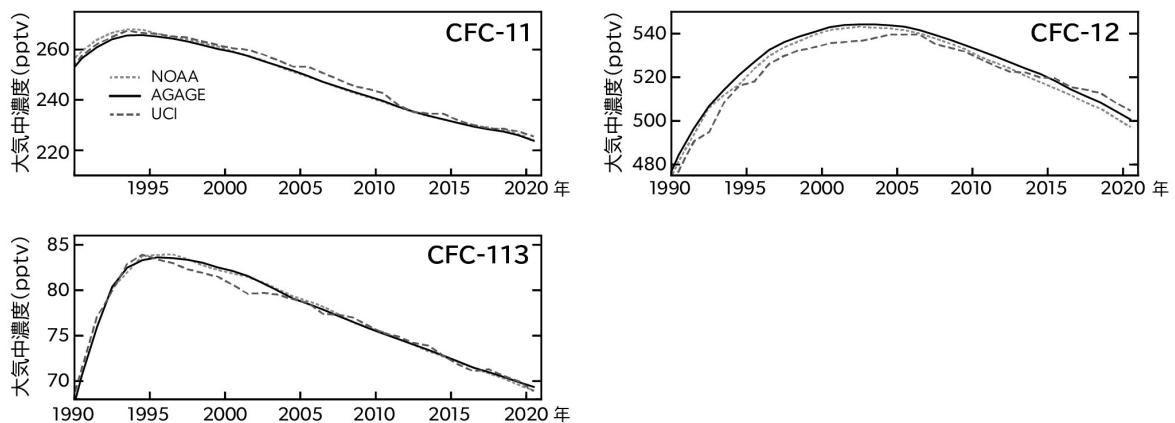


図 2-3-12 海外のネットワークで観測された CFC-11、CFC-12 及び CFC-113 の濃度変化
各観測ネットワークによる観測結果。NOAA による観測結果を実線、AGAGE による観測結果を点線で示している。

（出典）Scientific Assessment of Ozone Depletion: 2022（WMO,2022）より作成

(b) 四塩化炭素及び 1,1,1-トリクロロエタン

地球規模の四塩化炭素と 1,1,1-トリクロロエタン濃度の経年変化を図 2-3-13 に示す。

四塩化炭素の濃度は 1990 年代初期に最大値となり、その後は着実に減少している。1,1,1-トリクロロエタンの濃度は、1992 年頃に最大値となった後は着実に減少している。2012 年の大気中濃度（約 5.4ppt）は最も濃度の高かった 1992 年ごろの濃度（約 130ppt）の 4%程度のレベルである。

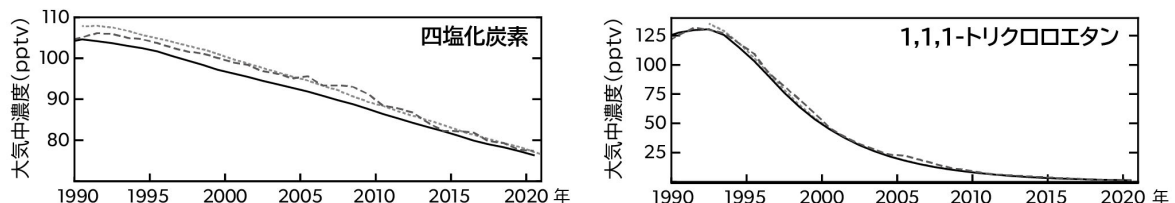


図 2-3-13 海外のネットワークで観測された四塩化炭素及び 1,1,1-トリクロロエタンの濃度変化
各観測ネットワークによる観測結果。NOAA による観測結果を実線、AGAGE による観測結果を点線で示している。

（出典）Scientific Assessment of Ozone Depletion:2022（WMO,2022）より作成

(c) ハロン

地球規模のハロン-1211 とハロン-1301 の濃度の経年変化を図 2-3-14 に示す。

ハロン-1211 の大気中濃度は、2005～2008 年にかけて初めて減少に転じた。ハロン-1301 の大気中濃度は 1990 年代前半に比べると増加傾向は鈍ったものの、2010 年以降もなお増加傾向がみられる。

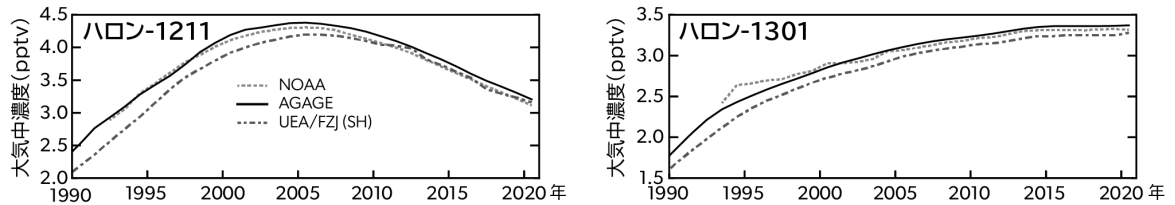


図 2-3-14 海外のネットワークで観測されたハロン-1211 及びハロン-1301 の濃度変化
各観測ネットワークによる観測結果。NOAA による観測結果を実線、AGAGE による観測結果を点線で示している。

(出典) Scientific Assessment of Ozone Depletion:2022 (WMO,2022) より作成

(d) HCFC

地球規模の HCFC 濃度の経年変化を図 2-3-15 に示す。

HCFC-22、HCFC-141b、HCFC-142b の大気中濃度はいずれも増加している。この内 HCFC-22 では 2010 年頃から増加傾向がやや鈍ってきている。HCFC-141b では 2010 年以降増加速度の増大が認められたものの、2013 年頃からは増加傾向に鈍化が認められる。HCFC-142b については、2008 年頃から増加傾向は鈍ってきており、特に 2013 年頃からはわずかな増加に留まっている。

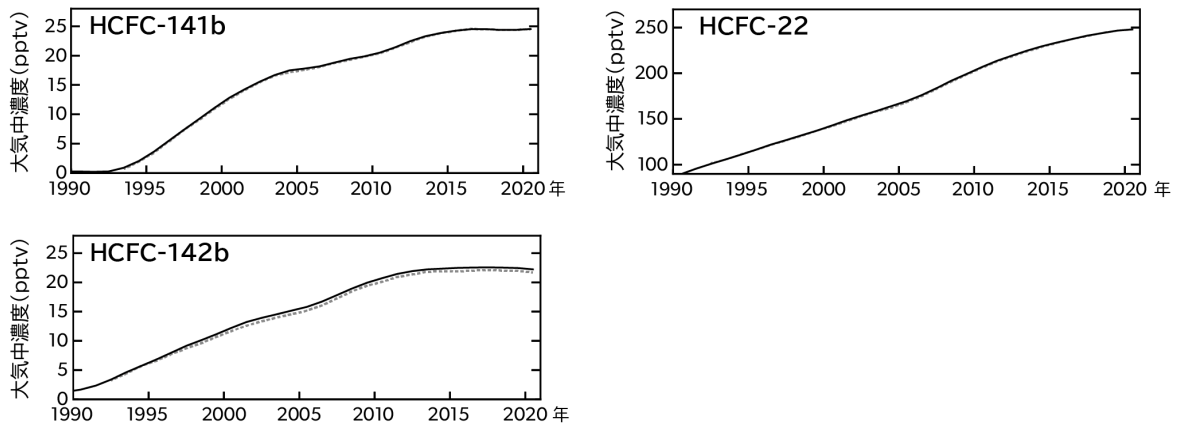


図 2-3-15 海外のネットワークで観測された HCFC-22、HCFC-141b 及び HCFC-142b の濃度変化
各観測ネットワークによる観測結果。NOAA による観測結果を実線、AGAGE による観測結果を点線で示している。

(出典) Scientific Assessment of Ozone Depletion: 2022 (WMO,2022) より作成

(e) HFC-134a

HFC-134a は CFC-12 の代替として冷媒に用いられ、消費量が増加している。このため、大気中濃度は顕著な増加傾向にあり、近年は毎年約 7~8% ずつ増加している。

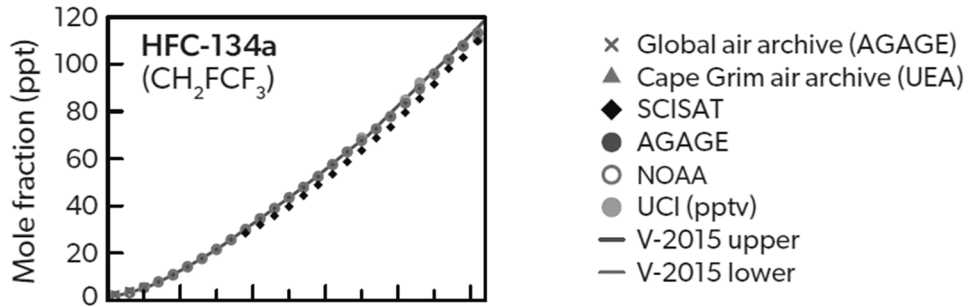


図 2-3-16 海外のネットワークで観測された HFC-134a の濃度変化
各観測ネットワークによる観測結果。

(出典) Scientific Assessment of Ozone Depletion: 2022 (WMO,2022)

(f) 臭化メチル

臭化メチルの濃度は、2000 年以降、着実に減少しており、2010 年以降の濃度（約 7ppt）は、減少傾向が認められる以前（1990 年代）の濃度（約 9ppt）に比べ、3/4 程度まで減少している。（図 2-3-17）。

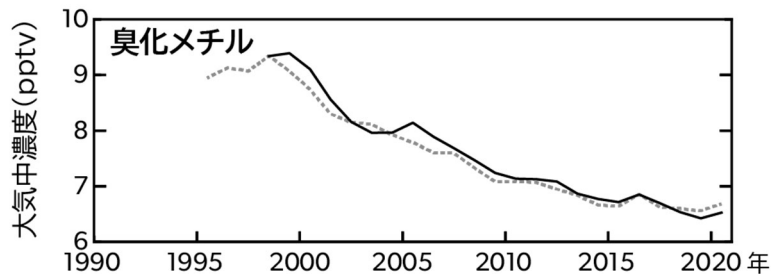


図 2-3-17 海外のネットワークで観測された臭化メチルの濃度変化

各観測ネットワークによる観測結果。NOAA による観測結果を実線、AGAGE による観測結果を点線で示している。

(出典) Scientific Assessment of Ozone Depletion:2022 (WMO,2022) より作成

3-2. 日本の都市域における大気中濃度の状況

特定物質等の大気中濃度の経年変化(川崎市)

環境省では、1988年以降、都市域における特定物質等の排出の状況を把握するため、川崎市において特定物質等の大気中濃度の連続測定を実施している。

図2-3-19に、1991年3月から2022年2月までのCFC-11、CFC-12、CFC-113、四塩化炭素及び1,1,1-トリクロロエタンの測定結果（CFC-113、四塩化炭素及び1,1,1-トリクロロエタンについては2006年2月まで）並びに2006年3月から2022年2月までのHCFC-22、HCFC-141b、HCFC-142b、HFC-134a及び臭化メチルの測定結果を示す。

これらの図は、月間の測定データの集計結果の経時変化を示しており、変動幅の大きさを示すため、中央値に加え80%値と20%値についても記載してある。また、2018年にオゾン層保護法が改正され、「特定物質代替物質」としてHFCsが新たに規制されることとなったことを受けて、バックグラウンド地域試料と同様に、2019年度からHFCs17物質（HFC-134、HFC-143、HFC-245fa、HFC-365mfc、HFC-227ea、HFC-236cb、HFC-236ea、HFC-236fa、HFC-245ca、HFC-43-10mee、HFC-32、HFC-125、HFC-143a、HFC-41、HFC-152、HFC-152a、HFC-23）を測定対象物質としている（測定結果は「参考資料3」p.135～に記載）。

CFC-11、CFC-12、CFC-113、四塩化炭素及び1,1,1-トリクロロエタンの大気中濃度は、1990年代には頻繁に高濃度が観測され、変動幅は大きく、大気中濃度の中央値も北海道よりは高かったが、いずれも次第に減少し、2000年代以降、図2-3-1に示す北海道における大気中濃度とほとんど変わらなくなっている。この近年の変動幅の減少は、川崎周辺におけるこれら物質の放出が著しく減少していることを示しており、日本における生産量等の削減及び排出抑制等の結果と考えられる。

一方、HCFC-22、HCFC-141b及びHCFC-142bは、測定を開始した2006年以降2010年前後までは頻繁に高濃度が検出されてきたが、最近では、その頻度も強度も低下しており、都市域における放出量の減少を示しているものの、大気中濃度の中央値は北海道より依然として高い。これらの物質は冷媒や発泡剤の代替フロン類として多く使用され、機器装置類の中にも大量に存在しており、都市域におけるそれらからの放出を反映していると考えられる。なお、北海道において観測されるこれら物質のバックグラウンド濃度の増加は、川崎等の都市部における濃度変動と比較して数十分の一の変化である。したがって、バックグラウンド濃度の変化を、高濃度の都市部における測定で検出することはできない。一方、グローバルな放出量の変化は、北海道におけるバックグラウンド濃度の変化として、変動幅も小さく、かつゆっくり現れるが、主要な発生源のある都市域における濃度変動には、日本における放出量の変化が、速やかに、かつ顕著に現れる（大気中寿命に関係なく、例えば放出量が減少すれば、都市域での大気中濃度は、変動幅が大きく減少し、平均濃度は次第にバックグラウンド濃度に近づいて行く）。

HFC-134aにおいては、HCFCと同様に2010年頃まで検出されていた高濃度イベントも最近ではその頻度・強度は低下している。一方で、2011年頃から大気中濃度の中央値及び20%値に明瞭な増加傾向が認められる。この増加傾向は北海道におけるバックグラウンド濃度の増加に対応するものである。なお、大気中濃度の中央値は北海道におけるバックグラウンド濃度に比

べて依然として高い。

天然にも発生源のある臭化メチルでは、その濃度の値も変動も北海道に比較してそれほど大きくはなく、都市部での放出は限定的と考えられる。

なお、「フロン等オゾン層影響微量ガス等監視調査」について、2015年度の調査から測定装置等を変更した（3-1-1節（p.97～）を参照）。測定されたフロン等オゾン層影響微量ガスの濃度は、100ppt程度の低濃度の標準ガスを利用して定量を行った。都市地域での測定では、比較的高頻度（1日に1回）に標準ガス測定を行っており、その過程で、臭化メチルの標準ガス濃度が短期間で大きく減少することが判明した。そこで濃度保証がなされ、ガス容器内での濃度減少も無視し得る濃度（1ppm）の標準ガスを用いて100ppt標準ガス容器中の臭化メチル濃度の減少率を算出した。この減少率を用いて都市地域試料中の臭化メチルの測定値について補正を行った。

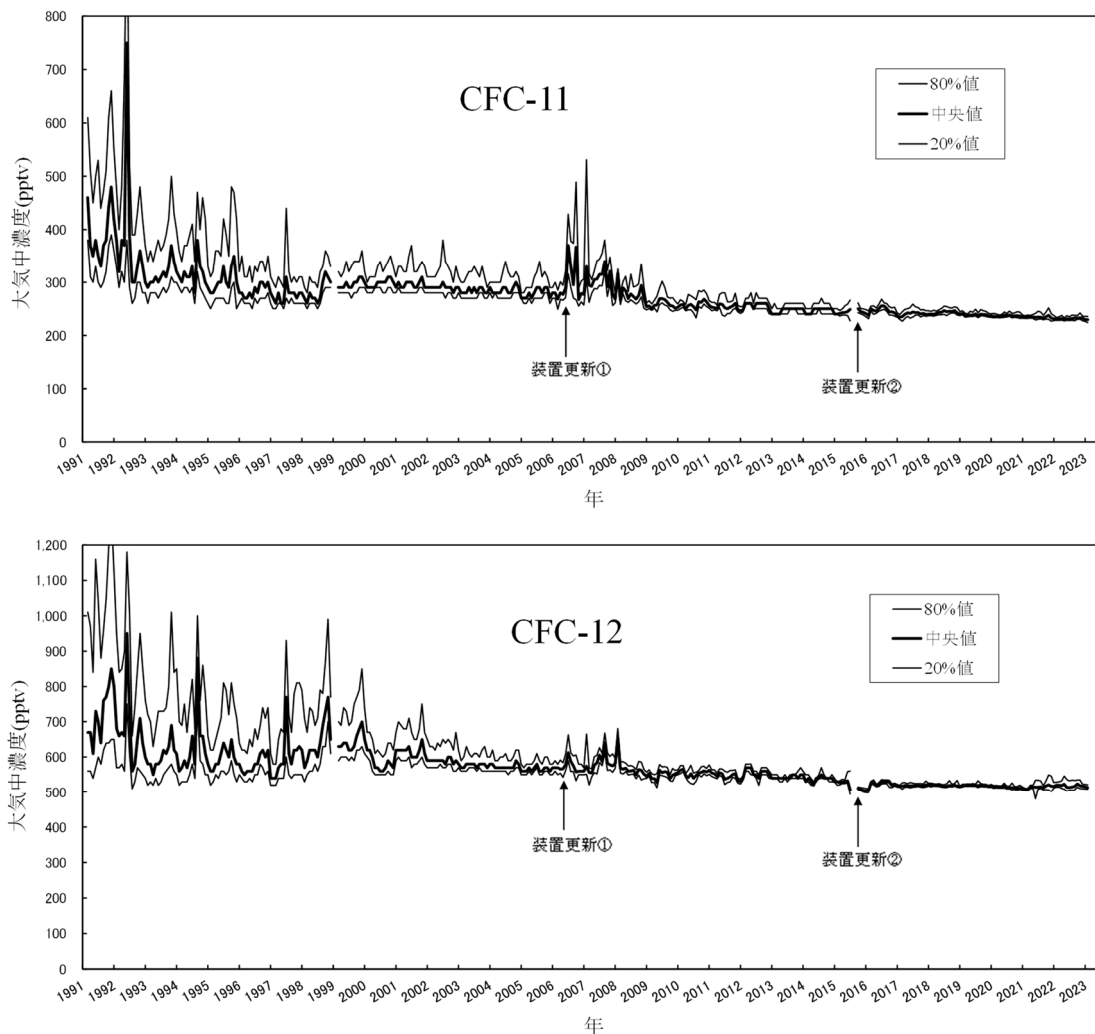


図 2-3-18 川崎市における特定物質等の月別濃度（中央値）の経年変化

※2006年3月からGC/MSを中心に構成した新装置による測定を開始した。

※2015年10月から新規システム導入に伴いGC/MSの条件を変更した。

※80%値と20%値は変動幅の大きさを示す。

（出典）環境省 平成17年度フロン等オゾン層影響微量ガス監視調査
及び令和4年度フロン等オゾン層影響微量ガス等監視調査

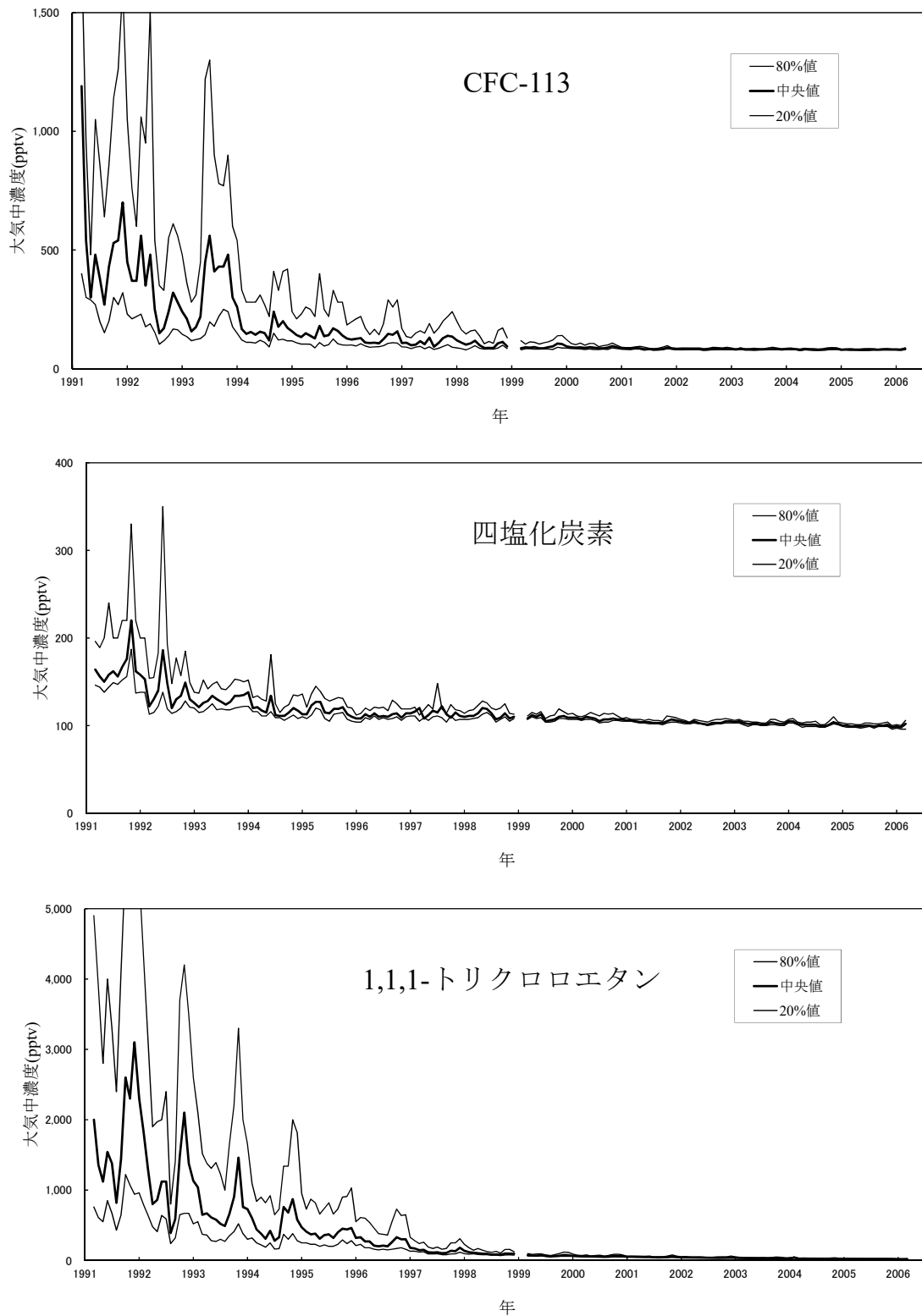


図 2-3-18 川崎市における特定物質等の月別濃度（中央値）の経年変化（続き）

※80%値と20%値は変動幅の大きさを示す。

（出典）環境省 平成17年度フロン等オゾン層影響微量ガス監視調査
及び令和4年度フロン等オゾン層影響微量ガス等監視調査

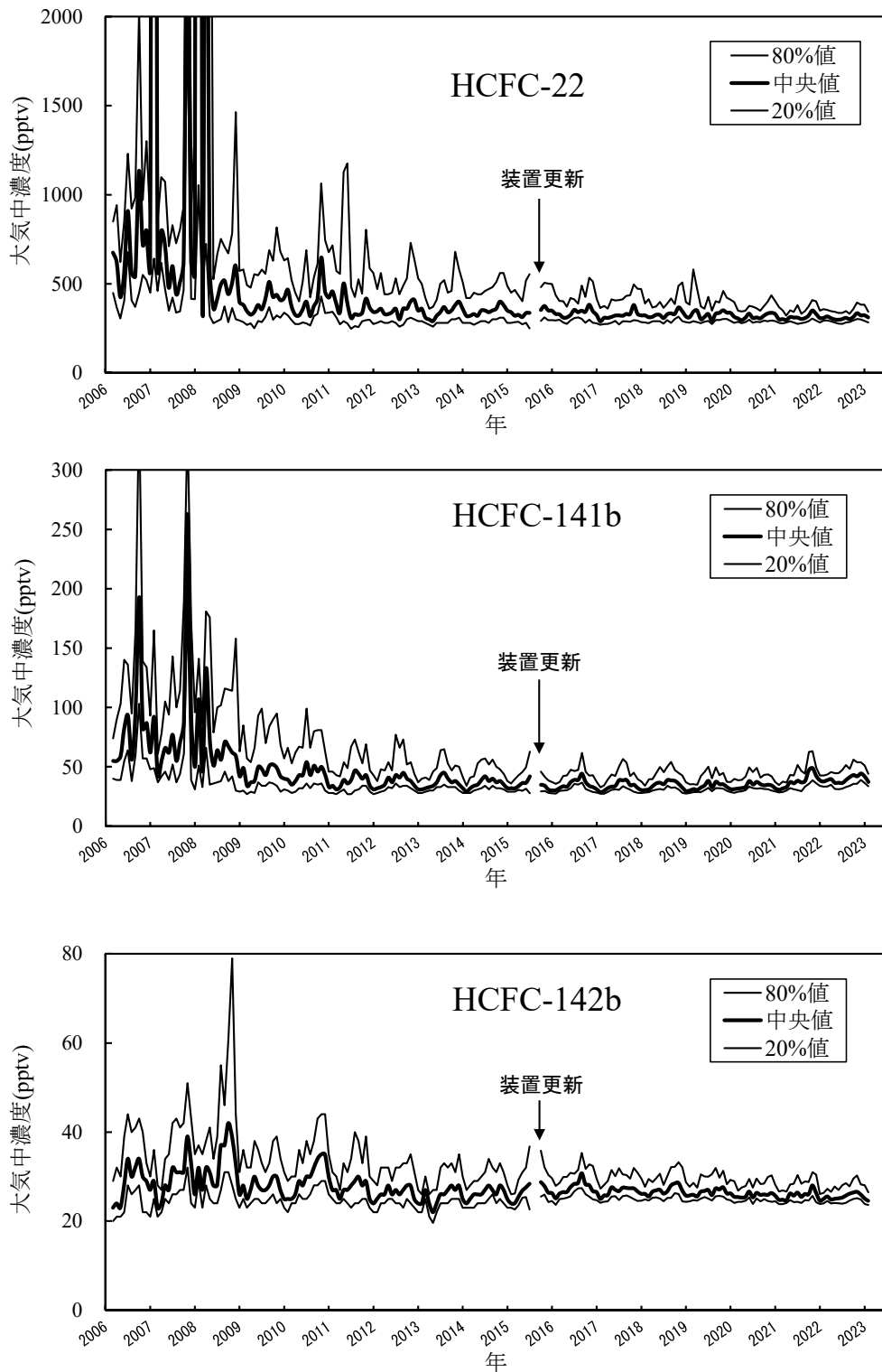


図 2-3-18 川崎市における特定物質等の月別濃度（中央値）の経年変化（続き）
 ※2015年10月から新規システム導入に伴い GC/MS の条件を変更した。
 ※80%値と20%値は変動幅の大きさを示す。
 （出典）環境省 平成17年度フロン等オゾン層影響微量ガス監視調査
 及び令和4年度フロン等オゾン層影響微量ガス等監視調査

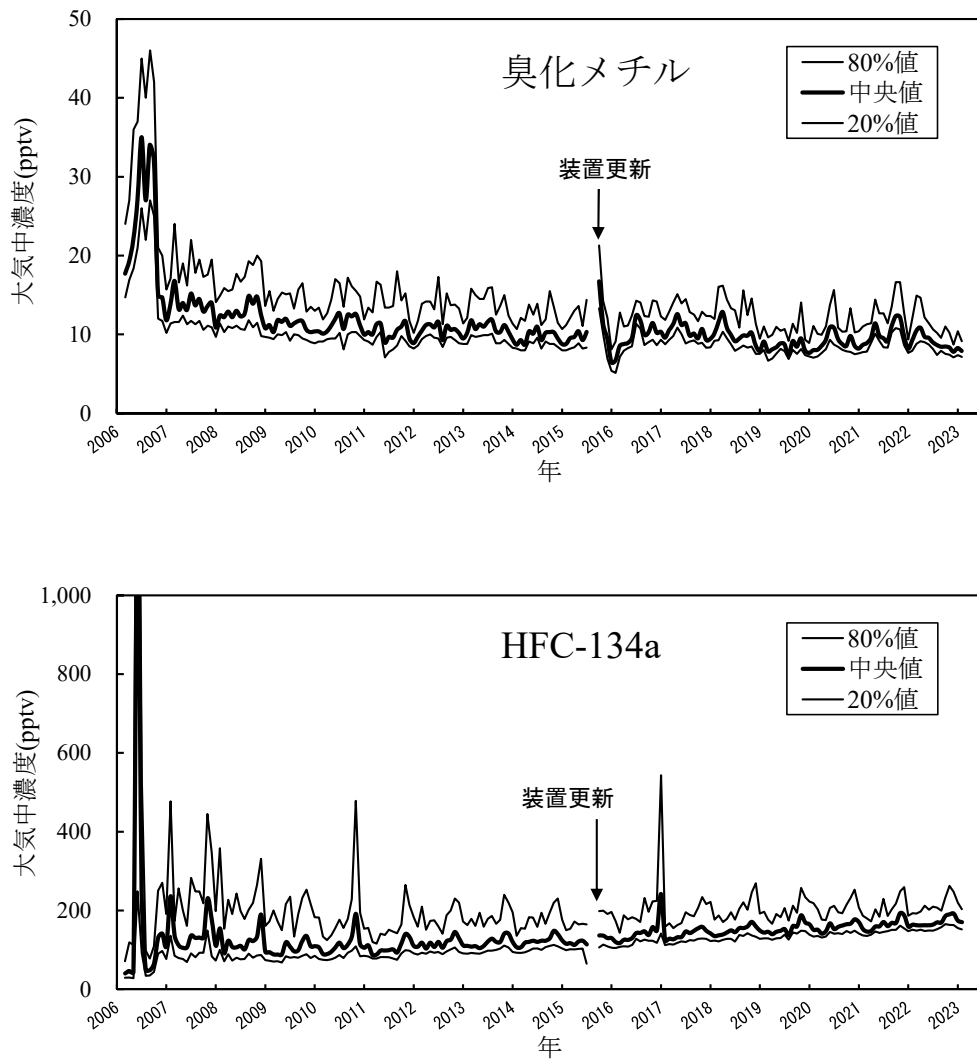


図 2-3-18 川崎市における特定物質等の月別濃度（中央値）の経年変化（続き）
 ※2015年10月から新規システム導入に伴いGC/MSの条件を変更した。
 ※80%値と20%値は変動幅の大きさを示す。
 （出典）環境省 平成17年度フロン等オゾン層影響微量ガス監視調査
 及び令和4年度フロン等オゾン層影響微量ガス等監視調査

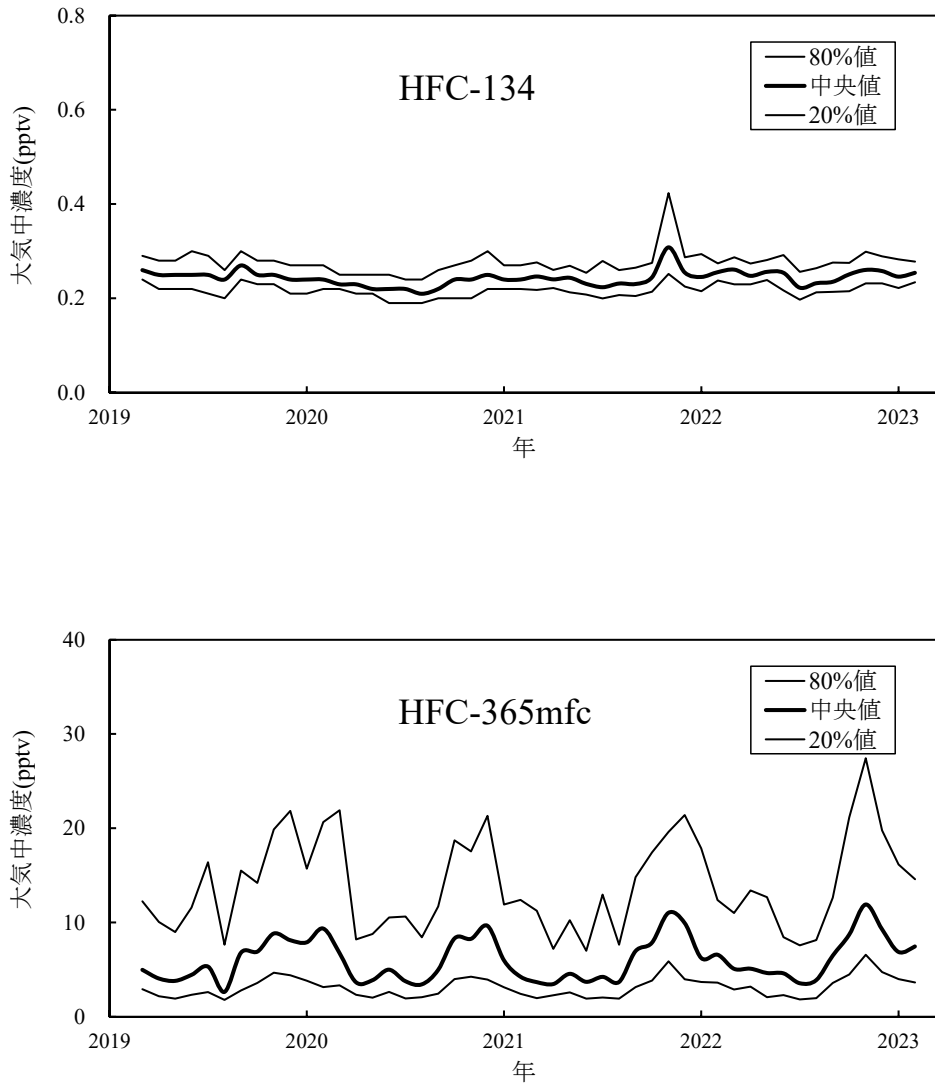


図 2-3-18 川崎市における特定物質等の月別濃度（中央値）の経年変化（続き）

（出典）環境省 令和4年度フロン等オゾン層影響微量ガス等監視調査

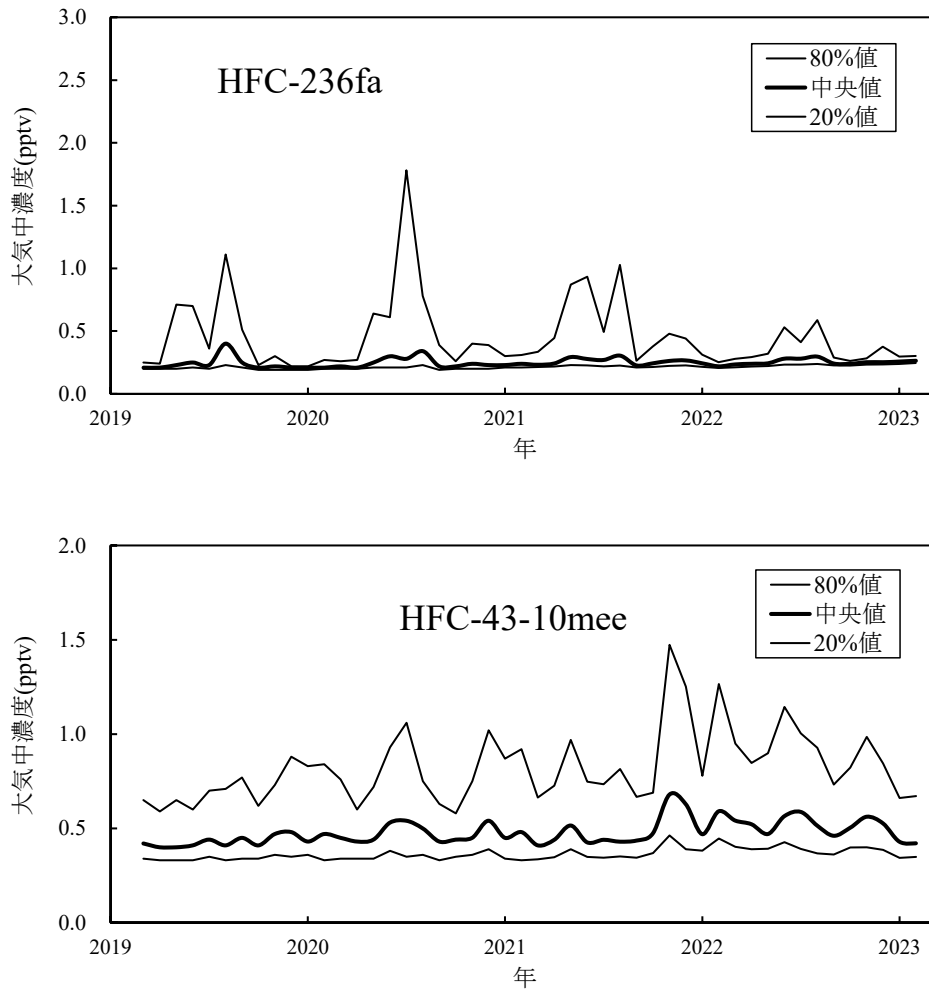


図 2-3-18 川崎市における特定物質等の月別濃度（中央値）の経年変化（続き）

（出典）環境省 令和4年度フロン等オゾン層影響微量ガス等監視調査

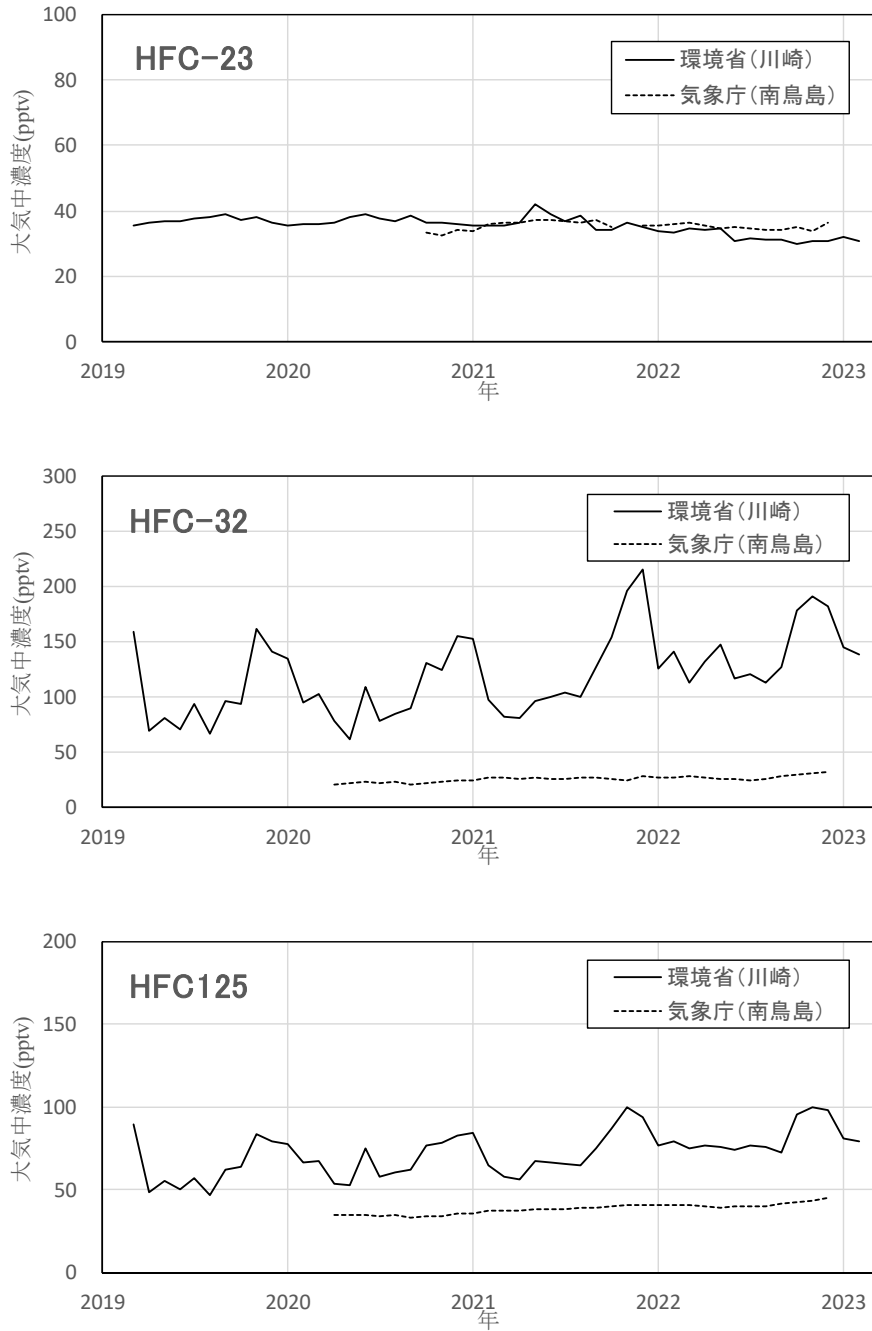


図 2-3-18 川崎市における特定物質等の月別濃度の経年変化（続き）

バックグラウンドデータとして南鳥島の観測データを掲載。

（出典）環境省および気象庁提供データより作図

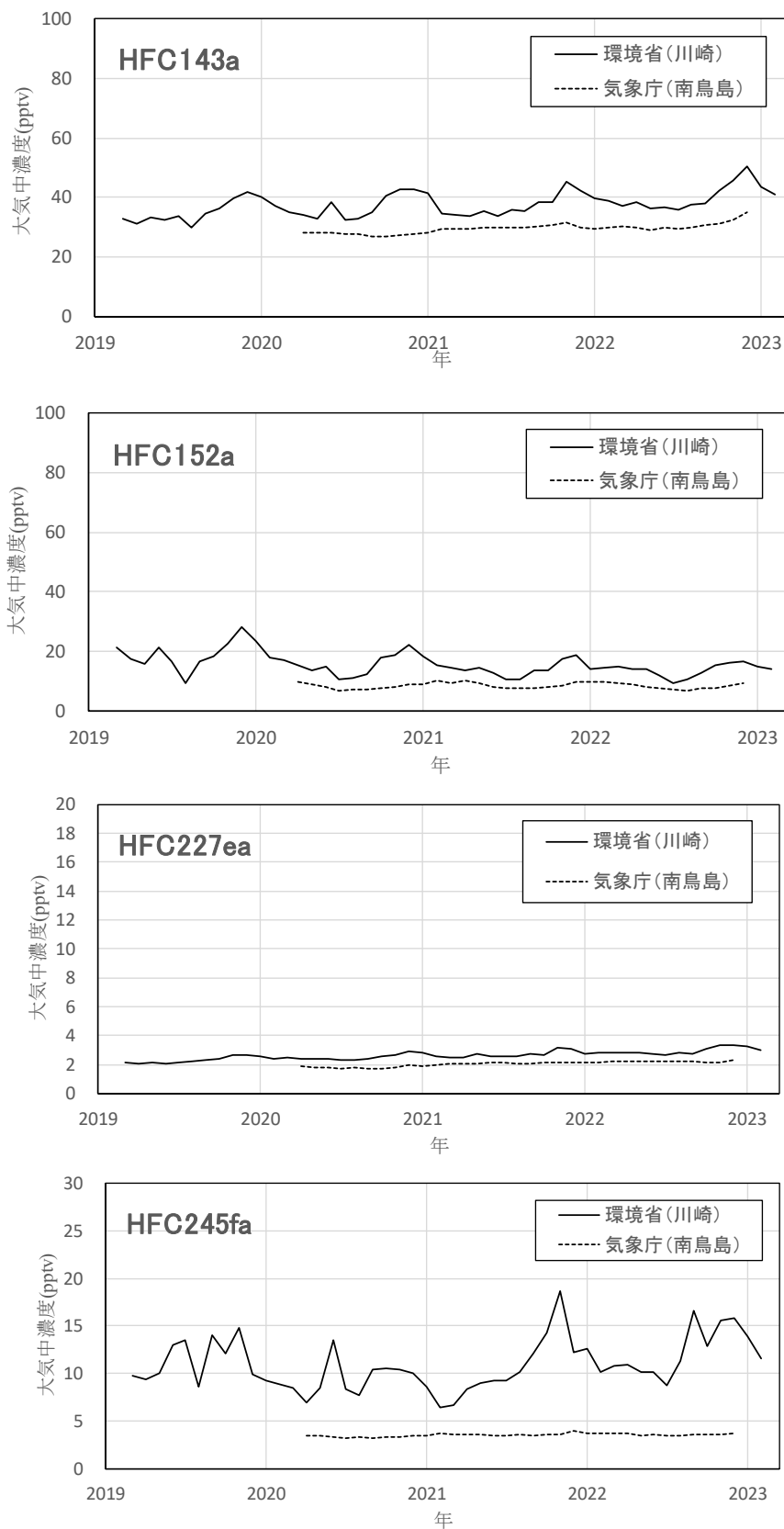


図 2-3-18 川崎市および南鳥島における特定物質等の月別濃度の経年変化（続き）
 （出典）環境省および気象庁提供データより作図

4. 特定物質の大気中濃度の将来予測

オゾン層破壊物質の大気中濃度の将来予測については、「オゾン層破壊の科学アセスメント：2014 及び 2018」（WMO,2014 及び 2018）に詳しく述べられている。

図 2-4-1 の左上の図は、オゾン層破壊の潜在的脅威を示す等価実効成層圏塩素量（EESC）（詳細は第 1 部 3-1 (b) (p.21) 脚注を参照）の経年変化を示す。等価実効成層圏塩素量は、1990 年まで急速に増加してきたが、モントリオール議定書の規制によって 1990 年代以降減少に転じた。等価実効成層圏塩素量の減少傾向は、21 世紀を通じて継続すると考えられるが、1980 年レベルにまで回復するには 2060 年代までかかると考えられる。

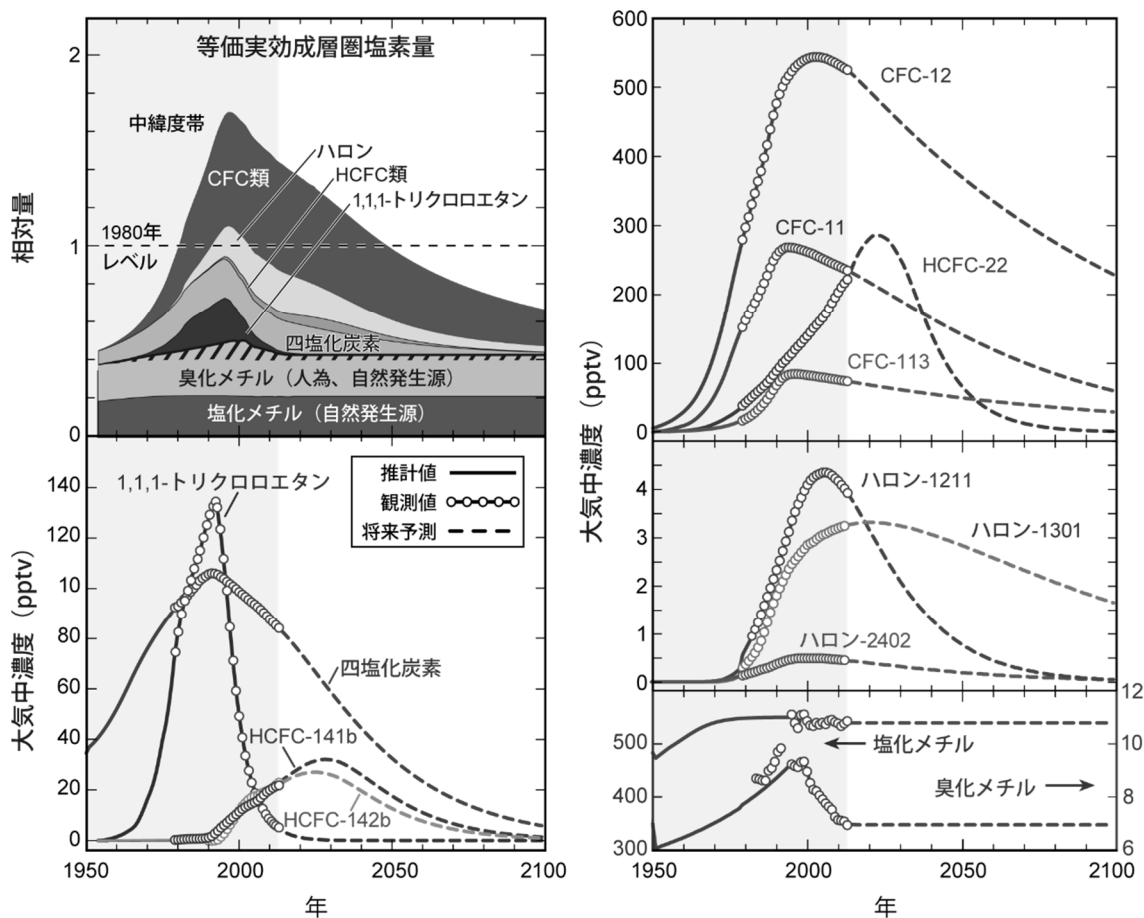


図 2-4-1 大気中のオゾン層破壊物質の推移と将来予測
 (出典) Twenty Questions and Answers About the Ozone Layer: 2014 Update
 Scientific Assessment of Ozone Depletion: 2014 (WMO, 2015)

CFCの将来予測

CFCの生産と消費は既に、先進国では1995年末までに、途上国では2009年末までに全廃されたが、CFCは大気中寿命が非常に長く、また冷凍・空調機器や断熱材にも多く使用され大気中にゆっくりと放出されるので、今後、CFCの大気中濃度は極めてゆるやかに減少していくと予測されている。

HCFCの将来予測

モントリオール議定書では、生産・消費の規制スケジュールに従って削減が進められているものの、当面の間HCFCは使用されるため、HCFC-22、HCFC-141b、HCFC-142bの大気中濃度は、引き続き増加すると考えられる。HCFCは、対流圏内で分解が進むので大気中寿命がCFCより短く、CFCに比べるとオゾン層に対する影響（オゾン層破壊係数）は小さい（詳細は表2-1-1（p.94）を参照）。

2007年9月のモントリオール議定書第19回締約国会議において、先進国でのHCFCの生産は2019年末までに、途上国においても2029年末までに原則全廃することで前倒しされた。したがって、HCFCの大気中濃度は引き続き増加するが、今後10～20年でピークに達し、その後減少すると予測されている。

1,1,1-トリクロロエタンの将来予測

1,1,1-トリクロロエタンは大気寿命が5年と他の多くのオゾン層破壊物質に比べて短いこともあり、オゾン層破壊物質のうちこれまでの削減効果が大気中濃度の著しい減少として最も明瞭に表れている。先進国では1996年に生産と消費が中止され、途上国でも2014年末までに全廃された。途上国での規制が達成でき次第、大気中から完全に除去されると見込まれている。

ハロン類の将来予測

ハロン類は、先進国では1994年に、途上国では2009年末までに全廃となっているものの、消火機器中の多量のハロンがゆっくりと大気中に放出されるため、引き続き増加すると考えられる。ハロンは大気中寿命も長いので、大気中濃度は今後も高水準が続くと考えられる。

塩化メチルと臭化メチルの将来予測

塩化メチルと臭化メチルは、その多くが自然起源であるという点で、他のオゾン層破壊物質とは異なっている。

モントリオール議定書の規制対象となっていない塩化メチルの大気中の平均濃度は、自然発生源に変化がなければ、今世紀を通して変化なく推移すると考えられる。

臭化メチルは、モントリオール議定書の規制対象となっており、近年、大気中の濃度は減少しており、今後さらに規制により減少すると自然発生量に近づくが、その値は定かではない。