

## 東アジアにおけるハロカーボン排出実態解明のための高頻度・高精度モニタリング研究

独立行政法人国立環境研究所

環境計測研究センター

地球環境研究センター

横内陽子・斉藤拓也

Shamil Maksyutov・古山祐治・向井人史

平成21～23年度合計予算額	103,681千円（全課題分）
（うち、平成23年度当初予算額	33,746千円（全課題分）

## [要旨]

強力な温室効果気体であるフロン類や代替フロン類に代表されるハロカーボン類の東アジア域における排出動向を把握するために、沖縄県波照間島(123.8°E, 24.1°N)と北海道落石岬(145.5°E, 43.2°N)において、クロロフルオロカーボン(CFC) 5種、ハイドロクロロフルオロカーボン(HCFC) 5種、ハイドロフルオロカーボン(HFC) 5種、パーフルオロカーボン(PFC) 3種、六フッ化硫黄(SF<sub>6</sub>)、ハロン2種、その他8種のハロカーボンの毎時間観測を継続し、新たにHFC 4種とCFC 1種の観測を開始した。多くのHCFCとHFCおよびSF<sub>6</sub>は、引き続き増加傾向を示したが、主要なCFCについては減少傾向が見られた。これらのハロカーボン濃度の変動は2005年～2011年に少なくとも0.013W/m<sup>2</sup>の放射強制力の増加をもたらした。その主な内訳は、HCFC増加による+0.012 W/m<sup>2</sup>、CFC減少による-0.007 W/m<sup>2</sup>、HFC増加による+0.007 W/m<sup>2</sup>で、他のハロカーボンの増減による寄与は小さい。また、ハロカーボン測定法の改良・精緻化を進め、マルチディメンショナルGC/MS/ECDシステムの導入によりPFC-14と四塩化炭素の測定精度を改善した。国際共同研究の枠組みの下、波照間島・落石岬と、韓国のGosan、中国のShangdianziの各ステーションにおける観測と輸送モデルを組み合わせた解析により、HCFC-22, HCFC-141b, HCFC-142b, HFC-23, HFC-134a, HFC-152aの東アジアにおける地域(中国、台湾、韓国、北朝鮮、日本)別排出量を求めた。計算結果は、いずれのガスも中国からの排出量が群を抜いて大きく、世界的に見ても相当の割合を占めることを示した。特に、中国からのHFC-23排出量は東アジア全体の93%、世界全体の50%以上に上った。PFC 3成分についても、波照間・落石両ステーションにおける観測結果とモデル解析により東アジアにおける国別排出量を推定し、中国の寄与が特に大きいことを明らかにした。さらに、NIES輸送モデルとFLEXPARTを組み合わせたカップルド輸送モデルを使って、中国からのHCFCとHFC排出量の経年変化を推定し、HFC-23、HFC-152a、HCFC-142bなどの排出量は2008年以降が減少している可能性が高いことを示した。

[キーワード] ハロカーボン、モニタリング、温室効果気体、排出量、東アジア

## 1. はじめに

フッ素を含む長寿命の気体は強力な温室効果ガスであり、また、フッ素に加えて塩素あるいは臭素を含むものは同時に成層圏オゾン破壊ガスであることが知られている。塩素とフッ素を含むガスとしては、クロロフルオロカーボン(CFC)、ハイドロクロロフルオロカーボン(HCFC)、

塩素・臭素・フッ素を含むガスとしてはハロンが挙げられる。これらのオゾン層破壊ガス（かつ温室効果ガス）の生産と使用は「モントリオール議定書」によって制限され、先進国においてはCFCとハロンはすでに全廃、HCFCも2020年までに全廃と決まっている。しかし、発展途上国では、CFCとハロンは2010年に全廃の予定であるが、HCFCについては2013年になってようやく2009年、2010年の平均を基準とした凍結／削減スケジュールが始まる。塩素や臭素を含まないフッ素含有ガスであるハイドロフルオロカーボン（HFC）、パーフルオロカーボン（PFC）と六フッ化硫黄（SF<sub>6</sub>）の排出は、温暖化防止のための「京都議定書」によって規制されているが、その対象は米国を除く先進国に限られている。このような人為起源のハロカーボン類による温暖化への寄与は二酸化炭素の約20%に上ると考えられている<sup>1)</sup>。

HCFCとHFCは、CFCに代わる代替フロンとして使用量が増え、大気中における蓄積が進んでいる<sup>2,3)</sup>。近年、ハロカーボン排出量に占めるアジアの比率が高まり、アジアからのハロカーボン排出が、グローバルな存在量や将来の濃度トレンドを大きく左右する状況にある。しかし、この地域における排出量については、日本などを除くと、信頼できる統計情報が乏しい。そのため、多岐にわたるハロカーボンの排出実態を知るには大気濃度の観測からトップダウン方式で推定する他にない。このような背景の下、先行の地球一括プロジェクト「東アジアにおけるハロゲン系温室効果気体の排出に関する観測研究」（H17～H20）<sup>4)</sup>において、CFC 5種、HCFC 5種、HFC 4種、PFC 3種、SF<sub>6</sub>を含むハロカーボンの定常的な高頻度観測を波照間島と落石岬で立ち上げた。その後、アジアでは、中国のShangdianzi(2006年～、中国気象アカデミー)および韓国のGosan(2007年～、ソウル大学)で同様の観測が始められたが、波照間島と落石岬における観測の組み合わせは、中国、台湾、韓国、日本の影響を検出する上で、最も有利な位置にある。

本プロジェクトでは、東アジアにおける大気中ハロカーボン濃度の変動を正確に把握することと、地域（国）別のハロカーボン排出実態を解明することに主眼を置いて、以下の研究を実施した。(1)沖縄県波照間島と北海道落石岬の観測ステーションにおいて自動大気濃縮/ガスクロマトグラフ-質量分析計(GC/MS)によるPFC、HFC、SF<sub>6</sub>を含むハロカーボン類の高感度・高精度・高頻度モニタリング観測を発展的に継続する、(2)大気中ハロカーボン濃度のトレンドとそれに伴う放射強制力の変化を把握する、(2)マルチディメンショナルGC/MS/ECDを使って、四塩化炭素およびPFCの測定精度を向上させる、(3)国際的な観測ネットワークとの連携によって東アジア域におけるHFC、HCFC排出のモデル解析を実施する、(4)PFC-116、PFC-218、PFC318について、逆計算を用いた排出量解析を行う、(5)カップルド輸送モデルを用いて、中国からのHFC、HCFC排出量を検証すると共に、その経年変化を推定する。

## 2. 研究目的

本研究の目的は、東アジアの影響を検出するのに適したバックグラウンドステーションにおける高感度・高精度・高頻度の多成分ハロカーボン観測を実施し、それらの大気濃度変動を正確に把握することと、観測・モデルの連携によって東アジア域における地域（国）別のハロカーボン排出実態を定量的に把握することである。

1) 波照間島と落石岬において自動連続大気濃縮/GC-MS測定を実施し、ハロカーボン類（PFC、

HFC、SF<sub>6</sub>、CFC、HCFC)の詳細な濃度変動を明らかにする。

2) 観測されたハロカーボン濃度の変動による放射強制力の変化を明らかにする。

3) ハロカーボン観測システムの改良によって測定精度を向上させると共に、測定対象化合物を拡げる(新規測定対象物質: CFC-13、HFC-227ea、HFC-143a、HFC-245fa、HFC-365mfc)。

4) ハロカーボン観測データと大気輸送モデルを使って、東アジアにおける地域(国)別ハロカーボン排出量を推計する。

5) 国際的な共同研究あるいはデータの公開によって、グローバルなハロカーボン排出量分布の解明に寄与する。

### 3. 研究方法

#### (1) 波照間島と落石岬におけるハロカーボン高頻度・高精度観測とトレンドの解析

本研究の前期プロジェクトにおいて国立環境研究所の2ヶ所の地上モニタリングステーション、波照間島と落石岬においてCFC 5種(CFC-11, CFC-12, CFC-113, CFC-114, CFC-115)、HCFC5種(HCFC-22, HCFC-141b, HCFC-142b, HCFC-123, HCFC-124)、HFC5種(HFC-23, HFC-134a, HFC-152a, HFC-32, HFC-125)、PFC 3種(PFC-116, PFC-218, PFC-318)、SF<sub>6</sub>、ハロン2種(H-1301, H-1211)、その他8種(トリクロロエタン、トリクロロエチレン、クロロホルム、ジクロロメタン、テトラクロロエチレン、塩化メチル、臭化メチル、ヨウ化メチル)の毎時間連続観測を立ち上げた<sup>4,5)</sup>。本研究ではこれらの観測を継続すると共に、新たにHFC-227ea、HFC-143a、HFC-245fa、HFC-365mfcとCFC-13の観測を開始した。

測定システムは当観測のために開発したもので、小型冷凍機内に置いたトラップに大気を濃縮して、その加熱脱着成分をGC-MS(Agilent、6890/5973)で分析する<sup>6,7)</sup>。小型冷凍機の使用によって液体窒素などの寒剤を使用せずに低沸点成分を濃縮することが可能になっている。多成分の分離のためのGC用カラムとして、PoraBOND Q (0.32mm ID x 50m long)を使用した。すべての操作は自動化されており、また国立環境研究所に設置したPCからのリモート制御が可能である。大気試料はステーションの観測用タワー上部からステンレス製配管を通して分析システムに供給される(波照間では高度40m、落石では高度50m)。分析に供するサンプル量は1Lとした。5回の測定毎に既知濃度の標準ガスを分析し、それとの比較によって定量を行い、NIES-2008スケールに換算した。なお、標準ガスは大陽日酸(株)に依頼して重量法により作製したもので、CFC-12: 500ppt、CFC-11: 250ppt、HCFC-22: 200ppt、その他ハロカーボン: 各100pptを含む。本ステーションは、通常無人であるが、毎月1回技術者によるメンテナンスが行われているので、この際にガス類の補充やフィルター類の交換を行った。観測期間中に、波照間ステーションのエアコン用冷媒の漏れによるトラブル、結露やサンプリングラインの汚染などの影響を受けて、一部成分の観測に欠測期間が生じたが、概ね良好な観測を進めた。

これらの観測を基に大気中におけるハロカーボン類の季節変動、経年変化を明らかにすると共に、波照間で観測されたベースライン濃度と各成分の放射効率(IPCC 第4次評価報告書<sup>1)</sup>の表2.14)を使って、ハロカーボンによる放射強制力が過去6年間にどのように変動したかを算出した。

## (2) ハロカーボン高頻度モニタリングの高精度化

波照間島及び落石岬のモニタリングステーションでは、多孔質ポリマーをカラムに化学結合させたPLOTカラムであるPoraBOND-Q (0.32mm × 50m) を用いてハロカーボン類の分離を行ってきた。PoraBOND-Qは、一般に低沸点成分の分離に優れるが、PFCや四塩化炭素になどの一部の成分については、ピークのテーリングや隣接する成分との不十分な分離などのため、測定精度が落ちる。そこで本研究では、ハロカーボン類の更なる精緻化に向け、異なる液相や固相を持つカラムについてハロカーボン類の分離特性を調べて最適なカラムを検索すると共に、それらを組み合わせたマルチディメンショナルGCによるハロカーボンの測定について検討を行った。

分離能の検討を行ったカラムは、次の3本である：(1) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/KCl PLOT (0.32mm × 50m)、(2) GS-GasPro (0.32mm × 50m)、(3) InertCap-1 (0.32mm × 5μm × 60m)。これらのカラムを用いて、標準ガス及び大気試料の分析を行い、PoraBOND-Q (0.32mm × 50m)との比較を行った。キャピラリーカラム分離能の検討は、モニタリングステーションで稼働中のものと同様な大気濃縮/ガスクロマトグラフ/質量分析計 (GC/MS) (前節を参照)を用いて行った。分析の手順は次の通りである：(1)サンプル (1L) は、ナフィオンドライヤーで除湿された後、クリメンコ冷凍機で-130度に冷却されたトラップ1 (外径:1/16インチ、Carboxene 1000とTenax TAを充填) に濃縮される、(2)トラップ1を-90度に昇温してヘリウムを流すことにより、共存する窒素や酸素を追い出す、(3)トラップ1を-30度に昇温した状態でヘリウムを流して、PFC-14及び二酸化炭素を追い出し、GCオープン内に設置したモレキュラーシーブカラム (外径:0.53mm、長さ:5m) に通すことで二酸化炭素をトラップすると共に、PFC-14は-125度のトラップ2 (外径:1/32インチ、Carboxene 1000とCarbopack Bを充填) に再濃縮される、(4)トラップ1を180度に昇温し、残りの成分をトラップ1からトラップ2に移す、(5)トラップ2を180度に昇温し、加熱脱着された成分をGCへ移す、(6)PoraBOND-Qカラムにより化合物の相互分離を行い、MS (選択的イオンモニタリング (SIM) モード) により検出する。

## (3) 国際共同研究による東アジアにおけるHFC、HCFC排出量の解析

(ノルウェー大気研究所、ソウル大学、中国気象アカデミー他との共同研究)

波照間島、落石岬の観測データを国際的なネットワークに提供し、グローバル/リージョナルスケールの排出量推定に貢献することは本研究の重要な目的の一つである。本研究の前期プロジェクトでは、波照間ステーションとAGAGE、SOGEの観測データを合わせて、2004年/2005年におけるHCFC-22、HFC-134a、HFC-152aの3成分を対象としたグローバルな排出量分布の解析を行った<sup>7)</sup>。これにより、東アジアでは中国と日本からの排出量を推定することができたが、アジアの観測データが波照間島1ステーションに限られたこともあり、韓国・北朝鮮・台湾からの排出量は解析されなかった。そこで、本研究では、2008年時点で大気中ハロカーボン類の高精度・高頻度モニタリングを実施している東アジアの4ステーション (日本の波照間島と落石岬、韓国のGosan、中国のShangdianzi) の観測データを利用して、HCFC-22, HCFC-141b, HCFC-142b, HFC-23, HFC-134a, HFC-152aの6成分を対象として、排出量分布のモデル解析を行った。各ス

テーションについて緯度、経度、高度、実施機関を表1に示す。なお、Shangdianziでは、HCFC-141bとHFC類が観測されていないためHCFC-22とHCFC-142bの2成分のみを対象とした。

表1. ハロカーボン排出モデル解析に用いられた東アジアの観測ネットワーク

ステーション	緯度	経度	高度 (m)	実施機関
Cape Ochi-ishi (Japan)	43.2	145.5	96	NIES
Shangdianzi (China)	40.7	117.1	294	CMA/EMPA
Gosan (South Korea)	33.3	126.2	72	SNU
Hateruma (Japan)	24.0	123.8	47	NIES

波照間と落石ステーションにおける観測については、3(1)節で詳しく述べた。Gosanステーションは朝鮮半島の南に位置するチェジュ島の南西端近くであり、Shangdianziステーションは華北平原の北京の北東約100kmの山岳地域にある。GosanではAGAGEと同様に、“Medusa-GC/MS”によって対象の6成分を含むハロカーボン類の自動測定が2時間毎に行われた、Shangdianziでは、2台のECD検出器を備えたGCと室温トラップシステムの組み合わせによってハロカーボン類(対象成分についてはHCFC-22とHCFC-142bのみ)の自動測定が行われた。この2ステーションにおける定量は、AGAGEのキャリブレーションスケール(SIO-2005、HFC-23についてはSIO-2007)に基づいて行われた。波照間ステーションでNIES標準とAGAGE SIO標準を比較した結果、両者の比はHCFC-22、HCFC-141b、HCFC-142b、HFC-23、HFC-134a、HFC-152aそれぞれに対して0.987、1.006、0.999、0.995、1.010、1.003とほぼ1に近く、解析結果にはほとんど影響しない(1%以下)。また、AGAGEのMace HeadとTrinidad Headの測定データも使われたが、東アジアの逆解析結果にはほとんど効かないため、ここでは省略する。

逆モデル解析は、ノルウェー大気研究所のDr. Andreas Stohlにより、ラグランジュ粒子拡散モデルFLEXPART<sup>8)</sup>を使った20日間のバックワードシミュレーションに基づいて行われた。FLEXPARTのアウトプットとして得られるemission sensitivityは、そのまま逆アルゴリズムに取り込むことができる。観測値とモデルによる計算結果が最もよく合う排出分布を見つけ出す逆計算は、Stohl et al. (2009)<sup>9)</sup>と同様に行った。大気寿命の長いHCFCやHFCの場合、モデルはベースライン濃度に対する増分を捉えることになるので、それぞれのステーションについてベースラインの時間変動を客観的に決め、その差を使って観測とモデルの比較を行った。

HCFCとHFCに対するa priori排出量については、文献情報とUNEP<sup>10)</sup>、EDGAR<sup>11)</sup>、日本のPRTR<sup>12)</sup>などのデータベースおよび人口分布を組み合わせで最適値を推定した。排出量の分布はすべて1°×1°の解像度で設定した。また、a posteriori排出量の不確かさを評価するため、18通り(排出量の既存情報の組み合わせの違い、およびそれらを50%、100%、150%と変化させた場合)の逆計算を行って、その標準偏差を誤差と定義した。

#### (4) 逆計算によるPFC排出量の解析

波照間島及び落石岬における高頻度観測(3-(1)節参照)によって得られた大気中 PFC 類

(PFC-116, PFC-218, PFC-318) のデータと逆問題法<sup>9)</sup>を用いて、東アジア(中国、日本、北朝鮮、韓国、台湾)における PFC 類の国別排出量の推定を行った。モデル計算はノルウェー大気研究所との共同研究として実施した。逆問題法による排出量推定の手順は次の通りである:(1) まず、各成分について、現時点で最良と考えられる排出源分布(a priori)を仮定する、(2) 次に、この排出源分布を基にラグランジュ型粒子拡散モデル FLEXPART によって各ステーションにおける各成分の時系列データを計算する、(3) この計算結果が、実際に観測された濃度変化に近くように排出源の分布を変化させながら繰り返し計算を行う、(4) 最終的に実測値と最もよく合う排出源分布(a posteriori)を導き出す。

PFC-116 と PFC-218 の a priori 排出量分布のうち、UNFCCC によってインベントリーが公開されている国々については、2007 年における UNFCCC インベントリー値を用いた。それら以外の国々(東アジアのほとんどの国を含む)については、全球における PFC 排出量推定値(後述)から UNFCCC 排出量と日本の排出量推定値を差し引いた排出量を人口分布に従って分布させたものを用いた。日本については、PFC-116 の排出量のみが UNFCCC へ報告されているものの、その排出量はアルミニウムの精錬に関わるものに限られるため、半導体等の製造過程における排出の寄与が大きいと考えられる国内からの PFC-116 排出量としては大幅に過少見積もりされている可能性がある。そこで、国内からの PFC 排出量の最適値として用いるため、国内における主要な PFC 排出源と考えられる半導体や液晶の製造に関わる排出量を推定した。これらの産業による PFC 排出量は、日本国温室効果ガスインベントリ報告書<sup>13)</sup>で報告されている各種パラメーター(各産業における PFC 購入量や製品製造工程における PFC 除去装置の設置率など)を基に推定した。PFC-318 については、UNFCCC によるインベントリーがないため、全球からの PFC-318 排出量推定値と国内からの PFC-318 排出量推定値の差を人口分布に従って分布させたものを a priori として用いた。

#### (5) カップルド輸送モデルを用いたハロカーボン排出量経年変化の解析

波照間島と落石岬で観測された HCFC (HCFC-22, HCFC-141b と HCFC-142b) と HFC (HFC-23, HFC-134a, HFC-152a) のデータを基に、ラグランジュ型モデルである FLEXPART<sup>8)</sup> とオイラー型輸送モデル NIES 輸送モデル<sup>14, 15)</sup> に基づくカップルド輸送モデル<sup>16)</sup> を使って、東アジア域におけるハロカーボン排出量とその経年変化を調べた。最初に、観測点におけるバックグラウンド濃度のフォワードシミュレーションを行い、観測値からバックグラウンド濃度(計算値)を差し引いて、短期間の濃度変動成分を抽出した。次にベイズ手法を使った逆計算を行い、各成分に対して、各年の各グリッドにおける排出量を求めて、2006~2010 年における中国からの排出量を試算した。

## 4. 結果・考察

### (1) 波照間島と落石岬におけるハロカーボン高頻度・高精度観測とトレンドの解析

本研究期間中(2009 年 4 月~)に両ステーションでそれぞれ 17,000 組以上のデータセットを

得た。前期プロジェクト開始時点から観測しているハロカーボンについては、7年近いデータが蓄積された。図1に、代表的なハロカーボンとして HCFC-22、HCFC-141b、HCFC-142b、HFC-23、HFC-134a、HFC-152a、HFC-32、SF<sub>6</sub>、CFC-11、CFC-12、CFC-113、CFC-114、PFC-116、PFC-218、PFC-318 の時系列を示す。また、大きな変動を示した HCFC-22、HCFC-141b、HCFC-142b、HFC-23、HFC-134a、HFC-152a、HFC-32 については、各年のベースライン濃度を波照間と落石の夏、冬、通年に分けて表1に示す。なお、ベースライン濃度の抽出は、以下のように行った。まず、各月の全データセットの平均値と標準偏差 ( $\sigma$ ) を計算し、平均から  $\pm 1\sigma$  以上離れたデータを除く。このプロセスを残りのデータに対して繰り返し、2度目に残ったものの平均をその月のベースライン濃度とした。このうち、1、2月の平均を冬のベースライン濃度、7、8月の平均を夏のベースライン濃度、1～12月の平均を通年のベースライン濃度とした。

以下に、HCFC、HFC、SF<sub>6</sub>、CFC、PFC についてその濃度変動の特徴と放射強制力への影響について述べる。

### ① HCFC の変動

HCFC は強力なオゾン破壊物質である CFC の代替物質として、冷媒や発泡剤として広く利用されている。それら自身も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より、先進国では 2004 年に生産と消費の規制が始まり、2020 年に全廃、開発途上国では 2013 年から段階的に削減というスケジュールが決まっている。

図1(a)～(c)は、主要な HCFC である HCFC-22 (地球温暖化係数 (GWP)=1810、大気寿命 (LT)=12y)、HCFC-141b (GWP=725、LT=9.3y)、HCFC-142b (GWP=2310、LT=17.9y) がいずれも年々増加を続けてきたことを示している。過去3年におけるそれらの平均年増加率は、それぞれ 3.4%/y、4.0%/y、3.5%/y である (表1)。波照間島では、ベースライン濃度が夏季よりも冬季に高くなっているが、落石岬では顕著な季節変化は観測されていない。また、夏のベースライン濃度は、多くの場合、波照間島で落石岬よりもやや低くなっている。この違いは、すでに報告しているように<sup>4,5)</sup>、これまでの人為的な排出が北半球中・高緯度に集中しているため、ハロカーボン濃度の分布に低緯度で低くなる傾向があるためと考えられる。波照間島は落石岬よりも緯度で 20 度近く南にあり、夏には南方 (低緯度) の大気の影響を受けやすい。一方、冬季には高緯度の気団が流入し、中国大陆からの直接的な影響も受けやすいため、ベースライン濃度が高くなると共に、頻繁な汚染ピークが見られる。

比較的大気寿命の短い HCFC-124 (GWP=609、LT=5.8y) と HCFC-123 (GWP=77、LT=1.3y) のベースライン濃度は 1ppt 以下で終始し、波照間において 2005 年から 2011 年までに HCFC-124 は 0.79ppt→0.73ppt、HCFC-123 は 0.20ppt→0.25ppt の変化を示した。

上記 HCFC 5 成分の波照間におけるベースライン濃度を基に計算した放射強制力は、2005 年に 0.041W/m<sup>2</sup>、2011 年に 0.053 W/m<sup>2</sup> であり、6 年間に 0.012 W/m<sup>2</sup> 増加した。

### ② HFC 類の変動

HFC はオゾン層破壊の原因となる塩素、臭素を含まない化合物で、CFC および HCFC の代替品として急速に利用が広まっている。中でも HFC-134a (GWP=1430、LT=14y) はカーエアコンを中心に冷媒として広く使われており、含フッ素ハロカーボンの中で大気中濃度が将来最も高く

なると予想されている。また、HFC-32 (GWP=675、LT=4.9y) や HFC-125 (GWP=77、LT=1.3y) も混合冷媒として多用されている。HFC-152a (GWP=124、LT=1.4y) はエアゾール用 CFC 代替品として広く普及している。一方、HFC-23 (GWP=14800、LT=270y) は HCFC-22 生産過程の副産物であり、燃焼処理などが不完全な工場からの排出が主要な発生源であると考えられている。

波照間島と落石岬で複数年の観測を行った HFC はいずれも増加傾向を示し (図 1(d)~(g)、表 1)、HFC-134a は 2005 年の 37ppt から 2011 年には 66.9ppt にほぼ倍増し、HFC-32 は 2005 年の 1.5ppt から 2011 年には 6.2ppt と 4 倍以上になった (いずれも波照間島のベースライン濃度、表 2)。2008~2009 年に観測を開始した HFC-125 (GWP=3500、LT=29y) と HFC-227ea (GWP=3220、LT=34.2y) も年 10%以上の増加を示し、2011 年の平均ベースライン濃度はそれぞれ 12.0ppt と 0.88ppt であった。新規測定対象化合物のうち、HFC-143a (GWP=4470、LT=52y)、HFC-245fa (GWP=1030、LT=7.6y)、HFC-365mfc (GWP=794、LT=8.6y) については、新たに標準物質を調達し、基準となる重量比混合標準ガスを作製した (大陽東洋酸素(株)) 後、適正な測定条件を整えて、2011 年から測定を開始した。これらも波照間島・落石岬における平均ベースライン濃度は、HFC-143a : 14.0ppt、HFC-245fa : 1.75ppt、HFC-365mfc : 0.95ppt に達しており、次々と開発される代替フロンが大気中で蓄積を始めていることが分かった。

HFC 濃度の季節変動は HCFC と同様に波照間では冬の方が夏よりも高く、落石では顕著な違いは見られなかった。年平均のベースライン濃度は、ほとんどの HFC について、波照間よりも落石において高かったが、HFC-23 の場合は逆であった。これは、前期プロジェクトの成果および次節のモデル解析で示されるように波照間に近い中国が HFC-23 の最大排出国であることと整合している。

HFC-23、HFC-134a、HFC-152a、HFC-32、HFC-125 の波照間におけるベースライン濃度を基に計算した放射強制力は、2005 年に  $0.010\text{W/m}^2$ 、2011 年に  $0.017\text{W/m}^2$  であり、6 年間に  $0.007\text{W/m}^2$  増加した。なお、2008 年以降に測定を開始した 5 種の HFC を考慮すると 2011 年の放射強制力は  $0.022\text{W/m}^2$  となり、実際の HFC による放射強制力の変化は  $0.007\text{W/m}^2$  を上回ることになる。

### ③ 六フッ化硫黄 (SF<sub>6</sub>) の変動

SF<sub>6</sub> (GWP=22800、LT=3200y) は主として電気絶縁材として使われている。ハロカーボン類の中でも特に長い大気寿命と大きな GWP を持つ。波照間島と落石岬における 2011 年の平均ベースライン濃度はいずれも 7.6ppt で、過去 3 年間の増加率は 3~5%/y であった (図 1(h))。

波照間における 2005~2011 年のベースライン濃度の変化 (5.6ppt→7.6ppt) を基に計算した放射強制力は、 $0.003\text{W/m}^2$  から  $0.004\text{W/m}^2$  に増加した。

### ④ CFC の変動

CFC はモントリオール議定書に基づいて、生産と使用が全廃されているが、現時点ではフッ素を含むハロカーボン全体の 60%以上 (モル換算) を占めている。主要な CFC である CFC-11 (GWP=4750、LT=45y)、CFC-12 (GWP=10900、LT=100y)、CFC-113 (GWP=6130、LT=85y)、CFC-114 (GWP=10000、LT=300y) はいずれも減少傾向を示した (図 1(i)~(l))。観測対象とした 5 種の CFC について、2011 年のベースライン濃度と過去 3 年間の年変動率 (波照間と落石における平均)



は、次のとおりであった：CFC-11：241.2ppt（-0.6%/y）、CFC-12：533.3ppt（-0.4%/y）、CFC-113：75.6ppt（-1.2%/y）、CFC-114：15.6ppt（-0.4%/y）、CFC-115（GWP=7370、LT=1700y）：8.4ppt（-0.5%/y）、CFC-13（GWP=14400、LT=640y）：3.0ppt（+1.3%）。CFC-113が最大の減少率を示し、CFC-11がこれに続いた。新規測定対象となったCFC-13は他のCFC同様にモントリオール議定書の規制（全廃）対象である。それにも関わらずわずかな増加を示した原因については今後検討を要する。

観測期間の短いCFC-13を除くCFC 4成分の波照間におけるベースライン濃度を基に計算した放射強制力は、2005年に0.267W/m<sup>2</sup>、2011年に0.260 W/m<sup>2</sup>であり、6年間で0.007 W/m<sup>2</sup>の減少であった。

#### ⑤ PFCの変動

PFCはアルミニウムの製造や半導体産業で使用されている。いずれも長い大気寿命を持つため、いったん大気中に放出されると、長期間大気中にとどまることになる。前期プロジェクトから観測を継続しているPFC-116（GWP=12200、LT=10000y）、PFC-218（GWP=8830、LT=2600y）、PFC-318（GWP=10300、LT=3200y）の変動を図1（g）～（i）に示す。いずれもわずかな上昇傾向にあり、2011年のベースライン濃度と過去3年間の年変動率（波照間と落石における平均）は、PFC-116：4.1ppt（+1.9%/y）、PFC-218：0.6ppt（+2.6%/y）、PFC-318：1.4ppt（+2.1%/y）であった。2011年から定常観測を開始したPFC-14（GWP=7390、LT=50000y）については、落石岬で79.5pptが観測された。これについては、次節で詳しく述べる。

PFC-116、PFC-218、PFC-318の波照間におけるベースライン濃度を基に計算した放射強制力は、2005年に0.0015W/m<sup>2</sup>、2011年に0.0017 W/m<sup>2</sup>であり、6年間でわずか0.0002 W/m<sup>2</sup>増加した。

#### ⑥ ハロンの変動

ハロンはCFCと同様に、オゾン破壊物質としてモントリオール議定書により生産・使用が全廃となっている。2011年のベースライン濃度と過去3年間の年変動率（波照間と落石における平均）は、H-1301（GWP=7140、LT=65y）：3.4ppt（+0.4%/y）、とH-1211（GWP=1890、LT=16y）：4.2ppt（-1.8%/y）であった。大気寿命の比較的短いH-1211が顕著な減少傾向を示した。

上記ハロン2種について波照間におけるベースライン濃度を基に計算した放射強制力は、2005年に0.0024W/m<sup>2</sup>、2011年に0.0023 W/m<sup>2</sup>であり、6年間でわずか0.0001 W/m<sup>2</sup>減少した。

#### ⑦ 2005→2011年のハロカーボン濃度変動による放射強制力の変化（まとめ）

①～⑥で求めた2005年～2011年のハロカーボン変動による放射強制力の増減を積算すると、ネットで+0.013W/m<sup>2</sup>となった。HCFCの増加による+0.012 W/m<sup>2</sup>、HFCの増加による+0.007 W/m<sup>2</sup>およびCFCの減少による-0.006 W/m<sup>2</sup>が支配的で、他のハロカーボンの影響は小さいことが分かった。今後、CFCの減少は続き、HCFC濃度は頭打ちになると予想されるので、HFCの動向がハロカーボン全体の放射強制力の増減を支配することになると考えられる。

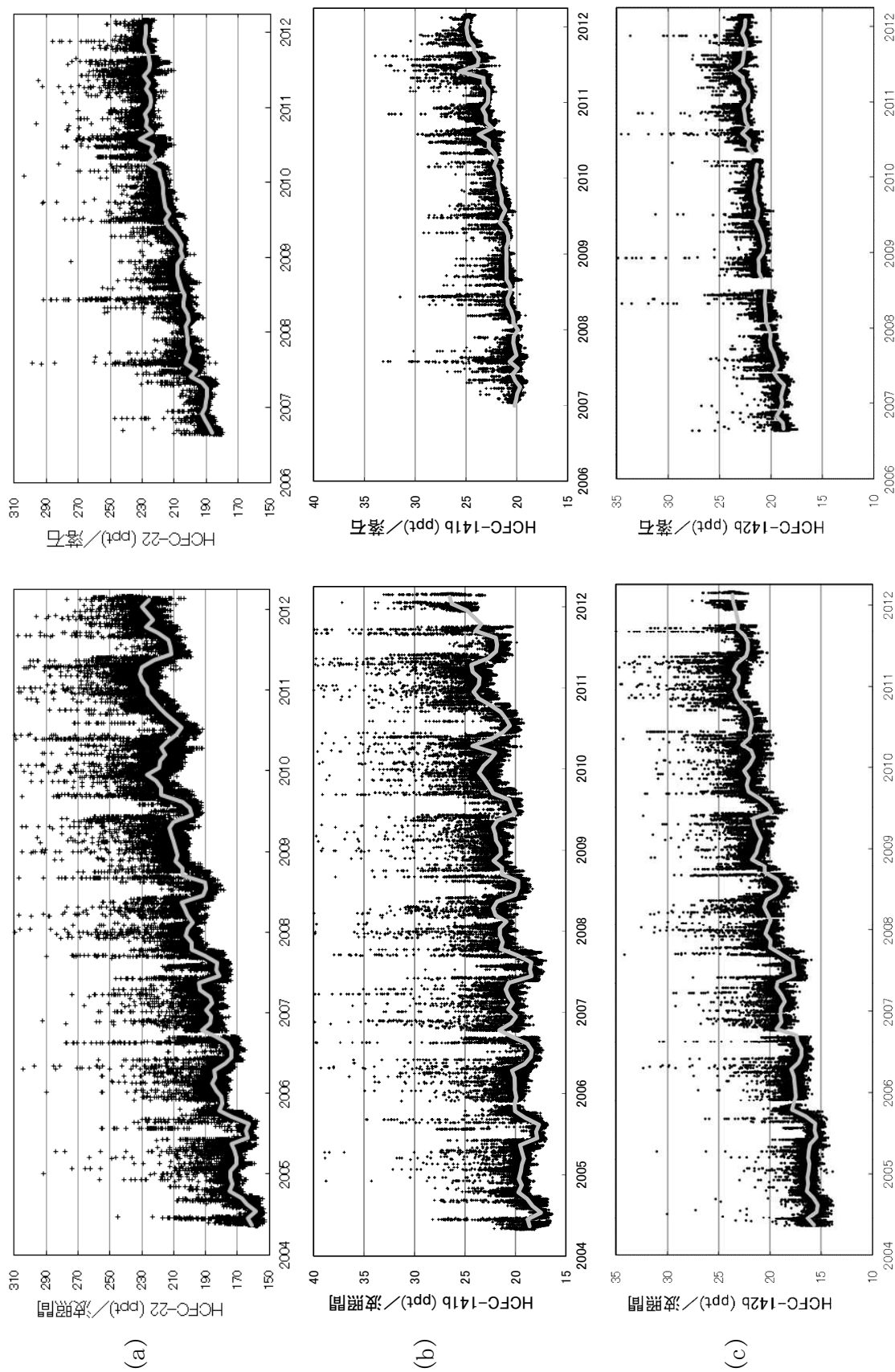


図1. 波照間島と落石岬で観測された大気中ハロカーボン濃度の変動 (a) HCFC-22、(b) HCFC-141b、(c) HCFC-142b

左：波照間島(2004年5月～2012年2月)、右：落石岬 (2006年9月～2012年2月)

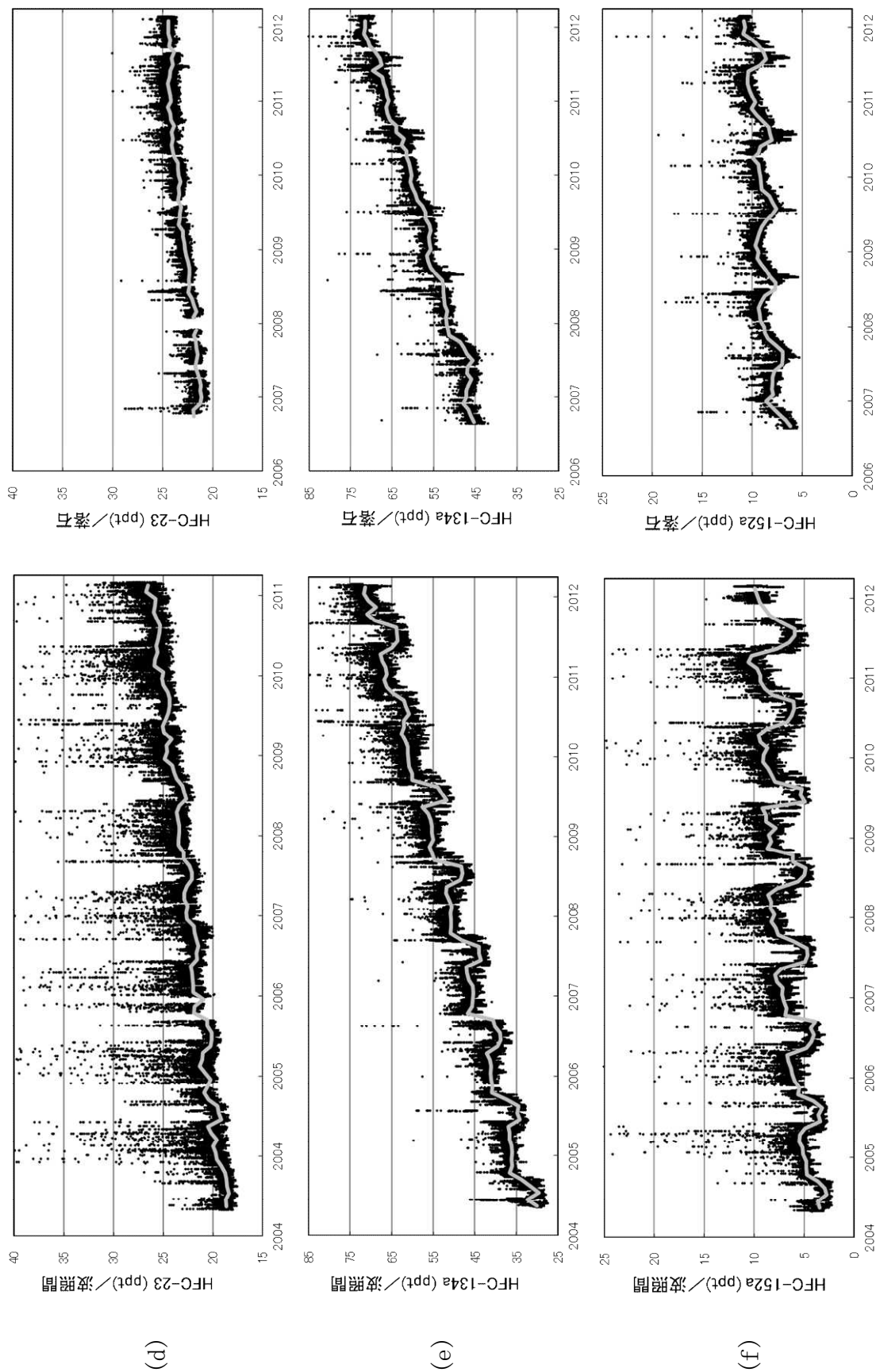


図1 (続き). 波照間島と落石岬で観測された大気中ハロカーボン濃度の変動 (a) HFC-23、(b) HFC-134a、(c) HFC-152a

左: 波照間島(2004年5月~2012年2月)、右: 落石岬 (2006年9月~2012年2月)

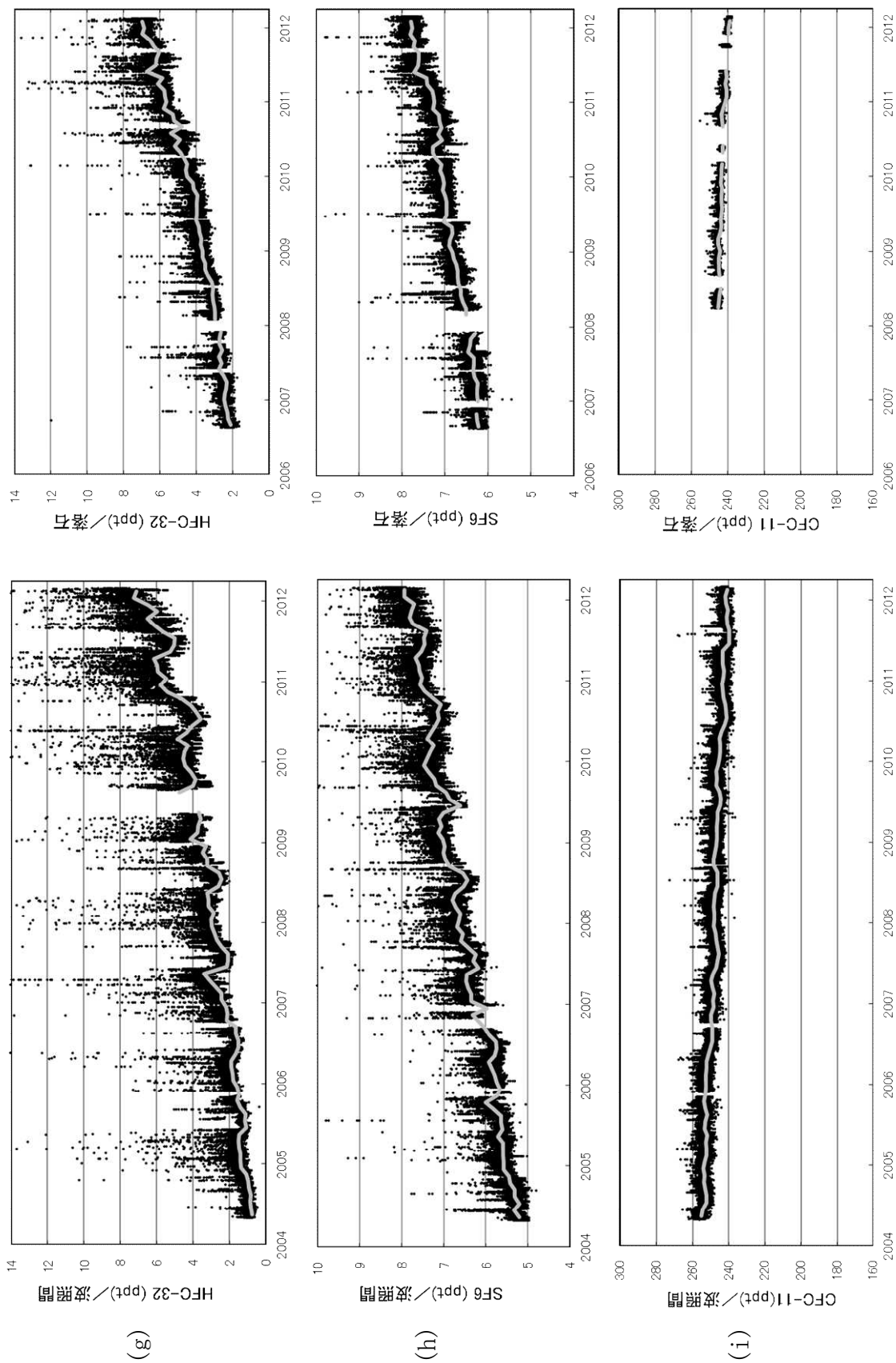


図 1 (続き). 波照間島と落石岬で観測された大気中ハロカーボン濃度の変動 (g)HFC-32、(h) SF<sub>6</sub>、(i) CFC-11

左：波照間島(2004年5月～2012年2月)、右：落石岬(2006年9月～2012年2月)

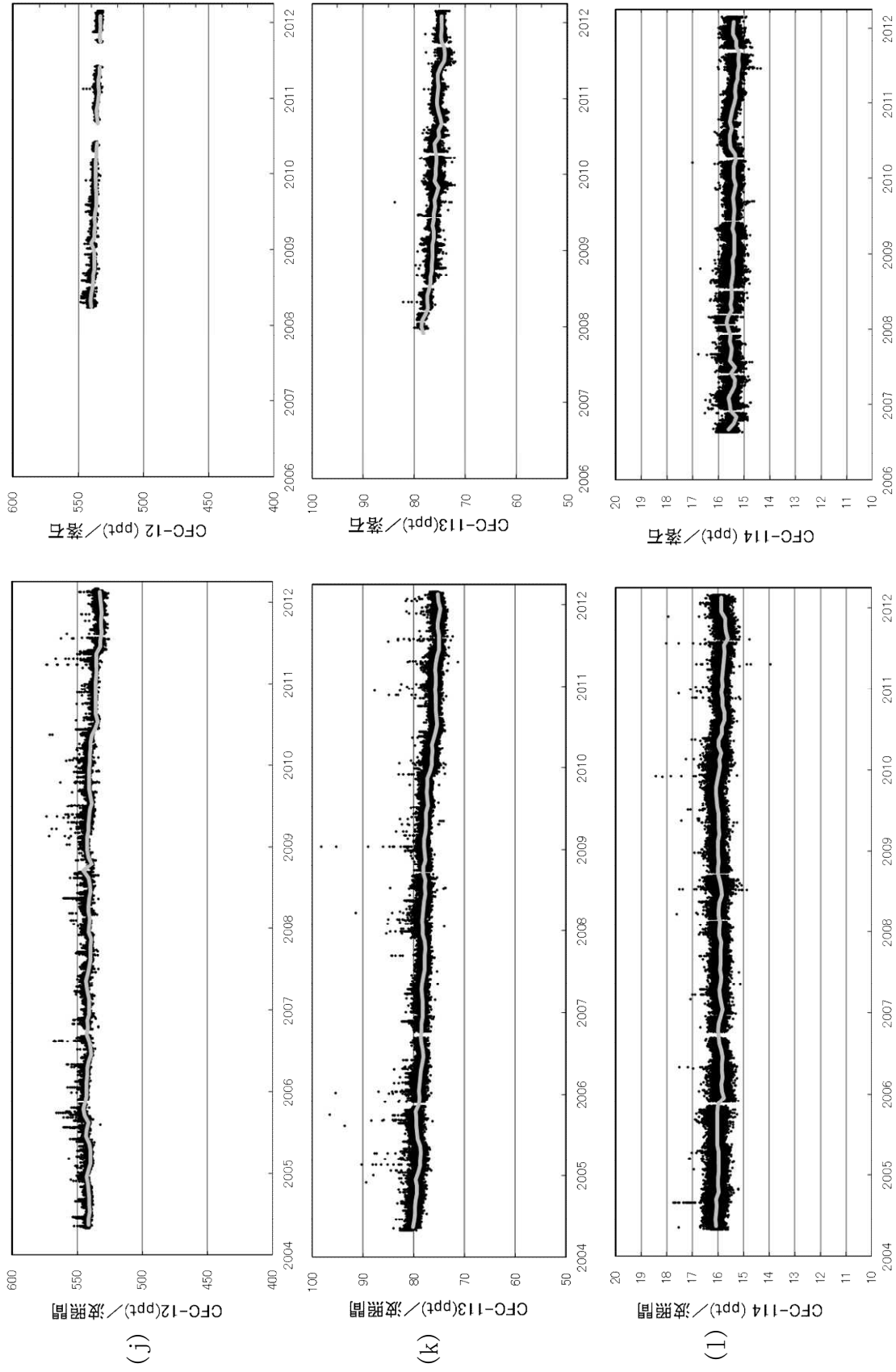


図1 (続き). 波照間島と落石岬で観測された大気中ハロカーボン濃度の変動 (j)CFC-112、(k) CFC-113、(l) CFC-114

左：波照間島(2004年5月～2012年2月)、右：落石岬(2006年9月～2012年2月)

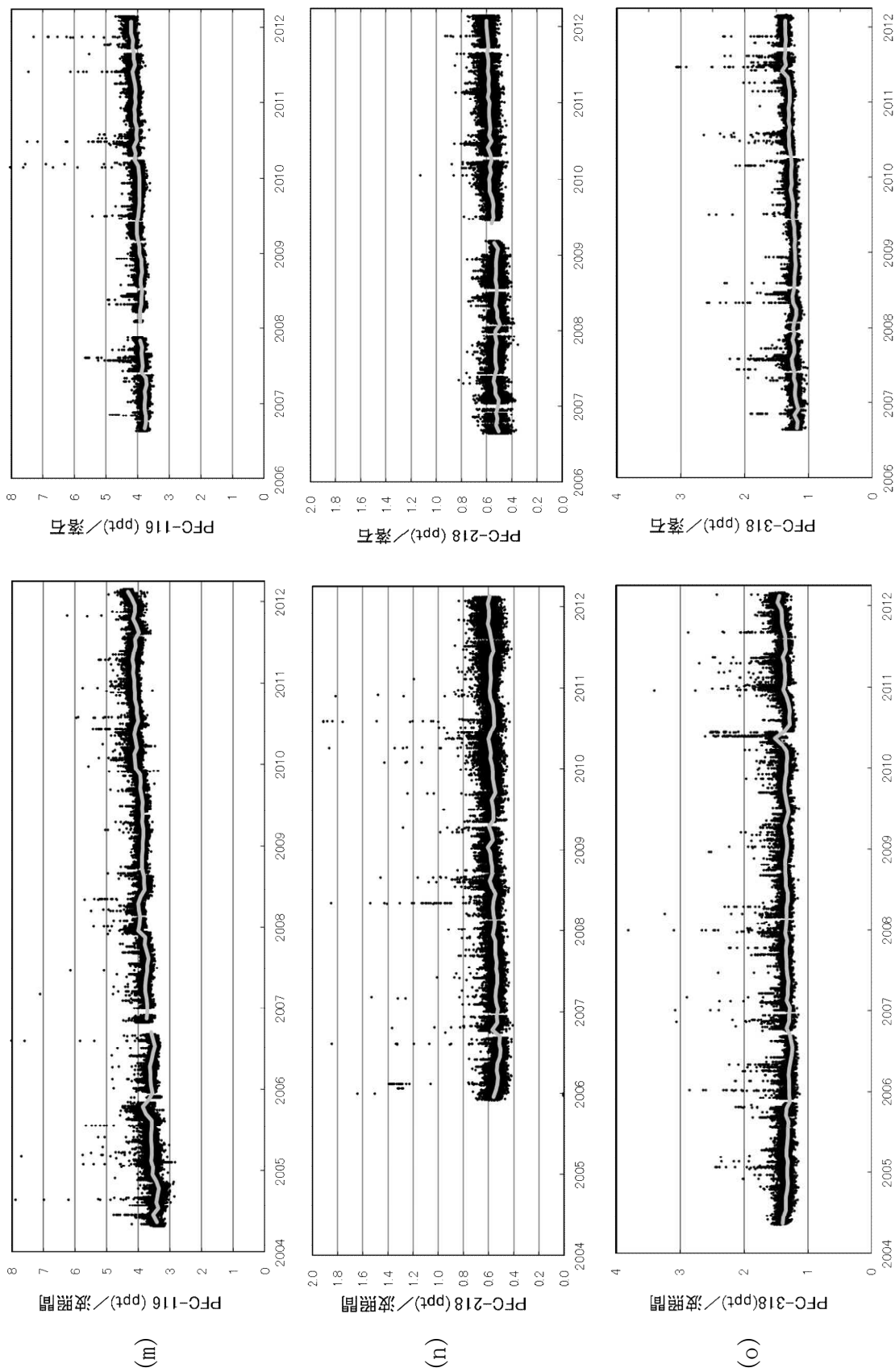


図1 (続き). 波照間島と落石岬で観測された大気中ハロカーボン濃度の変動 (m) PFC-116、(n) PFC-218、(o) PFC-318

左：波照間島(2004年5月～2012年2月)、右：落石岬 (2006年9月～2012年2月)

表 1. 波照間と落石における夏(7・8月)、冬(1・2月)、通年のベースライン濃度の経年変化

期間	HCFC-22 (ppt)		HCFC-141b (ppt)		HCFC-142b (ppt)		HFC-23 (ppt)		HFC-134a (ppt)		HFC-152a (ppt)		HFC-32 (ppt)		
	波照間島	落石岬	波照間島	落石岬	波照間島	落石岬	波照間島	落石岬	波照間島	落石岬	波照間島	落石岬	波照間島	落石岬	
夏	2004	161.5		17.9		15.4		18.5		30.5		2.8		0.9	
	2005	164.5		17.8		15.6		19.5		34.5		3.4		1.2	
		(+1.8%)		(-0.5%)		(+1.4%)		(+5.4%)		(+13.2%)		(+18.5%)		(+34.5%)	
	2006	175.4		18.6		17.1		20.3		39.4		4.2		1.7	
		(+6.6%)		(+4.4%)		(+9.5%)		(+4.3%)		(+14.1%)		(+23.5%)		(+38.0%)	
	2007	183.5	200.1	18.5	20.3	17.8	19.6	21.5	21.5	43.8	46.3	4.7	7.0	2.2	2.7
		(+4.6%)		(-0.6%)		(+3.8%)		(+6.1%)		(+11.1%)		(+12.6%)		(+33.3%)	
	2008	190.0	204.7	19.7	20.6	19.1	20.6	22.2	22.4	48.2	52.8	4.9	7.7	2.7	3.1
(+3.5%)		(+2.3%)	(+6.7%)	(+1.6%)	(+7.6%)	(+4.9%)	(+3.2%)	(+3.9%)	(+10.1%)	(+14.1%)	(+5.0%)	(+10.0%)	(+20.4%)	(+16.0%)	
2009	202.2	214.4	20.5	21.2	20.6	21.3	23.0	23.2	53.3	57.3	5.3	7.8		4.0	
	(+6.4%)	(+6.1%)	(+4.1%)	(+2.5%)	(+7.6%)	(+4.1%)	(+3.5%)	(+3.8%)	(+10.6%)	(+9.4%)	(+8.8%)	(+4.2%)		(+27.1%)	
2010	207.9	227.4	20.7	23.2	21.0	22.5	24.5	24.0	61.2	63.1	6.1	8.1	4.0	5.1	
	(+2.8%)	(+6.1%)	(+1.2%)	(+9.9%)	(+2.2%)	(+5.6%)	(+6.4%)	(+3.5%)	(+14.7%)	(+10.0%)	(+14.6%)	(+3.6%)		(+29.7%)	
2011	212.5	225.5	21.9	23.8	22.3	22.8	25.4	24.1	63.8	67.7	5.9	8.9	5.7	6.2	
	(+2.2%)	(-0.8%)	(+5.6%)	(+2.4%)	(+6.1%)	(+1.4%)	(+3.8%)	(+0.2%)	(+4.2%)	(+7.4%)	(-3.7%)	(+9.8%)	(+43.2%)	(+20.6%)	
冬	2005	173.0		19.4		16.2		19.9		35.9		5.1		1.5	
	2006	185.2		20.0		17.6		21.1		41.0		6.2		1.9	
		(+7.0%)		(+3.3%)		(+8.5%)		(+6.1%)		(+14.2%)		(+22.0%)		(+29.5%)	
	2007	188.4	190.9	20.4	20.1	18.7	19.0	21.9	21.5	45.2	47.1	7.1	8.3	2.6	2.5
		(+1.7%)		(+2.2%)		(+6.7%)		(+4.1%)		(+10.3%)		(+14.6%)		(+33.5%)	
	2008	199.7	203.0	21.2	20.1	20.0	20.4	22.8	21.9	50.7	52.0	8.1	9.0	3.1	3.0
		(+6.0%)	(+6.3%)	(+3.6%)	(-0.2%)	(+7.0%)	(+7.3%)	(+4.0%)	(+1.8%)	(+12.2%)	(+10.4%)	(+14.0%)	(+8.6%)	(+20.9%)	(+20.6%)
2009	209.4	205.5	21.7	21.0	21.0	20.7	23.4	22.8	55.3	55.8	8.2	9.5	4.2	3.7	
	(+4.8%)	(+1.2%)	(+2.6%)	(+4.6%)	(+4.9%)	(+1.8%)	(+2.6%)	(+4.2%)	(+9.1%)	(+7.3%)	(+0.8%)	(+6.0%)	(+34.8%)	(+24.6%)	
2010	218.9	218.1	22.8	21.6	21.8	21.5	24.7	23.4	61.1	60.4	8.8	9.2	4.8	4.5	
	(+4.5%)	(+6.1%)	(+5.1%)	(+2.7%)	(+3.7%)	(+3.5%)	(+5.4%)	(+2.8%)	(+10.4%)	(+8.3%)	(+7.9%)	(-3.1%)	(+14.0%)	(+22.6%)	
2011	225.4	225.0	23.6	22.8	23.1	22.2	25.4	24.2	66.3	66.0	9.5	9.9	6.1	5.7	
	(+3.0%)	(+3.2%)	(+3.4%)	(+5.6%)	(+6.0%)	(+3.4%)	(+2.9%)	(+3.2%)	(+8.5%)	(+9.2%)	(+7.5%)	(+7.1%)	(+26.3%)	(+25.4%)	
通年	2005	172.9		19.1		16.4		20.0		37.0		4.8		1.5	
	2006	183.0		19.8		17.8		20.9		41.6		5.6		1.9	
		(+5.8%)		(+3.6%)		(+8.4%)		(+4.3%)		(+12.5%)		(+18.2%)		(+31.0%)	
	2007	191.4	196.8	20.2	20.2	19.0	19.4	21.9	21.5	46.7	47.7	6.8	7.8	2.8	2.6
		(+4.6%)		(+2.2%)		(+6.4%)		(+5.0%)		(+12.2%)		(+20.7%)		(+43.7%)	
	2008	200.6	205.0	21.2	20.8	20.2	20.8	22.8	22.2	51.8	53.7	7.1	8.8	3.2	3.2
		(+4.8%)	(+4.1%)	(+5.0%)	(+2.8%)	(+6.8%)	(+7.0%)	(+3.9%)	(+3.2%)	(+10.9%)	(+12.5%)	(+4.8%)	(+12.1%)	(+15.9%)	(+25.1%)
2009	211.7	211.8	21.8	21.2	21.4	21.2	23.6	23.2	56.7	57.5	7.7	8.9	4.2	3.9	
	(+5.5%)	(+3.4%)	(+3.1%)	(+2.1%)	(+5.5%)	(+2.0%)	(+3.3%)	(+4.2%)	(+9.4%)	(+7.2%)	(+8.6%)	(+2.0%)	(+29.7%)	(+21.3%)	
2010	216.0	224.1	22.4	22.4	22.3	22.1	24.7	23.9	62.7	63.0	8.1	9.1	4.8	5.0	
	(+2.0%)	(+5.8%)	(+2.6%)	(+5.9%)	(+4.3%)	(+4.2%)	(+4.9%)	(+3.4%)	(+10.6%)	(+9.4%)	(+4.7%)	(+2.0%)	(+14.5%)	(+27.5%)	
2011	221.4	226.4	23.3	23.9	22.9	22.6	25.6	24.2	66.9	68.3	8.3	9.8	6.2	6.2	
	(+2.5%)	(+1.0%)	(+4.0%)	(+6.6%)	(+2.8%)	(+2.2%)	(+3.6%)	(+1.1%)	(+6.7%)	(+8.5%)	(+2.8%)	(+7.5%)	(+28.6%)	(+24.4%)	

## (2) ハロカーボン高頻度モニタリングの高精度化

### ① 各種キャピラリーカラムによるハロカーボン類の分離特性

分離能の検討対象とした3種のキャピラリーカラムを用いて、標準ガスの分析を行った。以下、それぞれのキャピラリーカラムによるハロカーボン類の分離能について特徴を述べる。

・ アルミナプロット(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/KCl) アルミナプロットカラムは、ほとんどのハロカーボン類についてPoraBOND-Qカラムよりもシャープなピーク形状で分離することが示された。特に、PoraBOND-Qでピーク幅が広がる傾向を持つPFCが、アルミナプロットを用いることでシャープに分離できることが明らかとなった。しかしながら、HCFC-152aや四塩化炭素、トリクロロエタンが検出されないことに加え、HFC-23、HFC-32、HFC-134aなどのピークが小さく、ピーク幅の広がる傾向が見られた。これらのうち、HCFCについては、高温のアルミナ表面上での脱塩化水素反応により分解されることが知られていたが、塩素を含まないHFCも分解されることが新たにわかった。このため、アルミナプロットカラムは完全にハロゲン化されたPFC、CFC、ハロン以外のハロカーボン類の分離に使用できないと結論付けた。

・ GS-GasPro 結合シリカPLOTであるGS-GasProは、PFCをPoraBOND-Qよりもやや狭いピーク幅で分離できることが示された。しかしながら、トリクロロエタンのピークがPoraBONDの場合と比べて小さく、その程度はオープンの温度が高いほど顕著になることが明らかとなった。このことは、トリクロロエタンがGasProのシリカ表面上で触媒的に分解されていることを示唆している。また、PFC-14のピークが窒素や酸素のピークと重なることも明らかとなった。

・ InertCap-1 InertCap-1は、PoraBONDやアルミナプロットなどの固相を持つ多孔層オープンチューブ (PLOT) と異なり、無極性のメチルシリコン系の液相を固定相としている。このため、比較的保持力が弱く、低沸点成分が溶出されるクロマトグラムの前半部分が込み合っている。しかし、適切なイオンを選択することにより、InertCap-1は標準ガスに含まれるほとんどの成分を左右対称のガウス分布型ピークとして分離できることが示された。特に、PFC-218やPFC-318のようにPoraBOND-Qカラムでピークのテーリングが顕著な成分については、InertCap-1カラムを用いることによるピーク形状の改善が明らかであった。そこで、InertCap-1とPoraBOND-Qの測定精度を大気試料を用いて比較したところ、PFC-218とPFC-318の繰り返し精度（相対標準偏差）は、いずれのカラムを用いた場合でも、それぞれ5%と2%であり、InertCap-1による測定精度の改善が見られないことが明らかとなった。このことは、PFCのようなテーリングが顕著な成分であっても、ピークの面積ではなく高さを使って定量することで、比較的高い精度で測定できることを示唆している。また、HFC-23はPoraBOND-QよりInertCap-1での測定精度が劣っていた。これは、InertCap-1を用いた場合、HFC-23のピーク (m/z=51) にSF<sub>6</sub>のマイナーイオンが部分的に重なるためであり、膜厚 (5μm) で長い (120m) カラムであっても低沸点成分の分離がPLOTカラムよりも劣ることによる。一方、PoraBOND-Qではカラムブリードや隣接するピークとの不十分な分離などにより測定精度の落ちる四塩化炭素については、InertCap-1を用いることにより、精度が向上する傾向が見られた (PoraBOND-Q: 2%, InertCap-1: 1%)。



## ② マルチディメンジョナルGC/MS/ECDシステムの構築

上述の検討から、PoraBOND-Qが、低沸点から高沸点までの全成分までを概ね許容できるレベルで測定できる最大公約数的なカラムであることがわかった。その一方で、高沸点成分については、InertCap-1がより優れた分離能を持つことが示された。次に、こうしたカラムの特徴を生かし、分離不十分なピークを性質の異なるカラムに導入して再分離を行うマルチディメンジョナルGCによるハロカーボン類の測定について検討を行った。

マルチディメンジョナルGCシステムでは、従来から用いてきたPoraBOND-Q及びMSに、高沸点成分の分離・検出のためのInertCap-1とハロゲン（フッ素を除く）に対して高感度な電子捕獲型検出器（ECD）を組み合わせたものである（図2）。マルチディメンジョナルGCにおける複数本のカラムの切り替えには、圧力差で流路の切り替えを行うディーンズスイッチを用いた。大気濃縮装置からHeキャリアガスによりGCへ導入された成分は、まずInertCap-1カラムで分離される。InertCap-1から溶出した低沸点成分は、スイッチング素子を通った後に、PoraBOND-Qへ導入され、MSで検出される。続いて、ディーンズスイッチを切り替えることにより、InertCap-1より溶出した高沸点成分は、長さが短く内径の細いリストリクタに導入され、マイクロECDにて検出される。

## ③ ディーンズスイッチ切り替えガスの制御

マルチディメンジョナルGCでは、複数本のカラムの切り替えに、圧力差で流路の切り替えを行うディーンズスイッチを用いている。ディーンズスイッチには圧力を制御したスイッチングガス（He）を供給するが、GCオープンの昇温に伴う抵抗の増大によりスイッチングガスの逆流が起こることがわかった。そこで、スイッチングガスの供給方式を従来の圧力制御方式からマスフローコントローラーによる流量制御方式に変更した。スイッチングガスの流量を変えた実験を行ったところ、キャリアガスが1.5ml/minの場合にはスイッチングガスの流量を3.7ml/min以上とすることで逆流が起こらないことがわかった。そこで、MSに導入されるガス量をできるだけ抑え、それによってMSを高真空に保つため、スイッチングガス流量を3.7ml/minとした。カラムの切り替えタイミングは、ECDで検出されない硫化ジメチルがInertCap-1から溶出した直後の17minに設定した。これにより、クロロホルム以降に溶出する複数のハロゲン原子を含む成分をECDにより高感度で測定できる。

## ④ マルチディメンジョナルGCによるハロカーボン類の分離特性

マルチディメンジョナルGCを用いて、大気試料の分析を行い、ハロカーボン類の分離特性を調べた。その結果、モニタリングステーションで採用しているオープン昇温条件（35°C（5min）→15°C/min→250°C（10min））では、SF<sub>6</sub>とキセノンのピークが重なることがわかった。そこでこれらを分離するため、オープン初期温度での保持時間を長くした昇温条件（35°C（10min）→15°C/min→250°C（10min））を採用した。

また、PoraBOND-Q 単独では完全に重なっていた PFC-14（CF<sub>4</sub>）とクリプトン（Kr）がマルチディメンジョナル GC を用いることにより分離されることがわかった（図3）。大気中に約 1 ppm の比較的高い濃度で存在する Kr は、これまで PFC-14 の測定感度を低下させる妨害成分となっていた。この分離を可能にした原因を調べるため、異なるカラム長や膜厚を持つメチルシリコン系カラムを用いて実験を行ったところ、膜厚 5µm 以上のメチルシリコン系カラムと PoraBOND-Q

を組み合わせることで両者を分離できることがわかった。一方、カラム長の違い（30m、60m）は、PFC-14 と Kr の分離にそれほど寄与しないものの、短いカラムの方が高沸点成分の分離に優れていたことから、カラム長 30m、膜厚 5 $\mu$ m のメチルシリコン系カラムをマルチディメンショナル GC の 1st カラムとして採用することとした。なお、PFC-14 と Kr をカラムで分離するためには濃縮の段階においてできるだけ Kr を除去する必要がある。このため、PFC-14 をトラップ 1 からトラップ 2 へ移行する際のトラップの温度や He 流量などについて最適化を行い、サンプルに含まれる Kr の約 9 割をトラップ 2 から除去する条件を決定した。

#### ⑤ マルチディメンショナルGC/MS/ECDによるハロカーボン測定法の評価

測定法の評価のため、再現性や直線性に関する実験や実大気の詳細観測などを行った。繰り返し精度に関する実験では、アルミニウム製シリンダーに充填した研究所屋外大気を用いて 10 回の繰り返し分析を行った。その結果、PFC-14 (RSD=0.23%)、トリクロロエタン (RSD=0.50%)、四塩化炭素 (RSD=0.53%) について、マルチディメンショナル GC を用いることによる改善が認められた。MS で検出された低沸点成分については、PoraBOND-Q のシングルカラムで分析した場合と比較して、ややピーク幅が広がる傾向が認められたが、従来法<sup>1)</sup>と同程度 (<2%) の精度で測定できることがわかった。

試料濃縮量とハロカーボン類の応答の直線性を調べた実験では、ほとんどの成分について試料量が 0~2L の範囲で良好な直線性が見られたが、PFC-14 では 1.25L 以上で破過が認められたため、試料量を 1 L とした (図 4)。検出限界 (S/N=2) は MS で検出される成分については従来法<sup>4,6)</sup>と同程度であったが、ECD で検出される高沸点成分には改善が見られた (例えば、四塩化炭素の検出限界は約 1ppt から 0.02ppt に改善した)。

PFC-14 については、Kr による妨害の影響を調べるため、大気濃度レベルの Kr を含む標準ガスと含まない標準ガス (共に重量充填法により作製、PFC-14 : ~100ppt) を 5 回交互に分析した。その結果、両者における PFC-14 のピーク面積の違い (0.5%) は重量充填法による PFC-14 の充填精度 (1%) 以下であり、Kr による PFC-14 の妨害は認められなかった。

#### ⑥ マルチディメンショナルGCシステムによるハロカーボン観測の開始

平成 23 年 6 月に、落石ステーションの測定システムを改修し、マルチディメンショナル GC システムに更新した。新システムに移行した当初は、ディーンズスイッチの不良やそれに伴うリストリクタカラムの汚染などのトラブルが発生したが、それらの交換後は順調に観測を継続した。

新システムを用いて落石ステーションで観測された PFC-14、トリクロロエタン、四塩化炭素の時系列データをそれぞれ図 5 に示す (比較のため、トリクロロエタンと四塩化炭素については旧システムによるデータも示す)。PFC-14 については、当初、妨害成分である Kr との分離を確認するために Kr のイオン ( $m/z=84$ ) をモニターしていたことにより、PFC-14 のピークの後ろにわずかなうねりが生じ、精密なピーク積分の障害となっていた。9 月末に Kr のモニターを取りやめたことにより、この問題は解決された。観測された PFC-14 の変動は小さく、その濃度は約 79.5ppt で安定していた。この平均濃度は、落石と同緯度帯に位置する AGAGE ステーション (Trinidad Head, 米国カリフォルニア州) における値 (2008 年の大気濃度と平均的な経年増加率に基づく 2011-2012 年の推定値) と一致している。

トリクロロエタンと四塩化炭素については、マルチディメンジョナル GC による分離と ECD による検出により、定量結果のばらつきが著しく低減され、より精緻な観測が可能となった。しかし、ディーンズスイッチの切り替えの有・無を交互に繰り返した大気観測実験において、トリクロロエタンの定量値が、MS よりも ECD で測定された場合に 0.7ppt 程低くなる傾向が認められた。AGAGE との比較では ECD による定量値の方がより良い一致を示しており、MS による大気分析において何らかの成分が重なっている可能性も考えられたが、原因の特定には至っていない。四塩化炭素については、以前から標準ガスの濃度低下によって定量結果がドリフト（上昇）する問題があったが、2011 年 11 月に標準ガスを交換してからはこのドリフトが見られなくなった。これは、11 月から使用を開始した標準ガスが、(1) これまでの合成標準ではなく、実大気を充てんしたものであること（わずかな水分による安定化の可能性）、(2) 容器が従来のバレル研磨アルミニウム製シリンダーと異なり、高濃度のオゾンパッシベーション処理により不活性化された内壁を持つこと、などに起因する可能性が考えられる。

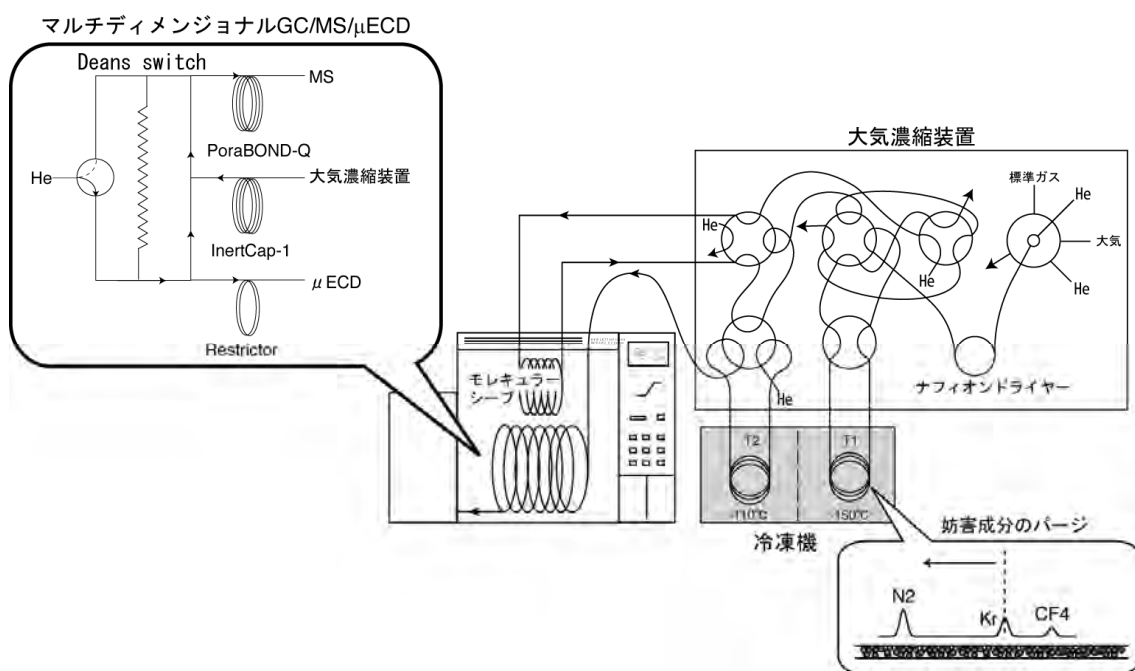


図 2. マルチディメンジョナル GC/MS/mECD システムの概略図

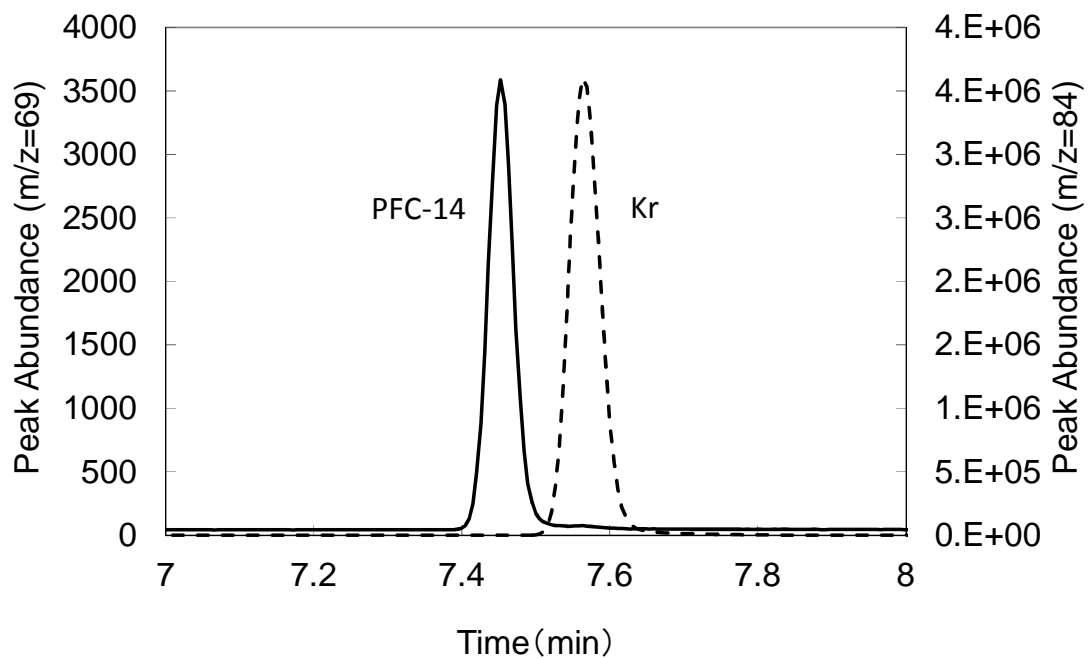


図3. マルチディメンジョナル GC による PFC-14 ( $m/z=69$ ) と Kr ( $m/z=84$ ) の分離

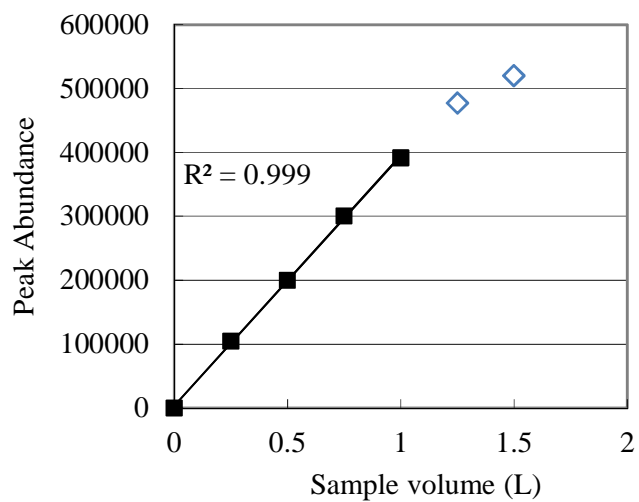


図4. 高圧ガスボンベに充填した実大気を試料量と PFC-14 の関係

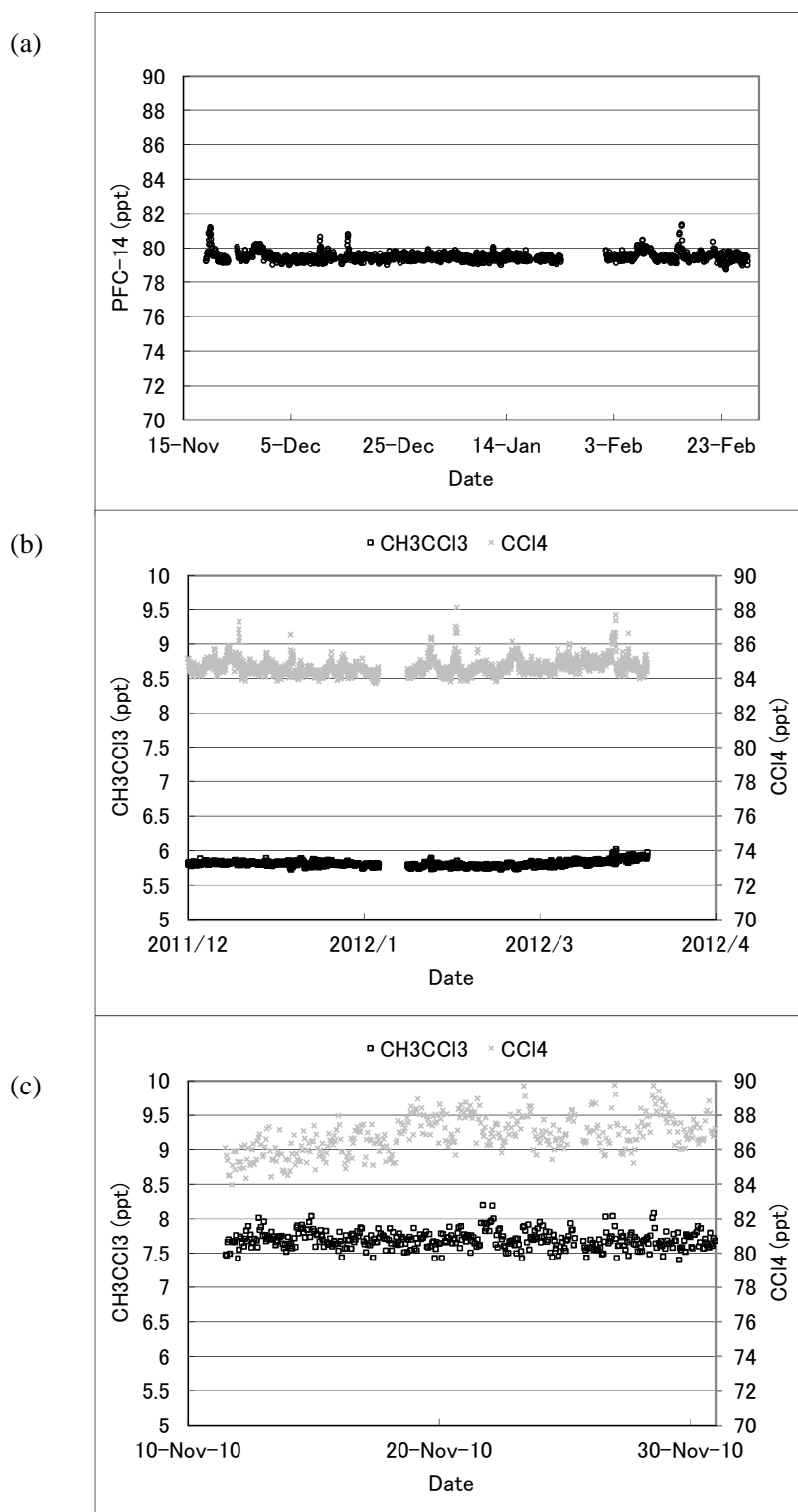


図5. マルチディメンジョナル GC システムを用いて落石で観測された(a)PFC-14、(b)トリクロロエタン及び四塩化炭素、(c)シングルカラム GC/MS によるトリクロロエタン及び四塩化炭素

(3) 国際共同研究による東アジアにおけるHFC、HCFC排出量の解析  
(ノルウエー大気研究所、ソウル大学、中国気象アカデミー他との共同研究)

2章(3)節で示した方法により、波照間・落石を含む東アジアの4ステーションの高頻度モニタリングデータを基に、ラグランジュ粒子拡散モデルと逆計算を使って HCFC-22, HCFC-141b, HCFC-142b, HFC-23, HFC-134a, HFC-152a (Shangdianzi では、HCFC-22 と HCFC-142b のみ) のリージョナル排出量の推定を行った。

HCFC-22濃度の観測値と計算値の時系列(3時間毎)を比較した結果、計算結果は最もリモートサイトにある落石における汚染エピソードをよく捉えており、両者の間に非常に高い相関がみられた(a prioriとa posteriori排出量を使った場合にそれぞれ $r_a^2=0.63$ 、 $r_b^2=0.70$ )。波照間の場合にも相関は高く(特に、a posterioriの結果)、 $r_a^2=0.43$ 、 $r_b^2=0.63$ であったが、Gosanでは $r_a^2=0.25$ 、 $r_b^2=0.44$ 、Shangdianziでは $r_a^2=0.19$ 、 $r_b^2=0.26$ と、低い相関がみられた。Shangdianziは北京からの汚染の影響を受けやすく、そのような小さなスケールの汚染は $1^\circ \times 1^\circ$ の分解能では十分に再現できないことが低相関の理由と考えられる。

各成分についてa prioriと逆計算から求められたa posterioriの排出マップのうち、HFC-23の例を図6に示す。この化合物は非常に長い大気寿命(246 yr)を持ち、温暖化ポテンシャルも高い<sup>1)</sup>。その大半はHCFC-22の生産に伴う副産物であるが、そのほかにも低温冷媒などとしてわずかに使われる。図6をみると、a prioriのスムーズな分布に比べて、a posterioriでは、米印で示したHCFC-22工場周辺が高排出地域になっていることが分かる。このことは、わずか数地点における高精度・高頻度観測と逆モデル解析の組み合わせによるトップダウンの解析が排出分布を推定する上で、極めて有効なアプローチであることを示すものである。

次に、HCFC-22, HCFC-141b, HCFC-142b, HFC-23, HFC-134a, HFC-152aのそれぞれについて、2008年の東アジアにおける国(地域)別排出量を集計した結果を表2~7に示す。表では、左から排出国(地域)、最適なa priori排出量、全計算の平均a priori排出量と標準偏差、最適なa posteriori排出量、全計算の平均a posteriori排出量と標準偏差を示す。いずれのガスも中国からの排出量が群を抜いて大きく、東アジアにおける中国の寄与は67%(HFC-134a)~93%(HFC-23)に上った。日本の寄与は3%(HFC-23)~19%(HFC-152a)であった。また、グローバルな排出量見積もりと比べてみると、中国からの排出量は、HCFC-22:17%, HCFC-141b:22%, HCFC-142b:17%, HFC-134a:9%, HFC-152a:7%, HFC-23:>50%で、大きな割合を占めた。中国について明らかにされた排出量はボトムアップの最適推定排出量であるa priori排出量を下回っているケースが多いが(例えば、HCFC-22の $B_a=79.3 \text{ kt/y}$ に対して、 $B_b=65.3 \text{ kt/y}$ )、これは消費されたHCFC、HFC類の相当量が製品などの形で貯蔵されている可能性を示唆するもので、その分将来の排出量に回ることになる。この中国の最適a posteriori排出量を使用するステーションの選択によってどのように変わるかを調べた結果、Gosan、波照間、Shangdianziの一つをそれぞれ除いた場合66、63、61kt/y、また、単独のステーションの場合には、Gosan、波照間、落石、Shangdianziに対してそれぞれ83、77、64、125 kt/yとなった。

日本のHCFC排出量については、HCFC-22とHCFC-142bのa priori排出量に2007年のPRTR (Pollutant Release and Transfer Register)<sup>12)</sup>統計値を用いたが、最適a posteriori排出量としてこれらに近い値が得られたことから妥当な推定値であったと考えられる。一方、HCFC-141b

のPRTR排出量は6.6kt/yで、本研究の結果に比べて6倍と過大な推定になっている。日本のHFC排出量については、HFC-23がGIO<sup>17)</sup>による2007年の見積もり(19t/y)より相当多く排出されていること、HFC-134aについてはUNFCCCへの2007年報告値(2.8 kt/y)と近く、HFC-152aはUNFCCCへの2007年報告値(1.6 kt/y)に比べて半分近くになっていることなどが明らかになった。

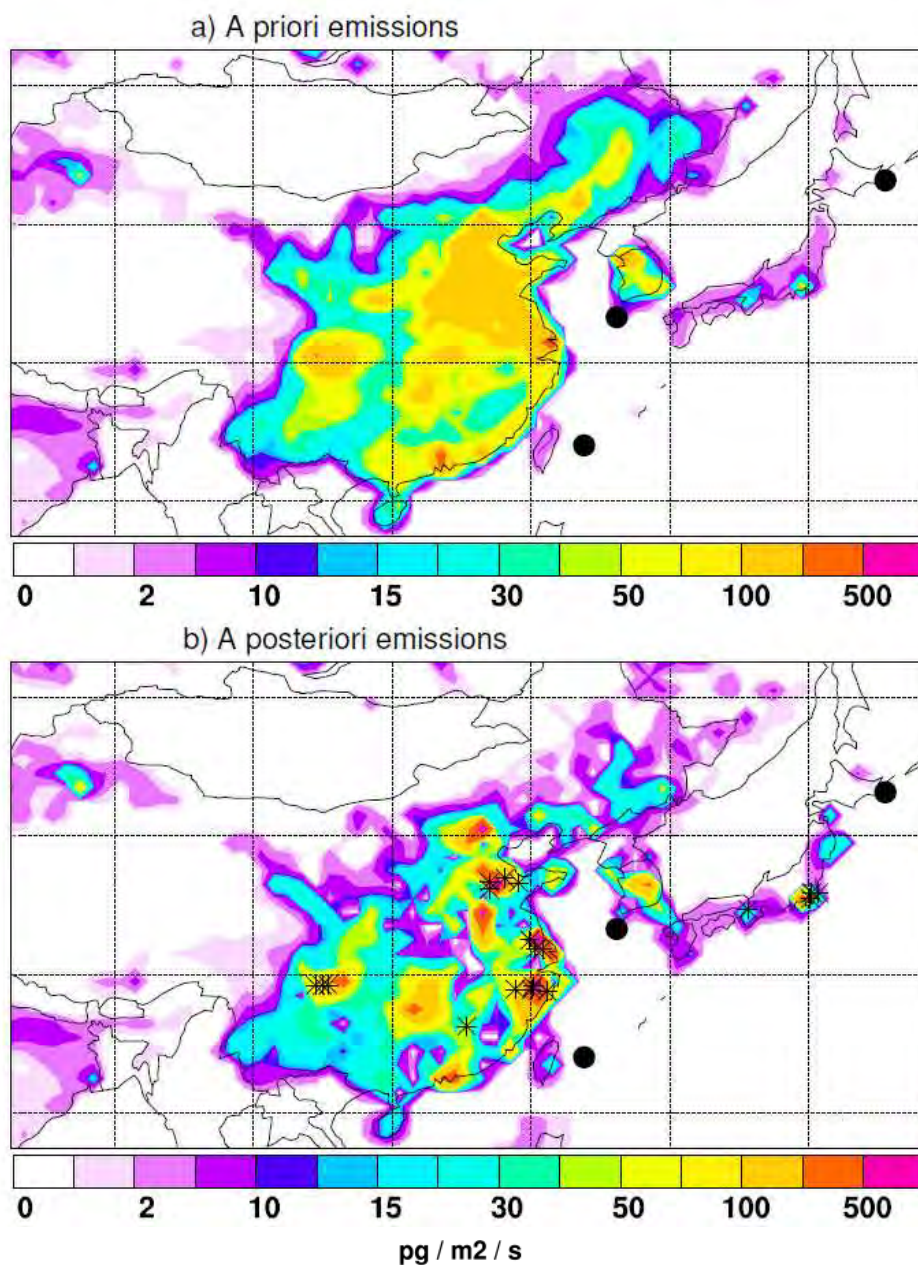


図6. 東アジアにおける2008年のHFC-23排出マップ、(a) a priori、(b) a posteriori.

米印は中国と日本における既知のHCFC-22製造工場所在地を示す(原図はカラーである。a)では、上海・香港で特に高い値を示すほかは、高めの値はブロードに分布する、一方、b)では本文にあるように、米印付近を中心に高めの地域が点在する。)

表 2. 2008 年における国(地域)別の HCFC-22 放出量(kt/y).  $B_a$  と  $B_b$  は最適な a priori と a posteriori 放出量、 $M_a$  と  $M_b$  は平均の a priori と a posteriori 放出量、 $\sigma_a$  と  $\sigma_b$  はそれぞれの標準偏差

Country/region	$B_a$	$M_a \pm \sigma_a$	$B_b$	$M_b \pm \sigma_b$
China	79.3	113.9 ± 61.5	65.3	68.1 ± 6.6
Taiwan region	3.0	2.7 ± 1.2	2.5	2.2 ± 0.5
North Korea	0.9	0.8 ± 0.4	2.1	2.2 ± 0.3
South Korea	21.1	18.7 ± 8.3	7.2	7.8 ± 1.4
Japan	7.6	6.7 ± 3.0	6.0	5.9 ± 0.3

表 3. 2008 年における国(地域)別の HCFC-141b 放出量(kt/y).

Country/region	$B_a$	$M_a \pm s_a$	$B_b$	$M_b \pm s_b$
China	12.1	16.9 ± 8.9	12.1	12.1 ± 1.6
Taiwan region	1.0	0.9 ± 0.4	0.5	0.5 ± 0.1
North Korea	0.1	0.1 ± 0.1	0.6	0.6 ± 0.1
South Korea	3.1	2.7 ± 1.2	1.8	1.9 ± 0.3
Japan	1.1	1.0 ± 0.4	1.1	1.1 ± 0.1

表 4. 2008 年における国(地域)別の HCFC-142b 放出量(kt/y).

Country/region	$B_a$	$M_a \pm s_a$	$B_b$	$M_b \pm s_b$
China	9.6	13.4 ± 7.1	7.3	7.7 ± 0.7
Taiwan region	0.08	0.07 ± 0.03	0.03	0.03 ± 0.01
North Korea	0.11	0.10 ± 0.04	0.20	0.20 ± 0.06
South Korea	2.4	2.2 ± 1.0	0.8	0.8 ± 0.1
Japan	0.7	0.7 ± 0.3	0.6	0.6 ± 0.1

表 5. 2008 年における国(地域)別の HFC-23 放出量(kt/y).

Country/region	$B_a$	$M_a \pm s_a$	$B_b$	$M_b \pm s_b$
China	8.5	8.5 ± 3.5	6.2	6.2 ± 0.7
Taiwan region	0.01	0.01 ± 0.01	0.03	0.02 ± 0.01
North Korea	0.01	0.01 ± 0.01	0.04	0.04 ± 0.02
South Korea	0.27	0.27 ± 0.11	0.19	0.21 ± 0.05
Japan	0.08	0.08 ± 0.03	0.21	0.20 ± 0.03



表 6. 2008 年における国(地域)別の HFC-134a 放出量 (kt/y).

Country/region	$B_a$	$M_a \pm s_a$	$B_b$	$M_b \pm s_b$
China	20.4	16.3 $\pm$ 8.2	12.9	11.9 $\pm$ 1.7
Taiwan region	3.2	3.2 $\pm$ 1.3	0.8	0.8 $\pm$ 0.2
North Korea	0.17	0.19 $\pm$ 0.08	0.46	0.47 $\pm$ 0.10
South Korea	0.35	0.40 $\pm$ 0.18	1.9	1.8 $\pm$ 0.3
Japan	3.0	3.0 $\pm$ 1.2	3.1	3.1 $\pm$ 0.2

表 7. 2008 年における国(地域)別の HFC-152a 放出量 (kt/y).

Country/region	$B_a$	$M_a \pm s_a$	$B_b$	$M_b \pm s_b$
China	4.0	6.2 $\pm$ 3.6	3.4	3.8 $\pm$ 0.5
Taiwan region	0.17	0.16 $\pm$ 0.07	0.02	0.02 $\pm$ 0.02
North Korea	0.17	0.16 $\pm$ 0.07	0.15	0.13 $\pm$ 0.02
South Korea	0.36	0.34 $\pm$ 0.14	0.19	0.21 $\pm$ 0.04
Japan	1.6	1.6 $\pm$ 0.7	0.9	0.8 $\pm$ 0.1

#### (4) 逆計算による PFC の排出分布

4章(1)節で述べたように、PFC 類のベースライン濃度は数 ppt 以下と非常に低いものの、年 1~3%程度で増加していることが明らかとなった(図 1(m)~(o))。本項では、2006 年~2009 年の 4 年分のデータを用いて、東アジアにおける PFC 排出量のモデル解析を行った。

まず、観測されたベースライン濃度の経年増加率がグローバルな大気を反映していると仮定して、経年増加率と大気中における空気の全分子数および PFC の分子量を用いて PFC のグローバルな排出量を見積もった。その結果、PFC-116、PFC-218、PFC-318 のグローバルな排出量は、それぞれ 2.2 $\pm$ 0.3 kt/年、0.4 $\pm$ 0.1 kt/年、0.6 $\pm$ 0.2 kt/年と推定された(表 8)。次に、観測された時系列データを逆問題法によって解析することにより、a posteriori の排出量分布を求めた。PFC-116 について得られた a priori 排出量分布、a posteriori 排出量分布と両者の差を図 7 に示す。図 7(c)を見ると、a priori より a posteriori 排出分布において上海や台北などの都市域における PFC-116 の排出量が高くなっていることがわかる。同様な傾向は PFC-218 や PFC-318 でも見られており、都市域やその周辺に集積する工場からの PFC の排出が、波照間島と落石岬におけるモニタリングデータと逆問題法によりうまく捉えられたと考えられる。

計算された a posteriori 排出分布を各国毎に集計した結果、東アジア(中国、日本、北朝鮮、韓国、台湾)における PFC 排出量は、PFC-116 : 0.859 kt/年、PFC-218 : 0.310 kt/年、PFC-318 : 0.562 kt/年と推定された。これらは、前述のグローバルな PFC 排出量の 40% (PFC-116) から 75%以上 (PFC-218、PFC-318) にも相当したことから、東アジアは PFC 類の非常に大きな排出域とな

っていることが示された（図8）。中国は東アジア全体の PFC 排出量の半分以上を占める最大の排出国であった。中国は世界最大のアルミニウム生産国であるが、これに由来する PFC 類の排出（アルミニウム生産量の統計値と生産量当りの PFC 排出量から推定）は、PFC-116 排出量の約 3 割に過ぎず、中国からの PFC 類の排出には半導体産業などアルミニウム産業以外の寄与が大きいと考えられた。中国に次いで排出量の多かった日本については、アルミニウム産業による排出<sup>13)</sup>は無視できるほど小さく、PFC 排出量の大部分が半導体産業などに由来すると考えられる。一方、世界の半導体市場におけるリーダー国である日本、韓国、台湾による PFC 排出量は、全世界の 16%（PFC-116）から 35%（PFC-218）と比較的小さいことがわかった。この結果は、これらの国の半導体産業による自主的な PFC 削減プログラムが奏功していることを示唆する。

本研究によって、東アジアが PFC の一大排出源域となっていることが明らかとなった。本研究で見積もられた PFC の国別排出量のうち、PFC-116 と PFC-218 については、その後、韓国の Gosan ステーションの観測結果に基づいて推定された報告値ともよく一致している<sup>16)</sup>。これまでのところ、PFC-318 については東アジアにおける国別排出量に関する報告例がないが、AGAGE の北米、ヨーロッパ、オーストラリアの東アジアで展開している観測サイトのうち、韓国の Gosan ステーションでのみ PFC-318 の高濃度な汚染イベントが頻繁に観測されていることが報告されており、東アジアにおける PFC-318 の排出量がグローバルにみても大きいという本研究の結果が支持されている<sup>18)</sup>。しかし、ベースライン濃度の増加率に基づいて推定されたグローバルな排出量には大きな不確実性があるため、PFC の全排出量に占める東アジアの寄与率については、今後さらに観測を継続して誤差を低減することが必要である。

表 8 波照間島（2006 年 1 月－2009 年 9 月）と落石岬（2006 年 8 月－2009 年 9 月）におけるベースライン濃度の平均値（ppt）と年増加率（ppt/yr、括弧内は%/yr）

	PFC-116		PFC-218		PFC-318	
	濃度	増加率	濃度	増加率	濃度	増加率
波照間島	3.79	0.10 ± 0.01 (2.6 ± 0.3)	0.55	0.02 ± 0.002 (3.0 ± 0.4)	1.33	0.02 ± 0.003 (1.5 ± 0.2)
落石岬	3.88	0.08 ± 0.01 (2.1 ± 0.3)	0.52	0.01 ± 0.002 (1.9 ± 0.4)	1.22	0.01 ± 0.004 (1.1 ± 0.3)

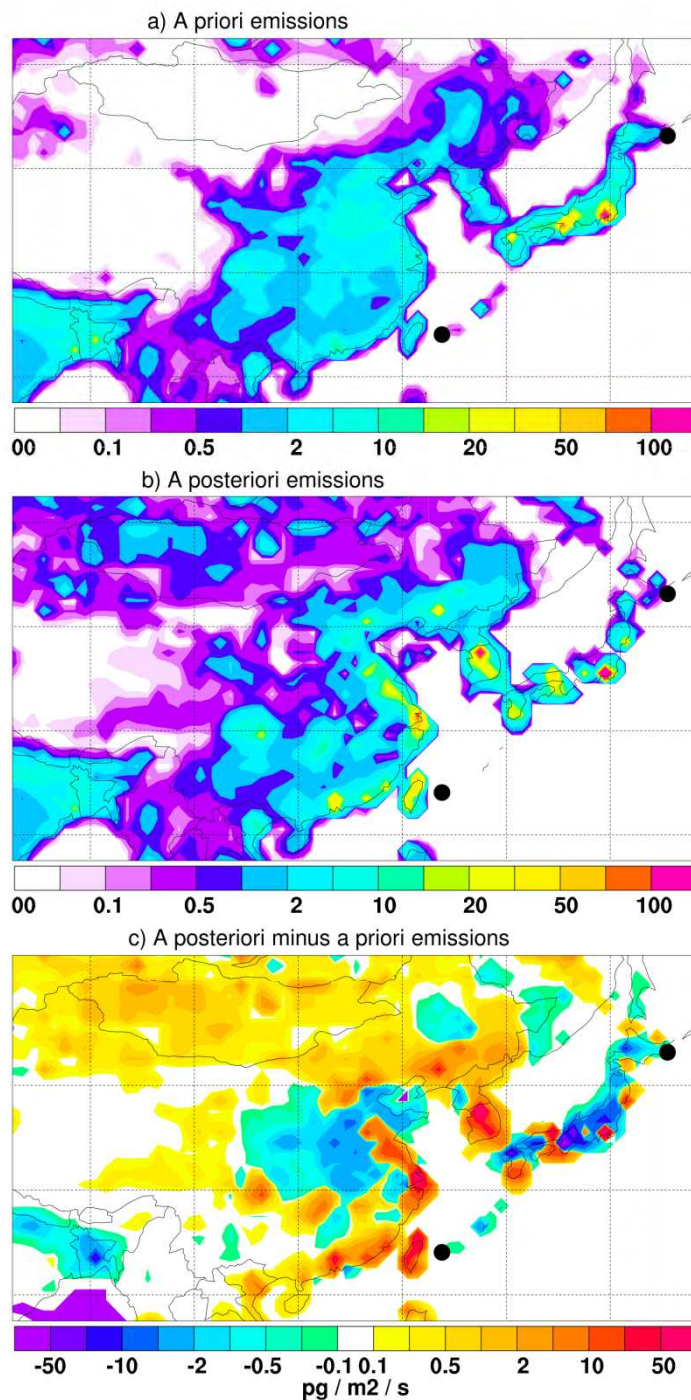


図7. 2007年11月から2009年9月における東アジアのPFC-116放出量分布、(a) a priori、(b) a posteriori、(c) a priori と a posteriori との差。黒丸はモニタリングステーションの所在地を示す。

(原図はカラーである。a) では、東京と大阪周辺が、高めになっているほかは、低い、一方、b) ソウル、上海および中国東岸、台北を含むグリッドが高くなっている、c) では韓国、中国沿岸域、台湾、東京周辺と西日本の一部が高くなっている。)

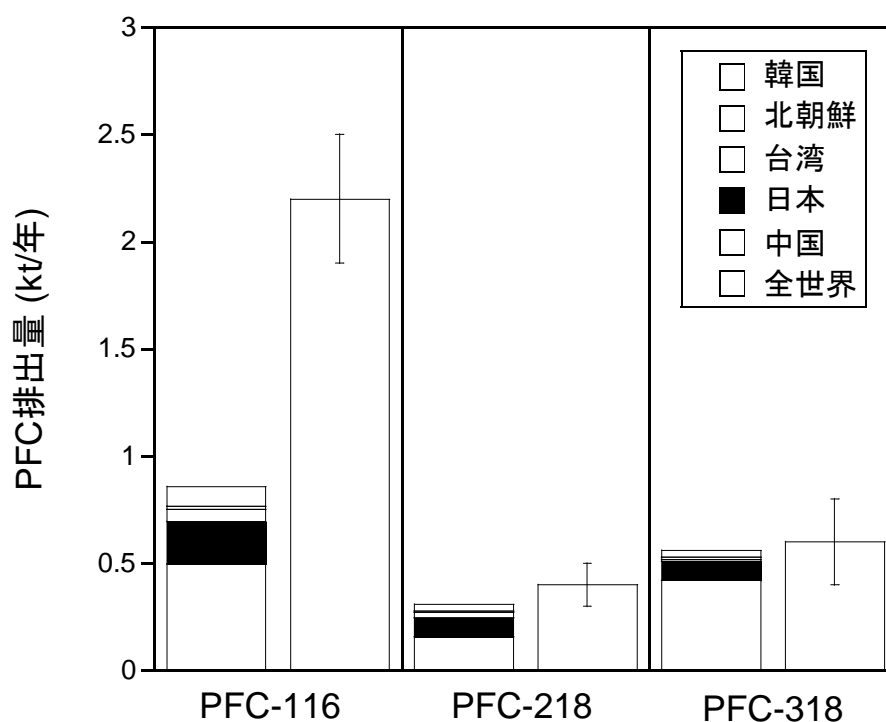


図8. 逆問題法によって推定された東アジアにおける国別 PFC 排出量と全世界からの PFC 排出量推定値との比較

#### (5) カップルド輸送モデルと逆解法を用いたハロカーボン排出量経年変化の解析

##### ① 観測点におけるバックグラウンド濃度のフォワードシミュレーション

観測点でのトレーサー濃度を計算するために、グローバルなカップルドオイラー-ラグランジュ輸送モデル<sup>16)</sup>を用いた。このモデルはラグランジュ型モデル FLEXPART<sup>8)</sup>とオイラー型輸送モデル NIES TM v08.1i<sup>14,15)</sup>を基にしている。ラグランジュ輸送を時間分解能 1 日、空間分解能 0.5 度で 7 日分計算し、NIES TM を使って 25 度分解能、32 層グリッドの 3 次元バックグラウンド濃度分布を計算した。

グローバルシミュレーションのためのフラックスは EDGAR データベース ver. 4.2<sup>19)</sup>を表 9 に示すグローバルな全排出量に対して補正した上で使用した。対象成分の反応シンクを計算するために必要な OH 濃度の分布は Transcom-CH4 intercomparison<sup>20)</sup>と同じものを利用し、OH ラジカル反応速度定数として表 10 を用いた。

フォワードシミュレーションの結果を図 9 に示す。計算濃度と観測値にはゆっくり変動するオ

フセットがあるものの、よく似たトレンドと季節変化を示した。

表 9. フォワード輸送モデル計算に使用したグローバルフラックス (kton/y)

年	HFC-134a	HCFC-141b	HCFC-142b	HFC-152a	HFC-23	HCFC-22
2005	135.2	61.4	22.5	23.0	16.9	612.7
2006	143.6	63.4	27.2	27.2	16.9	612.7
2007	152.0	65.4	31.9	31.4	16.9	612.7
2008	160.4	67.4	36.6	35.6	16.9	612.7
2009	168.8	69.4	41.3	39.8	16.9	612.7
2010	177.2	71.4	46.0	44.0	16.9	612.7
2011	185.6	73.4	50.7	48.2	16.9	612.7

表 10. OH 反応による大気寿命と反応速度定数

	Lifetime (years)	$K_{OH}(T)$ (cm <sup>3</sup> molecule <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )	$K_{OH}(298K)$ (cm <sup>3</sup> molecule <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )
HFC-134a	14.0	$(1.05 \times 10^{-12}) \times \exp\left(-\frac{1630}{T}\right)$	$4.4 \times 10^{-15}$
HFC-152a	1.4	$(9.4 \times 10^{-13}) \times \exp\left(-\frac{990}{T}\right)$	$3.4 \times 10^{-14}$
HCFC-22	12.0	$(1.05 \times 10^{-12}) \times \exp\left(-\frac{1600}{T}\right)$	$4.8 \times 10^{-15}$
HCFC-141b	9.3	$(1.25 \times 10^{-12}) \times \exp\left(-\frac{1600}{T}\right)$	$5.8 \times 10^{-15}$
HCFC-142b	17.9	$(1.3 \times 10^{-12}) \times \exp\left(-\frac{1770}{T}\right)$	$3.4 \times 10^{-15}$
HFC-23	270	$(6.3 \times 10^{-13}) \times \exp\left(-\frac{2300}{T}\right)$	$2.8 \times 10^{-16}$

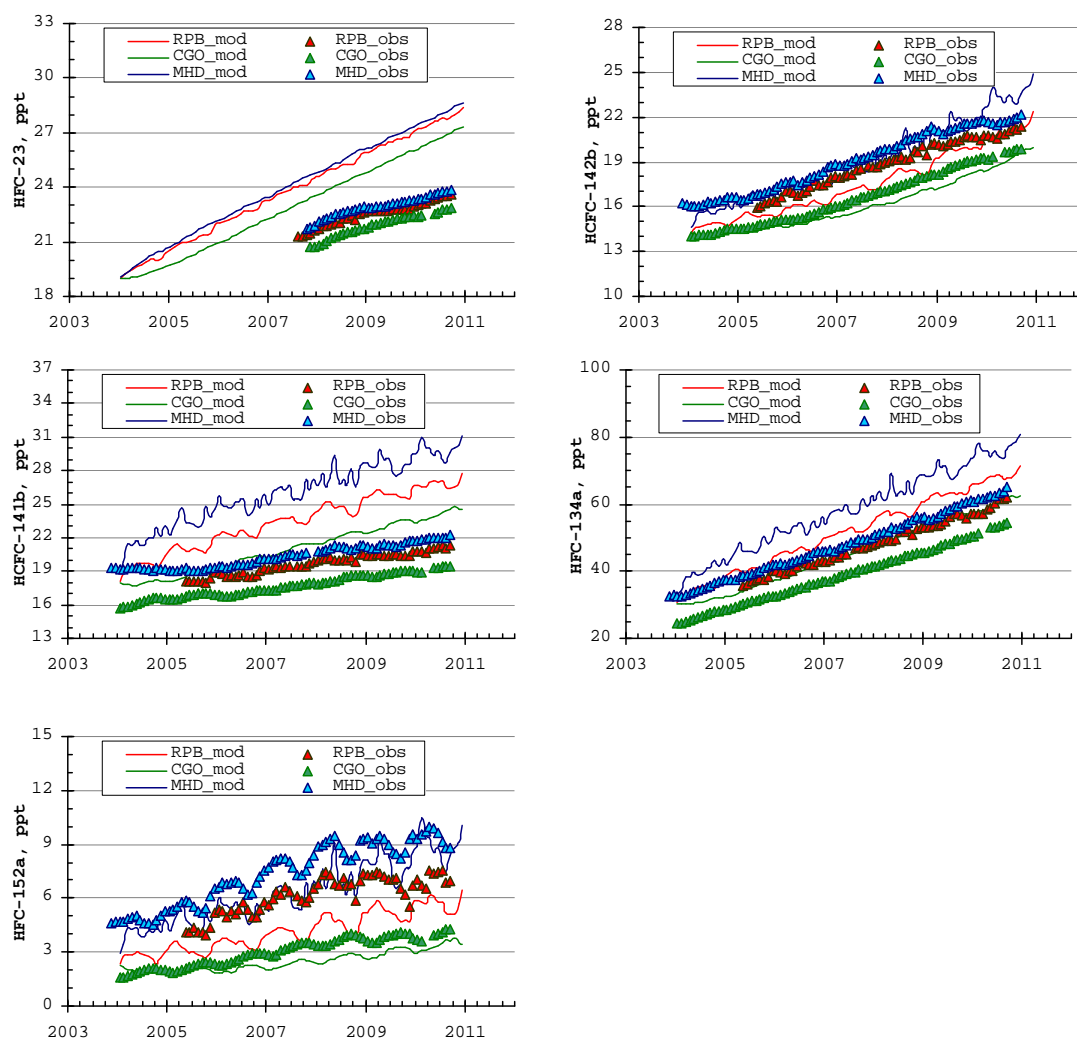


図9. リモート地点における観測と計算結果の比較

(RPB: Ragged Point Barbados, CGO: Cape Grim Tasmania, Australia, MHD: Mace Head, UK, 観測データはAGAGE (<http://agage.eas.gatech.edu/>) による)

## ②短期的な濃度変動成分の解析

グローバルなフォワードシミュレーションによって計算された濃度を観測された濃度トレンドに合わせて補正し、これをバックグラウンド濃度として波照間島の観測値から差し引くことによって、短期間の輸送と放出のみに関係する成分を抽出した。このバックグラウンド補正後の観測濃度は図10に示すように、ほとんどの対象化合物に対して非常に安定なベースラインを示した。このことは、逆モデル解析を行う上で有利な条件である。

次に、このバックグラウンド補正濃度の相関を調べた。図11は各年の前半(1~6月)のデータを使って、HCFC-22を基準にした場合の相関プロットである。例えば、HCFC-141bは

HCFC-22 と非常に強い相関のあることが分かる。この回帰直線の傾きは 2 成分のフラックス比の平均を表すことが知られている<sup>21)</sup>。各化合物の HCFC-22 に対する回帰直線の傾きは 2006～2010 年の間に図 12 のように変化し、HFC-23 の発生量が HCFC-22 に対して年々低下傾向にあることなどを示唆した。また、汚染の影響の尺度となる各化合物の標準偏差も図 13 のように年々変動しているが、HCFC-22 の標準偏差に対する比をとると、上述の回帰直線の傾きとよく一致した(図 14)。

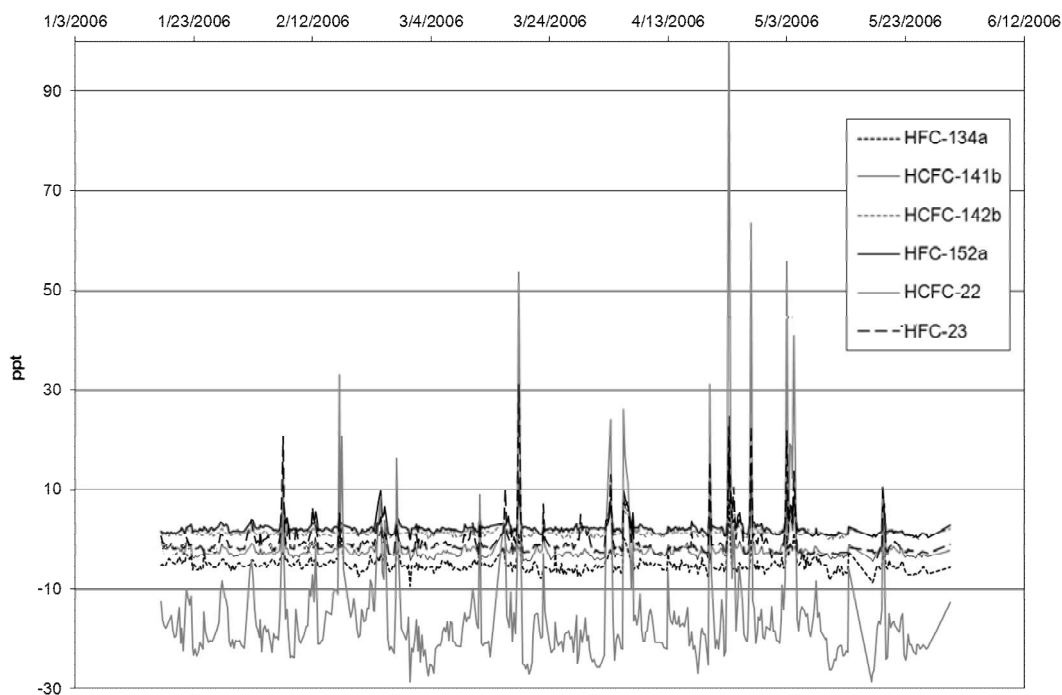


図 10. バックグラウンド補正観測濃度の変動.

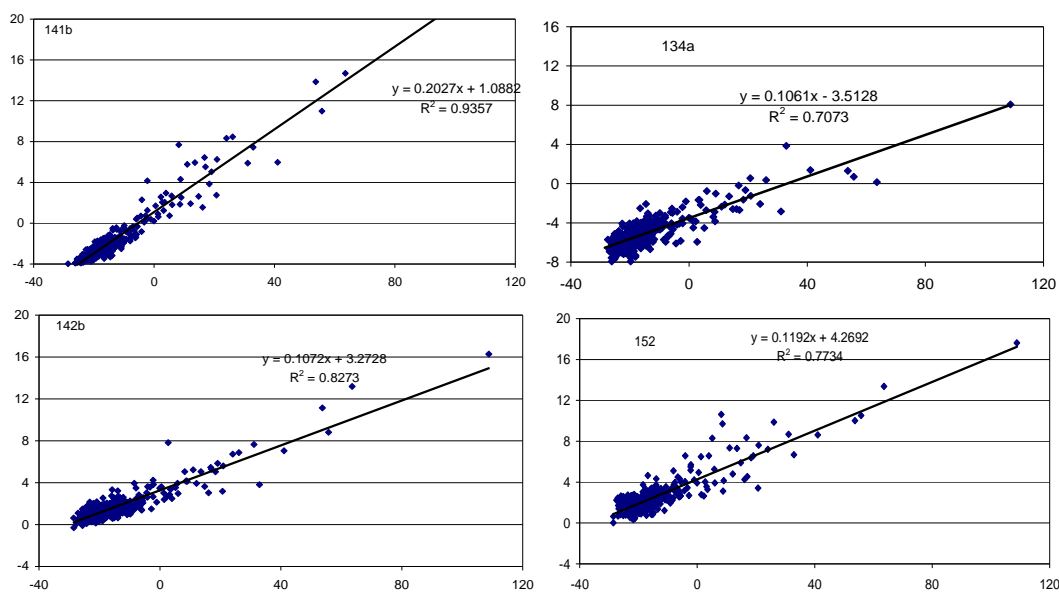


図 11. HFC-134a, HCFC-141b, HFC-152a, HCFC-142b の HCFC-22 に対する相関プロット

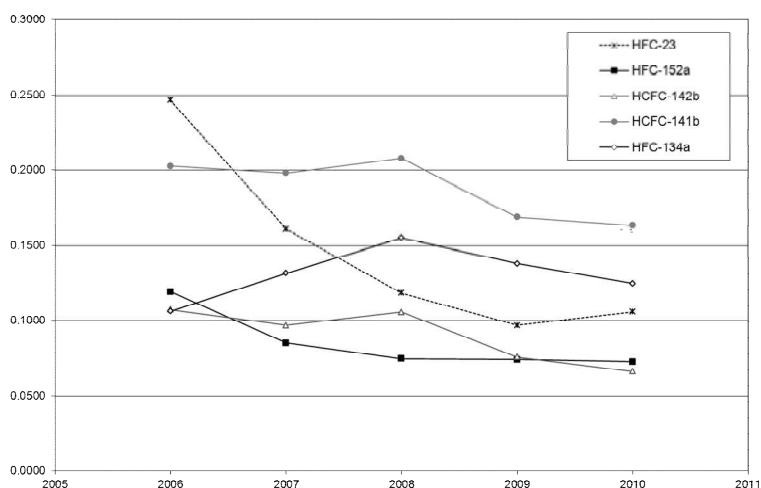


図 12. HCFC-22 に対する回帰線スロープの経年変化

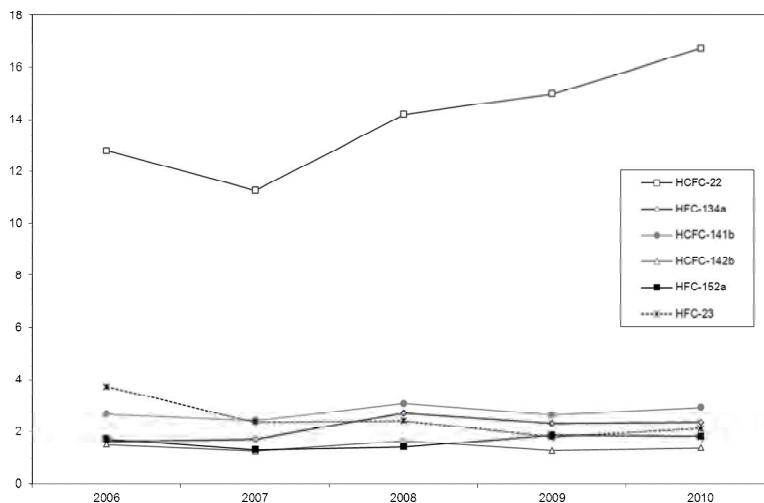


図 13. 各化合物濃度の標準偏差の経年変化

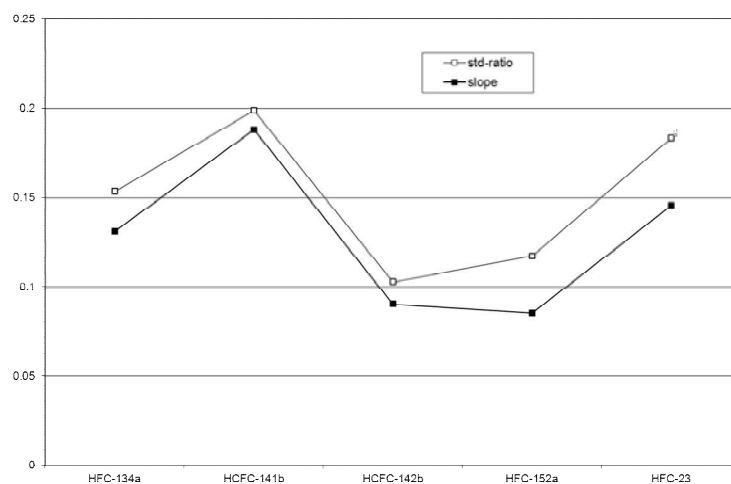


図 14. HCFC-22 に対する回帰スロープの平均と標準偏差の比の平均



## ③フラックス分布の逆モデル解析

ベイズ手法を使って HCFC と HFC のフラックス推定を試みた。この手法ではモデルと観測値の間の不一致を繰り返し最小化するのではなく、フラックスの直接的なインバージョンを行う。繰り返し最小化の手法は時間変動の大きいフラックスに対してグリッドベースのインバージョンを行う際にしばしば使われるが、本研究の場合、フラックスの時間変動が比較的ゆっくりしていることと対象範囲のサイズが限られていることにより低次元問題が避けられない。直接法を適用することの利点はフラックスの不確かさの尺度となる誤差共分散のマトリックスが得られることにある。

観測値と計算値の差は、次式で表わされるコスト関数  $J$  を最小化することによって最小となり、推定フラックス  $x_p$  と不確か性マトリックス  $B_p$  が得られる。

$$J(x) = \frac{1}{2} \left[ (y - Hx)^T R^{-1} (y - Hx) + (x_a - x)^T B^{-1} (x_a - x) \right], \quad (\text{Eq 1})$$

$$\begin{aligned} \text{solution: } \quad x_p &= x_a + \left[ H^T R^{-1} H + B^{-1} \right]^{-1} H^T R^{-1} (y_0 - Hx_a) \\ B_p &= \left[ H^T R^{-1} H + B^{-1} \right]^{-1} \end{aligned} \quad (\text{Eq 2})$$

ベーシックな手法では、マトリックス  $B^{-1}$  の対角行列を仮定するが、本研究では空間的なグラジエント（より正確にはフラックス係数）を表現するための非対角項を  $B^{-1}$  に加えた。a priori の放出量分布については、まず EDGAR のフラックスを検討したが、領域レベルのフォワード計算では観測結果とのずれが大きかったため、Stohl ら<sup>22)</sup>による人口分布に基づくアプローチに倣った。実際には、人口に代わって EDGAR による CO<sub>2</sub> の化石燃料排出の分布をプロキシパターンとして使った。このアプローチの方が観測値により良く一致し、稼働しているエアコンや他の設備などの発生源の分布をよりよく反映したと考えられた。

フラックスの逆計算は各成分、各年（2006～2010）について行った。インバージョンに用いたパラメータは表 11 の通りである。HCFC-22 の a priori フラックスは本章（3）節の結果（文献 24 に同じ）および Kim et al.(2010)<sup>23)</sup>で報告されているフラックスの誤差範囲内の 70kton/y とした。他のトレーサーに対する a priori 排出量は HCFC-22 に対する回帰直線の傾きを使って決定した。

逆モデルの範囲は東経 100～130 度、北緯 20～50 度で、フラックスは年中一定であるとみなして、個々のグリッドと各年における平均フラックスを式 1, 2 で定義された逆モデルで推定した。1050×1050 の小さなマトリックスサイズのため、繰り返し最適化法を使わなくても解が見つかり、フラックスとその不確か性が求められた。この逆計算されたフラックスを国別に積算して、中国のフラックスを表 12 のように推定した。HCFC-22 の排出量は 2008 年に一旦減少したもののその後増加して 2010 年には 75kton/y に上っている。一方、HFC-23 と HFC-152 の排出量は 2007 年の極大後減少傾向にあり、HCFC-141b と HCFC-142b は極大年が 1～2 年遅れている。HFC-134a は 2006 年から 2009 年までに 40% 近く増えたのち、2010 年には前年の 20% 近

く減少している。各化合物の排出量の比は平均では、観測濃度の回帰線の傾きに近くなっているが、年によってはかなり異なる場合もある。今後、さらに解析を進める予定である。フラックスマップについては、図 15 に示した HCFC-22 の例のように、スムーズなフラックス分布を示し、負の値もほとんど見られなかった。各年のフラックス分布から、上海、台北、ソウルを含むグリッドが大きな HCFC-22 排出地域であり、ソウルからの HCFC-22 排出は 2009 年、2010 年に増えていることなどが示唆された。

表 11. 各化合物に対する逆解析モデルのパラメータ

	Mol. weight	Offset ppt	Offset unc. ppt	Flux unc. scale	Prior flux scale vs CO2	Min prior flux unc.	Max misfit ppt	Data unc. ppt	China prior flux kton
HFC-134a	102	-5	200	5	5.25E-06	0.5	5	10	10.5
HFC-152a	65.05	1	200	5	3.50E-06	0.5	5	10	7.0
HCFC-22	86.5	1	200	5	3.50E-05	0.5	5	10	70.1
HCFC-141b	116.9	-3	200	5	7.00E-06	0.5	5	10	14.0
HCFC-142b	100.5	1	200	5	3.50E-06	0.5	5	10	7.0
HFC-23	70.01	1	200	5	5.60E-06	0.5	5	10	11.2

表 12. 逆計算により推定された中国からの年別排出量 (kt/y)

year	HFC-134a	HCFC-141b	HCFC-142b	HFC-152a	HCFC-22	HFC-23
2006	9.5	12.9	7.1	7.2	65.3	11.7
2007	11.5	17.2	8.4	7.4	73.3	14.5
2008	11.6	17.4	8.6	7.2	65.3	13.2
2009	13.1	17.4	7.7	7.0	67.0	12.0
2010	10.7	16.5	7.0	6.6	75.1	12.7

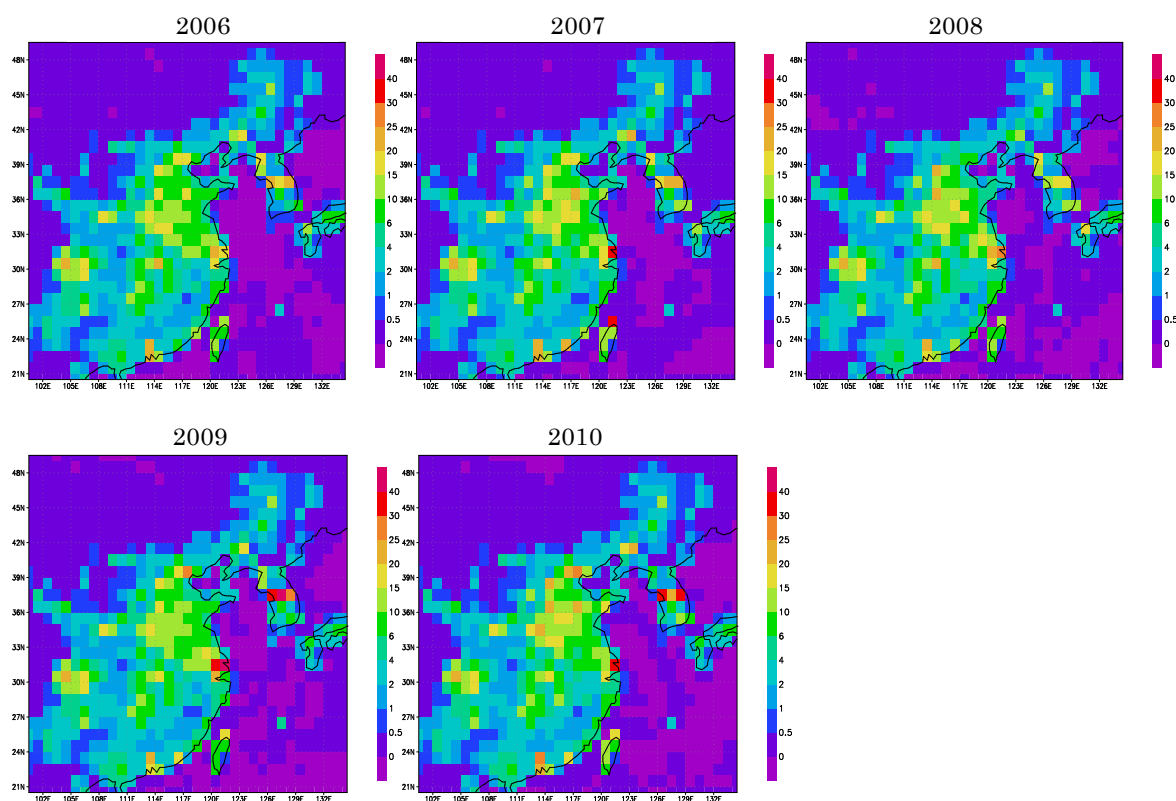


図 15. 2006～2010 年の東アジアにおける HCFC-22 の排出量マップ（単位： $10^{-5}$  g/m<sup>2</sup>/day）  
 （原図はカラーである。上海、ソウル、北京、香港を含むグリッドで高濃度となっているが、年によって強度に差が見られる。）

なお、(5) 節のモデル計算に当たって、Dr. D. Belikov(国立環境研究所)と Dr. A. Ganshin(Central Aerosol Observatory, Russia) の協力を得た。

## 5. 本研究により得られた成果

- 波照間島と落石岬におけるハロカーボン類の高感度・高精度・高頻度観測によって、東アジア域における HCFC、HFC、SF<sub>6</sub>、CFC、PFC の詳細な濃度変動データを得た。
- 多くの HFC、HCFC と SF<sub>6</sub> が経年増加を続け、本研究期間中（2009～2011 年）に HFC-134a は毎年 10% 近く増加し、HFC-32 は 3 年間でほぼ倍増したことなどを明らかにした。前期プロジェクトの観測結果と合わせて、ハロカーボンによる放射強制力が 2005 年～2011 年に少なくとも  $0.013\text{W/m}^2$  増加したことを示した。
- 観測データとモデル解析の組み合わせによって、HCFC-22, HCFC-141b, HCFC-142b, HFC-23, HFC-134a, HFC-152, PFC-116, PFC-218, PFC-318 の排出量を、国/地域（中国、北朝鮮、韓国、日本、台湾）別に明らかにした。いずれのガスも中国からの排出量が群を抜いて大きく、ハロカーボン排出地域として東アジアの重要性が増していることを示した。また、我が国の

UNFCCC への排出量報告値を検証するデータが得られた。

- さらに、排出量の経年変化についても観測データに基づくモデル解析を行い、中国からの HFC-23, HFC-152a, HCFC-142b については、2008 年以降減少している可能性の高いことを示した。
- 観測手法の改良を進めて、PFC-14 および四塩化炭素の高精度測定を可能にすると共に、測定対象を新規の代替フロンに拡張した。その結果、CFC 6 種、HCFC 5 種、HFC 9 種、PFC 4 種、SF<sub>6</sub>、ハロン 2 種を含むハロカーボン測定体制を確立した。
- 国際的なキャリブレーションを進め、データの国際化に努めると共に、主な観測データを国立環境研究所地球環境センター、World Data Centerを通して公開した。
- フッ素を含まないハロカーボン類についても濃度変動データを蓄積した。

本研究は強力な温室効果気体であるハロカーボンについて、東アジアにおける濃度変動と排出実態の把握という本来の目的を十分達成した。波照間・落石における観測データはグローバルなハロカーボン研究にとっても重要であるため、各国からデータの提供を求められている。今後も、高精度な観測を継続し、グローバル～アジア～日本におけるハロカーボン排出の対策に活かしていくことが必要である。

なお、研究成果は主要な学術誌に 7 報を発表済み、2 報を投稿中、3 報を準備中である。

## 6. 引用文献

- 1) IPCC第4次評価報告書第1作業部会報告書
- 2) WMO(World Meteorological Organization) (2007) Scientific Assessment of Ozone Depletion: 2006, Global Ozone Research and Monitoring Project – Report No.50, 572pp., Geneva, Switzerland.
- 3) Montzka, S. A., Hall, B. D., Elkins, J. W. (2009) Accelerated increases observed for hydrochlorofluorocarbons since 2004 in the global atmosphere, *Geophys. Res. Lett.*, 36, L03804.
- 4) 横内陽子, 斉藤拓也, 向井人史, 白井知子, 菅田誠治 (2009) 東アジアにおけるハロゲン系温室効果気体の排出に関する観測研究. 環境省地球環境局総務課研究調査室著, 地球環境保全試験研究費(地球一括計上)平成20年度終了研究成果報告集, 環境省地球環境局総務課研究調査室, 245-299.
- 5) Yokouchi, Y., Taguchi, S., Saito, T., Tohjima, Y., Tanimoto, H., and Mukai, H. (2006) High-frequency measurements of HFCs at a remote site in east Asia and their implications for Chinese emissions, *Geophys. Res. Lett.*, 33, L21814, doi:10.1029/2006GL026403.
- 6) 榎本孝輝, 横内陽子, 泉克幸, 稲垣敏治(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, *大気環境学会誌*, 40, 1-8.
- 7) 横内陽子(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モニタリングシステ

- △構築に関する研究 ”, 平成14~16年度環境省地球環境研究総合推進費終了研究成果報告書 (横内陽子代表著、環境省地球環境局研究調査室), 53pp.
- 8) Stohl, A., Hittenberger, M., and Wotawa, G. (1998), Validation of the Lagrangian particle dispersion model FLEXPART against large scale tracer experiment data, *Atmos. Environ.*, 32, 4245- 4264.
  - 9) Stohl, A., Seibert, P., Arduini, J., Eckhardt, S., Fraser, P., et al. (2009) An analytical inversion method for determining regional and global emissions of greenhouse gases: Sensitivity studies and application to halocarbons, *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 1597- 1620, .
  - 10) United Nations Environment Programme (UNEP) (2009) Ozone Secretariat Data Access Centre, [http://ozone.unep.org/Data Reporting/Data Access/](http://ozone.unep.org/Data%20Reporting/Data%20Access/), UNEP, Nairobi, Kenya.
  - 11) European Commission, Joint Research Centre (JRC)/Netherlands Environmental Assessment Agency (PBL) (2009) Emission Database for Global Atmospheric Research (EDGAR), release version 4.0, available from <http://edgar.jrc.ec.europa.eu>.
  - 12) PRTR (2009) Pollutant Release and Transfer Register Data, FY 2007.
  - 13) Greenhouse Gas Inventory Office of Japan (GIO) (2009) National Greenhouse Gas Inventory Report of JAPAN, CGER-REPORT.
  - 14) Belikov, D., Maksyutov, S., Miyasaka, T., Saeki, T., Zhuravlev, R., and Kiryushov, B. (2011) Mass-conserving tracer transport modelling on a reduced latitude-longitude grid with NIES-TM, *Geosci. Model Dev.*, 4, 207-222, doi:10.5194/gmd-4-207-2011.
  - 15) Belikov, D. A., Maksyutov, S., Sherlock, V., Aoki, S., et al. (2012) Simulations of column-average CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> using the NIES TM with a hybrid sigma-isentropic ( $\sigma-\theta$ ) vertical coordinate, *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, 12, 8053-8106, 2012
  - 16) Ganshin, A., Oda, T., Saito, M., Maksyutov, S., Valsala, V., et al. (2012) A global coupled Eulerian-Lagrangian model and  $1 \times 1$  km CO<sub>2</sub> surface flux dataset for high-resolution atmospheric CO<sub>2</sub> transport simulations, *Geosci. Model Dev.*, 5, 231-243.
  - 17) Greenhouse Gas Inventory Office of Japan (GIO) (2009) National Greenhouse Gas Inventory Report of JAPAN, Ministry of the Environment, Japan.
  - 18) Li, S., J. Kim, K.-R. Kim, J. Mühle, S.-K. Kim, M.-K. Park, A. Stohl, D.-J. Kang, T. Arnold, C.M. Harth, P.K. Salameh, and R.F. Weiss (2011) Emissions of Halogenated Compounds in East Asia Determined from Measurements at Jeju Island, Korea, *Environmental Science & Technology*, 45(13): p. 5668-5675.
  - 19) Olivier, J.G.J., T. Pulles and J.A. van Aardenne (2008) Part III: Greenhouse gas emissions: 1. Shares and trends in greenhouse gas emissions; 2. Sources and Methods; Total greenhouse gas emissions. In: "CO<sub>2</sub> emissions from fuel combustion 1971-2006", 2008 Edition, pp. III.1-III.47. International Energy Agency (IEA), Paris. ISBN 978-92-64-04238-4.
  - 20) Patra, P. K., Houweling, S., Krol, M., Bousquet, P., et al. (2011) linking transport, surface flux and chemical loss with CH<sub>4</sub> variability in the troposphere and lower

- stratosphere, *Atmos. Chem. Phys.*, 11, 12813–12837, doi:10.5194/acp-11-12813-2011.
- 21) Tohjima, Y., Mukai, H., Hashimoto, S. and Patra, P. K. (2010) Increasing synoptic scale variability in atmospheric CO<sub>2</sub> at Hateruma Island associated with increasing East-Asian emissions. *Atmos Chem Phys* 10, 453–462.
- 22) Stohl, A., Kim, J., Li, S., O’Doherty, S., Mühle, J., Salameh, P. K., Saito, T., Vollmer, M. K., Wan, D., Weiss, R. F., Yao, B., Yokouchi, Y., and Zhou, L. X. (2010) Hydrochlorofluorocarbon and hydrofluorocarbon emissions in East Asia determined by inverse modeling, *Atmos. Chem. Phys.*, 10, 3545–3560.
- 23) Kim, J., S. Li, K.-R. Kim, A. Stohl, J. Mühle, S.-K. Kim, M.-K. Park, D.-J. Kang, G. Lee, C. M. Harth, P. K. Salameh, and R. F. Weiss (2010) Regional atmospheric emissions determined from measurements at Jeju Island, Korea: Halogenated compounds from China, *Geophys. Res. Lett.*, 37(12), L12801.

[研究成果の発表状況]

(1) 誌上発表 (学術誌)

- ① Stohl, A., J. Kim, S. Li, S. O’Doherty, J. Mühle, P. K. Salameh, T. Saito, M. K. Vollmer, D. Wan, R. F. Weiss, B. Yao, Y. Yokouchi, and L. X. Zhou: *Atmos. Chem. Phys.* 10(8), 3545-3560 (2010)  
 “Hydrochlorofluorocarbon and hydrofluorocarbon emissions in East Asia determined by inverse modeling”
- ② Saito, T., Y. Yokouchi, A. Stohl, S. Taguchi, and H. Mukai: *Environ. Sci. Technol.*, doi:10.1020/es1001488 (2010)  
 “Large Emissions of Perfluorocarbons in East Asia Deduced from Continuous Atmospheric Measurements”
- ③ Shirai T., Yokouchi Y., Sugata S., Maksyutov S., *J.Geophys.Res.*, 115, D15303 (2010)  
 “HCFC-22 flux estimates over East Asia by inverse modeling from hourly observations at Hateruma monitoring station”
- ④ Xiao X., Prinn R.G., Fraser P.J., Simmonds P.G., Weiss R.F., O, Miller B.R., Salameh P.K., Harth C.M., Yokouchi Y., *Atmos.Chem.Phys.*, 10, 5515-5533 (2010)  
 “Optimal estimation of the surface fluxes of methyl chloride using a 3-D global chemical transport model”
- ⑤ Yokouchi Y., Nagashima Y., Saito T., Mukai H., *Geochem.J.*, 44 (3), 173-179 (2010)  
 “Identification of coastal emissions of methyl chloride and methyl bromide based on high-frequency measurements on Hateruma Island.”

- ⑥ Yokouchi Y., Saito T., Oki A., Mukai H., *J.Geophys.Res.*, 116, D06301 (2011)  
 “Diurnal and seasonal variations of iodocarbons (CH<sub>2</sub>ClI, CH<sub>2</sub>I<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>I, and C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>I) in the marine atmosphere.”
- (2) 口頭発表
- ① 横内陽子, 斉藤拓也, 向井人史: 日本地球惑星科学連合2009年大会、千葉(2009)  
 「東アジアにおけるフッ素系温室効果気体の濃度トレンドと中国からのVOC排出実態の解析」
- ② 横内陽子, 斉藤拓也, 大木淳之, 向井人史: 第15回大気化学討論会、茨城(2009)  
 「大気中反応性有機ヨウ素化合物の観測と発生源解析」
- ③ Yokouchi Y., Saito T., Ooki A., Mukai H.: SOLAS Open Sci.Conf., Barcelona, Spain (2009)  
 “A full-year observation of reactive iodocarbons at Hateruma Island in the subtropical ocean”
- ④ Saito T., Yokouchi Y., Taguchi S., Mukai H.: EGU Gen.Assem.2009, Vienna, Austria (2009)  
 “Continuous measurements of perfluorocarbons at remote monitoring stations in Japan”
- ⑤ 斉藤拓也, 横内陽子, Andreas Stohl, 田口彰一, 向井人史: 日本地球惑星科学連合 2010年大会、幕張(2010)  
 「大気観測から推定された東アジアにおけるパーフルオロカーボンの大量放出」
- ⑥ Yokouchi Y., Saito T., Ooki A., Mukai H. : 12th Symp.Int.Comm.Atmos.Chem.Global Pollut.(CACGP),11th Sci.Conf.Int.Global Atmos.Chem.(IGAC), Halifax(2010)  
 “Seasonal and diurnal variations of CH<sub>2</sub>I<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>ClI, CH<sub>3</sub>I and C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>I in the marine atmosphere”
- ⑦ 横内陽子, 斉藤拓也, 向井人史, Stohl A. : 日本地球惑星科学連合 2010年大会、幕張 (2010)  
 「東アジアにおけるハイドロクロロフルオロカーボン (HCFC) とハイドロフルオロカーボン (HFC) の観測と排出量の推定」
- ⑧ 斉藤拓也: 第16回大気化学討論会、八王子(2010)  
 「揮発性有機化合物の放出・輸送・変質に関する研究」
- ⑨ 斉藤拓也, 横内陽子, 向井人史, 日本地球化学会 第57回年会, 熊谷 (2010)  
 「北海道落石岬における硫化カルボニルの連続観測」
- ⑩ 横内陽子, 斉藤拓也, 大木淳之, 向井人史, 第16回大気化学討論会、八王子 (2010)  
 「大気中反応性有機ヨウ素化合物の観測と発生源解析(その2)」
- ⑪ Yokouchi Y.,Saito T.,Nojiri Y.,Nara H.,Tanimoto H.,Mukai H., Global Monitoring Annual Conference 2011, Boulder (2011)  
 “National Institute for Environmental Studies (NIES) Monitoring of Atmospheric

Halocarbons.”

- ⑫ Maksyutov S., Saito T., Koyama Y., Ganshin A., Yokouchi Y., 第17回大気化学討論会, 京都(2011)  
“Forward and inverse modeling of HCFCs and HFCs transport from Asia to Hateruma.”
- ⑬ Saito, T., Y. Yokouchi, and H. Mukai: AGU Fall Meeting 2011, San Francisco (2011)  
”Development of a multidimensional GC/MS/ $\mu$ ECD system for the in situ measurement of volatile organic compounds”

(3) 出願特許

なし

(4) 受賞等

- ① 齊藤拓也、2010年度大気化学研究会奨励賞  
受賞課題：揮発性有機化合物の放出・輸送・変質に関する研究
- ② 横内陽子、2011年度日本地球化学会学会賞  
受賞課題：大気中の揮発性有機化合物の動態に関する地球化学的研究

(5) 一般への公表・報道等

- ① 平成22年5月17日記者発表：「東アジアにおけるフッ素系温室効果気体（HCFC類、HFC類、PFC類）の排出実態を解明」毎日新聞、日本経済新聞ほかで報道された。
- ② 環境儀（国立環境研究所の環境情報誌）No. 40：VOCと地球環境－大気中揮発性有機化合物の実態解明を目指して。

(6) その他成果の普及、政策的な寄与・貢献について

- ① 波照間におけるハロカーボン観測結果の一部が、WMOによるScientific Assessment of Ozone Depletion: 2010に掲載された。
- ② 横内陽子：日本分析化学会編、環境分析ガイドブック、丸善、687-691(2011)  
“ハロカーボン類”
- ③ HFC、HCFC観測データを国立環境研究所ホームページおよびWorld Data Centerにおいて公開した。