

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

(2) 日本沿岸上空におけるハロカーボンの鉛直分布モニタリングに関する研究

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

独立行政法人航空宇宙技術総合研究所

飛行システム研究センター 航法システムグループ

稲垣敏治

平成14～16年度合計予算額 23,056千円
(うち、平成16年度予算額 6,666千円)

〔要旨〕国内排出量に関する知見を得ることと、自由対流圏における蓄積状況を把握することを目的として、相模湾上空における航空機観測を毎月実施した。500~7000mの6高度で大気を採取し、HFC-134a他17種類のハロカーボン濃度を測定した。一部サンプルについては、サブテーマ1で開発した分析法を用いてPFC類と極低沸点HFCの測定も合わせて行った。地表排出源の影響を受ける高度500mのサンプル中ではしばしば高濃度のハロカーボンが観測された。上空のバックグラウンド濃度に比した増加量は化合物毎に異なり、その比は相模湾周辺および気団が通過した地域におけるそれらの排出量の比を反映していると考えられる。このことを利用して、各ハロカーボン排出量の比を求め、国内排出量が推計されているHCFC-22を基に、その他のハロカーボンの国内排出量を推計した。これによりHFCやPFC類の化合物レベルの排出量を初めて推定することができた。また、高度7000mの自由対流圏にあるデータは、アジア上空の自由対流圏における代替フロン類（HCFC-22、HCFC-141b、HCFC-142b、HFC-134a、HFC-152a）の濃度がいずれも増加傾向にあること、HCFC-142bとHCFC-141bの増加は2003年以降やや頭打ち傾向にあることなどを示した。一方、自動車のエアコンなどに広く使用されるHFC-134aはほぼ直線的に増加しており、その増加率は年間4.4ppt（2003年の場合、約12%）に上った。スプレーに使われるHFC-152aは2005年の冬の間3pptから6pptに倍増し、急激な使用量の増加を示唆した。

〔キーワード〕航空機観測、ハロカーボン、鉛直分布、排出量、相模湾

1. はじめに

京都議定書において削減対象とされたHFC類、PFC類と六フッ化硫黄（SF₆）は、成層圏オゾン破壊物質としてすでにモントリオール議定書によって規制されているCFC類、HCFC類などと同様に強力な温室効果気体である¹⁾。モントリオール議定書では対象化合物の生産と使用が基本的に全面禁止となるのに対して、京都議定書では全廃ではなく国別に排出量枠を認めている。そのため、先進各国では排出形態毎に決められた排出係数などを用いてHFC類、

PFC類、SF₆の排出量を算定する作業が温室効果ガスインベントリーの一環として進められている。しかし、HFC類とPFC類については、それぞれのグループ全体の排出量の評価であり、個別の化合物排出量に関する知見は得られていない。また、発展途上にあるアジアの多くの国にはこのような排出量推定の取り組みはなく、工業化の進展に伴い、ハロカーボン類の排出はむしろ増加することが懸念されている。そのため、東アジア／日本におけるハロカーボン排出実態を大気観測データに基づいて解明することが求められている。サブテーマ1は波照間における高頻度観測によって東アジアの広範囲の影響を捕らえようとするものであるが、排出源から離れた点で観測するため、排出量がかかなり多い成分が対象となる。日本国内のハロカーボン排出実態の全容を解明するためには、年間排出量が数十トンレベルのものについても把握する必要がある。本研究では、このような立場から、航空機を利用した新しい排出量のモニタリング手法の構築を目指す。この航空機観測データは排出量解析のための3次元輸送モデルの検証、さらに自由対流圏におけるハロカーボンのトレンドを解明するためにも活用する。

2. 研究目的

本研究では、これまで地表付近に限定されていた大気中ハロカーボン濃度の観測を相模湾上空で定期的に行うことによって、(1)鉛直濃度分布を基に日本の都市から排出される各ハロカーボン量を評価する、(2)輸送モデルを用いた東アジアからのハロカーボン排出量解析(サブテーマ3)のための基礎データとする、(3)北半球中緯度自由対流圏におけるハロカーボン類の蓄積状況を明らかにすることを目指す。

3. 研究方法

航空宇宙技術研究所の所有する小型航空機(ビーチクラフト機)を利用して月1回程度の割合で相模湾上空の大気を高度500m~7000mで6サンプルを採取した。相模湾は東に三浦半島、西に伊豆半島を持ち、南側は太平洋に開いている。この湾は東京の南西約40kmにあって、東京都、神奈川県全体と千葉県、埼玉県、静岡県、山梨県の大半が100km以内にある。

航空機サンプリングは日中(時により11:00と15:00の間で変動)に行った。サンプリングに際しては機外の空気を機体上端に取り付けられた1/4インチのステンレス製インレットから機内に取り込んだ。このインレットからさらに1/4インチのテフロンチューブを通してダイアフラムポンプに引き込み、サンプリングユニット(図1)に送った。このユニットはマニホールドと6個のバルブ付きキャニスター(3L、内壁は電解複合研磨、サンプリング前は真空排気された状態)によって構成されている。所定の高度でバルブを開き、外気をキャニスターに加圧採取した²⁾。狭い機内でサンプリングを簡便にするため、バルブの開閉はリモート制御とし、ライン内のページ/サンプリング操作を自動化した。

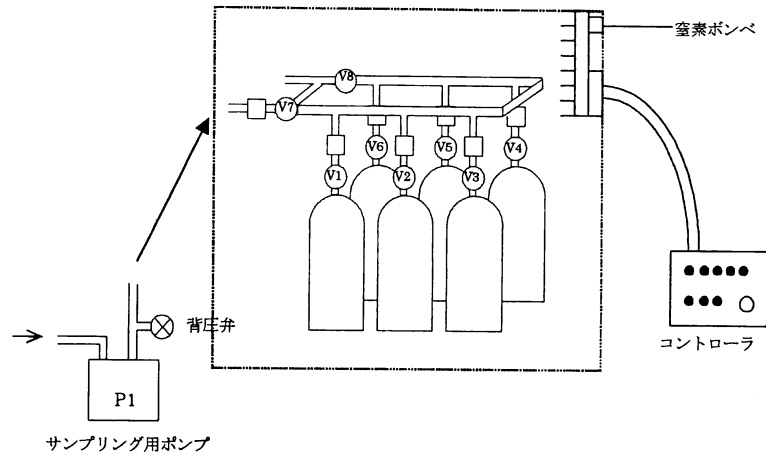


図1. サンプリングユニットの構成

サンプル中ハロカーボン類の分析は国立環境研究所において低温濃縮 (Entech7000) GC-MS(HP5973)を用いて行った³⁾。この低温濃縮装置は2段の濃縮トラップとカラム先端トラップにより構成されているもので、キャニスター内の大気試料500mLはまず-150°Cに冷却された1段目トラップ (ガラスビーズ) に濃縮される。その後、1段目トラップを0°Cまで昇温して、脱着成分を-20°Cに冷却した2段目トラップ (テナックスTA) に移す。この段階で対象とするハロカーボン類は2段目トラップに再濃縮されるが、分析の妨害となる試料中の水分は1段目トラップに残る。続いて2段目トラップを150°Cまで昇温し、加熱脱着された成分を-150°Cのキャピラリカラム先端部に一旦トラップした後GCへ移す。GCカラムにはHP-5(30m x 0.32mm x 5um)を使用し、GCオープンで40°Cから140°Cまで5°/分、140°Cから250°Cまで15°/分の割合で昇温してGC/MS分析を行った。定量のための標準ガスには重量法によって作製した混合標準ガス (CFC-12および塩化メチル; 500ppt、CFC-11; 250ppt、HCFC-22; 200ppt、その他のガス; 100ppt、大陽東洋酸素製) を用いた。この方法を用いてHCFC-142b、HCFC-141b、HFC-134a、CFC-12など18種類のハロカーボンの分析を行った。また、一部サンプルについてはサブテーマ1で新しく開発した手法によりPFC-116やHFC-23など極低沸点成分の測定も行った。この新しい手法では液体窒素に代わって、小型冷凍器を利用しており、吸着剤・分析カラムの適切な組み合わせによってPFC-14 (沸点-128°C) の分析も可能となっている。

4. 結果・考察

2002年以降33回の航空機観測を実施して、それぞれ5～6高度 (500m, 1000m, 1500m, 2000m, 4000m, 7000m) の6高度あるいは1500mのサンプリングを取りやめて7000mで重複サンプリング) のハロカーボン濃度を得た。

(1)鉛直分布による国内排出量の推定

観測されたハロカーボン濃度は、相模湾周辺の都市の影響を受ける境界層内で高く、時により大きく変動した。このような鉛直分布の例外は太平洋から海洋大気が流入した際に観

測された。図2には、1999年3月～2005年3月の期間中に得られたHCFC-22、HCFC-141b、HCFC-142b、HFC-134a、CFC-12、ジクロロメタン(CH₂Cl₂)、トリクロロエチレン(C₂HCl₃)、テトラクロロエチレン(C₂Cl₄)の全データセットを高度分布として示す。図中の白丸と黒丸は、気団が太平洋上から流入した2003年5月30日と、数日間にわたって日本の本州上を流れてきた2003年8月22日のデータを示す。この両日のバックトラジェクトリー解析結果(CGER-GMETシステム⁴⁾による)を図3(a)に示す。

このような下層におけるハロカーボン濃度の増加は、京浜工業地帯を始めとする相模湾周辺の大都市の影響を受けたものと考えられる。ここで、自由対流圏における化合物 x の濃度と境界層内にある高度500mにおける濃度の差を $\Delta_{500\text{m-FT}(x)}$ と定義する。 $\Delta_{500\text{m-FT}(x)}$ は大気の状態やサンプリングまでに発生源の影響をどの程度受けたかによって大きく変わるため、これを排出量と直接結びつけることはできない。しかし、各化合物の $\Delta_{500\text{m-FT}(x)}$ の相対比は、相模湾周辺地域におけるそれらの排出量の比に等しいと考えることができる。相模湾上空500mに周辺の大都市から輸送される気団は十分混合されていて、広範囲の発生源の平均に近いガス組成を持つと考えられる。もし、この地域の発生割合が日本全体を代表すると仮定すれば、 $\Delta_{500\text{m-FT}}$ の値を国内排出割合にリンクすることができる。そして、ただ1つの成分について排出量(E_x , Gg/y)が分かれば、同じデータセットにある他の成分の排出量(E_r , Gg/y)全てが $\Delta_{500\text{m-FT}}$ を使って次式により計算できる。

$$E_x = E_r \times \Delta_{500\text{m-FT}(x)} / \Delta_{500\text{m-FT}(r)} \times M_x / M_r \quad \text{式 (1)}$$

ここで、 M_x と M_r は化合物 x と基準化合物 r の分子量であり、 $\Delta_{500\text{m-FT}(x)}$ と $\Delta_{500\text{m-FT}(r)}$ は ppt 単位で表される。本研究では自由対流圏の濃度として高度 7000m における観測濃度を使う。

$\Delta_{500\text{m-FT}}$ の単位を“ppt”から“ng/m³”に変換すると、式(1)は、

$$E_x = E_r \times \Delta_{500\text{m-FT}(x)} / \Delta_{500\text{m-FT}(r)} \quad \text{式 (2)}$$

となる。

我々は、基準化合物として他のハロカーボン類とよい相関を示した HCFC-22 を選んだ。HCFC-22 の 2002 年日本国内排出量は化学物質排出移動量届出制度 (PRTR) によって 9.07Gg/年と推定されている。

図4は全データセットを基にいくつかのハロカーボン(HCFC-141b, HCFC-142b, HFC-134a, CFC-12, CH₂Cl₂, C₂HCl₃)の $\Delta_{500\text{m-FT}}$ 値をHCFC-22の $\Delta_{500\text{m-FT}(r)}$ に対してプロットしたものである。ここで $\Delta_{500\text{m-FT}}$ 値は ng/m³単位で与えられている。HFC-134aは2001年2月までは対象化合物に含まれていなかったため、他の化合物に比べて測定数が少ない。図中の黒丸は、太平洋からの海洋気団が本州上空を通過して相模湾上空に到達したケースで、サンプリング以前

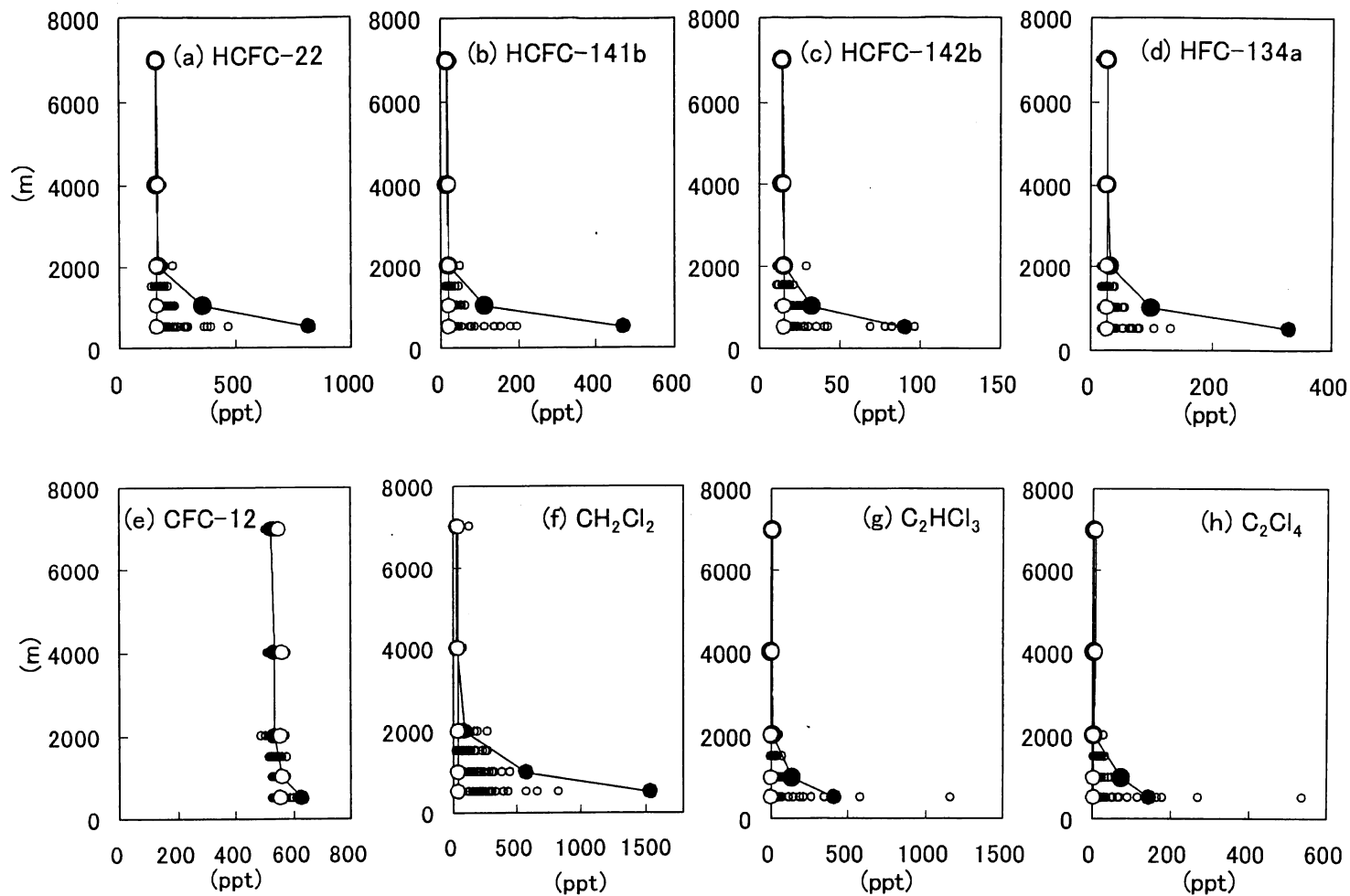


図2. 相模湾上空において1999年3月～2004年3月に航空機観測により測定されたハロカーボン濃度の鉛直分布. (a) HCFC-22, (b) HCFC-141b, (c) HCFC-142b, (d) HFC-134a, (e) CFC-12, (f) CH₂Cl₂, (g) C₂HCl₃, (h) C₂Cl₄. 2003年5月30日と2003年8月22日の典型的な2つの観測をそれぞれ大きな白丸と黒丸で示す.

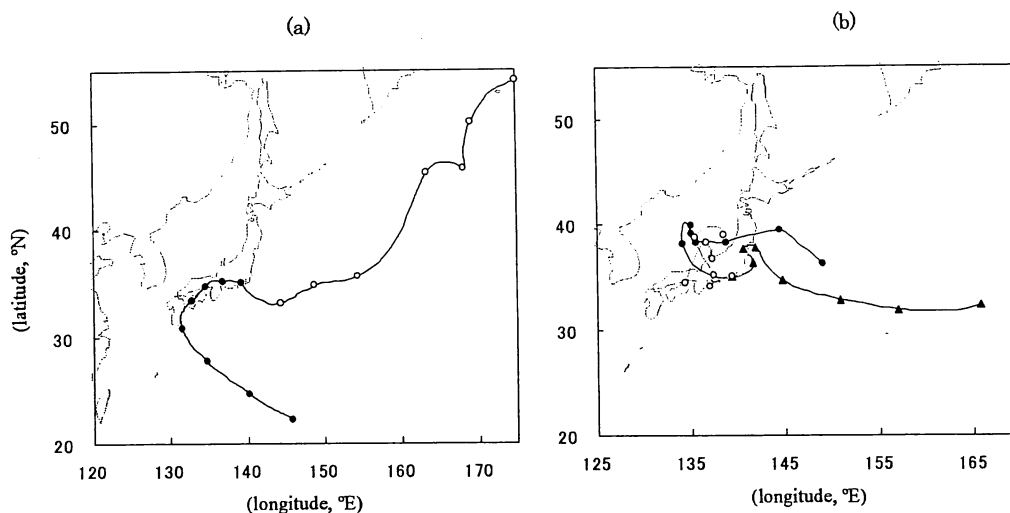


図3. (a) 2003年5月30日 (A, 白丸) と2003年8月22日 (B, 黒丸) に相模湾上空500mに到達した気団の7日間バックトラジェクトリー
 (b) 2001年8月12日 (C, 黒丸)、2002年5月14日 (D, 白丸) と2002年9月10日 (E, 黒三角) に相模湾上空500mに到達した気団の7日間バックトラジェクトリー

の7日間は、中国など日本以外の発生源の直接的な影響が無視できるサンプルを示す。この日本の影響のみを受けたサンプルを使って原点を通る回帰直線引いたものが実線で示されている。いずれの $\Delta_{500m-FT(x)}$ 値も高い相関係数($R^2 = 0.80-0.99$)を持ち、これら人為起源ハロカーボンの排出量の比が、季節やトラジェクトリーの違いにかかわらずかなり一定であることを示している。このことと、相模湾が日本最大の工業地域に隣接しているという地理的環境を考え合わせると、相模湾上で観測される下層の濃度増加、 $\Delta_{500m-FT(x)}$ の比は、全国発生量の比に近いと考えることができる。

そこで、日本以外の影響を受けていないとみなされた観測のうち、大きな $\Delta_{500m-FT(x)}$ 値を持つ2001年8月23日、2002年5月14日、2002年9月10日、2003年8月22日(7日間バックトラジェクトリーは図3を参照)の $\Delta_{500m-FT(x)}/\Delta_{500m-FT(HCFC-22)}$ 比および図4中の回帰直線の傾きを使って、基準物質としたHCFC-22の2002年PRTR推定排出量を基にその他のハロカーボン類の年間発生量を計算した。表1にはこの計算結果と共に、報告されているボトムアップによる排出量推計値として2002年の日本のPRTRデータおよび温室効果ガス(GHG)インベントリーデータを示す。なお、GHGインベントリーは種々のガスのカテゴリー(PFC、HFC、SF₆)毎のガス排出量の総計をCO₂換算で与えているので、単一でカテゴリーを形成しているSF₆のみについて化合物レベルの排出量への換算が可能である。

推定された排出量は利用した観測データによってばらつきが見られたが、観測日時の違い、トラジェクトリー上のハロカーボン排出量比の地域的なばらつきなどが原因として考えられる。また、HCFC-22のPRTR値の誤差はそのまま全成分の排出量の誤差となってしまう点も注意を要する。このような限界を理解したうえで、国内ハロカーボン排出量について以下のように議論することができる。

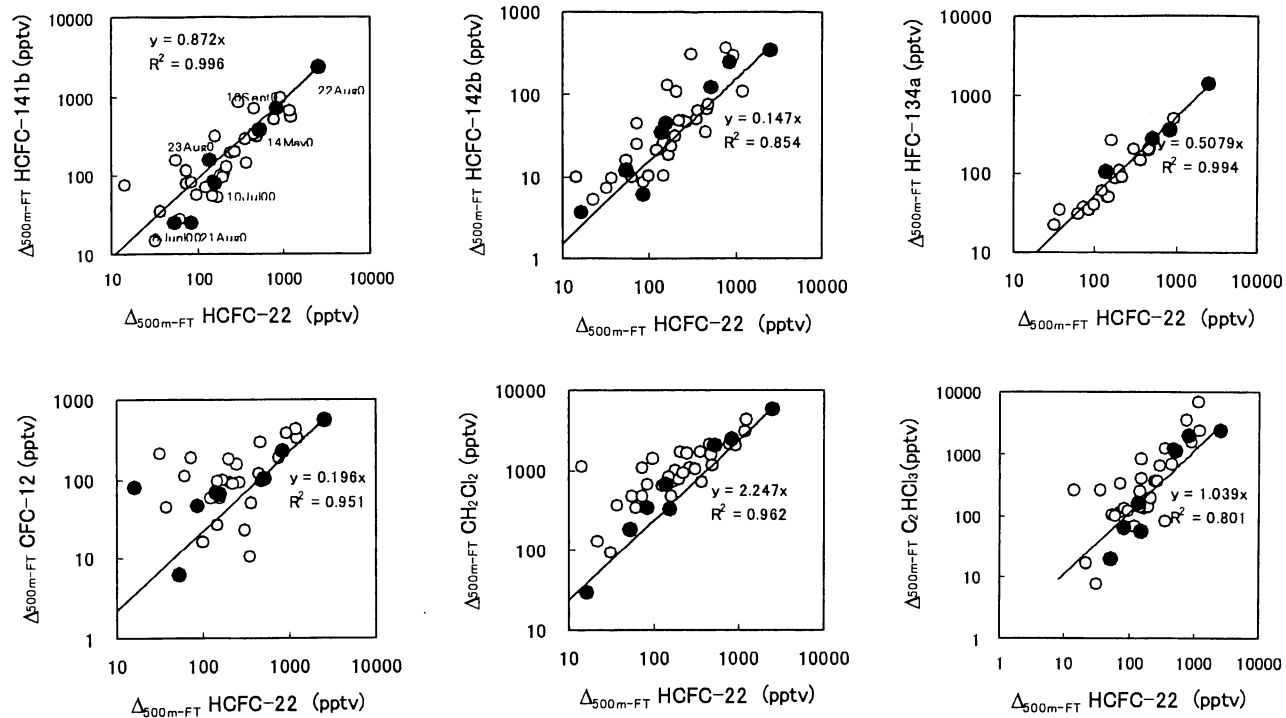


図4. HCFC-22を基準とした場合の下層におけるハロカーボン (HCFC-141b, HCFC-142b, HFC-134a, CFC-12, CH₂Cl₂, and C₂HCl₃)濃度増加 ($\Delta_{500m-FT}$) の比.

黒丸は、太平洋からの海洋気団が本州上空を通過して相模湾上空に到達したケースで、サンプリング以前の7日間は、日本以外の発生源の影響を受けていないと考えられるデータ。直線は日本の発生源の影響のみを受けたサンプルの原点を通る回帰直線を示す。

表 1. 日本におけるハロカーボンの年間排出量推定値と過去の報告値との比較 (単位: Gg/y)

	Estimated flux based on HCFC-22 (PRTR 2002)					PRTR 2002	温室効果ガス インベントリ 2001	Palmer (2003) 2001年3月
	2001/8/23	2002/5/14	2002/9/10	2003/8/22	回帰直線の傾き			
CFC-11	3.0	1.0	1.7	1.6	1.6 ± 0.1	1.74		2.6
CFC-12	4.4	1.8	2.5	2.0	2.1 ± 0.1	2.23		5.6
CFC-113			0.49	0.12		0.03		
CFC-114				0.05		0.02		
CFC-115			0.13	0.08		0.17		
HCFC-22						(9.07)		
HCFC-142b	2.3	2.1	2.7	1.2	1.4 ± 0.2	2.19		
HCFC-141b	10.0	6.5	7.8	8.5	8.3 ± 0.2	7.71		
HCFC-124			0.02	0.09		0.06		
HCFC-123			0.04	0.05		0.07		
PFC-14				0.11				
PFC-116				0.20				
PFC-218				0.06				
PFC-318				0.02				
HFC-23				0.14				
HFC-32				0.25				
HFC-134a	6.8	4.8	4.0	4.9	4.8 ± 0.1			
HFC-152a				0.28				
SF ₆				0.16			0.20	
Halon-1301			0.12	0.05		0.02		
Halon-1211			0.01	0.02		0.00		
CH ₃ Cl	-0.7	4.9	2.7	5.4	5.1 ± 0.4	3.87		
CH ₃ Br	0.4	1.1	0.29	0.22	0.27 ± 0.06	4.42		
CH ₂ Cl ₂	43.2	35.7	26.1	20.7	21.8 ± 1.2	42.62		
CHCl ₃	3.1	2.8	1.4	1.1	1.2 ± 0.2	2.11		
C ₂ HCl ₃	10.4	18.6	21.2	8.6	10.1 ± 1.4	18.92		
C ₂ Cl ₄	8.1	13.9	14.0	3.8	5.2 ± 1.2	7.96		
CCl ₄	1.8	1.4	1.0	0.27	0.39 ± 0.13	0.07		1.3
CH ₃ CCl ₃	3.3	2.6	1.4	1.7	1.7 ± 0.4	0.04		1.0

①CFC と HCFC

このカテゴリーでは、CFC-11、CFC-12、HCFC-141b、HCFC-142b に対してすべてのデータセットが得られた。2002 年の平均排出量の推定値（2002 年 5 月 14 日と 9 月 10 日のデータセットから計算）は CFC-11 : 1.4Gg/y、CFC-12 : 2.23Gg/y、HCFC-141b : 7.7 Gg/y、HCFC-142b : 2.1 Gg/y であった。これらの値はボトムアップ法による 2002 年の PRTR 値と概ね一致しており、 $\Delta_{500m-FT(x)}$ の比に基づいて国内排出量を求める手法およびこれらの化合物に対する PRTR 値の妥当性を示している。2003 年 8 月 22 のデータセットは 2002 年に比べて、HCFC-142b の排出量が減り、HCFC-124 の排出量が増したことを示唆するが、経年変化についてはさらに確証が必要である。

②PFC、HFC と SF₆

京都議定書の規制対象である PFC、HFC と SF₆ の中では、冷媒である HFC-134a が最も広く使われている。HFC-134a はモントリオール議定書によって禁止された CFC-12 の代替品であるが、他の HFC や PFC と共にその国内排出量の推定値は報告されていない。本研究により 2002 年の HFC-134a の平均排出量は 4.4Gg/y と推定された。その他に 2003 年 8 月 22 日のデータセットから PFC-116 ; 0.19 Gg/y、PFC-218 ; 0.06 Gg/y、PFC-318 ; 0.02 Gg/y、HFC-23 ; 0.13 Gg/y、HFC-32 ; 0.23 Gg/y、HFC-152a : 0.26 Gg/y、SF₆ ; 0.15 Gg/y の年間排出量が推定された。SF₆ (0.15 Gg/y) は、2001 年の GHG インベントリーによる推定値、0.20 Gg/y よりやや低い値が得られた。

③その他のハロカーボン類

HCFC-22 の PRTR 値と $\Delta_{500m-FT(x)}/\Delta_{500m-FT(HCFC-22)}$ 比によって求めた塩化メチルと臭化メチルの推定放出量はそれらの PRTR 値とあまりよい一致を示さなかった。この理由として、これらの化合物には自然発生源の寄与が多いこと、農薬としての臭化メチルの使用地域は HCFC-22 とかなり異なることなどが挙げられる。一方、四塩化炭素やトリクロロエタンについては本法による推定値が PRTR 値を大きく上回っている。ボトムアップ法による推計において、これら化合物の排出源が十分把握されていない可能性がある。

(2) 北半球自由対流圏における代替フロン類のトレンド

相模湾上空の高度7000mにおけるハロカーボン類の測定結果は、大気中濃度に基づく排出量算出の際に必要なバックグラウンド濃度を与えると共に、北半球中緯度自由対流圏におけるハロカーボンのトレンドを知る上で重要なデータとなる。図 5 (A)～(E)は2001年以降の高度7000mにおけるHCFC-22、HCFC-141b、HCFC-142b、HFC-134a、HFC-152aの濃度変動を示す。いずれの化合物も増加傾向を示しているが、HCFC-142bとHCFC-141bの場合にはやや頭打ち傾向が見られる。このことは、HCFC類の使用量削減の流れを裏付けるものである。一方、自動車のエアコンなどに広く使用されるHFC-134aはほぼ直線的に増加しており、その増加率は年間4.4ppt（2003年の場合、約12%）に上る。また、スプレーに使われるHFC-152aは2004年と2005年の冬の間急増している。これは、急激な使用増加による南北濃度差を反映するものと考えられる。

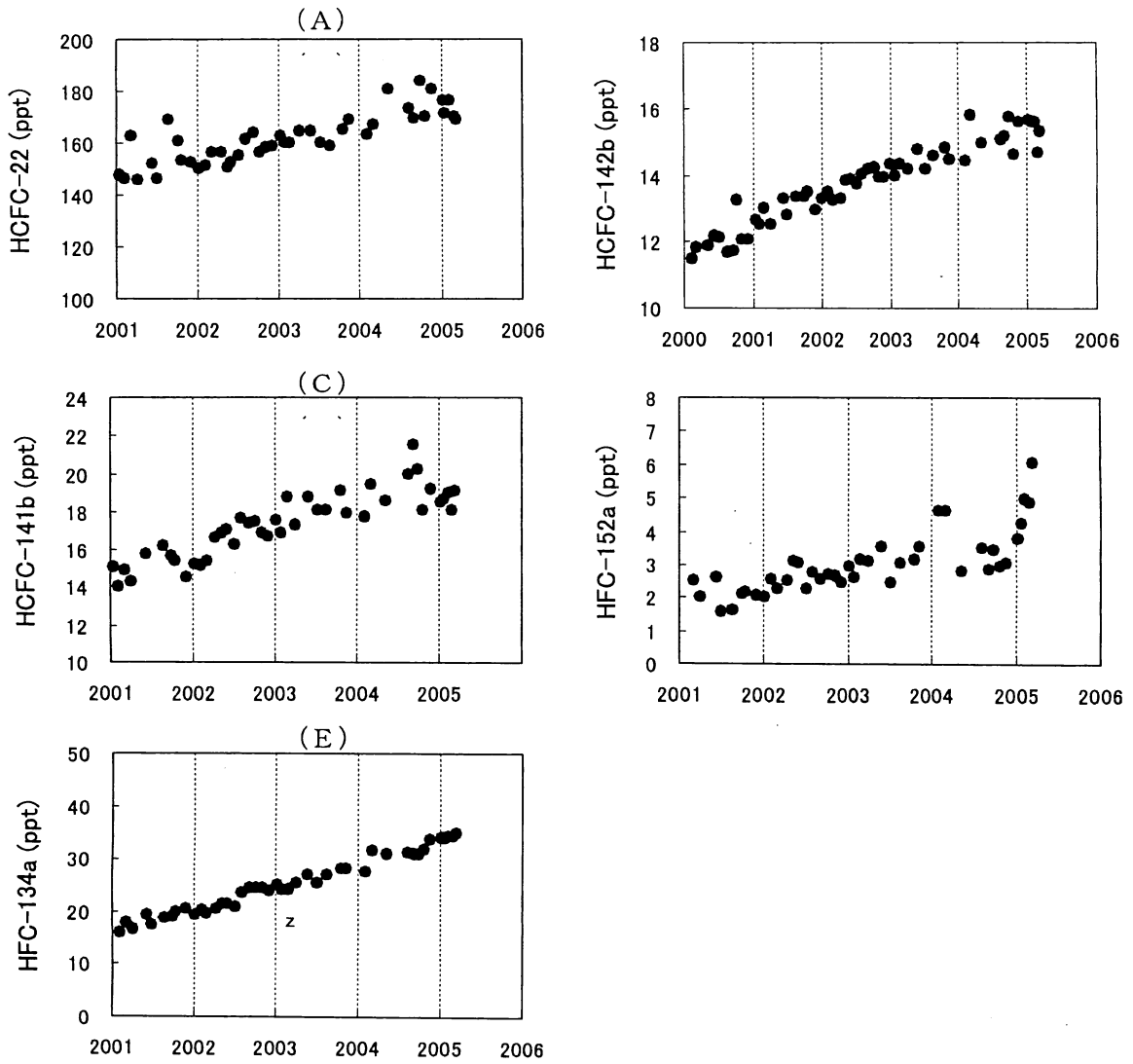


図5. 相模湾上空におけるHCFC-22 (A)、HCFC-142b (B)、HCFC-141b (C)、
HFC-152a (D)、HFC-134a (E) の濃度変動

5. 本研究により得られた成果

航空機観測によってハロカーボン濃度の鉛直分布を求め、地域／国レベルの排出量を推定する新しい手法を構築した。相模湾上空の航空機観測によってハロカーボン類の国内排出量の比を求め、HCFC-22のPRTR報告値を基に、観測されたハロカーボン全ての年間排出量を算出した。冷媒として近年大量に使用されているHFC-134aの排出量は年間4.9Gg(2003年)に上ると推定された。本法は、多成分の排出量を簡便に推定できる手法として、二酸化炭素など他の成分の排出量推定にも応用が可能である。観測地点と回数を増やすことによって推定精度の向上が期待できる。

相模湾上空7000mの観測データから、北半球中緯度自由対流圏における代替フロン類の経年変動が明らかになった。HFC類の急激な増加傾向が明らかになった。

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) Y. Yokouchi, D. Toom-Sauntry, K. Yazawa, T. Inagaki, and T. Tamaru, Decline of methyl bromide in the troposphere in accordance with the Montreal Protocol phase-out schedule, *Atmospheric Environment*, 36, 4985-4989, 2002.
- 3) H.-J. Li, Y. Yokouchi, H. Akimoto, Measurement of methyl halides in the marine atmosphere, *Atmos. Environ.*, 33, 1881-1887, 1999.
- 4) 勝本正之ほか、対流圏モニタリングデータ評価のための支援システム (CGER-GMET) の開発、地球環境研究センター、CGER-M013-2002、2002.

7. 国際共同研究等の状況

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) と共同で、標準ガスの国際相互検定を実施している。

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」
- ② Y. Yokouchi, T. Inagaki, K. Yazawa, T. Tamaru, T. Enomoto, K. Izumi : *J. Geophys. Res.* 110, 10.1029/2004JD005320 (2005)
“Estimates of ratios of anthropogenic halocarbon emissions from Japan based on aircraft monitoring over Sagami Bay, Japan”

<学術誌 (査読なし)>

① 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」

（2）口頭発表（学会）

① 榎本孝輝、横内陽子、和泉克幸、稲垣敏治：第44回大気環境学会（2003）

「相模湾上空における大気中PFC、HFC、SF₆、HCFC、CFC類の鉛直分布観測」

② Y. Yokouchi, and H. Mukai：AGU Fall Meeting 2004（2004）

“High Frequency GC/MS Measurements of CFCs, HCFCs, HFCs, PFCs and SF₆ at Hateruma Island”

（3）出願特許

特に記載すべき事項はない。

（4）シンポジウム、セミナーの開催（主催のもの）

特に記載すべき事項はない。

（5）マスコミ等への公表・報道等

特に記載すべき事項はない。

9. 成果の政策的な寄与・貢献について

日本政府は京都議定書に対応して排出係数を用いた温室効果気体の排出量算定を進めている。本研究では、関東、東海の都市域から排出されるPFC類、HFC類、SF₆について個々の化合物レベルで排出量を評価することが可能になるので、排出係数の検証に大きく貢献することが期待できる。