

札幌市における大気環境中のF-11, F-12濃度について

立野 英嗣 伊藤 正範 大谷 倫子 前田 博之
菊地由生子

要 旨

成層圏オゾン層を破壊するといわれているクロロフルオロカーボン類のうち、最も生産量が多いF-11, F-12について、札幌市内における大気中の濃度を調査した。

この結果、F-11, F-12の濃度は、いずれも廃棄物埋立地敷地内、自動車解体工場敷地内、冷凍冷蔵工場敷地内において、バックグラウンド値と比較して高い値を示し、一部における濃度はバックグラウンド値の数倍から数十倍であった。

このことは、廃棄物埋立地を始めとしたこれらの施設が都市におけるF-11, F-12の発生源となっていることを示している。

1. 緒 言

クロロフルオロカーボン類(以下「フロン」という)は、冷媒として優れた性能をもつこと、不燃性のため安全であること、熱に対して安定であること、毒性が少ないこと等、物理的に優れた特徴を持っているため、冷蔵庫やクーラーの冷媒、ウレタン樹脂の発泡剤、エアゾル製品の噴射剤として工業用あるいは家庭用として広く利用されてきている¹⁾。しかし、フロンは化学的に極めて安定な物質であるため、放出されたものは次第に大気圏内に蓄積することが予想される²⁾。

一方、フロンは成層圏オゾン層を形成するオゾンと反応し、これを破壊すると言われ、オゾン層の破壊の結果、これまでオゾン層によって阻止されていた有害紫外線の地上への到達が起り、皮膚ガンの増加や生物の生育への影響が指摘されるようになってきた³⁾。

このため、フロンの使用禁止が国際的にも論議されてきており、フロンの代替物質の開発⁴⁾等も急ピッチで行われているが、まだコスト的あるいは技術的に問題も多い。

これまで、環境中のフロンの実態調査例としては、北海道を始めとした都道府県、川崎市、大阪市、福岡市、北九州市⁷⁾等が挙げられ、さらに気象研究所においては対流圏や成層圏まで幅広い調査^{8)~10)}を行っているが、札幌市内の濃度については、これまで、昭和52年に北海道立公害防止研究所において調査されたにすぎない⁷⁾。

そこで、われわれは、数多くの種類があるフロンのうち、最もオゾン破壊係数が大きく、また生産量及び消費量が多いといわれているF-11, F-12¹⁾について、環境中の濃度を調査することとし、このたび札幌市内の発生源と推定される地域及び一般環境について濃度調査を行い、その結果を取りまとめたので報告する。

2. 方 法

2-1 試 薬

F-11, F-12標準ガス：製鉄化学工業(株)製標準ガスを購入した。これは、F-11, F-12を20ppmの濃度に純窒素で希釈した濃度既知のものである。

2-2 器具および装置

1) 大気試料採取用ステンレス製シリンダー：Fig 1に示す内容積300mlステンレス製シリンダーを作製し、この両端には外径1/4inchのステンレス管を溶接し、金属製バルブ（NUPRO SS-4H）を取り付けた。

このステンレス製シリンダーは使用前に内部をアセトン（試薬特級）で洗浄したのち、オイルポンプで真空引きを行いながら、マントルヒーターを用い、200°Cで3時間の加熱処理を行った。

2) ダイアフラムポンプ：日本理化学器械(株)製UP-2型ローポリウムエアーサンプラーを使用した。このポンプの吸入口・排気口は、Swagelokに対応できるように一部改良を行った。

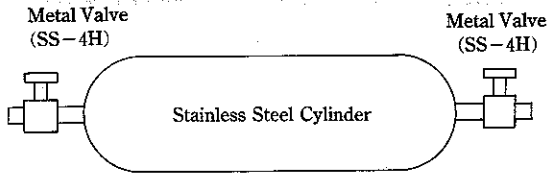


Fig 1 Stainless Steel Cylinder for Collecting Atmospheric Samples

3) オイルポンプ：(株)日立製作所製 SVR10F 型オイルポンプを使用した。

4) 湿式ガスメーター：(株)品川計測器製作所製 湿式ガスメーター WE-1B型を使用した。

5) マイクロシリンジ：HAMILTON 社製ガスタイト型マイクロシリンジ（内容積250 μ l）のものを使用した。

6) 電子捕獲型検出器付きガスクロマトグラフ：(株)日立製作所製ガスクロマトグラフ263-50型を使用し、サンプラーとして(株)日立製作所製ガスクロマトグラフ用グリースレスガスサンプラー（計量管の内容積2ml）を取り付けた。

2-3 ガスクロマトグラフ用標準ガスの調製方法

オイルポンプによる真空引きと純窒素の充てんとを2~3回繰り返すことにより洗浄を行ったテドラーバッグ（内容積20l）に純窒素10lを送り込みながら、この中間で2-1の標準ガス200 μ lをガスタイト型マイクロシリンジを用いて注入し、F-11、F-12を各々400ppt含む標準ガスを作製した。

この概略をFig 2に示した。

ここで使用する窒素は、活性化したモレキュラーシーブ13X及びモレキュラーシーブ5Aを充てんした不純物除去管を通して精製したものを用いた。

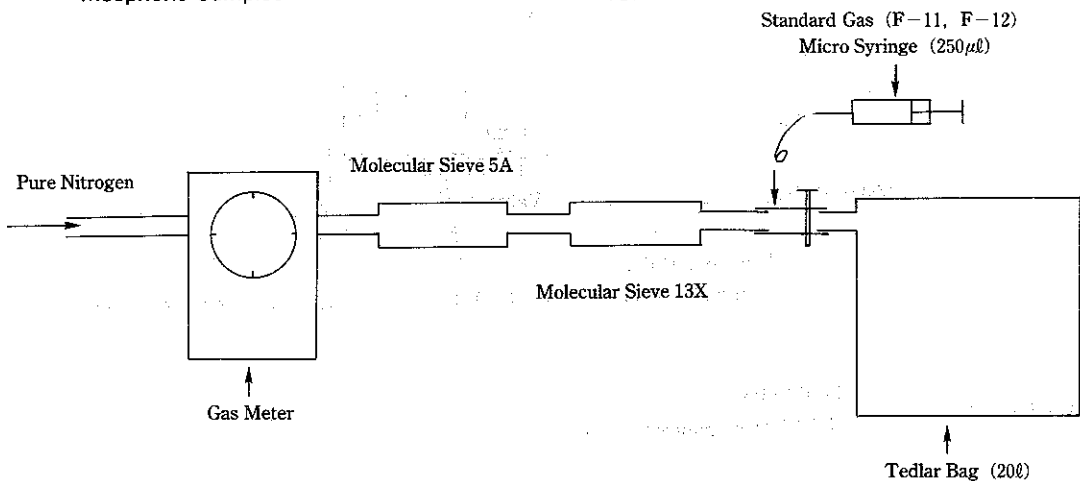


Fig 2 Preparation Method of Standard Gas for Gaschromatograph

2-4 試料採取方法

広田らの方法を準用した¹⁰⁾。

すなわち、あらかじめ真空にしておいたステンレス製シリンダー（金属バルブ付き）とエアerpンプの排気口をUltra Torr Union（CAJON SS-4-UT-6）で接続する。

また、吸気口とフレキシブルチューブとをUltra Torr Union（SS-4-UT-6）で接続する。

この概略図をFig 3に示した。

試料採取地点で、バルブA、バルブBの両方を開放にし、10ℓ/minの速度で30～60秒間試料をシリンダー内に通し、シリンダーを共洗いする。

次にバルブBを閉じ（バルブAは開放したまま）で差圧が1.5～2.0kg/cm²（約2分間採気を行う）になるまでポンプを作動させ、シリンダー内に試料を捕集し、バルブAを閉じる。

このようにして、シリンダー内に加圧された大気

試料を採取した。

2-5 操作

2-4で採取した試料は、Ultra Torr Union（SS-4-UT-6）でガスクロマトグラフのサンプラーと接続し、サンプラーのバルブの切り替えによりガスクロマトグラフに試料を導入し、分析を行った。

この概略図はFig 4のとおりである。

2-6 ガスクロマトグラフの分析条件

- カラム充填剤：Chromosorb 102（60～80メッシュ）（ガスクロ工業（株）製）
 - カラム：内径3mm×1m ガラス製
 - 温度：カラム 70℃
注入口 160℃
検出器 250℃
 - キャリアーガス及び流量：純窒素，30ml/min
 - 試料の注入量：2ml
- ただし、検量線の範囲（0～400ppt）を超えた

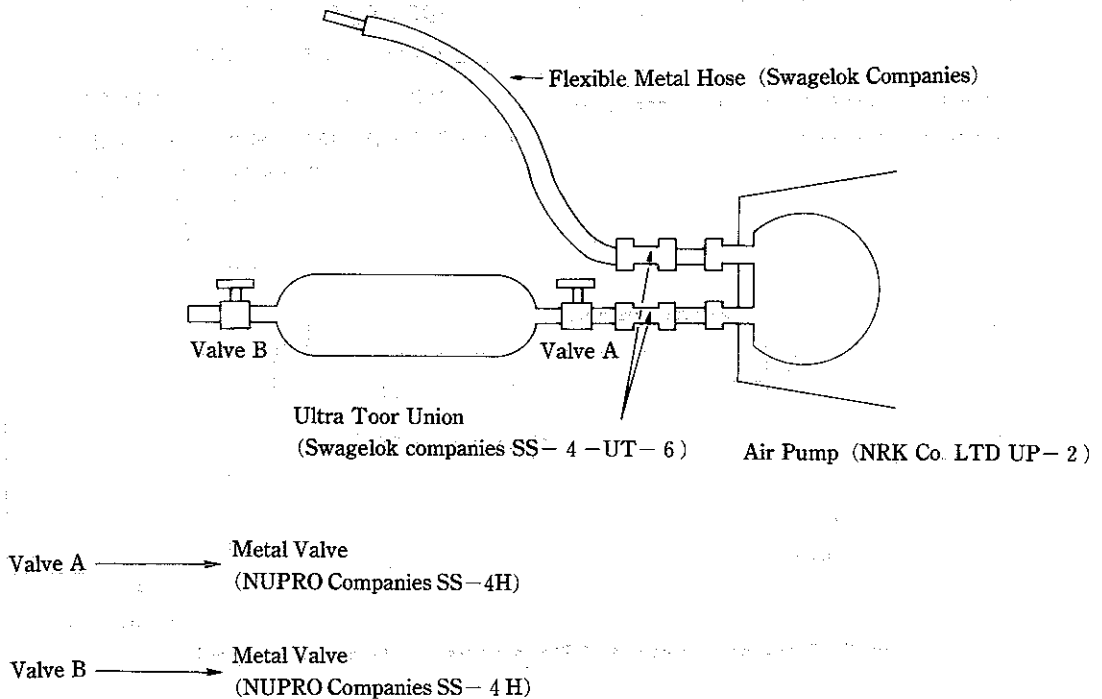


Fig. 3 Collecting Method of Atmospheric Samples

Gas chromatograph
(HITACHI MODEL 263-50)

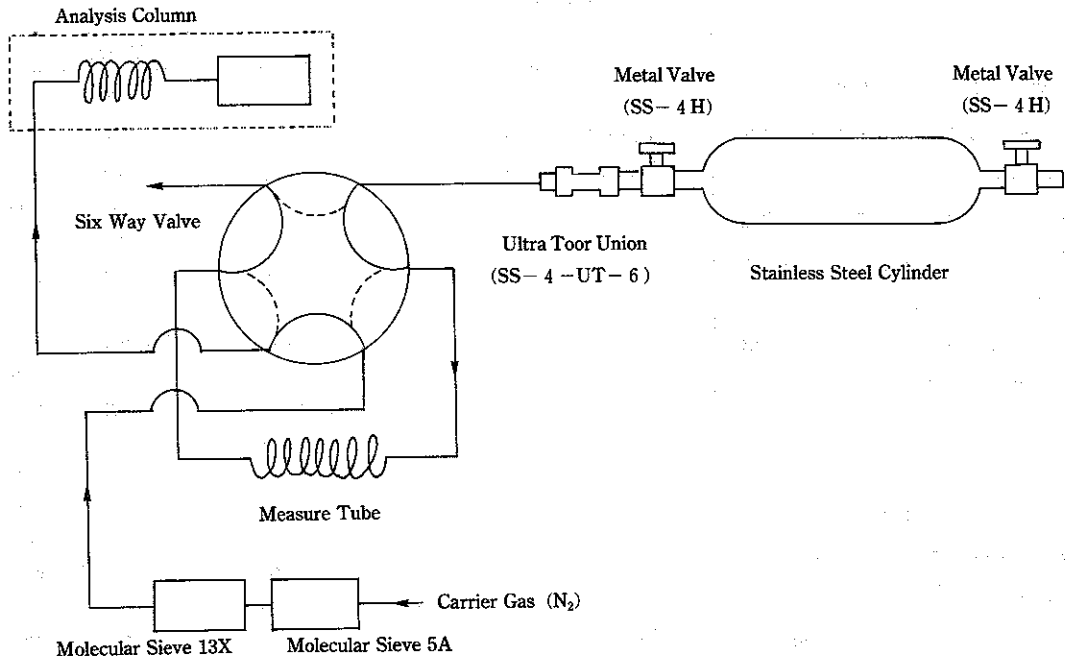


Fig. 4 Analytical System for F-11, F-12 in Atmospheric Samples

試料は、適宜注入量を減らし、ガスタイトシリンジを用いてガスクロマトグラフに注入することにした。

3. 結果及び考察

3-1 検量線の作成

F-11, F-12とも0~400pptの範囲で良好な直線が得られた。

また、F-11, F-12の繰り返し精度はそれぞれ変動計数で、1.2%, 1.0%であった。

テドラーバッグ内に作製した標準ガスの濃度は、テドラーバッグ内では次第に増加する傾向が認められたことから測定のためごとに新たに作製した。

3-2 ガスクロマトグラフの分析条件の検討

広田らは分析カラムとして、F-11は20% Silicone DC-200, F-12はMolecular Sieve 5Aを使用し、個別に分析している¹⁰⁾が、われわれは2物質を同時に分析することを目的としたため、同時に分析が

可能なChromosorb 102を充てん剤として使用した。

カラム温度は、F-11, F-12とも70°Cで行った。

昇温分析を行うことも検討したが、ECD検出器を使用するため、ベースの安定性に問題があることから、恒温条件で分析を行うこととした。

3-3 試料採取容器の検討

試料採取容器としては、ガラス製真空ビン、合成樹脂製テドラーバッグ、ステンレス製金属容器等が考えられるが、真空ビンは試料の捕集は簡単であるが、運搬中の破損や出口のテフロンパッキングからのコンタミネーションの可能性があるので、テドラーバッグはパッキングに使われているテフロン製パッキングあるいはバッグ自体からのコンタミネーションの可能性があるので等の問題がある。そこで、ステンレス製シリンダーに金属製バルブを取り付けた2-2に示した容器¹⁰⁾を使用することにした。

3-4 試料採取地点の選定

試料採取地点を選定するにあたっては、次の事項を考慮した。

すなわち、廃棄物処理場において、中古車のクーラーあるいは電気冷蔵庫等冷媒としてフロンを内蔵している製品をスクラップする際、フロンを抜かないでそのまま処理している可能性があること、冷凍冷蔵工場においては、冷凍機の冷媒として使用するフロンの回路系にピンホール等を生じ、そこからフロンが漏れ出している可能性があること、商業地域においては、商品陳列保存用の冷蔵庫からも同様にフロンが漏れ出している可能性があること、住宅地域においては、家庭用エアゾール製品からのフロンの影響が見られる可能性があること等が考えられる。

さらに、郊外としては、札幌市内では最も市民生活の影響を受けにくい芸術の森を選定した。

採取地点で試料を採取する際には、風下において採取を行うこととした。

3-5 大気環境試料の分析結果

大気環境試料の分析結果を Table 1 に、また各測定地点の位置関係を Fig 5 に示した。

測定地点のうち、最も測定値が高い地点の一つである冷凍冷蔵工場、自動車解体工場の写真を Fig 6、Fig 7 に示した。

F-11 の濃度は、廃棄物処理場敷地内では 250 ~ 2,000ppt、自動車解体工場敷地内では 300 ~ 6,600 ppt、冷凍冷蔵工場敷地内では 760 ~ 3,800ppt、都市周辺地域では 270 ~ 900ppt の範囲であり、郊外では 320ppt であった。

Table 1 Observed Concentration of F-11, F-12 in Atmospheric Samples

Sections	Sample Number	Concentration	
		F-11	F-11
1. Hazardous Waste Landfill	1-a	2,000	1,400
	1-b	280	480
	1-c	280	500
	1-d	250	490
	1-e	280	590
2. Car Scrap Yard	2-a	6,600	560
	2-b	320	620
	2-c	370	850
	2-d	360	950
	2-e	320	770
	2-f	300	620
	2-g	340	1,800
	2-h	470	840
3. Deep Freeze and Cool-Storage Plant	3-a	760	820
	3-b	3,800	5,900
4. Residence Section	4-a	290	1,100
	4-b	900	3,200
	4-c	350	510
5. Business Section	5-a	270	540
6. Suburb	6-a	320	520

unit : ppt

現在、F-11 の日本におけるバックグラウンド値は 250ppt 程度と言われているが、本市の測定結果では郊外を除いた各地域において他の測定点よりはるかに高い数値を示した測定点が認められた。

このことは、F-11 の放出を示唆するものと考えられるが、この値が一過性のものか、継続性の値であるのかは今後の調査の結果を踏まえた上で判断する必要がある。

一方、F-12 の濃度は、廃棄物処理場敷地内では 480 ~ 1,400ppt、自動車解体工場敷地内では 560 ~ 1,800ppt、冷凍冷蔵工場敷地内では 820 ~ 5,900ppt、

都市周辺地域では440～3,200pptの範囲であり、郊外では520pptであった。

現在、F-12のバックグラウンド値は460ppt程度と言われているが、F-11と同様に郊外を除いた各地域において他の測定点よりはるかに高い数値を示した測定点が認められた。

このことは、F-12の放出を示唆するものと考えられるが、この値が一過性のものか、継続性の値であるのかは、F-11と同様に今後の調査の結果を踏まえた上で判断する必要がある。

今回の測定結果は、施設の風下における1測定点1試料を分析したに過ぎないため、放出量を推定するまでには至っていないが、おおむねF-11、F-12の放出施設を特定できたものとする。

今後、これらの施設については、さらに精密な調査を行うことにより、放出量を推定する等、環境保全行政に結果を反映させたい。

4. 結 語

札幌市におけるF-11、F-12の発生源と推定される廃棄物処理場、自動車解体工場、冷凍冷蔵工場及び都心部、住宅地域等の一般環境、都市郊外におけるF-11、F-12の濃度は郊外を除いたすべての測定点において、他の測定点よりはるかに高い値を示すものがみられ、これらの測定地点の一部がフロン発生源となっていることが示唆された。

5. 文 献

- 1) 化学工業年鑑：化学工業日報，1987
- 2) 富永 健：環境研究，No.69，59-65，1988
- 3) 三木吉治：環境研究，No.69，66-71，1988

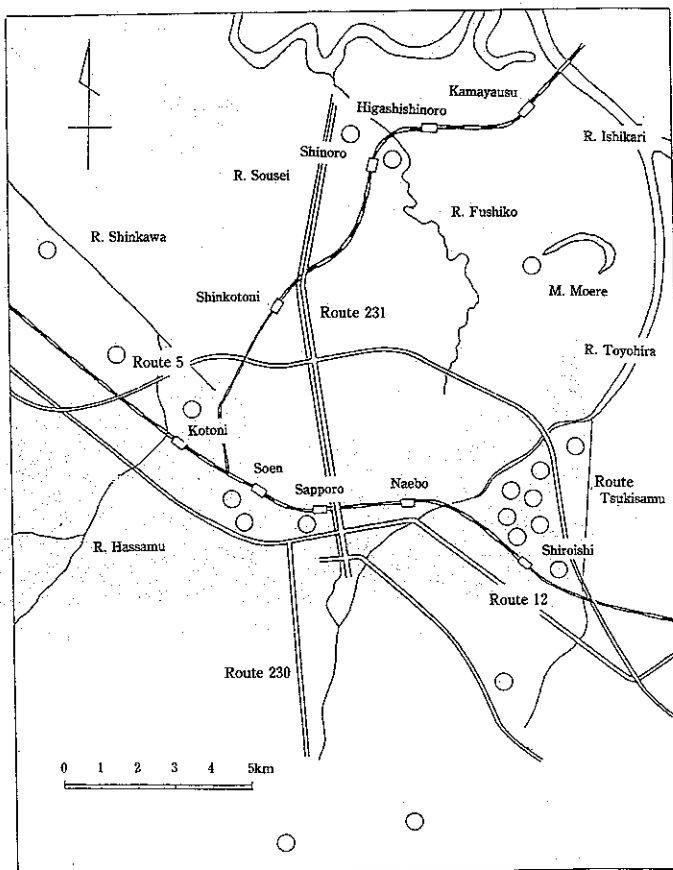


Fig. 5 Collecting Points of Atmospheric Samples in Sapporo City

- 4) オゾン層保護のためのウィーン条約
- 5) 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
- 6) 石川延男：環境研究，No.69，114-119，1988
- 7) 環境庁保健調査室編：化学物質環境分析手法 311-313，講談社
- 8) M. Hirota, S. Chubachi, Y. Makino and H. Muramatsu : National Institute of Polar Research, 20-27, 1984.
- 9) M. Hirota, H. Muramatsu, T. Sasaki, Y. Makino and M. Asahi : Journal of Meteorological Society of Japan, 703-708, 1988
- 10) 広田道夫，村松久史，牧野行雄，外山芳男，佐々木徹：気象研究所技術報告，No.6，5-41，1982



Fig. 6 Photograph of Deep Freeze and Cool-Storage Plant

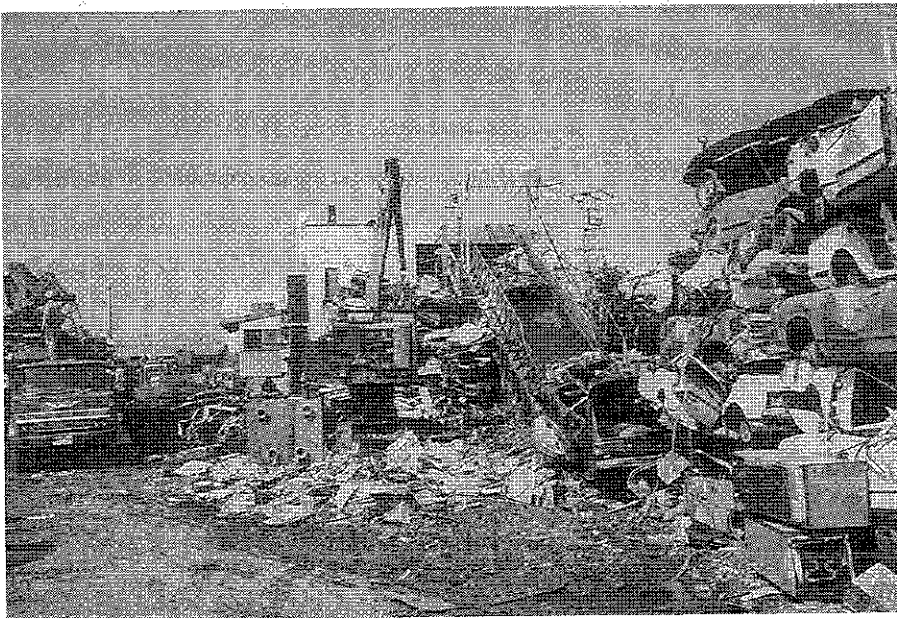


Fig 7. Photograph of the Car Scrap Yard

Concentration of Atmospheric F-11 and F-12 in Sapporo City

Hidetsugu Tateno, Masanori Ito, Tomoko Otani,
Hiroyuki Maeda and Yuko Kikuchi

ABSTRACT

It is known that Chlorofluorocarbons destroy the ozone layer in the stratosphere. Tests of the concentration of atmospheric F-11 and F-12, the first and second most commonly produced CFCs in Japan, were conducted in Sapporo.

The following findings were obtained.

The concentration of atmospheric F-11 and F-12 in the hazardous waste landfill sites, the car scrap yard, and the deep freeze and cool-storage plant were higher than the background level, and some of the concentrations showed evidently high values which ranged from several times to several ten times of the background level.

These findings show that these facilities, like waste landfill sites and so on, are contamination sources.