

地球環境影響物質に関する調査研究 — 東京都における大気中二酸化炭素及びフロン類のモニタリング結果 —

泉 川 碩 雄 杉 山 孝 一 岩 崎 好 陽
早 福 正 孝 吉 岡 秀 俊 秋 山 薫

1 はじめに

地球温暖化、オゾン層の破壊、酸性雨、熱帯林の減少などの地球環境問題の解決が世界的な課題となっており、そのための取組の強化が求められている。このなかで東京都は、東京が活発な経済社会活動により地球環境問題に深く係わりあいがあるため、平成4年にこの地球環境保全対策を総合的に推進するための行動指針を示す「東京都地球環境保全行動計画」を策定した。この行動計画の対応の一つに地球温暖化やオゾン層の破壊の原因物質である二酸化炭素やフロン類の環境モニタリングがある。東京都では平成5年から都内3地点に測定局を設けて自動測定装置によるこれらの物質の連続測定を開始した。ここでは、平成5年度に測定した二酸化炭素及びフロン類の測定結果の概要について報告する。

2 調査地点

測定局の設置場所は次の3地点である。

- ① 東京都環境科学研究所(工業地域) (以下、環境研と記す。) 試料大気採取口の高さ、約33 m
- ② 東京都庁地球環境測定室(商業地域) (以下、都庁と記す。) 試料採取口の高さ、約230 m
- ③ 町田市能ヶ谷大気汚染測定室(住宅地域) (以下、能ヶ谷と記す。) 試料採取口の高さ、二酸化炭素が約18 m、フロン類が約5 m

3 二酸化炭素の測定

地球温暖化防止対策の実施は、先進国におけるエネルギー消費に伴う二酸化炭素の排出抑制が最大の課題である。東京都においては二酸化炭素の総排出量について、先の「東京都地球環境保全行動計画」の中で省エネルギー型都市の形成を図ることなどにより2000年以降の総排出量を概ね1990年レベルで安定化するように排出抑制目標を定めてその推進に努めている。また、地球温暖化

の防止に必要な知見とデータの集積を図るための調査研究も進めており、この二酸化炭素のモニタリングもその一環として進めているものである。

(1) 測定方法

1) 自動測定装置の概要

装置の仕様を表1に示した。また、流路構成図を図1に示した。

表1 装置の仕様

測定方式	非分散型赤外線吸収法
測定範囲	320 ~ 420 ppm 320 ~ 520 ppm 320 ~ 1020 ppm
試料ガス流量	0.7 l/min
比較ガス流量	50 ml/min
再現性	±0.5% F・S以内
応答時間	80秒以内 (装置入口からガスを流し、90%応答を示す時間)
水分の干渉影響	0.5ppm以下
レンジ切替え	自動、手動が可能
所要電源	AC100V±10V
周囲条件	温度 0℃~40℃ 湿度 10%~90%

(ア) 測定方式

装置(島津製作所製)は非分散型赤外線吸収法に基づいた連続測定装置で、比較セルに一定な低濃度(320 ppm程度)の基準ガスを流す比較ガス流通方式を採用している。これにより大気濃度レベルでの測定精度や広い測定濃度範囲での直線性の向上と、大気圧変化及び試料ガス温度変化の影響を除去している。また、水分干渉の影響を除去するため比較セルガスと試料セルガスを共に加湿

し、その後電子クーラーで2℃に冷却して調湿する方式を採用している。

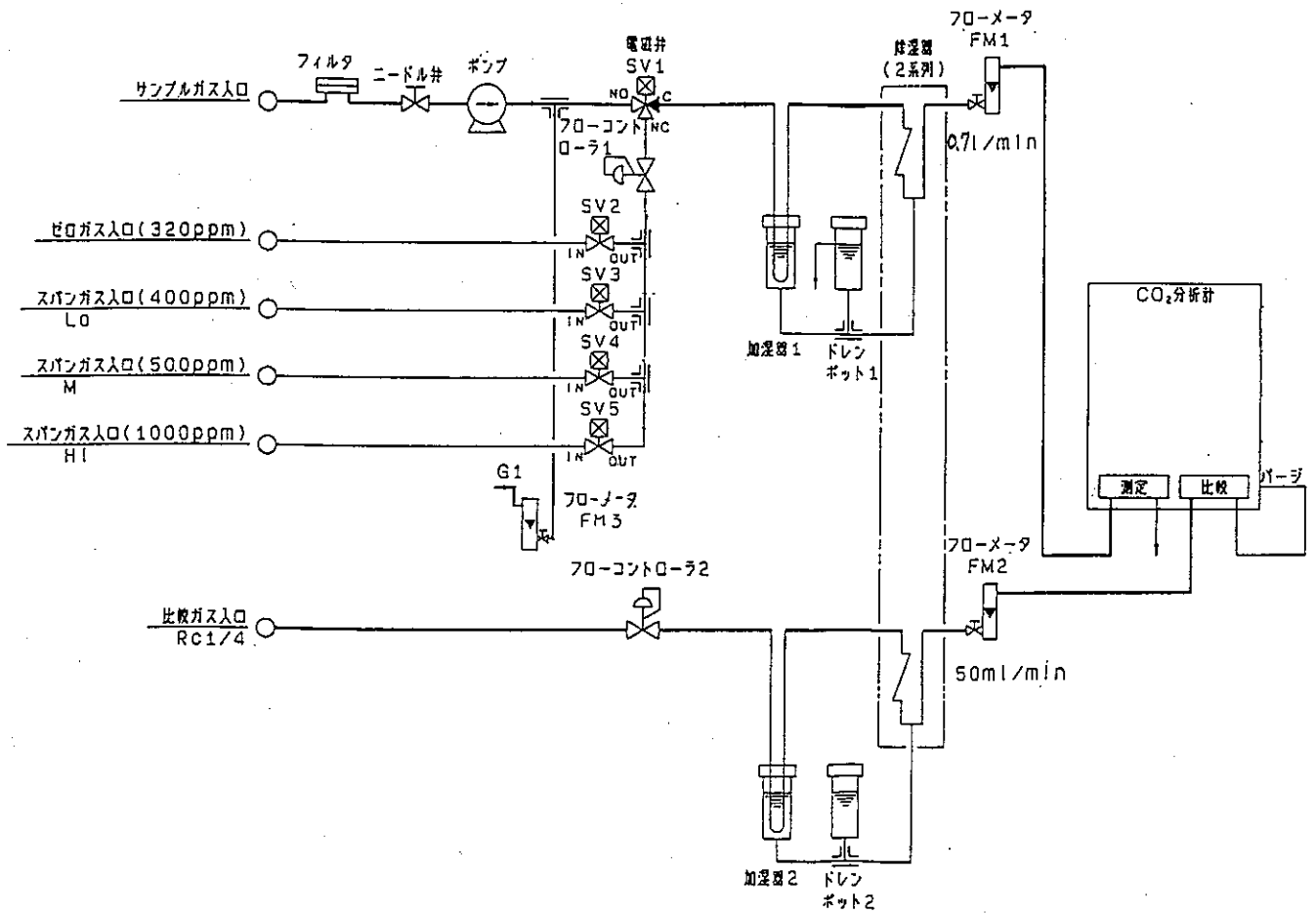


図1 流路構成図

(i) 校正

470 ppm付近の高濃度二酸化炭素標準ガス(以下、CO₂と記す。)と350 ppm付近の低濃度CO₂標準ガス(いずれも窒素バランス)(高千穂製)を用い25時間間隔で自動校正により行った。

(2) 測定結果

1) 環境大気濃度及び経月変動

測定装置の調整が終了し環境大気の連続測定を開始した平成5年4月から平成6年3月までの3測定局における測定結果(月平均濃度、1時間値の最大値及び最小値)を表2に示した。

また、3測定局の経月変動と気象庁の岩手県三陸町綾里の大気バックグラウンド測定局における経月値を図4に示した。これによると月平均値の濃度変動は各測定局とも11月に最高値を示し、7月に最低値となる変動パター

表2 二酸化炭素濃度測定結果(平成5年度)

単位: ppm

	能ヶ谷測定局			都庁測定局			環境研測定局		
	平均値	最大値	最小値	平均値	最大値	最小値	平均値	最大値	最小値
15									
4月	376.5	451.1	346.9	377.5	442.3	360.3	381.5	440.4	362.8
5月	380.5	485.2	353.9	375.3	431.4	354.5	381.7	433.6	359.9
6月	378.8	499.1	349.2	374.4	442.8	354.9	377.3	428.2	356.2
7月	371.5	481.1	349.7	368.5	448.0	349.0	371.9	440.9	350.1
8月	373.8	434.6	348.6	372.1	431.3	351.1	371.8	440.6	346.8
9月	377.1	453.8	347.4	371.8	447.9	349.5	375.9	487.4	347.7
10月	378.8	480.0	351.0	371.2	440.3	354.3	381.3	461.4	354.0
11月	390.9	515.5	352.7	378.0	468.0	356.7	398.9	537.4	359.3
12月	386.7	495.5	355.9	375.3	455.9	356.8	394.4	630.6	363.6
16									
1月	386.0	479.1	357.2	375.9	457.2	355.6	397.5	634.3	363.2
2月	385.1	479.0	359.0	370.5	515.1	354.8	385.2	538.8	365.0
3月	381.4	469.2	360.5	374.6	472.5	355.6	384.9	463.5	366.8
平均	380.6			373.8			383.5		

ンを示している。この変動パターンは綾里におけるパターンと類似している。

CO₂の測定局別濃度は、年平均値でみると環境研が383.5 ppmで最も高く、次いで能ヶ谷が380.6 ppm、都庁が373.8 ppmであった。月別にみると環境研と能ヶ谷の月平均濃度は4月から10月と2月及び3月は、ほとんど濃度差がみられないが、大気不安定度が増す11月から1月に7.7~11.5 ppmの濃度差がみられる。都庁は年間を通して月平均濃度差が9.5 ppmで、環境研の27.1 ppm、能ヶ谷の19.4 ppmに比べ小さくなっている。これは都庁の試料採取口が高い場所にあるため、移動発生源などの直接の影響が他の測定局に比べ少ないことを示しているものと考えられる。

2) 日変化パターン

月平均濃度の最高値を示した平成5年11月と最低値を示した平成5年7月の3地点における日変化パターンを図2及び図3に示した。これによると最高値を示した

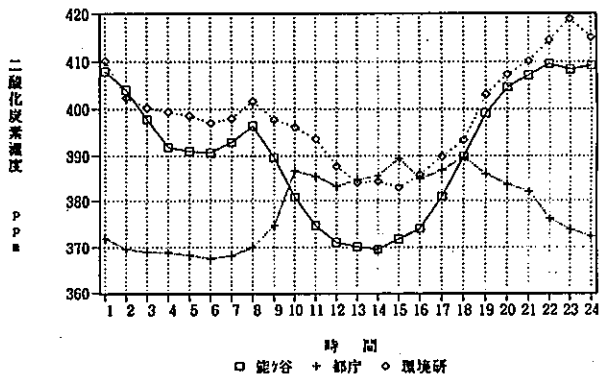


図2 二酸化炭素濃度の日変化パターン
平成5年11月

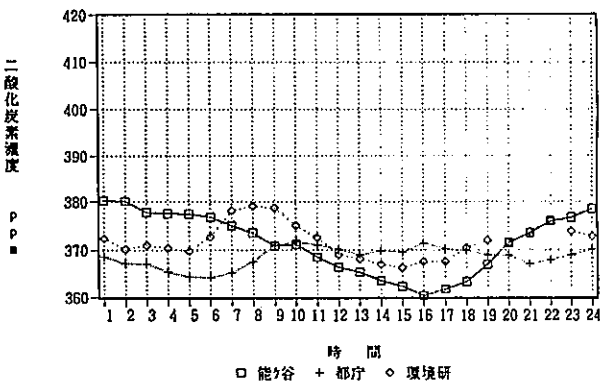


図3 二酸化炭素濃度の日変化パターン
平成5年7月

11月の日変化パターンは環境研と能ヶ谷が夜間に濃度の最高値が現れ、日中に最低値を示すパターンとなっている。この両測定局における夜間の濃度と昼間の濃度の最大差は40 ppm程度みられる。都庁の日変化パターンは日中に最高値を示し、夜間に最低値を示すパターンとなっている夜間の濃度と昼間の濃度差は20 ppm程度であった。最低値を示した7月の日変化パターンは3測定局とも傾向として11月と同様のパターンを示しているが、夜間と昼間の濃度差は小さくなっている。

3) 気象要素との関係

都市におけるCO₂のバックグラウンド濃度レベルの把握は測定点が自動車などの発生源に近接していることや接地逆転層の形成によるCO₂の地上付近での滞留などの気象要素の影響を受けることから困難な部分がある。ここでは、都市におけるバックグラウンド濃度レベルの把握として、大気混合が進む気象状況時におけるCO₂濃度レベルについて検討を行った。風速、風向の測定が可能である能ヶ谷測定局における月別のCO₂濃度について、Pasquillの大気不安定度分類で都市部において逆転層を伴う大気安定層の形成が起こりにくいとされる風速3 m/sec以上の時の値を選びだし、その平均濃度を求め表3と図4に示した。

表3 風速3 m/sec以上の時のCO₂濃度(能ヶ谷)
単位: ppm

	月平均濃度
4月	366.8
5月	369.5
6月	365.0
7月	359.8
8月	368.4
9月	358.4
10月	359.6
11月	361.7
12月	366.2
1月	367.0
2月	367.1
3月	369.2
平均	364.9

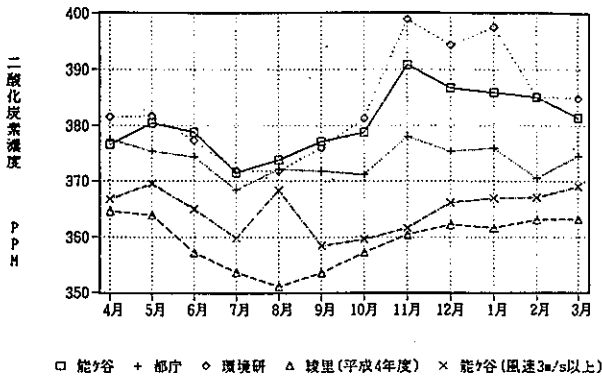


図4 二酸化炭素濃度の経月変動 (平成5年度)

これによると風速 3 m/sec以上時の月別平均濃度を綾里における値と比較してみると8月が 17 ppm高い値となっているが他の月は 1~6 ppm高い値であった。また、年平均濃度についてみると能ヶ谷の値が 364.9 ppmで、綾里における年平均濃度 359.4 ppmに比べ 5.5 ppm高い値であった。この能ヶ谷における大気への混合が進んだ時の CO₂濃度 360 ppmはほぼ都市大気へのバックグラウンドレベルを示しているのではないかと考えられる。

4 フロン類の測定

フロン及びハロンガスはオゾン層破壊物質として問題

視されており、1989年から特定フロン及び特定ハロンの使用規制が開始され、さらに特定ハロンについては1994年、特定フロンについては1996年以降全廃されることになっている。これらの規制効果の確認や全廃後においても安定な物質であり長期間大気中に残留することが予想されることなどからそのモニタリングが要求されている。このことによりフロン類の自動測定装置によるモニタリングを平成5年度から都内3地点で開始した。ここでは、測定装置と測定結果の概要について報告する。

(1) 測定方法

1) 自動測定装置の概要

装置の仕様を表4に示した。また、流路構成図を図5に示した。

表4 フロン・ハロン自動測定器の仕様

測定方法	ガスクロマトグラフ法
検出器	非放射線式ECD
分析流路	濃縮トラップ、自動加熱導入、高沸点成分プレカット流路方式
測定成分	ハロン1301、フロン12、114、11、113
分析周期	60分周期
校正	標準ガス自動導入、自動校正
カラム恒温槽温度	50~100°C (任意設定)

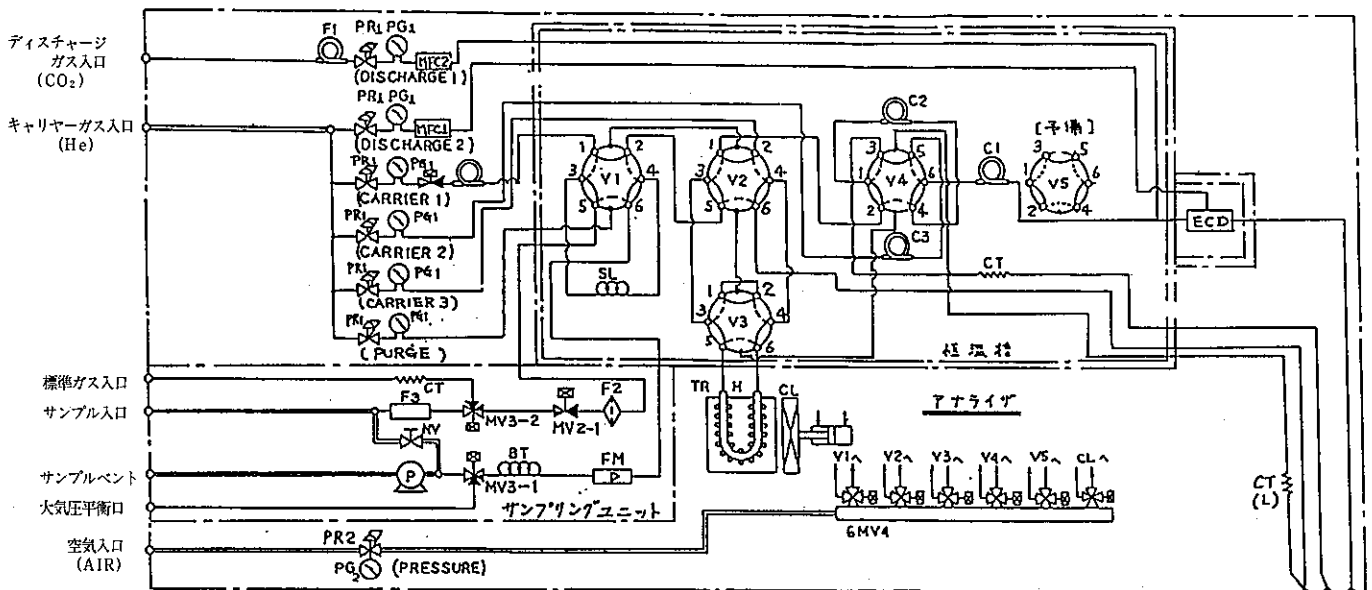


図5 流路構成図

(ア) 測定方式

装置はガスクロマトグラフ方式（ヤナコ応技製）であり、検出器には無人測定室に設置することから非放射線式電子捕獲型検出器 (ECD) を採用した。キャリアーガス流路は、試料の濃縮、分離カラム、プレカットの 3 流路で構成されている。分析周期は 60 分の連続バッチ測定である。試料大気の実分析は大気 300 ml を冷却濃縮後、カラムに加熱導入し分離測定する。フロン 113 以降の高沸点成分はプレカット機能により除去される。

(イ) 測定成分

測定成分は、特定フロン及び特定ハロンの 8 種と、沸点が -60~50℃ の範囲のハロゲン化物である。通常の測定では、国内で消費量の多いフロン 11、12、113、114 とハロン 1301 の 5 種を測定対象としている。

(ウ) 校正

各測定成分の校正は、環境大気をボンベに充填し、ガスクロマトグラフで濃度を決定したものを標準ガスに使用し、これを 10~50 時間間隔で自動導入し、行った。

(2) 測定結果

1) 環境大気測定のカロマトグラム

環境大気測定のカロマトグラムの一例を図 6 に示した。これによると、フロン 12、フロン 11、フロン 113 が明確に分離測定されている。沸点の低いハロン 1301 は空気との分離が不十分であった。フロン 114 は低濃度のため検出頻度が低くなっている。

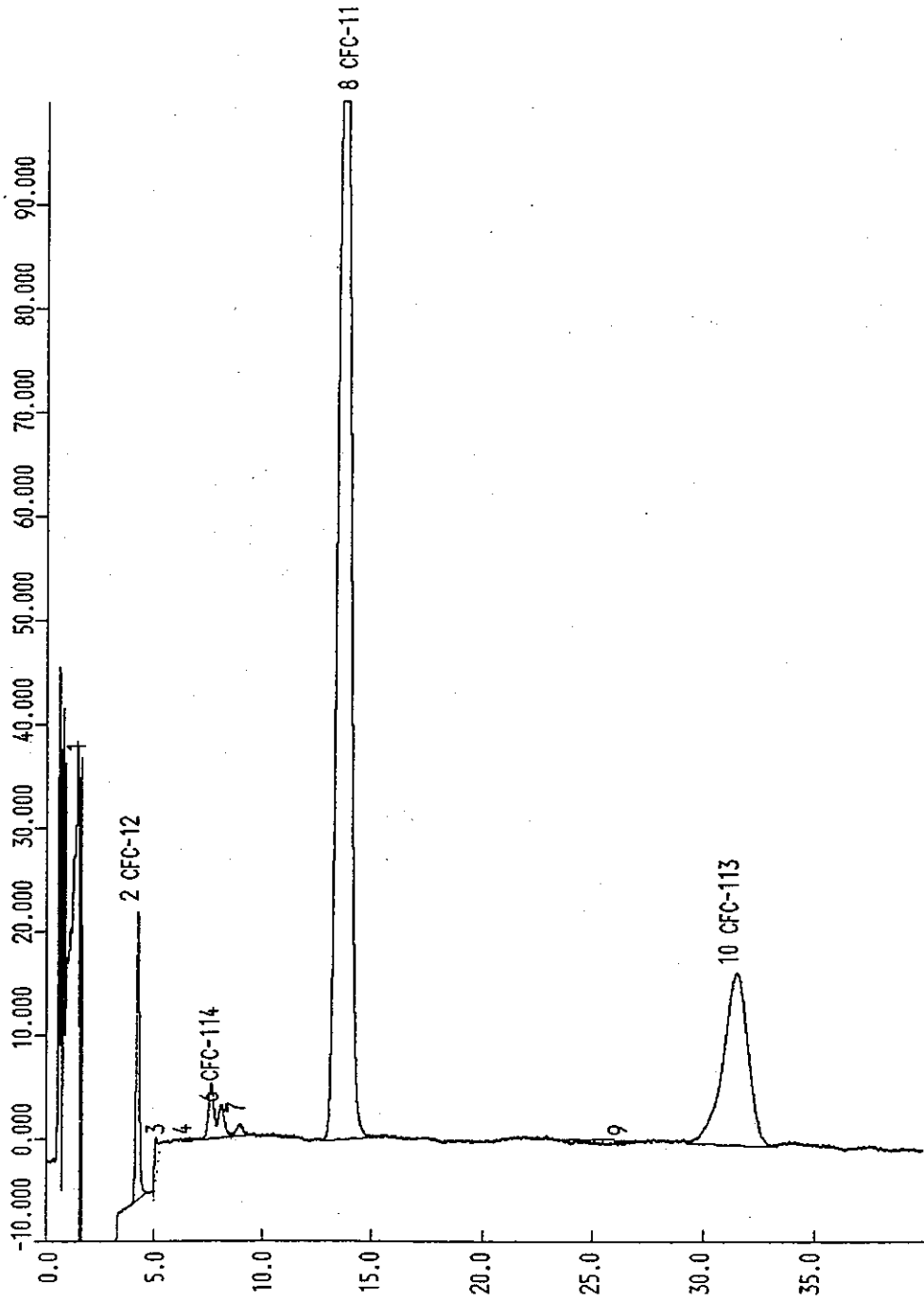
2) 環境大気濃度

測定装置の調整が終了し環境大気の連続測定を開始した 1993 年 9 月から 1994 年 3 月までの 3 測定局における測定結果（月平均濃度、最大値、最小値）を表 5 に示した。これによるとフロンの環境大気濃度は各測定局ともフロン 12 の濃度がもっとも高く、次いでフロン 11、フロン 113 の順となっている。このフロンの濃度傾向は、「化学物質による環境汚染に関する研究」において、昭和 63 年度から平成 4 年度まで測定したフロンの結果と一致している。フロンの測定局別濃度は、フロン 12 の場合、工場地域にある環境研がこの測定期間の月平均濃度が

表 5 フロン濃度の測定結果

単位：ppb

測定局名	年 月	フロン 1 2			フロン 1 1			フロン 1 1 3		
		平均値	最大値	最小値	平均値	最大値	最小値	平均値	最大値	最小値
環境研	平成 5 年 10 月	0.71	2.03	0.49	0.39	2.43	0.26	0.23	5.35	0.09
	11 月	1.25	6.69	0.51	0.44	1.75	0.26	0.42	1.68	0.09
	12 月	1.62	7.09	0.49	0.41	1.12	0.26	0.42	1.44	0.09
	平成 6 年 1 月	1.72	22.09	0.52	0.43	0.97	0.33	0.33	1.97	0.07
	2 月	1.53	15.19	0.45	0.48	0.86	0.36	0.33	1.32	0.09
	3 月	1.86	16.49	0.45	0.49	1.13	0.35	0.40	3.41	0.08
都 庁	平成 5 年 10 月	1.21	2.44	0.71	0.40	0.64	0.29	-	-	-
	11 月	0.96	1.92	0.68	0.37	0.85	0.29	0.18	0.53	0.10
	12 月	0.86	1.39	0.71	0.37	0.56	0.32	0.23	0.83	0.11
	平成 6 年 1 月	0.74	1.2	0.46	0.31	0.5	0.25	0.29	2.43	0.1
	2 月	0.79	1.62	0.41	0.31	0.41	0.25	0.29	2.43	0.1
	3 月	0.80	1.55	0.42	0.33	0.75	0.25	0.14	0.39	0.1
能ヶ谷	平成 5 年 9 月	0.72	1.68	0.47	0.49	0.79	0.34	0.30	0.76	0.12
	12 月	0.68	1.74	0.45	0.33	0.48	0.27	0.23	1.06	0.11
	平成 6 年 1 月	0.63	0.98	0.33	0.39	0.54	0.29	0.21	0.79	0.11
	2 月	0.66	1.35	0.42	0.43	0.64	0.35	0.22	1.4	0.11
気象庁	3 月	0.72	1.77	0.32	0.46	0.67	0.31	0.22	0.98	0.12
		0.52			0.31			0.11		



No.	成分名	RT	面積	高さ	濃度 ppt
1	Halon-1301	0.00	0.0	0.00	0
2	CFC-12	4.28	289513.4	27.80	314
3	CFC-114	8.16	64664.4	3.22	16
4	CFC-11	13.70	4552013.8	109.76	11179
5	CFC-113	31.49	1322730.2	16.66	13

図6 環境大気測定ゲルクロマトグラムの一例

0.71 ~1.86 ppb で最も高く、ついで都心部の都庁、住宅地域の能ヶ谷の順となっている。環境研と能ヶ谷で2倍程度の濃度差がみられている。フロン11は、3地点の濃度差がほとんどなく、この期間の月平均濃度が0.31~0.49 ppb の範囲内にあった。

フロン113は、都庁、能ヶ谷がほぼ同値で、環境研がこれらの地点の2倍程度高くなっている。これら3地点における濃度を気象庁の大気バックグラウンド測定局の測定結果(1992年4月~1993年3月の平均値)と比較してみると、環境研のフロン12、113が約3倍、他の2測定局のフロン12が約1.5倍、フロン113が約2倍高い値であった。フロン11は、環境研が1.6倍程度高くなっているが他の2測定局は同程度であった。

3) フロン出荷量と環境濃度の関係

表6 フロンの出荷量

単位：万トン

	1989年	1990年	1991年	1992年	1993年
フロン11	3.2	2.4	2.1	1.4	1.2
フロン12	4.1	2.8	2.1	1.8	2.2
フロン113	8.3	5.8	5.1	2.7	1.2

わが国におけるフロンの出荷量と環境大気中の濃度の関連性についてみると、フロンの出荷量は表6に示したように年次と共に変化しているが、1993年を除くとフロン113が他のフロンより出荷量が多くなっている。これに対し、環境大気中の濃度レベルの順は、フロン12、フロン11、フロン113の順となっており、トリクロロエチレンやテトラクロロエチレンの環境大気中濃度が概ね生産量順となっているが、これと異なる傾向を示している。

4) 環境大気濃度の最大値、最小値

3測定局におけるフロン濃度の1時間値の最大値及び最小値についてみると、最小値は各フロンとも3測定局がほぼ同値であった。最大値はフロン11、113が3測定局ともほぼ同値であるが、環境研のフロン12が他の測定局に比べ7~10倍高い値が測定されている。これは付近に多くの工場が立地しているためと考えられる。

5) 経時変化

1994年3月の3測定局における1時間平均値の経時変化を図7、8、9に示した。これによると環境研のフロン12に時間変動がみられるが、他はほとんど変化がみられない。環境研におけるフロン12の経時変化は、都市

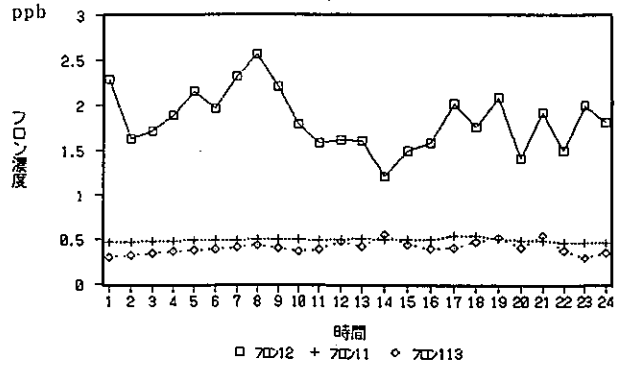


図7 フロン濃度の経時変化
環境研

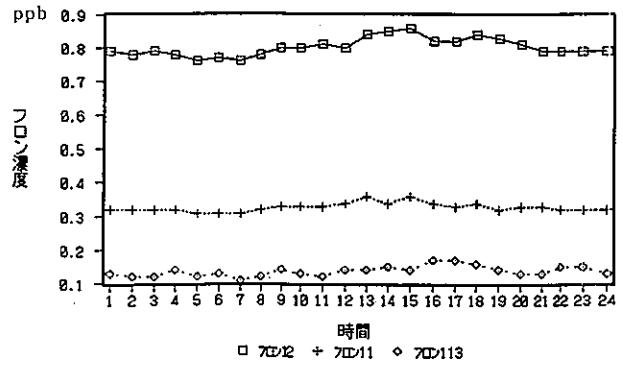


図8 フロン濃度の経時変化
都庁

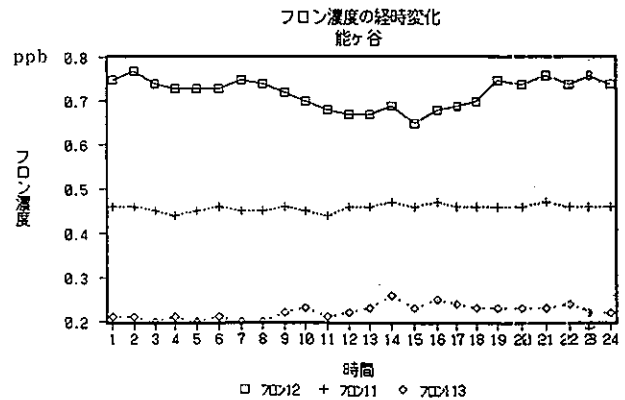


図9 フロン濃度の経時変化
能ヶ谷

部の窒素酸化物などにみられる朝夕に濃度ピークを示す二山形を示している。

参考文献

- 1) THE JAPAN METEOROLOGICAL AGENCY:WMO WDCGG DATA REPORT No.3 (1993), P.133.
- 2) Dr. F. Pasquill 著 竹内濱秀ら共訳：煙の拡散 (Atmospheric Diffusion), 1968, P. 173.

3) 化学物質による環境汚染に関する研究：東京都環境
科学研究所年報 1990～1993.

4) フロンの出荷量：（出所）フロン関係業界調べ