

フロンガス等によるオゾン層破壊と国際的取り組み

Destruction of Ozone Layer by Halocarbons and the
International Initiatives for the Prevention

秋 元 肇*

Hajime Akimoto

1. はじめに

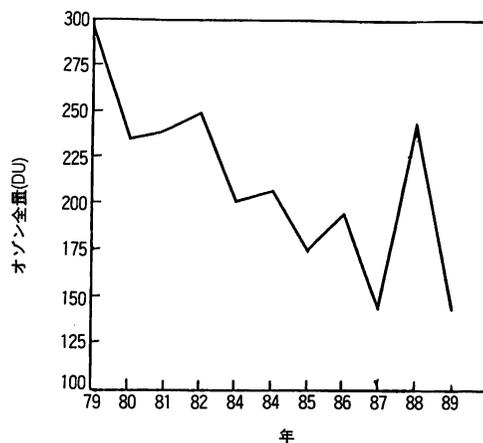
数年前までは蓋然性の高いひとつの科学的仮説と考えられていた成層圏オゾン層の破壊が現実に疑う余地のない事実となり、人類がこれにどう対応できるかが、国際的に大きな課題としてクローズアップされてきた。またオゾン層破壊の問題は、地球規模環境問題として、地球温暖化問題と対照され、その重要度の比重が問われることも多い。地球温暖化問題はその影響・対策がエネルギー・資源問題全般に広く係わるのに対して、オゾン層破壊問題はその対策が「フロン問題」に限定されるので、地球温暖化問題に比べればオゾン層破壊問題は次元を異にする小さな問題であるとの認識を持つ人さえいるようである。しかしこの見方は、決して正しくないだろう。

成層圏オゾン層減少に伴う、地表の有害紫外線の増加は、人類を含めた地球生態系に遺伝子的な意味で一方的なadverse effectを与える。有害紫外線量がある程度以上増えたとき、これが直接・間接に地球生物の生存にどうかかわってくるかは地球史的にみても大いなる未知の課題である。一方地球温暖化に伴う、気候変動と海面上昇による農業生産、土地利用への影響は、どちらかといえば国際的資源構造に係わる人類史的な意味での大課題である側面が大きく、地球生物の生存への係わりという意味では、必ずしも明確でない。ここでは、地球環境問題としてのオゾン層破壊問題の意味をこのようにとらえた上で、最近の科学的知見、フロン規制への国際的取り組み、フロン代替物質の開発の状況等について述べる。これらの議論のベースとなっている、これまでの科学的知見の基礎的な面、及び紫外線による生体影響については、ここでは触れないので、他の解説を参照して頂きたい¹⁻³⁾。

2. 科学的知見

2.1 極域における成層圏オゾン層破壊

南半球の春9～11月に南極上空の成層圏オゾン層の破壊が1970年代の後半から急速に進行していることは、南極オゾンホールとしてよく知られている³⁻⁵⁾。図-1は1979年以降の南極点の10月平均のオゾン全量(地表から大気圏上端までのオゾンの積算密度)の減少の様子を示したものである⁶⁾。図にみられるように1979年及びそれ以前には約300DU(ドブソン単位、オゾン全量を0℃で1気圧に圧縮したと仮定したときの厚みをmm単位で表わした数値の100倍、300DUは3mmの厚みに相当する)存在したオゾン全量が1987、89年には約50%以下に減少しており、この傾向は、1990年も継続していることが記録されている。図-1にみられるオゾン全量の年毎の変動は、エルニーニョ現象と呼ばれる太平洋域の海面温度の振動と関係するともいわれているが、その原因はまだ解明されていない。又最近の北極域の成層圏探査では、規模は小さいものの南極域と同程度のオゾン破壊が発見されている。北極域



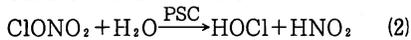
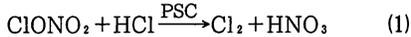
(文献6より構成)
図-1 南極点10月のオゾン全量の経年変化

* 環境庁国立環境研究所 地球環境研究グループ総括研究官
〒305 茨城県つくば市小野川16-2

においては以下に述べるように南極域ときわめて類似の化学的状況が現出しており、今後の継続的監視が必要である。

南極オゾンホールに関しては、その発見以来、1986年NOZE (National Ozone Expedition) I と呼ばれる地上ベースの総合観測が行われ、南極の春期に成層圏のClO分子の濃度が著しく増加する等、成層圏の塩素化学が大きな摂動を受けていること、極成層圏雲、PSC (Polar Stratospheric Cloud) と呼ばれる氷滴よりなるエアロゾルが多量に発生し、これが発生する地上12~24kmの高度領域(極域でのオゾン層の中心付近)でオゾン層破壊が起っていること等が判明した⁷⁾。

これらの結果は、実験室的の研究の結果と合わせて、オゾンホールの原因がPSC上の不均一反応、



によって生成したCl₂、HOClが春の夜明けと共に光分解して、Cl原子を放出し

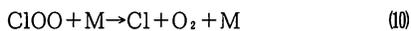
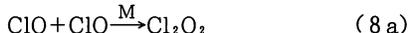


放出されたCl原子によるオゾン破壊が起っているとするSolomonら⁸⁾の仮説を支持する結果となった。

ここで式(1)(2)のClONO₂、HCl等は極夜に光照射のない状態で、ClO、Cl等の活性塩素がNO₂、CH₄等と反応して生成した準安定物質である。



式(5)のMは反応の第三体である。またCl原子によるオゾン破壊の連鎖反応としては、主に実験室的の研究の結果から



が主反応であると考えられている。

その後、1987年8~9月にはAADE (Airborne Antarctic Ozone Experiment) と呼ばれる航空機による探査、及び地上ベース探査 (NOZE II) が行われ、南極オゾンホールの実体はかなり正確につかめかけている。

一方、北極圏においても同様の航空機観測AASE

(Airborne Arctic Stratospheric Expedition) が1989年1~2月に行われ、北極圏の成層圏化学の一端が明らかとなった。これらの結果の一部はマスコミ等を通じて速報されているが、学術論文としての発表は南極域探査についてはJ. Geophys. Res. 誌の1989年8月⁹⁾、11月号¹⁰⁾、北極域探査についてはGeophys. Res. Lett. 誌の1990年3月号¹¹⁾誌上において初めてなされた。

2.2 極域成層圏におけるClO、BrO、NO_y、HCl等の測定

AADE観測の中でAndersonら¹²⁾は極渦内のClOラジカルとO₃とを同時に測定し、南極オゾンホールの発達と共に、両者の間に逆相関関係が現われることを見出した。図-2(a)(b)は1987年9月2日及び16日における62~72°S、高度18.5~13kmの飛行観測のデータである。図にみられるようにClO濃度が50ppt前後から700~1200pptへと急速に増加する領域が存在し、これを化学摂動領域、CPR (Chemically Perturbed Region) と呼んでいる。CPRの縁は極渦の縁とよく

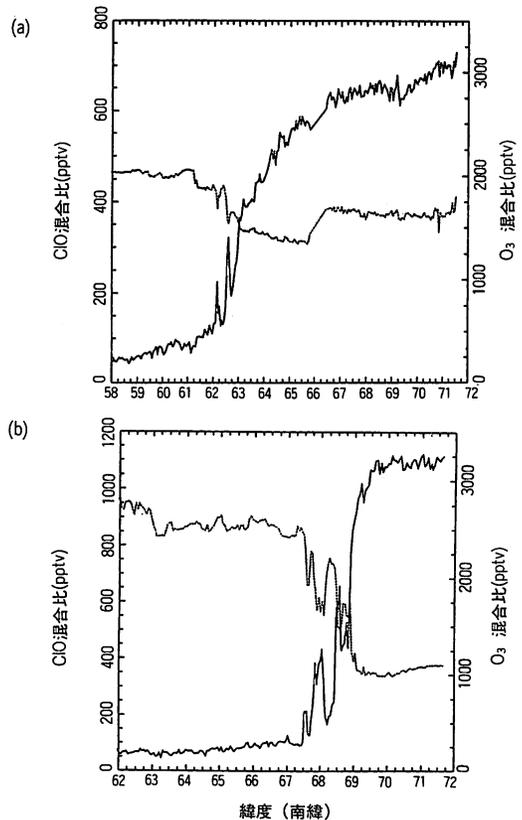


図-2(a) 1987年9月2日、(b)9月16日における航空機によるClO(—)とO₃(····)の同時観測例¹²⁾

一致し、オゾンホールはこのCPR内で発達する。CPRの縁の領域にはClO及びO₃の濃度に空間的の微細構造がみられ、両者の間に逆相関関係がみられることがわかる。これらのデータは、上記の理論的解釈と合わせて、活性塩素種がオゾンホールの直接原因となっていることを強く示唆する直接的証拠と考えられる。

一方、de Zafraら¹³⁾はマイクロ波発光による地上観測から、ClO濃度のピークは地上19.5±1 km付近にあり、日中の最高濃度として1.6±0.4ppbを報告している。Bruneら¹⁴⁾によると極域外のClO濃度は55°S付近では10ppt前後であるので、CPR内のClO濃度は周辺の高緯度地域に比べて数10~160倍と著しく高いことがわかる。

同様の観測は北極域成層圏においてもなされ、極渦中ではClO、BrO共に南極域とほぼ同程度の濃度、それぞれ100~1130ppt、4~8 pptが得られている^{15, 16)}。北極域におけるオゾン層の破壊は前述のように南極域に比べて小規模ではあるが、Browellら¹⁷⁾のライダーを用いた航空機観測では極渦内で最大17%の減少がみられている。

極域成層圏化学において重要な化学種として、活性塩素種に加え、活性窒素種NO_y=NO+NO₂+NO₃+HNO₃+2(N₂O₅)+HO₂NO₂+ClONO₂+ (粒子状

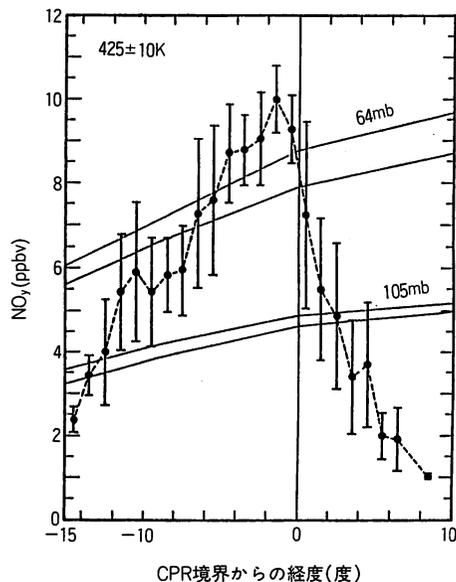


図-3 CPR境界からの緯度の関数としてのNO_y濃度のプロット¹⁸⁾。([HNO₃]エアロゾル<0.3ppbvのデータ)圧力の示された曲線は、2次元モデルによるその圧力高度でのNO_yの予測濃度(下限8月15日, 上限9月15日)。

硝酸)がある。極渦内のNO₂は前出の反応(5),



によってオゾン破壊の連鎖反応を抑制する働きをし、オゾンホールが発達するための条件としては、ClO濃度の上昇と共にNO₂濃度の低下が必要である⁸⁾ 図-3はFaheyら¹⁸⁾によって得られたエアロゾル硝酸を除いたNO_yの航空機観測例である。NO_y濃度はCPRの縁で、最高値約10ppbに達し、CPR内では急激に1ppb以下にまで低下することが示されている。同様にCoffeyら¹⁹⁾のデータでは図-4にみられるように飛行高度から上のNO₂、HNO₃、HClのカラム密度はCPR内ではそれぞれ5×10¹⁴、5×10¹⁵、(3-9)×10¹⁴ molecule cm⁻²とCPRの外側での値の約1/2~1/4に低下していることが示されている。これらの事実の前項で述

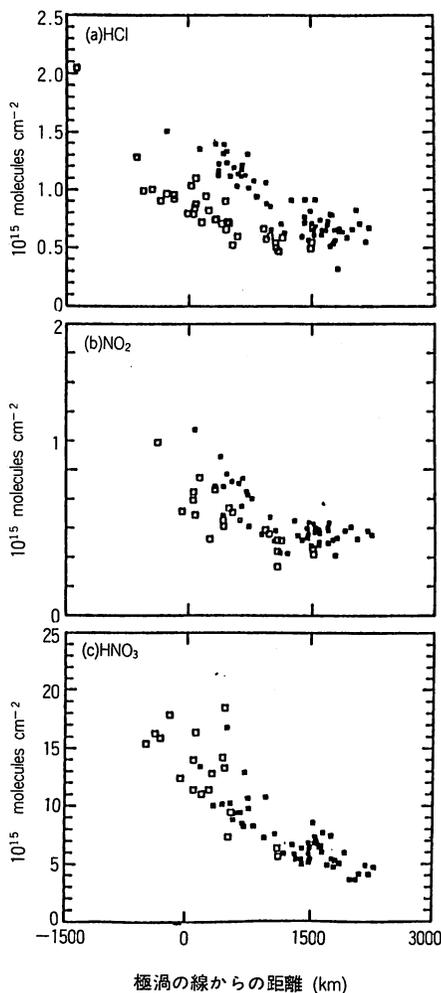
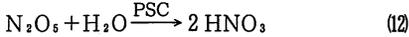


図-4 般空材上のHCl、NO₂、HNO₃の垂直カラム密度と極渦エッジからの距離の関連¹⁹⁾。1987年9月8日以前(□)、以後(■)。

べた極渦内のPSC上の不均一反応(1)によるHClの除去, 及び同じく,



の反応によるPSC上でのNO₂の除去によるものと考えられ, 極域成層圏が化学的に大きな摂動を受け, オゾンホール生成を促進しているという理論を支持している. 又, 北極域においてもCPR内のNO_yの観測がKawara²⁰⁾によってなされている. 南極に比べて輸送混合が大きいので, 化学的活性度の低いN₂Oとの比をとることによって, NO_yが極渦内で減少していることが示されている.

またHNO₃の低下については極渦内の気温が-80°C以下に低下したとき, 最初に生成されるエアロゾル(タイプI)がHNO₃・3H₂Oの組成をもち, PSCの生成そのものがHNO₃等の活性窒素種を除去するというPoolとMcCormick²¹⁾によって提唱された理論モデルによって説明される.

このように北極域と南極域の化学的摂動とこれによるオゾン破壊については, 本質的に同質の現象として理解されるが, 今後のオゾンホールの発達の予測に関しては, 気象的変動機構(特に極渦の安定性, 持続性)の解明が必要である.

2.3 全球的オゾン全量の減少

地上からのドブソン分光光度計によるオゾン全量データの解析は1988年のオゾントレンドパネルの解析^{3, 22)}以降いくつかの独立した研究グループによって, 異なったデータ選択, 異なった統計手法を用いた解析が行われた⁶⁾. その結果は定性的にはオゾントレンドパネルの結果とはほぼ一致し, 全球的オゾンの減少は, 準二年周期変動, QBO (Quasi Biannual Oscillation) や太陽周期変動とはほとんど相関せず, 観測されたオゾン減少傾向を既知の自然プロセスに帰因させることができないことが結論された. 表1はUNEP/WMOがモントリオール議定書に基づき設置した科学パネルが, 上記のオゾントレンドパネルの報告²²⁾の後のデータも加え, 各種の統計手法によって, 緯度別に解析したオゾン全量の長期的変動傾向を示したものである⁶⁾. 表1に見られるように北半球中高緯度帯(30-39°N, 40-52°N, 53-64°N)の冬期(12~3月)における1970年~1986年にわたる17年間オゾン全量は, それぞれ-2.3±1.3, -4.7±1.5, -6.2±1.5%と明らかな減少傾向を示し, 減少率は高緯度程大きい. これに対して夏季(5~8月)ではオゾン全量の減少率ははるかに

表1 オゾントレンドパネルによる季節別緯度別オゾン全量トレンド解析結果⁶⁾
(1970年から1986年にわたる17年間の変化%±1σ)

緯度帯(中心緯度)	冬期	夏期	年平均
53-64°N (55°N)	-6.2±1.5	-0.2±0.8	-2.3±0.7
40-52°N (45°N)	-4.7±1.5	-1.9±0.7	-3.0±0.8
30-39°N (35°N)	-2.3±1.3	-1.9±0.8	-1.7±0.7
平均	-4.4±1.0	-1.3±0.5	-2.3±0.5

冬期(12~3月), 夏期(5~8月)

小さく1%前後である.

我が国においてもこれらの解析とは別に, 我が国の統計数理研究所で開発されたベイズ型季節調整統計解析プログラムを用い, オゾン全量データとして信頼できるとされる32地点のAES (Atmospheric Environment Service) のデータを用いたトレンド解析が試みられた²³⁾. この解析によりオゾン全量のグローバルトレンドとして得られた結論は次の通りである.

(1)1970~1988の19年間のオゾントレンドは, 冬期-2.1±2.7%, 夏期-0.1±4.1%, 通年平均-0.5±3.0%である.

(2)1960年代, 70年代, 80年代に分けた解析では, 60年代, 70年代には地域によるトレンドのばらつきが大きい, 80年代においては, 値の分散も小さく, 北半球においても顕著な減少がみられる.

表2はオゾン全量のグローバルトレンドのいくつかの解析例を比較したものである²³⁾. 表に見られるように, 上の我が国の今回の解析結果は, 冬期におけるオゾン全量の減少が夏季に比べてずっと大きいことは他の解析結果と同じである. 但しオゾン減少率の絶対値は他の解析結果の約50%であり, 夏季にはほとんど減少トレンドがみられない, 等の特徴がある. 今回の我が国の解析結果で, 他の解析結果よりも減少量が小さく見積もられたのは季節変動成分を分離することによって大気の不規則成分がうまく分離されたことによるものと思われる. このことは従来の解析結果が, 均一反

表2 オゾン全量のグローバルトレンドの比較²³⁾
(1970~1986年変化率%±1σ, 環境庁は1970~1988年)

	冬期	夏期	年平均
環境庁(AESデータ)	-2.1±2.7	+0.1±4.01	-0.5±3.0
OTP(再校正データ)	-4.4±1.0	-1.2±0.5	-2.3±0.5
ASI(AESデータ)	-3.9±3.3	-0.8±4.5	-1.7±3.4
UW&C(AESデータ)	-3.2±0.6	-1.1±0.5	-1.7±0.5

環境庁: オゾン層等の監視結果に関する年次報告書²⁴⁾

OTP: NASAオゾントレンドパネル¹⁾

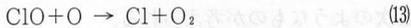
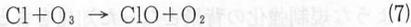
ASI: アライド・シグナル社

UW&C: ウィスコンシン大・シカゴ大グループ

応のみによるオゾン破壊理論からの予測値に比べ2倍程度大きく、北半球においても前節に述べられたような不均一反応系の関与が議論されてきたのに対し、今回の解析では均一反応のみによる理論予測の範囲内におさまる値が得られたという点で、今後その評価には十分な注意が必要である。

2.4 オゾンの高度分布のトレンド

成層圏オゾン層の減少を論ずる場合の重要な因子として、これまで主に述べてきたオゾン全量の空間的分布の他に、高度分布プロフィールの変動がある。極域オゾン減少が問題となる以前の、均一反応系のみを考慮した反応モデル予測によれば、クロロフルオロカーボン類(CFCs)の増加に伴いオゾン破壊は、高度40km付近を中心に起こることが推定されてきた。これは均一系反応のみによるオゾン破壊の主連鎖反応は



で起こるので、反応(13)で効率よくCl原子を再生するためには、上部成層圏のO原子濃度の高い領域であることが必要であるためである^{2, 3)}。一方2.1項にみたように極域オゾンの破壊のように不均一反応系を含む場合には、PSCの生成する下部成層圏で、反応(7)~(10)のような主連鎖反応でオゾンが減少することになる。従って前項にみたようなオゾン全量のグローバルトレンドを、高度別トレンドとして解析することが極めて重要である。

残念ながら、オゾンの高度分布トレンドをくわしく議論できるだけの高精度のデータはまだ得られていない。図-5はSAGE I (1979~1981年) とSAGE II (1984

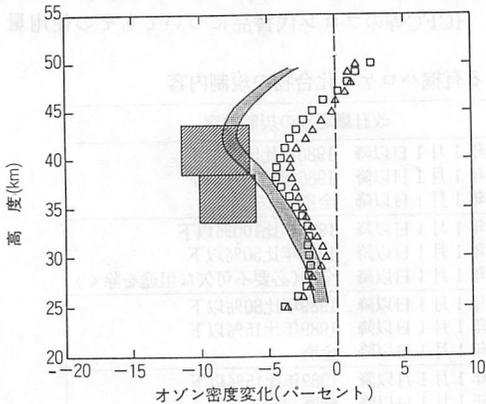


図-5 SAGE衛星(1984~85年) マイナス(1979~80年)の値。北半球(20-50°N) (△), 南半球(20-50°S) (□)。均一反応理論モデル予測 (■), ドブソン反転観測 1986年 マイナス1979年の北半球中緯度の値 (■)。

図-5 オゾン高度分布の変化トレンド

~1988年)の人工衛星センサーのデータを利用して、1979~80年と1984~85年の5年間の高度別オゾン分布の差を、20-50°N、20-50°Sについて比較したものである²³⁾。この図には同時にドブソン計による反転法と呼ばれる地上観測のデータ、及び均一反応モデルによって予測される1979~1985年の高度別オゾン分布トレンドが示されている。図にみられるようにSAGE衛星のデータは40km付近で、この5年間に $-3 \pm 2\%$ の減少、及び25km付近で40km付近と同程度の減少率が観測されているが、これらの変化の上記のメカニズムと結びつけて議論するのは時期早尚であろう。

一方、国立環境研究所のオゾンライダーの観測、及び気象庁で行われているオゾンゾンデの観測の結果は、最近過去20年の平均に比べて25km付近のオゾン密度が、他の高度に比して選択的に減少している傾向を示している(図-6)²³⁾。これらのデータもまた、短期間の観測であるので、この傾向が長期トレンドの始まりであるのか、短期的変動の反映であるのかについてはまだ検討は困難である。但し、上にも述べたように25km以下の下部成層圏のオゾン減少は、気相反応のみに基づく均一系反応モデルでは予測されず、この理由が、モデルに重要な反応過程が欠落しているためか、

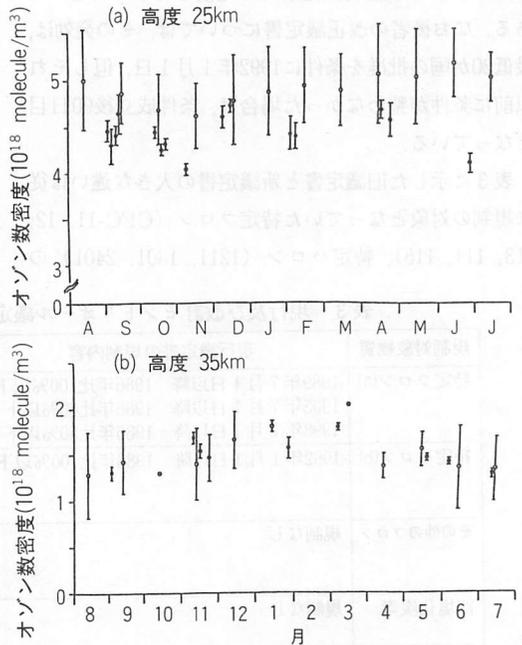


図-6 国立環境研究所のオゾンライダーによる1988~89年のオゾン数密度観測値(■)と筑波におけるオゾンゾンデによる1968~87年の20年間平均値(■)との比較, (a) 高度25km, (b) 高度35km

不均一系反応の寄与が無視できないためか、観測データが不充分であるためか、等を明らかにしてゆくことが、将来の全球的グローバルオゾンのトレンドを定量的に予測するために、極めて重要な科学的研究課題である。

3. フロンガス規制と国際的取り組み

3.1 モントリオール議定書とその改訂

クロロフルオロカーボンをはじめとする長寿命有機ハロゲン化合物による成層圏オゾン層破壊に関しては、国際的な対策の枠組みとして、1985年「オゾン層保護のためのウィーン条約」が、また1987年にはこの条約に付随する「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」が策定され、1989年7月から発効したことはまだ記憶に新しい。ところがこれまで述べてきたような新しい科学的知見により、この議定書に従った規制案では、成層圏オゾン層の破壊を阻止するには全く不十分であり、新たな規制強化が必要であることが強く認識されるに至った。このような状況の下で、1990年6月末モントリオール議定書第2回締約国会議が開催され、有機ハロゲン化合物の規制強化案が採択された。表3は従来のモントリオール議定書の内容と、今回の新たな規制強化案とを比較して示したものである。なお後者の改正議定書については、その発効は、最低20か国の批准を条件に1992年1月1日、但しそれ以前に条件が整わなかった場合は、条件成立後90日目となっている。

表3に示した旧議定書と新議定書の大きな違いは従来規制の対象となっていた特定フロン(CFC-11, 12, 113, 114, 115)、特定ハロン(1211, 1301, 2401)の

表4 一次元モデルによる各種有機ハロゲン化合物のオゾン破壊への相対的寄与²⁰⁾

分子式	大気寿命(年)	相対オゾン破壊効率	オゾン破壊寄与率(%)
CCl ₂ (CFC-11)	76.5	1.00	25.8
CCl ₂ F ₂ (CFC-12)	138.8	1.00	44.7
CCl ₂ FCClF ₂ (CFC-113)	91.7	0.78	11.7
CHClF ₂ (CFC-22)	22.0	0.05	0.4
CCl ₄ (四塩化炭素)	67.1	1.06	7.6
CH ₂ CCl ₃ (メチルクロロホルム)	8.3	0.10	5.1
CBrF ₃ (Halon-1301)	100.9	11.4	3.7
CBrClF ₂ (Halon-1211)	12.5	2.70	0.9

2000年全廃を定めたことと、従来規制の対象となっていなかったその他のCFC、及び四塩化炭素(CCl₄)、メチルクロロホルム(CH₂CCl₃)を新たに規制対象物質に加え、それらについても将来の全廃を定めたことである。

このような規制強化の背景となった知見をまとめてみると次のようなものが考えられる。

- (1)表4は1987年時点における一次元モデルによる各種有機ハロゲン化合物のオゾン破壊に対する相対的寄与率を示したものである²⁰⁾が、特定フロンとして規制対象となっているCFC-12, 11, 113に次いで、四塩化炭素及びメチルクロロホルムが無視し得ない寄与率をもっている。特にメチルクロロホルムは、その大気寿命が比較的短かく、オゾン破壊効率(ODP,後述)が小さいにもかかわらず、オゾン破壊への寄与率が無視し得ないのは、それだけ放出量が大きく、実際の大气中濃度が高いためである。このことは現在既に使用されているHCFC-22を始め、今後使用されるであろう他のHCFC等のフロン代替品についてもその使用量

表3 現行及び改訂モントリオール議定書による有機ハロゲン化合物の規制内容

規制対象物質	現行議定書の規制内容	改訂議定書の規制内容
特定フロン(a)	1989年7月1日以降 1986年比100%以下 1993年7月1日以降 1986年比80%以下 1998年7月1日以降 1986年比50%以下	1995年1月1日以降 1986年比50%以下 1997年1月1日以降 1986年比15%以下 2000年1月1日以降 全廃
特定ハロン(b)	1992年1月1日以降 1986年比100%以下	1992年1月1日以降 1986年比100%以下 1995年1月1日以降 1986年比50%以下 2000年1月1日以降 全廃(必要不可欠な用途を除く)
その他のフロン	規制なし	1993年1月1日以降 1989年比80%以下 1997年1月1日以降 1989年比15%以下 2000年1月1日以降 全廃
四塩化炭素	規制なし	1995年1月1日以降 1989年比15%以下 2000年1月1日以降 全廃
メチルクロロホルム	規制なし	1993年1月1日以降 1989年比100%以下 1995年1月1日以降 1989年比70%以下 2000年1月1日以降 1989年比30%以下 2005年1月1日以降 全廃

(a) CFC-11, 12, 112, 114, 115

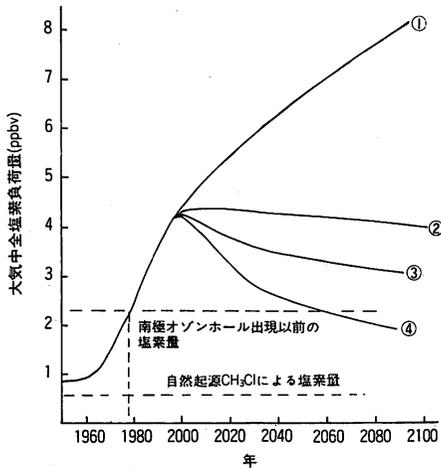
(b) Halon-1211, 1301, 2402

が急増した場合には全く同じ論理があてはめられるという点で、注意を要する。

(2)図-7は種々の規制シナリオに従った場合の、大気中の塩素負荷量 (ppbv) を示したものである。現在1990年時点での塩素負荷量は約4 ppb近くに達しており、これを南極オゾンホール出現以前の1970年代半ばの水準、2 ppb近くまで落とすことが、成層圏オゾン層保護のための有機ハロゲン化合物の規制目標であるべきものと考えられる。

このような考え方に立った場合、図-7からも見られる通り、四塩化炭素、メチルクロロホルムの規制は当然のことであり、又フロン代替品としてのHCFCについても、その放出を増加させないことが必要となる。しかし、当面特定フロンの規制を強化することを一義的に考えた場合、HCFCの生産を抑制することは、逆効果となる可能性が高い。これらを勘案して、モントリオール議定書改訂案の中ではHCFC等を過渡的物質と位置づけ、それらについては

- (1)やむを得ない場合を除き使用しない。
- (2)排出をできるだけ抑制するため、密閉化や回収、再利用を行う。
- (3)2040年までに（可能であれば2020年までに）過渡的物質からオゾン層を破壊しない物質に代替させ



- ① 現行のモントリオール議定書に従った場合、HCFC-22は年に7 Gt/yrで増加。
- ② CFC2000年全廃、四塩化炭素、メチルクロロホルム2000年レベルで凍結。HCFC-22は年に7 Gt/yrで増加。
- ③ CFC、四塩化炭素、メチルクロロホルム2000年全廃、HCFCは年に7 Gt/yrで増加。
- ④ CFC、四塩化炭素、メチルクロロホルム2000年全廃、HCFCは2000年レベルで凍結。

図-7 各種放出シナリオに従った場合の大気中の全塩素負荷量の経年変化。

観点から、過渡的物質の使用量、オゾン破壊や地球温暖化に対する寄与等について定期的な見直しを行う。

としている。

3.2 フロン代替物質の開発とODP, GWP

特定フロンの代替物質として当面開発が進められているのは、例えば表5のHCFC-22のように分子内にH原子を含んだ、ヒドロクロロフルオロカーボン (HCFC) 及び塩素原子を含まないヒドロフルオロカーボン (HFC) である。これらの物質は分子内にH原子を含むことにより、例えば



のように対流圏でOHラジカルと反応して消滅するため、成層圏への影響が小さいと考えられている。

表5には現在開発中及び、既に市場商品化されているフロン代替物質の一覧を挙げた²⁹⁾。フロン代替物質の商品化に当って最大の問題となるのは、その安全性であり、現在世界の代替フロンメーカーが毒性試験プログラム (PAFT, Program for Alternative Fluorocarbon Toxicity Testing) を国際的協力の下に進めている。表7中のPAFT I (HCFC123, HFC134a)、およびPAFT II (HCFC141b) については、既に慢性毒性、発がん性試験をクリアし、開発が促進されている。一方PAFT III (HCFC124, HFC125)、PAFT IV (HCFC225ca/cb) については一部反復吸入毒性試験等が開始されているが、多くは現在まだ試験計画が検討されている段階である。順調に開発が進むならば、上記フロン代替質の内HCFC123, 141b、およびHFC134aについては1992~3年頃からかなり使用されるようになることが予想される。

問題は前項にも触れたように、これらHCFCの使用が増えた場合に、大気中の塩素負荷量、ひいては成層

表5 フロン代替物質の開発状況

フロン代替物質	化学式	代替対象フロン	安全性調査	開発状況
HCFC 22	CHClF ₂	CFC12	*	上市
123	CHCl ₂ CF ₂	CFC11, 113	PAFT I	△
124	CHClFCF ₂	CFC114	PAFT III	△
141b	CH ₂ CCl ₂ F	CFC11, 113	PAFT II	△
142b	CH ₂ CClF ₂	CFC12	*	上市
225ca	CF ₂ CF ₂ CHCl ₂	CFC113	PAFT IV	△
225cb	CClF ₂ CF ₂ CClF	CFC113	PAFT IV	△
HFC 125	CHF ₂ CF ₃	CFC115	PAFT III	△
134a	CH ₂ FCF ₂	CFC12	PAFT I	△
152a	CH ₂ CHF ₂	CFC12	*	上市
5 FP	CF ₃ CF ₂ CH ₂ OH	CFC113	*	△

* 既存化学物質、△ 開発中

園オゾン層破壊への寄与が、どの程度上積みされるかである。

そこでこれら各々のHCFCのオゾン破壊への寄与率を定量的に表現するために、オゾン破壊係数(ODP, Ozone Depletion Potential)なる概念が導入されている。ODPは通常CFC-11のオゾン破壊効率に対する等重量当りの相対比で与えられるが、その定義式は

$$ODP_i(t) = \frac{\int_0^t C_i(t') \varepsilon_i(t') dt}{\int_0^t C_0(t') \varepsilon_0(t') dt} \quad (15)$$

と書くことができる。ここで $C_i(t')$ 、 $C_0(t')$ は対象物質及び基準物質(CFC-11)の時間 t' における大気中濃度、 ε_i 、 ε_0 はそれぞれのオゾン破壊効率で、一次元または二次元モデルから理論計算される値である。 ε_i 、 ε_0 は他の物質濃度が変わらなければ、一般に時間によらないと考えても良いが、他の温室効果気体等の時間変化シナリオを考慮する場合には、やはり時間の関数となる。上式からODPの値は考慮する時間スケール t に依存することに注意すべきである。例えばHCFC-22の大気寿命は約20年であるが、今後20~30年後のオゾン破壊を問題とする場合にはHCFC-22のODPはCFC-11に匹敵する程度に大きな値となるが、大を無限大まで積分した場合には、HCFC-22のODPは0.05程度の値となる。通常断わりなしにODPを論ずる場合は $t=\infty$ に対する値である。

ここではくわしく触れないが、HCFC、HFCについては最近、温室効果気体としても注目され、ODPに対応した地球温暖化係数(GWP, Global Warming Potential)が論じられることが多い。図-8はCFC-11基準とし、モル当りに換算したオゾン破壊係数(ODP')、地球温暖化係数(GWP')を各々のCFC、HCFC、HFCの大気寿命に対して、対数プロットしたものである($t=\infty$)。図に示されるようにCFCのODP'は大気寿命に余りよらずほぼ 1.0 ± 0.1 の範囲で一定であるのに対し、HCFCのODP'、及びGWP'はCFCを含め大気寿命にほぼ比例することがわかる。なお分子内に塩素を含まないHFC類のODPは当然ゼロであるがGWPは必ずしも小さくないことに注意を要する。

具体的にはHCFC-123はODP、GWP共に小さくその使用は問題が少ないが、HCFC22及び141bのODPはメチルクロロホルムと大きな差はなく、又HFC134aのGWPもかなり大きい。

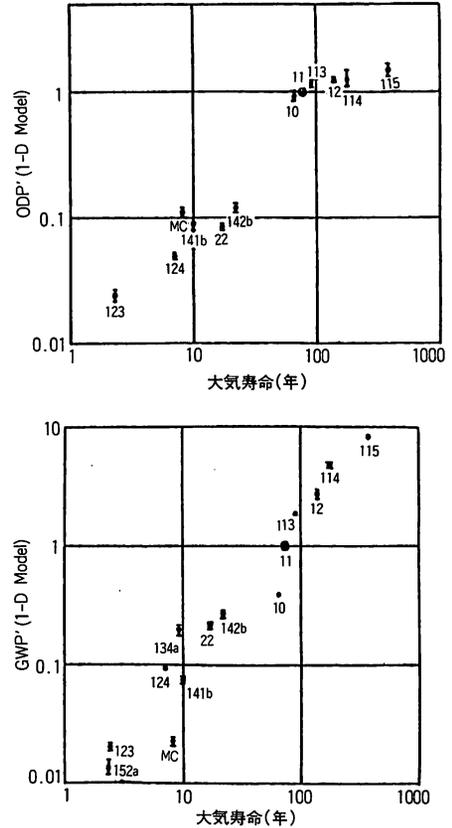


図-8 CFC, HCFCのモル濃度換算での(a)オゾン破壊係数(ODP'), (b)地球温暖化係数(GWP'), MC:メチルクロロホルム(CH₃CCl₃)。(文献3のデータより構成)

4. おわりに

成層圏オゾン層破壊をめぐる最近の動向は、その科学的知見が深まるようにつれて、更に厳しい方向に向っていることは明らかである。従ってフロン代替物質の開発に関しても、単にODPの低い物質の開発に留まらず、それらの回収・再利用、密閉化といった利用方法を可能にする社会システムの確立が急務であろうと思われる。またここでは触れなかったが、成層圏オゾン保護問題についても、地球温暖化問題と同様、その解決のためには発展途上国との間の南北問題が国際的取り組みにおける最大の問題であることも論を待たないであろう。

引用文献

- 1) 環境庁「オゾン層保護検討会」編；オゾン層を守る(1989), NHKブックス, 日本放送出版協会。
- 2) 特集, フロン問題について, 環境技術, 16巻, 11号(1988),

- 717~745.
- 3) 坂東博, 秋元肇; オゾン層破壊—現象の解明とフロンガス規制, 環境情報科学, 18巻, 3号 (1989), 8~17.
 - 4) 巻出義紘; 南極オゾンホール謎の謎, 化学, 43巻, 11号 (1988), 706~712.
 - 5) 川平浩二, 牧野行雄; オゾン消失 (1989), 読売科学選書 21, 読売新聞社.
 - 6) UNEP/WMO; Scientific Assessment of Stratospheric Ozone 1989 (1989), Geneva.
 - 7) Antarctic Ozone, Geophys. Res. Lett., Vol. 13, No. 12 (1986), 1191~1362.
 - 8) Solomon, S., Garcia, R. R., Rowland, F.S., Wuebbles, D.J.; On the Depletion of Antarctic Ozone, Nature, Vol. 321, No. 6072 (1986), 755~758.
 - 9) AAOE Part 1 特集, J. Geophys. Res., Vol. 94, No. D9 (1989), 11179~11737.
 - 10) AAOE Part 2 特集, J. Geophys. Res., Vol. 94, No. D14 (1989), 16437~16857.
 - 11) AASE 特集, Geophys. Res. Lett. Vol. 17, No. 4 (1990), 313~564.
 - 12) Anderson, J.G, Brune, W.H., Proffitt, M.H.; Ozone Destruction by Chlorine Radicals Within the Antarctic Vortex, J. Geophys. Res. Vol. 94, No. D9 (1989), 11465~11479.
 - 13) de Zafra, R.L. et al.; New Observation of a Large Concentration of ClO in the Springtime Lower Stratosphere Over Antarctica and Its Implications for Ozone-Depleting Chemistry, J. Geophys. Res. Vol. 94, No. D9 (1989), 11423~11428.
 - 14) Brune, W.H., Anderson, J.G., Chan, K.R., In Situ Observation of ClO in the Antarctic, J. Geophys. Res., Vol. 94, No. D14 (1989), 16649~16663.
 - 15) Brune, W.H., Toohey, D.W., Anderson, J.G., Chan, K.R., In Situ Observation of ClO in the Arctic Stratosphere, Geophys. Res. Lett. Vol. 17, No. 4 (1990), 505~512.
 - 16) Toohey, D.W., Anderson, J.G., Brune, W.H., Chan K.R., In Situ Measurements of BrO in the Arctic Stratosphere, Geophys. Res. Lett., Vol. 17, No. 4 (1990), 513~516.
 - 17) Browell, E.V. et al., Airborne Lidar Observation in the Wintertime Arctic Stratosphere, Geophys. Res. Lett., Vol. 17, No. 4 (1990), 325~328.
 - 18) Fahey, D.W. et al. Measurements of Nitric Oxide and Total Reactive Nitrogen in the Antarctic Stratosphere, J. Geophys. Res., Vol. 94, No. D14 (1989), 16665~16681.
 - 19) Coffey, M.T., Markin W.G., Goldman, A.; Airborne Measurements of Stratospheric Constituents Over Antarctica in the Austral Spring 1987, 2. Halogen and Nitrogen Trace Gases, J. Geophys. Res., Vol. 94, No. D14 (1989), 16597~16613.
 - 20) Kawa, S.R. et al.; Measurements of Total Reactive Nitrogen During the Airborne Arctic Stratospheric Expedition, Geophys. Res. Lett., Vol. 17, No. 4 (1990), 485~488.
 - 21) Pool, L.R., McCormick, M.P.; Polar Stratospheric clouds and the Antarctic Ozone Hole, J. Geophys. Res., Vol. 93, No. D7 (1988), 8423~8430.
 - 22) Watson, R.T. (ch), Ozone Trend Panel Report, (1988), NASA Headquarters, Washington D.C.
 - 23) (a) 環境庁; オゾン層等の監視結果に関する年次報告書, 平成元年度 (1990年).
(b) 平成元年度環境庁委託業務結果報告; オゾン層等状況解析調査—基礎調査—報告書 (1990), 日本気象協会.
 - 24) Hammitt, J.K. et al.; Future Emission Scenarios for Chemicals That May Deplete Stratospheric Ozone, Nature Vol. 330, No. 6150 (1987), 711~716.
 - 25) 円尾恵一; 特定フロン代替物質の開発と実用化動向, 公害と対策, Vol. 26, No. 8 (1990), 17~23.

