

# 1. クロロフルオロカーボン類について

## 1-1. クロロフルオロカーボン類とは

クロロフルオロカーボン類とは、その名前の通り炭素に塩素とフッ素が結合している化合物の総称である。本論で取り扱うのは、トリクロロフルオロカーボン(CFC-11)、ジクロロジフルオロカーボン (CFC-12) および1.1.1. トリクロロトリフルオロカーボン (CFC-113) の3種 (表1-1) である。

クロロフルオロカーボン類は1928年、アメリカのジェネラルエレクトリック社のトーマス・ミジエリーが安全な冷媒として開発をはじめ、1930年に開発に成功した。そこで、デュボン社とジェネラルエレクトリック社が共同で、1931年からFreon-11, Freon-12の商標で販売を開始し、世に広まることとなる。我が国においては、戦時中とくに潜水艦の冷媒として用いるため、大阪金属工業(ダイキン)がフロンの名前で製造をはじめている。(本論では、総称としてはクロロフルオロカーボン類と、また個々の化合物に対してはCFC-11, CFC-12, CFC-113などと表記することとする。) クロロフルオロカーボン類の特徴としては、無味無臭、非腐食性、高断熱性、絶縁性、選択的溶解性があり、化学的にも物理学的(熱的)にも安定であり、何より人体への“直接的な”影響がないことから、当時は「夢の物質」「奇跡の流体」と呼ばれ、冷媒、エアロゾル用噴射剤、発泡剤、精密機器用洗浄剤、消火剤などとして急速に広まっていった。

## 1-2. クロロフルオロカーボン類規制への動き

広く工業界で用いられていたクロロフルオロカーボン類であるが、1970年代前半Rolandらによって、クロロフルオロカーボン類によるオゾン層の減少とそれにとまなう人類生態系に与える影響が指摘される (Molina and Roland 1974) と、それをうけて1977年から国際環境計画 (UNEP) でクロロフルオロカーボン類問題が議論されることとなる。1985年には「オゾン層保護のためのウィーン条約」、続いて1987年には「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」が採択され、5種類のクロロフルオロカーボン類 (特定フロン: CFC-11, CFC-12, CFC-113, CFC-114,

表 1-1 主なクロロフルオロカーボン類とそのオゾン破壊能力

規制対象オゾン破壊物質 (特定フロン)	構造式	ODP
CFC-11	$\text{CCl}_3\text{F}$	1.0
CFC-12	$\text{CCl}_2\text{F}_2$	1.0
CFC-113	$\text{CCl}_3\text{CF}_3$	0.8
CFC-114	$\text{CCl}_2\text{FCF}_3$	1.0
CFC-115	$\text{CClF}_2\text{CF}_3$	0.6
(ハロン)		
Halon-1211	$\text{CF}_2\text{ClBr}$	3.0
Halon-1301	$\text{CF}_3\text{Br}$	10.0
Halon-2402	$\text{CBrF}_2\text{CBrF}_2$	6.2
(その他)		
四塩化炭素	$\text{CCl}_4$	1.2
トリクロロエタン	$\text{CCl}_3\text{CH}_3$	0.2
主な代替フロン		
HCFC-22	$\text{CHClF}_2$	0.055
HCFC-123	$\text{CHCl}_2\text{CF}_3$	0.02
HCFC-124	$\text{CHClFCF}_3$	0.022
HFC-125	$\text{CHF}_2\text{CF}_3$	0
HFC-134a	$\text{CH}_2\text{FCF}_3$	0
HCFC-141b	$\text{CH}_3\text{CCl}_2\text{F}$	0.11
HFC-152a	$\text{CH}_3\text{CHF}_2$	0
HCFC-225ca	$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CHCl}_2$	0.025
HCFC-225cb	$\text{CClF}_2\text{CF}_2\text{CHClF}$	0.033

ODP: Ozone depletion potential (CFC-11を1.0とした重量当たりオゾン破壊能力の相対値)  
AFEASの研究による (AFEAS 1997)

CFC-115) と3種のハロン(臭素が入ったクロロフルオロカーボン類, Halon-1211, Halon-1301, Halon-2402) (表1-1) を1989年からの10年間に段階的に50%まで削減することが決められた。モントリオール議定書は、その後何度かの改定を経て全廃時期の繰上げが検討され、先進国ではすでに1995年末をもって生産と消費が全廃されるに至っている。特定フロンに変わって利用可能でオゾン層への影響が少ない物質(代替フロン)(表1-1)が開発されてきたが、これらについても地球温暖化への影響からそれらを規制する動きも始まっている。

1-3. 大気中におけるクロロフルオロカーボン類

自然界にその生成過程をもたないクロロフルオロカーボン類は、人間活動にともなって大気中へと放出される。対流圏内においてクロロフルオロカーボン類は極めて安定であるため、やがて成層圏へと移行していくこととなる。成層圏上部においてクロロフルオロカーボン類は初めて紫外線により分解を受ける。その際、塩素原子が放出され、その塩素原子が成層圏におけるオゾンを連鎖反応的に分解することとなる。(図1-1, Anderson et al. 1991)

クロロフルオロカーボン類はオゾン層破壊物質であるとともに、きわめて強い温暖化能を有する化学物質である。(表1-2) また、大気中での平均寿命が長いのでその影響は後々にまで残ることとなる。

大気中のクロロフルオロカーボン類の測定は1970年代のはじめにLovelockによって初めて行われた(Lovelock 1971) のち、NOAA/OAR/CMDL/HATS (Halocarbons and other Atmospheric Trace Species) やALE (Atmospheric Lifetime Experiment) あるいは、それを引き継いだGAGE (Global Atmospheric Gases Experiment), AGAGE (Advanced Global Atmospheric Gases Experiment) といった計画により連続的に測定がなされている。また分析が行われる以前の大気中濃度 (Mixing Ratio) についても、年々のクロロフルオロカーボン類の生産量と放出量がAFEAS (Alternative Fluorocarbons Environmental Acceptability Study) から報告されているので、それと大気における平均寿命を用いることで年ごとの大気中濃度推定が可能である。(図1-2)

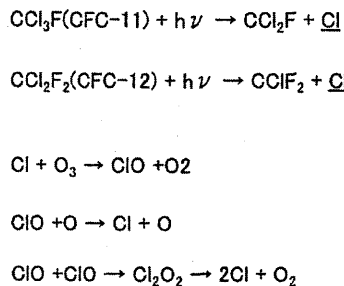


Fig.1-1 Role of chlorofluorocarbons, CFC-11 and CFC-12, on the ozone depletion (Anderson et al. 1992)

表 1-2 主な温室効果気体の温室効果能力と平均寿命

	Pre-1750 Concentration	Present Tropospheric Concentration (Northern/Southern Hemisphere)	GWP (100yr. Time Horizon)	Atmospheric Lifetime (Years)
carbon dioxide(CO <sub>2</sub> ) (ppm)	280	370.3	1	120
methane(CH <sub>4</sub> ) (ppb)	722/680	1842/1729	23	12
nitrous oxide(N <sub>2</sub> O) (ppb)	270	316/315	296	114
CFC-11 (ppt)	0	262/259	4600	45
CFC-12 (ppt)	0	546/539	10600	10
CFC-113 (ppt)	0	82/82	6000	85
carbon tetrachloride(CCl <sub>4</sub> ) (ppt)	0	97/95	1800	35
methyl chloroform(CH <sub>3</sub> CCl <sub>3</sub> ) (ppt)	0	47/46	140	4.8
HCFC-22 (ppt)	0	146	1700	11.9
sulphur hexafluoride(SF <sub>6</sub> ) (ppt)	0	4.7	22200	3200

GWP: The Global Warming Potential is typically used to contrast different greenhouse gases relative to CO<sub>2</sub>. Carbon Dioxide Information Analysis Center: Current Green house Gas Information, [http://cdiac.esd.ornl.gov/pns/current\\_ghg.htm](http://cdiac.esd.ornl.gov/pns/current_ghg.htm) (Oct. 2002)

近年、CFC-11の大気中濃度は特定フロン規制により減少しはじめています。またCFC-12、CFC-113についても、すでに1990年代前半からその増加率は大きく減少した。大気への放出量が減ったことにより、北半球と南半球におけるクロロフルオロカーボン類の濃度の差も減少していることも報告されている (Walker et al. 2000)。

1-4. 海洋におけるクロロフルオロカーボン類

大気中に放出されたクロロフルオロカーボン類の一部は海洋へも移行していく。大気から海洋へもたらされるクロロフルオロカーボン類は、ほぼすべて海面における気体交換過程を経ていると考えられる。

海洋表面におけるクロロフルオロカーボン類の平衡(飽和)濃度 [CFC]eqはHenryの法則に従い、大気中濃度(CFCair)と溶解度(F)の積

$$[CFC]_{eq} = CFC_{air} \times F \quad (1)$$

で表され、その溶解度Fは水温と塩分の関数(図1-3)として決定される (Wisegarver and Cline 1985あるいはWarner and Weiss 1985)。

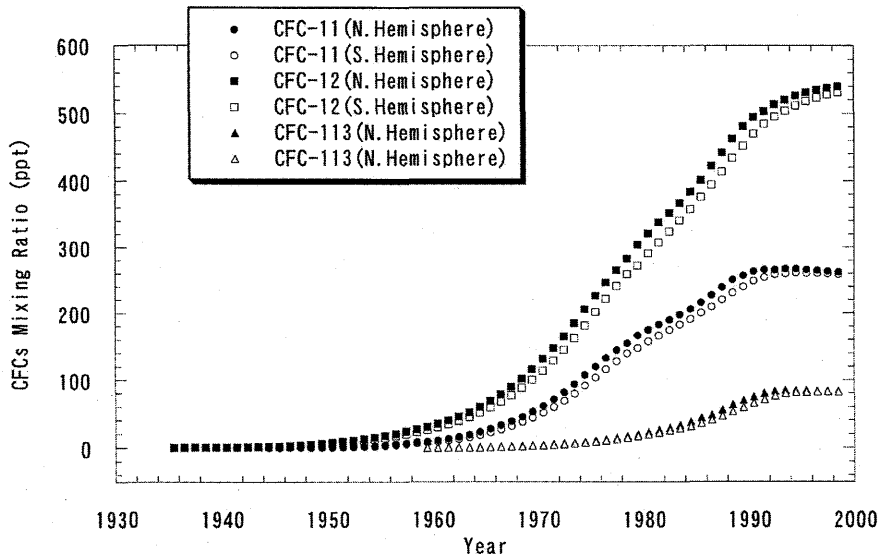


Fig.1-2 Annual mean dry air mixing ratios (ppt) for CFCs, CFC-11, CFC-12 and CFC-113, in the Northern Hemisphere and Southern Hemisphere

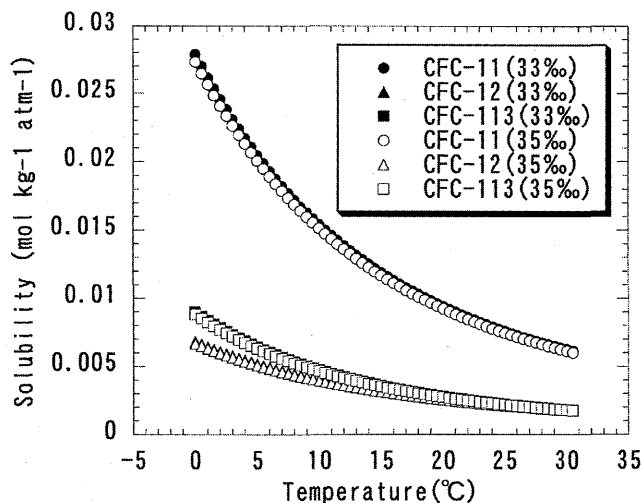


Fig.1-3 Relationship between seawater temperature (°C) and CFCs, CFC-11, CFC-12 and CFC-113, solubilities (mol/kg/atm)

図1-4には凌風丸において東経165度測線上の、北緯30度、北緯15度および赤道上で得られたCFC-11とCFC-12の鉛直分布を示す。ここでCFC-113の分布がないのは、凌風丸のニスキン採水器からと思われるCFC-113の汚染の影響を受けたため分析できなかったからである。表面水濃度は水温による溶解度の影響で北の海域ほど高く、南ほど低くなっている。これまでのように大気中濃度が増加傾向にあれば海洋表面からクロロフルオロカーボン類は海洋に移行していくので垂表層で浅くクロロフルオロカーボン類濃度は高く、深さとともに減少していくことになるはずであるが、図1-4では必ずしもそうはなっておらず、300~400m付近に極大を持つプロファイルとなっている。これは、より冷たい表面水を持つ高緯度海域の表面でクロロフルオロカーボン類を積み込んだ水が海洋中層を経由してこれら海域に到達したことによるものと考えられている。

海水においてもクロロフルオロカーボン類を分解する過程は存在していないことから、海水に溶けたクロロフルオロカーボン類は海水の動きに従って移動していくこととなる。そのため海水の動きを追跡する化学的トレーサー（追跡子）として海洋学の分野では利用されてきた。

### 1-5. 海水流動の化学トレーサーとしてのクロロフルオロカーボン類

図1-5に、大西洋におけるCFC-11とCFC-12の南北断面図（Doney and Bullister 1992）を、また、図1-6には、北太平洋におけるCFC-11とCFC-12の南北断面図（Watanabe et al. 1994）を示す。深層水が形成されることがよく知られている北大西洋においてクロロフルオロカーボン類は4000m以深にまでもたらされているのに対し、北太平洋では、深層水が形成されることはなく中層水が形成されていることから（Sverdrup et al. 1942, Reid 1965, Kitani 1973, Talley and Nagata 1991）、クロロフルオロカーボン類も中層にまでしかもたらされていないことがわかる。北太平洋で形成されている中層水（北太平洋中層水、North Pacific Intermediate Water（NPIW））は、低塩分水として特徴づけることができるが、もっとも塩分の低いあたりの密度である $26.8\sigma_\theta$ におけるCFC-11の太平洋域における分布を図1-7に示す（Warner et al. 1996）。これによると西部北太平洋域のオホーツク海周辺でCFC-11は高く、南東方向に向かって低くなり、さらにそこから西に向かって低くなっている。ごく最近までCFC-11の大気中混合比は年々増加していたことを考えるとNPIWがオホーツク海周辺海域で形成され、それが南東方向に広がっている様子を、この図は鮮明に表しているといえる。

クロロフルオロカーボン類が海水流動の化学トレーサーとして広く用いられている理由の1つとして、それを測定することで時間の尺度を与えることができることがあげられる。クロロフルオロカーボン類により与えられる時間を“CFC age”と呼ぶが、ここでは、3種類のCFC ageの見積もり方について紹介しておく。

1つ目の方法は、ある2地点のパーセントで表したクロロフルオロカーボン類の濃度差が大気中クロロフルオロカーボン類の増加率に対して何年分に相当するかを見積もる方法である。A、B点におけるクロロフルオロカーボン類の濃度を $[CFC_A]$ 、 $[CFC_B]$ とし、大気中混合比の年増加率を $Z$ （%/yr）とおくと、CFC ageは

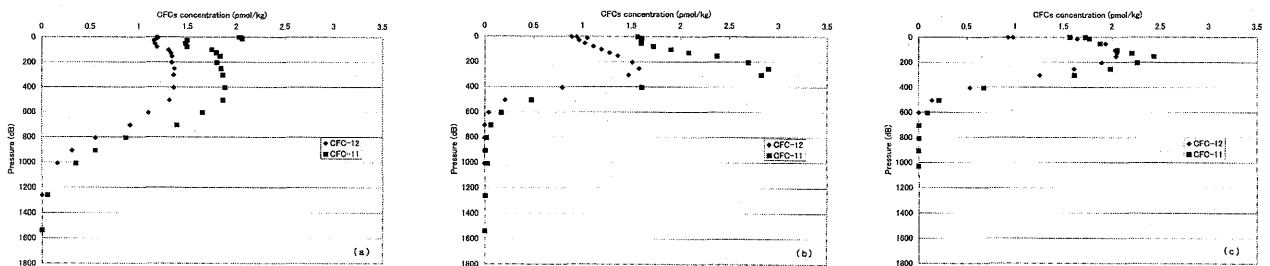


Fig.1-4 Vertical profiles of the CFCs (CFC-11 and CFC-12) at 30°N, 15°N and 0°, 165°E. The water were obtained during the R/V Ryofu Maru Cruise.

$$\text{CFC age (yr)} = \{([CFC_A] - [CFC_B]) / [CFC_A]\} \times 100 / Z \quad (2)$$

で表されることとなる。

この方法における問題は、複雑な大気混合比の増加率をどう記述するかということであるので、年齢の若い海洋表層の混合層内くらいしか応用できずあまり利用されているわけではない。

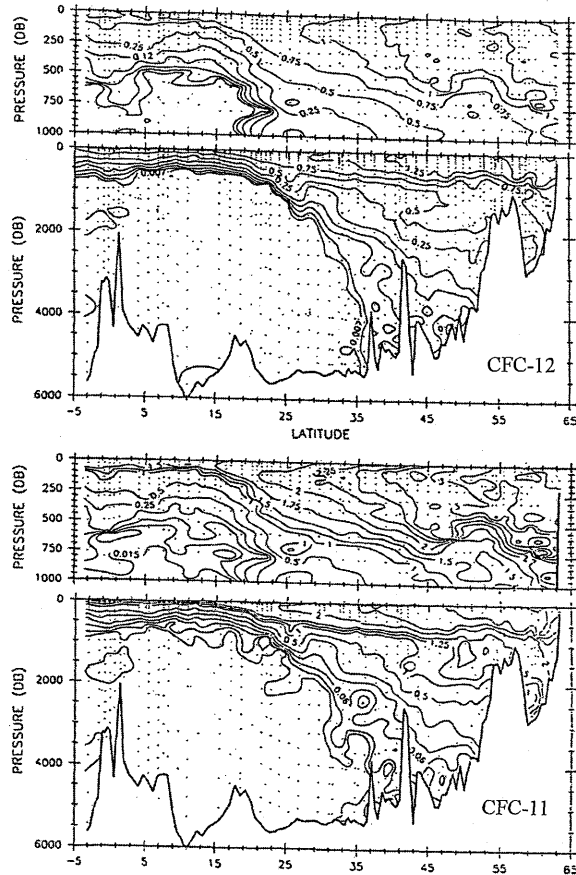


Fig.1-5 CFCs sections in the eastern North Atlantic in 1988 (CFC-12 (Top) and CFC-11 (Bottom))

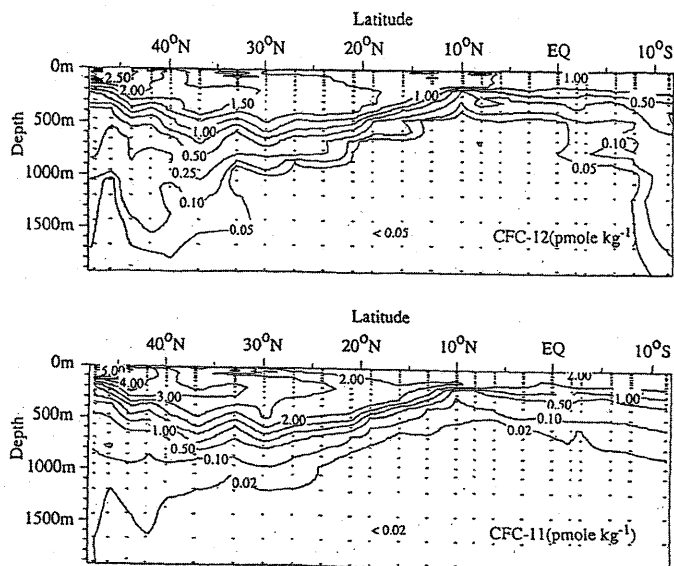


Fig.1-6 CFCs sections in the central North Pacific in 1992 (CFC-12 (Top) and CFC-11 (Bottom))

2つ目の方法は、観測されたクロロフルオロカーボン類の濃度（[CFC]）と、水温および塩分（観測点のものを用いる場合と水塊の形成域のものを用いる場合とがある）から計算されるクロロフルオロカーボン類の溶解度（F）を用いて、クロロフルオロカーボン類の分圧（ $p\text{CFC}$ ）

$$p\text{CFC} = [\text{CFC}] / F \quad (3)$$

を用いる方法である（ $p\text{CFC}$  age）。分圧 $p\text{CFC}$ を大気中のクロロフルオロカーボン類混合比の年ごとの値を使って、いつ頃その水が表面付近に存在していたかを見積もるものである。この方法では、海水が混合してしまうとCFC ageは誤差が生じてしまうこととなる（Yamanaka et al. 1998）。また、形成時の大気との飽和度もまた問題となる。

そこで3つ目の方法として、2つのクロロフルオロカーボン類の比（CFC-11/CFC-12）から上記の方法でCFC ageを見積もる方法も用いられてきた（CFCs ratio age）。この方法では、1970年代から大気中のクロロフルオロカーボン類比が一定となってしまった時期があり、そのころのCFC ageの読みとりができないことという問題がある。

図1-8には、図1-7で示した太平洋の $26.8\sigma_\theta$ 面上における $p\text{CFC}\cdot 11$  age、 $p\text{CFC}\cdot 12$  ageおよびCFCs ratio ageを示す。海水の混合の影響により若干 $p\text{CFC}\cdot 11$  ageや $p\text{CFC}\cdot 12$  ageがCFCs ratio ageに比べてCFC ageが古くなっている。

CFC-11やCFC-12と同じようにCFC ageの見積もりが可能な化学トレーサーとしてCFC-113が期待されていた（Wisegarver and Gammon 1988）が近年、海水中でのCFC-113の分解が報告され（Roether et al. 2001, Vollmer and Weiss 2002）その扱いには注意を要する。

また、クロロフルオロカーボン類ではないがきわめて安定な六フッ化硫黄（ $\text{SF}_6$ ）の利用が期待されているが、海水中でまだきわめて低濃度なため、バックグラウンドレベルの $\text{SF}_6$ の測定値は現時点ではほとんど無い。

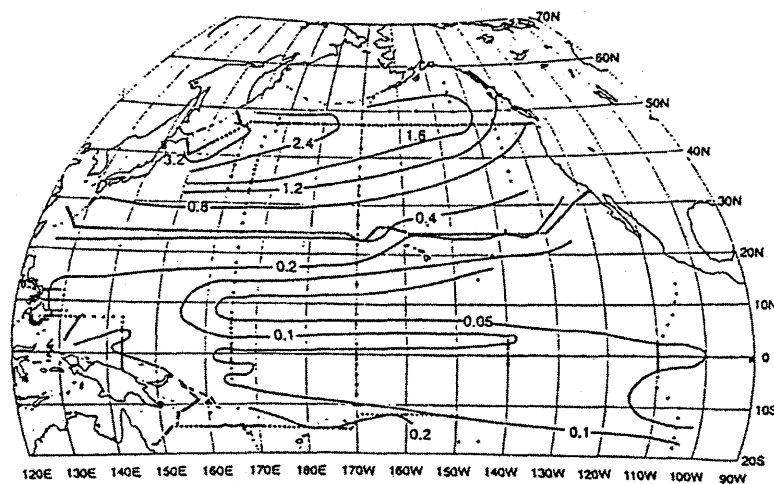


Fig.1-7 Contour plot of CFC-11 on the isopycnal surface of  $26.8\sigma_\theta$  in the North Pacific in 1985-1989

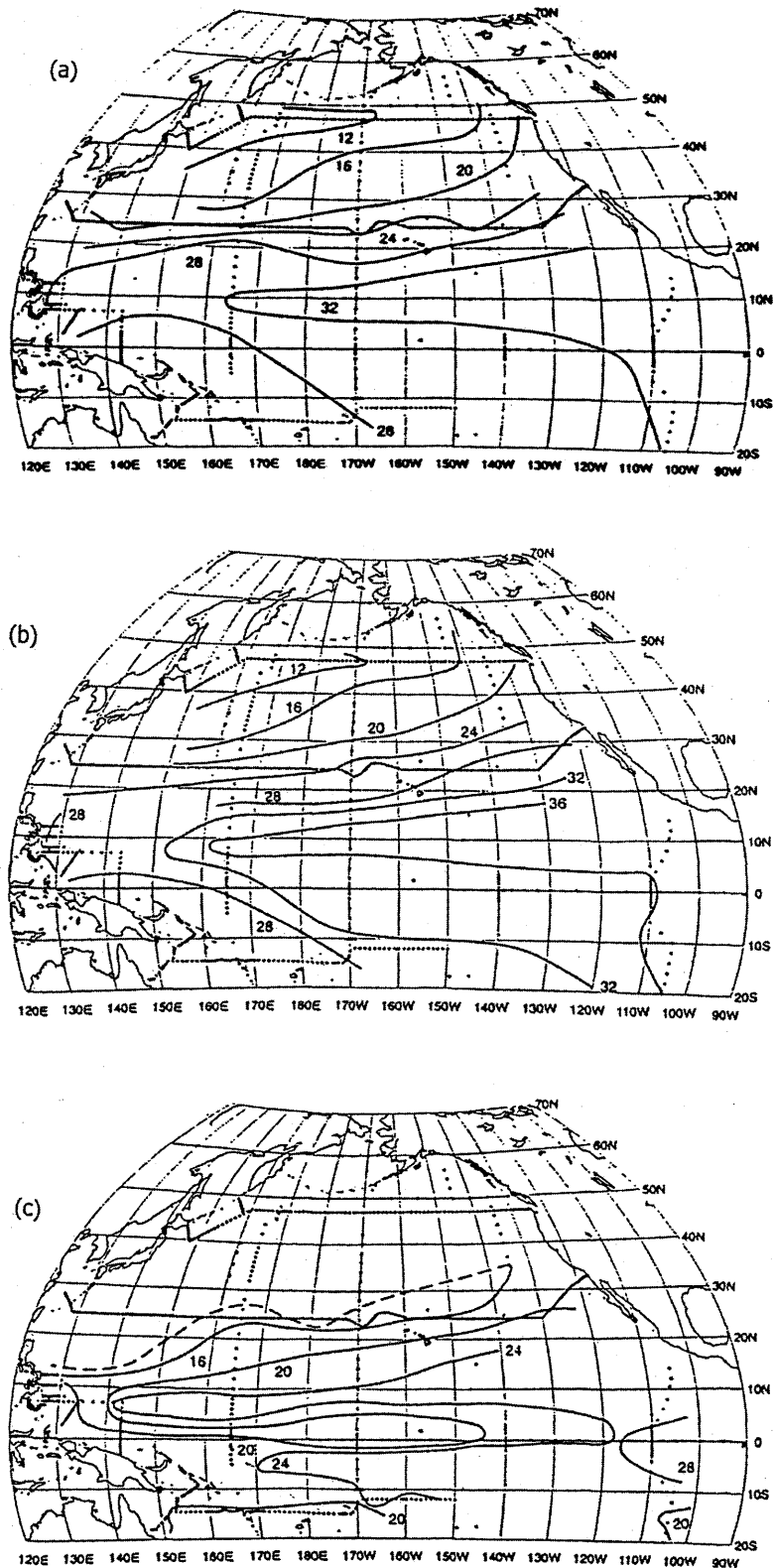


Fig.1-8 Contour plots of apparent CFC ages on the isopycnal surface of  $26.8 \sigma_\theta$  in the North Pacific in 1985-1989  
 ((a) CFC-11 age, (b) CFC-12 age and (c) CFC-11/CFC-12 ratio age)