

角澤 寛

フロン問題の現状について*

The Present Situation Freon Problems

宮良明男**

Akio MIYARA

1. はじめに

最近、新聞やテレビ、ラジオ、雑誌等で環境汚染問題に関するニュースがよく見られるようになってきた。それらには、オゾン層破壊、温室効果、森林破壊、酸性雨、化学廃棄物、海洋汚染など様々なものがある。その中でも特にオゾン層破壊については、図1に見られるように「フロン全廃宣言採択」、「オゾン層の大敵フロン113」、「前途多難のフロン全廃」、「急がれる代替物質開発」などの見出しの新聞記事が世間を騒がし、その問題の大きさを物語っている。

そこで、現在まで集めた資料を基に、オゾン層を破壊していると言われるフロンとはいったい何物で、どのようなところで、どのように使用されているのか？

そして、それが大気にどのような影響を及ぼし、人類にどう関わってくるのか？ また、フロンが使えなくなるとするとそれに代わる新しい物質はあるのか？ その開発状況はどうなっているのか？ など、フロン問題の現状をわかりやすくまとめてみたい。

2. フロン

2.1 フロンとは？

フロンは、正しくはハロゲン化炭化水素 (Halogenated hydrocarbon) といい、メタン、エタン等の炭化水素にフッ素、塩素、臭素等のハロゲン族元素が置換したものである。

フロン (Flon) というのは日本での俗称であり、もとはダイキン工業社の商標名であった。また、フレオン (Freon) と呼ばれることもあるが、それはデュボン社の商標名である。一口にフロンといってもその種類は多く、炭素の数は何個か (メタン系か、エタン系か)、どのハロゲン元素が何個置換しているかによって、一般的に次のように命名されている。

R□□□

┌── フッ素原子Fの数
├── 水素原子Hの数+1
└── 炭素原子Cの数-1

分子構造上の残りの数が塩素Clであり、異性体が存在する場合には、バランスの良い順に、無印、a、b、cを後ろにつける。臭素Brを含む場合には、Bとその数を後ろにつける。この臭素を含むフロンはハロンとも呼ばれる。この命名法の例外としては、共沸混合冷媒があり、それは500番台の数字で表す。

ハロンは次のように命名法されている。

ハロン□□□□

┌── 臭素原子Brの数
├── 塩素原子Clの数
├── フッ素原子Fの数
└── 炭素原子Cの数

ハロンの場合には、分子構造上の残りの数が水素Hである。

しかし、最近ではフロン問題に関連して、頭文字の



図1 最近の新聞記事より

* 平成元年5月22日第38回佐賀ハイテク研究会にて講演
** 佐賀大学理工学部附属海洋熱エネルギー変換実験施設

Rの代わりにそれを構成している元素の頭文字をとり、CFC, HFC, HCFC等が使われるようになってきた。それらはそれぞれ

CFC : chloro-fluoro-carbon

HFC : hydro-fluoro-carbon

HCFC : hydro-chloro-fluoro-carbon

の略語である。このような命名法が使われるようになった理由については後で述べる。

現在規制の対象になっているフロンおよびハロンは

フロン 11, 12, 113, 114, 115

ハロン 1211, 1301, 2402

のフロン5品目, ハロン3品目である。

2.2 フロンの誕生

フロンが最初に世の中に現れたのは1928年であり、トーマス・ミッジリーによって冷蔵庫用の冷媒としてフロン12が発明された。それまでの冷媒としてはアンモニアや二酸化硫黄等が使用されていたが、いずれも毒性や腐食性が強く、安全面での問題があった。それに対して、フロンでは、

- 熱に対して安定
- 不燃性である
- 金属に対して腐食性がない
- 優れた溶解性である
- 電気絶縁性が大きい
- 毒性が少ない

等の特徴があった。トーマス・ミッジリーは、フロンの安全性を示すためにアメリカ化学会の席上で、フロンガスを思いっきり吸いこんでから、ろうそくの火を一気に吹き消してみせたという。このような優れた特性があったので、その後、色々な種類のフロンが開発され、冷蔵庫やクーラー等の冷媒としてはもとより、半導体の洗浄剤や溶媒、発泡剤、エアゾール噴射剤等として広く使用されるようになった(図2)。

2.3 フロンの使用状況

図3は、1979年から1986年までの日本におけるフロンの生産量の伸び率を示したものである。生産量は年々増加しており、1979年に6.5万トンであった生産量が1986年にはその約2倍の14万トンになっている。特に洗浄剤・溶媒用途としてのフロンの生産量の伸び率は大きく1979年の1.1万トンから1986年にはその5倍の5.5万トンにまで達している。

表1は、主なフロンについて日本国内での用途別の出荷量をフロンの種類別に示したものである。出荷量の最も多いものは洗浄用として広く使用されている

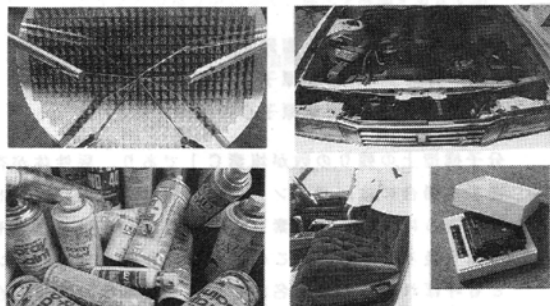


図2 フロンの使用例¹⁾

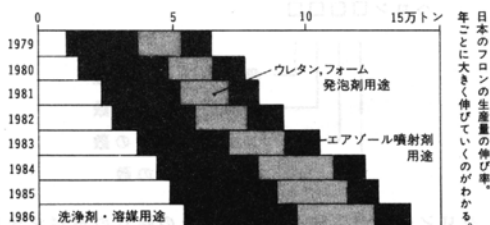


図3 日本のフロンの生産量の伸び率¹⁾

表1 フロンの用途別・種類別国内向け出荷量²⁾

(1986年、トン、推定値)						
種 別	冷 媒	エアゾール	発 泡	洗 浄	その他	合 計
CFC 11	(5.8) 2,573 (1.7)	4,439 (2.8)	21,211 (13.7)	305 (0.2)	873 (1.6)	29,401 (19.1)
CFC 12	(48.3) 21,439 (12.8)	7,157 (4.6)	9,292 (6.0)	0	315 (0.2)	38,203 (24.6)
CFC 113	(0.3) 144 (0.1)	159 (0.1)	176 (0.1)	62,182 (40.2)	917 (0.6)	63,578 (41.1)
CFC 114	(0.3) 134 (0.1)	150 (0.1)	1,318 (0.8)	0	11 (0.01)	1,613 (1.0)
CFC 115	(0.3) 119 (0.1)	0	0	0	11 (0.01)	130 (0.1)
HCFC22	(43.8) 19,845 (12.4)	0	90 (0.1)	0	600 (0.4)	19,935 (12.9)
そ の 他	(1.7) 759 (0.5)	50 (0.03)	0	600 (0.4)	550 (0.3)	1,959 (1.2)
合 計	(100) 44,413 (28.7)	11,955 (7.7)	32,087 (20.7)	63,087 (40.8)	3,277 (2.1)	154,819 (100)

注) ()内は冷媒だけの百分率を示す。

()内はCFC全出荷量の百分率を示す。

CFC113であり、それは全体の41%を占めている。その次に多いものはCFC12であり、それは主にカーエアコンや冷蔵庫、冷蔵庫用の冷媒として使用されている。この2種類のフロンの生産量を合わせると全体の65%にも達する。ここで注意しておかなければならないことは、この二つのフロンはいずれも規制の対象になっており、今後使用できなくなってしまう可能性があることである。また、表の上から5番目までのフロンが規制の対象になっているがその合計は全体の85%以上である。

図4は、1985年の世界のフロン生産量を地域別に示したものである。世界全体の生産量が105万8千トンであるのに対して、日本の生産量ははそれの約15%の16万2千トンで、オゾン層破壊に対する日本の責任は大きい。また、現在までに生産されたフロンの総生産量は1500万トンと言われ、これがそのまま大気中に放出されていることになる。



図4 世界のフロン生産量³⁾

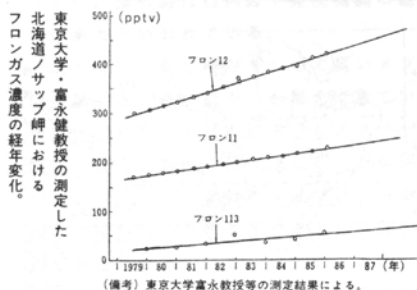


図5 フロンガス濃度の経年変化¹⁾

3. オゾン層破壊

3.1 オゾン層まで達するフロンガス

図5には東京大学の富永健教授が北海道ノサップ峠で測定したフロンガス濃度の経年変化である。大気中のフロンガス濃度はフロン12, 11, 113の順に高く、それらは年々確実に増加していることがわかる。

図6は、気象庁気象研究所によって行われたフロンガスの大気中への広がりやすさのシミュレーション結果である。東京で発生したフロンガスが偏西風によって太平洋上に広がり、速いものは二週間で北半球を一周する。そして、1~2ヶ月で南半球に進出し、三ヶ月後には図6-4のように地球全体に広がっている。

次に、上空へのフロンガスの拡散を考えてみよう。図7は地球の大気の構造と上空へ拡散していくフロンを示したものである。上空へのフロンの広がりには先ほど示した対流圏内でのフロンの横方向の広がり比べて非常に遅く、数年から10年程度の時間をかけてフロンは成層圏内のオゾン層まで達する。そして、オゾン層まで達したフロンがオゾン層を破壊するのである。ここで注意しておかなければならないことは、フロンが安定した物質であることが災いして、10年もの時間をかけて成層圏のオゾン層まで到達してしまうことである。現在までのフロンの生産量が1500万トンであることは先に述べたが、このうち1350万トンのフロンガスが対流圏内をまだ漂っているといわれている。

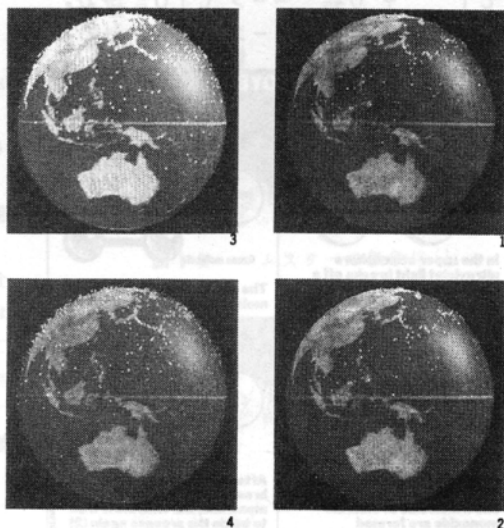


図6 フロンガスの大気への広がり¹⁾

◆南極のオゾン変化

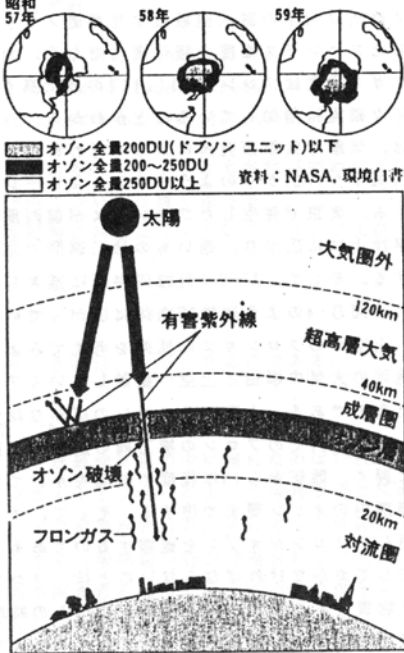


図7 フロンガスの上空への広がり⁽⁴⁾

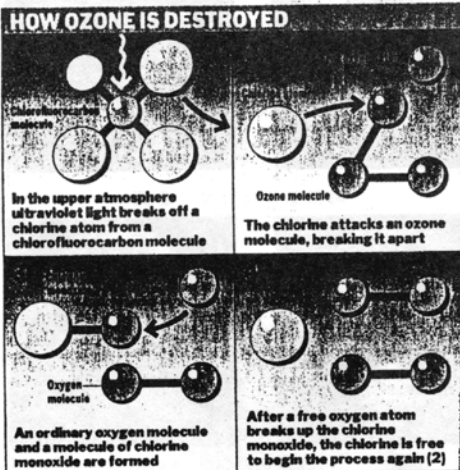
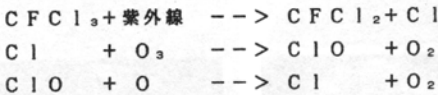


図8 オゾン層破壊のメカニズム⁽⁵⁾

3.2 オゾン層破壊のメカニズム

次に、オゾン層まで達したフロンがオゾンを破壊するメカニズムについて考えてみよう。

一例として CFC11 がオゾンを破壊する場合について考える。図8はCFC11がオゾン破壊の様子をモデル化して示したものである。CFC11に紫外線が当たると塩素原子Clが飛び出す。その塩素原子が触媒となり、酸素原子3個からなるオゾンO₃を破壊して酸素分子O₂と一酸化塩素ClOとなる。そして、一酸化塩素は一個の酸素原子と結び付き塩素原子と酸素分子となる。さらに、その塩素原子が次々とオゾン破壊するのである。すなわち、フロン中に含まれる塩素原子がオゾン破壊の元凶であり、このようなメカニズムで一個のフロン原子が連鎖反応によって大量のオゾン分子を破壊すると言われている。

また、ハロン等の臭素を含んだものは、臭素原子が触媒になりオゾン破壊する。臭素のオゾン破壊の能力は塩素よりもはるかに高いと言われている。

3.3 オゾン層破壊の現状

図9は、NASAによって撮影された1979年から1986年までの南極上空でのオゾン層の変化である。オゾンホ

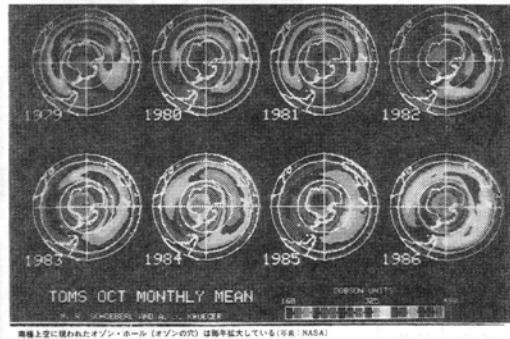
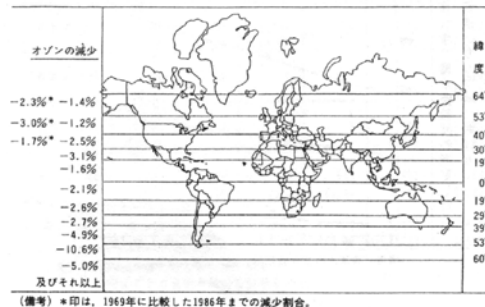


図9 南極上空のオゾンホール⁽⁶⁾



(備考) *印は、1969年に比較した1986年までの減少割合。

図10 世界のオゾン層の減少割合⁽¹⁾

ールと呼ばれるオゾン濃度の薄い部分が年々拡大している。

図10は緯度別にみた1978年から1987年までのオゾン層の減少割合を示したものである。地球上のあらゆる場所でオゾン層が減少していることがわかる。

4. オゾン層の減少による人体への影響

それではオゾン層がこのように減少したことによって、また今後さらにその減少が続いたとすると人体にどのような影響を与えるのであろうか。

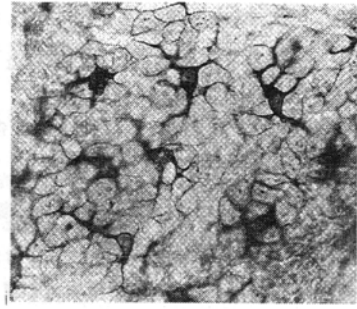
良く知られているようにオゾン層の役割は、太陽からの有害な紫外線を遮ることにある。従ってオゾン層が破壊され薄くなると有害な紫外線が地球上に大量に降り注ぐことになる。

図11は紫外線によって破壊されたランゲルハンス細胞の電子顕微鏡写真を示す。右側が健康な細胞で、左側が破壊された細胞である。また、図12は紫外線を受けたことによって染色体が部分的に入れかわり、姉妹染色体交換という現象になったハムスターの染色体である。このように紫外線を受けることによって細胞や染色体が破壊されてしまうのである。夏に強い紫外線を受け日焼けをしたり、ひどい場合には火傷のようになるのもこのようなことによる。また、次のような4つの理由から、紫外線は皮膚ガンの原因の一つであると考えられている。

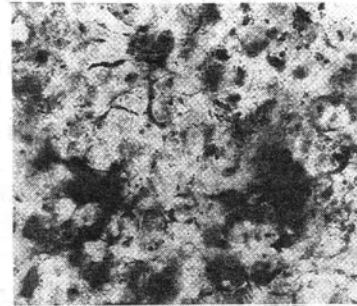
- 1) 皮膚ガンは太陽光線に露出される部分に生ずる。
 - 2) 太陽光線に照らされることの多い屋外労働者は、屋内労働者に比べて、皮膚ガンの発生率が高い。
 - 3) 有色人種は、白人に比べて皮膚ガンの発生頻度が著しく低い。
 - 4) 同一人種では紫外線量の多い地域に住む人のほうが、ガンの発生頻度が高い。
- さらに、紫外線は白内障や免疫機能の破壊とも深い関係があるといわれている。

最近では、死亡率がきわめて高いメラノーマ（悪性黒色腫）という皮膚ガンが増えてきている。図13は厚生省が調査した日本におけるメラノーマの年間死者数の変化だが、毎年増加し、20年間で4倍に激増している。また、紫外線の増加は白内障にも関係しており、紫外線が2%増加すると白内障の発生が1%増加するといわれている。

以上のようにフロンによるオゾン層破壊は、地表への紫外線照射量を増やし、我々の健康や生命を脅かすことになる。



(a)健康な細胞



(b)紫外線で破壊された細胞

図11 ランゲルハンス細胞の電子顕微鏡写真⁽¹⁾

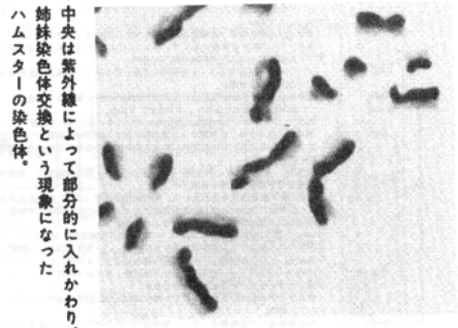


図12 ハムスターの染色体⁽¹⁾

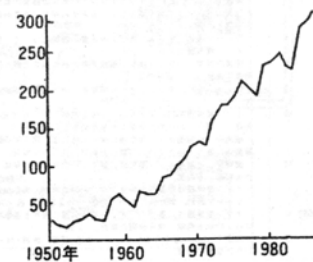


図13 メラノーマによる年間死者数の推移⁽⁶⁾

5. フロン規制の現状

それでは、フロン規制の現状はどうなっているのだろうか。

表2に1974年のローランド博士の警告から1989年3月のロンドン会議までの経過を示す。表を見ると判るように、ローランド博士の警告以降、アメリカやオランダ、スウェーデン等の欧米諸国ではフロンの使用の規制や警告等の措置をとっており、日本においても、1980年にCFC11および12の生産能力の凍結およびエアゾール製品における使用削減の努力を表明している。

そして、フロンによるオゾン層破壊のメカニズムやその影響が明らかになり、問題の重要性が認識されるにつれ、1985年のモントリオール外交会議では先に述べた特定フロンの生産量の削減が決められ、今年のロンドン会議においてはフロンガスの全廃が合意されるに至っている。

表2 ローランド博士の警告からロンドン会議まで⁽⁷⁾

年・月	事 項 (国内の関連)
1974	米国カリフォルニア大学F.S.ローランド博士及びJ.M.モリタ博士が科学雑誌「ネイチャー」において、フロンガスによるオゾン層の減少とその結果による人間及び生態系への影響を指摘した論文を発表。 米政府、エアゾールの規制制として特定フロンの使用を段階的に禁止 (1978年施行)
1977. 5	国連環境計画 (UNEP)、オゾン層問題調整委員会 (CCOL) を発足。
1979. 4	オランダ、フランス、12使用のエアゾール製品 (医薬品及び輸出品を除く) に警告表示の実施。
6	スウェーデン、特定フロンを使用したエアゾール製品 (医薬品を除く) の製造、輸入を禁止。
1980. 3	エ. 域内各国に「①今後、フロン11及び12の生産能力を増強しないこと②エアゾール製品に使用するフロン11及び12を1981年末までに少なくとも30%削減する」ことを勧告。
5	カナダ、特定のフロンを噴射剤とするヘアスプレー等の製造禁止。
12	日本、OECD環境委員会において、フロン11及び12の生産能力の凍結及びエアゾール製品における使用削減の努力を表明。
1981. 7	メルバー、特定のフロンを噴射剤に使用したエアゾール製品 (医薬品を除く) の製造、輸入を禁止。
1984	日本の誌録「気象研究所主任研究官が南極のオゾン層減少」を報告。 「オゾン層の保護のためのウィーン条約」を採択。
1985. 2	12 米国の「フロンガスの環境保護法」及び「オゾンホールについて報告」。
1986. 2	環境庁大気保全部「成層圏オゾン層保護に関する検討」設置。
3, 4	オゾン層保護問題の科学的知見に関する日本の意見交換のための国会開催。 (環境庁、通産省)
5	環境庁「成層圏オゾン層保護に関する検討会」第1回中間報告で、削減目標の実現など3項目の対策を提言。
6	UNEP第14回管理理事会において、閣僚環境庁長官 (当時) が日本政府を代表し、①早急に具体的な規制措置を実施すること、②UNEPの科学的調査の強化のために、日本が応分の協力を行うことを発表。
9	「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」を採択。
10	環境庁「成層圏オゾン層保護に関する検討会」に「制度分科会」を設置。
1988. 2	通産省、化学品審議会に「オゾン層保護対策部会」を設置。 環境庁「成層圏オゾン層保護に関する検討会」第2回中間報告で、オゾン層保護のための制度の基本的な在り方を提言。 環境庁中気保管審議会「オゾン層保護のための制度の基本的な在り方について」答申。
3	通産省化学品審議会「オゾン層保護のための特定フロンの製造等の規制に関する基本的な考え方について」答申。 「オゾン層の保護のためのウィーン条約」及び「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」の締結と「特定物質の規制等によるオゾン層の保護に関する法律案」を国会に提出。 環境庁「成層圏オゾン層保護に関する検討会」に「排出抑制・破壊技術等分科会」を設置。
4	米国NASAが組織するオゾンレベルパールの結果の発表。オゾン層が従来の予測のペースより速く減少しているおそれが出てきており、国際的な対策が十分との懸念が生じる。
5	ウィーン条約、モントリオール議定書の締結について、国会承認。
8	オゾン層保護法公布。
9	環境庁長官、訪米し、オゾン層問題等の日米協力が我が国の国際セクター開催で合意。
10	ウィーン条約、モントリオール議定書への加入等の関係決定及び加入書の送付。
11	オゾン層保護問題に関するハグ会議開催。モントリオール議定書の規制の見直し (強化) のための作業を1年以内のことに決定。
12	環境庁「成層圏オゾン層保護に関する検討会」第3回中間報告で、オゾン層保護法に基づく特定フロンの排出抑制等の在り方を提言。 環境庁「成層圏オゾン層保護に関する検討会」に「反応・影響・モニタリング分科会」を設置。
1989. 1	オゾン層保護法に基づく特定フロンの製造規制に係る省令公布。 ウィーン条約、我が国について発効。(12月29日)
3	オゾン層保護法に基づく「オゾン層の保護に関する基本的事項」及び「特定フロンの排出抑制・使用合理化計画」公布。 米国で「オゾン層を守る一ロンドン会議」開催。世界124ヶ国が参加し、フロンガスを全廃で合意。

6. 代替フロンの開発の現状

現在、規制対象になっているフロンに関して、その代替物質の開発が日米欧のフロンメーカーによって多額の投資と多数の人材を投入され盛んに行われている。前述したように、オゾン層を破壊する元凶は塩素原子である。従って、塩素原子を含まないフロンならばオゾン層を破壊しない、また、塩素を含んでいても地表から20km以上離れたオゾン層に到達する前に対流圏内で分解するならばオゾン層を破壊することはない。このような立場からフロンを分類すると次のようになる。

- 1) オゾン層を破壊するフロン (CFC)
塩素と臭素が入り、水素が入っていない
- 2) 対流圏内で分解するフロン (HCFC)
塩素を含んでいるが分解しやすい
- 3) オゾン層を破壊しないフロン (HFC)
塩素も臭素も含まない

フロンの呼び方をRを頭文字にする方法の代わりに、CFC, HFC, HCFC等が使われるようになったことを前に述べたが、このように命名することにより、オゾン層を破壊しないフロンのHFCとHCFCをオゾン層を破壊するCFCと区別できる。HCFCは水溶性の分子に分解して雨とともに地表に戻ってくるといわれている。

図14に、炭化水素の置換体C1, Fを座標軸にハロゲン化炭化水素の特性を三角座標に示す。水素Hが多いと燃性があり、塩素C1が多いと毒性がある。また、フッ素Fが多いと安定しており、分解しにくい。従って、図中の白い部分にあり、沸点や圧力、その他の所定の特性を持ったものが使用できる可能性のあるフロンであると考えられる。

図15および図16にメタン系およびエタン系のハロゲン化炭化水素について、図12と同様な三角座標

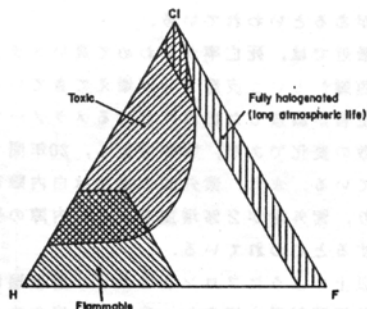


図14 ハロゲン化炭化水素の特性⁽⁸⁾

を示す。実線の四角で囲まれたものは現在使用されているフロンで、破線で囲まれたものは代替品として開発中のフロンである。HFC134a（図中R134a）はCFC12の代替品として、HCFC123（図中R123）はCFC11の代替品として開発が進んでいるものである。

表3に規制対象のフロンとそれぞれの代替品の候補を示す。CFC11, CFC12の代替品に関しては開発がかなり進んでいるが, CFC113やその他のものについては開発が始まったばかりである。しかし, 代替品の開発が進んでいるものに関しても長期の毒性検査が必要であり, それに少なくとも3年, 場合によっては4~5年はかかる。従って, 開発がすみ量産設備が整っても, 代替品として使えるまでにはまだまだ時間がかかるというのが現状のようである。

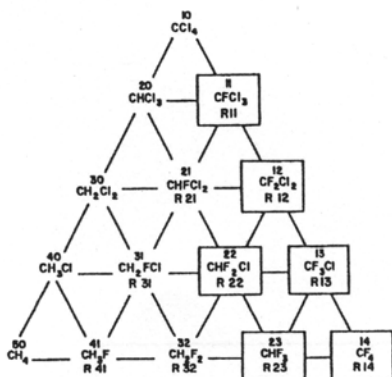


図 15 メタン系炭化水素⁽⁸⁾

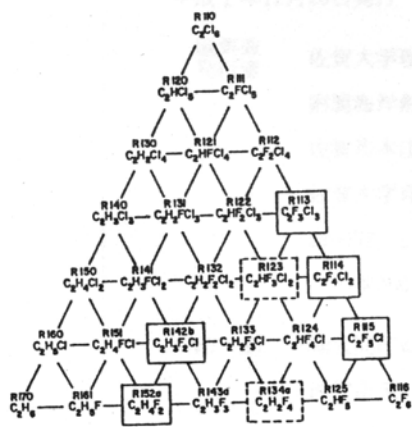


図 15 エタン系炭化水素⁽⁸⁾

また、代替品の開発とともにフロンを大気に出さないための装置や再生システム等も考えられている。図17および図18に洗浄用フロンの回収例および遠心冷凍機の冷媒の再生フロー図を示す。

表3 代替フロンの候補⁽³⁾

	HFC6系	HFC系	その他（混合物系）
CFC 11	HFC6-123 HFC6-1416		R500 R502
CFC 12	HFC6-22 HFC6-124 HFC6-1426	HFC-125 HFC-134a HFC-152b	R500 R502
CFC 113	HFC6-2250a HFC6-225cb		HFC6-1416+HFC6-123+メタノールのフロン系混合物 溶剤+界面活性剤の準水系混合物 S3-IN FRT-1, 2, 3 S3-EN
CFC 114	HFC6-124		
CFC 115			

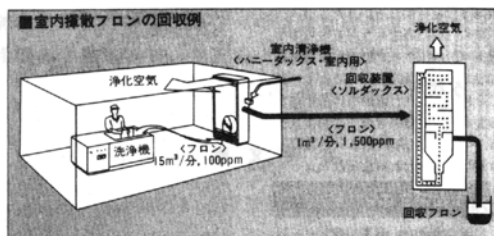


図 17 洗浄用フロンの回収例⁽³⁾

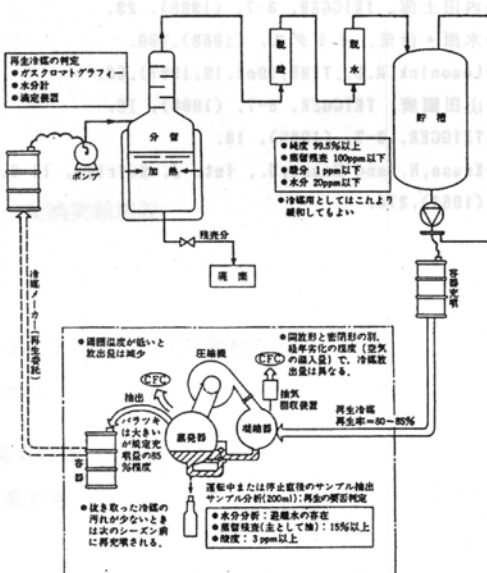


図 1 8 遠心冷凍機の冷媒の再生フロー図⁽²⁾

7. 終わりに

最近、フロン問題に関する新聞記事や解説書が多く出版されており、その中にはかなり詳細な検討を行っているものもある。しかし、対流圏内に多くのフロンが漂っているおり、しかも代替フロンが実際に使用できるようになるまでにはまだ時間がかかることを考えると、フロン問題はまだ予断を許さない状況である。フロンを直接取り扱っている会社や空調機等の修理業者が、フロンを使用しない機器の開発、フロンを大気に放出しないシステムの製作を行う必要があることは言うまでもないが、我々一人一人も、フロンを使用した発泡スチロールやエアゾール等の使用を控える等の努力が必要であろう。

今回はフロン問題に関してのみ調査を行ったが、フロン問題に限らず、温室効果、森林破壊、酸性雨、化学廃棄物、海洋汚染、その他の環境問題は、人類が地球上で生活する限り常についてまわるものであり、現在、それぞれ大きな問題を抱えて、授解決策を模索中という状況のようである。

参 考 文 献

- (1)NHK取材班, NHK地球汚染(1), (1989),
日本放送出版協会.
- (2)日本冷凍協会フロン対策委員会, 冷凍, 83-733,
(1988), 1133.
- (3)内田士郎, TRIGGER, 8-7, (1989), 23.
- (4)木原・伊東, イミダス, (1988), 789.
- (5)Lemonick, M.D., TIME, (Oct. 19, 1987), 58.
- (6)山田國廣, TRIGGER, 8-7, (1989), 12.
- (7)TRIGGER, 8-7, (1989), 18.
- (8)Kruse, H. and Hesse, U., Int. J. Refrig., 11-3,
(1988), 276.