

## A Review of the Theory of CFC-Induced Disruption of the Ozone Layer above Antarctica (Part 1, Questions about the Theory)

Masakazu YAMASHITA\*

(Received April 20, 2007)

This paper presents questions about the theory of ozone layer disruption by chlorofluorocarbon (CFC). In the article, Fig. 3 (a), which a Nobel Prize winner mentioned as a key point, shows an increase in the level of ClO, which is considered as a decomposition product of ozone, but no apparent decrease in the amount of ozone. Figs. 3(a) and (b) indicate no relationship between ClO production and ozone decomposition.

**Key Word:** ozone layer, chlorofluorocarbon,

**キーワード:** オゾン層, クロロフルオロカーボン

### フロンによる南極上空のオゾン層破壊説の検証 (その1 疑問点について)

山下 正和

#### 1. 緒言

この度、ある事情で研究室にたまっていた古い学術雑誌を整理する機会があった。そのときに、いわゆるフロンガスによる南極上空のオゾン層破壊に関する記事をいくつか再読することとなった。この、フロンガスによるオゾン層の破壊問題は、周知のように、国際的な会議によって先進国での使用規制が進んだり、この説の提唱者であったローランド(Rowland)らにノーベル化学賞が与えられたことで、化学者の間では現在では一件落ち着いたかのような感がある。10年ほど前の当時は、『化学こそが環境問題を解決する旗頭』などと息巻いていた日本の化学者も、今ではノーベル賞という権威におののいたかのようで、この説に関してはほとんど疑いもたず、さらなる真理の追及を行うなどということもなく、これで解決済みとして一切問題にしていなかったかのようである。あたかも、科学者としてとるべき懐疑的な態度をとるでもなく、一般庶民のようにマスコミ説を鵜呑みにし、ノーベル賞まで出たことだから…などとまったく気にもして

いないかのよう。

筆者は、この説が広く紹介されたときにどうしても理解できない点があったが、この機会に再度、科学的に検証してみようと思っている。本稿では手始めとして、ノーベル賞受賞者が書いている文章からその疑問点についてとりあげてみる。

#### 2. オゾン層破壊でいわれていること

そもそもこの問題で取り上げられているオゾン層とは、成層圏の中、地表からの上空20~30kmにあり、地上付近の圧力(一気圧)に換算すれば正味の厚さが3mmしかないといわれている $O_3$ の層のことである。これが気圧の低い上空では薄く広がっているわけだが、上空20kmといっても地球全体からみればごく表面に近いところで、地球儀にあてはめると、表面にへばりついているような非常に薄い膜程度のイメージにしかならない。

このオゾン層の $O_3$ は、成層圏に存在している酸素 $O_2$ から太陽光の中にある紫外線UVによって、式(1)のよう

\*Department of Environmental Systems Science, Faculty of Engineering, Doshisha University, Kyotanabe, Kyoto 610-0394, Japan, Tel:+81-774-65-6578, Fax: +81-774-65-6840, E-mail:myamashi@mail.doshisha.ac.jp

にしてオゾン $O_3$ となると考えられている。



この $O_3$ は、UVによって分解もされ、式(2)のように $O_2$ に戻るということも起こっている。



オゾンは、こうして生成と分解を繰り返しながら、常に一定量が成層圏の中に存在しているのである。

さて、地球は46億年前に誕生したといわれている。あるいは48億年前だという説もあるが、どれが正しいかはいくら科学が発達しても誰にも証明することはできない。その地球に、高校の生物の教科書によれば、38億年前に海中に単細胞生物が誕生し、32億年前に光合成を行う生物が誕生したという。これらの生物が30億年近くの間、海中で光合成を繰り返し、当時の大気中の二酸化炭素を徐々に $O_2$ に変えていった。こうしてできた $O_2$ の一部が紫外線の影響で $O_3$ に変えられ、上空で層になって地球を取り巻き、生物に有害な紫外線であるUV-Bが地上に届かないようにカットされ始めていった。こうして約4億年前になって地上にUV-Bが届かなくなり、はじめてシダ類、両生類が地上へ進出してきたといわれている。もちろん、こういった話が真に正しいかどうかは誰にもわからない。だがこのことは、もしこのオゾン層がなくなれば、オゾン層によって遮られていたUV-Bが地上に届き、地上の生き物のDNAが破壊されてすべての陸上生物は死滅するか、陸から海中に逆戻りしなければならないということを示している。ということは、この問題は数ある地球環境問題の中でも、最も深刻で重大な問題であるはずであった。でも意外にもそのような扱われ方はしていないようだ。

現在のいわゆるオゾン層破壊の問題は、大気中に放出されたフロンガスの分解によってでてくる塩素Clのため成層圏のオゾンが分解され、それによって太陽からのUV-Bが地上に届いて陸上の生物に害を与える心配があるということである。今では一応、フロンがその原因だとされ、1995年にはこういった仮説の提唱者にノーベル化学賞まで与えられた。しかし、これまでの科学の進歩の例からみれば、最初の仮説ですべてのことが決まりといったことはほとんどない。だから、フロンが原因だと決めつけるのはまだまだ早いかもしれないし、ほかの原因も十分に考えられる。とくに、後述するような疑問点が

ある場合には、もう一度しっかりと検討してみることも必要だろう。そう言っているほど、提唱者の発表している文章には、どうしても常識では理解に苦しむものがある。

### 3. フロンによるオゾン層破壊説でいわれているメカニズム

フロンとは、1928年にアメリカのGE社のミッドグリー(Midgley)が安全な冷媒として研究をはじめ、1930年に開発に成功した含ハロゲン炭素化合物のことで、1931年からGE社とデュポン社からフレオン12、フレオン11の商標で販売を開始されたものである。アメリカではフレオンと呼ぶのに、なぜ日本ではフロンというのかというと、第二次大戦中に現在のダイキンがフレオンを生産する時に、FREON→FRONのようにアルファベットを一つとったといういことらしい。

代表的なフロンの構造式をいくつか示すと、

- フロン11 (CFC - 11) は、 $CFCl_3$
- フロン12 (CFC - 12) は、 $CF_2Cl_2$
- フロン113 (CFC - 113) は、 $CCl_3CF_3$
- フロン22 (HCFC - 22) は、 $CHClF_2$  となる。

(CFCはchlorofluorocarbonのこと)

さて、30数年ほど前に英国のラブロック(Lovelock)が、電子捕獲型(ECD)ガスクロマトグラフを発明し(かかった費用が当時の50ドルほどだったといわれている)、これを使って、大気成分の中でもとくに電子親和性が大きく、感度の高い化学物質としてフロン-11(CFC-11)( $CCl_3F$ )の観測を行った。当時のフロンの用途は大きく分けて、洗浄剤、冷媒、発泡剤、噴射剤の四つあったが、このようにフロンは多方面で大量に使われて空気中に放出されていたため、ラブロックはその濃度を測定してみようと思ったのだろう。ちなみに、ラブロックは「地球ガイヤ思想」の提唱者である。

次のFig.1は、1971年と1979年に大西洋のさまざまな緯度でフロン濃度を測定した結果である<sup>1)</sup>。

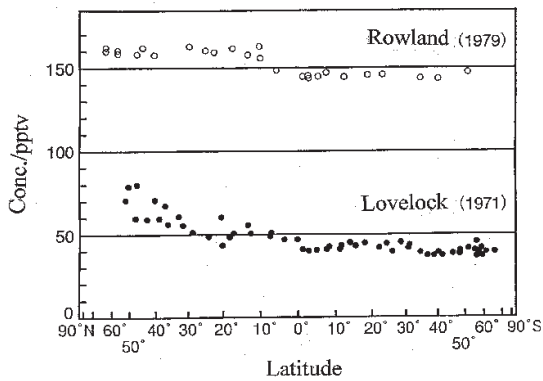


Fig.1 Latitudinal changes in the atmospheric levels

この結果を受けて、ローランドらは塩素ラジカルがオゾン分解すること、フロンが塩素ラジカルの源となることを提唱した。1974年のことであった<sup>2)</sup>。ただ、この時点でフロンがオゾン層破壊の原因だといったことは、ものすごい発想の飛躍であった。

#### 4. フロンは成層圏で分解される…

そもそも大気中では物質はどうなるかというと、大気中には物質が分解されて消滅していく過程がある。要するに、物質は、酸化されたり、分解されて大気圏から除去されていく。

対流圏での除去には、

- ①酸素による酸化を受けて分解される
- ②光によって分解される（塩素など）
- ③雨に溶けて洗い落とされる（HCl など）

などがあるが、フロンはそのどの作用も受けず、対流圏での寿命が非常に長い。言い換えれば、それだけフロンは対流圏では安定だということである。

太陽からくる紫外線のうちでも波長の短いUV-Cは、大気上空のO<sub>2</sub>によって吸収される。その際に、そのエネルギーが熱に変わるので成層圏は上空ほど暖められることになる。その結果、成層圏では下のほうが温度が低くて密度が大きく、対流のない、文字通りの静かな層の積み重ねに成っている。

その成層圏の高度30km付近で、フロンは紫外線の中でもやや波長の長いUV-Bを吸収し、分子内にある塩素を解離するといわれている。つまり、成層圏の中ほどで紫外線を吸収して分解するというのが、大気圏でのフロン分子の除去である。言い換えれば、フロンは対流圏では分

解せず、成層圏へ行ってから分解して塩素原子をだすのであり、この塩素原子が成層圏にあるオゾン分解するとされているのである。

対流圏で除去されず、成層圏まで達したフロンの分布は測定の結果、次のFig. 2のようになっている<sup>3)</sup>。大気中の全塩素濃度も、1950年には0.8ppbであったのが、1990年には約4ppbまで増えてきた。

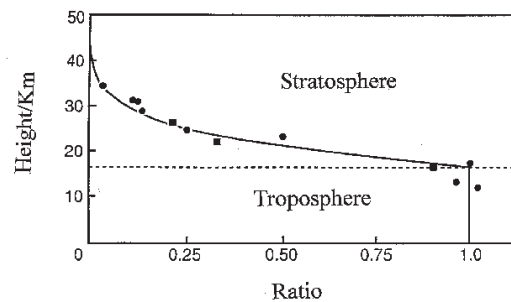


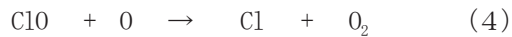
Fig.2 The atmospheric distributions from the ground up to the stratosphere

#### 5. オゾン層を破壊するのがフロンだと…

オゾン層ができ、UV-Bをカットして初めて陸上に生物が住み始めたということは、逆にいうと、オゾン層がなくなってUV-Bが地上に届くと陸上生物は死滅することを意味している。そのオゾン層がだんだんと薄くなり、またオゾン層を破壊している物質がフロンだということになっているのだ。

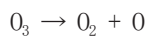
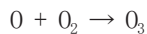
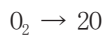
フロンは上述のように、1928年にアメリカで発明された人工物質で、燃えたり爆発したりせず、人体にも安全で、安価にできるので、「今世紀最大の発明」「奇跡の化学物質」などとよばれていた。同じように最大級の賛辞でもてはやされた人工合成化学物質にDDTやPCBがあるが、これらはいずれも現在ではやっかいものとして扱われている。皮肉なものである。同じく、原子力も一時は夢のエネルギーと宣伝されていたが、今では放射性廃棄物の処理に困りはてて、やっかい者扱いをされているようだ。

さて、塩素原子によってオゾンが分解する機構は次の式(3)(4)のように考えられている。



(ClOは一酸化塩素)

塩素がオゾンを破壊した後、もう一度塩素に戻るが、この式(3)と(4)の連鎖は10万回くらいといわれている。オゾン自体はもともと不安定な物質で、塩素がなくても自然に破壊されるのであるが、同時に同じくらい再生されているので、これまでは目立った増減はなかったのである。



メカニズムをまとめると、もともとオゾン層のオゾン量は生成したり、壊れたり(酸素に戻ったり)というサイクルを繰り返して安定していたが、フロンからの塩素がやってきて壊れるほうが多くなってきた。その結果、生成と分解のバランスが崩れて全体としてオゾンが減ったということになる。

## 6. そしてオゾンホール の出現へ

南極のオゾン層の測定は、1957年にイギリスの観測隊が始めたが、その南極のハレーベイ基地で観測した毎年10月の平均オゾン量は300ドブソンであった。しかし、1980年代から急速に下がり、1985年頃には200ドブソン以下となった。要するに南極上空のオゾンの量が減ったということであるが、その原因として、フロンからの塩素原子説が急浮上してきた。

南半球にある南極では8月はまだ冬で、日光が当たらないのでオゾンは失われていないが、9月になって日光が戻ってくるとオゾンの3分の2が失われる。この、オゾンがなくて孔があいたようになっている状態をオゾンホールと呼んでいる。

## 7. フロン原因説の疑問点

さて、社会ではオゾン層破壊の原因物質がフロンであるといわれ、その説の提唱者にはノーベル賞まで与えられた。その受賞者のローランドの文章の中に次のような

件がある(現代化学, 1999年7月号20ページ)。東大の富永健教授による訳と引用された図を紹介する<sup>4)</sup>。

『このように異常なオゾン減少の原因を調べるために、1986~87年にかけて南極域で大規模な調査研究が行われました。飛行機を高度18~20kmの成層圏に飛ばして、オゾンや連鎖反応に関係した塩素化合物を分析したのです。Fig. 3(a)のように、1987年8月の観測では塩素とオゾンが反応してできる一酸化塩素が、南極大陸のまわりの極渦に入って急に増加していますが、オゾンのほうはまだそれほど変化がない。ところが3週間後の9月になると(Fig. 3(b)), 一酸化塩素は極渦内で急増していますが、これに対してオゾンのほうも減っています。3週間の間に、オゾンの2/3が失われたわけです。実は8月はまだ冬で、日光がない状態ですが、9月には日光が南極に戻ってきたためです。このような結果から、南極でのオゾンの異常減少(オゾンホール)の原因が塩素であって、しかもCFC(フロン)の寄与が非常に大きいことが実証されたのです。』(下線と図の番号は筆者)

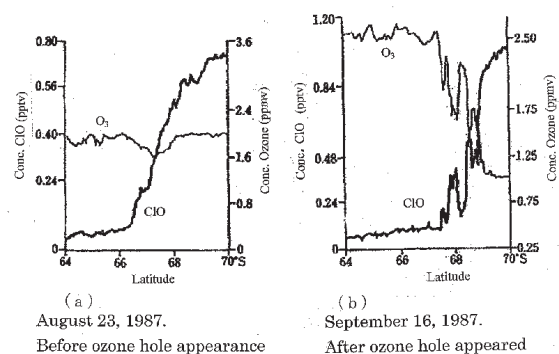


Fig.3 Ozone and ClO measurement by an airplane flying into Antarctica

この二つの図は、フロン悪玉説が定着したといわれている図である。ポーとして読むと一見正しいように思える。でもよく見てみるとどこかおかしい。とくに(a)の図は腑に落ちない。なぜかという、南極域ですでに一酸化塩素が急増しているのである。この一酸化塩素は、式(3)でみたように塩素とオゾンが反応してできるものであり、この時点でこの一酸化塩素ができた分だけオゾンが減っていなければならないと思うのである。なのにオ

ズンはまったく減っていない。これをどう解釈すればいいのだろうか。この二つの図をならべられると、そこから得られる結論は、一酸化塩素の増加とオゾンの減少は無関係ということではないだろうか。なぜこんな単純なことが見過ごされてきたのだろうか。やはり、環境問題やその対策には政治的な影が大きく覆っているのではなからうか。

### 8. フロンが本当に原因か？

これまで述べてきたように、現在ではオゾン層減少の元凶はフロンということになっている。しかし、これまでの科学における進歩の歴史を見ても、これで決まりということはまだまだいい切れない。ほかに知られていない原因がまだある可能性も十分に残っているということをお頭に置いていたほうがよいだろう。本来ならオゾン層がなければ地上で生命は生きることができず、そのことを考えると、一刻も早くその元凶といわれているフロンをなくさなければならないはずである。確かに先進国では、フロンの製造や使用に規制がかかった。しかし、意外にもロシア、中国、インドや開発途上国などでの生産をいまだに野放しにしているといった世界の状況を見ると、フロンが真の原因ではないのかという気がしてくる。いわゆる欧米先進国が地球温暖化問題における二酸化炭素悪者説にしがみついているように、この問題においても政治的に何かほかの原因が意図的に隠されている可能性がある。あるいは、これまでまったく予想もしていなかったことが原因として現れてくるといったことがあるかもしれない。

成層圏オゾン層の破壊について最初にいわれたのは、超音速旅客機（SST）の開発に関連してであったという。この飛行機は、空気抵抗が少ないからという理由で成層圏を飛ぶため、エンジンから排出される窒素酸化物がオゾン層を破壊しないかという懸念があったからである。当時の研究の結果では、この問題は予想より影響が小さかったというようであるが、真実のところは一般人にはわからない<sup>5)</sup>。ただ、恣意的に取り上げるならば、航空機の飛行回数の急激な増加とオゾン層減少の時期は一致しているように見える。あたかも、自動車の台数の急激な増加と地球上での測定気温の上昇の時期が一致しているように。

### 参考文献

- 1) 富永 健, “オゾン層破壊を警告した 3 人の化学者,” 現代化学, No. 1, 16-20 (1996).
- 2) M. J. Molina and F. S. Rowland, “Stratospheric sink for chlorofluoromethanes: chlorine atom-catalysed destruction of ozone”. *Nature*, **249**, 810-812 (1974).
- 3) F. S. ローランド, 現代化学, “成層圏オゾン層破壊と地球温暖化” No. 7, 16-22 (1999).
- 4) 小川利紘, 現代化学, “オゾン層形成と破壊の化学” No. 1, 74-79 (1989).
- 5) 山下正和, 「環境問題の「ほんとう」を考える」, (化学同人, 京都, 2003), p. 111.