

1. 六フッ化硫黄(SF₆)について

1-1. SF₆とは

SF₆は、フッ素 (F) と硫黄 (S) からなる化合物である。常温大気圧下では化学的に極めて安定度が高く、無毒、無臭、無色、不燃性の高い気体である (Table 1)。1960年代から電力供給プラントにおける装置や電子機器の絶縁材として、またアルミニウム・マグネシウムの精錬時に使用するため製造されるようになってきた。

現在のその大気中濃度は極めて低い。しかし、Maiss et al. (1996)は、1970年頃の大気中 SF₆濃度が 0.03ppt (0.03×10⁻¹²) 程度であったのに対し、1990年頃には 3ppt に達したことを報告しており、近年急激に増加を続けている気体の一つである。

Table 1-1 Physicality of SF₆.

化学式	SF ₆	
分子量	146.05	
昇華点	-63.9°C (1atm)	
融点	-50.8°C (224kPa)	
沸点	-63.9°C (1atm、昇華)	
臨界定数	温度	45.60°C
	圧力	3764kPa
	密度	729kg/m ³
比重	(空気=1)	5.11 (20°C、1atm)
密度	(気体)	6.04kg/m ³ (25°C、1atm)
	(液体)	1339kg/m ³ (25°C)
蒸気圧		1264kPa (0°C)
		2109kPa (20°C)
		3327kPa (40°C)
表面張力	8.02mN/m (-20°C)	
粘度	(気体)	1.5 × 10 ⁻⁶ Pa·s (25°C、1atm)
	(液体)	27.7 × 10 ⁻⁶ Pa·s (25°C)
屈折率	1.000783 (0°C、1atm)	
絶縁油への溶解度	0.408mLSF ₆ /mL油	
水への溶解度	0.0063mLSF ₆ /mL水	
SF ₆ への水の溶解度	0.01%	
絶縁耐力	2.3~2.5 (N ₂ =1)	
誘電率	1.002 (25°C、1atm)	
誘電正接=tan δ	< 2 × 10 ⁻⁷ (25°C、101kPa)	

1-2. 温室効果気体としての SF₆

SF₆は、二酸化炭素比での地球温暖化係数(GWP₁₀₀)が 23900 と極めて大きく、またその安定性から大気中の寿命が 3200年と極めて長いため、長期にわたる環境への影響が考慮される。そのため 1997年の地球温暖化防止京都会議 (第3回気候変動枠組条約締約国会議、COP3) において二酸化炭素 (CO₂)、メタン (CH₄)、一酸化二窒素 (N₂O)、ハイドロフルオロカーボン類 (HFCs)、パーフルオロカーボン類 (PFCs) とともに削減対象物質に指定された (気候変動に関する国際連合枠組条約の京都議定書)。これによると、1990年 (ただし、HFCs、PFCs および SF₆は 1995年) の排出量を基準に、2008年から 2012年までの先進国全体で二酸化炭素換算で 5% (日本は 6%) 削減するというものである。ただし、SF₆は電力の安定供給のために必要不可欠であり、またその代替物質の開発が進んでいないため、現在もその使用は継続され、放出を抑える努力が払われているにすぎない。

1-3. 大気における SF₆

Harnisch and Eisenhauer (1998)は、ホタル石 (fluorite、CaF₂) 中での SF₆について記述し、大陸地殻が SF₆を貯蔵し大気へ供給している可能性を示唆した。しかし、その大気への寄与は極めて小さく、大気濃度にしておよそ 0.01ppt 分が地殻由来の SF₆であるとしている。自然界における SF₆の大気への供給源は現在のところそのほかに報告されていないことから大気への SF₆の供給源は人間活動に伴うものがほぼすべてであると言っても過言ではない。

Figure 1-1 に SF₆の大気中濃度の変遷を、CFCs (CFC-11, CFC-12, CFC-113) のそれと合わせて示す。いずれも 1960年以降の工業活動の活発化にともなって急激にその大気中濃度が増加を始めている。SF₆が CFCs と大きく異なるのは、CFCs がモントリオール議定書の発効によって 1990年以降増加速度が低下し始めたのに対

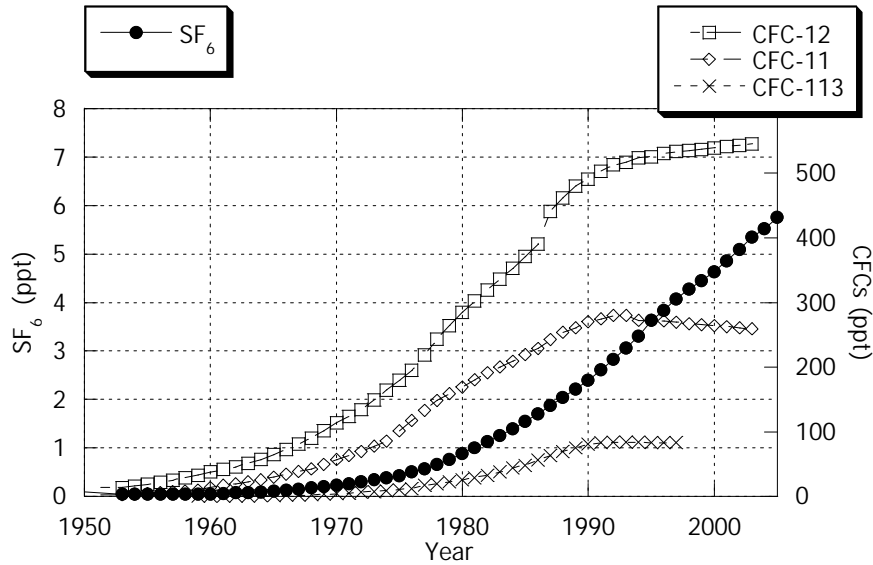


Figure 1-1 Time evolution of atmospheric SF₆, CFC-11, CFC-12 and CFC-113. This figure is based on Walker et al. (2000), Maiss and Brenninkmeijer (1998) and Bullister et al. (2002).

し、SF₆は今なお大気中で濃度を上昇させ続けていることである。

前述してきたように SF₆ は大気中において極めて安定であり、大気中での寿命は極めて長い。そのため、大気中での SF₆ の濃度は気塊の混合過程でのみ変化する保存成分として取り扱うことができる。

1-4. 海洋における SF₆

大気中に放出された SF₆ 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 SF₆ は、ほぼすべてが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 SF₆ の平衡(飽和)濃度 [SF₆]eq は Henry の法則に従い、大気中分圧(P_{SF6air})と、Figure 1-2 で示した海水の塩分と水温の関数で表される溶解度 (Sol.)と気圧(Press.)の積

$$[SF_6]_{eq} = P_{SF6air} \times Sol. \times Press.$$

で表される (Figure 1-3 Bullister et al. 2002)。海水においても SF₆ 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 SF₆ 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 CFCs 同様に海水の動きを追跡する化学トレーサー(追跡子)として、海洋学の分野での利用が期待されている。

1-5. 地球化学トレーサーとしての SF₆

最も初期の大気における SF₆ 濃度の測定値は Lovelock (1971)によって報告された。その中で彼は 1970 年における大気中 SF₆ 測定値を 0.03ppt と報告している。Elias et al. (1976)、Krey et al. (1977)あるいは Singh et al. (1977)によって報告された 1970 年代の大気中 SF₆ 測定値は、いずれも 1ppt 以下であった。その後、各地で観測が実施され(例えば Hirota and Muramatsu 1986、Ko et al. 1993 他)、その増加が報告されてきた。Maiss and Levin (1994)や Maiss and Brenninkmeijer (1998)は彼らの高精度長期ネットワーク観測による値と過去の観測値、さらに人間活動により大気中に放出された SF₆ 量をもとに 1970 年以降の大気中 SF₆ の時系列を作成し、1990 年代前半の年増加率が実に 8%を超えていたことを報じた。

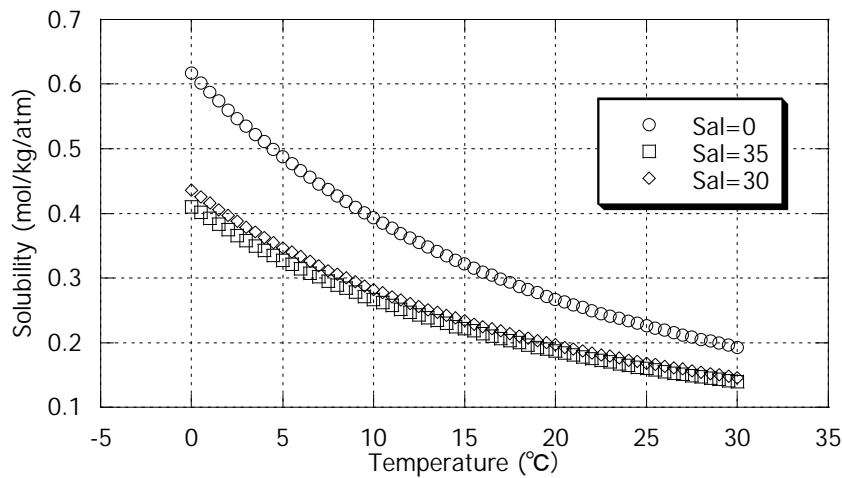


Figure 1-2 Temperature dependence of solubility for SF₆ in water and seawater.

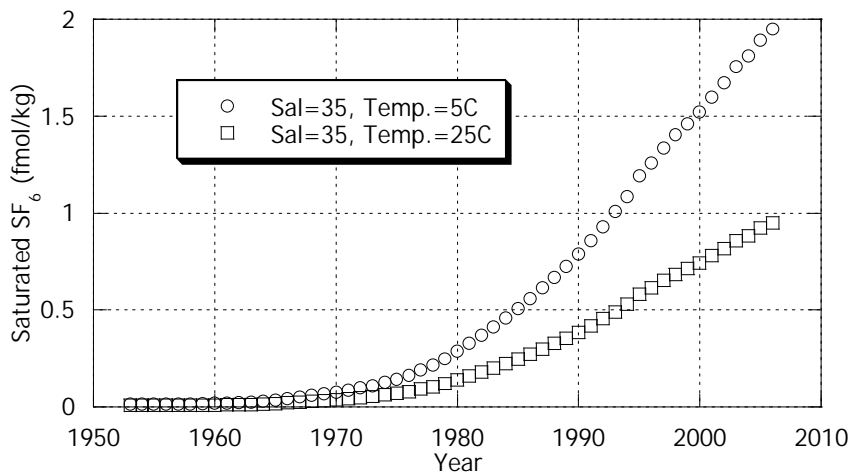


Figure 1-3 Time history of concentration of saturated SF₆ in surface seawater.

Maiss et al. (1996)や Geller et al. (1997)は、SF₆の子午線方向の分布から南北半球での気体交換速度を見積もっている。また Elkins et al. (1996) は、大気圏でのSF₆の鉛直空間分布を描いた。その結果は、CFCsが存在しない高層においてもSF₆が存在しているというもので、大気圏におけるその物質の極めて長い寿命を示唆した。Strunk et al. (2000)は、大気圏鉛直分布観測を中間圏にまで拡張し、そこでのSF₆分解の可能性を示した。

Levin and Hesshaimer (1996)や Kjellström et al. (2000)をはじめ数多くの研究が、大気循環モデル研究での出力を評価するために大気中SF₆の測定値を用いてきた。

水圏における研究は、1980年代中頃に始まった。はじめは、SF₆の大気中濃度及び湖水、海水あるいは地下水への溶解度が低いことから、その測定が困難だったが、1984年における北東大西洋における鉛直分布がWatson et al. (1985)により報告されている。彼らはヘッドスペース法による測定結果として、深層水の形成されるこの海域でSF₆が水深およそ1000mにまで貫入していることを報告した。

しかし、大気から水面（海面や湖面）を通して水圏に溶入したいわばバックグラウンド SF_6 を扱った研究は当時まれで、多くは高濃度に SF_6 が溶解した溶液を水圏に人工的にスパイクし、その移動や拡散の様子を追跡する研究であった。Wanninkhof et al. (1985)は、世界に先駆けて SF_6 スパイク実験をニューヨーク州 Rockland Lake で行い、気圏-水圏間のガス交換係数を風速の関数として表した。Upstill-Goddard et al. (1990)もまた、湖での SF_6 スパイク実験を行った。

海洋においては、スパイクした SF_6 の高濃度のパッチを追いかけることで海水の輸送、混合過程が研究されてきた (Watson et al. 1991a, Ledwell and Watson 1991, Law et al. 1998, Dillon et al. 1999 他)。また、Watson et al. (1991b)は、 SF_6 と合わせて ^3He を海洋にスパイクし、 SF_6 を輸送、混合のトレーサーに、また ^3He を気体交換のトレーサーとして用いた。

2000年代になってようやくスパイクによらずに大気からもたらされた海水中のバックグラウンドの SF_6 の測定がいくつか行われた (Law and Watson 2001, Watanabe et al. 2003, Tanhua et al. 2004 など)。それらは、いずれも水塊が海面にいた時からどれくらいの時間でそこに到達したかを知る「トレーサー年齢」を見積もるために用いられている。それは SF_6 が、CFCs のように

- a. 大気における濃度の時系列がわかり、
- b. 海水に対する溶解度がわかり、
- c. 安定で非活性なため混合のみによってその濃度が変化する保存成分として扱える、

化学物質であることに由来する。

また地下水についても海水同様に年齢見積もりのために用いられている (例えば Bauer et al. 2001 など)。

いくつかの研究が海水の高精度分析のために払われた (Wanninkhof 1991, Law et al. 1994, Upstill-Goddard et al. 1991 など)。しかし、現状では海水中の SF_6 検出限界が 0.05fmol/kg (f: femto (10^{-15})) 程度であり、より深い、より古い海水への応用は難しい。