

# 六フッ化硫黄 ( $\text{SF}_6$ ) を用いた地下水の 滞留時間推定における課題と展望

榑原厚一\*・辻村真貴\*\*・浅井和由\*\*\*

## Review and prospect of groundwater age dating using sulfur hexafluoride

Koichi SAKAKIBARA\*, Maki TSUJIMURA\*\* and Kazuyoshi ASAI\*\*\*

### 要 旨

水資源の質・量評価や持続的開発を行う上で、地下水の滞留時間情報は重要である。我が国における浅層地下水の平均滞留時間は数年から数十年とされ、その推定には六フッ化硫黄 ( $\text{SF}_6$ ) をトレーサーとして用いる手法が最も有効である。本稿では、 $\text{SF}_6$  を用いた地下水の滞留時間推定法に関し、原理、問題点、制限要因等を概説する。さらに代表的な研究事例を紹介しながら今後の研究課題を展望する。 $\text{SF}_6$  の大気中濃度は将来においても単調に増加すると予測され、水文科学における本手法の有するポテンシャルは継続的に高まっていくと考えられる。我が国における地下水中の  $\text{SF}_6$  濃度に関し、様々な場の条件下での観測を継続し、着実に蓄積することが重要である。

**キーワード：**若い地下水、年代推定、六フッ化硫黄、環境トレーサー

### 1. はじめに

近年のアジア・アフリカ等を中心とした急速かつ無秩序な経済発展が、世界的な天然資源の汚染や枯渇をもたらしていることは周知のとおりである (OECD, 2012; WWAP, 2015)。とりわけ、私たちの生活に無くてはならない水資源の持続的利用と開発は、喫緊のグローバル課題と言える。多種多様な水資源の中で、賦存量が多く、アクセスが比較的容易とされる地下水の重要性は日を迫うこ

とに高まっている (Alley et al., 1999)。地下水を適切に管理していくうえで、地下水流動系を把握する事は重要であるが容易ではない。“地下水の滞留時間”は、水が地下水面に供給 (涵養) されてから帯水層中を移動に要した時間として定義されるが、この情報を取得することは、地下水流動系を把握する上で基本的に重要であり、従来からそのアプローチが注目されている (McGuire and McDonnell, 2006)。すなわち、地下水の滞留時間は、地下水涵養から流出に至る一連の流動系を明

\* 筑波大学大学院生命環境科学研究科持続環境学専攻 (〒305-8572 茨城県つくば市天王台1-1-1)  
Doctoral Program in Sustainable Environmental Studies Graduate School of Life and Environmental Sciences, University of Tsukuba

\*\* 筑波大学生命環境系  
Faculty of Life and Environmental Sciences, University of Tsukuba

\*\*\* 株式会社地球科学研究所  
Geo-Science Laboratory Co. Ltd.

確にする上で地下水水文学的に重要であるとともに、地下水資源の更新時間、持続可能な利用・管理・開発を考える上でも、必要不可欠な要素であると考えられる。

地下水の滞留時間を推定する手法として、対象とする流域を3次元にモデル化し地下水流動をシミュレーションする手法と、分析された地下水中のトレーサー値を滞留時間情報へ変換する手法がある。前者では、計算可能なモデルを構築するため、標高・土層厚・地質構造・植生・透水係数・間隙率といった場の条件に関する詳細なデータが必要不可欠である。そのため、地質等の物理情報が入手困難な地域における適用が容易ではない。一方、トレーサーを用いる手法では、トレーサー濃度から直接的に滞留時間へ換算できることから、現場適用が現実的である。従来、トレーサーを用いた地下水滞留時間推定の研究は、欧米などの安定陸塊上の地下水を対象とした研究 ( $^{14}\text{C}$  等を用いた、数千年から数万年オーダーでの推定) や、降雨流出水・地表近傍の地下水に焦点を当てた研究 (酸素・水素安定同位体比等を用い、数日から数週間オーダーでの推定) が中心であった (風早ほか, 2007; Klaus and McDonnell, 2013)。

我が国のように、降水量が比較的多く山地が卓越する地域では、定常時において地下水の滞留時間は数年から数十年オーダーと比較的若いことが想定される (浅井・辻村, 2010)。トリチウム ( $^3\text{H}$ ) は、こうした若い地下水に適用が可能であり、採水から分析までの行程が比較的容易であることから、これまで、国内で地下水滞留時間研究に用いられてきた (北岡・吉岡, 1984; 馬原, 1996)。すなわち、1950年代から60年代に北半球の各地で核実験が行われ、短期間に大気中の  $^3\text{H}$  濃度が急激に上昇したことを利用するものである。しかしながら、 $^3\text{H}$  は半減期が12.43年と短く、現在では降水中の濃度が天然レベルにまで減衰しており、数年オーダーの地下水滞留時間推定に直接適用することは難しくなっている。それでも、前述の核実験前後のいずれかに涵養された地下水であるかを特定する目的では、明らかに最適なトレーサーである (浅井・辻村, 2010)。また、他のトレーサーや数値モデルとの組み合わせにより若い地下水の滞留時間を推定することも有効であると指摘

されている (Gusyev et al., 2013)。

トリチウム同様、若い地下水の滞留時間推定が可能なトレーサーに CFCs (chlorofluorocarbons, フロン類) があげられる。Busenberg and Plummer (1992) により、その有効性が示されると、浅い帯水層や山岳地域を対象として、世界各地で CFCs の適用例が報告され始めた (Cook et al., 1995; Oster et al., 1996; 辻村ほか, 2006; 浅井・辻村, 2010; Kelly and Glenn, 2015; 井出ほか, 2016)。CFCs は、理想的な冷媒・溶剤として、米国で人工的に合成され、1930年以降大気中の濃度が急上昇した物質である。しかしながら、重大な温室効果ガスであることに加え、オゾン層を破壊することが確認されたことで、1987年のモントリオール議定書発効以降、CFCs の生産・使用が制限された。近年、大気中 CFCs 濃度は減少に転じ、20年未満の特に若い地下水の滞留時間推定への有効性は弱まっている。

そのような背景の中、Busenberg and Plummer (2000) により、現在もなお大気中で濃度上昇し続ける代替フロンの  $\text{SF}_6$  (六フッ化硫黄) が新たなトレーサーとして提案された。 $\text{SF}_6$  は、今後も大気中濃度が単調に上昇し、優れたトレーサビリティを維持することが予測・指摘されている。環境中濃度が数 pptv (parts per trillion by volume) オーダーかつ、水への溶解度も非常に小さい  $\text{SF}_6$  について、欧米で分析の高度化が進み、地下水滞留時間研究が蓄積されている (例えば、Busenberg and Plummer, 2000; Gooddy et al., 2006; Darling et al., 2012)。しかしながら、日本国内に目を向けると、海洋循環分野において  $\text{SF}_6$  トレーサーが用いられているものの (間木・下島, 2002; 時枝ほか, 2007)、地下水滞留時間研究への適用事例は多くないのが現状である (例えば、Asai et al., 2013; Kashiwaya et al., 2014; Nakaya et al., 2015)。

近年世界各地で議論されている、持続可能な水資源開発とその利用は、我が国においても喫緊の課題として位置づけられる。その課題への貢献という意味でも、最も基礎的な情報を与える地下水滞留時間研究の重要性は高まっている。本稿では、 $\text{SF}_6$  を用いた若い地下水の滞留時間推定の手法・問題点・現場適用事例・展望を論説する。

## 2. SF<sub>6</sub>の性質と起源

SF<sub>6</sub>は、フッ素 (F) と硫黄 (S) の化合物で、無色・無臭・無毒の不活性ガスである。人工的に、無水フッ素 (HF) の電気分解によって得られるフッ素ガスと、硫黄を反応させることにより合成される。腐食性・爆発性がなく、非常に優れた電気絶縁性を示すことから、変圧器やガス遮断器等の絶縁媒体・消弧媒体として利用されている。また、昇華点が-63.9℃ (1 atm) であり、低温時においても気体状態を維持することから、工業において無くてはならない気体である (時枝ほか, 2007)。

1953年以降、工業用途でSF<sub>6</sub>の生成が米国をはじめ世界各地で行われるようになった。その結果、1950年代初頭では、大気中SF<sub>6</sub>濃度は、ほぼ0 pptvであったのが、現在 (2016年) では、北半球平均で8.9 pptvとなっている (Fig. 1)。Busenberg and Plummer (2000) は、この大気中SF<sub>6</sub>濃度の急激な上昇の理由を、大気中・土壤中数百年から千年オーダーで安定であること、地球上に、SF<sub>6</sub>を貯留させる機能がないことを指摘している。また、二酸化炭素の23,900倍もの温室効果をもたらすガスであることが知られ、1997年に発行された京都議定書によって、排出規制が設

けられた。しかしながら、SF<sub>6</sub>は工業で必要不可欠であることから、今後も大気中濃度は上昇することが予測されている。現在では、SF<sub>6</sub>濃度増加率は年8%を超えているということも報告されている (Maiss and Levin, 1994)。そのため、地下水研究におけるSF<sub>6</sub>トレーサーの有効性は、将来的にも続き、高時間分解能での滞留時間推定幅が拡大すると考えられる。

SF<sub>6</sub>は自然界での保存性が高く、微生物分解や吸着の影響は小さい。このことは非常に大きな利点であるが、地球上に存在する全てのSF<sub>6</sub>が人為起源ではなく、自然起因のSF<sub>6</sub>付加もあることが同時に指摘されている (Busenberg and Plummer, 2000; Koh et al., 2007)。蛍石や珪酸塩を多く含む火成岩、温泉・鉱泉水、火山活動のある地域は比較的SF<sub>6</sub>のバックグラウンド値が高いが、火山活動・地質由来の大気中平均SF<sub>6</sub>濃度は、0.04 pptv以下であり、人為起源のSF<sub>6</sub>と比べ、きわめて低い (Maiss and Brenninkmeijer, 1998)。そのため、火山活動が活発な地域等の特殊な場合を除き、自然由来のSF<sub>6</sub>は地下水滞留時間推定に影響を及ぼさないと考えられる。SF<sub>6</sub>トレーサーにおける、長所・制限要因について、Table 1にまとめているので参照いただきたい。

トレーサーになりうる重要な性質は、無害であること、分析コストが低いこと、化学的に安定であること、自然界に存在しないまたは非常に低濃度であること、低濃度から高濃度まで分析可能で

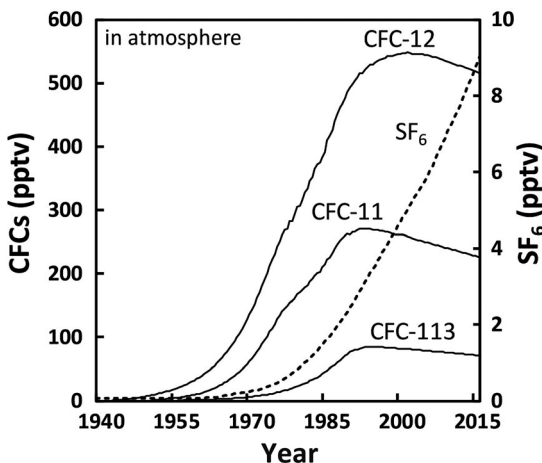


Fig. 1 The historical atmospheric mixing ratios of CFCs and SF<sub>6</sub> in Northern Hemisphere air. Data was obtained from USGS The Reston Groundwater Dating Laboratory: <http://water.usgs.gov/lab/> (accessed on 10<sup>th</sup> May, 2016).

Table 1 Advantage and limitation of SF<sub>6</sub> tracer method for water age dating.

### Advantage

Wide dating range at 2016: 1-45 years  
High time resolution on age dating: 1 year resolution  
Uncomplicated sampling and analyzing procedure  
Continuous availability for young water dating  
No-toxic property  
Ideally-conservative characteristics in environment  
Little microbial degradation and sorption  
Low natural background: less than 0.04 pptv

### Limitation

Regional anthropogenic source  
Regional natural source  
Significant error due to excess air

あること、サンプリング・分析が容易であること (Busenberg and Plummer, 2010) であり、サンプリング・分析手法は後述するが、 $\text{SF}_6$ は、上記すべての条件を満たしている。

### 3. 大気中の $\text{SF}_6$

$\text{SF}_6$ は二酸化炭素の23,900倍の地球温暖化係数を有しており、その他の温室効果ガス (例えば、フロン・メタン・一酸化二窒素) と比較しても最も強力である。そのため、世界各地で大気中  $\text{SF}_6$  濃度のモニタリングが行われている。例えば、米国海洋大気庁 (NOAA) の地球システム研究所 (ESRL, web: <http://www.esrl.noaa.gov/gmd/>) や米国エネルギー省の二酸化炭素情報分析センター (CDIAC, web: <http://cdiac.esd.ornl.gov/>) において、詳細な大気中  $\text{SF}_6$  モニタリングが行われ、データベースが公開されている。全球規模の観測ではないものの、アラスカ・ハワイ・コロラド・サモア・グリーンランド・南極等の観測網が整備されている。さらにこれらのデータをまとめ、大気中  $\text{SF}_6$  北半球平均値として算出し、一般公開しているのが、米国内務省傘下である米国地質調査所 (USGS, web: <http://www.usgs.gov/>) である。USGS が公開する大気中  $\text{SF}_6$  濃度の経年変化データは、 $\text{SF}_6$  を用いた地下水滞留時間推定研究のグローバルスタンダードとして位置づけられている。

大気中  $\text{SF}_6$  の経年変化を、CFCs とともに Fig. 1 に示した。CFCs は1987年のモントリオール議定書発効時、温室効果とオゾン層破壊の原因物質であることから、排出規制が設けられた。1990年代をピークに、現在は大気中濃度が減少に転じていることがわかる。一方、 $\text{SF}_6$  は1960年以降、大気中濃度が単調に増加している。

国内では、環境省所管の国立環境研究所 (NIES, web: <https://www.nies.go.jp/>) が、沖縄県波照間・北海道落石観測所において、大気中  $\text{SF}_6$  濃度の観測を行い、2006年から2013年のデータを公開している。また、筑波大学にて、筆者らが2015年4月から大気中  $\text{SF}_6$  のモニタリングを行っている。国内における観測データと USGS が公開しているデータを Fig. 2 に示す。波照間・落石

岬における大気中  $\text{SF}_6$  濃度は、北半球平均値とよく一致している。しかしながら、筑波大学周辺のデータは、0.5 pptv から1.0 pptv 程度北半球平均より高い傾向にある。さらに、1999年から2002年まで、東京都内で大気中  $\text{SF}_6$  の連続観測を実施した小峯ほか (2003) の報告によれば、東京都の大気中  $\text{SF}_6$  濃度 (14.6 pptv) は2001年のハワイ (4.8 pptv) に比べ約3倍高かった。その後、 $\text{SF}_6$  排出量の削減に伴い、東京の大気中  $\text{SF}_6$  濃度は、減少に転じている。このことから、都市およびその近傍や工業集積地の大気においては、北半球平均値を顕著に上回る  $\text{SF}_6$  が存在する場合があることに留意すべきである。この場合には、 $\text{SF}_6$  による地下水の推定滞留時間が過小評価される恐れがあるため、バックグラウンド値として大気中の  $\text{SF}_6$  濃度を把握し、必要であれば北半球  $\text{SF}_6$  濃度の経年変化データを補正しなければならない。例えば、

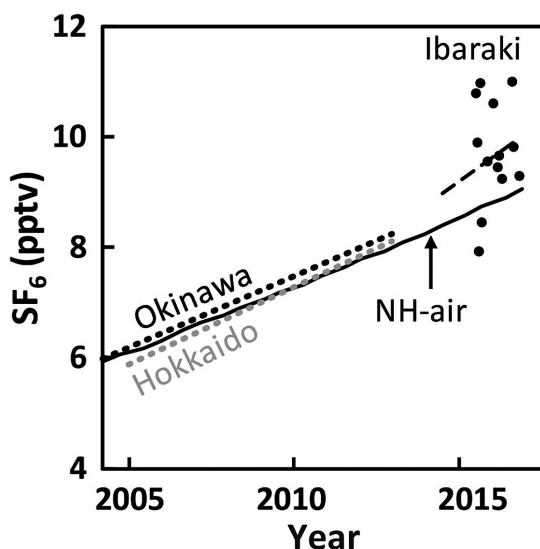


Fig. 2 Comparison of  $\text{SF}_6$  mixing ratio record in Northern Hemisphere air (NH-air) and air in Japan (Okinawa: Hateruma, Hokkaido: Ochiishi, and Ibaraki: Tsukuba). Data in Tsukuba was observed by authors. Other data was obtained from USGS The Reston Groundwater Dating Laboratory: <http://water.usgs.gov/lab/> (accessed on 10<sup>th</sup> May, 2016) and NIES Global Environmental Database: <http://db.cger.nies.go.jp/portal/geds/atmosphericAndOceanicMonitoring/> (accessed on 25<sup>th</sup> March, 2016).



ドイツ南西部を研究対象にしている Friedrich et al. (2013) では、10年間観測された大気中  $\text{SF}_6$  濃度の経年変化は、USGS の公開する北半球平均より40%高いことが明らかにされた。そのため、滞留時間推定には、補正された経年変化データを使用している。

#### 4. $\text{SF}_6$ を用いた地下水の滞留時間推定

$\text{SF}_6$ を用いた地下水の滞留時間推定の考え方・手法は、CFCsを用いる場合（浅井・辻村, 2010；井出ほか, 2016）と基本的に同様である。すなわち、地下水中の溶存  $\text{SF}_6$ 濃度を定量した後、ヘンリーの溶解平衡法則により溶解平衡に達した当時の大気中  $\text{SF}_6$ 濃度へ換算し、さらに、大気中  $\text{SF}_6$ 濃度の経年変化データ（リファレンス）と照らし合わせることで、いつ地下水に涵養されたか（涵養年代）を推定する。さらに、現在の年から涵養年代を減じることで、地下水の滞留時間が導かれる。こうして算出された滞留時間を、見かけ上の年代（apparent age）、もしくはピストンフロー年代（piston flow age）と言う。すなわち、流域内において地下水は混合しないと仮定した場合における地下水の滞留時間である。一方、とくに不圧帯水層などにおいては、地下水涵養、流動過程において、ある程度の混合は生じている。この場合において、実際の滞留時間（実滞留時間）を求めるには、混合を考慮したリファレンスを実際の大气中  $\text{SF}_6$ 濃度経年変化データから求める必要がある（IAEA, 2006）。ただし、10年未満の滞留時間からなる地下水では、混合過程を考慮した実涵養年代とピストンフロー年代が大きく異なることはない（IAEA, 2006）。そのため、比較的若いと想定される地下水を対象とする場合、そして地中における地下水の混合過程が推測困難である場合、一次近似としてピストンフロー年代を算出することは重要である。

地下水の滞留時間を推定する上で、留意しなければならない前提条件が二つ存在する（IAEA, 2006）。まず、地下水サンプルの代表性、すなわち、分析される地下水がその地域・帯水層の滞留時間情報を正確に反映しうる  $\text{SF}_6$ 濃度を有していること。もう一つは、地下水涵養時（水が不飽和

帯を降下浸透していく過程）において、大気中  $\text{SF}_6$ と降下浸透水中  $\text{SF}_6$ が溶解平衡に達していることである。そのため、不飽和帯が顕著に厚く、大気中  $\text{SF}_6$ 濃度と不飽和帯中のそれとが平衡でない場合、また平衡状態において溶存する濃度以上の  $\text{SF}_6$ が地下水中に溶存する現象（excess air）が起こった場合、滞留時間の推定結果に、影響を及ぼす場合がある（Goody et al., 2006; Darling et al., 2012）。

Fig. 3は、不飽和帯の厚さと大気中の  $\text{SF}_6$ が地下水水面近傍の土層間隙へ到達するまでの遅れ時間の関係を示している。例えば、不飽和帯の厚さが5 m 程度の場合、大気と土層間隙内の  $\text{SF}_6$ 濃度に遅れ時間はほとんどないが、10 m では1年、40 m で12年もの差が生じている。すなわち、不飽和帯が10 m 以上存在する場合、 $\text{SF}_6$ を用いた地下水の推定滞留時間は、1年以上過大評価される可能性がある。一方、過剰空気（excess air）は、滞留時間を過小評価させる重要な要因である。Fig. 4は、過剰空気量に対する、実測  $\text{SF}_6$ ・CFC-12の補正率（水温10℃の場合）を表している。CFC-12と比較し、 $\text{SF}_6$ の補正率は顕著に大きいことがわかる。例えば、1 L 中に0.5 cc の過剰空気が存在するとき、 $\text{SF}_6$ を用いた地下水滞留時間は、1.0–1.5年程度過小評価されるが、CFC-12ではほとんど

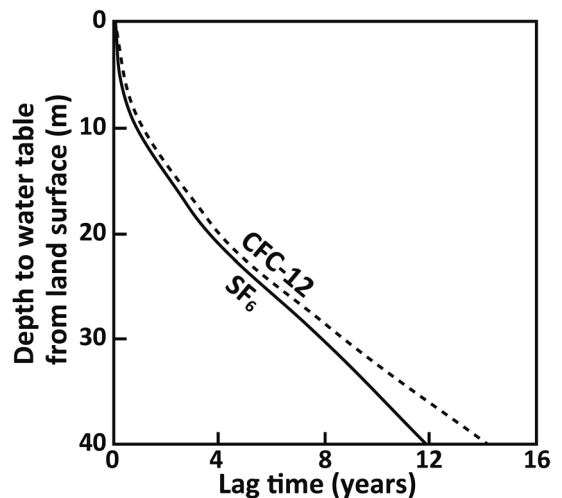


Fig. 3 Lag time for water recharged through tracer-diffusion profile in unsaturated-zone air with different depth to the water table from land surface. (Busenberg and Plummer, 2000)

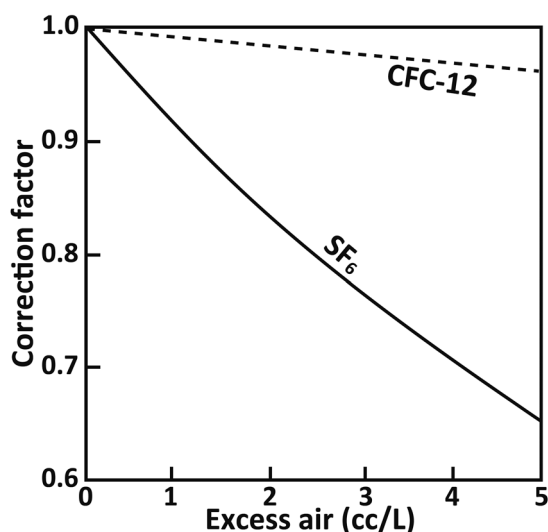


Fig. 4 Relationship between the excess air quantity and correction factor applied to  $\text{SF}_6$  and CFC-12 concentrations data in a water sample. (Goodydy et al., 2006)

ど影響ない。このことから、 $\text{SF}_6$ を用いて地下水滞留時間推定をする場合、過剰空気量を評価することは、重要な課題である。近年、地下水サンプル中の窒素ガスや希ガス成分（アルゴンやネオン等）から正確な地下水中過剰空気量の推定を試みている研究も多くある（Aeschbach-Hertig et al., 1999; Jaunat et al., 2012）。Wilson and McNeill (1997) では、地質の違いにより、地下水中の過剰空気量は大きく異なり、例えば、砂岩や石灰岩帯地下水は花崗岩帯地下水と比べ、過剰空気量は5倍から10倍存在することが示されている。風化度・亀裂の状況等、地質特性は地域的に大きく異なるため、理想的には過剰空気量をそれぞれの地下水サンプルごとに測定することが望まれる。地下水中過剰空気に関するより詳細な記述は、IAEA (2006) 第4章にあるので、参照願いたい。

ヘンリーの法則によれば、水における気体の溶解度は、温度・圧力の関数として表される。そのため、対象とする地下水の涵養時における温度と圧力を推定する必要がある。不飽和帯が比較的厚い地域において、涵養温度は年平均気温として近似できるが、地下水面が地表に近い地域や降水量が季節的に偏る地域では、年平均気温に頼ることなく、地下水涵養が卓越する時期の気温を算出す

る必要がある（IAEA, 2006）。圧力は、大気中の $\text{SF}_6$ 分圧のことであり、山地の多い我が国では地下水涵養が起こった地点の標高に強く依存する。すなわち、地下水涵養標高を推定する必要がある。Ako et al. (2013), Kelly and Glenn (2015), Nakaya et al. (2015) では、酸素・水素安定同位体比等を利用し、涵養標高を推定し、滞留時間推定のインプットとして用いている。

水中の溶解ガス濃度は、以下の式で表される（IAEA, 2006）。ヘンリーの法則によれば、気相（空気）と平衡状態にある希薄溶液（地中水・地表水・降水）において、溶解している気体濃度（ $\text{SF}_6$ ）は気相中（空気中）の分圧（ $p_i$ ）に比例する。

$$C_i = K_H p_i \quad (1)$$

ここで、 $C_i$  は水中の $\text{SF}_6$ 濃度、 $K_H$  はヘンリー定数である。また、空気中 $\text{SF}_6$ の分圧は以下のように示される。

$$p_i = x_i(P - p_{\text{H}_2\text{O}}) \quad (2)$$

ここで、 $x_i$  は乾燥空気中の $\text{SF}_6$ モル比（ $x_i \ll 1$ ）、 $P$  は大気圧、 $p_{\text{H}_2\text{O}}$  は水蒸気圧である。ヘンリー定数は、温度273～313 K（ケルビン）、塩分濃度0～40%の範囲で最適化された定数を組み込んだ以下の式で与えられる。

$$\ln K_H = a_1 + a_2 \left( \frac{100}{T} \right) + a_3 \ln \left( \frac{T}{100} \right) + S \left[ b_1 + b_2 \left( \frac{T}{100} \right) + b_3 \left( \frac{T}{100} \right)^2 \right] \quad (3)$$

ここで、 $T$  は絶対温度、 $S$  は塩分濃度（重量%）である。各定数（ $a_1, a_2, a_3, b_1, b_2, b_3$ ）は、Bullister et al. (2002) で与えられている。式（3）から明白なように、 $K_H$  は塩分濃度に強く依存する。沿岸部の海水侵入や風送塩の影響を受けている地域、または重度な水質汚染が卓越する地域等では、塩分濃度を加味する必要がある。

式（2）における地下水涵養時の大気圧（ $P$ ）は、地下水の涵養標高（ $H$ ）によって見積もることができる。標高が3000 m未満の場合、以下の式が

適用できる (List, 1949)。

$$\ln P = -H / 8300 \quad (4)$$

一般的に、非常に若い地下水に対して、涵養標高誤差の滞留時間推定への影響 (400 m の誤差→1 年) は、涵養温度のそれ (1℃の誤差→1 年) より大きくはない。それでも、山地における地下水滞留時間の推定では、正確な涵養標高情報は必要である。

また、実測された溶存 SF<sub>6</sub>濃度は、乾燥空気中 SF<sub>6</sub>濃度へ換算しなければならない。一般的に、熱帯・温帯気候に属する地域において、大気中湿度は通年高い。さらに、乾燥・半乾燥地域においても、地下水涵養が起こる条件下 (高強度の降雨時、またはその直後) では、湿度は上昇することが予測される (小野寺, 1996)。そのため、式 (2) において、大気圧から水蒸気圧を減じる必要がある。Weiss and Price (1980) によれば、水蒸気圧は経験則に基づく定数を組み込んだ以下の式で計算できる。

$$\ln p_{H_2O} = 24.4543 - 67.4509 \left( \frac{100}{T} \right) - 4.8489 \ln \left( \frac{T}{100} \right) - 0.000544S \quad (5)$$

地下水中の溶存 SF<sub>6</sub>濃度  $C_i$  を実測し、上記の式 (1) - (5) を用い、乾燥空気中 SF<sub>6</sub>濃度 ( $x_i$ ) へ換算する。さらに、Fig. 1で示すような、大気中 SF<sub>6</sub>の経年変化データ、もしくは混合過程を考慮したリファレンスと比較することにより、涵養年代を推定する。

## 5. 採水・分析

SF<sub>6</sub>トレーサーを用いた地下水の滞留時間推定法を確立し、現場適用かつ制限要因について詳細に述べている研究に、Busenberg and Plummer (2000) がある。著者らは、米国地質研究所 (USGS) の “The Reston Groundwater Dating Laboratory: <http://water.usgs.gov/lab/>” において、採水・前処理・分析・解析スキームやトレーサーガス北半球平均濃度等のデータを公開してい

る。当実験室のデータや分析・解析手法は、SF<sub>6</sub>トレーサーを利用した地下水研究法のグローバルスタンダードになっているといえる。

国内に目を向けると、SF<sub>6</sub>トレーサーは主に海洋循環研究に用いられてきた。その中で、間木・下島 (2002) や時枝ほか (2007) は、海水中から SF<sub>6</sub>を分離抽出するシステムの開発まで手掛けている。USGS 型の分析システムと国内の海水中 SF<sub>6</sub>分析システムを比較してみると、原理自体に大差ないが次の点で異なっている。まず、USGS 型では、水試料中から溶存気体を脱気するシステムに真空スプレー方式を利用しているのに対し、国内における海水を対象とするシステムでは、純度99.99995%以上の純窒素を用いたバブリング方式を導入している。真空スプレー方式では、真空系を用いることで、水試料の脱気時間を短縮できる利点があるが、真空系の取り扱いがバブリング型に比べ難しいとされている。もう一つは、システム内の圧力・流量・温度の制御、バルブ操作が高度に自動化されている点が国内型の特徴といえる。自動制御型は、一度導入してしまえば分析が自動化できるという利点がある。その反面、非常に高価であり、導入できる機関・研究室が限られてしまう点、マニュアル型 (USGS 方式) と比較してシステムの微調整や不具合の発見が困難であるという点も指摘できる。そのため、筆者らは USGS のマニュアル型の分析システムにバブリング方式を取り入れ、地下水中 SF<sub>6</sub>分離抽出システムを開発・導入した。Fig. 5は、Busenberg and Plummer (2000) (左) と筆者ら (右) の分析ラインの模式図である。

採水・分析において、大気とサンプルを完全に遮断する必要がある。現在もなお、大気中 SF<sub>6</sub>濃度は上昇しており、大気とサンプルとの接触はサンプルを汚染し、分析結果に深刻な誤差をもたらすことになる。また、SF<sub>6</sub>は油成分に極めて良く溶解すること (0.408 mL<sub>SF6</sub>/mL<sub>oil</sub>) が知られており、グリース等の使用は禁忌である。そのため、サンプリング機器、分析器においては、SF<sub>6</sub>の汚染が無い、ステンレス・ガラス製等を用いた。また、グリースレスバルブを使用し、全ての部品にテフロン加工・コーティングが無いことを確認した。

大気・水試料サンプリングは、USGSの手法と同様である。水試料中に溶存しているSF<sub>6</sub>濃度はCFCsと比べ非常に小さいため、水試料のサンプリング用容器は、450 mLの琥珀色容器を使用した。採水には、大気やオイルとの接触を防ぐことのできるポンプを使用し、サンプル導入部では、SF<sub>6</sub>やCFCsの汚染がない、ナイロンチューブやファームドチューブを使用した。

採取したサンプルはFig. 5に示す分析ライン(右)によって、SF<sub>6</sub>がトラップカラムに捕獲されたのち、ECD-ガスクロマトグラフ(Shimadzu GC-8AIE)によって分析される。検出されたクロマトグラムはFig. 6に示している。なお、サンプル中には、SF<sub>6</sub>の他に、CH<sub>4</sub>・CO<sub>2</sub>・CFCs等の目的成分以外の成分も含まれ、それらは、ガスクロ

マトグラフ内部のカラムを汚染させ、低濃度SF<sub>6</sub>分析に支障をきたす恐れがある。そのため、SF<sub>6</sub>以外の成分を検出器に導入させず、機器の外部へ排出させるための、バックフラッシュ機能を持たせた。比較的長いトラップカラム(40 cm)を取り入れたのは、長いバブリング時間(13分)の間、SF<sub>6</sub>を含む気体を保持するためである。また、プレカラム・メインカラム(合計340 cm)は、非常に低濃度のSF<sub>6</sub>を他の成分と効率よく分離を行うため、CFCs用分析器よりも長いものを設置した。

機器の分析精度は、SF<sub>6</sub>標準ガス(5 pptv, 50 pptv)、定容管(0.5 cc, 1.0 cc)、蒸留水を容器に入れ3時間放置した水を使用し評価した。Fig. 7には50 pptv スタンダードを0.5 cc (1.0 fmol, 10<sup>-15</sup>

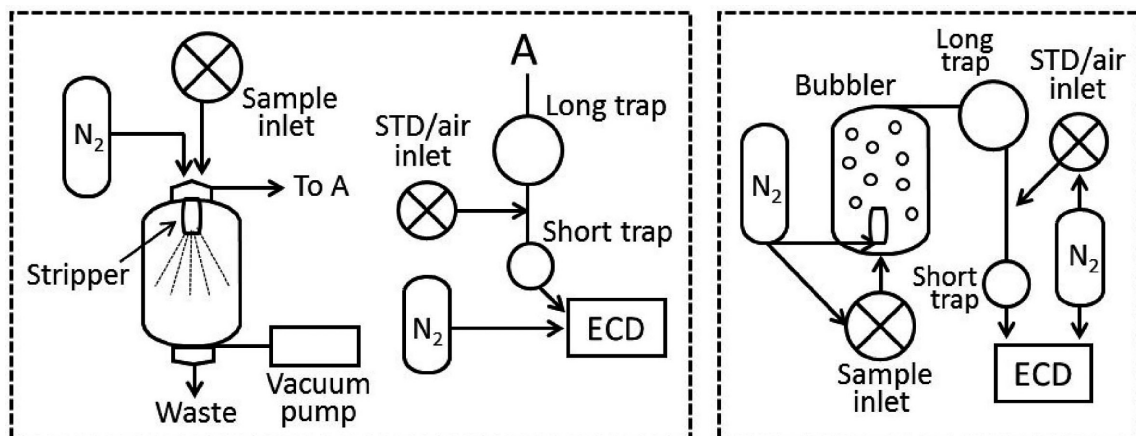
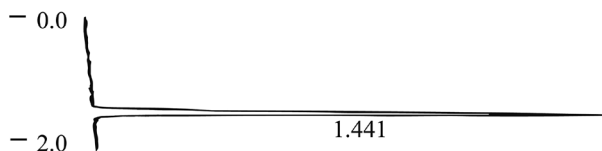


Fig. 5 Schematic diagrams of SF<sub>6</sub> analytical system. Left: Apparatus developed by Busenberg and Plummer (2000), Right: Apparatus developed by authors.

C-R8A CHROMATOPAC CH=1 DATA=1:@CHRM1.C00 ATTEN= 2 SPEED= 10.0



C-R8A CHROMATOPAC CH=1 Report No.=2 DATA=1:@CHRM1.C00 15/07/25 17:04:44

\*\* CALCULATION REPORT \*\*

CH	PKNO	TIME	AREA	HEIGHT	MK	IDNO	CONC	NAME
1	2	1.441	7820	2224			100	
TOTAL			7820	2224			100	

Fig. 6 SF<sub>6</sub> chromatogram on the analytical system developed by authors.



mol) で定容した場合、5 pptv スタンダードを0.5 cc (0.1 fmol) と1.0 cc (0.2 fmol) で定容した場合の繰返し分析結果を示している。良好な繰返し精度が見て取れる。とりわけ、50 pptv スタンダードを0.5 cc で定容した場合の変動係数(標準偏差/算術平均)は、1.5%であった。水分析の変動係数は、16回の繰返し分析によって、2.9%であった。10年未満の非常に若い水の滞留時間(ピストンフロー年代)を推定しようとする場合、仮に、涵養温度10℃、涵養標高100 m とすると、2.9%の変動係数が滞留時間推定に及ぼす影響は、±0.7年である。すなわち、条件が整えば、滞留時間1年の違いを議論し得る分析が可能である。また、本装置のSF<sub>6</sub>定量限界であるが、スタンダードガス5 pptv を用い、0.5 cc の定容管を用いたとき、0.1 fmol である。400 mL の水から0.1 fmol が定量され、涵養温度10℃、涵養標高100 m を入力すると、推定ピストンフロー年代は1978年である。よって、ピストンフローを仮定した時、

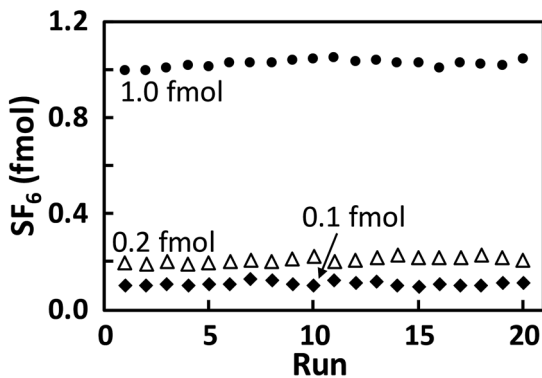


Fig. 7 Repeated (20 times) SF<sub>6</sub> analysis results showing the apparatus accuracy developed by authors.

1978年以降に涵養された水であれば、1年以内の高精度で滞留時間推定が可能である。0.1 fmol の定量であっても明瞭なピーク(クロマトグラム)が確認できたため、実際の検出限界は更に低濃度であるが、本装置には5 pptv のスタンダードと0.5 cc の定容管の組み合わせが、検出器に導入できる最も低濃度SF<sub>6</sub>スタンダードであるので、定量限界は0.1 fmol としている。

## 6. 適用事例と制限要因

本章では、地下水滞留時間推定にSF<sub>6</sub>トレーサーが用いられた研究例を紹介する。Table 2に、代表的な研究成果をまとめた。

2000年代には米国を中心とし、SF<sub>6</sub>を用いた地下水の滞留時間推定が広く行われた。例えば、Busenberg and Plummer (2000) では、米国中の地下水(3000サンプル以上)を対象とし、SF<sub>6</sub>濃度を定量した結果を報告している。米国・アイダホ州の玄武岩質溶岩と火山灰互層からなるスネーク川平原帯水層や、ニューメキシコ州リオグランデ河流域の花崗岩質先カンブリアン地質の地下水において、大気中SF<sub>6</sub>平衡溶存濃度の数倍にもあたるSF<sub>6</sub>濃度が複数検出された。周辺には工場等が無く、人間活動によるSF<sub>6</sub>付加が考えにくい。そのため、基盤岩の種類や地質年代等の要素に大きく影響された地下水中SF<sub>6</sub>濃度を示していることが指摘された。また、米国・メリーランド州デルマーバ半島における砂礫からなる不圧帯水層地下水にSF<sub>6</sub>を用いた滞留時間推定法を適用した。CFCsを用いた先行研究データ(推定滞留時間)と結果を比較すると、整合性が良くとれていることが確認された。複数の整合性の確認できないサンプルは、地下水流動の過程で、局

Table 2 Summary of previous researches regarding water age estimation based on SF<sub>6</sub> method.

Reference	Country	State/City/Region	Topography	Geology	Area	Water type	Water age	Flow model
Asai et al. (2011)	Japan	Chubu	Volcano	Andesite	< 3 km <sup>2</sup>	Spring	0-32 y	PFM
Tsuchihara et al. (2014)	Japan	Yamagata	Landslide region	Tuff, Basalt, Mudstone	< 2 km <sup>2</sup>	Groundwater	4-16 y	PFM
Koh et al. (2007)	Korea	Jeju	Volcano	Basaltic rock	< 1850 km <sup>2</sup>	Groundwater	1-24 y	PFM
Friedrich et al. (2013)	Germany	Hesse	River valley	Crystalline rock	< 1800 km <sup>2</sup>	Groundwater, Spring	0-16 y	PFM
Friedrich et al. (2013)	Germany	Hesse	River valley	Sand stone	< 1800 km <sup>2</sup>	Groundwater, Spring	7-45 y	PFM
Goody et al. (2006)	U.K.	Boxford	Lowland catchment	Chalk	< 1 km <sup>2</sup>	Groundwater	16-24 y	PFM, EM
Busenberg and Plummer (2014)	U.S.	Virginia	Foot of mountain	Metabasalt	< 800 km <sup>2</sup>	Spring	0-3 y	PFM
Manning et al. (2012)	U.S.	California	Mountain basin	Basalt, Andesite	< 30 km <sup>2</sup>	Spring	7-57 y	PFM, BM
Kamitchueng et al. (2015)	Cameroon	Northwest	Volcano	Granitic rocks	< 30 km <sup>2</sup>	Spring	19-32 y	PFM

PFM: piston-flow model; EM: exponential model, BM: bimodal model

所的な汚染を受けた可能性や CFCs が嫌気的環境で微生物分解された可能性を指摘している。さらに、Busenberg and Plummer (2014) においては、米国バージニア州ブルーリッジ山脈湧水において、17年 (1995～2012年) の連続サンプリングを実施し、 $\text{SF}_6$  や溶存成分の分析結果を報告している。Fig. 8は、 $\text{SF}_6$  濃度から推定された湧水滞留時間 (ピストンフロー年代) の季節変動を示している。図中の各プロットは当該地域における、毎月観測された滞留時間データの平均値である。湧水滞留時間は、0～3年の範囲で変動し、最も湧出量が少ない7・8月で滞留時間は最大となった。これが、基底流の滞留時間であると推察して

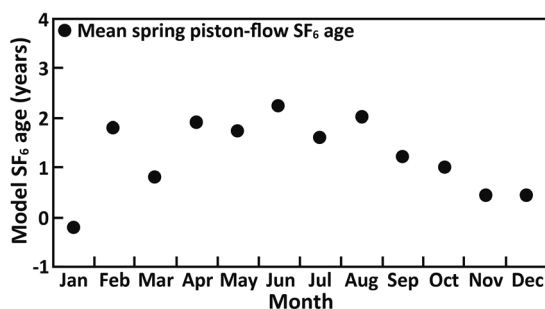


Fig. 8 The mean monthly  $\text{SF}_6$  piston flow age of springs around Blue Ridge Mountains, U.S. (Busenberg and Plummer, 2014)

いる。長期の滞留時間モニタリングを実施しているもう一つの研究に Manning et al. (2012) がある。米国カリフォルニア州シエラネバダ山脈湧水において9年 (1997～2003年, 2009～2010年) の $^3\text{H} \cdot \text{CFCs} \cdot \text{SF}_6$ の観測を行った。ピストンフロー (piston-flow: 非混合) とエクスポネンシャル混合 (exponential mixing: 完全混合) を仮定した時の湧水滞留時間は10～50年であったが、時間経過とともに湧水滞留時間は長くなる傾向があった。これは、気候変動が起因する地下水涵養量の減少が原因であると指摘されている。また、新しい水の成分として雪解け水が重要であり、雪解けが局所的かつ大規模に起こると湧水・地下水滞留時間は短期間で短くなることも考察している。一方、集中豪雨や融雪時に起こる局所的地下水涵養時に、地下水中に不飽和帯中の空気が封入 (excess air) されることで、見かけ上推定滞留時間が短くなること (Busenberg and Plummer, 2014) が指摘されている点も注意されたい。さらに、地下水の混合過程についても言及している。Fig. 9は、 $\text{SF}_6$  と CFC-12を用いて算出した滞留時間の比較である。ピストンフロー (非混合) とエクスポネンシャル混合 (完全混合) を考慮した場合であるが、Fig. 9から完全混合を仮定した場合の方が $\text{SF}_6$  と CFC-12から推定された滞留時間は整合的である。従って当該地域において地下水流動は、

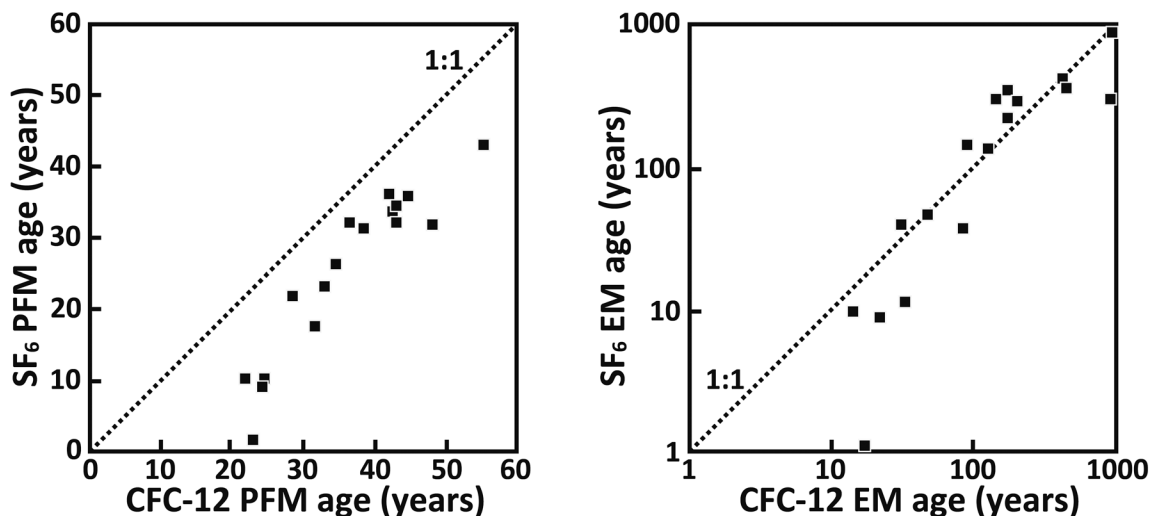


Fig. 9 Comparison of CFC-12 and  $\text{SF}_6$  ages. Left: CFC-12 versus  $\text{SF}_6$  piston-flow model (PFM) ages. Right: CFC-12 versus  $\text{SF}_6$  exponential model (EM) ages. (Manning et al., 2012)

完全混合により説明されるものと判断される。**Manning et al. (2012)** では、最終的に古い水と新しい水の混合が支配的という結論に達しているが、複数のトレーサーを用いることにより、平均滞留時間の推定のみならず、地下水の混合過程等、流動系の検討を行いうるという良い事例である。

**Kamtchueng et al. (2015)** は、北西カメルーンの火山地帯にあるニオス湖流域において、 $\text{SF}_6$ ・CFCs・酸素素水素安定同位体比を同時に用い、地質の状況（亀裂の卓越する岩盤地域や風化層が卓越する地域）によって地下水涵養時の混合過程が特徴づけられることを示し、当該地域の地下水滞留時間は19～32年の範囲内であることを明らかにした。しかしながら、複数地点において $\text{SF}_6$ 濃度から算出した地下水滞留時間は、CFCsからの地下水滞留時間と比べ、10～20年程度短い値を示した。火山活動や花崗岩（**Busenberg and Plummer, 2000**）が過剰 $\text{SF}_6$ 付加の原因と指摘され、当該地域での $\text{SF}_6$ のみからの地下水滞留時間推定は不適当との結論を導いている。自然・人間活動起源の汚染等、不確定要素が多々存在しているため、単体のトレーサーから地下水滞留時間を導くのではなく、複数のトレーサーを用い慎重に考察する必要があるであろう。

国内で $\text{SF}_6$ を地下水滞留時間推定へ適用した研究は例えば、**Asai et al. (2011)** や 利部・嶋田(2012) がある。前者は、工業が集積する日本国において、 $\text{SF}_6$ の地下水滞留時間推定への適用可能性について明確にしたものであり、後者は、熊本地域において、水文地質構造の異なる浅層・深層帯水層中の地下水を対象とし、 $\text{SF}_6$ トレーサーを用いた滞留時間推定を実施したものである。とくに、**Asai et al. (2011)** では、愛知県から富山県まで縦断的に湧水・地下水を採水し、 $\text{SF}_6$ 濃度を測定した。 $\text{SF}_6$ から推定された地下水滞留時間（ピストンフロー年代）は、山岳地域において数年から32年であった。流域の大きさと相関が明瞭（Fig. 10）であり、さらに過去の研究によって $^3\text{H}$ から推定された地下水滞留時間と一致した。一方、都市が集中する平野部において $\text{SF}_6$ 大気換算濃度が、北半球平均値の10～30%高い地下水・湧水サンプルが報告されている。すなわち、国内の $\text{SF}_6$

を用いた地下水・湧水滞留時間推定は火山を含む山岳地帯において、岩石や地質由来の $\text{SF}_6$ 汚染の影響は小さく、適用は十分可能である。しかしながら、都市域や工業地域では、人為的起源の $\text{SF}_6$ が無視できず、正確な滞留時間推定には、現地の $\text{SF}_6$ 濃度データが必要不可欠である。

また、地すべり地において、その発生の誘因となる地下水流動系を明らかにすることで、適切な対策工の選定に役立てようとする取り組み（土原ほか, 2014）、福島第一原子力発電所事故により環境中に放出された放射性セシウムのように、水とともに移行しうる物質の動態を地下水滞留時間情報から推察し、長期のその挙動を予測する取り組み（**Nakaya et al., 2015**）、さらに、大規模地下施設建設によって誘発される浅層地下水の地下深部への侵入の評価から、周辺地質環境に与える影響を低減させる取り組み（萩原ほか, 2015）を $\text{SF}_6$ ・CFCs・ $^3\text{H}$ 等をトレーサーとして用いることで行われている。とりわけ、地滑り地のような複雑な地下水流動が存在する地域（川上, 2009）においては、地形や数値シミュレーション等から水循環過程の把握は困難であり、 $\text{SF}_6$ ・CFCs・ $^3\text{H}$ 等のトレーサーを用いることが非常に有効である（土原ほか, 2014）。しかしながら、地質状況・人為的汚染・微生物還元等にトレーサーは影

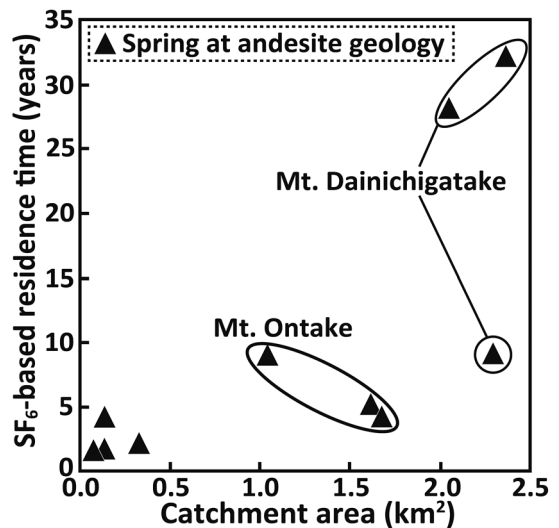


Fig. 10 Relationship between  $\text{SF}_6$ -based residence times and the catchment areas of mountain springs in andesite geology. (Asai et al., 2011)

響され、推定滞留時間を過大・過小評価してしまう恐れがある。そのため、土原ほか (2014)・Kashiwaya et al. (2014)・萩原ほか (2015) では、各トレーサーの適用の可否を議論した上で、推定に最も適切なトレーサーを取捨選択し、地下水滞留時間を導いている。Kashiwaya et al. (2014) においては、 $\text{SF}_6$ を含む複数のトレーサーを用いることで支配的な地下水混合過程を導くとともに、 $^{36}\text{Cl}$ のように、過剰空気 (excess air) や自然・人為起源の汚染等に影響されないトレーサーを、 $\text{SF}_6$ を用いた滞留時間推定の検証に用いることの重要性を指摘している。

## 7. 応用研究と今後の展望

本章では、 $\text{SF}_6$ トレーサーに関連した最新の研究例や問題点とその解決策について紹介し、今後の $\text{SF}_6$ トレーサーの展望と課題を述べる。

若い地下水の滞留時間を推定するための手法として、トレーサー ( $\text{SF}_6$ ・CFCs・ $^3\text{H}$  等) をマルチプルに使用することがグローバルスタンダードであることは、前述のとおりである。とりわけ、 $\text{SF}_6$ は今後も大気中濃度が一貫として上昇することが予測されており、将来においても有用なトレーサーである。しかしながら、顕著に短い地下水滞留時間 (0～20年) の推定を1年単位の時間分解能で行う際、各トレーサーの時間分解能を考慮すれば、 $\text{SF}_6$ のみが信頼できる情報を持つことになる。すなわち、 $\text{SF}_6$ に深刻な制限要因 (地質・人為的起源等の汚染) が存在する場合、顕著に若い地下水の滞留時間を1年単位で推定することはきわめて難しい。そこで、 $\text{SF}_6$ に加えて、同様の時間分解能で滞留時間推定が可能な新たなトレーサーの模索が近年行われている。

例えば、Beyer et al. (2014) や Beyer et al. (2015) では、 $\text{SF}_6$ やCFCsと同様に大気中や地下水中で安定であるハロン1301 ( $\text{CF}_3\text{Br}$ )、Haase et al. (2014) では、HCFC-22 (ハイドロクロロフルオロカーボン類の一種) と HFC-134a (ハイドロフルオロカーボン類の一種) の適用について詳細に述べられている。CFCsや $\text{SF}_6$ 同様、各種制限要因 (分解・吸着や人為的汚染) はあるものの、 $\text{CF}_3\text{Br}$ 、HCFC-22、HFC-134a いずれも大気

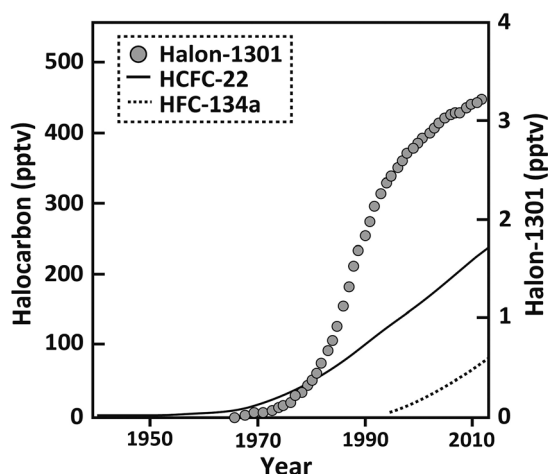


Fig. 11 Historical atmospheric mixing ratios of Halon-1301 ( $\text{CF}_3\text{Br}$ ) and Halocarbons (HCFC-22 and HFC-134a) in Northern Hemisphere air. (Haase et al., 2014; Beyer et al., 2015)

中で10年以上の安定性 (それぞれ65.0年, 11.6年, 13.4年) を持ち、近年急激に大気中濃度が上昇したことが知られている。Fig. 11に $\text{CF}_3\text{Br}$ 、HCFC-22、HFC-134aにおける大気中濃度の経年変化を示した。大気中の濃度観測は、米国のNOAA (National Oceanic and Atmospheric Administration)やAGAGE (Advanced Global Atmospheric Gases Experiment)で観測が行われている。 $\text{CF}_3\text{Br}$ とHCFC-22はオゾン層破壊物質としてモントリオール議定書によって排出が制限されたことから、2020年以降に大気中濃度は減少に転じると予測されているが、HFC-134a (主な用途: エアコン用冷媒やダストブローア) はオゾン層を破壊しない物質とされ、今後も大気中濃度は上昇するとされている (Haase et al., 2014; Beyer et al., 2015)。

さらに、GC-ECDを用いたCFCsや $\text{SF}_6$ の分析時間を延ばすことで、同時に低濃度揮発性有機化合物 (VOCs) を検出する手法の開発とそのトレーサーとしての適用 (Plummer et al., 2008; Plummer et al., 2013) や、 $\text{SF}_6$ とハロン類を同時に高速分析する手法の開発 (Busenberg and Plummer, 2010) 等の報告もある。とりわけ2010年以降、非常に短い地下水滞留時間を推定する新たなトレーサーの模索が進み、かつ、従来までの



分析手法をより効率化する取り組みが米国を中心として行われている。新手法の導入に従い、 $\text{SF}_6$ を含めたマルチトレーサー手法の信頼性や有効性が増している。

さて、本稿で概説しているトレーサー手法は主要無機溶存イオン（例えば  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  等）濃度の百万分の一のオーダーで濃度を定量し、その分析精度が十分でなくてはならない。その点、 $\text{SF}_6$ に関していえば、単独の研究室や分析機関において分析誤差が滞留時間換算で1年程度であるという報告がなされている。しかし、これまで、サンプリングの手法や分析器の違いによる誤差を観測した例はなく、それぞれの研究室が独自に誤差を算出し、分析値を信頼できるかどうかを判断していた。そこで、近年、分析値の信頼性をグローバルスタンダード化するという取り組みが始まった。その一環として、世界13の研究室（独国・英国・米国・韓国等）において同一サンプルに対して分析誤差を集計した報告（Labasque et al., 2014）がある。それによれば、分析器・サンプリング法の違いにより、 $\text{SF}_6$ を用いた推定年代は3～4年の誤差が生じてしまうという。我が国において、重要な水資源である地下水・湧水中  $\text{SF}_6$  濃度の分析システムは数えるほどにしか報告されておらず、例を増やしていくこと、サンプリング・分析法はグローバルスタンダードに則る、または、新たなスタンダードを形成していくことが重要であるといえる。

最後に、今後の展望について述べる。 $\text{SF}_6$ やCFCsなどのトレーサーから推定されるのは、非混合や完全混合といった、地下水の混合過程を仮定した上で算出される滞留時間である。しかしながら、実際には様々な場所や時期に地下水へ涵養された水が、流動の過程で複雑に混合され、採水地点の地下水は混合の結果としてのトレーサー濃度を有している。その意味で、混合過程を予め予測するということは、非常に困難であるといえる。近年の地下水滞留時間研究では、滞留時間そのものだけでなく、地下水や流出水の滞留時間分布（TTD: Transit Time Distribution）を求めることに重きが置かれている。滞留時間分布は、ある流域における地下水（流出水）滞留時間の確率分布関数（Probability density function）として表さ

れ、流域内の地下水の混合を直接的に表すことができる。詳細は、McGuire and McDonnell (2006) にレビューされている。

滞留時間分布を求めるためには、長期にわたる流域へのトレーサーのインプット情報（降水の安定同位体比や塩化物イオン濃度等）が必要である。推定される最も長い滞留時間よりも長期の観測データがあることが理想的である。しかしながら、全ての降水を採水し同位体比や塩化物イオン等を分析するのは非常に困難であるといえる。そこで、近年注目されているのが、 $\text{SF}_6$ やCFCsをトレーサーとして、滞留時間分布を推定する手法である。 $\text{SF}_6$ やCFCsは大気中の濃度変化が過去70年にわたり詳細に把握されており、最も入手困難であるトレーサーの長期インプット情報の取得が容易であるという利点がある。適用事例は、Long and Putnam (2006), Molenat et al. (2013), Marcais et al. (2015) 等に限られるが、今後、 $\text{SF}_6$ やCFCsをトレーサーとして用いられた滞留時間分布研究が積み重ねられると考えられる。 $\text{SF}_6$ やCFCsトレーサーは、地下水の混合状態を仮定することで地下水滞留時間を直接的に求めることができ、さらに長期観測データを用いることで、地下水の混合状態（滞留時間分布）を明らかにできるという二面性を持っている。

さらに、無降雨定常条件下の地下水滞留時間研究から、降雨時非定常での地下水滞留時間研究への展開も今後の課題としてあげることができる。これまでの $\text{SF}_6$ を用いた地下水滞留時間研究では、無降雨時に焦点をあて、地下水滞留時間の空間分布や季節変動を明らかにすることで、地下水流動系を記述してきた（例えば、Busenberg and Plummer, 2000; Asai et al., 2011; Busenberg and Plummer, 2014）。一方、Klaus and McDonnell (2013) でレビューされているように、降雨流出時において、流出水は主に降雨以前に地中に貯留されていた古い水の成分で構成されていることが明らかにされている。すなわち、降雨時においては無降雨時とは異なる地下水流動プロセスが生じ、その結果として流出水における滞留時間も顕著に変動することが示唆される。しかしながら、降雨流出水の滞留時間変動を、年代情報を有するトレーサーを用いて直接的に明らかにした例は、

国内外問わず報告されていない。本稿で述べてきた通り、 $\text{SF}_6$ トレーサの適用範囲は地下水に限定されるが、降雨流出水（湧水）においても滞留時間を1年以上の高時間分解能で推定できるポテンシャルを有している。昨今、頻発する降雨による土砂災害の予測・被害低減には、降雨時における地下水流動系の変動の知見は必要不可欠である。そのため、 $\text{SF}_6$ トレーサを用いた地下水の滞留時間研究は適切な水資源管理だけでなく、防災の面にも貢献できると考えられる。

以上のように、 $\text{SF}_6$ トレーサの有効性を高めるための新しいトレーサ（ $\text{CF}_3\text{Br}$ ,  $\text{HCFC-22}$ ,  $\text{HFC-134a}$ ）の導入、 $\text{SF}_6$ を含むトレーサ濃度分析の効率化、滞留時間分布研究への $\text{SF}_6$ トレーサ適用といった研究報告は現在においても後を絶たない。降雨流出水の滞留時間研究への応用等、新たな可能性を含め、 $\text{SF}_6$ トレーサの水文科学への貢献は今後も継続し、さらに発展すると思われる。

## 8. まとめ

本稿では、 $\text{SF}_6$ を用いた地下水滞留時間推定について、背景、手法、制限要因、今後の展望について近年の研究事例を交えながら概説した。 $\text{SF}_6$ を含めた不活性ガスは、その優れたトレーサビリティから、数年から数十年程度の地下水滞留時間推定に非常に有効であることが示されている。しかしながら、地質や人為的汚染に起因する $\text{SF}_6$ 濃度のバックグラウンド値によっては、地下水滞留時間を過小・過大評価する恐れもある。そのため、 $\text{SF}_6$ を用いた地下水滞留時間推定法の制限要因や周囲の環境についての正確な知識が必要不可欠である。また、昨今では、地下水滞留時間推定だけでなく、滞留時間分布（Probability density function）を求めるためのトレーサとして $\text{SF}_6$ を活用するという新しい取り組みも報告され始めた。水文科学において、 $\text{SF}_6$ トレーサの有するポテンシャルは継続的に高まっていると考えられる。

一方、地下水の滞留時間研究に $\text{SF}_6$ をトレーサとして適用した研究例は欧米に集中していることが現状であり、我が国のように山地が卓越し

ているような地域での適用例は乏しい。 $\text{SF}_6$ の大気中濃度は今後も一環として上昇し、そのトレーサとしての機能は将来にわたって継続すると思われる。そのため、我が国における地下水中 $\text{SF}_6$ 濃度の観測網を早急に整え、データの継続的な蓄積が必要である。近年の水資源問題に地下水の滞留時間のマッピング等を通して、貢献したいと考えている。本稿を機に、日本国における $\text{SF}_6$ トレーサの適用事例が飛躍的に増加し、地下水滞留時間研究が、水資源管理の一翼を担うことを期待する。

## 謝 辞

本研究の遂行にあたり、長崎大学環境科学部の利部慎助教に、特に六フッ化硫黄の分析手法に関する多大な助言をいただきました。また、本研究はJSPS 科研費23300335（研究課題：フロンによる我が国山地流域の地下水滞留時間・貯留量の推定とマッピング, H23～H26年度, 代表：辻村真貴）、16H03111（研究課題：マルチ・トレーサと数値モデルによる山地源流域の地下水滞留時間時空間動態の解明, H28～H31年度, 代表：辻村真貴）、ならびにJSPS 科研費15J00384（研究課題：六フッ化硫黄を用いた若い地下水の滞留時間推定に関する研究, H27～H29年度, 代表：榊原厚一）の助成を受けたものです。ここに記して深く感謝し、心からお礼申し上げます。

## 参考文献

- 浅井和由・辻村真貴（2010）：トレーサを用いた若い地下水の年代推定法。－火山地域の湧水へのCFCs年代推定法の適用－。日本水文科学会誌, 39（3）, 67-78.
- 井出 淨・利部 慎・細野高啓・嶋田 純（2016）：繰り返し採水試料のCFCs（クロロフルオロカーボン類）による霧島火山群湧水の滞留時間推定。－Lumped parameter modelによる年代解析－。日本水文科学会誌, 46（3）, 213-231.
- 小野寺真一（1996）：熱帯半乾燥地域における集成的な地下水涵養機構。日本水文科学会誌, 26（2）, 87-98.
- 利部 慎・嶋田 純（2012）：熊本地域における複数の

- 年代トレーサー (CFCs, SF<sub>6</sub>, トリチウム) の濃度分布特性. 日本地球惑星連合2012大会予稿集, AHW26-08.
- 風早康平・安原正也・高橋 浩・森川徳敏・大和田道子・戸崎裕貴・浅井和由 (2007): 同位体・希ガストレーサーによる地下水研究の現状と新展開. 日本水文科学会誌, 37 (4), 221-252.
- 川上 浩 (2009): 地すべり地における地下水の挙動. 日本地すべり学会誌, 45 (5), 351-357.
- 北岡豪一・吉岡龍馬 (1984): トリチウム濃度から推定される六甲山系の水循環の速さについて. 日本地下水学会誌, 26 (4), 131-145.
- 小峯美奈子・早福正孝・辰市祐久・古明地哲人・岩崎好陽 (2003): 都内の六フッ化硫黄の濃度傾向について. 東京都環境科学研究所年報2003, 88-94.
- 辻村真貴・大田清宏・浅井和由・長谷川和宏・嶋田 純 (2006): CFCs トレーサーを用いた地下水の滞留時間推定に関する基礎研究. 日本地下水学会2006年春季講演会講演要旨, 122-127.
- 土原健雄・奥山武彦・吉本周平・白旗克志・石田 聡 (2014): 六フッ化硫黄を指標とした山形県七五三掛地すべり地における地下水の年代推定. 農業農村工学会論文集, 294, 65-74.
- 時枝隆之・石井雅男・斉藤 秀・緑川 貴 (2007): 大気および海水中の超微量六フッ化硫黄 (SF<sub>6</sub>) の測定手法の高度化と SF<sub>6</sub>標準ガスの長期安定性の評価. 気象研究所技術報告, 第51号.
- 萩原大樹・岩月輝希・長谷川琢磨・中田弘太郎・富岡祐一 (2015): 大規模地下施設の建設, 排水に伴う浅層地下水の地下深部への侵入. -<sup>3</sup>H, CFCs, SF<sub>6</sub>トレーサーを用いた評価-. 日本水文科学会誌, 45 (2), 21-38.
- 間木道政・下島公紀 (2002): SF<sub>6</sub>を用いた大気-海洋間の CO<sub>2</sub>気体交換過程の推定. 電力中央研究所報告, U01029.
- 馬原保典 (1996): 環境放射能測定による地下水年代の推定.-トリチウムと溶存ヘリウムの活用例-. Radioisotopes, 45, 435-445.
- Aeschbach-Hertig, W., F. Peeters, U. Beyerle and R. Kipfer (1999): Interpretation of dissolved atmospheric noble gases in natural waters. Water Resources Research, 35 (9), 2779-2792.
- Ako, A.A., J. Shimada, T. Hosono, M. Kagabu, A. Richard, G.E. Nkeng, A.F. Tongwa, M. Ono, G.E.T. Eyong, B.K. Tandia and O.F. Mouncherou (2013): Flow dynamics and age of groundwater within a humid equatorial active volcano (Mount Cameroon) deduced by  $\delta D$ ,  $\delta^{18}O$ ,  $^3H$  and chlorofluorocarbons (CFCs). Journal of Hydrology, 502, 156-176, doi: 10.1016/j.jhydrol.2013.08.032.
- Alley, W.M., T.E. Reilly and O.L. Franke (1999): Sustainability of ground-water resources. U.S. Geological Survey Circular 1186, USA.
- Asai, K., M. Tsujimura, W.Y. Fantong and H. Satake (2011): Impact of natural and local anthropogenic SF<sub>6</sub> sources on dating springs and groundwater using SF<sub>6</sub> in central Japan. Hydrological Research Letters, 5, 42-46, doi: 10.3178/HRL.5.42.
- Asai, K., J. Zhang, K. Asai, K. Mogi, W.Y. Fantong and A.K. Mandal (2013): Development of an in situ sampler of submarine springs for the analysis of CFCs and SF<sub>6</sub>. Geochemical Journal (Note), 47, 693-696, doi: 10.2343/geochemj.2.0253.
- Beyer, M., R. Raaij, U. Morgenstern and B. Jackson (2014): Potential groundwater age tracer found: Halon-1301 (CF<sub>3</sub>Br), as previously identified as CFC-13 (CF<sub>3</sub>Cl). Water Resources Research, 50, 7318-7331, doi: 10.1002/2014WR015818.
- Beyer, M., R. Raaij, U. Morgenstern and B. Jackson (2015): Assessment of Halon-1301 as a groundwater age tracer. Hydrology and Earth System Sciences, 19, 2775-2789, doi: 10.5194/hess-19-2775-2015.
- Bullister, J.L., D.P. Wisegarver and F.A. Menzia (2002): The solubility of sulfur hexafluoride in water and seawater. Deep-Sea Research I, 49, 175-187.
- Busenberg, E. and L.N. Plummer (1992): Use of chlorofluorocarbons (CCl<sub>3</sub>F and CCl<sub>2</sub>F<sub>2</sub>) as hydrologic tracers and age-dating tools: The alluvium and terrace system of central Oklahoma. Water Resources Research, 28 (9), 2257-2283.
- Busenberg, E. and L.N. Plummer (2000): Dating young groundwater with sulfur hexafluoride: Natural and anthropogenic sources of sulfur hexafluoride. Water Resources Research, 36 (10), 3011-3030.
- Busenberg, E. and L.N. Plummer (2010): A rapid method for the measurement of sulfur hexafluoride (SF<sub>6</sub>),

- trifluoromethyl sulfur pentafluoride ( $\text{SF}_5\text{CF}_3$ ), and Halon 1211 ( $\text{CF}_2\text{ClBr}$ ) in hydrologic tracer studies. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 11 (11), doi: 10.1029/2010GC003312.
- Busenberg, E. and L.N. Plummer (2014): A 17-year record of environmental tracers in spring discharge, Shenandoah national park, Virginia, USA: Use of climatic data and environmental conditions to interpret discharge, dissolved solutes, and tracer concentrations. *Aquatic Geochemistry*, 20, 267–290, doi: 10.1007/s10498-013-9202-y.
- Cook, P.G., D.K. Solomon, L.N. Plummer, E. Busenberg and S.L. Schiff (1995): Chlorofluorocarbons as tracers of groundwater transport processes in a shallow, silty sand aquifer. *Water Resources Research*, 31 (3), 425–434.
- Darling, W.G., D.C. Gooddy, A.M. MacDonald and B.L. Morris (2012): The practicalities of using CFCs and  $\text{SF}_6$  for groundwater dating and tracing. *Applied Geochemistry*, 27, 1688–1697, doi: 10.1016/j.apgeochem.2012.02.005.
- Friedrich, R., G. Vero, C. Rohden, B. Lessmann, R. Kipfer and W. Aeschbach-Hertig (2013): Factors controlling terrigenous  $\text{SF}_6$  in young groundwater of the Odenwald region (Germany). *Applied Geochemistry*, 33, 318–329, doi: 10.1016/j.apgeochem.2013.03.002.
- Gooddy, D.C., W.G. Darling, C. Abesser and D.J. Lapworth (2006): Using chlorofluorocarbons (CFCs) and sulphur hexafluoride ( $\text{SF}_6$ ) to characterise groundwater movement and residence time in a lowland Chalk catchment. *Journal of Hydrology*, 330, 44–52, doi: 10.1016/j.jhydrol.2006.04.011.
- Gusyevev, M.A., M. Toews, U. Morgenstern, M. Stewart, P. White, C. Daughney and J. Hadfield (2013): Calibration of a transient transport model to tritium data in streams and simulation of groundwater ages in the western Lake Taupo catchment, New Zealand. *Hydrology and Earth System Sciences*, 17, 1217–1227, doi: 10.5194/hess-17-1217-2013.
- Haase, K.B., E. Busenberg, L.N. Plummer, G. Casile and W.E. Sanford (2014): Measurements of HFC-134a and HCFC-22 in groundwater and unsaturated-zone air: Implications for HFCs and HCFCs as dating tracers. *Chemical Geology*, 385, 117–128, doi: 10.1016/j.chemgeo.2014.07.016.
- IAEA (2006): Use of Chlorofluorocarbons in Hydrology: A Guidebook. STI/PUB/1238.
- Jaunat, J., F. Huneau, A. Dupuy, H. Celle-Jeanton, V. Vergnaud-Ayraud, L. Aquilina, T. Labasque and P. Le Coustumer (2012): Hydrochemical data and groundwater dating to infer differential flowpaths through weathered profiles of a fractured aquifer. *Applied Geochemistry*, 27, 2053–2067, doi: 10.1016/j.apgeochem.2012.06.009.
- Kamtchueng, B.T., W.Y. Fantong, M.J. Wirmvem, R.E. Tiodjio, A.F. Takounjou, K. Asai, S.L.B. Djomou, M. Kusakabe, T. Ohba, G. Tanyileke, J.V. Hell and A. Ueda (2015): A multi-tracer approach for assessing the origin, apparent age and recharge mechanism of shallow groundwater in the Lake Nyos catchment, Northwest, Cameroon. *Journal of Hydrology*, 523, 790–803, doi: 10.1016/j.jhydrol.2015.02.008.
- Kashiwaya, K., T. Hasegawa, K. Nakata, Y. Tomioka and T. Mizuno (2014): Multiple tracer study in Horonobe, northern Hokkaido, Japan: 1. Residence time estimation based on multiple environmental tracers and lumped parameter models. *Journal of Hydrology*, 519, 532–548, doi: 10.1016/j.jhydrol.2014.07.025.
- Kelly, J.L. and C.R. Glenn (2015): Chlorofluorocarbon apparent ages of groundwaters from west Hawaii, USA. *Journal of Hydrology*, 527, 355–366, doi: 10.1016/j.jhydrol.2015.04.069.
- Klaus, J. and J.J. McDonnell (2013): Hydrograph separation using stable isotopes: Review and evaluation. *Journal of Hydrology*, 505, 47–64, doi: 10.1016/j.jhydrol.2013.09.006.
- Koh, D., L.N. Plummer, E. Busenberg and Y. Kim (2007): Evidence for terrigenous  $\text{SF}_6$  in groundwater from basaltic aquifers, Jeju Island, Korea: Implications for groundwater dating. *Journal of Hydrology*, 339, 93–104, doi: 10.1016/j.jhydrol.2007.03.011.
- Labasque, T., L. Aquilina, V. Vergnaud, F. Barbecot and contributors from participating laboratories (2014): Inter-laboratory comparison of the analyses of sulphur hexafluoride ( $\text{SF}_6$ ) and three chlorofluorocarbons (CFC-11, -12 and -113) in groundwater and an air



- standard. *Applied Geochemistry*, 50, 118–129, doi: 10.1016/j.apgeochem.2014.03.009.
- List, R.J. (1949): *Smithsonian Meteorological Tables*. 6th edn., Smithsonian Institution Press, Washington, D.C., 527 p.
- Long, A.J. and L.D. Putnam (2006): Translating CFC-based piston ages into probability density functions of ground-water age in karst. *Journal of Hydrology*, 330, 735–747, doi: 10.1016/j.jhydrol.2006.05.004.
- Maiss, M. and C.A.M. Brenninkmeijer (1998): Atmospheric SF<sub>6</sub>: Trends, sources, and prospects. *Environmental Science and Technology*, 32, 3077–3086.
- Maiss, M. and I. Levin (1994): Global increase of SF<sub>6</sub> observed in the atmosphere. *Geophysical Research Letters*, 21 (7), 569–572.
- Manning, A.H., J.F. Clark, S.H. Diaz, L.K. Rademacher, S. Earman and L.N. Plummer (2012): Evolution of groundwater age in a mountain watershed over a period of thirteen years. *Journal of Hydrology*, 460–461, 13–28, doi: 10.1016/j.jhydrol.2012.06.030.
- Marcais, J., J.R. Dreuzy, T.R. Ginn, P. Rousseau-Gueutin and S. Leray (2015): Inferring transit time distributions from atmospheric tracer data: Assessment of the predictive capacities of Lumped Parameter Models on a 3D crystalline aquifer model. *Journal of Hydrology*, 525, 619–631, doi: 10.1016/j.jhydrol.2015.03.055.
- McGuire, K.J. and J.J. McDonnell (2006): A review and evaluation of catchment transit time modeling. *Journal of Hydrology*, 330, 543–563, doi: 10.1016/j.jhydrol.2006.04.020.
- Molénat, J., C. Gascuel-Oudoux, L. Aquilina and L. Ruiz (2013): Use of gaseous tracers (CFCs and SF<sub>6</sub>) and transit-time distribution spectrum to validate a shallow groundwater transport model. *Journal of Hydrology*, 480, 1–9, doi: 10.1016/j.jhydrol.2012.11.043.
- Nakaya, S., H.M.H. Phan, Y. Iwai, A. Itoh, H. Aoki and Nakano, T. (2015): Longtime behavior of cesium (Cs) in natural spring drinking water. *Sustainability of Water Quality and Ecology*, 6, 20–30, doi: 10.1016/j.swaqe.2015.04.001.
- OECD (2012): *OECD environmental outlook to 2050: The consequences of inaction*. OECD, doi: org/10.1787/9789264122246-en.
- Oster, H., C. Sonntag and K.O. Munnich (1996): Groundwater age dating with chlorofluorocarbons. *Water Resources Research*, 32 (10), 2989–3001.
- Plummer, L.N., E. Busenberg, S.M. Eberts, L.M. Bexfield, C.J. Brown, L.S. Fahlquist, B.G. Katz and M.K. Landon (2008): Low-level detections of halogenated volatile organic compounds in groundwater: Use in vulnerability assessments. *Journal of Hydrologic Engineering*, 13 (11), 1049–1068, doi: 10.1061/(ASCE)1084-0699(2008)13:11(1049).
- Plummer, L.N., P.L. Sibrell, G.C. Casile, E. Busenberg, A.G. Hunt and P. Schlosser (2013): *Tracing groundwater with low-level detections of halogenated VOCs in a fractured carbonate-rock aquifer*, Leetown Science Center, West Virginia, USA. *Applied Geochemistry*, 33, 260–280, doi: 10.1016/j.apgeochem.2013.02.021.
- Weiss, R.F. and B.A. Price (1980): Nitrous oxide solubility in water and seawater. *Marine Chemistry*, 8, 347–359.
- Wilson, G.B. and G.W. McNeill (1997): Noble gas recharge temperatures and the excess air component. *Applied Geochemistry*, 12, 747–762.
- WWAP (United Nations World Water Assessment Programme) (2015): *The United Nations world water development report 2015: Water for a sustainable world*. Paris, UNESCO.

(受付：2016年11月21日，受理：2017年2月15日)