六フッ化硫黄を用いた名古屋市内の地下水の滞留時間の推定

森　健次

Age-Dating of Groundwater in Nagoya City Using Sulfur Hexafluoride

Kenji Mori

大気中の六フッ化硫黄濃度は 1970 年以降，人為的な排出によって単調に増加している．この現象に着目し，六フッ化硫黄をトレーサーとして用いて地下水の滞留時間を推定する方法がある．名古屋市内の複数の地下水中の溶存六フッ化硫黄濃度を測定したところ，大気換算濃度で 2.9–20.2 ppt であった．これらの結果から地下水の滞留時間を推定すると，測定した名古屋市内の 3 箇所の湧水の滞留時間は 2–11 年であった．

は じ め に

名古屋市では, 2007 年に「なごや水の環復活プラン」[1]を, これを発展させる形で 2009 年に「水の環復活 2050 なごや戦略」[2]を策定し，いずれにおいても地下水や湧水の保全の重要性を訴えている．

これらを推進する施策の一環として，名古屋市では 2007 年度から「湧き水モニタリング」を行っている．これは市民の協力を得て市内の湧水の水量，水温に加え簡易な水質の観測を行うもので，中には，長年にわたるモニタリングの中で水量が減少したと報告されている湧水もある [3]．このような例では雨水などの表流水が地下に浸透し地下水になる (「涵養」という) 量が減っており、涵養域での地下浸透を促進する対策をとれば水量の減少を食い止められると期待される．

地下水がいつごろ涵養されたのかが分かれば，その時期に起こった変化 (土地利用や地形の改変) が原因である可能性が高く，涵養域を推定して対策しやすくなるなどの利点がある．

名古屋市を含む地下水の滞留時間について，浅井らによる調査 [4]の例はあるが，北陸地方までを含む広範な地域を対象としており，名古屋市内の地下水の測定は 2 例にとどまっている．そこで，名古屋市内における地下水の涵養年代を調査することとした．

地下水の年代測定には様々な方法が用いられる [5)-8)]．かつては地下水中のトリチウム (三重水素) を分析する方法が多く用いられた．これはとくに 1960 年代，アメリカやソビエト連邦などによる核実験により放出されたトリチウムが雨水中にも分析可能な濃度で含まれていた (図 1a) ことを利用している．地下水を分析し，過去の観測データと比較し，どの年代のトリチウム濃

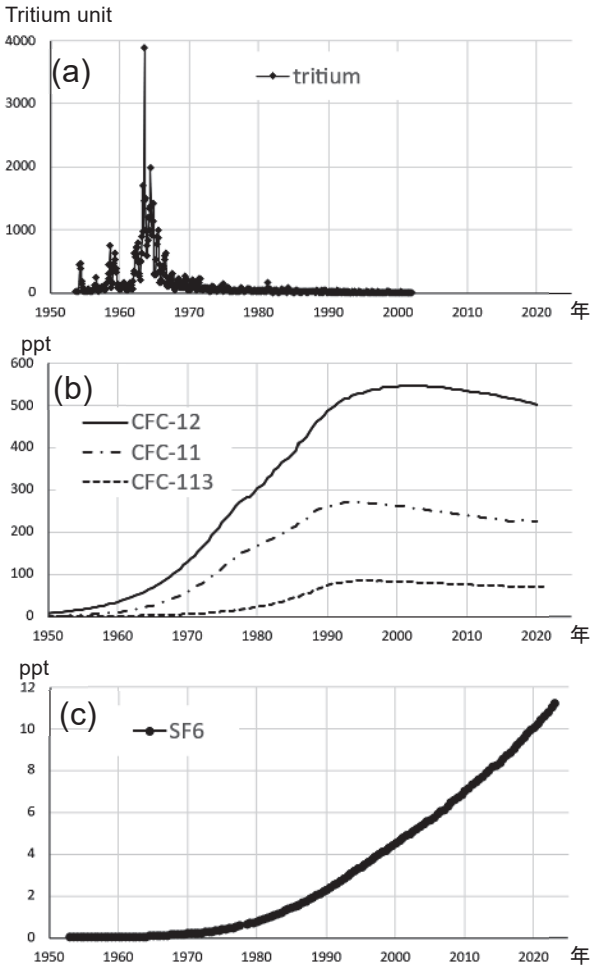


図 1　降水中のトリチウム(a), 大気中のフロン類(b), 及び大気中の六フッ化硫黄(c)濃度
9)-11) のデータより作成

度に相当する (トリチウムのβ崩壊による減少を考慮する必要がある) のか，推定する方法である．しかし現在は，トリチウム濃度がピークとなった 1960 年代からトリチウムの半減期 (12.3 年) の 5 倍近くの時間が経っており測定が困難であること，1970 年代以降の降水中のトリチウム濃度はほぼ一定であることなどから，この方法は非常に限られた場合にしか利用できない．

これに代わって利用されるようになったのが，地下水中の溶存気体を測定する方法である．

雨水が土壌に浸透，涵養されて地下水となるとき，溶存気体の濃度は，その時点での大気との溶解平衡によって決まる．その後は大気との接触がほとんどないまま湧出し，または汲み上げられることから，地下水中の溶存気体の濃度は，安定な化学種であれば涵養時の大気中の気体組成を反映しているとされる．したがって，地下水中の溶存気体のうち，現在と過去において大気中の濃度が単調に変化していて化学的に安定なものをトレーサーとして濃度を測定すれば，涵養された時の大気組成を知ることができる．それを過去に観測された大気中の濃度と照合することにより，地下水の涵養年代を推定することができる [5]．

この方法によって地下水を年代測定する場合，かつてはフロン (CFC) 類，とくに CFC-11 (CCl_3F)，CFC-12 (CCl_2F_2)，CFC-113 ($C_2Cl_3F_3$) をトレーサーとして測定する例が多かった [5),12)-14)]．これらは 1980 年代までおもに冷媒や溶媒として利用され，最終的に排出されることで大気中の濃度は単調増加していた (図 1b)．

しかしフロン類はオゾン層を破壊することからモントリオール議定書により規制され，これらの大気中での濃度は 1990–2000 年ごろをピークに減少に転じた．このため，とくに若い地下水では，溶存フロン濃度から涵養年代を求める際にピークの前後のいずれの年代に相当するのか判別できない場合が生じる．

そこでフロン類に代わって六フッ化硫黄 (SF_6) がトレーサーとして注目されるようになった [5),14)-18)]．大気中の六フッ化硫黄濃度は，1970 年代までは 1 ppt 未満であったが，その後の人為的な排出により 2022 年には約 11 ppt に達している (図 1c) ．現在もその濃度は単調に増加しているので，フロンにおける前述のような問題がなく，より確実に推定することができる．

名古屋市内の地下水は比較的若く，滞留時間は長くても数十年以内と推察されること，現実的に採水可能な試料量で当センターが所有する分析機器で分析できること，の 2 条件から，地下水中の溶存六フッ化硫黄をトレーサーに用いる方法が適していると判断した．

測定にあたっては，非常に微量な水中の六フッ化硫黄を抽出，濃縮してガスクロマトグラフに導入する必要があり，その方法についても検討したので，併せて報告する．

試 薬 及 び 機 器

1. 標準ガス

六フッ化硫黄標準ガスは、大陽日酸製の50 ppt (窒素ベース) を用いた．これよりも濃い濃度のガスが必要な場合には，ジーエルサイエンス製100 ppm (窒素ベース) を必要に応じて希釈して使用した．

2. 分析機器

六フッ化硫黄の分析には，島津製作所製のガスクロマトグラフGC-2014を使用し，検出器は同社の電子捕獲検出器ECD-2014を用いた．

キャリアガス，メイクアップガス，水試料のバブリング用ガスはすべて純窒素 (大陽日酸製高純度ガスG1グレード，純度99.99995 %以上) を用いた．

3. 濃縮導入装置

水試料中の六フッ化硫黄を抽出する方法は時枝ら [19)] を，それを濃縮してガスクロマトグラフに導入する方法は，Busenberg & Plummer[20)]を参考に装置 (図 2) を製作した．主要部分の特徴及び機能については表 1 にまとめた．

配管は，直径 1/8 インチ又は 1/16 インチとし，継手類も含め SUS316 製とした．ポートバルブはジーエルサイエンス社製を用いた．設計にあたり，費用の面からサンプルループは設けず，ニードルバルブ，三方バルブは再利用品を用いた．

方 法

1. 試料の採取

大気試料を採取する場合には，内部を真空にしたキャニスター缶にマスフローコントローラーを接続し，24 時間かけて採取し，日平均の試料とした．

水試料を採取する場合，周囲の大気からの混入を防ぐため，手早く，気泡が入らないように注意して採水する必要がある．また，採水器具への吸着も防がなければならない [4),5),21)]．これらの条件を満たすため，容器は 300mL 又は 500mL のねじ口ガラス瓶とし，キャップは穴あきキャップにエチレンプロピレンジエンゴム (EPDM) パッキンをはめたものを使用した．

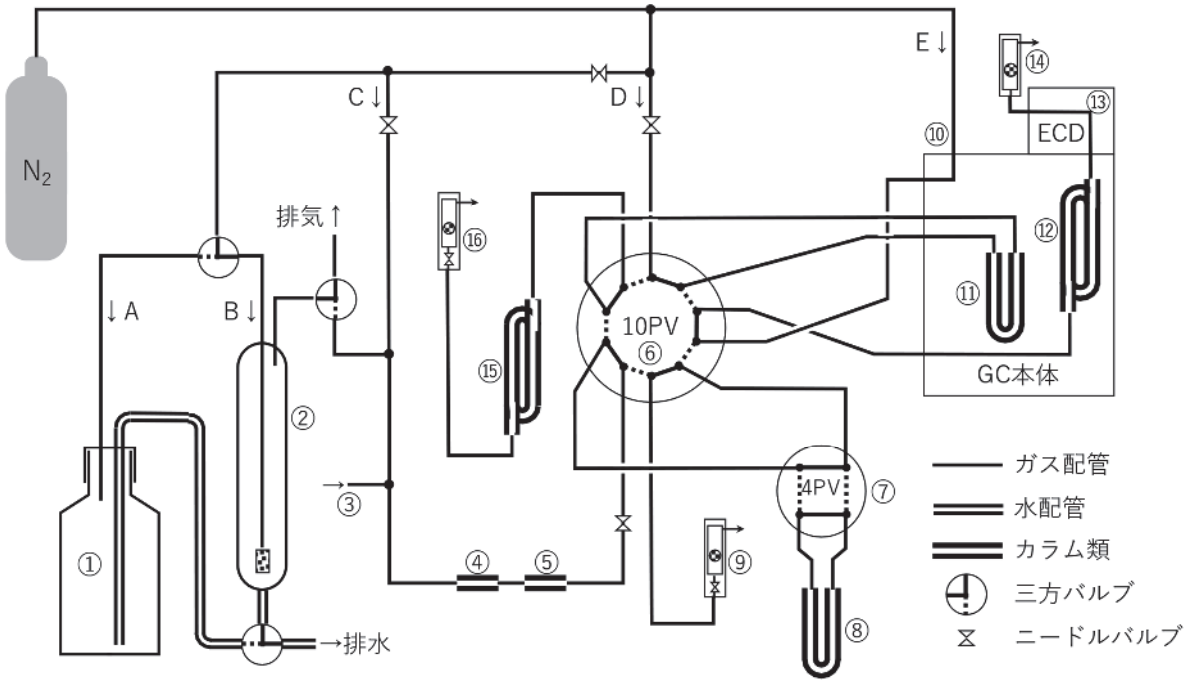


図 2　濃縮導入装置の構造

表 1　濃縮導入装置の各部の機能等

名称	機能	寸法・材質・その他の特徴
①試料瓶	水試料を採水，保管する.	ねじ口ガラス瓶. セプタム付き穴あきキャップ. 測定時にはセプタムに長短 2 本の針を刺し，短針から窒素を送り押し出すことにより，長針から大気に触れることなく脱気管に水を移すことができる.
②脱気管	水試料から溶存六フッ化硫黄を追い出す.	ガラス製，容量 250 mL. 頂部を貫通するガラス管の先端にディフューザーがあり，ここから窒素を送り込み試料水を通じたのちに頂部から回収する.
③気試料注入口	大気試料や標準ガスを測定する際の注入口	配管途中に設置したティー (3 流路を接続する部品) の 1 端をセプタムで閉塞. ガスタイトシリンジをセプタムに突き刺して気体試料を注入.
④水分トラップ	水試料から追い出した気体中の水分を除去する.	外径約 2 cm × 長さ約 10 cm のガラス管に過塩素酸マグネシウム (6/14mesh) を充填.
⑤二酸化炭素トラップ	水試料から追い出した気体中の二酸化炭素を除去する.	外径約 1 cm × 長さ約 5 cm のガラス管にアスカライト (20/30 mesh) を充填.
⑥10 ポートバルブ	ガスの流路を切り替える.	試料中の六フッ化硫黄をトラップさせる場合及び主カラムを逆洗する場合には実線，トラップカラムからガスクロマトグラフに導入する場合には破線の流路を使用.
⑦4 ポートバルブ	ガスの流路を切り替える.	トラップカラムを他の流路と接続する場合には破線，切り離す場合には実線の流路を使用.
⑧トラップカラム	水試料から追い出した気体中の六フッ化硫黄を吸着・保持する (冷却時).	外径 1/8 インチ × 長さ 40 cm のステンレス管に Porapak Q (80/100 mesh) を充填. 六フッ化硫黄を，冷浴に浸ければ吸着・保持させ，温浴に浸ければ脱着させられる.
⑨浮玉式流量計	水試料から六フッ化硫黄を追い出し吸着させる際の流量を調整・確認する.	流路 C の最下流に設置. ニードルバルブ付きで、流量の調整が可能.
⑩試料注入部	流路 E の流量を調整する.	ガスクロマトグラフの試料注入部の流量調整機能を利用.
⑪プレカラム	保持時間が長い成分が主カラムに流入するのを防ぐ.	外径 4 mm × 長さ 30 cm のステンレスカラムに MS-5A (60/80 mesh) を充填.
⑫主カラム	六フッ化硫黄を他成分と分離する.	外径 4 mm × 長さ 2 m のステンレスカラムに MS-5A (60/80 mesh) を充填.
⑬電子捕獲検出器	六フッ化硫黄を検出する.	島津製作所製　ECD-2014
⑭浮玉式流量計	流路 E の流量を確認する.	流路 E の最下流に設置.
⑮ダミーカラム	10 ポートバルブが破線の流路のときに流路に抵抗を与え流路切り替え時の圧力変動を和らげる.	外径 4 mm × 長さ 2 m のステンレスカラムに MS-5A (60/80 mesh)を充填.
⑯浮玉式流量計	流路 D の流量を調整・確認する.	流路 D の最下流に設置. ニードルバルブ付きで、流量の調整が可能.

水は，手が鉱油などで汚染されていない状態で，泡立ちを避けてできるだけ手早く，アセトンで洗浄したステンレス製バケツに受け，これにねじ口ガラス瓶を沈め，水中でキャップを締めて内部に気泡が混入していないことを確認した．

2. 試料濃縮・分析操作

(説明文中の①～⑯及び流路 A～E は, 図 2 に基づく)

水試料の場合、採水した試料瓶 (①) に A の流路から窒素を送ることで 250 mL を脱気管 (②) に移した．次に B の流路から窒素を送気してバブリングした．このときの流量は，最下流に設置した浮玉式流量計 (ニードルバルブ付き，⑨) により調整・確認した．送気により溶存六フッ化硫黄は他の溶存ガスや水蒸気とともに気相に移る．水トラップ (④) と二酸化炭素トラップ (⑤) により水蒸気と二酸化炭素が除去されたのち，10 ポートバルブ (⑥実線の流路) 及び 4 ポートバルブ (⑦破線の流路) を通過し，トラップカラム (⑧) に達する．トラップカラムをあらかじめドライアイス-エタノールで -70℃程度に冷却しておくことで，六フッ化硫黄を吸着させた．

ポートバルブ 2 箇所 (⑥及び⑦) をそれぞれ破線及び実線の流路に切り替えトラップカラムを流路から切り離した．トラップカラムを 95℃の温浴に浸けることで六フッ化硫黄を脱着させ, 4 ポートバルブ (⑦) を破線の流路に切り替え，E の流路を流れるキャリアガスによって六フッ化硫黄をガスクロマトグラフに導入した．このときの流量は，ガスクロマトグラフ試料導入部 (⑩) の流量調整機能によって流量を制御するとともに，最下流に設置した浮玉式流量計 (⑭) により確認した．

六フッ化硫黄とトラップカラムに吸着された他の成分とは, プレカラム (⑪) 及び主カラム (⑫) によって分離し, 電子捕獲検出器 (⑬) により検出した. 六フッ化硫黄のピークが検出された後は，保持時間の長い成分が主カラム (⑫) に達するのを避けるために 10 ポートバルブ (⑥) を実線の流路に切り替え，D の流路によってダミーカラム (⑮) を通して排出した．この流量は，最下流に設置した浮玉式流量計 (ニードルバルブ付き，⑯) により調整・確認した．

気体試料や標準ガスを測定する場合は，試料瓶及び脱気管をバイパスさせた C の流路に窒素を流し，流路途中に設けたガス注入用セプタム (③) からガスタイトシリンジで直接注入する方式とした．その後の操作は水試料と同様とした．

3. 年代推定

水試料中の溶存気体濃度から涵養時の大気中の濃度 (乾燥空気中におけるモル分率) を計算する方法は，国際原子力機関 (International Atomic Energy Agency, IAEA) がフロン類について示している式 [13]を準用し下記の式によった [4),5),19),22)].

$$x = C / K_H\,(P - p_{H2O})$$

ここで，x は六フッ化硫黄の乾燥空気中におけるモル分率，C は水試料中の六フッ化硫黄濃度，K_H は六フッ化硫黄のヘンリー定数， P は大気圧，p_{H2O} は涵養時点での水蒸気圧である．

この際，六フッ化硫黄のヘンリー定数は Bullister et al.[23)]によった. ヘンリー定数は温度と塩分の影響を受けるが, 浅い地中の平均温度はその地点の年平均気温に近いとされるので, 涵養時の水温は名古屋市の平均気温である 16℃とした．また，イオンクロマトグラフィーによる分析結果から水試料中の塩分濃度はいずれも 1 ‰未満と低いことから, 塩分濃度による補正は行わなかった．

大気圧は，想定される涵養標高が 100 m 未満であることから，1 気圧とした．水蒸気圧は，涵養水面付近の湿度はほぼ 100 %であると考えられる [13)]ので，16℃における飽和水蒸気圧 (0.01776 気圧) とした．

分析条件の検討

ガスクロマトグラフ及び検出器の条件検討にあたっては，濃縮導入装置は介さず，ガスクロマトグラフに主カラム (⑫) のみを接続した状態で標準ガスをガスタイトシリンジで試料注入口から注入した．

ピークの分離及び S/N 比がよくなるように検討し，注入口及びカラムオーブン温度 60℃，検出器温度 300℃, 検出器電流 1 nA, キャリアガス流量 30 mL/min, メイクアップガス流量 2 mL/min (ともに純窒素) とした．

次に，濃縮導入装置によって，水試料からの溶存六フッ化硫黄を損失なくガスクロマトグラフに導入させる条件を検討した．脱気管 (②) におけるバブリングが不十分ならば溶存六フッ化硫黄をすべて追い出してトラップカラム (⑧) に送ることができない一方，過剰にバブリングすればトラップカラムから漏れてしまう恐れがあるからである．

そこで，まずトラップカラム (⑧) の保持能力を確認し，次に水試料から溶存六フッ化硫黄を追い出すの

に必要なバブリング量を確認した．

これらの条件については，カラムによる個体差があったことから，カラムを交換あるいはコンディショニングした際にはその都度確認し，適切な時間を設定する必要があった．以下は検討時の一例として示す．

1. トラップカラムの保持能力の確認

トラップカラム (⑧) を冷浴に浸けた状態で流路 C から窒素を 200 mL/min 流し，標準ガスを気体試料注入口に注入した．その後窒素の送気を止めるまでの時間を変え (直後–25 分後) て，トラップカラムに捕捉された六フッ化硫黄をガスクロマトグラフに導入し測定した．

六フッ化硫黄のクロマトグラムの面積及び高さを比較した結果 (図 3)，窒素を流し続ける時間を長くするほどピークの高さは低くなるが，16 分までは面積はほぼ変わらなかった．一方，20 分以降はピーク面積が急激に減少していた．このことから，標準ガスを注入してから 16 分間は，六フッ化硫黄はトラップカラム内を拡がりながら進み，その後は末端から漏れ始めていると判断した．

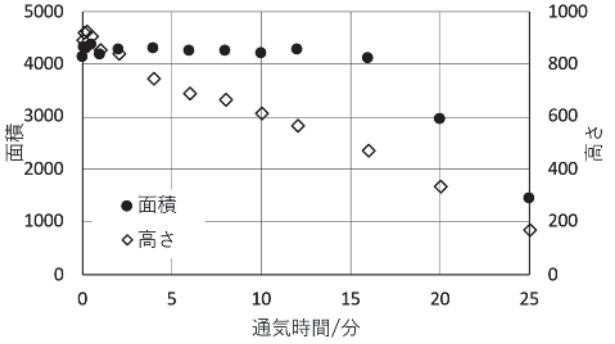


図 3　トラップカラムの保持能力確認

2. バブリングに要する時間の確認

バブリングによって試料水中の六フッ化硫黄を追い出すのに必要な時間を検討するにあたり，水道水を同時に複数の試料瓶 (①) に汲むことで，同濃度の六フッ化硫黄を含む試料とした．これらの試料瓶から脱気管 (②) に試料を移し，B の流路によるバブリングによって溶存六フッ化硫黄をトラップカラム (⑧) に送り，捕捉させた．このとき，バブリングの時間を 1 分から 12 分まで変化 (流量は 200 mL/分に固定) させた．トラップカラムに捕捉された六フッ化硫黄をガスクロマトグラフに導入し測定した (測定 1 回目)．続けて，残った水を再度 2 分間バブリングして，同様に六フッ化硫黄を測定した(測定 2 回目)．

結果 (図 4) ，1 回目のバブリングが 6 分以内の場合，2 回目の測定でも六フッ化硫黄のピークが確認さ

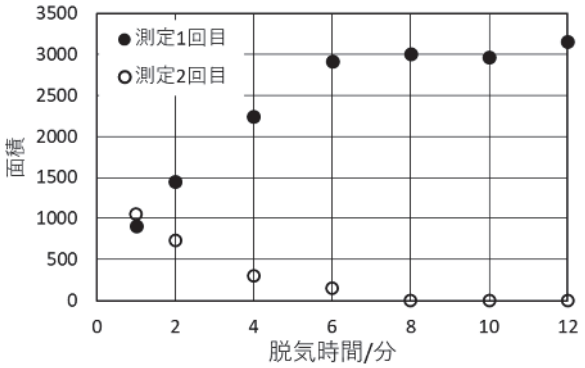


図 4　バブリングに要する時間の確認

れ，試料水中に六フッ化硫黄を追い出すには不十分であるといえる．一方，1 回目で 8 分以上バブリングすれば，2 回目の測定では六フッ化硫黄のピークが検出されず，1 回目の測定におけるピーク面積も頭打ちとなったことから，8 分以上バブリングすれば，試料水中の六フッ化硫黄を完全に追い出せていると判断した．

なお，実際に地下水を測定する際にも同一の試料を 2 回に分けてバブリングした．2 回目のバブリング後の測定で六フッ化硫黄のピークが出ないことをもって，1 回目のバブリングによってすべての六フッ化硫黄をガスクロマトグラフに導入できたことの確認とした．

分 析 精 度 の 確 認

1. 繰り返し精度及び定量下限値の確認

50 ppt の標準ガス 500 µL (≒1 fmol，実試料を分析する場合の導入量に近い) を，濃縮導入装置を介してガスクロマトグラフ電子捕獲検出器に導入し，7 回繰り返し測定した場合の変動係数は 0.55 %であった．

このときの標準偏差の 10 倍を定量下限値とすると約 0.06 fmol で，大気の実試料 2.5 mL 又は水の実試料 250 mL を分析した場合に換算するとそれぞれ 0.6 ppt，0.015 fmol/kg に相当した．また，水試料における定量下限値 0.015 fmol/kg を，これと溶解平衡となる気相中の六フッ化硫黄濃度に換算すると 0.5 ppt (16℃の場合) であった．

2. 水試料における回収率の確認

容量 500 mL の試料瓶 (満容積は約 600 mL) を水で満たしたのち，水上置換により約 300mL の純窒素を導入してからキャップを締めた．この気相に 10 ppb の六フッ化硫黄標準ガス 300 µL を加えた．この状態で激しく振り混ぜ，試料瓶内の気相と液相との間で六フッ化

硫黄が溶解平衡となる状態とした．

この状態で気相の 1 mL を採取して気相中の六フッ化硫黄濃度を求めたところ，11.5 ppt であった．

続いて同じ試料瓶から液相の 250 mL を分析して液相中の六フッ化硫黄量濃度を求めたところ 2.60 fmol/kg で，この濃度から，平衡状態にある気相中の六フッ化硫黄濃度をヘンリーの法則により計算すると 11.6 ppt であった．

気相中に注入する六フッ化硫黄の標準ガス量 (体積)を上記の 2 倍及び 3 倍にして同様に測定し，表 2 の結果を得た．回収率は 99–100 %であった．

表 2　回収率の確認試験の結果

気相中濃度	液相中濃度		回収率
ppt	fmol/kg	(気相換算) ppt	%
11.6	2.80	11.5	99
21.9	5.29	21.8	100
33.5	8.09	33.4	100

結 果 と 考 察

1. 大気試料の分析結果と考察

地下水中の溶存六フッ化硫黄濃度から年代推定をするには，涵養域・涵養年代における大気中の六フッ化硫黄濃度を知る必要がある．

図 5　大気試料の採取地点

大気中の六フッ化硫黄濃度は，日本の気象庁を始めとする各国の研究機関が観測しており，アメリカ地質調査所 (United States Geological Survey, USGS) [9]やアメリカ海洋大気庁 (National Oceanic and Atmospheric Administration, NOAA) [10]が取りまとめて公表している．しかしこれらの値は，人為的な排出の影響の少ない地点 (離島など) を選んで観測されたものであり，都市部ではこれらよりも高いと報告されている [22),24),25)]．

名古屋市内の大気中の六フッ化硫黄濃度も全球平

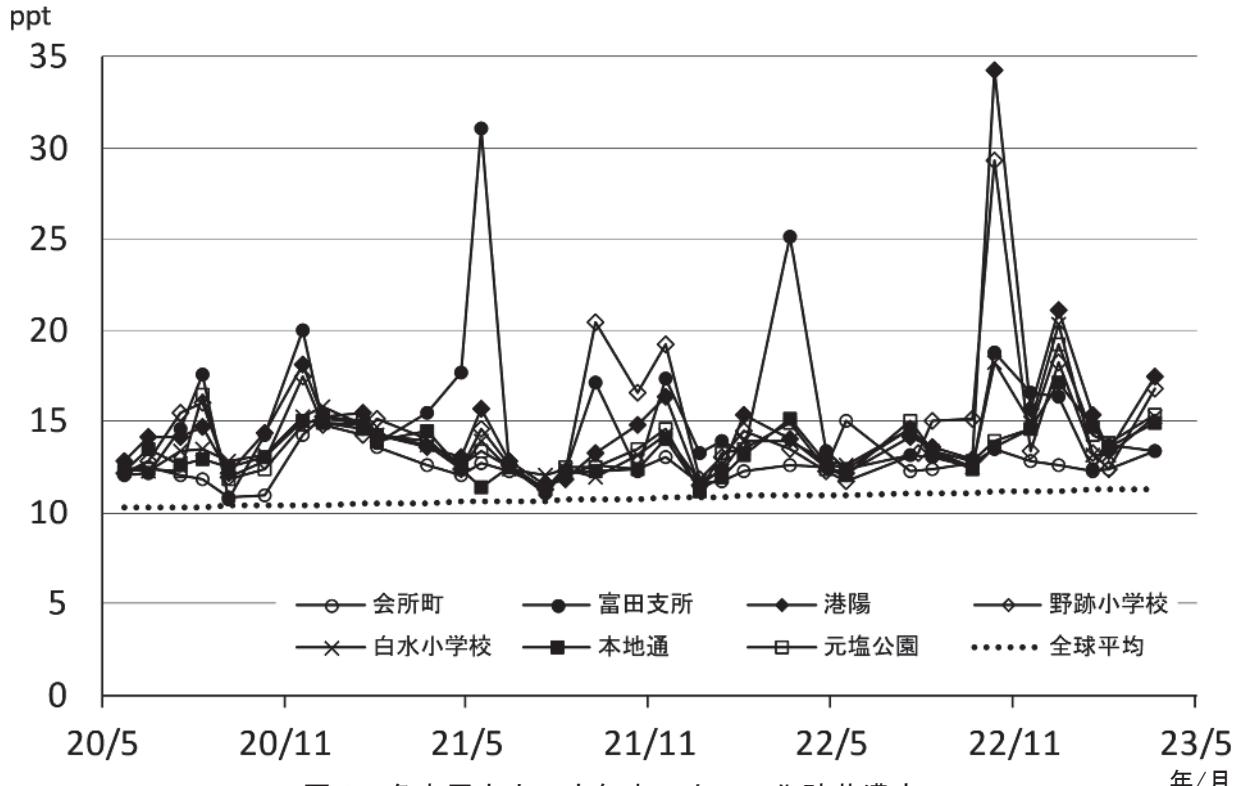


図 6　名古屋市内の大気中の六フッ化硫黄濃度

均より高いと予想されるので，本研究においても測定することとした．試料は，市内 7 か所 (図 5) の地点において採取した．

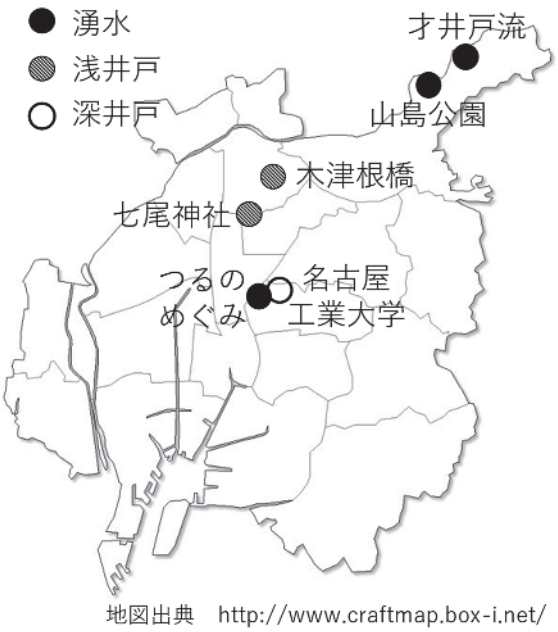
2020 年 6 月から 2023 年 4 月まで (2022 年 7 月のみ欠測) 測定した結果 (図 6)，市内で採取した六フッ化硫黄濃度は 10.7 ppt から 34.3 ppt の範囲で，NOAA が公表した全球平均 [10] (図 6 中の点線) を下回った例は一度もなかった．

また，観測期間中の名古屋市全体の平均を求めると 14.0 ppt で，同期間中の全球平均 10.8 ppt に対して 30 % 高かった．この比率は，浅井らが 2011 年 2 月から 2012 年 8 月にかけて行った同様の観測 (ただしスポット採取で，北半球平均との比較) [22] とも一致した．

これらの結果のみをもって，観測をしていない期間の名古屋市内での六フッ化硫黄濃度を断定することは正確ではないが，名古屋市内での六フッ化硫黄濃度は全球平均濃度に対して常に 30 %高かったと仮定して考察した．

2. 水試料の分析結果

水試料は，名古屋市内において湧水 3 箇所，浅井戸 2 箇所，深井戸 1 箇所 (図 7) を選定した．以下に、採水地点の特徴と，溶存六フッ化硫黄濃度から換算した涵養時の大気中の六フッ化硫黄濃度 (以下,「大気換算濃度」という) と，それから推定される滞留時間について記す． また，測定した各地点における大気換算濃度については地点ごとの分布 (最小値から最大値) を図 8 に示した．



地図出典　http://www.craftmap.box-i.net/

図 7　水試料の採取地点

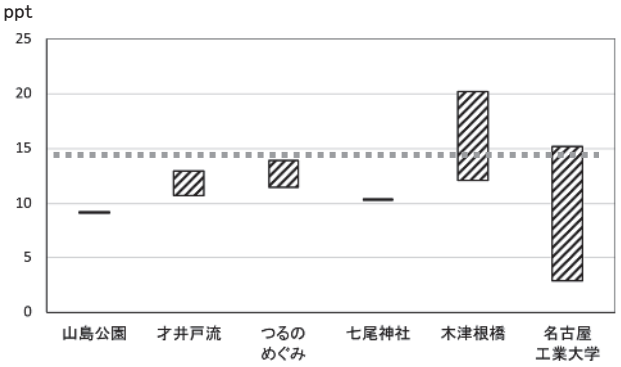


図 8　水試料中の六フッ化硫黄濃度(大気換算)

2.1. 山島公園（湧水）

守山区吉根の住宅街にある公園で，園内に設けられたモニュメントから湧出している．

2021 年 5 月に採水した試料で，大気換算濃度は 9.2 ppt であった．これから推定される涵養年代は 2010 年ごろで，滞留時間は 11 年程度であった．

2.2. 才井戸流（湧水）

守山区中志段味の低湿地にある小川に，隣接する斜面の下端付近から湧出しており，毎分 60 L 程度の湧出量がある．

2022 年 5 月から 2023 年 3 月にかけて 3 回採水した試料で，大気換算濃度は 10.7–13.0 ppt であった．これらから推定される涵養年代は 2014–2019 年ごろで，滞留時間は 4–8 年程度であった．

2.3. つるのめぐみ（湧水）

昭和区鶴舞の鶴舞中央図書館で，地下 1 階の中庭にある斜面の下端付近から湧出しており，毎分 100 L 以上の湧出量がある．2018 年に見学施設が整備されて「つるのめぐみ」と命名された．

2021 年 12 月から 2023 年 3 月にかけて 3 回採水した試料で，大気換算濃度は 11.4–13.9 ppt であった．これらから推定される涵養年代は 2016–2021 年ごろで，滞留時間は 2–8 年程度であった．

2.4. 七尾神社（浅井戸水）

東区白壁にある七尾神社の手水で，深さ 9 m ほどの井戸から常時ポンプで汲み上げられている．通常の流量は少なく，採水に時間を要し大気中の六フッ化硫黄の影響を受ける恐れがあることから，バルブを操作し一時的に流量を増やして採水した．

2023 年 3 月に採水した試料では，大気換算濃度は 10.4 ppt であった．これから推定される涵養年代は 2013 年ごろで，滞留時間は 10 年程度であった．

2.5. 木津根橋（浅井戸水）

堀川の水量を確保し，水質を維持する目的で行われ

ている浅層地下水導水用井戸のひとつ．北区辻本通に設置した浅井戸 (ストレーナは地表より 7–12 m) で，ポンプによって水を汲み上げ，堀川に放流している．ポンプは日中 (7–19 時) は常時運転で，ポンプから堀川へ送る配管から枝分かれした採水用蛇口から採水した．

2022 年 5 月に採水した試料で，大気換算濃度は 12.1 ppt であった．これから推定される涵養年代は 2017 年ごろで，滞留時間は 5 年程度であった．

一方で，2023 年 3 月に 2 回採水した試料では，大気換算濃度は 20.0 ppt と 20.2 ppt であった．これらは，採水時の大気中の六フッ化硫黄濃度 (14.0–14.5 ppt, 図 8 中の破線) を超えており，涵養年代、滞留時間を算出することができない．これについては，次項「2.6. 名古屋工業大学（深井戸水）」での例と併せて「3. 滞留時間の考察」で論ずる．

2.6. 名古屋工業大学（深井戸水）

昭和区御器所町の名古屋工業大学では，自家用の水道水源として深井戸 (ストレーナは地表より 77 m) を設置し水を汲み上げている．深井戸から原水槽へ送る配管から枝分かれした採水用蛇口から採水した．ポンプは原水槽の水位に応じて発停するため，採水時にポンプが停止していた場合には手動で運転し採水した．

2020 年 12 月から 2023 年 3 月にかけて 3 回採水した試料で，大気換算濃度は 2.9–9.1 ppt と幅があった．これらから推定される涵養年代はそれぞれ 1989–2010 年ごろで，滞留時間は 11–31 年程度であった．

一方で，2023 年 3 月に，上記とは別日に採水した試料では，大気換算濃度は 15.1 ppt であった．これも先述の木津根橋の例と同様に採水時の大気中の六フッ化硫黄濃度を超えている．

3. 滞留時間の考察

分析した水試料から推定した滞留時間の分布 (最短～最長) について，表 3 にまとめた．ただし，一部の試料で六フッ化硫黄の大気換算濃度が採水時の大気中の濃度を上回った木津根橋と名古屋工業大学については異なる解釈の余地がある (後述)．

表 3　推定した地下水の滞留時間

地点		滞留時間/年
湧水	山島公園	11
	才井戸流	4–8
	つるのめぐみ	2–8
浅井戸	七尾神社	10
	木津根橋	5
深井戸	名古屋工業大学	11–31

Asai et al.[4]は地下水の滞留時間と集水域の面積の関係について考察しており，集水域が 1 km^2 程度までの場合，滞留時間は 1 から 10 年程度のことが多いとしている．本研究にて採水した湧水と浅井戸水は，周辺の地形から，集水域はいずれも 1 km^2 程度又はそれ未満と考えられ，滞留時間は 1 から 10 年と推定した．したがって山島公園，才井戸流，つるのめぐみ及び七尾神社のそれは，この予想の範囲に収まっていると言える．木津根橋で「5 年」と算出された滞留時間も，推定の範囲内である．

なお，上記のうち複数回測定した才井戸流とつるのめぐみでは，滞留時間が数年の幅をもって推定された．これについて，今回は涵養域の地中の温度を一定と仮定して推定したが，浅井らは，浅い地下水では季節による温度変化が滞留時間の推定に影響する場合があると指摘している[26]．したがって，より詳細な調査を行い，温度変化の影響を考慮すればより正確な滞留時間を推定できる可能性がある．

深井戸である名古屋工業大学は，今回測定した湧水や浅井戸よりも涵養域は採水地から離れており面積も広く，滞留時間は長いと考えられる．実際，分析の結果から推定される滞留時間は最長で 31 年となった．

ところで，木津根橋と名古屋工業大学では大気換算濃度が採水時の大気中の六フッ化硫黄濃度を上回り、滞留時間が算出できない例があった．これらの理由について考察する．

木津根橋と名古屋工業大学で六フッ化硫黄濃度が高かった原因として，地下水が涵養されてから分析までの間に自然由来又は人為的な要因により混入し増加したことが考えられる．

自然由来による付加は，おもに火山性の地質の場合に起こるとされる[5),6),15)]ので、本研究の例では可能性は低いと考える．人為的な要因による付加では，油分の混入による場合が多いとされる．例えば絶縁油に対する六フッ化硫黄の溶解度は，水に対するそれの数十倍あり[19)]，わずかな汚染でも分析に影響するとされる．

木津根橋と名古屋工業大学では，いずれも水中ポンプによって汲み上げられていることから，ポンプに使われている油がわずかにしみだして試料を汚染した可能性がある．実際に，名古屋工業大学の試料の分析時に油臭が感じられたことがあり，その試料では溶存六フッ化硫黄が非常に高かった．また，その試料の測定後に脱気管 (図 2②) の窒素によるバブリングを数回繰り返しても六フッ化硫黄のピークが出続けたために

欠測とした.

また，とくに名古屋工業大学で，分析した大気換算濃度にばらつきが大きい点については，ポンプの発停と採水とのタイミングによって，上記の影響の程度に差が出ている可能性がある.

一方で，六フッ化硫黄は微生物による分解や吸着の影響は少ない[5),6)]ことから，六フッ化硫黄が本来よりも低い値を示す可能性は低いと考えられる．これらの状況を考慮すると，汚染の疑いがある場合でも，真の六フッ化硫黄濃度が「最も低い分析値と同じか，またはそれよりも低い」と解釈することはできる．この考え方に基づけば，木津根橋と名古屋工業大学の滞留時間はそれぞれ「5 年以上」,「31 年以上」と推定される.

ま と め

本研究では地下水の年代測定のトレーサーとして六フッ化硫黄に着目し，大気試料及び水試料中の六フッ化硫黄を分析する方法を検討した.

名古屋市の大気中の六フッ化硫黄濃度は日平均で 10.7–34.3 ppt の範囲で，平均では 14.0 ppt で全球平均の 1.3 倍であった.

名古屋市内の 6 地点の地下水中の六フッ化硫黄濃度を測定し、滞留時間を推定した．3 箇所の湧水では 2–11 年と推定された．一方，浅井戸や深井戸ではポンプによる影響が排除しきれず，滞留時間の推定には注意を要することがわかった.

謝　　辞

本研究にあたり，採水にご協力くださった七尾神社及び名古屋工業大学の関係の皆様に感謝申し上げます.

文　　献

1) https://www.city.nagoya.jp/kankyo/cmsfiles/contents/0000076/76888/sassi-all.pdf (2023.10.2アクセス)
2) https://www.city.nagoya.jp/kankyo/cmsfiles/contents/0000076/76891/web-summary-total.pdf (2023.10.2アクセス)
3) https://www.city.nagoya.jp/kurashi/category/7-20-1-2-0-0-0-0-0-0.html (2023.7.26アクセス)
4) Asai, K., Tsujimura, M., Fantong, W.Y. and Satake, H.: Impact of natural and local anthropogenic SF6 sources on dating springs and groundwater using SF6 in central Japan. Hydrological Research Letters, 5, 42-46 (2011)
5) 榊原厚一，辻村真貴，浅井和由：六フッ化硫黄（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，地下水学会誌，59(2)，87–103 (2017)
6) 浅井和由, 辻村真貴 : トレーサー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)，68–78 (2010)
7) Makoto Kagabu, Midori Matsunaga, Kiyoshi Ide, Noriyuki Momoshima, Jun Shimada: Groundwater age determination using ^{85}Kr and multiple age tracers (SF_6, CFCs, and ^{3}H) to elucidate regional groundwater flow systems, Journal of Hydrology: Regional Studies, 12 , 165–180(2017)
8) https://www.geolab.co.jp/%E5%9C%B0%E4%B8%8B%E6%B0%B4%E3%81%AE%E5%B9%B4%E4%BB%A3-ground-water-dating/ (2023.8.3アクセス)
9) https://water.usgs.gov/lab/software/air_curve/index.html (2023.7.24アクセス)
10) https://gml.noaa.gov/ccgg/trends_sf6/ (2023.7.24アクセス)
11) http://agage.mit.edu/data/agage-data (2023.8.15アクセス)
12) Eurybiades Busenberg and L. Niel Plummer: Use of Chlorofluorocarbons (CCl_3F and CCl_2F_2) as Hydrologic Tracers and Age-Dating Tools: The Alluvium and Terrace System of Central Oklahoma, Water Resource Research, 9, 2257–2283 (1992)
13) Use of Chlorofluorocarbons in Hydrology: A Guidebook, International Atomic Energy Agency (Vienna) (2006)
14) 海洋観測ガイドライン　第三巻　採水分析 (溶存態) : 日本海洋学会 (東京) (2016)
15) Eurybiades Busenberg and L. Niel Plummer: Dating young groundwater with sulfur hexafluoride: Natural and anthropogenic sources of sulfur hexafluoride, Water Resource Research,

36(10), 3011–3030 (2000)
16) Eurybiades Busenberg and L. Niel Plummer: Dating groundwater with trifluoromethyl sulfurpentafluoride (SF_5CF_3), sulfur hexafluoride (SF_6), CF_3Cl (CFC-13), and CF_2Cl_2 (CFC-12), Water Resource Research, 44, W02431 (2008)
17) John L. Bullister, David P. Wisegarver: The shipboard analysis of trace levels of sulfur hexafluoride, chlorofluorocarbon-11 and chlorofluorocarbon-12 in seawater, Deep-Sea Research I, 55, 1063-1074 (2008)
18) Makoto Kagabu, Midori Matsunaga, Kiyoshi Ide, Noriyuki Momoshima, Jun Shimada: Groundwater age determination using ^{85}Kr and multiple age tracers (SF_6, CFCs, and ^3H) to elucidate regional groundwater flow systems, Journal of Hydrology: Regional Studies, 12, 165-180 (2017)
19) 時枝隆之，石井雅男，斎藤　秀，緑川　貴：大気および海水中の超微量六フッ化硫黄(SF_6)の測定手法の高度化とSF_6標準ガスの長期安定性の評価，気象研究所技術報告，51，1–29 (2007)
20) Eurybiades Busenberg and L. Niel Plummer: A rapid method for the measurement of sulfur hexafluoride (SF_6), trifluoromethyl sulfur pentafluoride (SF_5CF_3), and Halon 1211 (CF_2ClBr) in hydrologic tracer studies, Geochemistry, Geophysics, Geosystems, 11(11), Q11001 (2010)
21) 土原 健雄，奥山 武彦，石田 聡，白旗 克志：採水方法が地下水の六フッ化硫黄濃度・地下水年代推定に及ぼす影響，地下水学会誌，60(1)，41–52 (2018)
22) 浅井和由，辻村真貴，茂木勝郎：日本の都市域周辺における大気SF_6濃度の分布―SF_6地下水年代推定への影響―，地下水学会誌，59(4)，345–354 (2017)
23) Bullister, J.L., Wisegarver, D.P., Menzia, F.A., The solubility of sulfurhexafluoride in water and seawater. Deep-Sea Research I, 49 (1), 175–187 (2002)
24) 小峯美奈子，早福正孝，辰市祐久，古明地哲人，岩崎好陽：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，88-94 (2003)
25) 朝倉広子，田部一憲：地下水年代測定用トレーサー物質の大気濃度実態把握，東京都環境科学研究所年報，52–53 (2020)
26) 浅井和由，辻村真貴，加藤勇治：里山湧水における年代トレーサーの挙動―温度変動がCFCs，SF_6濃度に与える影響―，地下水学会誌，62(4)，589–599 (2020)