

日本の都市域周辺における大気 SF₆濃度の分布 — SF₆地下水年代推定への影響—*

浅井和由**・辻村真貴***・茂木勝郎****

Distribution of atmospheric SF₆ around urban area in Japan — Impact for groundwater dating using SF₆—

Kazuyoshi ASAI**, Maki TSUJIMURA*** and Katsuro MOGI****

Abstract

To understand distribution of the atmospheric SF₆ mixing ratio is vital for groundwater dating using SF₆. Monitoring of the atmospheric SF₆ ratios were conducted at three major metropolitan areas and one rural area, to clarify spatial distribution of the atmospheric SF₆ in and around urban area in Japan. All the measured values exceeded Northern Hemisphere clean air levels. The average excess ratios were 102% in Tokyo, 53% in Osaka, 30% in Nagoya and 15% in Chubu mountainous area. These excess causes an underestimate from 3 to 17 years in apparent SF₆ age, suggesting that adjustment of the input air curve is necessary when the SF₆ method is applied to the groundwater dating in Japan.

Key Words: sulfur hexafluoride, groundwater dating, atmospheric SF₆ ratio, urban area, excess ratio

要 旨

大気濃度の分布を理解することは、SF₆による地下水年代推定の生命線である。日本国内の大気 SF₆濃度の空間分布を明らかにするために、東京・名古屋・大阪の三大都市と都市域から離れた中部地方の山岳地域において大気濃度の観測を実施した。すべての観測地点の濃度は北半球の清浄大気の濃度を超過していた。東京・大阪・名古屋・中部地方の山岳地域の平均超過率はそれぞれ103%、52%、30%および15%であった。これらの超過は3～17年の見掛け SF₆年代の過小見積もりを生じさせるため、日本で SF₆による地下水年代推定を実施するためには大気濃度の補正が必要である。

キーワード: 六フッ化硫黄, 地下水年代, 大気濃度, 都市域, 超過率

* 地球惑星科学連合 連合大会2013年大会にて一部を発表 (2013年5月24日)

** 株式会社地球科学研究所 (〒468-0007 愛知県名古屋市中白区植田本町1-608)
Geo-Science Laboratory Co. Ltd.

*** 筑波大学大学院生命環境科学研究科
Graduate School of Life and Environmental Sciences, University of Tsukuba

**** 東京大学大学院工学系研究科
School of Engineering, the University of Tokyo

1. はじめに

六フッ化硫黄 (SF_6) は、環境下に存在する不活性ガスで、若い地下水の年代トレーサーとして利用されている (IAEA, 2006)。 SF_6 による地下水年代推定法は、大気中の SF_6 濃度が1970年代以降に単調増加している特性を利用して、地下水中に取り込まれている SF_6 の量から涵養年代を求める方法である。

SF_6 を用いた地下水年代推定法は、1970年代以降に涵養された地下水に対して、理論的に年単位の詳細な年代推定を行うことが可能である。また大気中の SF_6 濃度は現在も上昇を続けているため、将来的には SF_6 によって推定できる地下水の年代幅が拡大すると予測される。そのため、地下水の循環速度が早い日本においては、有効な年代指標となると期待されている (浅井・辻村, 2010; Asai et al., 2014; 榊原ほか, 2017)。

大気中の SF_6 濃度の上昇傾向は全世界共通であり、広域的にみれば濃度がほぼ均一であるため、本手法の適用範囲を広げている。一方、濃度上昇の原因は、 SF_6 を製造・使用 (変圧器の漏電防止・半導体のドライエッチングなど)・回収・処分する事業所や事業者からの漏洩である。そのため、これらの事業が集中する都市域では、大気濃度が高くなるのが欧米の調査で確認されている (例えば Santella et al., 2008)。日本国内でも2000年前後に東京都内において北半球平均の約3倍に相当する高い濃度が記録されている (小峯ほか, 2003)。

世界有数の SF_6 排出国である日本で SF_6 年代推定を実施する上で、大気中の SF_6 濃度の分布を正確に把握することは、年代推定精度向上のために不可欠である。現在国内では、国立環境研究所が沖縄県波照間島と北海道落石岬で大気 SF_6 濃度の定期観測を実施しているが、都市域周辺の大

気 SF_6 濃度の分布については明らかになっていないのが現状である。本研究では日本の都市域周辺の大気 SF_6 濃度の分布を把握することを目的に、東京・大阪・名古屋の三大都市や都市域から離れた地域 (中部地方山岳地域) において大気濃度の観測を実施した。またその結果に基づいて、大気濃度の設定が年代値に与える影響について検討した。さらに本研究の実施に際して開発した簡易な大気採取法について紹介する。

2. 調査方法

都市域における大気 SF_6 濃度の時間変動特性を調べるために名古屋市内の住宅地において2010年1月から現在まで継続的に観測を実施した。2010年1月から2011年4月までは月に10回程度の頻度で観測を実施し、その後は月に数回の観測を行った。また日本国内の都市域の大気濃度分布を把握するために、東京・大阪・名古屋のそれぞれ複数の地点で、数回の試料採取を実施した。また都市から離れた地域の濃度を把握するために中部地方の山岳地域において試料採取を実施した。これらの大気試料の採取地点を図1に示した。また採取地点数・採取時期・試料総数について表1にまとめた。大気試料の採取については次章で説明する方法で行った。

大気試料は実験室に持ち帰り、採取から5日以内に分析を実施した。次章で述べるステンレス容器内に加圧採取された大気試料を5ccの定容管を通して前処理装置に導入し、冷却トラップに捕集・濃縮後、ECD検出器付きのガスクロマトグラフ (Shimadzu GC-8A) に導入して SF_6 の測定を行った。本システムにおける大気試料の分析精度は2%以内である。なお標準試料には、大質量精密天秤で作製された2種類の標準 SF_6 ガス (JFP

表1 大気試料の採取状況
Table 1 The collection situation of the air samples.

採取地点	地点数	採取時期	採取回数	試料総数
東京23区	9	2012年8月, 2013年3月	2	18
大阪市周辺	7	2011年12月, 2013年7月	2	14
名古屋市	10	2011年2月～2012年8月	11	110
名古屋市(定期)	1	2010年1月～継続中	237	237
中部地方山岳地域	4	2011年1月～2014年1月	5	20

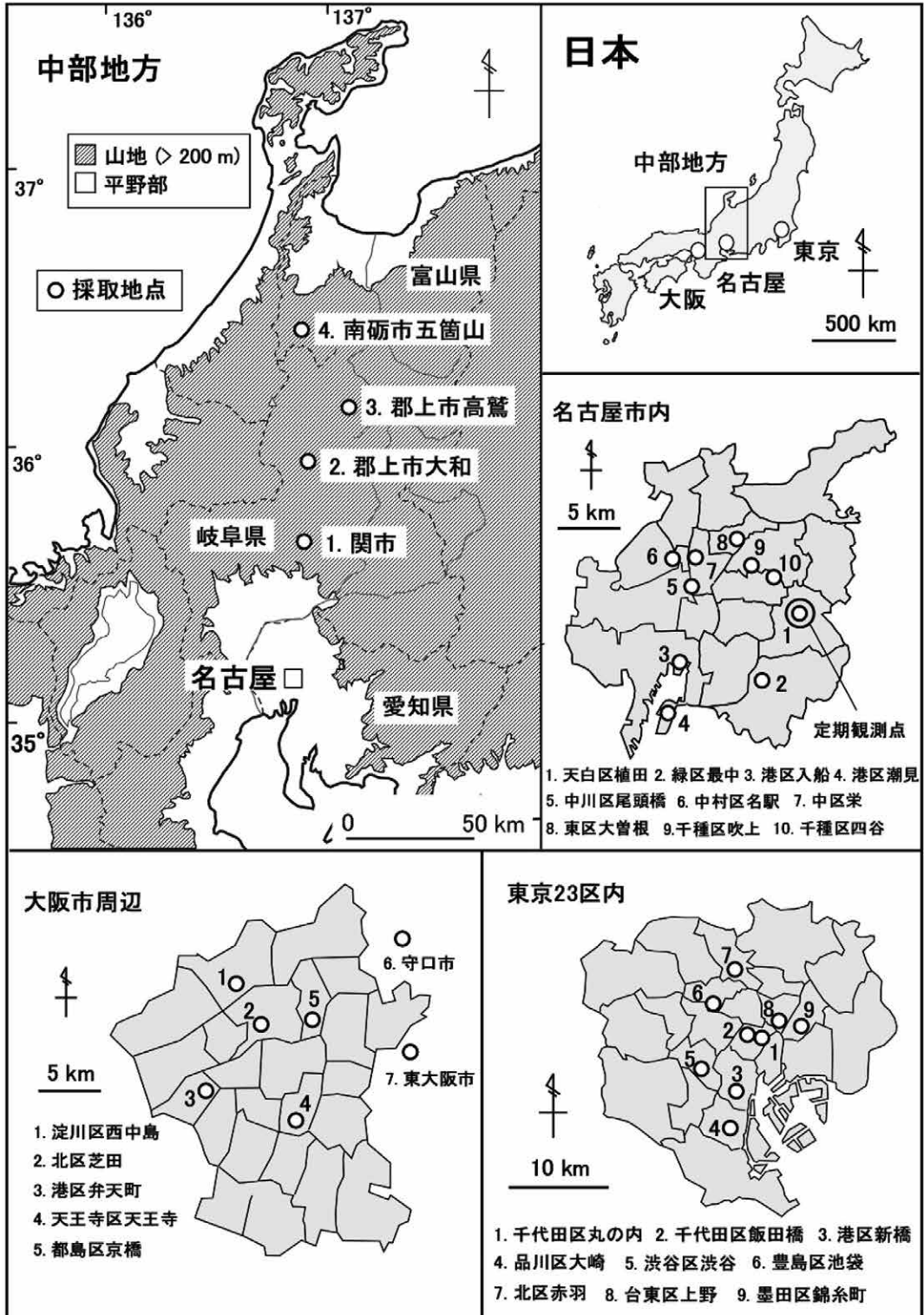


図1 試料採取地点

Fig. 1 Location of the sampling site.

社製：50 pptv, 10 pptv) を使用した。

3. 大気採取装置の開発

SF₆分析用の気体試料の採取方法としては、洗浄処理を施したキャニスターにダイアフラムポンプを用いて加圧採取する方法が最も安全とされている(時枝ほか, 2007)。しかしながら、この方法は電源を必要とし、機材も高価であるため、野外調査や多地点での試料採取には不向きである。そこで本研究では野外での取回しが容易な簡易な大気採取装置を作製した。

大気採取装置の概要と採取・分析手順を図2に示した。本装置はステンレス容器(容積約85 cc)とルアーロック式ガラスシリンジ(容積50 cc)から構成される。ステンレス容器の両側にはグリースレスのステンレス鋼製ベローズ・シール・バルブ(Swagelok社製)を取付け、外気と遮断できるようにしている。片方のベローズバルブの出口側はガラスシリンジと接続出来るように金具を取り付けている。大気試料の採取・分析の手順は下記のとおりである。

- ①実験室において、ロータリーポンプ(RP)でステンレス容器内の気体を吸引し、真空状態にする。

- ②現地においてステンレス容器にガラスシリンジを接続して両側のバルブを解放後、シリンジを約10回前後させて容器の内部を外気で洗浄・置換する。
- ③ステンレス容器の出口側のバルブを閉じてから、ガラスシリンジを押し込み(50 cc分)、ガラスシリンジ側のバルブを閉じる(この操作により、ステンレス容器内は約1.7気圧になる)。
- ④実験室において、前処理装置に接続し、容器内の内圧を利用して定容管に大気試料を導入する。

作製した大気採取装置(ステンレス容器)の性能を確認するために、濃度の異なる2種類のガス試料(純窒素：SF₆=0 pptv, 名古屋市大気：ダイビング用タンクガス)をそれぞれ7本のステンレス容器に封入し(約2気圧)、封入直後から120時間後(5日後)までの濃度変化を確認した(図3)。図から読み取られるように、純窒素の濃度は検出限界以下のままであり、名古屋市大気の場合は分析精度の範囲で一定であった。この結果は、少なくとも5日間という期間では、ステンレス容器内において汚染によるSF₆濃度の増加や、吸着による濃度減少は生じず、濃度が保存されていることを示している。

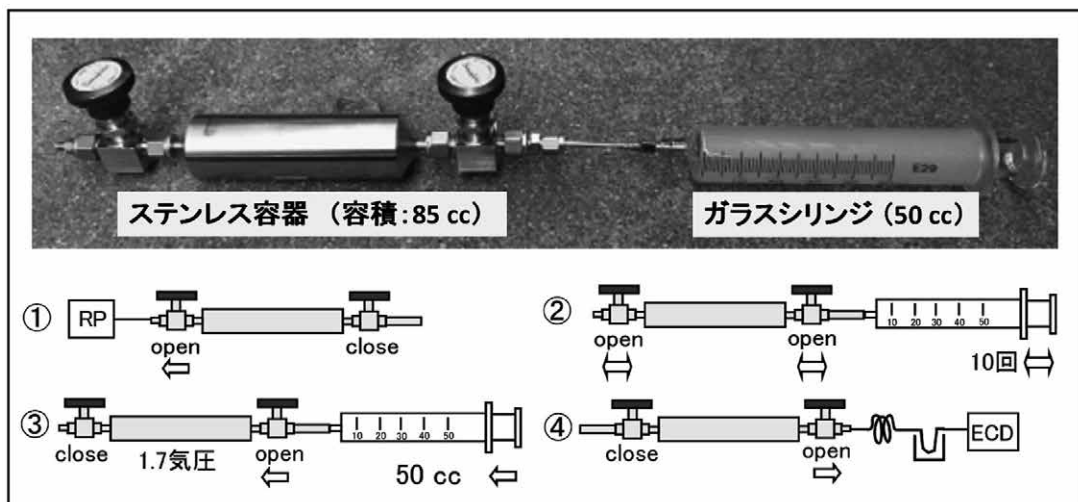


図2 大気試料の採取システム
Fig. 2 Collection system of the air sample.

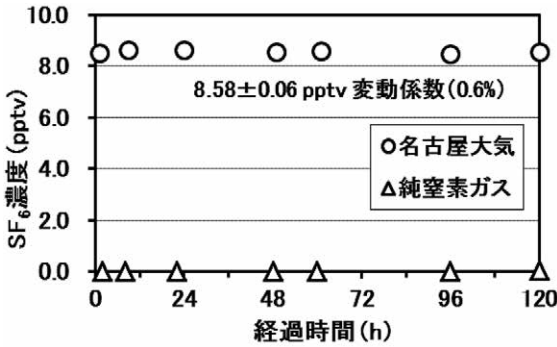


図3 大気採取装置の性能試験
Fig. 3 Performance test of the air sampler.

4. 結果および考察

4.1 名古屋市の大気濃度の時間変動特性

2010年1月から2014年12月までの4年間に名古屋市内の住宅地(図1:地点1)で観測された大気SF₆濃度の変動を図4に示した。また同期間の北半球の清浄大気(以下:北半球平均)の濃度を点線で表した。なお北半球平均は、米国海洋大気庁(NOAA)を中心とした複数の研究機関によって世界各地で測定された値を組み合わせ求めて求められたもので、二酸化炭素情報分析センター(CDIAC)や米国地質調査所(USGS)によって

公表されている。本研究ではCDIACのWebサイトで公開されている北半球平均値(Bullister, 2015)を利用して議論を行った。

名古屋市の大気濃度は7.0~13.6 pptvの範囲にあり、北半球平均大気と同様の速さで上昇する傾向が認められた。北半球の平均濃度と比較すると、それを下回ったのは237回の測定の内の3回のみであり、その他は北半球平均よりも高い濃度であった。

大気濃度の時間変動要因を検討するため、集中的な測定を実施した2010年1月~2011年4月(126回測定)を対象として、大気濃度と時期(季節・曜日・時間)や天候(天気・気圧配置・風向・風速)との関係について検討した。その結果、季節・曜日・気圧配置および風向との間にはほとんど関係性がみられなかったが、風速の弱い時(特に夜間)において大気濃度が高くなる傾向が認められた(図5)。

名古屋は中京工業地帯の中核都市(人口約230万人)であり、SF₆を使用する事業所が集中している地域である。また後述するように、名古屋市内の全域において、北半球平均よりも高い濃度が観測されている。したがって、風速の弱い時に高い濃度を示したのは、風の強い時と比較して都市内の大気が停滞していたためと推察される。

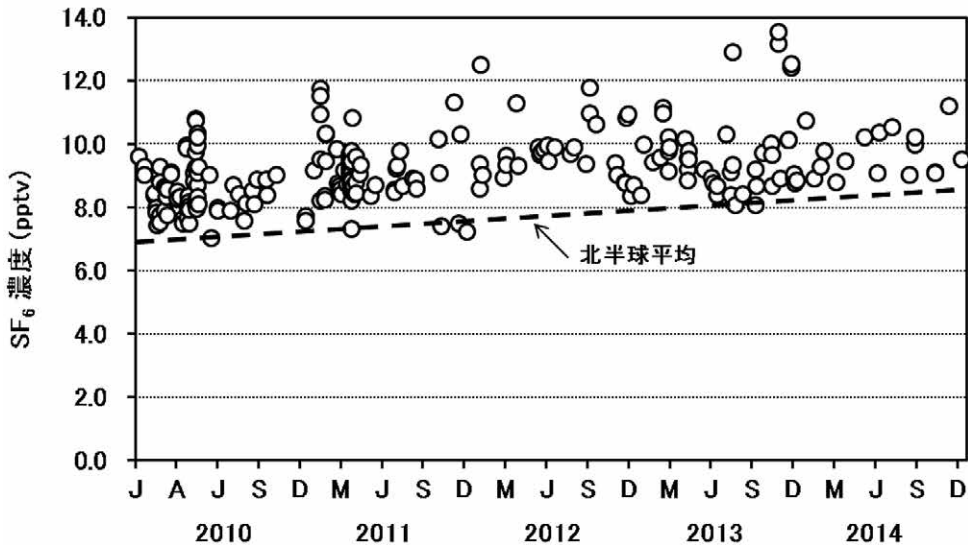


図4 名古屋市内で観測された大気SF₆濃度の時間変動
Fig. 4 Temporal variation of atmospheric SF₆ concentration measured in Nagoya City.

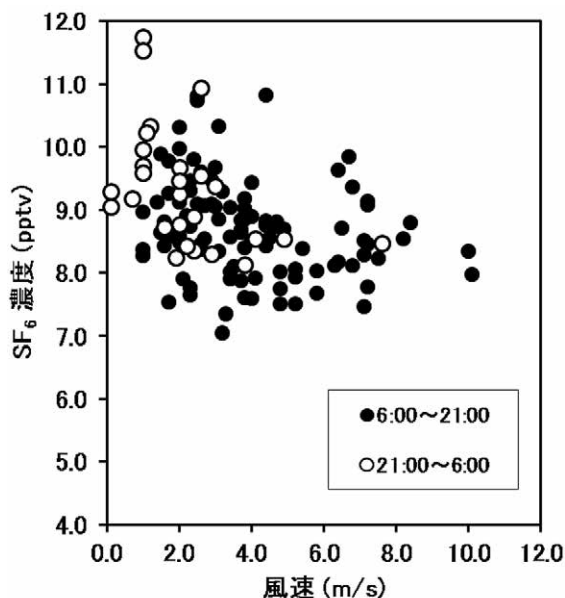


図5 風速と大気SF₆濃度の関係
Fig. 5 Relationships between the wind velocity and the atmospheric SF₆ concentration.

4.2 東京・大阪・名古屋および中部地方山岳地域の濃度分布

日本国内の三大都市域および都市域から離れた中部地方山岳地域で採取した大気試料（計163試料）の分析結果（変動幅・平均値）を地域毎にまとめ、表2に示した。大気試料のSF₆濃度は8.2～61.9 pptvの範囲にあり、最大値は2013年3月の東京都千代田区飯田橋であった。試料の採取時期は地域によって異なるが（表1）、すべての試料の濃度は、採取時における北半球平均濃度よりも高い値であった。

北半球平均との違いを明瞭にするために、試料の濃度を試料採取時の北半球平均濃度に対する超過率に変換し、各地点における平均超過率を求めた。なお本研究における超過率は、北半球平均濃度を100%とした場合の試料の濃度（%）から100を引いた値として定義した。図6は東京23区・大阪市周辺・名古屋市および中部地方山岳地域における超過率の分布を示したものである。

東京23区では東京駅周辺（地点1, 2, 3）で100%以上の高い超過率を示し、その他の地点も1地点を除いて40%より高い値であった（平均超過率102%）。大阪市周辺では南部で60%以上の値

表2 大気SF₆濃度の変動幅と平均値
Table 2 Range and average value of the measured atmospheric SF₆ concentrations.

採取地点	試料数	変動幅 (pptv)	平均値 (pptv)
東京23区	18	10.2-61.9	15.6
大阪市周辺	14	9.2-15.2	11.8
名古屋市	110	8.3-24.7	10.0
中部地方山岳地域	20	8.2-9.3	8.9

となり、北部でも1地点を除いて40%以上の高い値であった（平均超過率：53%）。名古屋では北部の工業地帯の1地点（地点9）を除けば、20～40%の値を示した。名古屋市の平均超過率は30%であり、この値は定期観測地点における236回の測定値の平均超過率（22%）よりもやや高い値となった。一方、中部地方山岳地域は、都市域と比較して明らかに低く、すべてが20%以下の値であった（平均超過率15%）。

表3は本研究で得られた東京・大阪・名古屋の平均超過率を、過去に報告された欧米の都市域の超過率とともに示したものである。欧米の研究の多くは、土壌ガスの測定から大気濃度を求めているが、これは土壌ガスが数ヶ月程度の大気の平均的な値を有していることを前提にしている（Santella et al., 2008）。また表中には2010年の各国のSF₆排出量の順位（国際統計格付センター, 2017）や各都市の人口も示している。日本の都市域の超過率は東京（102%）・大阪（53%）・名古屋（30%）の順に低下しており、都市の規模（人口）を反映した形となった。

欧米の事例をみると半導体等のハイテク産業が活発でSF₆排出量の多いアメリカ（世界第2位）やドイツ（同6位）では日本（同8位）と同等かそれ以上の超過率を示している。それに対して、排出量の小さいイギリス（同24位）では大都市のロンドンであっても北半球平均に近い低い値となっている。これらの結果から、都市域の大気SF₆濃度上昇の程度は第一に産業形態に依存し、その次に都市の規模を反映すると考えられる。

一方、都市から離れた中部地方山岳地域でも平均15%の超過を示したことは、都市域の大気濃度の上昇が周辺地域にも及んでいることを示して

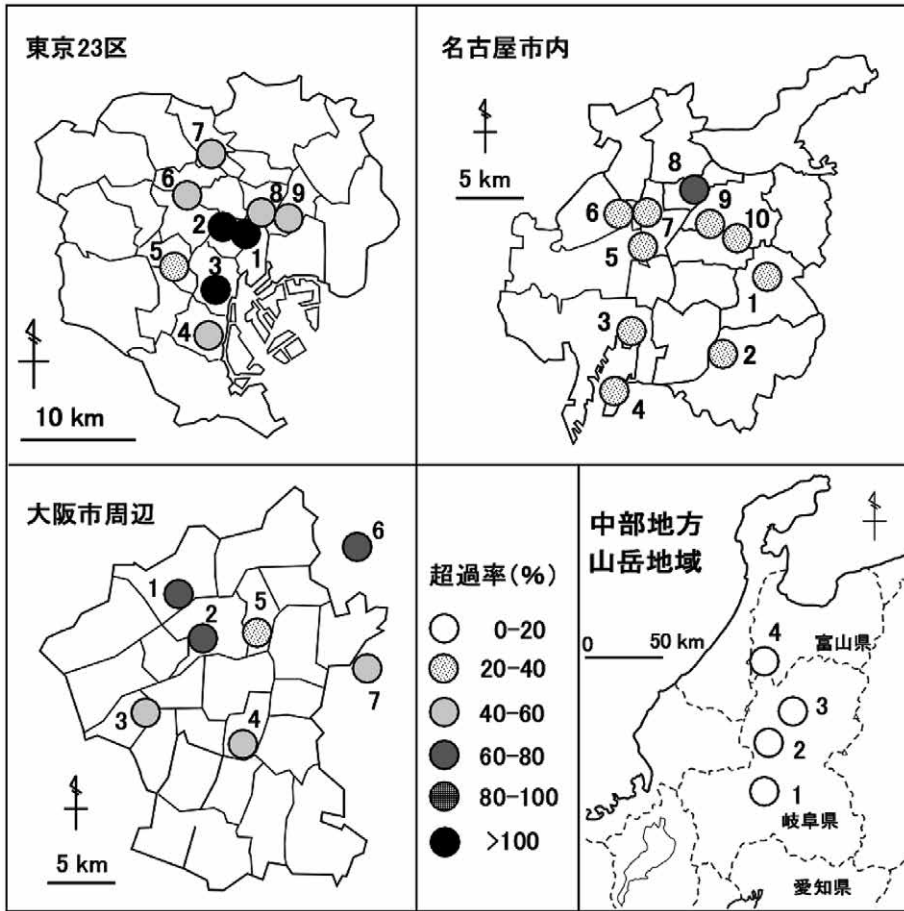


図6 大気 SF₆ 濃度 (超過率) の空間分布
 Fig. 6 Spatial distribution of atmospheric SF₆ concentration (% excess).

表3 世界各地の都市域で観測された大気の大気 SF₆ 濃度 (超過率)
 Table 3 Excess ratios of atmospheric SF₆ concentrations measured in urban areas in the world.

国	SF ₆ 排出量 国別順位*	都市	人口 (万人)	調査年	測定対象	超過率 (%)	出典
日本	8	東京	約930	2011-2013	大気	102	本研究
		大阪	約270			53	
		名古屋	約230			30	
アメリカ	2	ニューヨーク	約820	2001-2003	土壌ガス	15-230	Santella et al., 2008
		ボストン	約60			15-55	
		フィラデルフィア	約150			15-40	
		ワシントン	約60			35-220	
イギリス	24	ツーソン	約50	2006	土壌ガス	27	Darling and Goody, 2007
		ロンドン	約700			1-11	
		バーミンガム	約100			(-1)-6	
ドイツ	6	ブリストル	約40	2000-2009	大気	(-4)-3	Friedrich et al., 2013
		ハイデルベルグ	約14			34-63	

* 国際エネルギー機関(IEA)による2010年のSF₆排出量に基づいて順位付け(国際統計格付センター, 2017)

いる。同様の現象は、アメリカ国内でも確認されている (Santella et al., 2008)。日本列島は東アジアの東端に位置し、偏西風の風上側には世界有数のSF₆排出国である中国 (世界第1位) や韓国 (同4位) が位置する (国際統計格付センター, 2017)。これらの国からの影響によって東アジア全体の大気濃度が上昇し、結果的に中部地方山岳地域における濃度上昇をもたらした可能性も考えられる。

4.3 大気濃度の設定が年代測定に与える影響

大気濃度が高い都市域周辺でSF₆による地下水年代推定をする場合、濃度の低い北半球平均を大気濃度曲線として採用すると、年代値が実際よりも若く見積もられることになる。したがって、都市周辺で年代推定を行う際には、大気もしくは土壌ガスの濃度を実測してその地域の超過率を求め、その値が過去も同等であると仮定した上で、北半球平均の濃度曲線に超過率を乗じて補正曲線を作成するのが一般的である (Bauer et al.,

2001)。

図7は北半球平均の大気濃度曲線と本研究で得られた超過率に基づいて算出した東京・大阪・名古屋および中部地方山岳地域における補正濃度曲線を比較したものである。2016年の北半球平均と同等の濃度を有する地下水 (約9.1 pptv) を例として、5種類 (東京・大阪・名古屋・中部地方山岳地域および北半球平均) の大気濃度曲線における見掛けのSF₆年代を見積もると、東京と北半球平均では17年の年代差となり、以下、大阪 (10年)、名古屋 (7年)、中部地方山岳地域 (3年) の差となった。一定の超過率を乗じているため、濃度曲線の設定による年代の差異は若い年代ほど大きくなる。したがって、図7で示した年代差は想定されうる最大値として捉えられる。

大気濃度曲線の設定によって生じる都市域における最大7年～17年の年代値の差異は、SF₆の短い年代推定レンジ (約40年) を考慮すれば十分に大きい。このことは、日本の都市域周辺でSF₆年代推定を実施する際には、大気濃度の補正を行う

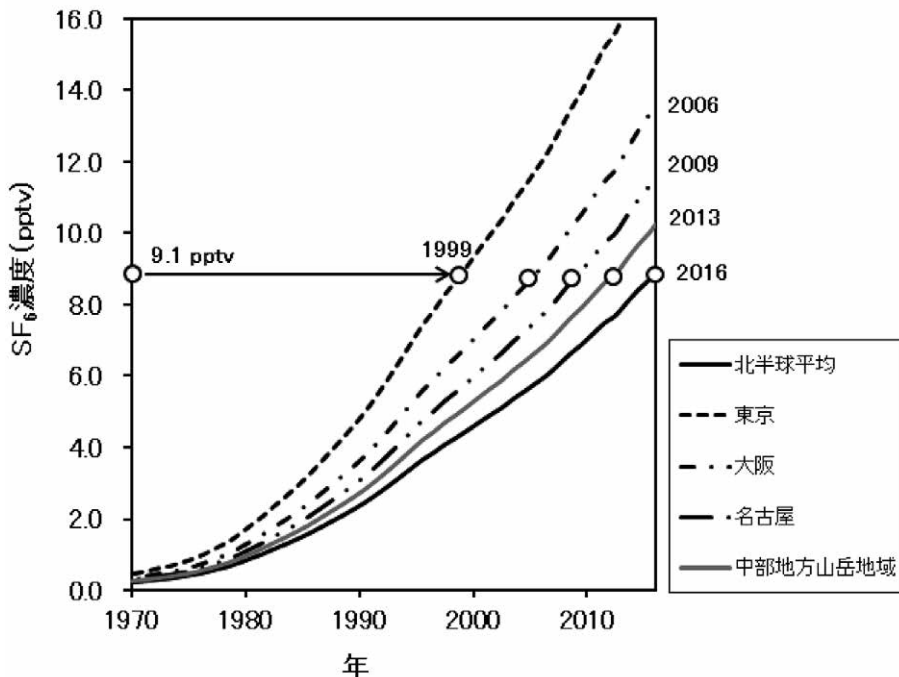


図7 北半球の清浄大気中のSF₆濃度曲線と日本国内の補正濃度曲線

Fig. 7 Temporal variation of SF₆ concentration in northern hemisphere clean air and local variations adjusted for each region in Japan.

ことが必要であることを強く示唆する。一方、都市域から離れた中部山岳地域における年代の誤差は最大3年である。都市域と比較すれば小さいが、滞留時間の短い小流域の地下水を対象にする場合や年代値の絶対的な信頼度を求める場合では、大気濃度補正は必要なプロセスになると思われる。

5. まとめ

日本の都市域周辺の大気 SF₆濃度の分布を把握することを目的として三大都市域や都市域から離れた山岳地域において大気濃度の観測を行った結果、全地点で北半球の平均濃度よりも高く、東京・大阪・名古屋・中部地方山岳地域の平均超過率はそれぞれ102%, 53%, 30%, 15%であった。都市域から山岳地域の広い範囲において大気濃度の上昇が観測されたことは、日本において SF₆年代推定を実施し、信頼性の高い年代値を得るためには、大気濃度の補正を実施する必要性があることを意味している。

本研究で得られた三大都市域や中部地方山岳地域の平均超過率は、名古屋市の例を除けば実測値が少ないため、信頼性の高いものではない。大気濃度は時間・空間的に大きな変動幅があると考えられるので、実際に大気濃度の補正を実施する際には、対象とする流域内で大気濃度を定期的に測定するか、欧米の事例のように土壌ガスを採取してその地域の超過率を求めることが望ましい。またこのような事例研究の蓄積と並行して、国内での定期観測点を増やし、基礎データを取得できる環境を整備していくことも必要である。

謝 辞

本研究を実施するに際し、地球科学研究所の浅井和見氏には大気採取装置の作製について助力をいただきました。また産業技術総合研究所の大和田道子氏には大阪市での試料採取にご協力いただきました。ここに記して感謝申し上げます。

参考文献

- 浅井和由・辻村真貴 (2010) : 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), 67-78.
- 国際統計格付センター (2017) SF₆ガス排出量ランキング. <http://top10.sakura.ne.jp/IBRD-EN-ATM-SF6G-KT-CE.html> (2017.4.20閲覧)
- 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.
- 榊原厚一・辻村真貴・浅井和由 (2017) : 六フッ化硫黄 (SF₆) 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.
- 時枝隆之・石井雅男・齊藤 秀・緑川 貴 (2007) : 大気および海水中の超微量六フッ化硫黄 (SF₆) の測定手法の高度化と SF₆標準ガスの長期安定性の評価. 気象研究所技術報告, 51, 1-33.
- Asai, K., Tsujimura, M., Fantong, W.Y. and Satake, H. (2011): Impact of natural and local anthropogenic SF₆ sources on dating springs and groundwater using SF₆ in central Japan. *Hydrological Research Letters*, 5, 42-46.
- Bauer, S., Fulda, C. and Schafer, W. (2001): A multi-tracer study in a shallow aquifer using age dating tracers ³H, ⁸⁵Kr, CFC-113 and SF₆-indication for retarded transport of CFC-113. *Journal of Hydrology*, 248, 14-34.
- Bullister, J.L. (2015): Atmospheric Histories (1765-2015) for CFC-11, CFC-12, CFC-113, CCl₄, SF₆ and N₂O. http://cdiac.ornl.gov/ftp/oceans/CFC_ATM_Hist/CFC_ATM_Hist_2015, Web site of Carbon Dioxide Information Analysis Center. (2017年5月5日閲覧).
- Busenberg, E. and Plummer, L.N. (2000): Dating young groundwater with sulfur hexafluoride: Natural and anthropogenic sources of sulfur hexafluoride. *Water Resources Research*, 36 (10), 3011-3030.
- Darling, W.G. and Goody, D.C. (2007): Assessing the applicability of global CFC and SF₆ input functions to groundwater dating in the UK. *Science of The Total Environment*, 387, 353-362.
- Friedrich, R., Vero, G., Rohden, C., Lessmann, B., Kipfer, R. and Aeschbach-Hertig, W. (2013): Factors

controlling terrigenous SF₆ in young groundwater of the Odenwald region (Germany). *Applied Geochemistry*, 33, 318-329.

IAEA (2006): Use of Chlorofluorocarbons in Hydrology: A Guidebook, STI/PUB/1238.

Santella, N., Ho, D.T., Schlosser, P. and Stute, M. (2008):

Widespread elevated atmospheric SF₆ mixing ratios in the Northeastern United States: Implication for groundwater dating. *Journal of Hydrology*, 349, 139-146.

(受付：2017年5月16日，受理：2017年9月15日)