

# フロン類をトレーサに用いた 西達布川源流湧水の平均滞留時間推定

浅野友子<sup>\*1</sup>・芝野博文<sup>\*1</sup>・田中延亮<sup>\*1</sup>・大川あゆ子<sup>\*1</sup>・浅井和由<sup>\*2</sup>

Mean transit time estimate of the spring at the headwater of  
Nishitappu River using chlorofluorocarbons (CFCs)

Yuko ASANO<sup>\*1</sup>, Hirofumi SHIBANO<sup>\*1</sup>, Nobuaki TANAKA<sup>\*1</sup>, Ayuko OHKAWA<sup>\*1</sup>, Kazuyoshi ASAI<sup>\*2</sup>

キーワード：滞留時間, トレーサ, フロン類 (Chlorofluorocarbons, CFCs), 湧水

Key Words: transit times, tracer, chlorofluorocarbons (CFCs), spring

## 1. はじめに

北海道演習林西達布川上流の湧水は、一年を通じて清涼な水が湧き出し、多くの人が訪れる北  
演の名所にもなっているが、その水文特性についてはあまり調べられていない。そこで、フロン  
類 (chlorofluorocarbons, CFCs, ガス) トレーサを用いてこの湧水の年代 (平均滞留時間) を  
推定した結果を報告する。滞留時間とは、雨が降ってから、溪流に出てくるまでにかかる時間を  
指す。たとえば、今湧き出す水を容器に掬い取ったとき、その中には今年の降水や、昨年の降水、  
さらには数年前の降水に由来する水分子も含まれている可能性がある。ここで平均滞留時間とは、  
それぞれの水分子が持つ時間の平均値のことを指す。湧水の滞留時間は、たとえば汚染物質や養  
分物質の移動速度の評価や、流域の貯留水量の評価につながる重要な水文指標である。実際には、  
湧水の平均滞留時間は定常流を仮定した上でインプット (降水、湧水の起源である地下水帯を涵  
養する水) 中のトレーサ濃度の時系列変化とアウトプット (湧水) 中のトレーサ濃度を対応させ  
て求めるが、その際、地下の水の流れ方などを仮定したモデルを介して計算を行う。

本研究は、科研費 (19208015) の助成を受けたものである。

---

\*1 東京大学演習林  
The University of Tokyo, The University Forest

\*2 株式会社 地球科学研究所  
Geo-Science Laboratory

## 2. フロン類 (CFC-11, CFC-12, CFC-113) について

フロン類は、2009年現在、滞留時間20年から60年程度の地下水年代を推定できるトレーサとして使用されている不活性ガスである (Busenberg and Plummer, 1992; IAEA, 2006; 辻村他, 2006)。フロン類は、人工的に作られた化合物で、エアコンや冷蔵庫の冷媒、スプレー缶の噴射剤、発泡剤の原料、半導体工場などで洗浄の用途などに用いられてきた。フロン類は成層圏内のオゾン層の破壊に寄与する物質であり、また温暖化物質でもあることから現在は生産・使用が制限されている。そのため、大気中のフロン類濃度は、生産量の増加にともなって1990年代まで単調増加し、その後減少している (IAEA, 2006; 図-1)。フロン類は発泡剤や冷蔵庫など工業製品に封入されたまま大量に残っていること、また大気中での寿命が長いことから、現在でも高い大気中濃度を保っている。

年代推定のトレーサとなるフロン類は、CFC-11 ( $\text{CFCl}_3$ ), CFC-12 ( $\text{CF}_2\text{Cl}_2$ ), CFC-113 ( $\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl}_3$ ) の3種類である。フロン類は化学的に極めて安定な性質を持っているため、地下水中には基本的に涵養された時の濃度を保存したまま流動し流出すると考えることができる。なかでもCFC-12が微生物による分解や土壌への吸着の影響を最も受けにくい。しかし、現在の大気中にはフロン類が高濃度で含まれるため、大気と試料水が接触すると涵養時の溶存フロン濃度が保存されず年代推定が困難となる。従って、フロン類は地下水、湧水にのみ適応可能なトレーサ (渓流水には適応が困難) である。

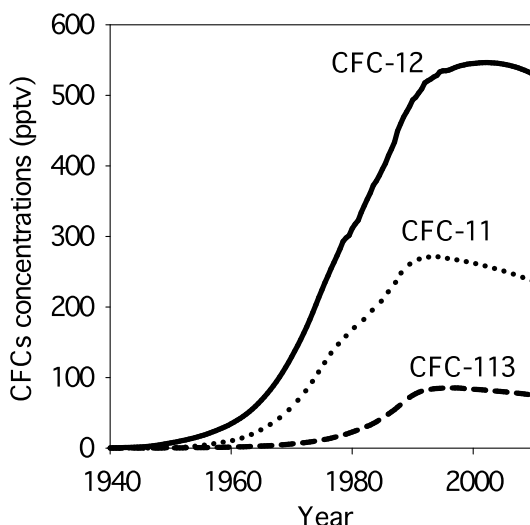


図-1. 北米大気中のフロン類 (CFCs) 濃度の変化 (北半球のバックグラウンド濃度に相当, USGS CFC Lab.のデータに基づく)

Figure 1. Atmospheric mixing ratios of chlorofluorocarbons (CFCs) in North American Air compiled by the U.S. Geological Survey Chlorofluorocarbon Laboratory.

### 3. 水試料の採取と分析方法

北海道演習林西達布川上流91林班b小班の湧水を、2008年8月6日と2009年11月21日に採取し、それぞれのフロン類の濃度を分析した（表-1）。

表-1. 水試料の詳細と分析結果

Table 1. Date of sampling, spring temperature at time of sampling and results of analysis.

採取日	採取時水温 ℃	CFCs (pg/kg)		
		CFC-12	CFC-11	CFC-113
2008.8.6	6.5	232	477	59
2009.11.21	6.0	236	481	57

湧水量の多い地点にパイプを挿入し、湧き出す水をできるだけ大気と接触のないように採取した。また、機材からの汚染がおこらないよう、フロン類フリーであることが確認されている素材（ステンレス、アルミ、ガラス、ナイロンなど）のみを用いて水の採取と運搬を行った。

フロン類の分析は（株）地球科学研究所にて行った。試料水（約40ml）のフロン類を純窒素によるバブリングによって追い出し、トラップで分離・濃縮後、ECD検出器付きのガスクロマトグラフ（島津社製GC-8A）で検出する方法（Purge and Trap GC-ECD法）で行った。分析誤差は約2%である。

### 4. データ解析方法

#### 4.1 地下水涵養時の大気中フロン類濃度を推定する

湧水試料中のフロン類濃度から、湧水の起源である地下水帯が涵養された時点での大気フロン類濃度（以下、大気換算値）を推定する。不飽和帯のフロン類濃度は大気濃度にほぼ追従して変化していたとし、また降水が地下水帯に到達するまでにかかる時間が滞留時間全体に与える影響も小さいと仮定する。不飽和帯が厚くなると滞留時間推定に誤差（過大評価）が生じるが、不飽和帯の厚さが10m以下の場合、過大評価は2年以内であることがわかっている（Plummer and busenberg, 2000）。

涵養時の大気フロン類濃度の推定には、ヘンリーの法則を用いた。空気と平衡状態にある水に溶解しているガスの濃度は空気に含まれるガスの分圧（ $p_i$ ）に比例する。

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

ここで $C_i$ は水中のフロン類濃度、 $K_H$ はヘンリー則定数である。ガス分圧は以下で表される。

$$p_i = x_i (P - p_{H_2O}) \quad (2)$$

ここで $x_i$ は空気中のフロン類モル比,  $P$ は大気圧,  $p_{H_2O}$ は水蒸気圧である。ヘンリー則定数は、以下で与えられる。

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

ここで $T$ は絶対温度,  $S$ は塩分濃度(重量%)  $a_1, a_2, a_3, b_1, b_2, b_3$ の各定数はCFC-11, CFC-12はWarner and Weiss (1985)で, CFC-113はBu and Warner (1995)に与えられている。このように、溶存ガスの溶解度は、温度、圧力、塩分濃度の関数であるため、湧水の起源である地下水帯が降水によって涵養される際の温度、圧力、塩分濃度を推定しなければならない。フロン類を用いる手法では年単位の滞留時間を求めるため、年平均的な涵養条件を設定する。またここでは涵養条件の年変動は考慮しない。

涵養温度については試料採取時の湧水温度を用いた(表-2)。この湧水は流出量が多いため流出時における温度変化が小さく、湧水の起源である地下水帯の温度をよく反映していると考えられるからである。涵養温度には年平均気温を用いる場合も多い。しかし、この地域は冬期に気温が氷点下となり、その期間は地下水帯を涵養する水移動がほとんど無いと考えられる。したがって、地下水帯の涵養期の平均温度=年平均気温の関係が成り立たないため、年平均気温に比べ湧水温度の方が適していると判断した。湧水を涵養する可能性のある湧水の背後の斜面は標高485m(湧水地点)から930m(山頂)までであったので、ここでは中間標高の708mを涵養標高としてもとめた平均的な大気圧を用いた。塩分濃度による補正は海水のような非常に濃度が高い試料についてのみ必要であり、電気伝導度が数百 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 以下の陸水では、溶解度に与える影響は無視できるほど小さい。対象としている湧水の電気伝導度は49 $\mu\text{S}/\text{cm}$ であったため(浅野他, 2006)塩分濃度は0%とした。

表-2. フロン類による滞留時間の推定結果

Table 2. Mean transit time estimates.

試料採取日	涵養条件		大気換算値 (ppt)			押し出し流モデルによる涵養年代			押し出し流モデルによる滞留時間(年)			完全混合モデルによる平均滞留時間(年)		
	温度(°C)	標高(m)	CFC-12	CFC-11	CFC-113	CFC-12	CFC-11	CFC-113	CFC-12	CFC-11	CFC-113	CFC-12	CFC-11	CFC-113
2008.8.6	6.5	708	322	148	43	1981	1978	1985	28	31	23	33	37	33
2009.11.21	6.0	708	320	145	40	1981	1977	1985	29	32	25	33	40	39

また、対象地域における大気中のフロン類濃度の長期変動データが必要である。大気中のフロン類濃度は広域的にかなり均一で、季節的な変動も小さいことが明らかとなっている (IAEA, 2006)。そこで本研究では、大気濃度として、北米大陸で測定された北半球のバックグラウンド濃度 (USGS Chlorofluorocarbon Laboratory, 図-1) を用いた。

#### 4.2 水移動形態を仮定し、平均滞留時間と湧水中フロン類濃度の関係を推定する

地中に入った水が湧水となって出てくるまでの水移動形態を仮定する。ここでは、押し出し流モデル (ピストン流モデルともいう。全く混合がおこらず雨水は降った順に流出する) と、完全混合モデル (雨水は地中に入った瞬間に、地中にあるすべての水と完全に混合する：数学的には指数関数モデルと同等) を仮定した。この二つのモデルは非混合と完全混合の両極端な水移動形態を仮定しているため、実際の地下の水移動はこれらの間のどこかにあることが予想される。

インプット (大気中) のフロン類濃度  $C_{in}$  を繰り込み関数を使ってアウトプット (湧水中) のフロン類濃度  $C_{out}$  に変換する式は次のように表せる。

$$C_{out}(t) = \int_0^{\infty} g(t') C_{in}(t-t') dt \quad (4)$$

ここで  $g(t)$  はシステム応答関数で、システム内での水の滞留時間分布を表す (Zuber, 1986)。 $t$  は時間を表し、滞留時間 ( $t'$ ) 間の積分を行う。流域の水流出プロセスが完全混合モデルで再現できると仮定すると、システム応答関数  $g(t)$  はシステムの平均滞留時間を  $M$  としたとき次のように表せる。

$$g(t) = \frac{1}{M} \exp\left(-\frac{t}{M}\right) \quad (5)$$

押し出し流 (ピストン流) モデルでは、滞留時間の分布形は特になく、全ての水分子が同じ滞留時間をもつ。この場合のシステム応答関数  $g(t)$  は次のように表せる。

$$g(t) = \Delta(t-M) \quad (6)$$

$\Delta$  はディラックのデルタ関数である。

北米大気中の実測濃度の時系列データを用い、水試料採取年ごとにそれぞれの水移動モデルを仮定して  $C_{out}$  を計算し、平均滞留時間と  $C_{out}$  の関係を明らかにする (図-2)。最後に、湧水試料中フロン類濃度から計算した大気換算値を上記の関係と対応させ平均滞留時間をもとめる。

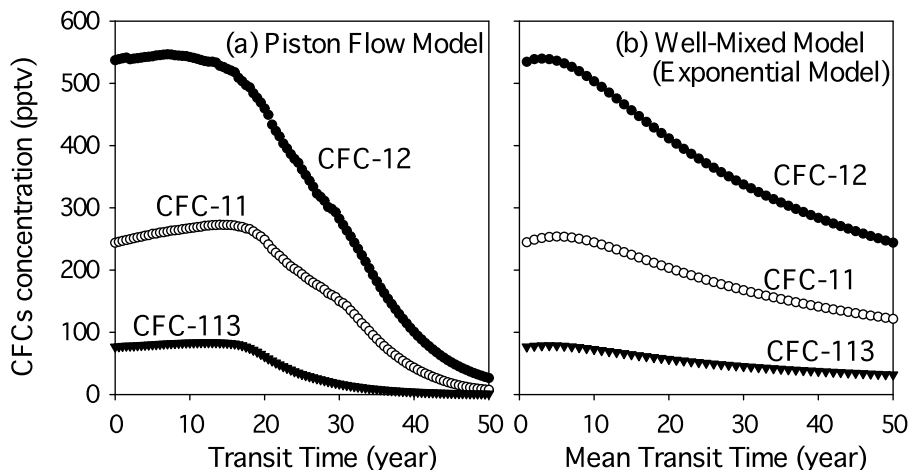


図-2. (a) 押し出し流モデル（ピストン流モデル）と (b) 完全混合モデル（指数関数モデル）を仮定した場合の平均滞留時間と湧水中フロン類濃度の関係（2008年採取試料に適用）

Figure 2. Relationships between mean transit time and chlorofluorocarbons concentrations assuming (a) piston-flow model and (b) well-mixed (exponential) model. This relationship applies to the 2008 sample.

押し出し流を仮定した場合は、湧水試料の大気濃度換算値と大気中フロン類濃度の時間変化そのもの（図-1）とを比べることによっても滞留時間を求めることができる。この場合は涵養年代がわかるため、[試料採取年] - [涵養年代] から滞留時間をもとめる。

## 5. 結果

フロン類の分析結果は採取日による違いは小さいながらも、例えばCFC-12では2008年採取試料に比べて2009年採取試料で濃度が少し高くなっており、試料採取、分析は成功したといえる（表-1）。3種類のフロン類の中で最も地下水中における濃度保存性の高いCFC-12（微生物分解や吸着の影響が小さい：IAEA, 2006）の結果を見ると、平均滞留時間は押し出し流モデルを仮定した場合28～29年、完全混合モデルを仮定した場合33年であった（表-2、図-3）。採取日、年が異なっても平均滞留時間はほとんど同じ結果となった。これは、この手法の再現性が高いことと、この湧水は安定した流量をもつ大きな貯水量をもつことを示す。また、この湧水の平均滞留時間は現在フロン類で推定するのに適した年代帯にあることが明らかになった。

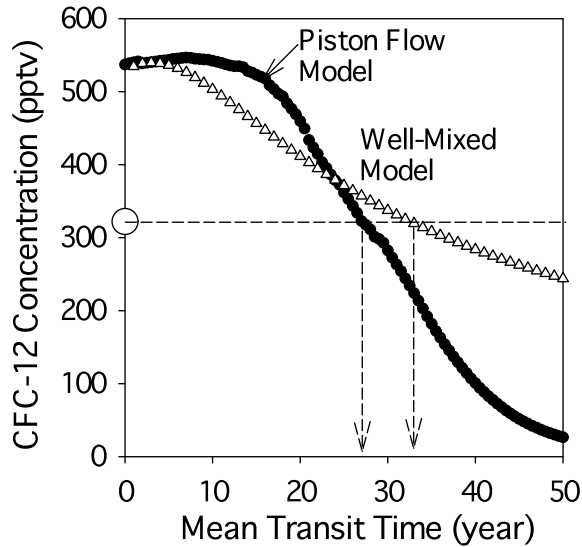


図-3. 2008年に採取した湧水試料中CFC-12濃度の気換算値 (○) と、押し出し流モデル、完全混合モデルを仮定した場合の平均滞留時間と湧水中CFC-12濃度気換算値の関係

Figure 3. Comparison of calculated CFC-12 concentration in spring at the time of recharge assuming that the water sample was in solubility equilibrium with the unsaturated zone air (○) and the relationship between mean transit time and chlorofluorocarbons concentrations assuming piston-flow model and well-mixed model in spring water sampled in 2008.

ここで、この湧水を涵養する地下水帯の貯留水量を推定する。湧水流量は、西達布川の湧水合流前後で河川流量を測定し、その差から湧水量をもとめるなどの方法で測定した結果、 $0.37\text{m}^3/\text{sec}$  (2009年)、 $0.51\text{m}^3/\text{sec}$  (2008年)、 $0.47\text{m}^3/\text{sec}$  (2004年7月24日)、 $0.29\text{m}^3/\text{sec}$  (2004年7月27日、浅野他2006) となっておりばらつきがあった。これは湧水流量が多いため流量測定が難しく、測定方法を試行錯誤していたので測定精度が低いためであると考えられる。したがって概算ではあるが、湧水流量は4回観測の平均値 $0.41\text{m}^3/\text{sec}$  ( $0.29\sim 0.51\text{m}^3/\text{sec}$ ) で、年間を通じて一定であると仮定し、平均滞留時間を30年とすると、湧水を涵養する地下の貯留水量は $3.9\times 10^8\text{m}^3$  ( $2.7\sim 4.8\times 10^8\text{m}^3$ 、東京ドーム約221～359個分) と計算される。

## 6. まとめ

西達布川上流の湧水の平均滞留時間はおよそ30年と長く、降水が長い時間をかけて出てきていることが明らかとなった。この湧水は大きな貯留水量を持った安定した地下水帯によって涵養されていることが示された。

### 引用文献

- 浅野友子・井口和信・磯部良太・大川あゆ子・加賀谷隆・梶浦雅子・鴨田重裕・木村徳志・酒井秀夫・芝野博文・橋 治国・寺垣 純・堀江健二・宮本義憲（2006）北海道演習林水系総合調査の報告（I）－西達布川源流部と仙人峡－. 演習林（東大）45：235-270.
- BU, X. and WARNER, M.J. (1995) Solubility of chlorofluorocarbon 113 in water and seawater. *Deep Sea Research* 42: 1151-1161.
- BUSENBERG, E. and PLUMMER, L. N. (1992) Use of chlorofluorocarbons ( $\text{CCl}_3\text{F}$  and  $\text{CCl}_2\text{F}_2$ ) as hydrologic tracers and age-dating tools: The alluvium and terrace system of Central Oklahoma. *Water Resources Research* 28: 2257- 2283.
- IAEA(2006) IAEA Guidebook on the use of chlorofluorocarbons in hydrology. Technical Report Series, No.438, 277pp.
- PLUMMER, L.N. and BUSENBERG, E. (2000) Chlorofluorocarbons: Tools for dating and tracing young groundwater. In *Environmental Tracers in Subsurface Hydrology*, COOK, P. and HERCZEG, A. (eds.), Kluwer Academic Publishers, Boston, 441-478.
- 辻村真貴・大田清宏・浅井和由・長谷川和宏・嶋田純（2006）CFCトレーサを用いた地下水の滞留時間推定に関する基礎研究. 2006年度日本地下水学会講演要旨.
- USGS Chlorofluorocarbon Laboratory, ([http://water.usgs.gov/lab/software/air\\_curve/](http://water.usgs.gov/lab/software/air_curve/)). 2010年4月現在.
- WARNER, M.J. and WEISS, R.F. (1985) Solubilities of Chlorofluorocarbons 11 and 12 in water and seawater. *Deep Sea Research* 32: 1485-1497.
- ZUBER, A. (1986) On the interpretation of tracer data in variable flow systems, *Journal of Hydrology*, 86: 45-57.