



原 著

北海道におけるモール系温泉の腐植物質成分と外観指標

高野敬志^{1)*}, 内野栄治¹⁾, 青柳直樹¹⁾

(平成30年7月25日受付, 平成30年10月12日受理)

Humic Substance Components and Appearance Indicators in Moor Spring Water in Hokkaido, Japan

Keishi TAKANO^{1)*}, Eiji UCHINO¹⁾ and Naoki AOYANAGI¹⁾

Abstract

Brownish moor spring water attracts a lot of people who are fond of bathing. The origin of brownish color was identified as humic substances, including humic acids, fulvic acids, and humin. Here, we seek to clarify the relationship between the humic components in the moor spring water and its appearance.

Eight water samples from brownish springs, Sta 1, 2a, 2b, 3-7, were collected in seven districts across Hokkaido, Japan, from March 2014 to February 2016. The color of the spring waters was high at above 100 degrees in three samples (Sta. 3, 6 and 7), and below 50 degrees in the other five samples, respectively. Turbidity was also relatively high at above 0.1 degree for the three springs (Sta. 3, 6 and 7), and below 0.02 degrees for the other five springs. The UV-VIS absorbance of all spring waters rapidly decreased in wavelength in the UV range, with no remarkable peaks in the wavelength between 200 and 800 nm. One sample, Sta 3, showed a moderate decrease in wavelength from 200 to 600 nm, but two samples, Sta 2b and 4, showed rapid decreases in the wavelength from 200 to 250 nm.

The precipitations in the spring water samples under acidic conditions corresponded to the humic acid content. From the amounts, we can estimate that the concentrations of humic acids were above 15 mg/L in the three springs (Sta. 3, 6 and 7), but below 2 mg/L in the other springs. Carbon concentrations in humic acids were higher than those in fulvic acids in four spring samples (Sta. 3, 5, 6 and 7). The carbon concentrations in humic acids and fulvic acids range between 0.2 and 28.1 mg/L and between 1.0 and 13.8 mg/L, respectively. The values of the humification indices $\Delta \log K$ and A_{600}/C were 0.7, and 0.13-2.54, respectively.

The color and turbidity were related to amount of humic substances present in the samples. The highest correlation coefficient was found between turbidity and humic acid (amount of precipitation). The color or turbidity of the spring water samples were better correlated with the humic acid carbon rather than the fulvic acid carbon. A rapid decrease

¹⁾北海道立衛生研究所 〒060-0819 北海道札幌市北区北19条西12丁目. ¹⁾Hokkaido Institute of Public Health, Kitaku Kita 19 Nishi 12, Sapporo 060-0819, Japan. *Corresponding author: E-mail takakei@iph.pref.hokkaido.jp, TEL 011-747-2735, FAX 011-736-9476.

in UV absorbance was observed in spring water samples with higher concentrations of fulvic acid carbons in comparison with those with higher concentrations of humic acid carbons. The humification indices as $\Delta\log K$ or and A_{600}/C were not correlated with humic substance content.

Therefore, we propose that UV absorbance of moor spring waters are dependent on humic components, and the color and turbidity are related to the humic acids.

Key words : Humic substances, UV-VIS absorbance, color, turbidity

要 旨

モール系温泉は腐植物質のフミン酸やフルボ酸によって褐色に着色し、その外観の特徴やお湯の触感から入浴者に人気を集めている。北海道内に湧出するモール系 8 温泉の外観指標と腐植物質成分等の関係を明らかにすることを目的とした。色度は 3 温泉で 100 度以上と高く、残りの 5 温泉は 50 度以下であった。濁度は 3 温泉で 0.1 度以上と比較的高く、5 温泉は 0.02 度以下であった。UV-VIS 吸光度は全ての温泉が紫外域で急速に減少し、全域で目立ったピークは認められなかった。1 温泉で 200—600 nm にかけて緩やかな減少、2 温泉で 200—250 nm で急激な減少が認められた。温泉水を酸性にして生成した沈殿物はフミン酸に該当し、鉱泉分析法指針（環境省自然環境局編、2014）の分析項目では「腐植質」として記されている。「フミン酸（腐植質）」濃度は 3 温泉で 15 mg/L 以上と高く、他の温泉は 2 mg/L 以下であった。4 温泉でフミン酸炭素濃度がフルボ酸炭素濃度よりも多く検出された。フミン酸炭素濃度は 0.2—28.1 mg/L でフルボ酸炭素濃度は 1.0—13.8 mg/L の範囲内であった。腐植化度である $\Delta\log K$ の値はほとんどの温泉で 0.7 付近の値をとり、 A_{600}/C の値は 0.13—2.54 の範囲内であった。色度および濁度は、「フミン酸（腐植質）」、フミン酸炭素、フルボ酸炭素、疎水性酸性成分炭素、溶存有機炭素全てに相関が認められた。最も高い相関係数が得られたのは濁度と「フミン酸（腐植質）」であり、フルボ酸炭素はフミン酸炭素ほど色度および濁度との相関係数は高くなかった。紫外域における吸光度の急速な減少が認められたのはフミン酸炭素よりもフルボ酸炭素の濃度が高い温泉水であった。 $\Delta\log K$ や A_{600}/C は「フミン酸（腐植質）」等の全ての項目に対して相関係数は低かった。これらのことから、褐色に着色した温泉水に対して、腐植物質の優占成分が紫外域の吸光度曲線様式で判断できること、色度および濁度は「フミン酸（腐植質）」の含有量の目安になることが示唆された。

キーワード：腐植物質、吸光度曲線、濁度、色度

1. はじめに

堆積平野等で湧出する非火山性の温泉には、泥炭や亜炭などから溶出したと考えられる腐植物質のフミン酸やフルボ酸によって褐色の着色が認められることがある。温泉法による療養泉の定義には腐植物質に関係する項目がなく、効能も定められていない。しかしながら、腐植物質によって褐色に着色した温泉はモール系温泉等と称され、外観的に特徴があることや、湯の触感から「美肌の湯」と謳われ、入浴者に人気がある。北海道は、モール系温泉を地域の遺産として活用し、かつ、保全を図っている（北海道遺産選定専門委員、2005）。

これまでの腐植物質に関する研究は土壌学を基礎としたフミン酸等の分類、特徴づけおよび変化過程に関するものが中心であった（藤嶽、2003）。また、環境水中の腐植物質に関する研究では海水や河川水を対象にした報告も多い（例えば小倉、1967；長尾ら、2007）。一方、温泉水についてはモール系温泉が注目を集めている現状にもかかわらず、含有する腐植物質の質および量的情報を含んだ報告は少ない（例えば今橋ら、2004）。

環境省が定めている温泉成分の分析法を網羅した鉱泉分析法指針（環境省自然環境局編、2014）には、腐植物質に関わる項目として「フミン酸（腐植質）」の分析法が掲載されている。これは、

温泉水を塩酸で酸性とし、一定時間静置して沈殿物を形成させ、それを重量法で測定する方法である。一連の分析操作が簡易な方法であり、時間の制約のある分析業務では有用な方法である。しかしながら、この方法はフミン酸のみを分析対象としており、フルボ酸の測定には適していない。また、高野ら(2016a)は一部のフミン酸は塩酸性によって生じた沈殿物が溶出しやすい性質のものがあり、正確な測定ができないことを報告した。温泉水中の腐植物質含量を把握するためには上記のような問題点を解決し、フルボ酸も分析対象とした、より精密な分析が必要である。

腐植物質が含有する温泉の特徴として一般に認識されているのは、透明感のある褐色の外観があげられる。しかしながら、腐植物質を含まずに鉄やマンガン等による褐色の着色が認められる温泉もあり、外観のみによってモール系温泉に関して言及することは混乱を招く可能性がある。青柳ら(2005)は平成9年から北海道内で湧出する温泉の成分分析において鉍泉分析法指針(環境省自然環境部編, 2014)に基づく分析で、「フミン酸(腐植質)」が検出された温泉の分布や、その濃度を明らかにしてきた。その研究結果を参考にして、本論では北海道内で褐色の着色が認められ、かつ、「フミン酸(腐植質)」が検出された温泉を選択し、外観を表す諸指標と腐植物質にかかわる化学成分との関係を明らかにすることを目的とした。

2. 材料と方法

2.1 試料採取

北海道内の8温泉を対象とし、試料採取は2014年3月から2016年2月にかけて行った。試料採取地点をFig. 1に示した。Fig. 1中の採取地点の番号は高野ら(2018)と一致している。北海道の「フミン酸(腐植質)」濃度が高い温泉の地域分布は、釧路湿原、十勝平野、石狩平野等に偏在しており、それらを網羅する道東6地点、道央1地点、道北1地点を研究対象とした。Sta. 2aとSta. 2bは同一町内に湧出している温泉井であり、これら2温泉の詳細は高野ら(2016b)に記している。両地点は約1km離れており、井戸の深さは500mほどSta. 2bの方が深く、溶存物質濃度もSta.

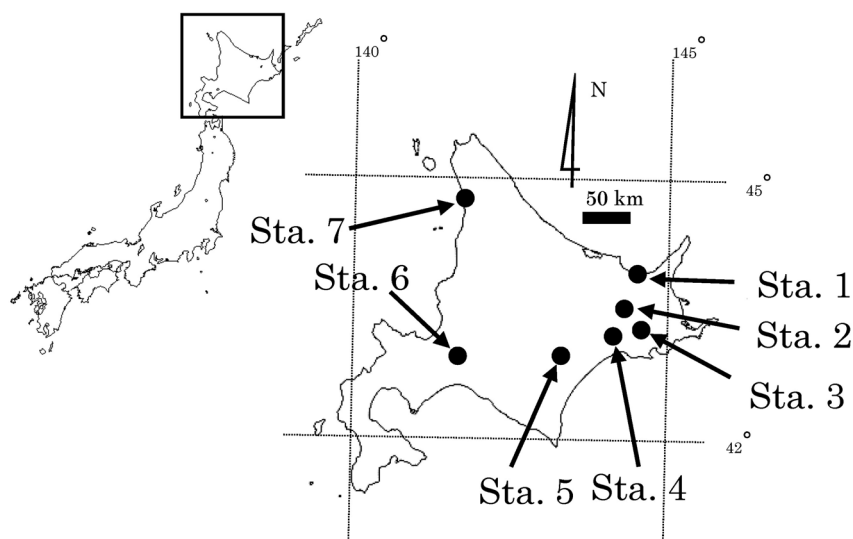


Fig. 1 Location of spring water sample collection

図 1 温泉水採取地

2b が高い。試料は温泉の湧出口、または温泉施設の給湯栓から採取した。なお、採取した全ての温泉水は加温および加水等の処理はしていない。

2.2 外観指標の測定

外観指標として、色度、濁度および紫外—可視 (UV-VIS) 吸光度を測定した。試料はあらかじめ Whatman GF/F ガラスフィルターを通してろ過を行った。色度および濁度は工業用水試験方法 (日本規格協会, 1998) に準じて測定した。色度は色度標準液 (塩化白金酸カリウムおよび塩化コバルト溶液) で校正した濁度・色度計 (日本電色工業製, WA6000) により 390 nm の吸光度を測定して値を求めた。濁度は濁度標準液 (ポリスチレン系粒子懸濁液) で校正した同じく濁度・色度計により 660 nm の吸光度を測定して値を求めた。UV-VIS 吸光度は分光光度計 (日立製作所製, U-1500) を用い、波長 200—800 nm で測定し、吸光度曲線を求めた。全ての温泉で 200 nm で最高値を示したため、この波長の吸光度を 1 として 800 nm までの比吸光度を算出した。

2.3 「フミン酸 (腐植質)」の測定

温泉水中の「フミン酸 (腐植質)」の分析行程を Fig. 2 に示した。孔径 0.45 μm のメンブランフィルターでろ過した温泉水 500 mL に塩酸を 10 mL 添加し (pH 1.5 程度)、約 16 時間静置して沈殿物を形成させた。その後、あらかじめ重さを量った孔径 0.45 μm のメンブランフィルター上に沈殿物を集め、2 % 塩酸溶液でよく洗い、デシケーター内で乾燥させた後に重さを量り、残った沈殿物量を求めた。沈殿物中の灰分を求めるため、あらかじめ重さを量った白金るつぽにメンブランフィルターと沈殿物を入れ、ガスバーナーにより燃焼させた。るつぽを放冷させた後、灰分量を求めた。「フミン酸 (腐植質)」の量は沈殿物と灰分の重量の差から算出した。

2.4 フミン酸炭素およびフルボ酸炭素 (疎水性酸性成分) の測定

腐植物質中の疎水性酸性成分はフミン酸およびフルボ酸であり、Thurman and Malcolm (1981) の方法に準じて Supelite DAX-8 樹脂 (Supelco) を用いる方法で行った。その分析行程を Fig. 2 に示した。最初に使用する樹脂を 0.1 mol/L 水酸化ナトリウム溶液に 4 日間浸漬した。なお、1 日ごとに上澄みの水酸化ナトリウム溶液を捨て、新しい水酸化ナトリウム溶液を足した。その後、ソックスレー抽出器を用いて、メタノール、アセトニトリル、ジエチルエーテルおよびメタノールの順でそれぞれ 24 時間ずつ洗浄した。洗浄した樹脂は内径 12 mm 長さ 150 mm のカラムに詰め、さらに Milli-Q 水で 8 時間 (流速 1 mL/min) 洗浄した。

ガラス繊維ろ紙 (Whatman GF/F) によって吸引ろ過した温泉水 100 mL を pH 2.0 に調整し、上記で洗浄した樹脂を詰めたカラムに流速 1 mL/min で流した。糖質やタンパク質等の親水性有機物はカラムから流出し、フミン酸およびフルボ酸といった疎水性酸性成分がカラム内の樹脂に吸着する。その後、50 mL の 0.1 mol/L 水酸化ナトリウム溶液をカラムの逆方向から 0.2 mL/min で流し、樹脂に吸着した疎水性酸性成分を脱離させて回収した。このカラム溶出液に塩酸を添加して pH を中性に調整後、Milli-Q 水を加えて全量を 100 mL とした。回収した疎水性酸性物質に含まれる炭素は全有機炭素計 (島津社製 TOC-VCSH) を用いて酸性曝気により無機炭素の除去後に測定した。また、最終的に 2% になるようにカラム溶出液に塩酸を加え、約 16 時間静置した後の上澄み液はフルボ酸であることから、同じように全有機炭素計で炭素量を測定した。フミン酸の炭素量は、疎水性酸性物質の炭素量からフルボ酸の炭素量を差し引いて算出した。

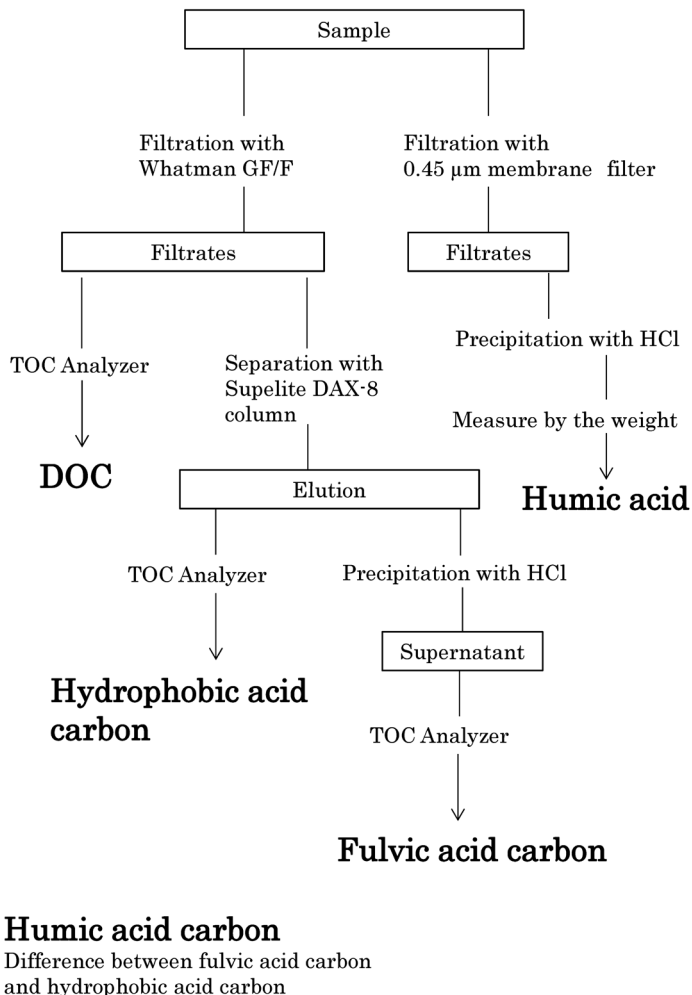


Fig. 2 Schema of analytical procedure for humic substance components

図 2 腐植物質成分の分析手順

3. 結果および考察

3.1 温泉水の泉質, 液性および主要成分

温泉水の泉質および液性は Table 1 に示した. 泉温および pH 等の基本的な性状は高野ら (2018) が報告した. 主要成分, 鉄およびマンガン濃度は Table 2 に示した. Sta. 2a, 3 および 5 は単純温泉, Sta. 1, 6 および 7 はナトリウム—炭酸水素塩泉, Sta. 2b および 4 はナトリウム—塩化物泉であった. 溶存物質濃度は Sta. 4 が最も高く, 次いで Sta. 2b, Sta. 7 が高かった. 最も低い濃度は Sta. 3 であった. 温泉水の着色原因の一つと考えられる鉄の濃度は Sta. 7 が最高で 0.6 mg/kg, 同じくマンガンの濃度は Sta. 2b が最高で 0.2 mg/kg であり, それ自体で褐色の着色を認める程度ではなく, モール系温泉の色調に対して大きく影響しないと考えられた.

Table 1 Qualities and characteristics of spring waters

表 1 温泉水の泉質, pH, 溶存物質濃度および泉温

Station number	Qualitative type	pH	Total dissolved matter (g/kg)	Temperature (°C)
1	Na-HCO ₃ ·Cl	7.9	1.9	55.5
2a	Simple	7.4	0.5	51.6
2b	Na·Ca-Cl	7.5	3.9	83.8
3	Alkali Simple	8.7	0.4	40.2
4	Na-Cl	8.2	4.8	43.6
5	Simple	7.6	0.7	43.1
6	Na-HCO ₃ ·Cl	8.1	2.8	18.1
7	Na-HCO ₃ ·Cl	8.3	3.2	17.2

Table 2 Major component concentrations in spring waters

表 2 温泉水の主要成分濃度

	1	2a	2b	3	4	5	6	7
Na	490	133	1055	85	1633	128	842	860
K	43	1	14	2	49	8	20	46
Mg	1	2	13	0	1	1	11	9
Ca	5	27	309	1	62	2	16	5
Cl	172	139	2033	19	2683	20	774	412
SO ₄	1	96	274	1	0	0	1	1
HCO ₃	1023	76	43	113	141	351	994	1684
Fe	0.1	0.4	0.0	0.4	0.0	0.3	0.5	0.6
Mn	0.1	0.1	0.2	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0

unit : mg/kg

3.2 色度, 濁度および UV-VIS 比吸光度曲線

温泉水の色度および濁度を Fig. 3 に示した. 色度は Sta. 3, 6 および 7 で 100 度以上と高く, 最高は Sta. 7 の 288 度, Sta. 1, 2a, 2b, 4 および 5 については 50 度以下, 最小は Sta. 4 の 24.9 度であった. 濁度も色度同様に, Sta. 3, 6 および 7 で 0.1 以上と高く, 最高は Sta. 7 の 0.41, Sta. 1, 2a, 2b, 4 および 5 は 0.02 度以下, 最小は Sta. 1 および 4 の 0 度であった.

温泉水のUV-VIS比吸光度曲線をFig. 4に示した. 全ての温泉の比吸光度は240—440 nmの間で0.1以下にまで減少した. 200—800 nmにかけて減衰を続け, 特定の波長のピークは認められなかった. この波長域全体における吸光度の変化様式はフミン酸溶液やフルボ酸溶液の一般的な現象(筒木, 2011)であった. Sta. 3については, 200 nmから600 nmにかけて緩慢な減衰が認められた. これとは対照的にSta. 2bおよび4では200 nmから250 nmで急速に減衰した.

Sta. 2aでは270 nm付近, Sta. 2bでは230および270 nm付近で比吸光度曲線が一定になる部分が認められた. 小倉(1969)は230 nm付近の吸光度の高まりが認められることについて, 硝酸イオンと臭化物イオン等の無機物の影響であるとした. また, Cunha *et al.* (2009)は270 nm付近の吸光度はキノンとケトンの結合に由来することを示した. これら比吸光度曲線が一定になる部分は他の地域の温泉では明確に認められず, Sta. 2の湧出地に限った特徴であったが, その原因については不明である.

3.3 腐植物質に関する化学成分および腐植化度

温泉水の鉱泉分析法指針(環境省自然環境局編, 2014)で求めた「フミン酸(腐植物質)」の濃度をFig. 5に示した. Sta. 3, 6および7で高い濃度を示し, Sta. 7では25.7 mg/Lと最も高い濃度であった. その他の地点では2 mg/L以下で, Sta. 2bでは定量下限値0.1 mg/Lを下回った.

フミン酸炭素およびフルボ酸炭素濃度をFig. 6に示した. フミン酸炭素濃度がフルボ酸炭素濃度よりも高いのはSta. 3, 5, 6および7で, フルボ酸炭素の1.7—2.6倍であった. Sta. 2aでは双方の濃度がほぼ同等で, その他の地点ではフルボ酸炭素がフミン酸炭素の10倍以上高い濃度だった. フミン酸炭素濃度が最も高いのはSta. 7で28.1 mg/L, 最も低いのはSta. 1および4の0.2 mg/Lであった. フルボ酸炭素濃度が最も高いのはSta. 7の138 mg/L, 最も低いのはSta. 2aの1.0 mg/Lであった. な

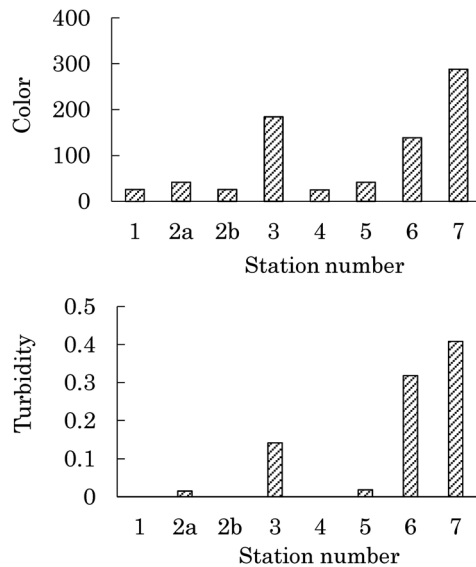


Fig. 3 Color and turbidity of spring waters

図3 温泉水の色度および濁度

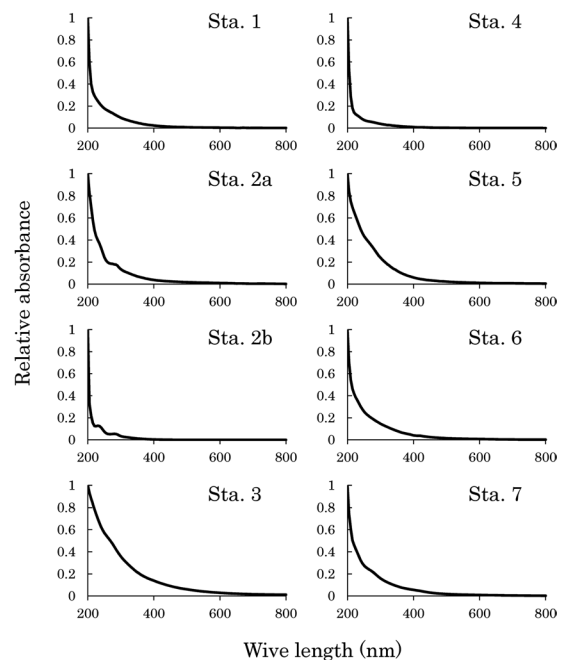


Fig. 4 UV-VIS absorbance of spring waters

図4 温泉水の紫外—可視域吸光度

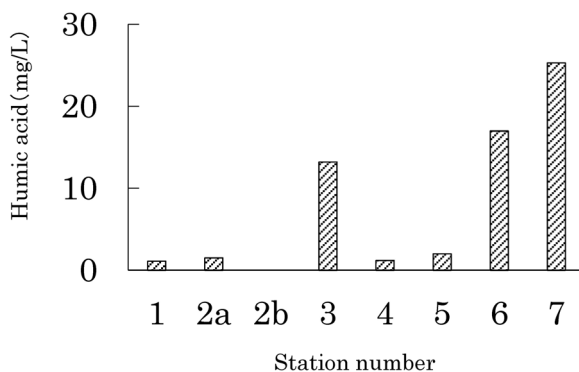


Fig. 5 Humic acid concentration in spring waters by Japanese formal standards of analysis for spring water

図 5 鉱泉分析法指針 (2006) の分析法による温泉水のフミン酸濃度

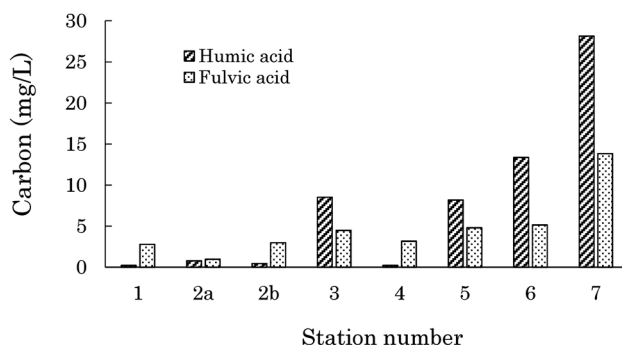


Fig. 6 Humic acid carbon and fulvic acid carbon concentration in spring waters

図 6 温泉水のフミン酸炭素濃度およびフルボ酸炭素濃度

お、各採水地点の溶存有機炭素 (DOC) 濃度および疎水性酸性成分濃度は高野ら (2016b, 2018) が報告した。

可視吸光度の値を用いて腐植化度と呼ばれる腐植物質の成熟に関する指数が提唱されている。Kumada *et al.* (1967) は可視域に含まれる特定波長の吸光度等で RF 値と $\Delta\log K$ 値を求め、フミン酸の質的な分類を行った。RF 値はフミン酸水溶液の 600 nm における吸光度とその水溶液の過マンガン酸消費量から算出した値であり、 $\Delta\log K$ 値はフミン酸水溶液の 400 nm における吸光度と 600 nm における吸光度の比の常用対数である。Kumada (1965) は RF 値には実験的な誤差を含みやすく、 $\Delta\log K$ の方が正確に求められる数値であるとしている。Ikeya and Watanabe (2003) は RF 値を求めるための過マンガン酸カリウム消費量よりも正確に測定しやすい溶存炭素濃度を用い、RF 値と同等な A_{600}/C 値 (A_{600} は 600 nm における吸光度、 C は DOC 濃度) によりフミン酸の分類を行った。本研究における温泉水の $\Delta\log K$ と A_{600}/C の値を Table 3 に示した。 $\Delta\log K$ 値は 0.56—1.20 の範囲にあり、おおそ 0.7 付近の値にある温泉が多かった。 A_{600}/C 値は 0.13—2.54 の範囲にあり、 $\Delta\log K$ よりも値が広く分布していた。堀尾・渡辺 (1991) は、フルボ酸はフミン酸と比べ $\Delta\log K$ 値が大きく、RF 値が小さいことを報告している。しかし、本研究におけるフルボ酸炭素がフミン酸炭素より優占する 3 温泉では、Sta. 2b は既報の条件に当てはまるが、Sta. 1 および 4 では A_{600}/C

値が大きく, 当てはまらなかった.

3.4 外観指標と腐植物質成分の関係

色度および濁度と腐植物質成分との相関係数を Table 4 に示した. これら全ての相関は無相関検定 ($t=r\sqrt{(n-2)/\sqrt{(1-r^2)}}$, t : 検定値, r : 標本相関係数, n : サンプル数) により正の相関が認められた ($p<0.05$). 色度と最も相関係数が高かったのは鉍泉分析法指針から求めた「フミン酸 (腐植質)」濃度で, 次に高かったのはフミン酸炭素濃度であった. 最も低いのはフルボ酸炭素濃度であった. 色度は吸光度の波長から淡黄色から黄褐色系統の色の濃さの程度を対象に数値化したものである. 褐色の呈色はフミン酸に起因する割合が大きいことが示唆された. 濁度と最も相関が高かったのも「フミン酸 (腐植質)」で, 次に溶存有機炭素 (DOC) 濃度であった. 最も低いのはフルボ酸炭素濃度であった. フミン酸炭素よりも DOC の相関が高かったことは, 濁度に対して他の有機物質もフミン酸に複合して影響している可能性があり, そのような有機物の種類や濁りの強さなど, 今後明らかにする必要がある.

UV-VIS 比吸光度が 240 nm 以上で 0.1 以下となった Sta. 2b および 4 では, フルボ酸炭素がフミン酸炭素と比べ高い濃度であった. 一方, フミン酸炭素濃度がフルボ酸炭素濃度を上回る Sta. 3, 5, 6 および 7 では, UV-VIS 比吸光度が 0.1 以下となったのは 335 nm 以上であり, いずれも紫外吸光度の顕著な減衰は認められなかった. Armstrong and Boalch (1961) は様々な海域における海水の紫外吸光度を調べ, その吸光度曲線様式がそれぞれ異なることを明らか

Table 3 Humification index using the visible absorbance in spring waters

表 3 温泉水の可視域吸光度により算出した腐植化度

Station number	$\Delta\log K$	A_{600}/C
1	0.78	0.95
2a	0.56	2.48
2b	1.20	0.13
3	0.69	2.54
4	0.83	1.09
5	0.72	0.76
6	0.75	0.53
7	0.78	0.74

Table 4 Correlation coefficients between appearance and each concentration of humic substance components for spring waters

表 4 温泉水の外観指標と腐植物質成分濃度の相関係数

Organic matter	Color	Turbidity
Humic acid	0.969	0.982
Humic acid carbon	0.922	0.925
Fulvic acid carbon	0.865	0.834
Dissolved organic carbon*	0.914	0.940
Hydrophobic acid carbon*	0.914	0.912

* These concentrations were presented in Takano *et al.* (2018).

Table 5 Correlation coefficients between humification index and each concentration of humic substance component for spring waters

表 5 温泉水の腐植化度と腐植物質成分濃度の相関係数

Organic matter	$\Delta \log K$	A_{600}/C
Humic acid	0.190	-0.030
Humic acid carbon	0.218	-0.179
Fulvic acid carbon	0.394	-0.293
Dissolved organic carbon*	0.255	-0.237
Hydrophobic acid carbon*	0.272	-0.214

*These concentrations were presented in Takano *et al.* (2018).

にし、その原因として含有する有機物にあることを推定した。また、Kumada (1955) はフミン酸溶液の吸光度曲線の型は、フミン酸の性質の違いによって変化することではなく、一致した曲線様式を表すことを報告した。本研究ではフミン酸とフルボ酸で UV 域に異なった吸光度曲線の様式があることが示唆された。おそらくフミン酸とフルボ酸で、それぞれ異なった独自の吸光度曲線様式を持ち、紫外域での顕著な吸光度の減衰はフルボ酸の特徴であると考えられる。従って、吸光度曲線の変化様式により、温泉水に含まれる腐植物質がフミン酸主体であるかフルボ酸主体であるかを推定することが可能と考えるが、試料数が少ないことから引き続き検証が必要である。

$\Delta \log K$ および A_{600}/C 値と有機物質成分との相関係数を Table 5 に示した。相関係数は全て絶対値 0.4 以下で、統計的な有意性は認められなかった。これまでの研究 (筒木, 1995) によると $\Delta \log K$ や A_{600}/C (RF) の値は腐植物質の質的な相違の判断や分類には有効とされていたが、本研究により温泉水の腐植物質含有量との相関は低いことが明らかとなった。

本研究では、色度および濁度を温泉水の外観指標として選択し、腐植物質等の有機物濃度との関連を検討した。これらは各種用水や水道水質基準で採用されている外観指標であるが (日本規格協会, 1998; 日本水道協会, 2011)、鉱泉分析法指針 (環境省自然環境局編, 2014) には記載がなく、温泉成分分析では対象としていない項目である。温泉成分分析では温泉水の外観に関する直接的な項目は知覚的試験に頼っているが、色度および濁度はモール系温泉に対し、腐植物質成分の含有量を簡便に推定するための良い指標となる可能性がある。鉄やマンガン等の腐植物質以外による着色との違いを明らかにすることも含め、温泉水の着色原因や原因物質濃度を推定するためには、着色の認められる温泉水の色度および濁度の情報を蓄積することが重要と考えられる。

4. ま と め

腐植物質によって着色が認められた温泉の外観指標と、腐植物質に関わる化学物質との関係を調

べた。UV 域における吸光度は、フルボ酸炭素濃度が高い温泉で急激な減少が認められ、フミン酸炭素濃度が高い温泉では緩慢に減少した。色度および濁度と「フミン酸（腐植質）」との間に最も高い相関が認められた。しかし、腐植化度 ($\Delta\log K$ および A_{600}/C) と「フミン酸（腐植質）」、フミン酸炭素およびフルボ酸炭素等の腐植物質に関わる成分の濃度との間には相関が認められなかった。

引用文献

- 青柳直樹, 市橋大山, 内野栄治 (2005) : 北海道の温泉の腐植質濃度, 第 58 回日本温泉科学会大会講演要旨集, p. 50.
- Armstrong F.A.J. and Boalch G.T. (1961) : The ultra-violet absorption of sea water, *J. Mar. Biol. Ass. U. K.*, **41**, 591-597.
- Cunha T.J.F., Novotny E.H., Madari B.E., Martin-Neto L., Rezende M.O. de O. and Benites V. de M. (2009) : Spectroscopy characterization of humic acids isolated from Amazonian dark earth soils (Terra preta de Índio), 363-372, *Amazonian dark earths : Wim sombroek's vision*, Woods W.I., Teixeira W.G., Lehmann J., Steiner C., WinklerPrins A., Rebellato L. (eds), Springer, Dordrecht.
- 藤嶽暢英 (2003) : 我が国の腐植物質研究とその展望, 3. 腐植物質分析の技術と今後期待される分析手法, *日本肥料土壌学雑誌*, **74**, 223-228.
- 北海道遺産選定専門委員 (2005) : 「まち, 人, 北海道遺産」第 2 章, *北海道遺産情報誌 vol. 6*, 24-25, 北海道遺産構想推進協議会, 札幌.
- 堀尾正和, 渡辺栄次 (1991) : 木節粘土中のフルボ酸の特徴, *粘土科学*, **31**, 38-43.
- Ikeya K. and Watanabe A. (2003) : Direct expression of an index for the degree of humification of humic acids using organic carbon concentration, *Soil Sci. Plant Nutr.*, **49**, 47-53.
- 今橋正征, 小澤弘子, 木内浩一 (2004) : 分子量分布からみた褐色温・鉱泉中のフミン酸の起源, 第 57 回日本温泉科学会大会講演要旨集, p. 25.
- 環境省自然環境局編 (2014) : 鉱泉分析法指針, 環境省, 東京.
- Kumada K. (1955) : Absorption spectra of humic acids, *Soil Sci. Plant Nutr.*, **1**, 29-30.
- Kumada K. (1965) : Studies on the colour of humic acids, Part I, On the concepts of humic substances and humification, *Soil Sci. Plant Nutr.*, **11**, 11-16.
- Kumada K., Sato O., Ohsumi Y., and Ohta S. (1967) : Humus composition of mountain soils in Central Japan with special reference to the distribution of P type humic acid, *Soil Sci. Plant Nutr.*, **13**, 151-158.
- 長尾誠也, 伊藤静香, 寺島元基, 楊宗興, 閻百興, 張柏, 大西健夫 (2007) : 中国三江平原河川水中の溶存腐植物質の蛍光特製, *水環境学会誌*, **30**, 629-635.
- 日本規格協会 (1998) : 工業用水試験方法 JIS K 0101, 日本規格協会, 東京.
- 日本水道協会 (2011) : 上水試験方法 (2011 年版), 日本水道協会, 東京.
- 小倉紀雄 (1967) : 海水中の腐植物質, *日本海洋学会誌*, **23**, 141-147.
- 小倉紀雄 (1969) : 天然水中の紫外吸光物質, *日本化学雑誌*, **90**, 601-611.
- 高野敬志, 内野栄治, 青柳直樹 (2016a) : 北海道中央部に湧出する温泉水中のフミン酸の分析と特性, *陸水学雑誌*, **77**, 167-174.
- 高野敬志, 内野栄治, 青柳直樹 (2018) : 北海道内で湧出する褐色温泉に含まれる溶存有機物質及び腐植物質中の炭素, 窒素及びリン含量, *陸水学雑誌*, **79**, 169-178.
- 高野敬志, 内野栄治, 青柳直樹, 市橋大山 (2016b) : 弟子屈町中央部に湧出する温泉に認められ

た微褐色の着色原因, 道衛研所報, **66**, 9-12.

Thurman E.M. and Malcolm R.L. (1981) : Preparative isolation of aquatic humic substances, Environ. Sci. Tech., **15**, 463-466.

筒木 潔 (1995) : フミン物質 (腐植物質) の生成機構とその性質, 水環境学会誌, **18**, 252-256.

筒木 潔 (2011) : 3-4. 腐植物質の分析法, 紫外・可視吸光分析, 127-132, 環境中の腐植物質その特徴と研究方法, 石渡良志・米林甲陽・宮島徹編, 三共出版, 東京.