

## 炭素/窒素比および炭素/リン比からみた神奈川県横浜・川崎地域に湧出する黒湯に含まれる腐植物質の特性

高野敬志<sup>1)\*</sup>, 井上源喜<sup>2)3)</sup>, 内野栄治<sup>1)</sup>

(令和2年7月15日受付, 令和2年8月26日受理)

### Characteristics of Humus in Kuroyu (blackish colored spring) pumped up in the Yokohama and Kawasaki Area, Kanagawa, Japan, by Ratios of Carbon to Nitrogen or to Phosphorus

Keishi TAKANO<sup>1)</sup>, Genki I. MATSUMOTO<sup>2)3)</sup> and Eiji UCHINO<sup>1)</sup>

#### Abstract

Elemental ratios were determined for humic and fulvic acids to clarify the characteristics of humus of Kuroyu, blackish colored spring waters, pumped up in the Yokohama and Kawasaki area of Kanagawa prefecture, Japan. The temperatures and pH of all spring waters were below 25°C and above 7.5, respectively. Hydrogen carbonate ion or chloride ion were dominated in anions. The depths of well were shallower than 200m except for one spring whose depth was 1500m. Kuroyu should be pumped up from Tsurukawa layer of Kazusa group or Ikeko layer of Miura group. The carbon, nitrogen and phosphorus concentrations in humic acid ranged 0.04-4.45, 0.01-0.26 and 0.0010-0.0017 mmol/L, respectively, while each element concentrations in fulvic acid ranged 0.18-1.14, 0.01-0.08 and 0.0005-0.0014 mmol/L, respectively. C/N molar ratios ranged 3.7-24 in humic acid and 5.2-21 in fulvic acid. The marine algae were highly likely origin of humus in Kuroyu in this study. Because of higher C/N ratio of humic acid in Kuroyu than that of organic matter originated from algae, the terrestrial vascular plant may also contribute to the high C/N ratio. C/P ratios ranged 29-2400 in humic acid and 190-870 in fulvic acid. The demineralization of phosphorus might have been promoted in humus, because these ratios were higher than those of the nowadays marine sediments. C/N and C/P ratios in hydrophobic acid (humic and fulvic acids) of Kuroyu were narrower range than those of moor springs in Hokkaido. This indicates that the organic

<sup>1)</sup>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。 <sup>1)</sup>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.

<sup>2)</sup>大妻女子大学社会情報学部 〒206-8540 東京都多摩市唐木田2-7-1。 <sup>2)</sup>School of Social Information Studies, Otsuma Women's University, Karakida 2-7-1, Tama-shi, Tokyo 206-8540, Japan.

<sup>3)</sup>現住所 : 大妻女子大学人間生活文化研究所 〒102-8357 東京都千代田区三番町12。 <sup>3)</sup>Present address : Institute of Human Culture Studies, Otsuma Women's University, Sanban-cho 12, Chiyoda-ku, Tokyo 102-8357, Japan.

matters have been decomposed and humificated under similar condition in Kuroyu unlike the moor springs. In addition, C/N ratios and C/P ratios in hydrophobic acids of Kuroyu were lower and higher, respectively, than those of the moor springs. This also indicates that the original organic matters of Kuroyu were more decomposed than the moor springs or the terrestrial vascular plants have not contributed to origin of humus as much as the moor springs, and the remineralization of organic phosphorus progressed in Kuroyu more than in the moor springs.

Key words : Yokohama and Kawasaki area, Kanagawa Prefecture, Kuroyu, humus, humic acid, fulvic acid, CNP molar ratio

## 要 旨

神奈川県横浜・川崎地域に湧出する黒みを帯びた温泉である黒湯の腐植物質の特徴を明らかにするため、フミン酸およびフルボ酸のC/Nモル比およびC/Pモル比を測定した。温泉水全てで水温が25℃以下、pHが7.5以上であった。陰イオンは、炭酸水素イオンまたは塩化物イオンが卓越していた。井戸の深さは1地点が1500mであった他は200mより浅かった。このことから黒湯は上総層群の鶴川層と三浦層群の池子層から湧出していると考えられた。フミン酸の炭素、窒素およびリン濃度はそれぞれ0.04-4.45, 0.01-0.26 および0.0010-0.0017 mmol/Lであったのに対しフルボ酸はそれぞれ0.18-1.14, 0.01-0.08 および0.0005-0.0014 mmol/Lであった。フミン酸C/N比は3.7-24でフルボ酸C/N比は5.2-21であった。海産藻類が黒湯の腐植物質の最も可能性がある起源と考えられるが、黒湯の腐植物質のC/N比は海産藻類起源の有機物のC/N比よりも高いため、陸生維管束植物の有機物の寄与があると考えられる。フミン酸C/P比は29-2400でフルボ酸C/P比は190-870であった。これらの値は現代の海洋堆積物のC/P比よりも高いことから、腐植物質からのリンの無機化が進んでいたと考えられた。フミン酸およびフルボ酸を合計した疎水性酸性成分のC/N比およびC/P比は、北海道モール系温泉と比較して黒湯の数値幅の方が狭かった。このことは、個々の黒湯はモール系温泉とは異なり、類似した環境条件下で有機物の分解および腐植化が進行していたことを示唆した。また黒湯のC/N比およびC/P比はモール系温泉よりも前者は低く、後者は高かった。このことは北海道モール系温泉よりも黒湯の方が腐植物質の起源となる有機物の分解が進んでいるか、黒湯の腐植物質の起源に北海道モール系温泉ほど陸生維管束植物が寄与していないこと、さらに黒湯の方が腐植物質のリンの無機化が進行していることが示唆された。

キーワード：神奈川県横浜・川崎地域, 黒湯, 腐植物質, フミン酸, フルボ酸, CNPモル比

## 1. はじめに

腐植物質を含有することにより褐色を帯びた温泉は日本各地で認められており(井上, 2014), 黒湯やモール系温泉と呼ばれ, 東京やその近郊においても湧出が認められている。東京都の蒲田や大森で湧出する黒湯は, 塩類濃度が低いために塩化物泉等に該当する入浴効果はほとんどないと考えられるが, pHが高い傾向があるため弱アルカリ性泉としての効果が期待されている。しかしながら, 腐植物質に着目した医学的効果については検討されていない(前田ら, 2011)。一方で, 腐植物質は緩衝機能, 錯体形成や界面活性等の化学的特徴を有することが知られており(Stevenson, 1982), また, 植物に対して成長促進作用があることも報告されていることから(米林, 1990), 多方面の分野において有用な資源として期待が持たれている。

温泉水中の腐植物質成分は主にフミン酸とフルボ酸で, 植物や微生物などの遺骸が分解され, さらに腐植化されて温泉水中に溶解したものと考えられている。炭素, 窒素およびリンは生物体を構成する主要な元素であり, 細菌やプランクトンでは種や培養株にそれらの元素比の特異性があることが報告されている(Zimmerman *et al.*, 2014; Garcia *et al.*, 2018)。また, 植物遺骸の炭素と窒素

の比 (C/N 比) は植物体成分であるセルロースやペクチン等の含量により値が異なることが報告されている (広瀬, 1973). 腐植物質の元素組成が, 起源となる生物体の元素組成の特徴をどの程度維持しているかは明らかではないとされる (石渡, 2010). しかしながら, 例えば微生物起源と陸生植物起源の有機物の元素比には明らかに違いがあると考えられ (坂巻, 2011), 腐植物質の元素組成から起源を推定する研究例は少なくない. このことから起源となる生物体と現在存在する腐植物質の元素組成は関連があると考えられる.

高野ら (2018) は北海道に湧出するモール系温泉の腐植物質中の炭素, 窒素およびリンの元素比を調べ, その値が温泉によって様々であり, 腐植物質の起源が泥炭と仮定して, それぞれの温泉の有機物の分解過程の違いが元素比に影響していると推定した. そのことは, モール系温泉の腐植物質の主要な元素組成が個々に異なることを示しており, それぞれの腐植物質が固有な特徴を有している可能性を表している. 黒湯またはモール系温泉に含まれる腐植物質の性質を正確に捉えることは, それら温泉の価値を認識することとなり, 適正利用や温泉資源保全の目的に役立つと考えられる.

東京では, 黒湯は主に公衆浴場に利用されており, そのような公衆浴場は大田区に多く集まっている (東京都地質調査業協会, 1992). この地域における黒湯の腐植物質の化学的研究は井上・大宮 (2019) によって行われ, 腐植物質の起源が推定されている. 神奈川県東部の横浜市および川崎市もまた黒湯を利用している公衆浴場が多く, 化学成分に関する報告もある (粟屋ら, 2001, 2002). 東京都大田区の黒湯の湧出地に近いことから腐植物質の類似性など興味深い課題もあり, 詳細な腐植物質の情報の蓄積が期待される. 本研究では, 神奈川県東部の横浜・川崎地域に湧出する腐植物質に富む黒湯を対象として, 腐植物質成分であるフミン酸およびフルボ酸の炭素, 窒素およびリンの元素比を明らかにし, 腐植物質の特性について新しい知見を得ることを目的とした.

## 2. 材料と方法

### 2.1 試料採取

2017年8月に神奈川県東部の横浜市7温泉および川崎市3温泉, 全10温泉において, それぞれの温泉水を利用している入浴施設で源泉を採取した. 試料採取地点を Fig. 1 に示した.

### 2.2 フミン酸およびフルボ酸の分離

温泉水からのフミン酸およびフルボ酸の分離操作を Fig. 2 に示した. ガラス繊維ろ紙 (Whatman GF/F) によって吸引ろ過した温泉水試料 100 mL に濃塩酸 2 mL を添加して酸性とし, 24 時間静置してフミン酸を沈殿させた. 吸引ろ過により, 沈殿物をガラス繊維ろ紙上に集め, 沈殿物を 0.1 mol/L 塩酸溶液で洗浄した. 洗浄液とろ液はフルボ酸測定用試料とした. ガラス繊維ろ紙上の沈殿物を 0.1 mol/L 水酸化ナトリウム溶液で溶解し, 再度濃塩酸を添加してフミン酸を沈殿させた. 沈殿物を 0.1 mol/L 塩酸溶液で洗浄し, 吸引ろ過により, 沈殿物をガラス繊維ろ紙上に集め, 0.1 mol/L 水酸化ナトリウム溶液で溶解した後, pH を 7.0 に調整し, 全量を 100 mL としてフミン酸測定用試料とした. 洗浄液およびろ液は, 前段階の洗浄液およびろ液に合わせ, フルボ酸測定用試料とした.

フルボ酸測定用試料は, Thurman and Malcolm (1981) の方法に準じて Supelite DAX-8 樹脂 (Supelco) を用いてフルボ酸を分離した. 最初に樹脂の洗浄を行った. 0.1 mol/L 水酸化ナトリウム溶液に樹脂を 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.

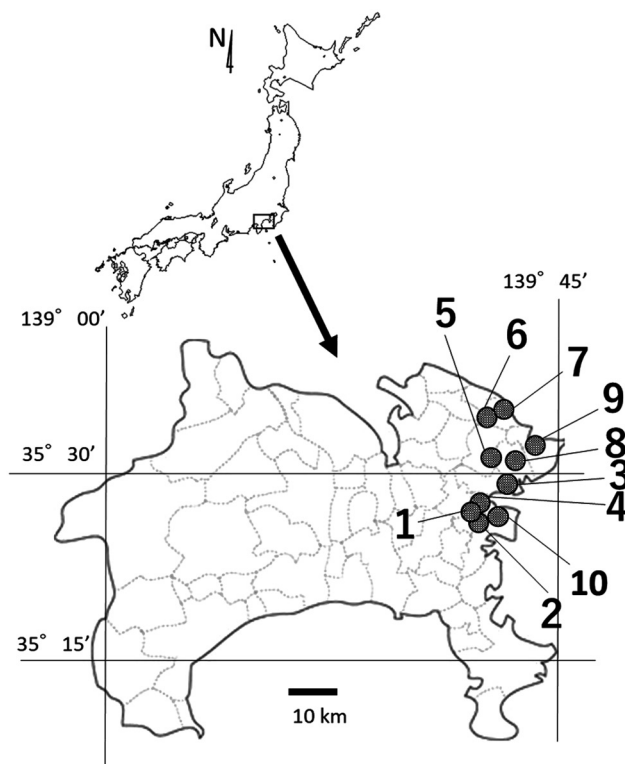


Fig. 1 Location of spring water sample collection

図 1 温泉水採取地

フルボ酸測定用試料を 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 で通した. 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, フルボ酸は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, 樹脂に吸着したフルボ酸を脱離させて回収し, 塩酸を添加して pH を 7.0 に調整し, 全量を 100 mL とした.

### 2.3 フミン酸およびフミン酸の元素測定

フミン酸測定用試料と, 樹脂で分離したフルボ酸測定用試料に含まれる炭素濃度は全有機炭素計 (島津製作所製 TOC-VCSH) を用いて測定した. フミン酸測定用試料は全炭素濃度と全無機炭素を測定し, その差を求めることにより濃度を算出した. フルボ酸測定用試料は爆気処理により無機炭素を除去し, 全炭素濃度を求めた. 両試料に含まれる窒素およびリン濃度は, Standard methods for the examination of water and wastewater (APHA, AWWA, WEF, 2012) の方法に準じ, 窒素は最終的に水酸化ナトリウム 0.7% および過硫酸カリウム 0.5% とし, リンは最終的に過硫酸カリウム 0.7% となるように添加して 120°C, 30 分の加熱加圧処理を行って有機物を分解, 無機化した. その後, それぞれ紫外吸光度法 (波長 220 nm) およびモリブデン青一吸光度法 (波長 880 nm) により定量を行った.

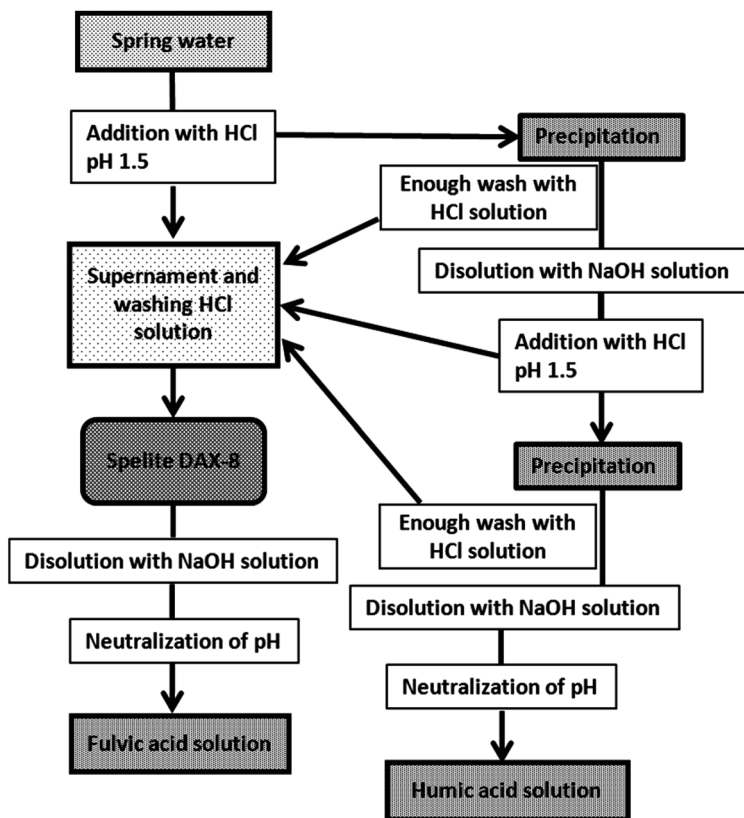


Fig. 2 Schema of analytical procedure for humic substance components

図 2 腐植物質成分の分析手順

### 3. 結果および考察

#### 3.1 温泉の物理化学的特徴

入浴施設の温泉分析表による水温, pH, 主要イオン濃度および井戸の深さ(掘削深度)を Table 1 に示した. 全ての温泉の水温は 25℃未滿の冷鉱泉であり, pH が 7.5 以上の弱アルカリ性またはアルカリ性であった. 全ての温泉の陽イオンはナトリウムが卓越し, 陰イオンは 2つの温泉で塩化物イオンが卓越していた他は炭酸水素イオンが卓越していた. 硫酸イオン濃度は全地点で低く, Sta. 3 および 9 を除いて 1 mg/kg 未滿であった. Sta. 8 はナトリウムおよび塩化物イオン濃度が高く, 両イオンが 240 mval/kg 以上である強塩泉に該当した. ほとんどの井戸の深さは 200 m より浅く, Sta. 8 のみ深さ 1500 m で大深度掘削井戸に該当するものであった.

#### 3.2 腐植物質の起源

本研究の 9 地点の黒湯は上総層群鶴川層から湧出しており, Sta. 8 のみ, 三浦層群池子層から湧出していると考えられた(小沢・江藤, 2005). 上総層群は前期更新世に堆積した層で, 鶴川層は水深 20-50 m の浅海で堆積した海成層であることが推定されている(馬場, 2015). また, 三浦層群池子層は後期鮮新世に堆積した海成層であり, 上部—中部漸深海帯の環境であったと考えられて

Table 1 Qualities of spring waters and depths of spring well.  
 表 1 温泉水の泉温, pH, 主要イオン濃度および井戸の深さ

Station	Site	Temperature (°C)	pH	Na (mg/kg)	K (mg/kg)	Ca (mg/kg)	Mg (mg/kg)	Cl (mg/kg)	SO <sub>4</sub> (mg/kg)	HCO <sub>3</sub> (mg/kg)	Depth (m)
1	35° 25' 54.4" N 139° 35' 59.3" E	18.9	8.4	370.0	14.7	3.3	1.9	31.4	0.0	953.0	130
2	35° 25' 27.7" N 139° 36' 05.6" E	17.0	8.3	309.0	9.9	3.1	1.5	6.9	0.1	852.0	200
3	35° 29' 43.9" N 139° 40' 08.1" E	16.5	8.4	235.0	23.3	13.9	7.9	17.0	17.3	647.0	152
4	35° 26' 25.5" N 139° 37' 39.8" E	18.4	7.5	409.0	26.0	7.9	9.9	271.0	0.0	738.0	70
5	35° 31' 39.4" N 139° 37' 57.0" E	17.4	7.9	313.0	17.5	17.2	10.2	9.6	0.3	949.0	80
6	35° 34' 31.2" N 139° 37' 41.7" E	19.4	8.2	174.0	14.2	11.0	5.8	4.1	0.0	577.0	170
7	35° 34' 56.2" N 139° 39' 44.3" E	19.2	8.3	482.0	20.1	8.0	9.2	16.8	0.1	1341	160
8	35° 31' 19.8" N 139° 40' 25.0" E	22.3	7.8	6244	153.1	170.7	92.9	10080	0.9	702.9	1500
9	35° 31' 42.1" N 139° 42' 58.3" E	17.4	7.5	1884	71.0	116.7	94.4	3248	21.7	407.0	85
10	35° 25' 53.2" N 139° 38' 55.9" E	16.8	8.7	253.0	9.9	2.0	1.1	7.4	0.9	657.0	70

いる(江藤, 1986). 井上・大宮(2019)は下総層群および上総層群から湧出する東京都蒲田地域の黒湯の脂肪酸分析を行い, フミン酸の主な起源は藻類であることを示唆している. 本研究の神奈川県の黒湯湧出地は蒲田地域と多摩川を挟んで近い. さらに蒲田地域で湧出している温泉の深度はおおよそ 30-40 m 以深, 1500 m 以浅であることから(甘露寺, 1999; 井上・大宮, 2019), 神奈川県東部の黒湯と湧出環境が大きく異ならないと考えられる. このことから神奈川県の黒湯の腐植物質の主な起源は蒲田地域と同様に海洋性藻類であると推定される.

### 3.3 腐植物質中の炭素, 窒素およびリン濃度

温泉水中のフミン酸およびフルボ酸を構成する炭素, 窒素およびリン濃度を Fig. 3 に示した. フミン酸炭素, 窒素およびリン濃度はそれぞれ 0.04-4.45, 0.01-0.26 および 0.0010-0.0017 mmol/L の範囲であった. フミン酸炭素および窒素濃度が最も高かったのは Sta. 3, 次いで Sta. 1, Sta. 5 であった. 最も低かったのは Sta. 8 であった. リン濃度は最も高かったのは Sta. 7, 最も低かったのは Sta. 2 であった.

フルボ酸炭素, 窒素およびリン濃度はそれぞれ 0.18-1.14, 0.01-0.08 および 0.0005-0.0014 mmol/L の範囲であった. これらの濃度が最も高かったのは Sta. 8 であった. 炭素, 窒素およびリン濃度が最も低かったのはそれぞれ Sta. 6, Sta. 9 および Sta. 2 であった.

フミン酸およびフルボ酸を構成する最も多い元素は炭素である場合が多く, 世界の表流水や地下水中の腐植物質の炭素含量を調べた結果では, フミン酸が 46.2-62.1% およびフルボ酸が 43.5-62.7% を占める(長尾, 1995). 従って, 炭素含量はフミン酸およびフルボ酸の全量を推定する指標となる.

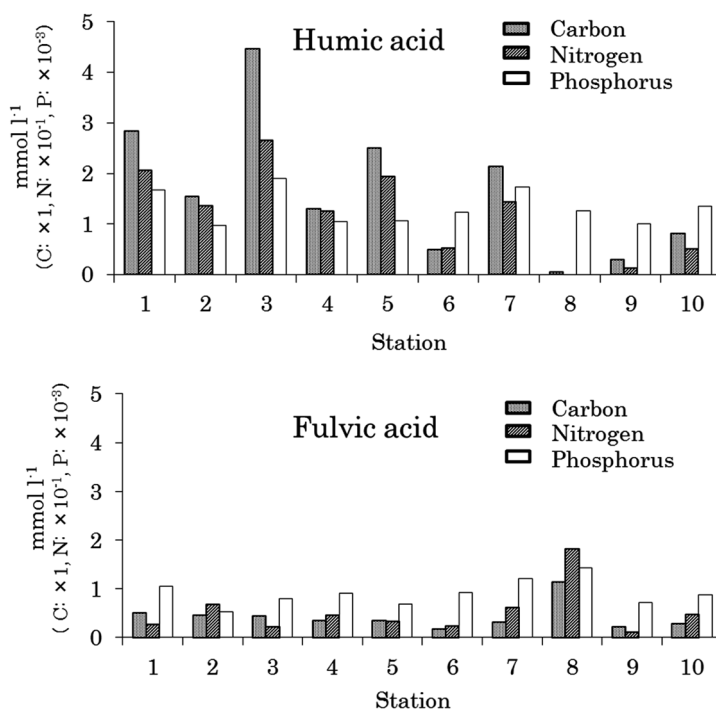


Fig. 3 Carbon, nitrogen and phosphorus concentrations in humic and fulvic acids of Kuroyu.

図 3 黒湯のフミン酸およびフルボ酸に含有する炭素, 窒素およびリン濃度

フミン酸炭素が高い Sta. 3, 1 および 5 は多摩川河口域の南西部に南北に並んで位置し, 井戸の深さは 80-152 m である. これらの地理的条件でフミン酸に富んだ温泉水が湧出しており, これらの 3 地点から離れたり, 井戸の深度が浅いか深くなると, フミン酸濃度は低くなっていると考えられる.

Sta. 8 のみ, フルボ酸の方がフミン酸よりも含有する炭素, 窒素およびリン濃度が高かったが, その他の全地点ではフミン酸の方がフルボ酸よりも含有する炭素, 窒素およびリン濃度が高かった. このことから, 黒湯に含有する腐植物質の成分はフミン酸が優占し, 例外として Sta. 8 はフルボ酸が優占すると考えられた.

### 3.4 腐植物質の元素比の特性

フミン酸およびフルボ酸の炭素/窒素 (C/N) 比および炭素/リン (C/P) 比の関係を Fig. 4 に示した (以下, C/N 比および C/P 比はモル比で表す). フミン酸 C/N 比は 8 地点が 9-17 の範囲内にあり, 最小が Sta. 8 の 3.7, 最大は Sta. 9 の 24 であった. フルボ酸 C/N は 5.2-10 の範囲にあったのが 7 地点, 19-21 の範囲にあったのが 3 地点で 2 つのグループに分かれた. 最大値は Sta. 9, 最小値は Sta. 7 であった. 一般に海洋堆積物の有機物の C/N 比は 5.8-17.5 とされ, 泥炭の 46.7-117 や陸域土壌の 9.3-18.7 に比較して低い傾向にある (牧, 1958). 相模湾と駿河湾の例では, 海洋堆積物表面のフミン酸の C/N 比は 10.8-14.3 という報告があり (Saito and Hayano, 1980), 海洋堆積物有機物の値と同等であると考えられる. 本研究では, Sta. 8 および Sta. 9 を除く 8 地点のフミン

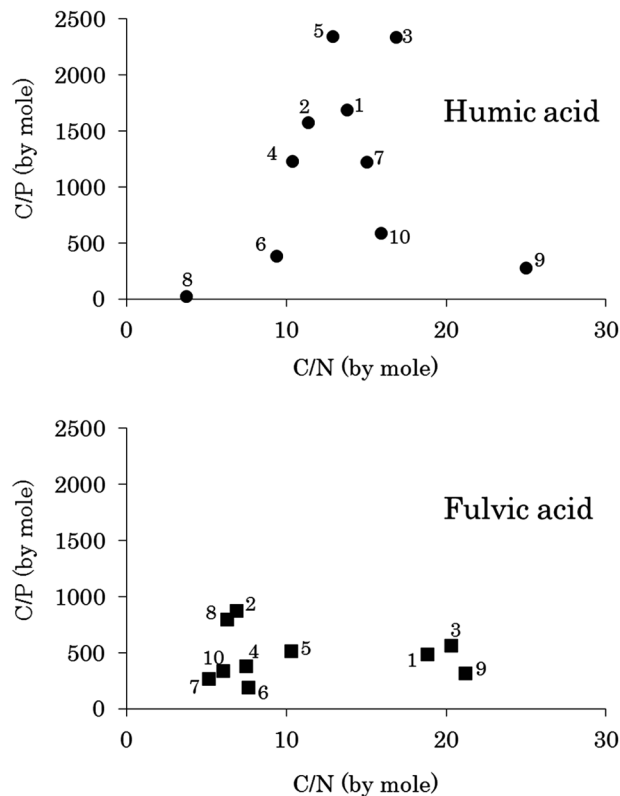


Fig. 4 Carbon/nitrogen and carbon/phosphorus ratios in humic and fulvic acids of Kuroyu

図 4 黒湯のフミン酸およびフルボ酸の炭素/窒素比および炭素/リン比



酸 C/N 比は海洋堆積物の C/N 比の範囲内の値であった。フルボ酸 C/N 比については、Sta. 1, 3, 7 および 9 を除いた 6 地点が海洋堆積物の C/N 比の範囲内であった。海底堆積物表面の有機物の分析例では、藻類由来である有機物の C/N 比は 7-8、陸生の高等植物由来である有機物の C/N 比は 35-47 とされる (中井ら, 1982)。東京都蒲田地区の黒湯の有機物起源は藻類に加え、維管束植物も混在していると推定されていることから (井上・大宮, 2019)、本研究の黒湯のフミン酸も同様に維管束植物の影響もあると推測され、純粋な藻類由来有機物の C/N 比よりやや高い値をとっていると考えられる。

泥炭に含まれる有機物に関する研究報告では、有機物の分解および腐植化の進行過程に対して C/N 比が指標となり、分解・腐植化が進むほど C/N 比が小さくなる (例えば近藤, 1979, Kuhry and Vitt, 1996)。おそらく藻類が起源となる有機物についても、起源となる有機物の分解および腐植化と C/N 比の関係は同様であると考えられる。本研究ではフミン酸およびフルボ酸双方で C/N 比が比較的高かった Sta. 1, 3 および 9, 双方で C/N 比が低かった Sta. 2, 4, 6 および 8, 双方とも中間的な Sta. 5, フミン酸が高くフルボ酸で低い値であった Sta. 7 および 10 と区別できる。これらの地点別における C/N 比の違いは起源となる有機物の分解の進行を表したものと考えることができるが、起源となる藻類と維管束植物の有機物量の割合が影響していることも考えられる。藻類と陸生植物では光合成によって生産された有機物中の炭素や窒素の安定同位体比が異なる (南川, 2006) ことを利用して、井戸別の安定同位体比の解明を行うなど、有機物起源について更なる検討が必要である。また Sta. 1 および 3 を除いた地点でフルボ酸 C/N 比の方がフミン酸 C/N 比より低い値であり、有機物の分解が進んでいたことが示唆された。これはフルボ酸がフミン酸に比較して生物による分解等により代謝速度が速いこと (筒木, 1995) から支持される結果である。しかしながら、アマゾン川の溶存腐植物質の C/N 比は概してフルボ酸の方がフミン酸よりも高い値を示すことや (Ertel, *et al.*, 1986)、ヨーロッパにおける地下水および表流水ではフミン酸の方がフルボ酸よりも窒素含量が多い傾向があることが報告されており (長尾, 1995)、本研究で示された黒湯の元素組成はそれらの報告例と異なっていた。おそらく有機物の分解および腐植化の過程において経時条件 (有機物が生合成されてから現在の腐植物質への生成に要する時間) および環境条件が異なることや、起源となる有機物に対する陸生植物の寄与の違い等が関係していると思われる。Sta. 8 は井戸の深度が他に比較してかなり深く、温泉に含まれる腐植物質は古い時代に形成され、その低い C/N 比から起源となる有機物の分解が最も進んでいることが推定された。また、温泉に含有するフミン酸は乏しく、フルボ酸が優占する特徴から、他の深度の低い地点とは明らかに腐植物質の性質が異なっていた。

フミン酸 C/P 比は 6 地点が 1000 を超える値であり、最大は Sta. 3 の 2400 であった。最小は Sta. 8 の 29 であった。フルボ酸 C/P は全ての地点が 900 を超えることがなく、最大値は Sta. 2 の 870, 最小値は Sta. 6 の 190 であった。瀬戸内海の例では、海洋堆積物の C/P 比は嫌気的な状態で 70-95 と報告されている (越智・仁熊, 1992)。本研究においてフミン酸 C/P 比はその値を著しく上回っており、特に値が高い Sta. 3 および 5 ではフミン酸からリンの脱離が進んでいたと推測される。世界的な海洋堆積物のコアサンプルの分析例では、有機物の堆積初期の段階 (おおよそ 2-3Ma まで) では C/P 比が最大 4500, 平均 1800 まで上昇し、堆積した年代が古くなるにつれて Redfield 値 (C/P=106) (Redfield, 1958) に近い値になることが報告されている (Anderson and Delaney, 2001)。上総層群が堆積した年代は約 1Ma とされるので、この報告に従うと、フミン酸とフルボ酸の C/P 比の値は上昇過程にあると推定された。有機物中の C/P 比の増加の原因として、物理化学的な反応と生物学的な反応による有機物から無機態リンの放出が考えられており、特に生物活性が高い湖沼の底泥や土壌の難分解性有機態リンは微生物由来の酵素によって分解されて、最終的に無機態リ

ン酸として利用された後, 易分解性有機態リンに生合成される (新井・杉原, 1987; 篠原・古里, 2017). 本研究における温泉が分布する神奈川県北東部は南関東ガス田の一部であり (代田ら, 2007), 微生物分解由来のメタンガスが発生している (坂田, 2018). さらに微生物による上総層群の堆積物中の有機物からのメタン発生が実験的に確認されていることから (Yoshioka *et al.*, 2015), 微生物による有機物の分解が進行していることが示唆されている. 腐植物質の C/P 比の高さも微生物が関与している可能性が考えられ, 今後の研究により明らかにされることが期待される.

本研究において, フミン酸 C/P 比は Sta. 8 および 9 を除いた 8 地点でフルボ酸 C/P 比よりも高い値を示しており, ほとんどの地点でフミン酸の方がリンの無機化が進んでいることが示唆された. 海洋性腐植物質ではフミン酸 C/P 比がフルボ酸 C/P 比よりも 4 倍ほど高いことが報告されており, その原因として, 腐植物質の堆積期間においてフルボ酸からフミン酸に変換される際にリンの脱離が起こることが提唱されている (Nissenbaum, 1979). 本研究では, 調査地点の半数に当たる 5 地点においてフミン酸 C/P 比がフルボ酸 C/P 比の 3.2-4.6 倍の値となり, 海洋腐植物質の例と同様な結果が得られた.

### 3.5 北海道モール系温泉の腐植物質の元素比との比較

神奈川県で湧出する黒湯の腐植物質の質的特徴を明らかにするために, 黒湯と同じく腐植物質が含まれ褐色に呈色した北海道のモール系温泉と, 腐植物質の元素比の比較を試みた. 高野ら (2018) は, 北海道におけるモール系温泉についてフミン酸とフルボ酸を分離しない条件で疎水性酸性成分として測定し, C/N 比および C/P 比を算出した. 本研究ではフミン酸とフルボ酸の計測値を合計して C/N 比および C/P 比を求め, 黒湯と北海道モール系温泉の元素比を比較した結果を Table 2 に示した. 黒湯の C/N 比はモール系温泉と比較し, 数値幅が狭く, 変動も小さい. また黒湯の C/P

Table 2 Comparisons of carbon/nitrogen and carbon/phosphorus ratios in hydrophobic acid between Kuroyu in Kanagawa and moor springs in Hokkaido

表 2 神奈川県黒湯と北海道モール系温泉の疎水性酸性成分の炭素/窒素比および炭素/リン比の比較

	Kuroyu in Kanagawa	Moor spring in Hokkaido
Number of samples	10	7
<b>C/N (by mol)</b>		
Range	6.1 - 23.1	6.6 - 57.0
Mean (SD)	12.5 (4.6)	22.0 (17.0)
Coefficient of variation	36.8 %	77.3 %
<b>C/P (by mol)</b>		
Range	297 - 1820	167 - 1600
Mean (SD)	919 (526)	465 (471)
Coefficient of variation	57.2 %	101 %

比は、数値幅がモール系温泉と同程度であるが、変動は小さかった。このことから、黒湯はモール系温泉に比較して元素比に近い値にあることが明らかとなった。このことは、北海道のモール系温泉の地理的な分布領域が広く、有機物の腐植化が多様な環境で進んできたと考えられることに対し、黒湯は分布領域が比較的狭いことから、それぞれの温泉中の有機物の分解および腐植化が似た環境下で進んできたことに由来すると考えられる。また、黒湯の方がモール系温泉よりも C/N 比が低く C/P 比が高いことから、黒湯の方が起源となる有機物の分解が進んでいるか、または起源となる有機物が陸上生物由来のものが少ないこと、さらにリンの無機化が進んでいることが示唆された。

## ま と め

これまでの腐植物質の元素組成に関する研究は、土壌、海水や河川水などの環境水等を対象としたものが多く、温泉を対象とした研究は比較的少ないと思われる。温泉を胎胚している地層との関連や、微生物による物質循環等、不明な事象が数多く存在する。本研究において、黒湯の腐植物質の性質について、断面的ではあるが明らかにできたと考える。しかしながら、腐植物質の性質と地下環境との因果関係については推定にとどまる部分が多く、さらに研究成果を蓄積する必要がある。本研究で得られた黒湯に関する知見として、含有するフミン酸およびフミン酸の元素組成は、北海道モール系温泉と比較して C/N 比は低く C/P 比は高かった。海洋性藻類と陸生維管束植物の間の C/N 比を示すことから、それらが起源と考えられること、また地下に埋没している期間中におそらく微生物の利用等により腐植物質のリンの無機化が進んでいることが推定された。

## 謝 辞

横浜および川崎地域の黒湯の試料採取では、大妻女子大学社会情報学部の米須美穂氏、小野明日香氏のご協力に深謝致します。また、黒湯の試料採取にあたり、温泉分析書の提供などでご協力頂いた温泉関係者各位に心より感謝致します。

## 引用文献

- Anderson, L.D., Delaney, M.L. and Faul, K.L. (2001) : Carbon to phosphorus ratios in sediments : Implications for nutrient cycling, *Global Biogeochem. Cycles*, **15**, 65-79.
- APHA, AWWA, WEF (2012) : Standard methods for the examination of water and wastewater, 22 nd ed., APHA, AWWA, WEF, Washington.
- 新井重光, 杉原 進 (1987) : 土壌中における窒素・リンの挙動, *水質汚濁研究*, **10**, 402-406.
- 栗屋 徹, 大山正雄, 石坂信之 (2001) : 川崎温泉の化学成分, *神奈川県温地研報告*, **32**, 75-80.
- 栗屋 徹, 板寺一洋, 石坂信之 (2002) : 横浜温泉に含まれる主な化学成分の特徴, *神奈川県温地研報告*, **33**, 71-76.
- 馬場勝良 (2015) : 関東平野西緑部の下部更新統上総層群の貝化石群集と環境変動—地学の野外実習教材開発の基礎として—, *岐阜聖徳学園大学紀要教育学部編*, **54**, 65-87.
- 代田 寧, 菊川城司, 小田原啓, 板寺一洋, 萬年一剛, 原田麻子 (2007) : 神奈川県における温泉付随ガス中のメタンガス対策について, *神奈川県温地研報告*, **39**, 89-98.
- 江藤哲人 (1986) : 三浦半島の三浦・上総両層群の層位学的研究, *横浜国立大学理科紀要第二類, 生物学, 地学*, **33**, 107-132.
- Ertel, J.R., Hedges, J.I., Devol, A.H. and Richey, J.E. (1986) : Dissolved humic substances of the Amazon River system, *Limnol. Oceanogr.*, **31** : 739-754.

- Garcia, N.S., Sexton, J., Riggins, T., Brown, J., Lomas, M.W. and Martiny, A.C. (2018) : High variability in cellular stoichiometry of carbon, nitrogen, and phosphorus within classes of marine eukaryotic phytoplankton under sufficient nutrient conditions, *Front. Microbiol.*, **9**, Article 543.
- 広瀬春朗 (1973) : 各種植物遺体の有機態窒素の畑状態土壌における無機化について, *土肥誌*, **44**, 157-163.
- 井上源喜 (2014) : 陸上の熱水環境 (温泉) における脂質バイオマーカーの有機地球化学的研究, *温泉科学*, **64**, 209-242.
- 井上源喜, 大宮麻里 (2019) : 東京都蒲田地域の黒湯温泉中のフミン酸の熱分解 TMAH メチル化 GC/MS 法による脂肪酸の分析, *温泉科学*, **68**, 230-239.
- 石渡良志 (2010) : 現世堆積物有機物の地球化学的研究, *地球化学*, **44**, 31-41.
- 甘露寺泰雄 (1999) : 東京都の温泉の現状, *日温気物医誌*, **63**, 9-12.
- 近藤錬三 (1979) : 北海道における泥炭土壌の化学的性状に関する研究 (第4報), *帯大研報*, **11**, 289-309.
- Kuhry, P. and Vitt, D.H. (1996) : Fossil carbon/nitrogen ratios as a measure of peat decomposition, *Ecology*, **77**, 271-275.
- 前田眞治, 市川 勝, 原麻理子, 櫻井好美, 平野絵美, 小暮英輔, 山本 潤 (2011) : 東京都23区内の温泉と期待される温泉医学的效果, *日温気物医誌*, **74**, 246-255.
- 牧 真一 (1958) : 泥炭および泥炭地下水の有機物について—炭化水素鉱床における有機物の研究その1—, *地質調査所月報*, **10**, 601-616.
- 南川雅男 (2009) : 安定同位体による生物環境の理解, 144-200. *地球化学講座5. 生物地球化学*, 南川雅男・吉岡崇仁編, 培風館, 東京.
- 長尾誠也 (1995) : 地下水に存在する腐植物質の特徴と TRU 元素との錯体形成能, *放射性廃棄物研究*, **1**, 231-242.
- 中井信之, 太田友子, 藤澤 寛, 吉田正夫 (1982) : 堆積物コアの炭素同位体比, C/N 比および FeS<sub>2</sub> 含有量からみた名古屋港周辺の古気候, 古海水準変動, *第四紀研究*, **21**, 169-177.
- Nissenbaum, A. (1979) : Phosphorus in marine and non-marine humic substances, *Geochem. Cosmochem. Acta*, **43**, 1973-1978.
- 越智 正, 仁熊絵美 (1992) : 瀬戸内海中東部海域の堆積物中のリンの分布とその存在形態, *日本海水学会誌*, **46**, 81-88.
- 小沢 清, 江藤哲人 (2005) : 神奈川県中・東部地域の大深度温泉井の地質および地下地質構造, *神奈川県地研報告*, **37**, 15-38.
- Saito, Y. and Hayano, S. (1980) : Distribution of oxygen-containing functional groups and elements in humic acids from marine sediments, *J. Oceanogr. Soc. Japan*, **36**, 59-67.
- 坂田 将 (2018) : 天然ガス・石油の成因と微生物の寄与に関する有機地球化学的研究, *Res. Org. Geochem.*, **34**, 1-13.
- 坂巻隆史 (2011) : 河口干潟における河川由来有機物の動態と底生動物による利用, *日本生態学会誌*, **61**, 63-69.
- 篠原隆一郎, 古里栄一 (2017) : 湖沼におけるリンの動態研究に関する近年の動向, *地球化学*, **51**, 159-170.
- Stevenson, F.J. (1982) : *Humus chemistry-Genesis, composition, reactions*, John Wiley & Sons, New York.

- 高野敬志, 青柳直樹, 内野栄治 (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, 陸水雑, **79**, 169-178.
- 東京都地質調査業協会 (1992) : 技術ノート (No. 13), 東京都地質調査業協会, 東京.
- 筒木 潔 (1996) : フミン物質とその水環境へのかかわり, 水環境学会誌, **18**, 252-256.
- Thurman, E.M. and Malcolm, R.L. (1981) : Preparative isolation of aquatic humic substances, Environ. Sci. Tech., **15**, 463-466.
- Redfield, A.C. (1958) : The biological control of chemical factors in the environment, Am. Sci., **46**, 205-221.
- 米林甲陽 (1990) : 土壌腐植物質の化学構造と機能に関する研究, 土肥誌, **61**, 231-234.
- Yoshioka, H., Mochimaru, H., Sakata, S., Takeda, H. and Yoshida, S. (2015) : Methane production potential of subsurface microbes in Pleistocene sediments from a natural gas field of the dissolved-in-water type, central Japan, Chem. Geol., **419**, 92-101.
- Zimmerman, A.E., Allison, S.D. and Martiny, A.C. (2014) : Phylogenetic constraints on elemental stoichiometry and resource allocation in heterotrophic marine bacteria, Environ. Microbiol., **16**, 1398-1410.