

# 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

誌名	陸水学雑誌
ISSN	00215104
著者名	高野,敬志 内野,栄治 青柳,直樹
発行元	日本陸水學會
巻/号	79巻3号
掲載ページ	p. 169-178
発行年月	2018年9月

農林水産省 農林水産技術会議事務局筑波産学連携支援センター  
Tsukuba Business-Academia Cooperation Support Center, Agriculture, Forestry and Fisheries Research Council  
Secretariat



短 報 [Note]

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

高野敬志<sup>1,\*</sup>・内野栄治<sup>1)</sup>・青柳直樹<sup>1)</sup>

**Contents of carbon, nitrogen and phosphorus in dissolved organic matter and  
humus in brownish spring waters in Hokkaido, Japan**

Keishi TAKANO<sup>1,\*</sup>, Eiji UCHINO<sup>1)</sup>, Naoki AOYANAGI<sup>1)</sup>

**Abstract**

The springs of brownish-colored water called “moor hot springs” are force-pumped to the surface in various regions in Hokkaido, northern Japan. The color is due to the presence of dissolved organic matter, mainly humus, in water. The carbon, nitrogen, and phosphorus contents of the dissolved organic matter and humus were determined for the brownish-colored spring waters collected from seven regions in Hokkaido. The DOC, DON, and DOP concentrations ranged from 0.31 – 6.2 mmol L<sup>-1</sup>, 0.004 – 0.80 mmol L<sup>-1</sup>, and 0.001 – 0.060 mmol L<sup>-1</sup>, respectively. Humus was extracted as hydrophobic acid using Supelite DAX-8 resin. The concentrations of carbon, nitrogen and phosphorus in the hydrophobic acid ranged from 0.15 – 3.5 mmol L<sup>-1</sup>, 0.004 – 0.24 mmol L<sup>-1</sup>, and 0.001 – 0.021 mmol L<sup>-1</sup>, respectively. The concentrations of hydrophobic acid carbon were higher than those of hydrophilic acid carbon at the six sites. This implied that hydrophobic acid was main component of dissolved organic matter in most springs. Compared to the surface waters, DOC concentrations showed a wider range and the proportions of hydrophobic acid carbon to DOC also showed a wider range. These findings suggest that DOC and hydrophobic acid concentrations have remarkable variation among brownish springs in Hokkaido. In addition, the C:N and C:P ratios of hydrophobic acid were distributed across a wider range than those of the surface waters. High C:N ratios in DOM and hydrophobic acid were found at sites where well depth was shallowest. Spring water from deeper layers had a longer retention time in the ground. This suggested that for shallow springs, hydrophobic acid was solubilized from the source of DOM, such as peat, recently. Spring water at one site had remarkably high C:P and N:P ratios in DOM and hydrophobic acid. Detection of dissolved inorganic phosphorus indicates that mineralization was activated from organic to inorganic phosphorus. The C:N:P ratios in DOM and hydrophobic acid varied among the sites, suggesting that this ratio may be used as an index to provide a unique profile for each of the brownish-colored springs.

<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 Hokkaido Institute of Public Health, Kita 19 Nishi 12 Kitaku Sapporo, Japan, 060-0819

<sup>\*</sup> 高野敬志 Corresponding author: Keishi Takano, Email: takakei@iph.pref.hokkaido.jp

**Key words:** brownish colored spring, C:N:P ratio, dissolved organic matter, humus, hydrophobic acid

### 摘要

褐色に着色した温泉はモール系温泉と呼ばれ、北海道各地で湧出している。着色の原因は、主に溶存有機物の腐植物質である。北海道の7地域に湧出する褐色温泉を採取し、溶存有機物及び腐植物質の炭素、窒素及びリンについて定量した。溶存有機態炭素、溶存有機態窒素及び溶存有機態リン濃度は、それぞれ0.31–6.2 mmol L<sup>-1</sup>、0.004–0.80 mmol L<sup>-1</sup>及び0.001–0.060 mmol L<sup>-1</sup>であった。腐植物質は、Supelite DAX-8樹脂によって疎水性酸性成分として抽出した。その炭素、窒素及びリン濃度は、それぞれ0.15–3.5 mmol L<sup>-1</sup>、0.004–0.24 mmol L<sup>-1</sup>及び0.001–0.021 mmol L<sup>-1</sup>であった。6地域の温泉で、疎水性酸性成分中の炭素濃度が、親水性炭素濃度よりも高く、腐植物質が溶存有機物の主要な成分であると示唆された。河川水等との比較では、溶存有機炭素濃度幅が広く、疎水性酸性成分由来炭素が溶存有機炭素に占める割合も広い範囲幅内にあったことから、溶存有機炭素及び腐植物質の含有量が変化に富むことが示唆された。更に褐色温泉の溶存有機物及び疎水性酸性成分の炭素：窒素比は、表流水のそれらに比較して広い数値幅内にあり、変化に富むことが示唆された。最も深度が小さい温泉では疎水性酸性成分の炭素：窒素比が最も高く、深度の大きい温泉水では低い傾向にあった。このことは、深度の大きい温泉では地下に浸透してからの滞留時間が長く、腐植物質の成熟度が大きいこと、深度の小さい温泉では、腐植物質が泥炭等から溶出してから比較的時間が経っていないことを示唆するものである。ある温泉では、溶存有機物及び疎水性酸性成分の炭素：リン比及び窒素：リン比がかなり高かった。この温泉では溶存無機リンが検出されていることもあり、溶存有機態リンの無機化が活発に進んでいることが推定された。本研究で明らかにした北海道内の褐色温泉に含まれる有機物の炭素：窒素：リン比は変化に富んでおり、この数値は温泉固有の有機物質変遷過程を表す指数になると考えられる。

キーワード：褐色温泉、炭素：窒素：リン比、溶存有機物、腐植物質、疎水性酸性成分

(2017年12月5日受付, 2018年2月16日受理)

### はじめに

褐色に着色した温泉（以下、褐色温泉）は日本に広く分布しており、これらは、北海道では「モール系温泉」、関東では「黒湯」と呼ばれている。褐色温泉としての適応症は正式に定義されていないが、皮膚をなめらかにするという効果が提唱されている。そのため、視覚的な印象が強いこともあり、多くの温泉利用者に注目されている。北海道の公的な経済団体は、褐色温泉が貴重であることを認め、北海道遺産として温泉の利用の推奨と資源保護を提唱している。

褐色温泉の着色は、溶存有機物（DOM）であるフミン酸やフルボ酸で構成される腐植物質に起因する（Kumada, 1965）。フミン酸とフルボ酸は、溶存有機物では疎水性酸性成分（HphoA）として分画され、分析方法はスチレンやアクリル樹脂を用いた樹脂への吸脱着を行うことにより測定されている（Peuravuori et al., 2002）。

土壌や表流水の腐植物質の測定に関する報告は、フミン酸及びフルボ酸の性質を明らかにする目的として数多く発表されている（例えば Wang et al., 2009; Jayaganesh and Senthurpandian, 2010）。地下水を対象とした報告もあるが（例えば Grøn et al., 1996; 長尾ら, 2009）、温泉に特化した報告はほとんど見当たらない。

温泉水中の腐植物質は、長い時間をかけて土壌中の泥炭や亜炭から溶出したと考えられている（Jardine et al., 1989）。炭素（C）、窒素（N）及びリン（P）は生物の主要な構成元素であり、泥炭のそれらの含有比は土壌中における分解過程で変化する。C:N:P比はDOM及びHphoAの物理化学的及び生物学的分解を推定するための指標の一つであり、多くの海洋や湖沼研究で使用されている。褐色温泉を対象としてDOM及びHphoAのC:N:P比を求めることにより、その有機物起源、現在までの分解過程及び周辺に生息する微生物の栄養環境を類推することに役立つと考えられる。更に、地表水との比較によ

り、温泉水のDOM及びHphoA形成に関する特異性を明らかにできる可能性がある。

北海道内における褐色温泉の地域的分布は青柳ら(2005)によって報告されている。これまで、それらの温泉のDOM及びHphoAの性質について明らかにされておらず、含有する有機物に関する知見は極めて乏しいと思われる。本研究では、北海道内7地域に湧出する褐色温泉を対象とし、DOM及びHphoAのC、N及びP濃度や含有比を測定し、温泉個々の有機物の特異性や既往の研究による地表水との相違性を明らかにすることを目的とした。

## 材料と方法

### 温泉試料採取

2014年3月から2016年2月までに、北海道東部の3温泉、北海道中央部の4温泉、全7温泉試料を採取した(Fig. 1)。温泉試料は全てポンプにより地表まで揚湯したもので、湧出地または温泉施設の末端栓から採取した。なお、全ての温泉試料は加温しておらず、消毒など薬剤の添加処理はしていない。試料採取と同時に、pHは指示薬を用いた比色法により、泉温は標準温度計を用いて測定した。

### 化学分析

採取した温泉試料はWhatman GF/Fフィルター(GE Healthcare Bio sciences, Uppsala, Sweden)を用いてろ過し、化学分析に供した。なお、分析方法はStandard methods (APHA, AWWA, WEF, 2012)及び鉱泉分析法指針(環境省自然環境局, 2016)に準じた。

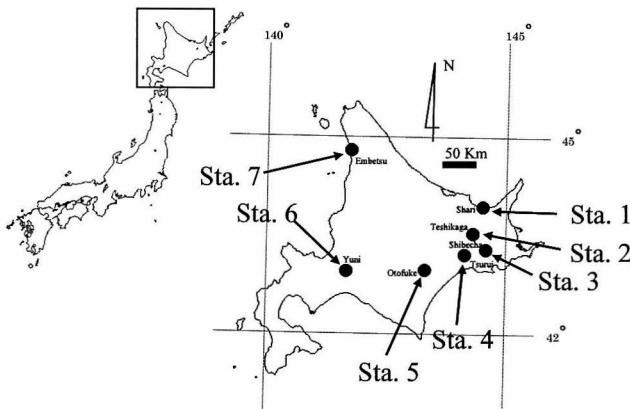


Fig. 1. Sampling sites in this study. Sample collection was carried out from March 2014 to February 2016.

図1. 試料採取場所。試料採取は2014年3月から2016年3月にかけて行った。

炭酸水素態炭素は、ろ過を行わず、プロモクレゾールグリーン-メチルレッド混合指示薬を用い、 $0.1 \text{ mol L}^{-1}$  HCl溶液による滴定により定量した。炭酸態炭素は炭酸水素態炭素濃度、pH及び解離定数から算出した。溶存無機炭素(DIC)濃度は炭酸水素態炭素濃度と炭酸態炭素濃度の合計で表した。アンモニア性窒素は水蒸気蒸留後、インドフェノール法で定量した。硝酸性及び亜硝酸性窒素はイオンクロマトグラフ法により定量した。溶存無機窒素(DIN)濃度はアンモニア性窒素濃度、硝酸性及び亜硝酸性窒素濃度の合計で表した。溶存無機リン(DIP)はモリブデン酸アンモニウムとL-アスコルビン酸による比色法により定量した。定量下限値は、炭酸水素態炭素で $1.0 \text{ mmol L}^{-1}$ 、アンモニア性窒素で $0.004 \text{ mmol L}^{-1}$ 、硝酸性及び亜硝酸性窒素で $0.004 \text{ mmol L}^{-1}$ 、DIPで $0.0001 \text{ mmol L}^{-1}$ であった。

溶存有機態炭素(DOC)は温泉試料をHClでpH 2に調整し、除炭素処理済みの空気で曝気して無機炭素を追い出した後、TOC分析機(TOC V CSH, 島津製作所)で定量した。溶存総窒素(DTN)はアルカリ条件下で過硫酸カリウムを添加し、 $121^\circ\text{C}$ 、30分高圧加熱した後、紫外線吸光度法により定量した。溶存総リン(DTP)は過硫酸カリウムを添加し、 $121^\circ\text{C}$ 、30分高圧加熱した後、DIPと同じ方法で定量した。溶存有機態窒素(DON)濃度及び溶存有機態リン(DOP)濃度は、DTN濃度及びDTP濃度からDIN濃度及びDIP濃度をそれぞれ差し引いて求めた。定量下限値は、DOCで $0.025 \text{ mmol L}^{-1}$ 、DTNで $0.001 \text{ mmol L}^{-1}$ 、DTPで $0.0002 \text{ mmol L}^{-1}$ であった。

### HphoAの抽出と測定

HphoAはThurman and Malcolm (1981)の一連の分析手順に基づいて定量した。非イオン性交換樹脂であるSupelite DAX-8(Sigma-Aldrich)を $0.1 \text{ mol L}^{-1}$  NaOH溶液に4日間浸し、洗浄した。なお、NaOH溶液は一日毎にデカンテーションによって新しい溶液と交換した。この樹脂をソックスレー抽出器を用いて、順にメタノール、アセトニトリル、ジエチルエーテル及びメタノールでそれぞれ24時間洗浄した。洗浄した樹脂はカラム(直径12 mm, 長さ150 mm)につめ、4日間、 $0.1 \text{ mol L}^{-1}$  NaOH溶液とMilli-Q水を流速 $1 \text{ mL min}^{-1}$ で4時間ずつ交互に通した。

次に、Whatman GF/Fフィルターでろ過した温泉試料100 mLをHClでpH 2に調整し、Supelite DAX-8樹脂カラムに流速 $1 \text{ mL min}^{-1}$ で通した。その後、50 mLの $0.1 \text{ mol L}^{-1}$  NaOH溶液を流速 $0.2 \text{ mL min}^{-1}$ でカラムの逆方向から

通した。回収したHphoAを含む $0.1 \text{ mol L}^{-1}$  NaOH溶液はHClでpH 7に中和し、Milli-Q水を用いて全量100 mLとした。このHphoA溶液の炭素、窒素及びリンは、DOC、DTN及びDTPと同じ方法によって定量した。

## 結果

本研究で試料採取を行った温泉井は、Sta. 5を除いて500 mを超える深度であった。泉温はSta. 6及び7が20℃未満の冷鉱泉で、他は40℃以上であった。pHは全ての温泉でアルカリ側に傾いており、7.4–8.7の範囲内であった (Table 1)。

全地点で、DIC及びDINの主成分は炭酸水素態炭素及びアンモニア性窒素であった。DIC、DIN及びDIP濃度はそれぞれ、 $1.2 - 27 \text{ mmol L}^{-1}$ 、 $0.005 - 0.80 \text{ mmol L}^{-1}$ 及び $< 0.0001 - 0.17 \text{ mmol L}^{-1}$ の範囲であった (Fig. 2)。Sta. 7において、DIC、DIN及びDIP濃度全てが他の地点よりも高く、特にDIN及びDIPが突出して高濃度を示した。対照的にSta. 2では、全ての濃度が他の地点よりも低かった。

DOC、DON及びDOP濃度はそれぞれ、 $0.31 - 6.2 \text{ mmol L}^{-1}$ 、 $0.004 - 2.3 \text{ mmol L}^{-1}$ 及び $0.0010 - 0.060 \text{ mmol L}^{-1}$ の範囲であった (Fig. 3)。これら全ての濃度もSta. 7で突出して高く、他の地点はSta. 7の半分以下の濃度であった。DOC及びDONはそれぞれSta. 4及びSta. 5で最も低い濃度であり、DOPはSta. 1, 2, 3及び4で $0.002 \text{ mmol L}^{-1}$ 以下の低濃度であった。

DOMのC:N比はSta. 2において最も高く、次にSta. 5が高かった。最も低い比であったのはSta. 1だった。C:P比はSta. 3で最も高く、最も低かったのはSta. 7であった。N:P比はSta. 1で最も高く、Sta. 5で最も低かった (Table 2)。

HphoAに由来する炭素、窒素及びリン濃度はそれぞれ、

表1. 試料採取場所の概要。

Table 1. The profiles of sampling station in this study.

Station	Sampling date	Depth (m)	Temp. (°C)	pH
1	23 Feb. 2016	1000	55.5	7.9
2	25 Jun. 2015	800	51.6	7.4
3	4 Mar. 2014	1200	40.2	8.7
4	10 Dec. 2015	1350	43.6	8.2
5	23 Feb. 2015	136	43.1	7.6
6	24 Sep. 2014	1300	18.1	8.1
7	18 Feb. 2015	500	17.2	8.3

$0.15 - 3.5 \text{ mmol L}^{-1}$ 、 $0.004 - 0.24 \text{ mmol L}^{-1}$ 及び $0.0007 - 0.021 \text{ mmol L}^{-1}$ の範囲であった (Fig. 4)。炭素濃度が最も高かったのはSta. 7で、Sta. 1, 2及び4は $0.3 \text{ mmol L}^{-1}$ 以下の低い濃度であった。窒素濃度が最も高かったのはSta. 6で、Sta. 2が最も低かった。リン濃度が最も高かったのはSta. 7で、Sta. 1, 2及び4で最も低かった。

HphoAのC:N比はSta. 5において最も高かった。10以下の小さい値を示したのはSta. 3及び6だった。C:P比はSta. 3で最も高く、最も低かったのはSta. 7であった。N:P比はSta. 3で最も高く、10以下の小さい値を示したのはSta. 2, 5及び7であった (Table 3)。

DOM中に含まれるHphoAの割合を把握するため、

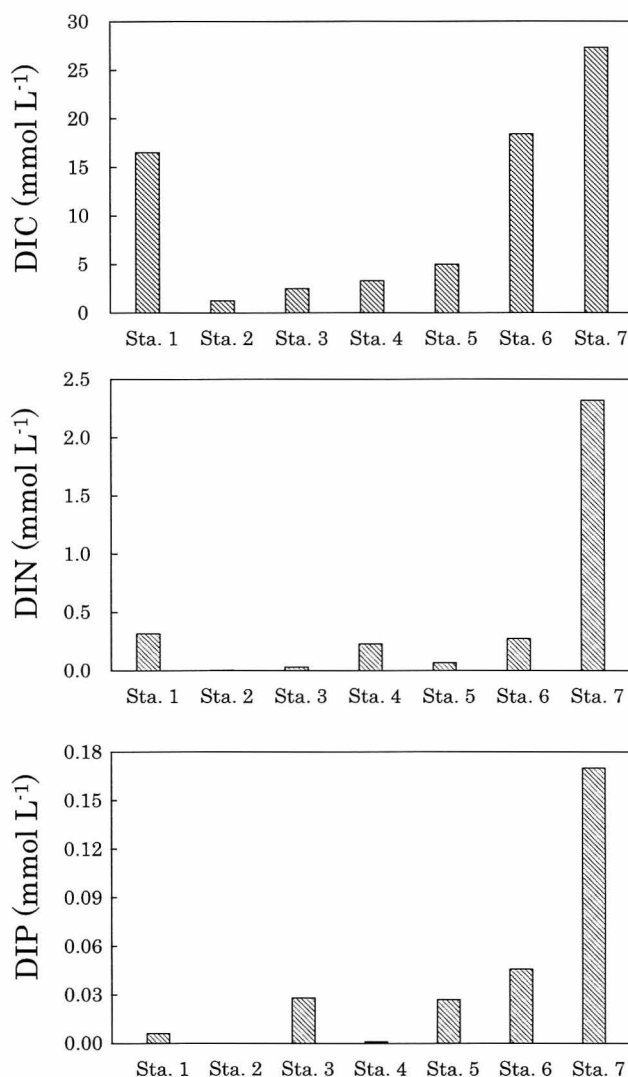


Fig. 2. The concentrations of dissolved inorganic carbon, dissolved inorganic nitrogen, and dissolved inorganic phosphorus in the seven springs in this study.

図2. 温泉水中のDIC、DIN及びDIP濃度。

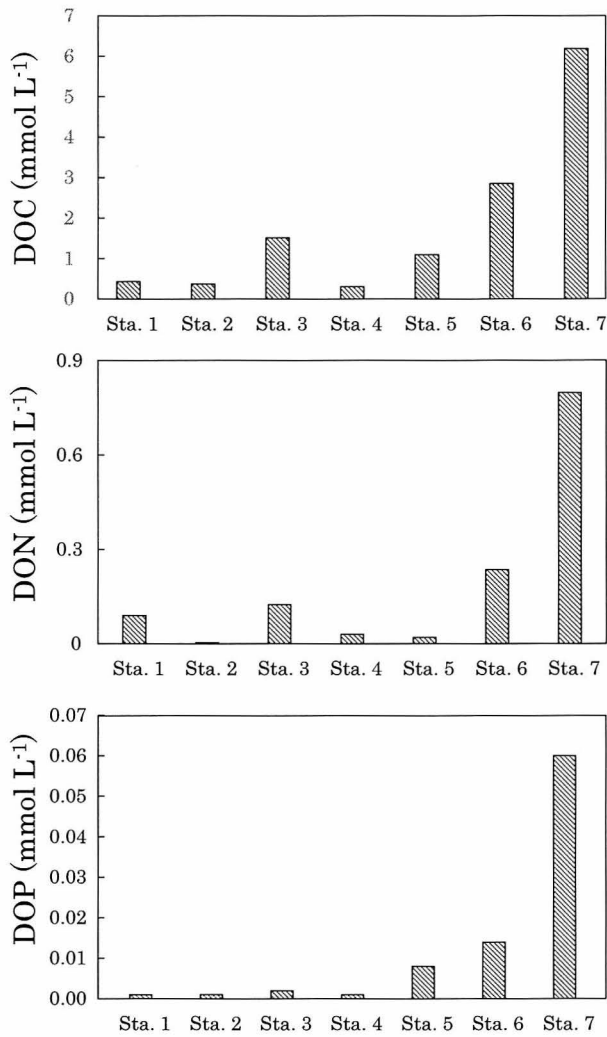


Fig. 3. The concentrations of dissolved organic carbon, dissolved organic nitrogen, and dissolved organic phosphorus in the seven springs in this study.

図3. 温泉水中のDOC, DON及びDOP濃度.

表2. 温泉水中のDOMのC:N, C:P及びN:P比.

Table 2. The molecular ratios of C: N, C: P and N: P of dissolved organic matter in the seven stations in this study.

Station	C: N	C: P	N: P
1	4.9	437	90.0
2	92.5	370	4.0
3	12.2	755	62.0
4	10.2	307	30.0
5	54.9	137	2.5
6	12.1	204	16.8
7	7.7	103	13.3

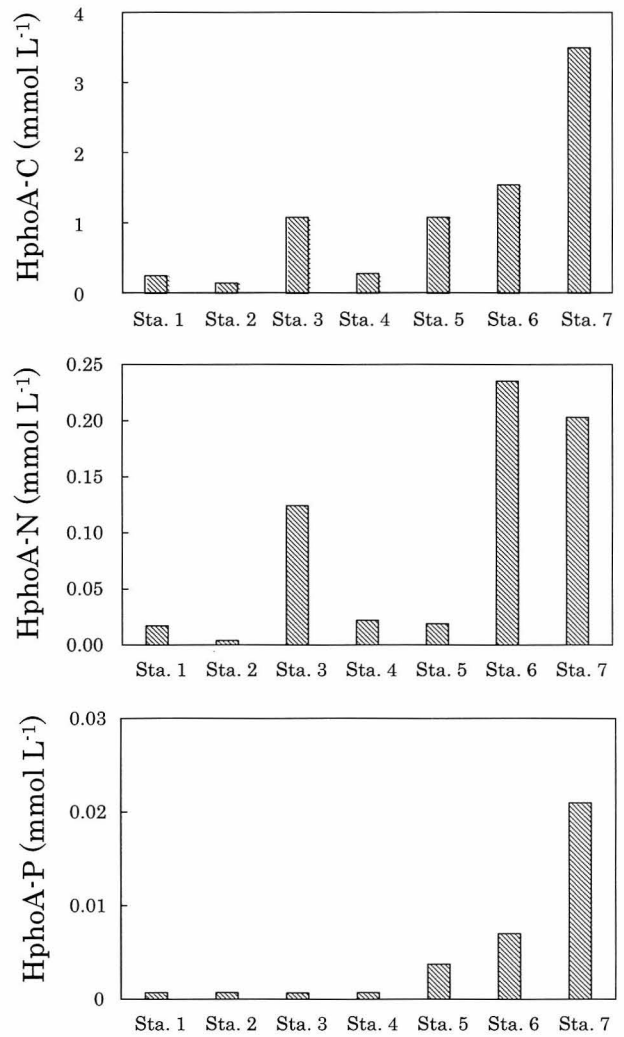


Fig. 4. The concentrations of carbon, nitrogen and phosphorus in hydrophobic acid in the seven springs in this study.

図4. 温泉水中のHphoAの炭素, 窒素及びリン濃度.

表3. 温泉水中のHphoAのC:N, C:P及びN:P比.

Table 3. The molecular ratios of C: N, C: P and N: P of hydrophobic acid in the seven stations in this study.

Station	C: N	C: P	N: P
1	14.8	359	24.3
2	36.8	210	5.7
3	8.7	1600	183
4	12.9	406	31.4
5	57.1	290	5.1
6	6.6	220	33.6
7	17.2	167	9.7

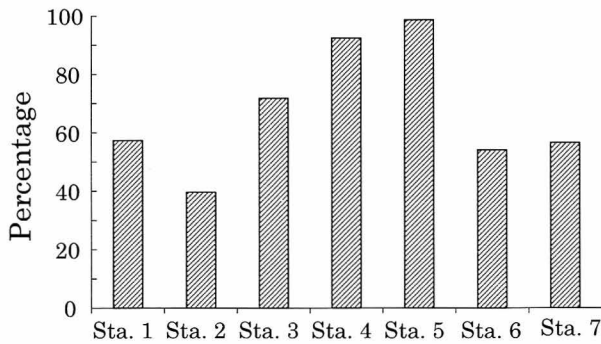


Fig. 5. Proportion of carbon concentration of hydrophobic acid to dissolved organic carbon concentration.

図5. DOC濃度中のHphoA由来炭素濃度の割合。

DOC濃度中のHphoA由来の炭素濃度の割合を算出した (Fig. 5)。その結果、HphoAの割合が大きかったのはSta. 4および5であり、それぞれ93および99%であった。割合が最も小さかったのはSta. 2の40%であった。

## 考 察

地下水のDOMを構成する腐植物質の重要性に関して、異なった見解が報告されている。例えばLeenheer (1981)は、地下水のDOMの大部分は微生物によって産生された親水性物質で構成されていることを報告している。Birdwell and Engel (2010)もまた、多くの地下水について、微生物活動で生成した有機物がDOMの主要成分であると報告している。反対に土壌から溶出した腐植物質が温泉や地下水のDOMの主要成分であるという報告がある (Zsolnay 1996; Mudarra et al., 2011)。すなわち、地下水や温泉に関して、腐植物質が必ずしもDOMの主要成分であるわけではないと思われる。しかしながら、北海道の褐色温泉に関しては、今回の7温泉中6温泉は、腐植物質由来の炭素がDOCの50%以上を占めていたことから、腐植物質が主要なDOMの成分であることが示唆された。

様々な水圏環境中のDOMや腐植物質の濃度、更に元素組成が報告されている。河川水中の一般的なDOC濃度は $0.04 \text{ mmol L}^{-1}$ から、ある程度褐色に着色したもので $2.5 \text{ mmol L}^{-1}$ 以上になることもあり、腐植物質はその50–90%を占めることが報告されている (Thurman, 1985)。琵琶湖北湖のDOCはおおよそ $0.125 \text{ mmol L}^{-1}$ で腐植物質はその25–27%、流入河川では $0.025 - 1.9 \text{ mmol L}^{-1}$ で腐植物質はその37–73%と報告されている (今井ら, 1998)。インド洋や日本海における海水中

のDOCでは、水深500 mより浅い層で $0.05 - 0.08 \text{ mmol L}^{-1}$ 、水深1000–3000 mの層で $0.03 - 0.07 \text{ mmol L}^{-1}$ で、腐植物質はDOMの5–40%と見積もられたことが報告されている (山口ら, 2001)。上記の調査研究例の他、表流水を対象としてDOCを測定した多くの調査研究には、より濃度幅の大きい例があるかもしれない。しかしながら、今回の7温泉のDOCは既往の調査研究による河川水の値と比較して濃度幅が広く、更にDOCに占めるHphoAの割合が広範囲であったことから (Fig. 5)、DOCやHphoAの含有量に変化に富むこと、及び表流水よりもDOC濃度が高く、HphoAの含有量も高い傾向があることが示唆された。

米国コロラド州の高地の河川や湖におけるDOMのC:N及びC:P比はそれぞれ27–37及び133–590 (Hood et al., 2002)、デンマーク河口域のC:N:P比は740:42:1 (Søndergaard et al., 2004) という報告がなされている。大西洋と地中海沿岸を対象とした海水中のDOMのC:N及びC:P比はそれぞれ12–18及び400–3100という報告があり (Aminot and K erouel, 2004)、淡水は海水よりもC:N比は高く、C:P比は低い傾向にありそうである。淡水におけるプランクトン起源の腐植物質のC:N比及びC:P比はそれぞれ7–14及び258–388、海水中ではそれぞれ12以下及び388以下と報告されている (小倉, 1967)。ロッキー山脈国立公園付近の表流水におけるフルボ酸に関しては、C:N比が24–31、C:P比が1067–1667という報告がある (McKnight et al., 1997)。本研究と既往の研究によるDOMおよび腐植物質中のC:N比およびC:P比の幅をFig. 6に示した。今回の7温泉は、DOMのC:N比では既往の調査研究による淡水と海水の値よりも広い幅の値を示した。DOMのC:P比は、5温泉が海水のDOMの最小値よりも小さい値を示しており、海水よりも淡水の値に近い値を示した。また、海水のように1000を超える値を示した温泉はなかった。HphoAのC:N比は湖水中及び海水中の腐植物質よりも大きい値を示した温泉が多かった。HphoAのC:P比は湖水中及び海水中の腐植物質よりも広い幅の値を示した。褐色温泉のDOM及びHphoAのC:N比は、濃度と同様に変化に富むこと、さらにC:P比においても海水のDOMの幅ほどではないが、変化に富むことが示唆された。

表流水の有機物起源は、水圏外からの人為的由来及び陸上生物由来のものや水圏内で発生する植物プランクトンによる生産が考えられる。DOC濃度、DOMに対する腐植物質が占める割合及びDOM及びHphoAのC:N比の比較において、本研究における温泉の方が既往の研究に

よる表流水よりも広い数値幅内にある傾向が認められたことは、有機物や腐植物質の起源や分解に費やされた経過時間の違いに基因するためと考えられる。

有機態窒素は多くが微生物によってアンモニア等に分解され、その後、微生物により再利用され有機態窒素に戻る。一方、有機態炭素は微生物の分解によって二酸化炭素やメタンに変換され、周辺環境に飛散する。そのため、有機物のC:N比は時間が経つほど低い値となり、有機物の成熟度を表す数値と見なされている。これまでの泥炭を扱った報告では、地中の分解が進んだ有機物で、炭素が失われることによる小さな値のC:N比が観察されている (Kuhry and Vitt, 1996; Broder et al., 2012; Philben et al., 2014)。北海道内の泥炭地域で採取された高位泥炭土、中間泥炭土および低位泥炭土のC:N比は、それぞれ26-98, 17-49および17-45と報告されている (近藤, 1979)。本研究では、井戸の深度が比較的小さいSta. 2及び5において、DOMとHphoA双方にその範囲に当てはまるC:N比が認められた (Table 2及び3)。深度の大きい地点では、泥炭土のC:N比より低い値が観察された。井戸の深度と実際に温泉水を採取している深度に違いがある可能性があるが、温泉水の有機物 (特に腐植物質) は井戸が深いほど溶出してからの時間が長いと予想され、深度の大きいSta. 3及び6における有機物の低いC:N比はそれを支持する結果である。深度の小さいSta. 2及び5における有機物の高いC:N比は、比較的最近に有機物が泥炭から溶出したことを示唆している。C:N比と井戸の深さの関係についてFig. 7に示した。HphoAのC:N比と井戸の深さの間に統計学的な相関が認められ (スピアマンの順位相関分析,  $p < 0.05$ )、このことは温泉井戸の深度が大きくなるに従い、HphoAの成熟度が大きくなることを支持している。地下水中のフミン酸の窒素含量が浅い井戸よりも深い井戸の方が高い傾向があるという報告もあり (長尾, 1995)、このことは、フミン酸を主体とするHphoAのC:N比と地下水や温泉の深度に関連があることを支持している。一方、DOMについてはC:N比と井戸の深さに相関が認められなかった。DOM炭素中のHphoA炭素含量が低いSta. 1, 2および7において、井戸の深さとC:N比が規則的に対応しておらず、それらの地点におけるDOM中の有機物には、C:N比と成熟度の関連が希薄な有機物の寄与があることが考えられる。

HphoAのC:N比の値が低いSta. 3の例では、泥炭層が深さ9.5 mまで達しているといい (斎藤・北川, 1963)、この層の泥炭が温泉水中のHphoAの炭素源と考えると、現在揚揚している温泉水は、泥炭層に地下水が滞留して

炭素等が溶出して井戸の深度である1200 mの深さまで滲出した時間を経たものである。褐色温泉の形成について場所や時間などを含めた詳細なメカニズムは明らかになっていないが、本研究の結果は、泥炭層から井戸の深度までの地下水の滲出時間がHphoAの成熟度に対して関連があることを示唆している。

Sta. 2ではDOMとHphoAのC:N比が大きく異なっていた。同地点ではHphoAがDOMに占める割合が小さく、炭素量で計算して40%と7地点中最も小さい。DOMとHphoAの窒素含量が著しく低く、両者に含まれる窒素濃度の差は僅かではあるが、HphoAとDOMの炭素濃度の差が大きいため、C:N比に大きな違いが認められる結果となった。Sta. 2はDIN濃度をはじめ、DICおよびDIP濃度も低い。DOMおよびHphoAのN:P比が小さく、リンに比較して窒素が不足している環境と考えられる。Sta. 2においてHphoA由来の炭素濃度が低いことは、他の地点と比較して泥炭などからの有機物の溶出量が少ないことを示唆している。

Sta. 3のDOMとHphoAは、他の地点と比較して高い値のC:P比とN:P比が観察された。これは有機物から無機態リンへの分解が進んでいることを意味している。実際にSta. 3のDIPは $0.028 \text{ mmol L}^{-1}$ ほど検出されており、リンが欠乏しているわけではない。加えて、HphoAのC:N比は低く、腐植物質を起源とする有機態リンの分解が進んだものと考えられる。土壌中において、有機態リンは化学的および生物的に加水分解されることにより、無機態リンに変換され (新井・杉原, 1987)、泥炭中の多くの有機態リンは有機態炭素や有機態窒素よりも早く分解すると言われている (Andriessse, 1988)。Wang et al. (2014) は、ある種の真菌によるリンの取り込みが泥炭中のC:P比の増加の原因となっていることを報告している。近藤 (1979) によると、分解が未熟な高位泥炭でC:P比が高くなる傾向にあるが、分解が進んだ泥炭でもC:P比が高くなる例があるといい、原因は特定されていない。Sta. 3において、真菌などの微生物による泥炭中の有機態リンの分解がDOM及びHphoAの高いC:P比およびN:P比の原因となっている可能性も考えられるが、有機リンの分解が泥炭中で起こったものか、温泉水に溶出後に起こったものかは本研究では特定できない。また、Sta. 3のみDOCおよびHphoA中のC:P比が高かった理由を説明するためには、各温泉採取地点の水理学的および生物学的な調査が必要である。

Sta. 7では溶存無機物質及びDOMが高濃度で検出された。この地域一帯は深さ300-400 mに天然可燃性ガス



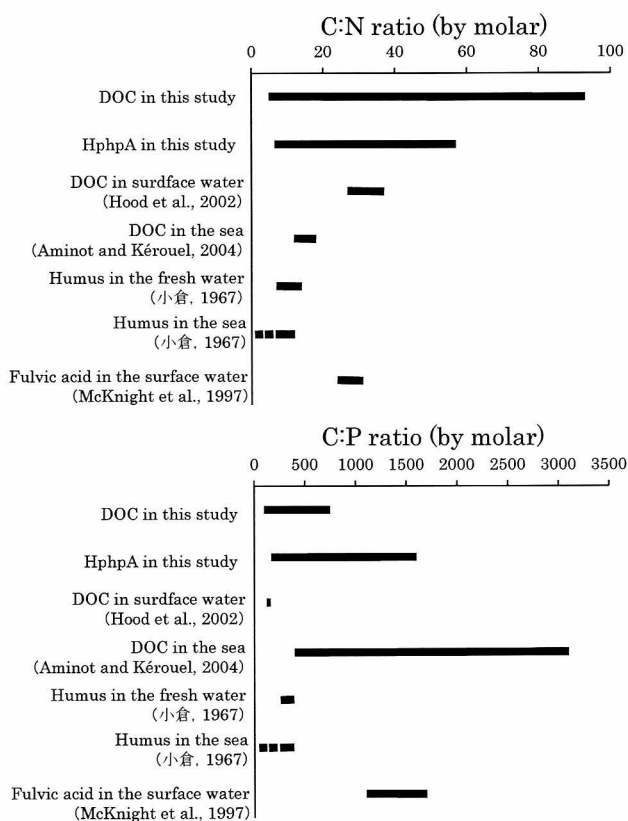


Fig. 6. Ranges of C:N and C:P ratios in dissolved organic matter and humus in this study and previous studies.

図6. 本研究および既往の研究による試料水中のDOMおよび腐植物質のC:N比およびC:P比の幅。

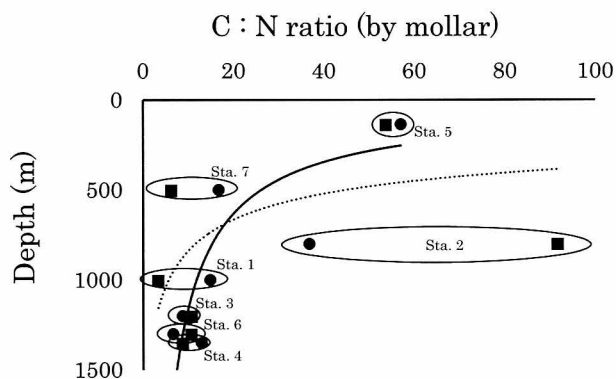


Fig. 7. The relationship between depths of well and C:N ratios in the seven springs in this study. Circles: C:N ratio for hydrophobic acid; square: the ratio for dissolved organic matter; solid curved line: regression curve between the depths and ratios of hydrophobic acid ( $y = 8595x^{-0.871}$ ,  $r^2 = 0.659$ ); broken curved line: regression curve between the depths and ratios of dissolved organic matter ( $y = 2080x^{-0.374}$ ,  $r^2 = 0.240$ ).

図7. 温泉井戸の深さと温泉水中のC:N比の関係。●はHphpAのC:N比、■はDOMのC:N比、実曲線は温泉井戸の深さとHphpAのC:N比の回帰曲線 ( $y = 8595x^{-0.871}$ ,  $r^2 = 0.659$ )、破曲線は温泉井戸の深さとDOMのC:N比の回帰曲線 ( $y = 2080x^{-0.374}$ ,  $r^2 = 0.240$ )。

田が存在している (長尾, 1969)。この温泉井の深さは500 mで、天然可燃性ガス田よりもやや深い位置にある。すなわち、温泉水の元となる地下水が有機物質に富む天然ガス田近くの地層に滞留し、有機物を多く含む水質となったことが予想される。Sta. 7ではHphpAのC:N比は特別高くはないが、1000 mを超える深さを持つ他の地点より高い値である。DOMおよびHphpAのC:P比およびN:P比は比較的低い値であり、有機物中にリンを多く含んでいることから、有機態リンの加水分解はそれほど進んでいないと考えられる。一方で、DIC、DINおよびDIPも高い濃度で検出されており、このことはDOMおよびHphpAの分解が活発に行われていることを示唆する。これに関しては、DOMおよびHphpAが高濃度で存在することで、それらの分解が活発であっても、分解が十分に進んでいない有機物がまだ多く存在することが推定される。

泥炭の分解には、気候的な変化を伴った水理環境の違いが影響することが示唆されている (Drzymulska, 2016)。本研究で扱った温泉が湧出する地域の気候や水理環境はそれぞれ異なり、それぞれの地点の土壌中の有機物の分解の程度も異なると考えられる。また、腐植物質の生成源である泥炭の質は多くの環境要因により影響され (Kawahigashi, 2013)、更に地下水や温泉の水質は土壌の生物地質化学的条件に影響されるという (Boshetti et al., 2014)。海水では、有機態窒素や有機態リンが選択的に無機化され、C:N:P比が一般的なレッドフィールド値から外れることが報告されている (Letscher and Moore, 2015)。温泉水でも環境要因の違いにより有機態窒素や有機態リンがそれぞれ選択的に無機化され、温泉中の有機物や腐植物質の質が変化に富むようになる可能性は十分に考えられる。本研究では、温泉中に溶出したDOM及びHphpAの炭素、窒素及びリン濃度が各地点で大きく異なっていることに加え、DOM及びHphpAのC:N:P比について、Sta. 1とSta. 6でやや近い値であるものの、地点によりそれぞれ異なった値が観察された。このことから、DOM及びHphpAのC:N:P比は褐色温泉固有の有機物質変遷過程を表す指数として示すことができると考えられる。

### 謝 辞

この研究は北海道の一般試験研究費で行われたものである。本研究で扱った温泉試料の採取にご協力をいただいた温泉施設の管理関係者に深謝いたします。

## 文 献

- Aminot, A., K rouel, R. (2004) : Dissolved organic carbon, nitrogen and phosphorus in the N-E Atlantic and the N-W Mediterranean with particular reference to non-refractory fractions and degradation. *Deep Sea Research*, 51: 1975-1999.
- Andriess, J. P. (1988) : Nature and management of tropical peat soils. FAO soils bulletin 59, Food and Agriculture Organization of the United Nations, Rome.
- 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.
- 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.
- Birdwell, J. E., Engel, A. S. (2010) : Characterization of dissolved organic matter in cave and spring waters using UV-Vis absorbance and fluorescence spectroscopy. *Organic Geochemistry*, 41 : 270-280.
- Boshetti, T., Falasca, A., Bucci, A., De Felice, V., Naclerio, G., Celico, F. (2014) : Influence of soil on groundwater geochemistry in a carbonate aquifer, southern Italy. *International Journal of Speleology*, 43 : 79-94.
- Broder, T., Blodau, C., Biester, H., Knorr, K.H. (2012) : Peat decomposition records in three pristine ombrotrophic bogs in southern Patagonia. *Biogeosciences*, 9 : 1479-1491.
- Drzymulska, D. (2016) : Peat decomposition-shaping factors, significance in environmental studies and methods of determination; a literature review. *Geologos*, 22 : 61-69.
- Gr n, C., Wassenaar, L., Krog, M. (1996) : Origin and structures of groundwater humic substances from three Danish aquifers. *Environment International*, 22 : 519-534.
- Hood, E. W., Williams, M. W., Caine, N. (2002) : Yields of dissolved organic C, N, and P. from three high-elevation catchments. Colorado front range, U. S. A. *Water Air Soil Pollution: Focus*, 2 : 165-180.
- 今井章雄・福島武彦・松重一夫・井上隆信・石橋敏昌 (1998) : 琵琶湖湖水および流入河川水中の溶存有機物の分画. *陸水学雑誌*, 59 : 53-68.
- Jardine, P. M., Weber, N. L., McCarthy, J. F. (1989) : Mechanisms of dissolved organic carbon adsorption on soil. *Soil Science Society of America Journal*, 53 : 1378-1385.
- Jayaganesh, S., Senthurpandian, V. K. (2010) : Extraction and characterization of humic and fulvic acids from Latosols under tea cultivation in south India. *Asian Journal of Earth Sciences*, 3 : 130-135.
- 環境省自然環境局 (2016) : 鉱泉分析法指針. 環境省自然環境局, 東京.
- Kawahigashi, M., Ono, K., Iimura, Y., Fujitake, N. (2013) : Investigations of environmental changes based on chemical analyses of humic substances. *Humic Substances Research*, 10 : 1-9.
- 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). 帯広畜産大学学術研究報告第1部, 11: 289-309.
- Kuhry, P., Vitt, D. H. (1996) : Fossil carbon/nitrogen ratios as a measure of peat decomposition. *Ecology*, 77 : 271-275.
- Kumada, K. (1965) : Studies on the colour of humic acids. Part 1 On the concepts of humic substances and humification. *Soil Science and Plant Nutrition*, 11 : 151-156.
- Leenheer, J. A. (1981) : Comprehensive approach to preparative isolation and fractionation of dissolved organic carbon from natural waters and wastewaters. *Environmental Science & Technology*, 15 : 578-587.
- Letscher, R. T., Moore, J. K. (2015) : Preferential remineralization of dissolved organic phosphorus and non-Redfield DOM dynamics in the global ocean: Impacts on marine productivity, nitrogen fixation, and carbon export. *Global Biogeochemical Cycles*, 29 : 325-340.
- McKnight, D. M., Harnish, R., Wershaw, R. L., Baron, J. S., Schiff, S. (1997) : Chemical characteristics of particulate, colloidal and dissolved organic material in Loch Vale Watershed, Rocky Mountain National Park. *Biogeochemistry*, 36 : 99-124.
- Mudarra, M., Andreo, B., Baker, A. (2011) : Characterization of dissolved organic matter in karst spring waters using intrinsic fluorescence: relationship with infiltration processes. *Science of the Total Environment*, 409 : 3448-3462.
- 長尾捨一 (1969) : 北海道の構造性天然ガスについて. 地下資源調査報告, 40 : 1-59.
- 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.

- 長尾誠也, 岩月輝希, 濱克宏 (2009) : 岐阜県東濃地域の地下水から分離精製した溶存腐植物質の特性. 原子力バックエンド研究, 15 : 77-86.
- 小倉紀雄 (1967) : 海中の腐植物質. 日本海洋学会誌, 23 : 27-33.
- Peuravuori, J., Lehtonen, T., Pihlaja, K. (2002) : Sorption of aquatic humic matter by DAX-8 and XAD-8 resins. *Analitica Chimica Acta*, 471 : 219-226.
- Philben, M., Kaiser, K., Benner, R. (2014) : Does oxygen exposure time control the extent of organic matter decomposition in peatlands? *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences*, 119 : 897-909.
- 斎藤昌之, 北川芳男 (1963) : 5万分の1地質図幅説明書 標茶 (釧路—第23号). 北海道開発庁, 札幌.
- Søndergaard, M., Thingstad, M., Stedmon, C., Kragh, T., Cauwet, G. (2004) : DOM sources and microbes in lakes and coastal waters. In *Dissolved organic matters (DOM) in aquatic ecosystems: A study of European catchments and coastal waters*, M. Søndergaard, D. N. Thomas (eds.) : 23-36. The EU project DOMAINE.
- Thurman, E. M. (1985) : *Organic geochemistry of natural waters*. Martinus Nijhoff / Dr W. Junk Publishers, Dordrecht.
- Thurman, E. M., Malcolm, R. L. (1981) : Preparative isolation of aquatic humic substances. *Environmental Science & Technology*, 15 : 463-466.
- Wang, L., Wu, F., Zhang, R., Li, W., Liao, H. (2009) : Characterization of dissolved organic matter fractions from Lake Hongfeng, Southwestern China Plateau. *Journal of Environmental Sciences*, 21 : 581-588.
- Wang, M., Moore, T. R., Talbot, J., Richard, P. J. H. (2014) : The cascade of C:N:P stoichiometry in an ombrotrophic peatland: from plant to peat. *Environmental Research Letters*, 9 : 024003.
- 山口善敬・中口譲・木村宗人・平木敬三 (2001) : 海洋における溶存有機炭素および海洋腐植様物質の海域特性に関する研究. 日本海水学会誌, 55 : 419-427.
- Zsolnay, A. (1996) : Dissolved humus in soil waters. In *Humic substances in terrestrial ecosystems*, A. Piccolo (ed.) : 171-223. Elsevier, Amsterdam.