

原 著

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井上源喜^{1)*}, 大宮麻里¹⁾

(平成 30 年 7 月 31 日受付, 平成 30 年 9 月 21 日受理)

Analysis of Fatty Acids in Humic Acids of Kuroyu
Hot Springs from the Kamata Area in Tokyo by
Pyrolysis TMAH Methylation GC/MS methodGenki I. MATSUMOTO^{1)*} and Mari OHMIYA¹⁾

Abstract

Although many mineral springs containing humic substances, so-called Kuroyu hot springs (black springs) and/or Moal springs are widely distributed throughout Japan, very little is known on the organic geochemical features of humic acids in these hot springs. Here we first studied fatty acids of humic acids from Kuroyu hot springs in the Kamata area of Tokyo by pyrolysis tetramethylammonium hydroxide methylation gas chromatography-mass spectrometry (Py-TMAH-Me-GC/MS).

Kuroyu hot springs in the Kamata area are all sodium-hydrogen carbonate springs with weak alkaline pH of 7.80-8.50. Transparency of the Kuroyu hot springs ranged from 3.0 to 9.3 cm. Humic acid contents were very high ranging from 85 to 217 mg/L. Py-TMAH-Me-GC/MS results showed major components were fatty acids. A series of *n*-alkanoic acids were found ranging from *n*-C₆ to *n*-C₃₄ with the predominance of even-carbon numbers, together with small amounts of branched acids (*iso*- and *anteiso*-C₁₃-C₁₇) and alkenoic acids (*n*-C_{16:1} and *n*-C_{18:1}, carbon chain length : number of unsaturation). Short-chain *n*-alkanoic acids (*n*-C₁₀-*n*-C₁₈) are predominant in all the Kuroyu hot springs. Fatty acids of humic acids in Kuroyu hot springs are originated chiefly from algae, considerably from vascular plants and small contribution of bacteria. Very short-chain *n*-alkanoic acids (*n*-C₆-*n*-C₉) may be degradation products of humic acids.

Key words : Kamata area of Tokyo, Kuroyu hot springs, humic acids, Pyrolysis-TMAH-GC/MS analysis, fatty acids

¹⁾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. 現在 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 番地. ¹⁾Faculty of Social Information Studies, Otsuma Women's University, 2-7-1, Karakida, Tama City, Tokyo 206-8540. Present address : Institute of Human Culture Studies, Otsuma Women's University, 12 Sanban-cho, Chiyoda-ku, Tokyo 102-8357.

*Corresponding author : E-mail genki@otsuma.ac.jp, TEL +81-3-5275-6047, FAX +81-3-3222-1928.

要 旨

わが国には腐植物質を含む黒湯温泉やモール泉と呼ばれる透明で茶褐色や黒褐色の温泉が多数分布するが、その有機地球化学的特徴はほとんど研究がなされていない。本研究では熱分解 tetramethylammonium hydroxide メチル化ガスクロマトグラフィー/マススペクトロメトリー (Py-TMAH-Me-GC/MS) により、東京都蒲田地域の黒湯温泉のフミン酸中の脂肪酸の分析を行った。蒲田地域の黒湯温泉はナトリウム-炭酸水素塩冷鉱泉、液性が低張性弱アルカリ性冷鉱泉で、pH は 7.80~8.50 の弱アルカリ性、透視度は 3.0~9.3 cm であった。フミン酸濃度は 85~217 mg/L とかなり高く透視度に反比例していた。Py-TMAH-Me-GC/MS により得られたガスクロマトグラムには多数の未同定のピークが見られたが、主成分は脂肪酸で、一連の *n*-アルカノイック酸 ($C_6 \sim C_{34}$) が偶数炭素優位で、分岐脂肪酸 (イソ, アンチイソ- $C_{13} \sim C_{17}$) および不飽和脂肪酸 (*n*- $C_{16:1}$, *n*- $C_{18:1}$) とともに検出された。脂肪酸は全試料で短鎖 *n*-アルカノイック酸 ($C_{10} \sim C_{18}$) が最も多く、次いで長鎖 *n*-アルカノイック酸 ($C_{20} \sim C_{34}$) が多く、分岐脂肪酸が少量含まれていた。これらの特徴からフミン酸に存在する脂肪酸の主要な起源は藻類で、次いで維管束植物の寄与がかなりあり、真正細菌の寄与は小さいと判断される。極短鎖 *n*-アルカノイック酸 ($C_6 \sim C_9$) はフミン酸の熱分解生成物と思われる。

キーワード：東京都蒲田地域、黒湯温泉、フミン酸、熱分解 TMAH-GC/MS 分析、脂肪酸

1. はじめに

わが国には透明で黄褐色、茶褐色あるいは黒褐色の腐植物質 (フミン酸, フルボ酸) を含む温泉、いわゆる黒湯温泉やモール泉は、北は北海道から南は沖縄まで日本全国に多数分布する。特に着色が著しい地域は関東南部の東京都、神奈川県、埼玉県の平野部および千葉県全域、次いで茨城県、栃木県、群馬県の南部、新潟県、山形県、秋田県、青森県、北海道の平野部、濃尾平野、大阪平野、宮崎平野、鹿児島平野など、さらに盆地の地下水にも含まれている (甘露寺, 2010)。着色水はメタンなどを含む可燃性天然ガスを多く含む地下水 (ガス田付随水または水溶性天然ガス鉱床) の分布とも密接に関連しており、この分布地域の温泉水は腐植物質で着色している場合が多い (Fig. 1, 甘露寺, 2010)。

自然界の有機物は生体有機物と非生体有機物 (腐植物質) に分けられるが、腐植物質は植物、微生物、プランクトンなどの生物の死後、生体有機物が微生物や地化学的プロセスにより生成した物質の総称である。腐植物質は自然界に広く分布するが、有機溶媒、水、酸、アルカリにも溶けないヒューミン (ケロジェン)、水溶性で中性やアルカリ性で安定であるが酸性で沈殿するフミン酸、さらに pH が 1 以下で沈殿するヒマトメラニン酸、それに酸性でも安定に溶存できるフルボ酸の 4 種に分類される。腐植物質は生体有機物と異なり、単一の化学物質ではなく化学構造が特定されない多種多様な高分子化合物の混合物である (石渡, 2008; 甘露寺, 2010)。

黒湯温泉やモール泉の温泉科学的研究は限られており研究の推進が望まれる。甘露寺 (1999a, 1999b) は 1950 年代より東京都内における黒湯温泉のフミン酸含量と化学成分の研究を実施している。今橋 (2015) は東京湾周辺におけるフミン酸およびフルボ酸濃度、ならびにフミン酸の分子量をゲルクロマトグラフィーにより調べ、分子量が 1 万~数万、フルボ酸は 100~1 万、ヒマトメラニン酸は 250 と推定している。青柳ら (2005) は 1997~2005 年にわたり北海道の 250 源泉の腐植物質 (フミン酸) 濃度を重量法により調べ 33 源泉で検出し、地理的分布情報を得ている。高野ら (2016) は北海道中央部に湧出する温泉水中のフミン酸の濃度、フミン酸濃度測定方法の問題点の検討、さらにフミン酸の分子量分布を示している。

熱分解 tetramethylammonium hydroxide メチル化ガスクロマトグラフィー/マススペクトロメトリー (Py-TMAH-Me-GC/MS) は、腐植物質のような高分子化合物を加熱することによって、エー

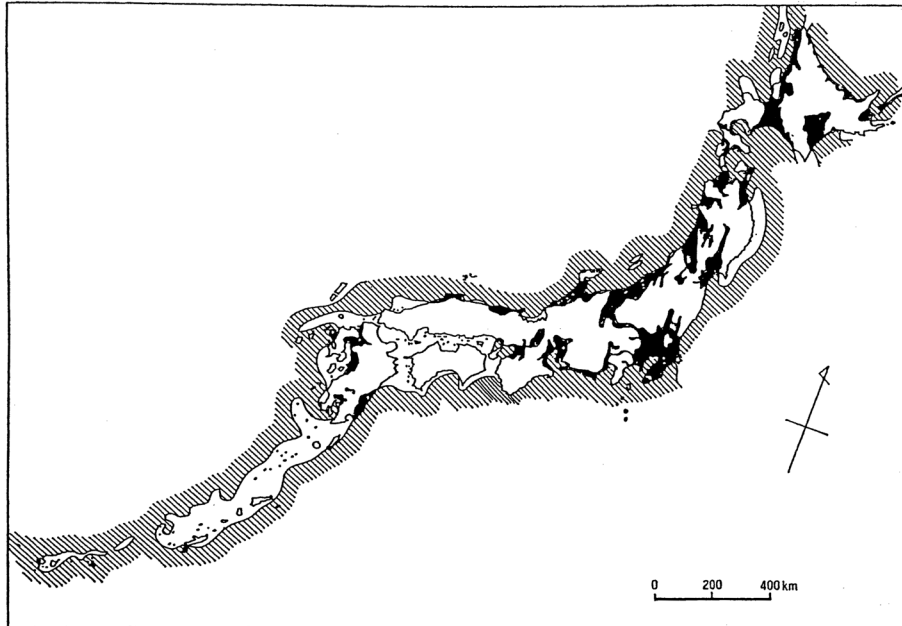


Fig. 1 Distribution of water soluble natural gas deposits in Japan (Petroleum Technology Association, 1983 ; Kanroji, 2010).

テル結合, エステル結合, アミド結合などの化学結合を切断したり, あるいは脱炭酸反応や脱水反応を行い, 分解生成物をエステル化やエーテル化し, GC/MSにより分子レベルで同定定量する方法である. この方法は試料量が少なく試料の前処理がほとんど不要で, 同時に多数の化合物を分離して同定定量が可能で, 分析に要する時間が短いことが最大の特徴である (山本・石渡, 2008). したがって, 温泉水中に存在するフミン酸などの腐食物質を研究するには非常に優れた方法である.

黒湯温泉などに含まれるフミン酸は起源となる生体有機物の特徴を反映すると考えられるが, それらの化学的特徴はほとんど明らかにされていない. 特にフミン酸の脂肪酸の測定例は全く知られていない. 本研究では東京都大田区蒲田地域の黒湯温泉中に存在するフミン酸を Py-TMAH-Me-GC/MS で測定し, 脂肪酸の特徴を明らかにし起源生物の推定を行った.

2. 東京における黒湯温泉の分布

東京都区部の南部地域から江東区や江戸川区にかけた地域では, 透明で茶褐色から黒褐色に着色した地下水が広く分布することが知られている. 水質は pH が 7.5~8.0, 有機化合物に富み, 重炭酸塩類が多く, 塩化物イオン濃度は 20~30 ppm (臨海部では 500~1,000 ppm) で, 分布深度は, 大田区では概ね 40~50 m 以深, 品川区や港区では 70~80 m 以深, 江東区・江戸川区では 80~100 m 以深, 荒川区や葛飾区では 300 m 以深であることが明らかにされている (東京都経済局, 1955; 豊田, 1955; 川島ら, 1996). さらに, この着色水には水溶性天然ガスが付随し, 色度の高い着色水ほどガス含有率が高いことが指摘されている. Figure 2 には着色水の分布状況, 固結シルト層が浅所に分布する地域および東京ガス田の範囲を示す (川島ら, 1996). 調査井戸の深さは 40~250 m である. 着色水の分布は大田区などでは, 固結シルト層が浅所に分布する地域内およびそれを取り囲む地域に分布し, 江東区や墨田区などでは, 東京ガス田内およびその周辺地域に分布する.

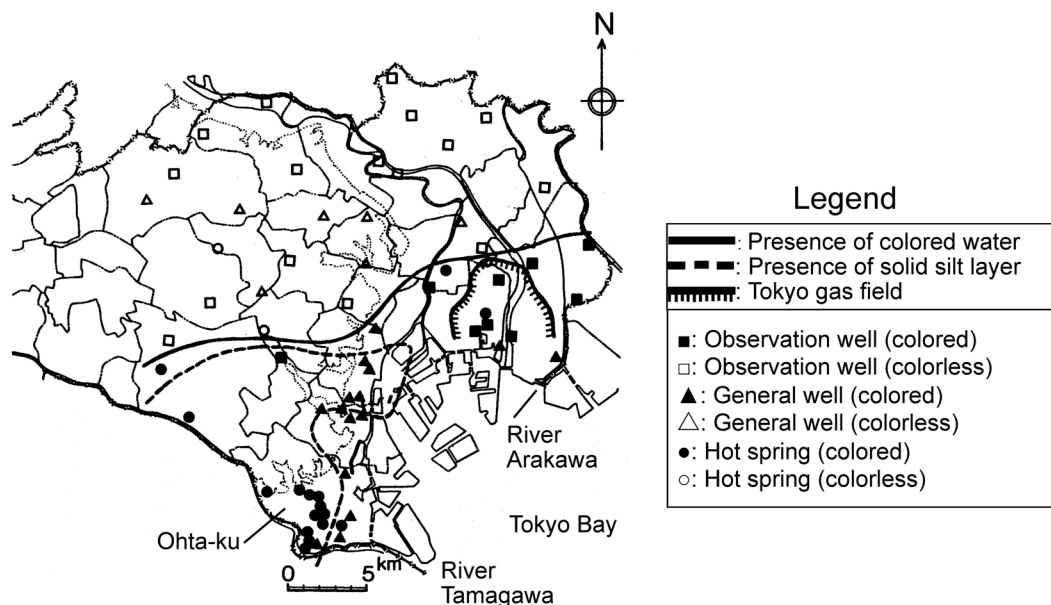


Fig. 2 Distribution of Kuroyu hot springs in Tokyo (revised from Kawashima *et al.*, 1996).

すなわち着色水は固結シルト層や水溶性天然ガスの分布状況と密接に関連している (川島ら, 1996; 甘露寺, 2010)。

3. 試料と方法

3.1 試料

東京都大田区蒲田地域の黒湯温泉試料は, 2015年10月7日にKAM01~KAM05温泉の給湯口(加温)より2Lのポリ瓶に採取した。透視度は柴田科学製透視度計で測定した。フミン酸の測定は鉱泉分析法指針(平成26年度改訂, 環境省自然環境局, 2014)の一部を変更して行った。黒湯温泉試料を100mLのスクリュウキャップ付きガラス瓶に分取し, 濃塩酸2mLを加え一夜静置した。フミン酸が完全に沈殿し, 溶液が透明になっていることを確認した(Fig. 3)。全ガラス製濾過器を用いてグラスファイバー濾紙(Whatman, GF/C, 孔径0.12 μ m, 電気炉で500 $^{\circ}$ C, 2h処理, 質量測定済み)でアスピレーターを用い減圧濾過を行った。濾液は透明で沈殿したフミン酸はほぼ完全に回収された。純水で洗浄すると捕集されたフミン酸が, 再溶解するため(高野ら, 2016)洗浄は行わなかった。フミン酸濾過後濾紙は水浴(40 $^{\circ}$ C)を用い, ねじ口デシケーターに入れアスピレーターで減圧により塩酸・水分を除去した。濾紙は塩酸臭がなくなったことを確認後, 別のデシケーターに移し乾燥して恒量にしてフミン酸濃度を求めた。その後濾紙はアルミ фольに包み-28 $^{\circ}$ Cのフリーザーに分析時まで保存した。

3.2 Py-TMAH-Me-GC/MS による測定

Py-TMAH-Me-GC/MSは山本ら(2007)の方法に準じて行った(Matsumoto *et al.*, 2010)。日本分析科学工業株式会社製 Curie Point Pyrolyzer JHP-5を, 日本電子社製 JEOL Q1000 GC/MSに接続して行った。GC/MSの測定条件は次のように設定した。キャピラリーカラム(Agilent DB-5ms,

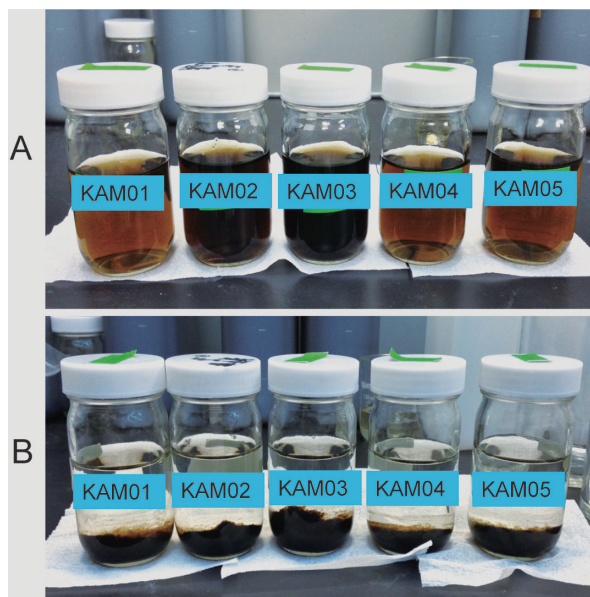


Fig. 3 Kuroyu hot springs in the Kamata area, Tokyo. A, Before addition of conc. hydrochloric acid. B, Standing for overnight after addition of conc. hydrochloric acid (humic acids were precipitated).

長さ 30 m, 内径 0.25 mm, 膜厚 0.1 μ m), 試料導入部 300 $^{\circ}$ C, カラムオープン温度 40 $^{\circ}$ C で 3 分間保持後, 10 $^{\circ}$ C/分で 320 $^{\circ}$ C まで昇温し 5 分間保持し, 測定時間を 35 分に設定した. スプリットモードとしスプリット比は 1/50 とした. GC インターフェース温度 300 $^{\circ}$ C, イオン源温度 250 $^{\circ}$ C, イオン化電流 200 μ A, イオン化エネルギー 70 eV, 検出器電圧を -1200 V に設定した. Curie Point Pyrolyzer JHP-5 のオープン温度 300 $^{\circ}$ C, ニードル 300 $^{\circ}$ C, VU-5 は PY USE にした.

Pyrofoil 445 $^{\circ}$ C を折り曲げてガラスファイバー濾紙 GF/C を幅約 2 mm, 長さ約 10 mm にカットし, そこに内部標準として *n*-C₁₉ アルカノイック酸 (20 ppm) 10 μ L (200 ng), さらに 25% TMAH 10 μ L をマイクロシリンジで入れた. これを空のオープンの上に置き, オープンの熱で溶媒を除去した. 溶媒除去後 pyrofoil を折りたたむように平らにしニードル部に導入した. GC/MS のシーケンスの入力をしてから自動で測定した.

4. 結果および考察

4.1 温泉の泉質, 透視度とフミン酸濃度

今回試料採取した蒲田地域の温泉は全て泉質がナトリウム-炭酸水素塩冷鉱泉, 液性が低張性弱アルカリ性冷鉱泉である. このことは甘露寺 (1999b) の結果と同様である. pH は 7.80~8.50, 掘削深度は 30~120 m, 水温は 17.1~17.8 $^{\circ}$ C, 全溶存物質濃度は 1.235~2.498 g/kg (ガス成分を除く) であるが, 透視度は 3.0~9.3 cm, フミン酸濃度は 85~217 mg/L と大きく異なった (Table 1). 温泉水の透視度についてのデータはほとんど知られていないが, これらは極めて小さな値である. 甘露寺 (1999a, 1999b, 2010) は 1950 年代より東京都内の温泉水中のフミン酸濃度の測定を行い, 1 mg/L 以下から最大で 490 mg/L を得ている. とくに, 大森温泉のフミン酸濃度は 490 mg/L と極めて高く透視度も極めて小さい. また高濃度のフミン酸は大田区の蒲田駅周辺に多いことを明らか

Table 1 Kuroyū hot springs in the Kamata area of Tokyo.

Hot spring	Sampling date	Hot spring quality*	Well depth* (m)	Water temp.* (°C)	pH*	Total dissolved matter*# (g/kg)	Transparency (cm)	Humic acid (mg/L)
KAM01	Oct. 7, 2015	sodium-hydrogen carbonate springs	30	17.5	8.2	2.335	4.9	85
KAM02	Oct. 7, 2015	sodium-hydrogen carbonate springs	120	17.1	8.50	1.235	4.4	158
KAM03	Oct. 7, 2015	sodium-hydrogen carbonate springs	88	17.8	8.36	2.498	3.0	217
KAM04	Oct. 7, 2015	sodium-hydrogen carbonate springs	100	17.7	8.4	1.402	9.2	103
KAM05	Oct. 7, 2015	sodium-hydrogen carbonate springs	No datum	17.8	7.80	1.781	9.3	106

* Data from Analytical data sheet of each hot spring. # Except for dissolved gases.

にしている (甘露寺, 1999b). 青柳ら (2005) は北海道の 250 源泉のフミン酸濃度を重量法で測定し, 30 源泉について 0.2~70 mg/kg を得ており, 色調は濃度が高くなるにつれて淡黄色から黒褐色に呈することを明らかにしている. 今橋 (2015) は東京湾周辺千葉県, 東京都および神奈川県の色調温泉水中のフミン酸およびフルボ酸を分離後比色法で調べ, フミン酸およびフルボ酸の濃度は, それぞれ 0.34~194 mg/L および 0.0~9.58 mg/L としている. その結果, 腐植物質の量が多いほど着色の度合いが高いことを明らかにしている. 高野ら (2016) は北海道中央部北見市内で深さ 1,200 m から揚湯した温泉水中のフミン酸濃度を測定し 5.3 mg/L を得ている. 同じ試料について有機炭素を燃焼法で測定しているが, フミン酸沈殿前では 34.8 mg/L, フミン酸沈殿後では 25.0 mg/L を得ている. フミン酸の有機炭素含量は起源にもよるが, 50% 程度と報告されている (Ishiwatari, 1971 ; Gaffney *et al.*, 1996 ; 高野ら, 2016). 有機炭素濃度 (9.8 mg/L) から判断すると, フミン酸濃度は約 20 mg/L になるが, 測定値はその 1/4 程度である. このことはフミン酸沈殿後は純水や 2% 塩酸洗滌を行ったためフミン酸の溶解ロスが起こったためとしている. したがって, 今回の方法のように洗浄せずにそのまま塩酸を水浴 (40°C) を用い, ねじ口デシケーターに入れアスピレーターで減圧除去するのがよい. 今回得られた黒湯温泉のフミン酸濃度は, 最大が KAM03 温泉で 217 mg/L とかなり高いが妥当な値と見ることができる.

4.2 フミン酸の Py-TMAH-Me-GC/MS による脂肪酸組成

KAM03 温泉のフミン酸の Py-TMAH-Me-GC/MS により得られたガスクロマトグラムには多数の未同定のピークが見られたが, 主成分は脂肪酸でアルカノイック酸のベースピークのマスクロマトグラム (m/z 74) には, 一連の *n*-アルカノイック酸 (C₆~C₃₄) が偶数炭素優位で, 分岐脂肪酸 (イソ-, アンチイソ-C₁₃~C₁₇) および不飽和脂肪酸 (*n*-C_{16:1}, *n*-C_{18:1} 炭素数 : 不飽和数) とともに検出された (Fig. 4). 最も卓越する脂肪酸は *n*-C₁₆ アルカノイック酸であった.

フミン酸の Py-TMAH-Me-GC/MS による脂肪酸の分析結果を Table 2 に示す. 最も卓越する脂肪酸は分析した試料のすべてで *n*-C₁₆ アルカノイック酸で 14.23%~19.60% であった. 極短鎖 *n*-アルカノイック酸 (C₆~C₉) が 19.83~25.28%, 短鎖 *n*-アルカノイック酸 (C₁₀~C₁₈) の合計は 43.35~53.33%, 長鎖 *n*-アルカノイック酸 (C₂₀~C₃₄) が 17.33~29.37%, 分岐脂肪酸 (イソ-, アンチイソ-C₁₃~C₁₇) が 3.33~5.02%, 不飽和脂肪酸 (C₁₆, C₁₈) が 2.65~6.17% であった. 長鎖 *n*-アルカノイック酸では *n*-C₂₄ アルカノイック酸が最も多く含まれ, 2.54%~4.41% であった (Table 2).

4.3 有機物の堆積環境とフミン酸の起源生物

蒲田地域の地質柱状図はデータがないので, JR 蒲田駅から北東へ

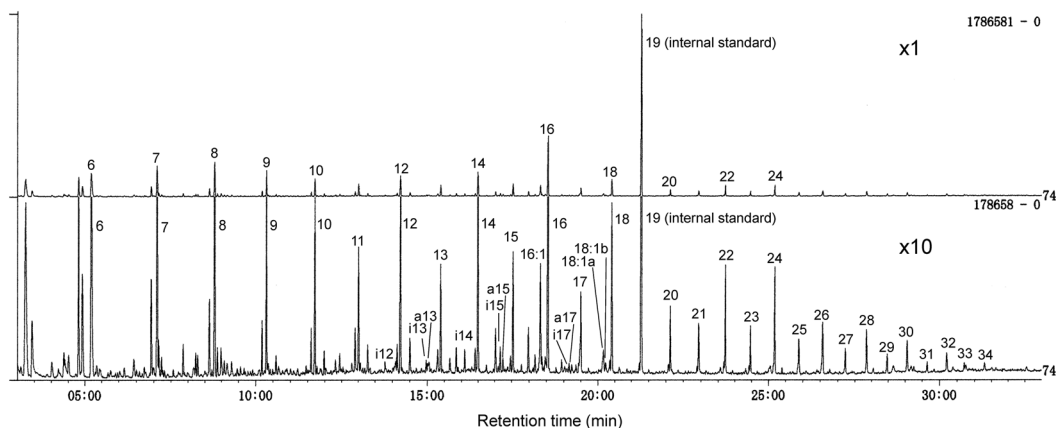


Fig. 4 Mass chromatogram of fatty acids (m/z 74) obtained by pyrolysis tetramethylammonium hydroxide methylation gas chromatography/mass spectrometry (Py-TMAH-Me-GC/MS) of humic acid from KAM03 hot spring.

約 7.8 km の青海流通センター付近の地下地質図を利用した。東京湾（青海流通センター付近）の地下地質は、下位より上総層群、下総層群（東京層・江戸川層）、埋没段丘堆積層、七号地層、有楽町層よりなり、上総層群は微化石（花粉化石・有孔虫化石）分析によれば黄和田層・大田地層・梅ヶ瀬層・国本層に対比されると推定される地層である（関本ら，2009）。上総層群と下総層群との境界は、酸素同位体比ステージ 17~16 と考えられ、年代は 0.70~0.65 Ma となる（菊池，1997，2004）。東京湾青海流通センター付近では、上総層群と下総層群の境界が -91 m で、ナンノプランクトン *Helicosphaera sellii* の絶滅はこれが現れなくなった -200 m (1.27 Ma) である（関本ら，2009）。KAM01~KAM04 温泉の掘削深度は 30~120 m なので、堆積年代は 1 Ma 前後とみることができる。堆積環境は海洋の陸棚斜面上部・中部となり、陸起源の針葉樹や広葉樹の化石花粉や有孔虫化石が含まれる（関本ら，2009）。したがって、海藻やプランクトンの化石も含まれるとみることができる。

脂肪酸はアーキアを除きあらゆる生物に分布する。短鎖 n -アルカノイック酸 ($C_{10}\sim C_{18}$) は藻類やプランクトンの主要な脂肪酸であるが、長鎖 n -アルカノイック酸 ($C_{20}\sim C_{34}$) は維管束植物に多く含まれる脂肪酸である。分岐脂肪酸（イソ，アンチイソ- $C_{13}\sim C_{17}$) は真正細菌に固有の脂肪酸である（井上ら，2014；井上，2014 など）。脂肪酸組成をみると短鎖 n -アルカノイック酸 ($C_{10}\sim C_{18}$) が最も多く含まれ、次いでかなりの量の長鎖 n -アルカノイック酸が含まれ、少量の分岐脂肪酸が存在することより、フミン酸中の有機物の主要な起源は藻類が最も多く、次いで維管束植物で少量の真正細菌の影響を受けていると考えられる。不飽和脂肪酸が少ないのは新鮮な有機物があまり含まれていないことを反映する。また、極短鎖 n -アルカノイック酸 ($C_6\sim C_9$) は主要な生物起源が存在しないことより、フミン酸に含まれる直鎖成分（脂肪酸，アルコール，ヒドロキシ酸など）の熱分解生成物によると考えられる（山本ら，2007；Matsumoto *et al.*, 2010）。

5. まとめと今後の課題

本研究では東京都大田区蒲田地域の黒湯温泉の特徴を明らかにし、Py-TMAH-Me-GC/MS により、東京蒲田地域の黒湯温泉のフミン酸中の脂肪酸の分析を行った。これらの研究成果および今後の課題は次のようにまとめられる。

Table 2 Fatty acid composition of pyrolysis TMAH methylation of Kuroyu hot springs from the Kamata area in Tokyo.

Fatty acid carbon chain length	KAM01	KAM02	KAM03	KAM04	KAM05
6	5.86	4.52	5.50	6.14	5.48
7	5.88	5.89	0.72	7.13	4.89
8	6.53	6.87	8.08	6.97	4.89
9	5.12	5.19	6.14	5.04	4.57
<i>n</i> -Short (6-9 %)	23.39	22.47	20.45	25.28	19.83
10	3.10	3.34	4.20	3.46	2.72
11	1.91	2.36	3.16	2.31	1.50
12	3.59	4.17	4.66	4.31	4.11
13	1.72	2.06	2.59	2.06	1.29
14	6.53	6.87	5.69	7.25	16.12
15	2.72	4.03	2.94	3.07	2.65
16	19.60	18.66	14.23	16.28	19.35
17	1.52	1.87	2.00	1.49	1.34
18	5.34	5.32	3.88	4.60	4.25
<i>n</i> -Short (10-18, %)	46.05	48.68	43.35	44.83	53.33
20	1.45	1.52	1.91	1.59	1.09
21	0.89	0.99	1.47	1.12	0.65
22	2.67	2.64	3.52	2.88	1.87
23	0.95	1.29	1.65	1.22	0.78
24	2.67	3.27	4.41	2.93	2.54
25	0.87	1.08	1.49	0.99	0.67
26	1.55	1.87	2.27	1.69	1.23
27	0.76	0.90	1.26	0.85	0.47
28	1.53	1.90	2.50	2.02	1.09
29	0.74	0.80	1.23	0.91	0.58
30	1.34	1.57	2.44	1.88	1.32
31	0.59	0.67	1.06	0.53	0.73
32	1.42	1.46	1.92	1.41	1.56
33	1.10	1.19	1.07	0.59	1.30
34	1.19	1.16	1.16	0.97	1.45
<i>n</i> -Long (%)	19.71	22.29	29.37	21.58	17.33
i13	0.27	0.27	0.36	0.33	0.24
i14	0.65	0.79	0.61	0.94	0.59
i15	1.69	0.54	0.66	1.17	0.75
i16	0.71	0.77	0.47	0.72	0.59
i17	0.35	0.27	0.26	0.29	0.21
a13	0.22	0.29	0.32	0.33	0.19
a15	0.71	0.69	0.41	0.89	0.54
a17	0.42	0.29	0.25	0.30	0.21
Branched (%) ^{*1}	5.02	3.91	3.34	4.98	3.33
16:01	3.87	1.08	2.65	2.06	4.69
18:1a	1.22	1.28	0.58	0.78	0.70
18:1b	0.74	0.29	0.26	0.48	0.78
Unsaturated (%) ^{*2}	5.83	2.65	3.49	3.32	6.17
Total(%)	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
<i>n</i> -Short (6-9)/Total (%)	23.39	22.47	20.45	25.28	19.83
<i>n</i> -Short (10-18)/Total (%)	46.05	48.68	43.35	44.83	53.33
<i>n</i> -Long (20-34)/Total (%)	19.71	22.29	29.37	21.58	17.33
Branched (13-17)/Total (%)	5.02	3.91	3.34	4.98	3.33
Unsaturated (16, 18)/Total (%)	5.83	2.65	3.49	3.32	6.17

^{*1} i and a are *iso* and *anteiso* branched acids, respectively.

^{*2} Carbon chain length : number of unsaturation.

- 1) 蒲田地域の黒湯温泉はナトリウム—炭酸水素塩冷鉱泉, 液性が低張性弱アルカリ性冷鉱泉で, pHは7.80~8.50の弱アルカリ性, 透視度は3.0~9.3 cmであった.
- 2) フミン酸濃度は85~217 mg/Lとかなり高く透視度に反比例していた.
- 3) Py-TMAH-Me-GC/MSにより得られた脂肪酸は, 一連の *n*-アルカノイック酸 (C₆~C₃₄) が偶数炭素優位で, 分岐脂肪酸 (イソ, アンチイソ-C₁₃~C₁₇) および不飽和脂肪酸 (*n*-C_{16:1}, *n*-C_{18:1}) とともに検出された.
- 4) 脂肪酸は全試料で短鎖 *n*-アルカノイック酸 (C₁₀~C₁₈) が最も多く, 次いで長鎖 *n*-アルカノイック酸 (C₂₀~C₃₄) が多く, 分岐脂肪酸が少量含まれていた.
- 5) フミン酸に存在する脂肪酸の主要な起源は藻類で, 次いで維管束植物の寄与がかなりあり, 真正細菌の寄与は小さいと判断される. 極短鎖 *n*-アルカノイック酸 (C₆~C₉) はフミン酸の熱分解生成物と思われる.
- 6) Py-TMAH-Me-GC/MS は温泉水中に存在するフミン酸などの腐食物質を研究するには優れた方法である.
- 7) 今後の課題としては, Py-TMAH-Me-GC/MSにより得られたガスクロマトグラムには多数の未同定のピークが見られ, これらの同定をすると共に, 他の地域の黒湯温泉やモール泉の有機成分の温泉化学的研究の展開が重要である.

謝 辞

大田区蒲田地域の黒湯温泉の試料採取にあたり, KAM01~KAM05 温泉の関係者各位のご協力に感謝致します.

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物質濃度. 第58回日本温泉科学会大会講演要旨集, p. 50.
- Gaffney, J.S., Marley, N.A. and Clark, S.B. (1996): Humic and fulvic acids and organic colloidal materials in the environment. In Humic and Fulvic Acids (eds. Gaffney, J.S. *et al.*), pp. 2-16, ACS Symposium Series vol. 651, American Chemical Society, Washington DC.
- 今橋正征 (2015): 分かりやすい温泉の化学. その④褐色温泉について. 温泉, 2015年冬号, 28-29.
- 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 智, 井上源喜, 島津夏実, 内野栄治, 杉森賢司, 長島秀行, 竹村哲雄 (2014): 北海道登別温泉の熱水地帯における堆積物中の有機成分の環境地球化学的特徴とその起源. 温泉科学, 64, 24-41.
- Ishiwatari, R. (1971): Molecular weight of humic acids from lake and marine sediments. *Geochem. J.*, 5, 121-132.
- 石渡良志 (2008): 自然界の腐植物質. 環境中の腐植物質—その特徴と研究法 (石渡良志編), pp. 2-9, 三共出版, 東京.
- 環境省自然環境局 (2014): 腐植質の定量. 鉱泉分析法指針 (平成26年度改訂), pp. 145-146, 環境省, 東京.
- 甘露寺泰雄 (1999a): 温泉今昔物語 東京の温泉 (その1) 23区 (特別区) の温泉資源発展の経緯. 日本温泉管理士会会誌, 22, 1-10.

- 甘露寺泰雄 (1999b) : 温泉今昔物語 東京の温泉 (その 2) 23 区 (特別区) の温泉資源の現況—特に化学成分を中心として—, 日本温泉管理士会誌, **22**, 11-20.
- 甘露寺泰雄 (2010) : 平野部の温泉水—非火山性温泉水—着色物質. 日本温泉管理士会誌, **43**, 18-24.
- 川島眞一, 川合将文, 賽田 淳 (1996) : 東京都区部における被圧地下水の特徴. 平成 8 年度東京都土木技術研究所年報, 217-232.
- 菊地隆男 (1997) : 下総層群の層序と構造の形成過程. 地球科学, **51**, 117-132.
- 菊池隆男 (2004) : 海成更新統, 下総層群と上総層群の境界層準に関する再検討. 地球環境研究, **6**, 51-59.
- 東京都経済局 (1955) : 東京都西北地区天然ガス調査報告. 昭和 29 年度東京ガス調査報告, 51-89.
- 豊田環吉 (1955) : 東京都西南地区の着色水について. 工業用水, **1** (1), 16-19.
- Matsumoto, G.I., Tani, Y., Seto, K., Tazawa, T., Yamamuro, M., Watanabe, T., Nakamura, T., Takemura, T., Imura, S. and Kanda, H. (2010) : Holocene paleolimnological changes in Lake Skallen Oike in the Syowa Station area of Antarctica inferred from organic components in a sediment core (Sk4-02). *J. Paleolimnol.*, **44**, 677-693.
- 関本勝久, 吉川昌伸, 安間 恵, 清水恵助, 遠藤邦彦 (2009) : 微化石から見た東京港地下の上総層群・下総層群における古環境変遷. 日本大学文理学部自然科学研究所研究紀要, **44**, 139-148.
- 石油技術協会編 (1983) : 水溶性天然ガス温泉鉱床の分布範囲. p. 177, 石油鉱業便覧, 東京.
- 高野敬志, 内野栄治, 青柳直樹 (2016) : 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.
- 山本修一, 石渡良志 (2008) : 熱分解・熱化学分析法. 環境中の腐植物質—その特徴と研究法 (石渡良志編), pp. 183-192, 三共出版, 東京.
- 山本修一, 吉岡秀佳, 石渡良志 (2007) : 環境中のケロジェン及び腐植物質の熱分解及び化学分解ガスクロマトグラフィー/質量分析法と地球化学への応用. 分析化学, **56**, 72-87.