

原 著

## 緑色温泉の呈色機構

高松信樹<sup>1)</sup>, 西岡光雄<sup>1)</sup>, 福島菜月<sup>1)</sup>, 桑原直子<sup>1)</sup>

(平成 22 年 1 月 19 日受付, 平成 22 年 5 月 26 日受理)

## Coloration Mechanism of Green Colored Hot Spring Waters

Nobuki TAKAMATSU<sup>1)</sup>, Mitsuo NISHIOKA<sup>1)</sup>, Natsuki FUKUSHIMA<sup>1)</sup>  
and Naoko KUWAHARA<sup>1)</sup>

### Abstract

Chemical analyses, UV-Vis absorption spectrum and Electrospray Ionization Mass Spectrometry (ESI-MS) measurements of hot spring waters of Kunimi in Iwate Pref. and Kumanoyu in Nagano Pref., which are the representative green colored hot springs in Japan, were conducted to elucidate their coloration mechanism. Reproduction experiments verified a hypothesis "The green coloration is due to the composition with yellow color of the polysulfide ion produced by the reaction with sulfur and hydrogen sulfide in neutral pH and the blue color brought from the Rayleigh scattering of light by sulfur or calcium carbonate colloidal particle". There were all sample waters in the stable region of  $\text{HS}^-$  when we plotted pH and ORP values on a diagram of Eh-pH concerning for the sulfur chemical species. The maximum absorption at 230 nm which is due to hydrogen sulfide ion and the absorption band of 300-500 nm which participates in yellow color were found in UV-Vis absorption spectra of the green colored hot spring waters. A lot of peaks of  $\text{HS}_x^-$  were observed in the ESI-MS measurement of the green colored hot spring water of Kumanoyu. This x was mainly 7, in addition, there were 6, 8 and 10. It was confirmed that these hot spring waters contain polysulfide ions  $\text{S}_x^{2-}$ . The various size fine particles of calcium carbonate and sulfur were found in the hot spring waters of the Kumanoyu and Kunimi by scanning electron microscope observations. From these results, it is concluded that the above hypothesis can be supported as for the green coloration mechanism.

Key words : green colored spring water, polysulfide ion, Rayleigh scattering, ESI-MS, UV-Vis absorption spectrum, Kumanoyu hot spring, Kunimi hot spring

### 要 旨

緑色を呈する我が国の代表的温泉である国見温泉および熊の湯温泉について、化学分析、

<sup>1)</sup> 東邦大学理学部化学科 〒274-8510 船橋市三山 2-2-1. <sup>1)</sup> Department of Chemistry, Faculty of Science, Toho University, Miyama 2-2-1, Funabashi-shi, 274-8510, Japan.

UV-Vis 吸収スペクトルおよびエレクトロスプレーイオン化質量分析 (ESI-MS) 測定などを行い、緑色呈色機構の解明を試みた。それらから導きだされた「緑色呈色は中性条件下において硫黄と硫化水素イオンとの反応で生じる多硫化イオン水溶液の黄色と、炭酸カルシウムや硫黄コロイド粒子のレイリー散乱による青色との合成による」という作業仮説を検証するため、種々の室内実験を行った。測定した pH と ORP 値を硫黄化学種に関する Eh-pH 図上にプロットすると、どの試料水も  $\text{HS}^-$  の安定領域に存在していた。着色した温泉水の UV-Vis 吸収スペクトルを測定すると、230 nm 付近に硫化水素イオンに起因すると考えられる極大吸収が、300 ~ 500 nm に黄色に関与すると考えられる吸収帯が確認された。緑色を呈する熊の湯温泉水の ESI-MS 測定を行うと、 $\text{HS}_x^-$  のピークが数多く見いだされた。この x は 7 を主にしており、その他 6, 8, 10 などがあることがわかった。以上のことから、緑色を呈するこれらの温泉水中には多硫化イオン  $\text{S}_x^{2-}$  が存在していると推定された。熊の湯温泉、国見温泉水中には炭酸カルシウムおよび硫黄コロイドの微粒子が存在していることを走査型電子顕微鏡観察などで確認した。これらのことから、緑色呈色は、多硫化イオンによる黄色と懸濁微粒子によるレイリー散乱による青色の合成によるという上記の仮説が裏付けられたと考えられる。

キーワード：緑色温泉、多硫化イオン、レイリー散乱、ESI-MS、UV-Vis 吸収スペクトル、熊の湯温泉、国見温泉

## 1. はじめに

温泉には白、青、緑、褐色など多彩な色を呈したものが存在している。古くからその呈色因子および呈色機構に関心が寄せられてきた。白色の温泉は硫黄コロイドの散乱機構によるものである事はよく知られていたが、青色を呈する温泉、例えば大分県別府市にある神和苑やカマド地獄 3 丁目などの青色呈色因子はシリカコロイドであり、呈色機構はレイリー散乱である (Ohsawa *et al.*, 2002) ことが報告され、温泉水の呈色に関する関心が一層増すことになった。その後別府の海地獄の青色変動についての研究も進められ、水自身の長波長光吸収機構 (青緑) に、時折水中に浮遊するカオリナイトによるレイリー散乱機構 (青色) が付加され、その付加具合によって呈色変動が起こるものと推定されている (大沢ら, 2003)。

一方、緑色温泉水の呈色原因に関してはほとんど解明されていないといってよい。国内で緑色を呈する代表的な温泉としては、国見温泉 (岩手県)、熊の湯温泉 (長野県)、五色温泉 (長野県)、弁天鉱泉 (千葉県) などが挙げられる。これらの温泉は硫黄を含む中性泉であるという共通の特徴を持つが、前 2 者は浴槽では常時緑色であるが、後 2 者は源泉から浴槽への導入の過程で、主に酸化還元電位の変化 (主に空気酸化) によって呈色が様々に変化する。

硫黄を含む温泉は硫黄コロイド粒子が呈色機構に関与していることが多く、草津温泉をはじめ数多くの酸性の温泉が白色から青白色を呈している。温泉ではないが熊本県阿蘇山の湯だまり (Ohsawa *et al.*, 2009) や草津白根山の湯釜などの強酸性火口湖のエメラルドグリーン色は  $\text{Fe}^{2+}$  の吸収機構による緑色と硫黄コロイド粒子の太陽光のレイリー散乱による青色の両者の混合によって説明されている (恩田ら, 2003)。これらは強酸性の硫黄含有天然水であるが、緑色を呈する温泉水は中性であり、硫黄コロイドが関与しているのか、 $\text{Fe}^{2+}$  などの長波長光吸収物質が含まれていることによるのかは不明であり、通常の散乱と異なる機構が緑色呈色に関与している可能性もある。

本研究では、浴槽において常時緑色を呈する国見温泉および熊の湯温泉を対象とし、温泉水の化学分析、色彩測定、UV-Vis 吸収スペクトル測定、懸濁物質の走査型電子顕微鏡観察、エレクトロスプレーイオン化質量分析 (ESI-MS) 測定を行い、それらから導きだされた作業仮説を検証するための室内実験によって、緑色温泉の呈色機構を明らかにすることを目的とした。

## 2. 試料の採取と分析方法

### 2.1 試料採取地点と試料

岩手県雫石町にある国見温泉は岩手県と秋田県にまたがる火山、駒ヶ岳の登山入り口に位置する (Fig. 1)。駒ヶ岳の周辺には多数の温泉があり、そのほとんどは硫黄を含む泉質である。国見温泉は溶存陰イオンの中で  $\text{Cl}^-$  含量の他に  $\text{HCO}_3^-$  含量が特に多いことから駒ヶ岳の火山ガスの分化過程の最終段階に近いものが、山麓の地下水と接触して出来た温泉と考えられている (加藤・志田, 1971)。長野県下高井郡志賀高原に位置する熊の湯温泉 (Fig. 2) は完新世火山の草津白根火山群や志賀-鉢山火山群の影響を受けたと考えられる高温の硫黄泉である。

国見温泉石塚旅館には 2 つの露天風呂を含む 6 つの浴槽が、熊の湯温泉には 2 つの露天風呂を含む 4 つの浴槽があり、いずれも湯は同一の源泉から 24 時間常に供給されている。源泉の湧出は掘さく自噴の型をとっており、国見温泉の湧出量は毎分約 200 L、熊の湯温泉は毎分約 72 L である。源泉はどちらもわずかに緑色を呈しており、浴槽の湯は清掃直後以外はすべて緑色を呈しており、水面には白色の析出物が浮遊し、露天風呂の縁には白色固形物が固着している。また浴槽の底には多量の白色の沈殿物が見いだされることもある。本研究では国見温泉については 2005 年 9 月 26, 27 日および 2007 年 10 月 22, 23 日に、熊の湯温泉については 2005 年 10 月 10 日にそれぞれ源泉、露天および浴槽から試料を採水した。ESI-MS 測定用の試料は 2008 年 1 月 10 日に熊の湯温泉源泉にて採取した。

### 2.2 色彩測定

色の見え方は個人によって異なるものであり、色を厳密に表現することは困難である。そこでコニカ ミノルタ CS-100 色彩色差計を用いて色彩測定を行い、客観的に評価した。本研究では Ohsawa *et al.* (2002) の方法で色彩測定を行った。測定結果は、国際照明委員会 (CIE) が 1931 年に定めた、色を数値で表す XYZ (Yxy) 表色系 (CIE1931 表色系) を用いて表した。XYZ 表色系は、光の三原色 (R=赤, G=緑, B=青) の加法混色の原理に基づいて発展したもので色度図を用いて Y (明度), x (色相), y (彩度) の 3 つの数値で表すことができる。

また、無彩色点 (x, y)=(0.3101, 0.3162) と測定した (x, y) を直線で結び、その直線の延長線と外縁との交点から単色光の色相の波長 (nm) を数値化した。測定は以下に述べる方法で行った。

現地では、直射日光および周りの景色を反射している範囲を避け遠隔測定を行った。室内では、暗室にて測定を行った。試料溶液を入れたガラス製角瓶の真横から人工太陽灯 (SOLAX XC-100A) を用いて、波長  $\lambda=370\sim 780$  nm, 中心光度約 3,000 cd の白色光を照射し、入射光の方向に対して  $90^\circ$  の方向から色彩計で測定した。対象物と太陽灯間、対象物と測定者間の距離は測定のとおり間隔をとるようにした。その際、背景色による影響をなくするために黒色用紙を背景にして測定した。

### 2.3 現地での測定と無機主要成分測定

国見温泉および熊の湯の源泉、露天および浴槽にて水温 (CUSTOM 製温度計 CT-500), pH (東亜電波工業製 pH 計 HM-20P), 酸化還元電位 (ORP, 東亜電波工業製 pH 計 HM-14P), 電気伝導度 (EC, 東亜電波工業製電気伝導度計 CM-14P) の測定を行った。

溶存無機主要成分の分析は、アルカリ度は中和滴定法、 $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  および  $\text{Mg}^{2+}$  は原子吸光度法、 $\text{Cl}^-$  および  $\text{SO}_4^{2-}$  はイオンクロマトグラフ法 (DIONEX 製 QIC IONCHROM ANALYZER),  $\text{H}_2\text{SiO}_3$  は吸光度法 (モリブデン青法, 日立製作所製分光光度計 U-3210 計),  $\text{Cu}^{2+}$  および  $\text{Fe}^{2+}$  は誘導結合プラズマ発光分光分析法 (ICP-AES) (SEIKO 製 SPS3000 型 ICP 発光分光分析装置) を用

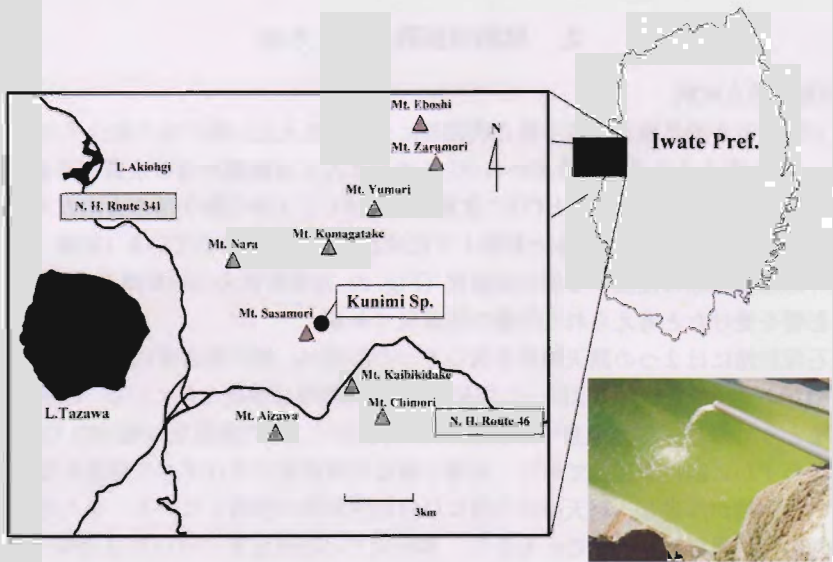


Fig. 1 A location map of Kunimi hot spring in Iwate Prefecture and a photograph of the open-air bath of Kunimi hot spring.

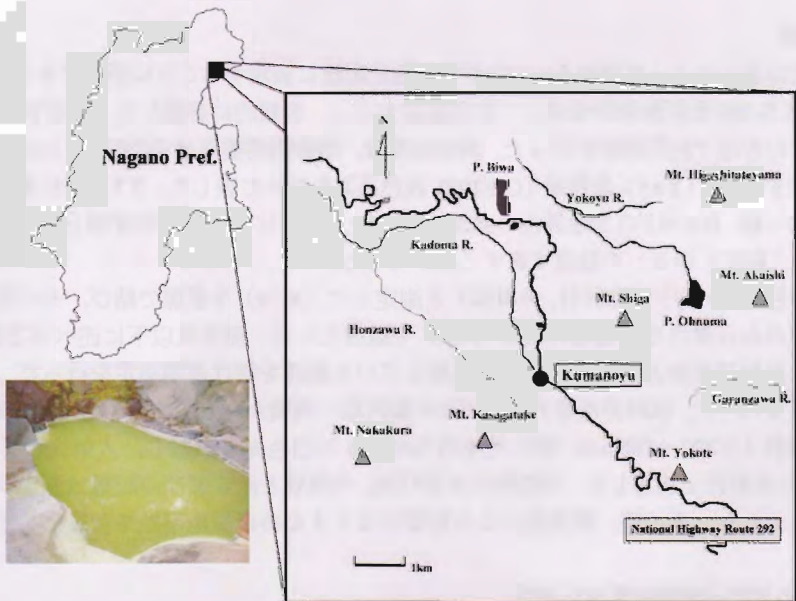


Fig. 2 A location map of Kumanoyu hot spring in Nagano Prefecture and a photograph of the open-air bath of Kumanoyu hot spring.

いた。試料水の硫化水素濃度はヨウ素滴定法により決定した。

## 2.4 硫黄化学種の同定

国見温泉および熊の湯温泉は硫黄泉として知られているので、硫黄化学種が緑色とどのように関

係しているのかを知ることは重要である。硫黄化学種は非常に多様で、pH、酸化還元電位、温度などの変化によってさまざまに変化する。硫黄は 9 種の酸化数をとりうるが、主な酸化数は硫化物イオンの  $-2$ 、単体硫黄の  $0$ 、硫酸イオンの  $+6$  である。硫黄は酸素と結合してチオ硫酸イオン ( $S_2O_3^{2-}$ )、亜硫酸イオン ( $SO_3^{2-}$ )、硫酸イオン ( $SO_4^{2-}$ ) を形成する。またその酸化過程で 2 つ以上の硫黄原子が結合して多硫化イオン ( $S_x^{2-}$ ) を生じる。そこで硫黄化学種の存在を確認し、それらが緑色呈色とどのように関係しているかを調べた。

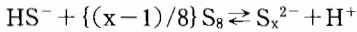
#### 2.4.1 UV-Vis 吸収スペクトル測定

国見温泉および熊の湯温泉の源泉の水を採取後、密栓して研究室に持ち帰り、適度に希釈した後、石英セル (1 cm) に入れ、日立製作所製分光光度計 U-3210 計で 200~500 nm の吸収スペクトルを測定した。

また、蒸留水に硫化水素を通じて生じた溶液と、硫黄を蒸留水に溶解させ硫化水素を通じた溶液 (多硫化イオンによる黄色を呈する) について同様の吸収スペクトルを測定し、源泉の水のスペクトルと比較した。

#### 2.4.2 ESI-MS 測定

多硫化イオンは硫黄化学種の中でも特に黄色を呈する特徴を持ち、硫化水素イオンの酸化反応 (Stuedel, 2003) や次式で表されるように硫黄と硫化水素イオンの反応 (Kleinjan *et al.*, 2003)



から生成される。酸性条件下では不安定で、中性からアルカリ性条件下では  $S_8^{2-}$ 、 $S_5^{2-}$ 、 $S_4^{2-}$ 、非常に強いアルカリ性では  $S_3^{2-}$ 、 $S_2^{2-}$  の形で存在する。

また、生物学的に生成された硫黄は無機的に生成された硫黄よりも水溶性であり、硫黄と硫化水素イオンとの反応速度が大きい (Kleinjan *et al.*, 2005) ので、実際の温泉水中では含まれる微生物の関与により、迅速に多硫化イオンが生成されていることが推測される。

Gun *et al.* (2004) は  $HS_2O_3^-$  や  $HS_9^-$  などの種々の硫黄化学種を ESI-MS によって同定することに成功した。そこで多硫化イオンによる呈色の仮説を検証するため、熊の湯温泉の源泉の水を密栓して放置し緑色に呈色した水を、コールドスプレーイオン化質量分析装置 (Cold-ESI 装置 JMS-T100S) によって ESI-MS 測定した。多硫化イオン  $S_x^{2-}$  の硫黄原子数  $x$  の分布を調べることで多硫化イオンの存在を検証した。ESI-MS 測定法とは、キャピラリーから噴霧された試料溶液に高電界を印加し、溶液中の試料分子をイオン分子として取り出し、質量/電荷数 ( $m/z$ ) にしたがって分離し、電気的に検出する質量分析法である。

### 2.5 懸濁コロイド微粒子

温泉水の青や白色は、温泉水中に含まれるコロイド微粒子による太陽光のレイリー散乱およびミー散乱によって呈色が説明される。散乱光の強度は波長の 4 乗に反比例し、粒子の体積の 2 乗に比例するので入射光の波長が短いほど、コロイド溶液の濃度が大きいほど散乱される光が強くなる。このため、この法則が成り立つ散乱 (レイリー散乱) の光は青色となる。

波長と同程度の大きさの粒子によって生じる散乱光はミー散乱と呼ばれ、コロイド粒子が大きいと入射する光の通過にずれが生じ、干渉が起こる。このとき散乱の方向は入射光の方向と同等となるので白色となる。また、レイリー散乱と異なり波長依存性は小さいとされている。

Ohsawa *et al.* (2002) はフィルター分画を使った粒度分析からレイリー散乱に関わるシリカコロイドの粒径を  $0.10 \sim 0.45 \mu\text{m}$  の範囲にあると推定した。同様に硫黄コロイド粒子についても強酸性条件下で  $0.10 \sim 0.45 \mu\text{m}$  の粒径である場合はレイリー散乱、 $1.2 \mu\text{m}$  以上の粒径である場合はミー散乱を生じさせていることが報告されている (恩田ら, 2003)。一方、その後行われた光散乱光度計を用い

たシリカコロイドの粒度分析結果では, 0.03~0.04 $\mu\text{m}$  ともっと小さいことが報告 (大沢ら, 2003) されており, 現場で直接, 光散乱光度計などを用いて直接測定しなければ正確な分布は得られ難いと考えられる.

### 2.5.1 CaCO<sub>3</sub>の飽和度

国見温泉および熊の湯温泉に含まれると考えられる懸濁コロイド微粒子は硫黄コロイドと炭酸カルシウムコロイドである. しかし複数の異なるコロイド微粒子が共存している場合のそれぞれの粒度分布を測定することは極めて難しく不可能に近いと考えられる. 特に炭酸カルシウムのフィルター分画での粒度分布は, ろ過の前後で著しく変化すると思われるので, 粒度についての情報は得ることはできないと考えられる. そこで温泉水に炭酸カルシウムが存在しうるかをその飽和度の点から考察した. 源泉および浴槽の水の炭酸カルシウムの飽和度を以下のように計算した.

$\text{Ca}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{CaCO}_3$  の平衡定数 (溶解度積) を  $K_{sp}$  すると, 方解石に対する飽和指数 Saturation Index (SI) は  $\text{SI} = \log([\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}]/K_{sp})$  で与えられ, 方解石に関する溶解平衡への到達度の目安になる. アルカリ度と pH から計算から求めた  $\text{CO}_3^{2-}$  濃度と分析した  $\text{Ca}^{2+}$  濃度をそれぞれの活量に変換し, 上の式に代入して SI を算出した. ここで各イオンの活量はイオンの活量係数をデバイ-ヒュッケルの拡張理論式にイオン強度を代入して求めた.

### 2.5.2 走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察, 点分析および面分析

試料水をニュクレポア製メンブランフィルター (孔径 0.1 $\mu\text{m}$ ) でろ過し, ろ紙上の微粒子の形状および組成を知るために走査型電子顕微鏡 (日本電子社製 JSM-5800LV) で観察し, 写真撮影と点分析および面分析を行った.

## 3. 結果および考察

### 3.1 色彩測定

国見温泉および熊の湯温泉の露天, 内湯の色彩測定の結果を Table 1 に示した. 国見温泉の露天, 内湯の湯船の深さは全て 68 cm 以下であり, 熊の湯温泉の露天, 内湯の湯船の深さは 59 cm 以下であった. これらの結果は全て一般的に黄緑~緑色とされる色相波長 (緑: 500~555 nm, 黄緑: 555~570 nm) のなかに存在するが, 露天では曇天の場合は, 色相が長波長側にシフトした (Fig. 3). これは天候や時間帯によって変化する太陽光の分光分布が関係していると推定される. 晴天時の正午 $\pm$ 2時間の太陽光は可視光線の短波長と長波長の光がほぼ均一に存在するが, 曇天や朝夕の光などでは, 光源の分光分布が異なる (短波長光の相対強度が小さい) ことにより溶液の色相が変化する可能性が考えられる.

Table 1 The data of hue wavelength (WL) of Kunimi and Kumanoyu hot spring waters.

| Sampling location | Sampling date | WL/nm |
|-------------------|---------------|-------|
| Kunimi-open air   | 26-Oct-05     | 561   |
| Kunimi-indoor1    | 26-Oct-05     | 557   |
| Kunimi-indoor2    | 26-Oct-05     | 553   |
| Kunimi-open air   | 22-Oct-07     | 569   |
| Kunimi-open air   | 23-Oct-07     | 563   |
| Kunimi-indoor3    | 23-Oct-07     | 562   |
| Kunimi-indoor4    | 23-Oct-07     | 563   |
| Kumanoyu-open air | 10-Oct-05     | 562   |
| Kumanoyu-indoor   | 10-Oct-05     | 572   |

### 3.2 水温, pH, 酸化還元電位, 電気伝導度および無機主要成分

国見温泉および熊の湯温泉の源泉, 露天, 内湯の水温, pH, 酸化還元電位 (ORP) および電気伝導度測定の結果を Table 2 に示した. 源泉から浴槽へ導入される経路における pH, 酸化還元電位, 電気伝導度の変動は大きくないということがわかった. 特に ORP の変化は少なく大きな負の値を

浴槽でも維持していることは、呈色の変化する五色温泉（源泉：-351 mV、浴槽：-156 mV）や弁天鉱泉（源泉：-235 mV、浴槽：2 mV）とは大きな違いであり、2007年採取の国見温泉の露天風呂の EC と数種の成分が低いのは温度調整のために使われた湧水の混入の結果と考えられる。無機主要成分中では、アルカリ度（炭酸イオン、炭酸水素イオン）とナトリウムイオンの濃度が高いことから、国見温泉は含硫黄-ナトリウム-炭酸水素塩泉であり、熊の湯温泉は含硫黄-カルシウム・ナトリウム-硫酸塩・炭酸水素塩温泉であることがわかる。

両温泉の Fe 含量および Cu 含量に関しては ppb オーダーで極めて濃度が低く (Table 3)、これらが呈色に関係している可能性はないと判断された。

### 3.3 硫黄化学種の同定

溶液中での化学種存在領域を pH と電位の関係から二次元座標上に示したものは Eh-pH 図、またはプールのダイアグラム (Pourbaix Diagram) と呼ばれる。常温、常圧下での硫黄化学種を含む溶液の Eh-pH 図 (Krauskopf, 1967) 上に測定した pH と ORP の値をプロットした。両温泉のすべての試料は硫化水素イオンの安定領域に存在していることがわかった (Fig. 4)。したがって硫黄化学種としては硫化水素イオン (HS<sup>-</sup>) の濃度が最も高い (Table 4)。また図中には表現されていないが硫化水素イオンが酸化をうけて硫酸イオンに変わる過程では硫化水素イオンと硫酸イオンの間には、酸化数の異なるさまざまな準安定物質 S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup> や S<sub>x</sub><sup>2-</sup> などができてくるものと考えられる。

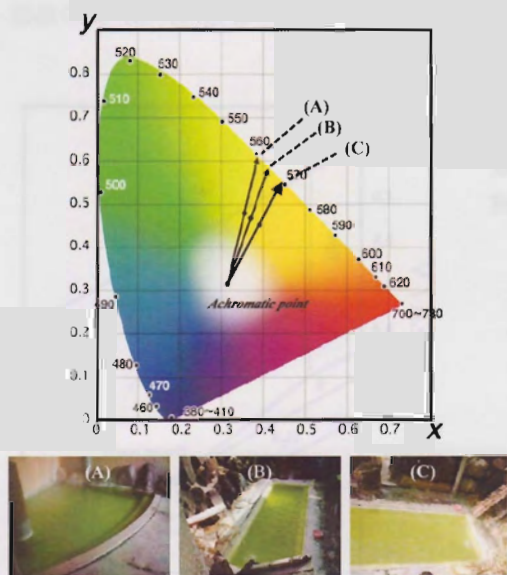


Fig. 3 Examples of calorimetric data shown on the xy-chromaticity diagram established by Commission Internationale d'Eclairage (CIE) in 1931. The boxed color photographs were taken in 2007. Photograph (A) was taken in indoor bath tab 3, photograph (B) in open-air bath tab at the time of the fine sky and photograph (C) in open-air bath tab at the time of the cloudy sky.

Table 2 The water chemistry of Kunimi and Kumanoyu hot spring waters.

| Sampling location | Sampling date | Water Temp. /°C | pH   | ORP /mV | EC /Sm <sup>-1</sup> | Alk /meqL <sup>-1</sup> | Content/mg L <sup>-1</sup> |                |                  |                  |                 |                               |                                 |
|-------------------|---------------|-----------------|------|---------|----------------------|-------------------------|----------------------------|----------------|------------------|------------------|-----------------|-------------------------------|---------------------------------|
|                   |               |                 |      |         |                      |                         | Na <sup>+</sup>            | K <sup>+</sup> | Ca <sup>2+</sup> | Mg <sup>2+</sup> | Cl <sup>-</sup> | SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> | H <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> |
| Kunimi-source     | 27-Oct-05     | 51.6            | 6.91 | -351    | 0.471                | 41.3                    | 909                        | 31.6           | 128              | 84.7             | 205             | 237                           | 135                             |
| Kunimi-open air   | 26-Oct-05     | 45.6            | 7.22 | -352    | 0.434                | 36.2                    | 861                        | 28.2           | 110              | 71.1             | 193             | 223                           | 92.3                            |
| Kunimi-indoor1    | 26-Oct-05     | 42.4            | 7.19 | -359    | 0.463                | 39.8                    | 909                        | 31.4           | 104              | 79.9             | 203             | 235                           | 99.2                            |
| Kunimi-indoor2    | 26-Oct-05     | 39.5            | 7.18 | -359    | 0.463                | 38.7                    | 935                        | 35.5           | 105              | 78.7             | 201             | 231                           | 99.5                            |
| Kunimi-source     | 23-Oct-07     | 42.4            | 7.23 | -342    | 0.453                | 38.2                    | 856                        | 28.1           | 120              | 73.8             | 259             | 267                           | 83.3                            |
| Kunimi-open air   | 22-Oct-07     | 47.2            | 7.79 | -369    | 0.403                | 35.0                    | 823                        | 27.3           | 87.4             | 75.5             | 252             | 293                           | 80.0                            |
| Kunimi-indoor3    | 22-Oct-07     | 47.4            | 7.69 | -337    | 0.426                | 37.7                    | 839                        | 26.4           | 126              | 76.9             | 254             | 261                           | 82.8                            |
| Kunimi-indoor4    | 22-Oct-07     | 37.7            | 7.50 | -363    | 0.424                | 36.4                    | 927                        | 26.9           | 120              | 76.2             | 256             | 296                           | 81.5                            |
| Kumanoyu-source   | 10-Oct-05     | 47.8            | 7.28 | -378    | 0.140                | 6.50                    | 103                        | 5.06           | 173              | 20.1             | 72.9            | 276                           | 118                             |
| Kumanoyu-open air | 10-Oct-05     | 40.7            | 7.47 | -366    | 0.129                | 5.78                    | 99.6                       | 5.31           | 178              | 18.6             | 84.2            | 331                           | 105                             |
| Kumanoyu-indoor   | 10-Oct-05     | 44.1            | 7.42 | -381    | 0.128                | 5.87                    | 96.5                       | 5.24           | 176              | 18.9             | 64.6            | 357                           | 107                             |

### 3.3.1 UV-Vis 吸収スペクトル

熊の湯温泉の源泉の水を採取後1日放置してUV吸収スペクトルを測定するとFig. 5に見られるような230 nm 付近に極大吸収を示すスペクトルが得られた. 甘露寺(1963)は本邦の硫黄泉と種々の硫黄化合物水溶液の吸収スペクトルと比較し, 硫黄泉を空气中に放置した時に起こる成分変化と吸収スペクトルの変化を追跡し,  $\text{H}_2\text{S}$  溶液の酸性を弱めていくと吸収が増加し, 中性, 弱アルカリ性では230 nm 付近に極大吸収があることを実験的に示した. Ellis and Golding (1959)によれば, これは $\text{HS}^-$ に起因するという. 国見温泉源泉のUV吸収スペクトル(Fig. 6)も, 熊の湯温泉同様 $\text{HS}^-$ によると考えられる230 nm 付近に極大吸収がみられるが, それより長波長側にも尾を引くような吸収が見られ, 可視部側まで伸びているように見える. これは甘露寺(1963)が多硫化ナトリウム水溶液の吸収スペクトルの特徴として250 nm 付近より長波

Table 3 The data of total Fe and Cu contents of Kunimi and Kumanoyu hot spring waters.

| Sampling location | Sampling date | Fe /ppm | Cu /ppm |
|-------------------|---------------|---------|---------|
| Kunimi-source     | 27-Oct-05     | 0.46    | 0.03    |
| Kunimi-open air   | 26-Oct-05     | 0.33    | 0.03    |
| Kunimi-indoor1    | 26-Oct-05     | 0.37    | 0.04    |
| Kunimi-indoor2    | 26-Oct-05     | 0.44    | 0.03    |
| Kunimi-source     | 22-Oct-07     | 0.17    | <0.02   |
| Kunimi-open air   | 22-Oct-07     | 0.10    | <0.02   |
| Kunimi-indoor3    | 23-Oct-07     | 0.16    | <0.02   |
| Kunimi-indoor4    | 23-Oct-07     | 0.03    | <0.02   |
| Kumanoyu-source   | 10-Oct-05     | 0.003   | 0.001   |
| Kumanoyu-open air | 10-Oct-05     | 0.004   | 0.002   |
| Kumanoyu-indoor   | 10-Oct-05     | 0.003   | 0.002   |

Table 4 The data of  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{HS}^-$  content and Saturation Index (SI) for  $\text{CaCO}_3$  of Kunimi and Kumanoyu hot spring waters.

| Sampling location | Sampling date | $\text{H}_2\text{S}/\text{mgL}^{-1}$ | $\text{HS}^-/\text{mgL}^{-1}$ | SI ( $\text{CaCO}_3$ ) |
|-------------------|---------------|--------------------------------------|-------------------------------|------------------------|
| Kunimi-source     | 27-Oct-05     | 52.7                                 | 71.8                          | 0.719                  |
| Kunimi-open air   | 26-Oct-05     | 25.1                                 | 62.7                          | 0.851                  |
| Kunimi-indoor1    | 26-Oct-05     | 25.1                                 | 55.1                          | 0.783                  |
| Kunimi-indoor2    | 26-Oct-05     | 29.4                                 | 59.9                          | 0.727                  |
| Kunimi-source     | 23-Oct-07     | 36.5                                 | 88.0                          | 0.905                  |
| Kunimi-open air   | 22-Oct-07     | 9.47                                 | 78.3                          | 1.28                   |
| Kunimi-indoor3    | 22-Oct-07     | 9.31                                 | 70.8                          | 1.37                   |
| Kunimi-indoor4    | 22-Oct-07     | 17.5                                 | 71.9                          | 1.14                   |
| Kumanoyu-source   | 10-Oct-05     | 6.25                                 | 18.5                          | 0.430                  |
| Kumanoyu-open air | 10-Oct-05     | 9.39                                 | 38.1                          | 0.507                  |
| Kumanoyu-indoor   | 10-Oct-05     | 8.83                                 | 34.0                          | 0.487                  |

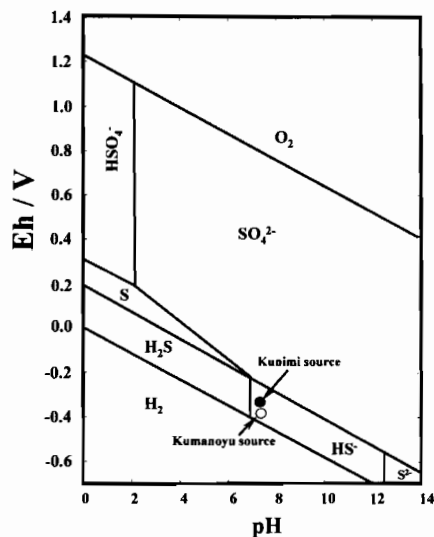


Fig. 4 The figure which plotted the data measured at the source of Kunimi (2007) and Kumanoyu hot spring (2005) on the ORP-pH diagram created by Krauskoph (1967).



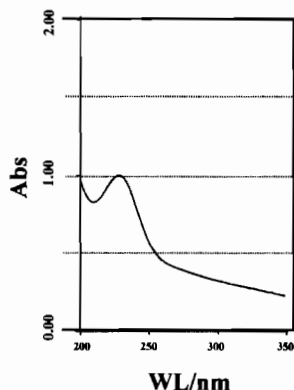


Fig. 5 Absorption spectrum of the water colored in green after having left the water of source of Kumanoyu hot spring for a few days.

長側にむかって紫外部より可視部に吸収が見られるという報告と整合的である。また密栓をしてそれらの溶液のスペクトルの経時変化を追跡すると  $\text{HS}^-$  による吸収ピークは短波長側へシフトし最終的には消失した (Fig. 6)。これは  $\text{HS}^-$  が  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  になる過程 (最終的には  $\text{SO}_4^{2-}$  になる) と考えられる (甘露寺, 1963)。300~500 nm の吸収帯の吸光度は黄色が薄くなるに伴い小さくなった。これが黄色呈色とどのような関係があるかを明確にするため、蒸留水に硫化水素を通じた溶液 (無色) と硫黄を蒸留水に溶解させ硫化水素を通じた溶液 (黄色) の UV-Vis 吸収スペクトルの経時変化を比べた (Fig. 7 および Fig. 8)。前者は 230 nm 付近に  $\text{HS}^-$  に起因すると思われる吸収ピークが見られたが、そのピークは時間が経過すると共に次第に低波長側にシフトし、小さくなった。一方後者の黄色に呈した水溶液では

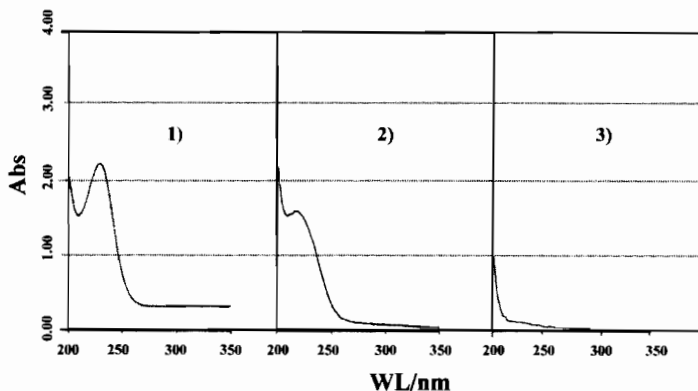


Fig. 6 Change of absorption spectrum of the water<sup>1)</sup> colored in green after having left the water of source of Kunimi hot spring for a few days. 2) and 3) are the spectra of the water after having left it more for 5 and 15 days, respectively.

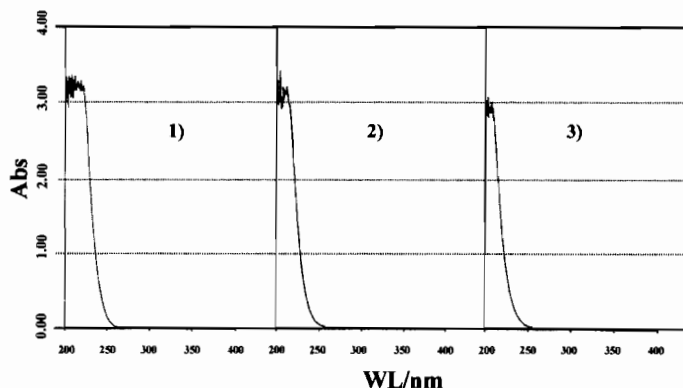


Fig. 7 Change of absorption spectrum of the water<sup>1)</sup> made by conduction  $\text{H}_2\text{S}$  into the distilled water. 2) and 3) are the spectra of the water after having left it more for 11 and 16 days, respectively.

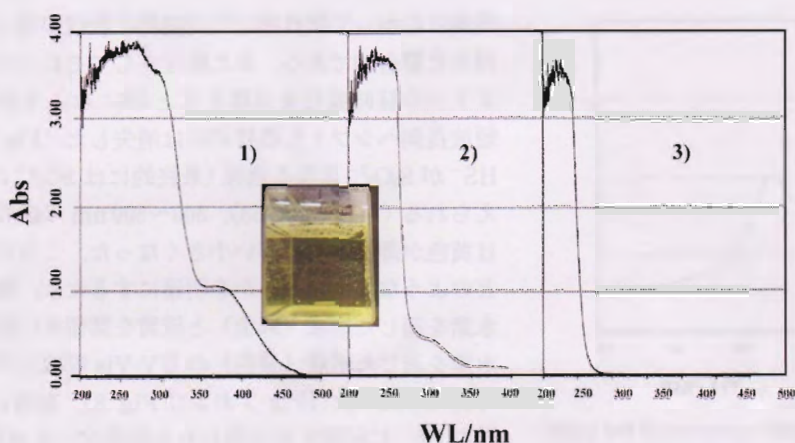


Fig. 8 Change of absorption spectrum of the water<sup>1)</sup> made by conduction  $\text{H}_2\text{S}$  into the water after dissolving elemental sulfur in distilled water. 2) and 3) are the spectra of the water after having left it more for 5 and 15 days, respectively.

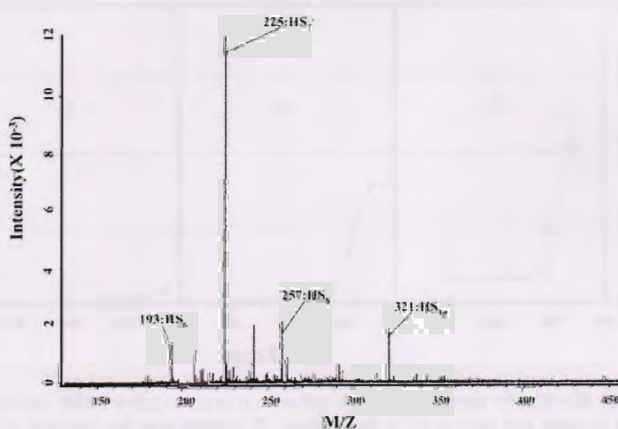


Fig. 9 ESI-MS spectra of water colored in green after having left the water of source of Kumanoyu hot spring for a few days.

230~250 nm 付近に  $\text{HS}^-$  に起因すると思われる吸収ピークと共に 300~500 nm に他の化学種のも  
 のと思われる吸収がみられ、時間が経過し黄色が退色するとともに次第に小さくなった。この 300  
 ~500 nm における吸収帯は紫外-可視 (UV-Vis) 領域において異なる硫黄原子数の多硫化イオン  
 $\text{S}_x^{2-}$  が混在する多硫化イオン水溶液のスペクトルであると推定される。熊の湯および国見温泉源泉  
 を 1 日放置し緑色に着色した溶液のスペクトル (Fig. 5 および Fig. 6) も 300~350 nm に吸収帯が  
 見られたことから、この吸収帯は多硫化イオン  $\text{S}_x^{2-}$  によるものと判断される。

### 3.3.2 ESI-MS 測定

熊の湯温泉の源泉の試料水について、ミリポア製メンブランフィルター (孔径 0.025  $\mu\text{m}$ ) でろ過  
 した溶液を ESI 測定したところ、多硫化イオン  $\text{S}_x^{2-}$  は  $\text{H}^+$  が付加した  $\text{HS}_x^-$  の形で検出され、その  
 硫黄原子数  $x$  は 7 を主に、その他 6, 8, 10 が混在していることがわかった (Fig. 9)。国見温泉の試  
 料水は積雪のため秋以降のサンプリングが不可能であったため、ESI-MS 測定の機器調整とのタイ

ミングが合わず ESI-MS 測定は行えなかったので比較ができなかったが、緑色呈色した温泉水には多硫化イオンが存在していることが強く示唆された。また硫黄種のなかでも硫黄原子数 7 の化学種は黄色を呈する (Steudel and Eckert, 2003) と言われていることから、多硫化イオン  $S_x^{2-}$  が黄色呈色因子であることは両温泉においても確実であると考えられる。

### 3.4 懸濁物質

#### 3.4.1 $CaCO_3$ 飽和度

Table 4 に両温泉の SI の計算値を示した。全ての試料水の SI が  $SI > 0$  であることから、 $CaCO_3$  に関してどちらの温泉水に対しても過飽和であることが確認された。このことは源泉においても源泉から浴槽に導入される過程においても、また浴槽においても  $CaCO_3$  の沈殿が生じる潜在的可能性があることを示している。このことは露天風呂の縁の白色の固着物や配管に詰まった白色物質の粉末 X 線分析によって三方晶系の方解石 (カルサイト) や斜方晶系の霰石 (アラゴナイト) が確認されたことと整合的であった。

#### 3.4.2 走査型電子顕微鏡観察、点分析および面分析

国見温泉および熊の湯温泉水の  $0.1\mu m$  のろ紙でろ過後、ろ紙上の物質の走査型電子顕微鏡観察、点分析および面分析の結果の例を Figs. 10~13 に示した。両温泉水の懸濁物質についての点分析では硫黄およびカルシウム (Fig. 10, Fig. 11) の高いピークが検出された。面分析からも濾紙上の懸濁物質には硫黄 (Fig. 12, Fig. 13) が確認された。炭酸カルシウムの飽和度計算の結果とも矛盾せず、Fig. 10 に見られるような種々のサイズのカルサイトやアラゴナイトなどの炭酸カルシウムの結晶微粒子が懸濁している可能性は極めて高いと言える。これらのことから両温泉水とも硫黄および炭酸カルシウムの微粒子が温泉水中には懸濁していると結論される。

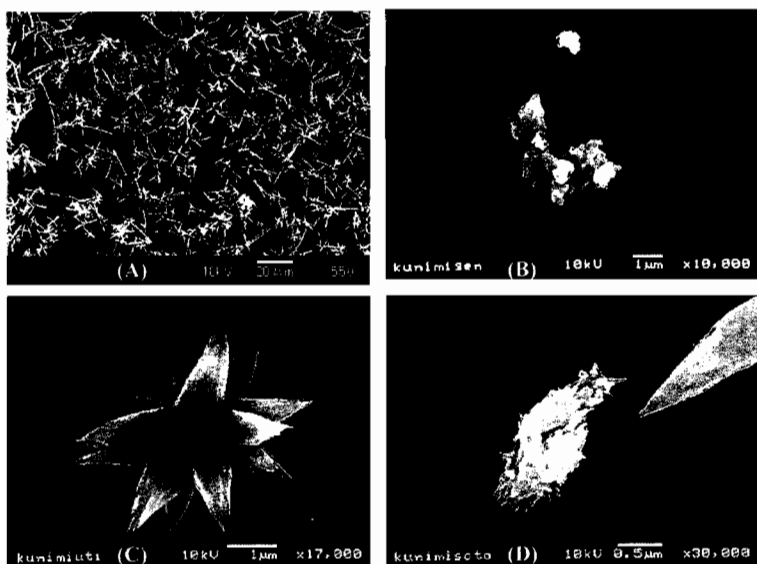


Fig. 10 Examples of SEM photographs of the substance on Nuclepore membrane filter ( $0.1\mu m$  pore size) after filtering of the Kunimi hot spring water. (A) : Indoor bath tab1 (2005) ( $\times 550$ ), (B) : Source (2005) ( $\times 10,000$ ), (C) : Indoor bath tab2 (2005) ( $\times 17,000$ ) and (D) : Open-air bath tab (2005) ( $\times 30,000$ ).

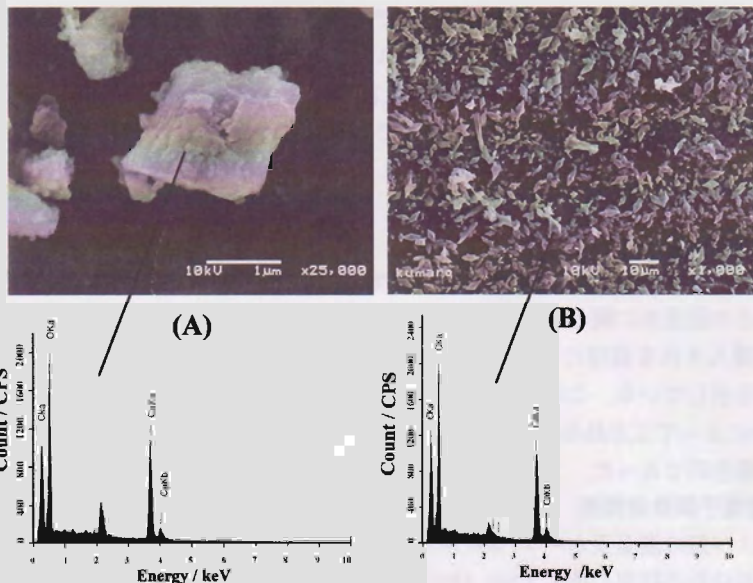


Fig. 11 Examples of SEM photographs with point analyses by EDX of the substance on Nuclepore membrane filter ( $0.1\mu\text{m}$  pore size) after having filtered the Kumanoyu hot spring water. (A) : Source (2005) ( $\times 25,000$ ) and (B) : Open-air bath (2005) ( $\times 1,000$ ).

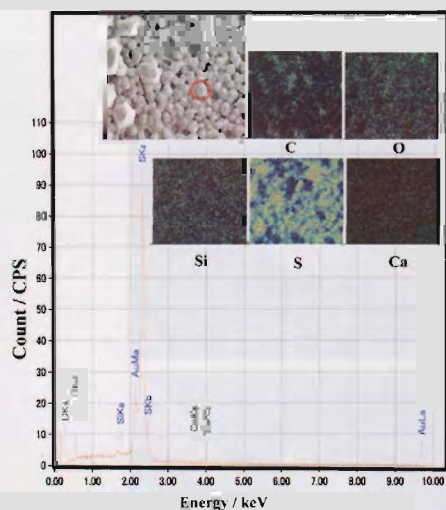


Fig. 12 Example of SEM mapping image with point analyses by EDX of the substance on Nuclepore membrane filter ( $0.1\mu\text{m}$  pore size) after having filtered the Kunimi hot spring water.

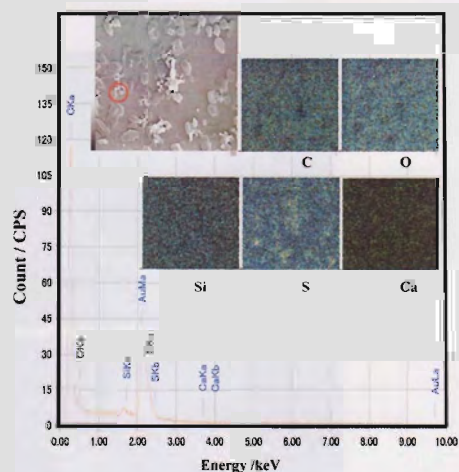


Fig. 13 Example of SEM mapping image with point analyses by EDX of the substance on Nuclepore membrane filter ( $0.1\mu\text{m}$  pore size) after having filtered the Kumanoyu hot spring water.

### 3.5 緑色溶液の再現

熊の湯温泉および国見温泉の緑色を呈する温泉水には多硫化イオン  $\text{S}_x^{2-}$  と硫黄コロイドや炭酸カルシウムの微粒子が存在していることから、「この緑色は多硫化イオンによる黄色呈色と懸濁微

粒子のレイリー散乱による青色呈色との合成によるものである」という作業仮説が提出される。この仮説を検証するため、室内で生成させた多硫化イオン水溶液（色相波長：570 nm）と多硫化イオン水溶液に nm サイズの炭酸カルシウムを懸濁させ、それぞれの色彩測定を行った。多硫化イオン水溶液は緑色温泉の生成条件を模して、以下のような手順で生成させた。蒸留水 3L をアクリル容器に入れ、細粉した粉末硫黄（1~1.5 g）を懸濁させ硫化水素を ORP が -350 mV 付近になるまで通じ、水酸化ナトリウムを加え pH を 7 に調整した。生成した多硫化イオン水溶液（Fig. 8 参照）を黒色の背景板を用い、光源に対し垂直方向から色彩測定を行った。さらに、一次粒子径が 80 nm の炭酸カルシウム（白石工業株式会社、品名：白艶華 PZ）を加え、同様に色彩測定を行った。多硫化イオン水溶液（B）と多硫化イオン水溶液に炭酸カルシウムの微粉末を加えた水溶液（C）の写真と色彩測定結果をプロットした色度図を Fig. 14 に示した。多硫化イオン水溶液の色相波長は 570 nm であり、多硫化イオン水溶液に炭酸カルシウムの微粉末を加えた水溶液の色相波長は 561 nm であった。この実験から国見・熊の湯温泉の緑色呈色も多硫化イオンによる黄色呈色と懸濁微粒子のレイリー散乱による青色の合成で説明できると考えられる。

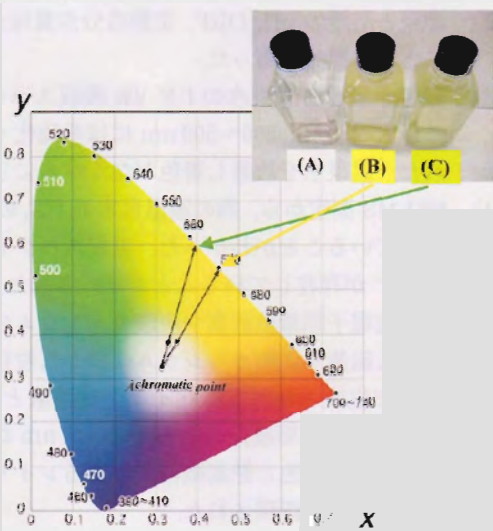


Fig. 14 Chromimetric data shown on the xy-chromaticity diagram established by Commission Internationale d'Eclairage (CIE) in 1931. Photographs are (A) : distilled water, (B) : the water containing polysulfide ion and (C) : the water added  $\text{CaCO}_3$  (average particle size  $\approx 80$  nm) into (B).

### 3.6 微生物による緑色の可能性の検証

熊の湯温泉および国見温泉における緑色温泉の呈色機構に関して種々の分析、室内実験を行ったが、微生物による緑色呈色についても検討しておく必要がある。温泉に生息する微生物の中で色素を保有しているものには、シアノバクテリア、緑色硫黄細菌、紅色硫黄細菌などが挙げられる。シアノバクテリアと緑色硫黄細菌は共に緑色を呈しており、特に緑色硫黄細菌は硫化水素を素に光合成により硫黄を生成する特性をもつ。

微生物による呈色の可能性を調べるため、源泉からの排水路より微生物が含まれると思われる緑色物質を持ち帰り顕微鏡で観察した。顕微鏡で調べた結果、シアノバクテリア (*Oscillatoria* spp.) が観察されたが、それ以外緑色を呈する微生物が見られなかったことから、緑色硫黄細菌による温泉の緑色呈色は否定されるものと考えられる。

## 4. 結 論

本研究による緑色温泉の呈色因子および呈色機構に関する結論を以下に示す。

- 1) 色彩測定から国見温泉、熊の湯温泉の色相波長の範囲は 553~572 nm であり、緑色~黄緑色であったが、測定時間や天候によっても若干相違がみられた。これは照射光の分光分布の違いによるものと結論された。

- 2) 源泉と浴槽の pH, ORP, 主要成分含量は大きくは異ならなかった。特に ORP の変化が少ないことが特徴的であった。
- 3) 緑色を呈する温泉水の UV-Vis 吸収スペクトルから, 230 nm 付近に硫化水素イオンに起因する極大吸収が, 300~500 nm には多硫化イオンの黄色に関与すると考えられる吸収帯が確認された。温泉水を放置し着色がなくなるにしたがい, この吸収帯も消失した。
- 4) ESI-MS 測定から, 熊の湯温泉水の  $\text{HS}_x$  の硫黄原子数  $x$  の分布は 7 を主にその他 6, 8, 10 が混在していることがわかった, 吸収スペクトルと ESI-MS 測定から熊の湯温泉水には多硫化イオン  $\text{S}_x^{2-}$  が存在していることが確認された。
- 5) 走査型電子顕微鏡観察や炭酸カルシウムの飽和度を考慮すると, 国見温泉および熊の湯温泉水中には硫黄や炭酸カルシウムの様々な粒径の懸濁微粒子が多量に存在している。
- 6) 室内で生成させた多硫化イオン水溶液とそれに nm サイズの炭酸カルシウム微粒子を懸濁させた溶液の色相波長を比べると 570 nm から 562 nm ヘシフトした, このことから多硫化イオン水溶液の黄色と懸濁微粒子によるレイリー散乱機構による青色との合成で緑色の溶液が生成されることが再現された。

以上より, 国見温泉および熊の湯温泉水の緑色呈色は源泉から浴槽へ導入される過程で  $\text{H}_2\text{S}$  と  $\text{S}$  との反応により生成された多硫化イオン  $\text{S}_x^{2-}$  による黄色呈色と析出してきた硫黄や炭酸カルシウムの懸濁微粒子 (おそらく  $0.1\mu\text{m}$  以下) によるレイリー散乱による青色呈色との合成によるものと結論される。したがって分光分布の異なる朝夕および白昼の太陽光では観測される色相波長が異なり, 短波長光のレイリー散乱が関与する白昼時, 特に晴天時により緑色 (低い色相波長) になるものと考えられる。

本研究では緑色温泉の定性的な呈色機構を提出したが, 懸濁微粒子の正確な粒度分布測定や種々の室内実験を行い, 定量的呈色機構を明らかにする必要がある。これは今後の課題としたい。

## 謝 辞

本研究は試料採取を快諾してくださいました国見温泉石塚旅館, 熊の湯ホテルの皆様のご協力によって実現いたしました。ここに深く感謝の意を表します。走査型電子顕微鏡観察でお世話になりました国立環境研究所化学環境研究領域動態化学研究室の功刀正行博士, 同研究所共通機器室の中村みなみ氏に御礼を申し上げます。顕微鏡観察においてご指導を頂きました東邦大学理学部生物学科遺伝進化部門・細胞構造学研究室の宮地和幸教授に御礼を申し上げます。ESI 測定のご指導, ご助言を頂きました東邦大学理学部化学科構造有機化学教室幅田揚一教授に御礼を申し上げます。

本研究の一部は, 東邦大学理学部促進研究費 (研究課題: 着色天然水の呈色因子および呈色機構に関する地球化学的研究) の援助を受けて行われました。記して関係各位に謝意を表します。

## 引用文献

- Ellis, A. J. and Golding, R. M. (1959) : Spectrophotometric determination of the acid dissociation constants of hydrogen sulphide. *J. Chem. Soc. Part 1*, 127-130.
- Gun, J., Modestov, A. D., Kamyshny, Jr. A., Ryzkov, D., Gitis, V., Goifman, A., Lev, O., Hultsch, V., Grischek, T. and Worch, E. (2004) : Electrospray ionization mass spectrometric analysis of aqueous polysulfide solutions. *Microchem. Acta*, **146**, 229-237.
- 加藤武雄, 志田 勇 (1971) : 秋田駒ヶ岳のなりたち 2. 秋田駒ヶ岳周辺の温泉および陸水, 火山, **16**, 90-97.
- 甘露寺泰雄 (1963) : 硫黄泉に関する研究 (第一報) 硫黄泉の吸収スペクトルについて. *薬学雑誌*,

**83**, 513-518.

Kleinjan, W.E., de Keizer, A. and Janssen, A.J.H. (2003) : Biologically produced sulfur particles and polysulfide ions. *Top. Curr. Chem.* **230**, 167-188.

Kleinjan, W.E., de Keizer, A. and Janssen, A.J.H. (2005) : Equilibrium of the reaction between dissolved sodium sulfide and biologically produced sulfur. *Biointerfaces*, **43**, 228-237.

Krauskopf, K.B. (1967) : Introduction to Geochemistry, p. 270, International ed., McGraw-Hill Book, New York : Kogakusha, Tokyo.

Ohsawa, S., Kawamura, T., Takamatsu, N. and Yusa, Y. (2002) : Rayleigh scattering by aqueous colloidal silica as a cause for the blue color of hydrothermal water. *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, **113**, 49-60.

大沢信二, 恩田裕二, 高松信樹 (2003) : 海地獄の呈色に関する色彩学的・地球化学的研究, 大分県温泉調査研究会報告, **54**, 15-24.

Ohsawa, S., Saito, T., Yoshikawa, S., Mawatari, H., Yamada, M., Amita, K., Takamatsu, N., Sudo, Y. and Kagiya, T. (2009) : Color change of lake water at the active crater lake of Aso volcano, Yudamari, Japan : is it response to change in water quality induced by volcanic activity? *Limnology*, DOI 10.1007/s10201-009-0304-6.

恩田裕二, 大沢信二, 高松信樹 (2003) : 活動的強酸性火口湖の呈色因子に関する色彩学的・地球化学的研究. *陸水学雑誌*, **64**, 1-10.

Studel, R. (2003) : Inorganic polysulfides  $S_n^{2-}$  and radical anions  $S_n^{\cdot-}$ . *Top. Curr. Chem.*, **231**, 127-152.

Studel, R. and Eckert, B. (2003) : Solid sulfur allotropes. *Top. Curr. Chem.* **230**, 1-79.