



北海道豊富温泉の地球化学的特徴と有機成分の起源生物

井上源喜^{1)*}, 内野栄治²⁾, 高野敬志³⁾

(平成31年4月3日受付, 令和元年5月16日受理)

Geochemical Characteristics of Toyotomi Hot Spring in Hokkaido, Japan and the Source Organisms of Organic Components

Genki I. MATSUMOTO^{1)*}, Eiji UCHINO²⁾ and Keishi TAKANO³⁾

Abstract

We studied major chemical components and organic components in Toyotomi hot spring to elucidate their geochemical characteristics and the sources of organic components in hot spring waters, suspended solids, Yunohana (hot spring deposit) and oil samples. Major chemical components were Na^+ , Cl^- and HCO_3^- , and composed of NaCl and NaHCO_3 . Dissolved salts in fossil seawater and bicarbonate ion originated from decomposition of organic components formed these salt composition. Ca^{2+} and Mg^{2+} were partly deposited under weak alkaline conditions. SO_4^{2-} was reduced into H_2S under reductive conditions and removed from water bodies.

A series of *n*-alkanes were completely disappeared probably due to microbial decomposition of hydrocarbons. Sterane composition showed that major sources of hydrocarbons are vascular plants with some influences of diatoms. Oils are mainly derived from the Haboro Formation formed in flubio-deltaic environments containing coal, and are considerably influenced by Koitoi Formation formed in marine environment composed of diatomaceous soft mudstone. Fatty acids and sterols are, however, derived from mainly microorganisms, such as microalgae as well as small amounts of eubacteria and vascular plants in the hot spring environments. Epimerization of triterpanes attained near thermal equilibrium state, but no steranes reached equilibrium state, and thus were moderately influenced by thermal

¹⁾大妻女子大学社会情報学部環境情報学専攻 〒206-8540 東京都多摩市唐木田2-7-1. ¹⁾Department of Environmental Science, Faculty of Social Information Studies, Otsuma Women's University, 2-7-1, Karakida, Tama-shi, Tokyo 206-8540. 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12. Present address: Institute of Human Culture Studies, Otsuma Women's University, 12 Sanban-cho, Chiyoda-ku, Tokyo 102-8357, Japan. *Corresponding author: E-mail genki@otsuma.ac.jp, TEL 03-5275-6047, FAX 03-3222-1928.

²⁾内野温泉科学研究所 〒299-5246 千葉県勝浦市興津久保山台39-1. ²⁾Uchino Hot Spring Science Laboratory, 39-1 Okitsukuboyamadai, Katsuura-shi, Chiba 299-5246, Japan.

³⁾北海道立衛生研究所 〒060-0819 札幌市北区北19条西12丁目. ³⁾Hokkaido Institute of Public Health, North 19, West 12, Kita-Ku, Sapporo, Hokkaido 060-0819, Japan.

stress in sedimentary environments.

Key words : Toyotomi hot spring, geochemical characteristics, organic components, major chemical components, organic component sources

要 旨

本研究では豊富温泉の主要化学成分と有機成分の地球化学的特徴を明らかにし、有機成分の起源を解明するために、温泉水、懸濁物、湯の花および油分の分析を行った。主要化学成分はナトリウムイオン、塩化物イオンおよび炭酸水素イオンからなり、食塩と重曹から構成される。化石海水が主要な塩分であるが、有機成分の分解による二酸化炭素から炭酸水素イオンが加わったと考えられる。カルシウムイオンとマグネシウムイオンは弱アルカリ性で一部が沈殿除去、硫酸イオンは堆積環境で硫化水素に還元され除去された。炭化水素は一連の *n*-アルカンが全く見られず、かなりの程度で微生物分解を受けていると判断される。有機成分の起源は、油分についてはステラン組成より維管束植物の寄与が最も大きく、珪藻の寄与がかなりあり、それ以外の藻類の寄与は極めて小さい。油分は新生代古第三紀の石炭を含む羽幌層（三角州堆積物）が主要な起源で、新第三紀の珪質岩の影響がある。堆積環境は三角州堆積物から海底堆積物であると考えられる。その他の有機成分は脂肪酸組成およびステロールから現世の藻類成分が卓越し、少量の真正細菌および維管束植物の影響があるとみることができると判断される。

トリテルパンのエピ化はほぼ平衡に達しているが、ステランのエピ化は平衡に達しておらず、オイルの熟成度は中程度である。豊富温泉にはオイル中のタール成分（タール療法）がアトピー性皮膚炎と尋常性乾癬に対する有効性が認められており、今後の継続研究が重要である。

キーワード：豊富温泉、地球化学的特徴、有機成分、主要化学成分、有機成分の起源

1. はじめに

豊富温泉は北海道の北端に位置する温泉で、重症のアトピー性皮膚炎と尋常性乾癬に効能があることで最近脚光を浴びている（内野ら、2012；内野、2017；安藤直子・豊富温泉湯治ブック制作委員会編、2017）。豊富温泉には油分と付随ガスが含まれるが、油分がこれらの効能を有していると考えられている（藤澤ら、2017）。北海道天北地域における油分の研究は石油探鉱との関連で1914年に開始され、豊富ガス田（1925）が発見され、豊富 R-2（1947）が掘削されている（Fig. 1, 藤岡・佐賀、1980；辻・横井、1994）。この地域の堆積層は中生代白亜紀から新生代の現世に至る。堆積環境は沿岸の三角州堆積物から海洋堆積物で構成される（Waseda *et al.*, 1998）。北海道北部の天北地域の石油関連の研究は、Waseda *et al.* (1998) が実施している。低硫黄、高ワックス、高プリスタン/フィタン比およびステラン組成より、油分は主として非海洋性堆積物に由来するとしている。

太秦ら（1952）は石油採取のために掘削された豊富 1 号井 R-1（深度 789~792 m）の坑井水の化学的研究を実施している。湧水は油分とメタンガスを含み乳濁液となっており、泉温は 42°C、pH7.9 で、蒸発残留物は 12.189 g/L とかなり高い。主要な陽イオンはナトリウムイオン（4.20 g/L）、陰イオンは塩化物イオン（6.23 g/L）と炭酸水素イオン（1.69 g/L）と報告している。硫酸イオン（<0.0005 g/L）はほとんど含まれていないのが特徴である。

豊富温泉の成り立ちは油・ガス田地帯に胚胎した化石海水とされる。そのため、温泉は塩分濃度が高く、原油とメタンガスを含んでいる。また、道内では代表的な中性もしくは弱アルカリ性泉に分類される。また環境省自然環境局の泉質の分類法によると、豊富温泉は道内で最も多く、また全国各地でも多く見られる「塩化物泉」に該当する（内野、2017）。

豊富温泉は1992年に国民保養温泉地に指定されている。豊富温泉国民保養温泉地計画書（2014年改訂）によると、湯治専用浴槽を新設するなどの施設のグレードアップを図り、皮膚病湯治に

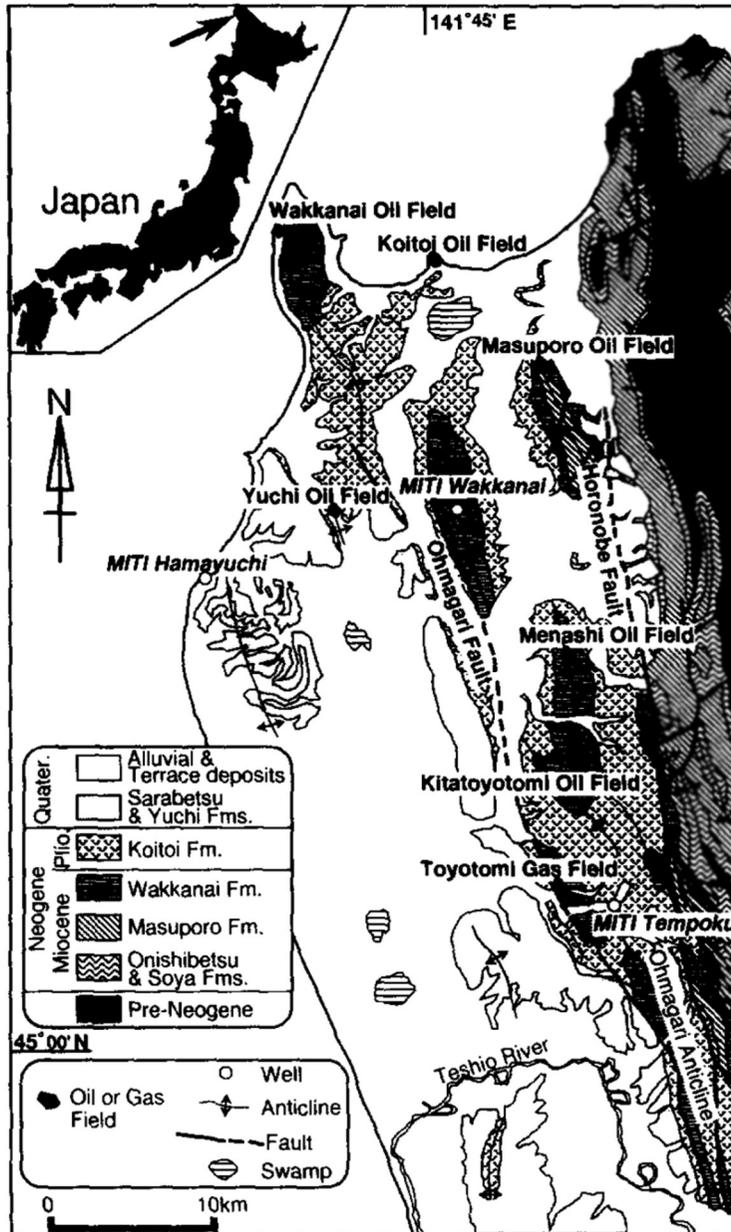


Fig. 1 Surface outcrop map of the Tempoku basin of northern Hokkaido, Japan, showing location of wells and oil/gas fields (Tsuji and Yokoi, 1994 ; Waseda *et al.*, 1996).

湯する湯治客の健康・自然志向に応えられるよう、環境や施設のハード整備と合わせて、長期滞在をサポートするソフト事業等を行っている（環境省, 2019）。また、2017年に豊富温泉ふれあいセンター・温泉自然観察館が温泉利用型健康増進施設に指定されている（北海道豊富町, 2019）。

本研究では重症のアトピーや乾癬と関連し、それらの基礎的研究として豊富温泉の源泉（豊富鉦

山), 湯治浴槽, 一般浴槽, 懸濁物などの主要化学成分と油分を含む有機成分の地球化学的特徴を明らかにし, それらの堆積環境と起源生物の推定を行った.

2. 試料と方法

2.1 試料採取, 現場測定および主要化学成分の分析

豊富鉱山 (Fig. 2) では R-1A・R-4・R-10 抗井からの生産水をパイプラインで集め, 混合温泉水 (合計 239 m³/日) としてふれあいセンター (Fig. 3), 川島旅館, ニュー温泉閣ホテル, ホテル豊富 (R-11 も含む) に供給している (豊富町商工観光課豊富山保安係, 2015). 研究用試料は 2017 年 8 月 8・9 日にふれあいセンターの湯治浴槽 (TY02) とその懸濁物 (TY07), 一般浴槽 (TY03) および湯治浴槽用油分ストック (TY08), 川島旅館給湯タンク (TY01), ニュー温泉閣ホテル給湯タンク (TY04) と湯の花 (TY06), 豊富鉱山温泉水タンク (TY05) および分離した油分 (TY09) をガラス瓶 (100 mL または 500 mL) に採取した (Table 1). 水温, pH および導電率は, それぞれ堀場製作所製コンパクト pH メータ LAQUAtwin B-71X, 同 LAQUAtwin B-71X およびコンパクト電気伝導率計 LAQUAtwin B-771 で測定した. 主要化学成分の分析は鉱泉分析法指針 (環境省自然環境局, 2014) に準じて行った. 溶存有機炭素 (DOC) は温泉水を濾過後塩酸酸性で曝気し全有



Fig. 2 Toyotomi Kouzan.



Fig. 3 Fureai Center.

Table 1 Sampling data and oil contents in Toyotomi hot spring samples.

Sample No.	Sampling site	M/D/Y Hour	Water temp.		Electric cond.		Oil* g/L
			°C	pH	mS/cm		
TY01	Kawashima Ryokan hot spring tank	8/8/2017 18:20	36.0	7.5	17.8		0.183
TY02	Fureai Center, touji hot spring bath	8/9/2017 07:40	42.0	7.6	18.0		0.053
TY03	Fureai Center, general hot spring bath	8/9/2017 08:10	47.0	7.8	17.8		0.045
TY04	New Onsenkaku Hotel, hot spring tank	8/9/2017 11:40	34.2	7.6	18.0		0.110
TY05	Toyotomi Kouzan, hot spring tank	8/9/2017 09:55	37.0	7.6	18.0		0.484
TY06	New Onsenkaku Hotel, hot spring tank (Yunohana)	8/9/2017 11:40	—	—	—		21.1
TY07	Fureai Center, Touji hot spring bath (suspended solid	8/9/2017 07:40	—	—	—		393
TY08	Fureai Center, oil stock	8/9/2017 07:50	—	—	—		729
TY09	Toyotomi Kouzan, oil tank	8/9/2017 10:05	—	—	—		702

*Ethyl acetate extract.

機炭素計 (Shimadzu TOC-VCSH) で測定した (高野ら, 2016).

2.2 脂質バイオマーカーの分析

脂質バイオマーカーの分析は Matsumoto *et al.* (1979, 1982, 2003) および Matsumoto and Watanuki (1992) の方法に準じて行った. 試料量は温泉水 (TY01~TY05) 300 mL, 懸濁物 20 mL, 湯の花 20 mL, 油分 1 mL を分液ロートに採り, 塩酸酸性 (pH<2) にし, 温泉水は酢酸エチル 100 mL で 2 回, その他は 30 mL で 1 回抽出した. 酢酸エチル抽出液は乾固後純水 1 mL と 1M KOH/メタノール 1 mL を加え水浴中でケン化 (80°C, 2 時間) した. ケン化した溶液は塩酸酸性 (pH<2) にし, 酢酸エチル 20 mL で 1 回抽出した. 酢酸エチル抽出液は濃縮後, シリカゲルカラムクロマトグラフィー (200 メッシュ, 水 5%, 長さ 20 cm×内径 6 mm) により, ヘキサンで炭化水素画分, 酢酸エチルで極性画分 (脂肪酸, ステロールなど) を得た. 極性画分は 1/2 をジアズメタンエチルエーテル溶液で脂肪酸メチルエステルとし, 残り 1/2 はトリメチルシリル (TMS) 誘導体にするために, ガラス製アンプル (1 mL) 内でドライアップし, 25% *N,O*-bis (trimethylsilyl) acetamide アセトニトリル溶液を加え封管し冷蔵庫で保管した.

有機化合物の測定は, ヒューズド・シリカキャピラリーカラム (Agilent J&W DB5-ms, 30 m×0.25 mm i.d., 膜厚 1 μm) を装着した, ガスクロマトグラフ-質量分析計 (JEOL Q1000 Gas Chromatograph-Mass Spectrometer, GC/MS) を使用して行った.

GC/MS 分析は, カラムオープン温度を 70 から 120°C までは 30°C/min, 120 から 320°C までは 8°C/min で昇温し, 最終温度で 3.34 分間保持し, 測定時間を 30 分に設定して行った. ヘリウムキャリアガス流量は 1.2 mL/min, 注入部温度は 300°C とした. GC/MS のインターフェイス温度は 300°C, イオン源温度は 250°C に設定した. イオン化電圧は 70 eV, フィラメント電流は 0.200 mA, フォトマル検出器電圧は -1,300 V とした. マススペクトルは 0.6 秒間隔で連続的に測定した.

有機化合物の同定は, 試料中のバイオマーカーを標準化合物のマススペクトルや文献と対比することにより行った (例えば, Matsumoto *et al.*, 1979, 1982 ; Matsumoto and Watanuki, 1992). 有機成分の組成は, ガスクロマトグラム (TIC) またはマスキロマトグラムのピーク高さを計測するか, またはピーク面積を付属の GC/MS ソフトウェア (JEOL MS-660 10MPR) で求めることにより行った.

3. 結果および考察

3.1 豊富温泉地域の堆積層と堆積環境

豊富温泉を含む天北地域における堆積層は中生代の白亜紀から現世に至る (Table 2, Waseda *et al.*, 1996). 白亜紀セクションは上部蝦夷グループと函淵グループからなる. 上部蝦夷グループは海生泥岩, 砂岩および凝灰岩から構成される. その上には新生代古第三紀の羽幌・曲淵層がある. 羽幌層は三角州堆積物で, 凝灰岩, 砂岩, 泥岩, 石炭を含む. 曲淵層は海洋環境で堆積し泥岩と凝灰岩から構成される. 中新世セクションでは鬼志別, 増幌層, 稚内層, 鮮新世の声間層および完新世の堆積層で海洋性堆積物である (Waseda *et al.*, 1996; 豊富町商工観光課鉱山保安係, 2015). 増幌層から稚内層にかけては連続的に珪質頁岩 (porcelanites), その上部の声間層は珪藻質軟質泥岩からなる (Waseda *et al.*, 1998).

豊富町商工観光課鉱山保安係 (2015) によると, 豊富温泉では坑井が 12 本掘削されており, 4 本が稼働している. 掘削深度は 775.52~1,313.19m であるが, 稼働しているのは 958.60~1,313.19m である. 豊富鉱山では掘削井からの生産水をパイプラインで集め, 付随ガス成分, 油分および混合温泉水に分離している. メタンを主成分とする生産ガス量は合計で約 7,600 m³/日でガスコージェネレーションシステムの一部が利用され, 温泉水の加熱に用いられている. 混合温泉水はふれあいセンターなどに供給している. 豊富鉱山で分離された油分はふれあいセンターの湯治浴槽に添加して使用されている.

3.2 温泉水の化学的特徴

豊富鉱山温泉水タンク (源泉) の水温は 37.0°C, pH は 7.6, 導電率は 18.0 mS/cm であった (Table 1). 源泉の陽イオンはナトリウムイオン (4,259 mg/L) がほとんどを占め, 少量のカリウムイオン (24.8 mg/L), カルシウムイオン (69.0 mg/L) およびマグネシウムイオン (16.5 mg/L) から構成される. 陰イオンでは塩化物イオン (5,885 mg/L), 炭酸水素イオン (1,955 mg/L) で, 硫酸イオンがまったく検出されなかった (Table 3). つまり, この温泉はナトリウムイオンと塩化物イオン, 炭酸水素イオンの 3 成分, すなわち食塩と重曹の 2 種類の化学物質からなる (内野, 2017). 非分離成分はメタホウ酸が 552.1 mg/L, DOC が 8.6 mg/L であった (Table 1, Table 3). DOC 濃度は比較的高く, 油分が含まれているためと考えられる.

Table 2 Stratigraphy of the Tempoku wells in the Tempoku basin (revised from Waseda *et al.*, 1998).

Geological time		Formation	Environment
Neogene	Pliocene	Koitoi	Upper to Middle Bathyal
	Miocene	Wakkanai	
		Masuporo	
		Onishibetsu	Outer Shelf
Paleogene	Oligocene	Magaribuchi	Middle Bathyal
	Eocene	Haboro	Flubio-Deltaic
	Paleocene		
Cretaceous		Hakobuchi G	
		Upper Yezo G	

Table 3 Major chemical components in Toyotomi hot spring samples (mg/L)

Sample No.	TY01		TY02		TY03		TY04		TY05	
Chemical components	Kawashima hot spring tank	Ryokan tank	Fureai touji bath	Center outlet	Fureai general bath	Center outlet	New Onsenkaku Hotel hot spring tank	Toyotomi hot spring tank	Kouzan hot spring tank	
Cation										
Na ⁺		4,481		4,265		4,119		4,291		4,259
K ⁺		24.3		23.9		24.1		24.5		24.8
Ca ²⁺		65.0		65.0		62.3		64.7		69.0
Mg ²⁺		17.7		24.6		23.8		19.9		16.5
Anion										
Cl ⁻		5,938		5,672		5,733		5,885		5,885
SO ₄ ²⁻		0.0		0.0		0.3		0.0		0.0
HCO ₃ ⁻		2,004		1,955		1,944		2,004		1,955
Non-ionic components										
HBO ₃ ⁻		591.6		534.6		552.1		525.8		552.1
DOC		9.2		8.4		8.1		7.9		8.6
Total		13,066		12,484		12,467		12,823		12,701

TY05の溶存物質濃度は12.77 g/kgで海水の約1/3であるが、化学組成はかなり異なる。特に硫酸イオンがほとんど含まれておらず、還元環境で硫化水素に還元され除去されたためと考えられる(内野ら, 2005; 甘露寺, 2010)。また、カルシウムイオンやマグネシウムイオンもかなり少なく、弱アルカリ性で一部が沈殿除去されたためであろう。TY01~TY04温泉水の化学組成は豊富鉱山(源泉, TY05)と同様であった。これらの測定結果は太秦ら(1952)および内野ら(2005)の結果と同様であった。

酢酸エチル抽出による温泉水等の原油成分濃度は0.045~0.484 g/Lで、豊富鉱山源泉で原油成分を除去しているためにそれほど高くはない(Table 1)。豊富鉱山原油濃縮槽では702 g/Lおよびふれあいセンターの油分ストイックは729 g/Lでほとんどが原油と考えられる。

3.3 バイオマーカーの特徴

1) アルカン

ふれあいセンターの湯治浴槽(TY02)から得られた炭化水素画分のガスクロマトグラムおよびマスクロマトグラムのパターンは、従来環境試料で測定されたものとは大きく異なり、*n*-アルカンの標準化合物の保持時間の位置には、典型的な一連の*n*-アルカンが見られなかった(Fig. 4)。このことは最も微生物分解を受けやすい*n*-アルカンが優先的に分解され消失しているためと考えられる(Waseda *et al.* 1998)。マスナンバー(m/z) 57は*n*-アルカンのベースピークであるが、マスクロマトグラムには*n*-アルカンの保持時間とは異なる位置に、多数の未同定のピークがあるが、これらのマススペクトルにはm/z 57, 71, 85など質量数14間隔(-CH₂-)でピークがみられることより、分岐アルカンと考えられる。これらのパターンは他の豊富温泉試料でも同様であった。*n*-アルカンの奇数/偶数炭素比を示すCPI(carbon preference index)は、*n*-アルカンの起源により異なるが計算できなかった。

2) トリテルパン

TY02試料中のトリテルパンおよびトリテルペンのマスクロマトグラム(m/z 191)をFig. 5に示す。ピーク同定結果はTable 4のピークナンバーに対応する。一連のトリテルパン(22S)-C₃₁~C₃₅ホモホパンや17 α (H), 21 β (H)-ホパンなどが検出されている。トリテルパンなどの主成分は、主として17 α (H), 21 β (H)-30-ノルホパンおよび17 α (H), 21 β (H)-ホパンであった。また、一連の22S体および22R体のC₃₁~C₃₅ホパン類がペアピークで検出されている。トリテルパンのパター

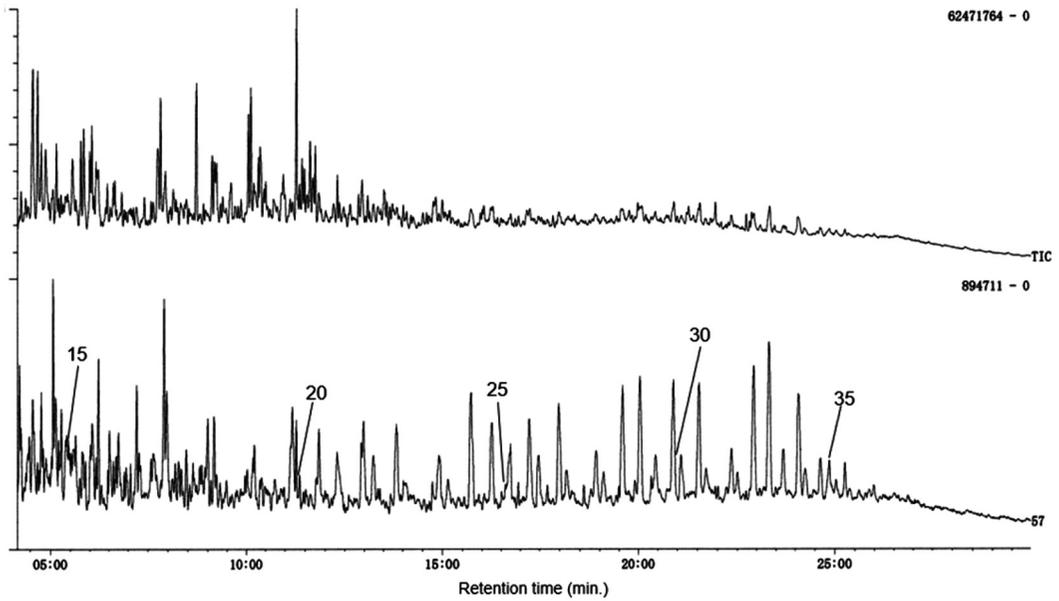


Fig. 4 Gas chromatogram (TIC) and mass chromatogram (m/z 57) of hydrocarbon fraction from a Toyotomi hot spring sample (TY02). Arabic figures in the mass chromatogram denote position of n -alkanes.

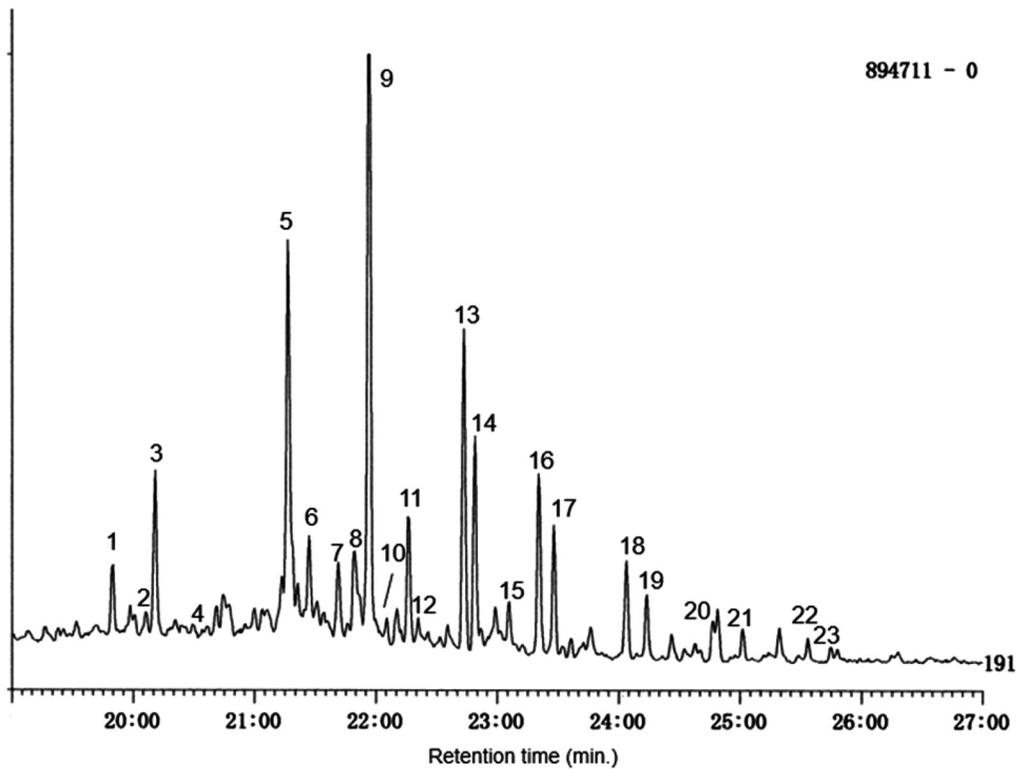


Fig. 5 Mass chromatogram of triterpanes and triterpenes (m/z 191) from a Toyotomi hot spring sample (TY02). Peak identification is shown in Table 4.

Table 4 Triterpanes, triterpenes and moretanes found in Toyotomi hot spring samples

Sample No.	T101	T102	T103	T104	T105	T106	T107	T108	T109
Sampling site	Kawashima hot spring tank	Ryokan Fureai Center touji bath outlet	Fureai Center general bath outlet	New Onsenkaku Hotel hot spring tank	Toyotomi Hotel hot spring tank	New Onsenkaku Hotel hot spring tank (Yonahana)	Fureai Center touji bath (suspended solid)	Fureai Center oil stock	Toyotomi Center oil tank
Peak No. : Composition (%)									
1: 18 α (H)-22, 29, 30-tri snorhopane	2.46	2.54	2.60	2.31	2.47	2.17	2.37	1.23	4.77
2: 22, 29, 30-tri snorhop-17(21)-ene	0.79	0.85	0.84	0.62	0.78	0.80	0.73	0.86	0.73
3: 17 α (H)-22, 29, 30-tri snorhopane	5.47	5.88	5.49	5.53	5.04	5.10	5.40	4.92	4.87
4: 17 β (H)-22, 29, 30-tri snorhopane	0.27	0.38	0.29	0.25	0.31	0.28	0.28	0.29	0.34
5: 17 α (H), 21 β (H)-30-norhopane	13.33	13.68	14.03	13.25	12.84	12.85	13.11	12.88	12.84
6: hop-17(21)-ene	3.30	3.48	3.37	3.27	3.49	3.43	3.15	3.38	3.46
7: 17 β (H), 21 α (H)-30-normoretane	1.32	1.46	2.26	2.18	2.42	2.72	2.67	2.12	2.35
8: 18 α (H)-oleanane	2.88	3.06	2.86	3.10	2.74	2.95	3.03	4.19	2.79
9: 17 α (H), 21 β (H)-hopane	24.14	22.80	23.35	24.16	23.25	22.68	22.96	25.42	23.59
10: neohop-13(18)-ene	0.49	0.82	0.60	0.62	0.61	0.35	0.47	0.52	0.48
11: C ₃₀ H ₅₀ hopene	4.24	4.35	4.43	4.09	4.50	4.68	4.40	4.14	4.12
12: C ₃₀ H ₅₀ hopene	0.81	0.85	0.63	0.79	0.78	0.90	0.83	0.73	0.85
13: 22,5-17 α (H), 21 β (H)-30-homohopane	10.34	9.87	10.71	10.89	10.46	11.11	10.79	10.73	10.29
14: 22,6-17 α (H), 21 β (H)-30-homohopane	7.04	7.24	7.22	6.95	7.19	7.68	8.47	7.38	7.27
15: 17 β (H), 21 β (H)-hopane	1.67	1.55	1.59	1.74	1.59	1.49	1.47	1.36	1.31
16: 22,5-17 α (H), 21 β (H)-30, 31-bi-homohopane	6.26	6.11	6.02	5.95	6.20	6.62	5.92	5.92	6.35
17: 22,6-17 α (H), 21 β (H)-30, 31-bi-homohopane	4.29	4.47	4.04	4.34	4.80	4.25	4.02	4.50	4.36
18: 22,5-17 α (H), 21 β (H)-30, 31, 32-tri-homohopane	3.20	3.57	3.95	3.47	3.73	3.31	3.46	3.27	3.22
19: 22,6-17 α (H), 21 β (H)-30, 31, 32-tri-homohopane	2.29	2.35	1.93	2.23	2.23	2.13	2.13	2.15	1.96
20: 22,5-17 α (H), 21 β (H)-30, 31, 32, 33-tetrakis-homohopane	1.87	1.83	1.78	1.74	2.01	1.89	1.78	1.75	1.70
21: 22,6-17 α (H), 21 β (H)-30, 31, 32, 33-tetrakis-homohopane	1.13	1.36	1.11	1.29	1.21	1.13	1.18	1.05	1.11
22: 22,5-17 α (H), 21 β (H)-30, 31, 32, 33, 34-pentakis-homohopane	0.86	0.85	0.82	0.74	0.92	0.90	0.78	0.76	0.78
23: 22,6-17 α (H), 21 β (H)-30, 31, 32, 33, 34-pentakis-homohopane	0.54	0.66	0.48	0.47	0.48	0.57	0.59	0.45	0.48
Total (%)	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
(22,5/22,6) ratio									
(22,5/22,6)-17 α (H), 21 β (H)-30-homohopane	1.47	1.36	1.48	1.57	1.45	1.45	1.27	1.45	1.42
(22,5/22,6)-17 α (H), 21 β (H)-30, 31-bi-homohopane	1.46	1.37	1.49	1.37	1.35	1.56	1.47	1.31	1.46
(22,5/22,6)-17 α (H), 21 β (H)-30, 31, 32-tri-homohopane	1.40	1.52	1.85	1.56	1.67	1.56	1.62	1.52	1.64
(22,5/22,6)-17 α (H), 21 β (H)-30, 31, 32, 33-tetrakis-homohopane	1.65	1.34	1.61	1.35	1.60	1.68	1.50	1.67	1.62
(22,5/22,6)-17 α (H), 21 β (H)-30, 31, 32, 33, 34-pentakis-homohopane	1.59	1.29	1.70	1.58	1.90	1.58	1.32	1.71	1.60

ンは他の試料でも同様であった (Table 4). すなわち, 熱変性によりエビ化が進んだ化合物がかなり多くみられる. これらのパターンは草津温泉源泉の堆積物 (井上ら, 2009), 登別温泉の堆積物 (井上ら, 2014) および筑後川水系の泡状物質 (井上・川野, 2017) と同様であった.

3) ステラン

TY02 試料中のステランおよびジアステランのマスクロマトグラム (m/z 217) を Fig. 6 に示す. ピーク同定結果は Table 5 のピークナンバーに対応する. 一連のステランおよびジアステラン ($C_{27} \sim C_{29}$) が検出されている. 主成分は炭素数が C_{29} の (20S)-24-エチル-5 α (H), 14 α (H), 17 α (H)-コレスタン, (20R)-24-エチル-5 α (H), 14 β (H), 17 β (H)-コレスタン + (20R)-24-エチル-5 β (H), 14 α (H), 17 α (H)-コレスタン, (20S)-24-エチル-5 α (H), 14 β (H), 17 β (H)-コレスタンおよび (20R)-24-エチル-5 α (H), 14 α (H), 17 α (H)-コレスタンであった. これらステランのパターンおよび主成分は, 他の試料でも類似性がみられた (Table 5). これらのパターンは千葉県の印旛沼の湖底堆積物 (松本ら, 2006) や草津温泉源泉の堆積物 (井上ら, 2009) および登別温泉の堆積物 (井上ら, 2014) と同様であった.

4) 脂肪酸・ステロール

TY02 試料中の脂肪酸メチルエステルของガスクロマトグラム (TIC) およびマスクロマトグラム (m/z 74) を Fig. 7 に示す. マスナンバー (m/z) 74 は n -アルカノイック酸のベースピークである. 脂肪酸は偶数炭素優位で n - C_{16} に極大ピークを有する一連の n -アルカノイック酸 (n - $C_{12} \sim n$ - C_{30}) が, 分岐 (イソ, アンチイソ, $C_{12} \sim C_{17}$) および不飽和脂肪酸 ($C_{16:1}$, $C_{18:1}$, 炭素数: 不飽和数) とともに検出されている. これらの n -アルカノイック酸 (n - $C_{12} \sim n$ - C_{30}), 分岐脂肪酸 (イソ, アンチイソ,

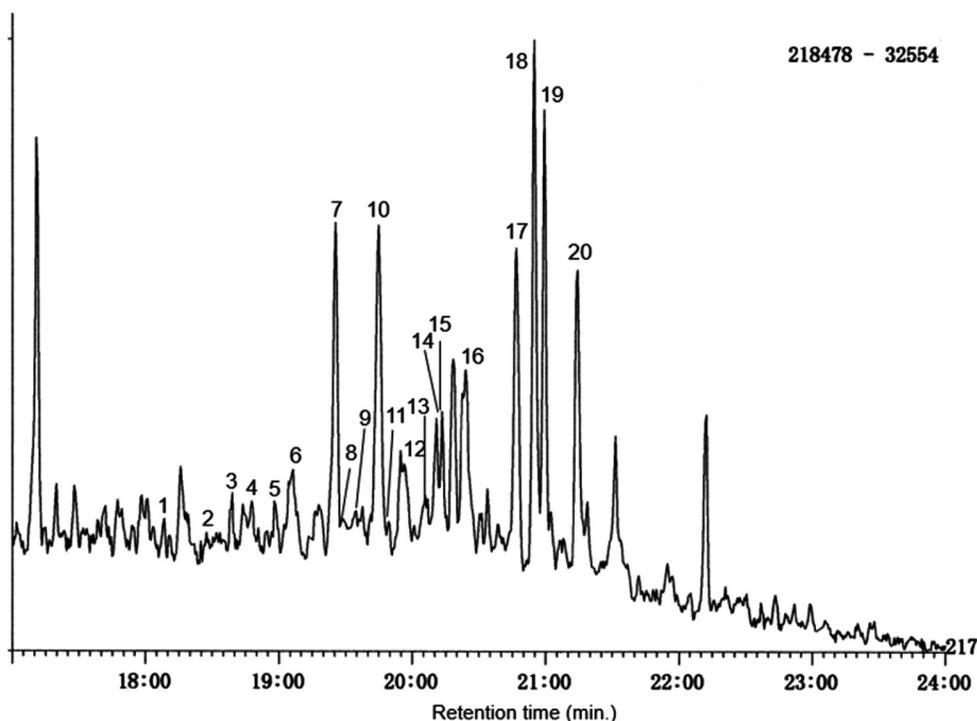


Fig. 6 Mass chromatogram (m/z 217) of steranes and diasteranes from a Toyotomi hot spring sample (TY02). Peak identification is shown in Table 5.

Table 5 Steranes and diasteranes found in Toyotomi hot spring samples

Sample no.	IV01 Kawashima hot spring tank	IV02 Ryokan bath	IV03 Fureai Center outlet/general bath	IV04 New Onsenhaku Hotel hot spring tank	IV05 Ioyotomi Kouzan hot spring tank	IV06 New Onsenhaku Hotel hot spring tank (Yunohana)	IV07 Fureai Center Touji bath (suspended solid)	IV08 Fureai Center oil stock	IV09 oyotomi Kouzan oil tank
Peak No. : Composition / %									
1: 20 α -13 β (H), 17 α (H)-diacholestane	1.48	1.51	1.61	1.52	1.00	1.00	1.35	1.95	1.78
2: 20 β -13 β (H), 17 α (H)-diacholestane	0.44	0.88	0.78	0.70	0.48	0.48	0.49	0.48	0.97
3: 20 α -13 α (H), 17 β (H)-diacholestane	2.76	2.76	2.76	2.41	2.18	2.18	2.60	2.30	2.41
4: 20 β -13 α (H), 17 β (H)-diacholestane	3.01	2.19	2.42	2.34	2.05	2.05	2.06	1.84	2.29
5: 20 α -24-methyl-13 β (H), 17 α (H)-diacholestane	2.34	2.13	1.66	2.10	2.01	2.01	2.09	2.02	2.07
6: 20 β -24-methyl-13 β (H), 17 α (H)-diacholestane	2.92	3.29	3.61	3.04	2.18	2.18	1.96	2.30	2.05
7: 20 α -5 α (H), 14 α (H), 17 α (H)-cholestane	1.30	1.18	1.17	1.14	1.18	1.18	1.06	1.33	1.29
8: 20 α -24-methyl-13 α (H), 17 β (H)-diacholestane + 20 β -5 α (H), 14 β (H), 17 β (H)-cholestane	1.46	1.42	0.98	1.35	1.16	1.16	1.03	1.47	0.80
9: 20 β -24-methyl-13 α (H), 17 β (H)-diacholestane + 20 α -5 α (H), 14 α (H), 17 α (H)-cholestane	1.59	1.75	1.71	1.68	1.74	1.74	1.55	1.97	1.90
10: 20 β -5 α (H), 14 α (H), 17 α (H)-cholestane	1.04	1.42	1.12	1.10	1.13	1.13	1.01	1.29	1.24
11: 20 α -24-ethyl-13 β (H), 17 α (H)-diacholestane	1.53	1.27	1.42	1.31	1.05	1.05	0.66	1.15	0.83
12: 20 α -24-ethyl-13 α (H), 17 β (H)-diacholestane	1.90	1.99	1.76	1.99	1.74	1.74	1.47	1.65	1.46
13: 20 α -24-methyl-5 α (H), 14 α (H), 17 α (H)-cholestane	2.10	1.95	2.07	2.48	2.40	2.40	1.96	2.16	2.19
14: 20 β -24-methyl-5 α (H), 14 β (H), 17 β (H)-cholestane + 20 β -24-methyl-5 β (H), 14 α (H), 17 α (H)-cholestane	5.11	5.43	4.88	5.14	5.01	5.01	5.03	5.14	4.75
15: 20 α -24-methyl-5 α (H), 14 α (H), 17 α (H)-cholestane + 20 β -24-methyl-5 α (H), 14 β (H), 17 β (H)-cholestane	5.09	5.41	4.47	5.00	5.06	5.06	4.84	4.94	4.63
16: 20 β -24-methyl-5 α (H), 14 α (H), 17 α (H)-cholestane + 20 α -24-ethyl-5 α (H), 14 α (H), 17 α (H)-cholestane	6.97	6.92	6.59	7.24	7.24	7.24	7.73	6.82	7.30
17: 20 α -24-ethyl-5 α (H), 14 α (H), 17 α (H)-cholestane + 20 β -24-ethyl-5 β (H), 14 α (H), 17 α (H)-cholestane	12.07	11.50	11.13	11.82	13.34	13.34	13.06	11.85	12.03
18: 20 β -24-ethyl-5 α (H), 14 β (H), 17 β (H)-cholestane + 20 α -24-ethyl-5 β (H), 14 α (H), 17 α (H)-cholestane	18.55	19.19	21.47	20.32	18.70	18.70	20.48	19.51	20.70
19: 20 α -24-ethyl-5 α (H), 14 β (H), 17 β (H)-cholestane + 20 β -24-ethyl-5 α (H), 14 α (H), 17 α (H)-cholestane	15.88	16.87	16.35	15.42	17.00	17.00	16.06	17.24	16.66
20: 20 β -24-ethyl-5 α (H), 14 α (H), 17 α (H)-cholestane + 20 α -24-ethyl-5 α (H), 14 β (H), 17 β (H)-cholestane	12.45	11.09	12.05	11.91	13.36	13.36	13.50	12.30	12.76
Total (%)	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
Relative abundance of 20 β -5 α (H), 14 α (H), 17 α (H)-sterane / %									
C ₂₇	5.08	7.33	5.68	5.42	5.22	5.22	4.53	6.30	5.83
C ₂₈	34.05	35.63	33.33	35.76	33.30	33.30	34.77	33.41	34.29
C ₂₉	60.86	57.05	60.99	58.82	61.48	61.48	60.71	60.29	59.89
(20 α /20 β)-24-ethyl-5 α (H), 14 α (H), 17 α (H)-cholestane	0.97	1.04	0.92	0.99	1.00	1.00	0.97	0.96	0.94

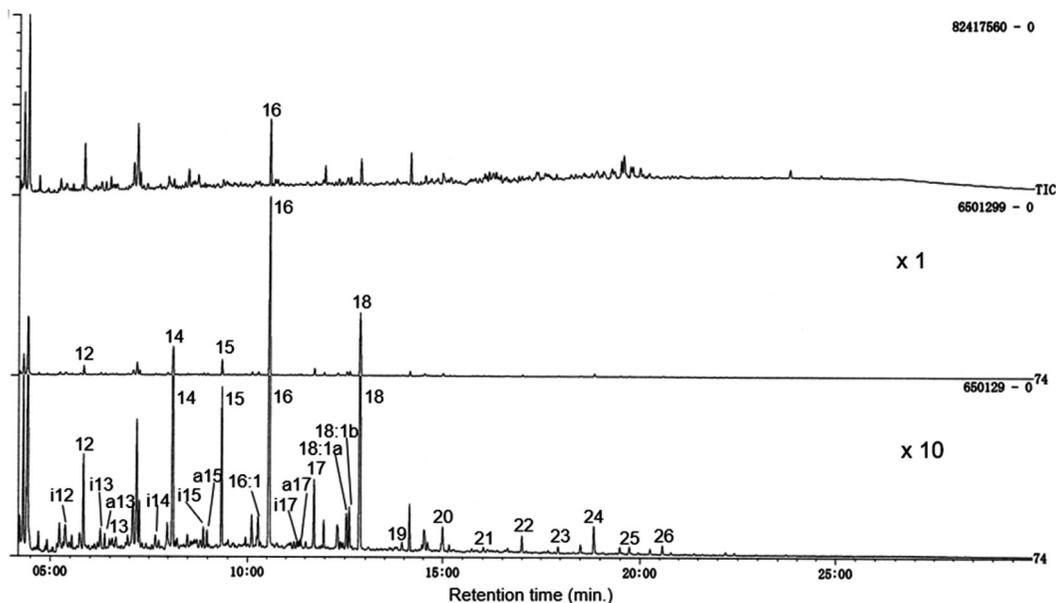


Fig. 7 Gas chromatogram and mass chromatogram (m/z 74) of fatty acids from a Toyotomi hot spring sample (TY02). Arabic figures on the peaks denote carbon chain length of fatty acids. *i* and *a* are *iso*- and *anteiso*-alkanoic acids, respectively. *m* : *n* are carbon chain length : number of unsaturation, respectively.

$C_{12}\sim C_{17}$) および不飽和脂肪酸 ($C_{16:1}$, $C_{18:1}$) は、すべての試料に検出されており、最も卓越する飽和脂肪酸はすべての試料で n - C_{16} アルカノイック酸であった (Table 6).

脂肪酸は短鎖 n -アルカノイック酸 ($C_{12}\sim C_{19}$) が 59.58~83.03%, 長鎖 n -アルカノイック酸 ($C_{20}\sim C_{32}$) が 2.08~11.19%, 分岐脂肪酸 (イソ, アンチイソ- $C_{12}\sim C_{17}$) が 3.19~10.30% および不飽和脂肪酸 ($C_{16, 18}$) が 5.01~35.15% で検出された (Table 6).

ステロールは未分離の炭化水素が多量に混在し、ステロールのガスクロマトグラム (TIC) およびマスマクロマトグラム (m/z 129, 215) には少量のコレステロールのみが検出された (Fig. 8). 他の豊富温泉試料でも同様であった.

3.4 バイオマーカーの起源

脂肪酸はアーキアを除くあらゆる生物に広く存在し、炭化水素と同様にバイオマーカーとして重要である. 短鎖 ($C_{12}\sim C_{19}$) で偶数炭素優位の n -アルカノイック酸は、藻類のバイオマーカーで、長鎖 ($C_{20}\sim C_{34}$) で偶数炭素優位の n -アルカノイック酸は、維管束植物のバイオマーカーとして利用されている (例えば, Matsumoto and Watanuki, 1992; 松本ら, 2006; 井上, 2014). また、分岐脂肪酸 ($C_{12}\sim C_{17}$, イソ, アンチイソ) は真正細菌のバイオマーカーである (例えば, Reddy *et al.*, 2000, 2003a, 2003b). 脂肪酸はすべての試料で短鎖 n -アルカノイック酸が 60~80% と最も多く含まれ、少量の長鎖 n -アルカノイック酸、分岐脂肪酸および不飽和脂肪酸が含まれるが存在度は試料間でかなり異なる (Table 6).

ステランはステロールの続成作用に由来するが、ステロール骨格は保存されるため起源生物の指標となる. コレステロールは主として藻類、植物プランクトンや動物プランクトンに卓越するステロールであるが、24-エチルコレステロールは主として維管束植物にドミナントなステロールである

Table 6 Fatty acids found in Toyotomi hot spring samples.

Sample No.	TY01 Kawashima hot spring tank	TY02 Ryokan Fureai Center Touji bath outlet	TY03 Fureai Center outlet	TY04 New Onsenkaku Hotel hot spring tank	TY05 Toyotomi Kouzan hot spring tank	TY06 New Onsenkaku Hotel hot spring tank (Yunohana)	TY07 Fureai Center (suspended solid)	TY08 Fureai Center Oil stock	TY09 Toyotomi Oil tank
<i>n</i> -Short									
12	5.33	4.10	3.35	5.06	3.95	2.03	5.52	4.84	11.31
13	0.56	0.45	0.49	0.83	0.55	0.94	0.72	0.53	0.83
14	6.85	11.79	4.53	6.50	4.74	5.46	0.79	7.48	7.19
15	3.58	4.33	2.72	4.33	3.40	4.76	0.67	4.98	2.71
16	47.12	46.63	43.94	44.07	42.55	48.77	49.29	44.86	50.41
17	1.58	1.64	1.19	1.48	2.61	3.16	7.49	4.13	1.62
18	5.33	13.80	3.21	5.78	7.89	2.61	6.31	7.33	6.62
19	0.40	0.28	0.15	0.22	0.65	0.27	0.39	0.89	0.65
<i>n</i> -Short(%)	70.74	83.03	59.58	68.27	68.33	68.01	71.19	75.06	81.34
<i>n</i> -Long									
20	1.37	0.60	0.31	0.72	1.99	0.31	0.43	2.42	1.45
21	0.38	0.10	0.07	0.27	0.82	0.22	0.35	1.05	0.79
22	0.45	0.41	0.31	0.40	0.96	0.39	0.67	1.55	1.12
23	0.24	0.17	0.14	0.18	0.75	0.23	0.32	1.00	0.73
24	0.75	0.67	0.56	0.64	0.96	0.31	0.51	1.35	1.16
25	0.30	0.15	0.14	0.22	0.55	0.18	0.32	0.75	0.69
26	0.37	0.22	0.27	0.25	0.55	0.22	0.30	0.83	0.73
27	0.13	0.03	0.07	0.11	0.41	0.12	0.21	0.61	0.43
28	0.14	0.04	0.10	0.13	0.34	0.12	0.09	0.57	0.32
29	0.06	0.03	0.03	0.07	0.27	0.08	0.06	0.40	0.29
30	0.07	0.03	0.07	0.06	0.21	0.08	0.00	0.34	0.23
31	0.00	0.00	0.00	0.00	0.14	0.00	0.00	0.31	0.24
32	0.00	0.00	0.00	0.00	0.07	0.00	0.00	0.00	0.08
<i>n</i> -Long(%)	4.25	2.45	2.08	3.05	8.03	2.26	3.27	11.19	8.26
Branched									
112	0.82	0.37	0.36	1.37	0.48	0.23	0.39	0.57	0.87
113	0.23	0.15	0.15	0.29	0.69	0.08	0.65	0.50	0.32
114	0.67	0.52	0.56	0.80	1.51	0.86	1.01	0.84	0.69
115	1.63	0.60	0.63	0.51	2.37	4.33	3.53	1.89	0.71
116	0.67	0.82	0.66	0.98	1.89	1.13	1.33	1.50	0.89
117	0.15	0.16	0.13	0.58	0.51	0.74	0.51	0.37	0.32
a13	0.08	0.07	0.10	0.11	0.43	0.39	0.20	0.15	0.40
a15	0.74	0.52	0.45	0.87	0.67	1.87	1.12	0.71	0.78
a17	0.15	0.26	0.14	0.58	0.75	0.66	1.34	0.38	0.40
Branched(%)	5.14	3.48	3.19	6.08	9.30	10.30	10.09	6.71	5.39
Unsaturated									
16:1	4.95	2.76	15.55	9.97	2.88	7.65	3.31	4.13	0.81
18:1a	5.63	3.13	2.93	3.83	1.58	1.40	1.89	1.00	1.45
18:1b	9.29	5.15	16.67	8.81	11.87	5.05	10.38	1.92	2.75
18:2	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	5.21	0.00	0.00
Unsaturated(%)	19.87	11.04	35.15	22.61	16.33	19.43	15.46	7.05	5.01
Total(%)	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

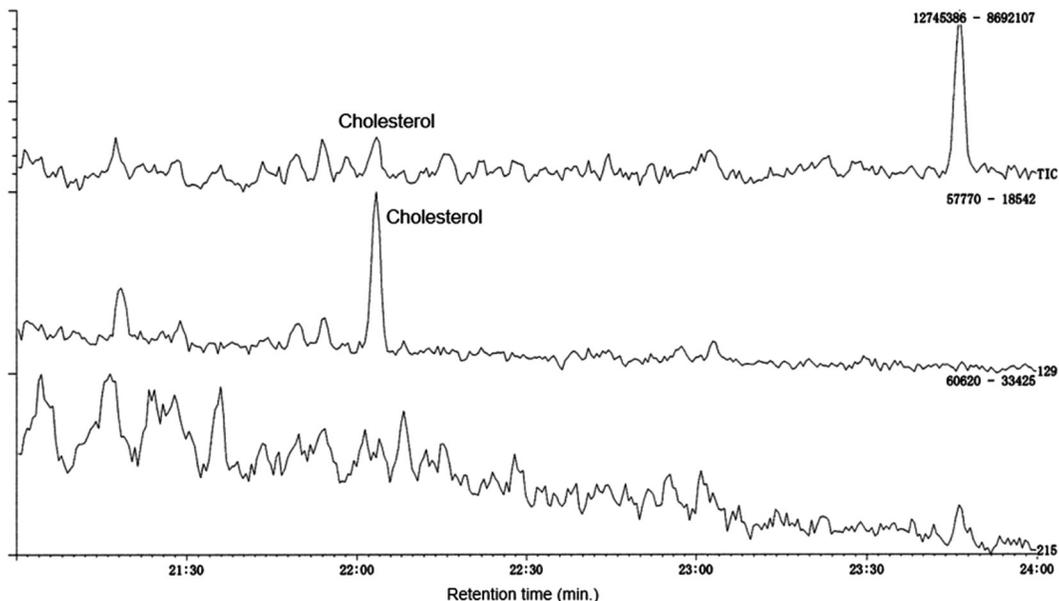


Fig. 8 Gas chromatogram (TIC) and mass chromatogram of sterols (m/z 129, 215) from a Toyotomi hot spring sample (TY02).

(Matsumoto *et al.*, 1982 ; Volkman *et al.*, 1998 ; 井上, 2014). また, コレステロールは昆虫のワックスにも多く含まれるステロールとの報告もある (Jackson and Blomquist, 1976). 24-メチルコレステロールは一般に珪藻に豊富に存在するが, 珪藻の種類 (例えば *Navicula* spp., *Nitzschia* spp.) によってはコレステロールを多く含むケースがある (Rampen *et al.*, 2010).

ステラン (C_{27}) はステロール, 24-メチルステラン (C_{28}) は24-メチルステロール, 24-エチルステラン (C_{29}) は24-エチルコレステロールに由来する. 豊富温泉試料のステランの C_{27} , C_{28} および C_{29} 存在比は, それぞれ $4.53\sim 7.33\%$ (5.62 ± 0.81 平均 \pm 標準偏差), $33.30\sim 35.63\%$ (34.2 ± 0.99) および $57.05\sim 61.48\%$ (60.2 ± 1.4) で, 一貫して C_{27} ステランが最も少なく約 6% , C_{28} ステランが 34% , C_{29} ステラン 60% で標準偏差が小さいことより全試料で大きな差はなかった (Table 5 他). ステランは豊富温泉の共通の油分に由来するため大きな相違がないことを示している.

これらの特徴から脂肪酸とステロールは地下の源泉由来ではなく, 温泉環境に生息する現世の藻類および少量の真性細菌や維管束植物由来であると考えられる. 源泉 (掘削井) から豊富鉱山, さらに温泉施設まではパイプラインで連結されておりオープンスペースはなく, 維管束植物は大気中の浮遊物質に由来すると考えられる. 特に不飽和脂肪酸が多いふれあいセンターの一般浴槽やニュー温泉閣ホテル給湯タンクでは, 新鮮な有機物が多く含まれる (Table 6).

ステランは C_{29} が最も卓越し次いで C_{28} が多いことより, 油分は維管束植物の寄与が最も大きく, 珪藻などの影響をかなり受けているとみることができる. 豊富温泉で稼働している掘削深度は $958.60\sim 1313.19\text{m}$ で, 新第三紀における堆積層には珪質岩が多く含まれ珪藻の寄与があるといえるが, 維管束植物の寄与は考えられない. 下層の新生代古第三紀の羽幌層は三角州堆積物で石炭を含む (Waseda *et al.*, 1998). Waseda *et al.* (1998) は羽幌層からの油分が多孔質の砂岩や凝灰岩を浸透して上昇し維管束植物の寄与が大きくなったとしている. 本研究の結果は三角州堆積物の維管束植物の影響を受けているとの考えと一致する. すなわち油分の多くは三角州の堆積物の影響を最

も強く受けているとみることができる。

3.5 トリテルパンおよびステランの熟成度

生物が合成したバクテリオホパンポリオールなどに由来するトリテルパンは (22R)-体の絶対配置を有するが、地熱などの影響により熱力学的に安定な (22S)-体へとエピ化する (例えば, Seifert and Moldowan, 1981; Matsumoto *et al.*, 1987; Peters *et al.*, 2005)。また、ステロールに由来するステラン (C₂₇~C₂₉) は、(20R)-5 α (H), 14 α (H), 17 α (H)-構造を有するが、地熱などの影響により安定な (20S)-5 α (H), 14 β (H), 17 β (H) 体へと変化する (例えば, Mackenzie *et al.*, 1982; Matsumoto *et al.*, 1987)。トリテルパンやステランのエピ化は、堆積環境における有機物の移動や熱による熟成の指標として用いられている (例えば, Matsumoto *et al.*, 1987; Peters *et al.*, 2005)。したがって、これらの化合物は堆積物・沈殿物の長期間にわたる、地熱の影響や人為汚染を含めた石油関連物質の炭化水素の存在を推定するのに有用である。

豊富温泉には、一連のトリテルパン [(22S)-C₃₁~C₃₅ ホモホパンや 17 α (H), 21 β (H)-ホパン] などや、ステランおよびジアステラン [(20S)-5 α (H), 14 α (H), 17 α (H)-C₂₇~C₂₉-ステラン] がみられた (Table 4, Table 5)。これらは熱変成を受けた炭化水素にみられるパターンである。(22S/22R)-17 α (H), 21 β (H)-30-ホモホパンの平衡値は 1.5 (Suzuki, 1984) であるが、豊富温泉では 1.27~1.57 (1.44 \pm 0.078) で平衡値に近い試料が多い (Table 4)。それに対し、(20S/20R)-24-エチル-5 α (H), 14 α (H), 17 α (H)-コレスタンの平衡値は 1.2 (Suzuki, 1984) であるが、すべての試料で平衡に達しておらず 0.92~1.04 (0.98 \pm 0.034) の範囲にある (Table 5)。これらの相違はステランのエピ化の活性化エネルギーが、トリテルパンのそれより大きいことによる (Suzuki, 1984; Matsumoto *et al.*, 1987, 井上, 2014)。これらの結果はオイル成分が全試料に共通で、中程度の熱変性を受けていることを反映する。

4. まとめと今後の課題

本研究では豊富温泉の主要化学成分と有機成分の地球化学的特徴を明らかにし、有機成分の起源生物を解明するために、温泉水、懸濁物、湯の花および油分の分析を行った。研究成果は次のようにまとめられる。

- 1) 主要化学成分はナトリウムイオン、塩化物イオンおよび炭酸水素イオンからなり、食塩と重曹から構成される。
- 2) 化石海水が主要な塩分であるが、有機物の分解による二酸化炭素から炭酸水素イオンが加わったと考えられる。カルシウムイオンとマグネシウムイオンは弱アルカリ性で一部が沈殿除去、硫酸イオンは還元環境で除去された。
- 3) 脂肪酸とステロールは地下の源泉由来ではなく、温泉環境に生息する現世の藻類および少量の真性細菌や維管束植物など生物由来であると考えられる。
- 4) 炭化水素は一連の *n*-アルカンが見られず、堆積環境でかなりの微生物分解を受けていると考えられる。
- 5) 油分は維管束植物の寄与が最も大きく、珪藻の影響をかなり受けているとみることができる。
- 6) トリテルパンおよびステランのエピ化は平衡に達しておらず、オイルの熟成度は中程度である。
- 7) 油分は新生代古第三紀の石炭を含む羽幌層 (三角州堆積物) が主要な起源で、新第三紀の珪質岩の影響を受けているとみることができる。堆積環境は三角州堆積物から海底堆積物であると考

えられる。

8) 今後は、豊富温泉には油分中のタール成分（タール療法）がアトピー性皮膚炎と尋常性乾癬に対する有効性が認められており、継続研究が重要である。

謝 辞

大妻女子大学社会情報学部の荻野彩香および齋藤千尋には試料採取で協力を頂き感謝します。また、試料採取等でお世話になった豊富町商工観光課、ふれあいセンターの皆様、川島旅館ならびにニュー温泉閣ホテルの皆様には、調査・試料採取等で、親切なご対応を頂き心より深謝します。石油資源開発(株)の早稲田周博士には、豊富温泉地域の論文等を頂き感謝します。査読者2名には貴重な意見を頂き深謝します。

引用文献

- 安藤直子・豊富温泉湯治ブック制作委員会編 (2017) : 豊富温泉ミライノトウジへ行こう. 166 p., 子どもの未来社, 東京.
- 藤岡展价, 佐賀 肇 (1980) : 北海道天北地域の石油探鉱に関する地質学的考察. 石油技術協会誌, 45, 183-192.
- 藤澤重樹, 奥村 歩, 尾崎 滋, 齋藤真由美, 高橋 亮, 和田武史 (2017) : アトピー患者の実感アンケート調査より. 豊富温泉ミライノトウジへ行こう (安藤直子・豊富温泉湯治ブック制作委員会編). pp. 89-95, 子どもの未来社, 東京.
- 北海道豊富町 (2019年5月10日閲覧) : <http://www.town.toyotomi.hokkaido.jp/index.html>
- 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, 川野田實夫 (2017) : 大分県日田市地域の筑後川水系における泡状物質中のバイオマーカーの地球化学的特徴. 人間生活文化研究, 27, 559-573.
- 井上源喜, 佐藤隆行, 長島秀行, 杉森賢司, 竹村哲雄 (2009) : 熱水環境中の有機成分の環境地球化学的特徴と起源に関する研究-1. 草津温泉源泉堆積物および温泉津温泉源泉沈殿物. 温泉科学, 58, 217-240.
- 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.
- Jackson, L.L. and Blomquist, G.J. (1976) : Insect waxes. Chemistry and Biochemistry of Natural Waxes (ed. Kolattukudy, P.E.), pp. 201-233, Elsevier, Amsterdam.
- 環境省 (2019年5月10日閲覧) : 国民保養温泉地. <https://www.env.go.jp/nature/onsen/area/>
- 環境省自然環境局 (2014) : 鉱泉分析法指針 (平成26年度改訂), 環境省, 東京.
- 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.
- Mackenzie, A.S., Brassell, S.C., Eglinton, G. and Maxwell, J.R. (1982) : Chemical fossils : The geological fate of steroids. Science, 217, 491-504.
- 松本源喜, 阿久津由記, 高松信樹 (2006) : 千葉県西印旛沼の湖底堆積物中に存在する有機成分の特徴と起源. 陸水学雑誌, 67, 1-11.
- Matsumoto, G.I., Fujimura, C., Minoura, K., Takamatsu, N., Takemura, T., Hayashi, S., Shichi, K. and Kawai, T. (2003) : Paleoenvironmental changes in the Eurasian continental interior

- during the last 12 million years derived from organic components in sediment cores (BDP-96 and BDP-98) from Lake Baikal. Long Continental Records from Lake Baikal (ed. Kashiwaya, K.), pp. 75-94, Springer-Verlag, Tokyo.
- Matsumoto, G.I., Machihara, T., Suzuki, N., Funaki, M. and Watanuki, K. (1987) : Steranes and triterpanes in the Beacon Supergroup samples from southern Victoria Land in Antarctica. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **51**, 2663-2671.
- Matsumoto, G., Torii, T. and Hanya, T. (1979) : Distribution of organic constituents in lake waters and sediments of the McMurdo Sound region in the Antarctic. *Mem. Natl. Inst. Polar Res. Spec. Iss.*, **13**, 103-120.
- Matsumoto, G., Torii, T. and Hanya, T. (1982) : High abundance of algal 24-ethylcholesterol in Antarctic lake sediment. *Nature*, **299**, 52-54.
- Matsumoto, G.I. and Watanuki, K. (1992) : Organic geochemical features of an extremely acid crater lake (Yugama) of Kusatsu-Shirane Volcano in Japan. *Geochem. J.*, **26**, 117-136.
- Peters, K.E., Walters, C.C. and Moldowan, J.M. (eds., 2005) : *The Biomarker Guide*, Vol. 1, Biomarkers and Isotopes in the Environment and Human History, Vol. 2, Biomarkers and Isotopes in Petroleum Exploration and Earth History, 1155 p., Cambridge University Press, Cambridge.
- Rampen, S.W., Abbas, B.A., Schouten, S. and Sinninghe Damaste, J.S. (2010) : A comprehensive study of sterols in marine diatoms (Bacillariophyta) : Implications for their use as tracers for diatom productivity. *Limnol. Oceanogr.*, **55**, 91-105.
- Reddy, G.S.N., Aggarwal, R.K., Matsumoto, G.I. and Shivaji, S. (2000) : *Arthrobacter flavus* sp. nov., a psychrophilic bacterium isolated from a pond in McMurdo Dry Valley, Antarctica. *Int. J. Syst. Evol. Microbiol.* **50**, 1553-1561.
- Reddy, G.S.N., Prakash, J.S.S., Prabakar, V., Matsumoto, G.I., Stackebrandt, E. and Shivaji, S. (2003a) : *Kocuria Polarior* sp. nov., an orange-pigmented psychrophilic bacterium isolated from an Antarctic cyanobacterial mat sample. *Int. J. Syst. Evol. Microbiol.*, **53**, 183-187.
- Reddy, G.S.N., Prakash, J.S.S., Srinivas, R., Matsumoto, G.I. and Shivaji, S. (2003b) : *Leifsonia rubra* sp. nov. and *Leifsonia aurea* sp. nov., psychrophiles from a pond in Antarctica. *Int. J. Syst. Evol. Microbiol.*, **53**, 977-984.
- Seifert, W.K. and Moldowan, J.M. (1981) : Paleoreconstruction by biological markers. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **45**, 783-794.
- Suzuki, N. (1984) : Estimation of maximum temperature of mudstone by two kinetic parameters : epimerization of sterane and hopane. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **48**, 2273-2282.
- 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.
- 豊富町商工観光課 鉦山保安係 (2015) : 豊富鉦山概要. 11 p., 豊富町.
- 辻 隆司, 横井 悟 (1994) : 北海道天北地域における新第三系珪質岩中の炭化水素トラップ. *石油技術協会誌*, **59**, 283-295.
- 内野栄治 (2017) : 豊富温泉の水質と効能は? pp. 76-82, 豊富温泉ミライノトウジへ行こう (安藤直子・豊富温泉湯治ブック制作委員会編), 子どもの未来社, 東京.
- 内野栄治, 青柳直樹, 市橋大山, 都築俊文 (2005) : 北海道鉦泉誌, 豊富温泉, p. 38, 北海道立衛生研究所, 札幌.

- 内野栄治, 青柳直樹, 市橋大山 (2012) : 温泉を利用した健康づくり—北海道からの報告—. 温泉科学, **62**, 66-84
- 太秦康光, 西村雅吉, 豊福多美男 (1952) : 豊富 1 号井の坑井水について. 石油技術協会誌, **17**, 374-384.
- Volkman, J.K., Barrett, S.M., Blackburn, S.I., Mansour, M.P., Sikes, E.L. and Gelin, F. (1998) : Microalgal biomarkers. A review of recent research developments. *Org. Geochem.*, **29**, 1163-1179.
- Waseda, A., Kajiwara, Y., Nishita, H. and Iwano, H. (1996) : Oil-source rock correlation in the Tempoku basin of northern Hokkaido, Japan. *Org. Geochem.*, **24**, 351-362.

本研究の一部は一般社団法人日本温泉科学会第 71 回学術大会で口頭発表した。