十二湖青池の呈色機構に関する研究(第一報)

花石竜治 工藤志保 野澤直史 佐藤裕久

青森県西部白神山地山麓に位置する十二湖青池の呈色機構について研究した。赤・緑・青色の3 色カラーセンサーを湖内に沈めて測光を行い、また水質の化学分析を行った。光測定結果を、センサーの分光感度特性と水そのものの可視領域の吸収スペクトルから解釈したところ、赤色光の減衰比として、実測値と理論値が一致した。化学分析結果としては、溶存酸素の過飽和はなく、また可視領域に光吸収を与えうる遷移金属元素や陰イオンは認められなかった。よって青池の青色は、溶質や懸濁物が原因ではなく、水そのものの赤色光の吸収が主な原因と考えられた。さらに光の挙動に関して若干の仮定を行い、色彩工学の立場で、水の吸収スペクトルから青池の色を再現する試みも行った。

Key words: Aoike Pond, blue, water, absorption of light, coloration mechanism

1. 緒言

世界遺産白神山地山麓の十二湖の青池(あおいけ、図1¹⁾ に地図を示す。)は独特の青色を呈する。この色の原因は、観光客などに対しては科学的に未解決のものと紹介されている。

青池の呈色機構に関する研究は、2008年に高松らが報告したものがある。その結論には「青池の青色呈色は水の吸収機構を基調とし、ケイ酸塩鉱物微粒子によるレイリー散乱機構が関与していると結論された」とある²⁾。その後、近年では福島大学の研究者が、福島県の五色沼湖沼群との比較の観点から青池を調査し、懸濁微粒子が微量であり、透明度が極めて高いことを報告している³⁾。

青池の陸水学的研究は、著者が把握しているもので最も古いものは、1935年の吉村による水温と透明度の研究に遡る 4)。その結論では、青池の湖水は湧水由来で、しかも湖底から水面まで 9.0~10.3 ℃ でほぼ一定の水温で保たれているとされている。その後、1986年の工藤らの研究 5) では、「夏(1985年8月~9月)の調査にもかかわらず、

「夏(1985年8月~9月)の調査にもかかわらず、 表層水で12.0 ℃」とある。青池の周囲はブナ林で、 地質学的には新生代新第三紀中新世の十二湖凝灰 岩が岩盤となっており、十二湖凝灰岩は白~明灰 白色の色を呈する ^{6,7)} という。

近年の陸水学的アプローチによる研究には、三上らのもの $^{8),9)}$ があり、1992年の報告 $^{8)}$ では、青池の透明度 $8.8\,\mathrm{m}$ (全透) とあり、2002年の報

告 ⁹⁾ では、十二湖湖沼群一般の性質としてアルカリ度が高いことが述べられている。

さて、一般に我が国の湖沼の色の問題については、例えば摩周湖の研究例 ¹⁰⁾ や、福島県の五色沼の報告例 ^{3), 11)} 、近年では北海道美瑛町「青い池」の報告 ¹²⁾ がある。また、本格的な色彩工学の議論をしたものに、北海道オンネトーの呈色機構の報告 ¹³⁾ がある。

本研究は、青池の呈色機構を光物理と物理化学、分析化学の立場から考察することを目的とした。研究の基本的着眼点は、本論文の第一著者である花石が個人的に2014年から行ってきたもの ^{14), 15)}を踏襲するが、本報告では、測定システムとデータ解析方法を改良して、また新たに実験室での化学分析を加え、物理と化学の双方の見地から、研究を行った結果を述べる。

研究の方針について簡単に記す。色の問題は、厳密には分光器を用いて観測するものである。しかし、本研究は、高価な分光器を使用する本格的調査の前段階で、手掛かりを得るための調査であり、入手容易で安価な3色のカラーセンサーを、近年、著しく進歩しているマイコンボードで制御することによって、青池における3色の光強度を測定した。さらにその結果について、既報160の可視領域の水の吸収スペクトルを用い、センサーの分光感度特性から解釈した。

調査対象として、青池とそれに隣接する鶏頭場

ノ池 (けとばのいけ、図2¹⁾ 参照) を選び、特に 後者は青くないことから、青池との比較のために 水質の採取および化学分析を行った。

化学分析は、pH、 EC (電気伝導率)、SS (懸 濁物質)といった基本項目から、DO (溶存酸素)、アルカリ度に加えて、ICP-MS法による微量金属元

素分析、原子吸光法による高濃度金属元素分析と、 イオンクロマトグラフィーによる陰イオン分析を 行って、可視領域に光吸収を与えうる溶質の測定 をした。

最後に、文献値 ¹⁶⁾ の水の吸収スペクトルから、 青池における呈色の再現を試みた。



図1 青池の位置



図2 青池と鶏頭場ノ池の位置関係 (図1の拡大図)

2. 方法

2.1 光強度測定

(1) カラーセンサー部のハードとソフト

カラーセンサーとして、浜松ホトニクス社の S9706を用いた。このセンサーは赤、緑、青の色の光の波長にこれら 3 種の素子それぞれ感度極大があり、よって三つの色の測光を行うことができるものである。センサーは光強度に対して一次 関数的な出力をすることを技術資料 ¹⁷⁾ から確認した。技術資料 ¹⁷⁾ には各色素子の分光感度特性曲線が示されており、これを後述する光強度計算に供した。

センサーは、防水のため、小型のガラス板を無色のエポキシ樹脂を薄く塗布して接着し、さらに 出力ケーブルとの接続部を、エポキシ樹脂および 自己融着テープ、熱収縮チューブで防水した。入 出力は汎用のLANケーブルを使用し、これによってセンサー部を釣り竿から吊り下げ湖内に沈めた。 図3に試作した装置のセンサー部の画像を示す。

湖面直上における太陽光強度の、水中での光減衰を観測することが目的だったので、センサー受光部は真上方向に向くようにした。光強度センサーを垂下しているLANケーブルに目盛りを付して、展望台の上から双眼鏡による目視で、センサー受光部の深度を測定できるようにした。

LANケーブルで沈めたセンサー部からマイコンボード (Arduino UNO) を介してノート PC と USB により接続した。センサー部入出力は Arduinoプログラミングとマイクロソフト社表計算ソフトExcelのVBAマクロプログラミングにより行った ^{18), 19)}。図4にPC上のアプリケーションの Excelからセンサーまでの入出力の概念図を示し

た。

実際の測定では、図4の構成でシステムを動作させ、沈めた時及び湖面直上において、ExcelマクロからArduino制御をし、データ採取のプログラムを走らせ、ノートPC画面に1秒ごとに光強度を送信し、Excel VBAコードを通じてExcel画面に表示させ、その関数とグラフ機能で観測値を求めた。データは連続した10個の測定値を採取した。図5にデータ採取のプログラミングで動作したPCの画面の概観を示す。このシステムをノートPCで動作させることにより、現地でセンサーを沈めながらデータを解析することを可能にした。



図3 試作したセンサー部の画像

(両矢印 ⇔ の上段:送信、下段:受信)

図4 PCによるカラーセンサー制御の概念図



図5 Arduinoの制御によるExcelでの光強度観測画面

(2) 3色別測光とその結果の表現について

3 色別の光強度の比率の算出は次のようにして行った。

 R_{obs} , G_{obs} , B_{obs} : 湖内での光強度観測値 R_U , G_U , B_U : 湖面直上での光強度観測値 (R,G,B) はそれぞれ赤、緑、青)

とすると、求める光強度の比率は

$$R:G:B = \frac{R_{obs}}{R_U}: \frac{G_{obs}}{G_U}: \frac{B_{obs}}{B_U}: \frac{B_{obs}}{B_U}$$
 ···(1)

となる。図5にも表記があるように、測定・解析では、G=1と統一してデータを取り扱っている。こ

れは後述の図18に示すように青池の湖底での反射・透過光のスペクトルから、緑色光と青色光は湖水による吸収が弱いことから、緑色光の強さを1として、比率で議論した。また結果からではあるが、*G/B*の比率は常に約1.0であり、前述の仮定は正しいと考えられる。

光減衰の強度比を比率で議論するのは、直射光とそれの湖内での減衰を測定するもので、赤緑青の光のデータ採取はほぼ同時に行う一方、3色セットのデータは1秒毎に計測するので、光強度に揺らぎがあった場合、比を取ることにより共通因子を

相殺させ精度良いデータを得ることを目指した。

(3) センサーの感度の角度依存性とセンサーの傾き、太陽高度の傾きとの関係

技術資料 ¹⁷⁾ には、「指向性」という表現で感度の角度依存性が記載されており、赤・緑・青色の3色に感度を持つ素子がほぼ同一の感度指向性を持っていることが確認できる。図6に技術資料 ¹⁷⁾ 記載の「指向性」のデータを示す。

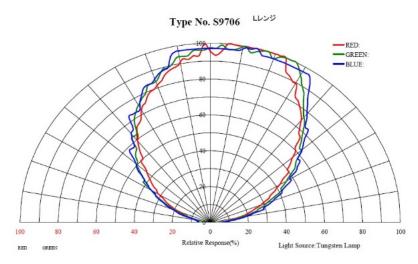


図6 センサーS9706の感度の「指向性」(技術資料から)

センサーは微小な基板の上に搭載されており、 赤緑青の3色の素子が並列している。センサー基板 に垂直に光が入射すれば、その光束を最大強度の 光束の強度(Ψ とする。)で測定できるが、図7 に示したセンサーの傾き ϕ と太陽高度 θ により、セ ンサーが光束として感知できる光強度 Ψ' は

$\Psi' = \Psi \sin(\theta + \phi)$

となると考えられる。

図6に示したように、センサー感度の角度依存性には、3色の色の違いによる相違は概ねないことから、この $\sin(\theta+\phi)$ の因子は、湖内(分子)および湖面直上(分母)それぞれについて、3色の光については同一の因子となると仮定できる。よって(1)式の各項の分母と分子に、分母と分子で異なっても赤緑青色の光強度に同じ因子として乗ぜられ、(1)式では各項で同じ因子になることから、

比を取ると相殺すると考えられる。センサー部が 簡便な構成のため、比を取ることにより議論を可 能にしている。

また、図7では、太陽高度の湖内光路長に及ぼす影響についても図示しているが、それについて若干述べる。

太陽高度を θ としたとき、LANケーブルが垂直に垂下されていると仮定すれば、湖内光路長はLANケーブルを沈めた深さに $1/\sin\theta$ の因子を乗じたものとなる。吸光係数に湖内光路長を乗じ、 $\log_e 10$ で除したものに負号を乗じたものの 10 のべき乗が、光強度比になり、非線形の要素となって、光強度比を変化させ、この因子は比を取っても相殺しないので、強度比の理論計算の際には、この湖内光路長だけを考慮すればよいことになる。これについては後述(図13)する。

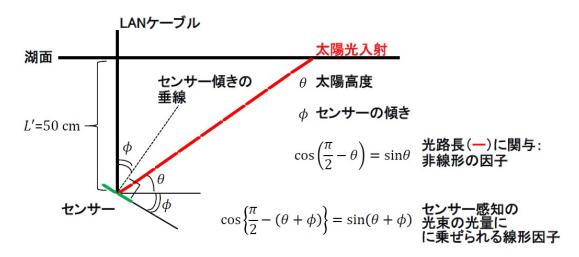


図7 センサーの傾き、太陽高度によるセンサー感知の光量の変化の概念図

2.2 調査日と検体採取

青池についての光測定の調査は 2016年7月21日、8月29日、10月12日~13日に行った。天候は前二者でそれぞれ薄曇り、晴れ、10月12日は薄曇り、13日は曇り時々晴れ一時雨であった。10月12日~13日の調査は、現地での朝夕の光測定も行うことを目的とした。

水質検体採取は10月13日に行った。ICP-MS用水質検体採取を、青池においては展望台直下から、鶏頭場ノ池においては西岸から、採水瓶に直接採取した。一般項目用の水質検体採取は、青池においては展望台からポリバケツを垂下して採取し、鶏頭場ノ池においては西岸で採取した。鶏頭場ノ池西岸における採取地点の緯度経度は、北緯40.5623°、東経139.9838°(世界測地系)であった。

1回の測定で、LANケーブルを沈めた深さ50cmで、3セットの湖内および湖面直上での測定値を得たが、10月13日朝の光調査では、時雨模様の降雨があり、2セットのみのデータ採取であった。

2.3 溶質、懸濁物の分析

特記のない項目はJIS K0102に基づき測定した。

(1) ICP-MS法による微量金属元素分析

採水は、5%硝酸に浸漬し超純水で洗浄したポリ 瓶に、湖岸から表層水を直に採取することによっ て行った。

採水した検体は、採取当日、100 mL につき、超純粋グレードの硝酸 5 mL をマイクロピペットで加えて混和し、ICP-MS 分析に供した。なお、金属元素分析においては、ろ過をするか否かの選択

肢があるが、元素濃度を測るという目的であり、 懸濁物も1万℃のプラズマに導入され計測される ことから、今回はろ過をせずに硝酸を添加して分 析に供した。

ICP-MS 測定標準溶液は分析の標的となる元素を含む SPEX 社の混合標準溶液を希釈して用いた。内標準物質としてのロジウム標準溶液は和光純薬工業社製の市販品を使用して調製した。定量は相対検量線法により、測定元素は結果の項に記した。

(2) 原子吸光分析によるアルカリ金属およびアルカリ土類金属元素分析

高濃度で存在するアルカリ金属およびアルカリ土類金属元素(ナトリウム、カリウム、マグネシウムおよびカルシウム)は、フレーム原子吸光法で定量した。マグネシウム及びカルシウムは、塩化ランタンを添加して分析した。また、ICP-MS分析と同様、試料はろ過をせずに分析した。

フレーム原子吸光分析は、Perkin Elmer社製 AAnalyst200 を用いて、アセチレン-空気炎により、 和光純薬工業社製の標準溶液による検量線法によ った。

(3) イオンクロマトグラフィーによる陰イオン分析

塩化物イオン、硝酸イオンおよび硫酸イオンに ついて行った。水質検体を 0.2 μm 孔径のメンブ ランフィルターでろ過し、分析に供した。

分析装置は島津製作所社製の電気伝導度検出装置CDD-6Aを検出器とした同社製の液体クロマトグラフ装置Class-VPを用いた。使用カラムは同社

製SHIM-PACK IC-A3、ガードカラムは同社製 SHIM-PACK IC-GA3であった。移動相は、組成として、8 mmol/L p-ヒドロキシ安息香酸、3.2 mmol/L 2,2-ビス(ヒドロキシメチル)-2,2',2"-ニトリロトリエタノールおよび50 mmol/L ホウ酸を含む水溶液で、流速1.2 mL/minであった。標準溶液は、和光純薬工業社製を用いた。

(4) アルカリ度測定

JIS K0400-15-10²⁰⁾ に基づき、「全アルカリ度」 を測定した。炭酸イオンおよび炭酸水素イオンな どが重要な因子となることから、ポリ瓶に検水を 満たし、気液分配の起こらない条件で輸送し、即 日分析を行った。

3. 結果

3.1 青池の色の概観

図8に下記に現地の青池と鶏頭場ノ池の画像を示す。

図8から、太陽高度が高い時期時刻においては、

青池は鮮やかな明るい青色を呈し、太陽高度が低くなると群青色を経て暗青色の色を呈するようになることが分かる。

図8(e),(f)から、青池においては太陽高度が低い 10月の朝(9時前後)および正午前後では、湖面反 射光も展望台で観測された。

また図8(g)から、青池に隣接する鶏頭場ノ池は 青色を呈さず、緑から黄土色の色を呈することが 分かる。

3.2 光強度測定結果

カラーセンサーの出力値から求めた青池湖内 での光強度比は土で表した標準偏差の誤差を伴った結果であり、表1および表2に示した。

3.3 水質調査結果

(1) 基本項目およびアルカリ度、溶存酸素濃度

表3に結果を示した。表3には2002年に三上らが 報告 9 した測定値を併記した。

表1 青池の光強度(相対値)の測定結果(時刻:正午前後)。土は誤差の標準偏差を示す。

年月日	項目	R	G	В
2016/7/21	算術平均値	0.86 ± 0.16	1	1.0 ± 0.05
	中央値	0.93 ± 0.009	1	0.96 ± 0.007
2016/8/29	算術平均値	0.88 ± 0.05	1	1.0 ± 0.006
	中央値	0.88 ± 0.006	1	1.0 ± 0.004
2016/10/13	算術平均値	0.84 ± 0.03	1	1.1 ± 0.02
	中央値	0.84 ± 0.02	1	1.1 ± 0.03

表2 青池の朝夕の光強度(相対値)の測定結果。土は誤差の標準偏差を示す。

年月日	項目	R	G	В
2016/10/12	算術平均値	0.84 ± 0.03	1	0.98 ± 0.05
(夕)	中央値	0.84 ± 0.01	1	0.94 ± 0.01
2016/10/13	算術平均値	0.89 ± 0.01	1	0.99 ± 0.03
(朝)	中央値	0.88 ± 0.004	1	0.97 ± 0.004

図9にSS測定(1Lをろ過)後のガラス繊維ろ 紙の画像を示す。鶏頭場ノ池のろ紙に黄土色の 懸濁粒子が付着していることが明らかである。

表3 青池等湖水の基本項目とアルカリ度測定結 果

-1-				
	青	池	鶏頭切	易ノ池
項目名	本 調	三上	本 調	三上
	査	5	查	6
水温 (℃)	9.5	_	15.5	_
pН	7.4	7.2	7.7	8.3
EC (μS/cm、 25℃換算値)	146	199	162	169
SS (mg/L)	< 0.1	_	3.4	
アルカリ度 (meq/L)	1.13	1.46	1.15	1.20
DO (mg/L)	8.9	_	9.2	_
DO飽和率%	80	_	95	

青森県環境保健センター年報 第27号 (2016)



(a) 2016年7月21日 11:42 太陽高度 69.85°



(b) 2016年8月29日 11:43 太陽高度 58.67°



(c) 2016年10月12日 14:41 太陽高度 23.75°



(d) 2016年10月12日 15:35 太陽高度 16.35°



(e) 2016年10月13日 9:19 太陽高度 34.69°



(f) 2016年10月13日 11:53 太陽高度 40.94°



(g) 2016年10月13日 10:55 鶏頭場ノ池

図8 2016年調査時における青池および鶏頭場ノ池の概観



図9 SS測定後のガラス繊維ろ紙。左が青池、右が 鶏頭場ノ池の検体をろ過した残渣

(2) 金属元素

表4に結果を示した。

表4 青池等湖水中の元素濃度(µg/L)

		1 47707(1127)	(100/ =/
原子 番号	元 素	青池	鶏頭場ノ池
3	Li	1.5	1.1
4	Be	< 0.1	< 0.1
11	Na	16100	13600
12	Mg	5740	4930
13	Al K	3.1	76.8
19	K	798	837
20	Ca	15500	15400
23	V	1.0	1.4
24	Cr	0.2	0.1
25	Mn	< 0.1	3.5
26	Fe	0.9	34.9
27	Co	< 0.1	< 0.1
28	Ni	0.2	0.1
29	Cu	< 0.1	< 0.1
30	Zn	0.3	< 0.1
31	Ga	< 0.1	< 0.1
33	As	0.4	0.3
34	Se	< 0.1	< 0.1
37	Rb	1.1	1.2
38	Sr	55.7	51.8
47	Ag	< 0.1	< 0.1
48	Ag Cd	< 0.1	< 0.1
49	In	< 0.1	< 0.1
55	Cs	< 0.1	< 0.1
55 56	Ba	0.5	2.6
81	Tl	< 0.1	< 0.1
82	Pb	< 0.1	< 0.1
83	Bi	< 0.1	< 0.1
90	Th	< 0.1	< 0.1
92	U	< 0.1	< 0.1

(3) 陰イオン分析結果

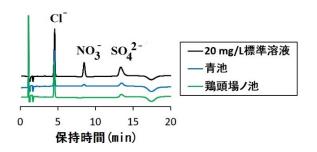
表5 に定量した陰イオン分析結果を示す。

表5 青池等湖水の陰イオン濃度(mg/L)

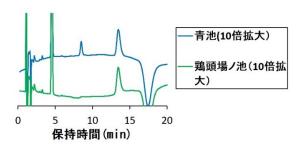
項目	青池	鶏頭場ノ池
Cl ⁻	14.4	14.2
NO_3	2.1	<1.0
SO_4^{2-}	5.8	6.0

図10 にイオンクロマトグラムを示す。青色が 青池検体の、緑色が鶏頭場ノ池検体の、黒色が混 合標準溶液のクロマトグラムである。上段は概観 図、下段は検体のクロマトグラムで縦軸のスケー ルを拡大している。

拡大図 (図10(b)) で明らかなように、定量を行った3種の陰イオン以外は、保持時間2.2分および3.3分に、青池、鶏頭場ノ池双方で、塩化物イオン強度 (ピーク高さ) の100分の1程度の強度のピークが認められた。その強さ以上の目立ったピークは認められなかった。



(a) イオンクロマトグラム



(b) (a)の縦軸拡大図

図10 青池、鶏頭場ノ池湖水のイオンクロマトグラム

4. 考察

4.1 水質一般について

文献 ⁸⁾ に記述されているように、青池は全透で、透明度が極めて高いと考えられている。このことは近年の研究 ³⁾ によっても指摘されている。これを直截的に示すのが、一般項目の SS (懸濁物質) の濃度である。青池では定量下限値未満であったが、近接する鶏頭場ノ池では 3.4 mg/L で

あり、両者の著しい水質の違いを反映していると 解釈できる。

青池および鶏頭場ノ池の湖水のアルカリ度は、 青森県内の陸水の中で最も酸緩衝能が高い範疇に 入るという 2002年の報告値 ⁹⁾ と大差はなかっ た。青池および鶏頭場ノ池は、酸性雨などのpH低 下要因の影響を受けにくいと言える。

4.2 金属元素濃度

図11に青池と鶏頭場ノ池湖水中の金属元素濃度 を、周期表上に対数プロットした。色を付けてい る柱が測定した元素で、柱の高さは濃度の対数の 相対値を表す。

青池および鶏頭場ノ池湖水中の金属元素濃度を、十和田湖²¹⁾、琵琶湖²²⁾ と比較したのが表**6** である。

青池の湖水で隣接する鶏頭場ノ池の湖水に比べて、際だって濃度が高い (判断基準として2倍を超えるもの)元素は Zn だけで、Al, Mn, Fe, Ba が鶏頭場ノ池より低かった。鶏頭場ノ池の Al と Fe については、SS の成分とも考えられる。福島県の五色沼の呈色原因がケイ酸アルミニウムとされている $^{3)$, 11 , 12 , が、鶏頭場ノ池は青色の呈色はなく、SS が 3.4 mg/L あったことから、懸濁している鉱物粒子による可能性も考えられる。

また、青池の湖水は、火山性の十和田湖に比べて、Li, Na, K, Fe, Zn, As, Rb, Ba が低濃度であった。また表の濃度比の項には現れていないが、十和田湖で検出された Ga, Cs, Pb が青池では検出されなかった。Pb については、十和田湖は周辺の旧鉱山の影響を受けたものと考えられ、青池はそのような影響がないと思われる。また琵琶湖に比べると青池では、K, Fe, Ni, As, Ba が低濃度で、Li, Mg, V. Cr が高濃度という結果であった。

青池湖水中の遷移金属元素 (d-d 遷移等でしば しば可視光吸収を示す。) の濃度は極めて低く、 呈色の原因にはならないと判断された。

4.3 溶存酸素濃度および陰イオン濃度、イオンバランス

青池湖水の溶存酸素飽和率は80%で、決して過飽和ではなく、「青い色は酸素濃度が高いから」

という俗説は否定された。

図10の青池湖水のイオンクロマトグラムから、塩化物イオン、硝酸イオン、硫酸イオンが主要構成陰イオンと判断された。これらの陰イオンは、光の可視領域に光吸収を起こさないことから、青色呈色の原因ではないと考えられる。また、保持時間2.2分および3.3分の、塩化物イオンの強度(高さ)の100分の1程度の強度のピークは、青池と島頭場ノ池双方で同じ程度の強度で観測されたものであり、青池独特の化学成分ではないこと考えられる。ただし、これらのピークはその保持時間と高。ただし、これらのピークはその保持時間がいる。ただし、これらのピークはその保持時間がいる。ただし、これらのピークはその保持時間がいる。ただし、これらのピークはその保持時間がいる。ただし、これらのピークはその保持時間がいる。ただし、これらのピークはその保持時間がいる。ただし、これらのピークはその保持時間がいる。ただし、これらのピークはその保持時間がいる。ただし、これらの出版である。

アルカリ度については、文献²⁰⁾ にその寄与する陰イオンが記述されており、その主要なものは 炭酸イオンと炭酸水素イオンである。 青池、鶏頭 場ノ池双方で、湖水がpH=7~8程度であることと、炭酸水素イオンの酸塩基平衡が

$$HCO_3^- \rightleftharpoons CO_3^{2-} + H^+$$

$$K_a = \frac{[\text{CO}_3^{2-}][\text{H}^+]}{[\text{HCO}_3^-]}$$

である $^{23)}$ ことから、青池を例にしてpH=7.4から 計算すると、

$$\frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^{-}]} \doteqdot 10^{-3}$$

であり、ほとんどが炭酸水素イオンとして存在する。よってアルカリ度(meq/L)は、炭酸水素イオン 濃度(mmol/L)と読み替えた。

金属イオン、陰イオンの濃度と極限モル電導率 ^{23), 24)} から表7を得てEC (電気伝導率) が再現された。ECの説明度は、青池で110.1%、鶏頭場ノ池で93.6%であり、良好に説明できた。

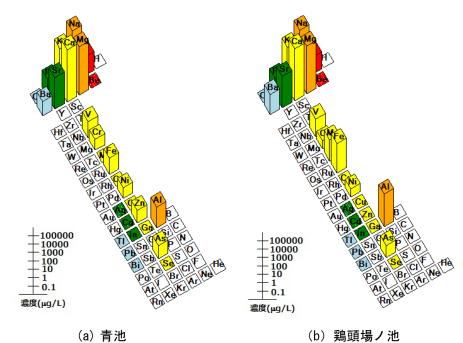


図11 青池および鶏頭場ノ池湖水の金属元素濃度の周期表プロット

表6 青池と鶏頭場ノ池、十和田湖、琵琶湖との湖水中金属元素濃度の比較(濃度単位: µg/L)

	青池	鶏頭場ノ池	十和田湖	琵琶湖	濃度	更比 Rat	io
	Α	K	Т	В	A/K	A/T	A/B
3 Li	1.5	1.1	13	0.382	1.36	0.12	3.93
4 Be	< 0.1	< 0.1	< 0.1	0.00041			
11 Na	16100	13600	34000	9300	1.18	0.47	1.73
12 Mg	5740	4930	3000	2490	1.16	1.91	2.31
13 AI	3.1	76.8	3	2.953	0.04	1.03	1.05
19 K	798	837	1700	1630	0.95	0.47	0.49
20 Ca	15500	15400	9000	13500	1.01	1.72	1.15
23 V	1.0	1.4	1.2	0.144	0.71	0.83	6.94
24 Cr	0.2	0.1	< 0.5	0.0447	2.00		4.47
25 Mn	< 0.1	3.5	0.5	0.0379	<0.03		
26 Fe	0.9	34.9	46	350	0.03	0.02	0.00
27 Co	< 0.1	<0.1	< 0.1	0.0384			
28 Ni	0.2	0.1	0.3	0.423	2.00	0.67	0.47
29 Cu	< 0.1	<0.1	<1	0.718			
30 Zn	0.3	<0.1	15	0.304	3.0	0.02	0.99
31 Ga	< 0.1	<0.1	0.31	0.596			
33 As	0.4	0.3	4.7	0.836	1.33	0.09	0.48
34 Se	< 0.1	<0.1	< 0.1	0.12			
37 Rb	1.1	1.2	4.2	1.44	0.92	0.26	0.76
38 Sr	55.7	51.8	49	41.7	1.08	1.14	1.34
47 Ag	< 0.1	<0.1	< 0.1	0.00488			
48 Cd	< 0.1	< 0.1	< 0.1	0.00251			
49 In	< 0.1	<0.1	_	0.00047			
55 Cs	< 0.1	<0.1	0.24	0.00454			
56 Ba	0.5	2.6	6.4	5.37	0.19	0.08	0.09
81 TI	< 0.1	<0.1	0.07	0.00345			
82 Pb	< 0.1	<0.1	1.7	0.0782			
83 Bi	< 0.1	<0.1	< 0.1	0.00021			
90 Th	< 0.1	<0.1	<0.1	0.00003			
92 U	< 0.1	<0.1	< 0.02	0.0235			



表7 青池および鶏頭場ノ池の湖水のイオン濃度からの電気伝導率の再現 (b) 鶏頭場ノ池

/ - \	=	*iL
(2)	_	٠н

陽イオン	mg/L	mol/L	$\lambda_{\infty}(\mathrm{Sm}^2\mathrm{mol}^{-1})$	κ(μS/cm)
H^{+}		3.981E-08	0.03498	0.0
Na ⁺	16.1	0.0007	0.005011	35.1
K+	0.798	2.046E-05	0.00735	1.5
Mg^{2+}	5.74	0.0002362	0.005306	12.5
Ca ²⁺	15.5	0.0003875	0.00595	23.1
Al^{3+}	0.0031	1.148E-07	0.0061	0.0
			合計	72.2

陰イオン	mg/L	mol/L	$\lambda_{\infty}(\mathrm{Sm}^2\mathrm{mol}^{-1})$	κ(µS/cm)
OH	2.	512E-07	0.01986	0.0
Cl ⁻	14.4 0.	0004062	0.007635	31.0
NO ₃	2.14 3.	451E-05	0.00714	2.5
SO ₄ ²⁻	5.86	6.1E-05	0.008	4.9
HCO ₃		0.00113	0.00445	50.3
			合計	88.7

陽イオン+陰イオン(μS/cm)	160.9
EC(μS/cm)	146.1
説明度%	110.1

陽イオン mg/L mol/L $\lambda_{\infty}(\text{Sm}^2\text{mol}^{-1})$ κ(µS/cm) H^{+} 1.995E-08 0.03498 0.0 13.6 0.0005913 0.005011 Na⁺ 29.6 0.837 2.146E-05 0.00735 1.6 K+ 0.005306 4.93 0.0002029 10.8 Mg^2 0.00595 22.9 15.4 0.000385 Ca2 0.0768 2.844E-06 0.0061 0.2 $A1^{3+}$ 65.1

陰イオン	mg/L	mol/L	$\lambda_{\infty}(\mathrm{Sm}^2\mathrm{mol}^{-1})$	κ(µS/cm)
OH		5.012E-07	0.01986	0.1
Cl ⁻	14.2	0.0004006	0.007635	30.6
NO ₃	0	0	0.00714	0.0
SO ₄ ²⁻	6.04	6.287E-05	0.008	5.0
HCO ₃		0.00115	0.00445	51.2
			合計	86.9

陽イオン+陰イオン(μS/cm)	151.9
EC(µS/cm)	162.3
説明度%	93.6

4.4 溶質および懸濁物質濃度の青池と鶏頭場ノ池

4.1~4.3で考察したように、青池と鶏頭場ノ池 とで、水質が明確に異なった点は、SS、DO、硝 酸イオン、アルミニウム、マンガン、鉄、亜鉛、 バリウムであった。

これらのうち、亜鉛を除く金属は青池のほうが 低濃度で、また、DOは青池のほうが飽和率が低く、 SSも青池で定量下限値未満であった。

亜鉛は典型元素で、2価陽イオン Zn^{2+} は d^{10} であり、 配位子場のd電子が関与する呈色には寄与しない。

DOについては、青池は飽和率80%で、鶏頭場ノ 池が飽和率95%であり、青池のほうが飽和率が低 く、このことと青池湖水が湧水由来ということと は、何らかの関係を示唆する。

硝酸イオンについては、鶏頭場ノ池で不検出で あったが、これについては、温帯~冷帯の二循環 湖では、栄養塩類として植物プランクトンに摂取 されるため、夏から秋にかけて光合成が行われる 浅い層で低濃度化する現象があるとされており、 県内では十和田湖での報告例がある²⁵⁾。前述のよ うに、硝酸イオンは可視領域に光吸収を持たない。

以上から、今回調査した範囲の溶質や懸濁物質 で、青池の呈色に寄与する化学種は存在しないと いうことが結論された。

4.5 水分子の性質としての赤色光吸収について

文献 16) から、水の可視から近赤外領域での吸 収スペクトルを描画すると図12になる。

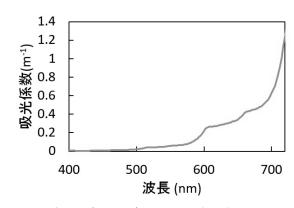


図12 水の可視~近赤外領域の光吸収スペクトル

水の振動吸収については、文献26)に記述があ り、また、上述のグラフの基となる吸光係数を求 めた文献 ¹⁶⁾ にも記述があるので、ここではそれ を簡単に述べるに留める。

本来、物質の色とは、可視領域の光の吸収・反 射などにより決まり、そのほとんどは分子やイオ ンなどの光による電子状態の遷移が原因である。 しかし、図12に示した水の可視領域の光吸収は、 本来、光による基本的な遷移が原子間の振動準位 のものであり、振動分光学の言葉で「倍音」「結 合音」といった、振動の高エネルギーの遷移によ るものとされている。水分子の基本的な振動遷移 は赤外領域に現れるが、その高エネルギーの遷移は、近赤外領域から可視領域にも現れる。これは水分子の基本的な振動遷移の強度が極めて強く、高エネルギーの遷移にも強度をある程度与えることも関係しているとされ、水に独特の分光学的性質である。本格的な議論は、量子化学を基礎とした物理化学の分野の振動分光学 27, 28) によるものであり、ここでは割愛し、現象論として、水の吸収スペクトルを示すに留める。

4.6 カラーセンサーが出力する光強度の積分値の比率

波長 λ における吸光度の関数を $A(\lambda)$ 、センサー素子の相対感度を $T(\lambda)$ とすると、吸光度は光減衰の対数であるから、センサーが出力する各色での光強度の積分強度の比率 $S(0 \le S \le 1)$ は相対感度で規格化して、

$$S = \frac{\int 10^{-A(\lambda)} T(\lambda) d\lambda}{\int T(\lambda) d\lambda} \cdots (2)$$

で与えられる。 ここで、

$$A(\lambda) = \frac{a_{\lambda}L}{\log_e 10} = \frac{a_{\lambda}L}{2.303}$$

であり、 a_{λ} は吸光係数 (m^{-1}) 、L は光路長(m)である。実際の測定では、LANケーブルを垂直に垂下したとき、センサーが受光する太陽光に太陽高度の影響が出る。LANケーブルを沈めた深さを L' とし、太陽高度を θ とすると、実際の湖内光路長は

$$L = \frac{L'}{\sin\theta}$$

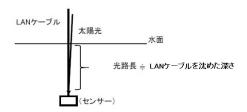
となる。図13に太陽高度の影響を示した。

4.7 光吸収強度の理論的推定方法

文献 ¹⁶⁾ による水の可視吸収のスペクトルと、 今回用いた光センサーの感度特性から、(2)式に基 づき、積分に台形公式を用いて、センサーの検出 する光吸収強度を計算した。3 色センサーについて、技術資料 ¹⁷⁾ の分光感度曲線(図14)から、相対感度の分光特性の近似を表8(図15)に示すように取った。図16に技術資料 ¹⁷⁾ から設定した赤色カラーセンサーの相対感度と水の吸光係数 ¹⁶⁾を示す。

太陽高度の考慮は、文献²⁹⁾を参考に、測定日時と青池の緯度経度から求めて行った。

なお、ここでの仮定は、青池の湖水に、可視領域に光吸収のある溶質の分子やイオンが、水るいもの以外に存在しないということであり、あるいは光散乱をもたらす懸濁物が存在しないと可視領とである。言うなれば、青池という器に可視領に光吸収および散乱を示す溶質や懸濁物がなりに光吸収および散乱を示す溶質や懸濁物がなりに大吸収および散乱を示す溶質や懸濁物がなりに、前述の化学分析の結果からであり、緒言の原因として、前述の化学分析の結果からでありに、を変が極めて少ない湧水が極めて少ないることが考えられるからである。懸濁物であることが考える出島県の五色沼、北海道の特別であることに注意されたい。



(a) 太陽高度が高いとき

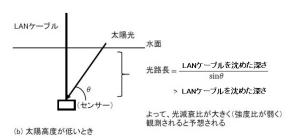


図13 センサーへの光路長に対する太陽高度の影響

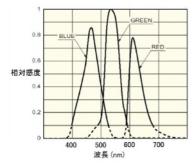


図14 3色光センサーの分光感度特性(技術資料から)

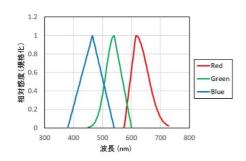


図15 光強度理論値の計算で仮定した分光感度特 性

4.8 計算結果

LANケーブルを沈めた深さ 50 cm では、表10 と表11に示した実測値と理論値になった。

正午前後の光測定結果では(表10)、理論値の比 R/G=0.82~0.87 であり、結果の項で述べた測定値の比 R/G÷0.84~0.88 が完全に説明できた。ここでの理論値の誤差とは、LANケーブルを沈めた深さに ± 10 cmの誤差があると仮定して算出したものである。

表11に朝夕の結果(10月)と理論値を示しているが、朝夕の太陽高度が低いことの効果(図13)が結果として出ていない。状況を考察するために、光強度の比ではなく、絶対値を表示したのが図17である。図17には、太陽高度が高い7月21日(測定時で 68.74度)の測定値を併記している。7月21日には薄曇りであったため、10月の測定結果との単純な比較は困難であるが、湖面直上と湖内での結果の比較は可能と考えられる。

10月の光強度の絶対値は、朝夕は正午に比べて弱くなっており、太陽高度の低下が影響していると解釈できる。またさらに湖内の光強度は湖面直上での光強度の3分の1から半分程度となっていることが分かる。この現象は、太陽光の入射角が低くなり、湖面における反射が大きい可能性がある。しかし、もし太陽光の入射を観測しているのなら

ば、湖内光路長が長くなり、赤色光の強度比が弱くなるはずと考えられるが、表11に示した結果では必ずしも、そうとは肯定できない。青池の観測地点の真上には、ブナの木が何本かあり、木漏れ日があり、また、青池は周囲を崖に囲まれているという湖盆形態から、10月の夕方の太陽高度18.69度では、太陽光は湖面に直接入射しなかった可能性もある。それに比べて、太陽高度の高い7月の測定時(太陽高度68.74度)では、湖面直上と湖内における緑色光の強度はほぼ同じであった。今回試作した簡単な構造のセンサー部は、太陽高度が高い場合には有用だが、それが低い場合には理論値から乖離した結果を与える可能性があるとも言えるものであり、今回の試作品の限界の可能性がある。

ともあれ、7月、8月および10月の正午の測定結果においては、水分子そのものの性質である赤色光吸収を仮定しての理論値と測定値が一致したことから、青池の湖水が青色に見える主要因として、湖水の水分子の本来の性質である赤色の光吸収が寄与していると推定できた。

よって、前項で仮定した、水以外の分子やイオンである溶質や懸濁物の影響を無視することにより、測定結果が完全に説明されるということである。ただし、より客観的で詳細な議論は、3色カラーセンサーの限界でもあり、例えば、光吸収と散乱を分光的に観測するといった、摩周湖における観測の例 10) のように、分光器を備えた機器の使用によってなされるべきと考えられ、今後の課題である。

表8 3色カラーセンサーの分光感度特性の仮定

(a)	赤
中心波長	615 nm
短波長側	直線:傾き 0.0246 nm ⁻¹
長波長側	ガウス関数:標準偏差 40.7 nm
(b)	緑
中心波長	540 nm
短波長側	ガウス関数:標準偏差 28.0 nm
長波長側	直線:傾き -0.0167 nm ⁻¹
(c)	青
中心波長	465 nm
短波長側	直線:傾き 0.0118 nm ⁻¹
長波長側	直線:傾き -0.0133 nm ⁻¹

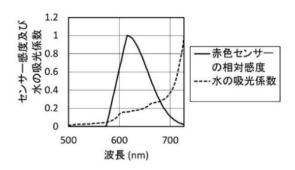


図16 赤色センサーの仮定相対感度と水の吸光係数(双方とも相対値)

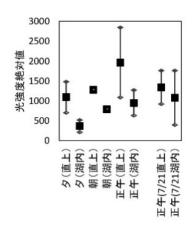


図 17 10 月 12 日~13 日の朝夕および正午、7 月 21 日の正午の測定時の緑色光の、湖面直上および 湖内での測定値(光強度絶対値)。縦棒は標準偏 差を示す。

表 9 青池の光強度(相対値)の測定結果(時刻:正午前後)と理論値。土は誤差の標準偏差を示す。

年月日	項目	R	G	В	太陽高度 θ (deg)
2016/7/21	算術平均値	0.86±0.16	1	1.0±0.05	_
	理論値	0.87 ± 0.02	1	1.0±0.004	68.74
2016/8/29	算術平均値	0.88 ± 0.05	1	1.0 ± 0.006	_
	理論値	0.85 ± 0.03	1	1.0 ± 0.004	57.62
2016/10/13	算術平均値	0.84 ± 0.03	1	1.1±0.02	_
	理論値	0.82 ± 0.03	1	1.0±0.006	40.94

表10 青池の朝夕の光強度(相対値)の測定結果と理論値。土は誤差の標準偏差を示す。

年月日	項目	R	G	В	太陽高度 θ (deg)
2016/10/12	算術平均値	0.84 ± 0.03	1	0.98 ± 0.05	_
(夕)	理論値	0.67±0.03	1	1.1±0.007	18.69
2016/10/13	算術平均値	0.89 ± 0.01	1	0.99±0.03	_
(朝)	理論値	0.79 ± 0.03	1	1.0±0.005	35.30

4.9 水の可視光吸収スペクトルからの青池の青色の再現の試み

青池の青色呈色には、上述のように赤色光の減衰が寄与していると考えられるが、より明確に記せば、青池に入射した白色光が、赤色光の減衰を経て、湖底反射等により、上向きの補色としての青色光を観測者に見させていると考察できる。

現地調査を行って初めて分かることは、春から 夏にかけてはとりわけ青色が鮮やかで、展望台から湖底が見えるということである。湖底は白色で あり、緒言の項で述べたように、十二湖凝灰岩で ある可能性がある。

ここで、光の散乱については、青池においては、 透明度が極めて高く全透であることから、寄与は 小さいと考えられる。分光反射については、全世 界的にリモートセンシングのための研究が行われ ており、海洋の珊瑚礁における分光反射について 報告 30) があるが、凝灰岩の分光反射は、今後の 研究課題である。

さて、文献 $^{16)}$ のスペクトルに表された吸光係数に、入射と反射としての光路長の往復の、最大水深の $9\,\mathrm{m}$ の 2 倍である $18\,\mathrm{m}$ を乗じて、無次元の吸光度とし $\log_e 10 = 2.303$ で除し、負の符号を付して、10 のべき乗を取り、光の透過率を求めた。この結果を図18に示す。

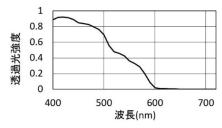


図18 青池の湖底からの反射光の分光特性

次いで、上記スペクトルと、文献²³⁾ 掲載の色 彩工学で用いられる国際照明委員会(CIE)のXYZ 表色系の等色関数 \bar{x},\bar{y},\bar{z} から、色度を表す値を含む x,y,z を求めた。計算式 $^{31)}$ は光源としての日光が白色光、湖底が白色と仮定し、波長 λ における反射光強度を $P(\lambda)$ としたときに

$$X = \int \bar{x} P(\lambda) \, d\lambda$$

$$Y = \int \bar{y} P(\lambda) \, d\lambda$$

$$Z = \int \bar{z} P(\lambda) \, d\lambda$$

で、積分は波長 380 nmから720 nm まで10 nm 間隔で計算した。これらにより次式で求められる x, y が色度に関与しているとされている:

$$x = \frac{X}{X + Y + Z}, \qquad y = \frac{Y}{X + Y + Z}$$

計算結果は x=0.178、y=0.222 であった。これ を図19 の xy 色度図に \bigcirc で示し、 \bigcirc 内の色を拡大 表示して図20 を得た。

以上、水そのものの光吸収スペクトルから、青池の呈色を再現できた。図20 に示した青色は、湖底に垂直に進入し、白色の湖底で垂直に反射した光を表すと仮定して得たものである。実際の青池の図8(a) に示すような太陽高度が高い時の呈色と様相が類似していると考えられた。

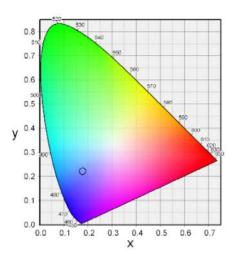


図19 青池湖底反射光の色度図上プロット (〇印が青池湖底反射光の色度、プロット外周の 数値は相当する光の波長(nm))



図20 光吸収スペクトルから算出した青池の湖底 反射光の色調

5. 結語

- 1) 太陽高度が高い時期時刻においては、青池は 鮮やかな明るい青色を呈し、太陽高度が低く なると群青色を経て暗青色の色を呈するよう になることが分かった。
- 2) 定量的に調査するため、青池の湖水中に 3色 カラーセンサーを垂下し、色別の光強度を観測した。カラーセンサーの分光感度特性と可視領域での水の吸収スペクトルから試算したところ、青池の湖水の青色の原因として、赤色光の減衰が、完全に、湖水の水分子自体が持つ光吸収特性として説明された。
- 3) 水質の基本項目分析とともに、遷移金属元素を含む金属元素分析、陰イオン分析を行った結果、可視領域に光の吸収をもたらす溶質な機出されなかった。このことと、青池湖との透明度が高く、懸濁物質が希薄であることが異的と結論された。ただし、有色の全色原因は、今回は研究の対象にしなかったので、今後は、青池と鶏頭場ノ池水質の紫外可視分光法(UV-Vis)による測定を行い、結果を比較し、溶質についての議論を網羅することが望ましいものと考えられる。
- 4) 水の可視光吸収スペクトル文献値から、色彩 工学の見地により、青池における透過反射光 の青色呈色を再現することができた。

以上により、十二湖青池の青色の原因は、今回 の調査範囲では、水分子そのものの性質である赤 色光吸収由来と結論された。

謝辞

本研究を進めるに当たり、国立研究開発法人 国立環境研究所 環境計測研究センター 基盤計 測化学研究室 田中 敦 室長から、貴重な御指 導をいただいたことを深く感謝申し上げる。

対 対

1)国土地理院25000分の1地形図「十二湖」.

- 2)高松信樹他:津軽十二湖青池の呈色機構に関する一考察.日本陸水学会要旨集,3C21,2008.
- 3)高貝慶隆他:五色沼湖沼群の青色要因の調査を目的とする日本各地の青色湖沼との共通点と相違点.磐梯朝日自然環境保全研究所 福島大学共生システム理工学類 2014年度報告書,155-162,2014.
- 4)吉村信吉:津軽十二湖の水温,透明度(2) 津軽十 二湖研究(2).地理学評論,**11**,31-48,1935.
- 5)工藤精一他:津軽十二湖の水質の現状.青森県公 害調査事務所所報.**8.7**8-83.1986.
- 6)青森県史編さん自然部会編:青森県史 自然編 地学.青森県,青森,2001.
- 7)青森県地学教育研究会編著:青森の自然をたず ねて 新訂版 日曜の地学-2.築地書館,東京,2003. 8)三上一他:青森県の湖沼(I).青森県環境保健セン

ター研究報告,3,50-59,1992.

- 9)三上一他:青森県における陸水の酸中和能について.青森県環境保健センター研究報告,**13**,22-31,2002.
- 10)田中敦他:クロロフィル,濁度,光減衰係数の係留観測により推定した摩周湖透明度の年間変動. 日本陸水学会要旨集,P032,2010.
- 11)「五色沼湖沼群案内」(福島大学) http://www.sss.fukushima-u.ac.jp/bandai-asahiproject/12100501.html.

(2017年1月現在アクセス可能)

- 12)高貝慶隆他:湖面の青色色彩に関する五色沼と 北海道美瑛町青い池の化学的類似性と相違性につ いて.共生のシステム:磐梯朝日遷移プロジェクト,**14**,80-87,2014.
- 13)尾山洋一他:酸性湖沼オンネトーの呈色要因.日本陸水学会要旨集,P001,2008.
- 14)花石竜治:白神山地の青池の色に関する研究 (第1報).第2回日本水環境学会東北支部研究発表 会,仙台,2015.
- 15)花石竜治:白神山地近傍の十二湖青池の色に関する研究(第2報).第3回日本水環境学会東北支部研究発表会,仙台,2016.

- 16)Pope, C. L. et al.: Absorption spectrum (380-700 nm) of pure water. II. Integrating cavity measurements. *Appl. Opt.*, **36**,8710-8723,1997.
- 17)浜松ホトニクス: S9706 技術資料.2008.
- 18)鈴木哲哉:ボクのArduino工作ノート.ラトルズ, 東京,2013.
- 19)大川義邦:お手軽マイコンボードArduinoとセンサで計測&解析.CQ出版,東京,2012.
- 20)JIS K0400-15-10 水質-アルカリ度の測定.
- 21)花石竜治他:十和田湖水質中の元素分析結果—ICP-MS法による分析結果を中心として—.青森県環境保健センター研究報告,21,55-57,2010.
- 22)Holland, G. et al.: Plasma source mass spectrometry-Application and emerging technologies. 105-111,The Royal Society of Chemistry,UK,2003.
- 23)国立天文台編:理科年表 平成28年.丸善,東京2015.
- 24)日本化学会編:化学便覧 改訂2版 基礎編II. 丸善,東京,1975.
- 25)花石竜治他:十和田湖定点における水深8層の 硝酸性窒素の挙動.青森県環境保健センター研究 報告,18,18-21,2007.
- 26)Braun, C. L. et al.: Why Is Water Blue?. *J. Chem. Edu.*, **70**,612-614,1993.
- 27)中川一朗:振動分光学 日本分光学会測定法シリーズ16.学会出版センター.東京.1987.
- 28)尾崎幸洋: 近赤外分光法 分光法シリーズ 第2巻,講談社,東京,2015.
- 29)http://keisan.casio.jp/has10/SpecExec.cgi?id=syste m/2006/1185781259

(2017年1月現在アクセス可能)

- 30) Miyazaki, T. et al.: Measuring the spectral signatures of coral reefs. *Digest. International Geoscience and Remote Sensing Symposium*, 2,693-695,1993.
- 31)大田登:色彩工学 第2版.東京電機大学出版局, 東京,2001.

A study on coloration mechanism of Aoike Pond in the Juniko region (the 1st report)

Ryuji Hanaishi, Shiho Kudo, Naofumi Nozawa, Hirohisa Sato

A coloration mechanism of Aoike Pond, that is located in the foot of Shirakami Mountains in western Aomori Prefecture, has been investigated. The authors launched 3 color sensors, that were capable of measuring red, green and blue lights, into the pond in order to measure the lights, and chemically analyzed the water quality. The measurement results of lights have been interpreted in terms both of spectral sensitivities of the sensors and of absorption spectrum of water in visible region, and decay ratios of red lights observed gave good agreement with ratios obtained by theoretical calculations. On the results of chemical analyses of the pond water, no supersaturation of dissolved oxygen were observed, and neither transition metals nor anions, that were possible to absorb lights in the visible region, turned out to be recognized. Therefore, the blue color of Aoike Pond is thought to come neither from solutes nor suspended solids but from absorption of red light by water itself. Furthermore, assuming a few about optical behavior of light, we have tried reproducing the color of Aoike Pond by using absorption spectrum of water from the points of view of color engineering.

Key words: Aoike Pond, blue, water, absorption of light, coloring mechanism