

森吉山の樹氷に含まれている化学成分の特徴

齊藤勝美、世良耕一郎^{*1}、吉村啓司^{*2}、児玉 仁、永淵 修^{*3}

秋田県環境センター

010-8572 秋田県秋田市山王三丁目 1-1

^{*1} 岩手医科大学サイクロトンセンター

020-0173 岩手県岩手郡滝沢村字留が森 348-58

^{*2} 秋田大学工学資源学研究科

010-8502 秋田県秋田市手形学園町 1-1

^{*3} 千葉科学大学危機管理学部

228-0025 千葉県銚子市潮見町 3

1 はじめに

日本列島はアジア大陸の東縁の中緯度帯に位置していることから、日本の大気環境は大陸から長距離輸送されてくる汚染物質に大きく影響されている。特に、冬季から春季にかけては、自然起源あるいは人為起源の種々の汚染物質が大陸から長距離輸送され、我が国の森林生態系が影響を受けているとの指摘もある¹⁾。また、大陸から長距離輸送されてくる汚染物質の実態を明らかにすることは、東アジア規模での大気環境の保全を考える際には重要なことであると考えられる。

大陸から長距離輸送されてくる汚染物質を捉えるには、都市や工場などからの人為的汚染の直接的な影響を受けにくく、しかも自由大気層を長距離輸送されてくる汚染物質の影響を受けやすい標高 1000~1500m の山岳地帯で観測するのが最適である。しかし、大気汚染、特にエアロゾルの捕集には、電源の確保など多くの困難を伴う。そこで、冬季の季節風によって大陸から長距離輸送されてくる汚染物質については、高層の雲から降ってくる雪よりも、直接的な影響を受けていると考えられるアイスモンスター（樹氷）のライム（風上側表面に形成されるエビのしっぽ状の着氷群）に着目し、その中に含まれている粒子の元素およびイオン種の組成と電子顕微鏡による形態観察から評価することを検



Fig. 1 Photograph of rime at Juhyou-Daira (altitude: 1200 m) on Mt. Moriyoshi. The photograph was taken 17 January

討している。ここでは、樹氷と新雪に含まれている化学成分を比較しながら、樹氷中の化学成分の特徴を述べる。

2 樹氷および新雪の採取と化学成分の分析

樹氷と新雪の採取は、森吉山の樹氷平（高度 1200m）において 2004 年 2 月 5 日～29 日の間に 5 回行った。樹氷に関しては、Fig. 2 に示す 2 本のテフロンネットを巻きつけたポリカーボネイトチューブに形成された樹氷を採取した。採取した樹氷と新雪は冷蔵庫中でゆっくり溶解して、まず pH と電気伝導度（EC）を測定し、次にポリカーボネイトフィルター（Nuclepore, diameter: 25 mmΦ, pore size: 0.2 μm）を用いて、不溶解成分と溶解成分を分離した。ポリカーボネイトフィルターに捕集した不溶解成分、つまり粒子は、粒子線励起 X 線（Particle Induced X-ray Emission: PIXE）法による元素分析と X 線分析装置付き走査型電子顕微鏡（SEM-EDX）による形態観察をした。溶解成分は、イオンクロマトグラフ法によるイオン種の分析を行った。Table 1 には樹氷を採取した日と、樹氷の形成の概要を示した。



Fig. 2 Photograph of rime adhered to the Teflon® net. The photograph was taken 16 February 2004.

Table 1 Dates when the rime and fresh surface snow samples were taken and outline of the rime.

Sampling date	Outline of the rime samples
5 February 2004	The rime collector was set up on 1 February 2004, but there was still no rime adhered to it as of 3 February. The rime is believed to have formed on 4 February given the weather conditions. The direction of the rime formation is northwest.
8 February 2004	The rime is believed to have formed in association with a monsoon from the northwest with a wind velocity of 10 m/sec or more on 7 February. The direction of the rime formation is northwest.
11 February 2004	The rime is believed to have formed on 9 February given the weather conditions. The direction of the rime formation is northwest.
16 February 2004	The rime is believed to have formed in association with a monsoon from the northwest with a wind velocity of 20 m/sec or more on 15 February. The direction of the rime formation is northwest.
29 February 2004	All of the rime that adhered to the trees had fallen as of 22 February. The rime is believed to have formed on 26-27 February given the weather conditions beginning 22 February. The direction of the rime formation is south, which is opposite that heretofore.

PIXE 分析では、不溶解成分を捕集したポリカーボネイトフィルターを Mylar® のターゲットフレームに糊付けし、これを照射試料とした。PIXE 分析は（社）日本アイソトープ協会仁科記念サイクロトロンセンター（NMCC）で行った。スモールサイズのサイクロトロンからの 2.9MeV のプロトンビームを真空チャンバー内で照射試料に照射し、これにより発生した特性 X 線を低エネルギー用と高エネルギー用（300 μm-thick Mylar® absorber）の 2 台の Si(Li)検出器で同時に測定してスペクトルを得た。これらの

スペクトルを取得した際のビーム電流は 10~40 nA、電荷量は 4~57 μC 、また照射は 6~18 分程度であった。スペクトルから検出元素のピーク面積を解析するには解析プログラム”SAPIX”²⁾、ピーク面積から定量値を求めるには Nuclepore-Br 法³⁾によった。

溶解成分のイオンクロマトグラフィー分析では、分析対象のイオン種を陰イオンは、 F^- 、 Cl^- 、 NO_2^- 、 Br^- 、 NO_3^- 、 PO_4^{3-} および SO_4^{2-} 、陽イオンは Na^+ 、 NH_4^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} および Ca^{2+} とした。分析に用いたイオンクロマトグラフィーは Metrohm 製の Compact IC 761 で、分析試料の注入量は 200 μL である。イオン種の定量に用いた標準液は和光純薬製の 1000 mg/L で、陰イオンと陽イオンそれぞれについて超純水で希釈・混合して 100 mg/L の濃度に調整し、この混合調整標準液を 0.005、0.01、0.05、0.1、0.5 および 1 mg/L の濃度に超純水で希釈して、これらを用いて検量線を作成した。検量線の作成は、それぞれの濃度を 5 回測定して行った。

ポリカーボネイトフィルターに捕集した不溶解成分の形態観察では、X 線分析装置付き走査型電子顕微鏡 (JEOL, EM-ASID 10, KEVEX-7000J) を用い、加速電圧 10kV で 10×10mm の範囲を走査した。

3 樹氷および新雪中の不溶解成分の元素組成

Table 2 Elemental concentrations of insoluble in the rime and fresh surface snow.

Element	Rime ($\mu\text{g/L}$)					Fresh surface snow ($\mu\text{g/L}$)				
	No.1	No.2	No.3	No.4	No.5	No.1	No.2	No.3	No.4	No.5
Na	40.0	31.5	33.5	5.5	111	8.5	17.5	10.9	6.7	21.7
Mg	38.5	31.0	26.9	7.6	296	11.9	23.4	10.5	5.9	38.4
Al	430	425	406	35.7	1670	100	221	65.8	26.7	214
Si	1290	1050	1060	124	4270	284	566	196	92.8	553
S	3.5	4.8	2.3	1.4	19.2	2.1	3.1	1.5	0.6	2.8
Cl	2.1	1.9	<LOQ	1.3	5.7	<LOQ	<LOQ	<LOQ	1.6	1.0
K	69.2	52.5	58.8	5.8	352	13.0	31.7	9.7	4.3	39.3
Ca	21.7	16.8	16.3	1.5	88.3	4.3	10.4	3.9	0.9	8.8
Ti	17.4	14.7	17.9	1.1	82.2	3.3	8.2	3.3	1.0	8.7
V	<LOQ*	0.2	0.4	<LOQ	1.3	ND	<LOQ	0.1	<LOQ	<LOQ
Cr	0.4	0.6	0.7	0.1	1.9	0.1	0.3	0.1	<LOQ	0.3
Mn	3.3	2.8	2.2	0.2	13.2	0.6	1.5	0.4	0.3	1.1
Fe	158	113	115	11.5	836	33.4	70.2	20.3	10.4	84.0
Co	0.6	0.2	0.5	<LOQ	7.5	ND	ND	ND	ND	0.8
Ni	0.1	0.2	0.2	<LOQ	0.9	0.1	0.1	0.1	ND	0.1
Cu	0.3	0.3	0.2	0.1	1.8	0.1	0.2	0.1	<LOQ	0.1
Zn	2.3	1.8	2.4	0.2	5.1	0.5	0.9	0.6	0.2	0.5
Ga	0.4	0.2	0.3	<LOQ	0.3	0.1	0.1	<LOQ	<LOQ	0.1
Br	0.1	0.2	0.1	0.1	0.9	0.1	<LOQ	0.2	0.1	0.2
Rb	0.5	0.2	0.3	<LOQ	4.3	0.1	0.1	0.1	ND	0.3
Sr	0.6	0.7	0.6	0.1	2.4	0.1	0.4	0.1	<LOQ	0.2
Zr	0.9	0.8	1.4	0.1	ND	0.2	0.2	ND	ND	ND
Hg	<LOQ	ND**	ND	0.1	ND	<LOQ	0.2	0.1	<LOQ	0.2
Pb	2.5	1.6	1.0	0.2	16.3	0.5	1.0	0.2	0.1	0.9

*: Below limit of quantification. **: Not detectable. Elemental values of rime is average of two samples. No.1 sample was collected at 5 February 2004. No.2 sample was collected at 8 February 2004. No.3 sample was collected at 11 February 2004. No.4 sample was collected at 16 February 2004. No.5 sample was collected at 29 February 2004.

樹氷と新雪中の不溶解成分の PIXE 分析に関して、低エネルギー用 Si(Li)検出器によるスペクトルから Na、Mg、Al、Si、S および Cl の 6 元素の特性 X 線、高エネルギー用の Si(Li) によるスペクトルから K、Ca、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Br、Rib、Sr、Zr、Hg および Pb の 18 元素の特性 X 線が検出された。ピーク面積の解析に基づく誤差は、Si と Fe が 1%以下、Al、K、Ca、Ti、Mn、Zn および Pb が 1~5%、Na、Mg、Cr、Ga および Br が 10~15%、Cu と Sr が 15~20%であった。

Table2 に樹氷と新雪中の不溶解成分の元素濃度を示した。5 回採取した樹氷すべてから 16 元素が定量され、Na、Mg、Al、Si、K、Ca、Ti および Fe が主要元素であった。一方、新雪では Cr、Cu、Br および Sr を除く 12 元素がすべての試料から定量され、主要元素は樹氷と同じであった。樹氷と新雪の元素濃度を比較すると、樹氷の方が新雪より数倍~数十倍高い値を示している。樹氷は、大気中の過冷却水滴が樹木や岩などの物体に衝突して凍結したもので、高層の雲から降ってくる雪よりも樹氷が形成される高度(森吉山の場合には 1200~1400m)の大気質を直接反映されるとされている⁴⁾。また、自由大気層を長距離輸送されていく汚染物質の影響を受けやすい高度は 1000~1500m とされている⁵⁾。こうしたことから、樹氷中の元素成分は、長距離輸送されてくる汚染物質の影響を受け、新雪よりも数倍~数十倍高い元素濃度を示したと考えられる。

4 樹氷と新雪中の溶解成分のイオン種組成

Table 2 に樹氷と新雪のイオン種濃度と pH、EC の値を示した。主要イオン種は、樹氷、新雪とも同じく Cl⁻、NO₃⁻、SO₄²⁻、Na⁺、NH₄⁺、K⁺、Mg²⁺ および Ca²⁺ で、Cl⁻ と Na⁺ の濃度は特に高い。Cl⁻/Na⁺ 比は 1.84~1.94 の範囲で、海水中の Cl⁻/Na⁺ 比は 1.80 であることから、Cl⁻ と Na⁺ の起源は海塩粒子と考えられる。また、樹氷と新雪のイオン種を比較すると、元素濃度と同様に樹氷の方が新雪より数倍高い値を示している。

Table 3 Ionic species concentrations of soluble components in the rime and fresh surface snow.

	Rime					Fresh surface snow				
	No.1	No.2	No.3	No.4	No.5	No.1	No.2	No.3	No.4	No.5
F ⁻	0.054	0.039	0.045	0.296	0.117	0.008	0.030	0.098	0.019	0.012
Cl ⁻	47.6	31.8	9.91	10.5	52.3	17.5	14.4	3.95	4.63	2.31
NO ₂ ⁻	ND*	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.007
Br ⁻	0.131	0.093	0.029	0.035	0.174	0.055	0.044	0.011	ND	ND
NO ₃ ⁻	2.43	1.95	2.11	0.367	2.54	0.833	1.14	1.58	0.285	0.531
PO ₄ ³⁻	0.022	0.012	ND	ND	0.071	ND	ND	ND	ND	ND
SO ₄ ²⁻	11.9	8.94	5.16	2.53	12.8	4.01	2.99	1.43	1.74	1.19
Na ⁺	23.2	16.4	5.12	5.32	35.7	9.51	7.47	2.44	2.56	1.46
NH ₄ ⁺	1.14	0.69	0.54	0.20	2.53	0.30	0.18	0.15	0.17	0.17
K ⁺	1.16	0.81	0.33	0.32	3.78	0.42	0.41	0.17	0.14	0.20
Mg ²⁺	1.05	0.74	0.32	0.25	1.37	0.36	0.30	0.18	0.12	0.11
Ca ²⁺	3.18	2.27	0.70	0.68	4.78	1.11	0.93	0.27	0.32	0.17
pH	4.30	4.32	4.21	4.91	4.52	4.47	4.64	4.48	4.78	4.94
EC	166	133	67.2	52.1	282	76.7	63.8	33.2	27.1	17.3

*: Not detectable. Unit of ionic species is mg/L. Unit of EC is μS/cm. Ionic species, pH and EC values of rime is average of two samples. No.1 sample was collected at 5 February 2004. No.2 sample was collected at 8 February 2004. No.3 sample was collected at 11 February 2004. No.4 sample was collected at 16 February 2004. No.5 sample was collected at 29 February 2004.

樹氷の pH は 4.2~4.9、EC は 52~282 $\mu\text{S}/\text{cm}$ であった。新雪の pH は 4.5~4.9、EC は 17~77 $\mu\text{S}/\text{cm}$ と pH 値では樹氷と殆ど違いはないが、EC 値では樹氷より数倍低くなっている。この EC 値の違いがイオン種の濃度の違いに反映していると考えられる。

5 樹氷と新雪中の不溶解成分の形態

Fig. 3 に樹氷、Fig.4 に新雪中における不溶解成分の SEM イメージを示した。樹氷からは小球体、複合粒子、立方体の粒子が観察された。これらの粒子を EDX による X 線分析をすると、小球体の主体はシリコン、複合粒子はカーボンで DEP 由来、立方体の粒子の主体はシリコンで土壌由来であった。一方、新雪からも小球体、複合粒子、立方体の粒子が観察された。

シリコン主体の小球体は、一般的に石炭燃焼の発電所から排出され、その粒径は 0.05~10 μm で、数百 km の遠方まで輸送されると言われている⁶⁾。この小球体は、海洋の空気、グリーンランドの氷、樹氷、湖の底質からも観察されており、長距離輸送される汚染物質の環境評価のためのマーカーになっている⁷⁻¹¹⁾。森吉山の位置と卓越風向からして、樹氷中から観察されたシリコン主体の小球体は、北東アジアから長距離輸送されてきた可能性が高いと考えられる。

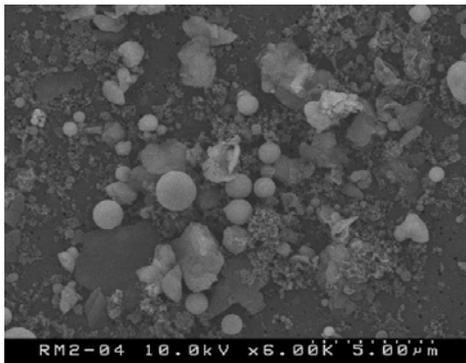


Fig. 3 SEM image of insoluble components in rime from Mt. Moriyoshi.

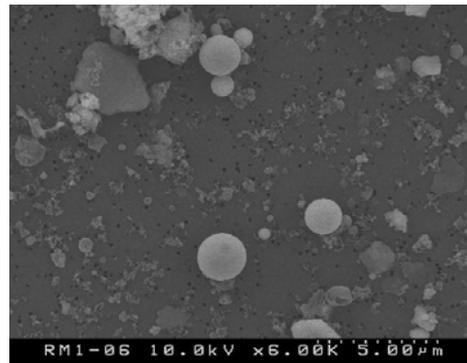


Fig. 4 SEM image of insoluble components in fresh surface snow from Mt. Moriyoshi.

6 まとめ

樹氷と新雪から 24 元素が定量され、主要な元素は Na、Mg、Al、Si、K、Ca、Ti および Fe であった。樹氷と新雪の元素濃度を比較すると、樹氷の方が新雪よりも数倍~数十倍高かった。イオン種に関しても、樹氷の方が新雪よりも数倍高かった。SEM-EDX 分析では、樹氷からシリコン主体の小球体が数多く観察された。新雪からも数は少ないもののシリコン主体の小球体が観察された。

樹氷は、大陸から長距離輸送されてくる汚染物質の影響を大きく受けていると考えられ、北西アジアでの長距離輸送されてくる汚染物質の評価をする上で、樹氷中の化学成分は重要な因子と考えられた。

謝辞

本研究は、第 14 回地球環境財団研究奨励と(社)日本アイソトープ協会滝沢研究所研究助成を受けたことを記して謝意を表す。また、試料採取に協力頂いたコクド阿仁スキー場のスタッフに深謝する。

参考文献

- 1) 永淵 修：屋久島における大陸起源汚染物質の飛来と樹木衰退の現状，日本生態学会誌，**50**，303-309 (2000).
- 2) K. Sera, T. Yanagisawa, H. Tsunoda, S. Hutatukawa, Y. Saitoh, S. Suzuki and H. Orihara, “Bio-PIXE at Takizawa Facility (Bio-PIXE with a Baby Cyclotron)”, *Int. J. PIXE*, **2**, 325-330 (1992).
- 3) K. Sera, S. Futatsugawa and K. Saitoh, “Method of quantitative analysis making use of bromine in a Nucleopore filter”, *Int. J. PIXE*, **7**, 71-85 (1997).
- 4) 内山政弘，水落元之，矢野勝俊，福山 力：蔵王の着氷に含まれる不溶性物質の化学組成，**1991**，517-519 (1991).
- 5) 溝口次夫：地球環境保全と酸性雨，用水と排水，**33**，13-19 (1991).
- 6) M.W. Mcelroy, R.C. Carr, D.S. Ensor and G.R. Markowski, “Size distribution of fine particles from coal combustion”, *Science*, **215**, 13-18 (1982).
- 7) D.W. Parkin, D.R. Phillips, R.A.L. Sullivan and L. Johnson, “Airborne dust collections over the North Atlantic”, *J. Geophysical Research*, **75**, 1782-1793 (1970).
- 8) M. Kumai and C.C. Langway, Jr., “Elemental composition, morphology and concentration of particles in firn and ice cores from DYE-3, Greenland”, *Bulletin of Glacier Research*, **8**, 1-18 (1990).
- 9) O. Nagafuchi, R. Suda, H. Mukai, M. Koga and Y. Kodama, “Analysis of long-range transported acid aerosol in rime found at Kyushu mountainous regions, Japan”, *Water, Air and Soil Pollution*, **85**, 2351-2356 (1995).
- 10) N.L. Rose, “Inorganic fly-ash spheres as pollution tracers”, *Environmental Pollution*, **91**, 245-252 (1996).
- 11) K. Saitoh, Y. Iwata and K. Hirano, “Characterization of insoluble components in fresh surface snow on mountains in Japan”, *Int. J. PIXE*, **8**, 147-153 (1998).