HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	アカシボ物質の化学的側面
Author(s)	落合, 正宏; 山本, 鎔子; 野原, 精一; 福原, 晴夫
Citation	低温科学, 70, 49-54
Issue Date	2012-03-31
Doc URL	http://hdl.handle.net/2115/49012
Type	bulletin (article)
File Information	LTS70_006.pdf

Instructions for use

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

低温科学 70 (2012) 49-54

アカシボ物質の化学的側面

落合　正宏[1)]，山本　鎔子[2)]，野原　精一[3)]，福原　晴夫[4)]

2011 年 12 月 27 日受付，2012 年 1 月 18 日受理

群馬県尾瀬ヶ原と尾瀬沼おいて，1999 年より 2008 年のアカシボ発生期間に，アカシボを含む積雪，間隙水を採取し，アカシボを含む積雪，間隙水中の金属元素を分析した．アカシボ物質は地質学的起源を含め様々な金属元素を含むが，主たる構成金属は鉄であり，その割合は測定された金属元素の約 95%を占めた．アカシボ物質の赤色が酸化鉄であることを示す．アカシボ物質は酸化的環境に存在するにもかかわらず，常に Fe^{2+} が共存していた．鉄全体に対する Fe^{2+} の割合は，アカシボ物質の状態により大きく変動した．酸化環境でも安定に存在する Fe^{2+} の一部が有機錯体として存在することが示唆された．アカシボ物質が金属としてほとんど鉄のみより構成されることは，アカシボ物質の核の外周が親鉄有機物により覆われ，その有機物に Fe^{2+} が結合し，酸化環境で鉄酸化物となり，アカシボ物質は赤色を呈するのであろう．

Chemical profile for Akashibo material

Masahiro Ochiai[1], Yoko yamamoto[2], Seiichi Nohara[3] and Haruo Fukuhara[4]

The snow core and interstitial water including Akashibo material were taken at Ozegahara mire and Ozenuma Lake, Gunma prefecture, during Akashibo generating season from 1999 to 2008, and analyzed for some metal elements with ICP-AE and atomic absorption spectrophotometer. The core metal element which composed Akashibo material was iron and accounted for more than 95% among the metal elements, although a variety of metal elements from earth's crust were measured in Akashibo material. The results indicated that the red color of Akashibo material was formed by oxidized iron. Ferrous iron coexisted always in Akashibo material despite Akashibo material being in the oxic condition. The ratio of ferrous iron to total iron largely varied due to the conditions setting up Akashibo material. A part of ferrous iron which stably existed even if in oxic condition was suggested for being existence as organic complex. The fact that the iron was almost only metal making up Akashibo material might indicate that core of the Akashibo material was covered by specific organic compounds being siderophile. Akashibo material might be red color as resulting oxidation of ferrous iron connecting to the siderophile organic compounds in oxic condition.

キーワード：アカシボ物質，鉄化学種，酸化-還元状態，鉄親和性物質，積雪コア，間隙水，尾瀬
Akashibo material, iron speciation, redox condition, siderophile ligand, snow core, interstitial water, Ozegahara mire and Ozenuma Lake

1．はじめに

積雪の表面が赤やピンク等に着色する現象は世界各地の積雪地帯で広く知られている．これらの赤雪の主たる原因は寒冷地で夏季の限定された日射でも生息できる藻類が増殖し，藻類の持つ色素により雪上が呈色したものである（小林，福島：1952 A，B，Hardy and Curl, 1972）．群馬県尾瀬地域および東北地方の一部積雪地域において，積雪表面が赤褐色に着色する現象が見られる（Fukuhara et al. 2002, Yamamoto et al. 2006）．尾瀬に

1）元徳島文理大学理工学部；責任著者
2）元明治大学農学部
3）国立環境研究所生物・生態系環境研究センター
4）新潟大学教育学部
[1] 69-1-1401, Hamano-cho, Takamatsu-Shi, Kagawa Pref. 760-0011 JAPAN
E-mail: ochiai@fe.bunri-u.ac.jp
[2] 1-28-5 Higashi-Tamagawagakuen, Machida, Tokyo 194-0042, Japan
[3] Center for Environmental Biology and Ecosystem Studies, National Institute for Environmental Studies, Onogawa, Tsukuba 305-8506, Japan
[4] Faculty of Education, Niigata University, Igarashi, Niigata 950-2181, Japan.

おけるこの現象はアカシボと呼ばれ，赤褐色の着色は土壌の色とも異なり，金属酸化物様の呈色を示す．アカシボは積雪状態では積雪の上を覆い，融雪にともない地上に沈着する．アカシボの生成に関して尾瀬の湿地に存在する鉄分が毛管現象により積雪中を上昇し，鉄サビとなり積雪上に存在するために赤色に見える可能性もあるが，毛管現象により溶解性の鉄があれほどの量，積雪中を上昇し，アカシボ物質として積雪上に蓄積することは考えにくい．単純な鉄サビとする化学的機構とは別の機構を考えることが必要である．アカシボは尾瀬ヶ原の他，尾瀬沼においても観測され，発生機構を単純な無機的酸化過程と決めつけることには無理がある．我々は，尾瀬ヶ原と尾瀬沼において，アカシボが形成された積雪期の雪コアーに存在するアカシボ物質と積雪融解水中の金属元素（Fe，Mn，Al，Si）を測定し，アカシボの化学的特徴を把握することにより，化学的な側面よりアカシボ現象の解明を試みた．

2．調査方法

2.1　試料採取地点

群馬，新潟，福島の3県にまたがる尾瀬地域の西部に位置する山の鼻，尾瀬植物研究見本園（以下，見本園），および尾瀬沼においてアカシボ発生の時期に試料を採取した．見本園の面積は約0.13 km^{2}で，このうち北側の特定範囲にアカシボが毎年ほぼ同じ場所に観測される．アカシボが発達する地帯の地形や植生については別に記述する．尾瀬沼では，アカシボが観測される，夏季には水面となる，岸から一定距離の地点で積雪試料，積雪中の間隙水を採取した．

2.2　試料採取

2.2.1　アカシボ物質

積雪上に蓄積したアカシボの場合，薬さじにより積雪表面のアカシボ物質を採取した．アカシボ発達段階の末期において，アカシボ物質が積雪上を覆っている場合には，覆っている物質はほとんど全てアカシボ物質である．ただし，時間の経過にともない大気降下物等の供給により，不純物を含む状態となる．積雪表面が赤変したアカシボの場合には，アカシボ物質ともに積雪部分を採取した．積雪中に存在するアカシボ物質は積雪を融解後，沈殿物として溶液と分離し，アカシボ物質を集めた．

2.2.2　積雪コアーとアカシボ物質の採取

見本園と尾瀬沼のアカシボ発生地帯において，1999年5月から2009年5月の間にほぼ同時期に約10回の試料採取を行った．直径4 cmのアクリル製コアサンプラーを雪中に打ち込み，雪コアーを採取した．雪コアーを採取後，アカシボ物質を含む着色部分をその色の濃淡に対応して，カットし，50 mlポリエチレンボトルに入れ，さらにO-フェナントロリンを約0.5 ml添加し，よく振り混ぜ，ゆっくりと融解した．融解後，融雪水と懸濁物が均一になるように混合し，適宜分配し，化学分析に用いた．雪コアーのカットは着色部分を基準として行ったために，通常堆積物コアー等において行われるような一定の積雪深によりカットしたものではない．積雪コアーは採取時期，採取地点によりその長さが異なり，160 cmから18 cmの範囲であり，採取されたコアーの長さを積雪深とした．アカシボ発達段階としては後期から末期の状況であった．積雪深はアカシボの発生していない，あるいはアカシボ現象が顕著でない地点の方が概して大きく，アカシボ現象が顕著に見られる，すなわち後期，末期の状態では積雪深も小さかった．

2.3　溶存酸素の測定

雪コアー試料を採取した穴の積雪底部より注射筒により静かに酸素ビンへ水を汲み上げ，積雪底部の水とし，現場にて直ちに固定しウインクラー法により溶存酸素を測定した．積雪底部に常に水が存在するものではなく，充分に水を汲み上げられない地点が存在した．積雪間隙水を注射筒により吸い上げる同様の方法で採取し，溶存酸素を測定した．積雪底部における溶存酸素はアカシボ現象が顕著に見られる部分において低い傾向があるものの，測定時により大きくばらついた．

2.4　分析方法

2.4.1　アカシボ物質：積雪上のアカシボ物質は赤褐色のスラリー状であり，水に溶解せず懸濁状態として存在する．懸濁状のアカシボ物質に6 mol/Lの塩酸を加え，超音波により2分間，溶解し，上澄み液を0.45 μmのメンブランフィルターによりろ過し，分析に使用した．アカシボ物質はこの操作によりほとんど脱色された．

2.4.2　積雪融解水：積雪融解水および積雪底部の水に関して，Fe^{2+}とFe^{3+}を測定することを試みた．積雪融解水および積雪底部の水は溶存酸素測定より貧酸素であり，これらの水試料はFe^{2+}とFe^{3+}を同時に含んでいる可能性がある．これらの水試料を未処理のまま放置すると水中のFe^{2+}が酸化されてしまう．そのため，これらの試料水中に存在するFe^{2+}を一定期間保持するために次の処理を行った．積雪をポリエチレン試料ビンに入れ，そこにO-フェナントロリン溶液を加え，Fe^{2+}を積雪の融解と同時に錯体とした．O-フェナントロリンにより錯体化されたFe^{2+}を含む融解水を0.45 μmのメンブランフィルターによりろ過し，塩酸を加えて，pH2とし，Fe^{2+}の試料とした．懸濁物を含む融解水を一部取り，塩酸を加え，超音波により2分間溶解し，上澄み液を0.45 μmのメンブランフィルターによりろ過し，分析に使用した．この試料を全鉄試料とした．積雪下部の水試料に関しては，すでに懸濁化した水の状態のため，ポリエチレンビンに採取後，直ちにO-フェナントロリン溶液を加えた．溶液の一部をとり塩酸を加えて

pH 2 とし，溶液を 0.45 μm フィルターにてろ過し，全鉄の試料とし，ついで，溶液を 0.45 μm フィルターにてろ過し，塩酸を加え pH 2 として，Fe^{2+} の試料とした．その後の操作は，積雪融雪水を溶解した後と同様に処理をした．

2.4.3　錯体鉄の分析：積雪間隙水を採取後，粒状の鉄を除くために 0.45 μm のメンブランフィルターにてろ過し，ろ過水を C 18 カラムに通し，カラム中に保持された部分を錯体鉄とした．

分析は ICP-AE（Perkin Elmar Optima 3300 ICP 発光分光分析装置）を用い，標準試料として，22 種混合標準溶液（Perkin Elmar 製）を適宜希釈し使用した．鉄のみの分析においては，原子吸光（SHIMADZU AA 6800 原子吸光分光光度計）を用い，標準試料として多元素混合標準溶液（和光純薬工業株式会社）を使用した．

3．結果と考察

3.1　アカシボ物質の金属組成

1999 年，2000 年の尾瀬ヶ原，2002 年の尾瀬沼湖上より採取されたアカシボ物質の金属元素相対組成を図 1 に示す．アカシボ物質の金属相対組成は，採取した時期，地点により若干の相異はあるものの，測定された金属の内では鉄が 95%以上を占める．Fe の他には Al，Si，Mn，Ca，Mg が存在するが，これらは合計でも約 5 % 以下でしかない．アカシボ物質の金属相対組成は採取年の違い，尾瀬ヶ原と尾瀬沼の採取場所の違いにかかわらず，類似していた．このことより，尾瀬ヶ原と尾瀬沼において観測されるアカシボ物質は類似の成分をもち，同じメカニズムにより形成されたと考えられる．

Fjerdingstad et al (1973) は赤雪の原因である藻類（*Chlamidomonas nivaris*）の金属組成を定量しているが，赤雪の原因を藻類の色素であるとし，含有する金属組成と関連させてはいない．藻類に含まれる金属のうち，人為汚染と関係する鉛などの金属について極地域への輸送を含め言及している（Fjerdingstad et al, 1978）．これらの地域において赤雪を構成する *Chlamidomonas nivaris* の主要な構成金属は鉄である．鉄自体は生物にとって，微量金属として重要な役割を果たしており，*Chlamidomonas nivaris* に含まれる鉄も生体の生命維持に必要な金属として存在している（Fjerdingstad et al, 1974）．本研究におけるアカシボ物質は，仮にアカシボ物質の核として生物が存在しているとしても，それは体内あるいは細胞内に鉄を含有していると言うよりは，その周囲に衣のようにしてつけているために，生理的な有効性に関しては不明である．また，細胞の外部と内部を分画して測定していないため，細胞内に含まれる鉄濃度について不明である．アカシボ物質の核としての生物については，その生物または生物群が鉄を着けている原因に関しては別の論文にて議論を行う．

3.2　アカシボ物質と鉄

アカシボ物質の鉄の供給源が積雪下の還元的土壌または底泥としても，酸化的な積雪中では酸化を受け，還元的土壌から供給された Fe^{2+} は直ちに Fe^{3+} へ酸化されることとなる．この様に酸化された結果，アカシボ物質は赤色をした酸化鉄として観測されることとなる．積雪コアーの赤色部分は酸化的環境にある．この酸化的環境

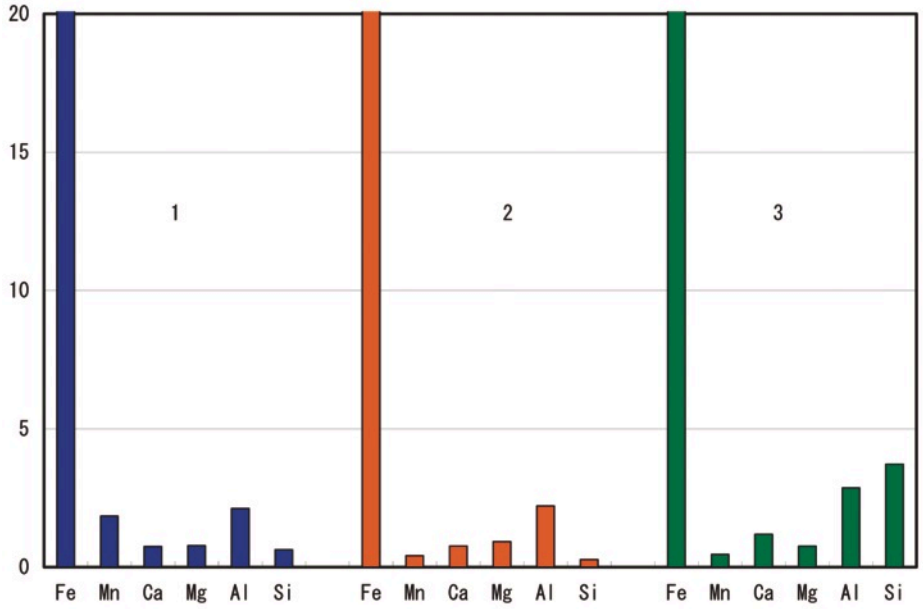

図 1：アカシボ物質の金属組成
1 と 2 は尾瀬ヶ原見本園にて，それぞれ 1999 年と 2000 年に採取したアカシボ試料，3 は尾瀬沼にてアカシボ末期に湖面に浮いていたアカシボ試料で 2002 年に採取．
縦軸：鉄濃度を 100 としたときの相対濃度

において，鉄の Fe^{2+} と Fe^{3+} が共存しているのかどうかを，検討した．酸化的環境においても，割合の違いこそあれ，Fe^{2+} と Fe^{3+} が共存している（図2）．アカシボ物質における Fe^{2+} と Fe^{3+} の共存は溶存酸素が90%以上の酸化的環境においてさえ，一定量の Fe^{2+} が存在している．アカシボ物質との関連において，アカシボ物質が目視されない状態でも，鉄濃度の高い状態が観測され，この様な酸化的条件下においても，Fe^{2+} が存在する（表1）．アカシボ物質が全く観測されない状態においては，積雪中に一定量以上の鉄は検出されないが，この様にアカシボ物質が目視されない状態でも一定条件が整えば，雪コアー中に鉄が上昇してきている．アカシボ物質が観測される直前と考えられる積雪深において Fe^{2+} と Fe^{3+} が共存していることは，アカシボの鉄が積雪の下に存在する還元的土壌または湖底泥より供給されることを示唆する．

湖沼における，水／堆積物境界において，底層水の還元状態への移行により，底泥より Fe^{2+} が溶出してくる現象においては，Fe^{2+} とともに，同じレベルの Mn^{2+} が溶出してくる（Wolfgang, 1982）．しかしながら，アカシボ物質の金属成分はほとんど鉄により占められ，Mn はごくわずかである．Fe^{2+} が還元的土壌より溶出してくると仮定すると，湖沼における場合と同様の結果が得られるべきであろう．しかしながら，アカシボ物質の金属成分はほとんどが鉄であり，アカシボ物質が形成される時点で，他の金属が排除され，鉄のみが選択的に取り込まれたと考えられる．

雪コアー中における鉄濃度は，尾瀬沼の上に積雪したものを考えると，その濃度は，我が国における降水中の平均鉄濃度，0.23 mg/L に比べて高い（半谷，小倉，1995）．尾瀬沼の積雪に含まれるアカシボ物質起源の鉄濃度は 10 mg/L を越える場合があり，これらの鉄の起源としては降水起源ではなく，下層から供給されている．

アカシボ物質は直径約 10 μm の粒子状をしている．

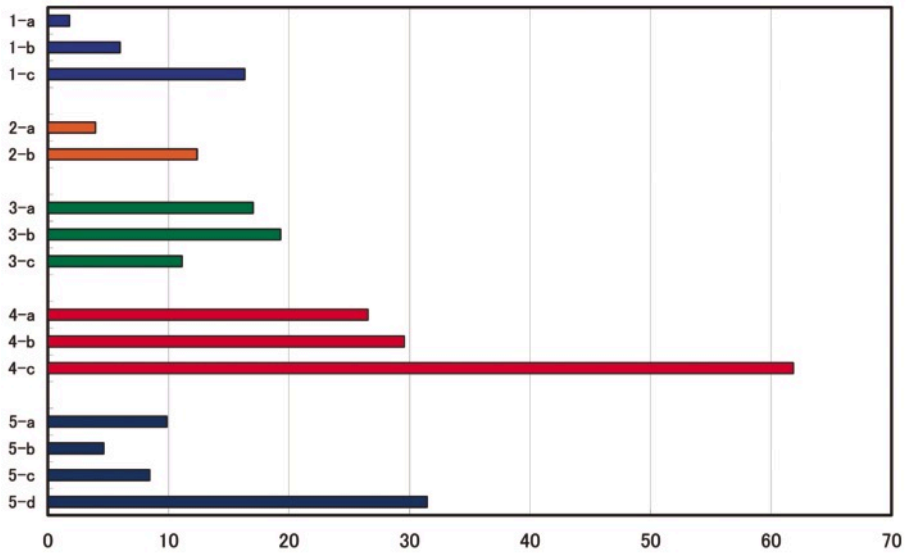

図2：アカシボ物質における鉄の存在状態，全鉄濃度に対する鉄（II）の割合
1は尾瀬大江湿原積雪コアー試料（2003年4月採取）コアー深度 a：0-10 cm，b：10-20 cm，c：20-30 cm
2は尾瀬沼浮氷試料（2003年4月採取）；a：上面，b：下面
3は尾瀬沼浮氷試料（2003年4月採取）；a：上面，b：中間部，c：下面
4-a は尾瀬沼積雪コアー OZE-L 1，深度 0-25 cm，4-b は尾瀬沼積雪コアー OZE-L 3，深度 0-25 cm，4-c は尾瀬沼積雪コアー OZE-L 5，深度 0-25 cm（2003年4月採取）
5は尾瀬沼湖北試料（2003年4月採取）；コアー深度 a：0-25 cm，b：25-40 cm，c：40-45 cm，d：45-50 cm
横軸：全鉄濃度に対する鉄（II）の割合（%）

表1：アカシボ現象下における溶存酸素状態と全鉄に対する鉄（II）の割合

年	月日	コアー名	Stage 水あり	DO 深さ（コアー長）	コアー下水層	DO(mg/L)	DO(%)	方法	% of Fe2+/Fe Total	アカシボの存在
2005	4月30日	OZEL-05-2A	1	155	0	8.88	77.0	Winkker	48.0	×
2005	4月30日	OZEL-05-3A	1	145	0	8.61	74.6	Winkker	54.7	×
2005	4月30日	OZEL-05-1C	1	140	0	10.48	90.8	Winkker	73.3	○
2005	4月30日	OZEL-05-2C	1	159	0	10.78	93.4	Winkker	41.8	○
2005	4月30日	OZEL-05-3C	1		0	10.91	94.6	Winkker	17.1	○
2005	4月30日	OZEL-05-4C	1		0	11.01	95.4	Winkker	45.7	○
2008	4月27日	OLC-1	1	153	0	9.40	79.0	Winkker	74.3	○
2008	4月27日	OLC-2	1	150	0	8.69	73.0	Winkker	48.9	○

アカシボ粒子当たりの鉄含量を測定した（図3）．アカシボ粒子あたりの鉄含量は1から20,000 ngであり，ほとんどの粒子は50から400 ngである．アカシボ粒子の正確な大きさの分布については顕微鏡観測のみで明確に数値として示すことは出来ないが，顕微鏡下で見る限り，かなり大きさはそろっている．これに対して，アカシボ粒子当たりの鉄含有量も一定であることを考えると，仮にアカシボ粒子の核があるとすると，核の周りに酸化鉄が層状に均一に付着していると考えられる．アカシボ粒子当たりの鉄含有量を平均100 ngレベルであると考えると，アカシボ粒子あたり，鉄原子は約10^{17}個となる．酸化鉄の占める体積は酸化鉄の状態により巾があるが，核の周りへの付着状態は単層ではなく，何層か重なって存在していると考えられる．

積雪間隙水中における鉄の状態として，これまではイオン状態としてはFe^{2+}，粒子状態としてはFe（III）を考えてきた．しかし，酸化的条件下においてもFe^{2+}が常に存在することより，Fe^{2+}が錯体として存在していることが考えられる．C 18カラムへの吸着による錯体鉄を推定した．積雪コアーの赤色部分は酸化的であるにもかかわらずFe^{2+}の存在がO-フェナントロリンとの反応により推測される．C 18カラムへ吸着されたと考

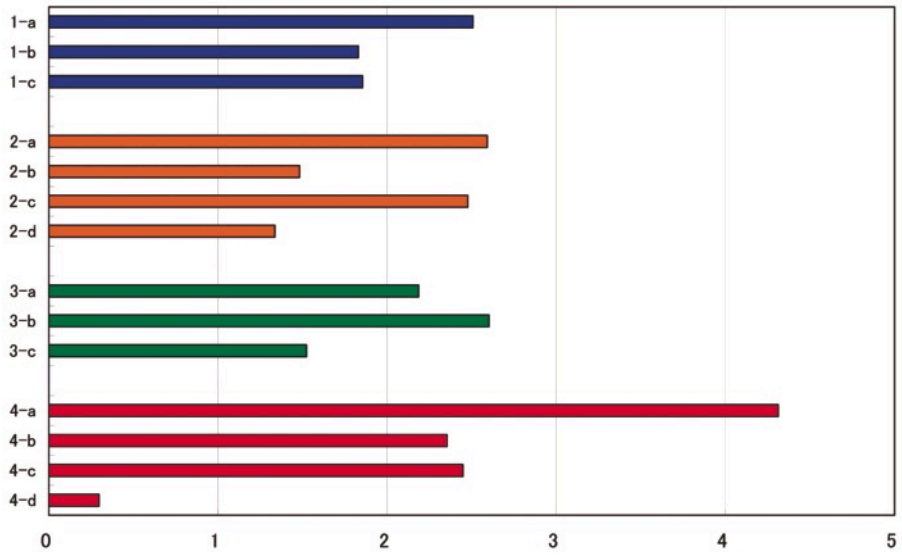

図3：アカシボ粒子当たりの鉄濃度
1は尾瀬沼積雪コアーOZE-L 1（2003年4月採取）；コアー深度a：25-60 cm，b：60-100 cm，c：100-123 cm
2は尾瀬沼積雪コアーOZE-L 3（2003年4月採取）；コアー深度a：0-25 cm，b：25-60 cm，c：60-100 cm，d：100-150 cm
3は尾瀬沼積雪コアーOZE-L 4（2003年4月採取）；コアー深度a：0-35 cm，b：70-105 cm，c：105-145 cm
4は尾瀬沼湖北試料（2003年4月採取）；コアー深度a：0-25 cm，b：25-40 cm，c：40-45 cm，d：45-50 cm
横軸：アカシボ粒子当たりの鉄濃度（log）ng/akashibo particle

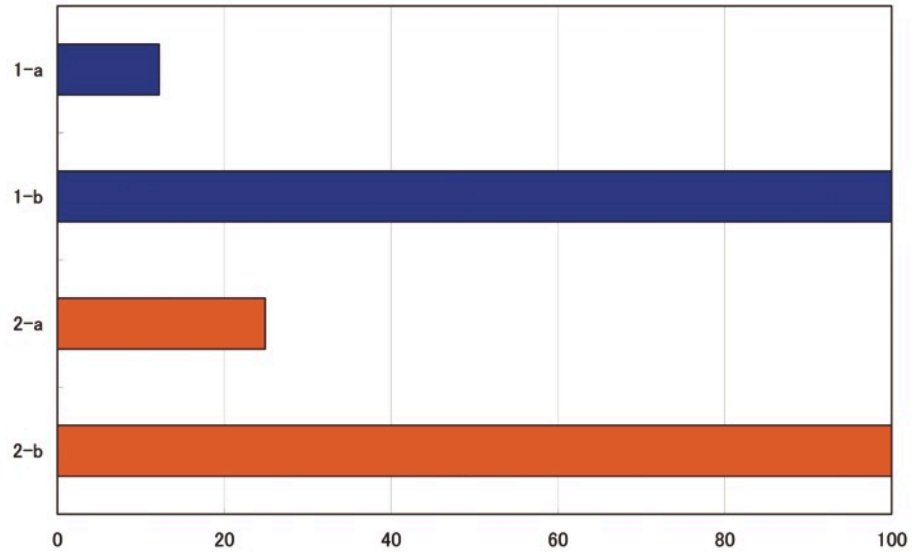

図4：鉄（II）を100とした時の錯体鉄の相対割合
1は尾瀬沼積雪コアー間隙水OLI-3（2008年4月採取）；a：鉄（II），b：錯体鉄
2は尾瀬沼積雪コアー間隙水OLI-2（2008年4月採取）；a：鉄（II），b：錯体鉄
縦軸：錯体鉄／鉄（II）の割合（%）

えられる部分は，Fe^{2+} として測定される部分の約20%であることが示唆された（図4）．積雪および間隙水中に存在する Fe^{2+} の大部分はイオンの状態で存在するが，このイオン状態を安定化させる機構については今後の課題として残されている．

4．まとめ

アカシボ物質を化学組成より見ると，次のようになる；1）アカシボ物質の主たる金属成分は鉄であり，鉄以外の元素は基本的な成分ではない，2）アカシボ物質の鉄は積雪の下にできた薄い水の膜により形成される還元的土壌または湖底泥より溶出してくる，3）アカシボ物質が出来るメカニズムは尾瀬ヶ原と尾瀬沼で違いはない，このことは，尾瀬沼ではアカシボ物質が形成されるためには，冬季の低水位時にアカシボ物質が発生する地帯では，冬期間の積雪がシャーベット状となり，沼の底まで達していたと考えられる．

化学的側面からアカシボの形成を考えると，次のように考えることが出来る；1）アカシボの中心に藻類の核が存在する場合，鉄が藻類の周囲を覆うことにより，光合成が不可能となり，増殖が出来ない．増殖をするためには，酸化と還元状態の繰り返しにより，藻類の周囲の鉄が付着と溶解を繰り返すことが必要である．この様な環境を積雪内部が一定期間提供することにより，アカシボが大量に発生する，2）アカシボの中心にバクテリア集合体の核が存在する場合，酸化還元環境により提供される Fe^{2+}，Fe^{3+}，メタンのような還元性物質の働きによりバクテリアの増殖と土壌からの Fe^{2+} の供給と大気による酸化作用の微妙な組み合わせによりアカシボが大量発生する，3）アカシボの中心に核となる生物が存在しない場合，還元的環境で発生したメタンのような気体があわ粒となり，その周囲に Fe^{2+} が付着，酸化環境において酸化され，アカシボが大量発生する．

いずれの場合においても，アカシボ物質はほとんど鉄のみで出来ている，ただし中心の核が有機体であるかどうかについては無視する．アカシボ物質が形成される現場において，鉄以外の成分も土壌成分として存在しているわけである．この様な状況においても鉄のみを付着させると言うことは，何らかの鉄親和性物質が鉄を引きつけていると考えられる．この鉄親和性物質については，推定でしかないが，この様な物質がフィールドに存在し，またその様な物質を生産する生物が（大量に）生息していることは興味深いことである．

謝辞

本研究は，「干潟等湿地生態系に関する重点国際共同研究」（独立行政法人国立環境研究所）の一部として開始され，国立環境研究所と環境省（庁）との協議，及び許可，文化庁の許可を受けて行われた．尾瀬沼の調査に当たっては，福島県尾瀬保護指導委員会の調査の一部として許可の範囲内で実施した．尾瀬地域の入山にあたっては，東京電力KK，尾瀬林業KKの許可を受けた．記して感謝申し上げたい．

引用文献

Einer Fjerdingstad, (1973) Accumulated Concentrations of Heavy Metals in Red Snow Algae in Greenland, Schweizerische Zeitschrift fuer Hydrology, **35**, 247-251

Einer Fjerdingstad, Leif Vanggaard, K. Kemp and Erik Fjerdingstad (1978) Trace elements of red snow from Spitsbergen with a comparison with red snow from East-Greenland (Hudson land), *Arch. Hydrobiology* **84**, 120-134

Erik Fjerdingstad, K. Kemp, Einer Fjerdingstad and Leif Vanggaard, (1974) Chemical analyses of red "snow" from East-Greenland with remarks on Chlamydomonas nivalis (Bau.) Wille, Archif. fur Hydrobiology **73**, 70-83

Fukuhara, H., A. Ohtaka, N. Kimura, M. Fukui, Y. Kikuchi, S. Nohara, M. Ochiai, Y. Yamamoto and Oze Akashibo Res. Group (2002) Spring red snow phenomenon "Akashibo" in the Ozegahara mire, Central Japan —with special reference to distribution of invertebrates in red snow. Verhandlungen der Internationalen Vereinigung fur Theoretische und Angewandte Limnologie, **28**, 1645-1652

John T. Hardy and Herbert Curl, Jr. (1972) The Candy-Colored, Snow-Flaked Alpine Biome, **9**, 74-78

Wolfgang Balzer, (1982) On the distribution of iron and manganese at the sediment/water interface: thermodynamic versus kinetic control, **46**, 1153-1161

Yamamoto. Y., M. Ochiai et al (2006) Spring red snow phenomenon caused by iron accumulated around algal spores in alpine mires in Japan, *Verh. Internat. Verein. Limnol.*, **29**, 1947-1950

小林義男，福島博，(1952) 日本における赤雪と緑雪に就てⅠ，植物学雑誌 **65**，77-85

小林義男，福島博，(1952) 日本における赤雪と緑雪に就てⅡ，植物学雑誌 **65**，128-136

半谷高久，小倉紀雄（1995），水質調査法 pp 53，丸善（東京）