

# 氷床コア中の不揮発性粒子を観察するための氷昇華法の開発

飯塚芳徳<sup>1,2</sup>

1. 共同利用推進部
2. 氷河・氷床グループ

## はじめに

大気中に含まれる水溶性・不溶性のエアロゾルは大気の性質（汚染・酸性度など）を決め、その濃度や組成は大気汚染や地球温暖化の解釈に重要である。過去から現在に至る連続的な水溶性・不溶性エアロゾル組成や濃度の変遷特性を把握することは、大気汚染や地球温暖化の将来予測につながる。

過去から現在に至る連続的な古環境記録媒体のひとつに氷床コアがある。2007年、南極氷床ドームふじ地域において、ほぼ氷底に達する深層コアが掘削された。ドームふじ深層コアは、少なくとも過去72万年間の環境変動情報をもつと考えられている。氷床コアは数十万年スケールの連続的な古環境記録媒体の中では唯一、過去の気体成分や水溶性エアロゾルを保存しているという長所がある。これまで、氷床コアに含まれる水溶性エアロゾル濃度は、氷をクリーンな状態で融解させ、融解水に含まれるイオン濃度として解釈がされてきた（e.g. Wolff *et al.*, 2006）。しかしながら、エアロゾル組成については上述した融解によるイオン化のために直接組成がわからないため、イオン濃度やイオンバランスから組成を推定することがこれまでの代表的な方法であった（Mayewski *et al.*, 1993; Röthlisberger *et al.*, 2003; Iizuka *et al.*, 2008）。この方法によるエアロゾル組成の復元は推測の域を出ず、十分な古環境シグナルが得られてきたとは言えない状況にある。

筆者のグループは2006年度までの科学研究費（学術創成）の研究成果として、ドームふじ氷床コアに様々な水溶性化合物からなる大きさが数  $\mu\text{m}$  の微粒子が存在していることを明らかにした（Ohno *et al.*, 2005）。また顕微ラマン分光器を用いて、それらの微粒子は完新世には硫酸ナトリウム、最終氷期最盛期には硫酸カルシウムや塩化ナトリウムが塩の主成分であることが同定された（Ohno *et al.*, 2006; Iizuka *et al.*, 2008）。しかしながら、この方法は氷の中に含まれるエアロゾル粒子を顕微鏡で一つ一つ探して同定するもので、1氷試料につき数10個の微粒子の同定が限界であった。そのため、ある氷試料に含まれる微粒子主成分データの統計的誤差が大きく、ある気候区分においてどのようなエアロゾル組成が主成分になっているのかを統計的に評価できずにいた。また、南極コアだけではなく南極表面の雪やフィルン（積雪から氷化に至る状態）にもエアロゾルが含まれている。上述の氷を直接観測する方法では雪やフィルンの光学的散乱性のために南極表面雪に含まれている微粒子の観察ができない。

そこで、筆者は氷や雪を低温で融解させずに昇華蒸発させて、不揮発性（水溶性を含む）の500個以上のエアロゾル粒子を効率的に集める方法を構築した。本報告はその方法について解説する。

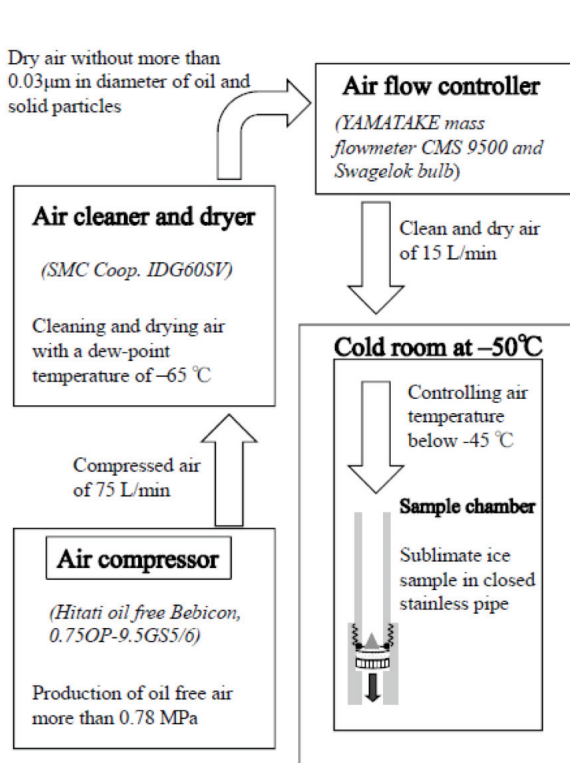


図 1 本研究で用いた昇華法の概要

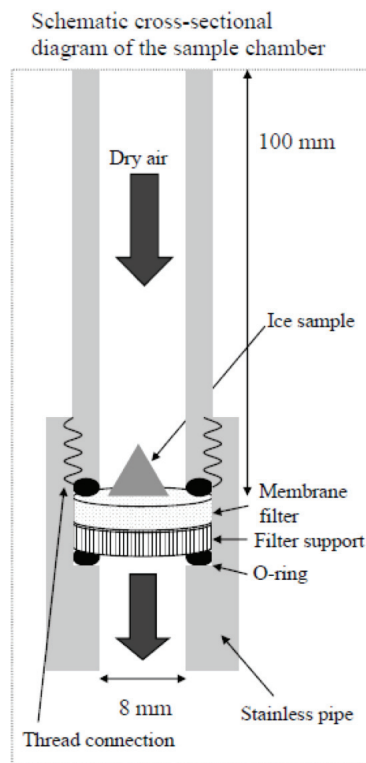


図 2 昇華空間の断面図

## 雪氷を $-45^{\circ}\text{C}$ で昇華する方法

筆者は $-45^{\circ}\text{C}$ において雪氷を昇華する方法を確立した。 $-45^{\circ}\text{C}$ は主要な水溶性塩が固体の状態で存在する温度である。 $-45^{\circ}\text{C}$ の環境は低温科学研究所の $-50^{\circ}\text{C}$ の低温室を利用することで容易に作成できる。詳細は後述するが、本方法によって雪氷約 1 g を昇華させるためには約 3 日間試料を $-50^{\circ}\text{C}$ 低温室環境におく必要がある。そのため、低温室のデフロスト時が実験の最高温度環境となる。 $-50^{\circ}\text{C}$ の低温室のデフロスト時は約 $-45^{\circ}\text{C}$ になるため、本方法で用いた昇華温度を $-45^{\circ}\text{C}$ とする。

昇華にはクリーンでかつ低露点温度の乾燥空気を定常的に送り、濾紙の上に乗せた雪氷や揮発性物質を乾燥空気とともに昇華させ、濾紙の上に不揮発性粒子を残すという方法を用いた。本方法とは別の方法として、真空状態を維持することによって揮発性物質を取り除く方法がある。しかしながら、 $-40\sim-50^{\circ}\text{C}$ では数 Pa の飽和水蒸気量となるため、より安価な装置を模索した結果、乾燥空気法を採用した。乾燥空気を作成する装置としてエアークOMPRESSOR（日立ベビコン 0.75OP-9.5GS5/6）を、作り出した乾燥空気から  $0.03\ \mu\text{m}$  より大きな粒子を取り除き $-65^{\circ}\text{C}$ の露点温度に相当するまで空気を乾燥するためにエアドライヤー（SMC 株式会社 IDG60SV）を用いた（図 1）。これらの装置の連結にはスウェジロック社のステンレスチューブ・コネクターを用いた。常温で作成したクリーンな乾燥空気を $-50^{\circ}\text{C}$ の低温室に導入し、低温室温度まで空気を冷却した。 $-65^{\circ}\text{C}$ の露点温度を持つ $-50^{\circ}\text{C}$ の低温乾燥空気を図 1 のように雪氷試料に吹き付け、揮発性物質を揮発させ、濾紙に残った不揮発性粒子を観察した。

乾燥した低温空気を雪氷試料に吹き付ける容器の製作を技術部装置開発室に依頼した。製作にあたり、不揮発性粒子がすべて濾紙に残るように密閉した（濾紙を介さないと空気が外部に排出されない）空間内で雪氷を昇華できる容器とした（図 2）。この容器は筒型のステンレス製で、筒の中央付近でネジ式に 2 つに分離することができ、その分離した部分に濾紙を 2 つの O リングではさむように取り付けることができる。筒の空気流入側の一端の外径を 12 mm にして、前述のスウェジロック部品と接合が可能であるようにした。接合前に接合点から雪氷試料をステンレス筒の中に入れ、濾紙の上に雪氷を設置した。その後、ステンレス筒をスウェジロックコネクタに接合した。接合した側から低温乾燥空気を送り込み、雪氷をはじめとする揮発性粒子が濾紙を通り抜けることで、不揮発性粒子を残渣として濾紙に残した（図 1）。走査電子顕微鏡-エネルギー分散型 X 線分析装置（SEM-EDS）での観察・元素の同定を容易にするために、濾紙にはポリカーボネイト製のメンブレンフィルターを用いた。慣例的に氷床コアの粒子解析が 0.5  $\mu\text{m}$  以上の粒子を対象にすることが多いので、0.4  $\mu\text{m}$  の孔径のフィルターを用いた。

### 南極ドームふじコアを用いた観察

今回、試験的に南極ドームふじ氷コアのうち最終氷期最盛期の氷を使用した。約 1.0 g の氷と氷に含まれる揮発性物質を昇華させるためには、雪氷に吹き付ける乾燥低温空気の流量を 12.0  $\text{l}/\text{min}$  とし、約 20 時間空気を送り込むことが必要であった。濾紙に残った不揮発性粒子を SEM で観察し、EDS で粒子の元素組成を分析した。SEM による不揮発性粒子の写真を図 3 に示す。図 3 の写真のように、濾紙上の直径数  $\mu\text{m}$  以上の不揮発性粒子を容易に観察できる。1 濾紙内に少なくとも 500 個の粒子が存在していることが確認された。なお、濾紙を SEM-EDS にセットするための金属フォルダーを技術部装置開発室に作成いただいた。金属フォルダーは直径 13 mm の濾紙が固定される構造になっており、クロム製である。クロムを用いた理由は EDS による元素分析時に自然界に存在しやすい元素のスペクトルを阻害せず、かつ比較的安価なためである。

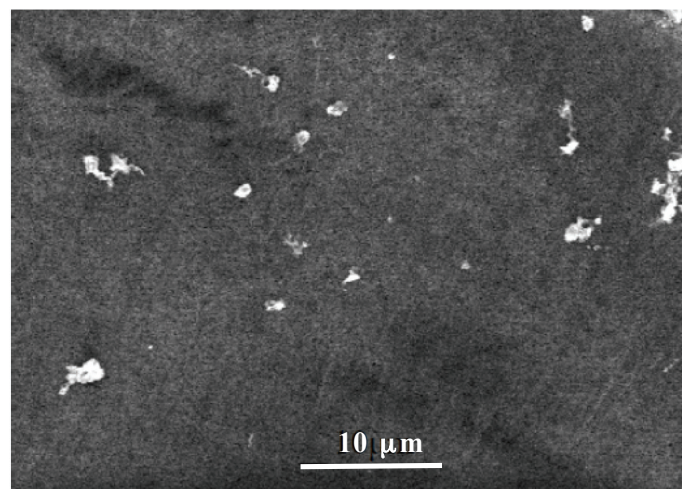


図 3 昇華法によって集められた不揮発性粒子の電子顕微鏡写真

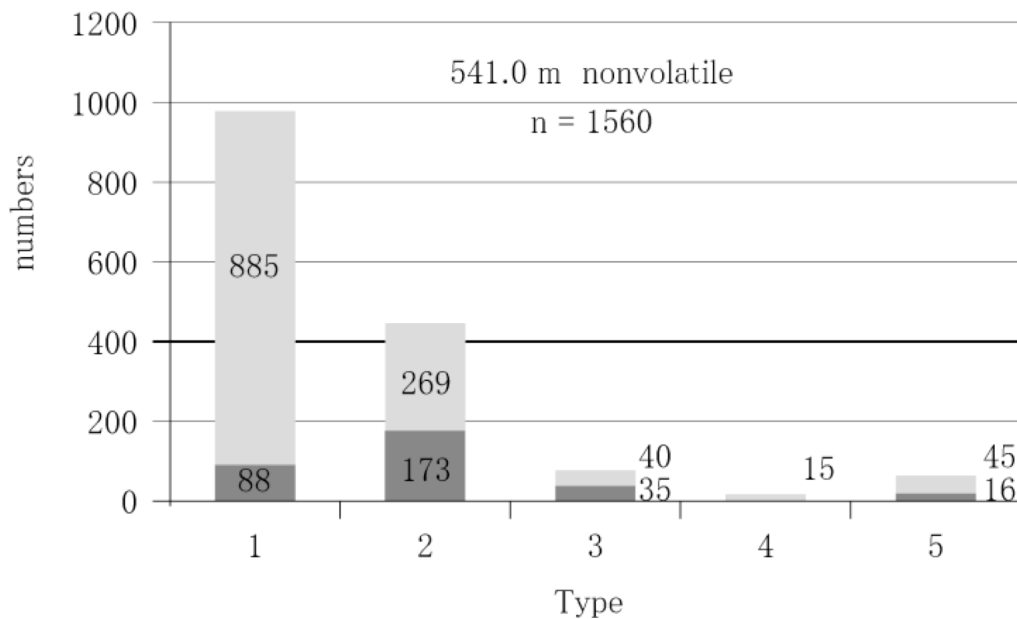


図 4 南極ドームふじ氷床コア深さ 541 m の氷に含まれる不揮発性粒子の元素組成分布。濃い部分は Ca が検出され、薄い部分は Ca が検出されない粒子数を示す。元素組成の特徴から 5 種類にタイプ分けした。Type 1: Si が検出されるが S は検出されない。Type 2: Si と S がともに検出される。Type 3: S が検出されるが Si は検出されない。Type 4: Al と O のみが検出される。Type 5: Si と S がともに検出されない (type 4 を除く)。

最終氷期最盛期の氷に含まれる不揮発性粒子の EDS 分析結果が図 4 に示されている。図 4 に深さ 541 m (約 22000 年前の最終氷期最盛期) の氷試料から採取された不揮発性粒子 1560 個の粒子の元素組成データをまとめた。Si や Al が含まれるもの (Type 1 と 4) は不溶性の粒子が含まれており、S や Cl が含まれるもの (Type 2、3 と 5) は水溶性の粒子が含まれていると考えている (Iizuka *et al.*, submitted)。最終氷期最盛期の氷に含まれる水溶性の不揮発性粒子のうち大部分が S と Ca を含んでいた。このことから硫酸カルシウムが水溶性不揮発性粒子の主成分であると考えられる。今後、ドームふじ深層コアを用いて、過去 72 万年間のエアロゾル組成の復元を試みる予定である。

## 謝辞

本装置の開発にあたり、北海道大学低温科学研究所技術部装置開発室の皆様、同大学電子科学研究所技術部の太田様からは多くのご指導・ご支援をいただきました。また、以下の予算を使用させていただきました。この場を借りてお礼申し上げます。平成 19 年度低温科学研究所地球惑星雪氷圏研究創出事業費、平成 20 年度北海道大学公募型プロジェクト研究等支援経費、大学間連携経費 (アイスコア)、科学研究費 (若手 B19710001)。

## 参考文献

- Iizuka, Y. *et al.*, 2008, A relationship between ion balance and the chemical compounds of salt inclusions found in the Greenland Ice Core Project and Dome Fuji ice cores, *J. Geophys. Res.*, *113*, D07303, doi:10.1029/2007JD009018.
- Iizuka, Y. *et al.*, Constituent elements of insoluble and nonvolatile particles during the Last Glacial Maximum of the Dome Fuji ice core. *J. Glaciol.*, submitted
- Mayewski, P.A. *et al.*, 1993, The atmosphere during the Younger Dryas, *Science*, *261* (5118), 195-197.
- Ohno, H. *et al.*, 2005, Salt inclusions in polar ice core, Location and chemical form of water-soluble impurities, *Earth and planetary Sci. Lett.*, *232* (1-2), 171-178.
- Ohno, H. *et al.*, 2006, Characteristics of salt inclusions in polar ice from Dome Fuji, East Antarctica. *Geophys. Res. Lett.*, *33*, L08501.
- Röthlisberger, R. *et al.*, 2003, Limited dechlorination of sea salt aerosols during the last glacial period: Evidence from the EPICA Dome C ice core. *J. Geophys. Res.*, *108*, D003604.
- Wolff, E.W. *et al.*, 2006, Southern Ocean sea-ice extent, productivity and iron flux over the past eight glacial cycles. *Nature*, *440*, 491–496.