

現場運用を主体とした極域積雪試料の 化学的解析手法について

神山孝吉¹・紀本岳志²・江角周一³・
中山英一郎⁴・渡辺興亜¹

Methods for *in situ* Chemical Analyses of Snow and Ice Samples

Kokichi KAMIYAMA¹, Takeshi KIMOTO², Shuichi EZUMI³,
Eiichiro NAKAYAMA⁴ and Okitsugu WATANABE¹

Abstract: Chemical analytical methods for snow and ice samples are discussed for the procedure *in situ*, taking field environments into consideration. To obtain information *in situ* on the chemical features of snow and ice samples will contribute greatly to field activities, because we can use the information to determine the sampling duration to match the natural environment. The utility of the ion exchange filter, for decreasing the sample volume to be carried back to the laboratory and for simplifying the pre-treatment for gross- β measurement, is discussed. Small systems for chemical determinations are also discussed. Small ion chromatography systems for measuring anions (F^- , CH_3COO^- , $HCOO^-$, $CH_3SO_3^-$, SO_4^{2-} , $C_2O_4^{2-}$, NO_3^-) with small amount of sample have been developed. A simple system, suitable for *in situ* measurement of NO_3^- , is discussed although there is a little limit on the determination.

Simple analytical systems for snow and ice samples, taking the field procedure into consideration, will be established in the near future with the development of these methods.

要旨: 雪氷試料の化学的解析方法を、現場運用環境を考慮しつつ検討した。現地で雪氷試料の化学的情報に接することができれば、現場環境に応じてサンプリング間隔などを調整でき、現場での研究活動に大いに貢献する。イオン交換性濾紙の利用は、現場での雪氷試料の全ベータ放射能強度測定のための前処理方法の省力化・持ち帰り試料量の削減などに有効である。またイオンクロマトグラフィーを利用し、微量の試料で多種イオン (F^- , CH_3COO^- , $HCOO^-$, $CH_3SO_3^-$, SO_4^{2-} , $C_2O_4^{2-}$, NO_3^-) を分析する小型イオン分析システムを検討し、その機器構成と分析条件について議論した。さらに硝酸イオンの簡易測定システムについて問題点と有効性を考察した。

このような方法を随時改良して行くことによって現場と同期した迅速な解析体制が確立可能である。

¹ 国立極地研究所。 National Institute of Polar Research, 9-10, Kaga 1-chome, Itabashi-ku, Tokyo 173.

² (株)紀本電子工業。 Kimoto Denshi Kogyo, Ltd., 3-1, Funabashi-cho, Tennoji-ku, Osaka 543.

³ 島根県衛生公害研究所。 The Shimane Prefectural Institute of Public Health and Environmental Science, Nishihamasada-cho 582-1, Matsue 690-1.

⁴ 京都大学理学部機器分析センター。 Research Center for Instrumental Analysis, Faculty of Science, Kyoto University, Kitashirakawa-Oiwakecho, Sakyo-ku, Kyoto 606-01.

1. はじめに

環境試料としての積雪試料の重要性は高い。ひとつの理由は降雪が大気環境を反映しているからである。降雪は降雪形成時の大気環境を反映し、降雪が堆積した積雪層は大気環境の時間変動を記録している。したがって、各地の積雪層を併せて調べることによって積雪試料から大気環境の空間的・時間的変動を推定することが可能となる。すなわち、地球環境の重要な一端を担っている大気環境の理解に有効な手段を提供している。

また、降水の地表面へ及ぼす物理的影響はよく知られている。自然災害などはこの物理的影響の一側面であるが、大気環境の近年の変動は降水の化学的性質を変化させるに至っている。そのため降水の地表面への化学的影響過程が大きく変わってきた。降水の酸性化などはその代表例である。したがって、積雪の地表への影響を物理的側面のみに留まらず化学的側面まで評価する必要があるが生じている。

いずれの場合でも積雪の化学組成を知ることは有効な方法である。また、近年急速に進歩した雪氷コア掘削技術は、多地点での過去の雪氷試料にアクセスする機会を与えている。このように環境試料としての雪氷試料の重要性の増大に伴って、試料の化学的解析体制を充実させることが急務となっている。ここでは積雪試料が採取される現場環境を踏まえて、試料の前処理方法を含めて、効率的な化学的解析手法について議論する。

2. 現場での化学的解析方法の有効性

積雪試料の解析が進むにつれ、大気環境を知る上で広域なサンプリングの重要性が指摘されてきた (KAMIYAMA *et al.*, 1989, 1990)。また時間変動などを捉える観点から、同一地点での降雪・積雪層のサンプリングを細かな間隔で実施する必要性 (KAMIYAMA *et al.*, 1992) はますます増加している。したがって試料処理の効率化の側面からのみならず、解析に必要な試料を採取する計画を現場環境に応じて柔軟に立案する上からも化学的側定の一部を現場で実施する方法が重要視される。

同位体測定など大型機器を必要とする試料は、現地から持ち帰った試料を実験室で分析する。現地で試料の化学的情報の一部が取得できれば、サンプリング間隔の決定など現地環境に応じた柔軟なサンプリング計画が立案できる。現場で迅速にデータ解析を実施すると共に、研究計画達成に最も望ましい現地サンプリングを再検討するのである。さらに多量な試料解析を実験室で必要とする場合には、先だった現場解析によって試料の優先順位を決定し迅速な解析体制の組み込みが可能となろう。

また、一般的に現場試料の採取・輸送には各種の困難が伴う。時として持ち帰り試料を制限される場合も生ずるであろう。持ち帰り用試料を現場測定結果から選定し、その量を減少させることも可能であろう。

3. 現場での解析方法の検討

積雪試料の化学的解析の一部を現場で実施する方法には2種類ある。ひとつは最終的には実験室での測定を前提とするものの試料処理の部分を現場に持ち込む方法である。それぞれの測定目的に応じて専用容器に一定の方法で効率よく試料を作製する作業もこの一形態であろう（藤井ら, 1989）。他方電気伝導度・pHなどは従来から現地で測定が可能な化学的特性であり、実際測定が行われている（KAMIYAMA *et al.*, 1988; 庄子ら, 1991）。すなわち前者が試料の前処理、後者は現場測定と考えられる。ここでは前処理方法としては近年開発されたイオン交換性濾紙、また現場測定方法としては各種イオン分析・硝酸イオン分析を対象とした。もちろんこのような方法は現場のみならず実験室においても有効である。

3.1. イオン交換性濾紙を用いた全ベータ放射能強度測定の前処理方法（フィルター濃縮法）の検討

積雪中の全ベータ線強度は、環境放射能の効率的なモニタリング方法として従来から利用されている。また、50年代、60年代の核実験の際に急増したことから近年の積雪堆積速度の推定手法として利用されている。過去の氷が堆積している氷河・氷床では環境放射能の増大した年の積雪層が識別できるためである（藤井ら, 1989）。

降雪中に含まれるベータ核種を溶存態・非溶存態を含めて測定するためには、機器の検出限界以上の試料を乾固状態にして測定機器に供する必要がある。最も単純な方法は蒸発濃縮である。強制蒸発によって試料を濃縮し、最終的には赤外線ランプで測定試料皿上に濃縮乾固する（PICCIOTTO and WILGAIN, 1963）。しかし、蒸発濃縮法には多大な処理時間を必要とする。化学的共沈法を利用すれば、前処理時間を減少させることが可能である（PICCIOTTO *et al.*, 1971）。しかし、化学的共沈法では時間が短縮できる反面、蒸発濃縮に比較して実験者が負担する作業量は大きい。

近年非溶存物質と共に溶存物質をも回収可能なイオン交換性濾紙が開発され、各種水試料の分析に利用されている（本浄ら, 1983; 本浄, 1987）。このような現場での簡単な濃縮方法は、持ち帰り試料量の軽減、試料測定の簡便化に大きく貢献する。すなわち現地で試料中のイオンを濾紙上に濃縮できるので、持ち帰り試料の重量を大きく削減させる。また、濾紙のイオン交換能の範囲内であれば溶存態・非溶存態を含めてベータ核種も同様に濾紙上に固定できるため、全ベータ測定用試料の前処理作業の省力化・処理時間の削減に有効である。さらに濾紙上に μg のオーダーで濃縮処理した試料については、蛍光X線分析装置などの分析機器を利用すれば、実験室での分析作業の省力化も期待できる。

以下にイオン交換性濾紙を利用した、積雪試料の全ベータ放射能強度測定への前処理方法について議論する。一般に全ベータ放射能強度測定には測定試料の調製と機器の較正が必要

である。機器校正用試料の作成にもイオン交換性濾紙を利用して、計測の簡便化と正確さを向上させた。

3.1.1. 装置・運用方法の概要

図1に示したように陽イオン交換フィルターをフィルターホルダーに装着する。試料を流量調整可能な送液ポンプを用いてフィルターで濾過し、ベータ線核種をフィルター上にトラップする。フィルターを風乾しベータ線計測用試料として測定機器に供する。なおフィルターを実際に使用するに当たっては、フィルターの洗浄・試料濾過速度の決定などについて若干の注意を必要とする。必要とする試薬・フィルターについては表1に記した。実際の使用に当たっては、複数個のフィルターを同時に運用して処理効率を上昇させることができる。

3.1.2. 測定試料の調製

フィルターは2.5 cm径を使用し測定機器のバックグラウンド効率を向上させ、できるだけ少ない試料でベータ線計測を実施することに努めた。フィルター濾過速度は2.0 ml/min以下に設定する。試薬 B 20 ml を濾過しフィルターの洗浄を行う。その後 HCl を除去するため蒸留水 10 ml 程度で洗浄し、濾液の pH が3以上になっていることを確認してフィルターの前処理を完了する。試料約 150 ml を以上の前処理したフィルターで濾過する。濾紙を風乾した後測定に供する。

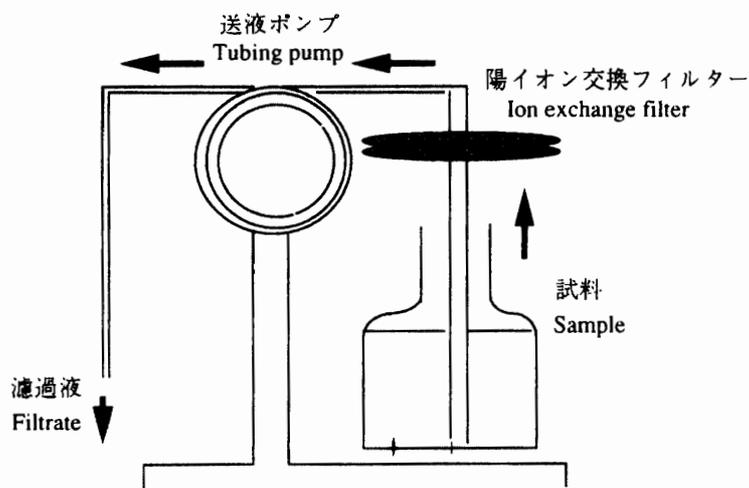


図1 積雪の全ベータ線強度測定のための前処理システム

Fig. 1. Pretreatment system of gross- β measurements for snow samples.

表1 積雪の全データ線強度測定のための前処理に必要な試薬・フィルター
Table 1. Reagents and filters for the pretreatment of gross- β measurements for snow samples.

試薬・フィルター	規格	目的
試薬 A	KCl 溶液 572 mg/l	ベータ線校正用
試薬 B	2N-HCl 溶液	フィルター洗浄用
フィルター	エクスパピール NF-1 (住友化学工業)	陽イオンのトラップ

3.1.3. 機器校正用試料の調整

ブランク・機器校正用試料とも測定試料に準じて処理する。前処理したフィルターをブランク試料とする一方、試薬 A 5 ml を約 150 ml の蒸留水に添加しフィルター濾過する。この試料は 4.4 dpm を示すので機器校正用試料とする。

3.1.4. 留意事項と測定例

濾過速度が過大になることを防ぐために、送液ポンプで濾過流量の調整を行ったが、フィルターが目詰まりすると送液ポンプでは濾過できない。使用している機器のバックグラウンドは約 $0.3 \pm \sqrt{0.3}$ cpm であるので、測定の有効値は約 0.6 cpm となる。したがって通常約 200 ml 程度の試料を処理しているが 1.5 cpm/kg (機器効率を考慮すると約 3 dpm/kg) 以下の測定値を利用した議論には誤差を十分考慮する必要がある。低濃度試料の測定値の信頼性を増加させるためには、処理試料量を増加させることが望ましい。一方、本フィルターの総イオン交換容量は、Na で 4.3 mg 相当である。実際機器校正用試料中の KCl は 4 mg 程度まで 100% 吸着するが 8, 14 mg ではそれぞれ 95, 76% とその回収率が低下した。塩分を高濃度に含む試料、多量な試料の濾過を実施する場合には注意が必要である。

従来、我々は化学共沈法を前処理に利用してきたが、今後本方法を利用するに当たって実際の試料で両者の比較を行った (図 2)。南極氷床東クイーンモードランド中継拠点 (74°01' S, 43°00' E) で得られた、表層部分約 1 m 深度までの積雪試料を利用した。直接比

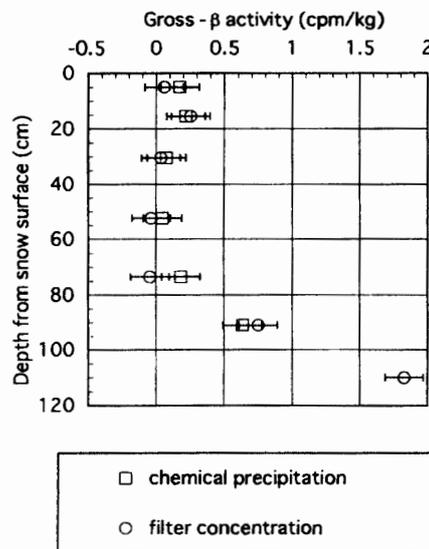


図 2 異なる前処理方法 (化学共沈法・フィルター濃縮法) による全ベータ検出値の比較 (南極氷床東クイーンモードランド中継拠点での表層部約 1 m 深度までの積雪試料を利用)

Fig. 2. Gross- β counts obtained with different pre-treatments (chemical precipitation and ion exchange filter methods). Surface snow samples to 1 m depth at the relay point in East Queen Maud Land, Antarctica, were used as the examples.

較した試料は7検体であるが、両者の方法とも同程度の値を示している。40–80 cm 深度の2試料についてはフィルター濃縮方法ではブランク以下の値を示したが、上に述べた理由である。環境放射能の極大値を議論する場合のように高い測定値のみを対象とする場合には問題ない。本方法を利用すれば、試料処理過程の簡便性は大いに向上する。

3.2. 現場でのイオン濃度測定方法の検討

現場での積雪中の微量イオン濃度の測定は、電源・測定空間など制約要因が大きい。しかしながら近年、機器の小型・高性能化によって若干の困難は伴うものの、現場での測定が可能となった。過酸化水素の小型測定システムと現場への導入については、すでに測定結果を含めて報告した (KAMIYAMA and NAKAYAMA, 1992)。

3.2.1. 小型アニオン分析装置の検討

降水中の一般イオン（特にアニオン）の定量には、イオンクロマトグラフィーが利用される場合が多い。イオンクロマトグラフィーの現場利用にはイオン交換カラムの保守、ライン圧力の維持などに気配りを必要とする。特に低温下の運用では全システムを通じて液体を凍結させない等の注意が必要である。

ここでは機器の現場持ち込みを考慮し小型高性能化を計り、機器の保温対策などを立てやすいように配慮した。また各種陰イオンについて測定法の検討を行った。

1) 装置の概要：液体クロマト法によって各種陰イオンを分離し、分離したイオン濃度を

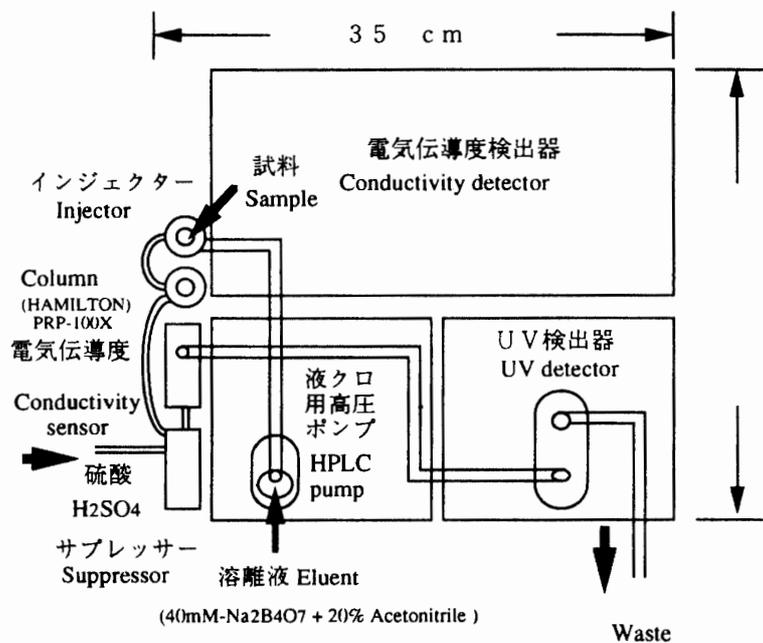


図3 現場持ち込み可能な小型イオン分析装置機器構成の概要
Fig. 3. Schematic diagram of ion analysis system, reducing in size for in situ measurements.

電気伝導度・紫外線吸収の2つの検出器によって測定する。機器の概要を図3に示す。液クロマト用高圧ポンプで試料を分離カラムに通し陰イオンを分離した後、サプレッサータイプの電気伝導度計と紫外線吸収検出器で検出する。出力記録とデータ解析にはインテグレータを利用した。機器構成は表2に示した。ここでは同一の試料で多種のイオンの同時分析を目的として分析条件を選定した。分析条件と測定したイオンの検出限界を表3a, 3bに示した。また参考資料として標準溶液での検出値を図4に示した。図中に各イオンの検出極大値を検出時間と共に矢印で示した。電気伝導度計検出では感度が低くなっている $C_2O_4^{2-}$, NO_3^- が、紫外線吸収検出器では感度良く検出できた。

2) 分析機器としての能力：アセトニトリルを溶離液として利用しイオンの分離度を高めた。すなわち本装置では微量の試料 ($100 \mu l$) で多種のアニオンの分析が可能となった。同時にアセトニトリルは、ラインの低温特性を向上させている。また最後に分離される硝酸イオンの検出までには20分程度必要とする。試料の濃度が本分析システムの検出限界以下

表2 現場持ち込み可能な小型イオン分析装置機器構成
Table 2. Small ion analyses system possible for in situ measurements.

主な構成機器	規格
液体クロマト用ポンプ	日本分光 (UP-980)
電気伝導度検出部	ダイオネックス (QIC-2)
紫外線吸収検出器	日本分光 (UV-970)
記録・データ解析部	島津 (クロマトパック, CR6A)

表3a アニオン分析条件
Table 3a. Conditions for the anion analyses.

種別	規格
カラム	ハミルトン PRP-X100
キャリアー	40 mM-4 ほう酸ナトリウム + 20 % -アセトニトリル
キャリアー流量	1.5 ml/min
圧力	約 59 kg/cm ²
中和溶液	50 mM - 硫酸
サンプルループ	100 μl

表3b 測定イオンの検出系とその検出限界
Table 3b. Detectors and their limits for the anion analyses.

測定イオン	化学式	検出限界 ($\mu g/l$)	検出系
フッ素イオン	(F^-)	1	E
酢酸イオン	(CH_3COO^-)	10	E
ギ酸イオン	($HCOO^-$)	2	E
メタンスルホン酸イオン	($CH_3SO_3^-$)	1	E
塩素イオン	(Cl^-)	1	E
硫酸イオン	(SO_4^{2-})	1	E
シュウ酸イオン	($C_2O_4^{2-}$)	1	UV
硝酸イオン	(NO_3^-)	1	UV

E ; 電気伝導度検出, UV ; 紫外吸収度検出

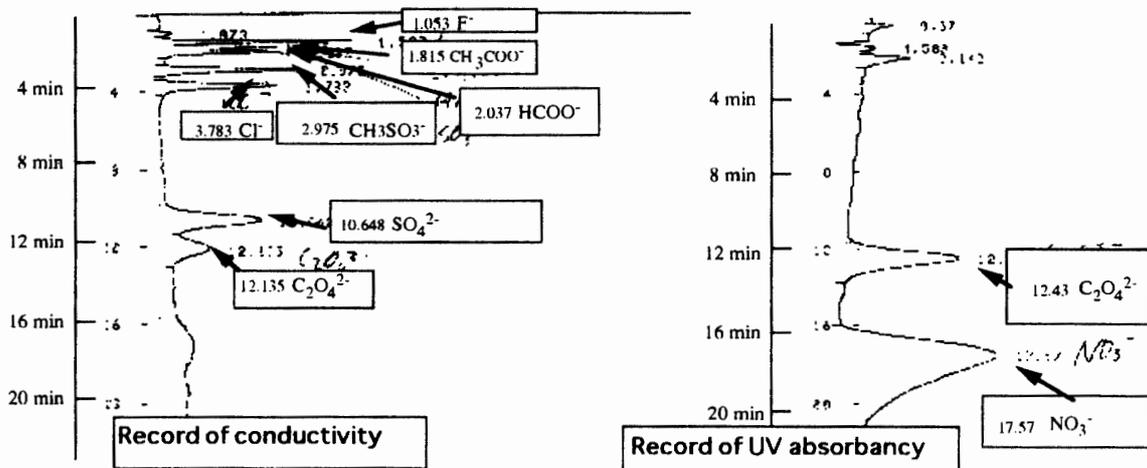


図4 標準溶液 (F^- , $HCOO^-$, $CH_3SO_3^-$, Cl^- , SO_4^{2-} , $C_2O_4^{2-}$, NO_3^- : $1 \mu M$, CH_3COO^- : $10 \mu M$) での電気伝導度及び紫外吸収検出値

Fig. 4. Records of electrical conductivity and UV absorbancy in a standard solution (F^- , $HCOO^-$, $CH_3SO_3^-$, Cl^- , SO_4^{2-} , $C_2O_4^{2-}$, NO_3^- : $1 \mu M$, CH_3COO^- : $10 \mu M$).

であることが予想される場合にはイオン交換濃縮で対応できる (Waters sep-pak cartridge; Waters, millipore の利用が可能である)。

3) 留意事項: 実際の現場持込みに当たって, 軽量化・低温特性等が向上した。しかし特に高圧ポンプ・分離カラム等の維持・管理には十分な注意を必要とする。電気伝導度計での検出では, ベースの安定化のため伝導度出力を最小にしたインテグレータで増幅させた。そのため検出限界に近づくと, 伝導度検出器附属のデジタル出力表示の変動をノイズとして拾ってしまうことがあるので注意が必要である。

3.2.2. 硝酸イオン濃度の現場測定法の検討

維持・運用が簡便なシステムとして, 特に不純物の比較的少ない積雪試料では硝酸イオンの直接測定の検討がなされている (PARKER *et al.*, 1981)。ここでは特に南極・北極などの現場運用を想定し, 同様な手法で硝酸イオンの定量方法について検討した。

1) 装置の概要: 上記の小型イオン分析装置で使用した紫外線吸収検出器を使用して図5のような装置を作成した。今回インジェクション方式で試料を導入し, 送液ポンプから常時蒸留水を流し続けた。機器出力が安定しているので連続測定も可能である。

2) 分析能力: 本システムは硝酸イオンが紫外線吸収特性を有することから, 試料の紫外線吸収量を測定し硝酸イオン濃度を推定しようとするものである。硝酸イオン $1 \mu M$ の $200\text{--}360 \text{ nm}$ の紫外吸収スペクトルを図6に示した。同濃度の塩素イオン・硫酸イオンのスペクトルについてもそれぞれ示した。硝酸イオンは, 200 nm 付近に大きな吸収特性を有する。本検出器の硝酸イオン検出限界は $0.01 \mu mol/l$ 以上である。また $20 \mu mol/l$ 以上に亘る濃度範囲で直線的に検出出力が増加しているため測定領域は大きい。また, 機器構成が簡単な

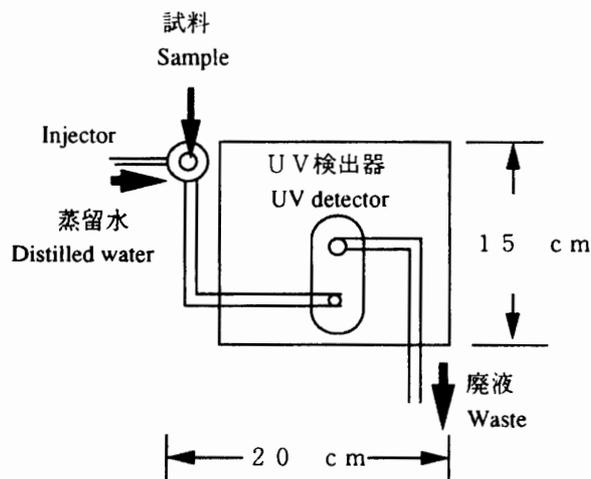


図5 硝酸イオン現場測定装置の概要

Fig. 5. Schematic diagram of NO_3^- determination system for in situ measurements.

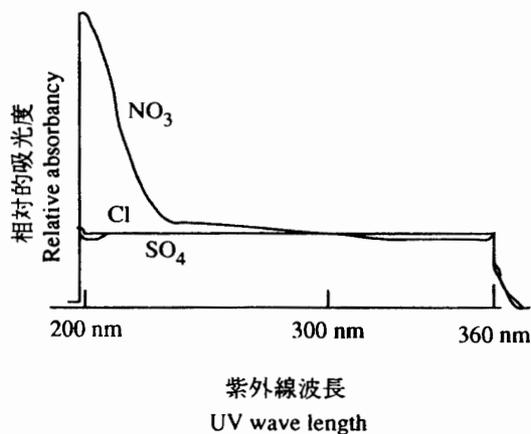


図6 硝酸イオン・塩素イオン・硫酸イオン $1 \mu\text{M}$ の200–360 nmの紫外吸収スペクトル

Fig. 6. Spectrometry of UV absorption (200–360 nm) for $1 \mu\text{M}$ of NO_3^- , Cl^- and SO_4^{2-} .

ので現場運用が容易である。

3) 留意事項：紫外線吸収能力を有するイオンは硝酸イオンだけではない。例えば表4に示した濃度の各種イオンは同程度の紫外線吸収能力を有している。また、ほかにも試料の紫外線吸収能力を支配する要因が考えられるため注意を必要とする。実際の試料（南極；前進拠点，みずほ基地；北極；サイトJ）について，イオンクロマトグラフィーによる硝酸イオンの定量値と本測定法を比較した（図7）。当然ではあるが，いずれの試料についても本測定法での推定値は高濃度である。本測定値は実際には試料の紫外線吸収能力だと考え，積雪試料について吸収能力に最も影響を与えるものは硝酸イオンであるという認識が正しい。なお

表4 紫外線吸収能力

Table 4. Capacity of the anions for the absorption of ultra violet ray.

測定イオン	化学式	紫外線吸収相当濃度 ($\mu\text{g/l}$)
ギ酸イオン	(HCOO^-)	100
酢酸イオン	(CH_3COO^-)	100
亜硝酸イオン	(NO_2^-)	10
塩素イオン	(Cl^-)	100
シュウ酸イオン	($\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$)	1
硝酸イオン	(NO_3^-)	1

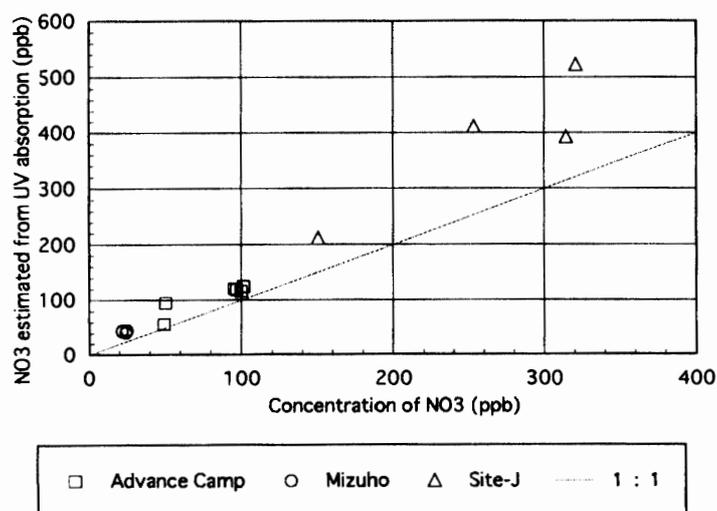


図7 イオンクロマトグラフィーによる硝酸イオンの定量値と紫外線吸収による推定値との比較 (南極; 前進拠点, みずほ基地: 北極; サイトJの積雪試料を使用)

Fig. 7. Determination of NO_3^- content by ion chromatography and direct UV absorption (Snow samples obtained at Advanced Camp and Mizuho Station, in Antarctica, as well as at Site-J in Greenland, were used as the examples).

積雪の化学的情報を推定する一助とするのであれば有効であり, 試料に試薬等を加えず検出しているのでは他の検出系と併せて使用すること等考え合わせると測定手法としての発展性が期待できる。また紫外線波長をスキャンさせることによって他のイオンを分離できる可能性も考えられる。また濁度を検出できる 420 nm の波長を合わせて用いると, 硝酸イオンに加えて粒状物質濃度を測定できる可能性も大きい。

4. おわりに

雪氷試料の化学的解析を精度良く迅速に実施する必要性は高い。可能であれば現地でその一部を実施できればさらに有効である。本報告ではこのような観点から, 手法の検討を行った。今後, 雪氷コア試料なども含めて標準化した手法で迅速に解析が実施できれば幸いであ

る。

また試料・解析データ・解析手法などを統一したフォーマットで迅速に提供することは、雪氷試料を用いての地球環境の研究を推進する上で必要不可欠であろう。

文 献

- 藤井理行・神山孝吉・渡辺興亜 (1989)：氷床・氷河のコア解析による年代推定方法。南極資料, **33**, 156-190.
- 本浄高治 (1987)：医王山の麓に湧き出る湯涌温泉と湧水の溶存成分について。温泉工学会誌, **21**, 50-55.
- 本浄高治・島 重康・八田昭夫 (1983)：岩間噴泉塔の化学的研究, 温泉工学会誌, **18**, 1-10.
- KAMIYAMA, K. and NAKAYAMA, E. (1992): Determination of hydrogen peroxide in snow, Preliminary results for snow samples in the inland region, Antarctica. Proc. NIPR Symp. Polar Meteorol. Glaciol., **5**, 113-119.
- KAMIYAMA, K., FUJII, Y., WATANABE, O., IZUMI, K., SATOW, K., KAMEDA, T. and KAWAMURA, T. (1988): *In-situ* measurements of electrical conductivity and pH in core samples from a glacier in Spitsbergen, Svalbard. J. Glaciol., **28**, 292-293.
- KAMIYAMA K., AGETA, Y. and FUJII, Y. (1989): Atmospheric and depositional environments traced from unique chemical compositions of the snow over an inland high plateau, Antarctica. J. Geophys. Res., **94**, 18515-18519.
- KAMIYAMA, K., FUJII, Y., WATANABE, O. and YAMADA, T. (1990): Electrical conductivity and pH in snow and ice samples from various glacier areas. Nankyoku Shiryô (Antarct. Rec.), **34**, 119-129.
- KAMIYAMA, K., WATANABE, O. and NAKAYAMA, E. (1992): Atmospheric conditions reflected in chemical components in snow over East Queen Maud Land, Antarctica. Proc. NIPR Symp. Polar Meteorol. Glaciol., **6**, 88-98.
- PARKER, B.C., THOMPSON, W.J. and ZELLER, E.J. (1981): Evaluation of ultraviolet spectrophotometric determination of nitrate-nitrogen in glacial snow, firn and ice. Analyst, **106**, 898-901.
- PICCIOTTO, E. and WILGAIN, S. (1963): Fission products in Antarctic snow, a reference level for measuring accumulation. J. Geophys. Res., **68**, 5965-5972.
- PICCIOTTO, E., CROZAZ, G. and DEBREUCK, W. (1971): Accumulation on the South Pole-Queen Maud Land traverse, 1964-1968. Antarctic Snow and Ice Studies, 2, ed. by A.P. CRARY. Washington, D.C., Am. Geophys. Union, 257-315 (Antarctic Research Series, Vol. 16).
- 庄子 仁・成田英器・神山孝吉 (1991)：グリーンランド Site J におけるコアの現場処理, 解析および輸送の方法について。南極資料, **35**, 129-141.

(1993年12月27日受付; 1994年1月19日改訂稿受理)