

雪氷コアの処理方法の改良

神山 孝吉¹・飯塚 芳徳¹・Bernhard Stauffer²

Improvement on the processing method for ice core

Kokichi Kamiyama¹, Yoshinori Iizuka¹ and Bernhard Stauffer²

Abstract: Ice core analyses start with the processing of ice cores. Especially for chemical analyses, pre-treatments for introducing the samples to the measuring instruments without contamination is essential. Part of processing can be carried out under a normal laboratory instead of the cold one to improve the efficiency of processing the core samples. The ice core cutting was carried out in a small chamber, with temperature control, installed in a normal laboratory. The ice core sample was cut with a small instrument in the chamber and melted after the determination of solid bulk density. The melted samples were stored after labeling for the planned measurements, such as HTO measurements. The core processing including cutting in the chamber, measurement of bulk density and electrical conductivity before the storage of melted samples with labeling, were carried out at the rate of 5 m/(6 hours·person). The continuous melting and sampling procedures for the ice core sample toward the depth direction are also discussed. Continuous melting with continuous sampling for measurement of ion chromatography was carried out on 10 samples/(15 cm·30 min·person). The processing was efficient for the delicate sampling, and the data obtained in the procedure was supported by those obtained with normal procedure.

要旨: 雪氷コアの解析には、初期に様々な処理作業を必要とする。特に化学解析の場合には試料を解析機器に導入する前の処理作業が不可欠であり汚染除去の方法など従来から検討されてきた。ここでは低温実験室で行っていた作業の一部を常温実験室で行い、処理作業環境の向上を目指した。極地研究所の低温実験室に冷凍保管していた雪氷コアの切断作業を常温実験室に設置した温度コントロールチェンバーを利用して行った。チェンバー内部に小型のコア切断機器を設置し試料を整形した後、直ちにコア密度を測定した。融解後試料の電気伝導度などを測定し、ラベルを記載した専用容器に保管し、その後トリチウム濃度などの計測に供した。コア試料の切断・密度測定・融解・電気伝導度測定・融解保存容器への保管整理で5 m/6時間/一人の作業量効率であることを確認した。また冷凍状態での雪氷コア試料を、常温実験室で深さ方向の連続融解と試料のサンプル容器への自動分注方法について検討した。実際のコア試料を連続融解しイオン分析用に専用の容器への分注を行ったが、10試料/15 cm/30分/一人の作業量を必要とした。なお作業については複数の人間が携わる必要はなく処理作業効率が上昇し、測定結果は十分満足できる精度であった。

¹国立極地研究所, National Institute of Polar Research, Kaga 1-chome, Itabashi-ku, Tokyo 173-8515.

²Physical Institute, University of Bern, Sidlerstrasse 5 CH-3012 Bern Switzerland.

1. はじめに

各種古環境試料の解析は、地球の過去の環境を探る有効な手段の一つである。雪氷コア試料は、海洋底のコア試料等と比較すると各種古環境試料として時間分解能の高い比較的近年の試料が得られることに特徴が有る。

雪氷コア試料の存在する地域は地球上の寒冷地に限られ、地域的な偏りがある。このような地域の環境条件は人間が定住する上では厳しく、その地域の雪氷試料は人間による汚染が比較的少ない場合が多い。したがって雪氷試料中の化学主成分濃度も比較的小さいことが多く、試料解析作業時には作業環境からの汚染流入の防止は十分配慮する必要がある。

雪氷コアの処理には低温下での作業が不可欠であり、従来低温実験室を利用してきた。試料の処理にはバンドソーなどの比較的大型な機器を利用することが多く、その操作性を考えると低温実験室の利用が不可欠である。

しかしながら、特定の処理作業ではより小さなスペースで十分な場合も多い。ここでは必ずしも広いスペースを必要としない低温下での作業を手軽に実施する方法を検討し、雪氷試料処理作業の簡便化を計った。常温の実験室内に設けた低温空間で各種の操作を実施し、作業時の安全性の向上、作業へのアクセスの容易さを実現した。特に低温環境下での精密な作業と汚染の防止が必要とされる雪氷コアの処理などを中心に検討を加えた。併せて実際の雪氷コア試料の解析を行い手法の有効性について検討した。

2. 使用機器と方法

本研究で提唱した試料処理行程と設備・機器を図1に示した。以下に各設備・機器の概要を述べる。

2.1. 低温作業空間

常温の実験室内にオープンチェンバーを設置した。本機器は620 mm (間口)×460 mm (奥行)×450 mm (高さ)の作業スペースを有し、環境温度として-20°Cから+30°Cまで設定可能である。作業空間はその外側に下がった透明な厚手ビニールを通してエアーカーテンで外部と区切られている(図2)。作業者は常温実験室から厚手ビニール越しに手を通して作業を行うことができる。

2.2. コア試料の切断処理

作業空間が小さいため内部で使用できる機器は限定される。従来コアの切断処理にはバンドソーが使用される(藤井ら, 1989)。しかしながらオープンチェンバーの作業スペースではバンドソーの利用は実際的ではない。またバンドソーの操作は回転部に付着した切り滓の除去など

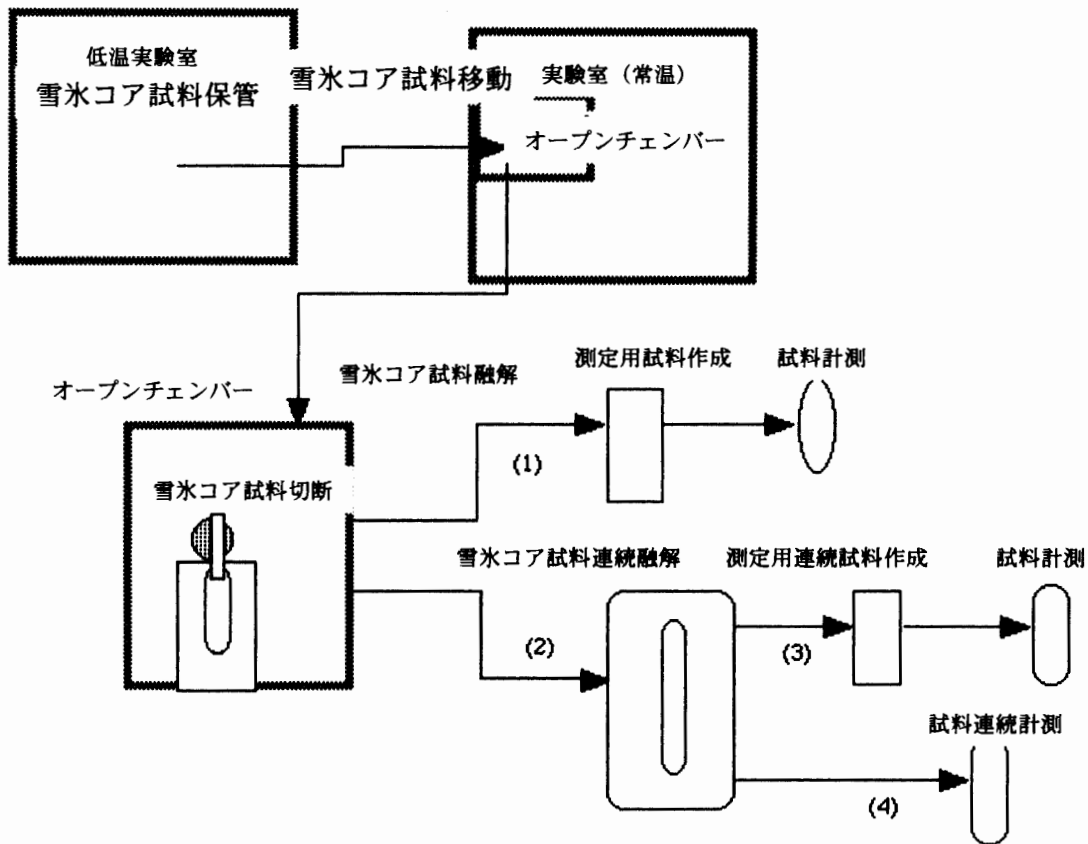


図1 雪氷コア試料の処理行程と設備・機器の概要
 Fig. 1. Procedure for the processing of ice core analyses with instruments.

若干の習熟が必要であり、回転するブレードの切断などに注意を払う必要がある。

2.2.1. ジグソー

ここではコアの可能切断厚などで制約を受けるが、ジグソーの利用を検討した。バンドソーでは刃の回転運動で試料を切断するが、ジグソーでは、刃の上下直線運動で試料を切断するため、刃が折れた場合なども比較的安全である。170 mm (間口)×320 mm (奥行)×320 mm (高さ)の作業台を作成し、ジグソーの歯を上向きにして作業台下部にジグソー本体を固定した(図2)。ジグソーは刃のみ作業台から出ており、コア切断時の刃の接触部分は切断するコアとコア下部のジグソーのガイドのみである。一方バンドソーは刃先がコア切断面の上下のガイドや回転フォイルに常時接触している。そのためジグソーでの切断方法のほうがバンドソーに比べて汚染を拾う確率は低い。作業台とチェンバー上部とは約13 cmの間隔が確保できる。ジグソーの刃には木工用の最も長い規格を使用し、作業台からの最小刃出し長の56 mmを確保した。最小刃出し長で決まる試料切断厚は約5 cm、チェンバーの奥行きで決まるコア切断長は約30 cm程度である。ジグソーの始動・停止にはフットスイッチを利用して作業の安全性と自由度を増加させた。

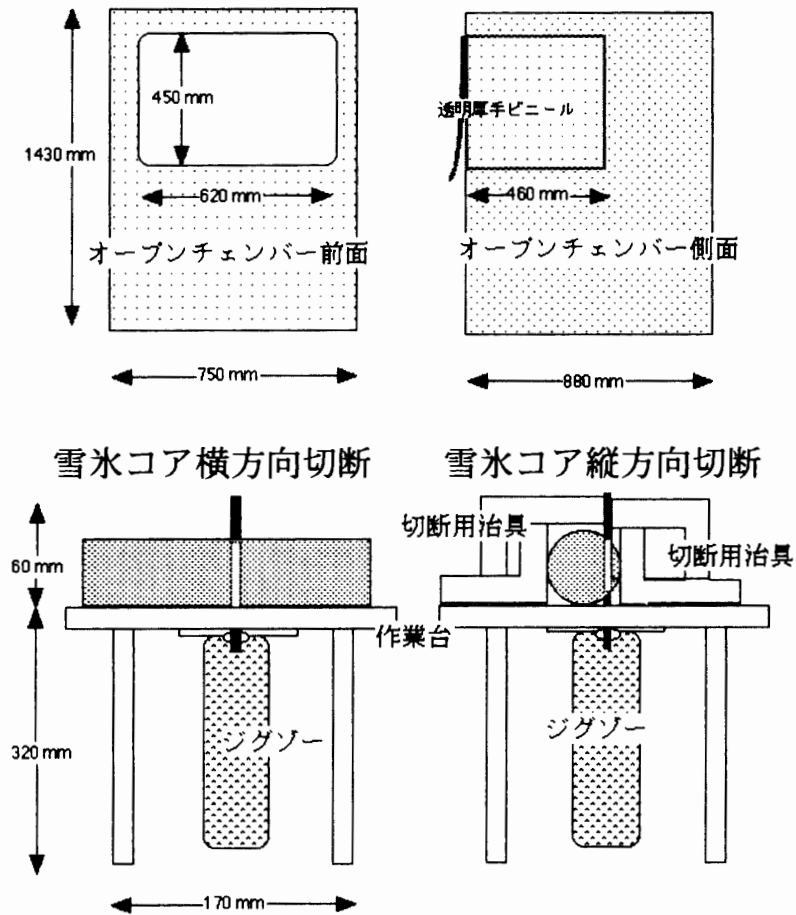


図2 常温実験室内での雪氷コアの切断操作の概要
(オープンチェンバーとジグソーの利用)

Fig. 2. Procedure for ice core cutting in the laboratory (using an open chamber with zigzag saw).

2.2.2. 切断用治具

バンドソーでは試料を切断する部分の刃の上下を固定し、切断時の刃の安定性を向上させるとともに鉛直な切断面を出している。一方ジグソーでは刃の先端部分は固定されていないため刃先が逃げやすい。実際氷コア試料の横方向の切断は容易である(図2左下)が、縦方向に切断する場合には刃先が氷との接触面外部に逃げながら切断していく。そこで刃の先端部をガイドに当てながら切断する専用のアクリル製治具を作成した(図2右下)。治具は作業台から50 mm 上部で刃先を左右から支え刃先の逃げを防いでいる。治具のガイドは刃から可変的に30 mm まで離すことが可能で刃は下部の付け根と上部のガイドで支えながらコアを切断する。

2.2.3. 超音波研磨機

汚染の防止には上記のジグソーで周辺部を削除・整形する。さらに整形した表面を純水で洗い流す場合も有る。純水による汚染除去は汚染を拾った純水が流れさることが重要であり、フィルム試料には適用できない。また周辺部の処理に純水などの液体を使用すると一部の化学種に影響があると報告されている(Legland *et al.*, 1993)。氷試料の表面にある微細空隙・切断

痕等も洗浄水の除去には有害である。そのため超音波研磨機に超硬カッターを取り付け、試料表面を削剥除去した。このとき試料はアクリル製の万力で保持し極力汚染の防止に努めた。この場合には試料表面の削剥にはカッターを軽く当てるだけで十分である。またセラミックナイフによる研磨も簡便である。

2.3. コア試料の連続融解と融解試料の連続採取

コア試料の測定には融解操作を必要とされることが多い。コア試料の外側は汚染を受けている可能性があるので取り扱いには十分な注意が必要である。

一般的には切断後汚染を除去した試料を専用の容器に入れて融解する。この場合には汚染除去作業で試料周辺部を削剥するときの作業性から、融解試料はあまり小さく出来ない。すでに一般的なコア試料の取り扱いについては報告した (Watanabe *et al.*, 1997, 1999)。ここでは融解作業の省力化とコア融解試料の細分化を目的として連続融解と試料採取方法を検討した。

2.3.1. 雪氷コア連続融解装置

実験室内に雪氷コア連続融解装置を設置した (図 3)。本機器は 350 mm (間口)×260 mm

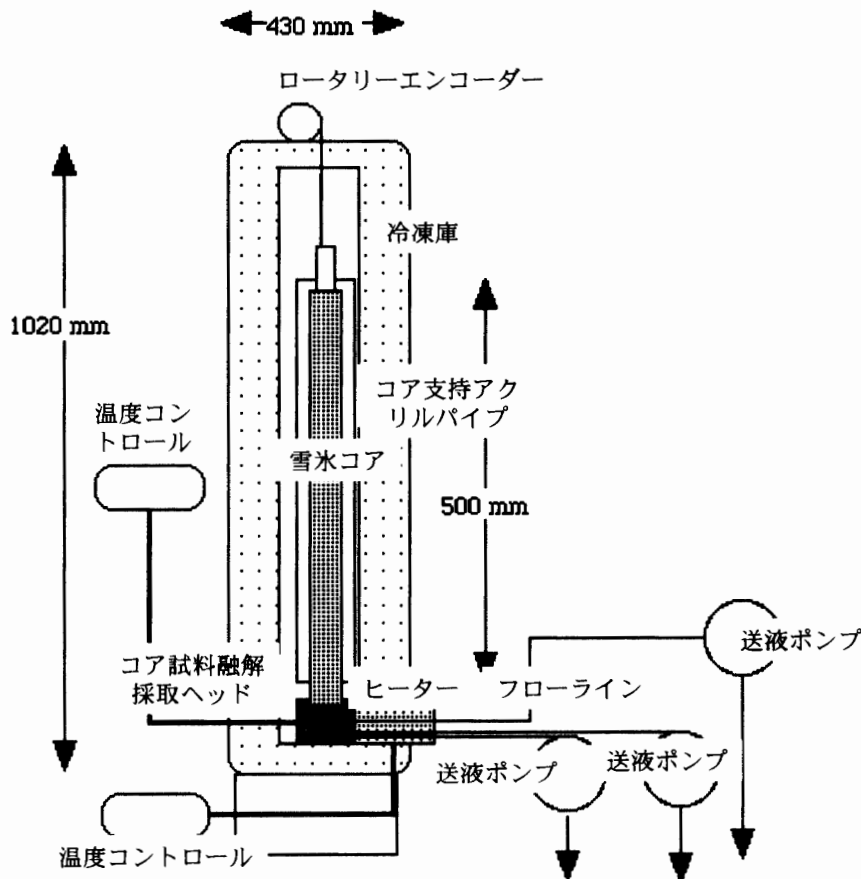


図 3 雪氷コア連続融解採取装置の概要

Fig. 3. Continuous melting system for sampling from solid ice core.

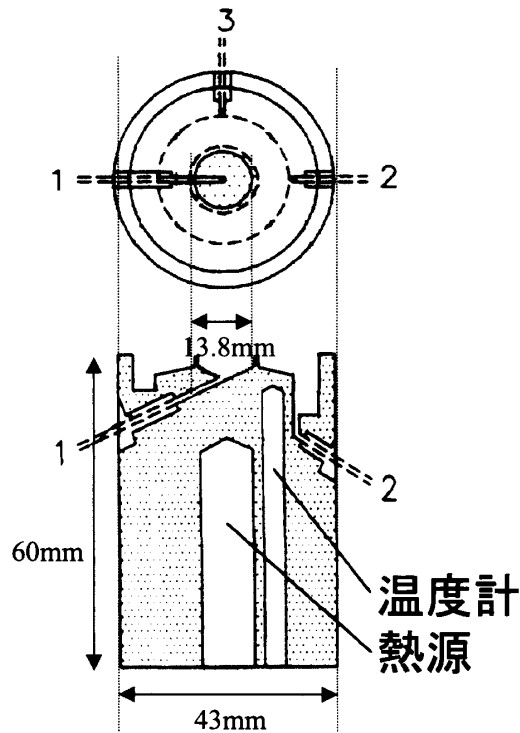


図4 コア試料融解採取ヘッドの概要

Fig. 4. Melting and sampling head of ice core in the continuous system.

(奥行)×700 mm (高さ) の内容積を有する冷凍庫で、下部にヒーターを内蔵した 45 mm (直径)×80 mm (高さ) のコア試料融解採取ヘッドが設置されている (図 4)。ヒーター上部に設置したアクリルパイプの内部にコア試料を入れ、コアをヘッドの上に固定する。ヘッドは内部のヒーターによって温度制御され、アクリル内のコア試料はヘッドとの接触部分で連続して融解される。融解された試料はチューブを通り冷凍庫外部の送液ポンプによって冷凍庫外に排出される。融解時のコアの長さはコア上部の重りに連動したポテンシオメーターによって記録される。

冷凍庫内部は -15°C に設定されている。ヒーター温度を 10°C に設定しコアを融解した。すでにこのような方法でコアの連続融解と測定系への導入については報告されている (Sigg *et al.*, 1994)。論文を参考に図面を起こした製品ではコア周辺部からの融解水は採取できたが、周辺に比較してコア中央部に熱が集中しやすく中央部が早く融け、中央部からの融解水が間欠的に採取され、周辺部の融解速度が小さく、中央部と周辺部との差が大きい。今回利用した融解ヘッド (図 4) では、コア試料底面は均等に融解しているように見えた。ヘッドは窪んだ外部とそこから突出している内部融解部とに分かれる。外部融解部の内径は 35.2 mm で、内部に外径 25.8 mm の丘状に盛り上がった部分がある。窪んだ部分には傾斜が有り中間部と最下部に融解試料の吸引チューブを接続している (図 4 の 2, 3)。丘状に盛り上がった部分から更に外径 13.8 mm のロート状の吸引孔を持った立ち上がり部分があり、吸引孔下部に内部融解試料の吸引

チューブがセットされている (図 4 の 1)。

ヘッドで融解された試料は各試料採取孔にそれぞれ取り付けられた吸引用のテフロンチューブを通して冷凍庫外部に設置した送液ポンプで採取した。冷凍庫内ではチューブ内部を流れる試料の凍結を防ぐため、各テフロンチューブを太目のシリコンチューブにまとめ周辺を断熱材で保温した。また融解ヘッドからの取出部分にもシリコンチューブで覆いさらにアルミホイルを巻きチューブからの熱の放出を防いだ。

融解開始前に送液ポンプを逆回転させ純水を逆流させて溢れさせ、その後純水を常流させチューブの汚染を除去するとともに温かい純水でチューブに付着した試料を融かし除去した。送液ポンプの流量はヘッド周辺部からの採取流量を多くしヘッドに融解水が溜まりヘッド周辺部の試料が中央部に流入することを防いだ。

融解は順調に行われた。時々チューブ内部で試料が凍りついて流れにくくなることがあるので、試料の移送を安定させるため冷凍庫内部のチューブ部分にヒートテープで保温した。チューブの抵抗が少ないように融解ヘッドから取り出し口付近での曲がりを少なくするように注意した。

2.3.2. 融解試料連続採取装置

連続融解装置によって試料の長さ方向に融解した試料が排出される。排出される試料は融解採取ヘッドの外部最下段・外部中段・内部の3種である。内部からは汚染を含まない試料を送液ポンプによって排出される。排出された試料を適宜採取し測定に供する。すなわち融解試料を送液ポンプによりフラクションコレクターに移送した。送液ポンプによりチューブから押しだされる試料がフラクションコレクターにセットしたサンプル容器に水滴として落ちる。フラクションコレクターでは水滴の数を数えてサンプル容器を移動させた。一定量の試料を封入したサンプル容器は、直接イオンクロマトグラフのオートサンプラーに掛け測定した。このためサンプル容器は事前に十分洗浄後乾燥させ試料による伴洗いは行わない。

融解時の機器設定を表 1 に、融解の経過などを表 2 に示した。

表 1 雪氷コア連続融解採取装置の設定と試験用コア試料の概要
Table 1. Setting on continuous melting system with an ice core sample.

事項	諸元	数量	備考
機器設定	融解ヘッド温度	15°C	ドア開閉時温度上昇
機器設定	冷凍庫温度	-10°C	
機器設定	ライン保温温度	6°C	
機器設定	送液ポンプ流速指標	15%	
機器設定	外部フローライン内径	1.32 mm	
機器設定	中間部フローライン内径	1.52 mm	
機器設定	内部フローライン内径	0.89 mm	
機器設定	試料ドロップ数	60 滴	1 滴 = 0.023 g
初期試料	融解コア重量	130 g	
初期試料	融解コア長	30 cm	

表2 雪氷コア連続融解採取装置を用いた雪氷コア試料のイオン測定用試料採取状況

Table 2. Sampling the ice core for chemical analyses.

経過時間 (分)	融解長 (mm)	採取本数 (本)
0	0	0
3	39	3
5	50	4
7	70	6
10	98	9
13	127	12
15	145	14
18	172	16
22	207	20
24	224	21
27	248	24
30	273	27

3. 結果と検討

ここでは実際のコア試料を利用し議論した処理方法に基づいて試料を処理し解析した。使用した機器の一覧を表3にまとめた。

3.1. ジグソーによる雪氷コアの切断処理と融解保存

実験室にオープンチェンバーを設置しジグソーを用いてコア処理を行った。全く処理が行われていない丸コアについては横方向に適当な長さに切断後密度測定、その後汚染除去のため周辺部を削除した。横方向の切断にはジグソーの利用は簡単で便利であった (図2左下)。

縦方向の切断は、作業台に治具を固定し希望の大きさにコアを切断した (図2右下)。この方法はフィルンなどの柔らかいコアにはとりわけ有効であった。しかしながら試料の目視観測はエアシャワーのカーテンのため十分に出来なかった。

3.1.1. 微粒子濃度による汚染チェック

超純水で作成したコア試料をジグソーによって切り分けた。切り滓は汚染を混入しないように直ちに圧縮した洗浄空気で作業台から除去した。ジグソーによるフィルンコアの場合はその後の汚染除去は行わない。超純水で作成したコア試料、ジグソーで整形した試料、表面を直接超純水で洗い流した試料、表面を削剝した試料、研磨後超純水で洗い流した試料について汚染の状況を調べた。主に微粒子濃度の測定で検討した。その結果、全て純水と同程度の微粒子濃度であった。

3.1.2. フィルンコアの融解処理と密度・電気伝導度の測定・融解試料の保管・トリチウム測定

コアを低温室から実験室に持ち込みオープンチェンバーに入れる。オープンチェンバーでコアを横方向に切断し、径と長さを測定しチェンバー外部に設置した電子天秤で秤量する。再び

表3 雪氷コア処理に使用した機器と連続融解採取装置組み付け機器の一覧
 Table 3. List of Instruments for ice core processing and instruments attached to the continuous melting system.

	機器名称	用途	測定精度等	備考
1	オープンチェンバー	低温処理	設定温度 -15°C	62×46×40 (W×D×H)
2	逆さ固定ジグゾー	コア切断	刃出値 57-84 mm	17×32×32 (W×D×H)
3	ジグゾー固定台	コア切断		
4	治具	コア切断用ガイド		
5	治具固定クリップ	コア切断	有効長: 105 mm	ロングタイプ
6	ジグゾー用刃	コア切断		
7	メジャー	切断コア容積計測		
8	電子天秤	切断コア重量計測	精度 0.1 g	
9	融解容器	切断コア融解	精度 0.1 μS/cm	
10	電子レンジ	切断コア融解		
11	電気伝導度測定器	電気伝導度測定		
12	EC 測定用ポリビン	電気伝導度測定		
13	50 cc ポリビン	融解試料保存		
14	超純水	洗浄		
15	ラベルプリンター	保管用ラベル作成		
16	コア融解専用冷凍庫	コア融解		
17	コア支持アクリルパイプ	融解コア設置		
18	融解ヘッド	コア融解		
19	送液ポンプ	融解試料移送		
20	フラクシオンコレクター	融解試料分注		
21	温度制御機器	融解速度調節		
22	ヒーター	融解ヘッド昇温		
23	ポテンシオメーター	コア融解速度確認		
24	温度制御機器	フローライン速度調節		
25	巻き付けヒーター	融解ヘッド昇温		

チェンバー内で試料周辺部を除去する。表面を除去された試料は前もって洗浄した専用の容器に入れる。今回は整形後直ちに重量を測定し、その後融解させ電気伝導度測定を実施した。測定後の試料は専用容器に保管し環境放射能の測定に供した (図 1(1))。試料の保管してある低温室からの取りだし・切断整形・専用容器のラベリングと保管までを含めて一人でこなし試料を約 10 cm 間隔で密度と電気伝導度を測定し一日 6 時間の作業量でコアで約 5 m, 試料にして約 50 試料が処理できた。電気伝導度・トリチウム濃度のプロファイルを図示した (図 5)。データは南極内陸部 10 m コア (地点; ID 01) の深さ 5 m までの処理結果である。自動計測によるトリチウム測定の待ち時間を含めなければ、図の結果を得るためには一人で約 7 時間の作業量である。

3.2. 連続融解による氷コアの化学主成分の測定

南極みずほ基地から採取されたコア深度 412 m 地点の長さ 150 mm の氷を用いて、試料連続

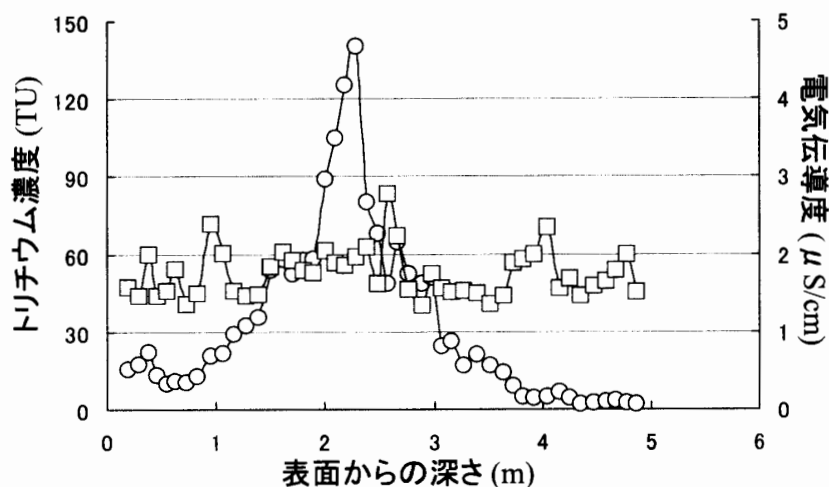


図5 フィルン層のコア処理と解析 (電気伝導度・トリチウム濃度の測定例: 南極内陸部 10 m コア (地点 ID 01))

Fig. 5. Processing and analyses on firn core (profiles on electrical conductivity and HTO on a 10 m core (site: ID01)).

採取装置の有効性を検討した。厚さ 150 mm の氷を切り分け、同じ深さの氷を従来の低温室作業による手法と雪氷コア試料連続採取装置による手法を用いてそれぞれ個別に処理し、両者の分析結果を比較した。

低温室作業による手法では厚さ 30 mm (5 samples/150 mm) ごと連続に試料を分割し融解させた。すなわち低温室内のバンドソーを用いて厚さ 30 mm ごと氷を切りだし、クリーンベンチ内でセラミックナイフを用いて氷試料表面の汚れを除去した後にテフロン容器内で融解させた。

試料連続採取装置に用いる氷試料はオープンチェンバー内でジグソーを用いて分割した。この試料を雪氷コア試料連続融解装置で融解し (図 1(2)), さらにフラクシオンコレクターで融解試料の連続採取を行った (図 1(3))。五十嵐ら (1998) によると南極氷床コアの水中化学主成分濃度測定に必要な試料量は陰イオンで 956 μml , 陽イオンで 461 μml である。この試料量を満足させるため、フラクシオンコレクター側でそれぞれ一つのサンプル容器に落ちる水滴数をそれぞれ 60 滴, 30 滴に設定した。これらの水滴数はそれぞれ厚さ 15 mm (10 samples/150 mm) ごと, 厚さ 7.5 mm (20 samples/150 mm) ごととの分解能で測定したことに相当する。150 mm の氷コアの融解に約 30 分を要した。

図 6 に厚さ 150 mm の氷コアの化学主成分濃度 (Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-}) の結果を示す。点線は従来の低温室作業で処理された分析結果を, 実線は試料連続採取装置によって処理された分析結果を示している。同じ深さにおける両者の化学主成分濃度はほぼ一致している。また, 任意の試料の化学主成分濃度とそれに隣接した試料の化学主成分濃度の変動も同期する結果が得られた。これは, 連続採取装置による手法が従来の手法と比較してそ

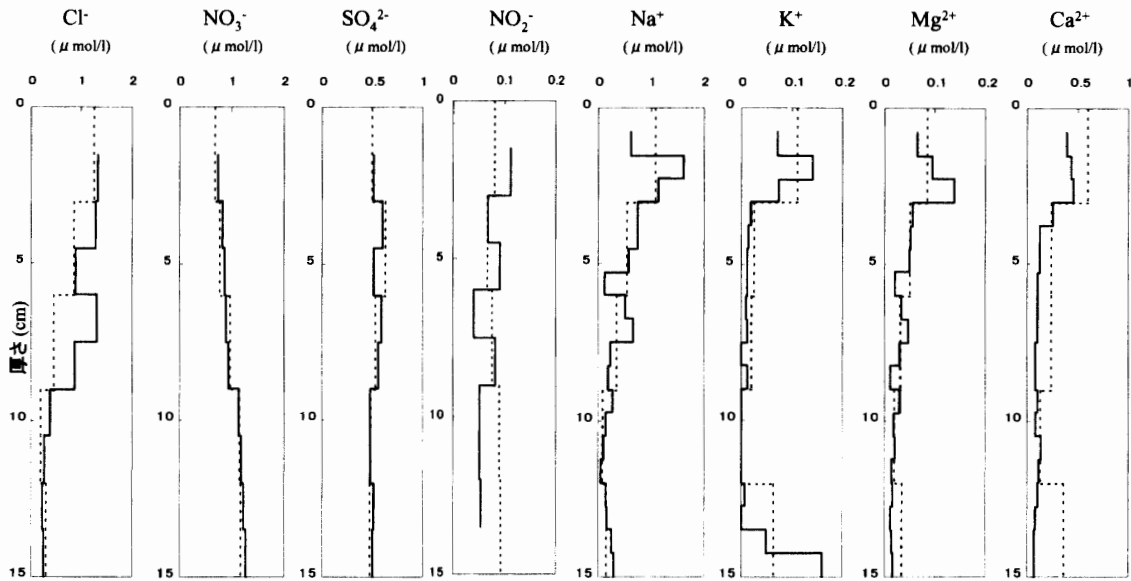


図6 南極みずほコア深度412 m地点の長さ150 mm コア試料の化学成分濃度分布
 Fig. 6. Distribution of chemical impurities in a 150 mm core sample from 412 m depth, Mizuho Core, Antarctica.

表4 南極みずほコア深度412 m地点の長さ150 mm コア試料の測定イオン種ごとの統計値

Table 4. Statistical observation of chemical impurities in a 150 mm core sample at 412 m depth, Mizuho Core, Antarctica.

低温室処理	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	NO ₂ ⁻	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺
平均値	0.62	0.96	0.53	0.08	0.44	0.04	0.04	0.32
標準偏差	0.41	0.21	0.06	0.01	0.38	0.04	0.02	0.17
最大値	1.25	1.19	0.64	0.09	1.08	0.11	0.09	0.60
最小値	0.19	0.68	0.48	0.07	0.09	0.00	0.02	0.14
連続融解処理								
平均値	0.75	1.00	0.53	0.07	0.44	0.03	0.04	0.16
標準偏差	0.47	0.19	0.04	0.02	0.40	0.05	0.03	0.12
最大値	1.33	1.26	0.60	0.11	1.61	0.16	0.14	0.46
最小値	0.22	0.73	0.48	0.04	0.05	0.00	0.01	0.07

ん色のない分析精度を持つことを示す。なお連続融解に用いたコア試料の最上部の汚染除去を実施しなかったため最上部の試料(実線最上部)は高濃度の汚染があり図のスケールをオーバーしたためここでは示さなかった。

表4に各イオン種ごとの平均値, 標準偏差, 最大値, 最小値を示す。Na⁺, K⁺, Mg²⁺, NO₃⁻, SO₄²⁻は低温室作業による処理と試料連続採取装置による処理の間でほぼ同じ統計値を示している。Ca²⁺は低温室作業による処理に比べて試料連続採取装置による処理の方が低い濃度を, Cl⁻は低温室作業による処理に比べて試料連続採取装置による処理の方が高い濃度を持つ。

表5 連続融解装置に超純水を流した時の Cl⁻ 濃度の統計値

Table 5. Statistical observation of Cl⁻ concentration in the flow line of the continuous melting system with ultra pure water.

サンプル	Cl ⁻ (ppb)
1	0.34
2	—
3	—
4	0.70
5	0.48
6	0.52
7	—
8	1.03
9	0.46
10	0.42
ピーク検出割合	7/10
平均値	0.56
最大値	1.03
標準偏差	0.23

試料連続採取装置を用いた処理による Cl⁻ 濃度の増加は試料汚染の影響が考えられる。試料汚染の影響を把握するため、超純水 (>18.3 Ω) を融解ヘッドに注入し、送液ポンプによってフラクションコレクターに移送し、サンプル容器に取り分け、取り分けられた試料水の化学主成分濃度を測定した。10 試料測定した結果、Cl⁻ を除いたイオン種 (Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, NO₃⁻, SO₄²⁻) のほとんどはクロマトグラフ上に目的とした化学主成分濃度のピークは検出されなかった。また、わずかに検出されたピークすべての化学主成分濃度は五十嵐ら (1998) が示した検出限界以下の濃度であった。

表5に連続融解装置に超純水を流したときの Cl⁻ 濃度を示す。測定した10試料のうち7試料に Cl⁻ のピークが検出された。検出された Cl⁻ のピークは最大で1.03 ppb (約0.029 μmol/l), 平均で0.56 ppb (約0.016 μmol/l) であり、五十嵐ら (1998) が示した検出限界 (約0.008 μmol/l) よりも大きい。みずほコア深さ412 m地点の厚さ150 mmの氷の Cl⁻ の平均値は試料連続採取装置による処理で約0.72 μmol/l であることから、現時点では Cl⁻ の分析誤差 (最大+4.1%) が存在しているが実行上は問題にならない。送液ポンプに使用しているチューブの材質などの検討が今後必要であろう。

参考までに Watanabe *et al.* (1992) によって報告されたみずほコア深さ405 m地点の Cl⁻ 濃度は約25 ppb (約0.70 μmol/l) であり、本測定結果は低温室作業での処理 (0.65 μmol/l), 試料連続採取装置による処理 (0.72 μmol/l) ともこの値とほぼ一致する。

956 μmol という陰イオン濃度測定に必要な試料量 (五十嵐ら, 1998) は CH₃SO₃⁻, CH₃COO⁻, F⁻, HCOO⁻ などのイオンを測定するために必要な量である。これらのイオンを試料連

連続採取装置を用いて処理するには更なる検討が必要である。Cl⁻、NO₃⁻、SO₄²⁻にのみ着目するのであれば、測定試料量をさらに少量にすることが可能であり、厚さ方向により細かい分解能で測定することが可能であろう。

試料連続融解装置による手法を化学主成分濃度測定に用いる長所は二つある。一つ目は氷床コアの解釈精度の向上である。従来の手法よりも厚さ方向に高分解能で測定できることがその理由である。氷期―間氷期の遷移期における化学主成分の挙動などが近年議論されているが、試料連続融解装置による手法を用いることによって、ある時系列的なイベントに関する情報を従来の手法よりも詳細にもたらしることができる。

二つ目は分析処理時の氷床コアの欠損を減少できることである。従来の手法では目的の厚さごと切り分けられた氷の表面をナイフで削り取るため、真に時系列的に連続した分析結果をもたらすことはできない。試料連続融解装置による手法は連続的に試料を融解抽出することができ、時系列的に連続した情報をもたらすことができる。

4. おわりに

連続融解したコア試料の解析の分解能を増加させるためには、測定試料の必要試料量を必要最小限にすることが有効である。イオンクロマトグラフでの陰イオン解析では測定イオンを絞りさらに少量にすることが可能である。また試料を直接測定計に導入しフロー分析の手法で連続測定することが可能である (図 1(4))。フロー分析については一部を既に報告している。すなわち過酸化水素 (Kamiyama and Nakayama, 1992) と硝酸塩の測定 (神山ら, 1994) である。さらにアンモニアについては試料を少なくし分解能の向上を目的としてマイクロフロー分析を検討した (Maruo *et al.*, 2001)。以上のフロー分析では試料をインジェクターに導入し個々分析してきたが、連続測定に換えることはできる。連続融解装置とフロー分析を結びつけるためにはフローライン上にある測定センサー周辺の気泡除去が不可欠である。融解時に特に試料が流路ラインで温められると気泡が発生するが、この気泡は各種測定センサーでの水質測定を妨害する。これは気液分離膜を利用した気泡の除去が有効である。分析機器の検討及び測定システムについては別途報告したい。また汚染の可能性があるがコア試料外側を融解した融解ヘッド外部試料の有効利用が考えられる。過酸化水素・安定同位体・環境放射能などは外部試料が利用できる。今後処理・解析システム全体としての検討が重要であろう。

謝 辞

実際のコア試料は国立極地研究所保管の南極みずほ基地の試料を利用した。実験システムの設計には紀本岳志氏 (紀本電子工業) のアドバイスを受けた。あわせて謝辞を述べる。機器の製作・改造などについては、文部省科学研究費補助金・研究課題番号 07558287, 10204204, 12680536 の一部を利用した。

文 献

- 五十嵐誠・金森暢子・渡辺興亜 (1998): 少量の極域雪氷試料のイオンクロマトグラフィーによる化学分析. 南極資料, **42**, 64-80.
- 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.
- 神山孝吉・紀本岳志・江角周一・中山英一郎・渡辺興亜 (1994): 現場運用を主体とした極域積雪試料の化学解析手法について. 南極資料, **38**, 30-40.
- 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.
- Legland, M., Angelis, De M. and Maupetit, F. (1993): Field investigation of major and minor ions along Summit (Central Greenland) ice cores by ion chromatography. J. Chromatogr., **640**, 251-258.
- Maruo, M., Nakayama, E., Obata, H., Kamiyama, K. and Kimoto, T. (2001): Application of the flow-through analyses of ammonia and calcium in ice core and fresh water by fluorometric detection. Field Anal. Chem. Technol., **5**(1-2), 29-36.
- Sigg, A., Fuhrer, K., Anklin, M., Staffelbach, T. and Zurmhie, D. (1994): A continuous analysis technique for trace species in ice cores. Environ. Sci. Technol., **28**, 204-209.
- Watanabe, O., Fujii, Y. and Motoyama, H. (1992): Results of analyses of Mizuho 700 m ice core, East Antarctica, Part 1. $\delta^{18}\text{O}$, microparticles, ECM (acidity), pH, major ions. JARE Data Rep., **181** (Glaciology 20), 1-79.
- Watanabe, O., Kamiyama, K., Motoyama, H., Igarashi, M., Matoba, S., Shiraiwa, T., Yamada, T., Shoji, H., Kanamori, S., Kanamori, N., Nakawo, M., Ageta, Y., Koga, S. and Satow, K. (1997): Preliminary report on analyses of melted Dome Fuji core obtained in 1993. Proc. NIPR Symp. Polar Meteorol. Glaciol., **11**, 14-23.
- Watanabe, O., Fujii, Y., Kamiyama, K., Motoyama, H., Furukawa, T., Igarashi, M., Kohno, M., Kanamori, S., Kanamori, N., Ageta, Y., Nakawo, M., Tanaka, H., Satow, K., Shoji, H., Kawamura, K., Matoba, S. and Shimada, W. (1999): Basic analyses of Dome Fuji deep ice core. Part 1: Stable oxygen and hydrogen isotope ratios, major chemical compositions and dust concentration. Polar Meteorol. Glaciol., **13**, 83-89.

(2001年5月1日受付; 2001年5月29日改訂稿受理)