

## 極域氷床深層コアの化学成分分析用試料の汚染除去前処理方法の検討

三宅隆之<sup>1\*</sup>・平林幹啓<sup>1</sup>・植村 立<sup>1,2</sup>・東久美子<sup>1,3</sup>・本山秀明<sup>1,3</sup>

### A study of the decontamination procedures used for chemical analysis of polar deep ice cores

Takayuki Miyake<sup>1\*</sup>, Motohiro Hirabayashi<sup>1</sup>, Ryu Uemura<sup>1,2</sup>,  
Kumiko Goto-Azuma<sup>1,3</sup> and Hideaki Motoyama<sup>1,3</sup>

(2009 年 6 月 30 日受付; 2009 年 6 月 30 日受理)

**Abstract:** We investigated the decontamination procedures used on polar deep ice cores before chemical analyses such as measurements of the concentrations of iron species and dust (microparticles). We optimized cutting and melting protocols for decontamination using chemically ultraclean polyethylene bags and simulated ice samples made from ultrapure water. For dust and ion species including acetate, which represented a high level of contamination, we were able to decrease contamination to below several  $\mu\text{g l}^{-1}$  for ion concentrations and below 10000 particles  $\text{ml}^{-1}$  for the dust concentration. These concentration levels of ion species and dust are assumed to be present in the Dome Fuji ice core during interglacial periods. Decontamination of the ice core was achieved by cutting away approximately 3 mm of the outside of a sample and by melting away approximately 30% of a sample's weight. Furthermore, we also report the preparation protocols for chemical analyses of the 2nd Dome Fuji ice core, including measurements of ion and dust concentrations, pH, electric conductivity (EC), and stable isotope ratios of water ( $\delta\text{D}$  and  $\delta^{18}\text{O}$ ), based on the results of the investigation of the decontamination procedures.

**要旨:** 極域氷床深層コアにおける化学成分分析用試料について、イオン成分と固体微小粒子（ダスト）の汚染除去のための前処理方法の検討を行った。超純水でのブランク値が ppb レベル以下の清浄なポリ袋と、超純水から作成した模擬コアを用いて、切削および融解による前処理条件を検討した。その結果、当初高濃度の汚染が見られた酢酸を含むイオン成分とダストについて、切削処理により試料外周の約 3 mm、融解処理により試料重量の約 30% を除去することで、間氷期

<sup>1</sup> 情報・システム研究機構国立極地研究所, National Institute of Polar Research, Research Organization of Information and Systems, Midori-cho 10-3, Tachikawa, Tokyo 190-8518.

<sup>2</sup> Laboratoire des Sciences du Climat et l'Environnement/Institut Pierre Simon Laplace, CEA-CNRS-Université de Versailles Saint-Quentin en Yvelines, CE Saclay, 9191, Gif-sur-Yvette, France.

<sup>3</sup> 総合研究大学院大学複合科学研究科極域科学専攻, Department of Polar Science, School of Multidisciplinary Sciences, The Graduate University for Advanced Studies (SOKENDAI), Midori-cho 10-3, Tachikawa, Tokyo 190-8518.

\*Corresponding author. E-mail: tmiyake@nipr.ac.jp

のドームふじ氷床コアで想定される、イオン濃度で数  $\mu\text{g l}^{-1}$  以下、ダスト濃度で  $10000 \text{ particles ml}^{-1}$  以下の低濃度試料の分析も対応可能なレベルにまで、汚染を低減できた。以上の検討結果に基づいた、第2期ドームふじ氷床コアの化学成分分析用試料（イオン濃度、ダスト濃度、pH、電気伝導度（EC）、水の水素・酸素安定同位体比）の前処理方法についても報告した。

## 1. はじめに

南極やグリーンランドの氷床には、雪とともに堆積した海洋、森林、土壌起源物質、さらには太陽活動に伴う宇宙線により生成した物質が連続して、しかも凍結した状態で保存されている。氷床内陸部では、堆積した雪は融解せず年々堆積していき氷化するが、その過程で空気も気泡として取り込まれる。また氷自身も、降雪由来の水分子の水素・酸素安定同位体比は水蒸気が凝結した時の温度を反映していることが知られている。このように氷床は環境や気候の変化が連続して保存されている場であり、ボーリングにより柱状に取り出した氷床コアを解析することにより、地球規模環境変動史を解読することができる（藤井, 2005）。

極地で得られた氷床コアは、物理的、化学的、生物学的に様々な手法で解析が行われる。中でもイオン成分や固体微小粒子（ダスト）、水の水素・酸素安定同位体比（ $\delta\text{D}$  および  $\delta^{18}\text{O}$ ）などの化学成分からは、気候や大気環境変動に関する情報が得られることが知られている（Legrand and Mayewski, 1997; EPICA community members, 2004; 植村, 2007）。東南極氷床のドームふじ基地（ $39^{\circ}42'\text{E}$ ,  $77^{\circ}19'\text{S}$ , 標高 3810 m）で行われた第2期ドームふじ氷床深層コア掘削は、2007年1月26日、深さ 3035.22 m に到達して終了した。この第2期ドームふじ氷床深層掘削によって得られた氷床コア（以下、「第2期ドームふじ氷床コア」と表記）の最深部の年代は約 72 万年前と推定され、この長期間にわたって現在までの気候・環境変動情報が含まれていると期待される（Motoyama, 2007）。

ドームふじ氷床コアをはじめとする極域氷床コア中のイオン濃度は、氷期―間氷期サイクルに伴い大きく変動することが知られているが、イオン成分によっては間氷期を中心に数  $\mu\text{g l}^{-1}$  以下と著しく低いところもある（Watanabe *et al.*, 2003; Wolff *et al.*, 2006）。また氷床コアは、掘削の際に様々な形で化学的な汚染（コンタミネーション）を受ける。一般に ppb レベル以下の低濃度のイオン成分や金属元素などの化学成分を含む氷床コア試料に対し、適切な汚染除去・低減の前処理を行った上で高精度な分析を行うことで、はじめて正確な物質量の情報、引いては過去の気候や大気環境情報を得ることが可能となる（Legrand *et al.*, 1984; Boutron and Batifol, 1985）。このため、氷床コア中化学成分濃度から気候や大気環境変動シグナルの情報を得るためには、汚染の除去・低減は必須である。また氷床コアは試料量が限られるため、稀少な試料をできるだけ有効に分析に供する必要がある。第1期ドームふじ氷床深層掘削によって得られた氷床コア（以下、「第1期ドームふじ氷床コア」と表記）の化学成分分析用試料（イオン濃度、ダスト濃度、pH、電気伝導度（EC））では、以下のような氷

床コア試料表面の切削と融解による汚染除去の前処理が行われた (Watanabe *et al.*, 1997; 五十嵐, 私信)。低温室内で長さ 7–10 cm, 重量 50 g 程度に切り出されたコア試料は, 汚染除去のためクリーンベンチ内で洗浄済みのセラミックナイフにより表面を 5 mm 分切削除去した。これをあらかじめ洗浄済みのプラスチック製容器に入れ, 表面を少し融解させた上で除去し, 残りの試料を全て融解させ, 分析用の試料とした。この場合プラスチック製容器では使用ごとに超純水で充分洗浄する必要がある, これは多量の試料の前処理の場合では膨大な手間になる。また容器の洗浄が不十分なまま使用すると汚染が起こり, イオン濃度やダスト濃度に影響を与える可能性がある。

本研究では, 極域氷床深層コアで特に低濃度な南極の氷床深層コアの化学成分分析用試料 (イオン濃度, ダスト濃度, pH, EC, 水の水素・酸素安定同位体比など) のうち, 特にイオン濃度およびダスト濃度分析用試料について適応可能な前処理方法を, 第 1 期ドームふじ氷床コアの化学成分分析用試料で行われた前処理を参考に切削と融解により, より効率的かつ効果的に汚染を除去・低減する方法について検討した。この際, 試料融解時に化学的に清浄なポリエチレン製の袋を使用することとし, その検討についても行った。これにより従来必要だったプラスチック製容器の洗浄作業が不要となり, 前処理作業の省労力化と不十分な洗浄の際に生じる汚染の可能性をなくすることができる。またこれらの検討結果に基づいた, 第 2 期ドームふじ氷床コアの化学成分分析用試料の具体的な前処理方法についても合わせて報告する。

## 2. 方法

### 2.1. 氷床コアの化学的前処理の評価

本研究で使用した氷床コア試料を融解する際のポリ袋は, ポリエチレン製のポリ袋 A (通称「ノンパウダーポリ袋」, 五十嵐化成製, サイズ: 横 140 mm × 縦 250 mm × 厚さ 0.08 mm) であり, イオンやダストなど化学的な汚染を最小限に抑えるため, ポリ袋の口を開けやすくするためなどの理由で市販のポリ袋に使用されている微小な粉体や界面活性剤が添加されていないものである。またポリ袋 A に加え, ポリエチレン製のポリ袋 B (通称「非通気ポリ袋」(ただし厳密には完全に「非通気」ではない), 五十嵐化成製, サイズ: 横 140 mm × 縦 250 mm × 厚さ 0.1 mm), および市販のポリエチレン製のポリ袋 C (商品名「ユニパック」, アズワン製, 横 200 mm × 縦 280 mm × 厚さ 0.04 mm) についても比較検討した。これらのポリ袋にクリーンルーム (クラス 10000) 内で超純水 40–50 ml を入れ, 熱シーラー (ポリシーラー P-200, 富士インパルス製) で熱シール後約 1 時間程度静置し, ブランク試験用の試料とした。

本研究で用いる化学的な汚染除去方法は, 「切削」(洗浄したセラミックナイフによる氷床コア試料表面の切削による汚染除去) と「融解」(切削によって汚染除去された氷床コア試

料を融解時、融解初期に表面の融解した試料を排出することによる汚染除去)の2通りで行った。切削および融解処理による汚染除去の検討は、ポリエチレン製チューブ(ポリ袋Aと同じ素材かつ製造方法、五十嵐化成製、サイズ:横140 mm×縦800 mm×厚さ0.08 mm)に超純水を入れて凍結させ、化学的に清浄なコア状氷(以下、模擬コアと表記)を作成し、低温室内でこの模擬コアの外周を防寒手袋などで化学的に汚染させた上で、前処理による汚染除去の評価を行うこととした。本研究では、前処理方法の影響評価として、表1のように切削処理を三段階(切削処理なし(C0)、模擬コアの外側1 mm切削(C1)、および3 mm切削(C2))、融解処理を三段階(融解処理なし(M0)、模擬コア重量の10%を融解除去(M1)、および30%を融解除去(M2))とし、これらを組合せて処理を行い、また切削および融解処理の行わないもの(NN)と合わせて検討した。なお切削処理は低温室(−20℃)に設置した簡易クリーンブース(簡易クリーンブースI型、ファンユニットPure Space PS-100Sを付属、アズワン製)内で、防寒服の上に防塵服、防寒手袋の上にディスポーザブルのポリエチレン製手袋(ラボメント手袋、アズワン製)を着用して行い、融解処理はクリーンルーム内で行った。

さらに汚染をより低減させるため、切削処理の際に試料に直接触れるポリエチレン製手袋に着目し、手袋の交換頻度がA: 2試料ごと、B: 1試料ごと、についてそれぞれ、1) 切削および融解処理なし(NN)、2) 1 mm切削のみ(C1M0)、3) 3 mm切削のみ(C2M0)、4) 3 mm切削+10%融解(C2M1)の4種類の前処理について比較した。なお4) 3 mm切削+10%融解(C2M1)については、融解の際の汚染除去方法について、「融解水を除去(C2M1+MW)」と「ポリ袋を交換(C2M1+RF)」の2種類についても比較を行った。

表 1 切削および融解処理条件。  
Table 1. Cutting and melting conditions for decontamination.

Symbol	Decontamination method
Cutting	
C0	No cutting
C1	Cutting away approximately 1 mm of the outside of a sample
C2	Cutting away approximately 3 mm of the outside of a sample
Melting	
M0	No melting
M1	Melting away approximately 10% of a sample's weight
M2	Melting away approximately 30% of a sample's weight
No treatment	
NN	No cutting and melting (=C0M0)
Suffixes	
-w	Water wasted on melting
-NP	Hold sample by polyethylene bag A on cutting
-MW	Melt water removed on melting
-RF	Exchange polyethylene bag A on melting

以上の操作を行った試料は、イオン濃度用分析試料は市販の洗浄済み（クリーンルーム内で超純水洗浄しクリーンパックされたもの）100 ml ポリプロピレン製ねじ口ビン（アズワン製）に、ダスト濃度分析用試料は50 ml ガラス製ねじ口ビン（マルエム製）にそれぞれ入れ、分析日まで冷凍保存した後、イオン濃度とダスト濃度を測定した。

## 2.2. イオン濃度およびダスト濃度の分析法

本研究での陽イオン ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ) 濃度および陰イオン ( $\text{F}^-$ , 酢酸 (Acetate:  $\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{CH}_3\text{COOH}$ ), ギ酸 (Formate:  $\text{HCOO}^- + \text{HCOOH}$ ), メタンスルホン酸 (MSA:  $\text{CH}_3\text{SO}_3^-$ ),  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ , シュウ酸 (Oxalate:  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{HC}_2\text{O}_4^- + \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ),  $\text{PO}_4^{3-}$ ) 濃度の分析法は、クリーンルーム（クラス 10000）内で、オートサンプラー（AS-50, Dionex 製）および溶離液ジェネレーター（Dionex 製）を接続したイオンクロマトグラフ（DX-500, Dionex 製）により、既報（五十嵐ら, 1998）を一部改良して行った。

ダスト（固体微粒子）濃度は、粒径範囲  $0.52\ \mu\text{m}$ – $16.00\ \mu\text{m}$  を 10 段階 ( $0.52\ \mu\text{m}$ – $0.71\ \mu\text{m}$ ,  $0.71\ \mu\text{m}$ – $1.00\ \mu\text{m}$ ,  $1.00\ \mu\text{m}$ – $1.42\ \mu\text{m}$ ,  $1.42\ \mu\text{m}$ – $2.00\ \mu\text{m}$ ,  $2.00\ \mu\text{m}$ – $2.82\ \mu\text{m}$ ,  $2.82\ \mu\text{m}$ – $4.00\ \mu\text{m}$ ,  $4.00\ \mu\text{m}$ – $5.70\ \mu\text{m}$ ,  $5.70\ \mu\text{m}$ – $8.00\ \mu\text{m}$ ,  $8.00\ \mu\text{m}$ – $11.15\ \mu\text{m}$ ,  $11.15\ \mu\text{m}$ – $16.00\ \mu\text{m}$ ) に分け、それぞれの粒径範囲での溶液 1 ml 中の微粒子の個数として測定した。ダストの分析には、クリーンルーム（クラス 10000）内で、レーザーパーティクルカウンター（Model-211, MetOne 製）にペリスタリックポンプ（Master Flex L/S, Cole-Parmer Instrument 製）を使用し、減圧により溶存空気を除去（減圧脱気）した超純水によって希釈した試料を約  $50\ \text{ml min}^{-1}$  で送液して行った。レーザーパーティクルカウンターによるダスト分析法は、既報（Fujii *et al.*, 2003）を一部改良している。試料の希釈に用いる超純水を減圧脱気することにより、ダスト濃度分析のバックグラウンドを従来の 10 分の 1 程度 ( $10$ – $20\ \text{particles ml}^{-1}$  以下) にまで低減させ、より安定した分析を行うことが可能になった。

本研究で使用した超純水は、水道水から逆浸透（Milli-RX45, ミリポア製）により生成された純水をさらに精製（MilliQ SP TOC, ミリポア製, 水の比抵抗  $18.2\ \text{M}\Omega\cdot\text{cm}$  以上かつ有機炭素濃度 5 ppb 以下）されたものを使用した。

## 3. 結果と考察

### 3.1. ポリ袋のブランク試験

ポリ袋 A, ポリ袋 B, ポリ袋 C について、超純水を用いたイオン濃度およびダスト濃度のブランク試験の結果を表 2 に示す。イオン濃度およびダスト濃度のいずれも、ポリ袋 A が、ポリ袋 B やポリ袋 C に比較して著しく濃度が低いことが分かる。平均ダスト全濃度（粒径範囲  $0.52\ \mu\text{m}$ – $16.00\ \mu\text{m}$  の合計濃度）を比較すると、ポリ袋 A は、1 試料 ( $789\ \text{particles ml}^{-1}$ ) を除き  $200\ \text{particles ml}^{-1}$  以下であった。一方ポリ袋 B とポリ袋 C の全濃度は、それぞれ

表 2 ポリ袋 3 種における超純水によるダスト濃度およびイオン濃度のブランク値。

Table 2. Blank values of dust and ion concentrations of three types of plastic bags using ultrapure water.

## a. Dust concentration

Sample ID	Ultrapure water/ml	Dust/Ranges of particle size in $\mu\text{m}$ (min.-max.)										
		0.52-16.00	0.52-0.71	0.71-1.00	1.00-1.42	1.42-2.00	2.00-2.82	2.82-4.00	4.00-5.70	5.70-8.00	8.00-11.15	11.15-16.00
A) Polyethylene bag A (140 mm $\times$ 250 mm $\times$ 0.08 mm)												
NP07	54.3	67.4	42.0	14.8	7.48	1.74	0.18	0.18	0.54	0.30	0.12	0.06
NP08	47.8	789	417	210	117	25.9	4.79	2.40	7.25	3.95	0.30	0.84
NP09	41.7	156	88.9	40.2	19.7	4.39	0.67	0.27	1.07	0.47	0.27	0.00
NP10	45.4	84.7	55.4	19.3	7.42	1.68	0.12	0.12	0.48	0.12	0.00	0.06
NP11	48.3	66.1	43.0	14.4	6.66	1.13	0.27	0.07	0.27	0.20	0.00	0.07
NP12	44.0	62.7	42.8	11.7	6.89	0.78	0.06	0.12	0.24	0.12	0.00	0.00
Mean	46.9	204	115	51.6	27.5	5.94	1.01	0.53	1.64	0.86	0.11	0.17
S.D.	4.4	288	149	78.0	44.1	9.87	1.86	0.92	2.76	1.52	0.14	0.33
B) Polyethylene bag B (140 mm $\times$ 250 mm $\times$ 0.1 mm)												
NPG-1	45.6	7090	2540	2350	1580	323	42.4	32.9	109	94.6	12.2	5.59
NPG-2	49.1	1240	558	394	219	36.4	4.31	3.71	10.3	11.4	1.08	1.08
NPG-3	48.2	2500	1140	823	418	66.3	8.98	6.59	19.3	16.2	2.52	0.72
NPG-4	46.9	12700	7060	3740	1510	245	30.2	21.6	72.6	54.8	6.77	3.69
NPG-5	50.5	1040	500	323	168	27.5	2.92	2.32	8.01	7.04	0.60	0.60
NPG-6	47.1	8170	3580	2550	1500	289	35.0	31.0	96.6	80.6	10.3	6.60
Mean	47.9	5470	2560	1700	899	165	20.6	16.4	52.7	44.1	5.57	3.05
S.D.	1.7	4670	2510	1390	696	136	17.3	13.9	45.7	38.0	4.93	2.64
C) Polyethylene bag C (200 mm $\times$ 280 mm $\times$ 0.04 mm)												
I4-1	46.1	60400	40300	15400	4000	450	50.4	42.2	94.4	66.4	6.18	7.21
I4-2	46.9	39800	25500	11300	2660	222	22.5	17.2	54.2	56.8	16.1	12.9
I4-3	51.5	34800	22300	9460	2610	267	30.5	21.0	65.1	48.6	8.42	10.5
I4-4	50.2	55800	35500	15800	3850	371	35.5	33.0	81.9	84.5	12.5	21.4
I4-5	47.0	37500	24100	10600	2380	216	19.2	16.6	48.7	70.3	11.5	12.8
I4-6	45.4	40600	26200	11400	2660	190	28.9	7.70	38.6	28.9	9.63	7.75
Mean	47.9	44800	29000	12300	3030	286	31.2	22.9	63.8	59.3	10.7	12.1
S.D.	2.4	10600	7190	2620	705	103	11.1	12.5	21.1	19.3	3.46	5.15

## b. Ion concentrations

Sample ID	Ultrapure water/ml	F <sup>-</sup>	Acetate	Formate	MSA	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Oxalate	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	Na <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>
A) Polyethylene bag A (140 mm $\times$ 250 mm $\times$ 0.08 mm)																
NP-13	40.8	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	2.0	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.3	N.D.	N.D.	N.D.
NP-14	54.6	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.4	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.3	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
NP-15	49.6	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
NP-16	43.4	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
NP-17	46.7	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
NP-18	44.9	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.4	N.D.	1.7	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Mean*	46.6	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.5	N.D.	0.3	N.D.	N.D.	N.D.	0.06	0.04	N.D.	N.D.	N.D.
S.D.*	4.9	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.8	N.D.	0.7	N.D.	N.D.	N.D.	0.1	0.1	N.D.	N.D.	N.D.
B) Polyethylene bag B (140 mm $\times$ 250 mm $\times$ 0.1 mm)																
NPG-7	49.7	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.5	N.D.	4.5	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	21.5
NPG-8	46.8	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.4	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	22.1
NPG-9	47.7	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.5	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	25.9
NPG-10	45.2	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.4	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	21.2
NPG-11	44.3	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.5	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	23.0
NPG-12	49.2	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.5	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.3	N.D.	N.D.	30.2
Mean*	47.1	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.5	N.D.	0.8	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.04	N.D.	N.D.	24.0
S.D.*	2.1	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.03	N.D.	1.9	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.11	N.D.	N.D.	3.5
C) Polyethylene bag C (200 mm $\times$ 280 mm $\times$ 0.04 mm)																
I4-7	49.4	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	147.0	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	75.8
I4-8	44.5	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	174.8	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.2	N.D.	N.D.	97.8
I4-9	51.0	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	165.5	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	91.1
I4-10	49.4	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	145.5	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.3	N.D.	N.D.	76.4
I4-11	46.7	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	155.6	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	83.3
I4-12	42.3	N.D.	3.4	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	173.8	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.3	N.D.	N.D.	96.3
Mean*	47.2	N.D.	0.6	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	160.4	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.28	N.D.	N.D.	86.8
S.D.*	3.3	N.D.	1.4	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	13.0	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.03	N.D.	N.D.	9.7

Units: Dust concentration/particles  $\text{mL}^{-1}$ , Ion concentrations/ $\mu\text{g l}^{-1}$ (ppb).

N.D.: Not detected.

\*: N.D. was set to zero for calculation.



5470 particles  $\text{ml}^{-1}$ , 44800 particles  $\text{ml}^{-1}$  とポリ袋 A の 20–200 倍以上高く、また特に大粒子（粒径 8.00  $\mu\text{m}$  以上）の濃度も平均 8 particles  $\text{ml}^{-1}$  以上と、平均 0.3 particles  $\text{ml}^{-1}$  であったポリ袋 A よりもかなり高かった。これらは主にポリ袋内面に付着している添加剤由来の微粒子と思われる。参考までに第 1 期ドームふじ氷床コアの結果では、氷床コア中のダスト全濃度（粒径範囲：0.52  $\mu\text{m}$ –5.04  $\mu\text{m}$ ）は特に間氷期で低く、高くてもせいぜい数万 particles  $\text{ml}^{-1}$  以下である（Fujii *et al.*, 2003）。これらのことを考慮すると、氷床深層コアの化学成分分析用試料の融解処理にはポリ袋 A が最適と言える。

またイオン濃度については、ポリ袋 A は、ポリ袋 B やポリ袋 C に比較して、各イオン濃度は著しく低く、分析対象のイオン成分の半分以上で試料全ての濃度が検出限界以下であり、平均濃度が最も高かった  $\text{Cl}^{-}$  でも 0.5  $\mu\text{g l}^{-1}$  (= ppbw) に過ぎず、平均濃度で 1  $\mu\text{g l}^{-1}$  を超えたものはなかった。一方ポリ袋 B では  $\text{Ca}^{2+}$  が平均 24.0  $\mu\text{g l}^{-1}$ 、ポリ袋 C では、 $\text{Ca}^{2+}$  が平均 86.8  $\mu\text{g l}^{-1}$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  が平均 160.4  $\mu\text{g l}^{-1}$  も検出された。これらは前述したダストと同様にポリ袋内側の微粒子由来と考えられる。特にポリ袋 C では、 $\text{Ca}^{2+}$  と  $\text{SO}_4^{2-}$  が特に高濃度で検出されているため、これらの塩が使われていた可能性がある。第 1 期ドームふじ氷床コアの結果でも、コア中のイオン濃度は特に間氷期で低く、イオン成分によっては数  $\mu\text{g l}^{-1}$  以下程度である（Watanabe *et al.*, 2003）。このため、イオン濃度の面からも氷床深層コア試料の融解処理に適するポリ袋は、今回実験を行った 3 種類のポリ袋のうちポリ袋 A のみである。

以上の結果から、イオン濃度およびダスト濃度分析用試料の融解処理にはポリ袋 A の使用が適しており、ポリ袋からの汚染はダスト濃度で 200 particles  $\text{ml}^{-1}$  程度、イオン濃度で 1  $\mu\text{g l}^{-1}$  以下（サブ ppb レベル）程度に抑制可能と見積られた。

## 3.2. 切削および融解処理の比較による前処理方法の検討

### 3.2.1. 切削処理および融解処理の検討

イオン濃度とダスト濃度に関して、模擬コアを使用した切削および融解処理の操作ブランク濃度の検討を行った。これらの結果を表 3 に示す。切削および融解いずれの処理も行わない試料（NN）は、酢酸と全ての試料で検出限界以下だったメタンスルホン酸（MSA）を除き、切削処理および融解処理を行った試料に比較してイオン濃度、ダスト濃度ともに最も高かった。なかでもダスト（平均 29700 particles  $\text{ml}^{-1}$ ）、 $\text{NO}_2^{-}$ （30.9  $\mu\text{g l}^{-1}$ ）、 $\text{Ca}^{2+}$ （81.8  $\mu\text{g l}^{-1}$ ）濃度については、他の処理に比較して数倍から数十倍高かった。

切削・融解いずれの処理も行わない試料（NN）と切削処理のない融解処理を行った試料（C0M1 および C0M2）を比較すると、ダスト濃度は前述のように NN の平均 29700 particles  $\text{ml}^{-1}$  に対し、C0M1：平均 5670 particles  $\text{ml}^{-1}$ 、C0M2：平均 3672 particles  $\text{ml}^{-1}$  と数分の一に減少した。またイオン成分のうち  $\text{F}^{-}$ 、ギ酸、 $\text{NO}_3^{-}$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、シュウ酸は、NN では平均 0.5  $\mu\text{g l}^{-1}$  ( $\text{F}^{-}$ )–30.9  $\mu\text{g l}^{-1}$  ( $\text{NO}_3^{-}$ ) 検出されていたが、融解処理のみ（C0M1 および C0M2）

表 3 切削および融解処理によるダストおよびイオン濃度のブランク値。  
Table 3. Blank values of dust and ion concentrations for cutting and melting.

Decontamination method ID	Sample number ( <i>n</i> )	Sample weight before melting/g	Weight removed by melting/g	Weight removed by melting/%	Dust (0.52 $\mu\text{m}$ –16.00 $\mu\text{m}$ )	F <sup>-</sup>	Acetate	Formate	MSA	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Oxalate	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	Na <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>
A: Sample held by only polyethylene gloves during cutting.																				
NN	3	Mean* S.D.*	- -	- -	29700 2120	0.5 0.4	13.6 0.6	6.9 3.6	N.D. N.D.	5.6 2.7	30.9 53.5	5.2 2.3	1.4 1.2	0.6 1.0	N.D. N.D.	4.8 2.3	N.D. N.D.	N.D. N.D.	N.D. N.D.	81.8 21.4
C0M1	3	Mean* S.D.*	167.7 2.8	20.7 1.0	5670 2790	N.D. N.D.	N.D. N.D.	N.D. N.D.	N.D. N.D.	1.1 0.1	N.D. N.D.	N.D. N.D.	N.D. N.D.	N.D. N.D.	N.D. N.D.	N.D. N.D.	N.D. N.D.	N.D. N.D.	N.D. N.D.	5.7 5.4
C0M2	9	Mean* S.D.*	157.4 7.7	49.2 4.8	3670 969	N.D. N.D.	3.2 5.9	N.D. N.D.	N.D. N.D.	0.7 0.7	N.D. N.D.	N.D. N.D.	N.D. N.D.	N.D. N.D.	N.D. N.D.	0.3 0.4	0.1 0.2	N.D. N.D.	N.D. N.D.	3.2 1.2
C1M1	8	Mean* S.D.*	132.7 4.3	27.5 6.2	613 243	N.D. N.D.	15.9 10.7	N.D. N.D.	N.D. N.D.	2.3 1.8	N.D. N.D.	N.D. N.D.	N.D. N.D.	N.D. N.D.	N.D. N.D.	0.9 0.8	0.04 0.1	N.D. N.D.	N.D. N.D.	1.0 2.4
C1M2	3	Mean* S.D.*	142.5 9.6	38.5 3.3	577 271	N.D. N.D.	12.3 11.3	N.D. N.D.	N.D. N.D.	2.4 2.0	N.D. N.D.	N.D. N.D.	N.D. N.D.	N.D. N.D.	N.D. N.D.	N.D. N.D.	N.D. N.D.	N.D. N.D.	N.D. N.D.	N.D. N.D.
C2M1	9	Mean* S.D.*	110.8 5.0	14.4 3.7	545 203	0.1 0.3	18.4 12.3	N.D. N.D.	N.D. N.D.	1.8 1.0	N.D. N.D.	N.D. N.D.	N.D. N.D.	N.D. N.D.	N.D. N.D.	0.5 1.4	0.1 0.2	N.D. N.D.	N.D. N.D.	0.8 2.5
C2M2	9	Mean* S.D.*	118.2 15.9	32.7 3.1	881 464	N.D. N.D.	43.1 3.4	N.D. N.D.	N.D. N.D.	1.8 1.5	N.D. N.D.	N.D. N.D.	N.D. N.D.	N.D. N.D.	N.D. N.D.	0.1 0.2	N.D. N.D.	N.D. N.D.	N.D. N.D.	N.D. N.D.
C0M1-w	3	Mean* S.D.*	- -	- -	95300 7550	3.7 2.2	50.0 3.6	20.6 5.2	N.D. N.D.	22.6 6.7	1.3 0.1	24.5 12.0	9.3 4.0	6.3 2.0	N.D. N.D.	23.5 8.4	N.D. N.D.	10.3 4.6	9.2 3.2	302 108
C0M2-w	9	Mean* S.D.*	- -	- -	49300 35200	- -	- -	- -	- -	- -	- -	- -	- -	- -	- -	- -	- -	- -	- -	- -
C1M1-w	8	Mean* S.D.*	- -	- -	14200 6010	0.5 1.5	34.0 15.1	2.0 3.8	N.D. N.D.	9.0 8.1	1.1 0.5	2.8 2.1	N.D. N.D.	0.5 0.9	31.1 15.9	9.0 6.1	0.6 0.2	4.3 4.1	0.7 1.3	47.3 55.6
C1M2-w	3	Mean* S.D.*	- -	- -	9100 4270	- -	- -	- -	- -	- -	- -	- -	- -	- -	- -	- -	- -	- -	- -	- -
C2M1-w	8	Mean* S.D.*	- -	- -	14900 6790	- -	- -	- -	- -	- -	- -	- -	- -	- -	- -	- -	- -	- -	- -	- -
C2M2-w	9	Mean* S.D.*	- -	- -	8600 3560	- -	- -	- -	- -	- -	- -	- -	- -	- -	- -	- -	- -	- -	- -	- -
B: Sample held by polyethylene gloves and polyethylene bag A during cutting.																				
C1M1-NP	4	Mean* S.D.*	113.3 14.0	19.8 4.0	400 110	N.D. N.D.	10.9 16.4	N.D. N.D.	N.D. N.D.	1.9 1.3	N.D. N.D.	N.D. N.D.	N.D. N.D.	N.D. N.D.	N.D. N.D.	0.2 0.3	N.D. N.D.	N.D. N.D.	N.D. N.D.	N.D. N.D.
C2M2-NP	6	Mean* S.D.*	82.0 9.8	29.9 3.3	370 191	N.D. N.D.	33.6 6.2	N.D. N.D.	N.D. N.D.	1.5 0.7	N.D. N.D.	N.D. N.D.	N.D. N.D.	N.D. N.D.	N.D. N.D.	N.D. N.D.	0.1 0.1	N.D. N.D.	N.D. N.D.	N.D. N.D.
C1M1-NP-w	4	Mean* S.D.*	- -	- -	6050 872	N.D. N.D.	52.5 2.8	N.D. N.D.	N.D. N.D.	2.1 1.7	N.D. N.D.	N.D. N.D.	N.D. N.D.	0.6 1.1	17.5 4.9	3.3 0.9	0.3 0.3	1.6 1.5	N.D. N.D.	1.7 0.5
C2M2-NP-w	6	Mean* S.D.*	- -	- -	1820 362	- -	- -	- -	- -	- -	- -	- -	- -	- -	- -	- -	- -	- -	- -	- -

Units: Dust concentration/particles ml<sup>-1</sup>, Ion concentrations/ $\mu\text{g l}^{-1}$  (ppb).

-: Not measured.

N.D.: Not detected.

\*: N.D. was set to zero for calculation.



で検出限界以下 (*N.D.*) にまで濃度が減少した。一方、酢酸、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$  は、NN では平均  $4.8 \mu\text{g l}^{-1}$  ( $\text{Na}^+$ )  $\sim 81.8 \mu\text{g l}^{-1}$  ( $\text{Ca}^{2+}$ ) と比較的高濃度で検出されたが、これらも同じく融解処理のみ (C0M1 および C0M2) において、検出限界以下 (*N.D.*) もしくは平均  $0.3 \mu\text{g l}^{-1}$  ( $\text{Na}^+$ , C0M2)  $\sim 5.7 \mu\text{g l}^{-1}$  ( $\text{Ca}^{2+}$ , C0M1) と、数分の一から十分の一以下の濃度に減少しており、融解処理による汚染除去の効果が大きいことが明らかになった。また融解除去量 (M1: 試料重量の約 10%, M2: 同約 30%) による差は、C0 でのダスト濃度では融解除去量の大きい M2 が小さい M1 よりも濃度が低い傾向がみられたものの、イオン濃度では明瞭に現れなかった。これらのことから融解処理により、イオンおよびダストの汚染が効率よく除去されることが確認された。また切削処理の有無を比較すると、切削処理のない融解処理を行った試料 (C0M1 および C0M2) の平均ダスト濃度は、前述の通り (C0M1:  $5670 \text{ particles ml}^{-1}$ , C0M2:  $3670 \text{ particles ml}^{-1}$ ) で、一方切削処理および融解処理を行った試料 (C1M1, C1M2, C2M1, C2M2) の平均ダスト濃度は  $545\text{--}881 \text{ particles ml}^{-1}$  と数分の一から十分の一程度、NN と比較すると三十分の一以下に低くなった。一方イオン濃度は、融解処理のみですでに平均数  $\mu\text{g l}^{-1}$  以下と低濃度でもあり、ダスト濃度のような切削処理に伴う顕著な濃度変化は見られなかったものの、酢酸と  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Ca}^{2+}$  を除き平均  $1 \mu\text{g l}^{-1}$  以下または検出限界以下と、酢酸以外は融解処理のみの試料よりもおおむね低濃度だった。 $\text{Cl}^-$  は平均  $1.8\text{--}2.3 \mu\text{g l}^{-1}$  と切削処理のない試料よりもやや高かったものの、 $\text{Ca}^{2+}$  は平均 *N.D.*– $1.0 \mu\text{g l}^{-1}$  と数分の一以下となった。しかし、酢酸は融解処理のみでは、C0M2 で平均  $3.2 \mu\text{g l}^{-1}$ 、C0M1 では検出限界以下だったが、切削処理を行ったものはいずれも平均で  $10 \mu\text{g l}^{-1}$  以上検出されており、特に C2M2 では他のイオンやダストは低濃度であるにもかかわらず、酢酸は平均  $43.1 \mu\text{g l}^{-1}$  と高い濃度で検出された。このように酢酸は融解処理のみでは低濃度であったものの、切削処理を加えると比較的高濃度で検出されたことから、特に低温室での切削処理の作業中に酢酸による汚染を受けることが推測された。

さらに融解除去した試料 (以下、「融解水」と表記) について、ダスト濃度は、切削処理および融解処理 (C0M1-w $\sim$ C2M2-w) の全試料、イオン濃度は、C0M1-w と C2M1-w のみ分析を行った。その結果、融解水のダスト濃度、イオン濃度とも試料の濃度よりも数倍から数十倍大きく、汚染が融解水とともに除去されることが確認された。ダスト濃度については、切削処理を行わない C0M1-w と C0M2-w はそれぞれ平均  $95300 \text{ particles ml}^{-1}$ 、 $49300 \text{ particles ml}^{-1}$  であり、切削処理を行った C1M1-w, C1M2-w, C2M1-w, C2M2-w の平均濃度 ( $8600\text{--}14900 \text{ particles ml}^{-1}$ ) よりも数倍から十倍程度高かった。同じ切削処理を行った試料 (C0M1-w と C0M2-w, C1M1-w と C1M2-w, C2M1-w と C2M2-w) では、融解除去量の大きい M2 の方が M1 よりも濃度が低い傾向が見られたものの、同じ融解処理を行った試料では C1 と C2 のダスト濃度に大きな違いは見られなかった。一方イオン濃度では特に濃度の高かった  $\text{Ca}^{2+}$  濃度が切削処理を行わなかった C0M1 で平均  $302 \mu\text{g l}^{-1}$ 、切削処理を行った C1M1 で  $47.3$

$\mu\text{g l}^{-1}$  と切削処理を行った試料の濃度が数分の一程度となった, このほかにも  $\text{F}^-$ , ギ酸,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  も, 切削処理を行うことで濃度が数分の一に減少した. これらイオン濃度の差は, 切削処理の有無に起因すると考えられる. 以上のことから切削処理によって試料表面のダストおよびイオンの汚染が, 融解処理だけを行うよりもより効率よく除去されていることが分かった.

先に述べたようにドームふじ氷床コア中のダスト濃度およびイオン濃度は, 間氷期には特に低く, それぞれ  $10000 \text{ particles ml}^{-1}$ , 数  $\mu\text{g l}^{-1}$  以下の低濃度も報告されている (Fujii *et al.*, 2003; Watanabe *et al.*, 2003). これらのことから化学成分分析用試料の汚染除去の前処理として切削処理および融解処理を組み合わせることで, ブランク濃度は酢酸を除いてイオンで最も高かった  $\text{Cl}^-$  で平均  $2 \mu\text{g l}^{-1}$  程度, 他のイオン濃度は平均  $1 \mu\text{g l}^{-1}$  以下のサブ ppb レベル, ダスト濃度では高くても平均  $900 \text{ particles ml}^{-1}$  程度であり, 酢酸を除いて上記濃度レベルに対応して行うことが可能であると分かった.

さらに汚染の低減化が可能かどうかを検討するため, C1M1 と C2M2 の前処理のうち特に低温室での切削処理の際に, ポリ袋 A を使用して処理を行った. これは試料の切削処理の際, 通常ディスプレイのポリエチレン製手袋 (ラボメント手袋, アズワン製) を着用して直接試料に触れるところを, 試料をポリ袋 A でつかんで保持しながら切削処理を行ったものである. より清浄なポリ袋 A で直接試料を扱うことで, 切削処理中のポリエチレン製手袋からの汚染をより抑制することができると期待される. 模擬コア試料の平均ダスト濃度は, ポリ袋 A を使用しない前述の処理と比較してやや低い傾向にあり, C1M1-NP で  $400 \text{ particles ml}^{-1}$ , C2M2-NP で  $370 \text{ particles ml}^{-1}$  だった. これらの値はポリ袋 A を使用しない C1M1 および C2M2 の平均ダスト濃度の三分の一から二分の一程度であり, かつ標準偏差も小さいことから試料ごとのばらつきも小さく, 相対的に安定して汚染を抑制できたと言える. またイオン濃度では, 酢酸以外で検出されたイオン成分は,  $\text{Cl}^-$  が最も高く平均  $1\text{--}2 \mu\text{g l}^{-1}$  程度で, そのほかに検出された  $\text{Na}^+$  および  $\text{NH}_4^+$  は平均  $0.2 \mu\text{g l}^{-1}$  以下と低濃度であり, 他のイオン成分は検出限界以下であった. これらのイオン濃度はポリ袋 A を使用しない通常の処理と比較すると, 同レベルかまたはより低い濃度レベルである. また試料の融解水について, C1M1-NP-w は, イオン濃度およびダスト濃度, C2M2-NP-w はダスト濃度の分析を行い, その分析結果は, 前述したポリ袋 A を使わない処理と同様の傾向を示した. すなわち処理方法にかかわらず, 融解水のダスト濃度は, C1M1-NP-w, C2M2-NP-w のいずれも試料本体よりも一桁程度高かった. またイオン濃度も, 酢酸 (平均  $52.5 \mu\text{g l}^{-1}$ ) を筆頭に,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  が,  $\text{PO}_4^{3-}$  を除き平均  $3.3 \mu\text{g l}^{-1}$  以下の低濃度であるが検出されており, いずれのイオン成分も試料本体より高濃度だった. これらは, 同じ処理工程でポリ袋 A を使用しない処理の融解水 (C1M1-w, C2M2-w) よりも二分の一から数分の一程度低く, 切削処理中での汚染が低いことが推測された.

これらのことから切削処理時でのポリ袋 A の使用により、酢酸を除くイオン濃度およびダスト濃度ともブランク値が低く、間氷期の氷床コアの化学成分濃度に対しても、より安定した汚染の低減が可能であると分かった。

また切削処理を行わない C0M1 以外の全ての処理方法の試料から、酢酸が最大平均  $40 \mu\text{g l}^{-1}$  以上検出された。この傾向は、ポリ袋 A を使用しても同様だった。また融解水からは C0M1-w や C1M1-NP-w のように、平均  $50 \mu\text{g l}^{-1}$  程度検出された試料もあった。このように酢酸濃度が他のイオン濃度に比較して極めて高い傾向は共通していたが、前述したように切削処理を行った試料が行わない試料よりも高濃度の傾向が見られたものの、試料中濃度の切削および融解量との関連は明瞭ではなかった。これらのことから、酢酸は切削および融解処理のいずれの処理でも十分に除去されておらず、特に切削処理において周囲の雰囲気などから汚染を受けている可能性が考えられた。

### 3.2.2. 酢酸汚染低減化の検討

次に、前述した酢酸汚染の低減方法を検討するため、模擬コア試料で同じ前処理操作 (NN, C1M0, C2M0 および C2M1) のうち一部の操作を変更した。すなわち酢酸の汚染が切削処理の際の周囲の雰囲気由来の可能性が考えられたため、試料に直接触れる手袋について着目し、防寒手袋の上にディスポーザブルのポリエチレン製手袋 (ラボメント手袋, アズワン製) を二重に着用し、そして A: 2 試料ごと, B: 毎試料ごと, と交換頻度を変えて前処理を行い、イオン濃度およびダスト濃度を測定し比較した。結果を表 4 に示す。また C2M1 の前処理方法において、融解処理の際の融解水の除去方法として、(1) 融解水をそのままポリ袋から排出する方法 (「MW: Melted water wasted」), (2) 氷のコア試料を別のポリ袋に移し袋ごと交換する方法 (「RF: Re filled」), の 2 通りの方法について検討し、合わせて表 4 に示した。なお A と B の操作は同一人物ではないため、結果には個人差も含まれる。

まずポリエチレン製手袋の交換頻度については、酢酸の汚染除去について顕著な差が見られた。交換頻度の異なる A と B の両者とも切削処理のみ (C1M0 および C2M0) では酢酸は完全に除去されず、特に A の切削処理のみの試料では、いずれも酢酸濃度は平均  $10 \mu\text{g l}^{-1}$  以上残存していた。または A の C2M1 における酢酸濃度は、MW は検出限界以下だったものの、RF は平均  $19.3 \mu\text{g l}^{-1}$  検出された。一方 B の C2M1 における酢酸濃度は、融解水の除去の異なる方法のいずれもが検出限界以下となった。これらのことから、ディスポーザブルのポリエチレン製手袋の交換頻度が酢酸の汚染に影響を与えている可能性が示唆され、特に直接試料に触れるポリエチレン製手袋の下に着用している防寒手袋が汚染源の一つの可能性があると推測された。同じ C2M1 において酢酸以外では A, B で、 $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ , シュウ酸,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  が検出されたものの、 $\text{Cl}^-$  以外の平均濃度はいずれも  $0.3 \mu\text{g l}^{-1}$  以下と低濃度で両者に顕著な差は見られなかった。さらにダスト濃度では A, B いずれの方法でも、平均  $1000 \text{ particles ml}^{-1}$  以下と低濃度だった。次に融解水の除去方法を比較すると、先に述べ

表 4 デイスポーザー手袋の交換頻度と融解水処理方法の違いによる切削および融解処理のイオンおよびダスト濃度のプランク値.  
 Table 4. Blank values of ion and dust concentrations for cutting and melting for the exchange from disposable polyethylene gloves and for the waste methods of melted samples.

Decontami- nation method ID	Sample number (n)	(a)Sample weight before cutting/g		(b)Sample weight after cutting/g		(c)Weight removed by cutting/g		(d)Weight removed by cutting/%		(e)Sample weight after melting/g		(f)Weight removed by melting/g		(g)Weight removed by melting/%		Dust (0.52 µm-16.00 µm)		F <sup>-</sup>	Acetate	Formate	MSA	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Oxalate	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	Na <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>		
		e=a-b		d=c/a		e=b-f		f=b-e		g=f/b																								
		Mean*	S.D.*	Mean*	S.D.*	Mean*	S.D.*	Mean*	S.D.*	Mean*	S.D.*	Mean*	S.D.*	Mean*	S.D.*	Mean*	S.D.*																	
A: Exchange disposable gloves every two samples																																		
NN	4	Mean*	135.3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	28300	0.4	38.6	N.D.	12.2	6.3	N.D.	4.4	0.5	N.D.	N.D.	N.D.	6.1	N.D.	2.5	1.0	66.5		
		S.D.*	8.1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	4930	0.5	0.8	N.D.	0.7	3.7	N.D.	3.1	0.9	N.D.	N.D.	4.2	N.D.	2.1	1.1	46.5		
C1M0	5	Mean*	154.4	149.2	5.2	3.3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1670	N.D.	11.9	N.D.	1.9	0.2	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.1	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	2.5	N.D.	
		S.D.*	20.0	18.9	1.3	0.6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	589	N.D.	1.8	N.D.	1.7	0.5	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.2	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	2.3	N.D.
C2M0	5	Mean*	151.8	137.9	13.8	9.1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1680	0.2	11.5	N.D.	1.3	0.4	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.1	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	3.1	N.D.	
		S.D.*	9.3	9.3	2.5	1.7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	319	0.4	1.9	N.D.	1.7	0.6	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.2	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	2.7	N.D.	
C2M1-MW	5	Mean*	174.5	156.8	17.7	10.2	136.8	20.0	12.8	136.8	20.0	12.8	136.8	20.0	12.8	427	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	4.2	N.D.	N.D.	0.3	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
		S.D.*	12.7	13.7	2.5	1.7	12.8	1.3	0.8	12.8	1.3	0.8	12.8	1.3	0.8	159	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	1.9	N.D.	N.D.	0.6	N.D.	N.D.	N.D.	0.1	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
C2M1-RF	5	Mean*	165.3	153.9	11.4	6.9	134.5	19.4	12.7	134.5	19.4	12.7	134.5	19.4	12.7	718	N.D.	19.3	N.D.	N.D.	0.8	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.1	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
		S.D.*	17.3	17.1	2.8	1.7	15.9	1.7	1.1	15.9	1.7	1.1	15.9	1.7	1.1	401	N.D.	13.5	N.D.	N.D.	0.8	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.2	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
B: Exchange disposable gloves every a sample																																		
NN	4	Mean*	156.6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	20600	N.D.	13.3	1.7	6.3	1.4	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.5	0.4	N.D.	N.D.	N.D.	8.8	N.D.	
		S.D.*	12.6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	3990	N.D.	3.7	3.4	1.1	0.4	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.4	0.3	N.D.	N.D.	N.D.	1.2	N.D.	
C1M0	5	Mean*	155.1	128.9	26.1	16.9	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1230	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	1.7	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	1.3	0.2	0.4	N.D.	N.D.	0.4	N.D.	
		S.D.*	9.6	10.7	3.2	2.5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	792	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	1.6	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	2.9	0.2	0.9	N.D.	N.D.	0.8	N.D.	
C2M0	5	Mean*	145.3	111.8	33.5	23.2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	670	N.D.	1.8	N.D.	N.D.	2.0	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.1	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	
		S.D.*	13.8	13.4	5.2	3.9	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	363	N.D.	3.9	N.D.	N.D.	1.9	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.2	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	
C2M1-MW	5	Mean*	147.1	104.5	42.6	28.9	79.2	25.3	24.4	79.2	25.3	24.4	79.2	25.3	24.4	842	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	2.9	N.D.	0.3	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.2	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
		S.D.*	12.1	8.2	6.0	2.5	15.2	11.9	11.7	15.2	11.9	11.7	15.2	11.9	11.7	223	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	1.6	N.D.	0.6	N.D.	N.D.	N.D.	0.2	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	
C2M1-RF	5	Mean*	154.6	107.2	47.3	30.3	84.5	22.8	21.3	84.5	22.8	21.3	84.5	22.8	21.3	523	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	1.6	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.2	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.2	N.D.
		S.D.*	17.9	7.6	10.9	3.8	7.3	2.5	2.4	7.3	2.5	2.4	7.3	2.5	2.4	199	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	1.7	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.3	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.4	N.D.

Units: Dust concentration/particles  $\text{m}^{-3}$ , Ion concentrations/ $\mu\text{g l}^{-1}$  (ppb).

-: Not measured.

N.D.: Not detected.

\*: N.D. was set to zero for calculation.

たように酢酸については MW の方が交換頻度にかかわらず検出限界以下となった。また処理時の操作性については、RF に比較して MW の方が一枚のポリ袋で処理することができ、かつポリ袋交換途中での試料落下の可能性がなく、さらに融解時に除去重量をより容易にかつ正確に制御することが可能なため 優れていると言える。以上の結果から融解水の処理は、試料の入っているポリ袋 A を交換することなく、ポリ袋 A から排出する方がよいと判断された。

ディスポーザブル手袋の交換頻度の検討から、酢酸の汚染源の一つの可能性があると推測された防寒手袋についてさらに検討を行った。超純水から模擬コア試料を作成し、1) よく使用された防寒手袋（少なくとも 10 回以上使用したもの）で模擬コアを約 20 秒間保持、その後ポリ袋 A に入れる (UG)、2) 新品の防寒手袋で模擬コアを約 20 秒間保持、その後ポリ袋 A に入れる (NG)、3) よく使用された防寒手袋にディスポーザブルのポリエチレン製手袋（ラボメント手袋、アズワン製）を二重に着け、模擬コアを約 20 秒間保持、その後ポリ袋 A に入れる (UG+PG)、の 3 種類の方法を試みた。これらの操作を行った模擬コアをポリ袋 A 中でそのまま融解し、イオン濃度を分析した。結果を表 5 に示す。UG の処理でのイオン濃度は、酢酸、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$  が  $50 \mu\text{g l}^{-1}$  以上検出され、これらのイオン成分が、よく使用された防寒手袋から試料に付着することが分かった。一方 NG と UG+PG の方法ではいずれの試料も酢酸濃度は検出限界以下であり、また他のイオン成分濃度は、最も濃度が高い  $\text{Ca}^{2+}$  でも  $10 \mu\text{g l}^{-1}$  以下だった。以上の結果から前述の切削・融解処理でも除去できなかった酢酸の汚染は、試料に直接触れるディスポーザブルのポリエチレン製手袋を試料ごとに交換することと、清浄な防寒手袋を使用することで、十分低減可能であることが明らかになった。

これらのことから、氷床深層コアのイオン濃度およびダスト濃度分析用試料の汚染除去前

表 5 防寒手袋によるイオン濃度のブランク値。

Table 5. Blank values of ion concentrations on warm gloves.

Sample ID	Sample volume/ml	F <sup>-</sup>	Acetate	Formate	MSA	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Oxalate	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	Na <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>
UG1	119.9	N.D.	71.6	N.D.	N.D.	71.1	N.D.	23.4	2.4	4.2	N.D.	52.5	3.3	20.7	6.3	97.2
UG2	116.7	N.D.	67.7	N.D.	N.D.	71.4	N.D.	23.0	1.5	5.5	N.D.	52.4	3.2	19.0	5.8	73.6
UG3	119.3	N.D.	54.3	N.D.	N.D.	59.0	N.D.	18.4	N.D.	4.0	N.D.	42.6	2.4	14.7	4.3	63.3
NG1	99.8	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	1.5	N.D.	1.3	N.D.	N.D.	N.D.	1.2	N.D.	1.4	N.D.	5.0
NG2	127.2	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	1.1	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.9	0.3	N.D.	N.D.	3.9
UG+PG1	133.8	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	1.4	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.6	N.D.	N.D.	N.D.	6.3
UG+PG2	115.5	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	1.2	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.5	N.D.	N.D.	N.D.	6.3
UG+PG3	110.7	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	3.1	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	1.1	N.D.	N.D.	N.D.	7.5

Unit:  $\mu\text{g l}^{-1}$ (ppb).

N.D.: Not detected.

Test methods:

UG: Simulated sample held by used warm gloves for approximately 20 sec., moved to a polyethylene bag A, and then sampled.

NG: Simulated sample held by new warm gloves for approximately 20 sec., moved to a polyethylene bag A, and then sampled.

UG+PG: Simulated sample held by used warm gloves and new double disposable polyethylene gloves for approximately 20 sec., moved to a polyethylene bag A, and then sampled.



処理として、切削処理として表面を約 3 mm 除去し、融解処理として約 30% 表面融解分をポリ袋の交換を行わないまま排出することとした。これらに加えて、前述した試料ごとのポリエチレン手袋の交換と清浄な防寒手袋の使用で、酢酸を含むイオン濃度とダスト濃度の汚染について、前述した間氷期のドームふじ氷床コアで想定される、イオン濃度で数  $\mu\text{g l}^{-1}$  以下、ダスト濃度で  $10000 \text{ particles ml}^{-1}$  以下の低濃度試料でも対応可能なレベルにまで低減することができた。

これによって酢酸の汚染は解決されたと思われたものの、実際にこの方法を適用して第 2 期ドームふじ氷床コアの前処理を開始したところ、次第に汚染と思われる高濃度の酢酸（高いもので  $50 \mu\text{g l}^{-1}$  以上）が検出されるようになった。この汚染の原因は、(1) 酢酸と酢酸以外の他のイオン濃度、ダスト濃度とは特に相関が見られないこと、(2) イオンクロマトグラフ分析時の汚染ではないこと、(3) 高濃度の酢酸が含まれる試料で特有の臭いがしたことから、氷床コア掘削時の液封液として使用する酢酸ブチル起源と推測された。氷床コアの深層掘削の場合、掘削時に圧力で掘削抗が圧縮されることを防ぐため、掘削坑に氷の密度に近い液体を入れて掘削を行うことが必須である。ドームふじ基地での氷床深層掘削では、液封液として酢酸ブチルを使用している (Fujita *et al.*, 1994; 藤井ら, 1999)。有機化学的には酢酸ブチルはエステル化合物と呼ばれ、難水溶性であるが一部水に溶解 ( $0.83 \text{ g}/100 \text{ ml}$ ,  $25^\circ\text{C}$ )、徐々に分解して酢酸とブタノールを生じるとされる (石油化学工業協会, 2001)。酢酸ブチルは、掘削後に氷床コア外周だけでなく、切削処理時に飛散等により前処理を行っている低温室内にも残存し、切削処理中の周囲の雰囲気からの汚染源となっていることが推測された。そのため、イオン濃度およびダスト濃度分析用試料の前処理を一部変更し、切削処理は(1)粗削り、(2)仕上げ削り、の二段階として、切削処理の際に生じた試料からの切削片は完全に除去した。またこのとき使用する防寒手袋は、使用後洗濯して乾燥後ポリ袋 A に入れ、使用直前に袋から出して使用することにした。さらに切削処理を行った後は、使用した簡易クリーンブースの塩化ビニル製の覆いを低温室から運び出し、内側を紙製ワイパーで丁寧に拭き取ることにした。このように汚染除去を徹底した処理方法へ変更したことで、後述する表 7 に示すように酢酸のブランク値は検出限界以下となり、酢酸の高濃度の汚染を抑制することが可能となった。

### 3.3. 第 2 期ドームふじ氷床コアの化学成分分析用試料の前処理方法

#### 3.3.1. 第 2 期ドームふじ氷床コアのコアカットプランと C コアの切り出し

3.2. までの検討結果に基づき、以下のように第 2 期ドームふじ深層コアの化学成分分析用試料の前処理を行うこととした。図 1a に第 2 期ドームふじ深層コアの各 A, B, C コアの底面側から見た断面図を示す。このうち化学成分分析に供される C コアの断面積の割合は、18% ( $12.3 \text{ cm}^2$ ) である。このうち水の水素・酸素安定同位体比 ( $\delta\text{D}$  および  $\delta^{18}\text{O}$ ) 分析用試



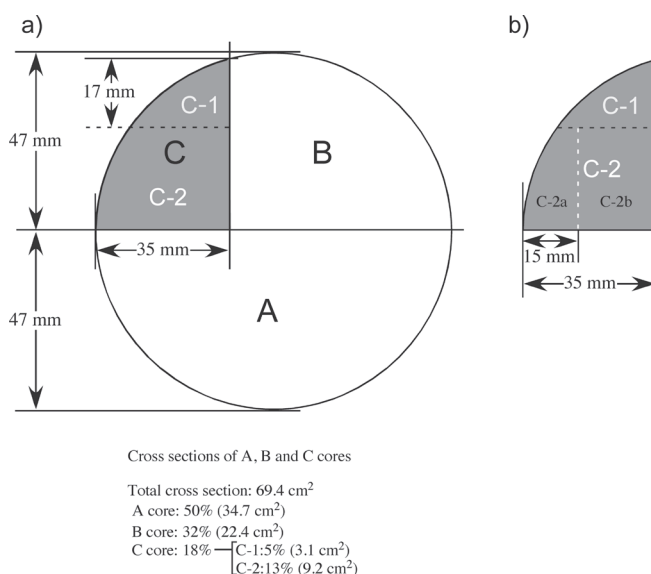


図 1 a) 第 2 期ドームふじ深層コアのコア断面図。各コアの面積の割合は、A コア：50%、B コア：32%、C コア：18% である。b) C-2 コアをダスト濃度用 (C-2a) およびイオン濃度用 (C-2b) に分割した断面図。

Fig. 1. a) The cross section of the 2nd Dome Fuji ice core. Cross section ratios of the cores are: 50% for the A core, 32% for the B core, and 18% for the C core. b) The cross section of the C-2 core divided into subsamples C-2a for dust concentration and C-2b for ion concentration.

料 (C-1) が 5% (3.1 cm<sup>2</sup>)、イオン濃度およびダスト濃度分析用試料 (C-2) が 13% (9.2 cm<sup>2</sup>) である。

第 2 期ドームふじ氷床コアは、同じ南極ドームふじでの第 1 期掘削で到達した 2503 m 氷床コアの最深部約 100 m 分と重複させ、2006 年 4 月に深さ 2399.50 m–3028.43 m を半割の状態 で日本に持ち帰り、2006 年 5–7 月に北海道大学低温科学研究所にて B コア、C コアの切断を行った。また 2007 年 4 月にこれに続く 3028.43 m から最深部 3035.22 m の氷床コアを、丸コアの状態 で日本に持ち帰り、2007 年 7 月に北海道大学低温科学研究所で、3028.43 m–3034.26 m のコアを A コアと B+C コアの半割および B コアと C コアの切断を行った。切り出した C コアは、低温室 (–20℃) にて前処理を行うまで保管した。

長さ約 50 cm の C コアから、バンドソー (EURO 260, INCA 製) でコアの深さ方向に対し、垂直に長さ約 10 cm のコアを切り出した (図 2a)。試料の深さ方向の長さを 10 cm としたのは、millennium スケールの変動が解析できる時間分解能を保ち (深さ 10 cm で 50–100 年程度の時間分解能)、かつ前述の C コアの断面積からイオン濃度やダスト濃度などの化学分析に必要な試料量 (50–60 ml) を確保できる、という 2 つの条件を満たすためである。このように切断された C コアは、コアの深さ方向に上から順に、-a、-b、-c、-d、-e と枝番を付した。さらにバンドソーで、水の安定同位体比分析用試料 (C-1) と、イオン濃度およびダスト濃

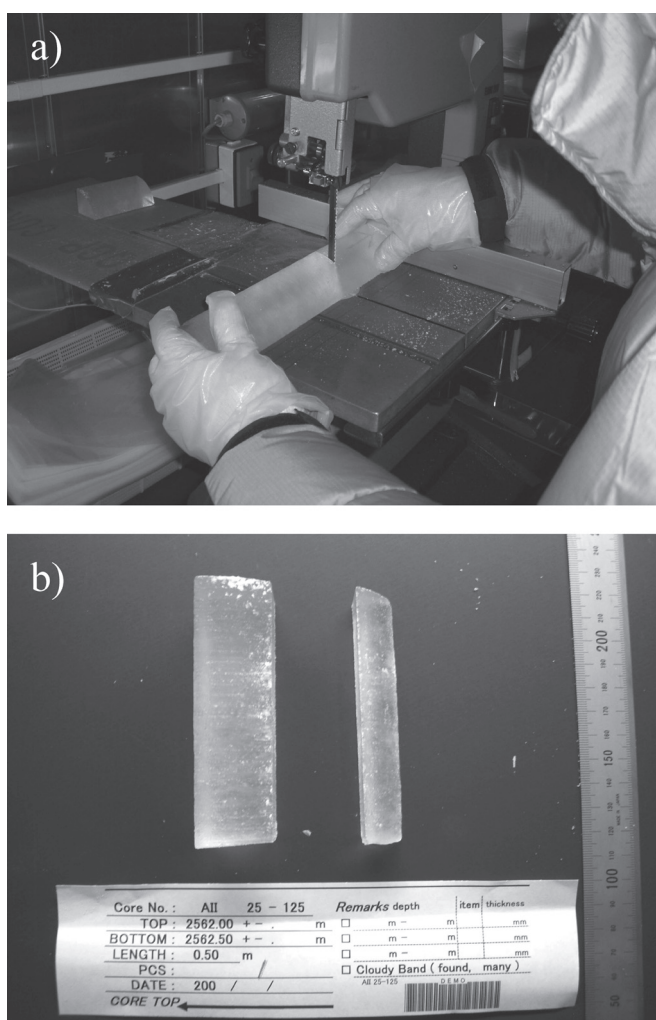


図 2 第 2 期ドームふじ深層コアの化学成分分析用試料の汚染除去前処理操作の写真. a) C コアからの 10 cm コアの切り出し, b) バンドソーで分割された水の安定同位体比用 (C-1: 右) とイオン濃度およびダスト濃度用 (C-2: 左) 試料, c) 水同位体比用試料の切削処理, d) イオン濃度およびダスト濃度用試料の切削処理 (「粗削り」), e) イオン濃度およびダスト濃度用試料の切削処理 (「仕上げ削り」). ポリ袋 A で試料を保持している, f) イオン濃度およびダスト濃度用試料の融解・分注処理.

Fig. 2. Photographs of the decontamination procedures of the 2nd Dome Fuji ice core: a) cutting a 10cm core sample from the C core of the 2nd Dome Fuji ice core using a band saw; b) dividing core samples for measuring stable isotope ratios of water (C-1: right), and ion and dust concentrations (C-2: left) using a band saw; c) cutting a sample for measuring isotope ratios; d) 1st cutting a sample for measuring ion and dust concentrations; e) 2nd cutting a sample for ion and dust concentrations while holding with a plastic bag A; and f) melting and dispensing a sample for ion and dust concentration measurements.

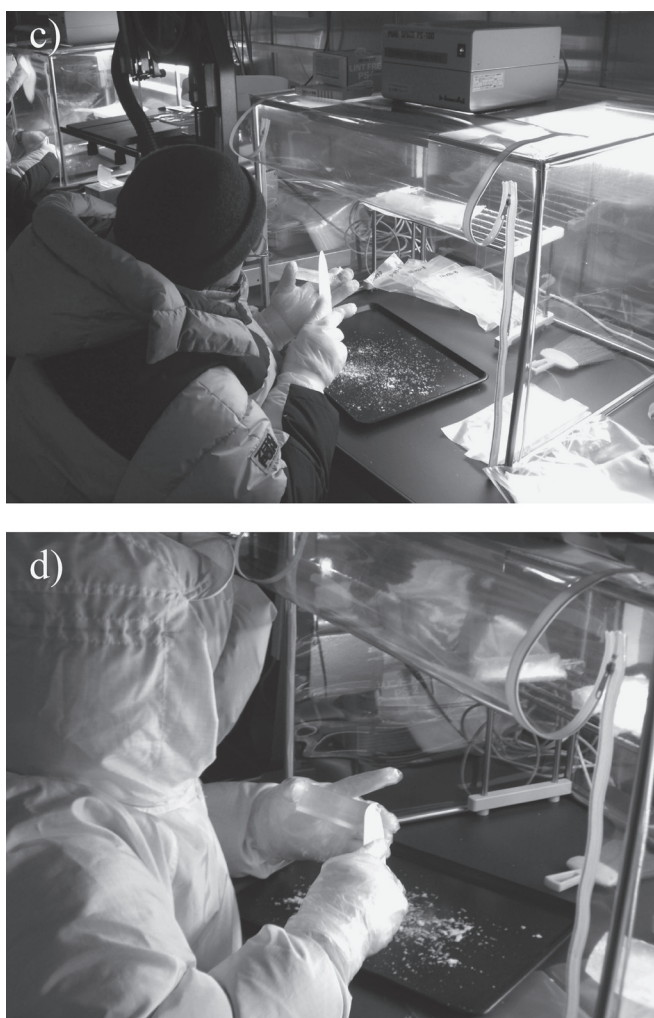


図 2 つづき

度分析用試料 (C-2) とに縦切りにした (図 2b)。これらはポリ袋 B (横 140 mm × 縦 250 mm × 厚さ 0.1 mm) に入れ、熱シーラー (ポリシーラー P-200, 富士インパルス製) でシーリングし、切削処理まで低温室で保管した。

### 3.3.2. 化学成分分析用試料の分析方法

第 2 期ドームふじ氷床コアの化学成分分析用試料の分析項目は、

C-1 コア:

1) 水の水素・酸素安定同位体比 ( $\delta D$  および  $\delta^{18}O$ )

C-2 コア:

2) イオン濃度 (陽イオン:  $Na^+$ ,  $NH_4^+$ ,  $K^+$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ , 陰イオン:  $F^-$ , 酢酸, ギ酸, メ

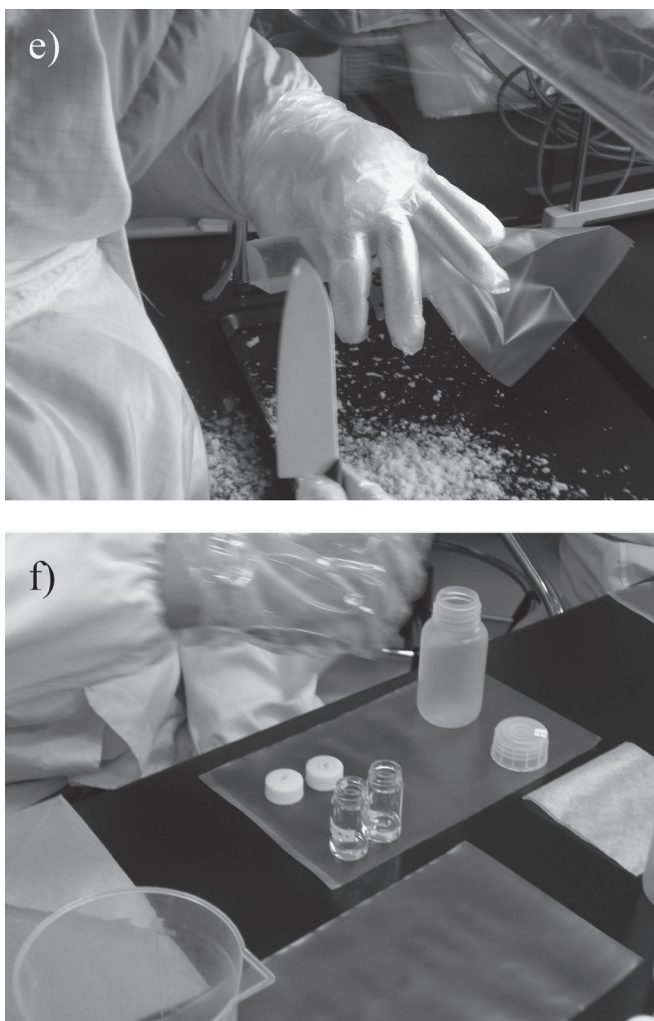


図 2 つづき

タンスルホン酸,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ )

3) ダスト濃度 (粒径範囲:  $0.52\ \mu\text{m}$ – $5.04\ \mu\text{m}$  を 10 段階:  $0.52\ \mu\text{m}$ – $0.63\ \mu\text{m}$ ,  $0.63\ \mu\text{m}$ – $0.79\ \mu\text{m}$ ,  $0.79\ \mu\text{m}$ – $1.00\ \mu\text{m}$ ,  $1.00\ \mu\text{m}$ – $1.26\ \mu\text{m}$ ,  $1.26\ \mu\text{m}$ – $1.59\ \mu\text{m}$ ,  $1.59\ \mu\text{m}$ – $2.00\ \mu\text{m}$ ,  $2.00\ \mu\text{m}$ – $2.52\ \mu\text{m}$ ,  $2.52\ \mu\text{m}$ – $3.17\ \mu\text{m}$ ,  $3.17\ \mu\text{m}$ – $4.00\ \mu\text{m}$ ,  $4.00\ \mu\text{m}$ – $5.04\ \mu\text{m}$ )

4) pH

5) 電気伝導度 (EC)

である。

これらの分析方法について、水の水素・酸素安定同位体比は、水素・酸素同位体平衡装置 (中野電子製) を用いて分析した (Uemura *et al.*, 2007)。水と同位体平衡に達した水素・二酸

化炭素の同位体比はデュアルインレット型同位体比質量分析計（Finnigan Delta Plus, Thermo Electron 製）によって測定した。通常 2 ml の水試料を用いて、水素同位体比の測定後、同一試料の酸素同位体比の測定を行った。またイオン濃度とダスト濃度については、前述した前処理方法の検討と同様にそれぞれ、イオンクロマトグラフ（DX-500, Dionex 製）とレーザーパーティクルカウンター（Model 211, MetOne 製）で分析を行った。pH と EC については、今回従来の機器に変えて新規に分析機器を導入した（本体：MM-60R, pH 電極（流通型）：GST-5720C, EC センサ（流通型）：CT-87101B (S), いずれも東亜ディーケーケー製）。pH と EC のセルの試料所要量はそれぞれ 0.25 ml, 2 ml であり、従来よりも少ない試料量（5–6 ml 程度）で分析が可能となった。

### 3.3.3. 水の安定同位体比用試料の前処理

切り出された水の安定同位体比分析用試料（C-1）は、低温室にて昇華による水の安定同位体比の表面汚染を除去するため、コア試料の表面をセラミックナイフで除去した（図 2 c）。切削の際に生じた切削片を取り除いた後、気密性をより高めるため三方を熱シーラーでシールしたポリ袋 B（横 140 mm × 縦 250 mm × 厚さ 0.1 mm）に入れ、熱シーラーで密封した。水同位体比分析用紙料は、イオン成分やダストの汚染を考慮する必要がなく、また融解の際にポリ袋内外での水蒸気の出入りの影響をできるだけ抑制するために、ポリ袋 B を使用した。またポリ袋 B の開口部以外の三辺は低温環境下での作業時には破損が生じやすいため、事前に熱シーラーで再シールした。さらに同種のポリ袋 B に入れ四辺を熱シーラーで密封した袋は、ジップロックフリーザーバッグ（旭化成ライフ & リビング製、サイズ：横 268 mm × 縦 279 mm × 厚さ 0.068 mm）に入れ、ポリエチレン袋（70 l）に入れて口を閉じた。なおジップロックおよびポリエチレン袋は、融解時に結露水がポリ袋表面への付着を防ぐことを目的としている。水の安定同位体比分析用試料の場合イオン濃度およびダスト濃度分析用試料と異なり、これらの低温室での作業は通常の防寒服のみで行い、防塵服は使用しなかった。試料の融解は、室温（20–25℃）で自然融解により、切削作業を行った日の夕方から翌朝までとした。融解した試料は、ポリ袋表面の結露水による汚染がないように注意を払いながら、9 ml ガラス製ねじ口ビン（アズワン製）2 個に分注した。なお水の体積変化によりガラスビンが破裂することを防ぐため、空気がビンの中にわずかだけ残存するように注意を払った。保管中の試料の蒸発を防ぐため、ガラスビンの蓋は、プライヤーで確実に固く締め、さらに蓋をパラフィルム（American National Can 製）を巻いて固定した。試料は、一つのビンを分析用、もう一つを保存用とし、室温で保存した。しかしこのように保管した試料も、1 年以上の長期保存の際に水試料の同位体比変動が見られたため、保管中の水試料の同位体比変動をより抑制するために、最終的に水同位体試料は 20 ml ガラス製バキュームバイアルビン（マルエム製）2 個に入れ冷凍保存し、分析の際に融解することとした。



### 3.3.4. イオン濃度およびダスト濃度用試料の前処理

切り出されたイオン濃度およびダスト濃度分析用試料 (C-2) は、低温室に設置した簡易クリーンブース内にて、試料表面を洗浄済みのセラミックナイフで切削し汚染を除去した。セラミックナイフによる切削処理は、1 個の試料について 2 回行った。すなわち 1 回目の切削処理で大まかに切削し (「粗削り」) (図 2d), 2 回目の切削処理で試料表面の切削屑を含めて除去を行った (「仕上げ削り」) (図 2e)。またポリ袋の破損を防ぐため試料の面取りを行い、鋭角を除いた。これらの切削処理は、器具やその洗浄、作業はそれぞれ別個に扱い、独立して作業を行った。切削処理を行った試料は、ポリ袋 A (横 140 mm × 縦 250 mm × 厚さ 0.08 mm) に入れ熱シールを行った後、汚染を防ぐためさらにポリ袋 A (横 180 mm × 縦 250 mm × 厚さ 0.08 mm) に入れ、融解処理まで低温室で保管した。これらの作業中は、防寒服の上に防塵服を着用し、新品または洗濯した防寒手袋の上にディスポーザブルのポリエチレン製手袋 (ラボメント手袋、アズワン製) を二重に着用し試料ごとに交換することで、汚染を最小限に抑えた。また一日の作業終了後、切削処理に使用した簡易クリーンブースの塩化ビニル製の覆いを低温室から運び出し、内側を紙製ワイパーで丁寧に拭き取る (水拭きを 1 回、空拭きを 1 回) ことで、試料処理時に付着した汚染源の一つと考えられる微粒子を除去した。使用したセラミックナイフは、クリーンルーム内で超音波洗浄機により 5 分間洗浄し、乾燥させた後、ポリ袋 A に入れ使用まで保管した。また切削処理の際に使用したトレイ (導電ワークトレイ、アズワン製) は、使用後クリーンルーム内で超純水により洗浄した後、乾燥させた。

汚染除去のための試料表面を融解除去する融解処理は、すべてクリーンルーム内で行った。融解除去の割合は、前述した前処理の検討結果と操作性から 20% とし、ポリ袋 A から排出した。その後ポリ袋 A に熱シールを行い、残りの試料を全て融解させた。融解させ水となった試料は、攪拌後まずポリ袋 A の注ぎ口の洗浄のため試料を数 ml 捨て、その後イオン濃度分析用試料 (以下、「イオン濃度用試料」と略記) として、購入時に既に洗浄されている 100 ml ポリプロピレン製ねじ口ビン (アイボーイ広口ビン SCC100 ml, アズワン製) に約 40 ml, ダスト濃度分析用試料 (以下、「ダスト濃度用試料」と略記) に超音波洗浄 (60 分間) した 13.5 ml ガラス製ねじ口ビン (アズワン製) 2 個にそれぞれ約 5-6 ml 程度試料を分注した (図 2 f)。分注した試料は、イオン濃度用試料は 20-30 試料分をポリ袋 C に入れ、分析まで冷凍保存した。ダスト濃度用試料は、ポリ袋 A を二重にして 6 試料分 (ガラス製ねじ口ビン 12 個分) を入れ、凍結時の破損を防ぐためガラスビンを横倒しにして、分析まで冷凍保存した。なおダスト濃度用試料はガラス製ねじ口ビンに保管しており、ビンの破損を防ぐため、融解時に一度冷凍庫から冷蔵庫に入れ温度の急変をやわらげてから試料の全融解を行った。以上の作業工程をフローチャートとして図 3 にまとめた。

表 6 に 2007 年 8 月 22 日現在での C-1 試料と C-2 試料の切削、融解処理による試料重量を



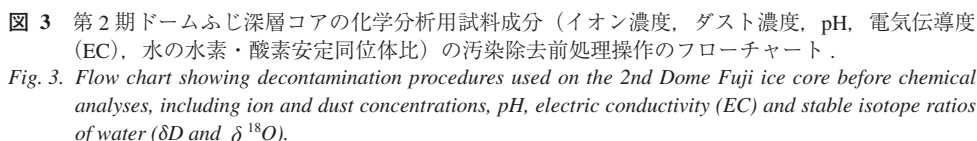


Table 6. Mean sample weights for determining the stable isotope ratios of water (C-1) and ion and dust concentrations (C-2) of the 2nd Dome Fuji ice core during a year from starting the preparation work.

C-1: Water isotopes sample ( <i>n</i> = 2959)			C-2: Ion and dust concentrations sample ( <i>n</i> = 2095)						
(a) Initial sample weight/g	(b) Sample weight after decontamination/g	Ratio of b/a %	(c) Initial sample weight/g	(d) Sample weight after cutting/g	Ratio of d/c %	(e) Melted weight/g	Ratio of (d-e)/d %	(f) Sample weight after decontamination/g	Ratio of f/c %
Mean	24.1	20.9	86.9	77.6	63.7	82.1	12.7	80.1	51.0
S.D.	1.9	1.8	4.6	4.8	3.8	-	1.8	-	4.3
Sample number ( <i>n</i> )	812	705	655	1858	2050	-	2081	-	1856

**表 7** 第 2 期ドームふじ氷床コアのイオン濃度およびダスト濃度分析用試料の前処理操作によるイオン濃度のブランク値.

*Table 7. Blank values of ion concentrations in simulated ice samples using the preparation protocols for determining ion and dust concentrations of the 2nd Dome Fuji ice core.*

Sample ID	F <sup>-</sup>	Acetate	Formate	MSA	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Oxalate	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	Na <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>
Mg1	3.7	N.D.	2.8	N.D.	3.7	1.6	3.7	N.D.	46.9	N.D.	N.D.	0.3	N.D.	N.D.	N.D.
Mg2	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.6	0.7	N.D.	N.D.	16.4	N.D.	N.D.	0.3	N.D.	N.D.	N.D.
M1-s1	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.6	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.6	N.D.	N.D.	N.D.
M1-s2	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.5	N.D.	N.D.	N.D.	1.2	N.D.	N.D.	0.3	N.D.	N.D.	N.D.
M1-m1	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	1.4	0.7	N.D.	N.D.	1.9	N.D.	0.4	0.8	0.9	N.D.	1.0
M1-m2	N.D.	2.5	0.9	N.D.	1.3	0.8	N.D.	N.D.	2.9	N.D.	0.4	0.7	N.D.	N.D.	3.3

Unit:  $\mu\text{g l}^{-1}$ (ppb).

N.D. : Not detected.

Mg: Simulated sample made from ultrapure water.

M1-s: Simulated sample made from ultrapure water decontaminated as well as ion and dust concentrations samples in accordance with Fig.3.

M1-m: Melted portion of samples from M1-s samples.

まとめた。第 2 期ドームふじ氷床コアの化学分析用試料の前処理作業が開始されたのは、前年の 2006 年 8 月 22 日であるため、表 6 の試料数は処理作業開始からちょうど 1 年間の処理試料数になる。それぞれの処理内容ごとの試料数は異なるが、処理ごとの重量変化の情報は得ることができる。C-1 試料については、試料の平均約 13% が切削処理により除去されていることになる。また C-2 試料については、2 回の切削処理で処理前の平均約 18%、融解処理で融解処理前の平均約 20% の試料が除去され、両者の処理を合わせて前処理前の平均約 34% の試料が除去されている。また表 7 には、この前処理工程に従って超純水の模擬コアを処理した作業ブランクのイオン濃度を示す。Mg1 および Mg2 は模擬コアで前処理操作のないもの、M1-s1 と M1-s2 は上記前処理工程を行った超純水氷、M1-m1 および M1-m2 はそれぞれの融解処理の際の融解水を示す。Mg1 と Mg2 は、NO<sub>3</sub><sup>-</sup> がそれぞれ  $46.9 \mu\text{g l}^{-1}$ 、 $16.4 \mu\text{g l}^{-1}$  と高濃度検出されているが、この原因ははっきりしない。しかし NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 以外のイオン濃度は  $5 \mu\text{g l}^{-1}$  以下と低濃度だった。また上記前処理を行った試料は、Cl<sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、NH<sub>4</sub><sup>+</sup> が  $1 \mu\text{g l}^{-1}$  程度以下検出されたのみで、他の成分については検出限界以下と適切に汚染が除去されていることが分かった。また融解水には酢酸や NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、Ca<sup>2+</sup> が数  $\mu\text{g l}^{-1}$  と切削処理した模擬コア試料本体よりも高濃度で含まれており、融解処理によって汚染が除去されていることが示された。

### 3.3.5. 第 2 期ドームふじ氷床コア深部でのイオン濃度およびダスト濃度分析試料の前処理

第 2 期ドームふじ氷床コアのうち深部 (2900 m 以深) の各コアの -b~e 試料は、イオン濃度およびダスト濃度用試料 (C-2 コア) をさらにイオン濃度用とダスト濃度用に分け、ダスト濃度用試料は従来と同様に切削および融解処理を行い、イオン用試料は切削処理のみを行うこととした。これは特に深部において、切削・融解作業の際に、熱によるものと思われる

るひび割れや試料外部の一部破損などが見られたためである。具体的には C-2 コアをコア外周から 15 mm のところで切断し、外側をダスト濃度用 (C-2a)、内側をイオン濃度用 (C-2b) とした (前出の図 1b)。イオン濃度用試料は融解作業を行うことなく切削作業のみで汚染を除去し、切削作業を終えると直接洗浄済みの 250 ml ポリプロピレン製ねじ口ビン (アイボーイ広口ビン 250 ml, アズワン製) に入れ、分析時に融解することとした。ダスト濃度用試料は、従来と同様に 2 度の切削処理と融解処理を行った上で分注し、試料とした。

#### 4. まとめ

極域氷床深層コアの化学成分分析用試料について、特にイオン濃度とダスト濃度の汚染除去のための前処理法の検討を行った。超純水から作成した模擬コアを用いて、切削および融解処理の適切な操作条件を検討した。超純水によるブランク試験からポリ袋 A の使用を選択し、切削処理および融解処理の検討を行った。その結果、切削処理により試料外周の約 3 mm、融解処理により試料重量の約 30% を除去することで、当初高濃度の汚染が見られた酢酸を含むイオン成分とダストの汚染を、間氷期のドームふじ氷床コアで想定される、イオン濃度で数  $\mu\text{g l}^{-1}$  以下、ダスト濃度で 10000 particles  $\text{ml}^{-1}$  以下の低濃度試料でも対応可能なレベルにまで低減することが可能となった。また以上の検討結果に基づいた、第 2 期ドームふじ氷床コアの化学成分分析用試料の前処理方法についても合わせて報告した。これらの前処理により、第 2 期ドームふじ氷床コアにおいて汚染の影響が極力小さく、高精度かつ高確度の化学分析が可能となった。

#### 謝 辞

第 1 期ドームふじ氷床コアの化学成分分析用試料の汚染除去前処理に関して、理化学研究所の五十嵐誠博士から貴重なコメントをいただいたことに深謝いたします。また切削・融解処理の検討の際作業を行っていただきました、国立極地研究所の山田廣宣さんと菊池悟さん、ドームふじ氷床コアの化学成分分析でご支援いただいた、国立極地研究所の小林智子さん (イオン濃度分析)、中田真樹さん (水同位体比分析)、伊藤景子さん・大場美千代さん (ダスト濃度分析) に感謝いたします。この研究の一部は、科学研究費補助金 (研究課題番号: 15101001 および 20710012) および氷床コア大学間連携事業費を用いて行われました。

#### 文 献

- Boutron, C. F. and Batifol, F. M. (1985): Assessing laboratory procedures for the decontamination of polar snow or ice samples for the analysis of toxic metals and metalloids. *Ann. Glaciol.*, **7**, 7–11.
- EPICA community members (2004): Eight glacial cycles from an Antarctic ice core. *Nature*, **429**, 623–628, doi: 10.1038/nature02599.
- 藤井理行 (2005): 極域アイスコアに記録された地球環境変動. *地学雑誌*, **114**, 445–459.
- 藤井理行・東 信彦・田中洋一・高橋昭好・新堀邦夫・中山芳樹・本山秀明・片桐一夫・藤田秀二・宮

- 原盛厚・亀田貴雄・斎藤隆志・斎藤 健・庄子 仁・白岩孝行・成田英器・神山孝吉・古川晶雄・前野英生・榎本浩之・成瀬廉二・横山宏太郎・本堂武夫・上田 豊・川田邦夫・渡辺興重 (1999): 南極ドームふじ観測拠点における氷床深層コア掘削. 南極資料, **43**, 162–210.
- Fujii, Y., Kohno, M., Matoba, S., Motoyama, H. and Watanabe, O. (2003): A 320 k-year record of microparticles in the Dome Fuji, Antarctica ice core measured by laser-light scattering. *Mem. Natl. Inst. Polar Res., Spec. Issue*, **57**, 46–62.
- Fujita, S., Yamada, T., Naruse, R., Mae, S., Azuma, N. and Fujii, Y. (1994): Drilling fluid for Dome F project in Antarctica. *Mem. Natl. Inst. Polar Res., Spec. Issue*, **49**, 347–357.
- 五十嵐誠・金森暢子・渡辺興重 (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.
- Legrand, M., de Angelis, M. and Delmas, R. J. (1984): Ion chromatographic determination of common ions at ultratrace levels in Antarctic snow and ice. *Anal. Chim. Acta*, **156**, 181–192.
- Legrand, M. and Mayewski, P. (1997): Glaciochemistry of polar ice cores: a review. *Rev. Geophys.*, **35**, 219–243.
- Motoyama, H. (2007): The second deep ice coring project at Dome Fuji, Antarctica. *Scientific Drilling*, **5**, 41–43, doi: 10.2204/iodp.sd.5.05.2007.
- 石油化学工業協会 (2001): 酢酸 n- ブチル. 製品安全データシート, **28**. (<http://www.jpca.or.jp/61msds/j7cb28.htm>.)
- 植村 立 (2007): 水の安定同位体比による古気温推定の研究—極域氷床コアからの数千年スケールの気候変動の復元—. 第四紀研究, **46**, 147–164, doi: 10.4116/jaqua.46.147.
- Uemura, R., Matsui, Y., Motoyama, H. and Yoshida, N. (2007): Deuterium and oxygen-18 determination of microliter quantities of a water sample using an automated equilibrator. *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **21**, 1783–1790, doi: 10.1002/rcm.3022.
- 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 ice core obtained in 1993. *Proc. NIPR Symp. Polar Meteorol. Glaciol.*, **11**, 14–23.
- Watanabe, O., Kamiyama, K., Motoyama, H., Fujii, Y., Igarashi, M., Furukawa, T., Goto-Azuma, K., Saito, T., Kanamori, S., Kanamori, N., Yoshida, N. and Uemura, R. (2003): General tendencies of stable isotopes and major chemical constituents of the Dome Fuji deep ice core. *Mem. Natl. Inst. Polar Res., Spec. Issue*, **57**, 1–24.
- Wolff, E. W., Fischer, H., Fundel, F., Ruth, U., Twarloh, B., Littot, G. C., Mulvaney, R., Röthlisberger, R., de Angelis, M., Boutron, C. F., Hansson, M., Jonsell, U., Hutterli, M. A., Lambert, F., Kaufmann, P., Stauffer, B., Stocker, T. F., Steffensen, J. P., Bigler, M., Siggaard-Andersen, M. L., Udisti, R., Becagli, S., Castellano, E., Severi, M., Wagenbach, D., Barbante, C., Gabrielli, P. and Gaspari, V. (2006): Southern Ocean sea-ice extent, productivity and iron flux over the past eight glacial cycles. *Nature*, **440**, 491–496, doi: 10.1038/nature04614.