

極域雪氷試料におけるダスト濃度分析法の改良と試料保存過程による  
ダスト濃度への影響三宅隆之<sup>1\*</sup>・山田廣宣<sup>1,2</sup>・東久美子<sup>1,3</sup>・倉元隆之<sup>1,4</sup>・平林幹啓<sup>1</sup>・本山秀明<sup>1,3</sup>Improvements in methods of analyzing dust concentrations, and influence of the storage  
processes on dust concentrations in polar snow and ice samplesTakayuki Miyake<sup>1\*</sup>, Hironobu Yamada<sup>1,2</sup>, Kumiko Goto-Azuma<sup>1,3</sup>,  
Takayuki Kuramoto<sup>1,4</sup>, Motohiro Hirabayashi<sup>1</sup> and Hideaki Motoyama<sup>1,3</sup>

(2014年3月3日受付; 2014年4月4日受理)

**Abstract.** We sought to improve the analytical methods employed when operating a laser particle counter and to evaluate the influence of the storage processes on dust concentrations in polar snow and ice samples. We corrected the particle size ranges and threshold voltage using the new calibration curve, confirmed the analytical precision and dust concentrations of blank of wipers using in a clean room, and managed any variations in the laser sensor's sensitivity by measuring standard particles. The 15 ml glass screw bottles without packing (liner of cap of bottles) yielded the lowest dust concentration of the blank among two types of bottles and nine types of packing for dust analysis. Storage of samples of the Dome Fuji ice core (Antarctica) in a refrigerator for 1 year resulted in just a 4% decrease in dust concentration, which is within the analytical precision of the laser particle counter. Storage in a freezer resulted in an increase in dust concentrations and a decrease in the ratio of large particles more than 0.98  $\mu\text{m}$  in particle diameter in the samples, suggesting a change in dust particle size during storage and an influence by the materials of the storage bottles. The addition of dispersants to the Antarctic snow samples is not clearly suitable when analyzing dust concentrations after sample storage by refrigeration or freezing.

**要旨:** 極域雪氷試料を対象として、ダスト分析過程および分析管理の改良と、保存過程によるダスト濃度への影響の評価を行った。ダスト分析過程と分析管理の改良では、校正曲線変更に伴う粒径区分とパルス電圧閾値の変更、繰り返しの

<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> 情報・システム研究機構新領域融合研究センター. Transdisciplinary Research Integration Center, Research Organization of Information and Systems, Huli Kamiyacho Building 2nd floor, 4-3-13 Toranomon, Minato-ku, Tokyo 105-0001.

<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.

<sup>4</sup> 信州大学山岳科学総合研究所. Institute of Mountain Science, Shinshu University, Asahi 3-1-1, Matsumoto, Nagano 390-8621.

\* Corresponding author. E-mail: tmiyakeq2011@gmail.com

分析精度とワイパーのブランク濃度の確認、標準粒子測定によるセンサー感度変動管理を行った。ダスト分析用試料の保存容器の検討の結果、バッキンなしの15 ml ガラス瓶で、ダスト濃度への影響が最も低かった。ドームふじ氷床コア試料による冷蔵、凍結保存過程の検討の結果、冷蔵保存によるダスト濃度への影響は、1年間で、分析精度以内の4%以下の減少に留まった。凍結保存ではその前後でダスト濃度の増加傾向が見られ、粗大粒子の割合は減少した。これらは、凍結・融解の際のダスト粒子の変化や試料保存容器の材質などの影響が考えられる。またダスト濃度への分散剤添加の影響は、冷蔵、凍結保存に対して、明らかに保存状態を向上させているとはいえなかった。

## 1. はじめに

南極やグリーンランドの氷床には、雪とともに大気を通して堆積した様々な物質が連続的かつ低温状態で保存されている。氷床に保存された気候・環境の変化は、氷床を掘削して得られる氷床コアの水と含有成分の分析から復元され、その結果、数十万年にわたる地球規模環境変動の歴史を解読することができる (Delmas, 1992; 藤井, 2005; 藤井・本山, 2011)。

氷床コアを用いた気候・環境変動研究において、主に鉱物粒子で構成される風送ダスト (固体微粒子) は、陸域起源物質のプロキシとして、主として陸域環境変動に関する情報を提供する (Petit *et al.*, 1981, 1999; Thompson and Mosley-Thompson, 1981; Fujii *et al.*, 2003; Ruth *et al.*, 2003; Lambert *et al.*, 2008)。ダストは水の安定同位体と並び、氷床コア研究の初期の頃よりその分析と研究が進められてきた (Marshall, 1963; Hamilton and Langway, 1967)。陸域起源物質の指標としては、不溶性のダスト以外にも、溶存態であるカルシウムイオン ( $\text{Ca}^{2+}$ ) も挙げられる (Legrand and Mayewski, 1997; Fischer *et al.*, 2007)。氷床コア中の  $\text{Ca}^{2+}$  は、他の無機イオン成分同様、イオンクロマトグラフおよび CFA (Continuous Flow Analysis) により広く分析される (Fischer *et al.*, 2007)。しかし、氷床コア中の  $\text{Ca}^{2+}$  には一部海塩起源のものも含まれる (Legrand and Mayewski, 1997; Fischer *et al.*, 2007) ため、陸域起源  $\text{Ca}^{2+}$  (非海塩起源  $\text{Ca}^{2+}$ : nss- $\text{Ca}^{2+}$ ) 濃度を正確に見積るには、海塩比等を用いた補正が必要となる (De Angelis *et al.*, 1997; Röthlisberger *et al.*, 2002)。このため、より明解かつ不溶性の陸域環境変動のプロキシとして、ダストは重要である。

氷床コア中のダスト濃度は、季節変化 (Hamilton and Langway, 1967) から、過去数十年の変動 (Maggi and Petit, 1998)、最終氷期や退氷期 (Petit *et al.*, 1981; Thompson and Mosley-Thompson, 1981; Delmonte *et al.*, 2002)、さらには過去数十万年におよぶ氷期サイクルに伴う変動 (Petit *et al.*, 1999; Fujii *et al.*, 2003; Lambert *et al.*, 2008) と、異なる時間スケールでの変動の解析が進められている。またダストは海塩などの海洋起源物質と比較しても、LGM (Last Glacial Maximum) をはじめとする氷期末期と、完新世をはじめとする間氷期の間の濃度またはフラックスの差が数十倍と非常に大きく (Petit *et al.*, 1981; Thompson and Mosley-Thompson, 1981)、粒径分布も異なり (Delmonte *et al.*, 2002)、さらにこのような氷期末期と間氷期の大きな変動が、氷期サイクルの中で過去数十万年周期的に繰り返されてき

たこと (Petit *et al.*, 1999 ; Fujii *et al.*, 2003 ; Lambert *et al.*, 2008) が明らかになっている。氷床コア中のダストは、発生源地域の面積や表面状態の変化、降水量を含む水循環過程の変化、さらには輸送力となる大気循環強度の変化によって、そのフラックスと粒径が大きく変化すると考えられる (Lambert *et al.*, 2008)。またダストに含まれる Sr ( $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ) と Nd ( $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ ) の同位体比を用いることで、ダストの発生源に関する情報が得られる。それによると、南極ドーム C 氷床コアの解析から、過去 80 万年間の南極の氷期のダスト起源は南アメリカのパタゴニアとされている (Delmonte *et al.*, 2008)。一方、現在の間氷期である完新世と先の間氷期である最終間氷期では、オーストラリアからのダストの寄与も指摘され (Revel-Rolland *et al.*, 2006)、気候変動に伴い、南極に輸送・沈着するダストの発生源が気候ステージで異なる可能性がある。

従来、ダスト分析に用いる氷床コア試料は、切削や融解などの前処理 (Watanabe *et al.*, 1997 ; Fujii *et al.*, 2003 ; 三宅ほか, 2009) 後、ガラス瓶またはポリ瓶で、分析まで冷蔵または凍結保存 (Palais, 1985 ; 三宅ほか, 2009) される。一般に、環境試料の正確な分析のためには、試料を分析時まで可能な限り変質なく保存することが必要である。福崎ほか(1999)は、降水試料において無機イオン成分や有機酸分析のための試料保存方法として、ろ過、冷蔵および微生物による変質を防ぐためのバイオサイド(殺菌剤)添加の有無を検討している。その中でも黄砂時の降水のような懸濁物質が多い試料では、カルシウム化合物の溶出による  $\text{Ca}^{2+}$  濃度への影響を防ぐため、ろ過の有効性が報告されている。一方、低ダスト濃度である氷床コアをはじめとする、極域雪氷試料を対象とした冷蔵および凍結などの保存方法によるダスト試料への影響評価は、報告例が稀少であり、またこれらのダスト濃度への影響の規模もいまだ不明である。

本研究は、極域雪氷試料を対象として、分析に使用したレーザーパーティクルカウンターによるダスト分析過程と分析管理について改良を行った。また、保存容器の検討と、冷蔵または凍結の保存過程という観点からダスト濃度への影響の検討を行った。本論文では、これらを合わせて報告する。

## 2. 方 法

### 2.1. 使用機器

本研究ではダスト分析に、光散乱式レーザーパーティクルカウンター (MetOne 製, Model-211) を使用した (Fujii *et al.*, 2003 ; 三宅ほか, 2009)。ダストの分析は、初期の頃から現在に至るまで、電気的検知帯法 (コールターカウンター) が広く使われてきた (Marshall, 1963 ; Hamilton and Langway, 1967 ; Petit *et al.*, 1981, 1999 ; Thompson and Mosley-Thompson, 1981 ; Delmonte *et al.*, 2002 ; Lambert *et al.*, 2008)。一方、近年では光散乱式レーザーパーティクルカウンターを用いたダスト分析も行われ (Fujii *et al.*, 2003)、コールターカウンターに

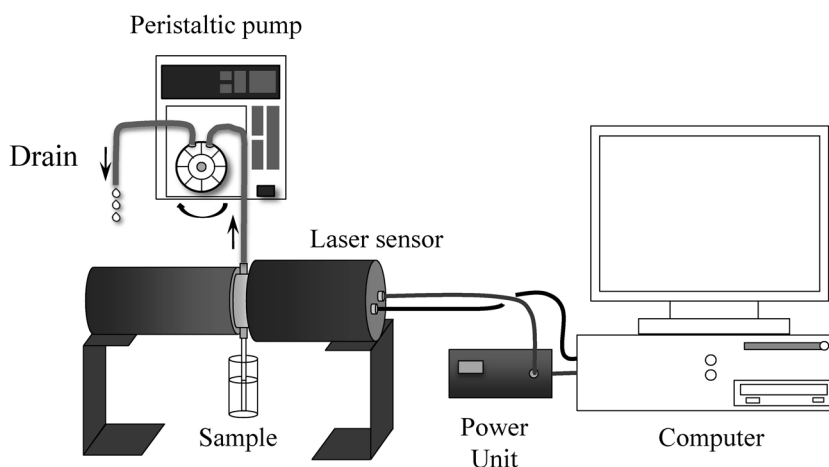


図 1 レーザーパーティクルカウンターの概略図  
Fig. 1. Schematic view of the laser particle counter.

よるダスト分析の際には必須となる電解質溶液の調整（飯田，2011）などの煩雑な手間が低減され，簡便かつ低バックグラウンドとなり精度の向上が計られている。光散乱式では，レーザー光照射による微粒子からの散乱光を，フォトダイオードで検出しパルス電圧へと変換，このパルスの高さがある閾値以上であれば微粒子として計数し，パルス電圧の高さを粒径へ，パルス数を微粒子数に変換する（飯田，2011）。図 1 に，本研究で使用したレーザーパーティクルカウンターの概略図を示す。本機器はレーザーセンサーに赤外線レーザーを利用しており，測定可能な粒径範囲は  $0.5\text{--}25\ \mu\text{m}$ ，精度は約 10% 以下，レーザーの寿命は 300000 時間とされている（Fujii *et al.*, 2003）。装置としては，レーザーセンサー本体と電源ユニットにコンピュータが接続されている。試料はレーザーセンサーの下に置かれ，フッ素樹脂製チューブを介してセンサーと，センサーはシリコンチューブを介してペリスタリックポンプ（Master Flex L/S, Cole-Parmer Instrument 製）と接続され，試料を送液する。本研究では，送液速度を  $50\ \text{m}/\text{min}^{-1}$  と設定した。本研究で使用したレーザーパーティクルカウンターは，クラス 10000 のクリーンルーム内に設置し，分析をはじめ，試料調整や使用する器具等の洗浄など，分析に関する操作はすべてこのクリーンルーム内で行った。なお，クリーンルームはアンピエントモニタ（アズワン製，SEM-1000）で常時空気中の  $0.3\ \mu\text{m}$  以上の微粒子濃度をモニターし，空気中からのダスト汚染に注意を払った。通常はクラス 1000–5000 前後で，クラス 10000 を超えることはほとんどなかった。本研究でのダストの分析方法は，三宅ほか（2009）と同様の方法で行った。すなわち，凍結または冷蔵保存されていた試料を室温に戻した後，50 ml ガラス製ねじ口瓶（マルエム製，No.7，ホウケイ酸ガラス製）に入れ希釈し，ペリスタリックポンプで送液し，本機器により試料 1 ml 中の微粒子の粒径と個数を測定した。以下，ダスト濃度の表記としては，数濃度（単位： $\text{particles m}^{-3}$ ）とそこから計算した体積濃度（（粒

径区分における最小粒径の球体積 + 最大粒径の球体積)  $\div 2$ , 単位: ppbv) のいずれか, または両方で示す. 希釈の際に使用する超純水は, あらかじめ減圧脱気により水中の溶存空気を除去し, ダスト分析のバックグラウンドを  $10\text{--}20 \text{ particles ml}^{-1}$  以下に低減させた. 測定時の試料の均一性を保つため, 試料は試験管ミキサー (アドバンテック製, SRT010AA) で一定時間<sup>かくはん</sup>攪拌した後, 脱気した超純水で希釈した. 気泡の発生によるバックグラウンドの増大を抑制するため, 測定時の試料の<sup>かくはん</sup>攪拌は行っていない. 測定結果は, レーザーセンサーに接続されたコンピュータで計算, 表示された. 分析に使用した純水は, 水道水を RO 膜とイオン交換処理等で精製 (Millipore 製, ELIX UV 20) したものを使用した. 超純水はこの純水を原水として, さらに Milli-Q Advantage (Millipore 製) で水の比抵抗  $18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$  以上, 有機炭素濃度  $5 \text{ ppb}$  以下に精製後, メンブレンフィルターでろ過されている. 分析および器具の洗浄には, この超純水を使用した.

## 2.2. レーザーパーティクルカウンターによるダスト分析法の改良

### 2.2.1. 繰り返し分析の精度

2.1 節で示した本研究のダスト分析法では, 分析精度は約 10% と報告されている (Fujii *et al.*, 2003). 分析の繰り返し精度を確認するため, あらかじめ洗浄した  $50 \text{ ml}$  ガラス製ねじ口瓶 (マルエム製, No.7, ホウケイ酸ガラス製) に, 純水と水道水を入れ, それぞれ 10 回分析を行った. 純水は希釈操作なくそのまま, 水道水は約 5 倍に希釈してダスト濃度の測定を行った.

### 2.2.2. ワイパーのブランクチェック

ダスト分析の際に使用される各種ワイパーについて, 定性的ではあるが超純水に与える影響を検討した. 対象としたワイパーは, クリーンルーム用ワイパーとして使用されるセルローズ製不織布 (小津産業製, ベンコット PS-2) とポリプロピレン製不織布 (Kimberly-Clark Professional 製, キムテクピュア W4), およびパラフィンフィルム (American National Can 製, パラフィルム), さらに産業用ワイパーとして広く実験室で使用されるパルプ製ウエス (日本製紙クレシア製, キムワイブ) の異なる材質の 4 種類である. これらの一部を包装容器から出し, あらかじめ洗浄した  $50 \text{ ml}$  ガラス製ねじ口瓶に入れた超純水に, 1–10 秒間 (セルローズ製不織布: 1, 10 秒, パラフィンフィルム: 1 秒, ポリプロピレン製不織布: 1, 3, 5, 10 秒, パルプ製ウエス: 1 秒) 浸漬した後, 引き上げ取り除いた. その後, ガラス製ねじ口瓶の水試料のダスト濃度を測定した.

### 2.2.3. 標準粒子測定によるセンサー感度変動の管理

本研究で使用したレーザーパーティクルカウンターのレーザーの寿命は 300000 時間とされている (Fujii *et al.*, 2003) が, 年単位では感度が変動する可能性がある. 固体微粒子濃度が保証された校正液も市販されているが, 正確な濃度を測定するために液中で均一に分散さ

せるための技術が必要なこと、高価なことなどから、日常の感度変動管理のためには不都合な面が多い。そこで比較的簡便な感度変化の確認として、ラテックス製の粒径 $2\mu\text{m}$ の標準粒子（ベックマン・コールター製、CC Size Standard L2、粒子の最頻直径 $2.061\mu\text{m}$ ）の参考濃度（ $7.5\times 10^6\text{ particles ml}^{-1}$ ）を基に、これを数百～8000 $\text{ particles ml}^{-1}$ となるよう超純水で希釈し、参考濃度と希釈倍率から計算した設定濃度と実際の測定濃度を比較し、両者の散布図から回帰直線の傾きを計算した。この操作を2006年8月と2009年10月に実施し、両者の回帰直線の傾きを比較することで、パーティクルカウンターの感度変動を確認した。これら標準粒子試料の希釈の際には、手動または試験管ミキサーで十分攪拌<sup>かくはん</sup>を行い、均一性の確保に努めた。

また複数のラテックス製標準粒子を用いて、以下の様な感度変動の確認も行った。いずれもベックマン・コールター製の粒径 $1\mu\text{m}$ （N4 Size Control L1000、粒子の最頻直径 $1088.6\pm 65.3\text{ nm}$ ）、 $2\mu\text{m}$ （CC Size Standard L2、粒子の最頻直径 $2.061\mu\text{m}$ ）、 $5\mu\text{m}$ （CC Size Standard L5、粒子の最頻直径 $5.095\mu\text{m}$ ）、 $10\mu\text{m}$ （CC Size Standard L10、粒子の最頻直径 $10.13\mu\text{m}$ ）の4種の標準粒子を、2lホウケイ酸ガラス製ねじ口瓶（アズワン製）に入れた超純水に添加し、希釈・調整した。使用した2lホウケイ酸ガラス製ねじ口瓶は、あらかじめ中性洗剤で洗浄後、超音波洗浄を繰り返して十分洗浄した。希釈の方法は、中性洗剤での洗浄後超音波で十分洗浄した2lねじ口瓶に超純水を入れ、粒径 $2\mu\text{m}$ 、 $5\mu\text{m}$ 、 $10\mu\text{m}$ では、標準粒子原液をそれぞれ8滴、13滴、13滴を滴下した。粒径 $1\mu\text{m}$ では、あらかじめ十分に洗浄した50mlねじ口瓶（マルエム製）に、標準粒子原液1滴を滴下し、約50mlの超純水で希釈したものを約4ml採取し、前述した超純水を入れた2lねじ口瓶に入れた。希釈した標準粒子を入れた2lねじ口瓶には、超純水を合計約2l入れ十分に混合後、超音波洗浄を2回行った50mlねじ口瓶（マルエム製）に、共洗いをした後分注した。分注した標準試料は、冷蔵庫内で約 $4^{\circ}\text{C}$ にて保存した。上述したように、これら標準粒子試料の希釈の際には手動または試験管ミキサーで十分攪拌<sup>かくはん</sup>を行い、均一性の確保に努めた。

このように作成した標準粒子試料は、2013年6月10日、11日、12日、7月18日、9月18日、12月9日に、レーザーパーティクルカウンターで分析を行った。各実験日での分析回数は、6月10日は4回、他は3回だった。1実験日に分注した標準粒子1瓶を使用し、再使用はしなかった。分析の際冷蔵庫から取り出した標準粒子試料は、室温に戻した後試験管ミキサーで攪拌<sup>かくはん</sup>後1時間脱気を行い、気泡を取り除いた後に分析を行った。

## 2.3. ダスト分析用試料の保存容器の検討

### 2.3.1. 試料の保存容器の検討

氷床コア試料は、前処理後分析まで容器に入れた状態で保存される。ダスト分析用試料の場合、ガラス製容器を用いることが多い（三宅ほか、2009）。ここでは、2種類のガラス製

ねじ口瓶（アズワン製，スクリュー管瓶 No.4，容量 13.5 ml，ホウケイ酸ガラス製，以下，アズワン製ガラス瓶；日電理化硝子製，ねじ口瓶 SV-15，容量 15 ml，ホウケイ酸ガラス製，以下，日電理化製ガラス瓶）と気密性を保つための蓋（キャップ：アズワン製，日電理化硝子製ともポリプロピレン）の内側に使用するパッキン（アズワン製，SPP ハイシートとパッキンなしの 2 通り；日電理化硝子製，ソフトロン P.P.（ポリプロピレン）貼り，フッ素樹脂/フッ素樹脂，シリコン，ニトリル，フッ素樹脂/シリコン（接液面：フッ素樹脂），フッ素樹脂/ニトリル（接液面：フッ素樹脂），銀貼りコルク（接液面：銀箔）の 7 種類とパッキンなしの 8 通り）について，冷蔵および凍結過程による変化がどの程度影響するか検討した。

それぞれの容器およびパッキンについて，あらかじめ超純水と超音波洗浄機で洗浄し，脱気した超純水を入れ，容器を立てた状態（Vertical：鉛直）と横にした状態（Horizontal：水平）の 2 種類でのダスト濃度を測定した。次に，ダスト分析用試料の保存への適合性が高いと判断された容器およびパッキンの組み合わせに対し同じ状態の試料を作成し，冷蔵庫（4℃程度）での冷蔵保存または冷凍庫（-20℃程度）内での凍結保存の後，1-7 日経過後ダスト濃度を測定した。

### 2.3.2. 試料採取時の試料容器の検討

極域でのダスト分析用の雪氷試料の採取に適したポリ瓶について検討した。ダスト分析用試料としてはガラス瓶の使用が多いが，極域での試料採取におけるの利便性の観点から，破損しにくく軽いポリ瓶の適性について検討した。

ポリ瓶として，容積が 125 ml と 250 ml の広口円筒容器（サーモフィッシャーサイエンティフィック製，2116，本体：ポリカーボネート製，キャップ：ポリプロピレン製，125 ml および 250 ml）を用いた。超純水と超音波洗浄機であらかじめ洗浄した広口円筒容器に，超純水を 50 ml 程度入れ蓋をした後，できるだけ気泡が発生しないよう容器を回転させた。容器に入れる超純水は，125 ml ポリ瓶にはガラス製ビーカーに採水後 15 分程度放置したものを，250 ml ポリ瓶には 3 時間程度減圧脱気したものを，それぞれ使用した。超純水を入れたポリ瓶は，脱気しない水の場合，横または天地を逆にして約 1 時間放置したのちに，脱気した水の場合はそのままで，ダスト濃度の測定を行った。また脱気の有無による超純水中のダスト濃度の把握のため，上記の方法による超純水を，50 ml ガラス製ねじ口瓶においてダスト濃度の測定を行った。

さらに，グリーンランドの氷床コアの深層掘削地点である NEEM（77.45°N，51.06°W，NEEM community members，2013）近傍の積雪試料の採取の際，これらのポリ瓶を使用した。試料採取は 2010 年に行い，本研究で使用した試料のうち，D38 は 5 月 17 日，D45，D63，D64 は 5 月 18 日にそれぞれ採取した。分析まで凍結保存された後，試料のダスト濃度の測定は 2011 年 10 月に行った。その後約 4℃で冷蔵保存し，2013 年 4 月に再度ダスト濃度測定を行った。

## 2.4. 試料保存方法とダスト濃度への影響の検討

### 2.4.1. 冷蔵保存によるダスト濃度への影響

冷蔵保存期間の長さによるダスト濃度への影響を検討した。洗浄済みのセラミックナイフで表面の汚染を除去した南極の氷山氷を、ダスト濃度への汚染の影響の少ないノンパウダーポリエチレン製袋（三宅ほか，2009）に入れ融解し、ガラス製ねじ口瓶に移した後、ダスト濃度測定を行った後に冷蔵保存した。冷蔵保存した71日間の間に7回ダスト濃度を測定した。

また氷床コアである第1期ドームふじ氷床コアについて、3箇所深度からの9試料（試料ID: 06-178-1~3, 06-200-1~3, 07-049-3~5, 年代は33000~35700年前（Kawamura *et al.*, 2007））を前処理（三宅ほか，2009）後、ダスト測定を行った。その後478~511日間冷蔵保存した後、再度ダスト濃度を測定し、両者を比較した。

なお氷山氷、第1期ドームふじ氷床コアのいずれの試料も、15 ml ガラス製ねじ口瓶とパッキンなしのポリプロピレン製蓋（いずれも日電理硝子製）を使用し、立てた状態で冷蔵保存した。

### 2.4.2. 凍結保存によるダスト濃度への影響

凍結保存によるダスト濃度への影響を検討した。2.4.1項で使用した冷蔵保存を検討したドームふじ氷床コア試料を、冷凍庫にて-20℃程度で凍結させた。4日間保存後融解し、再度ダスト濃度を測定し両者を比較した。

### 2.4.3. 分散剤添加によるダスト濃度への影響

分散剤の添加によって、ダスト濃度が冷蔵および凍結過程で受ける影響を検討した。分散剤は、液中に分散した微粒子の再凝集の防止を目的として添加される。その分散メカニズムは、分散剤が水中でイオン状態への解離により、そのイオンが微粒子表面を制御することで静電的に微粒子どうしを反発させる方法と、高分子界面活性剤や高級脂肪酸の分子が微粒子表面に吸着し、その立体障害によって微粒子どうしの接近を防止する方法の2種類が考えられている（椿・早川，2001）。

表面の汚染を除去した南極氷床の表面雪を、前述のノンパウダーポリ袋に入れ、熱シール後、融解した。融解後、試料を約30 ml ずつ、100 ml ねじ口メディウム瓶（アズワン製、本体：ホウケイ酸ガラス製）、125 ml 広口円筒容器（サーモフィッシャーサイエンティフィック製、2116、本体：ポリカーボネート製）、50 ml ガラス製ねじ口瓶（マルエム製、No.7、本体：ホウケイ酸ガラス製）に取り分けた。ねじ口メディウム瓶および広口円筒容器の一つには、分散剤タイプIAを1滴添加した。またガラス製ねじ口瓶は、分散剤無添加と各種分散剤を1滴ずつ添加したものを作成した。使用した分散剤は、すべてベックマン・コールター製で、以下の通りである（ベックマン・コールター株式会社，2014）。

- ・分散剤タイプIA：非イオン性界面活性剤（主成分の製品名：Triton X-100）
- ・分散剤タイプIB：非イオン性界面活性剤（主成分の製品名：Tween 20）



- ・分散剤タイプⅠC: 非イオン性界面活性剤 (主成分の製品名: Neodol 91 6)
- ・分散剤タイプⅡA: 陰イオン性 (主成分の製品名: Naconol 90F)
- ・分散剤タイプⅢA: 陽イオン性 (主成分の製品名: Ethomeen C/15)

分散剤を添加した試料および無添加の試料のダスト濃度を、レーザーパーティクルカウンターでそれぞれ測定した。次に試料を約4℃の冷蔵庫内で一週間保存後、再度レーザーパーティクルカウンターで測定した。

冷蔵保存後の濃度を測定した試料を、約-20℃の冷凍庫に入れ凍結保存した。翌日試料を融解後、上記と同様にダスト濃度を測定した。

### 3. 結果と考察

#### 3.1. ダスト分析方法の改良

##### 3.1.1. 校正曲線の修正と粒径区間の変更

前述の様に、光散乱式レーザーパーティクルカウンターでは、レーザー光照射による液中固体微粒子の散乱光をパルス電圧に変換し、パルス電圧の高さを粒径に、パルス数を固体微粒子数に変換する。本研究で使用したレーザーパーティクルカウンターは、あらかじめ出荷時にレーザーセンサーごとに、固体微粒子の粒径とその電圧の関係が示された校正曲線がデータ処理ソフトに入力されており、これを基に固体微粒子の粒径を計算している。今回、この校正曲線がセンサー交換後も交換前の古いセンサーの校正曲線のままだったことが判明した。そのため、交換後のセンサーを使用して測定したダストデータの修正のため、校正曲線の修正とそれに伴う粒径区間の変更を行った。

図2に新(No.000300083)と旧(No.963461613)二つのレーザーセンサーの校正曲線を示す。図の横軸はダスト粒径( $\mu\text{m}$ )、縦軸がパルス電圧(mV)を示す。校正曲線の修正は、旧センサーの校正曲線の任意の粒径において、この電圧に等しい新センサーでの粒径をこの図から計算し、粒径の修正を行った。

この修正に先立ち、従来のダスト分析の粒径区分のうち、0.52-5.04  $\mu\text{m}$  (0.52-0.63  $\mu\text{m}$ , 0.63-0.79  $\mu\text{m}$ , 0.79-1.00  $\mu\text{m}$ , 1.00-1.26  $\mu\text{m}$ , 1.26-1.59  $\mu\text{m}$ , 1.59-2.00  $\mu\text{m}$ , 2.00-2.52  $\mu\text{m}$ , 2.52-3.17  $\mu\text{m}$ , 3.17-4.00  $\mu\text{m}$ , 4.00-5.04  $\mu\text{m}$  の10区間)の区間数も見直しを行った。ダスト濃度の測定データを再検討した結果、これらの粒径範囲のうち、図2に示したレーザーセンサーの校正曲線において、粒径2.52  $\mu\text{m}$ 付近ではその傾きが小さいため、この付近の粒径での固体微粒子の粒径と個数の精度が、他の粒径範囲よりもよくないと思われた。そのため可能な限りダスト濃度が計算できるよう、2.00-2.52  $\mu\text{m}$ と2.52-3.17  $\mu\text{m}$ の粒径区間を一つの区間として計算することとした。また測定したパルス電圧の高さとパルス数のデータからダスト粒径と濃度を計算するマクロプログラムを作成し、従来の測定粒径範囲である0.52-3.11  $\mu\text{m}$ だけでなく、機器の測定粒径範囲のほぼすべてである0.52-25.0  $\mu\text{m}$ において、

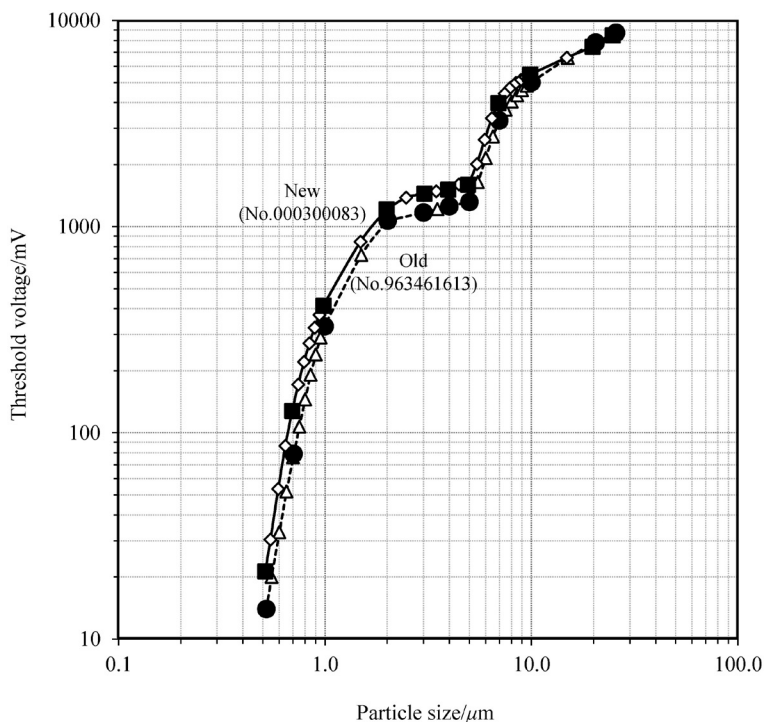


図 2 レーザーパーティクルカウンターの新（実線および■と◇）と旧（破線および●と△）の校正曲線。■および●は実測値，◇および△は内挿値。

Fig. 2. New calibration curve (solid line, closed squares and open diamonds) and old calibration curve (broken line, closed circles and open triangles) of the sensors of the laser particle counter. Closed squares and closed circles show measured values, and open diamonds and open triangles show interpolated values.

粒径とダスト濃度が得られるようになった。

これらの修正を行った新旧のダスト濃度の粒径区分を表 1 に示す。0.52-5.04  $\mu\text{m}$  の粒径区間は、10 区間が 9 区間に、粒径範囲が 0.52-3.11  $\mu\text{m}$  に修正された。0.52-16.00  $\mu\text{m}$  については区間数の変更はないが、粒径範囲は 0.52-16.47  $\mu\text{m}$  に修正された。新旧で対応する粒径範囲での数濃度は変化しない。例えば旧校正曲線で、0.52-5.04  $\mu\text{m}$  または 0.52-16.00  $\mu\text{m}$  で測定したダストの粒径区間の総和の数濃度自体は、新校正曲線での新しい粒径範囲の総和の数濃度と変わらない。一方、粒径範囲から計算する体積濃度は変更が必要となる。以下のダスト濃度の計算は、すべて修正された新校正曲線で行い、また以前の測定済みデータは上記の粒径範囲の修正を行った。

またパルス電圧の閾値（最小粒径とする 0.52  $\mu\text{m}$  でのパルス電圧）は、旧校正曲線では 14 mV、新校正曲線では 21 mV となっていた。このため、校正曲線の修正当初はパルス電圧の閾値を 21 mV としていた。しかし、その後標準粒子を用いた分析を行った結果、閾値で

表 1 レーザーパーティクルカウンターの校正曲線と粒径区間変更に伴う a) 0.52–5.04  $\mu\text{m}$  と b) 0.52–16.00  $\mu\text{m}$  の粒径範囲

Table 1. Particle size ranges of a) 0.52–5.04  $\mu\text{m}$  and b) 0.52–16.00  $\mu\text{m}$  corrected using the calibration curve and particle size ranges of the laser particle counter.

a) 0.52–5.04  $\mu\text{m}$

Previous (S/N: 963461613)	0.52	0.63	0.79	1.00	1.26	1.59	2.00	3.17	4.00	5.04
Corrected (S/N: 000300083)	0.52	0.56	0.71	0.98	1.27	1.57	1.82	2.11	2.55	3.11

b) 0.52–16.00  $\mu\text{m}$

Previous (S/N: 963461613)	0.52	0.71	1.00	1.42	2.00	2.82	4.00	5.70	8.00	11.15	16.00
Corrected (S/N: 000300083)	0.52	0.63	0.98	1.41	1.81	1.93	2.55	5.71	7.08	11.25	16.47

Unit:  $\mu\text{m}$ .

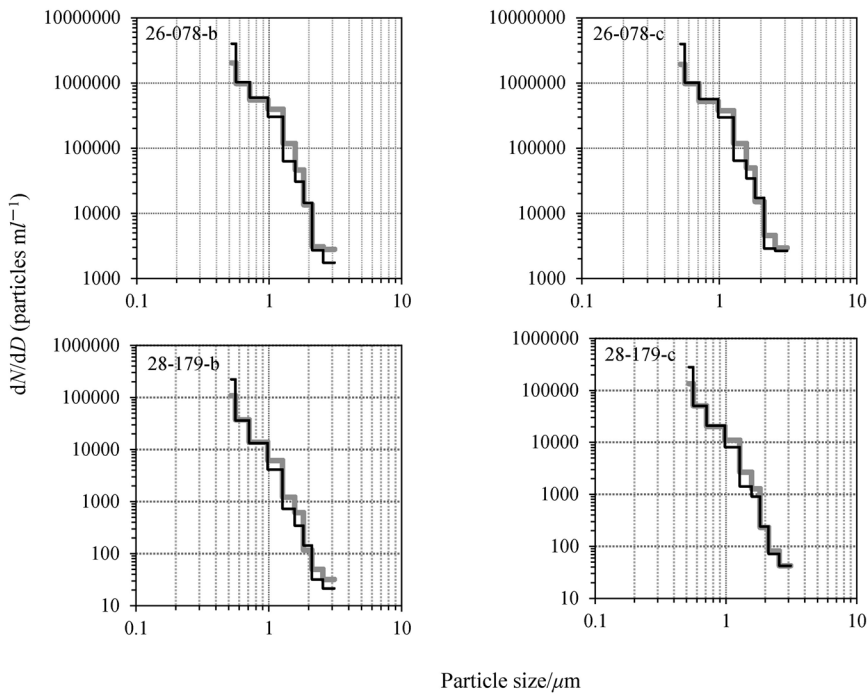


図 3 第 2 期ドームふじ氷床コア試料によるレーザーパーティクルカウンターの校正曲線の閾値変更に伴うダスト粒径分布の変化。閾値 21 mV のダスト粒径を灰色実線、14 mV のダスト粒径を黒実線で示す。

Fig. 3. Changes in dust size distributions measured using a laser particle counter, corrected using threshold values from 21 to 14 mV, for analyses of samples from the Dome Fuji ice core II. Gray and black solid lines show the dust size distributions for threshold values of 21 and 14 mV, respectively.

ある 21 mV 以下でもパルス変化が見られたこと、コールターカウンターの分析結果とは閾値が 14 mV の方が整合的であること、粒径 0.5  $\mu\text{m}$  の標準粒子の分析結果でも 14 mV の方が

表 2 第 2 期ドームふじ氷床コア試料によるレーザーパーティクルカウンターの校正曲線の閾値変更に伴うダスト濃度の変化

Table 2. Changes in dust concentrations measured by the laser particle counter when corrected using threshold values from 21 to 14 mV, for samples of the Dome Fuji ice core II.

Sample ID	Dust number concentration		Dust volume concentration	
	21 mV	14 mV	21 mV	14 mV
26-078-b	544000	596000	289	281
26-078-c	529000	584000	299	289
28-179-b	16000	19500	5.06	5.45
28-179-c	22872	27500	8.41	9.01

Units: Number concentration in particles  $m^{-1}$ .

Volume concentration in ppbv.

表 3 純水と水道水におけるダスト濃度の繰り返し分析の精度

Table 3. Precisions of replicate analyses of dust concentrations in pure water and tap water:

	Pure water	Tap water
<i>n</i>	10	10
Mean	2730	20000
SD <sup>1)</sup>	51.7	415
CV <sup>2)</sup>	1.9	2.1

Units: Mean and SD in particles  $m^{-1}$ , CV in %.

1) Standard deviation.

2) Coefficient of variance.

整合的であることから、最終的に<sup>しきいち</sup>閾値を 14 mV とした。このため、第 2 期ドームふじ氷床コア (2399.50 m 以深) のダスト分析試料のうち、<sup>しきいち</sup>閾値を 21 mV として計算した試料は<sup>しきいち</sup>閾値を 14 mV として再計算を行った。図 3 に第 2 期ドームふじ氷床コアにおいて、<sup>しきいち</sup>閾値が 21 mV と 14 mV の計算による粒径範囲 0.52–3.11  $\mu m$  における数濃度での粒径分布と、表 2 に数濃度と体積濃度を示す。これによると、<sup>しきいち</sup>閾値の変更により特に小粒径で濃度が大きくなっている。数濃度はいずれも 10–20% 増加するが、体積濃度は濃度レベルによって増大するものと減少するものがあることがわかる。

### 3.1.2. 繰り返しの分析精度

表 3 に純水と水道水によるダスト濃度の繰り返しの分析精度の結果を示す。いずれも 10 回測定を行い、低濃度 (平均 2730 particles  $m^{-1}$ ) の純水でも、高濃度 (平均 20000 particles  $m^{-1}$ ) の水道水のいずれも変動係数は 2% 程度と、良好な結果が得られた。本機器による精度は約 10% 以下とされ (Fujii *et al.*, 2003)、機器は良好な状態にあるといえる。

表 4 セルロース製不織布, パルプ製ウエス, パラフィンフィルムおよびポリプロピレン製不織布の浸漬による粒径  $0.52\text{--}3.11\ \mu\text{m}$  におけるダスト濃度

Table 4. Dust concentrations for particle sizes of  $0.52\text{--}3.11\ \mu\text{m}$  soaked in cellulosic nonwoven, paper waste, plastic paraffin film, and nonwoven polypropylene.

Wiper	Soaked time/sec.	Dust concentration/ particles $\text{m}^{-1}$
Cellulosic nonwoven	1	308
	10	4200
Paper waste	1	285
Plastic paraffin film	1	197
Polypropylene nonwoven	1	102
	1	25.7
	3	214
	5	681
	10	426

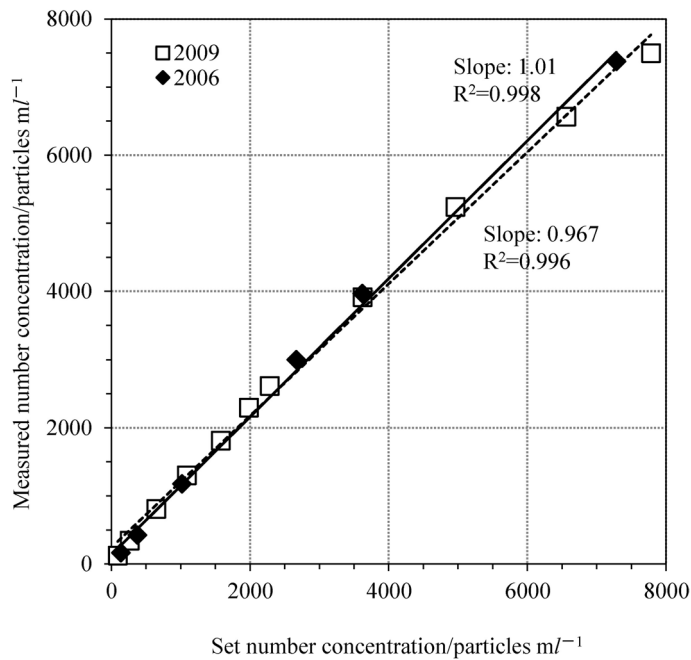


図 4 標準粒子の設定濃度と測定濃度の比較

Fig. 4. Comparison between setup and measured concentrations of standard particles.

### 3.1.3. ワイパーのダストブランク濃度

表 4 に、セルロース製不織布（ベンコット）、パルプ製ウエス（キムワイブ）、パラフィンフィルム（パラフィルム）、ポリプロピレン製不織布（キムテクピュア）の超純水への浸漬による粒径  $0.52\text{--}3.11\ \mu\text{m}$  のダスト濃度を示す。浸漬時間 1 秒で、ダスト総濃度で比較した場合、最も濃度が低いのはポリプロピレン製不織布であり、ダスト濃度は  $102\ \text{particles}\ \text{mL}^{-1}$

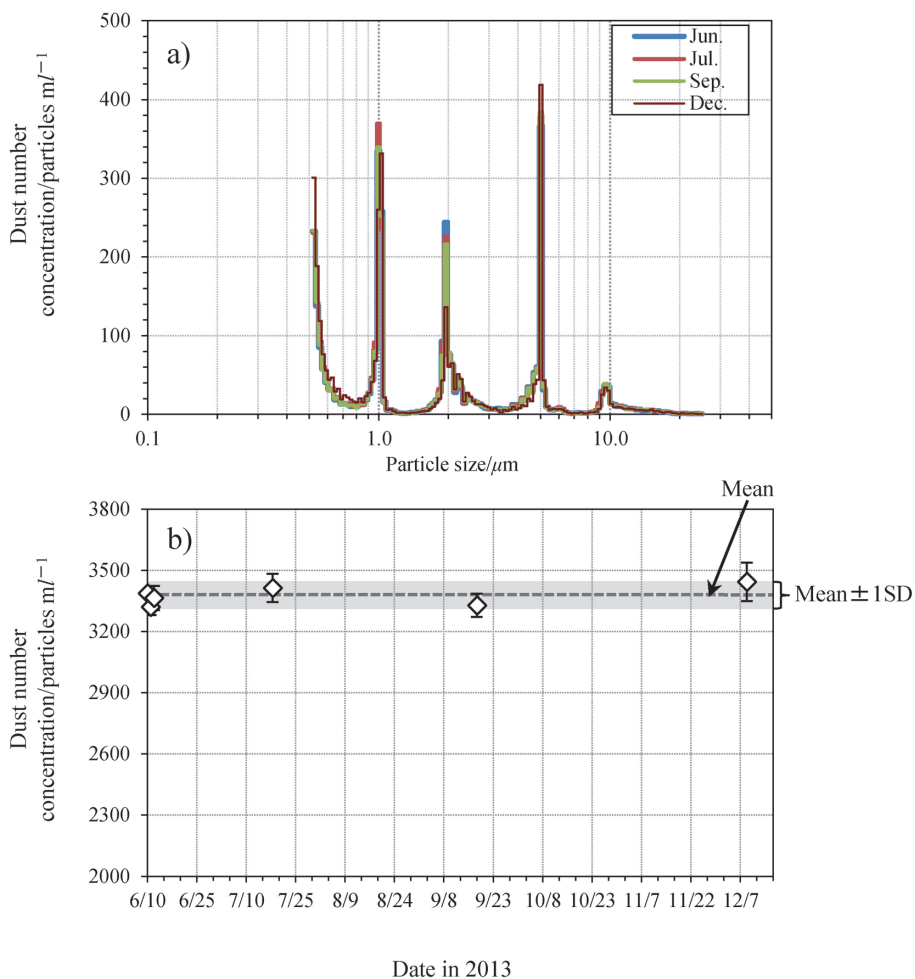


図 5 2013 年 6 月, 7 月, 9 月, 12 月における粒径  $0.52\text{--}25.0\ \mu\text{m}$  での標準粒子の a) 粒径分布, b) ダスト数濃度の変化. エラーバーは各分析日での標準偏差, 灰色破線は全分析の平均値 ( $3380\ \text{particles}\ \text{mL}^{-1}$ ), 灰色帯は平均値  $\pm$  標準偏差 ( $67.7\ \text{particles}\ \text{mL}^{-1}$ ) を示す.

Fig. 5. Temporal changes in a) size distribution and b) dust number concentrations in standard particles for particle sizes  $0.52\text{--}25.0\ \mu\text{m}$  measured in June, July, September and December of 2013. Error bars show the one standard deviation of individual analysis days. The gray dashed line and gray shaded zone show the mean value of total dust analyses ( $3380\ \text{particles}\ \text{mL}^{-1}$ ) and the mean  $\pm$  one standard deviation ( $67.7\ \text{particles}\ \text{mL}^{-1}$ ), respectively.

および  $25.7 \text{ particles ml}^{-1}$  と、ブランクに相当する超純水のダスト濃度は  $19.4 \text{ particles ml}^{-1}$  と同程度か数倍高かった。しかしこれらの濃度は他のワイパーの結果と比較すると、2分の1～数分の1程度だった。続いて低濃度の順に、パラフィンフィルム、パルプ製ウエス、セルロース製不織布となった。

また、ダスト濃度の低かったポリプロピレン製不織布では、浸漬時間を変化させダスト濃度を測定したが、ダスト濃度は必ずしも浸漬時間に直線的には比例しなかった。定量的な議論は難しいものの、定性的にはポリプロピレン製不織布のダストブランクが最も低いと考えられる。

本研究の極域雪氷試料のような低濃度ダスト試料の分析では、特に<sup>はっじん</sup>発塵を抑制する必要がある。これらの結果から、他のワイパーよりもポリプロピレン製不織布の使用が推奨される。実際のダスト分析の際も、測定に使用するガラス製ねじ口瓶の乾燥時の床面や、測定に使用する超純水を入れたガラス製ビーカーの覆いなどに使用し、<sup>はっじん</sup>発塵の影響をできるだけ抑制している。

### 3.1.4. 標準粒子測定によるセンサー感度変動の管理

図4に、2006年8月と2009年10月に行った標準粒子の測定結果と設定濃度の比較を示す。一次回帰直線の傾きは、2006年は1.01、2009年は0.967と大きな変動は見られなかった。この結果から、レーザーパーティクルカウンターの感度は、年単位においても安定していることが確認された。

また図5に2013年6月、7月、9月、12月における作成した標準粒子の粒径  $0.52\text{--}25.0 \mu\text{m}$  での粒径分布と、ダスト数濃度の変化を示す。粒径分布は各月の平均値を示す。またダスト数濃度は、各測定日の平均値と標準偏差で示した。粒径分布では、標準粒子4種 ( $1 \mu\text{m}$ ,  $2 \mu\text{m}$ ,  $5 \mu\text{m}$ ,  $10 \mu\text{m}$ ) によるピークが見られた。いずれのピークとも、良好な再現性を保っていることが確認された。中でも  $2 \mu\text{m}$  と  $5 \mu\text{m}$  の二つのピークは、ピークが測定した4回とも同一の粒径一区間で重複しており、高い再現性を示した。またダスト数濃度の全分析の平均値は、 $3380 \pm 67.7 \text{ particles ml}^{-1}$  で変動係数 2.0% ( $n=19$ ) だった。標準粒子試料作成後の約6カ月間、いずれの分析日の平均値も、この全体平均値の標準偏差の範囲内に収まり、レーザーパーティクルカウンターの分析精度である10%以内だった。またこの期間中で、標準粒子試料の大幅な減少や増加など、明らかな異常は確認されず、少なくとも半年間程度は、本方法がレーザーパーティクルカウンターの精度管理に有効であることが示された。

## 3.2. ダスト分析用試料の容器の検討

### 3.2.1. 試料の保存容器の検討

表5に、アズワン製および日電理化学硝子製の2種類のガラス製ねじ口瓶とパッキン（ライナー）の計9種類（パッキンなしを含む）の冷蔵および凍結保存によるダスト濃度の測定結

表 5 ガラス製ねじ口瓶とバッキングにおける冷蔵および凍結保存による超純水のダスト濃度と粗大粒子の割合  
 Table 5. Dust concentrations in blanks and large particle ratios of ultrapure water in two types of glass screw bottle and nine types of packing, after storage by refrigeration and freezing.

Bottle Packing type (Liner)	Initial			Refrigerated									Frozen								
	Vertical			Horizontal			Vertical			Horizontal			Vertical			Horizontal					
	Concentration	Large particle ratio	n	Concentration	Large particle ratio	n	Concentration	Large particle ratio	n	Concentration	Large particle ratio	n	Concentration	Large particle ratio	n	Concentration	Large particle ratio	n			
13.5 ml glass bottle <sup>1)</sup> (Polyethylene)	-	-	-	779 ± 483	6.9 ± 2.6	5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-			
No packing	78.8 ± 101	6.9 ± 3.8	10	98.6 ± 86.6	6.8 ± 2.8	8	61.5 ± 26.8	7.5 ± 5.1	7	106 ± 106	7.5 ± 2.8	9	368 ± 194	9.6 ± 2.6	7	382 ± 196	8.2 ± 0.1	3			
Softlon	42.3 ± 23.0	9.7 ± 7.3	6	286 ± 133	7.3 ± 2.3	16	186 ± 61.1	9.0 ± 2.3	8	696 ± 377	11.5 ± 5.3	10	749 ± 697	7.6 ± 4.1	2	1055 ± 614	8.4 ± 5.4	18			
Fluorine resin	-	-	-	335 ± 240	7.8 ± 6.9	11	201 ± 149	7.0 ± 2.2	5	508 ± 442	10.4 ± 2.4	16	-	-	-	1700 ± 1360	12.8 ± 3.3	14			
Silicon	-	-	-	3010 ± 1530	10.9 ± 1.2	5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-			
Nitrile rubber	-	-	-	12800 ± 3830	31.2 ± 17.6	3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-			
15 ml glass bottle <sup>2)</sup>	-	-	-	206 ± 183	9.0 ± 8.0	10	112 ± 55.3	4.7 ± 2.4	5	441 ± 281	7.6 ± 2.9	10	-	-	-	1260 ± 695	8.7 ± 2.3	8			
Fluorine resin/Silicon <sup>3)</sup>	-	-	-	256 ± 165	5.3 ± 3.0	8	131 ± 102	4.2 ± 2.7	5	603 ± 343	8.3 ± 2.1	10	-	-	-	1070 ± 669	9.6 ± 2.0	8			
Fluorine resin/Nitrile <sup>3)</sup>	-	-	-	458 ± 333	5.2 ± 2.2	2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-			
Cork covered with silver foil	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-			

- : No data.  
 Large particle ratio: Percentage of microparticles more than 0.98 μm in diameter.

Unit: Concentration in particles m<sup>-3</sup>; Large particle ratio in %.

1) ASONE Co. LTD.

2) Nichiden-Rika Glass Co. LTD.

3) Wetted surface: Fluorine resin.



果を示す。結果は、粒径 0.52–3.11  $\mu\text{m}$  の数濃度と、測定結果から計算した粗大粒子（粒径 0.98–3.11  $\mu\text{m}$ ）の割合（Large Particle Ratio）を % で示した。これらを、容器、パッキンおよび操作ごとにまとめ、平均値と標準偏差、試料数を示した。

超純水を入れただけの初期状態（Initial）のダスト濃度を比較すると、鉛直（Vertical）は水平（Horizontal）よりも低い傾向にあり、実際に測定した2種の濃度は最大で平均 78.8 particles  $\text{m}^{-1}$  と極めて低かった。水平では、日電理化製ガラス瓶において、シリコンまたはニトリル製パッキンではそれぞれ平均 3010, 12800 particles  $\text{m}^{-1}$  と、他と比較して極めて高濃度だった。またニトリル製パッキンにおける粗大粒子の割合も、平均 31.2% と他よりも大きく、パッキン自体からの汚染が大きいと考えられた。これらに加え、銀貼りコルクも、濃度自体は平均 458 particles  $\text{m}^{-1}$  と著しく高くはなかったものの、潜在的にコルク側からの汚染の可能性が考えられた。このため、シリコン、ニトリルおよび銀貼りコルクのパッキンの使用は、低ダスト濃度である極域雪氷試料の保存容器としては適さないと判断し、以後の冷蔵および凍結保存の実験は実施しなかった。残りのガラス瓶とパッキンの組み合わせは、平均数十～数百 particles  $\text{m}^{-1}$  と、極域氷床コアでダスト濃度が低い間氷期の試料の数千 particles  $\text{m}^{-1}$  に比較して低い値だった。その中で、日電理化製ガラス瓶のパッキンなしでは、ダスト濃度が平均 98.6 particles  $\text{m}^{-1}$  と最も低く、また粗大粒子の割合も平均 6.8% と低い値だった。

次に冷蔵試料について、日電理化製ガラス瓶で検討した。パッキンなしでは、鉛直・水平のどちらでもダスト濃度は低く、高かった水平でも平均 106 particles  $\text{m}^{-1}$  で、鉛直では平均 61.5 particles  $\text{m}^{-1}$  と同条件の初期状態での平均濃度よりも低かった。また粗大粒子の割合は、初期状態の値とは誤差範囲内だった。その他の種類のパッキンでは鉛直で、平均 112–201 particles  $\text{m}^{-1}$  と比較的低濃度だった。一方、水平では平均 441–696 particles  $\text{m}^{-1}$  と、鉛直より濃度が高い傾向にあった。このことは、たとえあらかじめ超純水で超音波洗浄した蓋やパッキンでも、超純水が接触することで、ダストの汚染がゼロではないことを示す。ソフトロンやフッ素樹脂のキャップでは、実験日によっては平均 1000 particles  $\text{m}^{-1}$  以上のときもあった。実際には、試料を冷蔵保存する際は、水平よりも鉛直で立てて保存する機会の方が多いと思われる。そのため、冷蔵保存ではダスト濃度の汚染は、低濃度の間氷期試料の濃度レベルと比較しても小さいと考えられる。

さらに、凍結試料について検討した。全般的に冷蔵保存よりも、ダスト濃度が大きい傾向にあった。アズワン製ガラス瓶では、鉛直で 3260 particles  $\text{m}^{-1}$ （試料数 1）、水平で平均 6930 particles  $\text{m}^{-1}$  と、初期状態のダスト濃度（平均 779 particles  $\text{m}^{-1}$ ）に比較して、数倍高かった。一方、日電理化製ガラス瓶では、鉛直・水平ともダスト濃度はパッキンなしが最も低く、鉛直では平均 368 particles  $\text{m}^{-1}$ 、水平では平均 382 particles  $\text{m}^{-1}$  と両者同程度であり、初期状態および冷蔵での同一条件の濃度と比較して、約 4–6 倍高くなった。一方、粗大粒子の割

合は、鉛直で平均 9.6%、水平で平均 8.2%と、冷蔵と比較してやや高くなる傾向にあったが、初期状態・冷蔵ともに標準偏差が大きく、これらの差は明瞭ではなかった。

日電理化製ガラス瓶のうちパッキンなしとソフトロン製パッキンについては、初期状態、冷蔵および凍結試料のそれぞれにつき鉛直と水平両方の実験を行ったが、いずれも鉛直よりも水平の方がダスト濃度が高くなった。これには前述したように超純水と接するパッキンまたは蓋からの汚染が主な原因と考えられるが、ほかに保管中のダストの沈降による偏在の可能性も検討した。これらの測定結果のうち、ダスト測定の際の試料量の確保のために、2-4個の試料をまとめて測定したものと1個ずつ測定したものがある。このうちより均一性が確保されていると考えられる複数個試料をまとめて測定したダスト濃度は、必ずしも1個ずつ測定したダスト濃度より高い訳ではなかった。このため、ダスト偏在の影響は、パッキンまたは蓋からの汚染に比較して、小さいか限定的であると考えられる。

一方、他の種類のパッキンでは、鉛直でのソフトロンが平均  $749 \text{ particles m}^{-1}$  以外ですべて平均ダスト濃度が  $1000 \text{ particles m}^{-1}$  以上と高くなった。平均濃度が最も高かったのは、水平でパッキンがフッ素樹脂のもので、 $1700 \text{ particles m}^{-1}$  だった。なお粗大粒子の割合でもフッ素樹脂のものが最も大きく、平均 12.8%と凍結では唯一 10% を超過した。これらは初期状態で同一条件のダスト濃度と比較して、約 4-18 倍高かった。

以上の実験結果から、ダスト濃度の汚染が最も少ないものは、日電理化製ガラス瓶でのパッキンなしであった。この場合、ブランクである初期状態のダスト濃度に比較して、冷蔵させた場合はほぼ同程度、凍結させた場合は約 5-6 倍高いダスト濃度になるものの、これらの値は他のパッキンとガラス瓶の組み合わせよりも数分の一の濃度であり、なおかつ極域氷床コアで低濃度である間氷期のコアのダスト濃度の数千  $\text{particles m}^{-1}$  と比較しても、この組み合わせがダスト濃度へ与える影響が最も少ないと考えられる。本研究によって、ダスト分析試料用の保存容器に関して、特に低濃度である極域雪氷試料に適した保存容器と、保存過程での試料へ影響について一定の情報を得ることができた。

ガラス瓶を使用して試料を保存する場合、上述のようにパッキンなしとすると、パッキンを使用した場合と比較して蓋と本体の間の気密性が減少し、長期保存の際ガラス瓶内の試料が蒸発・昇華により大きく減少する可能性がある。この影響を見積るため、冷蔵、凍結、さらに加熱した場合で、パッキンの有無によるガラス瓶内の水重量の変化を調べた。上述の実験で使用したのと同じ日電理化硝子製 15 ml ガラス瓶で、パッキンとしてソフトロン P.P. (ポリプロピレン) を使用したものと使用しないものに対し、それぞれ超純水約 8 ml を入れ、冷蔵 (冷蔵庫内、約  $4^{\circ}\text{C}$ )、凍結 (低温室内、 $-30^{\circ}\text{C}$ )、加熱 (恒温乾燥機内、約  $50^{\circ}\text{C}$ ) を行った。その後、冷蔵は 71 日間、凍結と加熱は 119 日間保存し、途中その重量を測定し、変化を調べた。なお冷蔵の場合は、パッキンなしのみ調べた。

図 6 にその結果を示す。冷蔵、凍結の場合では、いずれもパッキンなしでも実験期間中の

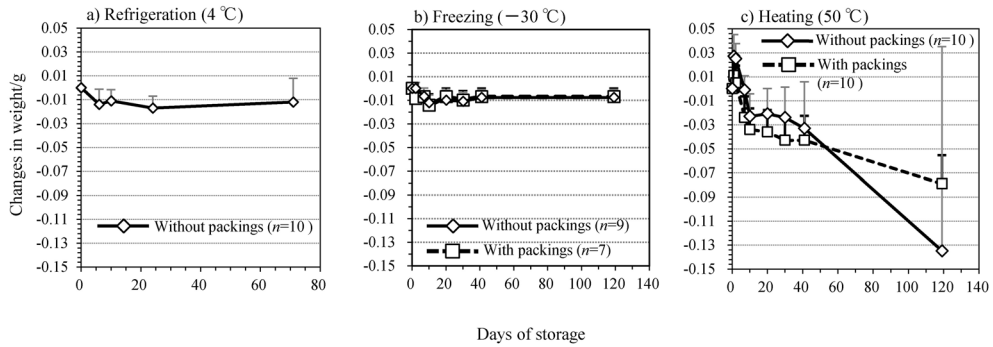


図 6 パッキンの有無による a) 冷蔵, b) 凍結および c) 加熱時のガラス製ねじ口瓶に入れた水の重量変化. エラーバー (正方向のみ) は標準変化を示す.

Fig. 6. Temporal changes in water weight in glass screw bottles with and without packing during a) refrigeration (4°C), b) freezing (-30°C), and c) heating (50°C). Upward error bars show the one standard deviation.

変化量は平均 0.02 g 以下であり, 凍結の場合のパッキンありと比較しても, 誤差の範囲で一致した. このことから, パッキンなしで試料を保管しても, パッキンを使用した状態と同様に冷蔵, 凍結保存が可能であるといえる. また 50°C に加熱した場合には, 119 日後にパッキンなしでは平均 0.14 g の重量低下が見られたものの, パッキンありでも平均 0.08 g 重量が低下しており, パッキンがないことによる正味の減少量は 0.06 g 程度だった. また実際には, 室温より高温の状態を試料を保管する機会はほとんどない. 以上のことから極域雪氷試料の保管に対し, パッキンを使用しない条件でも, 蒸発・昇華などの影響はパッキンを使用した際と有意な差はないことがわかった.

### 3.2.2. 試料採取時の試料容器の検討

表 6a にダスト濃度の測定結果を示す. ダスト濃度は, 従来からの粒径 0.52–3.1  $\mu\text{m}$  と 0.52–25.0  $\mu\text{m}$  の両方を示した. 使用したポリ瓶のダスト濃度は非常に低く, 最も高かった脱気しない超純水を使用した 125 ml ポリ瓶でも平均 14.1 particles  $\text{mL}^{-1}$  であり, ブランクとしても 50 ml ガラス製ねじ口瓶と同程度だった. また脱気した超純水を使用した 250 ml ポリ瓶では平均 1.9 particles  $\text{mL}^{-1}$  と, 極めて低濃度だった. 以上の結果から, ダスト濃度の低い極域雪氷試料を対象としても, これらのポリ瓶は汚染の可能性は極めて低いと考えられ, 試料採取に適した容器と考えられる. またこれらはガラス製ではないため破損の可能性が低く, 野外での試料採取にも適しているといえる.

一方, 図 7 にグリーンランド・NEEM の積雪試料のダスト濃度変化について示す. 2011 年 10 月の最初の測定から約 1 年半後の 2013 年 4 月の測定結果は, いずれの試料もダスト濃度が 58.9–88.7% と大きく減少した. これらは, ダストの保存容器であるポリ瓶への吸着 (飯田, 2011) とダストの水への溶解など構成成分組成による特性等が考えられる. 後述するガ

ラス瓶での検討結果と合わせると、本ポリ瓶は、ダスト分析用試料の融解後の長期保存には適さない可能性がある。

また表 6b には、三宅ほか（2009）が報告したポリ袋のダストブランク濃度も示す。ポリ

表 6 ポリ瓶およびポリ袋の超純水によるダストブランク濃度

Table 6. Dust concentrations in blanks of ultrapure water in plastic bottles and plastic bags.

a) Plastic bottles

Bottle type	UPW*	n	Particle size range	
			0.52–3.1 $\mu\text{m}$	0.52–25.0 $\mu\text{m}$
125 ml plastic bottle	No degassed	2	14.1 $\pm$ 2.1	14.2 $\pm$ 2.3
250 ml plastic bottle	Degassed	2	1.9 $\pm$ 0.1	1.9 $\pm$ 0.1
Glass bottle	No degassed	3	8.4 $\pm$ 1.5	8.5 $\pm$ 1.5
Glass bottle	Degassed	3	4.6 $\pm$ 2.0	4.6 $\pm$ 2.0

b) Plastic bags (Miyake *et al.*, 2009)

Bag type	UPW*	n	Particle size range	
			0.52–16.47 $\mu\text{m}$	
Polyethylene bag A	No degassed	6	204 $\pm$ 288	
Polyethylene bag B	No degassed	6	5470 $\pm$ 4670	
Polyethylene bag C	No degassed	6	44800 $\pm$ 10600	

Unit: particles  $\text{m}^{-3}$ .

\* Ultra purewater.

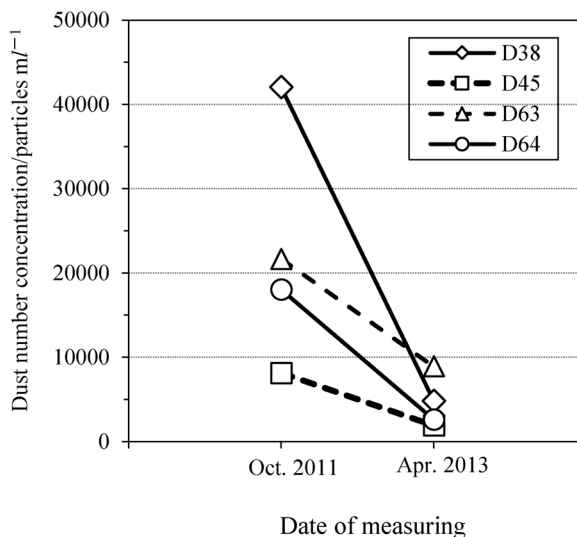


図 7 グリーンランド・NEEM における積雪試料の粒径 0.52–25.0  $\mu\text{m}$  のダスト濃度変化  
 Fig. 7. Temporal changes in dust concentrations of particle size 0.52–25.0  $\mu\text{m}$  in snow samples at NEEM, Greenland.

袋も現場での試料採取に使われるが、報告されている3種類のポリ袋の結果のうち、特に第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で使われたポリ袋A（ノンパウダーポリ袋、五十嵐化成製）のプランク濃度は低い。この濃度は、想定される氷床コアにおける数千 particles  $\text{ml}^{-1}$  以下という低濃度ダスト試料にも十分対応可能だが、今回のポリ瓶のプランク濃度は、これよりもさらに約一桁低いことがわかる。このように、ポリ瓶でもダストプランク濃度へ与える影響は十分低いが、長期間の保存時などに留意点があることがわかった。

### 3.3. 試料保存方法とダスト濃度への影響

#### 3.3.1. 冷蔵保存によるダスト濃度への影響

図8に、南極氷山水を用いた冷蔵保存中のダスト濃度の変化として、数濃度と体積濃度、粗大粒子の割合を示した。これらはいずれも冷蔵保存期間中変動はあるものの、おおむね安定していた。実験した最終日に当たる71日後では、測定した中で、数濃度、体積濃度、粗大粒子の割合とも、値のばらつきが大きかった。実験開始日の氷山水のダスト濃度は平均8370 particles  $\text{ml}^{-1}$  と、極域氷床コアでは間氷期に相当する低濃度 (Fujii *et al.*, 2003) だったが、

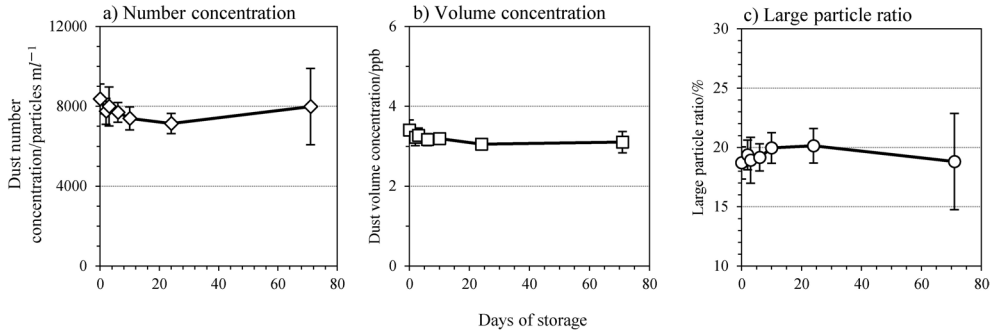


図8 15 ml ガラス製ねじ口瓶に入れた氷山水の冷蔵保存による数濃度、体積濃度および粗大粒子の割合の変化。エラーバーは標準偏差を示す。

Fig. 8. Temporal changes in a) dust number concentration, b) dust volume concentration, and c) large particle ratio of Antarctic iceberg samples stored in 15 ml glass bottles in a refrigerator. Error bars show the one standard deviation.

表7 冷蔵前後のダスト濃度と粗大粒子の割合およびそれぞれの変化の割合

Table 7. Changes in dust concentrations and large particle ratios, and their fluctuations before and after refrigeration for samples of the Dome Fuji ice core.

	Number concentration/particles $\text{ml}^{-1}$	Volume concentration/ppb	Large particle ratio/%
Before refrigeration	257000 ± 89200	140.7 ± 40.9	30.1 ± 3.4
After refrigeration	239000 ± 74200	134.5 ± 40.4	30.9 ± 2.4
Percentage of fluctuation/% $\text{yr}^{-1}$ *	-3.8 ± 5.3	-3.1 ± 2.7	2.4 ± 4.3

\*Normalized by 365 days (1 year).

n=9.

本研究による実験期間では、保存容器であるガラス製ねじ口瓶の内壁へのダストの吸着や内壁からの<sup>はっじん</sup>発塵（飯田，2011）、水への溶解などによるダストの変質は、少なくともパーティクルカウンターの分析精度を超過していないと考えられた。

次に、表7に第1期ドームふじ氷床コアの冷蔵保存による数濃度、体積濃度および粗大粒子の割合の変化と、それぞれの変化率を示す。なお変化率は、以下の式により計算した。

$$(C_{\text{After}} - C_{\text{Before}}) / C_{\text{Before}} \times 100 (\%) \tag{1}$$

ここで、 $C_{\text{Before}}$ ：冷蔵前のダスト濃度または粗大粒子の割合、 $C_{\text{After}}$ ：冷蔵後のダスト濃度または粗大粒子の割合である。また変化率は、冷蔵保存した日数が試料により異なるため、365日（1年）で規格化した。実験に使用した氷床コア試料は、異なる深さ・年代から連続した3試料、計9試料を選択したこともあり、ダスト濃度のばらつきは比較的大きかったが、1年間のダスト濃度と粗大粒子の割合は、全体としては使用したレーザーパーティクルカウンターの分析精度の10%を下回り、平均±標準偏差は数濃度で $-3.8 \pm 5.3\%$ 、体積濃度で $-3.1 \pm 2.7\%$ 、粗大粒子の割合で $-2.4 \pm 4.3\%$ だった。いずれも負の値であるため、平均としては濃度または割合が小さくなったことを示す。この結果からは、ドームふじ氷床コア試料に対し、ガラス製ねじ口瓶を使用した冷蔵保存は、少なくとも数カ月～1年程度は安定して保存可能な方法であると考えられる。

氷床コアに含まれるダストは、主に鉱物粒子と考えられる。降水や雪に含まれる鉱物粒子の一部は、徐々に水に融解していくことが知られている。降水に関しては、新潟県で採取した降水試料から、試料保存方法の比較検討がなされている（福崎ほか，1999）。この論文では、黄砂時の降水について、無ろ過・室温保存の試料とその他（ろ過，バイオサイド試薬

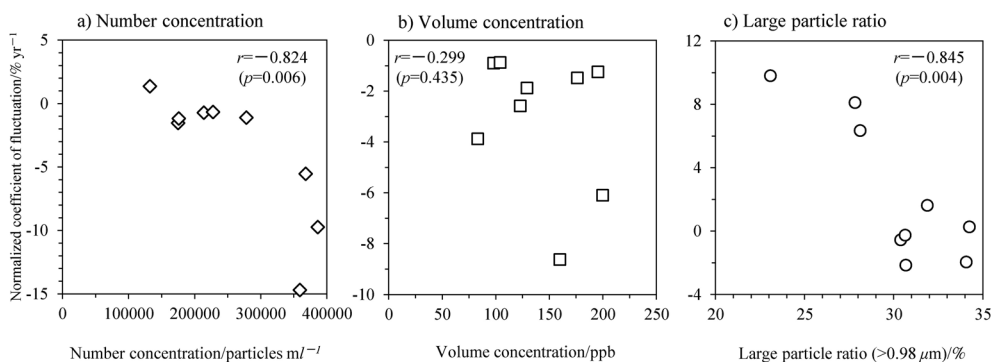


図9 冷蔵保存におけるダスト濃度および粗大粒子の割合と、それぞれの変化率との関係

Fig. 9. Relationships between the normalized coefficient of fluctuation and a) dust number concentration, b) dust volume concentration and c) the large particle ratio after storage in a refrigerator.

の添加および冷蔵の有無の組み合わせ) 保存処理を行った降水試料の  $\text{Ca}^{2+}$  濃度を比較すると、前者が後者より顕著に高かったことが報告されている。同論文中には降水中のダスト濃度の報告はないが、土壌および鉱物粒子を大量に含む黄砂時の降水では、黄砂が降水中に徐々に溶解し、 $\text{Ca}^{2+}$  濃度が上昇すると考えられる。極域氷床コアの場合、黄砂とはダスト濃度およびダストを構成する鉱物粒子組成も異なるが、ダスト濃度および粒径分布を変質させる要因の一つとして、このようなダスト自身の水への溶解が考えられる。本研究では、ドームふじ氷床コア試料は、1年以上の比較的長期間も分析誤差内の変化に留まったことから、ダストから徐々に溶解する鉱物粒子は少ないとも考えられる。例えば Kawamura *et al.* (2003) は、ドームふじ氷床コアの  $\text{CO}_2$  ガス分析の過程から、 $\text{Ca}^{2+}$  濃度の高かった最終氷期末期でも  $\text{CaCO}_3$  由来の炭酸塩は  $\text{Ca}^{2+}$  濃度の 2-4% に過ぎないことを報告している。このため南極内陸部へ到達する前に、大気中で大部分の  $\text{CaCO}_3$  が酸と反応することを推察している。また Iizuka *et al.* (2012) は、ドームふじ氷床コアの分析から、氷期の  $\text{Ca}^{2+}$  は大気中で硫酸との反応後氷床に沈着し、氷床中に保存されていることを示している。このようにダストに含まれる主要な水溶性成分の一つである  $\text{CaCO}_3$  は、南極へ輸送途中の反応により、大部分がより水に溶解しやすい  $\text{CaSO}_4$  に変化して沈着、氷に保存される。その結果、長期の冷蔵保存期間中に溶解するダストの水溶性成分の割合は、小さくなると考えられる。

冷蔵保存によるダスト濃度と変化の割合の関係を調べた結果について、図9に示す。それぞれ相関係数は、数濃度  $r = -0.82$  ( $p = 0.006$ )、体積濃度  $r = -0.30$  ( $p = 0.435$ )、粗大粒子の割合  $r = -0.85$  ( $p = 0.004$ ) と負の値を示した。数濃度と粗大粒子の割合では、相関係数も大きく、両者の相関も比較的大きく、ダスト濃度、粗大粒子の割合と冷蔵前後の変化率の間には一定の関係があると考えられた。しかし、今回の結果は試料数が9と少なく、今後も検討が必要と考えられる。

### 3.3.2. 凍結保存によるダスト濃度への影響

表8に第1期ドームふじ氷床コアの凍結前後の数濃度、体積濃度および粗大粒子の割合と、それらの変化率を示す。変化率は、式(1)より、「冷蔵」の場合と同様に計算した。試料数は、冷蔵過程と同じ9試料である。凍結は2.4.2項で記したように冷凍庫内で行ったが、個々の試料について凍結速度の違いは特に考慮しなかったものの、試料はいずれも同一の冷凍庫

表8 凍結前後のダスト濃度と粗大粒子の割合およびそれぞれの変化の割合

Table 8. Changes in dust concentrations and large particle ratios, and their fluctuations before and after freezing for samples of the Dome Fuji ice core.

	Number concentration/particles $\text{ml}^{-1}$	Volume concentration/ppb	Large particle ratio/%
Before freezing	239000 ± 74200	135 ± 40.4	30.9 ± 2.4
After freezing	373000 ± 99000	151 ± 32.9	21.0 ± 4.0
Percentage of fluctuation/%	64.3 ± 48.4	15.8 ± 18.6	-31.8 ± 12.8

$n=9$ .

内で凍結したため、顕著な違いはないと考えられる。

冷蔵の時と異なり、濃度、粗大粒子の割合とも大きく変化した。数濃度では、すべての試料が凍結後に増加した。その変化率は、平均 64.3% だったが、個々の試料では 9.3~141.7% と幅広い値を取った。体積濃度は、数濃度ほどではなかったものの、やはり凍結後に増加する傾向が見られた。その変化率は、平均 15.8% だったが、個々の試料では、-10.7~46.2% と凍結後に濃度が減少する試料もあった。粗大粒子の割合の変化率は平均 -31.8% で、すべての試料で減少していた。

まとめると、凍結によって、ダストの数濃度は著しく増加する傾向、体積濃度は増加傾向にあり、粗大粒子の割合は減少した。図 10 にダスト濃度と粗大粒子の割合と、それぞれの凍結前後の変化率との関係を示す。これによると、ダスト濃度は濃度が大きくなると、その変化率は小さくなるか、一部負の値を取る傾向が見られる。一方、粗大粒子の割合は、 $r = -0.26$  ( $p = 0.497$ ) と明瞭な相関関係は見られなかったものの、粗大粒子の割合が大きくなると、変化率は負に大きくなる傾向が見られた。

図 11 に第 1 期ドームふじ水床コアの冷蔵前、冷蔵後、凍結後のダスト数濃度の粒径分布を示す。この図では、ダストの 0.52~25.0  $\mu\text{m}$  を 127 区間に分け、それぞれの粒径区間での数濃度を示した。これによると、冷蔵前後ではその粒径分布は大きく変化していないが、凍結後は特に粒径 1  $\mu\text{m}$  以下の微小粒子の濃度が大きく上昇していることがわかる。このため、表 8 に示すように凍結前後で粗大粒子の割合が大きく減少していることから、凍結保存において、試料中のダストのうち、一部の粗大粒子が微小粒子に破砕などにより粒径が小さくなっていることが推察される。また表 5 に示したガラス製ねじ口瓶の凍結保存によるダスト濃度の結果からは、パッキンの種類によってねじ口瓶に入れた超純水中のダスト濃度に大きな差が見られた。このことから、凍結保存の際のダスト濃度の増加は、試料を保存する容器

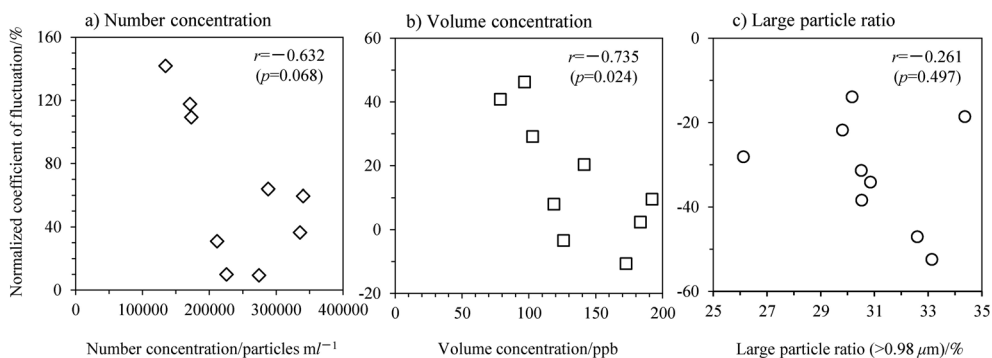


図 10 凍結保存におけるダスト濃度および粗大粒子の割合と、それぞれの変化率との関係

Fig. 10. Relationships between the normalized coefficient of fluctuation and a) dust number concentration, b) dust volume concentration and c) the large particle ratio after storage in a freezer.



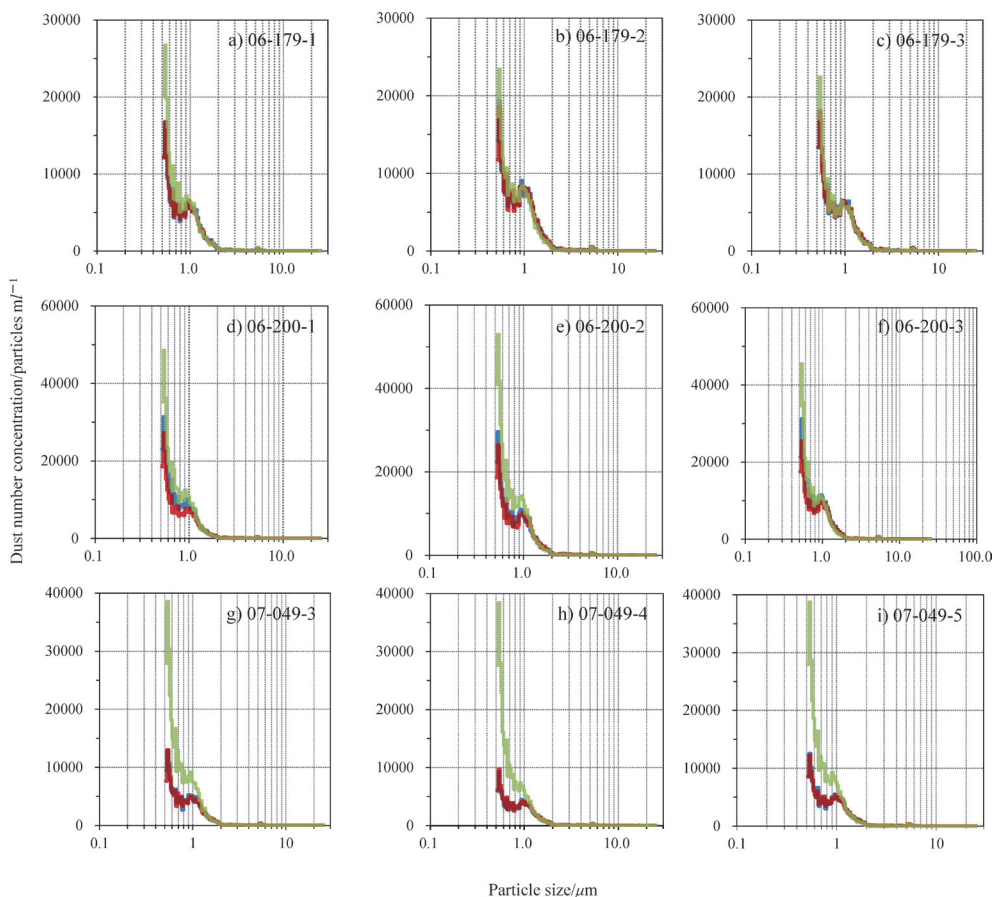


図 11 ドームふじ氷床コアにおける冷蔵保存前 (青実線), 冷蔵保存後 (赤実線) および凍結後 (黄緑実線) のダスト粒径分布

Fig. 11. Dust size distributions before refrigeration (blue solid lines), after refrigeration for ~1 year (red solid lines) and after freezing (yellow-green solid lines), for the Dome Fuji ice core samples.

の材質にも依存する可能性がある。今回は、日電理化製ガラス製ねじ口瓶を用いて実験を行ったが、ガラス瓶以外のポリ袋等では異なる結果となる可能性もある。微粒子ではないが、水溶液中の亜硝酸では、凍結過程に溶存酸素による  $\text{NO}_3^-$  への酸化速度が、通常の室温より  $\sim 10^5$  倍も大きくなることが報告されている (Takenaka *et al.*, 1992)。このように凍結過程は、大きな物理化学的変化を伴う相転移であり、ダストの様なマイクロメートルオーダーの微粒子に、影響を与えている可能性がある。

今回、本研究では試料数が9と少なく、また対象とした試料の冷蔵前のダスト濃度は、約  $132000\text{--}386000 \text{ particles m}^{-3}$  と、ドームふじ氷床コアのダスト試料としては比較的高濃度のものであった。今後は試料のダスト濃度範囲を広げた上で、より多くの試料、さらにはドームふじ氷床コア以外の極域雪氷試料での冷蔵、凍結によるダスト濃度と粒径分布の変化につ

いて、検討していく必要がある。

3.3.3. 分散剤添加による冷蔵、凍結保存におけるダスト濃度への影響

表9に、分散剤添加の有無による南極表面雪のダスト濃度と、粗大粒子の割合の冷蔵および凍結保存による変化を示す。また図12に、各瓶および添加した分散剤ごとに、冷蔵前、冷蔵後、凍結後の粒径分布を図11と同様に、数濃度で示す。

冷蔵保存では、分散剤を添加しない試料において、数濃度、体積濃度、粗大粒子の割合ともすべて減少していた。これは3.3.1項でのドームふじ氷床コアの冷蔵保存の結果とは異なっており、実験に使用した南極表面雪とドームふじ氷床コアのそれぞれのダスト組成が異なる可能性がある。次に、ねじロメディウム瓶と広口円筒容器では、分散剤タイプIAを加えた試料は、いずれも数濃度、体積濃度、粗大粒子の割合が減少し、またその変化は分散剤無添

表9 分散剤添加による南極表面雪の冷蔵、凍結保存におけるダスト濃度と粗大粒子の割合およびそれぞれの変化の割合

Table 9. Changes in dust concentrations and large particle ratios, and their fluctuations during refrigeration and freezing storage for the samples of Antarctic surface snow to which five types of dispersants were added.

a) Refrigeration

Bottle type	Dispersant type	Number concentration/particles ml <sup>-1</sup>			Volume concentration/ppb			Large particle ratio/%		
		a.	b.	c.	a.	b.	c.	a.	b.	c.
Glass medium bottle	No dispersant	156000	145000	-7.1	75.9	54.3	-28.4	25.9	21.0	-19.0
	IA	156000	146000	-6.4	74.0	58.7	-20.6	25.8	22.5	-13.0
Polycarbonate bottle	No dispersant	142000	127000	-10.6	72.1	57.2	-20.6	27.7	24.0	-13.3
	IA	153000	137000	-10.5	74.7	57.8	-22.7	26.1	22.8	-12.6
Glass screw bottle	No dispersant	148000	139000	-6.1	72.9	50.7	-30.5	26.4	20.9	-20.7
	IA	162000	138000	-14.8	78.0	57.2	-26.7	25.6	23.9	-6.4
	IB	152000	137000	-9.9	72.4	55.1	-23.9	25.8	23.2	-10.3
	IC	153000	143000	-6.5	75.2	57.1	-24.0	26.8	22.6	-15.7
	IIA	158000	139000	-12.0	74.6	52.4	-29.7	25.5	21.0	-17.7
	IIIA	151000	115000	-23.8	75.1	35.9	-52.2	26.2	16.9	-35.7

a. Before refrigeration.

b. After refrigeration during 7 days.

c. Percentage of fluctuation  $[(b-a)/a \times 100] / \%$ .

b) Freezing

Bottle type	Dispersant type	Number concentration/particles ml <sup>-1</sup>			Volume concentration/ppb			Large particle ratio/%		
		d.	e.	f.	d.	e.	f.	d.	e.	f.
Glass medium bottle	No dispersant	145000	119000	-17.9	54.3	52.8	-2.9	21.0	27.3	30.0
	IA	146000	102000	-30.1	58.7	42.9	-27.0	22.5	25.0	11.1
Polycarbonate bottle	No dispersant	127000	92200	-27.4	57.2	54.6	-4.5	24.0	33.6	39.7
	IA	137000	88900	-35.1	57.8	39.5	-31.5	22.8	26.5	16.4
Glass screw bottle	No dispersant	139000	103000	-25.9	50.7	53.5	5.6	20.9	31.0	48.2
	IA	138000	116000	-15.9	57.2	46.7	-18.3	23.9	22.6	-5.3
	IB	137000	115000	-16.1	55.1	50.9	-7.7	23.2	24.8	7.2
	IC	143000	104000	-27.3	57.1	40.5	-29.2	22.6	22.0	-2.4
	IIA	139000	162000	16.5	52.4	62.1	18.4	21.0	20.2	-3.8
IIIA	115000	129000	12.2	35.9	41.6	15.9	16.9	19.1	13.2	

d. Before freezing (=b).

e. After freezing.

f. Percentage of fluctuation  $[(e-d)/d \times 100] / \%$ .

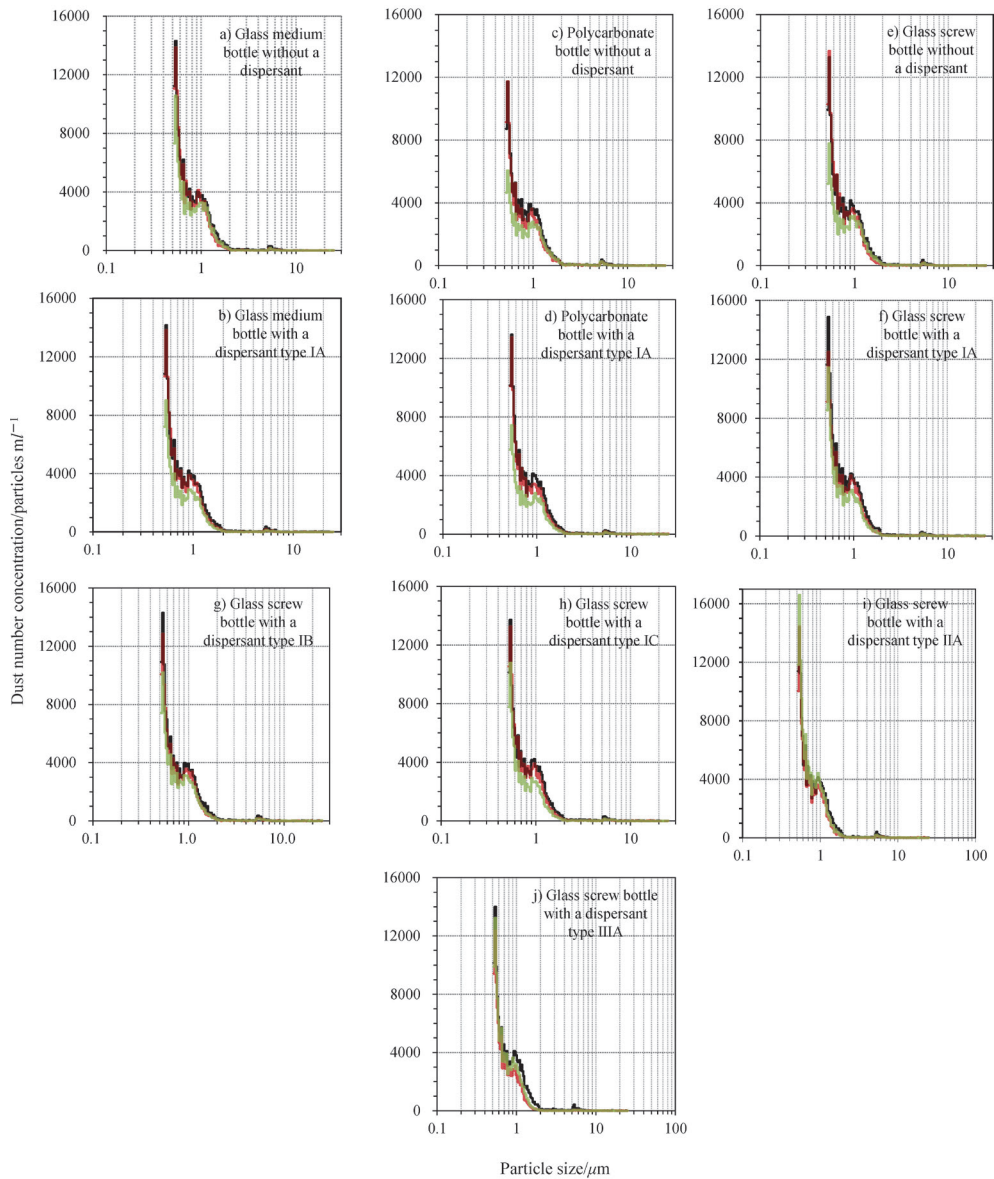


図 12 南極表面雪における分散剤添加による冷蔵保存前（黒実線）、7日間冷蔵保存後（赤実線）および凍結後（黄緑実線）のダスト粒径分布

Fig. 12. Dust size distributions before refrigeration (blue solid lines), after refrigeration for seven days (red solid lines), and after freezing (yellow-green solid lines), for samples of Antarctic surface snow samples to which five types of dispersants were added.

加の試料の結果と近かった。この結果からは、南極表面雪に対して、ダスト分析用試料の冷蔵保存という意味では、分散剤の添加の有無は大きな違いはないと考えられる。

一方、ガラス製ねじ口瓶では、分散剤を添加した試料は、無添加試料と同様にいずれもダストの数濃度、体積濃度、粗大粒子の割合が減少した。分散剤無添加試料に比較して、減少の割合が同程度だったものは、分散剤タイプⅠCの数濃度、タイプⅡAの体積濃度、粗大粒子の割合だった。一方、分散剤タイプⅢAでは、数濃度、体積濃度、粗大粒子の割合のいずれも、減少の割合が最大だった。本研究のような水系の試料では、イオン系の分散剤が用いられることが多く、試料中で分散剤の成分がイオン状態に解離する（椿・早川，2001）ことで、水中の微粒子の凝集を防ぎ、分散を安定化させる。本研究で使用した分散剤のうち、タイプⅡA（陰イオン系）とⅢA（陽イオン系）がこれに該当する。一方、分散剤タイプⅠA、ⅠB、ⅠCは非イオン系界面活性剤であり、分散剤としての性質はタイプⅡAやⅢAと異なるが、ダスト濃度や粗大粒子の割合の減少といった傾向は同じだった。またいずれの試料でも、数濃度に比較して体積濃度、粗大粒子が減少した割合が大きい。このことは、試料中のダストのうち、特に粗大粒子が分解や分散剤によって粒子どうしが解離する「解こう」の作用を受け、より粒径の小さい粒子となった可能性を示唆する。

凍結保存では、分散剤を添加しない試料で、ガラス製ねじ口瓶以外でいずれも数濃度、体積濃度が減少し、粗大粒子の割合が増加した。ガラス製ねじ口瓶では、数濃度は減少したものの、粗大粒子の割合に加え体積濃度も増加した。図12の粒径分布から、特に $1.0\mu\text{m}$ 付近以下の微小粒子が減少していることがわかる。相対的に微小粒子が減少することで、数濃度の減少と粗大粒子の割合の増加が見られていた。

分散剤を添加した試料では、分散剤タイプⅠA、ⅠB、ⅠCを添加した試料は、瓶の種類にかかわらず、数濃度、体積濃度いずれも減少した。また粗大粒子の割合は、ガラス製ねじ口瓶の分散剤タイプⅠAおよびⅠCを除き増加した。一方、ガラス製ねじ口瓶の分散剤タイプⅡAとⅢAでは、これらとは異なり、数濃度、体積濃度のいずれも凍結後に増加した。また粗大粒子の割合は、タイプⅡAでは $-3.8\%$ 減少、タイプⅢAは $13.2\%$ 増加と、相反する結果となった。図12では、タイプⅡAでは粒径 $1.0\mu\text{m}$ 以下の微小粒子の濃度が相対的に増加し、タイプⅢAでは減少しており、このため粗大粒子の割合が上記のように変化したと考えられる。これらのように、凍結保存における分散剤の影響としては、非イオン系分散剤を添加した試料の方が、イオン系分散剤を添加した試料よりも分散剤無添加の試料におおむね近い結果となった。

本研究の結果から、ダスト濃度に対する分散剤の影響は、添加しない場合と比較して保存に対して明らかに適しているとはいえなかった。現状では系統的な理解には不明な点が多く、今後試料数を増やした上で、分散剤の系統・種類ごとにその影響を明らかにする必要がある。

#### 4. ま と め

氷床コアをはじめとする極域雪氷試料を対象として、レーザーパーティクルカウンターによるダスト濃度分析過程と分析管理の改良と、保存過程によるダスト濃度への影響の評価を行った。

レーザーパーティクルカウンターによるダスト濃度分析過程と分析管理の改良では、校正曲線変更に伴うダスト粒径区分およびパルス電圧閾値しきい値の修正・変更、繰り返しの分析精度、ワイパーのダストブランク濃度の確認と標準粒子測定によるセンサー感度変動管理を行った。繰り返しの分析精度は、従来の報告より良好な結果が得られた。また、ワイパーのブランク濃度は、今後のダスト分析運用にも重要な基礎資料となった。さらに標準粒子測定によるセンサー感度管理は、比較的簡便な方法として今後も有効活用できると考えられる。

ダスト分析用試料の保存容器の検討の結果、冷蔵、凍結とも、日電理化学硝子製の15mlねじ口瓶でパッキンなしで使用した場合が、ダストのブランク濃度が最も低かった。また、これらの冷蔵、凍結の際の水の蒸発・昇華の影響を調べたところ、パッキンありと比較してもその変化は平均0.25%程度と、ごくわずかだった。採取容器に関してポリ瓶を検討した結果、ダストのブランク濃度は、従来前処理に使用してきた清浄なポリ袋と比較しても著しく低く、野外でのダスト分析用試料の採取には問題ないと考えられた。しかし、約1年半の間隔で測定したダスト濃度は、数十%の低下が見られた。このため融解後の長期保存には適さない可能性がある。

冷蔵保存によるダスト濃度の影響を検討した結果、ドームふじ氷床コア試料において1年間のダスト濃度の変化率は、平均4%以下の減少に留まりレーザーパーティクルカウンターの分析精度以内だった。またダスト濃度・粗大粒子の割合と、冷蔵前後の変化率の間には、一定の負の関係が見られた。凍結保存によるダスト濃度の影響を検討した結果、数濃度で平均64.3%、体積濃度で平均15.8%それぞれ増加し、粗大粒子の割合は平均31.8%減少した。またダスト濃度・粗大粒子の割合と凍結前後の変化率の間には、いずれも負の傾向が見られた。これらは凍結保存でのダスト粒子の変化や、試料保存容器の材質などの影響が考えられる。今後、ドームふじ氷床コアのダスト濃度の異なる試料や他の極域雪氷試料を用いて、冷蔵、凍結によるダスト濃度への影響を、より詳しく調べる必要がある。

さらに分散剤添加による検討では、冷蔵保存の場合、ダスト濃度、粗大粒子とも、分散剤添加の有無にかかわらず減少した。また凍結保存では、分散剤無添加と非イオン系分散剤を添加した試料は、ダスト濃度の減少が見られた。一方、陽イオン系、陰イオン系の分散剤を添加した試料は、いずれもダスト濃度の増加が見られた。これらの結果からは、ダスト濃度に対する分散剤の影響は、添加しない場合よりも保存に対して明らかに適しているとはいえなかった。そのため今後、試料数と種類を増やした上で、その影響を明らかにしていく必要がある。

## 謝 辞

実験とデータ整理を行っていただいた、国立極地研究所の名取彩さんと福田かおりさんに深謝いたします。また研究の遂行に関し有益なご意見をいただいた、国立極地研究所の藤田秀二准教授、川村賢二准教授に感謝いたします。この研究の一部は、科学研究費補助金（研究課題番号：21221002、研究代表者：本山秀明）および情報・システム研究機構新領域融合研究センターの新領域融合プロジェクト研究（「地球環境と地球生命システム学の構築」、研究代表者：本山秀明）を用いて行われました。

## 文 献

- ベックマン・コールター株式会社 (2014): 試料と分散媒, 分散剤の組み合わせ. <http://www.beckmancoulter.co.jp/product/product03/dispersion.html>.
- De Angelis, M., Steffensen, J.P., Legrant, M., Clausen, H. and Hammer, C. (1997): Primary aerosol (sea salt and soil dust) deposited in Greenland ice during the last climatic cycle: comparison with east Antarctic records. *J. Geophys. Res.*, **102**, 26681–26698, doi:10.1029/97JC01298.
- Delmas, R.J. (1992): Environmental information from ice cores. *Rev. Geophys.*, **30**, 1–21, doi:10.1029/91RG02725.
- Delmonte, B., Petit, J.R. and Maggi, V. (2002): LGM-Holocene changes and Holocene millennial-scale oscillations of dust particles in the EPICA Dome C ice core, East Antarctica. *Ann. Glaciol.*, **35**, 306–312.
- Delmonte, B., Andersson, P.S., Hansson, M., Schöberg, H., Petit, J.R., Basile-Doelsch, I. and Maggi, V. (2008): Aeolian dust in East Antarctica (EPICA-Dome C and Vostok): provenance during glacial ages over the last 800 kyr. *Geophys. Res. Lett.*, **35**, L07703, doi:10.1029/2008GL033382.
- Fischer, H., Siggaard-Andersen, M.-L., Ruth, U., Röthlisberger, R. and Wolff, E. (2007): Glacial/interglacial changes in mineral dust and sea-salt records in polar ice cores: sources, transport, and deposition. *Rev. Geophys.*, **45**, RG1002, doi:10.1029/2005RG000192.
- 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.
- 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. Nat'l. Inst. Polar Res., Spec. Issue*, **57**, 46–62.
- 藤井理行・本山秀明 (2011): アイスコア—地球環境のタイムカプセル—. 東京, 成山堂書店, 236 p.
- 福崎紀夫・原 宏・Ayers, G.P. (1999): 降水試料保存方法の比較. *大気環境学会誌*, **34**, 35–41.
- Hamilton, W.L. and Langway Jr., C.C. (1967): A correlation of microparticle concentrations with oxygen isotope ratios in 700 year old Greenland ice. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **3**, 363–366.
- 飯田健次郎 (2011): 液中粒子数濃度の計測および校正技術に関する調査研究. *産総研計量標準報告*, **8**, 213–243.
- Iizuka, Y., Uemura, R., Motoyama, H., Suzuki, T., Miyake, T., Hirabayashi, M. and Hondoh, T. (2012): Sulphate-climate coupling over the past 300,000 years in inland Antarctica. *Nature*, **490**, 81–84, doi:10.1038/nature11359.
- Kawamura, K., Nakazawa, T., Aoki, S., Sugawara, S., Fujii, Y. and Watanabe, O. (2003): Atmospheric CO<sub>2</sub> variations over the last three glacial-interglacial climatic cycles deduced from the Dome Fuji deep ice core, Antarctica using a wet extraction technique. *Tellus*, **55B**, 126–137, doi:10.1034/j.1600-0889.2003.00050.x.
- Kawamura, K., Parrenin, F., Lisiecki, L., Uemura, R., Vimeux, F., Severinghaus, J.P., Hutterli, M.A., Nakazawa, T., Aoki, S., Jouzel, J., Raymo, M.E., Matsumoto, K., Nakata, H., Motoyama, H., Fujita, S., Goto-Azuma, K., Fujii, Y. and Watanabe, O. (2007): Northern Hemisphere forcing of climatic cycles in Antarctica over the past 360,000 years. *Nature*, **448**, 912–916, doi:10.1038/nature06015.
- Lambert, F., Delmonte, B., Petit, J.R., Bigler, M., Kaufmann, P.R., Hutterli, M.A., Stocker, T.F., Ruth, U., Steffensen, J.P. and Maggi, V. (2008): Dust-climate couplings over the past 800,000 years from the EPICA Dome C ice core. *Nature*, **452**, 616–619, doi:10.1038/nature06763.
- Legrand, M. and Mayewski, P. (1997): Glaciochemistry of polar ice cores: a review. *Rev. Geophys.*, **35**, 219–243,

- doi:10.1029/96RG03527.
- Maggi, V. and Petit, J.-R. (1998): Atmospheric dust concentration record from the Hercules N ev e firn core, northern Victoria Land, Antarctica. *Ann. Glaciol.*, **27**, 355–359.
- Marshall, E.W. (1963): The stratigraphic distribution of particulate matter in the firn at Byrd station, Antarctica. *Antarctic Research: The Matthew Fontaine Maury Memorial Symposium*, ed. by H. Wexler *et al.* Washington, D.C., American Geophysical Union, 185–196 (Geophysical Monograph Series).
- 三宅隆之・平林幹啓・植村 立・東久美子・本山秀明 (2009): 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. *南極資料*, **53**, 259–282.
- NEEM community members (2013): Eemian interglacial reconstructed from a Greenland folded ice core. *Nature*, **493**, 489–494, doi:10.1038/nature11789.
- Palais, J.M. (1985): Particle morphology, composition and associated ice chemistry of tephra layers in the Byrd ice core: evidence for hydrovolcanic eruptions. *Ann. Glaciol.*, **7**, 42–48.
- Petit, J.-R., Briat, M. and Royer, A. (1981): Ice age aerosol content from East Antarctic ice core samples and past wind strength. *Nature*, **293**, 391–394, doi:10.1038/293391a0.
- Petit, J.R., Jouzel, J., Raynaud, D., Barkov, N.I., Barnola, J.-M., Basile, I., Bender, M., Chappellaz, J., Davis, M., Delaygue, G., Delmotte, M., Kotlyakov, V.M., Legrand, M., Lipenkov, V.Y., Lorius, C., P epin, L., Ritz, C., Saltzman, E. and Stievenard, M. (1999): Climate and atmospheric history of the past 420,000 years from the Vostok ice core, Antarctica. *Nature*, **399**, 429–436, doi:10.1038/20859.
- Revel-Rolland, M., De Deckker, P., Delmonte, B., Hesse, P.P., Magee, J.W., Basile-Doelsch, I., Grousset, F. and Bosch, D. (2006): Eastern Australia: a possible source of dust in East Antarctica interglacial ice. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **249**, 1–13, doi:10.1016/j.epsl.2006.06.028.
- R othlisberger, R., Mulvaney, R., Wolff, E.W., Hutterli, M.A., Bigler, M., Sommer, S. and Jouzel, J. (2002): Dust and sea salt variability in central East Antarctica (Dome C) over the last 45 kyrs and its implications for southern high-latitude climate. *Geophys. Res. Lett.*, **29**, 1963, doi:10.1029/2002GL015186.
- Ruth, U., Wagenbach, D., Steffensen, J.P. and Bigler, M. (2003): Continuous record of microparticle concentration and size distribution in the central Greenland NGRIP ice core during the last glacial period. *J. Geophys. Res.*, **108**, 4098, doi:10.1029/2002JD002376.
- Takenaka, N., Ueda, A. and Maeda Y. (1992): Acceleration of the rate of nitrite oxidation by freezing in aqueous solution. *Nature*, **358**, 736–738, doi:10.1038/358736a0.
- Thompson, L.G. and Mosley-Thompson, E. (1981): Microparticle concentration variations linked with climatic change: evidence from polar ice cores. *Science*, **212**, 812–815, doi:10.1126/science.212.4496.812.
- 椿淳一郎・早川 修 (2001): 現場で役立つ粒子径計測技術, 東京, 日刊工業新聞社, 161 p.
- 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.