

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 9 日現在

機関番号：10106

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2012～2013

課題番号：24840044

研究課題名(和文)南極積雪中で変質する大気エアロゾル起源物質の構造及び挙動解明

研究課題名(英文)Location and chemical form of aerosol-origin impurities within Antarctic snow packs

研究代表者

大野 浩(ohno, hiroshi)

北見工業大学・工学部・助教

研究者番号：80634625

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,300,000円、(間接経費) 690,000円

研究成果の概要(和文)：本研究で開発したフロリナートによる液浸法を用いて、南極積雪中に存在する物の光学顕微鏡観察および顕微ラマン分光分析を行った。南極表面積雪の氷粒子内には、ミクロンオーダーのサイズを持つ微粒子はほとんど存在せず、微粒子から水溶性塩のラマンシグナルは検出されなかった。その一方で、氷化深度付近のフィルン内部では、無数のスーパーミクロン粒子が観察され、これらの組成は主に水溶性硫酸塩であることが明らかになった。これらの結果は、氷床表面にサブミクロンサイズの水溶性エアロゾルが沈着した後、積雪内部で化学成分の再分布・化学反応が生じ、深さとともにエアロゾル起源粒子の成長・変質が進んでいることを示唆している。

研究成果の概要(英文)：Using the fluorinert-immersion method developed in this study, we performed microscopic observations and micro-Raman analysis of aerosol-origin particles within Antarctic snow pack. In surface snow cover, impurity particles of micron-size were rarely found; and Raman signals of water-soluble salts were not detected from these inclusions. On the other hand, in firn near the close-off depth, a number of supermicron particles that mainly consist of the sodium and calcium sulfates were observed. These findings indicate that, after the deposition of submicron water-soluble aerosol to surface snow cover, the re-distribution and reaction of chemical species occur in firn, resulting in the active growth and alteration of aerosol-origin particles with increasing snow-depth.

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：地球惑星科学、気象・海洋物理・陸水学

キーワード：極地 気候変動 エアロゾル 雪氷化学

1. 研究開始当初の背景

過去の環境変化を理解するために、氷床コアに含まれる、エアロゾルを起源とする水溶性不純物の分析が盛んに行われている。この氷床コア化学情報を正確に解読するためには、不純物が氷床表層部で取り込まれる過程すなわち気候シグナルの形成過程を理解することが重要である。

積雪は高い空隙率を持ち、高い温度勾配もかかっているため、その内部でエアロゾル起源物質の大規模な移動や、反応過程による化学状態の変化が生じることが予想されるが、これらの憶測を直接確かめる手段がこれまではなかった。

既存の積雪化学分析は、サンプルを融解させた後、イオンクロマトグラフィーを用いて融解水中のイオン濃度を測定したものである。この手法で得られる情報は、イオン化した各種エアロゾルが混ざり合って出来たものなので、イオン分析から個々のエアロゾル組成を復元することは原理的に不可能である。また、雪試料を融解させることによって、水溶性エアロゾル粒子の形態・サイズやフィルン中の存在位置に関する情報も、完全に失われてしまう。

極地氷床表層部における大気エアロゾル起源物質の再分布や化学反応過程の詳細を把握するためには、水溶性化学種を分解させることなく、直接分析することが不可欠であった。

2. 研究の目的

本研究の目的は、水中水溶性不純物の非融解測定法を応用して、南極積雪中で変質する大気エアロゾル起源物質の構造及び挙動を解明することである。

3. 研究の方法

申請者はこれまでに、顕微ラマン分光法による、氷床コア中不純物の直接（非融解）分析法を世界に先駆けて確立し、発展させてきた。その基本原理は、レーザー光線を氷結晶内部の介在物に集光・照射し、ターゲットが発する非弾性（ラマン）散乱光のスペクトル解析を行うことで、介在物の組成や構造を同定するものである。

申請者らが開発した顕微ラマン分光法による氷床コア分析の基本システムは、そのまま雪試料の分析に適用可能であるが、その一方で、試料の前処理には工夫が必要である。ここでポイントになるのは、分析中に試料からの乱反射を如何に防ぐかということである。雪試料をそのまま分析にかけると、その複雑な表面形態のために光の乱反射が生じて、氷に介在している通常数ミクロンの微小不純物粒子に対して適切にレーザー照射、ラマン散乱集光することができない。

この問題を解決するため、本研究ではフロリナートによる液浸法を開発した（詳細は4.2節参照）。

4. 研究成果

4.1 南極積雪試料採取

申請者は第54次南極地域観測隊夏隊（2012/11～2013/2）に参加し、内陸雪氷観測の一環として、本研究用の積雪試料を採取した。南極沿岸に位置するH72航空拠点から、内陸氷床ドーム頂上部のドームふじ基地まで、雪上車による調査旅行を実施し、広域の表面積雪をサンプリングするとともに、積雪の堆積状態を把握するために積雪断面観察を行った（図1）。

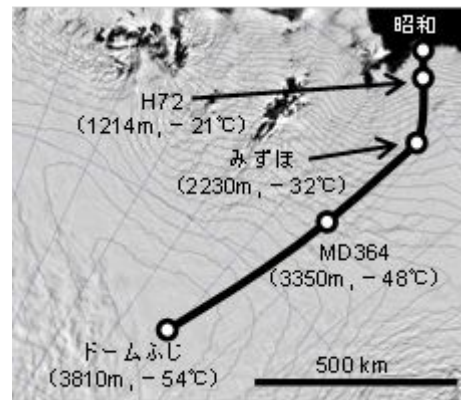


図1. 南極内陸旅行ルートと試料採取地点（括弧内のデータは標高および平均気温）

4.2 積雪内部観察・分析法の開発

積雪試料においては、空気-氷界面で生じる可視光線の強い乱反射のために（積雪が透明でなく白く見える所以）、その内部に存在する微粒子を顕微鏡観察することが極めて困難である。同様の理由で、塩微粒子の分子構造を直接決めることができる唯一の方法であるラマン分析を行うことができない。

そこで本研究では、積雪試料を氷と近い屈折率を持つ透明な液体に浸すことで、光の乱反射を軽減させ、光学観察・分析を可能とする方法を考案した。この手法で用いる液体には、上記の光学特性に加えて水分溶解量が少ないこと、化学的に安定で水分子や試料容器と化学反応しないことが求められる。さらにラマン分析を行うためには、蛍光を発しないこと、塩微粒子の散乱エネルギー領域にラマンピークを持たないことも必要となる。これら全ての条件を満たす液体として、フッ素系不活性液体（例えば、パーフルオロトリブチルアミン（ $C_{15}F_{27}N$ ）；商品名でフロリナートとも呼ばれる）が有用であることが分かった（表1）。

フロリナートに液浸させることで、積雪表面反射が約1/400まで低減し（図2）、その内部をクリアーに光学顕微鏡観察することが可能となった（図3）。また、積雪を構成している氷粒に介在している微粒子から、良好なラマンシグナルを取得できることも確認できた。

フロリナートFC-40(主成分C ₁₂ F ₂₇ N)の物理化学的性質@RT		
色	無色透明	光学測定を妨げない
流動点	-57	低温でも流動性が高い
屈折率	1.290	氷に近い値→表面反射を抑制
表面張力	12~18 mN/m	積雪に沁み込みやすい
水分溶解度	<7 ppmw	水(氷)がほとんど溶けない
毒性	なし	化学的に安定
蛍光	出さない	ラマン分析を妨げない

表1. フッ素系不活性液体(フロリナートFC-40)の物理化学的性質

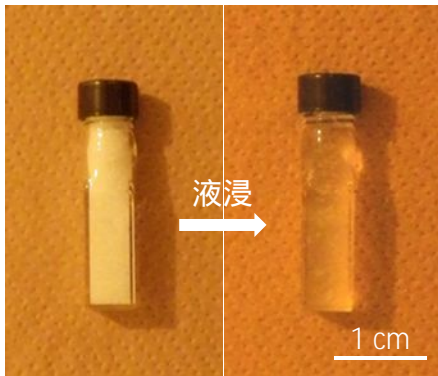


図2. フロリナート液浸前後の光学セルに入れた南極表面積雪試料

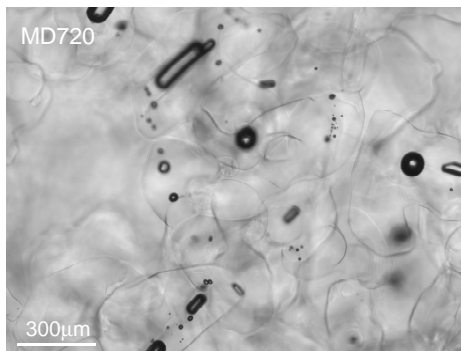


図3. フロリナートに液浸させた南極表面積雪試料内部の光学顕微鏡イメージ

4.3 南極積雪に含まれる水溶性エアロゾル起源粒子の光学顕微鏡観察および顕微ラマン分析

南極沿岸部から内陸高地に及ぶ地域(H15、みずほ、MD364、MD480、ドームふじ)で採取した、複数の表面積雪試料内部の光学顕微鏡観察を行ったが、可視光線で確認できるサイズ(ミクロンオーダー以上)の混入物は稀であった。その数密度は、雪粒が持つ複雑な形態のために見積もりが困難であるが、氷床深部の氷と比べて $10^{-3} \sim 10^{-4}$ 倍程度であると推測される。このような観測結果の原因として、以下のことが考えられる。1: 積雪表面において、水溶性エアロゾルの多くは氷粒の表面に付着していた(この場合、不純物は浸透液に流失・溶解するので、観察することができない)。2: そもそも、水溶性エアロゾルの大部分が、サブミクロンサイズの微小粒子として表面積雪内部に存在していた。

顕微鏡観察に続いて、表面積雪粒子内部で見つかった複数のミクロンサイズの微粒子に対して、顕微ラマン分光分析を行った。し

かしながら、いずれの微粒子からも水溶性不純物に帰属されるラマンシグナルは検出されなかった。このことから、表面積雪に含まれる粗大(ミクロンサイズ)不純物の主要な組成は、ラマン不活性な物質(塩化物等)であると推測される。

氷床表面におけるエアロゾル起源物質の初期状態に加えて、積雪内部における化学成分の状態変化を探るために、積雪層最深部(雪~氷遷移帯)の試料の解析を行った。ドームふじ地点の氷化深度付近を調べたところ、無数の混入微粒子が見出され、微粒子の平均サイズや数密度は深層氷試料の値と同程度であることが明らかになった(図4)。また、顕微ラマン分析の結果、含有物の大部分は硫酸ナトリウム($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)や硫酸カルシウム($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)をはじめとした、水溶性塩であることが明らかになった(図5)。

本研究で得られた一連の研究成果は、氷床表面にサブミクロンサイズの水溶性エアロゾルが沈着した後、積雪内部で化学成分の再分布・化学反応が生じ、深さとともにエアロゾル起源粒子の成長(場合によっては変質)が進んでいることを示唆している。今後の課題は、測定試料数を増やして、南極積雪におけるエアロゾル起源物質の深さプロファイルを調べることで、上述の積雪内プロセスの詳細を明らかにすることである。

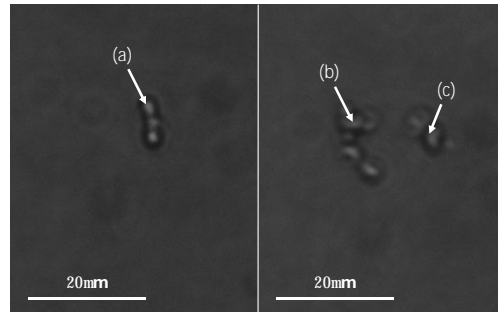


図4. ドームふじフィルムサンプル氷化(雪~氷遷移)深度付近(103m)で観察されたエアロゾル微粒子の光学顕微鏡写真

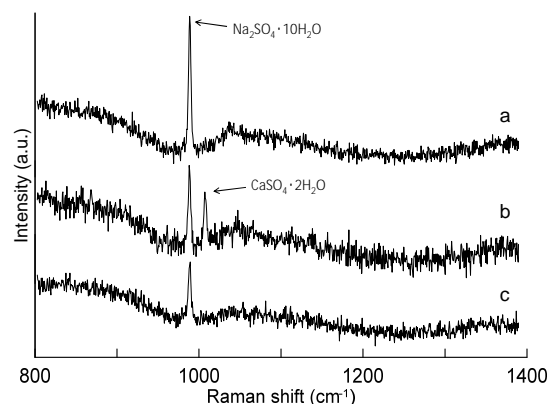


図5. 図4に示した南極積雪内エアロゾル微粒子の顕微ラマンスペクトル

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

(3)連携研究者

()

研究者番号:

〔雑誌論文〕(計 0件)

〔学会発表〕(計 3件)

本山秀明, 鈴木利孝, 福井幸太郎, 大野浩, 保科優, 藤田秀二, 第54次南極地域観測隊内陸雪氷観測報告, 日本地球惑星科学連合大会, 口頭(A-CC32-11), 幕張, 2013年5月24日.

大野浩, 飯塚芳徳, 保科優, 福井幸太郎, 鈴木利孝, 本山秀明, 南極積雪に含まれる微粒子の光学顕微鏡観察およびラマン分光分析, 雪氷研究大会, ポスター(P1-13), 北海道北見市, 2013年9月18日.

本山秀明, 鈴木利孝, 福井幸太郎, 大野浩, 保科優, 藤田秀二, 第54次南極地域観測隊内陸雪氷観測報告, 雪氷研究大会, 口頭(A1-8), 北海道北見市, 2013年9月18日.

〔図書〕(計 0件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0件)

名称:

発明者:

権利者:

種類:

番号:

出願年月日:

国内外の別:

取得状況(計 0件)

名称:

発明者:

権利者:

種類:

番号:

取得年月日:

国内外の別:

〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

(1)研究代表者

大野 浩(OHNO, Hiroshi)

研究者番号: 80634625

(2)研究分担者

()

研究者番号: