

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 30 日現在

機関番号：62611

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2013～2014

課題番号：25871050

研究課題名(和文)南極雪氷試料に含まれる粒子状物質の微量無機成分を指標とした発生源推定に関する研究

研究課題名(英文)Source estimation of particulate matters in snow and ice samples collected at Antarctica based on trace-level inorganic chemical species

研究代表者

平林 幹啓(Hirabayashi, Motohiro)

国立極地研究所・研究教育系・特任助手

研究者番号：20399356

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：南極雪氷試料の粒子状物質に含まれる微量なストロンチウム、ネオジウム同位体分析手法の研究を行った。また、南極雪氷試料に含まれる微量硫黄化合物(メタンスルホン酸等)の化学種別の同位体分析手法の研究を行った。それらの手法を用いて、南極雪氷試料中に含まれる無機元素および化合物の濃度および同位体比の分析を行こない、南極高緯度地域の物質循環に関する知見を得た。

研究成果の概要(英文)：We evaluated an analytical technique of measuring isotopic ratio of trace-level strontium and neodymium in particulate matters collected from Antarctic snow and ice samples. We also evaluated a technique of measuring isotopic ratio of trace-level sulfur present in different chemical species (e.g. methanesulfonic acid etc.). By using these methods, we analyzed inorganic elements and compounds in Antarctic snow and ice. The information on the concentration and isotopic ratio of these elements and species gave us an insight into how particulate matters circulate in the high latitudinal Antarctic atmosphere.

研究分野：分析化学

キーワード：南極雪氷 微量元素分析 同位体分析

1. 研究開始当初の背景

南極氷床コアに含まれる粒子状物質の濃度は、氷期の末期では現在の数十倍に増大している。海面低下による大陸棚の露出だけではなく、粒子状物質を巻き上げ、輸送する強風が吹いたと考えられているため、風速や乾燥度、海氷域消長など環境要素に関する情報を得るためにも、氷床コア中の無機元素または化合物の分析を行うことが急務とされている。南極氷床コアには粒子層や火山灰層が観測されており、環境動態を解明する上でこれらの層中の粒子を含め、粒子状物質の起源を明らかにする必要性が認識されている。

南極氷床コアをはじめ、南極の雪氷に含まれる粒子状物質の発生源には、大陸(多くは乾燥地)、火山、海洋、生物、宇宙などがある。例えば大陸起源の粒子状物質には、鉱物や岩石を構成する多くの元素が含まれる。地球上の元素の同位体比は、その起源や履歴を反映するため、それらを組み合わせることによって粒子状物質の発生源を解明するための有用なツールとなる。

ストロンチウム(Sr)やネオジウム(Nd)にはいくつかの安定同位体が存在し、ストロンチウム同位体比($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$)やネオジウムの同位体比($^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$)は、地殻の生成年代、その後の風化作用によって異なるため、ストロンチウムやネオジウムの同位体比を調べることで、大陸起源の粒子状物質の発生源に関する情報と寄与率が得られる。そして得られた同位体データと濃度データを組み合わせることで発生源別の寄与の大きさの推定が可能になる。

極域で大気中へ放出される硫黄(S)化合物には、硫化ジメチル(DMS)、メタンサルホン酸(MSA)や硫酸がある。それらは海塩、海洋生物、火山などその発生源により含まれる同位体($^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$)の存在比が異なる。硫化ジメチルは揮発性の硫黄化合物で、海洋中の植物プランクトンによって生産される。海洋中での濃度は生物活動が活発になる春から増大し、不活発になる秋から冬にかけて減少する。硫化ジメチルは大気中で酸化されてメタンサルホン酸になる。メタンサルホン酸は最終的には硫酸にまで酸化される。極域の雪氷試料中に含まれる非海塩性硫酸のうち、生物起源のもののお大半は、硫化ジメチルから酸化されて生成されたものである。このように化学種が同じであってもいくつかの発生源が存在するが、同位体比を分析することで、その発生源に関する情報と寄与率を得ることができる。そして得られた同位体データと濃度データを組み合わせることで発生源別の寄与の大きさの推定が可能になる。

2. 研究の目的

本研究では、少量の雪氷試料で無機元素および化合物(ストロンチウム、ネオジウム、メタンサルホン酸イオン、硫酸イオン)の同位体比を分析する高度な技術を開発する。ストロンチウム、ネオジウムを大陸起源粒子、硫酸中の硫黄を火山と海洋起源粒子、メタンサルホン酸中の硫黄を生物起源粒子のトレーサーとして同位体比の分析を行う。また、この技術を用いて東南極広域(沿岸の昭和基地から内陸のドームふじ基地にかけての地域)で採取した雪氷試料を分析し、化学種ごとの濃度と同位体比から粒子状物質の起源を明らかにし、南半球高緯度地域の物質循環の理解を深めることを本研究の目的とする。

3. 研究の方法

南極雪氷試料に含まれるストロンチウム、ネオジウム同位体分析法の確立を行う。南極氷床コア試料は汚染無く試料確保することが難しく、試料に含まれる元素濃度は非常に低い。元素の同位体分析を高精度で行う場合は、質量数が等しく原子番号の異なる原子種(同重体)の分光学的干渉の除去が必要となる。そこで微量なストロンチウム、ネオジウムに特化した試料前処理法および同位体分析法を開発する。

南極雪氷に含まれる微量な硫黄化合物の化学形態別の同位体分析法の確立を行う。南極雪氷試料に含まれる大部分の元素および化合物濃度は低濃度である。また、分析に使用できる雪氷試料の量は限られている。そのため硫黄化合物については、イオンクロマトグラフを使用した分取イオンクロマトグラフを作成し、目的成分の単離、濃縮を可能にする。分取イオンクロマトグラフで単離する硫黄化合物は、メタンサルホン酸イオンと硫酸イオンとする。

南極表面雪試料の微量元素、化合物濃度の分析および同位体分析を行う。基本データとして水安定同位体比、主要陽・陰イオン濃度、元素濃度、固体微粒子濃度の分析を合わせて行う。南極表面雪試料は、研究代表者が第51次南極地域観測隊(2009年から2010年)への参加時に採取済である。表面雪試料は南極昭和基地近傍の見返り台(通称 S16、南緯 69 度 1 分、東経 40 度 3 分、標高 590m)からドームふじ基地(南緯 77 度 19 分、東経 39 度 42 分、標高 3810m、年間降水量が 30mm 以下)までの約 1000km のルートに沿って採取されたものを用いる。

4. 研究成果

南極雪氷試料に含まれる微量なストロンチウム、ネオジウム同位体分析法の確立を行った。南極雪氷試料は汚染無く試料確保するこ

とが難しく、試料に含まれる元素濃度は非常に低い。元素の同位体分析を高精度で行う場合、分光学的干渉を避けるために、目的元素の単離が必要となる。そこで、目的元素だけを選択的に抽出できる樹脂を用いたカラムを準備し、微量なストロンチウム、ネオジムの分析に特化した試料前処理法を開発した。さらに、目的成分の同位体比の分析には、二重収束型マルチコレクタ型 ICP 質量分析計 (Thermo Fisher Scientific 社 Neptune plus) を高感度型にしたシステムを用い、よりわずかな試料量で分析が可能になった。

南極雪氷試料に含まれる硫黄化合物(メタンスルホン酸等)の化学種別の同位体分析法の確立を行った。南極雪氷試料に含まれる大部分の元素および化合物濃度は低濃度である。また、分析に使用できる氷床コア試料の量は限られている。そのため硫黄化合物については、イオンクロマトグラフを改造して分取装置を作成し、目的成分の単離、濃縮を可能にした。目的成分の濃度分析、単離には、イオンクロマトグラフ(Dionex 社 ICS-2000)にフラクションコレクター(Agilent Technologies 社 1260)を接続したシステムを用いた。硫黄化合物(メタンスルホン酸等)は単離したのち、固体または液体状態のまま元素分析計(Elementar 社 vario MICRO cube)に導入した。元素分析計で硫黄を酸化させたのち、質量分析計(IsoPrime 社 IsoPrime100)で同位体比の分析を行った。このシステムにより 10ugS の硫黄化合物を単離することで同位体比の分析が可能になった。

これらの手法を用いて、南極雪氷試料中に含まれる無機元素および化合物の濃度および同位体比の分析を行こない、南極高緯度地域の物質循環に関する知見を得ることができた。

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)

〔雑誌論文〕(計 2 件)

¹ Yu Hoshina, Koji Fujita, Fumio Nakazawa, Yoshinori Iizuka, Takayuki Miyake, Motohiro Hirabayashi, Takayuki Kuramoto, Shuji Fujita, Hideaki Motoyama, Effect of accumulation rate on water stable isotopes of near-surface snow in inland Antarctica, Journal of Geophysical Research Atmosphere, 119, 274-283, 2014, 査読有

² 三宅隆之、山田廣宣、東久美子、倉元隆之、平林幹啓、本山秀明、極域雪氷試料におけるダスト濃度分析法の改良と資料保存過程によるダスト濃度への影響、南極資料、58、150-180、2014、査読有

〔学会発表〕(計 8 件)

¹ Motohiro Hirabayashi, Hideaki Motoyama, Concentration and isotope ratio of sulfur species in snow along the route to Dome Fuji, Antarctica. 2014 AGU Fall Meeting, 15-19 December 2014, San Francisco (USA)

² Hideaki Motoyama, Kazue Ito, Motohiro Hirabayashi, Spatial and temporal variability of surface snow accumulation and snow chemistry at east Antarctic ice sheet. 2014 AGU Fall Meeting, 15-19 December 2014, San Francisco (USA)

³ 平林幹啓、本山秀明、南極表面積雪に含まれる硫黄化合物の化学種別の同位体分析、日本分析化学会第 63 年会、2014 年 9 月 17-19 日、広島大学(広島県東広島市)

⁴ 平林幹啓、本山秀明、東久美子、イオンクロマトグラフの極域雪氷試料への新しい応用、雪氷研究大会 2014、2014 年 9 月 20-22 日、八戸工業大学(青森県八戸市)

⁵ 東久美子、Remi Dallmayr、小川佳美、平林幹啓、川村賢二、永塚尚子、本山秀明、国立極地研究所における雪氷試料の分析法の開発状況、雪氷研究大会 2014、2014 年 9 月 20-22 日、八戸工業大学(青森県八戸市)

⁶ Motohiro Hirabayashi, Hideaki Motoyama, Concentration of trace inorganic species in surface snow along the route to Dome Fuji, Antarctica. 2013 AGU Fall Meeting, 9-13 December, San Francisco (USA)

⁷ 平林幹啓、本山秀明、南極雪氷中の微量イオン種濃度、第 4 回極域科学シンポジウム、国立極地研究所(東京都立川市)

⁸ 平林幹啓、本山秀明、南極表面積雪試料中の微量イオン種濃度、雪氷研究大会 2013、2013 年 9 月 18-19 日、北見工業大学(北海道北見市)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

平林 幹啓 (HIRABAYASHI, Motohiro)

国立極地研究所・研究教育系・特任助手
研究者番号：20399356

(2) 研究協力者

本山 秀明 (MOTOYAMA, Hideaki)

国立極地研究所・研究教育系・教授

研究者番号：20210099

東 久美子 (AZUMA, Kumiko)
国立極地研究所・研究教育系・教授
研究者番号：80202620