球状氷結晶中の硫酸イオンの濃度分布と溶出現象

山口 東吾, 田口 洋治, 加藤 皓一

新潟大学工学部化学システム工学科 (〒950-21 新潟市五十嵐2の町8050)

[平成8年4月5日受理]

Distribution of Sulfate Ions in Spherical Ice Crystals and Elution Phenomena

Togo YAMAGUCHI, Yoji TAGUCHI and Koichi KATOH

Department of Chemistry and Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Niigata University
(8050 Ikarashi 2-nocho, Niigata 950-21)

[Received April 5, 1996]

Summary

There is a remarkable tendency for the hydrogen ion concentration in snowmelt water in the early spring to be higher than that in the late spring. Falling fresh snow catches atmospheric acid substances in the atmosphere. The fresh fallen snow on the ground is compressed by repeated dissolution and crystallization and forms icy granular snow. The repetition causes sulfate, nitrate and chloride ions to be concentrated near the surface of the icy granular snow. Some laboratory experiments were performed to examine this concentration phenomenon by the formation of spherical ice crystallized from sulfate-containing water and by dissolution of the formed ice crystals.

On dissolution, the inclusion amount and the distribution of sulfate ions in ice crystals were measured. The distribution of sulfate in the crystals was found to be biased; the sulfate amount near the surface was larger than that around the center, when each crystal was melted from the surface to the center in organic solvent. It was also found that the higher initial concentration of sulfate tended to create a uniform distribution of sulfate.

When the ice crystals were packed in a column (2.0 cm inner diameter, 30 cm length) and dissolved at room temperature, a higher concentration of sulfate was observed in the first effluent. The concentration ratio was higher than the estimated value at the surface using the organic solvent method. With the dissolution of the natural granular snow, similar results were obtained; higher concentrations of sulfate ions were observed in the first effluent and lower concentrations in the later effluent.

Key words: sulfate ions, acid snow, snowmelt water, granular snow, spherical ice crystals

1. はじめに

雪は降雪後、溶解・再結晶を繰り返し、粒径の大きいザラメ雪の状態ですべて春を迎える。最初の雪解け水中の水素

イオン濃度は高く、降雪時に雪が空気中の酸性物質を捕捉し、融雪時に優先的に解け出ると言われている^{1,2)}。

本研究では、主として硫酸イオンを含む球形の氷結晶を生成し、それらを三つの異なる方法で溶解し、硫酸イ

オンの溶出現象を実験的に再現し、溶出イオン濃度を比較検討し、何故最初に溶け出てくる雪解け水中のイオン濃度が高くなるのかを考察した。また、天然のザラメ雪を採取し、それらを実験室で溶解し、氷結晶の場合の溶出現象と比較検討した。

2. 実験装置及び方法

2. 1 氷結晶の生成方法

球形の氷結晶を次の二つの方法により生成した。一つは、球形の水を市販の製氷器を用いて冷凍庫中で、約6時間かけて生成した。後に述べる直径18mmの氷結晶は、この方法で生成した。二つ目の方法は、Fig. 1に示した装置で生成した。すなわち、約 -30°C にコントロールしたジエチルエーテルの入ったカラム中で、硫酸イオンを含む水溶液をノズルを通して液滴を生成し、それを自然落下させ、カラム底に到達するまでに凍らせ、硫酸イオンを含む氷結晶を生成した。この方法は、先の方法と比較して、水溶液は急激に冷却され短時間に氷結晶が生成される。後述の直径3.5mmの氷結晶はこの方法で生成した。硫酸イオンを含む溶液は、純正化学社製の特級試薬の硫酸カリウムを用いて適宜所定の濃度に調製した。一部の試験で用いた硝酸カリウムと塩化カリウム溶液も純正化学社製の特級試薬から調製した。

2. 2 氷結晶の溶解方法

生成した氷結晶をFig. 2に示すA, B, C法の三つの方法で溶解した。A法では、ガラス製円筒容器（直径20mm、長さ30cm）内に、18mmの氷結晶は縦一列に、3.5mmの氷結晶の場合はランダムにそれぞれ充填し溶解した。円筒容器は予め冷蔵庫で冷却した後氷結晶を充填した。B法では、18mmの氷結晶に対しては平面状に隙間なく並べ、3.5mmの氷結晶は平面状に数層に重ねて溶解した。A, B法ともに下部からの溶出液をフラクションコレクターで全て分取しサンプルとした。C法では、氷結晶を有機溶媒（ジエチルエーテル）の入ったコック付ガラス容器内で搅拌しながら溶解し、下のコックから溶解液を一定時間毎に分取しサンプルとした。溶解は全て室温で行った。サンプル中のイオン濃度はイオンクロマトグラフ法または吸光光度法³⁾で測定した。

3. 実験結果及び考察

3. 1 三つの溶解方法による濃度変化

溶解方法（A, B, C法）の違いによる溶出液中の濃度変化を初濃度 1000mg/l の硫酸イオン溶液から生成した直径3.5mmの氷結晶を用いて調べ、Fig. 3に示した。横軸は、氷結晶生成に要した全液量から一つの見かけの球を想定した半径 R と、溶解した液量から求めた半径 r との比である。縦軸は、氷結晶の生成に用いた溶液の初

Fig. 1 Experimental apparatus for freezing

Fig. 2 Melting methods

濃度 C_0 に対するサンプル濃度 C との比である。A法による溶解では、濃度変化は一番顕著に現れ、球表面の最も近い位置に濃度比のピークがあり中心ほど低くなっている。図には示していないがB法では、大きな濃度変化は見られず、 $r/R=0.8$ 付近にそのピークが存在した。C法では、 $r/R=0.9$ の表面付近にピークが見られ、中心に向かうにつれ一定値に近づいた。この方法では、個々の氷結晶はほぼ均一に球表面から溶解し、その溶解液をサンプリングしていることから、この曲線是个々の氷結晶中の硫酸イオンの濃度分布をより忠実に表現していると思われる。A, C法による濃度曲線の相違は興味深い。

同様に、初濃度 100mg/l の硫酸イオン溶液から生成

Fig. 3 Comparison of distributions of sulfate obtained by methods A and C

Fig. 4 Comparison of distributions of sulfate obtained by methods A and C

した直径18mmの水結晶を用いて比較した例をFig. 4に示した。A, B法では、見かけの球の表面付近ほど濃度比は高く、中心方向に向かい低くなった。図には示していないがB法では、球状水結晶が主に下部の接触面付近から溶解が進み、半球状になり徐々に消滅していくため、戸外での雪解け現象とやや異なると判断した。C法では、表面付近で濃度比が高く、中心に向かうにつれ一旦減少し、その後徐々に増加した。この方法では、直径3.5mmの場合と同様、個々の水結晶はほぼ均一に表面から溶解し、その溶解液をサンプリングしていることから、この方法で得た曲線は個々の水結晶中の硫酸イオンの濃度分布を忠実に表現していると思われる。

3. 2 球形水結晶中の濃度分布

C法で硫酸イオンの初濃度による水結晶中の濃度分布への影響を調べるために、濃度を10, 100, 1000, 10000mg/ℓに調製した水溶液から、直径3.5mmの水結晶を生成し、それらを溶解した結果をFig. 5に示した。初濃度が10, 100mg/ℓの場合、表面付近で濃度は一番高く、中心方向に向かい低くなった。初濃度が1000, 10000mg/ℓと高くなるにつれ、表面付近の濃度ピークは中心方向に移行する傾向にあり、そのピーク高さは初濃度が高いほど低くなり、濃度は均一に近づいていくと推定される。

この実験で用いた結晶は、硫酸イオンを含まないイオン交換水から生成した水結晶でさえも不透明で、細かい多数の亀裂によって白く見えた。溶解は球表面から進行するが、同時に亀裂からも溶解していく様子が観察された。氷の単結晶は、水分子以外の不純物に対しては、き

Fig. 5 Distribution of sulfate, dependence of initial concentration of sulfate ions

わめて排他的である⁴⁾と言われている。海水が凍る時、塩分は氷の結晶内に入り込めず、濃い塩水(brine)となって吐き出され、氷が厚くなってもbrineは液体のまま残るという自然現象が観察されている⁵⁾。氷結晶中で硫酸イオンがどのようにして取り込まれるのかは後述で考察するが、急冷によって生成した場合、体積膨張などにより多数の亀裂が生じ、その亀裂に濃縮された硫酸イオンが取り込まれ、溶解時にその亀裂からも硫酸イオンが溶出してくると考えられる。

同様に、直径18mmの水結晶を用いたC法による溶解

実験結果をFig. 6に示した。初濃度100, 1000, 10000mg/ℓでは、濃度比は中心方向に向かい一旦減少後1.0に戻る傾向にあったが、1000, 10000mg/ℓでは、大きな濃度変化は見られず、初濃度が高いほど均一な濃度分布になる傾向が認められた。初濃度が10mg/ℓの場合、表面付近で濃度が高く、中心方向に向かうに従い減少した。これらのことから初濃度が低い10ppmオーダーでは、濃度比からみて硫酸イオンは表面に多く偏在すると考えられる。

初濃度10, 100, 1000, 10000mg/ℓの硫酸イオン溶液から生成した直径18mmの氷結晶の写真をFig. 7に示した。初濃度が低いほどより透明で、高いほど白く不透明であった。氷結晶中に不純物が混入すると白くなることはすでに広く知られている⁶⁾。白い部分は、氷結晶生成時の潜熱移動により生成した水蒸気の気泡と一部体積膨張により生成した亀裂によるものと思われ、その領域はさらに氷結晶にとって不純物である硫酸イオンの初濃度が高いほど広くなると考えられる。

硫酸イオンの他に硝酸イオン、塩化物イオンを同時に含む氷結晶中のそれぞれの濃度分布および溶解現象についても検討した。硫酸、硝酸、塩化物イオンの三成分を含む溶液から生成した直径18mmの氷結晶を用いて、C法で溶解した結果の一例をFig. 8に示した。氷結晶生成時の溶液の各イオンの初濃度は、約100μM（図中では実測濃度のppmで表示）になるよう調製した。各イオンとも表面での濃度比は高く、中心付近では低い結果が得られた。詳細に見れば、硫酸、硝酸の両イオンは、ほぼ同一の濃度分布であるが、塩化物イオンは表面付近で他の二成分よりもその濃度比はやや低く、中心付近で

は高い。氷の結晶格子には大部分の不純物は入り込めないが、フッ素、アンモニア、塩素は例外的に組み込まれると言われており⁴⁾、本実験結果からもその傾向が窺える。

3. 3 円筒容器内で溶解した場合の濃度変化

自然の雪溶け現象に近い円筒状（A法）での溶解を、直径3.5mmの氷結晶を用い、硫酸イオン濃度を10, 100, 1000, 10000mg/ℓと変えて実施した場合の結果をFig. 9に示した。いずれの場合も見かけ上、表面付近で硫酸

Fig. 7 Photograph of ice spheres (dp=18mm)

Fig. 6 Distribution of sulfate, dependence of initial concentration of sulfate ions

Fig. 8 Distributions of sulfate, nitrate and chloride ions

Fig. 9 Distribution of sulfate, dependence of initial concentration of sulfate ions

イオンの濃度比は高く、中心付近では低い。初濃度が高いと、C法の場合のFig. 5で示した個々の氷結晶の濃度分布が比較的フラットであったのに対して、円筒状ではこのようによりシャープな分布になる理由は、溶解した液が下の氷結晶の表面に流れ落ち、底部のサンプリング口に到達するまでに溶解・再結晶を繰り返し濃縮が進むものと考えられる。

自然界の雪解けは、雪上面における太陽からの放射(日射)、大気放射、雨または地熱によって加熱されて進むが、積もった雪に供給される熱は、主に日射と考えられる⁷⁾。本実験では、上面からだけではなくカラム中の接触面からも溶解することが観察された。主に上面から溶解していく実際の雪解けでは、本実験結果以上に溶解・再結晶による濃縮が進むと推測される。

同一条件で直径18mmの氷結晶を用いて、硫酸イオン濃度を変えて得た実験結果をFig.10に示した。直径3.5mmの氷結晶の実験結果と同様、いずれの場合も見かけ上、表面付近で硫酸イオン濃度は高く、中心付近では低い。Fig. 6で示したC法による個々の氷結晶の濃度分布と比較して、表面での濃度比が2倍近く高くなっている。特に初濃度が低いほど見掛け上、表面付近での濃度比は高くなる傾向が見られた。このことは、初濃度が低いほど、硫酸イオンは氷結晶の表面付近に偏在することを示す。一般的には、ゆっくり氷結晶を生成すれば低濃度含有不純物は氷・水界面に押し出される。それ故、直径18mmの氷結晶生成時にはより多くの硫酸イオンが表面付近に集中する。

硫酸イオンの他に硝酸イオン、塩化物イオンを同時に含む氷結晶をA法で溶解した場合の濃度変化をFig.11

Fig. 10 Distribution of sulfate, dependence of initial concentration of sulfate ions

Fig. 11 Distributions of sulfate, nitrate and chloride ions

に示した。各イオンとも、Fig. 8で示したC法の結果とほぼ同様、表面では濃度比は高く中心付近では低い結果が得られた。硫酸、硝酸イオンはほぼ類似の濃度分布曲線であったが、詳細に見ると硫酸イオンは表面付近で硝酸イオンよりも濃度比は高く、中心付近では逆に低い値となった。塩化物イオンは他の二成分と比較して表面付近での濃度比は低い。溶解段階における各イオンの濃度割合を三角線図で表し、Fig.12に示した。C法の結果と同様、溶解が進むにつれ塩化物イオンの割合が高くなった。溶出の順をつけるとSO₄²⁻ > NO₃⁻ > Cl⁻であった。この結果は、Blimblecombeらの報告⁸⁾と一致する。硫酸、

Fig. 12 Fractions of sulfate, nitrate and chloride ions

硝酸、塩化物イオン含有氷結晶におけるイオン種間の溶出の違いは、塩化物、ナトリウム、マグネシウムイオンなどは、結晶水を伴った化合物として氷結晶中に残存できるのに対して、硫酸および硝酸イオンは、硫酸 (H_2SO_4)、硝酸 (HNO_3) およびアンモニア塩などとして水相に溶解しやすいことが起因している⁷⁾。

3. 4 氷柱中の濃度分布

球状氷結晶の表面付近に何故硫酸イオン濃度が高くなるのかを考察するために、硫酸イオンを含む氷柱（円柱状の氷結晶）を生成し、氷柱中の硫酸イオンの濃度分布を求めた一例を Fig.13 に示した。硫酸イオンを含む溶液を、周囲を断熱したアクリル樹脂製円筒容器（直径 1.5cm、長さ 25cm）に入れ、底をシリコン栓で封じ、下部約 1cm を冷媒に浸し、下部より徐々に凍結させ氷柱を生成した。生成後、シリコン栓を抜き、容器から素早く氷柱を取り出し、氷柱を 5 つに分割し、ビーカー中で室温で溶解した。初期に生成される氷柱の下部ほど硫酸イオン濃度が高い。氷結晶が生成する初期段階では多くの気泡が発生するが、生成氷柱中には中心付近で細長く、下方に向かい円錐状に広がった気泡を取り込んだ白い氷が観察された。

前野ら⁹⁾は、凍結面に溶存空気の不飽和が存在し、いわゆる等質核形成 (homogeneous nucleation) で気泡が発生し、容易に氷に捕捉されると述べている。不純物である硫酸イオンが存在する場合には凍結面で空気の不飽和の状態下で異質核形成 (heterogeneous nucleation) の役割を果たし、その結果気泡が発生するとも考えられるが、それは凍結（氷結晶成長）速度が数 $\mu\text{m}/\text{sec}$ と非常に小さい場合の言及である。本実験では、氷結晶成長速

Fig. 13 Distribution of sulfate ions in an ice bar

度は比較的大きいことから、気泡がすべて溶存空気であるとは考えにくく、3. 2 で述べたように主に氷結晶生成時の急激な潜熱移動による水蒸気の気泡と考えるのが自然である。

硫酸イオンの濃度分布と氷柱の生成過程の観察結果から、白い部分すなわち気泡が存在する氷結晶成長界面付近に硫酸イオンが多く濃縮され则认为られる。球状氷結晶の場合には、球状氷結晶は表面から凍結し、白い表面付近により多くの硫酸イオンが濃縮され则认为られる。

3. 5 天然の雪について

3. 5. 1 山間部の雪について

新潟県湯沢高原でサンプリングした雪を山間部の雪として用いた。雪はすでにザラメ雪の状態であった。約 1.5m の残雪中の上層、中層、下層に分けてその一部をサンプリングし、pH および硫酸、硝酸、塩化物の各イオン濃度を調べた結果を Table 1 に示した。各イオン濃度は、下層ほど低くなっている。残雪量の多い 4 月末の雪解け時には、下層の雪は既に十分溶解・再結晶を繰り返した後のザラメ雪である故、含まれていたイオン類はすでに大部分抜け出ている。それに比べて上層の雪は同じザラメ雪でありながら下層の雪に比べ、溶解・再結晶の繰り返し時間が短いためイオン濃度は相対的に高くなっていると思われる。

各イオンの濃度が一番高い上層部の雪を用い、A 法による溶解実験を行った結果を Fig.14 に示した。硫酸、硝酸、塩化物の各イオンの濃度分布は、硫酸イオン単独の場合とはほぼ同じ傾向の結果を得た。イオン種によって濃度分布が多少異なるのは、初濃度の違いによるものと

Table 1 Some anions contained in granulated snow
(Sampling place: Yuzawa Heights, April 21, '95)

	pH	Cl ⁻ [mg·ℓ ⁻¹]	NO ₃ ⁻ [mg·ℓ ⁻¹]	SO ₄ ²⁻ [mg·ℓ ⁻¹]
upper layer	4.22	9.02	0.97	2.04
middle layer	5.12	1.44	N.D.	0.22
lower layer	4.72	0.86	N.D.	0.18

Table 2 Some anions contained in granulated snow
(Sampling place: Ikarashi Campus of Niigata Univ., Feb. 12, '96)

pH	Cl ⁻ [mg·ℓ ⁻¹]	NO ₃ ⁻ [mg·ℓ ⁻¹]	SO ₄ ²⁻ [mg·ℓ ⁻¹]
4.90	18.0	1.07	4.40

推定される。

3. 5. 2 海岸部の雪について

新潟大学五十嵐キャンパス内でサンプリングした雪を海岸部の雪として用いた。採取した雪はザラメ雪であった。pH および硫酸、硝酸、塩化物の各イオン濃度を調べた結果を Table 2 に示した。湯沢高原の雪と比較し、pH、各成分濃度ともに高い値であった。特に塩化物イオン濃度は高く、塩化物イオンはナトリウム、マグネシウムイオンなどと共に海塩の主成分であり、西高東低の冬型の気圧配置による強い北西風で日本海上で雪結晶中に混入し、その雪が海岸部に積もったためと思われる。

サンプリングした雪を A 法によって溶解実験を行った結果を Fig.15 に示した。湯沢高原の山間部の雪と同様に塩化物、硝酸、硫酸の各イオンの濃度分布は、硫酸イオン単独の場合とほぼ同じ傾向の曲線となった。

4. まとめ

硫酸イオンなどを含む溶液から生成した球状氷結晶中では、球表面付近ほどそれらの濃度は高く、その溶液調製時の濃度が高いほど濃度分布は一様に近づくことが判明した。

Fig. 14 Distributions of sulfate, nitrate and chloride ions in granular snow (Sampling place: Yuzawa Heights, upper layer, April '95)

Fig. 15 Distributions of sulfate, nitrate and chloride ions in granular snow (Sampling place: Ikarashi Campus of Niigata Univ., Feb. '96)

氷柱の生成・溶解実験から、氷結晶成長初期において多くの気泡の発生が観察された。その気泡は氷結晶が生成するときの潜熱移動に伴う水蒸気と推定され、気泡の共存する氷結晶成長界面付近に硫酸イオンなどの不純物が集中することが確認された。

氷結晶中の硫酸イオンの溶出の仕方は溶解方法によって異なった。自然の雪の溶解に近い A 法で溶解した場合、見かけ上、球表面により多く偏在するように観察される。この理由として、上からの溶解液が下部へ到達する

までに溶解・再結晶を繰り返すことより濃縮が進行すると推定された。天然のザラメ雪中の硝酸イオン、塩化物イオンの場合も硫酸イオン単独の場合と同様の結果を得た。

氷結晶中の硫酸、硝酸、塩化物イオンの溶出のしやすさには違いが見られ、塩化物イオンが他のイオンに比べ溶出しにくいことが判明した。これは、天然のザラメ雪の溶解実験においても同様であった。(化学工学会関東支部新潟大会にて一部講演発表, 1995年7月28日)

要 約

春先の最初の雪解け水中の水素イオン濃度は高い傾向にある。大気中を落下する雪は酸性物質を捕捉する。大地に積もった新雪は、圧縮され、溶解と再結晶を繰り返し、氷状のザラメ雪となる。この繰り返しで、硫酸、硝酸、塩化物イオンは粒状ザラメ雪の表面に濃縮される。硫酸イオンを含む溶液から球状結晶を生成し、それらを溶解し、この濃縮現象を実験的に検討した。

溶解実験により氷結晶中の硫酸イオン濃度とその分布を測定した。有機溶媒中で結晶を表面から溶解した場合、硫酸イオンの分布は偏っていて、表面付近により多く存在した。結晶生成時の硫酸イオン濃度が高い程一様な分布になる傾向にあることが分かった。

氷結晶をカラム中に詰め室温でそれを溶解した場合、最初の流出液中の硫酸イオン濃度が高いことを認めた。又、その濃度比は有機溶媒を使用して得た球表面付近の値よりも高くなった。ザラメ雪を溶解した場合、同じような結果が得られ、最初の流出液中の硫酸イオン濃度は後のものより高いことも分かった。

文 献

- 1) Massman, W. J.: Partitioning ozone fluxes to sparse grass and soil and the inferred resistances to dry deposition, *Atmospheric Environment*, **27A**, No.2, 167-174 (1993)
- 2) Suzuki, K.: Chemical changes of snow cover by melting, *Jap. J. Limnol.*, **43**, 102-112 (1982)
- 3) 日本規格協会: JIS K 0102, 「工場排水試験法」, pp143-146, 東京 (1993)
- 4) 前野紀一: 「氷の科学」, pp98-102, 北海道大学図書, 札幌 (1981)
- 5) 木下誠一: 「雪と氷の話」, pp72-76, 技報堂出版, 東京 (1988)
- 6) 川崎成武: 「工場操作シリーズ増補晶析 No.14」, 氷の結晶, pp187-194, 豊倉賢編, 化学工業社, 東京 (1993)
- 7) Fukuzaki, N. and Ohizumi, T.: Movement and elution of chemical constituents in snowcover on the piedment of Mt. Myoko, *Japan Soc. Air Pollut.*, **30**, No.2, 92-103 (1995)
- 8) Brimblecombe, P., Clegg, S.L., Davies, T.D., Shooter, D. and Tranter, M.: Observations of the preferential loss of major ions from melting snow and laboratory ice, *Wat. Res.*, **21**, No.10, 1279-1286 (1987)
- 9) Maeno, N.: Air bubbles in ice, nucleated and trapped at an ice-water interface, *Low Temperature Science*, Ser. A, **24**, 91-109 (1966)