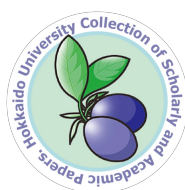




Title	凍結促進反応と氷中の特異的な反応
Author(s)	竹中, 規訓; Takenaka, Norimichi; 山村, 綺音 他
Citation	低温科学, 84, 29-38
Issue Date	2026-03-10
DOI	https://doi.org/10.14943/lowtemsci.84.29
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/99015
Type	departmental bulletin paper
File Information	04_p029-038_LT84.pdf



凍結促進反応と氷中の特異的な反応

竹中 規訓¹, 山村 綺音¹, 日下 安里紗¹, 藤井 佑介¹

2025 年 9 月 11 日受付, 2025 年 10 月 8 日受理

氷や雪の中では、一般に温度低下と分子の動きが制限されることとで化学反応は遅くなると考えられてきた。しかし実際には、凍結によって反応が促進される例が数多く報告されている。本論文では、その要因と実例を整理し、凍結下での化学反応の特性を明らかにした。さらに、反応促進の主要因をまとめ、反応の分類を行った。これは、氷結晶成長に伴う溶質の濃縮、濃縮によるpH変化、氷と溶液間の電位差、氷表面での触媒作用、反応経路の変化が含まれる。また、雪氷中では光の多重散乱により光化学反応が効率よく起こり、雪氷中の硝酸の光分解が大気中の窒素酸化物供給源となることも示された。以上より、氷・雪は単なる反応抑制の場ではなく、環境化学において重要な反応場として機能することが示唆された。

Freezing-accelerated reactions and specific reactions in ice

Norimichi Takenaka¹, Ayane Yamamura¹, Arisa Hinoshita¹, Yusuke Fujii¹

In ice and snow, chemical reactions are generally thought to slow down due to temperature drop and restriction of molecular movement. However, there are many reports that reactions are accelerated by freezing. In this paper, we summarized the factors and examples and clarified the characteristics of chemical reactions under freezing. In addition, we summarized the main factors of reaction acceleration and classified the reactions. These include freeze concentration due to ice crystal growth, pH changes due to freeze concentration, freezing potential generated between ice and solution, catalysis on ice surface, and change of reaction path. It was also shown that photochemical reactions occur efficiently in snow and ice due to multiple scattering of light, and photolysis of nitric acid in snow and ice is a source of nitrogen oxides in the atmosphere. From these results, it was suggested that ice and snow are not merely fields for reaction inhibition but also function as important reaction fields in environmental chemistry.

キーワード：凍結濃縮反応, 凍結電位, マイクロポケット, 光化学反応, 反応促進機構

Freeze Concentration Reaction, Freezing Potential, Micro-pocket, Photochemical Reaction, Reaction Mechanism

1. はじめに

化学反応は、分子の衝突によって起こると考えられている。反応するには、その結合に対して衝突し結合を弱め、

新たな結合をつくらなければならないため、温度を高くして分子の動きを速くして衝突回数を増やすと反応は起こりやすくなる。しかし、衝突すれば必ず反応するわけではなく、角度、タイミングがちょうどいい状態の方が反応は起

連絡先

竹中 規訓

大阪公立大学大学院現代システム科学研究科

〒599-8531 大阪府堺市中区学園町 1-1

Tel: 072-254-9322

Email: takenaka-nor@omu.ac.jp

1) 大阪公立大学大学院現代システム科学研究科

Graduate School of Sustainable System Sciences,

Osaka Metropolitan University

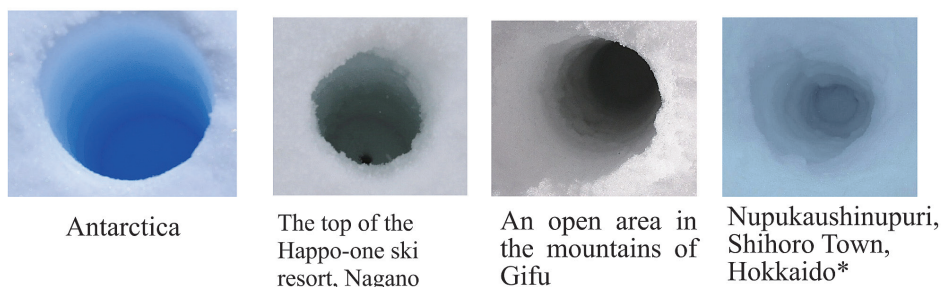


図1：南極と日本の雪国で掘られた穴の写真
最初の3枚の写真の穴は、同じ機材を使って掘られたもの。
*写真提供：第56次南極地域観測隊 高橋学察氏より。

Figure 1: The photos of holes drilled in Antarctica and at snow areas in Japan
The holes in the first three photos were drilled using the same equipment.

*Photo provided by Mr. Manami Takahashi, 56th Japanese Antarctic Research Expedition

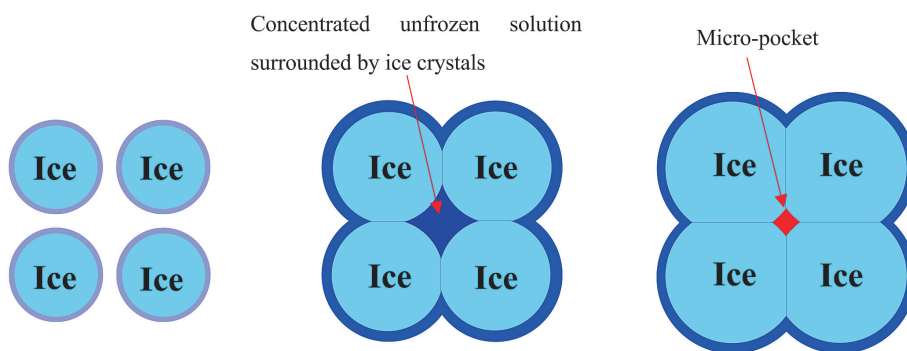


図2：凍結濃縮による加速機構の模式図

Figure 2 Schematic diagram of the acceleration mechanism by the freeze-concentration

こりやすくなる。 $aA + bB \rightarrow \text{products}$ (分子Aと分子Bがそれぞれ係数 a と係数 b で反応) という一般的な反応式に対して反応速度 R は、 $R = k[A]^a[B]^b$ (k : 反応速度係数または反応速度定数) と表すことができ、AやBの個数が増えれば衝突回数も増え、反応速度は速くなる。 k は、 $k = A \exp\{-E_a/(RT)\}$ (ここで A : 頻度因子、 E_a : 反応の活性化エネルギー、 R : 気体定数、 T : 絶対温度) と表され、温度を高くすると k が大きくなり(反応速度係数とよばれることもある理由)反応が速くなる。頻度因子 A は、反応時の角度やタイミングとも関係があり、わずかであるが温度依存する (Pilling and Seakins, 1997)。

氷は低温であること、固体中であることから化学反応に関してはほとんど研究対象となっていなかった。実際、温度が低くなると化学反応は遅くなり、固体中であれば分子の動きが制限されるため、衝突しようにも身動きができないため、化学反応は起こりにくいことは、化学の初学者でもすぐに理解でき、日常の経験からも当然だと感じる。しかし、1960年代に食品化学の研究分野で、凍結すると速くなる反応が数多く報告された (Table 1)。Table 1には下記3.1節で説明する凍結促進反応をグループ分けしたグループ番

号も記載している。

溶液を凍結すると溶解していた溶質は氷から排除され、未凍結溶液に濃縮されることで反応が速くなることがある (凍結濃縮反応理論) (Takenaka and Bandow, 2007)。完全に凍っていないジュースが非常に甘くなっていることと同じである。

また、氷の中では一度入射した光は多重反射し、何度も同じ場所を通ることがあり、水溶液よりも光化学反応は効率よく進むと考えられる。水分子は、わずかではあるが可視光の長波長側の光を吸収するため、光の通過距離が短ければ透明に見えるが、通過距離が長くなると少し青く見えるようになる。これが海の青さの原因の一つと考えられている。実際、南極の雪に穴を掘ると、氷の純度の高さのために中に入った太陽光は減衰せずに多重反射し青く見える (Fig. 1)。そのため、光分解が効率よく起こり、水中ではほとんど観測されない硝酸の光分解が報告されている (Dominé and Shepson, 2002, 竹中ら, 2025)。ただし、不純物を含んでいる雪氷中ではその効率は非常に低くなり、日本の雪に穴を掘ると青く見えることはなく、どちらかといえば黒く見えることがある。

表1：凍結により加速または水の中でのみ起こるいくつかの反応

Table 1: Some reactions accelerated by freezing or occurred in only ice

Reactions	Reaction rates (Temperature) ¹		Group ²	Ref.
	Solution	Frozen		
Hydrolysis of Sucrose	x (-8.5 oC)	1.3x (-11 oC)	I	Lund, 1969
Oxidation of Ascorbic Acid	x (1 oC)	1-3x (-11 oC)	I	Grant, 1965
$\text{HNO}_2 + \text{O}_2$	x (25 oC)	195000x (-21 oC)	I	Takenaka, 1992
$\text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O}_2$	x (25 oC)	195x (-21 oC)	I	Takenaka, 1993
$\text{HSO}_3^- + \text{O}_2$	x (4 oC)	20x (-21 oC)	I	Takenaka, 1993
$\text{Fe(II)} + \text{H}_2\text{O}_2$	x (15 oC)	32x (-21 oC)	I	Takenaka, 1993
$\text{S}^{2-} + \text{H}_2\text{O}_2$	x (25 oC)	5x (-15 oC)	I	Takenaka, 2003
$\text{NH}_4\text{NO}_2 \rightarrow \text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$		Not measured	I	Takenaka, 2011
$\text{HCHO} + \text{Fe(III)} + \text{H}_2\text{O}_2 + h\nu \rightarrow \text{HCOOH}$	x (4 oC)	5x (-20 oC)	I	Arakaki, 2004
Dissolution of Fe_2O_3 into water		Increase solubility	I	Jeong, 2015
Dissolution of MnO_2 into water		Increase solubility	I	Kim, 2012
$\text{NH}(\text{CH}_3)_2 + \text{HNO}_2 \rightarrow \text{N-nitrosodimethylamine}$		Not measured	I	Kitada, 2017
$\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COOH} + \text{HNO}_2 \rightarrow \text{CN}^-$		CN^- is formed	I	Kitada, 2020
Reduction of $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ by CN^-	x (-20 oC)	40000x (-20 oC)	II	Hatley, 1986
gallic acid + O_2 (pH4.5, with NaCl)	stable	Very fast	II	Takenaka, 2006
Freezing an aqueous solution of salts (i.e. Na_2SO_4) $\rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	No reaction	H_2O_2 is formed	III	Song, 2024
Diphenyl Ethylene + $\text{O}_3 \rightarrow \text{benzophenone}$			IV	Ray, 2013
Chlorophenol + $h\nu$	Formation of catechol	Formation of dimer	V	Klánová, 2003
$\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}_2$	x (25 oC)	20x (-15 oC)	VI	Sato, 2003
$2\text{HNO}_2 + 2\text{I}^- + \text{H}^+ \rightarrow 2\text{NO} + \text{I}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ (< pH6)	Very slow	Very fast (-23 oC)	VI	O'Driscoll, 2008
$\text{BrO}_3^- + 2\text{Br}^- + 3\text{Cl}^- + 6\text{H}^+ \rightarrow 3\text{BrCl} + 3\text{H}_2\text{O}$	Formation of BrCl_2^-	Formation of Br_2Cl^-	VI	O'Concubhair, 2012
$\text{I}^- + \text{Br}^- + \text{NO}_2^- + \text{H}^+$	Formation of BrI_2^-	Formation of Br_2I^-	VI	O'sullivan, 2010
$\text{Cr(III)} + \text{oxyhalide species} \rightarrow \text{Cr(VI)}$			VI	Min, 2020

1: "x" in the table denotes the reaction rate in solution.

2: Group number will be explained in the below section

氷や雪は身近であるため、一般には化学反応が促進されることはほとんど知られていない。しかし、最近の研究では、多くの反応促進の報告がある。凍結促進反応を研究し、その促進メカニズムを解明し、最初に頭に浮かんだ疑問が、凍らせると反応が進むのは当たり前なのに、なぜ、一般的には反応しないと信じられているのかということであった。なぜ、一般的な認識と実際の研究成果でこのような認識のずれがあるのか。光が多重散乱することで化学反応が効率よく起こることもなぜ知られていないのか。それらを理解するのに、さらに数年の時間が必要であった。結論から言えば、多くの場合に反応促進されない、低温での分解は遅い、光はすぐに減衰するためにそれほど進まない、ということになる。その理由とともに雪氷中で進むいくつかの反応を紹介する。

2. 理論

2.1 凍結濃縮反応

分子Aと分子Bの化学反応速度 R は(1)式のように表され

る。ここで a , b は、それぞれ、分子A、分子Bの反応次数である。 k は反応速度定数で、これが一般には低温ほど値が小さくなり、反応速度は遅くなる。

$$R = k[\text{A}]^a[\text{B}]^b \quad (1)$$

しかし、何らかの条件により、反応進行中に温度低下に伴う k の低下をカバーするだけのAやBの濃度上昇が起これば反応速度自体は速くなることは可能である。この何らかの条件とは、乾燥や凍結といった自然現象であり、自然界では日常的に起こっている現象である。水溶液が水の凝固点に達し氷が生成すると、その温度は氷にとっては安定な状態に移行する状態であり、水分子と他分子の結合との競合で、一般には水同士のネットワークを形成する方が安定であり、水に溶けた溶質は氷結晶から排除される。これを凍結濃縮という (Fig. 2)。排除された溶質を含む未凍結溶液は、さらに氷が成長することで氷結晶により3次元的に閉じ込められることでより濃縮され、その結果、温度低下による k の減少にも関わらず反応は速くなる (Takenaka, et al., 2007)。この非常に濃縮された未凍結溶液をマイクロポケットとよぶこともある。つまり、水溶液を凍結すると化学反

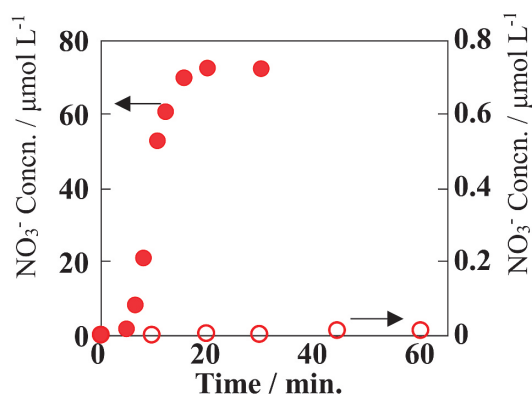


図3：亜硝酸と溶存酸素の反応による硝酸塩の生成

$[\text{NaNO}_2]_0 = 100 \mu\text{mol L}^{-1}$, $[\text{DO}]_{0,\text{solution}} = 240 \mu\text{mol L}^{-1}$, $[\text{DO}]_{0,\text{freezing}} = 440 \mu\text{mol L}^{-1}$, pH 4.0.

●：凍結 (-21 °C)：左縦軸, ○：Solution (25 °C), 右縦軸

Figure 3: Nitrate formation from the reaction of nitrous acid with dissolved oxygen

$[\text{NaNO}_2]_0 = 100 \mu\text{mol L}^{-1}$, $[\text{DO}]_{0,\text{solution}} = 240 \mu\text{mol L}^{-1}$, $[\text{DO}]_{0,\text{freezing}} = 440 \mu\text{mol L}^{-1}$, pH 4.0.

●：Freezing (-21 °C)：left axis, ○：Solution (25 °C), right axis

応は速くなるという一般常識とは異なる結論が得られる。なぜ、凍結状態では一般に反応は遅くなるのであろうか。その説明の前に、その他の現象を先に説明する。

氷結晶中に溶質は取り込まれにくい、全く取り込まれないわけではない。わずかに氷結晶中に取り込まれると言われている。例えば、 NH_4^+ や F^- はそれぞれ H_3O^+ や OH^- とイオン半径が近く、同じ電荷を持っているため、比較的水結晶に取り込まれやすく分配係数 ($C_{\text{ice}} / C_{\text{solution}}$) が0.1以上と考えられている (Gross, et al., 1978)。これら以外ではハロゲン化物イオンが入りやすいと言われているが、それでも分配係数は 10^{-3} 程度と言われている (Gross, et al., 1978)。このようにわずかに取り込まれるのであるが、その分配係数は物質、イオンによって異なり、例えばNaClの場合は Cl^- の方が Na^+ よりも氷結晶に入りやすいため、氷がマイナスとなる凍結電位と呼ばれる電位が発生する。 Na_2SO_4 の場合は Na^+ の方が SO_4^{2-} よりも氷に入りやすいので、氷がプラスの凍結電位が発生する。この値は-90 Vから+214 Vの値が報告されており (Cobb and Gross, 1969)、これだけの電位があれば、あらゆる化学反応を進めることが可能であると考えられる。

3. 凍結促進反応と雪氷が関与した反応

3.1 凍結による化学反応の促進

凍結により促進される反応は多く知られているが、その多くは凍結濃縮によるものである。これらは基本的には溶

液反応が高濃度で進行すると考えることができる。しかし、それ以外の反応も知られている。ここでは、凍結反応をいくつかのグループに分けて説明する。

3.1.1 グループI：凍結濃縮反応

これは2.1で説明した凍結濃縮の効果が主として促進される反応である。溶液に含まれる物質の濃度を足し合わせた濃度を C_T 、冷却した低温下のマイクロポケット中の物質の濃度を足し合わせた濃度を C_F とすると、 $aA + bB \rightarrow \text{products}$ の凍結/解凍による反応速度 (測定される反応速度) は、

$$R_m = k \left(\frac{C_F}{C_T} \cdot [A] \right)^a \cdot \left(\frac{C_F}{C_T} \cdot [B] \right)^b \frac{C_T}{C_F} \quad (2)$$

と表すことができる (Takenaka and Bandow, 2007)。 C_F / C_T は凍結することによるマイクロポケット内の濃縮率になり、 C_T / C_F は解凍による希釈率になる。つまり、マイクロポケットの中では $R_m = k \left(\frac{C_F}{C_T} \cdot [A] \right)^a \cdot \left(\frac{C_F}{C_T} \cdot [B] \right)^b$ の速度で反応が進行し、解凍により薄められた濃度で生成物が検出されることになる。

一次反応の凍結反応は解凍後には、 $R_m = k \left(\frac{C_F}{C_T} \cdot [A] \right) \frac{C_T}{C_F} = k[A]$ となり、マイクロポケット内で速く進むものの、解凍による希釈によって、結果的に凍結による反応促進効果は得られず、低温による k の低下の影響を受け、反応速度は溶液中よりも遅くなることが分かる。酸分解反応のように反応種の1つが高濃度の場合、擬一次反応 ($k[B] \approx \text{一定} = k'$) となり、凍結しても反応の促進効果は得られないことが理解できる。結局、1次反応や0次反応は凍結による反応促進効果は得られない。

二次反応では、 $R_m = k \left(\frac{C_F}{C_T} \cdot [A] \right)^2 \frac{C_T}{C_F} = k[A]^2 \frac{C_F}{C_T}$ となり、濃縮項が残るため、この分反応速度は速くなる。三次反応はさらに加速される (Takenaka and Bandow, 2007)。

Fig. 3に亜硝酸の溶存酸素による酸化により生成する硝酸濃度の時間変化を示す (Takenaka, et al., 1992)。溶液では変化は観測されず、反応速度定数から見積もった濃度変化である。凍結では10分で70%以上が硝酸に酸化されたのに対し、25 °Cの溶液では、60分でもほとんど硝酸は生成しないことが分かる。この反応の促進機構を詳細に調べた結果、凍結による反応の促進は、Fig. 2に示すマイクロポケットに溶質が濃縮されたためであると結論づけた (Takenaka, et al., 1996)。

また、式 (2) からもう一つの結論が得られる。濃縮効果は C_F と C_T の比が大きければ大きくなるが、この C_F は、凍結温度 (冷媒温度) により決まり、どこまでも大きくなることはない。もともと高濃度の場合は、わずかに濃縮するだけでその冷媒温度での凝固点に達するため、 C_F と C_T の比は大きな値を取ることができず、結果的に温度低下によ

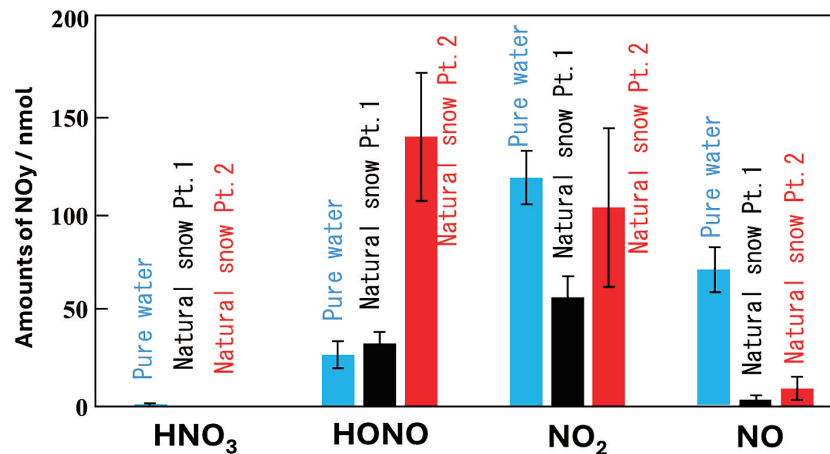


図4：紫外線照射によって放出された窒素酸化物の物質量 (nmol)

Pt1: 岐阜県郡上市高鷲町鷲見付近 (35°58'53.9"N 136°55'17.8"E) 2024年2月17日採取

Pt2: 岐阜県郡上市白鳥町石徹白峠山1-1付近 (35.966961N 136.810677E) 2025年1月6日採取

Figure 4: Amount of nitrogen oxides released by UV irradiation (nmol)

Pt1: Near Washimi, Takasu-cho, Gujo City, Gifu Prefecture (35°58'53.9"N 136°55'17.8"E) collected on February 17, 2024

Pt2: Near 1-1 Itoshiro Togeyama 1-1, Shiratori-cho, Gujo City, Gifu Prefecture (35.966961N 136.810677E) collected on January 6, 2025

る k の低下を相殺することがほとんどできなくなる。つまり、ジュースや工業生産に用いるような高濃度試料の場合、凍結による反応促進効果は得られないことが予想される。

0次反応や1次反応、高濃度の試料の場合には凍結による反応促進効果は得られず、これが一般的に凍結すると反応速度が抑えられると信じられている一番の理由である。

3.1.2 グループII：凍結濃縮に基づくpH変化による反応促進

凍結電位は非常に大きな値が得られるが(Cobb and Gross, 1969)、発生した電位は水が成長するにつれ大きくなる。しかし、氷の中はプロトンの移動が容易であり、氷から溶液、または溶液から氷へプロトンが移動することで、この発生した電位を緩和する。NaClの場合は氷がマイナスであり、溶液から氷へプロトンが移動するために、未凍結溶液の水素イオン濃度が低下する。つまり、アルカリ側へpHが変化する。NaNO₂の場合は氷がプラスとなり、マイクロポケットの未凍結溶液がより酸性になる。Fig. 3の結果は基本的には凍結濃縮によって反応が進む例であるが、HNO₂の溶存酸素による酸化反応はHNO₂が反応種であり(NO₂⁻では反応しない)、実はマイクロポケット内の未凍結溶液のpHが下がることも反応促進に寄与している。

実際、5 mMのNaCl水溶液が入った底が銅板でできた容器を-9℃の冷媒に浸した銅ブロックの上に置き下から凍らせた実験では、氷が生成する前はpHが5.6、約90%の溶液が凍ったときに、上部未凍結溶液のpHは6.0を越え、98%凍った時でpH7を越えた。濃縮がさらに進むと、よりアル

カリ性になることが予想される(Takenaka, et al., 2006)。

ガーリック酸は酸性及び中性では安定で、アルカリ性では直ちに酸化されることが知られている。実際に、pH5やpH6では長期間安定である。この溶液を凍結しても変化はないが、NaClを5 mMとなるように添加した試料を凍結すると、酸化が進む(Takenaka, et al., 2006)。溶液ではNaClの添加は、反応に影響を及ぼさないことも確認している。これは、上に述べたようにNaCl溶液を含む水溶液を凍結することで氷中の未凍結溶液のpHが7を越え、アルカリ性となったことで酸化反応が進んだためである。

溶液のpHはH⁺とOH⁻を除く他の正負イオン濃度の差と、この差を埋めるように水のイオン積の制限下でH⁺とOH⁻の濃度のより電氣的に中性になるように平衡移動し決定する。濃度差で決まるということは、濃縮が起こると、比は変わらなくても差は大きくなるため、酸性溶液はより酸性に、塩基性溶液はより塩基性になる。より酸性になる、よりアルカリ性になるcritical pointは、大気中の炭酸ガスと平衡にある水のpHである5.6である。

3.1.3 グループIII：凍結電気化学反応

これほど大きな電位差が得られるのに電気化学反応は起こらないのであろうか？凍結では推進力である電位差は十分出ているが、電気化学反応が進むのはクーロン量である。これはその電位差を作っている電子の数で反応がどの程度進むかが決まる。

凍結濃縮反応はmM前後の濃度で最も大きな凍結電位が

得られる。比較的水に取り込まれやすい Cl^- の場合、その分配係数は 10^{-3} 程度である (Gross, et al., 1978)。また、反対符号のイオンである、例えば Na^+ もだいたい 10^{-3} 程度であり (Kitada, et al., 2017)、塩化物イオンの方が少し大きいだけである。つまり、 NaCl の場合、分配係数の差となるとおそらく 10^{-4} とか 10^{-5} 程度の差である。 mM の 10^{-4} は 10^{-7} Mで、これが100 %反応に使われた場合の反応量となる。実際にはグループIIで説明したように氷の中を水素イオンが移動するために、反応に使われるのはさらに1桁から2桁小さくなる。通常の検出手段では確認できない量となる。

我々は、 NaCl 溶液の凍結電位実験を行い、どのくらいの速度で凍結すると十分な電位が得られるかを調べた。また、凍結電位で KI から I_2 を生成させる実験を行い、何回凍結/融解を繰り返せば、 KI 溶液からの I_2 を検出できるかを計算した。その結果、明らかに生成したと言える吸光度0.05(I_2 = 約 $1.9 \mu\text{M}$)を得るには、約300回の凍結/融解回数が必要であることが分かった (濱野, 2012)。現在、これを確認中である。

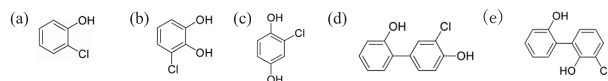
しかし、近年、凍結電位による電気化学反応が観察されたという報告があった (Song, et al., 2024)。水から過酸化水素が生成したという報告であり、20回の繰り返し凍結/融解で数十 nM と報告されている。これは我々の推定値に近い。

3.1.4 グループIV：凍結中の氷表面の触媒反応

氷表面での触媒反応としては1,1-ジフェニルエチレンのオゾンによる酸化反応があげられる (Ray, et al., 2013)。反応速度がLangmuir-Hinshelwood則に従うことを示し、さらに高温の氷上よりも低温の方が反応が速いのは、高温では擬似液体相に反応物の一部が取り込まれ表面に存在する分子が減少しているためであると結論付けた。

3.1.5 グループV：競争反応における反応経路の変化

OHラジカルが関与する化学反応において、低温と未凍結溶液の体積減少にともない、OHラジカルの動きが制限され、また、溶質の濃度が高くなることで、反応が変化することが報告された (Klánová, et al., 2003)。これは過酸化水素存在下における2-クロロフェノール (a) の光分解反応であるが、溶液では3-クロロカテコール (b) や2-クロロヒドロキノン (c) のようなOHが付加した生成物が得られたが、氷中では主に二量体(d, e)が生成した。OHラジカルは、氷の結晶に結合しやすく動きが制限され、OHラジカルとの反応よりも、二量化の反応の速度が速くなったためと推察される。



OHラジカルが氷結晶と親和性が良く、氷/溶液界面に吸着したことが反応経路が変化した理由の1つであると仮定すると、親水性の化合物の場合はOHラジカルとの反応も速くなるのであろうか？興味あるテーマの1つである。

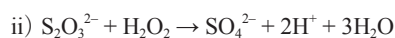
3.1.6 グループVI：反応メカニズムが不明の凍結促進反応

凍結反応はまだ不明な点が多く、反応機構が解明されていない報告が多い。1960年代に、食品化学の分野で比較的盛んに研究報告が行なわれていたが、凍結濃縮以外に、1) 氷上で反応物が反応しやすい向きに配向している、2) 水と氷の誘電率の違いなどの説明がある。しかし、なぜそのメカニズムでなければならないかという根拠がはっきり示されておらず、よくわからない。これらは今後の研究が期待される。

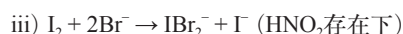
いくつかを例を挙げる。



亜硝酸とヨウ化物イオンの酸性での反応であるが、溶液中では高濃度でもNOの発生は観察されない (O'Driscoll, et al., 2008)。



チオ硫酸の過酸化水素による酸化反応であるが、溶液反応では最終的に強い酸化剤ですべてが硫酸に変化した。凍結では、強酸化剤でも酸化できない生成物が残る (Sato, et al., 2003)。



I_2 と臭化物イオンは溶液では反応しない。しかし凍結することで、 Br^- の一部が酸化される (O'Sullivan, et al., 2010)。

凍結中に起こる反応、凍結により促進される反応の多くは、溶液反応で反応条件が高濃度になったりpHが変わったりという反応である。しかし、触媒反応や反応メカニズムの不明な反応は凍結に特異的な反応であり、これがなぜ促進されるかは今後の課題である。反応物が反応しやすい配向を取るという魅力的な仮説はあるが、証拠が示された研究報告は管見の限り存在しない。

3.2 氷の中の光化学反応

雪氷は光の多くを反射するが、一部の光は雪氷の内部に侵入する。光の波長、入射角、雪結晶のサイズ、不純物等によってその割合は変化することが知られている (青木, 2009)。入射した光は、結晶界面で反射したり、結晶内部に進入したりする。その際に雪氷結晶界面に存在する物

質が光を吸収し光化学反応したり、結晶内部の物質も光の作用を受けたりする。その際、物質によるが物質に吸収されずに透過した光は、さらに雪氷内で散乱し、何度か同じ場所を通過することもある。水溶液では、一度通過するだけであるが、氷内は多重散乱により効率よく光分解が進むことが期待される。実際に、水溶液中での硝酸の光分解は知られていないが、雪氷中では多くの報告がある (Beine, et al., 2008, Chen, et al., 2019)。

我々は、東南極にあるH128地点 (標高1360 m付近) で雪氷上にチェンバーを設置し、地上2 mから大気をチェンバー内に送り込み、チェンバーから発生するHONO, NO₂, NOを測定した。HONO濃度は我々が開発した連続濃縮器を用いたHONO連続測定装置 (検出限界: 6 ppt) を用いて測定 (Takenaka, et al., 2004), NO₂は汀線科学研究所製CAPS-NO2計を用いて測定した。NOはオゾンでNOを酸化したのち、CAPS-NO2計で測定した。その結果、HONOとNOの放出を観測した。雪の中の硝酸の光分解では、一般にHONOとNO₂の放出が報告されているが、南極では、雪の純度が高く、光分解生成物のHONOやNO₂が、さらに光分解し、NOを生成したのではないかと推測される。

また、この結果を確認すべく、実験室内で雪への紫外線照射実験を行った。試料は、超純水に硝酸ナトリウムが10 mMとなるようにした溶液試料及び自然雪2種 (Point 1: 岐阜県郡上市高鷲町鷲見の牧歌の里付近の、人が立ち入っていない場所の雪, Point 2: 岐阜県郡上市白鳥町石徹白峠付近の森林部の約50 m四方が開けた場所の雪) を解凍し、硝酸ナトリウムが10 mMとなるようにした溶液試料を噴霧器で液体窒素に噴霧して作成したものを-30℃で1晩以上放置したものを人工雪として実験に用いた。pHの調整は行わなかった。光源には低圧水銀ランプをバイレックスガラスに入れたものを用いた。試料は白いテフロン容器に入れ、バイレックスガラスを通過した紫外線をテフロン容器内の試料に照射した。バイレックスガラスは約300 nm以下の紫外線を通さないため、254 nmの光は試料には届かなかったこと、硝酸の光分解に必要な300 ~ 317 nmの光が照射されていたことを確認した。結果をFig. 4に示す。

超純水では、NO₂が最も多く、NOやHONOも観察された。このNOはHNO₃の光分解から生成したNO₂やHONOがさらに光分解したものと考えられる。実験室内では、容器に白色のテフロン容器を用いているが、一部の光は外に漏れ、また、照射する紫外線ランプも光を吸収することができするため、南極のようになかなか光が減衰しない状態を再現することはできない。そのため、南極での測定結果と異なり、NO₂が検出されたのではないかと推察される。重要

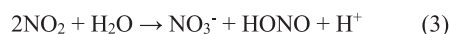
なことは南極では比較的高濃度のNOが検出されたことである。自然雪ではNO濃度は低く、NO₂とHONOの割合も異なっていた。これは、自然雪は雪に含まれる不純物が紫外線を吸収するために紫外線が急速に減衰したこと、その紫外線を吸収する有機物や粒子成分の濃度の違いにより、雪中での化学反応の結果が異なったことが示唆された。今後、雪の成分、光の減衰量などとともに、さらなる研究が必要である。

HNO₃の光分解は水中では報告例はなく、ほとんど起こらないと考えられる。HNO₃は窒素化合物の中で熱力学的に最も安定であるため、大気からの除去過程の最終生成物として考えられている。しかし、積雪地域では、HNO₃から反応性の高い、NO, NO₂, HONOが再放出されることは、積雪地域での大気化学に大きな影響を及ぼしていることが考えられる。実際に、札幌では積雪期にHONO濃度が高くなることが報告されている (野口ら, 2017)。

また、新潟県の小千谷ちぢみの雪ざらしは、積雪上に麻織物を広げることで、白く漂白し、独特の風合いを出すことで知られているが、これは雪から出てくるオゾンによる漂白ではないかと言われていた。しかし、長岡市の防災科学技術研究所雪氷防災研究センターが行なった実験では、オゾンが雪面上で多いとの結論を得ることはできなかったとのことである (ニッポン旅マガジン, 2025)。HNO₃の光分解ではラジカル類も同時に発生しているため、これが関与している可能性はないだろうか。

3.3 氷表面の反応

樹枝状の降雪の際に採取した雪から多くの硝酸イオンが検出されたという報告がある。積雪期は低温でもあることから硝酸ガス濃度は低く、NO₂からの二次生成の可能性が示唆された (野口ら, 2017)。つまり雪の表面でNO₂が反応してHNO₃やHONOを生成している可能性がある。粒子表面でNO₂からHONOが生成する研究報告は多くあるが (Li, et al., 2014, Tsai, et al., 2014, Wang, et al., 2015), 雪の上でNO₂が反応してHONOを生成する報告は知られていない。しかし、我々が超純水を液体窒素に霧状にして作製した人工雪 (1晩以上放置して使用) にNO₂を導入したところ、雪からはNO₃⁻が、気相からHONOが検出され、その生成比はほぼ1:1であった。これは



の反応によるものと考えられる。岐阜県や長岡市の自然雪を用いた同様の実験結果をFig. 5に示す。本実験では雪を解凍することなく実験に用いた。気相からHONOを検出し、雪からは硝酸が一つの試料では検出され、二つの試料

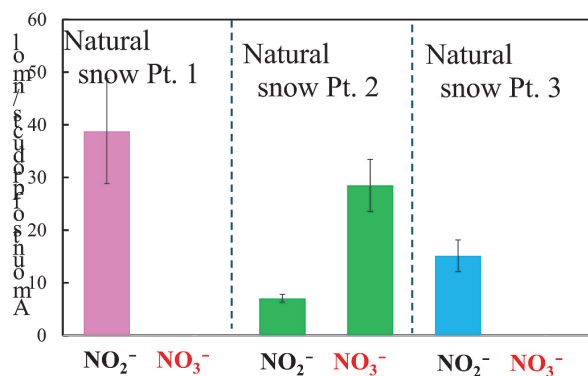


図5: 天然雪とNO₂の反応による生成物

Pt. 1, Pt. 2: 図4と同じ場所

Pt. 3: 長岡雪氷防災研究センター, 2025年1月20日採取

Figure 5: Products from the reaction of natural snow with NO₂

Pt. 1 and Pt. 2: the same as those in Fig. 4

Pt. 3: Snow and Ice Research Center, Nagaoka collected on January 20, 2025

では検出されなかった。HNO₃が観測されなかった試料については、NO₂が雪中の有機物を酸化し、NO₂が還元されてHONOとなったと考えられる。しかし、HNO₃が検出された試料もあった。これはNO₂が有機物と反応する前に(3)式が進む、あるいはいったん生成したHONOが気体として放出する前に、酸化されてHNO₃を生成したなどの可能性が考えられる。つまり、自然雪の場合、HNO₃とHONOの生成比は雪の種類によって異なることが分かった。今後の、雪に含まれるどの成分が、表面反応に影響を及ぼしているかを明らかにする必要がある。

4. さいごに

雪や氷は低温、固体であるために化学反応に関しては、何ら関与することがないと一般には考えられているが、実際にはいろいろな形で化学反応に関与していることがわかってきた。しかし、反応のほんの一部しか解明されておらず、まだまだ研究が必要である。ここで紹介した化学的なことだけでなく、化学反応に関与する物理的なことに関しても、わからないことが多い。凍結促進反応では、凍結濃縮が基本的な反応のメカニズムであるが、表面触媒反応もあれば、溶液反応とは異なる反応経路で進んでいるとしか考えられないなどの反応も多い。

凍結濃縮は、すべての物質が氷から排除されているわけではない。一部は氷結晶に取り込まれ、それがpH変化に関与したり凍結電位を生じさせたりする。では、取り込まれる物質はどのような形で氷の中に取り込まれているので

あろうか。過酸化水素は、構造的にも水に近いので、氷に容易に取り込まれると予想されるが、それに反して、過酸化水素が関与する凍結濃縮反応も多く知られている。では、どの程度氷の中に取り込まれているのであろうか。

氷は、雪国だけでなく世界中の広い地域に存在し、また、上空の雲の中にも存在する。凍結電位は雷の生成に関与している可能性はないのであろうか。凍結電位は、広い面積で行えば凍結発電として応用できないのであろうか。凍結促進反応は、低濃度でしか大きな促進効果が期待できないので、モノづくりには応用されることはあまり期待できない。しかし、分解反応の多くは一次反応または擬一次反応であると予想され、迅速合成・そのまま低温保存が可能であることを考えると、微量が活躍する薬の新たな合成法としての道はないのであろうか。

雪や氷は化学反応に対して物静かな世界ではなく、かなりにぎやかにさせる存在である。未解決な問題が解明され、氷の化学という学問領域が築かれていくことを期待している。

参考文献

- 青木輝夫 (2009) 積雪の光学特性とリモートセンシングに関する研究—2008年度日本気象学会賞受賞記念講演—. 天気, **56**(1), 5-17.
- Arakaki, T., M. Shibata, T. Miyake, T. Hirakawa and H. Sakugawa (2004) Enhanced formation of formate by freezing in solutions of hydrated formaldehyde-metal-hydrogen peroxide. *Geochem. J.*, **38**(4), 383-388.
- Beine, H., A., J. Colussi, A. Amoroso, G. Esposito, M. Montagnoli, and M. R. Hoffmann (2008) HONO emissions from snow surfaces. *Environ. Res. Lett.*, **3**, 045005.
- Chen, Q., J. Edebeli, S. M. McNamara, K. D. Kulju, N. W. May, S. B. Bertman, S. Thanekar, J. D. Fuentes, and K. A. Pratt (2019) HONO, Particulate Nitrite, and Snow Nitrite at a Midlatitude Urban Site during Wintertime. *ACS Earth Space Chem.*, **3**, 811-822.
- Cobb, A. W., and G. W. Gross (1969) Interfacial Electrical Effects Observed during the Freezing of Dilute Electrolytes in Water. *J. Electrochem. Soc.*, **116**, 796-804.
- Dominé, F., and P. B. Shepson (2002) Air-snow interactions and atmospheric chemistry. *Science*, **297**(5586), 1506-15.
- Grant, N. H., and H. E. Alburn (1965) Fast Reactions of Ascorbic Acid and Hydrogen Peroxide in Ice, a Presumptive Early Environment. *Science*, **150**, 1589-1590.

- Gross, G. W., I. C. Hayslip, and R. N. Hoy (1978) Electrical Conductivity and Relaxation in Ice Crystals with Known Impurity Content. *J. Glaciol.*, **21**(85), 143-160.
- Hatley, R. H. M., F. Frank, H. Day, and B. Byth (1986) Subzero temperature preservation of reactive fluids in the undercooled state. 1. The reduction of potassium ferricyanide by potassium cyanide. *Biophys. Chem.*, **24**, 41-46.
- 濱野亨史 (2012) , 希薄電解質溶液の凍結がもたらす電気化学反応の研究. 2011年度大阪府立大学大学院工学研究科博士前期課程応用化学分野修士論文.
- Jeong, D., K. Kim, D. W. Min, and W. Choi (2015) Freezing-Enhanced Dissolution of Iron Oxides: Effects of Inorganic Acid Anions. *Environ. Sci. Technol.*, **49**, 12816-12822.
- Kim, K., H.-I. Yoon, and W. Choi (2012) Enhanced Dissolution of Manganese Oxide in Ice Compared to Aqueous Phase under Illuminated or Dark Conditions. *Environ. Sci. Technol.*, **46**(24), 13160-13166.
- Kitada, K., Y. Suda, and N. Takenaka (2017) Acceleration and Reaction Mechanism of N-Nitrosation Reaction of Dimethylamine with Nitrite in Ice. *J. Phys. Chem. A*, **121**(29), 5383-5388.
- Kitada, K., Y. Suda and N. Takenaka (2020) Cyanide Formation in Freezer Stored Foods – Freezing of a Glycine and Nitrite Mixture -. *Chem. Res. Toxicol.*, **33**(7), 1809-1814.
- Klánová, J., P. Klán, D. Heger, and I. Holoubek (2003) Comparison of the effects of UV, H₂O₂/UV and γ -irradiation processes on frozen and liquid water solutions of monochlorophenols. *Photochem. Photobiol. Sci.*, **2**, 1023 – 1031.
- Li, X., et al. (2014) Missing Gas-Phase Source of HONO Inferred from Zeppelin Measurements in the Troposphere. *Science*, **344**, 292-296.
- Lund, D. B., O. Fennema, and W. D. Powrie (1969) Enzymic and Acid Hydrolysis of Sucrose as Influenced by Freezing. *J. Food Sci.*, **34**, 378-382.
- Min, D. W., K. Kim, B. Kim, G. Lee, and W. Choi (2020) Cr(VI) Formation via Oxyhalide-Induced Oxidative Dissolution of Chromium Oxide/Hydroxide in Aqueous and Frozen Solution. *Environ. Sci. Technol.*, **54** (22), 14413-14421.
- ニッポン旅マガジン, 「雪晒し」に知る, 学ぶ, 幻の越後上布, <https://tabi-mag.jp/echigo-jofu/>. 2025年9月6日閲覧.
- 野口 泉, 山口高志, 鈴木啓明, 中川書子, 角皆 潤 (2017) 札幌におけるHONOの昼夜間の挙動. 第58回大気環境学会講演要旨集, P. 251.
- O'Concubhair, R., and J. R. Sodeau (2012) Freeze-Induced Formation of Bromine/Chlorine Interhalogen Species from Aqueous Halide Ion Solutions. *Environ. Sci. Technol.*, **46**(19), 10589-10596.
- O'Driscoll, P., N. Minogue, N. Takenaka, and J. Sodeau (2008) Release of Nitric Oxide and Iodine to the Atmosphere from the Freezing of Sea-Salt Aerosol Components. *J. Phys. Chem. A*, **112**, 1677-1682.
- O'Sullivan, D., and J. Sodeau (2010) Freeze-induced reactions: formation of iodine-bromine interhalogen species from aqueous halide ion solutions. *J. Phys. Chem. A*, **114**(46), 12208-12215.
- Pilling, M. L. and P. W. Seakins (1997) Reaction Kinetics. Oxford University Press Inc., Oxford, Page 64.
- Ray, D., J. K. Malongwe, and P. Klán (2013) Rate Acceleration of the Heterogeneous Reaction of Ozone with a Model Alkene at the Air-Ice Interface at Low Temperatures. *Environ. Sci. Technol.*, **47**, 6773-4780.
- Sato, K., S. Furuya, N. Takenaka, H. Bandow, Y. Maeda, and Y. Furukawa (2003) Oxidative Reaction of Thiosulfate with Hydrogen Peroxide by Freezing. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **76**(6), 1139-1144.
- Song, J., L. Werner, Y. C. M. Da Silva, A. Theis, D. J. Donaldson, and C. George (2024) Spontaneous Production of H₂O₂ at the Liquid-Ice Interface: A Potential Source of Atmospheric Oxidants. *Environ. Sci. Technol.*, **58**(51), 22691-22699.
- Takenaka, N., A. Ueda, and Y. Maeda (1992) Acceleration of the rate of nitrite oxidation by freezing in aqueous solution. *Nature*, **358**(6389), 736-738.
- Takenaka, N., A. Ueda, and Y. Maeda (1993) Acceleration of oxidation-reduction reactions in freezing solution. *Proc. NIPR Symp. Polar Meteorol. Glacial.*, **7**, 24-32.
- Takenaka, N., A. Ueda, T. Daimon, H. Bandow, T. Dohmaru, and Y. Maeda (1996) Acceleration Mechanism of Chemical Reaction by Freezing: The Reaction of Nitrous Acid with Dissolved Oxygen. *J. Phys. Chem.*, **100**(32), 13874-13884.
- Takenaka, N., S. Furuya, K. Sato, H. Bandow, Y. Maeda, and Y. Furukawa (2003) A Rapid Reaction of Sulfide with Hydrogen Peroxide and a Formation of Different Final Products by Freezing Compared to those in Solution. *Int. J. Chem. Kinet.*, **35**(5), 198-205.
- Takenaka, N., H. Terada, Y. Oro, M. Hiroi, H. Yoshikawa, K. Okitsu, and H. Bandow (2004) A new method for the measurement of trace amounts of HONO in the atmosphere

- using an air-dragged aqua-membrane-type denuder and fluorescence detection. *Analyst*, **129**(11), 1130–1136.
- Takenaka, N., M. Tanaka, K. Okitsu, and H. Bandow (2006) Rise in the pH of an Unfrozen Solution in Ice due to the Presence of NaCl and Promotion of Decomposition of Gallic Acids owing to a Change in the pH. *J. Phys. Chem. A*, **110**, 10628-10632.
- Takenaka, N., and H. Bandow (2007), Chemical Kinetics of Reactions in the Unfrozen Solution of Ice. *J. Phys. Chem. A*, **111**, 8780 – 8786.
- Takenaka, N., I. Takahashi, H. Suekane, K. Yamamoto, Y. Sadanaga, and H. Bandow (2011) Acceleration of Ammonium Nitrite Denitrification by Freezing: Determination of Activation Energy from the Temperature of Maximum Reaction Rate. *J. Phys. Chem. A*, **115**, 14446-14451.
- 竹中規訓, 北口志織, 日下安里紗, 山村綺音, 藤井佑介, 野口泉, 本吉弘岐, 佐藤啓市 (2025) 窒素酸化物の雪氷上での (光) 化学反応. 第66回大気環境学会年会 (2025年9月17日 (水) ~ 19日 (金) , 名古屋, 愛知) .
- Tsai, C., et al. (2018) Nitrous acid formation in a snow-free wintertime polluted rural area, *Atmos. Chem. Phys.*, **18**, 1977-1996.
- Wang, L., L. Wen, C. Xu, J. Chen, X. Wang, L. Yang, W. Wang, X. Yang, X. Sui, L. Yao, and Q. Zhang (2015) HONO and its potential source particulate nitrite at an urban site in North China during the cold season. *Sci. Total Environ.*, **538**, 93-108.