

論文

氷と種々のガス状有機化合物の相互作用の評価

中西 佑介¹⁾, 竹中 規訓^{1)*}, 定永 靖宗¹⁾, 坂東 博¹⁾

要 旨

メタン, エタン, メタノール, エチレン, ベンゼンと純氷との相互作用の温度依存性および吸着エンタルピーを求めた. メタン, エタン, エチレン, ベンゼンは同程度の相互作用を示し, メタノールの氷への吸着は, それらより 253 K において 2~2.7 倍程度強かった. メタノール, エチレン, ベンゼンに対しては 263 K 付近を境に吸着挙動の大きな違いがみられた. これは擬似液体層の存在が関与していると考えられる. メタン, エタンの吸着エンタルピーは, 253-271 K の間で一定であったが, メタノールの吸着エンタルピーは, 温度依存性を示した. エチレンおよびベンゼンの吸着エンタルピーは, 263 K 付近を境に高温側と低温側で異なる値が得られた.

キーワード: 氷, 有機化合物, 擬似液体層, 吸着エンタルピー, アイスチューブ

Key words: ice, organic compounds, quasi-liquid layer, adsorption enthalpy, ice tube

1. はじめに

大気中には様々な有機化合物が存在している. その中には人体に有害なものもあり, 大気中における有機物の寿命や反応および除去プロセスの解明は, 健康影響や生態系への影響の観点からも重要である. 大気から有機化合物が除去されるプロセスとしては, 太陽光による直接分解, OH ラジカルやオゾンとの反応, 乾性沈着および雨や雪による湿性沈着がある. 無極性の有機物は水に溶けにくい, 水溶性の粒子と結合し雨により除去されたり, 雪氷による吸着除去も報告されている (Ligocki *et al.*, 1985; Abbatt, 2003; Fries, 2008). また, 極域で雪に吸着され降り積もった有機物が, 太陽光により直接光分解したり, 硝酸イオンが光分解して生成した OH ラジカルと反応して, 分解されるという報告もある (Domine and Shepson, 2002; Grannas *et al.*, 2002). つまり, 雪氷は, 大気中の有機物の除去および分解過程に大きく関与しているといえる.

Hoff *et al.* (1995) は, 273 K 以上の温度で測定した, 無極性炭化水素類の気相-水界面分配係数 K_{ia} (単位は m g^{-1} : 1 g あたりの気相中において炭化水素類の占める体積/気相-水界面において炭化水素類の占める面積) から, より低温に外挿して求めた 273 K 以下の K_{ia} は, 実際に測定した気相-氷界面分配係数 $K_{ia,ice}$ [m g^{-1}] よりも低いことを報告した. これは, 水表面と氷表面とで無極性分子に対して相互作用が異なり, 氷のほうがより強く相互作用を示している. また, 氷の融点近くの $K_{ia,ice}$ は K_{ia} に近い値を示すことも報告されており, 融点近くの氷表面は水に近い性質を示すためと考えられている (Hoff *et al.*, 1995; Hartkopf and Karger, 1973). また, 分子の極性が小さくなると, この分配係数の差が小さくなると報告されている (Roth *et al.*, 2004).

氷表面には擬似液体層と呼ばれる構造的に水に似た層が存在することが知られている. 擬似液体層は, 低温になるほどその厚さが薄くなると報告されており, Kuroda and Lacmann (1982) は, 氷結晶のベーサル面の擬似液体層は 269 K 以下で, プリズム面の擬似液体層は 263 K 以下でほぼ単一層を形成できない状態となることを報告して

1) 大阪府立大学工学研究科応用化学分野環境化学研究グループ

〒599-8531 大阪府堺市中区学園町 1-1

* 連絡先

いる。また、243 K 以下では、擬似液体層は完全になくなると言われている (Jellinek, 1967)。従って、もし、無極性物質と氷の相互作用が擬似液体層に影響を受けるのであれば、269 K あるいは 263 K あるいは 243 K で、その強さが大きく変化することが予想される。

Hoff *et al.* (1995) は、Chromosorb P というガスクロマトグラフィーで用いる充填剤に水を吸着させ、その水や氷点以下で作製した氷との相互作用を測定した。しかし、イオンに水和した水は、バルクの氷とは性質が異なることが知られているように、粒子に吸着した水や氷がバルクの氷や水と性質が異なる可能性が高い。一方、実際の氷や雪には不純物が含まれており、また表面にも不純物が吸着しているが、その組成や濃度はそれぞれ異なり、実際の氷や雪への吸着は、不純物からの影響を受ける可能性がある。従って、まず、粒子に吸着した氷や不純物を含んだ氷ではなく、純水だけから生成させた氷と有機化合物の相互作用を調べることは、今後、実際の氷や雪への有機化合物の吸着を調べるときの基礎データとして重要である。そこで、本報告では、純水から作製した氷の筒 (アイスチューブ) を用い、気体のメタン、エタン、メタノール、エチレン、ベンゼンをそれぞれ導入することで、温度による氷との相互作用の変化を調べ、吸着エンタルピーを求めた。

2. 実 験

ガス状有機化合物の氷に対する吸着エンタルピーは、純水から作製したアイスチューブ内にガス状有機化合物を通過させ、その通過にかかった時間 (溶出時間) から求めた。ガス状有機化合物はアイスチューブを通過するときに、氷との相互作用がある場合には氷相と吸着・脱離を繰り返しながら運ばれていき、氷との相互作用がない場合に比べてアイスチューブから遅く溶出される。この溶出時間の遅れから、後述するように吸着エンタルピーを導出することができる。

2.1 溶出時間の測定およびアイスチューブの作製

アイスチューブにガス状有機化合物を通過させたときのガス状有機化合物と氷との相互作用の測定には、SHIMADZU GC-2014 ガスクロマトグラフを用い、分離カラムに相当する部分に後述のア

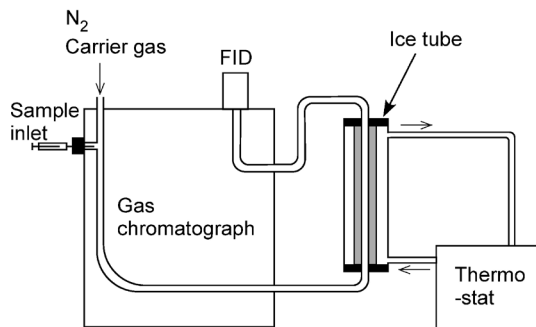


図 1 測定装置の概略図。

イスチューブを接続することで行った (図 1 参照)。ガス状有機化合物の検出には、水素炎イオン化検出器 (FID) を用いた。ガスクロマトグラフの注入口と検出器の温度は 523 K、装置内は 313 K で一定とした。キャリアーガスとして工業用窒素 (99.5%) を用い、 $5.55 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ で流した。

3.6 ppmv (parts per million by volume) の試料気体 0.2 cm^3 をガスクロマトグラフの注入口より導入すると、試料気体はキャリアーガスによって運ばれ、ガスクロマトグラフ装置側面より、ステンレス管を用いてアイスチューブ下部に導かれ、アイスチューブ上部より再びガスクロマトグラフ装置内に戻り、FID へと導かれる。ガスクロマトグラフとアイスチューブとの接続部は温度コントロールはしなかったが、 $292 \pm 2 \text{ K}$ の間で大きく変化しなかった。

アイスチューブ系の概略図を図 2 に示す。二重管になったガラス管の内管の内側に、超純水からなる氷があり、その中心部分に、試料空気の通過する直径 6 mm の貫通口 (アイスチューブ) がある。アイスチューブの温度を制御するために、外管と内管の間に、低温の恒温水を流した。低温の恒温水はメタノール/水混合溶液からなり、EYELA CA-1112 により、冷却、一定温度とした。本実験では、271~253 K の間で測定を行ない、設定温度 $\pm 1.5 \text{ K}$ で温度を調節した。

アイスチューブは次のように作製した。まず、内管の中心部分に外径 6 mm のステンレス管を通した後、超純水で内管の内側を満たした。外管と内管の間に 253~258 K の低温循環水を流し、内管内側に超純水からなる氷を作製した。十分に凍った後、ステンレス管の内側に、310 K の温水

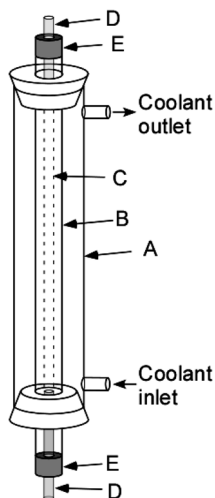


図 2 アイスチューブ系の概略図。

A: 外管 (ガラス製, 外径 38 mm, 長さ 590 mm), B: 内管 (ガラス製, 外径 17 mm, 長さ 70 mm), C: アイスチューブ (点線内は 6 mm 径の空洞で内管と点線の間に氷が存在する), D: テフロン管 (外径 6 mm), E: スエジロック社製 Ultra-Torr.

を少し流してステンレス管表面の氷を少し溶解させてステンレス管を抜き取り, アイスチューブとした. アイスチューブ内の空間体積は, 16.8 cm^3 , アイスチューブの表面積は, 112 cm^2 であった. アイスチューブを作製したのち, 所定の温度の低温恒温水を流し, 温度平衡に達するよう十分時間をおいてから測定を行なった. アイスチューブ内の温度を測定したところ, 設定温度と同じであった.

2.2 試薬

超純水は, イオン交換水を蒸留し, さらに日本ミリポア工業社製 Milli-Q-Labo を用いて精製した比抵抗 $18.2 \text{ M}\Omega \text{ cm}$ 以上のものを用いた. メタノールおよびベンゼンは和光純薬製特級試薬をそのまま用い, 1 dm^3 の真空瓶中でガス化した後, 環境大気で希釈し, 3.6 ppmv に調製した. メタノールやベンゼンは, この濃度では室温において液体では存在せず, すべて気体となっている. メタン (99.9%), エタン (99.5%), エチレン (10.1%, N_2 バランス) はジーエルサイエンス (株) 社製の標準ガスを用い, 環境大気で希釈して, 3.6 ppmv に調製した. また, それぞれの有機化合物の環境大気中の濃度は, すべての試料に対して調製濃度よりも数百倍以上低く, 調製濃度には影響しないこと

がわかっている.

2.3 吸着エンタルピーの導出

吸着エンタルピーを求めるためには, アイスチューブ内の通過時間を測定する必要がある. そのために, 測定に先立ち, アイスチューブを除いた部分を各ガス状有機化合物が通過する時間を測定する必要がある. そこで, アイスチューブ上下の接続部を直接結合し, アイスチューブなしのときの通過時間 t_{va} (s) を測定した. つまり, アイスチューブを接続して測定した時間 (溶出時間) t_{total} (s) は, t_{va} とアイスチューブ内の通過時間 t_{ice} (s) の合計となる.

$$t_{\text{total}} = t_{\text{va}} + t_{\text{ice}} \quad (1)$$

ここで求めた t_{ice} は, ガス状有機化合物試料がアイスチューブ内の空間を氷との相互作用なしに通過する時間 t_{trans} (s) と氷と相互作用する時間 t_{ad} (s) の合計時間となる.

$$t_{\text{ice}} = t_{\text{trans}} + t_{\text{ad}} \quad (2)$$

この t_{trans} は, 温度が低下するに伴って気体の体積は減少するため長くなる. そこで, 理想気体を仮定し, 通過時間の補正を行なった. その際, 氷の体積変化は, $271 \sim 253 \text{ K}$ の間では, 260 K における体膨張係数 (Leadbetter, 1965) を用いて計算すると, 0.3% 程度の差であり, 実験誤差内であるため無視した. ここで求めた t_{ad} からの吸着エンタルピー ΔH_{ad} (J mol^{-1}) の計算は, Hoff *et al.* (1993, 1995) の方法に従った.

$$V_n = V_m \cdot t_{\text{ad}} / t_{\text{trans}} \quad (3)$$

$$K_{\text{ia,ice}} = V_n / A \quad (4)$$

$$\ln K_{\text{ia,ice}} = \Delta H_{\text{ad}} / RT + C \quad (5)$$

ここで, V_n ($\text{m}^3 \text{ g}^{-1}$) および V_m ($\text{m}^3 \text{ g}^{-1}$) は, それぞれ修正保持体積およびアイスチューブ内の空間の体積, A ($\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$) はアイスチューブ内の氷の表面積, R ($\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$), T (K), C (無次元) はそれぞれ気体定数, 温度, 積分定数である. (5)式よ

り, $K_{\text{ia,ice}}$ の自然対数を $1/T$ でプロットすることにより, その傾きから ΔH_{ad} を求めることができる.

3. 結果および考察

3.1 有機化合物と水の相互作用

まず, アイスチューブ内の体積が計算値とどの程度異なるかをアルゴンガスを用いて実際に測定した. この際, 検出器には, Pfeiffer 社製ガス分析装置オムニスター GSD301 を用いた. その結果, 実測値は計算値に対して, 253 K において +1.96%, 271 K において -1.65% の誤差であり, 計算値とほぼ一致していることが分かった.

図 3 にメタン, エタンの t_{ad} の温度による変化を, 図 4 にメタノール, エチレン, ベンゼンの t_{ad} の温度による変化を示す. 測定はそれぞれ 5 回行った. メタンは 271 K において 22.2 ± 4.0 秒, エタンは 25.8 ± 2.2 秒であり, 温度が下がるにつれて t_{ad} も長くなった. 一般に吸着は, より低温で分子の動きも抑制されるため強くなるが, 同様な傾向を示した. Hoff *et al.* (1995) は, メタンは氷に吸着しないと仮定し, メタンの t_{ice} は t_{trans} と等しいとしているが, 本実験では, わずかに吸着が見られ, また温度依存性も見られた. これは Hoff *et al.* (1995) の実験では, Chromosorb P に吸着させた氷表面を用いており, ここでの純水な氷とは性質が異なっていることが一因である可能性がある. そこで, 我々は, 氷に吸着しない気体としてアルゴンを用いた.

図 4 のメタノールの場合は, メタンやエタンよりもはるかに長い t_{ad} を持っていることがわかる. t_{ad} の温度依存性も非常に大きく, 253 K では, 80 秒程度であった. メタノールと水はどのような割合でも溶解しあうため, 氷であってもメタノールとの相互作用が強いことは容易に想像できる. 253 K の氷は, 擬似液体層もほとんど存在していないため, 溶解現象からは説明することは難しい. 溶解に大きく関与している, メタノールの OH 基と水との水素結合による相互作用が大きく関与していることが推察される. また, 263 K よりも高い温度では, 矢印で示したように, 試料導入を行なうたびに t_{ad} が短くなる結果を示した. 263 K は, ベーサル面, プリズム面ともに擬似液体層が一層を形成できなくなる温度であり, この

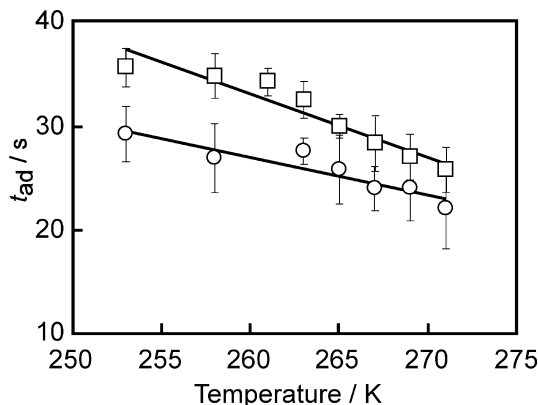


図 3 メタンおよびエタンの氷への t_{ad} の温度依存性.

○: メタン, $Y = -0.358X + 22.4$, $R^2 = 0.862$.

□: エタン, $Y = -0.604X + 25.2$, $R^2 = 0.912$.

エラーバーは, 標準偏差 (5 回測定).

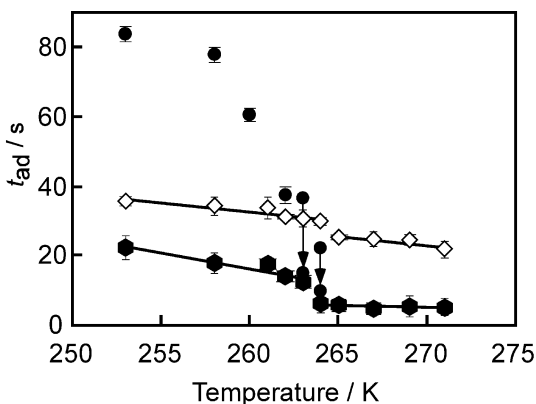


図 4 メタノール, エチレンおよびベンゼンの氷への t_{ad} の温度依存性.

●: メタノール, 263 K 以上では, 測定ごとに t_{ad} が減少.

◇: エチレン, 265–271 K; $Y = -0.507X + 26.1$, $R^2 = 0.828$, 253–264 K; $Y = -0.547X + 21.4$, $R^2 = 0.758$.

●: ベンゼン, 264–271 K; $Y = -0.937x + 3.99$, $R^2 = 0.891$, 253–263 K; $Y = -0.137X + 4.89$, $R^2 = 0.469$

エラーバーは, 標準偏差 (5 回測定).

温度より高温でこのような結果となったのは, 擬似液体層の存在が大きく影響していると考えられる. 多少の溶解が擬似液体層で起こり, 溶解して脱着しなかったメタノールが, 次の試料導入のときに何らかの影響を与えている可能性が考えられた. そこで, 試料導入によるクロマトグラムのピーク面積の変化を調べた. 図 5 に示すように,

253 K および 258 K では、試料導入毎の面積の変化もなく、また、アイスチューブなしのときの面積値とほぼ等しく、導入したすべてのメタノール分子が氷から脱着している。それに関わらず、253 K における長い t_{ad} は、メタノールと水分子の相互作用が非常に大きいことを示している。また、262 K より高温では、アイスチューブなしの時よりもすべてにおいてクロマトグラムの面積値が低かった。これは、メタノールの一部が、脱着せず、氷と極めて強く相互作用、または氷に溶解していることを示している。この脱着しなかったメタノールが、次の測定時に影響を与え、測定ごとの t_{ad} の減少の原因となっていると考えられる。つまり、一つの可能性として、脱着せずに残ったメタノールのために、吸着サイトが減少していることが考えられる。262 K より高温の結果および 253 K の低温での強い吸着の原因の解明のためには、OH 基を持った他のいくつかの物質について同様な測定を行い、さらに詳細な検討を行う必要がある。

図 4 からわかるように、エチレンは、エタンと同程度の t_{ad} であり、ベンゼンは、メタンよりも短い t_{ad} となった。しかし、エチレンやベンゼンの場合、263 K あるいは、264 K において、 t_{ad} に大きなギャップが観察された。これは、擬似液体層が大きく関与していると考えられる。つまり、263 K

より高温では、擬似液体層が存在し、液体の水に似た性質を示す。そのため、エチレンやベンゼンのような疎水性の強い分子は相互作用が弱い。しかし、擬似液体層がなくなると、氷の疎水性相互作用が強くなり、無極性分子の吸着が強くなることが予想される。このような有機物の相互作用の変化は、報告例があり (Fries *et al.*, 2004), 263 K 付近以下で相互作用が強くなると言われている。ベンゼン環を複数持つ、多環芳香族炭化水素類は、発がん性の強いものも多く知られているが、以上の結果から、より低温において、多環芳香族炭化水素類の雪や氷への吸着が強いことが推察される。

3.2 吸着エンタルピー

得られた種々の温度における t_{ad} と、計算により求めた、各温度における t_{trans} の値を用い、(3)、(4) 式より、気相-氷界面分配係数 $K_{ia,ice}$ を求め、 $\ln K_{ia,ice}$ と温度の逆数をプロットした。図 6 にメタン、エタン、メタノールに対して求めた結果を、図 7 にエチレン、ベンゼンに対する結果を示す。メタン、エタンについては、253-271 K の間で、ほぼ直線となった。メタノールに対しては、263 K 以上では、平均値を求めることができなかったため、データには含めなかった。図 6 からわかるようにメタノールの場合は、温度の低下に伴い、徐々に変化し、直線としては扱うことができなかった。(5) 式を用いて、直線の傾きから吸着エンタルピーを求めることができるが、直線とならなかったのは、メタノールの氷への吸着エンタルピーの値が、この温度範囲では一定値を取らず、温度依存性を持っていることが原因であると考えられる。エチレン、ベンゼンに対しては、263 K 付近の大きな変化がある前後でそれぞれの吸着エンタルピーを求めた。これらの直線の傾きから得られた、吸着エンタルピーの値を表 1 に示す。ここで、メタノールは上で述べたように、一定値を取らなかったが、比較のために、253-262 K の間の平均値を示した。表 1 より、メタンやエタン、エチレンなど無極性物質の吸着エンタルピーは小さく、参考値であるがメタノールのように親水性の強い物質の吸着エンタルピーは大きいことがわかる。Hoff *et al.* (1995) は、ベンゼンの氷への吸着エンタルピーとして、253-273 K において 40.5 ±

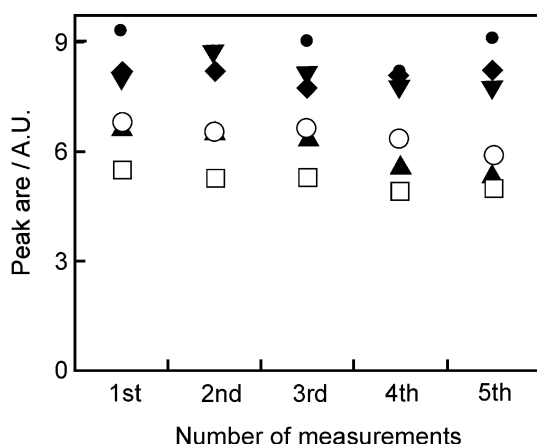


図 5 メタノールに対するクロマトピークの面積値の測定に伴う変化。
●: アイスチューブなし, □: 264 K, ○: 263 K,
▲: 262 K, ▼: 258 K, ◆: 253 K.

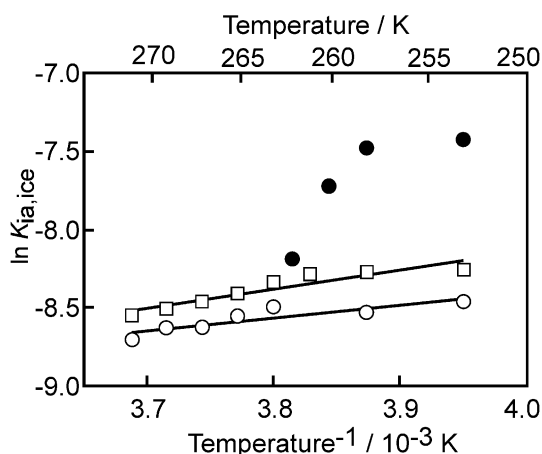


図 6 メタン, エタンおよびメタノールの気相-氷界面分配係数と $1/T$ の関係.

○: メタン, $Y=819X-11.7$, $R^2=0.795$.

□: エタン, $Y=1210X-13.0$, $R^2=0.867$.

●: メタノール.

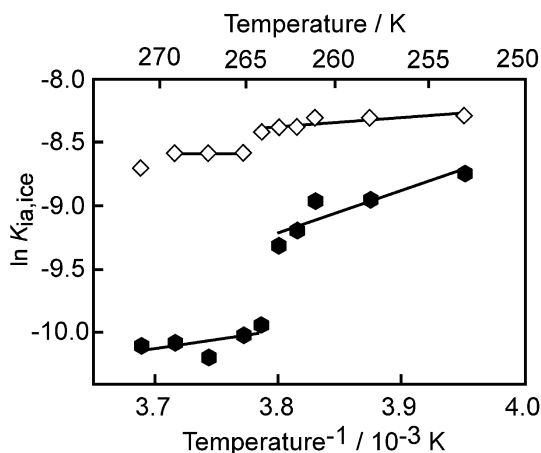


図 7 エチレンおよびベンゼンの気相-氷界面分配係数と $1/T$ の関係.

◇: エチレン, 265–269 K; $Y=216X-9.39$, $R^2=0.982$, 253–264 K; $Y=769X-11.3$, $R^2=0.703$.

●: ベンゼン, 264–271 K; $Y=3370X-22.0$, $R^2=0.817$, 253–263 K; $Y=1410X-15.3$, $R^2=0.365$.

表 1 5 種のガス状有機化合物の吸着エンタルピー.

化合物	温度 /K (試料数)	$-\Delta H_{ad} /$ kJ mol ⁻¹	$t_{ad}(253\text{ K})$ / s	log P_{ow}
メタン	253–271(7)	6.8 ± 1.5	29.2 ± 2.6	1.09^{*2}
エタン	253–271(8)	10 ± 2	35.6 ± 1.9	1.81^{*2}
メタノール	253–262(4)	41^{*1}	83.6 ± 2.4	-0.82^{*2}
エチレン	253–264(6)	6.4 ± 2.1	35.5 ± 1.3	1.27^{*3}
	265–269(3)	1.8		
ベンゼン	253–263(5)	28 ± 8	22.4 ± 3.3	2.13^{*2}
	264–271(5)	12 ± 9		

誤差は, 標準偏差を示す.

*1: 253–262 K の間の平均値.

*2: 水-オクタノール分配係数 (国際化学物質安全性カード, 国立医薬品食品衛生研究所, <http://www.nihs.go.jp/ICSC/>より引用).

*3: 国立環境研究所, 環境リスク研究センターのデータベース内の推定値 (<http://db-out.nies.go.jp/kis-plus/>).

1.3 kJ mol^{-1} を報告している. 今回我々が求めた値は, 253–263 K で $28 \pm 8\text{ kJ mol}^{-1}$, 264–271 K において $12 \pm 9\text{ kJ mol}^{-1}$ と小さい値を示した. Hoff *et al.* (1995) の結果ではベンゼンにおいて, 263 K 付近での直線のずれは観測されておらず, これらの違いは, 本実験での純粋な氷表面と, Hoff *et al.* (1995) が用いた Chromosorb P 表面の水で性質が大きく異なることが原因であると考

えられる. また, メタンに対しては, Hoff *et al.* (1995) は氷に吸着しないと仮定しており, 我々の結果では $6.8 \pm 1.5\text{ kJ mol}^{-1}$ となった. メタンに対しては吸着しない実験結果が示されていないため比較はできないが, 今後, この点も含めさらに詳しく調べる必要がある.

263 K 以下における吸着エンタルピーの大きさは, メタノール>ベンゼン>エタン>メタン>エ

チレンの順であった。Czech *et al.* (2011) は、243 K において、極性の大きな物質ほど吸着エンタルピーの値が大きくなることを報告している。そこで疎水性の強さと吸着エンタルピーの関係を調べた。表 1 に疎水性の強さを表す一つの指標である水-オクタノール分配係数 ($\log P_{ow}$) を示すが、メタノールを除くと、疎水性が強くなると、吸着エンタルピーも大きくなる傾向を示し、Czech *et al.* (2011) の報告と逆の結果となった。今回対象とした物質の疎水性は非常に幅広く、これは、単純に親水性や疎水性だけでは、ガス状有機化合物の氷への吸着現象を説明できないことを示唆している。分子間力の強さ、二重結合の有無、水素結合など様々な因子を考慮する必要がある、今後多くの物質に対して吸着エンタルピーの値を測定し、詳細に検討する必要がある。

また、エチレンやベンゼンのように二重結合をもった物質は、263 K 付近で吸着エンタルピーの大きなギャップが見られ、より低温で、吸着エンタルピーが大きいことが分かった。これは、擬似液体層の存在が関与し、擬似液体層がなくなると、氷表面は疎水性が強くなり、無極性物質と強く相互作用することを示唆している。この傾向については、さらに多くの分子に対して同様の測定を行ない、明らかにする必要がある。また、吸着エンタルピーは、式 (5) から分かるように、分配係数の温度変化に対する変化量であり、温度変化に対する分配係数の大きな物質ほど、氷と相互作用する時間が長くなることもわかる。

4. まとめ

メタン、エタン、メタノール、エチレン、ベンゼンと純氷との相互作用の温度依存性および吸着エンタルピーを求めた。有機物と氷の相互作用を解明するためには、263 K 付近の変化や吸着力を支配する因子など、まだ非常に多くの詳細な研究が必要である。本研究で調べた t_{ad} の温度依存性や吸着エンタルピーの見積もりをさらに多くの有機物に対して行い、有機物、特に人体や生態系に大きな影響を与える多環芳香族炭化水素類などに対する、雪氷による除去プロセスを解明することが重要である。

文 献

- Abbatt, J.P.D., 2003: Interactions of atmospheric trace gases with ice surfaces: Adsorption and reaction. *Chem. Rev.*, **103**, 4783-4800.
- Czech, C., Hammera, S.M., Bonn, B. and Schmidt, M. U., 2011: Adsorption sites, adsorption enthalpies and potential removal of terpenoids by atmospheric ice, *Atmos. Environ.*, **45**, 687-693.
- Domine, F. and Shepson, P.B., 2002: Air-Snow Interactions and Atmospheric Chemistry. *Science*, **257**, 1506-1510.
- Fries, E., 2008, Interactions of gaseous hydrocarbons with snow and ice. *Recent Developments of Chemistry and Photochemistry in Ice* edited by Takenaka, N., Kerala, India, Transworld Research Network, 137-161.
- Fries, E., Jaeschke, W., Püttmann, W., Hoog, I., Mitra, S.K., Borrmann, S., 2004: Effect of ice-hydrocarbon interaction on precipitation chemistry. Workshop: Ice and snow: Contamination, interaction and (photo) chemistry, Brono, Czech Republic.
- Grannas, A.M., Shepson, P.B., Guimbaud, C., Summer, A.L., Albert, M., Simpson, W., Dominé, F., Boudries, H., Bottenheim, J., Beine, H.J., Honrath, R. and Zhou X., 2002: A study of photochemical and physical processes affecting carbonyl compounds in the Arctic atmospheric boundary layer. *Atmos. Environ.*, **36**, 2733-2742.
- Hartkopf, A. and Karger, B.L., 1973: Study of the interfacial properties of water by gas chromatography. *Acc. Chem. Res.*, **6**, 209-216.
- Hoff, T.J., Mackey, D., Gillham, R., Shlu, Y., 1993: Partitioning of Organic-Chemicals at the Air-Water-Interface in Environmental Systems. *Environ. Sci. Technol.*, **27**, 2174-2180.
- Hoff, T.J., Wania, F., Mackay, D. and Gillham, R., 1995: Sorption of Nonpolar Organic Vapors by Ice and Snow. *Environ. Sci. Technol.*, **29**, 1982-1989.
- Jellinek, H.J., 1967: Liquid-like (transition) layer on ice. *J. Colloid Interface Sci.*, **25**, 192-199.
- Kuroda, T. and Lacmann, R., 1982. Growth kinetics of ice from the vapour phase and its growth forms. *J. Cryst. Growth*, **56**, 189-205.
- Leadbetter, A.J., 1965: The Thermodynamic and Vibrational Properties of H₂O Ice and D₂O Ice. *Proc. R. Soc. London, A*, **287**, 403-425.
- Ligocki, M.P., Leuenberger, C. and Pankow, J.F., 1985: Trace Organic-Compounds in Rain. 2. Gas Scavenging of Neutral Organic-Compounds. *Atmos. En-*

viron., **19**, 1609-1617.
Roth, C.M., Goss, K.-U. and Schwarzenbach, R., 2004:

Sorption of diverse organic vapors to snow. *Environ. Sci. Technol.*, **38**, 4078-4084.

Evaluation of interactions of gaseous organic compounds with ice

Yusuke NAKANISHI¹⁾, Norimichi TAKENAKA^{1)*}, Yasuhiro SADANAGA¹⁾
and Hiroshi BANDOW¹⁾

*1) Department of Applied Chemistry, Graduate School of Engineering,
Osaka Prefecture University
1-1 Gakuen-cho, Naka-ku, Sakai-shi, Osaka 599-8531*

**Corresponding author*

Abstract: The temperature dependence of the interaction and the adsorption enthalpy of methane, ethane, methanol, ethylene, and benzene with ice were investigated. The interactions of methane, ethane, ethylene, or benzene with ice resembled each other, and that of methanol with ice was 2-2.7 times stronger. Interaction behaviors of methanol, ethylene, and benzene with ice above and below 263 K differed significantly. This was probably because of the existence of a quasi-liquid layer. The adsorption enthalpies of methane and ethane on ice were constant at 253-271 K, but that of methanol exhibited a temperature dependence. The adsorption enthalp of ethylene and benzene on ice differed above and below 263 K.

(2011 年 3 月 29 日受付, 2011 年 5 月 6 日改稿受付, 2011 年 7 月 4 日最終改稿受付,
2011 年 7 月 5 日受理, 討論期限 2012 年 3 月 15 日)