雪水の水素イオン濃度測定に就て[1]

On the Measurement of the pH Value of Snow Water

大 槻 虎 男 (Torao Ohtsuki)

Botanical Laboratory, Faculty of Science,
Ochanomizu University

Résumé

While staying at the mountain house of our school in Shiga-Plateau (1600 meters high) in winter, for the purpose of studying the relation between mountain vegetation and snowfall, I found that fresh snow has such a very low pH value as 5.8, when the indicator method was used for measurement. Later, I could find that snow and ice have low pH value in general, causes for which are discussed in this paper.

First I suspected the CO_2-adsorbing capacity of snowflakes, which is said to be 20 times as much as that of liquid water (Kauko, 1935). But the result of my experiment showed that snow as well as ice did not change their pH value even after heating or boiling, although CO_2 adsorbed by snowflakes ought to have been liberated and lost in these treatments.

Next I paid my attention to the fact that, while falling through the air, the snowflakes adsorb nitric acid, nitrous acid, sulfuric acid, sulfurous acid, etc., which are usually counted as trace components of air. But in my experiment the water distilled from snow which had been rendered alkaline by adding NaOH, showed the same pH value as mentioned above, and this result proved that the decrease of pH value of snow is not caused by those trace components of air.

Thinking that snow is a purified form of water and must have a similar nature with that of purified water, I made measurements of pH value of the latter and the result showed that its pH value is 5.8. Consequently, my conclusion is that the H-ion of pH-indicator itself must be responsible for the lowering of the pH value of snow and ice, since the acid indicator such as bromcresolpurple dissociates in water as $RH \rightarrow R' + H^{\cdot}$.

In the case of city or well water, this H-ion may be neutralized by its buffer action, the pH value remaining practically unaffected.

1. 1941年1月初旬長野県下高井郡平隠村発哺当時の東京女高師山小屋に滞在実験中偶々雪融解水の水素イオン濃度を標示薬法にて検し，その色調から pH 5.8 なる値を得た。

[1] Contribution from Department of Biology, Faculty of Science, Ochanomizu University, No. 7

該数値は空中炭酸ガスの影響を考慮しても普通考えられている数値より遙かに低かつたので更に場所を変えて種々検して見た。そして該事実が一般的に存することを発見した。第1表に之を示す。

第1表 各所の雪の pH

場所		pH	場所	pH
(1) 発哺附近 (1600-1700 m)			(2) 発哺より澁溫泉に至る (700-1600 m)	
高天原表面新雪		5.8	各小屋附近	5.8
山小屋附近表面新雪		5.8	蘚類葉上の雪	5.9
積雪 深さ	1 m	5.8	(3) 東京 (平地)	
〃	1.5 m	5.8	本学校庭新雪	5.7
〃	1.8 m	6.0	〃 屋上	5.8
〃	2 m	6.0		
樹枝上新雪		6.0		
樹幹接触部積雪	1 m	5.8		
〃	1.5 m	6.2		

表に見る如く澁溫泉より発哺に至る諸標高の場所に於て殆ど同一の数値を示す。当時小屋附近は 2 m 余の積雪があつたが下方深部の雪は少しく高い pH 値の色調を示す。ブナ樹々幹に接触融解せる部分の雪及び蘚類葉上の積雪も同様の色調を示す。この場合だけは生葉或は樹皮よりの何等かの物質の滲出が原因となり得る。帰京後1月末降雪の機に本学校庭にて検した所も同様に低い pH の色調を示す。

標示薬として bromcresolpurpur (Dibrom-o-cresol-sulfonaphthalein) を用いた。標準色液は市販製品を購入し，予め燐酸塩混液を以て試験し，使用し得ることを確めた。試料容器は 10 ccm 容，径 5 mm の小形硬質試験管で，之に約 5 ccm の水を造り 2 滴の標示薬 (0.04% アルコール溶液) を加え比色箱にて色調を検す。比色時の水溫は計測せず。

試験管は石鹼水煮沸 (30分)，水洗，クローム硫酸煮沸 (30分以上)，流水洗滌，乾燥の後使用す。雪は直接手指を触れざるよう注意して採取す。即ち雪の中に試験管を倒にさし込み，硝子棒を以て押込み，固くつめて持帰り，小屋或は実験室にて薬罐或は重湯盞にて溫め融解す。

2. 上記の結果に関しては既往の文献を調査して，同様の事実が既に新潟県高田測候所泉末雄氏及び新潟医大今井二夫氏により夫々報告されていることを知つた。前者は倉茂理学士に依頼測定せる pH 値である[1]。第2表に之を掲げる。

第2表

場所	高田	高田	高田	高田	°高田	×関	×燕	赤倉	関川	池之平
月日	5/Ⅰ	20/Ⅰ	24/Ⅰ	6/Ⅱ	27/Ⅱ	14/Ⅰ	15/Ⅰ	17/Ⅰ	17/Ⅰ	19/Ⅰ
pH	6.0	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.9	6.1	5.9	5.6

場所	能生	砂場	天水越	安塚	新井	北方	糸魚川	牧	直江津	青柳
月日	24/Ⅰ	20/Ⅱ	20/Ⅱ	20/Ⅱ	21/Ⅱ	28/Ⅱ	5/Ⅲ	5/Ⅲ	5/Ⅲ	5/Ⅲ
pH	5.7	6.0	5.4	6.1	6.0	5.1	5.9	5.7	5.7	5.8

○標は 50 cm 積雪の下底部，×標は降雪数日後の積雪上部 10 cm の雪を検水とす。其他は総て降雪直後の雪を取り直ちに融解して測定す。大体 6.0 以下を示す。

今井氏は新潟医大衛生学教室中庭の雪を採取して試験した[2]。第3表に抄出再揭する。全部の平均は pH 5.9 であつた。

第3表

月 日	11/XII	16/XII	26/XII	6/I	8/I	11/I	25/I
時 刻	14	10	10	15	16	10	10
雪 質	新 玉	新 片	融 解	新 粉	新 粉	融解堅	新 片
pH	6.1	6.3	5.8	6.0	6.0	5.9	6.0

月 日	5/II	14/II	17/II	2/III	6/III	14/III	23/III
時 刻	10	10	10	10	10	10	11
雪 質	新 濕	新濕玉	旧濕玉	新 片	新顆粒	旧顆粒	旧積雪中部
pH	5.5	6.0	5.8	5.9	5.6	5.9	5.7

尙外国の文献には雪水の水素イオン濃度測定の記事は未だ見出されない。

以上の如く雪水に関する3者の測定値が pH 6.0 以下なることを示すのは同事実が単に偶然の結果或は誤れる測定値に非ざることを証する。

3. 然らば何故に斯の如き水素イオン濃度を示すか。原因として推測されるのは空中炭酸ガスの雪片に対する吸着である。Kauko 等の報告によれば自然雪の炭酸ガス吸着力は極めて强く水中に溶解する量の20倍に及ぶ[3]。勿論融解すれば一部分空中に逃れ去るも徒らなる高温を回避すれば融解直後は普通水より多くの CO_2 を含むと推せらるるからである。併し吾々の行つた煮沸による CO_2 除去の実験は以上の仮定を支持しない。即ち2時間に亘る煮沸により毫も pH 値の変化を来さない。普通水より多量の CO_2 を含有するとし，それが pH を小ならしむとせば煮沸により中性の方向に変ずべきに然ることがない。

4. 次に空中に存する雑多なる塵埃其他の成分の雪に対する附着，溶在[4] が pH 値低下の原因となる可能性がある。このことを知るために人工的に清純なる氷を造りその水素イオン濃度の測定をなした。蒸溜水を硬質ビーカーに入れ寒剤（塩，氷）中で冷却凍結しその中央部の融解水を試験するに之も亦5.8を示す。水道水の氷水も亦同様である。天水桶，氷柱（屋根），霜柱も同様にして検すると悉く似た値を示す。第4表に示す。

第4表

氷	pH
蒸溜水（pH 6.8）を氷結す	5.8-6.2
水道水（pH 6.9）を氷結す	5.8-6.2
苛性ソーダを加え pH 8.2 とせる蒸溜水を氷結す	6.6-7.2
煮沸せる蒸溜水を氷結す	6.0
食用氷（市販）	6.4
氷柱（屋根）	5.8
樹枝より垂れた氷柱	5.8
天水桶の氷	6.0
雨水の氷	5.6

各種の氷が低き pH 値を示す事実は之亦文献に見出さる。柿沼，三雲，川城氏の記述によれば天然氷1130の試料を p-nitrophenol を標示薬として検し pH 5.5 乃至 7.3 を示す。製氷工場に於ける人工氷も同様である。内務省氷雪営業取締規則には氷雪の水素イオン濃度は5.5-6.1を適当とし少くとも 6.6 以下なるべしと規定している[5]。

以上の事実より分明せることは雪片降下の際空中の塵埃其他の物質の吸着のために非ずして単に凍結なる操作中に pH 低下の起ることである。但し硝子容器より無機物質の溶出あつて不純化を来すこともあり得。併し硝子よりはアルカリの溶出が考えらるる故寧ろ pH は上昇すべく，上記と逆の方向に効果あるものと期待される。

5. 最後に吾々は石英硝子製の硝子容器を使用し，硝子成分溶出を避けて実験を行つた。酸，アルカリを以てよく洗い，蒸溜水洗滌を経た。コルク栓，ゴム管，普通の硝子は使用せず水の接触する部分は全部石英製容器とした。斯の如くして蒸溜水或は再蒸溜水を造り凍結し，更に融解して水を造つた。この水を再び蒸溜した。この蒸溜水から CO_2 を除去する目的で NaOH 20% 溶液3個，$Ba(OH)_2$ 2個の洗気壜を連結して空気を通じ1晝夜を経た。これ等の結果は総て pH 5.8 の色調を与えた。尚同じ蒸溜水に就て氷結の際の CO_2 の在，不在の影響も検した。結果は第5表に示す。

第5表（石英硝子容器による）

試料	pH	煮沸後の pH
1回蒸溜水	5.8	
2回 〃	5.8	
3回 〃	5.8	
2回蒸溜水の氷（空気中）	5.8	
CO_2 を発泡せしめつゝ凍結す	3.6	5.8
CO_2 ガスを表面に接触せしめつゝ凍結す	3.6	5.8
CO_2 なき空気中での氷	5.8	
CO_2 なき空気を発泡せしめつゝ凍結す	5.8	
CO_2 なき空気を一晝夜発泡せしめた蒸溜水	5.8	

以上の如く硝子成分溶出の因子を除去すれば蒸溜水が雪水或は氷水と同等の pH 値を示し，これは更に蒸溜を重ぬるも又凍結を経るも（石英硝子器内にて）その pH 値を変ぜず。これより吾々は雪（氷）水が低き pH を示すは CO_2 其他不純物の夾雑するために非ず，氷結により或程度以上の清純度を獲得したることを示すと解釈す。

氷結により高度の清純度に達することは Kohlrausch 等が已に指摘す。$300\cdot10^{-10}$ の水が1回の氷結により $2\cdot10^{-10}$ の電気伝導度を示すに至る[6]。

蒸溜水が pH 5.8 を示すことは Fales・Nelson が報告する。アルカリ性過マンガン酸加里溶液として蒸溜せるもの，このものを更に燐酸酸性として蒸溜せるものが総て 5.8 を示した。錫コンデンサーを用い，標示薬は p-Nitrophenol を用う[7]。

6. 水が清純となれば水素イオン濃度は pH 7.0 を示すべきことは Kohlrausch 等の実験の示す所であるに拘らず上記の如く水道水（pH 6.6 位）を石英器蒸溜すれば pH が著明に低下するは何故か。CO_2 の影響に非ざること実験の示す如くであるとすれば，他に原因を求めなければならぬ。吾々はその原因を標示薬誤差に帰する理由ありと信ずる。即ち bromcresolpurple 或は p-nitrophenol は酸性色素にして水中にて次の如く解離する。

$$RH \rightarrow R' + H^{\cdot}$$

而して緩衝作用ある液中にては極めて少量なる此水素イオンは全液体の pH に影響を与えず。水道水或は硝子組成分の溶出混在する蒸溜水の如き比較的清潔なる水の緩衝作用にしても然り。然るに石英器蒸溜或は長く使用して硝子成分の溶出の殆どなき蒸溜器により蒸

溜せる，或程度以上の清純さを得たる水は標示薬の水素イオンに対する緩衝作用を現わさず，従つて標示薬自身の水素イオンがその水の pH を決定するに至る。

上の考量に基き吾々は雪(氷)水の pH 値が低く測定さるるは一般に標示薬誤差に基く，炭酸ガス，亜硫酸，亜硝酸，硫酸，硝酸等が多く含まれて低き pH を与える雪の存在の可能性を否定するものでないが斯くの如きは例外に属すると思う。一般的には雪(氷)水の眞の pH はより中性に近き値を与える。電位法による pH 測定法も清純なる水を測定するは困難である。電導度測定法が殘されている。近き将來に之を施行する余裕がないので今は Kohlrausch の純水の pH が 7.0 なる結果を以て之に代える。

緩衝作用なき或は乏しき液中の pH 測定が困難で，その値が誤りに陥ることに就ては已に Clark, Berl が論及している[8]。

7. 最後に附記す。当研究に当つて初め普通の硝子を使用して多数の実験を行つた。その結果の多くは石英硝子蒸溜を行える後にその価値なきことを知つて報告より削除した。ここには水の清純度に対し硝子容器の影響の大なることを示す例を掲げるに止める。石英硝子コンデンサーで造つた蒸溜水 (pH 5.8 を示す) を次に並質の硝子コンデンサーを通し蒸溜した。後者は水道水を通して洗滌後使用した。時々蒸溜水の pH を B.C.P. を以て測つた。結果は次表に示す。

第 6 表

蒸溜時間	pH
1.5	6.6-6.8
2.0	6.6
2.5	6.2-6.4
3.0	5.8
3.5	5.8

左記の如く蒸溜初期には硝子成分の溶出多く，緩衝作用あるため pH はほぼ中性の色調を示し，漸次溶出減じて 3 時間後には 5.8 に達し以後は変化しない。普通の蒸溜水が pH 6.0 -6.6 程度を示すのは蒸溜操作中及び保存中に硝子成分が溶出し更に CO_2 が溶解するためで，より清純なる蒸溜水は pH 5.8 附近を示すのである。曾つて Dawson[9] が中性水を得るために蒸溜水を大形の器に入れ，その 1/3 を蒸発せしめて造つた殘水が中性水 (neutral water) を示すと云うのは殘水が清純なるためでなく，恐らく硝子成分が加熱のため溶出したるに基くのであろう。

本報告に関する実験操作は高橋せい氏に負う所が多い。

文　献

1) 新潟県高田測候所： 雪の調査，第 3 号 (1936), 62
2) 今井二夫： 北越医学雑誌 52 (1936), 147
3) Y. Kauko・L. Leritinen: Acta Chem. Fenn. 8 (1935), 12
4) Fries: Chem. News 126 (1923), 113
Scherman・Schaffer: Chem. News 124 (1922), 35
Williams・Beddow: Chem. News 145 (1932), 40
Czensny: Wasser und Abwasser 29 (1932), 288
Woehlk: Chem. News 127 (1923), 30
5) 柿沼・三雲・川城： 薬学大全書 4 (1940), 212
6) Kohlrausch・Heydweiller: Ann. Physik. Chem. 53 (1894), 209
7) Fales・Nelson: J. Am. Chem. 37 (1915), 2769
8) Clark: The Determination of Hydrogen Ions. 3. ed. (1928), 191
Berl: Chemisch-technische Untersuchungsmethoden (1931), 276
9) Dawson: J. Phys. Chem. 29 (1925), 551