

## 目的

本実験の第一の目的は、広瀬川の水質評価を行うことであり、水質の現状を把握することである。広瀬川は宮城県仙台の中心部を流れ、仙台のシンボルとして多くの市民に親しまれている。また、都市河川として水質が珍しく清澄であるため、環境省の名水百選に選ばれた[1]。かつては戦後から高速経済発展期にかけて水質が悪化し、環境基準を大幅に超える事態も続いたが、下水の整備などの環境への取り組みによって現在のような清流となった。本実験では、広瀬川の水質評価の一環として、川水の全リン濃度を測定する。

リンは人為的な排水や農薬の使用により水中に放出され、高濃度となることが水質汚染の原因となる。また、リンは生物にとって必要な栄養素である一方、過剰な濃度が持続すると富栄養化が進行し、水質の悪化につながる。したがって、リンの濃度は水質評価において重要な指標である。よって、本実験では、リンの存在率を分析し、広瀬川の水質評価を行うことで、現在の水質状況を把握することが第一の目的である。

また、第二の目的は、MAP法の有効性を検証することである。リンの過剰は水質汚染につながる一方で、農業などの分野においては重要な資源である。現在、リンの需要が増加しているため、過剰なリンの回収も重要である。本実験では、リンの回収における重要なMAP法を用いて溶液からリンの回収を試みる。この方法から得られたMAP結晶は、そのまま肥料として有効に利用することもできる。本実験ではMAP法の効果と有効性を検証することが第二の目的である。

## 原理

本実験では、溶液中のリンの濃度を測定するためにモリブデンブルー法を使用した。リンは水中に様々な形態で存在しているため、まず水中の無機リンと有機リンを全て酸化・加水分解し、オルトリン酸態のリンに変換する。次に、溶液にモリブデン酸イオンを加えることで、オルトリン酸態のリンと反応し、不溶性のアンモニウム塩であるヘテロポリ酸イオンを形成する。さらに、このリンモリブデン酸アンモニウムを強い還元力を持つL-アスコルビン酸で還元すると、880nmにおいて大きな吸収ピークを持つモリブデンブルーが生成する。この吸収ピークを利用して、吸光度を測定することができる。この溶液は Lambert-Beer の法則が適用されるため、吸光度は溶液中のリンの濃度と比例する。したがって、分光光度計を用いて吸光度を測定することにより、溶液中の全リン濃度を求めることができる。

また、MAPの有効性を評価するため、本実験では以下の方法を使用した。リンの濃度が高い液体肥料を使って、MAP法を実験群と対照群に二組分ける。それぞれを上記の原理を使うことで全リン濃度が得られる。実験群と対照群の全リン濃度を比較することで、MAP法で回収したリンの量が得られ、その有効性が検証できる。

## 実験方法

本実験では、以下の手順が行われた。

まず、溶液の吸光度を測定するために使用するセル自体も一定程度の光を吸収する。また、同一規格のセルを使用しているが、個体差が存在する。したがって、正確な吸光度測定のため、実験を行う前にセル自体の吸光度を測定し、溶液の実測値から

の差を補正值として取得する必要がある。まず、使用するセルが破損していないか確認し、イオン交換水を用いてセル全体を洗浄し、光の透過方向を一定にするために目印をつける。次に、セルの高さの7割以上の位置までイオン交換水を注ぎ、汚れや気泡のないことを確認する。その後、分光光度計を使用して880nmにおける各セルの吸光度を測定し、吸光度(A)と透過率(%T)をセル補正值として記録する。

次に、吸光度とリン濃度の関係を定量化するために、検量線を作成する。オルトリン酸態リンが1.25mg/Lのリン標準溶液を用意し、それぞれ1mL、2mL、3mL、4mLをホールピペットを使用して取り、50mLのメスフラスコに移す。その後、イオン交換水を加えて希釈し、0.025mg/L、0.050mg/L、0.075mg/L、0.100mg/Lのリン溶液を調製する。調製した溶液の約半量を乾いた三角フラスコに移し、さらにホールピペットを使用して15mLを取り、別の乾いた三角フラスコに移す。また、イオン交換水15mLを含む三角フラスコも参照用に準備する。これらの溶液にモリブデン酸アンモニウム-アスコルビン酸混合溶液1.2mLをマイクロピペットを使用して加える①。各溶液をよく混合し、室温で15分放置する。その後、この各溶液を使ってセル内部で共洗いし、セルホルダーにセットしてセルの7割以上を溶液で満たす。分光光度計を使用して吸光度(A)と透過率(%T)を測定する。得られた吸光度とリン濃度の関係性をグラフ用紙にプロットし、検量線を作成する。

次に、広瀬川流域の「作並 関山峠」「作並 川崎入口」「牛越橋」「千代大橋」付近の川水をサンプルとして使用し、リンのオルトリン酸態への変換を行い、広瀬川における全リン濃度を測定した。具体的な手順は以下の通りである。

まず、広瀬川流域の川水を取得する。この川水100mLに対して、酸化剤であるペルオキソ二硫酸カリウムの溶液を20mL加えて反応させて、リンがオルトリン酸態リンに変換される処理を行う。次に、乾いた三角フラスコを4つ準備し、そして4つの乾いた三角フラスコをその4つの川水の試料溶液をとり、さらにそこから別の4つの三角フラスコにホールピペットを用いて15mLずつ移す。その後、モリブデン酸アンモニウム-アスコルビン酸混合溶液1.2mLをマイクロピペットを用いて加える①。その混合溶液をよく混合し、15分放置して発色させる。その後、共洗いをしたセルに試料溶液を7割以上入れ、分光光度計を使用して吸光度(A)と透過率(%T)を測定する。得られたデータからセル補正值を引くことで、試料溶液の全リン濃度が得られる。

最後にMAP法を使ってリンの回収をする。ピペッターを使って2本の試験管に液体肥料をそれぞれ1mLずつを取り、片方に塩化マグネシウム水溶液、塩化アンモニウム水溶液、アンモニア水溶液を各1mLずつ加えてよく混ぜ、片方を対照群として3mLのイオン交換水を加える。それぞれの試験管をよく混ぜて、試薬を加えた実験群に生成したMAPの沈殿が十分沈降して、溶液が上澄みとなるまで静置する。実験群の上澄みと対照群をそれぞれ100mLメスフラスコにマイクロピペッターで100 $\mu$ Lとり、イオン交換水を標線まで加えて希釈して、乾いた三角フラスコに移し、さらにここから別の三角フラスコにホールピペットで15mLを量り取り、モリブデン酸アンモニウム-アスコルビン酸混合溶液1.2mLをマイクロピペットを使って加えて混合した後、室温で約15分間放置して発色させる。最後に分光光度計を用いて実験群と対照群それぞれの透過率と吸光度を測定し、データが得られる。

① なお、実験で使っていたマイクロピペットは1000 $\mu$ Lまで測り取れるため、600 $\mu$ L\*2回で取ることにした。

## 実験結果

### (1) 参考データ

(表 1. 各地点における処理する前のオルトリン酸態リン濃度)

地点	オルトリン酸態リン(mg/L)
作並 関山峠	0.003
作並 川崎入口	0.004
牛越橋	0.006
千代大橋	0.013

### (2) 検量線の作成

(表 2. 各濃度のリン溶液に対する実験データ)

リン濃度(mg/L)	セル補正	実測値	吸光度	透過率(%T)
0.025	0.141	0.222	0.081	60.0
0.050	0.148	0.304	0.156	49.8
0.075	0.141	0.377	0.236	42.0
0.100	0.145	0.517	0.372	30.1

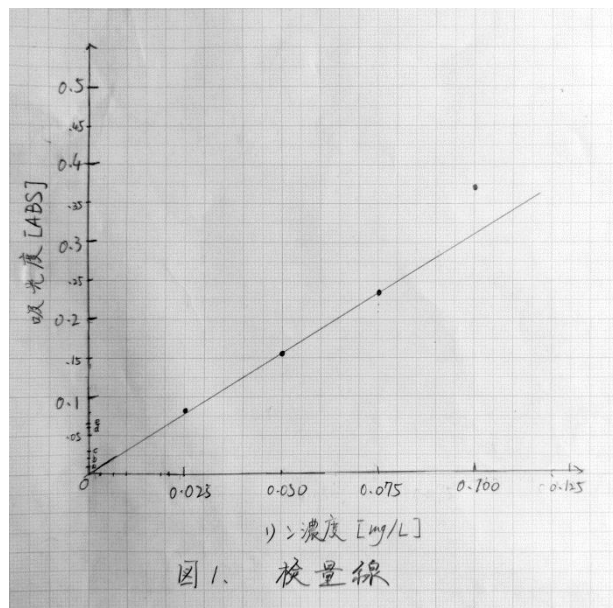
以下 リン濃度(mg/L)= $a$ (mg/L), 吸光度=ABS と表す。

実験結果(1)のデータに基づいて、検量線を得るために直線回帰を行う。ここでは、 $a = 0.100$  (mg/L)の組だけ大幅ずれた。また、同じリン溶液を使って実験を行った複数の班も同じくそのデータだけがずれたことと、再測定も同じ値が得られたことから、実験を行う前から汚染されたと考えられる。よって、その外れ値は計算から除外する。また、原理の章で述べたように、この溶液は Lambert-Beer の法則が適用され、濃度は吸光度と比例し、かつ濃度  $a=0$  のとき吸光度は0となるため、検量線は原点を通る。したがって、( $a=0$  ABS=0)の組も加えて、最小二乗法による回帰直線を計算すると、

$$ABS = 0.322 * a - 0.001 \quad (\text{式 1})$$

という検量線が得られた。

### (2) 実験データ



(表 3. 各溶液に対する実験データ)

地点	セル補正	実測値	吸光度	透過率(%T)
イオン交換水	0.133	0.144	0.011	71.8
作並 関山峠	0.138	0.159	0.021	69.4
作並 川崎入口	0.139	0.171	0.032	67.3
牛越橋	0.133	0.194	0.061	64.0
千代大橋	0.131	0.196	0.065	63.7
(以下は MAP 法におけるデータ)	NaN	NaN	NaN	NaN
液体肥料 (対照群)	0.132	1.525	1.393	3.0
液体肥料 (MAP 法)	0.136	0.674	0.538	21.2

表から、広瀬川の下流に行くほど、吸光度は高くなり、それと伴い透過率は下がる傾向があることがわかった。

検量線に基づいて、表 3 の吸光度を式①に当てはめてそれぞれ計算すると、以下の表が得られた。

(表 4. 各溶液の全リン濃度)

地点	吸光度	溶液全リン濃度 (mg/L)
イオン交換水	0.011	0.003
作並 関山峠	0.021	0.007
作並 川崎入口	0.032	0.010
牛越橋	0.061	0.020
千代大橋	0.065	0.021
(以下は MAP 法におけるデータ)	NaN	NaN
液体肥料 (対照群)	1.393	0.446
液体肥料 (MAP 法)	0.538	0.171

また、表 4 で全リン濃度計算した式量溶液は川水に薬液を加えたものであり、測定した溶液 100mL に対し、 $\frac{100 \times 15}{120} * 100\text{mL} = 77.16\text{mL}$  の元の試液が含んでいる。それを用いて元の試液の全リン濃度を計算すると、以下のデータが得られた。

(表 5. 各元の試液の全リン濃度)

地点	溶液の全リン濃度 (mg/L)	元の試液の全リン濃度 (mg/L)
イオン交換水	0.003	0.004
作並 関山峠	0.007	0.009
作並 川崎入口	0.010	0.013
牛越橋	0.020	0.025
千代大橋	0.021	0.027

表から、吸光度と同様に、広瀬川の下流に行くほど、試液の全リン濃度は高くなり、特に海に最も近い千代大橋付近の川水における全リン濃度は最高値だった。

ここで、原水が加水分解性リンを含まないものと仮定（理由は考察の部分で説明

する)して、上で求めた表5と原液中オルトリン酸態リンの濃度を表す参考データの表1に基づいて、有機態リンとして存在していたリン濃度を計算すると、以下のデータが得られた。

(表 6. 各地点における異なる状態のリンの濃度)

地点	元の試液の全リン濃度 (mg/L)	オルトリン酸態リン濃度 (mg/L)	有機態リン濃度 (mg/L)
作並 関山峠	0.009	0.003	0.006
作並 川崎入口	0.013	0.004	0.009
牛越橋	0.025	0.006	0.019
千代大橋	0.027	0.013	0.014

表6から、有機態リン濃度は全リン濃度と異なり、牛越橋付近は最も高い値が出た。さらに、川崎入口から牛越橋までの区間における有機態リン濃度の増長率も最も高かった。

上と同じように、MAP法で測定した溶液も薄めていたため、測定した溶液100mLに対し、 $\frac{1}{4} \times 0.1 \times \frac{15}{16.2} \times 100 \text{mL} = 0.231 \text{mL}$ の元の液体肥料が含んでいる。それに用いて希釈前のリン濃度を計算すると、以下のデータが得られた。

(表 7. MAP法における液体肥料試液のリン濃度)

実験群	溶液の全リン濃度 (mg/L)	希釈前のリン濃度 (mg/L)
液体肥料 (対照群)	0.446	193
液体肥料 (MAP法)	0.171	74.2

表からMAP法を適用して回収されたリンの回収率を求めると

$$1 - \frac{74.2}{193} = 61.6\%$$

が得られた。そのデータから、MAP法によって過半のリンを回収できたことがわかった。

## 考察

検量線の作成において、測定により得られた0.025、0.050、0.075mg/Lの三つの組は正比例に近いきれいな結果であった。しかし、0.100 mg/Lの組は正比例から大きくずれており、これは前述したように使用したリン溶液自体が汚染されたためであると考えられる。また、測量におけるミスによって間違えたデータを得られた可能性も考えられる。さらに、広瀬川の水に対する測定データからは、千代大橋の組における有機態リン濃度の不自然な減少が確認されたため、上記の理由が原因として考えられる。また、補正後全リン濃度が0となるはずのイオン交換水も微量であるがリンを検出したため、これも測量のミスや試料の汚染が原因である可能性がある。

さらに、図1から分かるように、検量線作製のため測定したデータと原点の区間

$a \in [0, 0.100]$  であることに対し、広瀬川の水質を測定する実験において(イオン交換水の組も含めると)  $a \in [0.003, 0.020]$  となっており、この区間では検量線のデータの測定が足りなかったため、精度がやや足りないと言える。同様に、MAP 法の実験についても  $a \in [0.171, 0.446]$  となり、検量線測定したデータの区間を大幅に超えているため、精度の問題が生じる可能性がある。

実験結果の章で述べたように、広瀬川の下流に進むとともに全リン濃度は増加する傾向であることが確認された。関山峠では 0.009 mg/L であり、川崎入口では 0.013 mg/L に増加し、牛越橋では 0.025 mg/L、千代大橋では 0.027 mg/L とさらに増加している。この増加の原因は、人間活動による影響であると推測される。以下にその理由について、他の日本の水系と比較しながら説明する。

(表 8. 日本の主な湖沼・海域における全リン濃度, 環境省, 一部掲載)

地点	全リン濃度 (mg/L)
陸奥湾	0.009
釜石湾	0.013
浜名湖 (湖心)	0.026
三河湾	0.075

(表 5. 各元の試液の全リン濃度, 一部再掲)

地点	元の試液の全リン濃度 (mg/L)
作並 関山峠	0.009
作並 川崎入口	0.013
牛越橋	0.025
千代大橋	0.027

表 8 から他の日本の水系と比較すると、関山峠付近の全リン濃度 (0.009mg/L, 以下単位省略) は、陸奥湾=青森県 (0.009) の値と同程度である。青森県は人口密度が低く、また工業出荷額も全国の 0.54% [3] であり、製造工業が少ない地域である。同様に、関山峠周辺も人口や工場が少なく、生活排水や工場排水の影響も少ないと推測される。また、関山峠付近の全リン濃度は人間活動の影響が限定されている国立公園である屈斜路湖=北海道 (0.004) の 2 倍以上である。

川崎入口 (0.013) では、全リン濃度が釜石湾=岩手県 (0.013) と同等な数値である。釜石湾に流入する甲子川は釜石市内にあり、かつて製鉄業が発達していたが、20 世紀末に鉱山が閉山し、高炉も休止するようになり、さらに東日本大震災の影響を受け [4]、現在は人口や工業の減少により河川に対する人間の影響が少ないと推測と推測される。

人間活動が多い仙台市街地に入ると、牛越橋 (0.025) や千代大橋 (0.027) のような下流域では、汽水湖である浜名湖 (湖心) =静岡県 (0.026) に近い値となる。静岡県の工業出荷額は全国の 14.86% [3] も占め、都道府県の中でも 1 位であり、産業がかなり発達している地域である。さらに人口密度が高く、昭和時代からでは、生活・工場排水の増加により汚染が深刻化した時代もあった。近年では広瀬川と同様にいる

んな手段を講じて、ある程度回復したが、人間活動が依然として多く、名産物であるアサリの漁獲量がピークの十分の一しかなかった。そのため、浜名湖のリン濃度は前述の例より高い。静岡県ほかの例として、三河湾＝静岡県(0.075)における全リン濃度は高く、その原因は三河湾は外海と水の交換がされにくい閉鎖性水域であり[5]、参考データの水系の中では汚染は顕著である。

この比較からわかるように、広瀬川の上流域である関山峠や川崎入口では人口密度が低く、水質が良好である一方、中下流域の牛越橋や千代大橋では水質が比較的悪化し、同じく都市に近い浜名湖と同程度の水質になるということである。また、広瀬川のいずれの測定値も、水質基準②における水道1級を満たしており、全体的に汚染度合いは低いと言える。

したがって、上記の例から明らかなように、河川中のリン濃度は人間活動と正の相関関係を持ち、人口密度が高い地域や工業が発展している地域を通る水系では、全リン濃度が他の地域よりも高い傾向がある。また、昭和前期から高度経済成長期における水質汚染は主に生活排水であるが、下水道の整備が進み、生活排水は直接的に河川に排出されなくなり、水質への影響も軽減された。仙台市では、下水道の普及率が平成26年4月時点で98.0%となっており、生活排水は広瀬川にほぼ直接流入しない状況とも言える。現在では、産業排水や畜産排水、農地からの汚濁水の流入が水質汚染の主な原因と考えられている。その理由について表6に基づいてリンの存在状態を分析しながら説明する。

(表6. 各地点における異なる状態のリンの濃度, 一部再掲)

地点	オルトリン酸態 リン濃度(mg/L)	有機態リン濃度 (mg/L)
作並 関山峠	0.0030	0.0059
作並 川崎入口	0.0040	0.0094
牛越橋	0.0060	0.0193
千代大橋	0.0130	0.0138

水系におけるリンの状態は多様であり、主に有機態リンと無機態リンと分けることができる。無機リンはオルトリン酸態リンと加水分解性リンを含むが、実験結果の章でも述べたように、河川における無機リンが主にオルトリン酸態リンとして存在すると仮定される。それは以下のような要因が考えられる。まずオルトリン酸リンは比較的安定な形態であり、水中では他のリン形態よりも安定して存在するとされる[6]。加水分解性リンも生物学的あるいは化学的に次第に分解されて、最終的にリン酸になると考えられる。また、川水が中性から弱酸性[7]となっている広瀬川のようなpH条件では、強酸であるオルトリン酸が安定して存在すると考えられる。以上の原因から、特に汚染された水域以外では、加水分解性リンが少なく、存在しないと仮定してもよいとされる。オルトリン酸態リンが下流における増加の原因は家庭排水を除いて、農用地からのリン酸アンモニウム肥料の流出や工場排水の流入が考えられるとされる。

有機態リンには、さらに溶解性と粒子性リンと分けることができる。溶解性有機態リンは、有機リン系農薬類の他に、工場排水及び動植物の死骸や排せつ物等を含り

② 全リンは河川には環境基準値がなく、ここでは湖沼に定められている水質基準を使っている

ン有機化合物（エステル類、リン脂質等）があるとされる。粒子性有機態リンは、藻類をはじめとする水中の微生物体やその死骸として存在するものが主体となるとされる。前者は人間活動における農、工業の排水との関係が強いである。

以上より、表 6 による広瀬川崎入口から牛越橋の区間における、川水が含むリンの増加が見られる原因は、工場や農地がある地域を経由することが推測される。の資料によれば、広瀬川の川崎入口から牛越橋まで千代大橋の流域では、水田が多く存在し[8]、広瀬川の下流域におけるリンが増加する原因は、工場や農地がある地域を経由することが推察される。

さらに、距離的に近いが、全リン濃度の差が大きい浜名湖と三河湾の例について考えると、水系中の全リン濃度を分析するときには地理的条件も考えなければならない。広瀬川の上流域には急斜面が多い構造をもち、水流が速く[9]、粒子状態のリンとその化合物の沈降が促進され、閉鎖性水域である三河湾のようなリンの蓄積が起りにくい。また、広瀬川は山地から流れ出るため[1]、上流域内には森林が多く、土壌中のリンを吸収する植物が多いため、河川中のリン濃度が低くなっていると考えられる。一方、中下流域の牛越橋や千代大橋では地勢が緩くなり、リンの蓄積が起りやすくなる。これにより、広瀬川の下流域におけるリン濃度の増加は、地理的条件の違いによる影響が推測される。

以上より、広瀬川の 4 つの地点におけるリン濃度の変化について分析でき、その結果に基づいてリン濃度の変化の原因が推察され、実験の目的である広瀬川の水質の現状を知ることができた。

(表 7. MAP 法における液体肥料試液のリン濃度, 一部再掲)

実験群	希釈前のリン濃度 (mg/L)
液体肥料 (対照群)	193.07
液体肥料 (MAP 法)	74.16

本実験では、MAP 法を用いてリンの回収を試みた結果、液体肥料中の約 61.58% のリンが成功に回収できた。MAP を利用することで、下水や廃棄物からリンを回収する可能性が期待される。これにより、当初の目的である MAP 法の有効性が検証された。

## 設問の解答

### 問題 1

原理の章でまとめたので、ここで省略する

### 問題 2

ここでは筆者のふるさとである【個人情報保護のため、削除しました】を例として挙げ、リン濃度について広瀬川と比較する。

【中略】



## 結論

以上の結果から、今回の実験は広瀬川の水質とリン濃度の変化を評価することができ、広瀬川の現状を把握することができた。また、MAP法によるリンの回収も成功し、その有効性が検証された。

広瀬川のリン濃度の測定実験によれば、上流から下流に向かうにつれて全リン濃度が増加しており、特に川崎入口から牛越橋までの区間で有機態リン濃度の上昇が著しいことが明らかになった。その原因は広瀬川の中流は農地が多く、有機リン系農薬の使用や中、下流における人間活動や工業排水であることや、広瀬川上流と下流の地理的条件の違いであることが推察された。

また、広瀬川的全リン濃度が日本のほかの水系に比べると比較的によく、水質が良いとも言える。それは、下水道の整備などの取り組みの他、広瀬川の流速の速さや上流域の植生が原因であることが推察された。さらに、【個人情報保護のため、削除しました】、広瀬川の水質の良さをより具体的に認識でき、両水系の水質保護における今後の共通の課題を確認できた。

本試験では、川水や液体肥料が含む試液を希釈して、リン濃度を測定したが、希釈後の川水が含む試液は薄いことに対し、液体肥料が含む試液は濃く、いずれの試液について検量線の精度がやや足りない。試液をより適切な濃度に調整することで、実験データの精度を上げることができるため、今後の検討が必要である。

また、千代大橋における吸光度の実測値は予想より低く、試料の汚染や実験中の不注意などによるものだと考えられる。今後実験の操作について十分注意の上、正確に測定することが必要である。

リン濃度を測る実験では、広瀬川の4つの地点でリン濃度を測定したが、さらに多くの地点をサンプリングすることで、より詳細な情報が得られる可能性がある。特に、中、下流域におけるサンプリング地点を追加することで、市街地における人間活動が広瀬川に与える影響をより詳しく分析できるため、今後の検討が必要である。

リンの回収の実験では、MAP法を使って6割以上のリンを回収でき、MAP法の有効性を検証できた。しかし、反応速度や化学平衡についての実験はなかった。今後は、より有効にMAP法を使うために、適切な吸着材料を使うことで、効率を向上させる可能性がある。さらに、反応における化学平衡を調整して、回収率を向上することや反応速度を上げることができる最適なMAP反応条件等を検討する必要がある。

## 参考文献

- [1] 広瀬川ホームページ「広瀬川プロフィール」  
<https://www.hirosegawa-net.com/> (閲覧 2023/4/28)
  - [2] 栗田工業「リンを含んだ排水の処理法」  
<https://kcr.kurita.co.jp/wtschool/034.html> (閲覧 2023/4/30)
  - [3] 経済産業省「2020年工業統計調査」
  - [4] 釜石市「釜石市の人口・世帯（令和4年10月末現在）」  
<https://www.city.kamaishi.iwate.jp> (閲覧 2023/4/30)
  - [5] 愛知県「伊勢湾・三河湾の浄化対策の推進」  
<https://www.pref.aichi.jp/soshiki/mizutaiki/0000063737.html> (閲覧 2023/5/3)
  - [6] 国土交通省「リン化合物」
  - [7] 伊沢紘生「広瀬川全域の動植物等の分布調査と地質・水質等に関する調査およびその成果の流域全小・中学校への環境教育教材としての還元に関する研究」, 2005.
  - [8] 仙台市「令和2年度仙台市植生図」  
<https://www.city.sendai.jp/kankyochose/kurashi/shizen/petto/tayose/kisochosa/index.html> (閲覧 2023/5/10)
  - [9] 広瀬川ホームページ「広瀬川の特長」  
[https://www.hirosegawa-net.com/?page\\_id=2810](https://www.hirosegawa-net.com/?page_id=2810) (閲覧 2023/5/10)
- 【個人情報保護のため、削除しました】