

# 自然科学総合実験レポート

## 課題2 「リンの分析による広瀬川の水質評価」

[個人情報保護の観点から削除]

[個人情報保護の観点から削除]

表:  正規の授業を受講した

裏:  正規の授業を受講した

## 1 実験の目的

地球上の生態はみな、一次生産者である独立栄養生物を底辺として成り立っていて、ある生態系における一次生産者の生物量はその系に流入するエネルギーや水、生態を構成する物質のもととなる栄養塩の量のいずれかによる制限を受ける。リンは栄養塩のひとつであり、通常は水圏における存在率が低い。そして、炭素や窒素とは異なり大気から固定化されて供給されることもない。そのため、多くの水域、特に陸水においてはリン濃度が植物プランクトンの増殖の制御因子となっている。生活排水などの流入によって急激にリン濃度が上昇するとそれに伴って植物プランクトンが増殖する。栄養塩の増加(富栄養化)によって植物プランクトンが大量発生すると、それが魚などのエラに詰まる、毒を産生するプランクトンの影響で魚などに被害が出る、死骸などの分解に酸素が使われて酸素濃度が下がり魚類や貝類が死ぬ、などのことが起こる。

また、リンは肥料の成分でもあり、リン鉱石が主な原料である。日本はリン鉱石のほぼすべてを輸入に依存している上、リン鉱石は近いうちに枯渇すると予想されている。既に主要生産国であるアメリカと中国は資源保護を行っていて、リン資源の確保が急務となっている。近年では富栄養化の対策とリン資源確保のために排水や汚泥からリンを回収し、再資源化するための研究が行われている。リンを回収する方法として期待されている方法には MAP 法がある。これはアルミニウムイオンが存在していてリン酸を含む試料にマグネシウム塩を添加し、リン酸をリン酸マグネシウムアンモニウム (MAP) の結晶として取り出すというものである。MAP はリン酸、マグネシウムイオン、アンモニウムイオンを含み、得られた MAP をそのまま肥料として活用することも期待できる。

このような背景から、本実験課題でははじめに広瀬川の汚染度合いについて考察するために広瀬川各所から採取された水のリン濃度を測定し、次に MAP 法の有効性を評価するために MAP 法による液体肥料からのリンの回収を試みる。

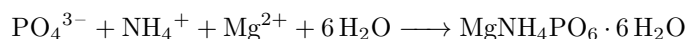


図 1: MAP の生成反応

## 2 実験の原理

今回は、モリブデンブルー法を用いて水中のリン化合物を定量する。この方法で定量できるのはリン化合物の中でもオルトリン酸態リン ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) のみである。そのため、広瀬川から採取された試料にはあらかじめペルオキシ二硫酸カリウム ( $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ) で分解処理され、他のリン化合物がオルトリン酸態リンに変換されたものを用いる。

ここからはモリブデンブルー法の説明を行う。オルトリン酸イオン ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) はモリブデン酸イオン ( $\text{MoO}_4^{4-}$ ) と反応し、 $\alpha$ -ケギン構造を有するヘテロポリ酸イオン ( $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]_3^-$ ) を形成する。このヘテロポリ酸イオンのアンモニウム塩 (リンモリブデン酸アンモニウム) は様々な還元性の化合物によって容易に還元されて、波長が 880nm の光をよく吸収する濃青色の化学種 (モリブデンブルー) を生じる。モリブデンブルーが含まれる溶液に波長が 880nm の光を照射して、式 1 で表される吸光度  $A$  を測定する。そして、式 2 で表される Lambert-Beer の法則によって吸光度と濃度が関連付けられるた

め、このことを用いて水中のリンを定量する。

$$A = -\log_{10} \left( \frac{I}{I_0} \right) \quad (1)$$

$$A = K \cdot c \cdot l \quad (2)$$

( $I$  は試料を透過した後の光の強度、 $I_0$  は試料に照射した光の強度、 $K$  は定数、 $l$  はセル (測定する溶液を入れる容器) の長さである。)

また、MAP 法については、液体肥料から図 1 の反応を用いてリンを回収し、その上澄みに含まれるリンの量と、水で薄めた<sup>1</sup>液体肥料に含まれるリンの量をモリブデンブルー法で比較して、リンがどの程度回収できたのか評価した。

### 3 実験方法

使用した実験器具: メスフラスコ (50, 100mL)、ホールピペット (1, 2, 3, 4, 15mL)、マイクロピペッター、洗ビン、パスツールピペット、セル、紫外-可視分光光度計、三角フラスコ、試験管、安全ピペッター

今回の実験では、吸光度を測定する際の零点合わせを分光光度計に何も入れないで行った。その後、はじめにイオン交換水の吸光度を測定し、同じセルを用いて他の溶液の吸光度も測定した。リン標準溶液や広瀬川の水の吸光度を測定する際は、測定する溶液 15mL (15mL ホールピペットを用いて計量した。) に対して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 をマイクロピペッターを用いて加えて、約 15 分間放置して発色させたあとに、この溶液を用いてセルを 2~3 回共洗いしてから測定を行った。測定結果からイオン交換水の吸光度を引くことで、溶質の吸光度を求めた。また、牛越橋から採取された水にはあらかじめ試料水 100mL あたり 20mL の割合でペルオキシ二硫酸カリウム溶液を加えて酸化処理がなされている。

#### 3.1 検量線の作成

本実験課題ではあらかじめ  $1.25 \times 10^{-2}$ ,  $2.50 \times 10^{-2}$ ,  $3.75 \times 10^{-2}$ ,  $5.00 \times 10^{-2}$  mg/L リン溶液についてのデータが与えられたため、吸光度をリン濃度に対してプロットし、最小二乗法を用いて検量線を作成した。作成した検量線は原点をとおらず式 2 と矛盾しているため、測定をやり直した。今回は時間の都合上、濃度 0.050mg/L のものについてのみ測定をやり直した。あらかじめ調製された 0.625mg/L リン標準溶液を 4mL ホールピペットで量り取って 50mL メスフラスコに移し、標線までイオン交換水を加えて  $5.00 \times 10^{-2}$  mg/L リン標準溶液を調整した。この溶液の吸光度を分光光度計で測定し、結果を記録した。

#### 3.2 広瀬川の水の分析

牛越橋<sup>2</sup>から採取された水の吸光度を測定し、結果を記録した。なお、今回使用された試料水には、試料水 100mL に対して 20mL のペルオキシ二硫酸カリウム溶液を加えて酸化分解を行っている。その

<sup>1</sup>MAP 法の反応を行う際に加える試薬と同体積のイオン交換水を用いて薄めた。

<sup>2</sup>広瀬川に架かっている橋のひとつ。

ため、牛越橋から採取された水の全リン濃度を求める際は、この影響を補正する。

### 3.3 試料溶液からのリンの回収

液体肥料 1mL に対して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 ずつの比率で加えて混ぜ、MAP を生じさせたあとの上澄みと、液体肥料 1mL に対してイオン交換水を 3mL の比率で加えて混ぜた液体 (ここまでの作業は、あらかじめ行われていた。) をそれぞれ 100 $\mu$ L ずつ別々の 100mL メスフラスコにマイクロピペッターで量り取り、標線までイオン交換水を加えて希釈した。両者の吸光度を分光光度計を用いて測定し、結果を記録した。なお、今回使った液体肥料の試料は、原液を水で 100 倍希釈したものである。そのため、液体肥料に含まれていたリンの濃度を求める際は、このことを考慮して計算する。

## 4 結果

### 4.1 検量線の作成

はじめに、あらかじめ与えられたデータ (表 1) を用いて検量線を作成すると、図 2 のようになった。図 2 の検量線は原点を通過しておらず、これは式??で  $c = 0$  とすると吸光度  $A$  も 0 になるということと矛盾する。そのため、より妥当な検量線を作るために測定をやり直した (表 2)。今回は時間の都合上、濃度が  $5.00 \times 10^{-2}$  mg/L の溶液のみを調製して測定し直した。また、濃度  $5.00 \times 10^{-2}$  mg/L のデータを表 2 のものに差し替えて検量線を作成すると、図 3 のようになった。今回は、測定し直したときよりも測定し直す前の方がリン濃度と吸光度の間の相関係数が大きいため、測定し直す前のデータから求めた検量線を用いる [1]。

表 1: あらかじめ与えられたデータ。測定には 4 つの異なるセルが使われた。

リン濃度/mg $\cdot$ L <sup>-1</sup>	$1.25 \times 10^{-2}$	$2.50 \times 10^{-2}$	$3.75 \times 10^{-2}$	$5.00 \times 10^{-2}$
吸光度	0.181	0.221	0.266	0.303
イオン交換水の吸光度	0.131	0.135	0.137	0.153
溶質の吸光度	0.050	0.086	0.129	0.150

表 2: 測定し直した結果

リン濃度/mg $\cdot$ L <sup>-1</sup>	吸光度	イオン交換水の吸光度	溶質の吸光度
$5.00 \times 10^{-2}$	0.280	0.134	0.146

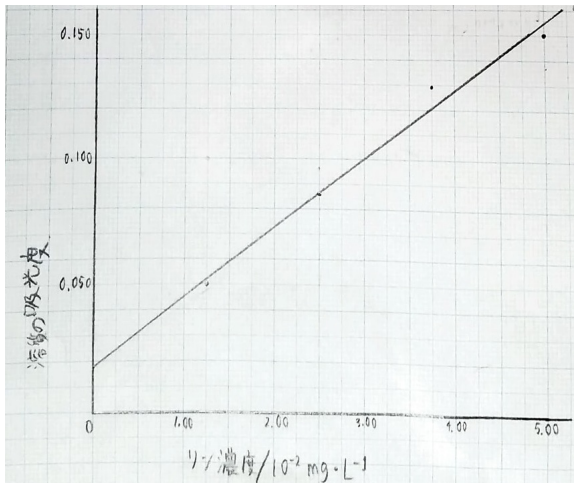


図 2: 表 1 のデータと、それから作成した検量線をプロットした結果。リン濃度を  $x$ [mg/L]、吸光度を  $y$  とすると、検量線は  $y = 2.744x + 0.018$  で表される。相関係数は 0.991748 であった。

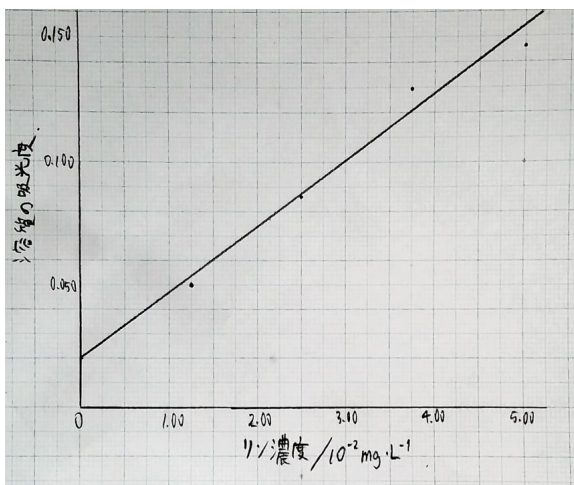


図 3: 表 1 のデータのうち、濃度  $5.00 \times 10^{-2}$ mg/L のデータを表 2 のものに差し替えたもの。リン濃度を  $x$ [mg/L]、吸光度を  $y$  とすると、検量線は  $y = 2.648x + 0.02$  で表される。相関係数は 0.987049 であった。

## 4.2 広瀬川の水の分析

牛越橋から採取された水の吸光度を分光光度計を用いて測定すると、表 3 の結果が得られた。この結果と図 2 検量線を用いると、この溶液の全リン濃度は約 0.02mg/L であると分かる (式 3)。この試料水はあらかじめペルオキソ二硫酸カリウム溶液を用いて分解処理がなされている。また、発色させるためにモリブデン酸アンモニウム-アスコルビン酸混合溶液も加えているため、それらの影響を補正すると、牛越橋での全リン濃度は約 0.02mg/L であると分かる (式 4)。配布された資料には、牛越橋

でのオルトリン酸態リン濃度は19 $\mu\text{g/L}$ である(採水日時:2021年11月5日)とあるため、原水が加水分解性リンを含まないものと仮定すると、有機態リンとして存在していたリン濃度は約0.10 $\text{mg/L}$ であると分かる(式5)。

表 3: 牛越橋から採取した水の測定結果

吸光度	イオン交換水の吸光度	溶質の吸光度
0.213	0.134	0.079

$$\frac{0.079 - 0.018}{2.744} \approx 0.022 \quad (3)$$

$$0.022 \times \frac{100 + 20}{100} \times \frac{15 + 1.2}{15} = 0.028512 \approx 0.029 \quad (4)$$

$$0.029[\text{mg/L}] - 19[\mu\text{g/L}] \times \frac{1[\text{mg}]}{1000[\mu\text{g}]} = 0.010[\text{mg/L}] \quad (5)$$

### 4.3 試料溶液からのリンの回収

液体肥料に試薬を混ぜてMAPを沈殿させたあとの上澄みと、イオン交換水で薄めただけの液体肥料の吸光度を測定すると、表4の結果が得られた。吸光度は上澄みよりもイオン交換水で薄めただけの液体肥料の方が高くなっていて、確かに沈殿したMAPにリンが取り込まれていることが分かる。この結果と検量線の濃度を見比べると、測定した溶液のリン濃度はそれぞれ0.004 $\text{mg/L}$ と0.24 $\text{mg/L}$ であると分かる(式6,7)。しかし、これらの溶液は測定する際に大幅に希釈されているため、その影響を補正すると、液体肥料に含まれていたリンの濃度は約96 $\text{mg/L}$ である(式9)。このことから、100倍に希釈された液体肥料(本実験に使用)のリン濃度は、牛越橋から採取された水の3倍以上であることが分かる。上澄みについても同様の補正を行って(式8)計算すると、MAP法によるリンの回収率は約0.98であると分かる(式10)。

表 4: MAPを沈殿させたあとの上澄みと、イオン交換水で薄めた液体肥料の測定結果

	吸光度	イオン交換水の吸光度	溶質の吸光度
MAPを沈殿させたあとの上澄み	0.163	0.134	0.029
イオン交換水で薄めた液体肥料	0.808	0.134	0.674

$$\frac{0.029 - 0.018}{2.744} \approx 0.004 \quad (6)$$

$$\frac{0.674 - 0.018}{2.744} \approx 0.24 \quad (7)$$

$$0.004 \times \frac{1 + 1 + 1 + 1}{1} \times \frac{100}{1} = 1.6 \quad (8)$$

$$0.24 \times \frac{1 + 1 + 1 + 1}{1} \times \frac{100}{1} = 96 \quad (9)$$

$$\frac{96 - 1.6}{96} \approx 0.98 \quad (10)$$

## 5 考察(設問への回答)

今回の実験で作成した検量線は、図 2,3 にあるものであり、どちらも原点を通過していない。今回は測定し直す前のデータのほうがリン濃度と吸光度の相関係数が大きかったため、図 2 の検量線を用いたが、この相関係数を二乗すると 0.99 より小さい(式??) ため、この検量線は良好ではないと判断できる [1]。このことから、測定により得られたデータの精度も高くないと考えられる。

$$0.991748^2 \approx 0.98 < 0.99 \quad (11)$$

また、環境省の資料(令和元年度公共用水域水質測定結果)[2]を見ると、今回の結果からは(湖沼・海域に対する基準を河川に適用することにはなるが)広瀬川(牛越橋)の全リン濃度は類型 3<sup>3</sup>に当てはまると言える。また、「付表 1 河川の BOD の水域毎データ(都道府県別)」によると、広瀬川は類型 A~B に当てはまり、水道に使用することができたりサケやアユなどの生物が住むことができる。

全リン濃度が近い湖沼・海域<sup>4</sup>には下久保ダム貯水池(神流湖)、小河内貯水池、寺内ダム、松原ダム貯水池、東京湾(ホ)、浜名湖(ロ)などがあり、これらの湖沼・海域は(湖沼・海域と河川の基準は違うが)概ね同じような類型に当てはまっている [2]。また、今回の測定を通して、広瀬川の汚染は深刻ではなく、むしろ都市圏を流れる川としては汚染がすくない部類に入ると感じた。

配付された資料では、広瀬川の、牛越橋以外の場所ではオルトリン酸態リン濃度とモリブデンブルー法を適用した酸化分解後の試料水吸光度(セルの値は引いてある)表 5 のようである。また、表 5 には資料の数値を用いて求めた全リン濃度 [mg/L] と有機態リン濃度 [mg/L] もまとめた。

表 5: 牛越橋と、それ以外の場所での、オルトリン酸態リン濃度と試料水吸光度

	オルトリン酸態リン濃度	試料水吸光度	全リン濃度	有機態リン濃度
作並 関山峠付近	3 $\mu$ g/L	0.024	0.0026 mg/L	0.0004mg/L
作並川崎入口付近	4 $\mu$ g/L	0.037	0.0090 mg/L	0.005mg/L
牛越橋	19 $\mu$ g/L	0.079	0.029 mg/L	0.010 mg/L
若林 千代大橋下	18 $\mu$ g/L	0.075	0.026 mg/L	0.008mg/L

仙台市の下水道処理人口普及率は令和 2 年度末の時点で 98.7% であり [3]、生活排水は広瀬川にほとんど流入しないとみなせるが、下流域ではリン濃度の増加がみられる。この原因としては、たとえば広瀬川の上流には田や畑があり [4]、リンが農作物という形で抜き取られているのに対して下流では田や畑が少ない [4] からリンの消費量が少ない、ということが推測される。千代大橋よりも下流には広範囲に田や畑が広がっている [4] ため、そこでのリン濃度を測定すれば仮説が正しいか確かめられる可能性がある。

また、有機態リン濃度は場所によって大きく変わらないが、無機態リン濃度は下流に行くとき大きく上昇するという傾向も読み取ることができる。このことから、生物は上流と下流のどちらにも存在して、有機態リンを供給しながら有機態リンを無機態リンへと分解していることが推察される。

今回は MAP 法を用いると 98%ほどのリンを回収できるという結果が出た。検量線が原点を通過していないことからこの結果の妥当性には疑問が残るが、少なくとも MAP 法がある程度有効であるという事は示せた。

<sup>3</sup>私の環境では、ローマ数字が使えない。

<sup>4</sup>環境省の資料には、河川のリン濃度は載っていない。

最後に他の水系と広瀬川を比較して、広瀬川の環境について考える。今回は松島湾と広瀬川を比較する。松島湾の全リン濃度は0.034~0.10mg/Lであり[2]、全体的に広瀬川的全リン濃度より高い傾向にある。COD等は水産生物の生育に適する程度から国民の日常生活において不快感を生じない限度であり、広瀬川のほうが汚染は進んでいないといえる。

## 6 結論

本実験課題では、まずリン標準溶液の吸光度を測定して検量線を作成し、それを用いて広瀬川の水のリン濃度を調べたり、液体肥料にMAP法を適用してどのくらいリンを回収できるか調べたりした。その結果、牛越橋での全リン濃度を求めることができ、他のデータと比較したり地理情報と関連付けて考えたりすることで、上流・下流でのリン濃度の違いや、他の水系と比べた広瀬川の環境や、MAP法の有効性について考えることができた。

## 参考文献

- [1] Thermofisher Scientific 社「イオンクロマトグラフィーにおけるデータ解析(その3) 検量線」  
<http://tools.thermofisher.com/content/sfs/brochures/DS0012T-JA.pdf>
- [2] 環境省「公共用水域—水質測定結果」から、令和元年度公共用水域水質測定結果(45~48, 72, 115~117, 120, 123, 131, 134~136 ページ)  
<http://www.env.go.jp/water/suiiki/>
- [3] 日本下水道協会「都道府県別の下水処理人口普及率」  
<https://www.jswa.jp/sewage/qa/rate/>
- [4] 国土地理院「地理院地図(電子国土 Web)」  
<https://maps.gsi.go.jp/#13/38.272576/140.809107/&base=std&ls=std&disp=1&vs=c1j0h0k0l0u0t0z0r0s0m0f1>