

自然科学総合実験レポート

受講日 4月28日, 5月13日

課題番号： 課題2 実験課題名：リンの分析による広瀬川の水質評価

学籍番号：C3TB#### 氏名：

共同実験者：

表：正規の授業を受講した。

裏：正規の授業を受講した。

実験の目的

水質は、我々の生活環境を左右する要素の一つである。その理由は、我々が暮らす地球のなかで我々が使用できる河川・湖沼の水量は非常に限られており、水質が悪くなると、その水量は減る一方だからである。水質の保全のためには、まずその河川の水質を知っておく必要があり、汚染されていた場合、改善のための手立てを考える必要がある。水質汚濁に関する問題として挙げられるものが、富栄養化である。富栄養化を起こす栄養塩には様々な物質があるが、その中でもリンは多くの動物が利用している物質である。水質汚濁を測る指標の一つにリン濃度が挙げられることから、水中からリンを取り出すことができれば、水質の保全とリンの再資源化が同時に見込める。リンの再利用が容易に行えると期待できる水のリンを除く方法の一つに、MAP法がある。以上のことから、東北大学の身近にある広瀬川の様々な場所から採取した水に関し、リン濃度を測定し、水質について考察するとともに、液体肥料にMAP法を施すことによるMAP法の有効性を考察、広瀬川の水質保全に関して議論することを実験の目標とする。

実験の原理

広瀬川の河川水の全リン濃度の測定方法について、吸光分析法を用いて測定した。分光光度計を用いることによって試料の吸光度を測定することが可能である。単一の化学種を溶質とする溶液に関しては、Lambert-Beerの法則が成り立ち、吸光度と濃度に比例関係が成り立つ。このことから、異なるリン濃度の溶液で吸光度を測定することでリン濃度と吸光度の関係が現れた直線を得ることができる。この線を検量線として、広瀬川から採取した水の吸光度から直接リン濃度を求めることができる。ただ、今回の実験で使った試料は分解処理を施してあるため、加えた試薬分の補正は必要である。この分解処理はモリブデンブルー法を用いてリンの定量を行うためである。モリブデンブルー法で定量できるのはオルトリン酸態リンのみであるため、全リン濃度を分析する際は分解処理を施す必要があった。以上の結果から、広瀬川の水質について議論する。

また、MAP法について、MAP法を施した液体肥料と施していない液体肥料から吸光度を測定し、全リン濃度を求め、リン濃度の減少の割合、リンの回収率を求める。リンの回収率からMAP法のリン回収の有効性がわかる。

実験方法

実験で用いたセルは個体ごとに吸光度に違いがあるため、セルごとの吸光度の違いを補正できるように個体の差を把握しておく必要がある。そのため、まず、使用するセルに傷や破損がないことを確かめ、セルの内側と外側を流し、イオン交換水で洗浄した。私達が使用したセルは既に摺りガラスの面に目印がついていたため、この目印を利用してセルを判別した。次に、セルの7割以上ほどまでイオン交換水を入れ、セルの摺りガラスでない面から反対側を見通し、汚れや水滴、気泡がないかを確認した。問題がなければ、セルを紫外-可視分光光度計のセルホルダーにセットし、880nmにおける各セルの吸光度を記録した。

記録が終わったら、次に、リン濃度と吸光度の関係を調べるための検量線の準備をした。まず、事前に準備されていた濃度 0.025, 0.050, 0.075, 0.100mg/L のリン溶液 15mL をホールピペットを用いてそれぞれ別の三角フラスコに量り取った。その三角フラスコそれぞれ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用いて加え、それぞれの容器を混合し、室温下で約 15 分放置した。この 15 分放置した溶液を用いてセルを 2, 3 度共洗いしたのち、セルの 7 割ほどまで溶液を入れ、分光光度計で吸光度を測定、記録した。この際、先ほど行ったセルの補正を考慮に入れた。私達の班では、この結果と班の検量線の仮定が異なっていたため、仮定とのズレが大きかった 0.025mg/L, 0.050mg/L の溶液に関して再実験を同様に行い、追加としてイオン交換水でも同様の実験を行った。

続いて、広瀬川の 4 地点から採取して分解処理の施された広瀬川の水を 4 つの三角フラスコにホールピペットを用いて、15mL 量り取った。検量線の作成時と同様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によって加え、混合し、室温で約 15 分放置した。この溶液でセルを共洗いし、溶液をセルの 7 割程度まで入れ、同様に分光光度計で吸光度を測定、記録した。

最後に MAP 法に関する実験をした。事前に用意されていた液体肥料に MAP 法を施した試料と液体肥料をイオン交換水で薄めた試料から、100mL メスフラスコにマイクロピペッターで 100 μ L とり、どちらもイオン交換水を標線まで加えて希釈した。希釈したそれぞれの溶液を適量乾いた三角フラスコに移し、ホールピペットでさらに別の三角フラスコに 15mL 量り取った。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、混合し、約 15 分室温で放置した。これまで同様、この溶液を用いてセルを共洗い、分光光度計を用いて吸光度を測定、記録した。

結果

最初に4種のリン濃度の異なる溶液で吸光度を2度測定し、検量線を作成する実験を行った。以下に示す、表1は得られたデータをまとめたものであり、図1は表1のデータを方眼紙にプロットしたものであり、リン濃度(mg/L)と吸光度(Abs)を示している。リン濃度が0.025(mg/L)から0.050(mg/L)までの間に急速に吸光度が大きくなっており、逆にリン濃度が0(mg/L)から0.025(mg/L), 0.050(mg/L)から0.075(mg/L)の間では吸光度の増加の仕方他の区間より相対的に小さくなっている。増加の仕方が頻繁に変わるのに疑問をもち、私達の班では原点を通る直線が引けると仮定して、0.025(mg/L), 0.050(mg/L)の溶液に関して再実験を行い、追加でイオン交換水のみのも状態でも同様の実験を行った。図2は再実験、追加実験の結果を示している。表2は再実験をしたデータを表1に反映させたものであり、図2は表2のデータを方眼紙にプロットしたものであり、図2で引けた検量線は原点付近を通り、吸光度がリン濃度と比例関係にあるような線が引けた。このような回帰式が引けることは Lambert-Beer の法則が成り立っていることを示している。

表1

リン濃度(mg/L)	吸光度(ABS)	
	1回目	2回目
0.025	0.039	0.037
0.050	0.190	0.192
0.075	0.232	0.232
0.100	0.311	0.309

表2

リン濃度(mg/L)	吸光度(ABS)
0(イオン交換水)	0.003
0.025	0.093
0.050	0.174
0.075	0.232
0.100	0.311

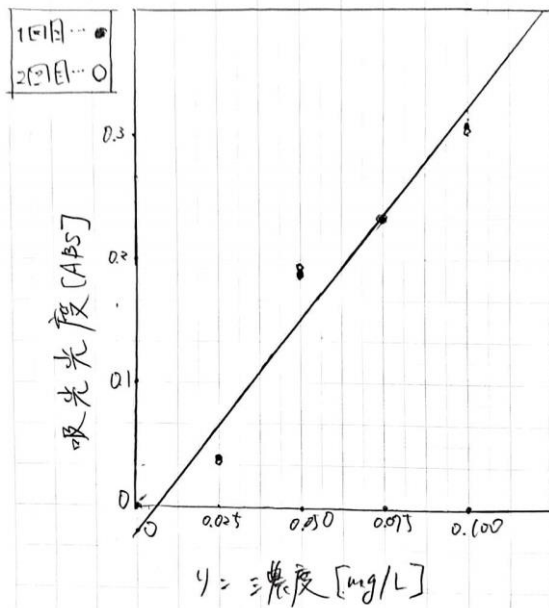


図1 リン標準溶液におけるリン濃度 (mg/L)と吸光度の関係。直線は、1回目のデータを最小二乗法によって線形に回帰した式である。直線とデータ値の乖離が大きいリン濃度0.025(mg/L)、0.050(mg/L)に関して再実験を行うことにし、そのデータを反映したものが表2でありプロットしたものが図2である。

吸光度を y 、リン濃度を x とすると式は、 $y=3.429x-0.021$ と表された。

HS-VI-17-7-7 180-200

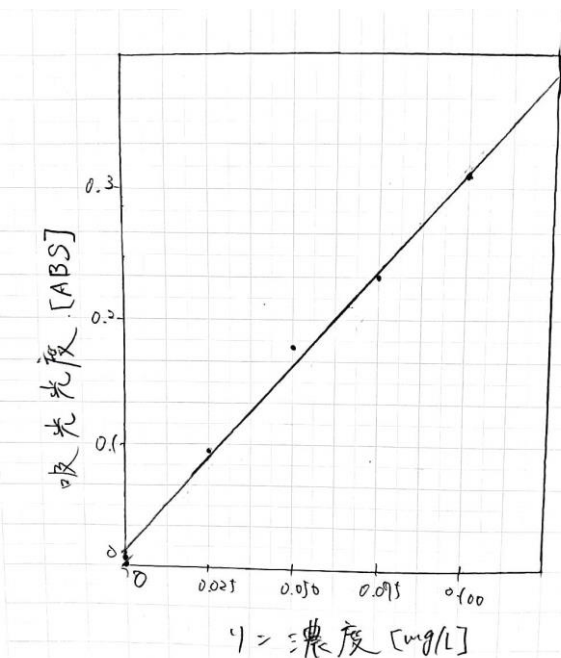


図2 図1の1回目に測定したデータのうち、0.025(mg/L)、0.050(mg/L)に関して再実験したデータ(表2)をプロットしたものである。直線はデータを最小二乗法によって線形に回帰した式である。図1よりデータと直線の乖離が少ないことがわかる。

図1同様に x,y をとると、回帰式は、 $y=3.004x+0.012$ と表された。

次に、広瀬川流域各地点で採取した水の吸光度から図 2 の検量線を用いて直接求めた全リン濃度を表 3 に示す。

表 3

場所	吸光度(ABS)	リン濃度(mg/L)
関山峠付近	0.020	0.003
作並川崎付近	0.031	0.006
川内牛越橋付近	0.069	0.018
千代大橋付近	0.076	0.022

表 3 のリン濃度の値は酸化分解処理を施してあるため、補正して元の試料のリン濃度を求めたものを表 4 に示す。

表 4

場所	リン濃度(mg/L)
関山峠付近	0.004
作並川崎付近	0.007
川内牛越橋付近	0.022
千代大橋付近	0.026

表 4 から、下流に行くほどリン濃度が上昇する傾向にあることが読み取れた。

原水が加水分解性リンを含まないものと仮定して、表 4 の結果と事前に提示されていたオルトリン酸態リン濃度から、原水のうち有機態リンとして存在していたリン濃度を求めた。その結果を表 5 に示す。

表 5

場所	リン濃度(mg/L)
関山峠付近	0.001
作並川崎付近	0.003
川内牛越橋付近	0.016
千代大橋付近	0.013

表 5 から下流にかけて有機態リンのリン濃度が増加する傾向があるとわかるが、牛越橋付近で最も高い値が出ており、牛越橋付近から千代大橋付近で有機体態リンのリン濃度が減少するという結果になった。

最後に液体肥料と MAP 法の実験から求めた液体肥料のリン濃度を表 6 に示す。

表 6

	吸光度(ABS)	リン濃度(mg/L)
MAP 未処理	1.445	0.477
MAP 処理	0.031	0.006

表 6 から、MAP 処理によってリン濃度が大幅に低下したことがわかり、その回収率は 98.7%にのぼると読み取れた。よって、MAP 法はリンの回収に有効であるとわかった。

参考として、実験で使用したセルの補正值を表 7 に示す。

表 7

	吸光度(ABS)	吸光度(ABS)
表：リン濃度(mg/L),裏：地点	表	裏
表：0.025 裏：関山峠	0.140	0.148
表：0.050 裏：作並川崎	0.130	0.148
表：0.075 裏：千代大橋	0.133	0.147
表：0.100 裏：川内牛越橋	0.140	0.147

設問への回答

問題1に関して、実験の原理をまとめると、広瀬川の河川水の全リン濃度を計測するために、分光光度計、モリブデンブルー法を用いて、ペルオキシ二硫酸カリウムを用いて分解処理した全リン濃度の異なる試料から吸光度を測定し、リン濃度と吸光度の関係を表す。この際、ある単一の化学種の濃度と吸光度には Lambert-Beer の法則が成り立つ。この計測されたデータから広瀬川の水のリン濃度を測定する基準となる検量線が引け、広瀬川の各4地点で採取した水に同様の処理を行い、検量線から全リン濃度をもとめることが可能である。この際、分解処理によって全リン濃度が少し低く測定されるため、補正する必要がある。測定した結果から、広瀬川の水質について考える。

MAP 法の有効性について、液体肥料に MAP 法を施し、MAP 法未処置の液体肥料とリン濃度の減少度合いを測定し、リンの回収率を考えることで MAP 法の有効性を議論する。この際のリン濃度の計測方法も分光光度計を用いた吸光分析法で行う。

問題2に関して、自分の実家から一番近い富山県の早月川のリン濃度(*1)と広瀬川のリン濃度を比較した。早月川の全リン濃度は 0.018(mg/L)であった。早月川は平均勾配 8.3%の急流河川であり、扇状地を形成している(*2)。広瀬川と環境の違いは見られるが、早月川のリン濃度と比較すると、今回の4地点での平均のリン濃度をとった場合、0.015(mg/L)となるため、広瀬川の全リン濃度の方が低いとわかる。早月川での全リン濃度の計測地点は早月橋であり、早月橋は下流域に立地している。広瀬橋の下流域と比較すると、千代大橋付近で全リン濃度が 0.026(mg/L)であり、早月橋での全リン濃度を上回っている。原因として考えられることが、早月川は急流であり、上流から下流までの距離が短いことや、早月川流域と広瀬川流域の人口、施設の違いが挙げられる。上流から下流までの長さについては、土壌から得られるリンの量が減ると考えたからだ。また、早月川は急流で、流れに巻き込まれる危険性が高いため、河川敷に人が運動したり遊んだりできる場所はないのに対し、広瀬川流域は早月川と比較すると流れが穏やかで人が川に近づきやすい。そのことを考慮に入れると、人の出すゴミや流れによる浸食作用等による土壌の違いから広瀬川流域の全リン濃度が高くなったと考えた。また、サイトには全リン濃度の値のみしか書かれていなかったが、人があまり関わらないと考えた早月川の全リン濃度の内訳は有機態リンが多いと予想した。理由は後術の考察の(*4)から、人間が出すゴミに含まれるリンは無機態リンが多く含まれると考え、人の往来が少ない早月川流域では無機態リンが少なくなると考えたからである。これらから、早月川の環境を基準にして考えると、広瀬川の環境は人為的な影響があり、特に下流域で無機態リン濃度が高くなると考えた。

考察

検量線に関して、リン濃度が 0.000(mg/L)において、リンが含まれていないのだから、モリブデン酸アンモニウム-アスコルビン酸混合液を加えても吸光度は変わらないと考えていたが、表 2 より、0.003(ABS)の結果が得られた。このことに関して、混合液自体の色やセルの汚れが影響を与えたと考えた。また、検量線のデータに関して、表 1 と表 2 で使ったセル、分光光度計が異なっていたため、精度は確かなものではないと考える。表 1 のデータが再実験の際(表 2)と異なっていたことに関して、データが検量線から乖離していたリン濃度 0.025(mg/L),0.050(mg/L)は、どちらも実験の途中で試料が足りなくなったという共通点があった。このことから、試料を新たに追加した際に試料のリン濃度が変わってしまったのではないかと考えられる。また、プロットできたサンプル数が 5 つしかないため 1 つの誤差で回帰される直線が大きく変わることもあるため、精度をより良いものにするならば、サンプル数を増やす必要があると考えた。

テキストの日本の主な湖沼、海域における全リン濃度の記述を参考にして、広瀬川の汚染度合いについて考えた。表 4 より、広瀬川的全リン濃度は平均をとると 0.015(mg/L)とわかる。この値を参考にすると、大都市が多い関東地方や阪神地方の湖沼、海域よりリン濃度が低く、同じ宮城県内の湾とほぼ同じ値であるとわかる。表 4 から、下流に行くほどリン濃度が高くなることもわかる。これらのことから、全リン濃度は都市や下流といった相対的に人口の多い場所で増加すると言え、そのことは工場は比較的下流に多く、工場排水などにリンが含まれることにも裏付けられる。したがって、広瀬川の汚染度合いは場所によって前後するが、他の宮城県の湾と同じ程度で、地方都市の湖沼、海域より高く、都心や工業地帯より低いと言える。

また、生活排水が広瀬川にほぼ流入しないとするときの下流域のリン濃度の増加の理由について考えた。Google マップを参照(*3)すると、リン濃度が増加牛越橋周辺から下流には緑地や遊具広場、スポーツができる場所が多くあると分かった。工場などはあまり多く見られなかったことから、工場排水の影響も少ないと考え、リン濃度の増加の要因となったのは人の廃棄物ではないかと考えた。リンの含まれる食材に関して調べると(*4)、有機リンを多く含むのは肉や魚、卵、乳製品といったたんぱく質の多い食品であり、無機リンが含まれるのはインスタント麺や缶詰、ハムやベーコンといった加工食品の添加物であるとわかった。表 4, 5 から、牛越橋付近から千代大橋付近にかけて全リン濃度が増加しているのに対し、有機態リン濃度が減少している結果になったことから、この区間にかけては無機態リン濃度が増加したとわかった。これらのことから、牛越橋下流の流域では人の食べたものの袋に付着した食品添加物やインスタント麺のカップなどが捨てられることによって無機態リンの濃度が増加したのではないかと考えた。

今回行った4つの地点での計測から表5の有機態リン濃度が減少したことから有機態リンが酸化や加水分解によって無機態リンに変化したと考えた。また、どの区間においても全リン濃度が増加していることから、人のあまり住んでいない流域でもリン濃度は増加しており、リン濃度の増加には人だけでなく河川の周囲の土壌や環境も関係していると考えた。その考えをより深めるために、今回の4計測地点以外での計測を行い、細かい濃度の変容を見る必要があると考えた。

MAP法に関して、リン濃度の大幅な減少が見られた。ただ、リン濃度を減らしすぎると環境に良いわけではなく、栄養が減ってしまうことにもつながる。実験の際、MAPを生じた試験管の上澄みをとることの意識をしていなかったため、その誤差もあると考えた。ただ、リン濃度の減少、リンの回収が可能であることは表6の結果から確認できたため、水質の改善のためにMAP法は有効であるとわかった。また液体肥料は、図2の中におさまりにくいほどリン濃度が高く、回帰線から濃度を求めたが、実際の値との誤差は大きくなっている可能性がある。

実験を通しての改良点としては、今回の実験は室温下で行ったが、気温、水温の変化によってリンの分解の速さや量にも影響があると考えたため、温度変化についての議論の余地があることと、実験中の細かなミスが挙げられる。また、再実験をした際、表の授業で使った分光光度計と異なる分光光度計を使用したため、異なる分光光度計のデータが混ざったことも誤差の原因になりうると考えた。

広瀬川の水質保全のためには、MAP法が有効であるとわかったが、MAP法によるリンの回収に保全の全てが担えるわけではないため、私達がリン濃度を増加させない努力をすることも重要であると考えた。有機態リンは自然から供給されることが多いため、下流域で増加する無機態リン濃度に着目して、無機態リンの原因である食べ物などが付着している可能性のあるゴミを減らす活動なども取り入れる価値はあるのではないかと考えた。

結論

今回の実験では、広瀬川の水質保全に関して、リン濃度という観点から吸光分析法を用いて実験を行った。その結果、全リン濃度は下流に行くにつれて増加していき、特に下流で無機態リンの増加がみられた。また、MAP法に関して、リン濃度の減少が確認でき、リン回収の有効性を確認できた。これらのことから、広瀬川の水質保全には、人為的な原因を減らすのも有効な手段であるが、MAP法を取り入れてリン濃度の維持と自然界への還元のどちらも見込めるということがわかった。

(参照)

(*1) 富山県 水質汚濁の現況 39枚目より

(<https://www.pref.toyama.jp/documents/7697/h17.pdf> 閲覧 2023/05/17).

(*2) 早月川河口 (<https://tatekuro.jp/enjoy/pointDetail.php?id=53> 閲覧 2023/05/17).

(*3) Google マップより

(<https://www.google.co.jp/maps/place/%E5%AE%AE%E5%9F%8E%E7%9C%8C%E4%BB%99%E5%8F%B0%E5%B8%82%E9%9D%92%E8%91%89%E5%8C%BA+%E7%89%9B%E8%B6%8A%E6%A9%8B/@38.2680727,140.841732,717m/data=!3m1!1e3!4m6!3m5!1s0x5f8a29b48999cb57:0x8175e68eac72fc83!8m2!3d38.2661751!4d140.8432144!16s%2Fg%2F11f410fx5k?hl=ja> 閲覧 2023/05/17).

(*4) (https://dialysis.medipress.jp/doctor_qas/10 閲覧 2023/05/17).

ここから提出後教師コメント(以下抜粋)

バランス良くまとめられているレポートで、考察もよくできていました。(個人的な好みですが)表3から5のデータは、一つの表にまとめた方が互いに比較しやすいと思います。液体肥料に高濃度のリンが含まれているように、農業とリンは切り離せない関係です。この辺りに目を向けると更に考察が深まるでしょう。