

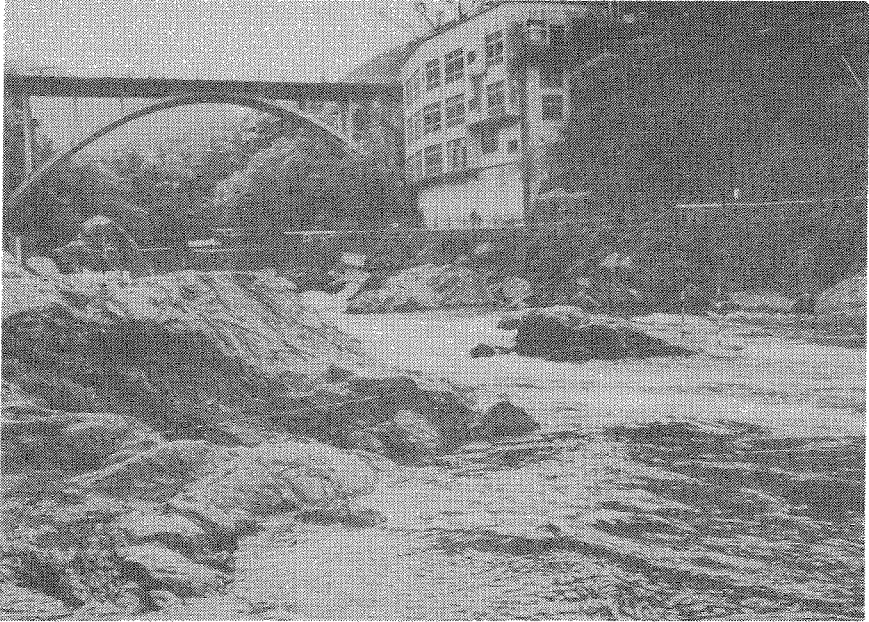
高校化学における多摩川の水質の 教材化に関する研究

—地球化学的自然観の形成をめざして—

1987年

小島和雄

都立立川高等学校教諭



多摩川御岳駅付近

玉堂の絵を思わせる多摩川の急流の景観。カヌーレース場としても有名。

目 次

はじめに	1
I 研究の目的	1
II 高校化学教育における『河川水の教材化』の意義	2
III 研究の方法	3
1.1. 調査・研究の計画	3
2. 調査・研究の場所	7
3. 調査・研究の組織	7
IV 研究内容及び調査結果	8
〔生徒による研究篇〕	8
◆わがクラブの横顔	12
第I部 昭和58年度化学部研究報告	14
第II部 昭和59年度化学部研究報告	32
第III部 昭和60年度化学部研究報告	67
◆多摩川の水をメインテーマにして3年	127
第IV部 昭和61年度化学部研究報告	130
〔教師による研究篇〕	183
第I部 多摩川の水質の教材化に関する研究	185
第II部 河川水の有機汚濁に関する研究	225
第III部 水質データのコンピュータ処理	245
第IV部 化学実験テキスト内容	295
V 参考文献一覧	355
あとがき	364

はじめに

新学習指導要領の改訂にともない高校理科は、「理科Ⅰ」、「理科Ⅱ」、「物理」、「化学」、「生物」および「地学」に組み換えられた。特に「理科Ⅰ」、「理科Ⅱ」は従来の学問体系にとらわれない新しい発想で自然を統一的に把握させるという目的をもっている。しかし、これらの科目が全国的に実施されるようになった現在、教育現場において自然を統一的にとらえ、地球をトータルな視点から教えるといった所期の目的がよく達成されているとはいいがたい。

教える教師の側には、「物」・「化」・「生」・「地」という学問領域から脱皮できない体質が、思ったより根強く残っており、これが結局「理科Ⅰ」の教科書を「総合化」というよりむしろ「分割化」へと走らせてしまう結果となった。

「化学」においては、物質を重視するという改訂の主旨はかなり浸透しているが、それがかえって古典的な記述的内容に傾斜させる原因となり、「生きた化学」、「地域に根ざす化学」からは遠く隔てられた感がある。

こうした状況の中で多摩川という自然をとりあげ、そのありさまを様々な科学的手段を用いて解析し、地球化学や生物地球化学更には陸水化学や化学生態学という新しい学際的な視点から迫っていく「化学教材」の作成こそ緊急に求められていることと思い、本研究に着手した。

筆者らは本調査・研究が新しい高校理科の目的を達成させるための一助となるばかりでなく、「多摩川」を根底とした都民の郷土愛を育て、その自然の恩恵に感謝する心を培う点で、多大な効果をもたらすものであると確信する。

これまで、筆者は主として化学クラブの活動の一環として多摩川を中心にその支流（浅川・秋川など）の水質の基礎的調査を重ねてきた。その結果、高校生にもかなり信頼性の高い水質のデータを収集することが可能であることがわかった。その昔、菅原健博士が東京高校の生徒グループを率いて水質調査活動を展開され、幾多の輝かしい成果を修められた事例は、本研究の原点とも言えるもので、筆者らが心の支えとしている貴重な手本でもある。多摩川の調査・研究を生徒とともに推進していくにあたり、筆者らは実際に博士の観測地点に赴き、水質データを更新するなどして、菅原方式の再現にも努めた。

したがって、本調査・研究は生徒による調査研究活動と教師自身による研究活動が一体となってなされなくてはならず、その足並みが揃ってこそはじめて成果が上るというものである。この点が本調査・研究の特色で、一般の調査・研究とはいささか性格を異にする点である。

I 研究の目的

従来、高校における化学の学習は、生物や地学のそれに比べて、野外（フィールド）に出てなされる機会が極めて少ない。そのため、生徒に生きた学問としての化学即ち生活や地域に密着した化学の役割を見失わせがちである。環境教育の重要性が叫ばれている現在、地球化学的視野に立った化学をフィー

ルドワークを通して学ばせることに筆者らは大きな意義を感じている。筆者ら東京多摩地区の理科教育をあずかるものにとって、「多摩川」は「理科教育」や「環境教育」のまたとない教材となりうる。この多摩川の水質を地球化学の見方や手法を生かしつつ、高校化学の教材や授業実践に体系的に組み入れることにより、新しい高校化学を創造すべく、筆者らは「多摩川の水質の教材化」の研究をすすめる。

そして、本調査研究によって、次代を担う若い都民の多摩川に寄せる関心を、「多摩川自然环境の保全・回復及びのぞましい環境の創造」といったより具体的な意識にまで高めることを目的として本研究を行う。

II 高校化学教育における『河川水の教材化』の意義

高等学校理科特に化学分野において、河川の水質を教材として活用することは、次にあげる各観点から見て有効であると思われる。

(1) サンプルが入手しやすい

河川はその大小を問わなければ、常に生徒の身近かなところに存在している。生徒の手による採水が容易で、特別の場合を除いては、無処理でもかなりの目的を果すことができる。

(2) 河川水中には基本的元素が多く存在する

小林氏は日本全国の河川225を調べ、その主要成分(水質)の平均値を下表のように示している。

表1 日本河川の平均水質 [mg/l]

Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	H ₂ CO ₃	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	SiO ₂	Fe (全)	PO ₄ ³⁻	NO ₃ ⁻ -N	NH ₄ ⁺ -N
8.8	1.9	6.7	1.19	31.0	10.6	5.8	19.0	0.24	0.02	0.26	0.05

それによると、イオンや分子に形態は変っているが、高校化学で学ぶべき原子番号20までの基本元素がほぼ揃っている。

(3) 定量分析の手法を通して化学理論を学ぶ

河川水の化学分析は、定性的な方法だけを取りあげても、化学の学習に役立つものが多い。定量分析は、生徒によっては難解に感じる者もあるが、河川の水質の数量化に役立つだけでなく、その分析方法の原理には高校で学ぶ化学理論と重なる部分が多く、これによって高校化学の応用を理解させたり、内容をより深く定着させるのに役立つことができる。

(4) 河川水の地球化学から環境教育へ

河川水中の元素の分布を調べ、水質の起源やその流下過程における変化を明らかにすることは、水の地球化学の命題に属する。高校において、河川水を教材に用いることは、こうした学問の息吹きに触れさせることにもなる。また、観測地点の水質が生ずる因果関係を明かすには、化学の他にも物理、生物、地学の幅広い知識や考え方が要求される。それ故、河川水の地球化学に目を向けることは、自然を統一的に捉えようとする新課程の「理科I」の精神にも通ずる。河川水を自らの手で集め、自ら

の手で分析することによって、生徒達は身のまわりの自然のからくりを目をみはるようになるだろう。「環境教育」はこんな生徒の心情の中から芽ばえるのが自然であると思う。

III 研究の方法

1. 調査・研究の計画

(1) これまでの研究経過

この10年来、筆者は前述の目的を達成するために、前任校（都立片倉高校）及び現任校（都立立川高校）において、主として化学クラブの指導の一環として多摩川とその支流（浅川、秋川等）の水質の基礎的な調査・研究を行ってきた。そして水質のうち基本的な項目、即ち水温、電導度、pH、カルシウムイオン、マグネシウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオンおよび塩化物イオン等の各濃度の測定や測定方法の工夫においてかなりの成果を取めた。同時に、河川の水質調査では、高校生にも教師の指導次第でかなり信頼度の高いデータを収集することが可能であることもわかった。そこで筆者は、教師と生徒が力を合わせて水質データを集め、それを高校化学の中にとり入れることによって、生徒に地球化学的自然観を育てるといふかねてからの構想を本格的に実現すべく、多摩地区で教鞭をとっておられる化学教師の有志らと共に「多摩教育化学研究会」を結成し、昭和58年度から組織的、計画的に本研究にとり組むこととなった。

(2) 昭和59年度調査・研究計画及び実施状況

- ① 本研究の全体像（ビジョン）の検討………現行の高校化学分野（「理科Ⅰ」、「理科Ⅱ」、「化学」）の中に「河川水」（「多摩川の水」）をどのように体系的にとり入れていくか。つまり、水や水質の物理的、化学的性質及び水質測定方法の原理を化学内容といかに関連づけてとり入れるか。地球化学的内容である元素の起源や分布、物質の収支、代謝、循環などをどのように体系化して教えるかなどをさまざまな視点から検討する。
- ② 水質の調査方法の検討………多摩川の水質に関する情報の収集及び文献の整理。サンプリング（採水地点、採水方法、サンプル数、年間測定回数など）及び測定方法（水質項目の決定、高校生向きの測定方法の工夫・改良、生徒に対する水質測定技術指導など）の検討。水質データの処理（有効数字の扱い、統計的方法、コンピューター導入など）の検討などを行う。
- ③ 水質の分光学的研究………教師による可視-紫外分光光度計の調整及びこれによる河川水の吸収スペクトル測定とその解析。

実施状況

昭和59年度の計画に従い、教師および生徒は、多摩川の水質に関する情報や文献の収集につとめ、それを参考にしながら、水質測定方法、測定項目、回数などを決定、水質調査を実施し、多くのデータを得た。生徒（化学クラブの部員）はデータをグラフ化して考察の便を図ったり、各水質項目ごとに測定方法のマニュアルを作成、次年度以降の測定に対してできる限り同一条件が

得られるよう配慮した。

教師による水質の分光学的扱いも予定通りに進み、基本データをまとめることができた。

水質データの処理方法については、特にコンピュータによるデータの蓄積方法を研究した。

(3) 昭和60年度調査・研究計画及び実施状況

① 生徒による水質調査研究

59年度に行った多摩川の水質に関する測定結果や測定方法にもとづき、60年度の水質測定項目、測定回数、測定場所（測定流域及び採水点）、サンプル数、測定手順・方法、データの処理方法……等を決定。これらに従って、化学クラブの生徒は水質調査を実施し、得られたデータの解析にあたる。

② 教師による水質調査研究

生徒と合同で採水したサンプルについて特にアルカリ度や酸度、紫外線吸収スペクトルの測定などを実施、又これまでに得られた水質データのコンピュータによる処理方法を検討、更に河川水の浄化機構を、モデル実験を通して解明する試みを開始。

実施状況

上記の①および②の計画に従って、生徒及び教師は採水、測定、データ処理方法の検討、測定結果に関する解析又は考察を行った。

特に測定場所を多摩川の本流全域約40地点〈広域採水点〉と支流である秋川水系（北秋川・南秋川）の約40地点〈狭域採水点〉に分けてとり扱った。測定項目は高校化学の教材としてふさわしい10項目（ Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Cl^- 、 PO_4^{3-} 、COD、pH、電導度、酸化還元電位、DO、4.3アルカリ度）を精選し基本項目とした。その他、必要に応じて NH_4^+ 、 NO_2^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、濁度なども加えていった。これらと同一地点の紫外線（UV）吸光度は教師が測定した。測定回数は原則として年4回（夏・秋・冬・春）とした。サンプルの数量は1地点で500 ml × 2本。試水は特別の場合を除きすべて無処理で測定し解析した。

生徒の手によって測定した水質データはすべてコンピュータを利用して蓄積し、それを必要に応じてグラフとしてとり出せるようにした。更に、水質項目間の相関図や相関係数を適宜とり出したり、各年度毎に相関係数の一覧表が得られるようにした。又教師の研究グループでは、「河川水の浄化に関するモデル実験」の研究を重ね、いくつかの知見について発表した。

(4) 昭和61年度調査・研究計画及び実施状況

① 水質の測定方法の教材化

水質の定量分析の手法を通して高校化学の理論を学ばせることは、高校化学教育においては極めて効果的な方法である。今年度は、既にクラブの生徒には定着しているキレート滴定法（ Ca^{2+} 、 Mg^{2+} ）、モール法（ Cl^- ）、比色法（ NH_4^+ 、 PO_4^{3-} ）、中和滴定（アルカリ度、酸度）、酸化還元滴定（COD、DO）および比濁法（ SO_4^{2-} ）などの各方法と原理を一般生徒にまで普及するための教材の作成を実施する。

② 水質の因果関係をさぐるための教材化

得られた水質データを利用して、各水質の項目相互間の関連（相関係数が高い項目対には溶解の機構が溶存の起源に類似性があるといわれる）をさぐるための教材を工夫して作る。これによって地球化学的自然観を育てる。ここではまた、教材にモデル実験を多くとり入れて自然をシュミレーションする実験の開発も行なう。更に、より多くの水質データを統計的に処理する教材も作る。

③ 高校化学実験テキストの作成

化学教材「化学実験テキスト～河川水から化学を学ぶ」を編集・発行。これを教材として活用し、授業実践（指導計画立案、実践、評価）を試みる。

実施状況

前述の計画①②③に従って「化学実験テキスト～河川水から化学を学ぶ」を完成した。

その他昭和61年度に実施した調査研究を次に示す。

① 生徒による水質調査研究

(i) 過去5年間の水質データの整理

各観点における5年間の平均水質の算出。

(ii) 水質項目ごとの測定方法の再検討と測定マニュアルの作成

(iii) 現地実験の実施

炭酸の平衡定数の測定、河川の自浄係数の決定

※ 以上の内容について第4回化学クラブ研究発表会にて発表。〈主催日本化学会関東支部（1987.4）〉

② 教師による水質調査・研究

(i) 水質データのコンピュータ処理に関する研究

データ入力、データ出力、グラフ出力、相関表出力、相関係数出力。

(ii) 河川水の有機汚濁の研究

(ア) 河川水の浄化に関するモデル実験(1)

(イ) 河川水の浄化に関するモデル実験(2)

(ウ) 河川水の浄化に関するモデル実験(3)

(エ) 河川水の教材化におけるCOD測定方法の検討

(オ) 河川水の自浄係数の算出について

(iii) 河川水調査におけるイオンメーターの利用

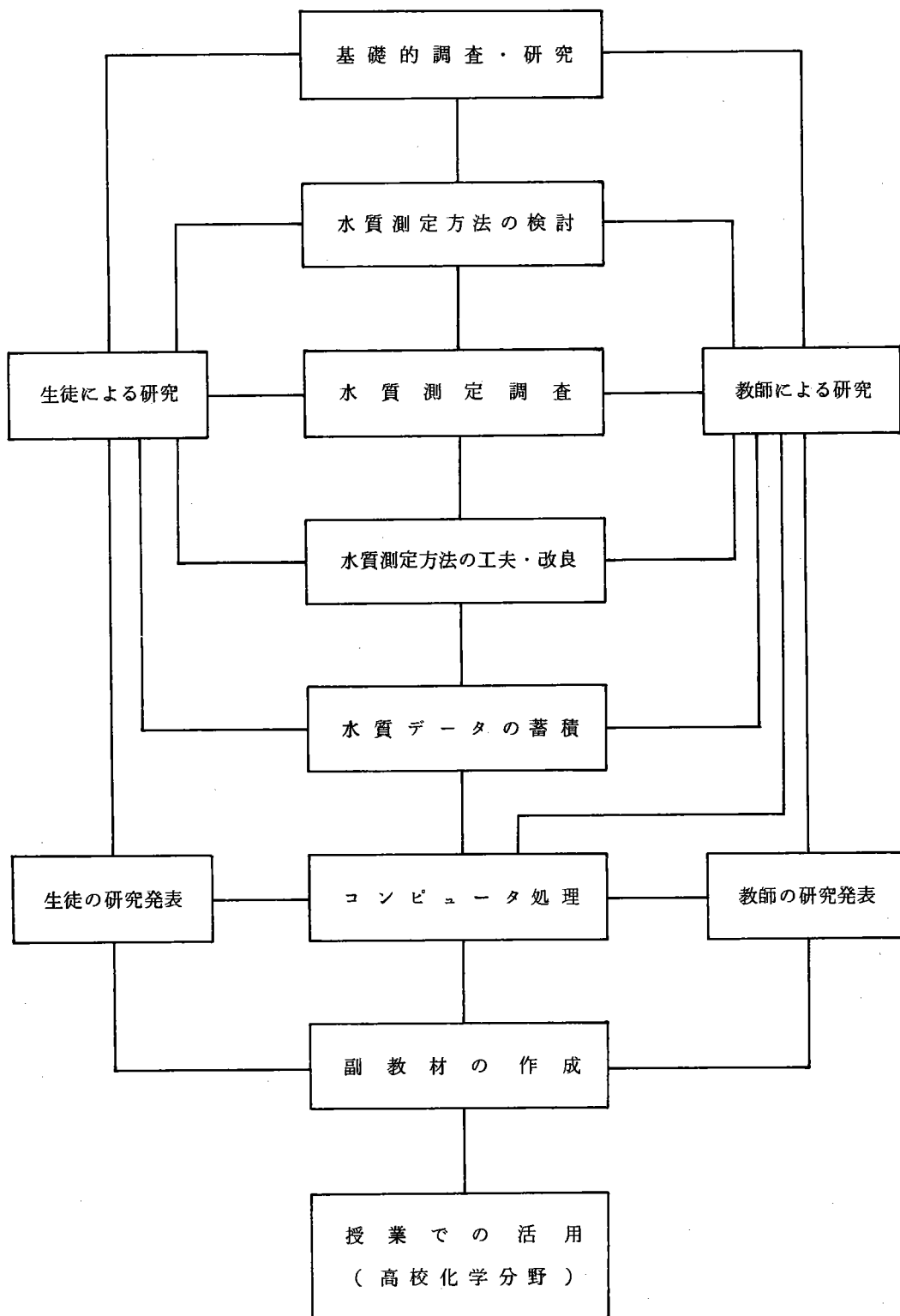
(iv) アルカリ度・酸度の高校化学における活用

(v) 比色分析法、比濁分析法の高校化学における活用

(vi) 水及び各種溶媒の分子測定

※ (ii)(ア)～(オ)と(vi)は日本化学会春季大会などの研究大会において発表済み。

(5) 調査・研究フローチャート



2. 調査・研究の場所

測定調査は多摩川の流域においてあらかじめ設定しておいた観測地点（多摩川全域約40地点及び秋川約40地点）にて行った。重点は生徒達の学区域でもある上流や中流においたが、必要に応じて下流、河口、支流及び他の河川からの水や学区域の雨水の測定も行った。

本研究の性格上、現地における観測や測定及び現地実験を重視してきた。現地に水質測定のための器材を運搬し、それを使用するの測定であるため、そのためのスペースのとれる観測地であることが必要な条件となった。

この他、目印としやすい橋の下や支流との合流点の下というのも観測地点決定の重要な条件となった〔本報告書中の写真参照〕。

サンプルを持ち帰っての実験室における測定ならびに研究のための実験やモデル実験は主として、都立立川高校化学実験室にて行った。また、必要に応じ、都立教育研究所化学研究室の施設・設備を利用させてもらった。

研究者間の打合せや学習会は都立立川高校化学教室の他、都立三鷹高校、都立青梅東高校、都立東村山高校の化学教室を利用させてもらった。このほか、高校生を対象とする調査や研究授業等は、原則として共同研究者の所属する学校においてこれを行った。

3. 調査・研究の組織

(1) 生徒による研究

生徒による調査・研究は、都立立川高校化学部が昭和58年～62年の全期間本研究に協力してくれた。従って、「生徒による研究」では都立立川高校化学部の部誌「ION」の内容を年度をおって掲載し、その研究報告とした。このほか、都立片倉高校（筆者の前任教）化学クラブ、都立東村山高校化学クラブ、都立第二商業高校化学クラブなどの研究の成果も、本研究の中に生かされており、副教材の作成にあたっては貴重な資料として、ところどころに引用されている。

(2) 教師による研究

教師の調査・研究の組織は、昭和59年度の研究の当初とは、構成メンバーおよび研究分担課題において多少の変動が生じ、研究組織もやや拡大したが、大勢においては所期の目的を達成するのに適正な規模におさまった。

以下、本調査・研究組織の構成メンバーを記す。

代表者	小島 和雄	都立立川高校教諭	望月 和幸	都立小石川高校教諭
	野田 為久	都立立川高校教諭	梶山 正明	都立瑞穂農芸高校教諭
	大町 忠敏	都立三鷹高校教諭	吉本 千秋	都立第二商業高校教諭
	塚越 博	都立忠生高校教諭	川合 文夫	都立多摩工業高校教諭
	大野 弘	都立東村山高校教諭	堀 美三夫	都立東大和高校教諭
	後藤 豊	城西大付属高校教諭	山岸 健	都立秋川高校教諭
	大平 健二	都立北高校教諭	伏見 忠	都立立川高校理科助手

IV 研究内容及び調査結果

〔生徒による研究篇〕

東京都立立川高等学校化学部 水質調査研究実践記録

1983～1987

わがクラブの横顔

～多摩川の水質調査をメインテーマに～

第I部 昭和58年度化学部研究報告

第II部 昭和59年度化学部研究報告

第III部 昭和60年度化学部研究報告

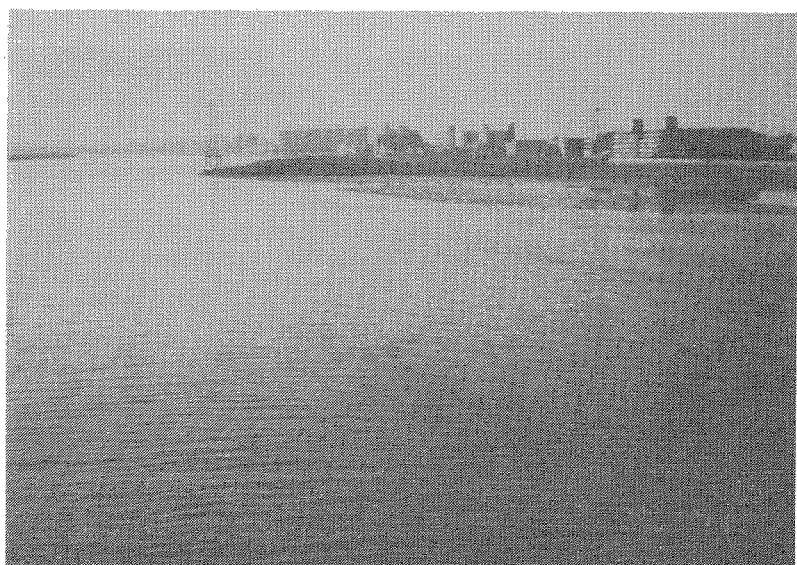
多摩川の水をメインテーマにして3年

～東京都立立川高校化学部～

第IV部 昭和61年度化学部研究報告



a 地点 (羽田河口付近)
1986年 冬



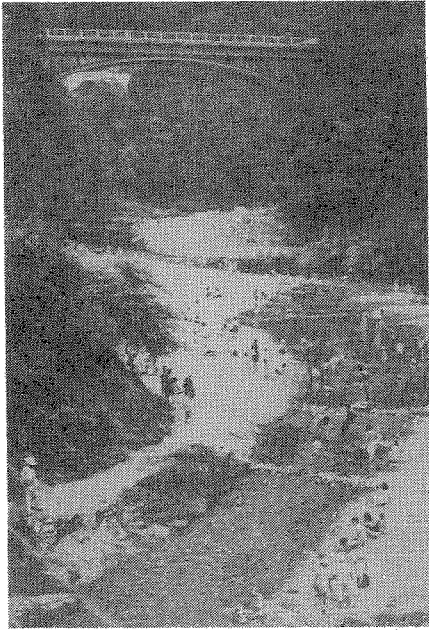
b 地点 (大師橋付近)
1986年 冬



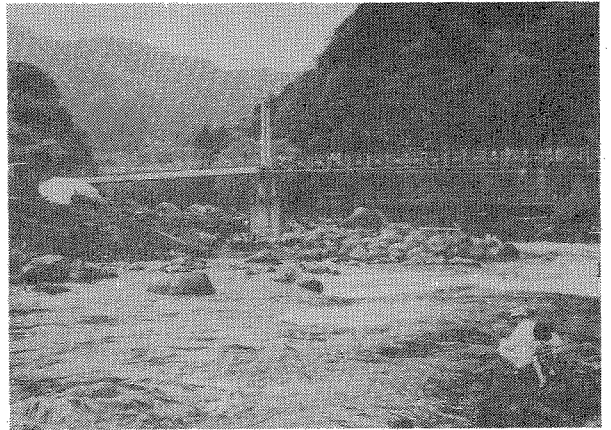
g 地点 (新多摩川橋付近)
1986年 冬



p 地点 (日野橋付近)
1985年 冬



I 地点 (昭和橋をのぞむ)
1984年 夏



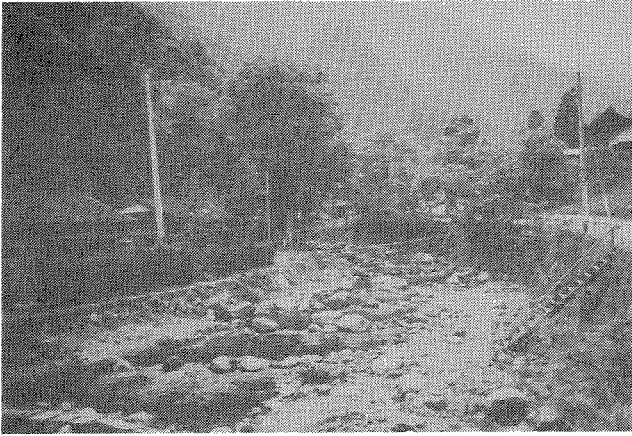
E 地点 (御岳橋下)
1985年 初夏



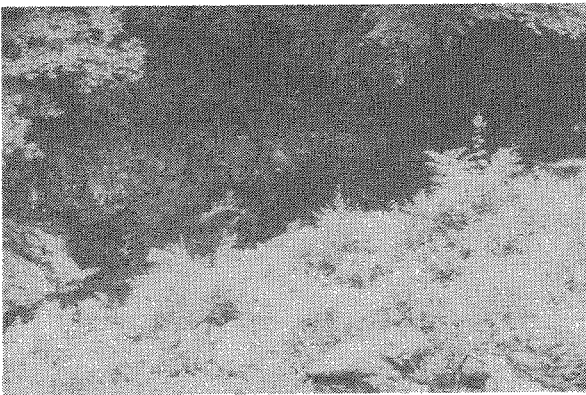
奥多摩駅 1984年 夏



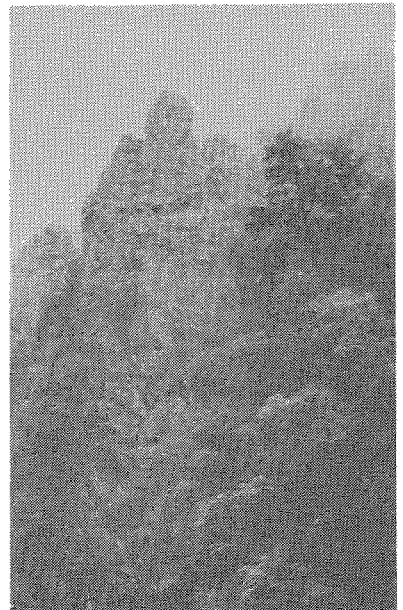
奥多摩湖 1982年秋



神戸川（北秋川支流）
1985年夏



南秋川支流 1985年夏



神戸岩 1985年夏

わがクラブの横顔
—多摩川の水質調査をメインテーマに—

小 島 和 雄

『化学教育』 第32巻 第5号 (1984) 別刷

わがクラブの横顔

—多摩川の水質調査をメインテーマに—

都立立川高校の化学部の歴史は古く、部誌「イオン」の初巻の発行年度だけからみてもざっと 30 年をこす伝統がある。この「イオン」という部誌は、今では年 1 回、立高祭のときに発行されるもので、その内容は 1 年間の部員の研究成果の発表が主であるが、時には部員の紹介や感想が機知あふれてしたためられている。わがクラブが過去 30 年間に何をしてきたかは、これらのページをおっていただけでもよくわかる。

研究テーマも多方面にわたっており、物質の抽出、合成、製造に始まり、電気化学、光化学、食品化学、定性・定量分析、においや色（顔料・染料）等、およそ高校生として関心のあるものはほとんど含まれているといえてよい。それぞれがよくその時代を反映しており、なかなか読みごたえがある。中には高校生にはとても手におえないようなテーマにも、おくせず挑戦し、背伸びしながらも何かをつかもうとするものもあり、勇敢な先達の足跡がうかがえてほほえましい。これに触発されて後輩たちも、更に高いものへ手をのばすという風習が続いている。その中で一つだけ変わらないものがある。「多摩川の水の研究」である。本校の校歌にも「玲瓏の水、百万の民の命をつなぐ源、流れて息まぬ多摩川の…」とあって、多摩川はいつの時代にも立高生の心のふるさととなっている。彼らにとって多摩川は、常に清く澄んでおらなくてはならず、その願いがテーマにも現れているのだろう。ここ数年の化学部のテーマを見ても、「多摩川の水質」がメインテーマの色彩を帯び「X線の回折で見るミクロの世界」（昭和 54 年度）、「物質の構造と性質」（昭和 55 年度）、「キレート化学」（昭和 55 年度）および「錯塩の合成と色について」（昭和 56 年度）など



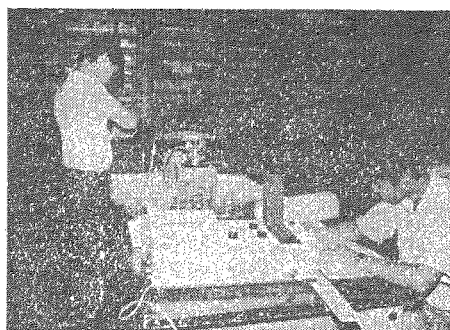
はむしろサブテーマ的性格をもっていたともいえる。したがって、昭和 57 年度に「キレート滴定法による多摩川の水質分析」という統一テーマに部員全員が一致団結して取り組むようになったのも、各自がこうした研究の流れをよく理解したからであろう。そして昨年、新入部員の増加とあいまって、長年の懸案でもあった「可視分光光度計」の購入が実現したのを契機に、多摩川とその流域の水質について、「物質の循環」、「生物との相互作用」および「水質汚染」等を数年間にわたって総合的に調査・研究してみようということで意見の一致をみ、即刻基礎的調査を実施した。その結果が、この春日本化学会関東支部主催第 1 回化学クラブ研究発表会において、「多摩川とその流域の水質に関する基礎的調査」と題して発表させていただいたものである。

このような化学部部員の努力が校内でも認められ、この夏からは 2泊3日の水質調査合宿というのが初めて許可された。立高化学部はじまって以来の快挙かもしれない。この合宿は今年が多摩川の上流の奥多摩にて行予定であるが、奥多摩湖や日原鍾乳洞近くの水を一昼夜にわたって連続観測することも可能になったので、その成果も大いに期待される。

また大変時宜をえた話であるが、このたび筆者がかねてからある機関に申請中であった「三カ年間の多摩川の水の研究助成」が認められる運びとなった。そのため化学部部員は、新たに「紫外・可視分光光度計」や「パソコン」のような文明の利器にも恵まれることとなり、それらをフルに活用することで、研究の幅も数段と広げられ、新しい高校化学クラブのイメージを創り出してくれるものと期待している。

日頃の授業では体得させられない「真の自然の探求」を、筆者はこの「多摩川の水の研究」を通して部員の一人ひとりに体得してもらいたいと願ってやまない。

（小島和雄・東京都立立川高等学校）



可視分光光度計による NH_4^+ -N の測定

第 I 部 昭和 58 年度化学部研究報告

昭和 58 年度化学部々員紹介

- 顧問教諭 ・小島和雄 ・渡辺マリ子
- 2 年生 ◎藤井秀治 (2G) ○折原智明 (2A)
- △平野健一 (2G) ・金井尚 (2G)
- ・飛鳥嘉伸 (2F) ・高橋賢 (2G)
- ・鶴町康則 (2A) ・杉田年美 (2B)
- 1 年生 ・川原秀行 (1H) ・鈴木康之 (1A)
- ・岩浪直子 (1H) ・野村恵子 (1F)

◎印 部長

○印 部代表

△印 会計

第1回化学クラブ研究発表会

主催 日本化学会関東支部

プログラム

1. 日時 昭和59年4月1日(日) 13:00~16:30
場所 青山学院大学青山キャンパス1号館131教室

2. プログラム

(司会) 池本 勲・山本 隆一

(1) 開会の挨拶 日本化学会会長 長倉 三郎

(2) 研究発表 (13:10~13:55、1件15分)

1) 紙製ロケットとその推進剤について

(都立忠生高) 池田 英司・稲塚 宗則・大道 隆幸・古館 肇・半澤 博太
○小野寺亜貴子

2) 瞬間冷却バックの分析・試作一吸熱反応について一

(光塩女子学院) 荒木 留理・江口 恵子○佐久間亜紀

3) アモルファス金属Al-Snの物性研究

(東海大高輪台高) ○一柳 智仁・平山 善裕・林 重信○阿部 太一
齊藤 融○伊藤 学

(3) 質疑応答 (13:55~14:05)

(4) 研究発表 (14:05~14:35、1件15分)

4) ペーパークロマトグラフによるRf値決定に関する諸条件

(中央大杉並高) ○安森佳代子・林田 昌子・美馬 正恵・浅原 隆二
岡安 徹・北野 昌次・福田 圭輔・西村 徹

5) 二酸化炭素を使用した簡易型ガスクロマトグラフについて

(雙葉高) ○大橋 佳子・増田 理麻・日比野由紀・村山 郁子・飯田 洋子
行々 佳子・佐藤美奈子

(5) 質疑応答 (14:35~14:45)

(6) 休憩 (14:45~15:00)

(7) 研究発表 (15:00~16:00、1件15分)

6) 目黒川の水質検査

(駒場東邦中・高) ○菊池 好行・石村 智志・大佐古佳明・布山 裕一
畑山 健・下重 宗久

7) 多摩川の水質検査についての研究

(都立小石川高) ○関 登・西村 宇司・荒尾 和史・楠原 誠一
佐藤 幸次・菅原 太郎・谷口 優樹

8) 多摩川とその流域の水質に関する基礎的調査

(都立立川高) ○川原 秀行○岩浪 直子・鈴木 康之・野村 恵子・藤井 秀治
折原 智明・平野 健一・高橋 賢

9) 多摩川の水質調査について

(都立西高) ○樋口 三郎・小笠原直子・白井 基晴・宮坂 武志・田中 文彦
戒能 隆生・岡崎 洋文・大場 正士

(8) 質疑応答 (16:00~16:10)

(9) 表彰式・閉会の挨拶 (16:10~16:30) 日本化学会関東支部支部長 平井 英史

多摩川とその流域の水質に関する基礎的調査(第1報)

(都立立川高校) ○川原秀行 ○岩波直子 藤井秀治 折原智明
高橋 賢 平野健一 野村恵子 鈴木康久 金井 尚 杉田年美
鶴町康則 飛鳥嘉伸

1 授業における化学の学習は、一般に自然(フィールド)と切りはなして行われることが多く、自然と親しみたい私たちに化学があたえてくれるものは一体何なのかについて私たちはいろいろ話(合)ってきま(し)た。そこで私たちの力で、自然と化学とのかゝりあいを調べるために、私たちの身近にある多摩川とその流域の水質をとりあげ、主として地球化学の本などを参考に(り)ながら、物質の循環、水質と生物の相互作用および水質汚染(富栄養化の問題など)等を数年間にわたって総合的に調査、研究する計画を立て、現在化学クラブのメンバー総動員で研究中であります。今回の発表では、そのための予備調査としておこなった多摩川およびその流域の水質に関する、三の知見と私たち高校生にとって可能な水質の調査、測定法について触れたいと思います。

2 多摩川およびその流域の水質の物理的・化学的性質の測定予備調査ということで、多摩川の水質についての基本的で基礎的な情報をできるだけ幅広く集めることに努めた。調査、測定項目としては、物理的性質と化学的性質といえる下記のものを選んだ。

- ・物理的性質… 温度(水温)、電気伝導度(導電率)、色、透明度、にじり、電気抵抗
- ・化学的性質… 各種溶存物質(Ca^{2+} , Mg^{2+} , NH_4^+ , Cl^- , NO_2^- , NO_3^- , PO_4^{3-} , など), pH, 酸化還元電位(Eh)

(1) 測定の場合および時期… 多摩川の全域(上流・中流・下流)およびその流域の約40の採水点を距離が等間隔になるよう橋下や合流点等の目印(特徴)をもつことを条件として選んだ。測定の時期は春休み、夏休みを利用しておこなった。

(2) 測定方法… 現地で肉眼的に観察できる項目(色、におい、透明度、にじり)およびその場で簡単に測定できる項目(水温、導電率、pH、酸化還元電位など)以外はすべてサンプルを実験室にもち帰って測定した。各種溶存物質の濃度の測定については、キレート滴定(カルシウムイオン、マグネシウムイオン)、モール法(塩化物イオン)および分光光度計による比色法(アンモニウムイオン、亜硝酸イオン、硝酸イオン、リン酸イオン)によった。この場合、採水に特別の処理をしないでおこなった。

(3) 測定結果… 測定結果は河口(東京湾)からの距離(km)を横軸にとって、それぞれ測定項目(濃度はppmに統一して)をたて軸にとってグラフにまとめた。(河口から奥多摩湖までの約90kmを記録) その結果、カルシウムイオン、マグネシウムイオン、塩化物イオンでは、ほぼ15km地点において濃度の激減が見られることがわかった。これは導電率の変化とほぼ一致していた。pHの変化は多摩川全域にわたってアルカリ性を示すことがわかったが、下流(40km~50km)では中性、酸性に近い弱アルカリ性傾向に対して50kmより上流においてはpH7.5に近いアルカリ性を示した。このことは、上流の石灰岩地層との関連を考へるとき重要な手がかりになるとと思われる。またリン酸イオンが40km地点

かわはらひでゆき・いわみなおこ・ふじいしゅうじ・おりはらともあき・たかはしさとし・ひらのけんいち・のむらけいこ・すぎきやゆき・かないたかし・すぎた・つるまち

から減少しはじめ、50km~60km 地点からは検出が困難な微量^程となって(しまうこと)やアンモニウムイオンが30km 地点から激減しこれまた検出不可能なほど微量となって(しまう)という興味ある事実が発見された。これらは、生活排水による汚染や富栄養化の問題ならびに物質の循環や生物との相互作用を研究し、^で上で大いに参考となる現象のように思われるので、本調査にあたってはリンや窒素を含む化学種についてより綿密なきめのこまかい調査や測定を計画し、実施していく予定である。

3 調査法および測定方法についての考察

今回の予備調査では、多摩川の水質が化学的にみてどのような特徴をもっているか、またどんな問題をかかえているかを調べた。調査回数、調査方法(調査計画)、水質調査の研究法そして各項目の精選および測定法などさまざまな点で不備であったと痛感(ますか)調査をすすめていくうちに聞けてくると思ひ、先ず実行したことがあって高い結果を生んだように思われる。本調査に対してある程度の可能性を示唆してくれたという点では、本予備調査は成功であった。本調査では、私たち高校生がどの程度までこの問題を掘り下げていけるかを、計画の段階でみまわめる必要がある。15名にらざるの高校生が放課後や休日、夏、冬、春の休みを利用して行う採水・観測・測定・討論する内容には、その範囲および掘り下げる深さにおいておのずと制限がある。採水地点、測定項目についても省けるものは省き、物質の循環ということに的を(ぼ)ってみたい。しかしこのテーマは高校生にとっては、学問的にもむづかしいと思われるので、カルシウムイオンやマグネシウムイオンなどのように比較的測定のしやすい化学種の行動を先ず調べて、順次炭素、窒素、リンの動きをさぐってみたい。

次に測定方法つまり測定技術の問題がある。高校生がどんなに注意深く実験・観察・測定をおこなっても、熟練の度合いが専門家とは違ひ、施設、設備、器具の制限、試薬類および化学薬品の制約や実験・研究時間の制約がある。知識の量においても専門家とは大分違ひ。こうしたハンディがあっても私たちは、自分達のカの及ぶがぎり、この困難なテーマにとりくみ、こうした研究を通して、地球化学という学問を学ぶつもりである。私たちの予備調査のさい身につけた、測定技術にはつぎのものがある。

(a) pHメーターによるpHの測定

(b) 電気伝導度測定機器(導電率計)による水の導電率の測定

(c) 酸化還元電位差計による酸化還元電位の測定

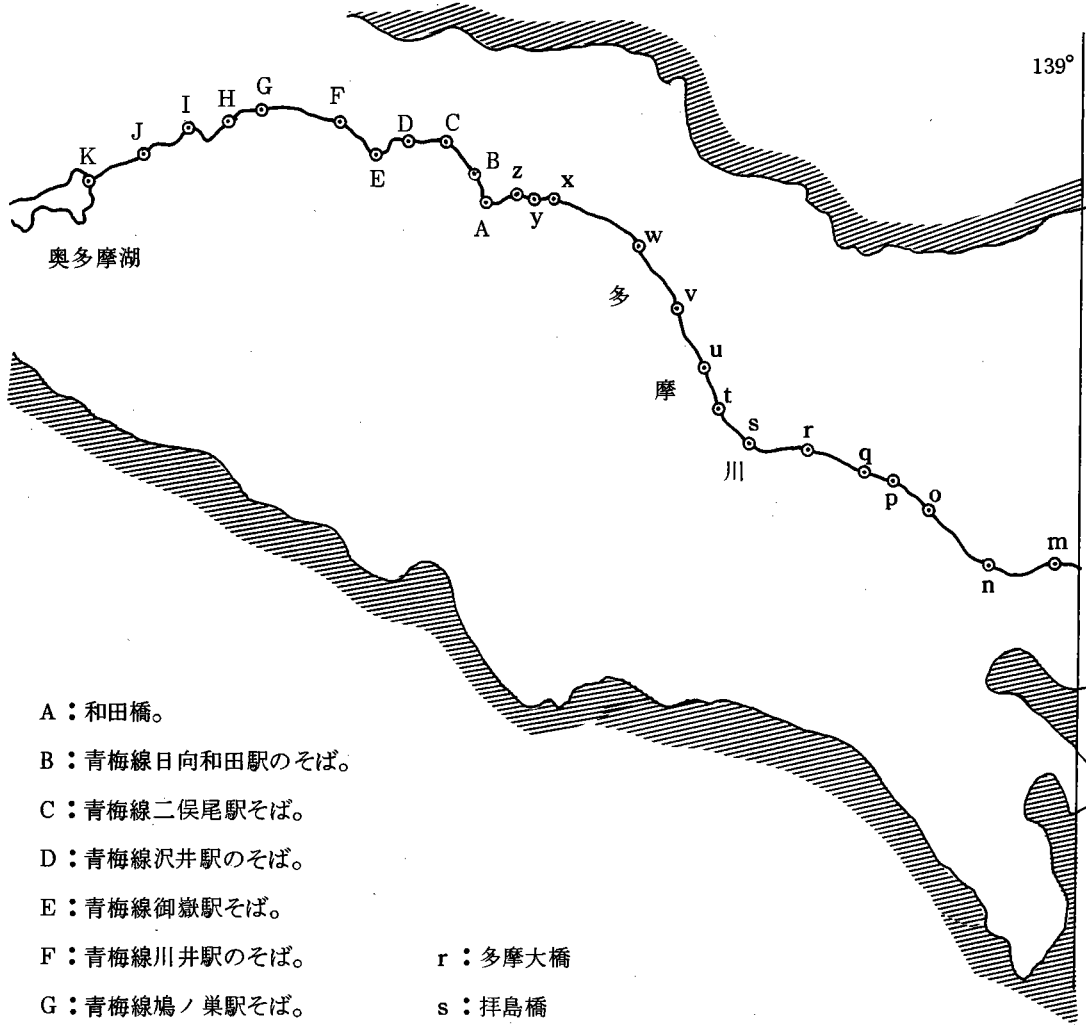
(d) 各種滴定方法(キレート滴定, モール滴定, 中和滴定)による溶存イオンの濃度の測定。

(e) 分光光度計を用いておこなう比色分析の技術

(f) 採水に関するいろいろな方法

(a), (b), (c) は機器の精度にもよるが、私達高校生でもかなり正確な値をうることのできた。しかし、これらについては理論的解析がむづかしいので更に勉強していく必要がある。(d)のキレート滴定法はかなり正確な値を出せるようになった。(e)は高性能の分光光度計があるので、試薬の調整や発色の濃さを上手に調節すれば、各種イオンの濃度測定が可能。

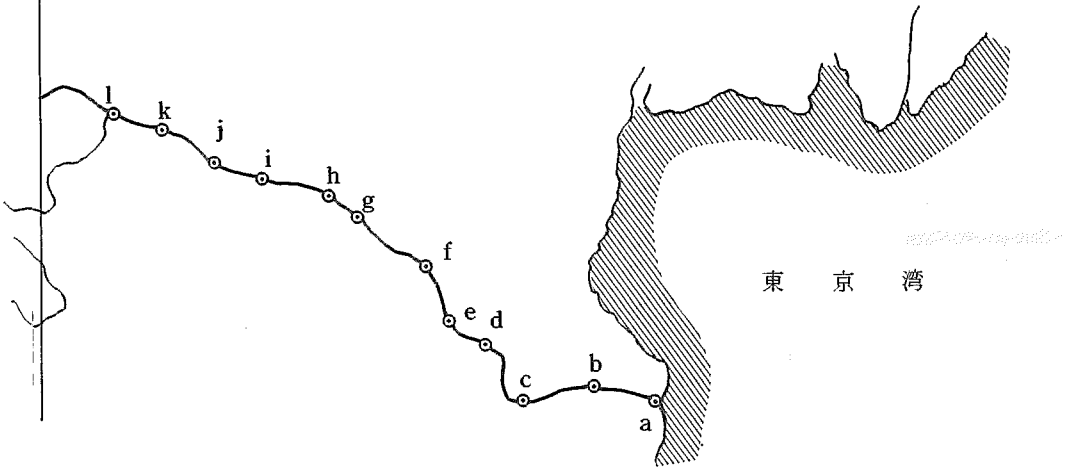
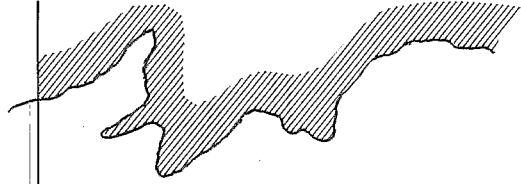
多摩川採水調査地点
MAP '83



- A : 和田橋。
- B : 青梅線日向和田駅のそば。
- C : 青梅線二俣尾駅そば。
- D : 青梅線沢井駅のそば。
- E : 青梅線御嶽駅そば。
- F : 青梅線川井駅のそば。
- G : 青梅線鳩ノ巣駅そば。
- H : 青梅線白丸駅そば。
- I : 青梅線奥多摩駅そば。
- J : 境橋
- K : 小河内ダムのそば。

- r : 多摩大橋
- s : 拝島橋
- t : 秋川合流点。〔採集は失敗〕
- u : 五日市線の鉄橋下。(平井川合流点)
- v : 羽村大橋の近く。
- w : 多摩川橋の近く。
- x : 下奥多摩橋。
- y : 調布橋。
- z : 万年橋。

139°30'E



- a : 羽田空港のそば。(河口)
- b : 大師橋。
- c : 第一京浜国道の大郷橋。
- d : 東海道の多摩川大橋。
- e : ガス橋。
- f : 中原街道の丸子橋。(新幹線鉄橋のそば)
- g : 第三京浜国道の多摩川橋。
- h : 二子橋。(東急田園都市線鉄橋のそば。
野川合流点。)

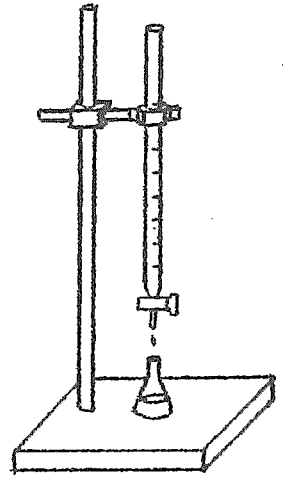
- i : 東名高速の多摩川橋。
 - j : 小田急線の鉄橋。(粕江の堤防欠壊地のそば。)
 - k : 中野島
 - l : 鶴川街道の多摩川原橋。
 - m : 是政橋 (近くに競馬場、競艇場)
 - n : 関戸橋 (京王線鉄橋のそば。)
- } m-n間に下水処理場がある。
- o : 中央高速の橋の近く。
 - p : 甲州街道の日野橋。(立高のそば)
 - q : 中央線の鉄橋下。

各種測定方法

1. キレート滴定法

この方法は、必要な pH 値の緩衝液と金属指示薬を入れた試水中の金属イオンを右図のような装置で、ビュレットに入れた EDTA 試薬により直接滴定する最も基本的な滴定法である。

金属指示薬は、そのもつ色素自身の色と、色素と金属イオンがキレート化合物を生成した場合の色が異なることを利用して、水溶液中の遊離金属イオンの濃度を求める。

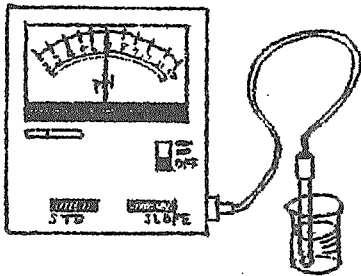


ビュレット

2. pH (水素イオン指数)

この方法は、器具の電極を試料溶液の中に入れ、メーターの示す値をよみとることによる。

まず、pH 7 の標準液 (中性リン酸塩) によって各温度での pH 値 (例えば、20℃なら pH 6.88) にメーターを合わせ、それから試水の中に電極を入れて、pH 値を測る。



pH メーター

pH 標準液の各温度における pH 値

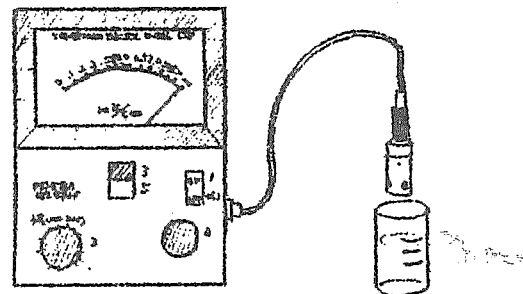
温度 (°C)	pH 7 の標準液
10	6.92
15	6.90
20	6.88
25	6.86
30	6.84

3. 比電導度 (電導度)

試料溶液中の各種塩分の総量を推定するためには、比電導度を出さなければならない。電導度 (比電導度) は試料溶液内のそれぞれのイオンの総量にだいたい比例する。つまり、電導度を出せば塩分の総量がだいたいわかる訳である。

比電導度を求めるには、電気伝導度計を用いる。電気伝導度計は、簡略して電導度計または E.C. メーターともいい、これによって試料溶液中に含まれている塩類の総量などを感知することができる。

測定方法は、容器に試水を入れて電極をさしこみ、そこを流れる電流の数値 (mV/cm) をよみとる。



電気伝導度計

容器

○カルシウムイオン (Ca^{2+})

これはキレート滴定法の直接滴定法によりおこなった。

この方法は試水中の金属イオンを直接滴定する、もっとも基本的な滴定法である。

分析の手順としては、試水20mlに緩衝剤として8N-KOHを1.6ml加える。そして、ときどきかくはんし、約5分放置する。この液に金属指示薬としてNN指示薬を少量加え、0.01mol/lのEDTAで滴定する。終点の色は赤(紫)→青である。

○マグネシウムイオン (Mg^{2+})

原理は Ca^{2+} と Mg^{2+} はいずれもpH10.においてEDTAと1:1のモル比で反応する。方法は試水50mlをピペットを用いて三角フラスコにとる。塩酸ヒドロキシルアミン溶液1ml, pH10緩衝溶液2mlとEBT指示薬1~2滴を加える。振り混ぜながらEDTA標準溶液で滴定する。赤色が青色になったときが終点である。

○亜硝酸態窒素 ($\text{NO}_2^- - \text{N}$)

この原理は亜硝酸イオンがGR試薬と反応してアゾナフチル酸のピンクの色素が生成することを利用する。

手順は試水20mlを試験管にとり、これにGR試薬の粉末0.2gを加え、20分後に波長520nmで分光光度計によって測定する。

○アンモニウム態窒素 ($\text{NH}_4^+ - \text{N}$)

この原理は、ネスラー試薬がアンモニウムイオンと結合して橙黄色を呈することを利用したもの。

手順は試水20mlを試験管にとり、これに0.50mlのロッシェル塩溶液を加え、よくふりまぜ、次にネスラー試薬0.50mlを加え、よくまぜて20~30分放置後、分光光度計で測定する。このときの波長は420~425nmを利用する。

○リン酸態リン ($\text{PO}_4^{3-} - \text{P}$)

原理は弱酸性でリン酸イオンがアンモニウムと結合してリンモリブデン酸アンモニウムをつくり、それが還元されると青色を呈することを利用したもの。

操作は試水20mlを試験管にとり、これにまずスポイト付ピペットでモリブデン酸アンモニウム-硫酸混液0.40mlを加え、よく混合し、つぎに塩化第一スズ溶液2滴を加える。暗所にて約20分間放置して発色させたのち、波長700nmにおいて分光光度計にて測定する。

○塩素イオン (Cl^-)

これはモール法より求める。

方法は0.02N AgNO_3 のファクターを決定するため0.02N-NaCl標準溶液で、かくはんしながら滴定する。標準溶液をホールピペットで20mlとり、これに5% K_2CrO_4 指示薬を1ml加え、ピュレットから0.02N AgNO_3 滴定液を滴下し、赤かっ色のクロム酸銀 (Ag_2CrO_4) の消えなくなる点を終点とする。

そのときの滴定量を x ml, ブランクを b ml とすれば0.02N AgNO_3 ファクターは次の式で計算できる。

$$f = \frac{20}{(x-b)} \times \text{NaClのファクター}$$

試水中の Cl^- 濃度の測定は試水をホールピペットでビーカーにとり、0.02N-NaCl 標準溶液を滴下したと同様に操作して終点を求める。

滴定値を $x \text{ ml}$ とすれば試水中の Cl^- 濃度は次式で示される。

$$\text{Cl}^- (\text{me/g}) = \frac{1000}{20} \times \text{AgNO}_3 \text{のファクター} \times 0.02 \times (x-b)$$

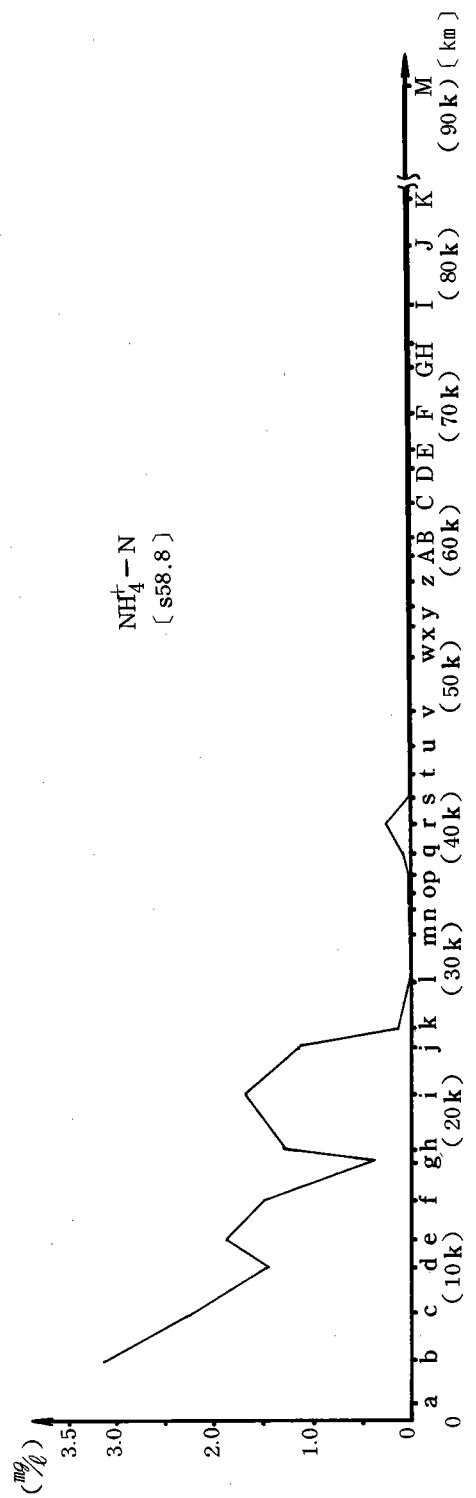
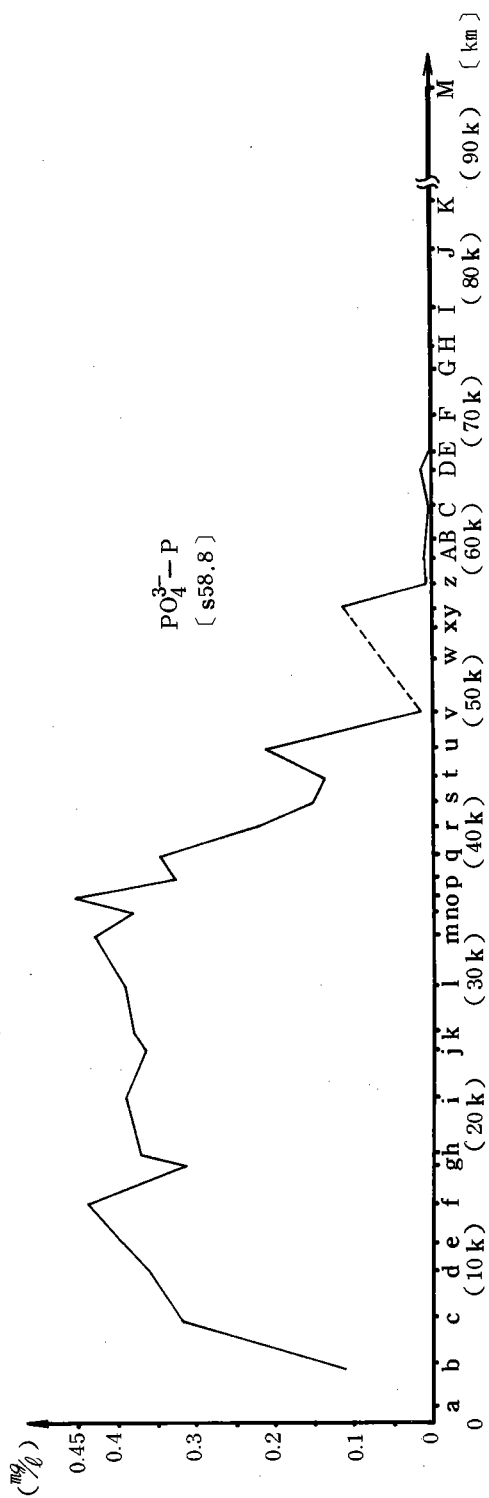
$$\text{Cl}^- (\text{mg/l}) = 35.45 \times \text{AgNO}_3 \text{のファクター} \times (x-b)$$

測定データ

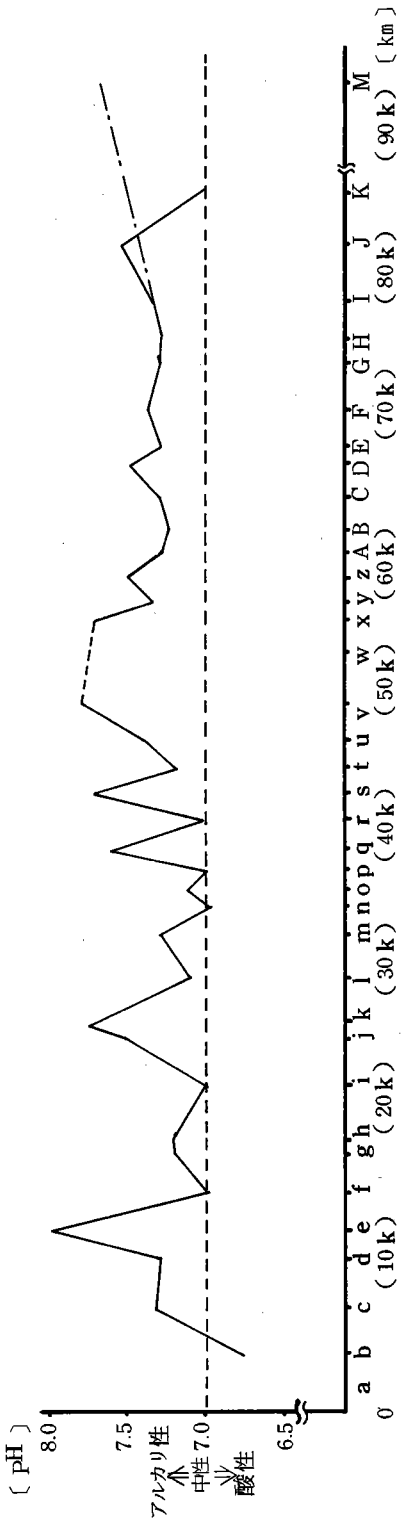
場 所 (下流から)	S 57.7月の Ca^{2+} (p.p.m)	S 58.3月の Ca^{2+} (p.p.m)	S 58.8月の Ca^{2+} (p.p.m)	S 58.8月の Mg^{2+} (p.p.m)	S 57.7月の Cl^- (p.p.m)	S 58.8月の Cl^- (p.p.m)	S 58.8月の NH_4^+ (p.p.m)	S 58.8月の NO_2^- (p.p.m)	S 58.8月の PO_4^{3-} (p.p.m)	S 58.8月の 比電導度 ($m\Omega/cm$)	S 58.8月の pH
a 河口から 1.25 km	213.76	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
b 大 師 橋	140.28	106.9	44.09	54.11	108.3	-	3.13	ほぼ 0	0.11	5.5	6.75
c 六 郷 橋	103.10	56.84	38.08	44.71	60.4	-	2.28	"	0.32	2.6	7.30
d 多摩川大橋	71.14	36.06	28.06	14.59	35.2	-	1.48	"	0.36	0.74	7.28
e ガ ス 橋	51.10	25.38	24.65	7.54	16.2	51.40	1.88	"	0.39	0.343	7.99
f 丸 子 橋	25.26	24.05	24.05	5.27	0.33	24.82	1.50	"	0.44	0.28	7.00
g 東名高速下	23.09	-	24.05	4.10	0.22	23.75	0.38	"	0.32	0.259	7.20
h 二 子 橋	24.81	24.70	23.65	6.32	0.33	-	1.30	"	0.37	0.265	7.21
i 多摩川橋	24.85	24.45	24.05	4.86	0.49	-	1.71	"	0.39	0.285	7.01
j 京王線鉄橋下	27.05	27.05	24.05	4.86	0.55	23.04	1.01	"	0.36	0.27	7.51
k 狛江市と 調布市の境	27.66	27.39	26.05	4.86	0.44	-	0.11	"	0.38	0.26	7.78
l 多摩川原橋	26.05	28.09	25.65	4.10	0.44	-	ほぼ 0	"	0.39	0.28	7.11
m 是 政 橋	24.65	22.71	25.05	3.65	-	18.43	"	"	0.43	0.285	7.30

場 所 (下流から)	S57.7月の Ca ²⁺ (p.p.m)	S58.3月の Ca ²⁺ (p.p.m)	S58.8月の Ca ²⁺ (p.p.m)	S58.8月の Mg ²⁺ (p.p.m)	S57.7月の Cl ⁻ (p.p.m)	S58.8月の Cl ⁻ (p.p.m)	S58.8月の NH ₄ ⁺ 中のN (p.p.m)	S58.8月の NO ₂ ⁻ 中のN (p.p.m)	S58.8月の PO ₄ ³⁻ 中のP (p.p.m)	S58.8月の 比電導度 (m Ω /cm)	S58.8月の pH
n 関 戸 橋	22.85	22.71	24.08	2.58	-	-	ほぼ0	ほぼ0	0.38	0.23	6.99
o 中央自動車 下 動	22.24	23.05	22.04	2.44	0.38	-	"	"	0.45	0.21	7.12
p 日 野 橋	23.05	22.38	22.04	4.25	-	16.66	"	"	0.33	0.20	7.00
q 中 央 線 下	22.24	21.91	22.04	2.80	-	-	0.08	"	0.34	0.20	7.60
r 多 摩 大 橋	22.20	22.91	24.05	2.99	0.38	-	0.23	"	0.22	0.35	7.00
s 拝 島 橋	22.08	22.04	22.85	3.16	-	8.86	"	"	0.15	0.15	7.72
t 秋川合流点	-	-	19.64	2.92	-	-	"	"	0.13	0.14	7.20
u 五 日 市 線 下	23.53	22.85	18.04	1.40	0.16	-	"	"	0.20	0.13	7.40
v 福生市と 羽村町の境	17.35	13.65	17.03	3.16	-	3.55	"	"	0.01	0.09	7.80
w 多 摩 川 橋	15.83	22.05	-	-	-	-	-	"	-	-	-
x 下 奥 多 摩 橋	14.95	15.03	16.03	1.26	0.11	-	ほぼ0	"	-	0.08	7.72
y 調 布 橋	13.95	13.97	14.03	-	-	10.64	"	"	0.11	0.22	7.60
z 万 年 橋	13.31	13.83	14.03	2.43	-	-	"	"	0.01	0.08	7.50
A 和 田 橋	14.83	11.36	14.03	1.17	ほぼ0	-	"	"	0.01	0.07	7.31

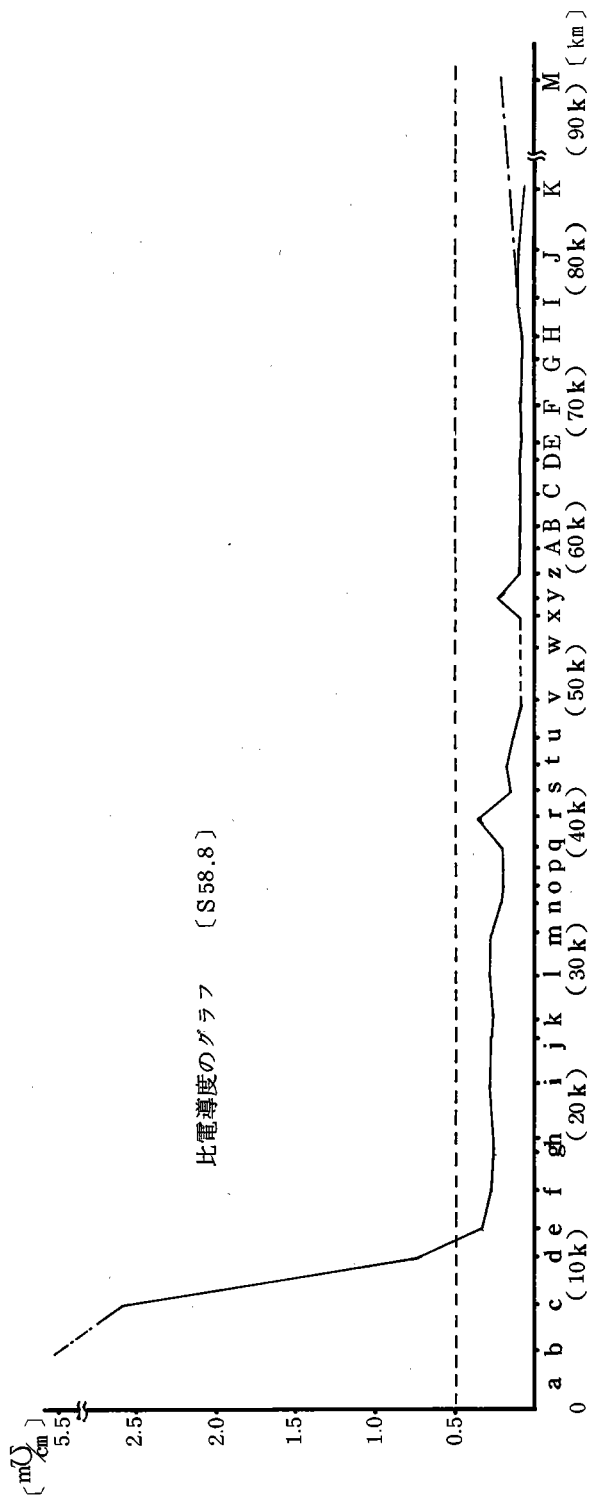
場 所 (下流から)	S57.7月の Ca ²⁺ (p.p.m)	S58.3月の Ca ²⁺ (p.p.m)	S58.8月の Ca ²⁺ (p.p.m)	S58.8月の Mg ²⁺ (p.p.m)	S57.7月の Cl ⁻ (p.p.m)	S58.8月の Cl ⁻ (p.p.m)	S58.8月のN NH ₄ ⁺ 中のN (p.p.m)	S58.8月のN NO ₂ ⁻ 中のN (p.p.m)	S58.8月の PO ₄ ³⁻ 中のP (p.p.m)	S58.8月の 比電導度 (m Ω /cm)	S58.8月の pH
B 神代橋	13.03	11.36	14.63	0.61	ほぼ0	1.77	ほぼ0	ほぼ0	0.01	0.07	7.25
C 二俣尾	13.67	12.22	13.03	1.21	"	-	"	"	0.002	0.06	7.30
D 楓橋	12.75	10.69	13.03	1.17	"	-	"	"	ほぼ0	0.07	7.49
E 御岳駅付近	12.14	-	12.63	2.07	"	0	"	"	0.01	0.06	7.30
F 川井	13.87	13.89	14.03	1.82	"	-	"	"	0.02	0.09	7.38
G 鳩ノ巣駅前	11.82	12.02	12.42	0.70	"	-	"	"	ほぼ0	0.06	7.31
H 白丸駅付近	9.52	10.35	11.02	0.97	"	-	"	"	0	0.05	7.29
I 奥多摩駅付近	14.43	20.57	19.44	2.19	"	-	"	"	0.01	0.70	7.35
J 境橋	9.62	17.37	-	-	"	-	"	"	0	0.10	7.55
K 奥多摩湖	8.62	8.35	9.02	1.17	"	1.77	"	"	0	0.04	7.05
L	-	-	26.06	-	-	-	0.08	"	-	-	-
M	-	-	46.09	1.82	-	0.71	ほぼ0	"	0	0.20	7.70

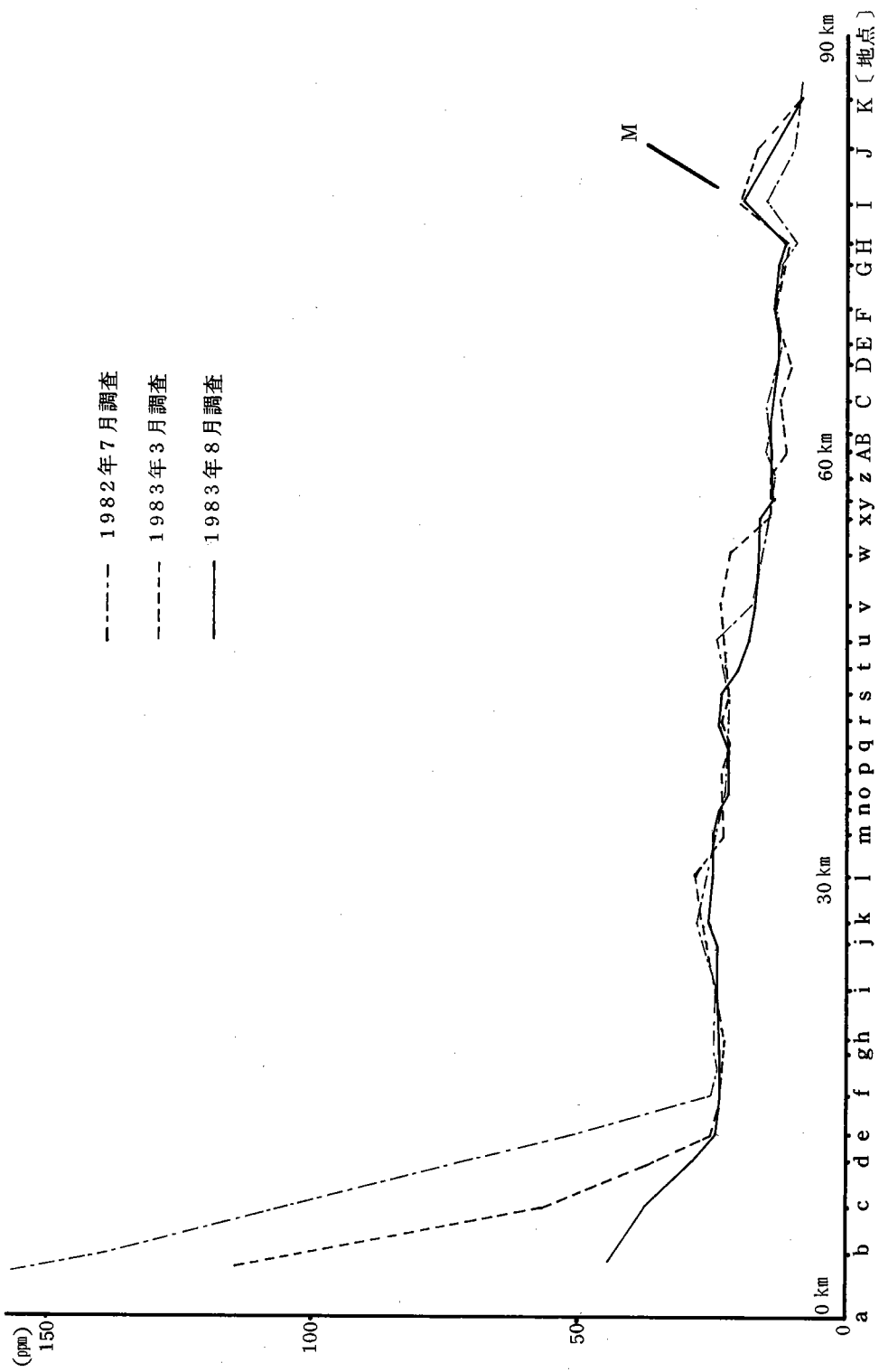


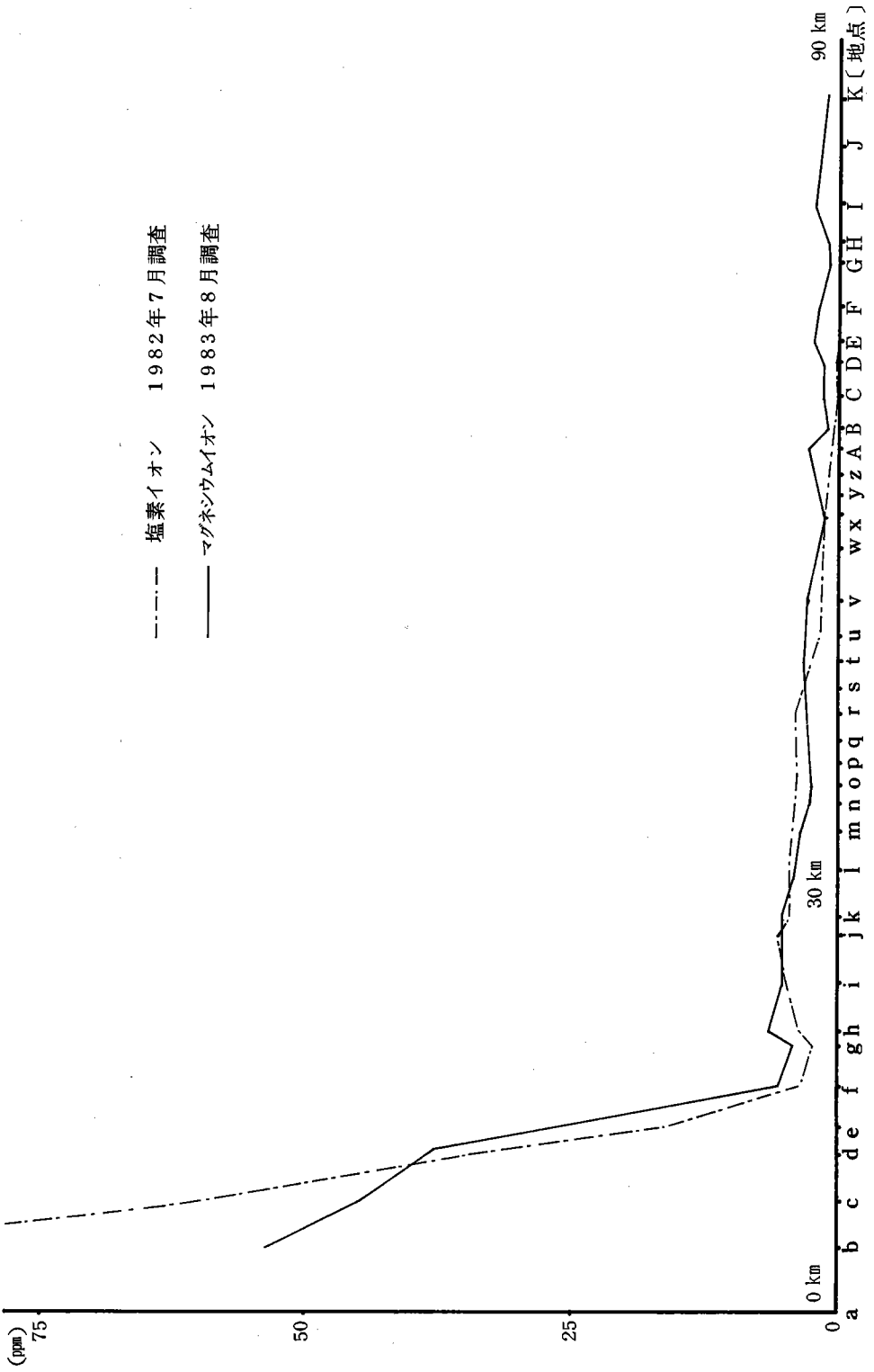
pHのグラフ (S58.8)



比電導度のグラフ (S58.8)



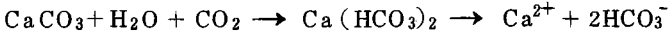




考 察

○ Ca^{2+} について

カルシウムイオンに最も影響を及ぼすのは、石灰岩を含む地層や鍾乳洞からの水である。中で起こる化学反応式の一例は、



などが挙げられる。中流にくるにつれて水量は増える。そこで Ca^{2+} の濃度は下がるはずである。ところが実際は、逆に濃くなっている。ここでは生活污水、工場排水が原因、特に工場排水が原因と思われる。それは、工場排水が強酸性のとき、石灰で中和すると思われるからである。河口付近では、工場が多いために、急激に Ca^{2+} が増加すると思われる。

○ Mg^{2+} について

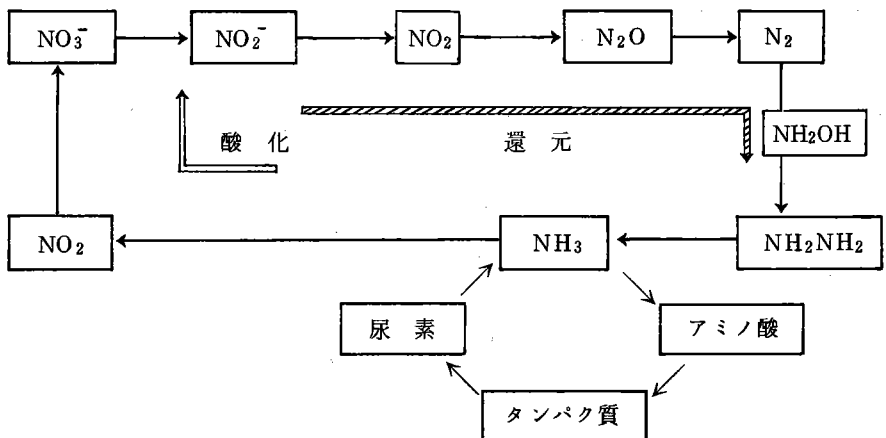
海水には MgCl_2 などが多く含まれており、 Mg^{2+} の量が非常に多い。だから海水の混入している所では Mg^{2+} と Cl^- が非常に多い。その特徴が出ているのは、下流、特に河口である。よって、海水の逆流も考えられる。

○ Cl^- について

これは上述したが、海水による影競が大きい。海水中には NaCl や MgCl_2 が多いのである（海水中の塩素量は約 $19,000\text{mg}/\ell$ ）。海水から、河川に Cl^- が入る方法は、海水の逆流、海水のしぶきが風で飛ぶ、海で蒸発した水に入って雨といっしょに落ち、河に流れ込むなどがある。また、普通の水道水にも入っていたり、人間の生活するところに存在している。また、岩石内にも含まれる。

○ $\text{NH}_4^+ - \text{N}$, $\text{NO}_2^- - \text{N}$, $\text{NO}_3^- - \text{N}$ について

これらの3つのNとアミノ酸は循環している、図で書くと、



となる。このうち、 NO_2 はほぼ0であった。ということは、酸化して NO_3^- 又は還元して NH_4^+ までいってしまったものと思われる。

NH_4^+ については生活排水の影響が大きいのが図からわかる。

○ PO_4^{3-} - P について

これは言うまでもなく、生活排水で変化が大きい。中性洗剤中のリンの成分が大きな比重をしめる。30年前と比較するとほぼ100倍以上増えている。これに限らず他の値も増えているがリンほど急激に増えたものはないだろう。

○ pH について

これは言うまでもなく、アルカリ性か酸性かの度合を示すものである。多摩川の場合は弱アルカリ性であり、標準といえる。pHは地質によって左右されやすく、また炭酸を含む量によっても異なる。この多摩川の場合は地質によるものが強いとみられる。それは、石灰岩がとけるとアルカリ性を示すからである。他の理由としては、 Ca^{2+} の所でも述べたが、工場排水によるもので、これだと、完全に中和されていないと酸性を示すことになる。

○ 比電導度について

水溶液の導電率は水中にとけているイオンの量と、各イオンの電気を運ぶ速さによって決まる。そこで導電率を比較することができる。これは、電荷をもたない物質は関係していない。これによって塩水と淡水の混合状況を調べると、河口ではかなり極端な違いが見られる。これは、やはり河口では、海水が流入していることを示している。

○ 反省について

- 硝酸イオンの測定ができなかった。
- 亜硝酸イオンの測定が遅くて、値が小さかった。
- その日の水温をはからなかった。

第Ⅱ部 昭和59年度化学部研究報告

昭和59年度化学部々員紹介

顧問教諭 ・小島和雄 ・野田為久 ・渡辺マリ子

3年生 ・藤井秀治 (3G) ・折原智明 (3D)
・平野健一 (3C) ・飛鳥嘉伸 (3D)
・金井尚 (3G) ・杉田年美 (3A)
・高橋賢 (3G) ・鶴町康則 (3H)

2年生 ◎川原秀行 (2G) ○岩浪直子 (2E)
△野村恵子 (2F) ・鈴木康之 (2B)

1年生 ・福島俊朗 (1A) ・今井直樹 (1B)
・駒澤明美 (1B) ・長渡裕子 (1B)
・手塚裕子 (1D) ・今村昌俊 (1G)
・佐藤浩司 (1G) ・菟関かやの (1I)

◎印 部長

○印 部代表

△印 会計

第2回化学クラブ研究発表会

主催 日本化学会関東支部

プログラム

1. 会期 昭和60年4月1日(月)10時~15時30分
会場 日本化学会講堂

2. プログラム

(司会) 池本 勲・逢坂 哲彌

(1) 開会の挨拶 (10:00~10:10) 日本化学会会長 鶴田 禎二

(2) 研究発表(1件20分(講演15分・質疑応答5分))

(10:10~11:10)

- 1) アモルファスAl-99wt%Sn合金の物性研究
(東海大高輪台高) 阿部 太一○齋藤 融・伊藤 学○安田 直哉
- 2) アルミの薄膜における腐食について(第1報)
(都立桜町高) ○佐藤 政孝・石川 亨・小柳 久直・江森 明子
江崎 洋志 高松 洋一・藤井健太郎
- 3) マグネタイト微粒子の生成と分散性
(都立国分寺高) ○小室 栄樹○品川 秀行・大越 規彰・当麻 基幸
佐分 玲子・富田 恵子

(13:00~14:00)

- 4) 水素ペレットについて
(光塩女子学院中・高) ○荒木 留理・佐藤 宏子・清水 寛子・長島 優子
鈴木恵理子・鈴木 理子・土屋 有美・橋本 幸子
肥後 昌子
- 5) ボルタのバイル(電堆)の研究
(都立小石川高) ○大脇 和浩○安田 武史・堀越 司・大堀久美子
宮田 賢一・藪内 一貴○坂井 一光・内保 顕
- 6) 水生植物による金属イオンの吸収について
(群馬県立太田高) ○戸嶋 康雄・荒川 達也・小堀 重彦・長谷川 潤
三木 敏聖・斎藤 吉洋・鈴木 浩樹・榎岡 秀朗
根岸 朋弘・荻野 法之・小平 直樹

(14:10~15:10)

- 7) TiO₂を使用した湿式光電池について
(駒場東邦中・高) ○相崎 健一・鈴木 康之・平井 修一
- 8) 多摩川とその流域の水質に関する基礎的調査(第2報)
(都立立川高) ○駒沢 明美○今村 昌俊・岩浪 直子・鈴木 康之
野村 恵子 長渡 裕子・手塚 裕子・福島 俊明
今井 直樹・佐藤 浩司
- 9) 岩石の定性分析についての試み
(雙葉学園中・高) ○間々田貢子○石黒真祈子・長澤 朋子・飯高 晶子
比田井 都

(3) 表彰式・閉会の挨拶 (15:10~15:30) 日本化学会関東支部支部長 稲本 直樹

(都立立川高校) ○駒澤明美 ○今村昌俊 岩浪直子 鈴木康之

野村恵子 長渡裕子 手塚裕子 福島俊朗 今井直樹 佐藤浩司

1. 私達化学部では、昨年度に引き続き、自然と化学のかかわり合いを調べるために、本年度も多摩川とその流域の水質を取りあげました。今回の発表では昨年度との比較を中心にして、高校生に可能な水質の調査、測定を実施しました。

2. 多摩川およびその流域の水質の物理的・化学的性質の測定は、昨年度と同じく多摩川の水質についての基本的で基礎的なものを幅広く集めるように努めました。調査・測定の項目としては、物理的性質と化学的性質とを主体にしました。

○物理的性質…温度(水温)、電気伝導度(導電率)、色・透明度・にごり、電気抵抗

○化学的性質…各種溶存物質(Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 NH_4^+ 、 Cl^- 、 NO_2^- 、 NO_3^- 、 PO_4^{3-} など)、pH

酸化還元電位(Eh) COD

(1) 測定の場所および時期…多摩川全域(上流・中流・下流)およびその流域約40の採水点を選人だ。これはすべて昨年度と同じ地点である。その他本年度より、奥多摩湖で8ヶ所、日原川で7ヶ所採水した。測定の時期は夏休みを利用して行った。

(2) 測定方法…採水地点では水温の測定。あとはサンプルを実験室に持ち帰り、測定した。導電率、pH、酸化還元電位などは、測定器機で簡単に測定できた。各種溶存化学種の濃度の測定については、カルシウムイオン・マグネシウムイオンはキレート滴定、塩化物イオンはモール法、CODは過マンガン酸カリウムによる酸化還元滴定法、リン酸イオンは分光光度計による比色法をそれぞれ用いた。(採取したサンプルには特別の処理は行っていない。)

(3) 測定結果の整理…測定結果は河口(東京湾)から距離(km)を横軸にとり、それぞれの測定項目(濃度はppmに統一)を縦軸にとり、グラフにまとめた。(河口から奥多摩湖までの約90kmを記録。)

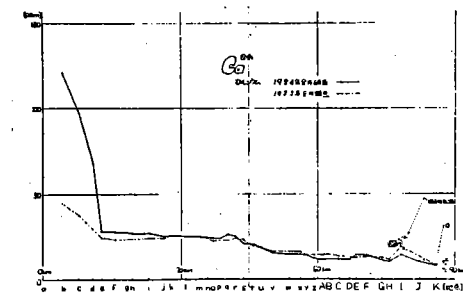


図 - (1)

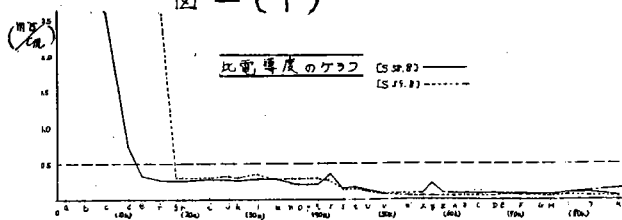


図 - (3)

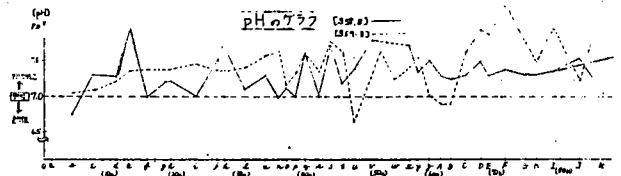


図 - (2)

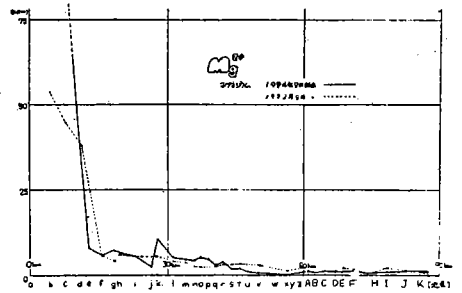


図 - (4)

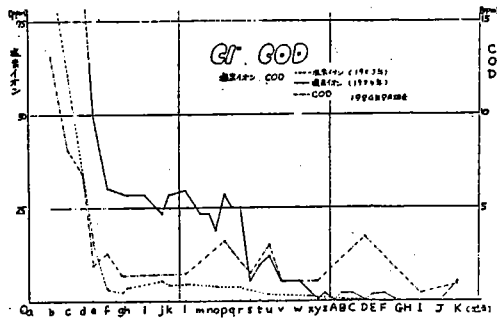


図 - (5)

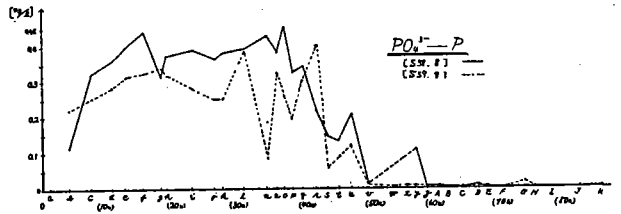


図 - (6)

その結果、上図(1)~(4)が得られた。カルシウムイオン・マグネシウムイオン・塩化物イオンは青梅付近から下流にかけてはほぼ一定の値で増加しているが、15km地点において濃度の急増がみられる。導電率の変化は、ほぼ前述のグラフの変化と同じである。pHは、多摩川全域においてほとんどが7.0以上の値でアルカリ性を示していた。河口付近及び下流の一部ではpH値は中性・酸性に近い弱アルカリ性だが、上流地点ではpH値は7.5近いアルカリ性であった。また、今年は石灰層との関連を考慮するために日原川・日原鍾乳洞のカルシウムイオンの値を調べた。日原鍾乳洞でのカルシウムイオンは小河内ダム下のカルシウムイオンの5倍ほどであった。またリン酸イオンは下流よりも中流の濃度が高かった。そしてCODは中流より下流、河口へ行くにしたがって増加がみられる。これは、生活排水による汚染と、酸素などによる自然浄化の関連を考慮の上で参考とされるものと思われる。

3. 昨年の調査結果との比較と考察。

①変動が少なく安定していたもの（昨年度と似た形のグラフに比べ、その）

・カルシウムイオン ・マグネシウムイオン ・電気伝導度（導電率）

②変動が激しく不安定（昨年度と違う形のグラフに比べ、その）

・塩化物イオン ・リン酸イオン

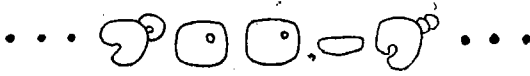
③変動はあるがほぼ一定・・・pH

※CODについては昨年度との比較ができないため区別はしなかつた。

以上により考えられることは、①は主に自然的要因により、決定されると思われるもので、これらは常にほぼ安定した値をとると考えられる。②は主として人工的要因により、決定されるものと思われる。そして、CODも主に人工的要因によるものと考えられる。③は排水状況により、変化するが、自然により、かなり調節されているように思われる。

本年度は昨年度の予備調査に基づく本調査であるので、部員は非常に慎重に調査に取り組んで深く追求すればするほど複雑でむづかしくなっていくことが分かって来、私達高校生の方でどの程度まで掘り下げられるかが大変疑問に感じられてきました。しかし、採水地点の水は常に流れているのに、年々かえてもほとんど値が変わらない項目もあれば、非常に値に変化のある項目も存在することを自らの力で知って本当に感動しました。今後とも根気よく調査を続け、各項目の値の変化について研究していきたいと思っております。

こまごめあけみ・いまむらまさとし・いわなみなおこ・すすきやすゆき・のむらけいこ
なかとゆうこ・まづかひろこ・ふくしまとしろう・いまいなおき・さとうこうじ



やっと出来たあ〜っ! この夏休み、兼部だ、文実だ、演コンだ……etcと、多忙な部員のみなさんを横目で見ながら、これは文化祭までに間に合いそうにないなあ…と、ひとりであせっていた筆者は、まずホッと安堵のため息がでてしまうのであります。

さて、例年、化学部は“暗い”というイメージが強く、実際主な活動は全て男子部員の手によっていましたので、展示の際の感想ノートは「くらい」「くさい」「わからない」の3形容詞で埋めつくされていたのです?

… But! 今年の化学部はちがいます。

昨年から化学部に近づきつつあった女子部員前線は、4月の1年女子大量入部(といっても4人だけ)を機に、除々に速度を増し、更に部長休部により女子部代表の支配下についてからというもの、全速で前進。今や全化学部をおおいつくしております。…がんばれ、男子部員!

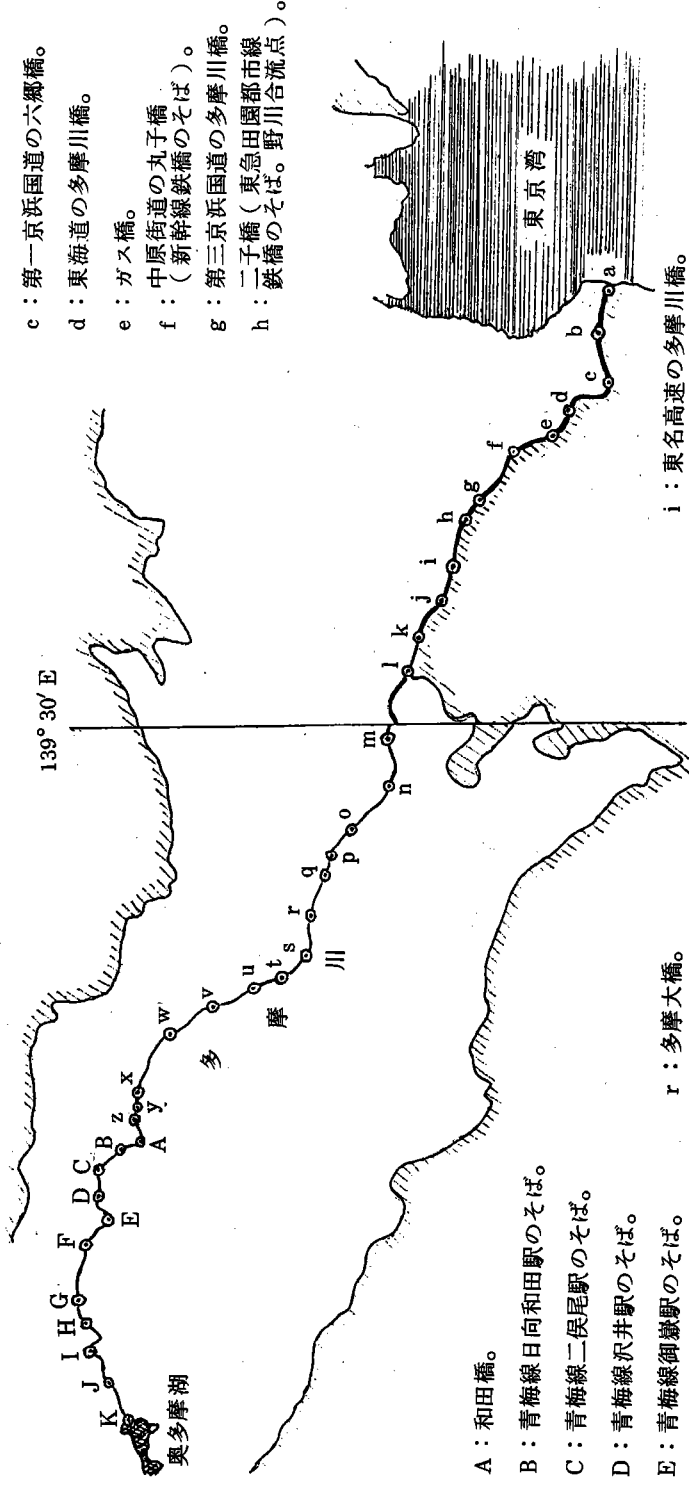
こうした状況の下で、今回のION vol. 32は作成されました。

初の夏期合宿を行う等、様々な面で転期を迎えた今年の化学部。さてさて、girls・powerでどこまで押し切りますか……。

最後に、発行にあたり、ご協力いただきました小島先生、野田先生に深く感謝いたします。

昭和59年9月18日

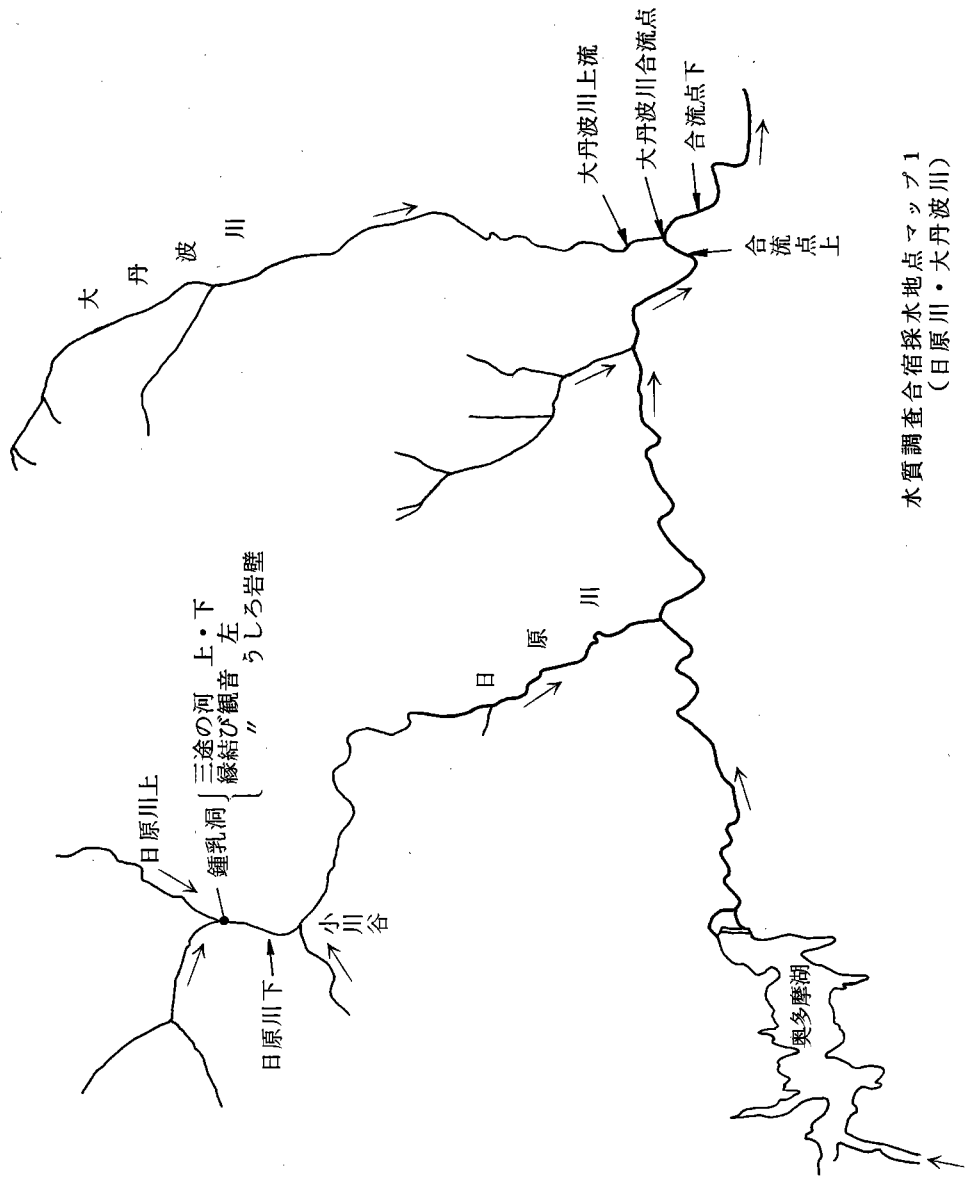
化学部代表 岩 浪 直 子



- a : 羽田空港のそば (河口)。
- b : 大師橋。
- c : 第一京浜国道の六郷橋。
- d : 東海道が多摩川橋。
- e : ガス橋。
- f : 中原街道の丸子橋
(新幹線鉄橋のそば)。
- g : 第三京浜国道的多摩川橋。
- h : 二子橋 (東急田園都市線鉄橋のそば。野川合流点)。

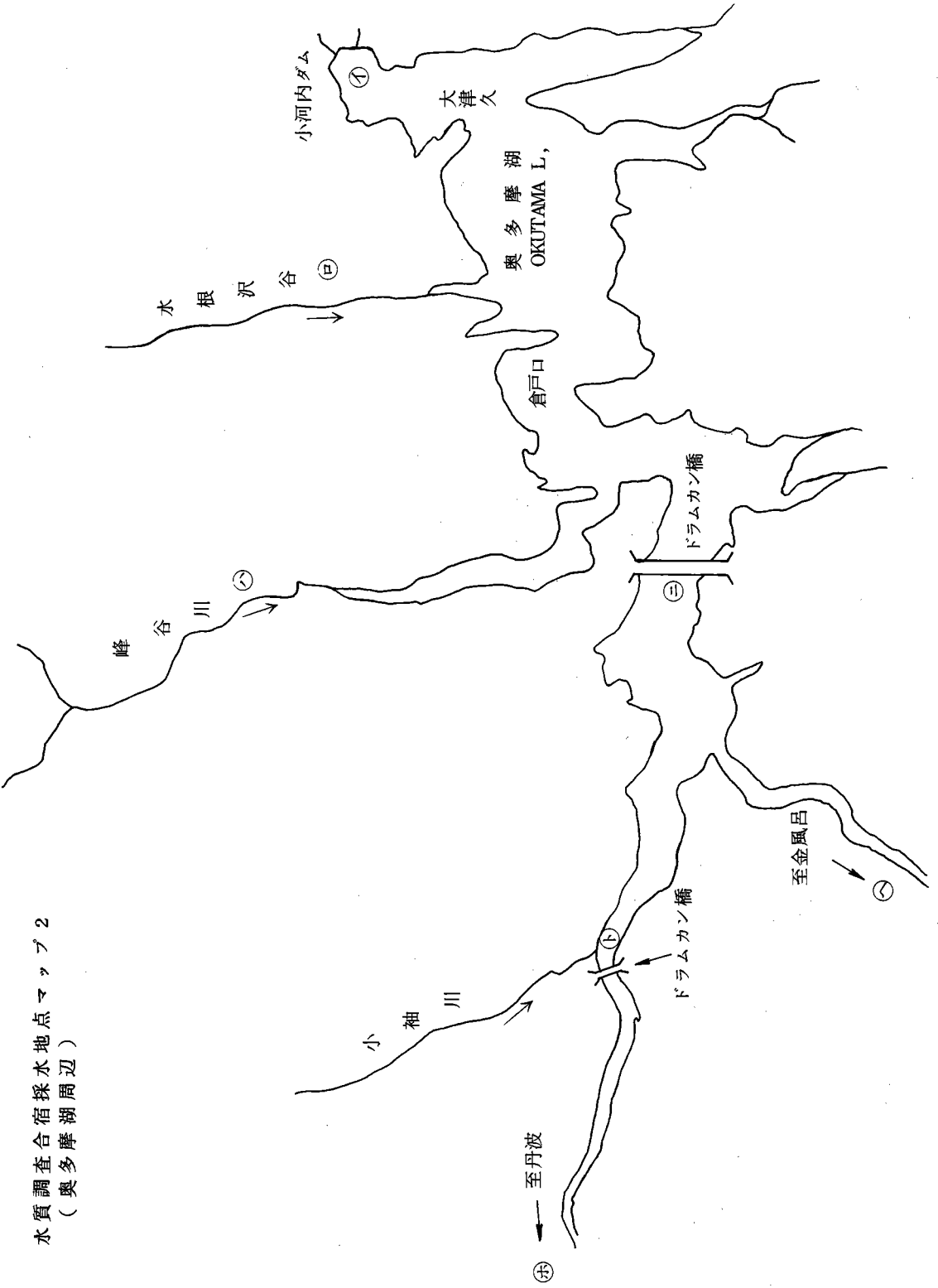
- A : 和田橋。
- B : 青梅線日向和田駅のそば。
- C : 青梅線二俣尾駅のそば。
- D : 青梅線沢井駅のそば。
- E : 青梅線御嶽駅のそば。
- F : 青梅線川井駅のそば。
- G : 青梅線鳩ノ巣駅のそば。
- H : 青梅線白丸駅のそば。
- I : 青梅線奥多摩駅のそば。
- J : 境橋。
- K : 小河内ダムのそば。
- L : 中央線の橋の近く。
- M : 甲州街道の日野橋 (立高のそば)。
- N : 中央線の鉄橋下。
- O : 中央高速の橋の近く。
- P : 甲州街道の日野橋 (立高のそば)。
- Q : 中央線の鉄橋下。
- R : 多摩大橋。
- S : 拝島橋。
- T : 秋川合流点。
- U : 五日市線の鉄橋下 (平井川合流点)。
- V : 羽村大橋の近く。
- W : 多摩川橋の近く。
- X : 下奥多摩橋。
- Y : 調布橋。
- Z : 万年橋。
- I : 東名高速的多摩川橋。
- J : 小田急線の鉄橋 (狛江の堤防欠壊地のそば)。
- K : 中野島。
- L : 鶴川街道的多摩川原橋。
- M : 是政橋 (近くに競馬場、競艇場)。
- N : 関戸橋 (京王線鉄橋のそば)。
- O : 中央高速の橋の近く。
- P : 甲州街道の日野橋 (立高のそば)。
- Q : 中央線の鉄橋下。

} m-n間に下水処理場がある。



水質調査合宿採水地点マップ1
 (日原川・大丹波川)

水質調査合宿採水地点マップ2
 (奥多摩湖周辺)

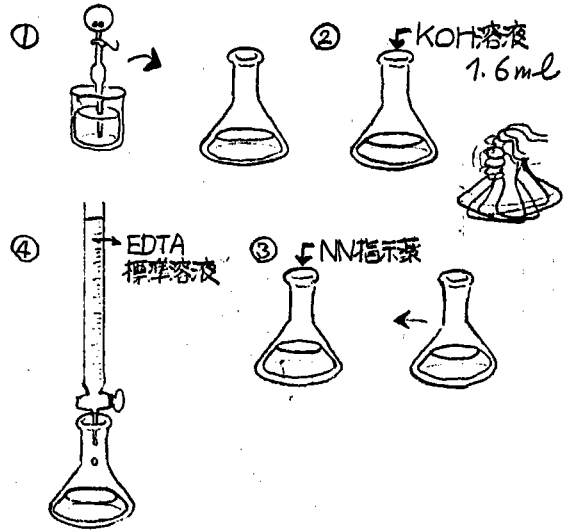


☆ カルシウムイオン (Ca^{2+})

1. 試水 20 ml を三角フラスコ (50 ml) にとる。
2. 8 N の KOH 溶液 1.6 ml を加えて振り混ぜ数分間放置する。
3. NN 指示薬を少量加える。
4. 0.01M EDTA 標準溶液で赤→青になるまで滴定する (x ml)。

[計算式]

$$\text{Ca}^{2+} (\text{ppm}) = 0.4008 \times \frac{1000}{20} \times x$$



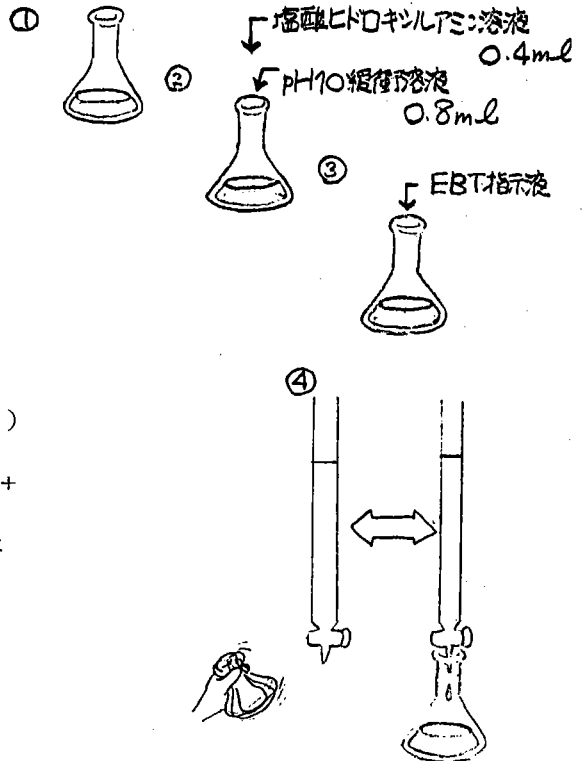
☆ マグネシウムイオン (Mg^{2+})

1. 試水 20 ml を三角フラスコにとる。
2. 塩酸ヒドロキシルアミン溶液 0.4 ml, pH10 緩衝溶液 0.8 ml を加える。
3. EBT 指示薬 1~2 滴を加える。
4. 振り混ぜながら 0.01M EDTA 溶液で滴定する (赤→青) (y ml)。

[計算式]

$$\text{Mg}^{2+} (\text{ppm}) = 0.2431 \times \frac{1000}{20} \times (y - x)$$

※ ここで求められる『 y 』は Ca^{2+} と Mg^{2+} の総和となっているので、 Ca^{2+} で求めた値 x をひいておく。

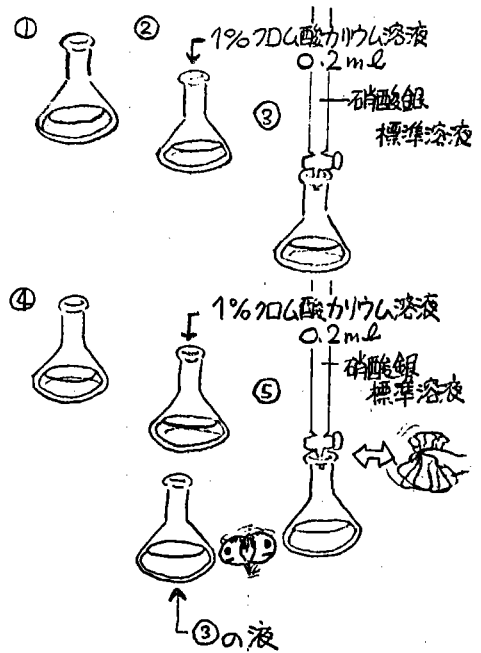


☆ 塩化物イオン (Cl⁻)

1. 蒸留水20mlを三角フラスコにとる。
2. 1%クロム酸カリウム溶液を0.2ml加える。
3. ビュレットから0.02N硝酸銀標準溶液を滴下し、赤かっ色が消えなくなった体積を正確に読みとる (b ml)。
4. 試水を20mlとり、1%クロム酸カリウム溶液を0.2ml加える。
5. 4.を振り混ぜながら0.02N硝酸銀標準溶液で測定する。3.で滴定した液の赤と同じ色になるまで要した液量を読みとる (a ml)。

[計算式]

$$\text{Cl}^- (\text{ppm}) = 0.71 \times \frac{1000}{20} \times (a - b)$$



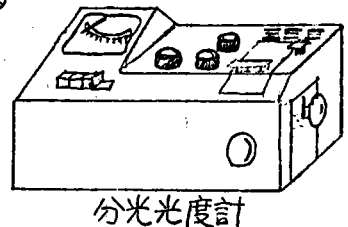
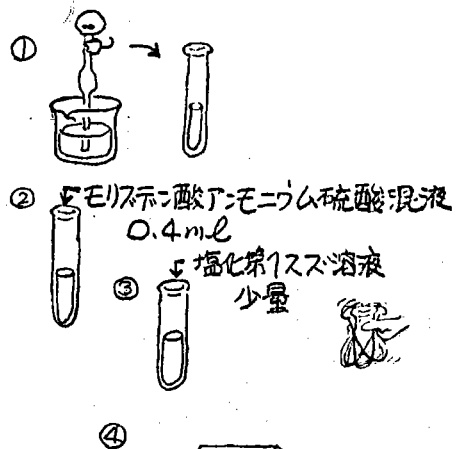
☆ リン酸態リン (PO₄^{-P})

1. 試水をホールビペットで20ml測りとり、試験管にうつす。
2. モリブデン酸アンモニウム硫酸混液0.4mlを加える。
3. 塩化第1スズ溶液2滴を加え、よく振り混ぜる。暗所にて20分間放置。
4. 分光光度計で、波長700nmで測定する。

※ 前もって、リン酸二水素カリウムのリン比色標準液 (P = 1 ~ 0.1 mg/l) により、検量線を作っておく。

縦軸……測定値 (log $\frac{1}{T}$)
横軸……P (mg/l)

5~6本作って測定するとよい。



☆ COD (化学的酸素要求量)

1. 蒸留水50mlに希硫酸5ml, シュウ酸ナトリウム溶液10mlを加えたものを60~80℃に熱し0.01 NKMnO₄溶液で滴定。滴下量を*v* mlとして,

$$F = \frac{10}{v}$$

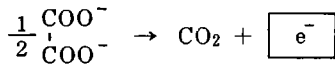
の式からファクターを求める。

2. 試水を50ml, ホールピペットで100 mlの三角フラスコにとる。
3. 希硫酸5ml, 0.01N過マンガン酸カリウム溶液10mlを加える。
4. 静かに5分間煮沸する。
5. 0.01Nシュウ酸ナトリウム溶液20mlを, ホールピペットを用いて正確にはかりとり加える。
6. 0.01N KMnO₄溶液で滴定する。加えたKMnO₄溶液の総量を*a* mlとする。
7. 同様の操作を蒸留水についても行い, 加えたKMnO₄溶液の総量を*b* mlとする。

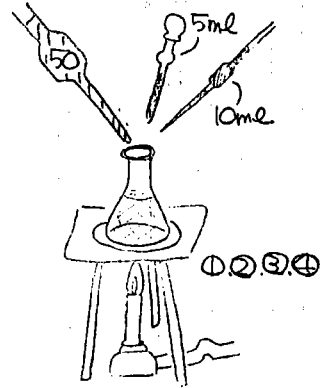
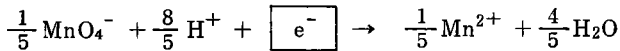
[計算式]

$$\text{COD} (\text{O}_2 \text{ p.p.m}) = F \times 0.01 \times (a - b) \times 8 \times \frac{1000}{50}$$

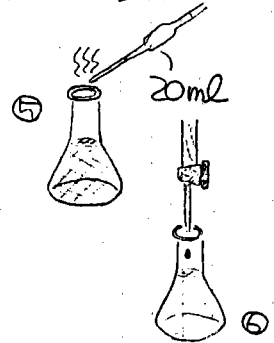
[反応式]



↓

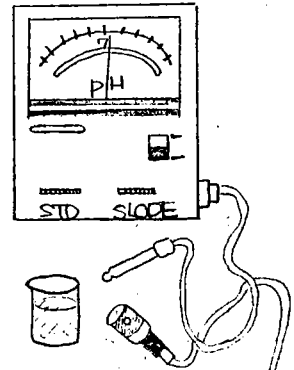


フラスコに試水は三角フラスコにゆるまはあま同じです。



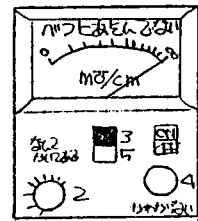
☆ pH

1. pH7 の標準液（中性リン酸塩）によって各温度での pH 値にメーターを合わせる。（例えば、20℃ なら pH 6.88）
2. 試水の中に電極を入れて pH 値を測る。
（くれぐれも電極の先に気をつける。）



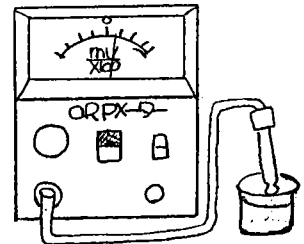
☆ 電導度

1. 電気伝導度計（E. C. メーター）で、塩類の総量をはかる。
2. 容器に試水を入れて、電極をさしこみ数値（ $m\Omega/cm$ ）をよみとる。



☆ 酸化還元電位

1. 水分中の酸化作用または還元作用の程度を知る。
2. 容器に試料溶液を入れて、電極をさしこみ、数値（ $\times 100mV$ ）をよみとる（符号にも注意）。

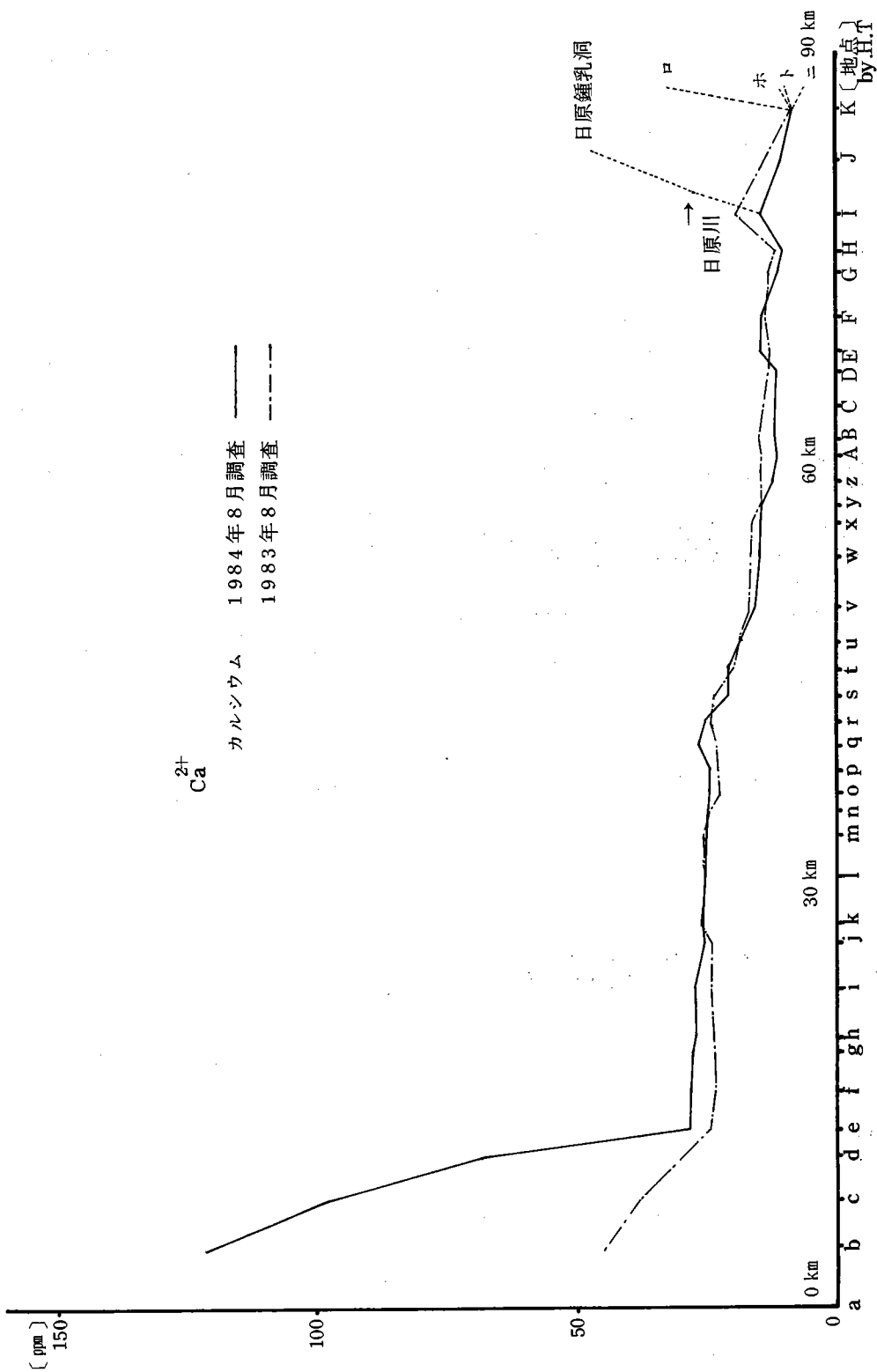


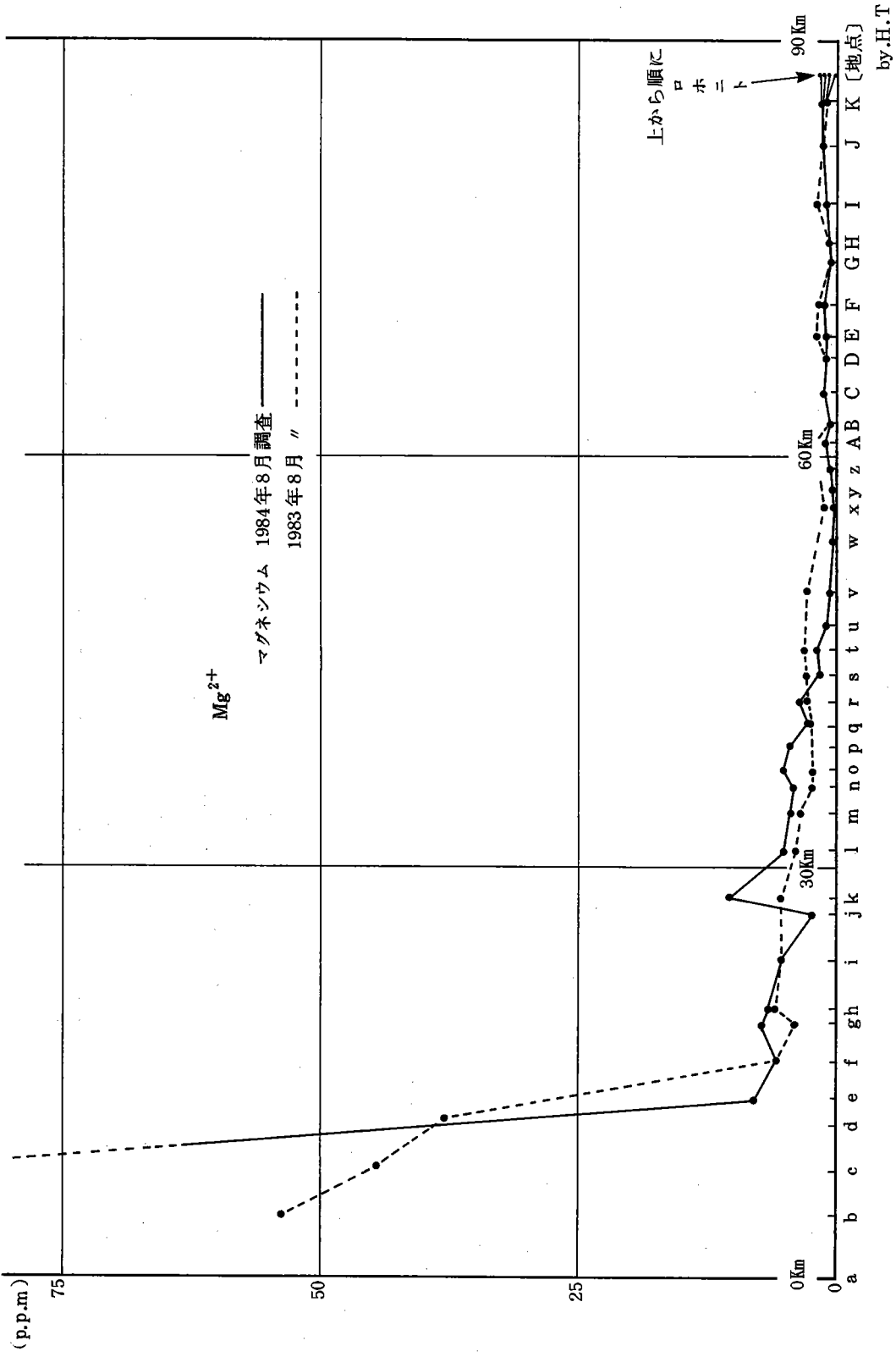
測定データ

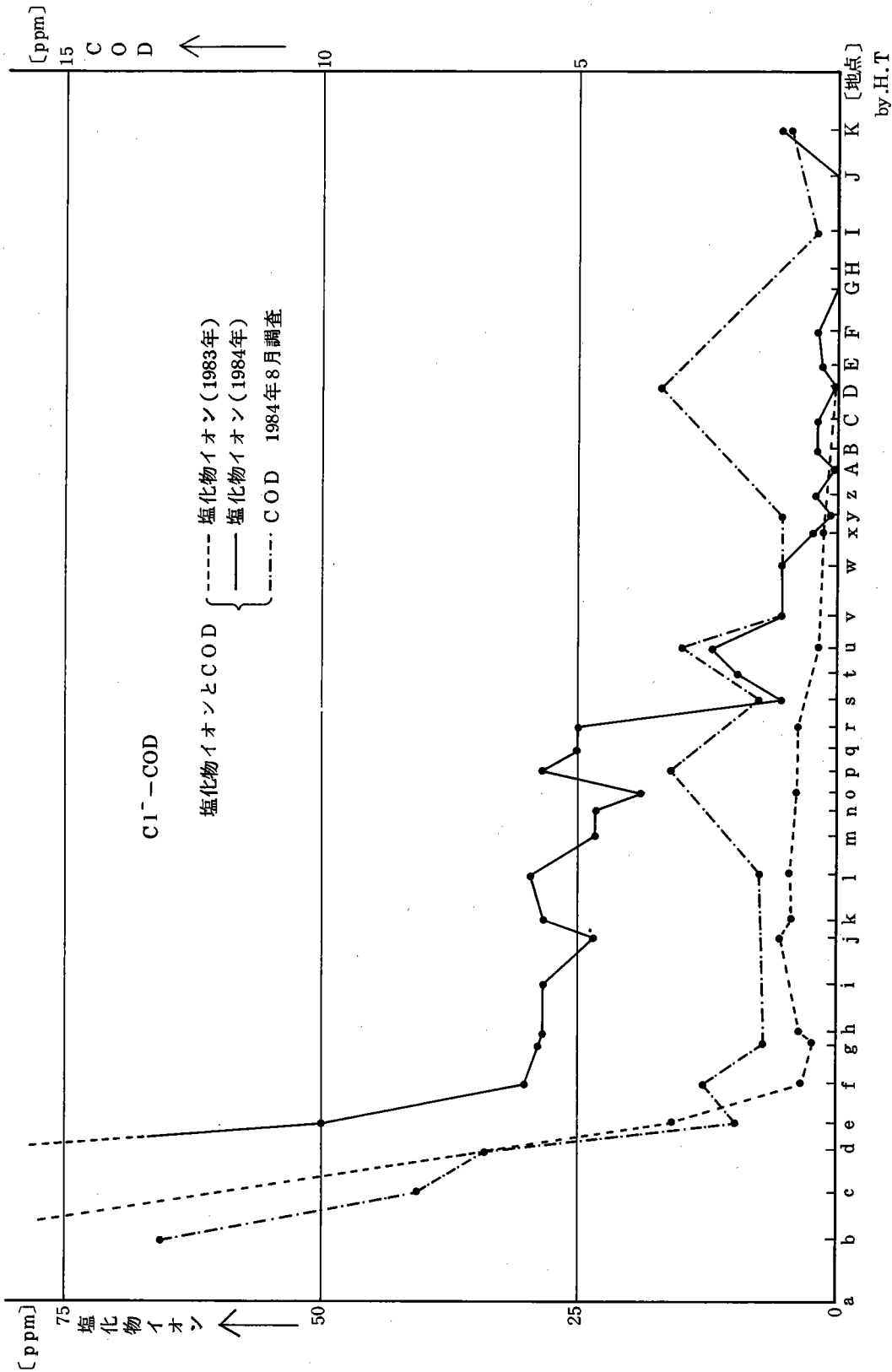
場所 下流から	Ca ²⁺ (p. p. m)	Mg ²⁺ (p. p. m)	Cl ⁻ (p. p. m)	PO ₄ ³⁻ -P (p. p. m)	COD (p. p. m)	pH	電導度 (m Ω)	酸化還元 ($\times 100mV$)
b 大師橋	121.04	351.40	4,610.39	0.35	13.12	7.05	12.0	3.00
c 六郷橋	97.09	269.35	—	0.41	8.10	7.09	11.5	3.05
d 多摩川大橋	67.44	170.53	1,521.53	0.45	6.81	7.20	5.5	3.20
e ガス橋	28.26	8.14	50.06	0.49	1.95	7.35	3.9	3.00
f 丸子橋	28.16	5.96	30.53	0.51	2.61	7.38	2.9	3.15
g 東名高速下	27.46	7.66	28.76	0.52	1.43	7.38	0.29	3.35
h 二子橋	26.76	7.05	28.05	0.50	—	7.38	0.29	3.20
i 多摩川橋	27.05	5.83	28.05	0.44	—	7.45	0.30	3.20
j 京王線鉄橋下	25.65	2.43	23.79	0.39	—	7.35	0.32	3.15
k 狛江市と 調布市の境	26.15	10.94	28.05	0.40	—	7.35	0.30	3.20
l 多摩川原橋	25.55	5.23	29.47	0.61	1.50	7.40	0.36	2.80
m 是政橋	25.05	4.86	23.43	0.18	—	7.60	0.27	2.82
n 関戸橋	24.75	4.62	23.43	0.51	—	7.65	0.28	2.80
o 中央 自動車道下	24.15	5.71	18.86	0.42	—	7.15	0.28	2.78
p 日野橋	24.35	4.86	28.05	0.30	3.25	7.35	0.28	2.78
q 中央線下	26.55	3.40	25.21	0.48	—	7.60	0.29	3.25
r 多摩大橋	25.15	4.25	25.21	0.63	—	7.35	0.26	3.40
s 拝島橋	20.84	2.19	5.68	0.09	1.50	7.77	0.14	3.40
t 秋川合流点	20.84	2.43	9.23	0.14	—	7.61	0.16	3.58
u 五日市線下	18.54	1.46	12.07	0.15	3.09	6.85	0.12	3.60
v 福生市と 羽村町の境	15.53	0.73	5.68	0.17	1.08	7.61	0.08	3.50
w 多摩川橋	14.33	0.36	5.68	0.01	—	7.25	0.07	3.20

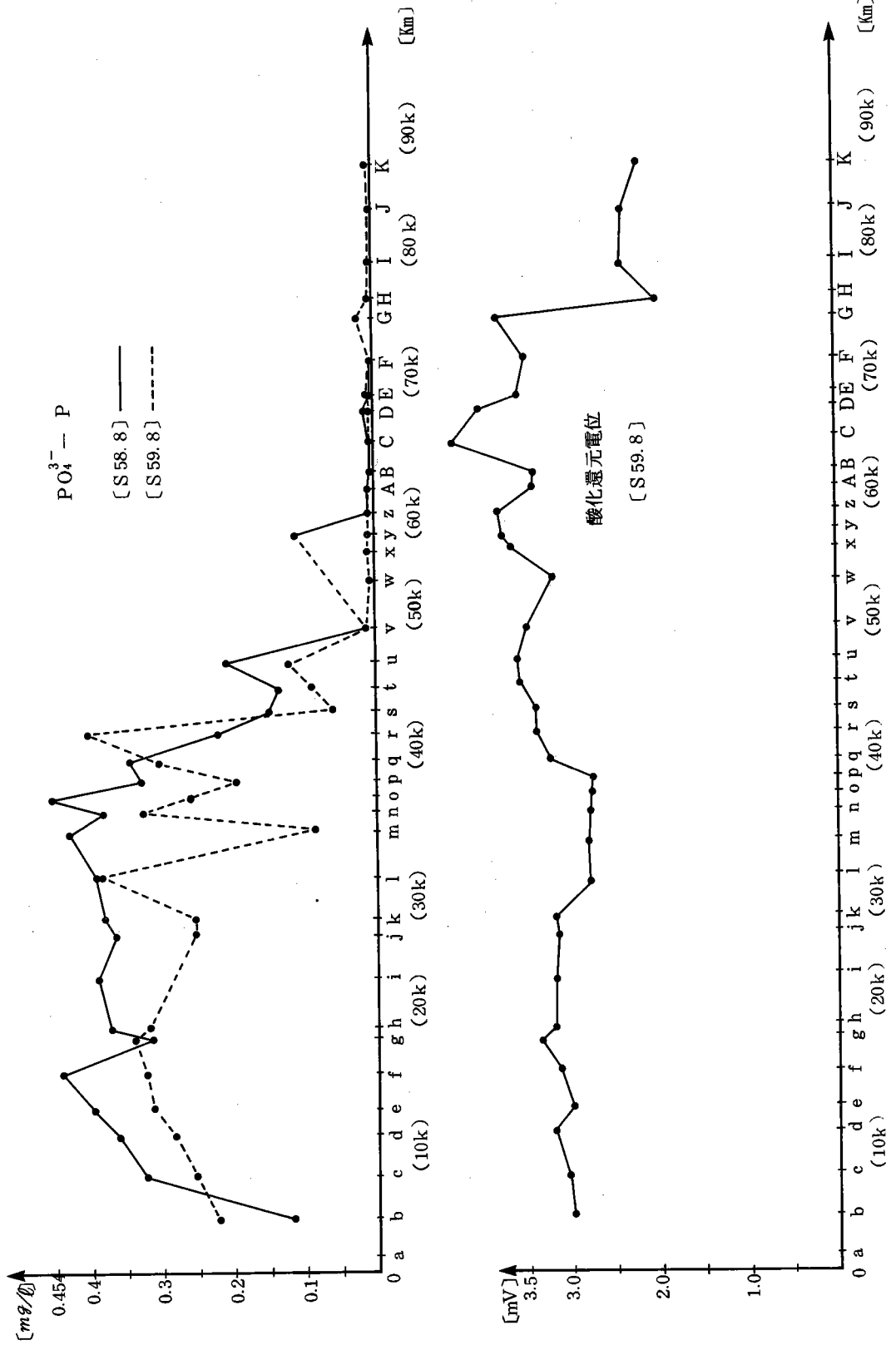
場所 下流から	Ca ²⁺ (p. p.m)	Mg ²⁺ (p. p.m)	Cl ⁻ (p. p.m)	PO ₄ ³⁻ -P (p. p.m)	COD (p. p.m)	pH	電導度 (m Ω)	酸化還元 ($\times 100\text{mV}$)
x 下奥多摩橋	14.23	0.24	2.49	0.015	—	7.39	0.06	3.65
y 調布橋	13.03	0.61	0.36	0.012	—	7.55	0.05	3.75
z 万年橋	12.63	0.85	2.13	0.008	—	7.02	0.05	3.80
A 和田橋	11.82	1.34	0	0.008	—	6.88	0.05	3.40
B 神代橋	12.53	0.73	2.13	0.006	—	6.88	0.06	3.40
C 二俣尾	12.22	1.34	2.13	0.006	—	7.62	0.07	4.30
D 楓橋	12.52	0.97	0	0.008	3.48	7.95	0.06	4.00
E 御岳駅付近	14.53	0.97	1.76	0.008	—	7.88	0.08	3.59
F 川井	13.93	1.34	2.13	0.001	—	8.25	0.08	3.50
G 鳩ノ巣駅前	11.32	0.61	0	0.033	—	7.75	0.07	3.80
H 白丸駅付近	10.82	0.85	—	0.004	—	7.58	0.06	2.00
I 奥多摩駅付近	14.82	0.97	0	0.001	0.48	8.00	0.08	2.40
J 境橋	10.22	1.22	—	—	—	7.18	0.05	2.40
K 奥多摩湖	8.52	0.36	5.68	0.003	0.92	8.35	0.04	2.20
秋川合流点	8.24	2.92	3.55	0.002	—	6.99	0.11	3.20
サマーランド上	16.33	2.31	3.91	0.001	—	6.99	0.12	3.20
サマーランド下	18.04	3.40	7.46	0.001	—	7.34	0.11	3.10
ロ 水根沢谷	32.67	1.34	57.16	—	—	—	—	—
ハ 峰谷川	8.82	1.34	0.36	—	—	—	—	—
ニ ドラム橋1	6.01	0.97	2.49	—	—	—	—	—
ホ 丹波川	10.82	1.09	0	—	—	—	—	—
ヘ 川久保川	—	—	0.36	—	—	—	—	—

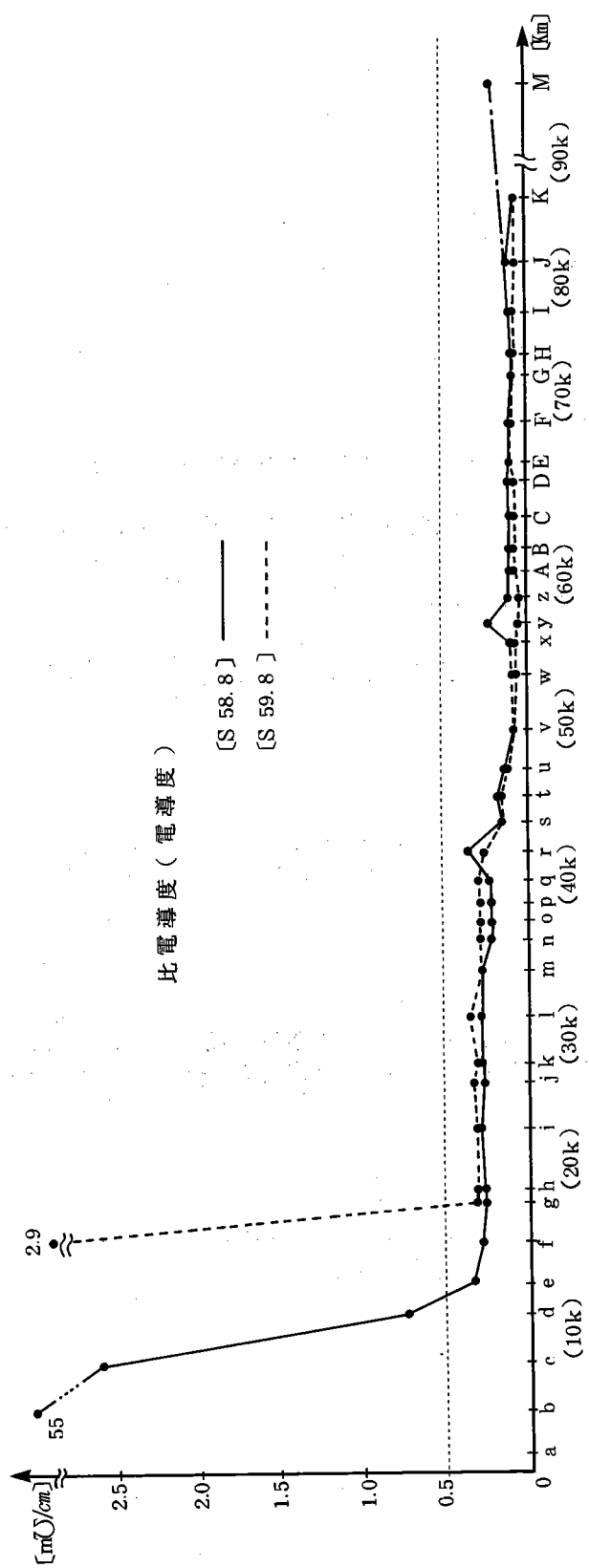
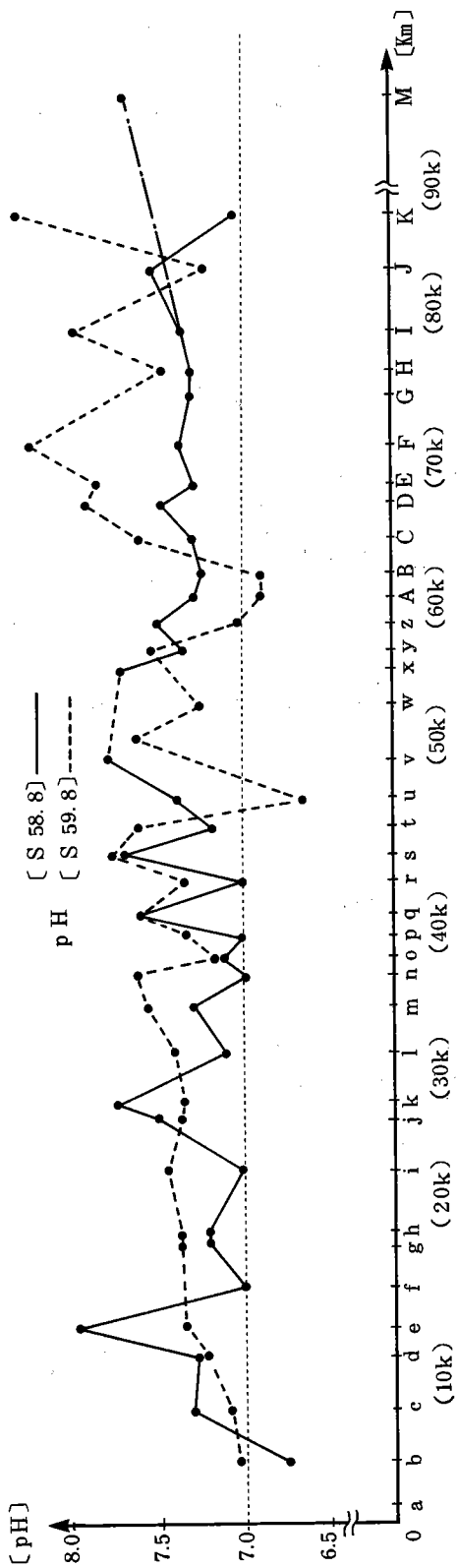
場所 下流から	Ca ²⁺ (p. p. m)	Mg ²⁺ (p. p. m)	Cl ⁻ (p. p. m)	PO ₄ ³⁻ -P (p. p. m)	COD (p. p. m)	pH	電導度 (m Ω)	酸化還元 ($\times 100$ mV)
ト ドラム橋 2	9.82	0.24	2.13	-	-	-	-	-
倉 戸 口	8.22	1.09	-	-	-	-	-	-
K 奥 多 摩 湖	10.02	0.73	-	-	-	-	-	-
三 途 の 河 上	48.10	0.61	-	-	-	7.75	0.25	2.4
三 途 の 河 下	47.70	0.24	-	-	-	7.60	0.24	2.0
日 原 川 上	11.02	1.09	-	-	-	7.65	0.05	2.35
日 原 川 下	27.86	0.97	-	-	-	-	-	-
縁 結 び 観 音 左	32.46	0.97	-	-	-	7.82	0.13	2.62
縁 結 び 観 音 うしろ 岩 壁	34.67	0.36	-	-	-	7.60	0.17	2.8
小 川 谷 橋 付 近	18.84	0	-	-	-	7.00	-	-
大 丹 波 川 合 流 点 上	14.03	0.15	-	-	-	7.79	0.16	2.1
大 丹 波 川 上 流	15.03	0	-	-	-	7.01	0.14	2.9
大 丹 波 川 合 流 点 下	14.03	0.17	-	-	-	7.45	0.09	3.0
大 丹 波 川 合 流 点	14.63	0.13	-	-	-	7.70	0.09	2.6
1 2 : 0 0	-	-	-	-	-	-	-	-
1 8 : 0 0	10.62	0.97	0	-	-	-	-	-
0 : 0 0	10.42	0.97	1.78	-	-	-	-	-
6 : 0 0	10.42	1.58	3.91	-	-	-	-	-
1 2 : 0 0	10.62	0.85	2.49	-	-	-	-	-
1 8 : 0 0	10.42	1.22	2.13	-	-	-	-	-
0 : 0 0	10.22	1.34	2.84	-	-	-	-	-
6 : 0 0	10.42	1.58	0	-	-	-	-	-
大 津 久	10.02	0.73	2.13	-	-	-	-	-









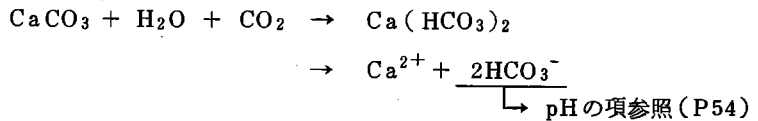


．．．考 察．．．

《Ca²⁺》

カルシウムイオンに影響を及ぼすのは、石灰岩を含む地層や、鍾乳洞からの水である。例えば、I地点で急に値が増すのは、ここが日原川との合流点であることと関係がある。日原川上流には、有名な日原鍾乳洞があり、合宿における調査から、鍾乳洞の中を流れる水には、J地点（I地点の上流）の約3倍ものカルシウムイオンが含まれている。

ここで起こる化学反応は、



などが例として挙げられる。

中流・下流になるに従って、水量は増える。つまり上流の水がうすめられるわけであるから、単純に考えると濃度は下がるはずである。しかし、グラフからわかるように、濃度は逆に上がっている。これは主に人為的な原因が考えられる。特に工場排水については、強酸性を中和する際に石灰を用いていると思われる。河口付近では工場が多いため、特にこの影響が強いと思われる。また、下流では酸性を示すため水に不溶性のCaCO₃がとけ出されてくることも考えられる。

更に、河口付近については、海水中のCaCl₂などの影響も考えられる。

《Mg²⁺》

マグネシウムイオンは、上流・中流はほぼ一定しており、量も少ない。が、特にd～e地点付近（河口）から下は、極端に濃度を増している。

これは、海水による影響が考えられている。海水には、MgCl₂が多く含まれており、これが混入していると見られる所では、Mg²⁺と共にCl⁻も増加している。地図で見ても、この付近は特に海水の逆流がある可能性が高い。実際、Mg²⁺の濃度がほぼ一定している最後の地点eと、川が大きく蛇行して海水の混入を大きく妨げていると見られる地点dは極めて近くにある。

昨年度の測定値を見ると、上流のI地点、E、F地点の値がわずかではあるが上がっている。ここは多摩川の支流である日原川、大丹波川の合流点である。そこで、これらの川の上流にマグネシウムの鉱脈がある可能性があると考え、合宿において調査を試みたが、今回の調査ではこの2つの川からマグネシウムが流れこんでいるという証拠は得られなかった。この課題については、来年度ひきつづき調査したいと思う。

《Cl⁻》

Mg²⁺と同様、海水の影響が大きい。主に海水中のMgCl₂、NaClと関係する。海水中には約19000mg/lもの塩素が含まれているといわれている。海水の逆流における地理的要因は、Mg²⁺でのべた通りである。逆流の他にも、海で飛散した水に入って雨として混入するケースも考えられる。

Mg²⁺とちがっている点は、中流でも濃度の増加が見られる点である。これは主に生活排水と関係があるとみられる。水道水の消毒に使用された塩素はもとより食塩中の塩素等が排水として混入したものであろう。

また、微量ではあるが、岩石中にも含まれていると思われる。

もう一つ目につく点は、上流のK地点の値が高いことである。これは、奥多摩湖の小河内ダム付近で採水したもので、湖水、つまり流れていないという点で他と異なっている。循環が少ないため、排水がたまっていた所の水をたまたま採水してしまったのか、それとも測定の際の誤差なのか、理由はいま一つはっきりしていない。

b、c地点については、すでにこの測定法では測定不可能とされる値をとっており、あまり正確な値とはいえないだろう。

《COD》

CODとはChemical oxygen demandの略、つまり、化学的酸素要求量のことである。水中の有機物は、水中の酸素によって酸化、分解されるが、酸素が足りないと、分解されずに水中に残る。いわゆるヘドロである。この量を示すのがCODである。

測定に時間がかかるので、今回は15ヶ所に限って測定した。このため、細かい考察はできないが、少なくとも河口付近では高い値を示すことがわかる。

なお、上で述べた水中の酸素については、溶存酸素、つまりDOとして測定されるが、これは採水の際にそれなりの処理が必要なので、今回は省略した。

《PO₄³⁻-P》

前の4つの項目と比べて大きくちがう点は、下流よりも中流の方が増加が著しいことである。かえって河口では減少している。

これはいうまでもなく。生活排水の影響が大きい。現在、河川の汚染が注目され、無リン洗剤が売られ、その排出に関しても規制する地域がでてきているが、まだやはり中性洗剤中のリン成分は大きな比重を占めていると思われる。

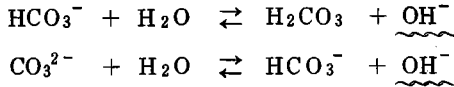
また河口付近の減少については、海水の混入によりリン成分物質が沈降したり水量が増したため、うすめられたものと思われる。

数ある項目のうち、30年前との差が最も激しいものである。

《pH》

グラフからわかるように、ほとんど7.0以上、つまり、アルカリ性を示している。

これは、 Ca^{2+} の項で挙げた反応式のようにして生成した HCO_3^- （炭酸水素イオン）やこれが分解して生じた CO_3^{2-} （炭酸イオン）が水と加水分解をおこして OH^- を放出するためである。



《電導度》

水中にイオンが存在すると、電気を通すようになる。イオンの量と電気を通す割合は、比例関係にある。

よって、水の電導度を測定することにより、水中に存在するイオンの総量を予測できるのである。

グラフは下流へいくに従って高い数値を示し、下流ほど各種のイオンが多く含まれることがわかる。

《酸化還元電位》

その水に酸化性物質が多く含まれるか、還元性物質が多く含まれるかを示す。(プラス→酸化性、マイナス→還元性)。

上流から下流まで、ほぼ一定して+300mV付近の値をとっており、酸化性物質が多いことを示している。

《まとめ》

それぞれのグラフを見比べてみると、

1. 変動が少なく、安定しているもの。
 - ・前年度と極めて似た形をとるもの。
～ Ca^{2+} , Mg^{2+} , 電導度, 酸化還元電位
2. 変動が激しく、不安定なもの。
 - ・前年度との差も激しく、常に変化していると考えられるもの。
～ Cl^- , COD, $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$
3. 変動はあるが、ほぼ一定した値をとるもの。
～pH

の3つの型に分けられる。これは上から、

1. 自然的要因による影響の強いもの。
2. 人為的要因による影響が強いもの。
3. 人為的要因によっても変化するが、自然によって調節されているもの。

とも言い換えられる。


以上のことから、自然的要因により決定されるものは時と場所を問わず安定した値をとり、人為的要因によるものは絶えず変動がある、ということが予想される。ただし、 Ca^{2+} の工場排水による影響は、工場からの排出がほぼ一定しているため変動となって表れなかったとも思われる。

・・・反省・・・

ま、みなさん忙しい中、よくやった……と言っていいのだろうか。出席率の異様なまでの低さは否定できないでしょう。部長の原因不明の休部に始まり、生物部だ、文実だ、演コンだ、クラ展だ……。わかりますよ、どこでも忙しくて人手が足りないっていうのは。でも、ここまで徹底して「化学部は他の用事が済んでから」なんてやられちゃうと、私としても「いーかげんにしろ！」と怒鳴りたくもなるわけです。中には、実に真面目に少ない時間をよく利用して活動に参加してくれた1年生も数名おりますが……。来年はもう少し、化学部を最優先してくれる部員がほしいものです。

さて、このような状況下での測定ですから、当然やる人は限られてしまいます。人手不足から、当初予定していたよりも測定地点を大幅に減らした項目もあります。CODなどは測定地点が少なすぎて大変雑なグラフしか得られませんでした。また、前年度行った窒素の循環に関する測定も中止してしまいました。

他、多くの問題点がありましたが、これらはみんな、もとはと言えば部代表である私の計画の甘さが原因でしょう。なんとか展示までこぎつけ、喜ぶべきなのでしょうが、とっても暗〜い心境の今日このごろ……なのです。

by, 早くも “ くない族 ” に仲間入りした 

Epilogue

～ みなさん、ごくろうさまでした ～

さて、頭の堅い“イオン”の唯一のいこいの場、エピローグの時間です。作者は、前年度のT先輩のような個性的な文作術も持っていませんし、H先輩のように、“人間文作”などという異名も持ちあわせておりませんので、あしからず……。

まあ、化学部の顔ぶれを見てみると、まともな人は一人としていないですねえ。でも、一、二、三年が全部いる、ということはナイスノとしか言いようがありません。実際、二年生といたしましては、こき使える一年生とおごりの源の三年生に囲まれてほくほく……と言うと、一年生に、“おごって～”といわれてしまいます。（実際、今年の二年生はおごりが少なかった。）加えて、部長蒸発という事件もありましたし……。

こっちだってたいへんだったんだ～～

元部長のF先輩はなんて顔をするやら……。去年の担当ページがMEMOオンリーだったのは正解だった。

最後に……化学部室をのぞいてみれば、ちゃらんぼらんと音がする。

ごくろーさまでした。



p地点(日野橋付近)
1985年 冬



0425

多摩中央版 245号

地域情報で貢献する
 編集発行 **西武新聞社** 週刊1部50円
 〒190 東京都立川市曙町2-17-13 名倉堂ビル ☎0425(25)0425
 発行部数 **23万5000部**
 立川・昭島・日野・国立・国分寺・府中・東大和・高尾村山・小平・清生・羽村・青梅・秋川・瑞穂・五日市・日の出

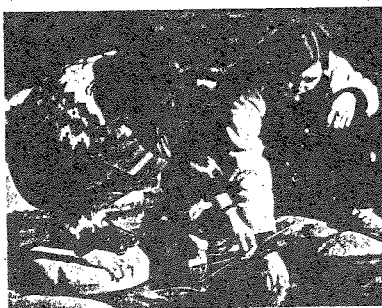
「多摩川の水質を教材に」

都立立川高 化学部の生徒と教師が調査

生きた自然学び、汚染防止の目

首都の顔ともいえるべき多摩川の水質汚染が叫ばれ、各地で汚染防止への努力が続けられているが、この「母なる多摩川」の水質をテーマに、教師と生徒が一体となって調査に取り組み、学校の教材として副読本にしようという試みが本格的にスタートした。

この調査は立川市曙町に30年以上の歴史をもつ化学多摩立川高校（校長 郎 羽田 俊）の部員と顧問の小島和雄校長、生徒数146人、の部員と顧問の小島和雄



日野橋下で採水と水温測定をする立川高化学部員

教師が調査研究を続けていり、多摩川と流域の水質について、物質の循環の生物との相互作用、水質汚染などを30年間、にわたって総合的に分析し、化学の授業に役立てるのが

立川高は多摩川流域近くに府立中として開設、校歌にも「玲瓏（れいろう）の水、百万の民の命をつなぐ」とあり、流れる水、多摩川の水を「歌われ

た水質汚染を公害が叫ばれているが、都市化による汚染は人間が原因だし、生活排水も分解して流れていけば無処理に近い状態、これからの環境問題を

「生物種としての生態分布は明らかとされているが、年増れた個所に生物が棲むか、水質との関係は

以来、立川高生にとっては「清く澄んでなくてはならない」（小島校長）としてある。このため、化学部が取り組むテーマも「多摩川の水の研究」であった。

理科の授業を受け持つ小島教師や野田久教諭、大矢博教諭らは「理科を嫌い、女子を志すらしいかなを考えた結果、フィールドに

「水質汚染を公害が叫ばれているが、都市化による汚染は人間が原因だし、生活排水も分解して流れていけば無処理に近い状態、これからの環境問題を

「生物種としての生態分布は明らかとされているが、年増れた個所に生物が棲むか、水質との関係は

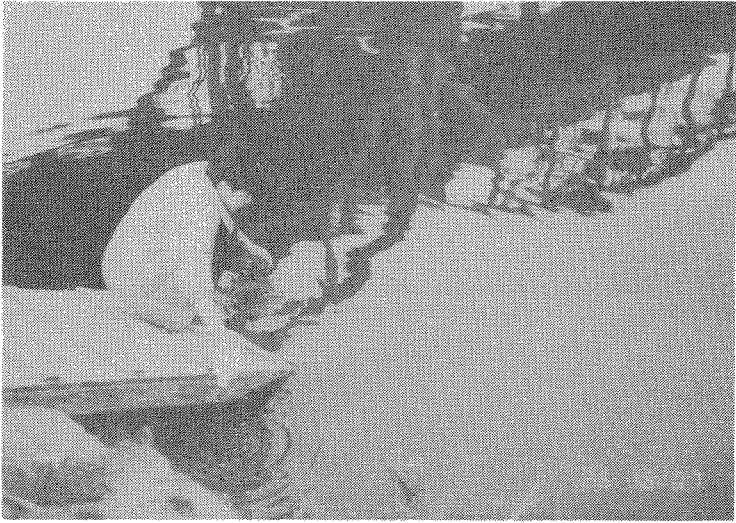
興味をもたせ、自然のかわりを体験すること、教科書から「田んぼ」の結論に導く。それは手

「科学的に裏付けられたテーマを多条件として活用できること」を条件に、化学部の生徒と一緒になって調査研究に入った。

「水質汚染を公害が叫ばれているが、都市化による汚染は人間が原因だし、生活排水も分解して流れていけば無処理に近い状態、これからの環境問題を

「生物種としての生態分布は明らかとされているが、年増れた個所に生物が棲むか、水質との関係は

「生物種としての生態分布は明らかとされているが、年増れた個所に生物が棲むか、水質との関係は



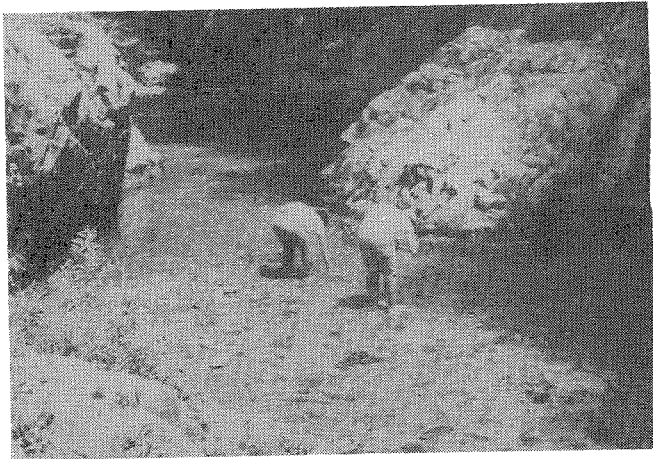
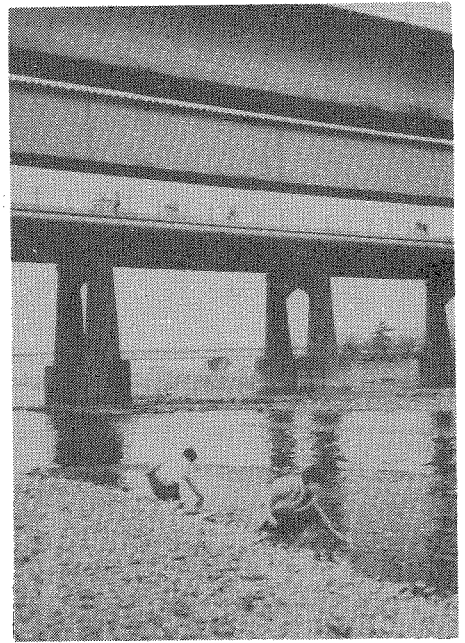
真冬の採水風景 — 多摩川下流

採 水

e 地点 (ガス橋)
1986年 冬



d 地点 (多摩川大橋)
1986年 冬



南 秋 川
1985年 夏

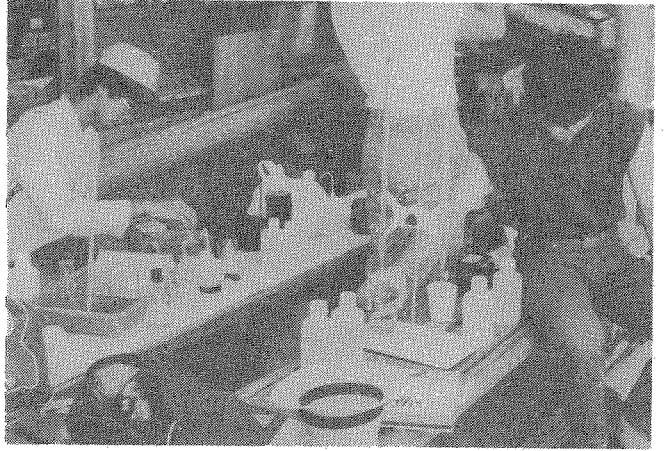
h 地点 (二子橋下)
1986年 冬

野 外 滴 定

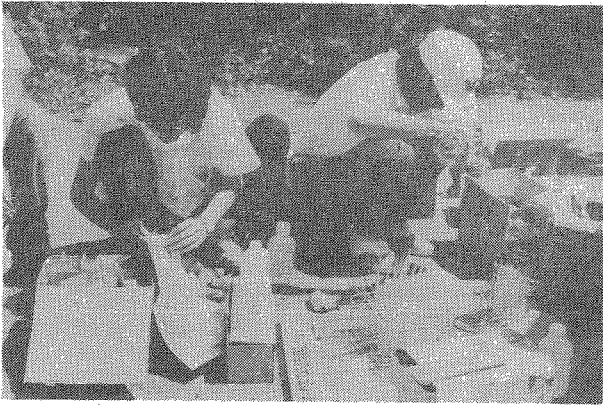
(DO、アルカリ度、OC)



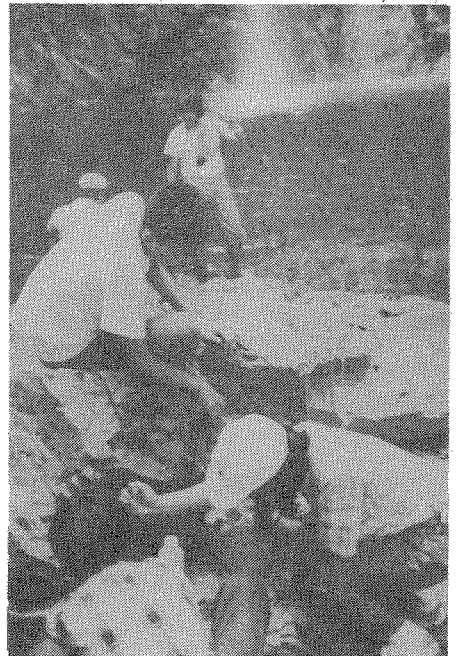
神戸川 1985年夏



三ツ合鍾乳洞前 1985年夏



準 備 1985年夏



沸沢の滝
1985年夏

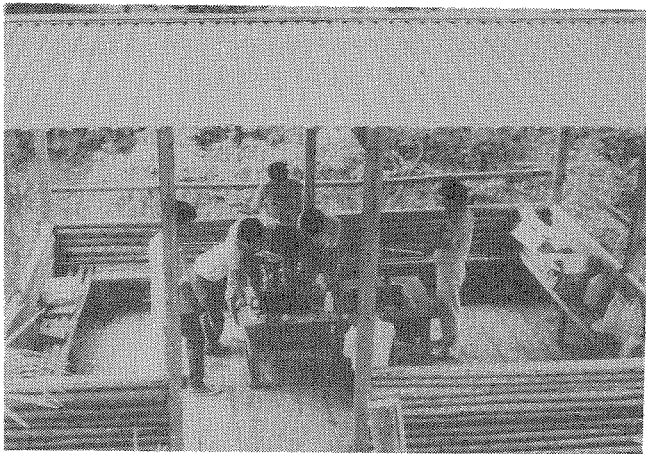
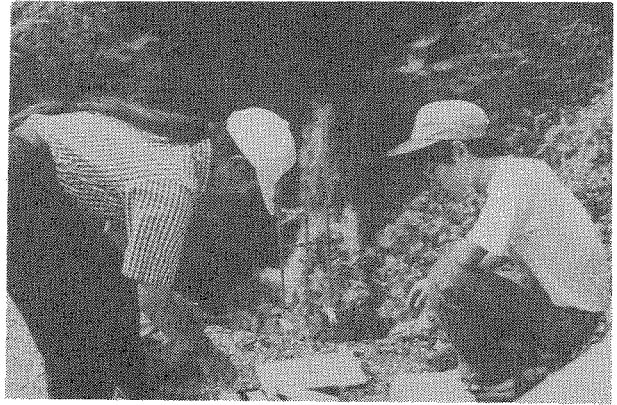


野 外 水 質 分 析

分析セットの分配
桧原村国民宿舎
浅間荘前にて
1985年 夏

野 外 計 器 測 定

神戸岩トンネル上
1985年 夏



34時間継続観測
臨時分析室

民宿 若松荘
1986年 夏

第Ⅲ部 昭和60年度 化学部研究報告

昭和60年度 化学部々員紹介

顧問教諭

・小島和雄 ・野田為久

3年生

・岩浪直子(3H) ・野村恵子(3D) ・鈴木康之(3A)

2年生

◎駒沢明美(2D) ○今村昌俊(2F) △手塚裕子(2B)

・今井直樹(2B) ・佐藤浩司(2F) ・福島俊明(2D)

・長渡裕子(2B)

1年生

・相川裕二(1B) ・片柳英樹(1C) ・中島仁(1D)

・藤崎弘士(1D) ・森戸茂一(1G)

◎部長

○部代表

△会計

第3回化学クラブ研究発表会

主催 日本化学会関東支部

1. 会期 昭和61年3月26日(水) 10時~16時
会場 日本化学会講堂

2. プログラム

(1) 開会の挨拶 (10:00~10:10) 日本化学会会長 向山 光昭

(2) 研究発表 (1件20分(講演15分・質疑応答5分))

(10:10~10:50)

1) アゾ染料に関する研究 (駒場東邦中・高) ○黒田 明義○上妻 幹男・鈴木 高宏・森脇 賢
岡田 賢・高橋 俊守・山縣 秀明・河尻 達也
田村 幸弘

2) 円形ペーパークロマトグラフィの改良について (東京都立小石川高) ○堀田 弘志・入来 雅彦・石川真起志・板倉 啓太
井上 香織・上野 明紀・内保 顕・大下 和久
近田めぐみ

(11:00~11:40)

3) リーゼガングのリング生成の規則性に関する一考察1 (東京都立日比谷高) ○藪田 憲正・近藤 晴彦

4) 大豆の生化学的研究 (東海大高輪台高) 阿部 太一・斎藤 融・伊東 学○安田 直哉
上原 一浩○中野 克己・長島 誠吾 石川 力

(13:00~13:40)

5) アルミの薄膜における腐食について (東京都立桜町高) ○江崎 洋志・高松 洋一・奈須 隆史・長谷川 剛
樽井 健治・村田 誠・山本 光輝・齊藤 一寿
速水 顕則・藤田 弘美・新川 玲子・滝 國子
古木 邦子・内田 哉・金子 勉・渡辺 紀子

6) 湿式太陽電池の研究 (芝浦工大高) 岡野 英司○石田 泰之・石田 英男・村山 恭一
金子 政利・楳守 文雄・斉木 茂・吉野 徹也
大野 徹

(13:50~14:30)

7) 水生植物による重金属イオンの吸収について(第2報) (群馬県立太田高) ○三木 敏聖・荒川 達也・小堀 重彦・秋山 憲一
川崎 暢之・高木 幸浩

8) 四阿山の岩石と水質について (雙葉中・高) ○長澤 朋子○坂元 恵美・飯高 晶子・飯山 典子
安達 文・比田井 都

(14:40~15:20)

9) 水質を調べる (千葉県立清水高) ○浅野 幸男○佐々木秀幸・上野 正浩・大和田 新
本多 昭彦

10) 多摩川とその流域の水質に関する基礎的調査(第3報) (東京都立立川高) ○森戸 茂一○片柳 英樹・藤崎 弘士・中島 仁
田中 茂・矢舟 章浩・相川 裕二・駒澤 明美
手塚 裕子・長渡 裕子

(3) 表彰式・閉会の挨拶 (15:30~16:00) 日本化学会副会長 稲本 直樹

(司会) 池本 勲・川口 春馬・務台 潔

(都立立川高校)。森戸茂一。片柳英樹 藤崎弘上 中島仁 田中茂
 矢井章浩 相川裕二 駒澤明美 寺塚裕子 長渡裕子

立川高校化学部では、今年もクラブ全体のテーマとして多摩川とその流域の水質を取り上げ、昨年度とほぼ同じ方法でその水質調査を実施しました。そして今年も、多摩川の中流域で合流している秋川の上流と、その秋川と合流している養沢川についても、新たに4ヶ所の採水点を設けて、多摩川と同様に調査を実施しました。そこでその結果の報告と、いくつかの考察もここに発表したいと思います。

I. 多摩川の水質調査

1) 採水点及び時期

採水点は昨年と同じ地点としたが、その内のいくつかは採水ができず、データを出せなかった所がある。時期は1985年7月中旬である。

2) 測定項目及び方法(1985年度調査内容とほぼ同じ)

◎物理的性質としては

電気伝導度(計器測定)、酸化還元電位(計器測定)、

紫外線吸光度(ゲアルビーム分光光度計による測定)、

◎化学的性質としては

各種溶存物質

Ca^{2+} , Mg^{2+} (以上2つはキレート滴定), Cl^{-} (モール法による滴定), PO_4^{3-} (モリブデン青[塩化オス(Ⅱ)]吸光光度法)

CO_2 (100°Cにおける過マンガン酸カリウムによる酸素消費量)
 pH (計器測定)

3) 測定データ……別紙

II. 秋川上流及び養沢川の水質調査

1) 採水点及び時期

北秋川-20地点、南秋川-14地点、南北秋川合流点-1地点、
 養沢川-7地点、及び養沢川に注ぐ小川の出発点である鍾乳洞(三ッ合鍾乳洞-3地点、養沢鍾乳洞-2地点、大岳鍾乳洞の内部-4地点、外部-2地点)
 時期は1985年8月13日~15日(合宿)

2) 測定項目及び方法

多摩川の測定項目に拘る、

水温(3ルユール温度計)、溶存酸素(ウィンクラ-法)、

3ルカリ度(終点pH4.3、硫酸による滴定)

3) 測定データ……別紙

III. 全体を通じた考察、研究

前回の発表とは、1984年と1985年の測定結果のそれぞれ同じ項目どうしを河口

からの距離を横軸にとり比較するという方法で考察を行ったが、今日は同時期の測定項目どうしの関係に着目して考察を行ってみることにした。尚、現在化学部が測定している1986年1月の水質データの一部が今回の発表に間にあつたので、考察2ではそれを使用する。

1) 水中のイオン濃度と電気伝導度の関係

我々が測定している河川水中のイオンは、今のところ陽イオン2種、陰イオン2種の計4種であるが、これが河川水に含まれる全てのイオンとは思ひ難い。そこで少なくともその4種以外のイオンの総量だけでも何か別な項目から類推できないかと思ひ、電気伝導度はイオン総量に比例するという既知の事実から電気伝導度に着目した。これに関する実験のいくつかと計算はまだ終わらせていないので発表は当日行う。

2) CODと紫外線吸光度の関係

一般に水溶液は、光の波長のどこかでその光をより多く吸収する所がある。河川水の場合、その吸収は紫外域の190~220nmに大きなピークが見られる。そこで、そのピークの高さ(吸光度)と河川水のCODとの関係を調べてみることにした。以前から、あるきまつた波長(220nm, 250nm)における吸光度とCODとの関係は知られているが、今回は波長を定めてピークの高さとの相関をとることにした。それらの実験により、CODと吸光度との関係が明確になれば、とかくめんどうで測定値のくろい易いCODの値を容易に推定することができるので、これは将来の測定において大いに参考になると思ふ。これも発表は当日行う。

IV、今回の反省、及びこれからの課題

反省点としては、やはり考察にとりかかるのが遅かつた為、この原稿に研究の結果を載せられなかつたという点が最大であると思ふ。そして課題としては、今までの下やみくもに溶存物質を検査する、といった感の強かつた水質調査を考へ直し、今までのデータを基にして「川」の総合的研究を進めて行くことにあつたと思ふ。

もりとしげかず、かたやなきひとき、ふじさきひろし、なかじまひとし、たなかしげる
やふねあまひろ、あいかわゆうじ、こまむらあけみ、てづかひろこ、ながとゆうこ

第 3 回

化学クラブ研究発表会

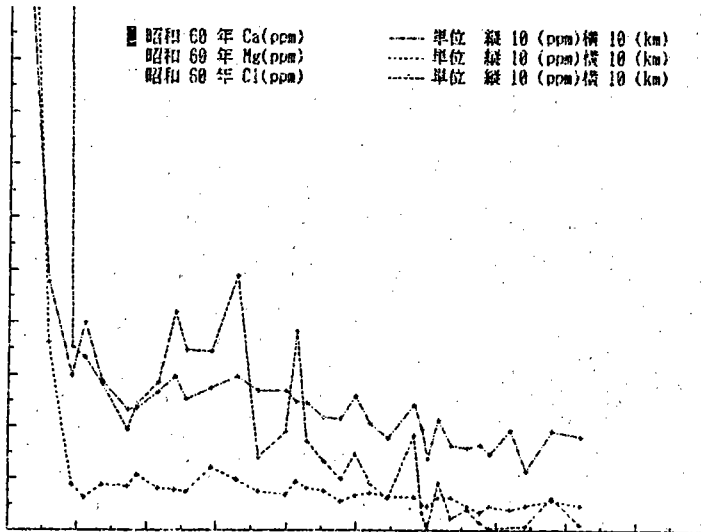
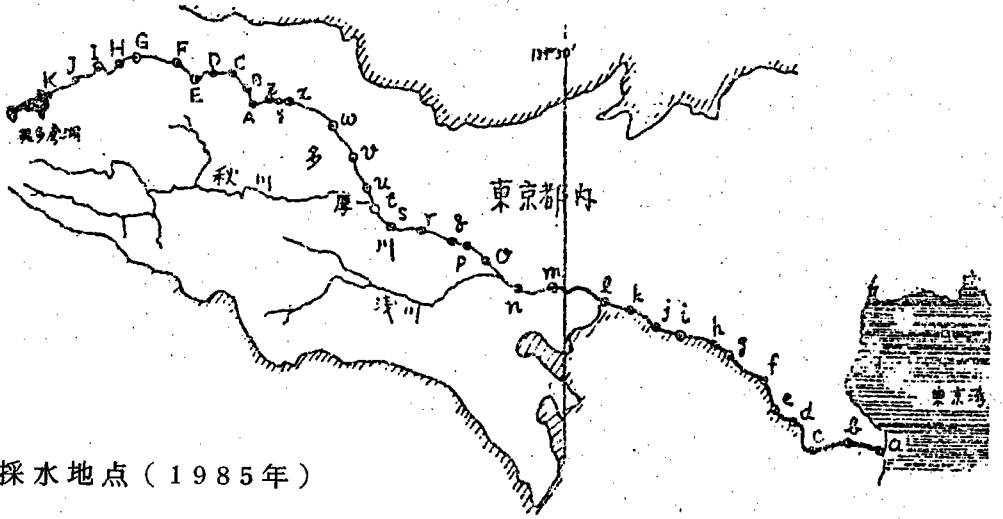
資料集

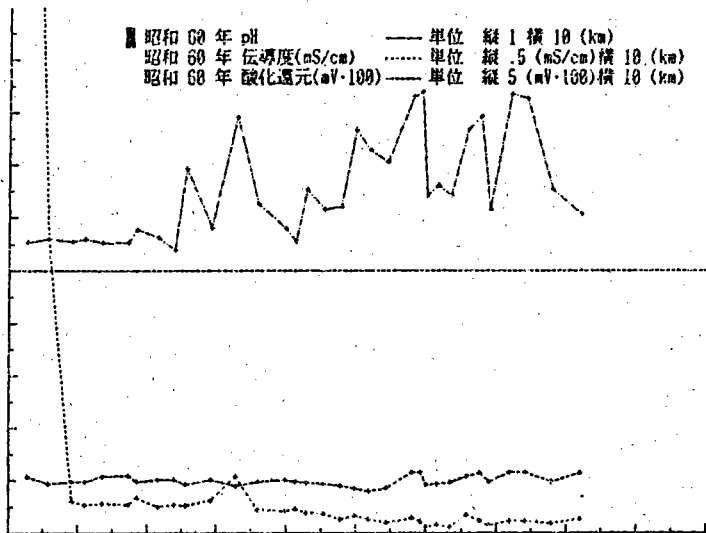
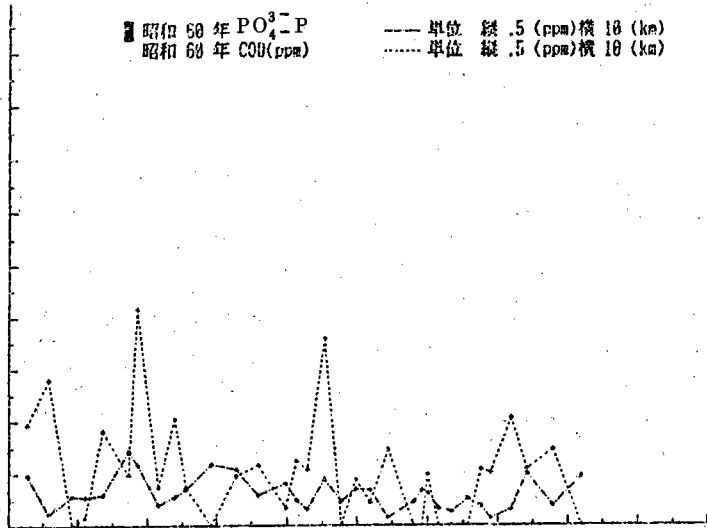
多摩川の水質の基礎的調査

東京都立立川高校

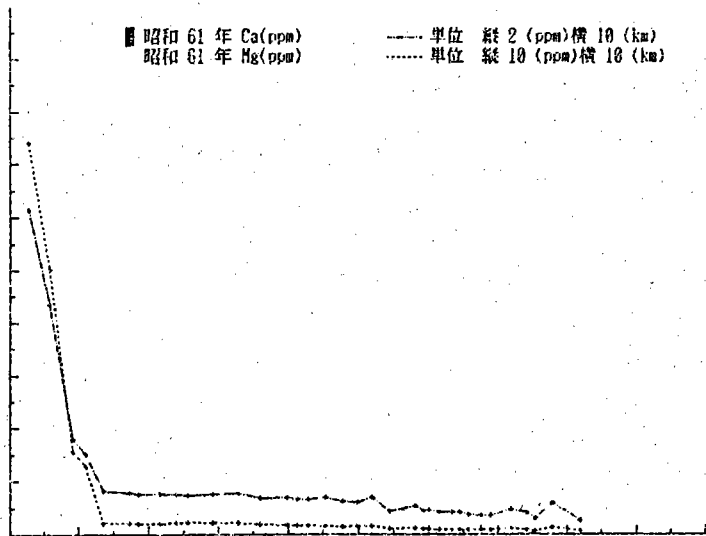
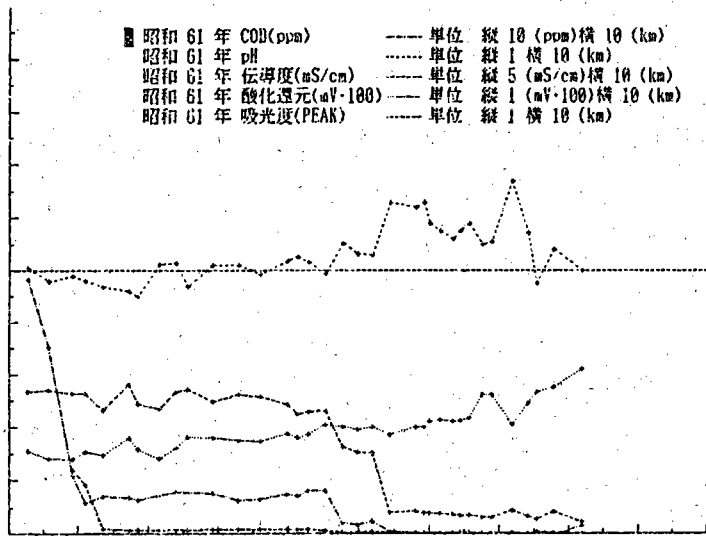
化学部

I. 多摩川の水質 60年(夏)

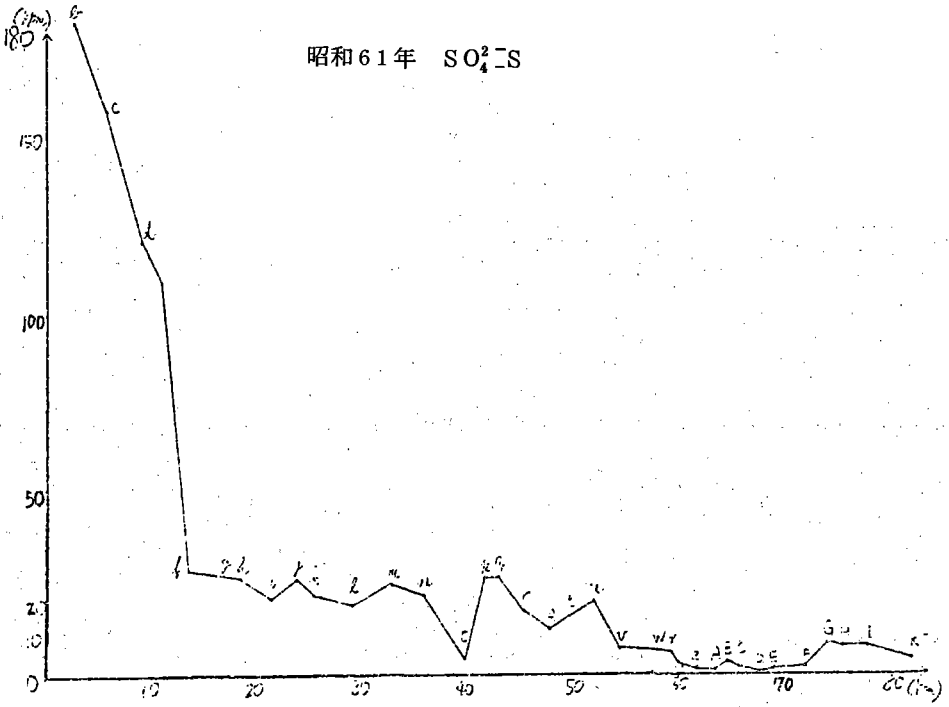




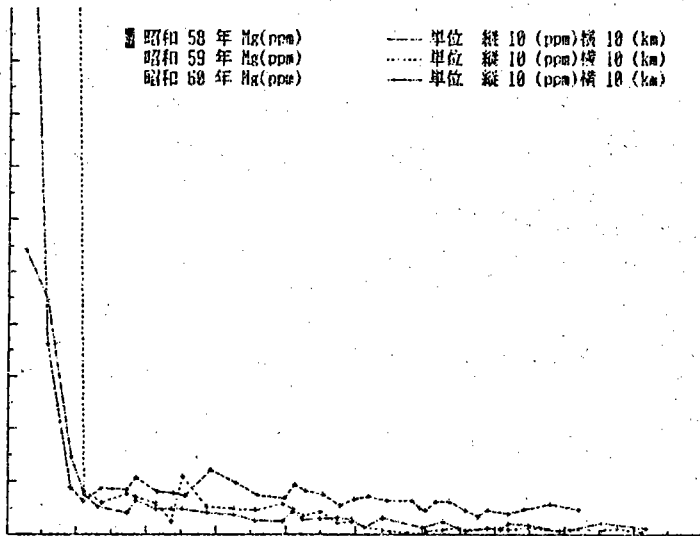
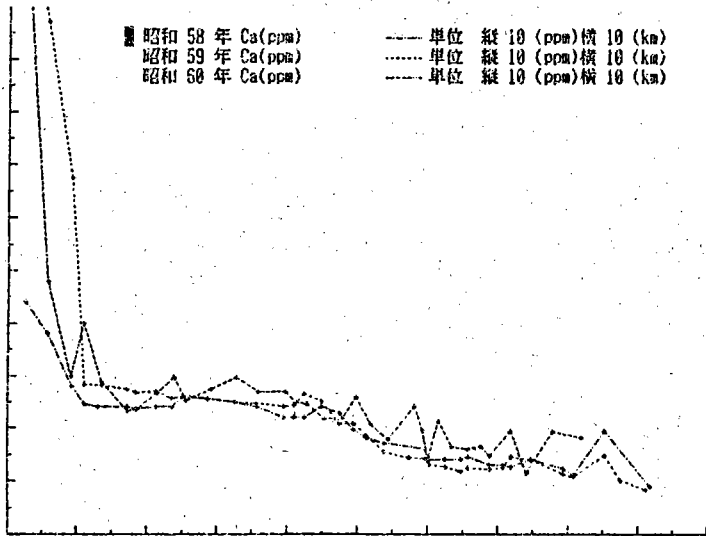
II. 多摩川の水質 61年(冬)

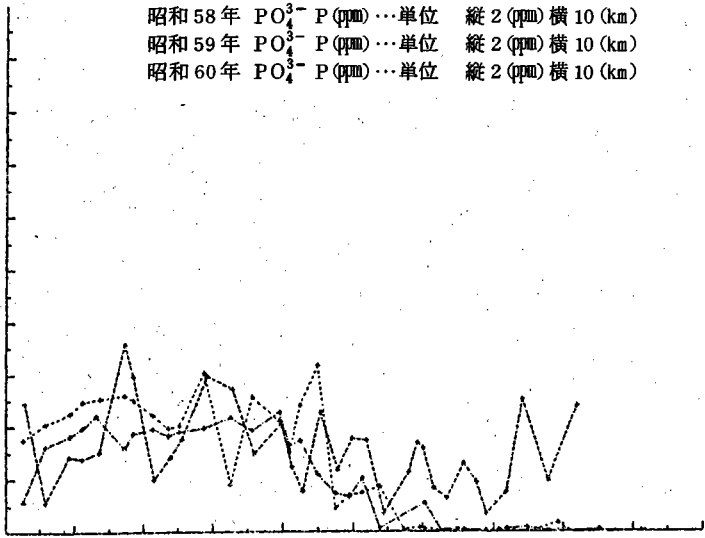
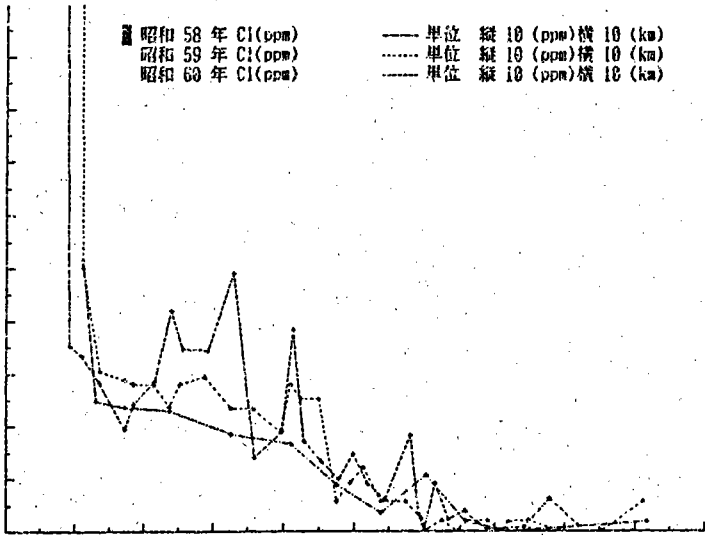


昭和61年 SO₂CS

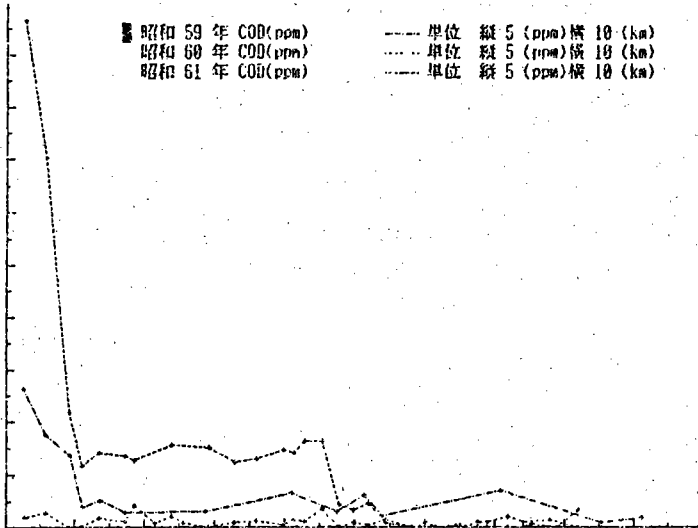
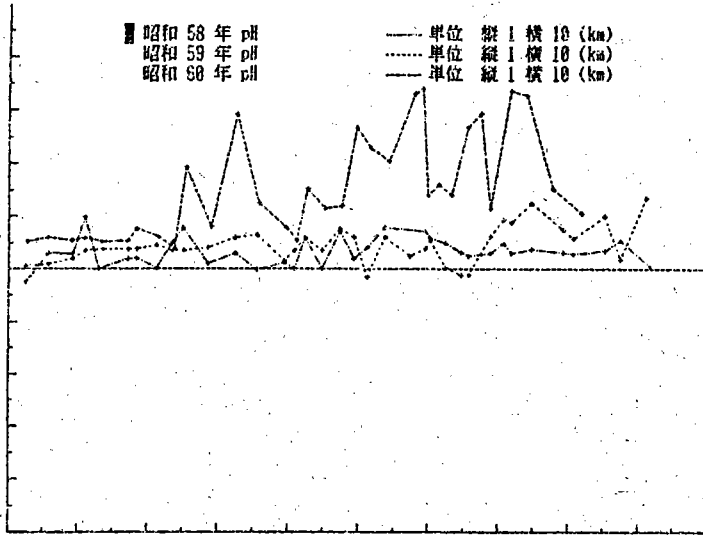


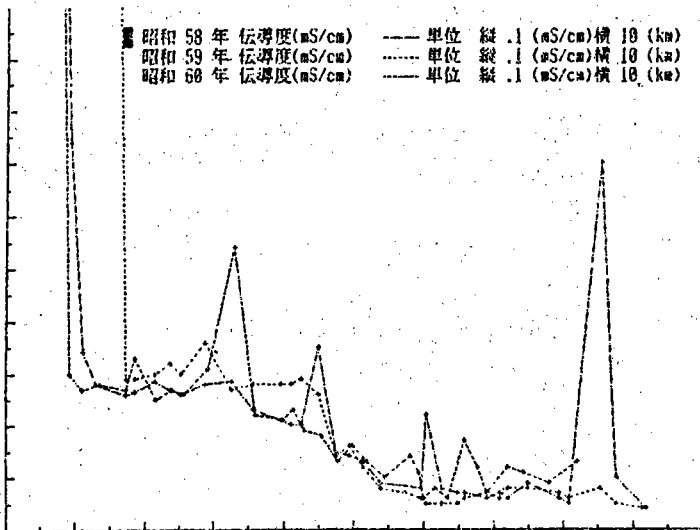
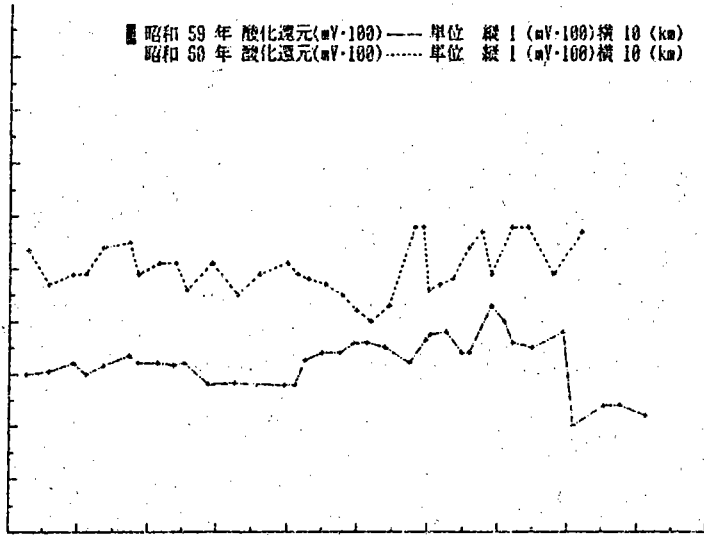
Ⅲ. 多摩川の水質 3年間夏の比較(その1)



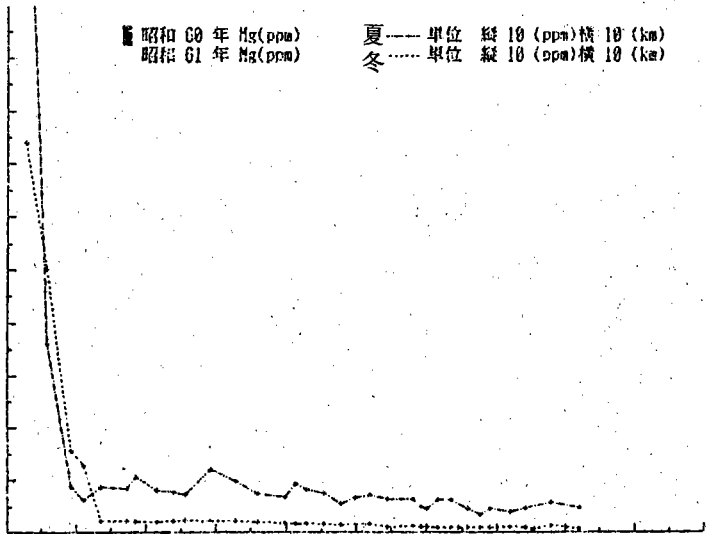
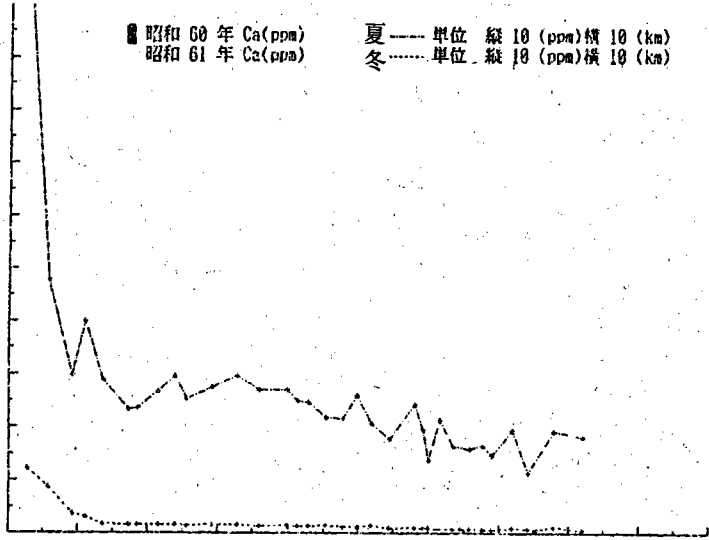


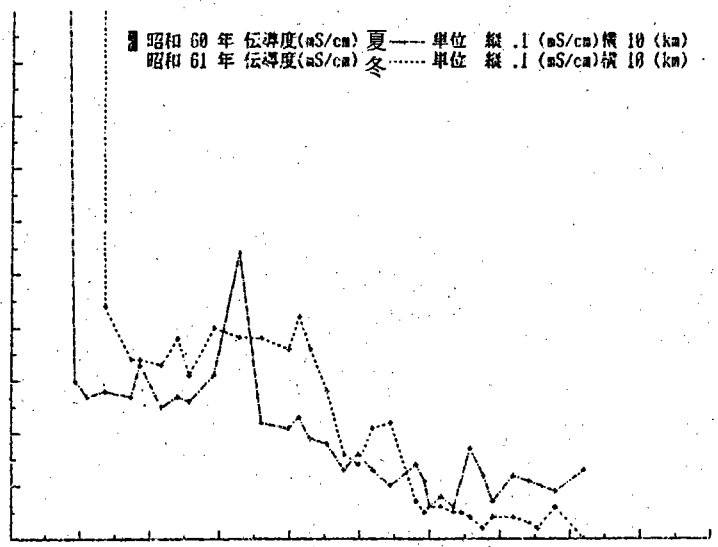
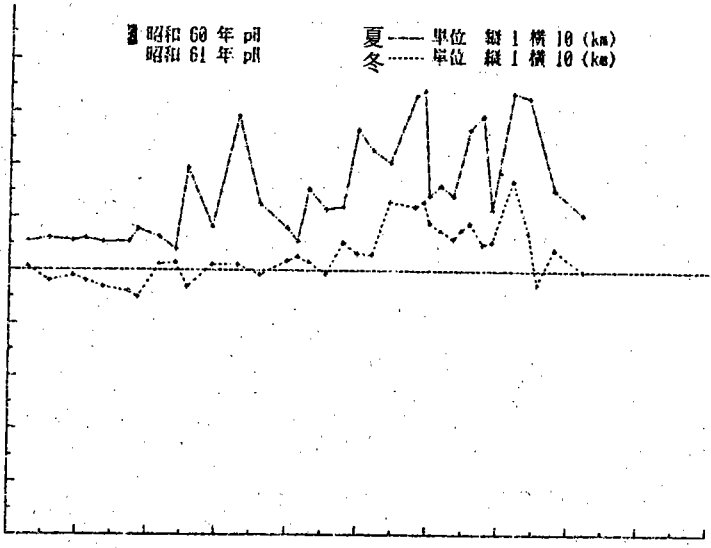
IV. 多摩川の水質 3年間夏の比較(その2)



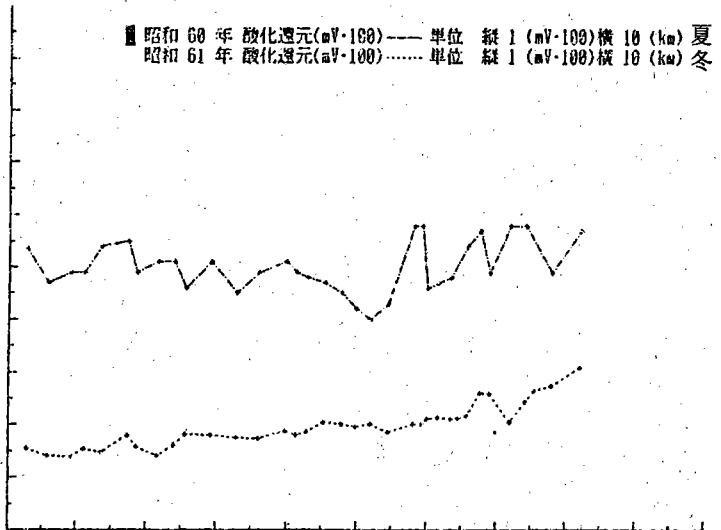
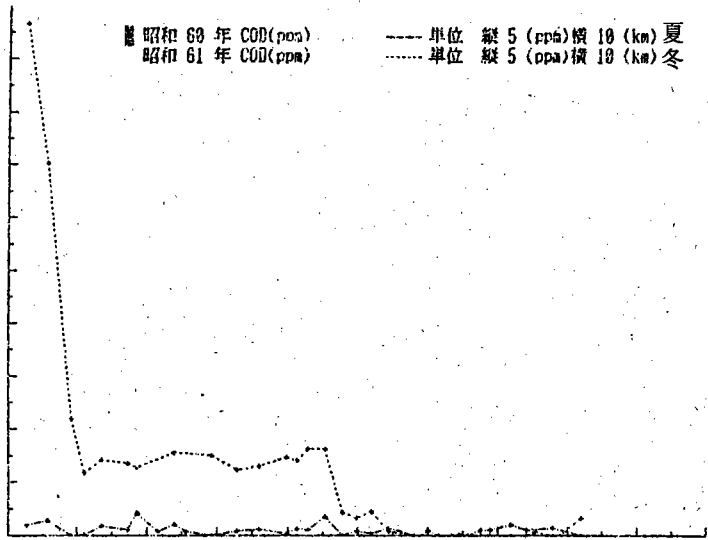


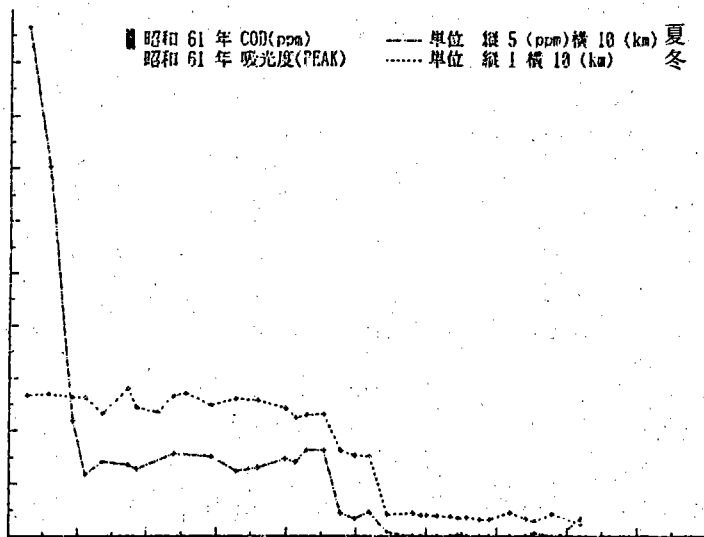
V. 多摩川の水質 夏と冬の比較 (60年~61年) (その1)






VI. 多摩川の水質 夏と冬の比較 (60年~61年) (その2)







OPENING

9月は苦しい季節の変わり目です。30℃→20℃の温度変化についていけなかった結晶と私は、頭の中に不純物がまぎれこんで、大変なさわぎで、困っております。

さて近年、女子部員の人が多くなりかけていたわが化学部ですが、今年はその反動のためか、1年生部員はみんな男子です。別に新歓が悪かったわけでもないだろうし、歓誘が悪かったわけでもないだろうに。でも、まあ、みんなまじめに活動してくれる(?)のでうれしいです。

なんとか水質調査もおわり、合宿もおわり、部誌もつくって、文化祭もこのぶんだと、なんとかかなりそうな気がするのです…………… ほんとかね。

最後に部誌発行にあたって顧問の先生方の御協力ありがとうございました。

1985年9月17日

化学部部长

駒 澤 明 美



合 宿 報 告



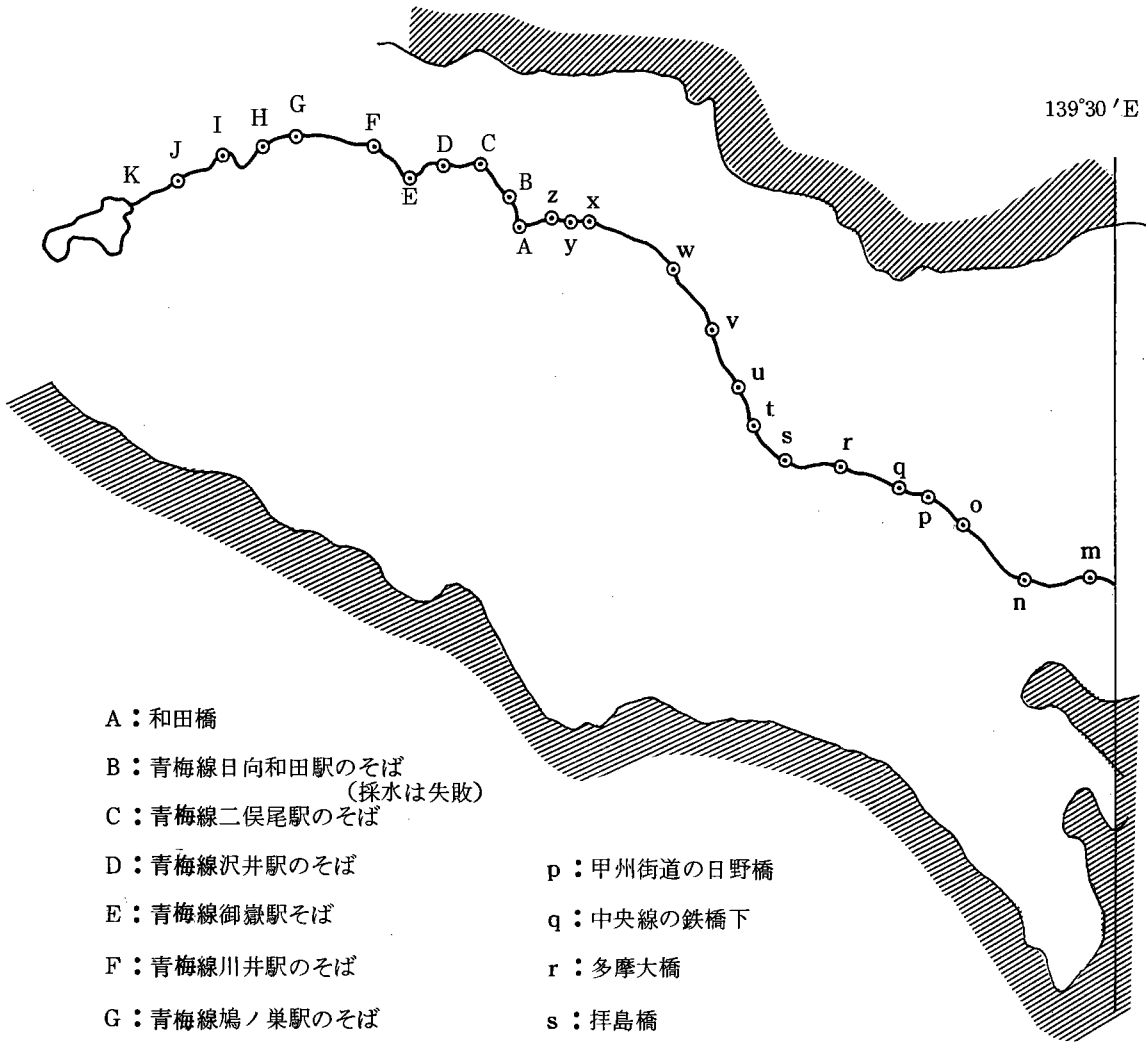
期 間 8月13日～15日
場 所 桧原村，五日市町
目 的 多摩川支流—秋川の採水及び分析

2年生7名と1年生5名と顧問1名とOB3名の計16名の参加で無事に合宿を終えることができました。今年は昨年とは違い、水をとったその場でアルカリ度とDOの測定を行なうというかなりハードなスケジュールでした。川の上流とはとかく崖のような所が多いものです……。Tシャツ、Gパン、帽子、ディパック……のいで立ちをした部員たちは太陽がSunと照りつける中、ビュレット、ビュレット台、ビーカー、フラスコ、試験管、スポイト、ピンセット、薬品、ワイパーetcをかゝって歩きました。疲れました。本当に疲れました。しかし、病人も出ずよかったと思っています。有意義な3日間でした。

— 反 省 —

- 宿舎で活動する人と、遊ぶ人がはっきり分かれてしまった。
- 自分が何をすべきか考えてほしい。
- スケジュール通りに活動ができなかった。(多少の誤差は仕方ないが……。)
- 「ぼくがする」という自覚が足りなかったように思う。もっと1人1人が積極的に行動しなければいけない。 etc

MAP 多摩川 1985



- | | | |
|----------------------------|--------------|-----------|
| A : 和田橋 | | |
| B : 青梅線日向和田駅のそば
(採水は失敗) | | |
| C : 青梅線二俣尾駅のそば | | |
| D : 青梅線沢井駅のそば | p : 甲州街道の日野橋 | |
| E : 青梅線御嶽駅のそば | q : 中央線の鉄橋下 | |
| F : 青梅線川井駅のそば | r : 多摩大橋 | |
| G : 青梅線鳩ノ巣駅のそば | s : 拝島橋 | |
| H : 青梅線白丸駅のそば
(採水は失敗) | t : 秋川合流点 | |
| I : 青梅線奥多摩駅のそば | u : 五日市線の鉄橋下 | x : 下多摩川橋 |
| J : 境橋 (採水は失敗) | v : 羽村大橋の近く | y : 調布橋 |
| K : 小河内ダムのそば | w : 多摩川橋の近く | z : 万年橋 |

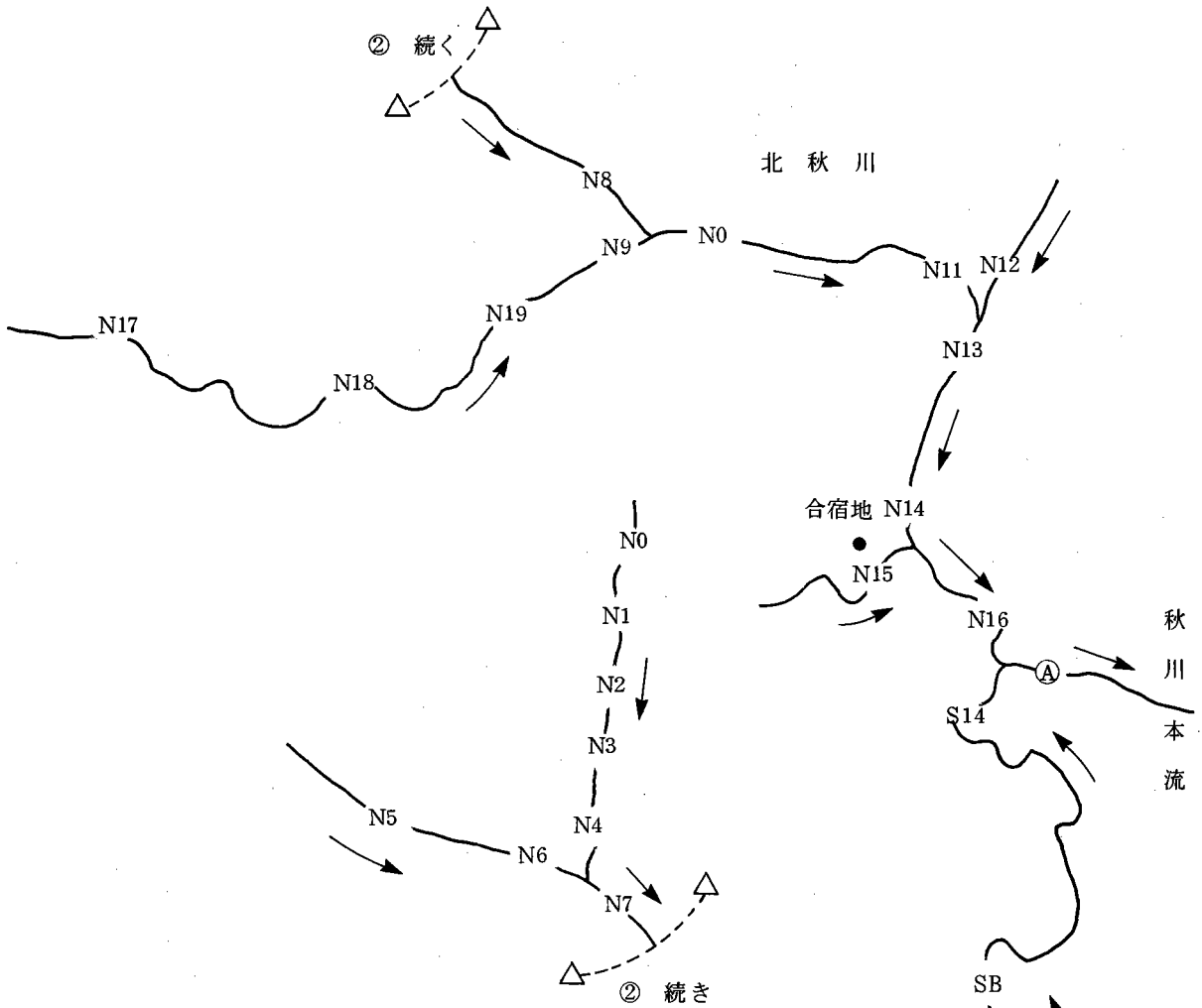
- a : 羽田空港のそば (採水は失敗)
- b : 大師橋
- c : 第一京浜国道の六郷橋
- d : 東海道が多摩川大橋
- e : ガス橋
- f : 中原街道の丸子橋
- g : 第三京浜国道的多摩川橋
- h : 二子橋 (野川合流点)

- i : 東名高速的多摩川橋
- j : 小田急線の鉄橋
- k : 中野島
- l : 鶴川街道的多摩川原橋
- m : 是政橋
- n : 関戸橋
- o : 中央高速の橋の近く

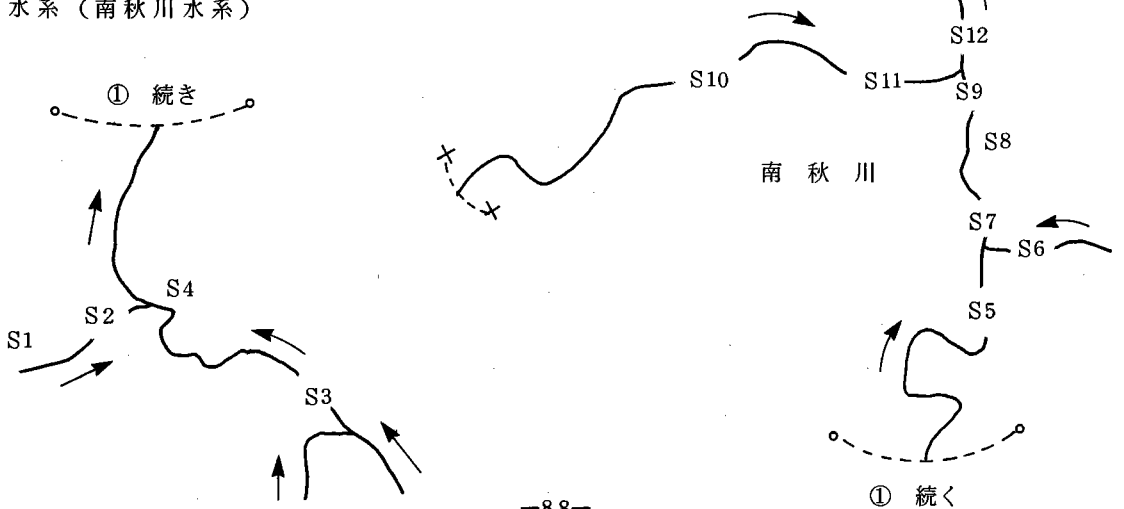
東京湾

秋川水系採水地点

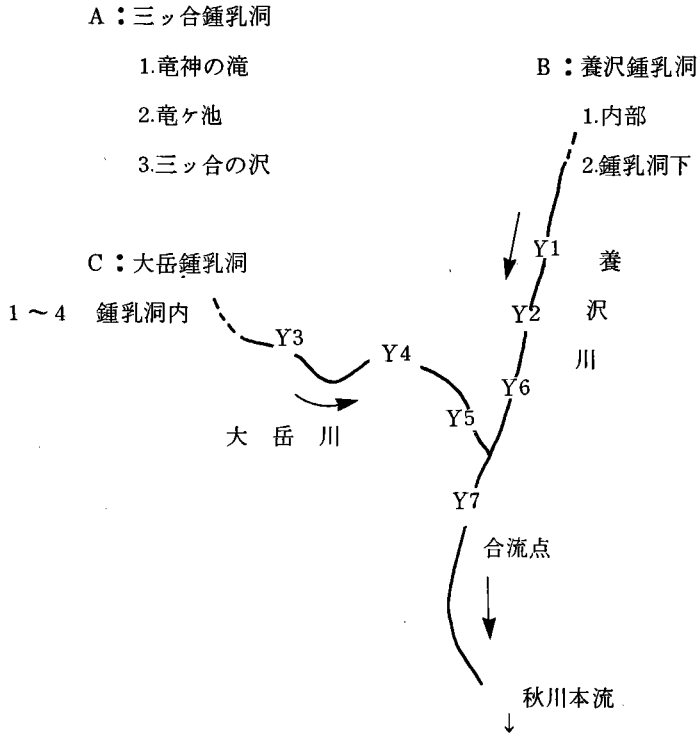
① N水系(北秋川水系)



② S水系(南秋川水系)



③ 鍾乳洞水系



〈 参 考 〉

秋川の地図

N水系及びS水系の採水点は、菅原 健著「陸水化学」P 542, P 543, [化学実験学(地球化学), 第一部, 12巻, 河出書房(1940)]にほぼ忠実に従った。

カルミウムイオン (Ca^{2+})

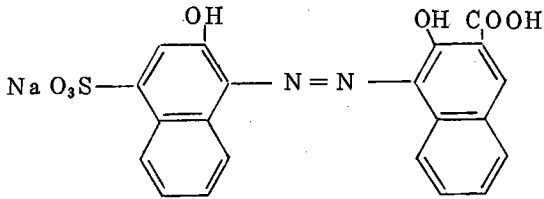
(解説)

キレート滴定とは・・・

キレート試薬を用いて金属イオンを定量する滴定法である。金属キレート化合物の生成反応を利用している。

NN指示薬 (NANA指示薬) とは・・・

2, 2'-ジヒドロキシ-4'-スルホ-1, 1'-アゾナフタレン-3-カルボン酸のこと。



黒色粉末

変色 赤 → 青

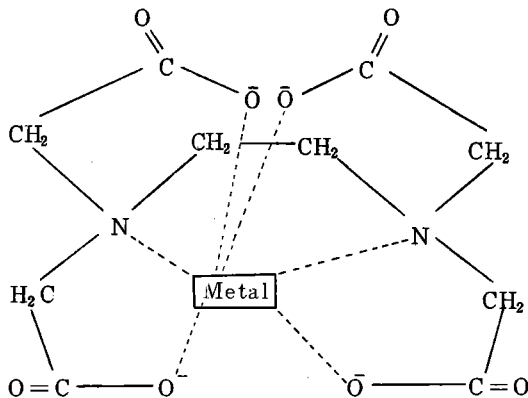
水にわずかに溶ける。

水溶液 pH 7 付近で紫色, pH 12 ~ 13 で青色を呈する。

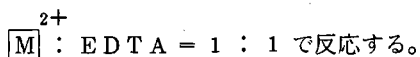
Ca^{2+} により赤色を呈する。

EDTA (Ethylene Diamine Tetra Acetic acid)
エチレン ジアミン テトラ アセチックアシッド

標準溶液とは・・・



ちょうどカニがハサミで金属イオンをはさんでいるような形をとるので金属キレート (chelate : カニのハサミという意味のギリシャ語 $\lambda\eta\lambda'\eta$ が語源) 化合物とよぶ。



(方法)

- ① 試料水 20 ml を三角フラスコにとる。
- ② 水酸化カリウム (KOH) 溶液 (8 N) 1.6 ml を加えて振り混ぜ、数分間放置する。
- ③ NN 指示薬を少量加える。
- ④ EDTA 標準溶液 (0.01 M) で赤→青になるまで滴定する。

(原理)

- ② 水酸化カリウム溶液を加えることによって、pH を 13 に安定させる。
 $\text{KOH} > 1.6 \text{ ml} \quad \Delta > \text{pH } 13$
 $\text{KOH} < 1.6 \text{ ml} \quad \Delta < \text{pH } 13$
- ③ NN 指示薬を少量加えることによって Ca^{2+} が溶液中にあるため溶液が赤色を呈する。
- ④ Ca^{2+} が含まれることによって赤色を呈していた水溶液が EDTA と Ca^{2+} が 1 : 1 で反応することにより、 Ca^{2+} が溶液中になくなる。
 Ca^{2+} がなくなった時、青色を呈する。

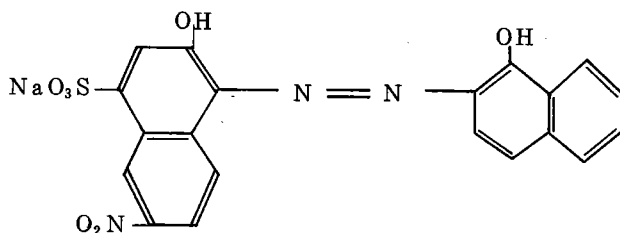
(計算式)

$$\begin{aligned} \text{Ca}^{2+} (\text{P.P.m}) &= \frac{40.08}{(\text{Caの原子量})} \times \frac{0.01}{1000} \times \frac{1000}{20} \times 1000 \times \boxed{} \text{ mg} \\ &= 0.4008 \times \frac{1000}{20} \times \boxed{} \\ &= 20.04 \times \boxed{} \end{aligned}$$

マグネシウムイオン (Mg^{2+})

(解説)

EBT (エリオクロムブラックT) 指示薬とは・・・



黒紫色金属光沢をもった粉末

変色 赤 → 青

水, アルコールに溶けやすい。

水溶液は酸性で赤色, PH 7 ~ 11 で青色,

pH 12 以上で橙色

pH 7 ~ 11 の青色溶液に Mg^{2+} , Ca^{2+} , Zn^{2+} ;

Ca^{2+} などにより赤色を呈する。

(方法)

- ① 試料水 20 ml を三角フラスコにとる。
- ② 塩酸ヒドロキシルアミン
($NH_2OH \cdot HCl$) 溶液 0.4 ml と pH 10 緩衝溶液 0.8 ml を加える。
- ③ EBT 指示薬 1 ~ 2 滴を加える。
- ④ 振り混ぜながら EDTA 溶液 (0.01 M) で滴定する。色は赤 → 青変する。(△)

(原理)

- ② 塩酸ヒドロキシルアミン溶液は補助指示薬のはたらきをする。使った pH 10 緩衝溶液は塩化アンモニウム (NH_4Cl) 6.7.5% を約 300 ml の水に溶かし, 濃アンモニウム水 5.7.0 ml を加え水で全量を 1 l としたもの。
- ③ EBT 指示薬を入れることによって Ca^{2+} , Mg^{2+} が溶液中にあるため赤色を呈する。
- ④ Ca^{2+} , Mg^{2+} が含まれることによって赤色を呈していた水溶液が, EDTA と 1 : 1 で反応することにより Ca^{2+} , Mg^{2+} が溶液中になくなる。 Ca^{2+} , Mg^{2+} がなくなった時, 青色を呈する。但し, ここで求まるのは Ca^{2+} と Mg^{2+} の総和。

(計算式)

pH 10 では Ca^{2+} , Mg^{2+} とともに反応するため、先に求めた Ca^{2+} の値 \square を Ca^{2+} と Mg^{2+} の和 Δ からひく。

(pH 13 では Ca^{2+} だけが反応)

$$\begin{aligned}\text{Mg}^{2+}(\text{ppm}) &= 24.31 \times \frac{0.01}{1000} \times \frac{1000}{20} \times 1000 \times (\Delta - \square) \\ &\quad (\text{Mg の原子量}) \quad (20 \text{ ml} \rightarrow 1000 \text{ ml}) \\ &= 0.2431 \times \frac{1000}{20} \times (\Delta - \square) \\ &= 12.155 \times (\Delta - \square)\end{aligned}$$

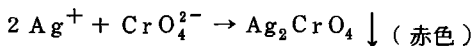
塩化物イオン (Cl^-)

(解説)

クロム酸カリウム (K_2CrO_4) 溶液とは・・・

強い酸化剤で普通は酸性溶液の重クロム酸イオンとして用いる。水溶液に Ag^+ , Hg^{2+} , Pb^{2+} , Ba^{2+} を加えるとそれぞれのクロム酸塩を沈殿するので、この反応は分析化学で用いられる。(黄色い溶液)

—イオン反応式—



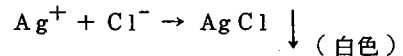
(方法)

- ① 蒸留水 20 ml を三角フラスコにとる。
- ② クロム酸カリウム溶液 (1%) を 0.2 ml 加える。
- ③ ビュレットで硝酸銀 (AgNO_3) 標準溶液 (0.02 mol) を赤になるまで加え、その体積を正確によみとる。(◎1)
- ④ 試料水 20 ml をとり②の操作を行なう。
- ⑤ ④を振り混ぜながら硝酸銀標準溶液で滴定する。③で保管した液の赤と同じ色になるまで要した液量をよみとる。(◎2)

(原理)

①から③までが空実験。

③の AgNO_3 の Ag^+ と水溶液中の Cl^- が反応して



水溶液中の Cl^- がなくなった時

②で加えた CrO_4^{2-} が Ag^+ と反応して赤色の沈殿を生ずる。

(計算)

$$\begin{aligned} \text{Cl}^- (\text{ppm}) &= 35.5 \times \frac{\overset{(\text{モル})}{0.02}}{\underset{(\text{Clの原子量})}{1000}} \times \frac{\overset{(\text{g} \rightarrow \text{mg})}{1000}}{\underset{(20\text{ml} \rightarrow 1000\text{ml})}{20}} \times 1000 \times (\text{◎2} - \text{◎1}) \\ &= 0.71 \times \frac{1000}{20} \times (\text{◎2} - \text{◎1}) \\ &= 35.5 \times (\text{◎2} - \text{◎1}) \end{aligned}$$

リン酸態リン ($\text{PO}_4^{3-} - \text{P}$)

(解説)

モリブデン酸アンモニウム ($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) とは……リン定量試薬。水に可溶。

リン酸二水素カリウム (KH_2PO_4) とは……緩衝溶液。溶液は酸性。水に可溶。

塩化第一スズ (SnCl_2) とは……強還元剤。水に易溶。

ファクターとは……

理論的には1:1で反応するはずだが、実際はずれが生じて1:1で反応しない。このずれの比率がファクターである。

(方法)

- ① 試料水を20 ml測りとり試験管にうつす。
- ② モリブデン酸アンモニウム硫酸混液0.4 mlを加える。
- ③ 塩化第一スズ溶液を少量加え、よく振り混ぜる。暗所にて20分間放置。
- ④ 分光光度計で波長700 nmで測定する。結果を検量線でみる。

※ 前もってリン酸二水素カリウムのリン比色標

(原理)

- ②の硫酸は溶液を酸性にするために加えたもので、反応とは直接関係がない。モリブデン酸アンモニウム硫酸混液は青色。
- ③ 塩化第一スズ溶液を加えることにより青→黄に変化する。
塩化第一スズは $\text{Sn}^{2+}\text{Cl}_2^-$ (第一スズ) から $\text{Sn}^{4+}\text{Cl}_4^-$ (第二スズ) になりやすいが、この変化は酸性溶液中でおこりやすい。

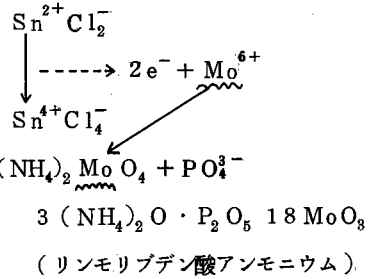
準溶液 (P=1~0.1 mg/l) により検量線を作っておく。

縦軸・・・測定値 ($\log \frac{1}{T}$)

T ⇒ 透過率

$\log \frac{1}{T}$ ⇒ 吸光度 (ε)

横軸・・・P (mg/l)

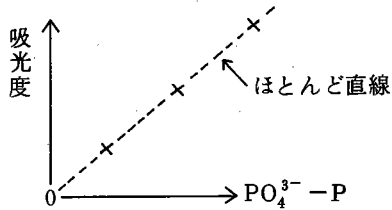


④ 波長700 nmは黄色のはんい。

リン酸二水素カリウムとリンモリブデン酸アンモニウムのリン酸イオンの数は等しい。

検量線とは・・・

純水でP=0.9~1 mg/l の間で数本黄色のサンプルを作っておき、これを分光光度計で測定し、グラフを書く。このグラフが検量線である。



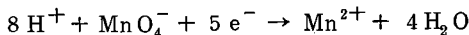
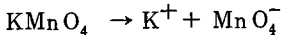
C O D

CODとは何か・・・

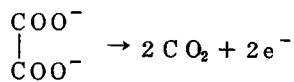
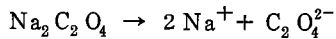
化学的酸素要求量のことである。簡単にいえば、水がどれだけ汚れているかを示している。水中の有機物を分解させるためにKMnO₄を過剰に加える。余ったKMnO₄をNa₂C₂O₄を過剰に一定量加えることにより分解する。余ったNa₂C₂O₄を先に出てきたKMnO₄で滴定する。加えたKMnO₄の総量が多いほど有機物が多く、水が汚れていることになる。

(原理)

過マンガン酸カリウム (KMnO₄) は強い硫酸酸性下で次のような反応で電子をうけとる。



一方、シュウ酸ナトリウム (Na₂C₂O₄) は還元剤で次のように変化して電子を提供する。



(方法)

[アルカリ性]

試水 50 ml をとり蒸留水を 50 ml 加えたものを三角フラスコにとる。水酸化ナトリウム (NaOH) 溶液 (25%) をリトマス紙が赤→青になるまで加え、さらにその 2 ml を過剰に加えたのち過マンガン酸カリウム溶液 (N/40) 10 ml を加えて沸騰水浴中にフラスコを入れて 30 分間加熱する。沸騰水浴中の水面は、つねに試水より上部にあるようにする。

次に、リトマス紙が青→赤になるまで硫酸 (1+3) を加えたのち、シュウ酸ナトリウム標準溶液 (N/40) 10 ml を加えて脱色し、60~80°C に保ちながら先に出て来た過マンガン酸カリウムで逆滴定し、うすい紅色を呈する点を終点とする。別に同一条件で空実験を行なう。

(a ml)

(b ml)

(計算式)

$$\text{COD (ppm)} = 31.6 \times N \times (a - b) \times \frac{1000}{50} \text{ (mg/l)}$$

(KMnO₄ 規定度・N)

pH (水素イオン指数)

pH とは・・・

水素イオンの濃度を表現する形式のことである。つまり、酸やアルカリの強さの目安となる。

pH は $\text{pH} = -\log [\text{H}^+]$ ※ $[\text{H}^+]$ は H^+ の濃度のこと、単位は mol/l。

の式から求める。水温 25°C の中性の水溶液中には

$$[\text{H}^+] = 10^{-7} \text{ (mol/l)}$$

の濃度だけ水素イオンが含まれる。ゆえに中性の水溶液の pH は

$$\text{pH} = -\log 10^{-7} = 7$$

一方、どんな水溶液でも、25°C のときには、

$$[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 10^{-14}$$

が成り立つ。ゆえに

$$\text{pH} > 7 \rightarrow [\text{H}^+] < 10^{-7} \text{ または } [\text{OH}^-] > 10^{-7} \text{ でアルカリ性}$$

$\text{pH} < 7 \rightarrow [\text{H}^+] > 10^{-7}$ または $[\text{OH}^-] < 10^{-7}$ で酸性

(pHメーターの使い方)

- ① pH 7 の標準溶液に電極を入れ、各水温での pH 値にメーターを合わせる。
- ② とり出した電極をよくふき、試料水に入れてメーターを読む。(メーターが安定するまで少し時間がかかる。)

※ 電極は割れやすいのでビーカーなどを使っての測定は避けた方がよい。発泡スチロール製のコップを使用して測定するとよい。

電 導 度

電導度とは・・・

溶液中のイオンの総量にほぼ比例するから試料溶液中の各種塩分の総量を推定する目安となる。抵抗の逆数にほぼ比例するので抵抗値からでも推定できる。

電気伝導度計 (E . C . メーター) で測定。単位は (mho/cm) 又は (m Ω /cm)

酸 化 還 元 電 位

酸化還元電位とは・・・

酸化還元電位が低いということは酸化される物質が溶液中に多く含まれているということで、一般には“汚れている”ということになる。反対に、酸化還元電位が高いということは酸化される物質が溶液中にあまり多く含まれていない、つまり少ないということで、一般には“きれいである”ということになる。

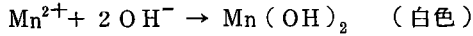
ORPメーターで測定。単位は (mv) 。

DO (溶 存 酸 素)

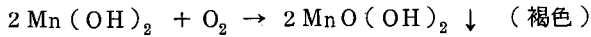
— ウィンクラー法 —

(原 理)

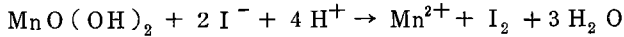
水中でマンガンイオンは水酸化物イオンと反応して



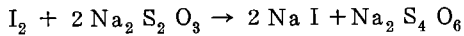
を生じる。もし、水中に酸素が存在する時は



この反応がいわゆる酸素の固定と称されるものである。次にこれにヨウ化物イオンを共存させて塩酸を加えると



酸素に当量のヨウ素が遊離する。このヨウ素をチオ硫酸ナトリウム ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) で滴定する。



そして、水中に溶けている酸素の量がわかる。

(方 法)

- ① 川の水をビンに入れる。
- ② 硫酸マンガンを溶液とアルカリ性ヨウ化カリウム溶液を1mlずつ静かにピペットで底に沈むように注入する。
- ③ びんに栓をして激しく振る。(30回ぐらい)
- ④ しばらく放置して沈殿ができ、上ずみ液が透明になったら栓をとり、濃硫酸1mlを加える。
- ⑤ びんに栓をして数回振る。
- ⑥ びんの中が淡黄色～黄かっ色になったら三角フラスコに移す。ビンの中を1回洗って(少量の水で)その水も三角フラスコへ移す。
- ⑦ チオ硫酸ナトリウム溶液(N/80)で滴定する。
黄色がうすくなったらデンプンを加える。(黄→青)色が消えた所が終点。

アルカリ度 (pH 4.3)

pH 4.3 アルカリ度とは何か・・・

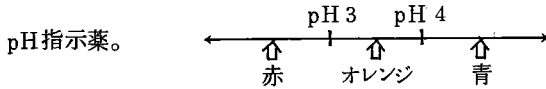
これは全アルカリ度とも呼ばれるもので、水酸化物イオン及び弱酸性(解離定数が小)のイオン状のも

のを全部その中に含む。ふつう中性の淡水のアルカリ度の主な内容は重炭酸塩であるが、その他有機酸あるいは平衡状態になっていないケイ酸塩を含む水ではアルカリ度の内容は複雑である。

※ 重炭酸塩（炭酸水素塩， HCO_3^- ）

（解説）

メチルオレンジとは・・・



（方法）

- ① 川の水を5.0 mlとりビーカーに入れる。
- ② メチルオレンジ水溶液を2滴加え、水溶液を黄色（オレンジ色）にする。
- ③ 硫酸（ H_2SO_4 0.02 N）で黄→赤色になるまで滴定する。

（原理）

- ② 川の水は一般にアルカリ性なので水は黄色になる。
- ③ pH 4.3アルカリ度では中和の基準を4.3と決めてある（これはメチルオレンジの赤変する点にほぼ一致する）。

アルカリ度ではアルカリ性の水を中和させるという操作を行なっているわけである。

水質測定結果〔Ⅰ〕～〔Ⅲ〕

◇ 表の見方 ◇

- ☆ 記号は『多摩川』及び『秋川』の地図のとおりです。
- ☆ 『——』は様々な理由で測定不能となったものです。
- ☆ 多摩川（7月18日採水分）については、DO及びアルカリ度はありません。

水質測定結果〔I〕

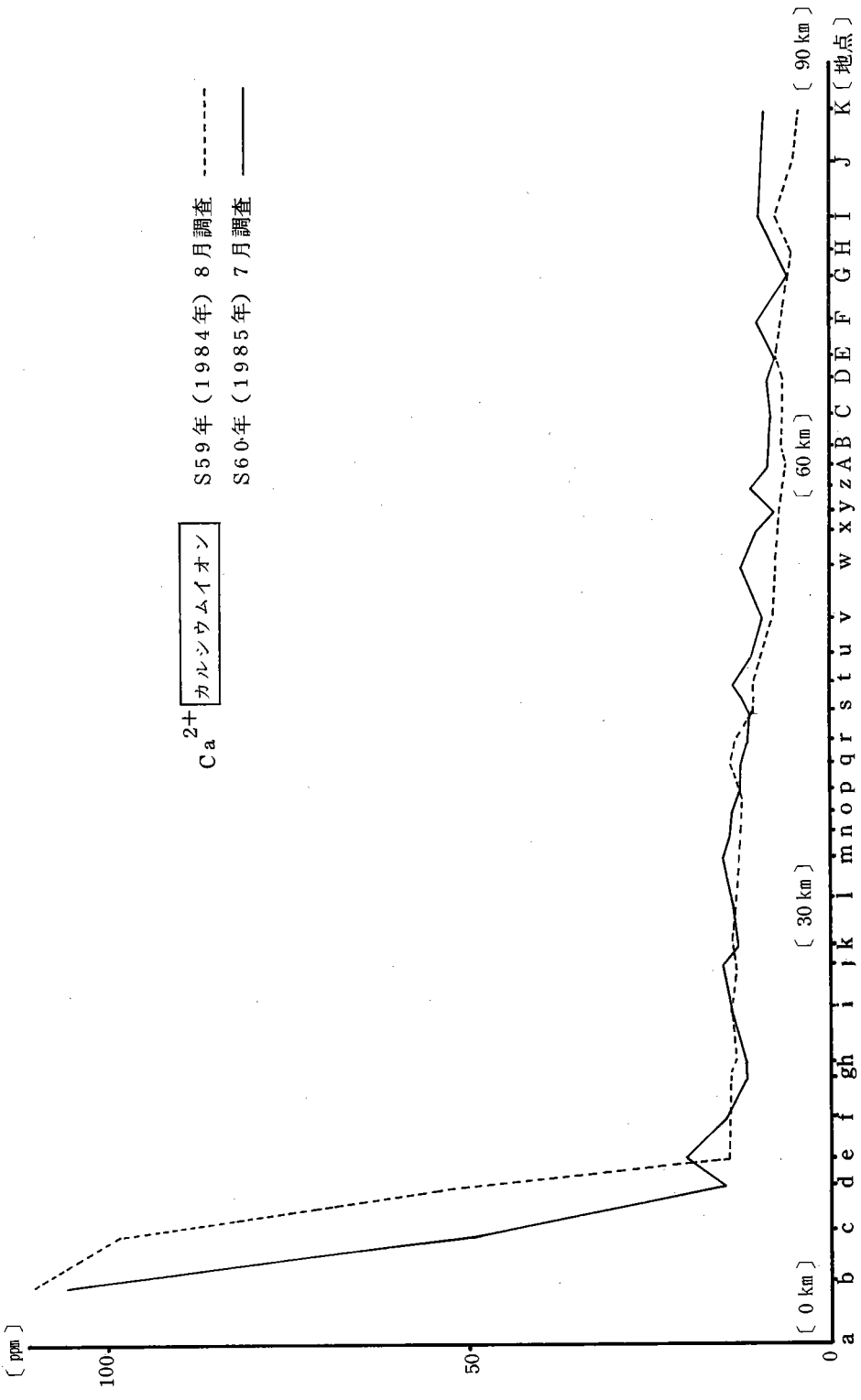
場所 下流から		Ca ²⁺ (ppm)	Mg ²⁺ (ppm)	Cl ⁻ (ppm)	PO ₄ ³⁻ -P (ppm)	COD (ppm)	pH	電気伝導度 (ms/cm)	酸化還元電位 (×100 mV)
b	大 師 橋	110.71	141.41	3910.15	0.49	0.97	7.53	9.75	5.35
c	六 郷 橋	47.97	36.24	931.17	0.11	1.40	7.60	2.80	4.7
d	多摩川大橋	29.86	8.88	35.33	0.28	0	7.55	0.30	4.9
e	ガ ス 橋	39.96	6.29	33.37	0.28	0.08	7.60	0.27	4.9
f	丸 子 橋	28.86	8.67	28.23	0.30	0.91	7.52	0.28	5.4
g	東名高速下	23.37	8.44	19.35	0.71	0.49	7.53	0.27	5.5
h	二 子 橋	23.61	10.62	24.32	0.59	2.08	7.77	0.33	4.9
i	多摩川橋	26.73	8.06	28.58	0.20	0.37	7.62	0.25	5.1
j	京王線鉄橋下	29.74	7.84	41.89	0.28	1.02	7.39	0.27	5.1
k	狛江市と調布市の境	25.29	7.33	34.62	0.35	0.37	8.93	0.26	4.6
l	多摩川原橋	27.46	12.06	34.44	0.59	0	7.81	0.31	5.1
m	是 政 橋	29.66	9.79	48.99	0.54	0.48	9.91	0.54	4.5
n	関 戸 橋	26.94	7.42	14.03	0.29	0.58	8.25	0.22	4.9
o	中央自動車道下	26.94	6.72	19.00	0.49	0.17	7.80	0.21	5.1
p	日 野 橋	24.84	9.33	38.34	0.25	0.62	7.55	0.23	4.9
q	中 央 線 下	24.59	8.26	17.22	0.15	0.54	8.52	0.19	4.8
r	多摩大橋	21.72	7.59	13.32	0.45	1.79	8.15	0.18	4.7
s	拝 島 橋	21.64	5.41	9.94	0.24	0	8.20	0.13	4.5
t	秋川合流点	25.84	6.60	14.74	0.35	0.45	9.65	0.16	4.2
u	五日市線下	20.74	7.12	9.06	0.34	0.22	9.28	0.13	4.0
v	福生市と羽村町の境	17.72	6.42	6.04	0.07	0.73	9.05	0.10	4.3
w	多摩川橋	24.17	6.35	18.29	0.23	0	10.03	0.14	5.8
x	下奥多摩橋	19.56	4.89	3.38	0.34	0	10.39	0.11	5.8
y	調 布 橋	13.79	4.52	0	0.32	0.49	8.41	0.06	4.6
z	万 年 橋	21.37	6.27	9.06	0.17	0	8.60	0.08	4.7
A	和 田 橋	16.47	6.29	2.31	0.13	0	8.41	0.06	4.8
C	二 俣 尾	15.83	4.61	3.91	0.26	0	9.67	0.17	5.4
D	楓 橋	16.60	3.36	1.60	0.19	0.54	9.92	0.12	5.7
E	御岳山駅前	14.67	4.51	0.36	0.07	0.51	8.15	0.07	4.9
F	川 井	19.40	3.91		0.15	1.03	10.34	0.12	5.8
G	鳩ノ巣駅前	11.42	4.63	0.72	0.50	0.54	10.25	0.11	5.8
I	奥多摩駅付近	19.23	5.75	6.22	0.19	0.73	8.52	0.09	4.9
K	奥多摩湖	18.12	4.72	1.07	0.48	0	8.05	0.13	5.7
1	秋川本流	-	-	-	0.11	-	10.30	0.11	5.9
2	"	-	-	-	0.25	-	9.69	0.08	6.0
3	"	-	-	-	0.28	-	10.11	0.11	5.9

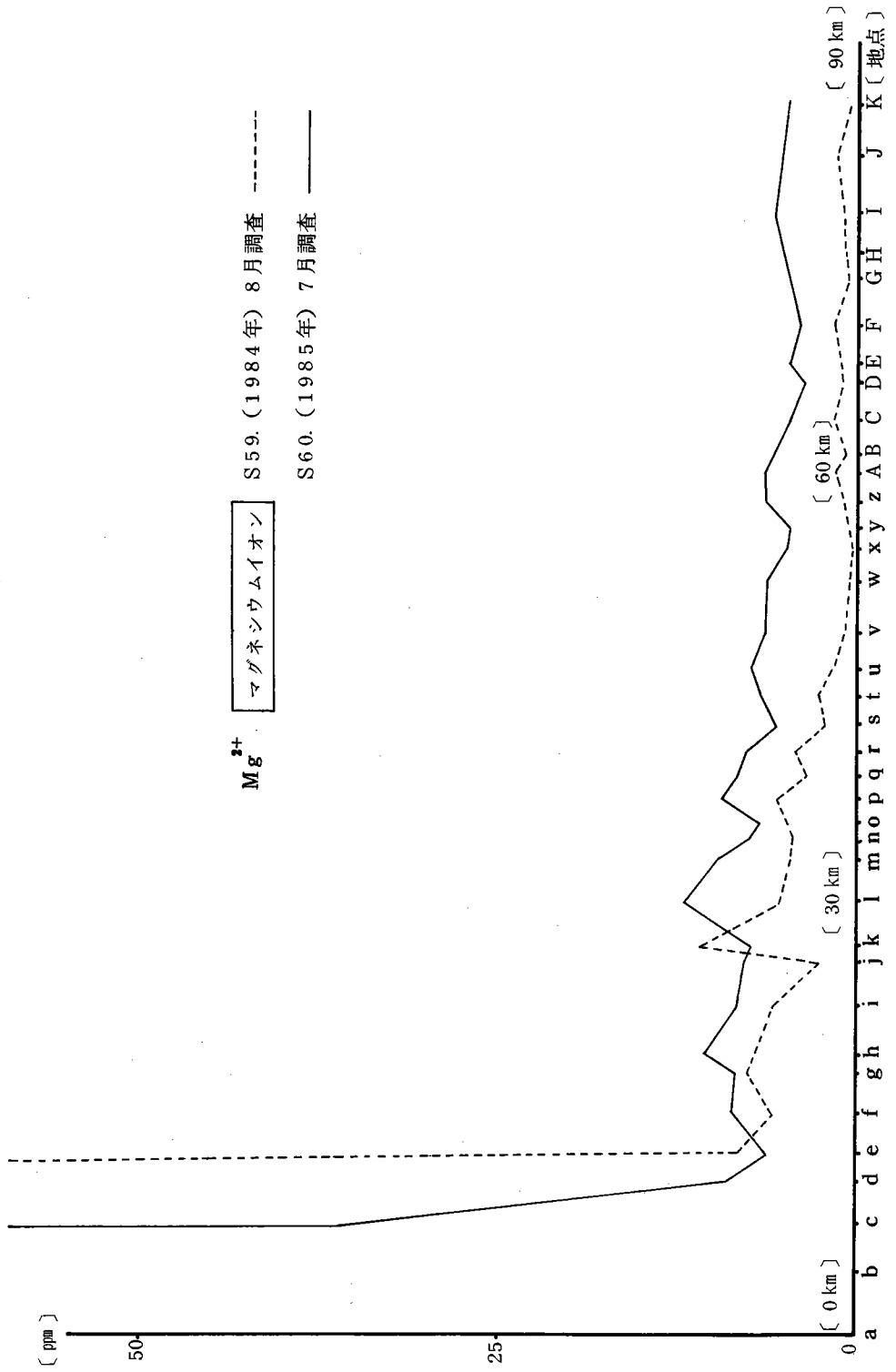
水質測定結果〔Ⅱ〕

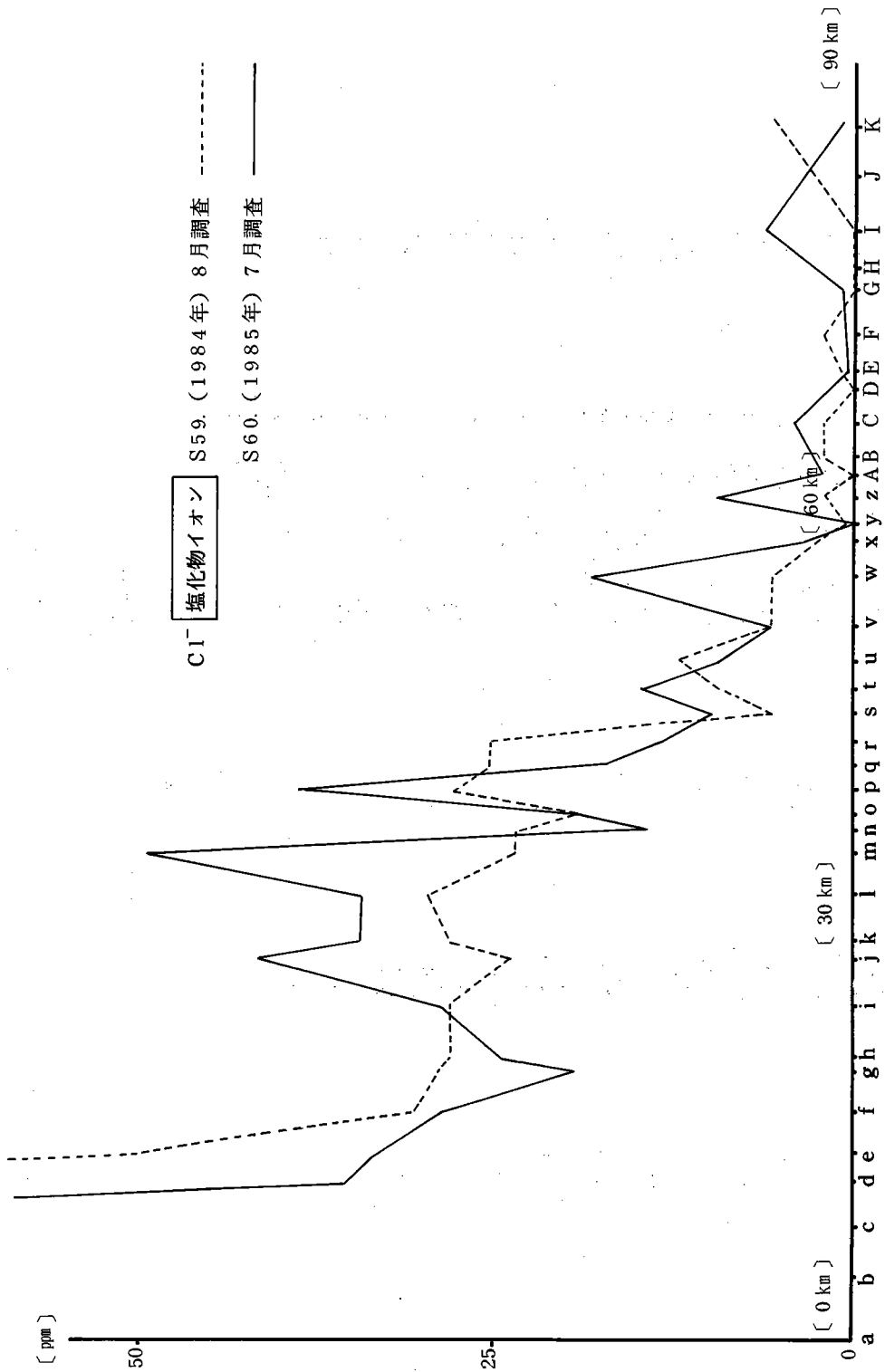
場所	水温 (℃)	Ca ²⁺ (ppm)	Mg ²⁺ (ppm)	Cl ⁻ (ppm)	PO ₄ ³⁻ -P (ppm)	COD (ppm)	pH	電気伝導度 (ms/cm)	酸化還元 元電位 (×100mV)	DO (ppm)	アルカリ度 (当量/ℓ)
N 1	18.2	10.62	1.82	14.56	0.44	0.42	-	0.05	0.84	8.3	16.0
N 2	19.5	10.82	1.46	14.91	0.33	0.50	-	0.02	1.20	9.1	11.6
N 3	20.0	12.83	1.82	6.39	0.40	0.26	-	0.05	1.60	9.3	14.0
N 4	20.0	12.63	1.58	15.62	0.21	0.52	-	0.045	1.35	7.9	10.8
N 5	17.5	23.65	7.17	9.23	0.41	0.28	-	0.15	0.95	8.2	10.0
N 6	17.5	25.45	7.54	7.10	0.15	0	-	0.139	1.30	8.1	14.4
N 7	18.5	18.04	5.83	8.52	0.35	0.45	-	0.10	1.55	8.3	11.8
N 8	18.0	6.01	15.68	17.40	0.19	-	-	0.17	2.55	10.2	20.0
N 9	21.0	17.03	0	13.85	0.37	0.08	8.75	0.11	2.45	12.0	13.6
N 10	20.7	19.44	3.40	12.07	0.33	0.26	9.00	0.10	2.40	7.9	16.4
N 11	-	21.04	4.13	4.97	0.12	-	9.00	0.21	2.50	-	-
N 12	-	11.02	0.97	5.68	0.20	0.48	8.25	0.105	2.23	-	-
N 13	-	19.64	2.80	13.14	0.12	0.30	9.05	0.21	2.40	-	-
N 14	19.0	-	-	3.20	0.10	0.76	8.92	0.24	1.40	8.1	11.6
N 15	18.1	8.42	1.09	7.10	0.14	1.02	8.05	0.12	1.50	8.5	10.0
N 16	-	21.84	2.55	6.75	0.12	0.73	8.20	0.24	1.60	7.6	10.5
N 17	-	15.03	-	-	-	-	8.77	0.21	1.90	-	-
N 18	-	-	-	-	-	-	8.70	0.21	2.20	-	-
N 19	-	16.03	-	-	-	-	8.79	0.18	2.50	-	-
N 0	-	9.42	2.80	15.62	0.22	0.92	6.20	0.08	1.80	-	-
S 1	23.0	9.42	1.70	13.14	0.38	0.29	7.20	0.01	1.60	7.1	6.4
S 2	21.5	9.02	3.04	9.94	0.43	0	6.98	0.02	1.60	7.4	6.8
S 3	28.0	8.22	2.19	6.39	0.19	0	8.00	0.04	1.70	8.1	7.8
S 4	20.8	10.44	2.80	9.23	0.19	-	8.36	0.04	1.10	7.5	7.2
S 5	19.8	8.02	4.13	7.81	0.13	0.28	8.08	0.04	1.40	8.0	6.5
S 6	18.9	12.42	-	9.94	0.51	0.69	6.92	0.01	1.70	7.6	9.0
S 7	19.5	7.62	3.40	11.72	0.17	0.36	7.01	0.03	1.70	6.2	6.8
S 8	19.8	10.02	0.73	-	0.30	0	7.01	0.03	1.35	7.8	7.7
S 9	21.1	10.62	1.94	11.01	0.07	0.57	7.09	0.04	1.55	7.7	9.6
S 10	19.3	11.02	2.79	5.33	0.04	0.60	8.48	0.13	2.35		7.8
S 11	20.8	10.62	8.14	10.65	0.18	1.10	7.85	0.13	1.80	9.7	9.3
S 12	20.5	10.22	-	9.94	0.10	0	8.62	0.13	2.21	7.5	8.2
S 13	20.2	10.62	2.55	8.88	0.35	0.22	8.50	0.12	2.55	7.6	8.4
S 14	21.9	15.43	0	4.97	0.12	0.29	8.54	0.13	1.50	8.0	10.0
Y 1	19.8	10.22	3.28	6.39	0.32	0.36	7.98	0.12	2.69	7.8	7.8
Y 2	19.8	13.83	2.19	4.62	-	0.05	8.10	0.13	2.60	7.8	7.8

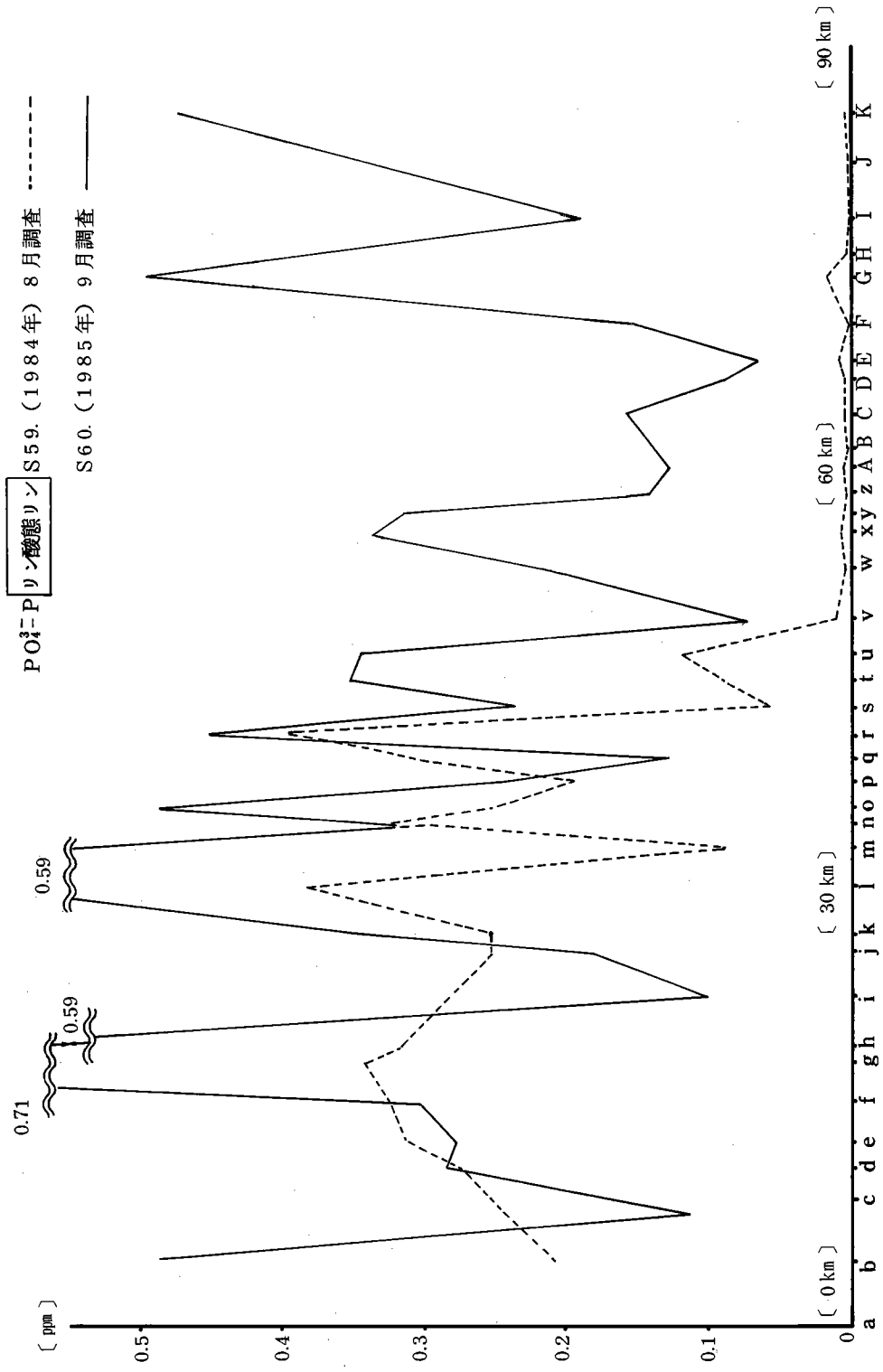
水質測定結果〔Ⅲ〕

場所	水温 (℃)	Ca ²⁺ (ppm)	Mg ²⁺ (ppm)	Cl ⁻ (ppm)	PO ₄ ³⁻ -P (ppm)	COD (ppm)	pH	電気 伝導度 (ms/cm)	酸化還 元電位 (×100mV)	DO (ppm)	アルカリ度 (当量/ℓ)
Y 3	18.5	9.02	1.09	11.01	0.10	1.34	8.20	0.10	2.40	7.2	7.2
Y 4	—	10.22	2.55	6.39	0.11	0.36	7.88	0.12	2.80	7.9	10.6
Y 5	21.0	12.63	3.89	9.59	0.21	0	7.50	0.30	2.80	7.7	13.2
Y 6	22.3	14.03	1.58	5.68	0.05	1.09	8.10	0.29	2.70	7.4	7.6
Y 7	21.5	14.23	2.31	7.81	0.13	0.82	7.98	0.29	2.80	7.3	8.1
鍾乳洞 A 1	13.5	48.10	1.46	4.62	0.16	0	7.70	0.38	2.25	10.3	22.0
" 2	13.5	33.67	5.59	9.94	0.13	0.10	8.13	0.31	2.60	8.3	13.6
" 3	—	25.64	5.59	4.62	0.16	1.58	6.60	0.10	2.85	7.9	11.4
" B 1	—	12.63	34.28	163.66	0.47	—	6.76	1.00	0.90	—	—
" 2	—	24.45	3.04	3.55	0	0	8.22	0.25	—	7.4	13.3
" C 1	15.0	33.07	0	4.26	0.12	0.10	8.56	—	2.80	7.9	14.4
" 2	13.0	74.15	0	17.75	0.80	1.03	8.19	0.90	2.45	7.9	31.0
" 3	—	64.13	0	7.10	0.36	0.29	8.49	0.44	2.10	10.6	27.6
" 4	—	19.64	1.22	7.10	0.12	0	8.64	0.16	2.34	9.5	13.4
" 5	18.5	38.04	0	9.94	0.19	0	8.20	0.10	2.40	7.3	7.2
" 6	—	22.64	0.49	—	—	—	7.88	0.12	4.61	7.9	10.6
合流点 A	—	16.23	1.58	9.23	0.04	0.92	7.88	0.14	1.95	7.2	—

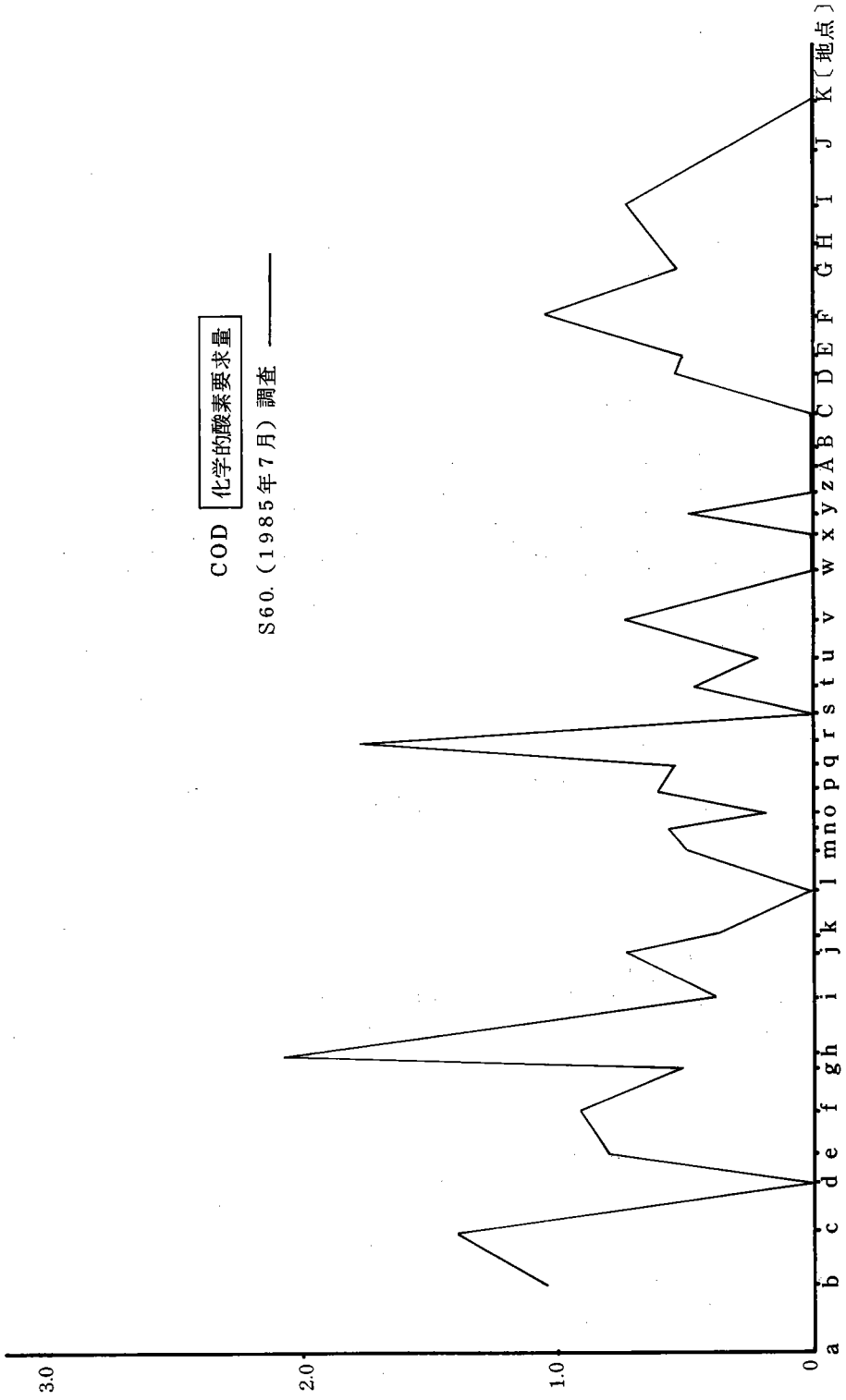


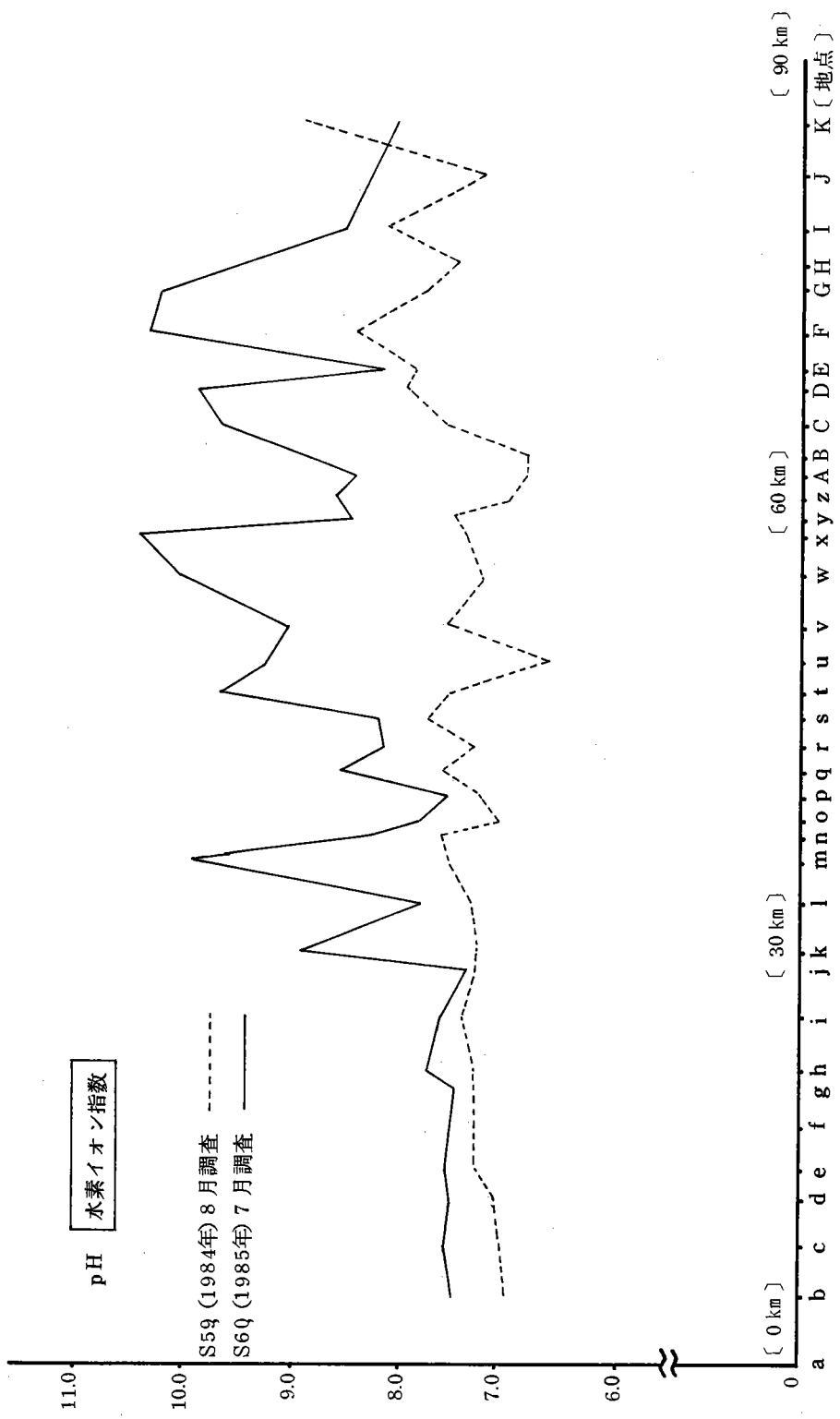






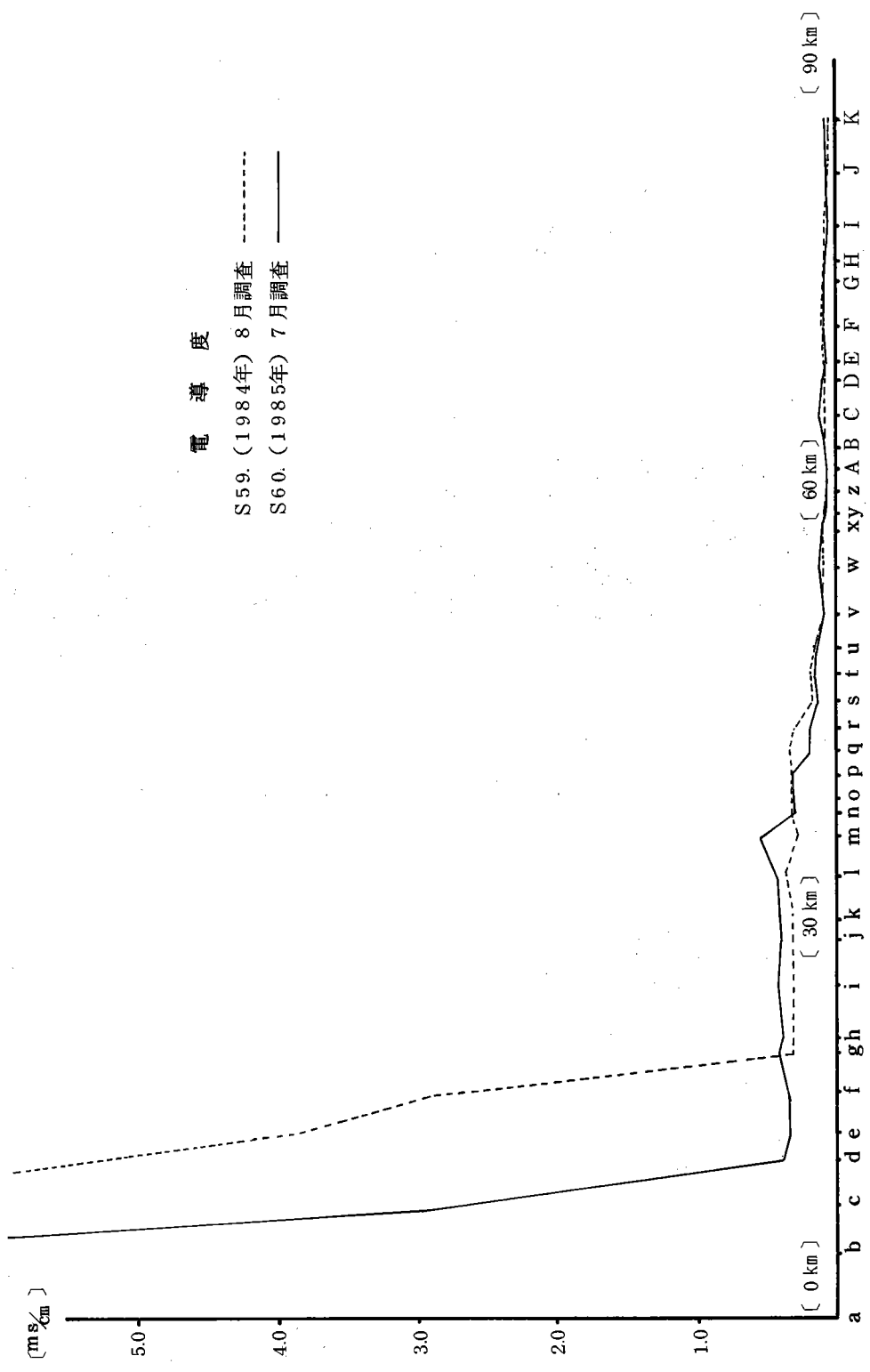
{ ppm }

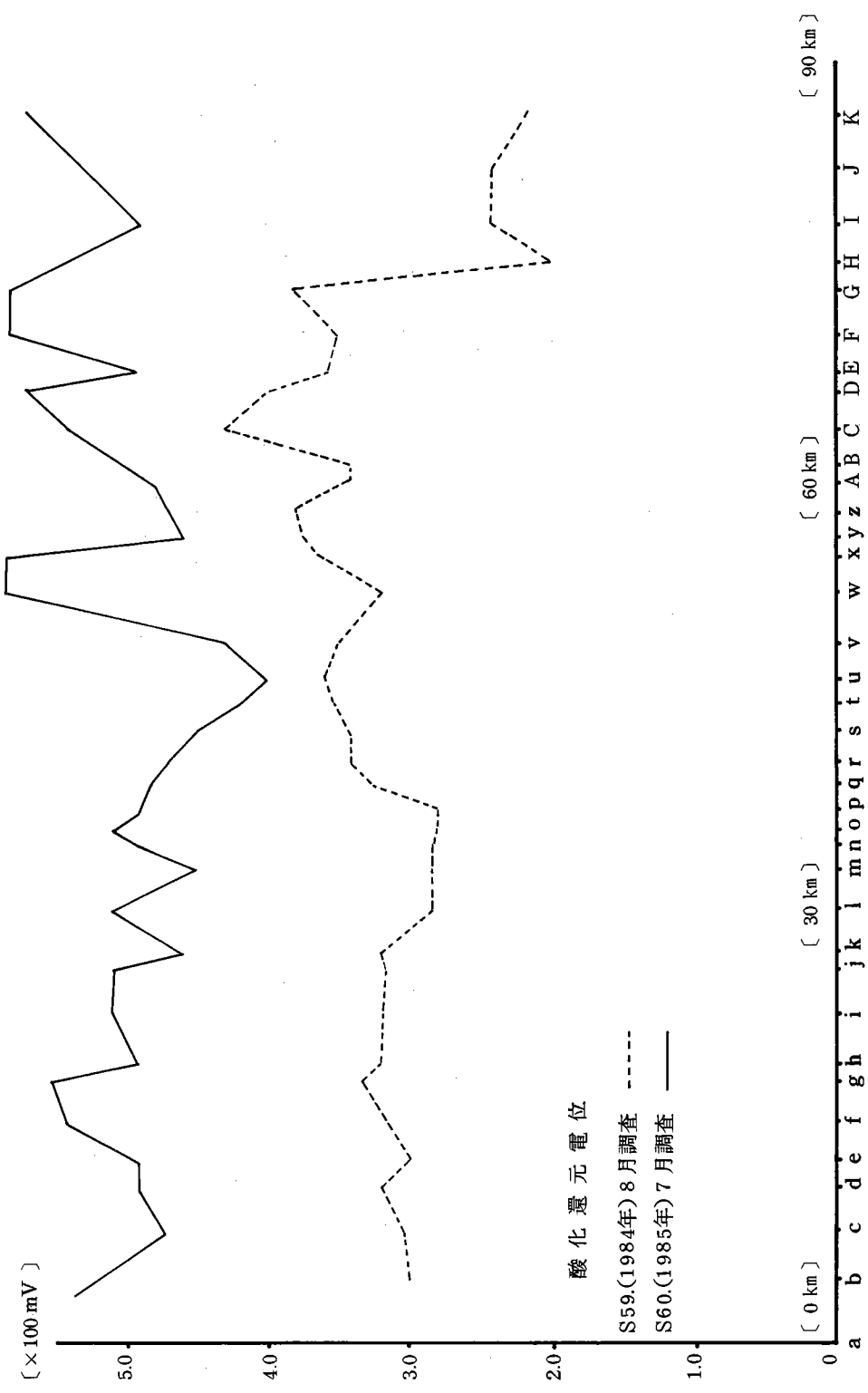




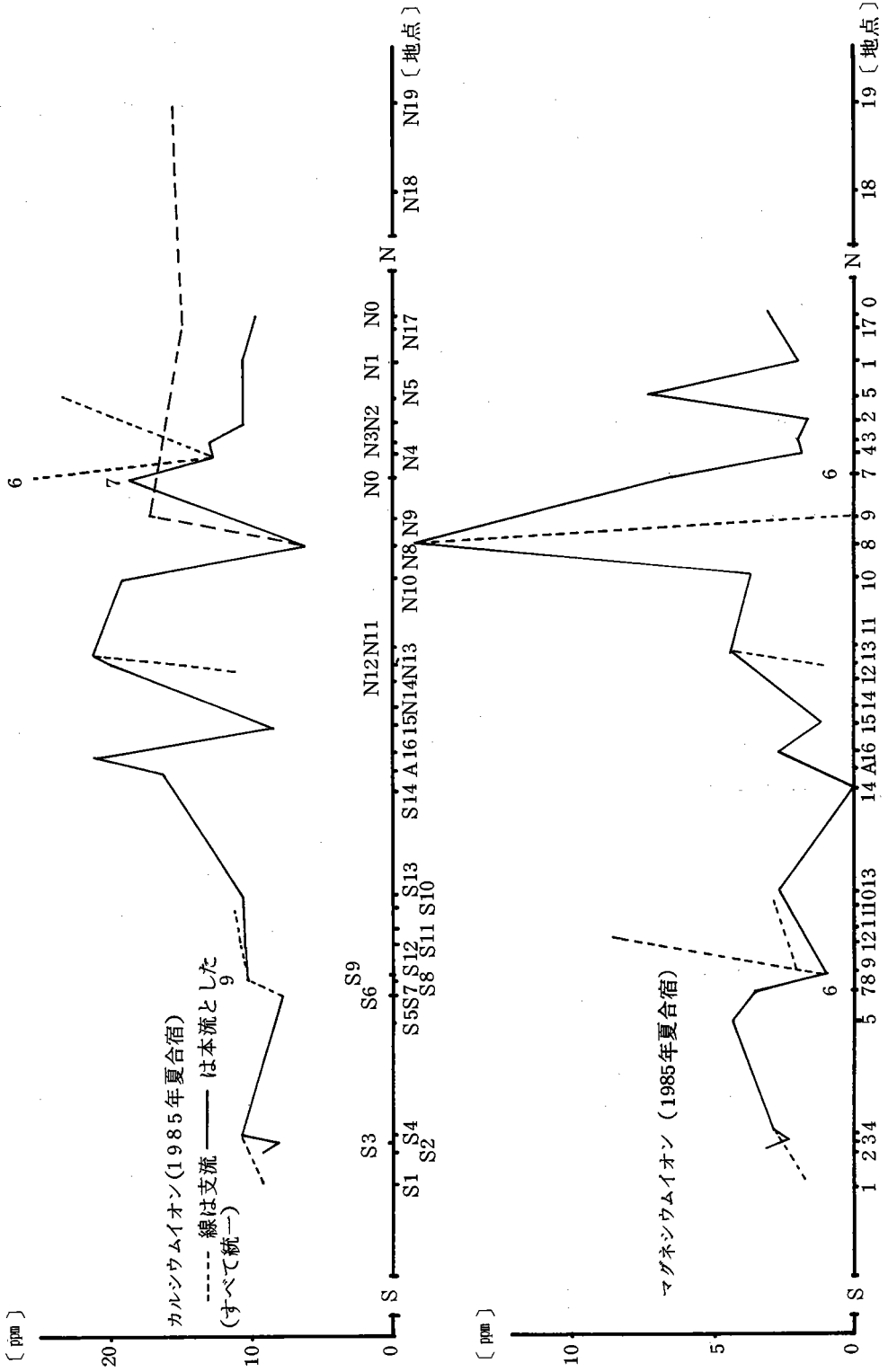
電 導 度

S59. (1984年) 8月調査 -----
 S60. (1985年) 7月調査 ————

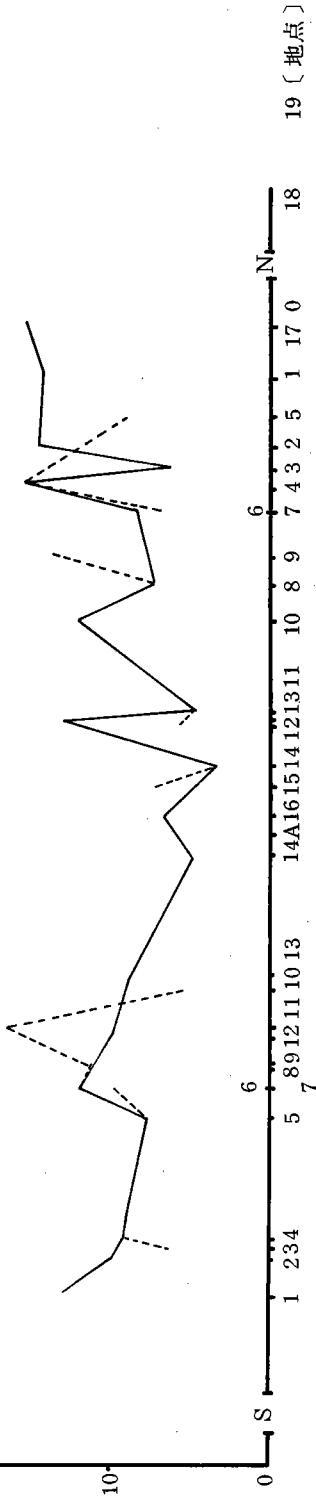




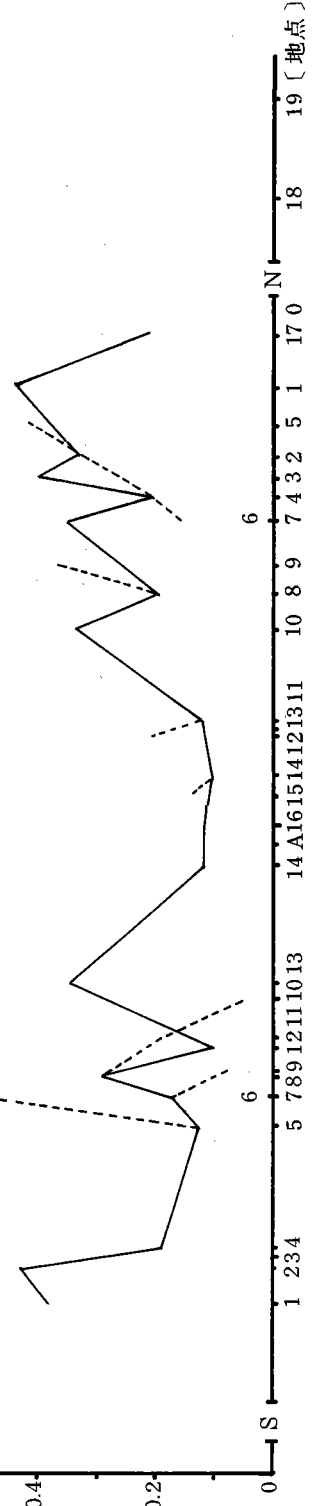
秋川水系グラフ (S.60年・夏)



〔 ppm 〕
塩化物イオン

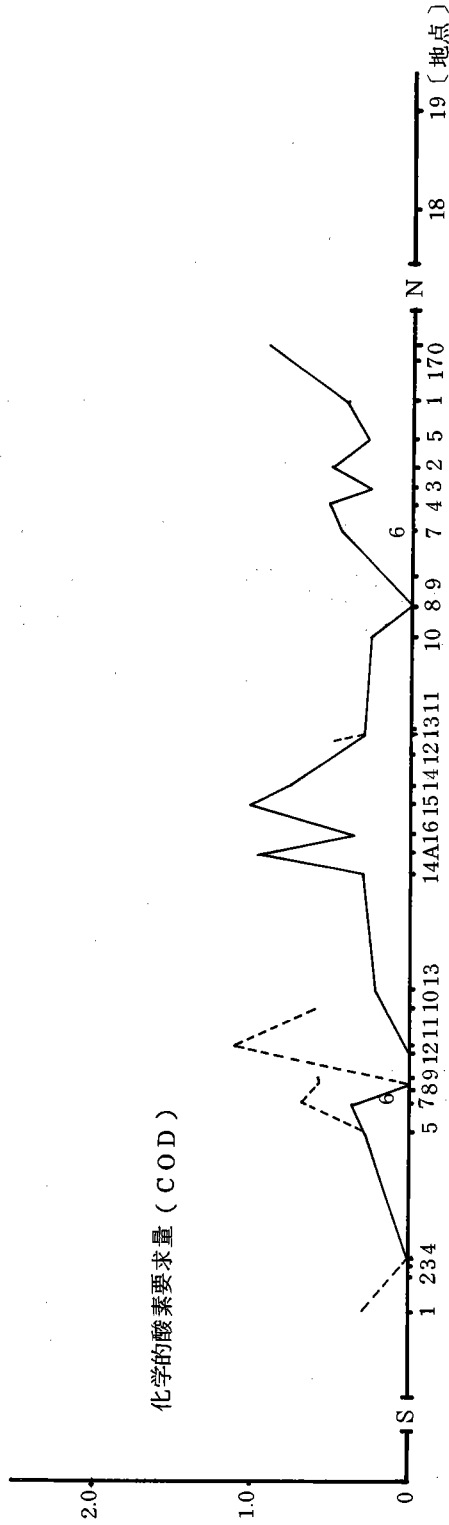


〔 ppm 〕
リン酸態リン

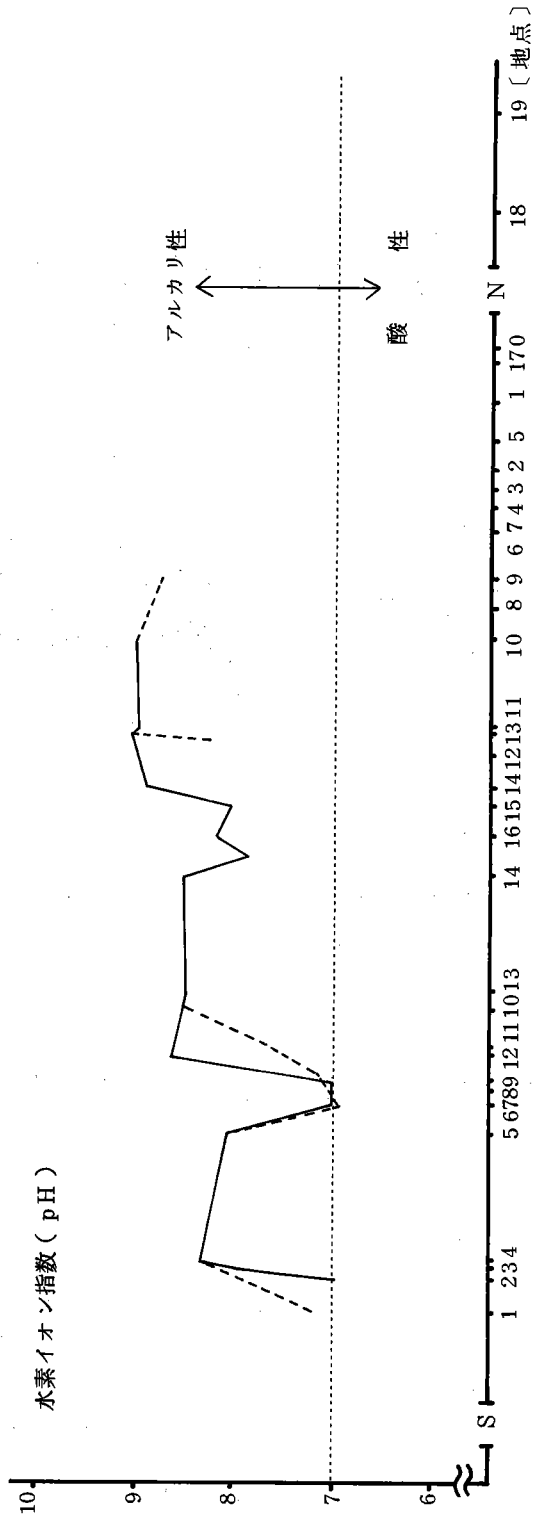


[ppm]

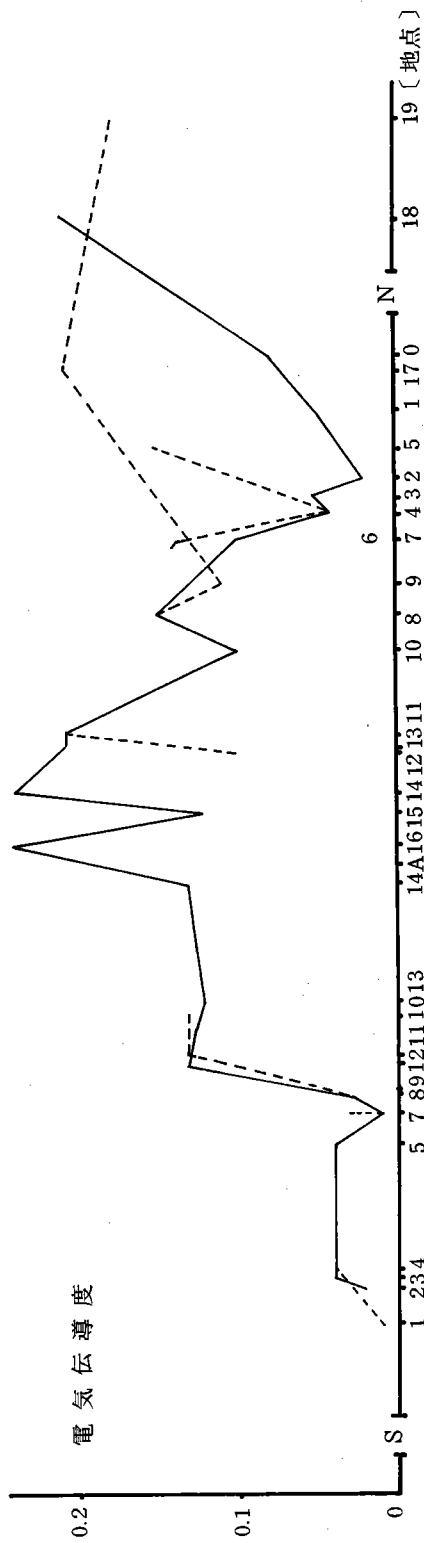
化学的酸素要求量 (COD)



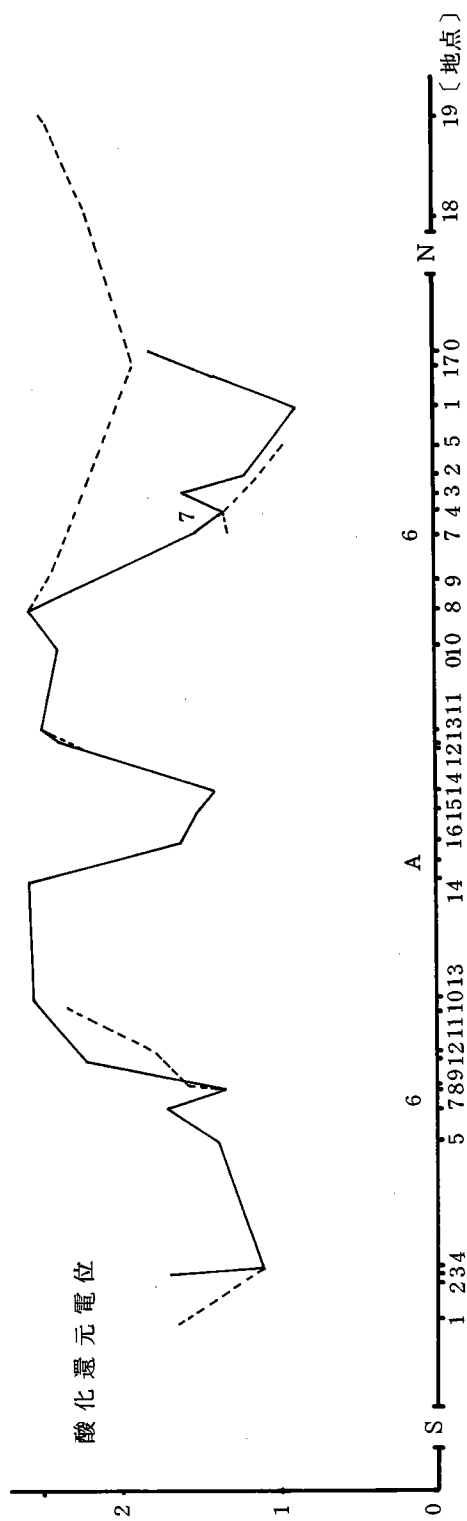
水素イオン指数 (pH)

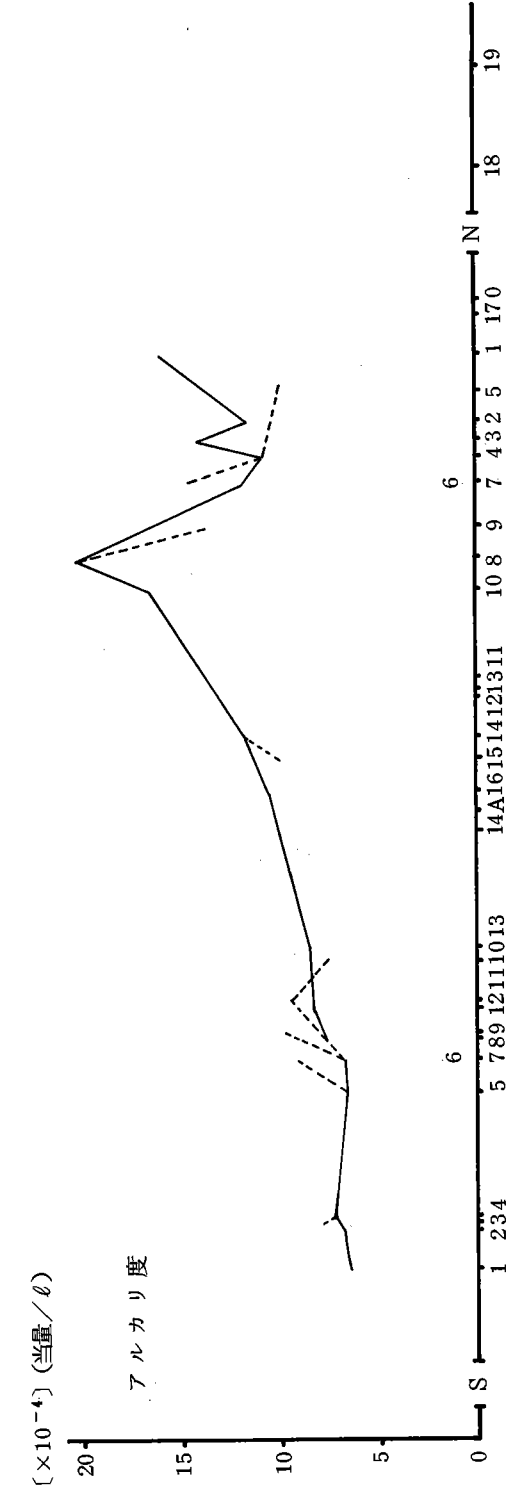
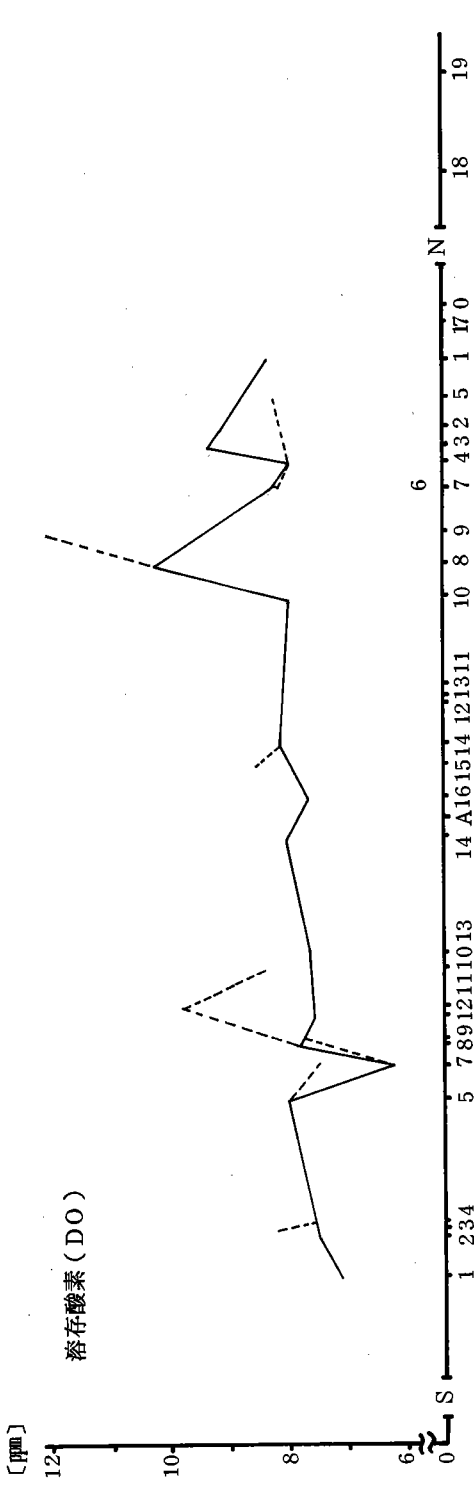


$(\frac{m\Omega}{cm})$ 又は $(\frac{mS}{cm})$



$\times 100 (mV)$





◎ 考 察 ～多摩川及び秋川の水質について～

○ カルシウムイオン (Ca^{2+})

Ca^{2+} に影響するものの1つに、鍾乳洞、つまり石炭石などがあげられる。今年の合宿において秋川の水質調査を行った結果からみると、(表より Y 1～7, 鍾乳洞 A～C 参照) 確かに鍾乳洞内の Ca^{2+} は高い値なのだが、川に出てしまうと水量が増えたのだから当然数値は低くなってしまふのである。秋川のグラフは安定していないのは、家庭排水の影響があると思われます。なぜなら、排水をそのまま川に流していた家が採水地点の近くで見られたからです。多摩川の Ca^{2+} は、上流から下流にかけて濃度は高くなっているが、かなり安定して増えている。グラフから考えて、人工的要因があったとしても、それほど多量ではないと思います。(しかし排水の中に常に一定量含まれているとも考えられますが…) どちらかといえばやはり、自然的要因が、主に影響していると思われる。河口近くの e 及び d 地点付近においては、ここを境に急激に濃度が上がる(感潮流域)これは海水の影響であると思います。(海水中の CaCl_2 でしょう。)

○ マグネシウムイオン (Mg^{2+})

多摩川の、河口は海水中の $MgCl_2$ の影響があると思う。上流から下流にかけて、今年も昨年と同様のグラフで似たような Mg^{2+} の増加の傾向が見られる。 Mg^{2+} には人工的要因はさしあたって見あたらないので、これは自然的要因によると考えたい。秋川の Mg^{2+} についてはグラフからは Ca^{2+} 同様少々の生活排水が入っていると思うが、0~15 ppm 程なので、多摩川全体と比較すれば、川に含まれる Mg^{2+} の濃度だとも思える。それと鍾乳洞 B の水中の Mg^{2+} が非常に多いのが興味深かった。A は普通の濃度であり、C はほとんどなかった。このような点はとても興味深かった。

○ 塩化物イオン (Cl^-)

多摩川河口においては、やはり海水の影響と思われる。上流は値が低く、中流、下流にいくにつれて増えていくというのは、多少の誤差はあると考えても、人工的要因がかなり強いと思われる。それと青梅付近以降急激に増加し、多摩川中流の多摩大橋以降かなり急激にふえています。これは、特に生活排水や中~下流にかけてはその他に、何かあると考えられそうです。秋川において生活排水をそのまま流していた家があり、 Ca^{2+} に影響があるのでは、と思ったにもかかわらず、5~15ppm というかなり平均的に安定していた。

しかしながら、秋川の Cl^- は多摩川上流に比べると、かなり高い値です。やはり生活排水の量が重要なきめてになると思われます。鍾乳洞 B の 1 には、下流並の Cl^- が存在していました。 Mg^{2+} といい、 B の 1 といいいったい何なのでしょう。昨年の日原鍾乳洞にも、 A や C の鍾乳洞にもこのような傾向はみられませんでした。

○ リン酸態リン ($\text{PO}_4^{3-} - \text{P}$)

今年測定した中でおかしく思われるものの 1 つです。何故上流の値が高いのか。そして全体的にみて、例年よりかなり値が極端なのです。つまり昨年度が高かったものは倍ほど高くなっており、低かったものは、いっそう低くなっています。理由としては特に思いあたることはありませんが、まあ、今年は雨量が多かったことくらいです。それほど関係があるとは思えません。水量が多いのなら、逆に値は低い方に安定すると思うのですが……。

しかしこのグラフの中で重要なことは、中流から下流にかけて、増加しているということです。これは生活排水中のリン洗剤とも考えられますが、近年無リン洗剤がかなり普及していますので、他の理由によると思います。秋川はかなり高い値をとっているのですが、これも生活排水と考えられますが、家畜排水や肥料の影響かも知れません。これまで、土壤中に吸着されるといわれてきた、家畜排水や肥料中のリン酸イオンが何かの原因でとけ出しているのかもしれない。

○ COD（化学的酸素要求量）

CODも今回おかしく思われるグラフです。一般的にみて河口のほうが水はにごっていて、きたないように思われます。実際昨年のもは、15ヶ所のみでしたが、（そのため今回は昨年のグラフと比較しません。）河口の方が値が高く、上流は低かったのです。

しかし今年は、そのような傾向はどこにもみられず、河口でも低かったものもあれば、上流の方にもかなり高い値をとったものがありました。理由の1つに、中・下流及び河口の水は採水しにくいところは、橋の上からとる（→たまたまきれいなところをとってしまった）。また他に今年は雨量が多かったので、その影響があるかも知れないと思っていたが、CODについてそれも関係あったと思われる。これは水量が多くなったので水中の有機物が希釈されたり、海まで流されていってしまったとも考えられる。秋川では全体的に低かった。やはりきれいな水なのだろうと思う。

○ pH（水素イオン指数）

pHは全体的にみて昨年より、中流から上流にかけては、アルカリ性に傾いていた。下流から河口は昨年とほぼ同じで中性に近かったがそれでも弱アルカリ性でした。これは河川の性質だと思います。全体的にみて

河口のほうが低い値 — つまり酸性に近くなっているというのは排水などの影響かもしれないと思われます。秋川はS水系の方において中性のものがみられるが、これも地質などの関係であると思われます。実際、雨水などは“酸性雨”とよばれるように、降水として地上にとどく時点ではむしろ酸性であることを考えると、地質の影響がいかに大きいかわかります。

○ 電 導 度

これは水中のイオンとの関係です。多摩川においては上流から、中流まではほとんど一定で、中流から下流にかけてはいくらか増加しています。これは、やはり他からイオンが入ってきた。つまり、排水などの中無機塩類のイオンであると考えられます。河口近くの急増は海水中のイオンの影響と考えられます。秋川においては何故こんなに値が高いのかということについては、やはりこれは秋川そのものが高い値のイオン — 種類と数がたくさんある — をもっていると思う。よって Ca^{2+} , Mg^{2+} , etc …… などの値が多摩川上流と比べて高かったことがこのことの説明となるとおもいますがそればかりが原因ではないでしょう。

○ 酸化還元電位

今年の値は昨年に比べてかなり高く、平均して 500mV 前後で、これは上流から河口にかけてほぼ一定です。特に昨年に比べて上流は 200～300 mV 値が大きくなっています。秋川は平均して 100～200mV となっていました。

○ DO (溶存酸素)

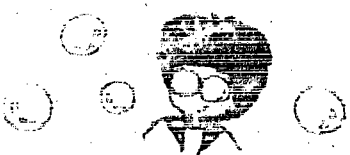
水中に溶けている酸素を測定するもので、これは多摩川では行わず、合宿においてのみ行いました。ゆえに結果は秋川のみです。これはほぼ同じような値でしたが、S 水系は低く、N 水系は高い値でしたが S 水系の方には、奥多摩湖に通じる道路沿いを流れているため、空気のごれも微妙に影響がでたのではないかと思います。COD のグラフとはいづらか関係があるのではないかと考えていたのですが、それほどではないようです。S 水系と N 水系の湧水の数、流速や流量などを比較してみると、もっと適切な答えがえられるかもしれません。

○ アルカリ度

これもDOと同様に合宿においてのみ行いました。pHより、かなり方法などが複雑です。よってグラフは細かくなっています。pHと対比させてみますといくらか似ています。S水系が低くN水系が高い値をとっています。ほぼpHと同じ理由でこのようなグラフになっているのだと思われます。ただ、鍾乳洞中の水ではアルカリ度がかなり大きいことから推察すると、炭酸カルシウムが多くとけているところはアルカリ度が高くなる傾向がある。従ってN水系の方はS水系に比べて、石灰岩の地層が多いと考えることができる。

◎ 反省

- もう少し細かい考察を考えて書きたかった。(時間が欲しい!)
- グラフ同士をもっと活用すべきだった。あまりにも単調すぎた。
- あらかじめ予想などをたてておくのも一興でしょう。
- 何故こうなったのか、という原因追及がかなり甘かった。もっと水質に関して勉強しておくべきだった。
- 合宿の成果を別にかいてもよかったと思う。



LAST SPEECH

やっと「ION vol.33」ができあがりました。感激して涙がこぼれてきます。大変な道のりでした。夏休みから9月の前半までは、今年度「ION」編集長である筆者が1人で編集にあたってきました。Ca²⁺からアルカリ度までの解説、原理、方法は全て筆者が先生の協力を得ながら調べ、考えまとめました。化学のことをほとんど知らない筆者はまるでギリシャ語の長文読解でもしているような心地でした。数日前から部長さんと1年生が手伝ってくれ、感謝しています。筆者だけが大変だったのではありません。部長さんや1年生は滴定をやってデータを出してくれたのですから……。み～ながんばったのです！

今日、筆者は人間嫌いを起こし「私には本当の友だちがないような気がする」と1年生のFくんに向かって話しかけていると「化学部の人たちも？」と聞かれました。なんてうれしいことでしょう！筆者は化学部の人たちが大好きになりました。

「ION vol.33」の発行にあたり、小島先生、野田先生

御協力ありがとうございました。

1985年9月18日

「ION」編集長 手塚裕子(2B)



ガス橋上での現地測定 — 採水した場所で直ちに水温や
pHを測り記録する

多摩川の水をメインテーマにして3年
——東京都立立川高等学校化学部——

小 島 和 雄

「化学と教育」第35巻第2号(1987) 別刷

多摩川の水をメインテーマ にして3年

—東京都立立川高校化学部—

1. はじめに

本誌第32巻第5号(1984)で「わがクラブの横顔」と題して紹介させていただいた立川高校の化学部では、以後、一貫して「多摩川の水質調査」をメインテーマとして活動を続けてきた。ここでは、日本化学会関東支部主催の化学クラブ研究発表会において3年間に発表した「多摩川とその流域の水質に関する基礎的調査」(第1報—第3報)の内容のあらましを簡単に述べたい。

2. 調査の方法

(ア) 測定項目: 水温, 電導度, pH, 酸化還元電位(Eh), 紫外線(UV)吸光度, COD, DO, アルカリ度, 溶存イオン濃度(NH_4^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- , NO_2^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} など)。

(イ) 調査規模: 観測者は1回の調査につき12名程度, 観測点は多摩川全域40地点のほか, 奥多摩湖, 日原川, 北秋川, 南秋川および日原, 養沢, 大岳, ミッ合の各種乳洞などから約50地点を選び, 合計約90地点。観測の時期と回数は, 夏休み, 冬休みを利用して年2回実施。1地点からの採水量は300mlポリ瓶に2本分(無処理で測定)。

(ウ) 測定方法: 機器による測定と滴定法を併用した。①機器測定…電導度, pH, 酸化還元電位(Eh), 紫外線(UV)吸光度, 溶存イオン濃度(分光光度計による比色法で NH_4^+ , NO_2^- , NO_3^- , PO_4^{3-} を測定), SO_4^{2-} 濃度(分光光度計による比濁法)。②滴定法…COD(KMnO_4 消費量), DO, アルカリ度, Ca^{2+} および Mg^{2+} 濃度(キレート滴定法), Cl^- 濃度(モール法)。

3. 測定結果とその考察

測定結果は河口(東京湾)からの距離(km)を横軸にとり, 各測定項目の数値を縦軸にとってグラフにまとめた。

次のグラフは, その代表的な一例である。図1では, Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- の濃度は河口からほぼ10kmの地点において激減がみられた。これは電導度の変化とほぼ一致していたので, ここまでを潮感流域とした。この潮感流域のデータを除くことによって, 多摩川流域の平均水質を算出した。また, 電導度は水中の無機塩類の総量を知る目安になり, 紫外線(UV)吸光度は図2で見るとおりCODとの相関が高いので, 水中の有機物の総量を

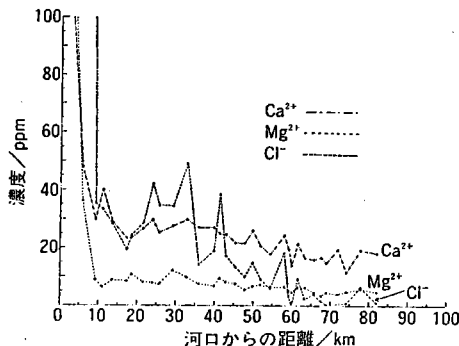


図1 Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- 濃度の比較 (昭和60年夏)

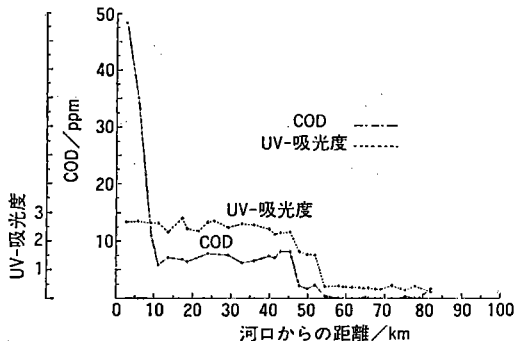


図2 COD と UV-吸光度の比較 (昭和61年冬)

知る手がかりとなることを知った。さらに上流がかなりアルカリ性であることとアルカリ度の測定結果を合わせて考えることにより上流の水には Ca^{2+} および CO_3^{2-} や HCO_3^- がかなり溶けていることが推察でき, 多摩川が石灰岩地帯にその水源をもつことを確認できた。中・下流では NH_4^+ や PO_4^{3-} の急増が特定の場所に見られ, 生活排水などによる汚染が推定された。 SO_4^{2-} の比濁法による測定は, 思ったよりばらつきがなく, その傾向は電導度のそれと似ていた。今後は, SO_4^{2-} の起源も解明したい。

3年間の水質調査により生徒たちの到達した結論は, 水質にも不易と流行があることである。不易の項目としては電導度, Ca^{2+} , Mg^{2+} などを, 流行のものとして Cl^- , PO_4^{3-} , CODなどを生徒たちはあげ, 前者が自然的要因によってのみ決定され, 年毎の変動が少ないのに対し, 後者は人為的要因に影響されやすく変動の激しいものとしている。特に興味深いことは, 人為的要因にも影響されるが, 自然の力によって復元されるような水質としてpH, Eh, DOなどを挙げている点である。私は, このあたりに視点を置いて今後の化学クラブを指導していきたい。(小島和雄・東京都立立川高等学校)

第Ⅳ部 昭和61年度 化学部研究報告

昭和61年度 化学部々員紹介

顧問教諭

・小島和雄 ・野田為久 ・小暮通夫

3年生

・駒沢明美(3D) ・今村昌俊(3B) ・手塚裕子(3H)
・今井直樹(3C) ・佐藤浩司(3A) ・福島俊朗(3A)
・長渡裕子(3D)

2年生

◎森戸茂一(2B) ○片柳英樹(2C) △中島仁(2G)
・相川裕二(2H) ・藤崎弘士(2G) ・矢舟章浩(2B)
・田中茂(2H) ・岡野或利(2B)

1年生

・鈴木貴之(1E) ・門間隆之(1A) ・篠原紀幸(1B)
・荒木正道(1B) ・井上登志子(1G) ・石川真(1F)

◎部長

○部代地

△会計

第4回化学クラブ研究発表会

主催 日本化学会関東支部

1. 会 期 昭和62年4月1日(水)10時~16時30分
 会 場 日本大学文理学部

2. プログラム

(1) 開会の挨拶 (10:00~10:10) 日本化学会会長 吉田 善一

(2) 研究発表〔1件20分(講演15分・質疑応答5分)〕
 (10:10~11:10)

- 1) 岩石の定量分析 (雙葉中・高) ○坂元 恵美○比田井 都・飯田 麻子・大村菜穂子
 後藤 礼奈・瀬戸はるか
- 2) 弁慶堀の水質調査 (東京都立日比谷高) 桑原 淳一○一瀬 豊日
- 3) 多摩川とその流域の水質に関する研究(第4報) (東京都立立川高) ○鈴木 貴之○門間 隆之・森戸 茂一・片柳 英樹
 藤崎 弘士・中島 仁・相川 裕二・矢舟 章浩
 田中 茂・岡野 成利・他5名

(11:20~12:20)

- 4) 植物中の遊離糖の分析 (光塩女子学院) ○浅井 晶子○板津理恵子○黒川 朋子
- 5) 不純物混入水中の魚類による急性毒試験 (芝高) ○新船 孝二・妹尾 寧・鈴木 優・鈴木 宏明
 亀田 洋・木島 英彦
- 6) 天然物含有尿素樹脂による重金属イオンの吸着について (群馬県立太田高) ○川崎 暢之○高木 幸浩○秋山 憲一・斉藤 隆啓
 島井 重治・山口 昌彦・竹川 道也・吉住 啓
 鷗木 義隆

(13:30~14:30)

- 7) セラミックスの合成とその物性 (東海大高輪台高) ○富田 耕正○平山 隆載・長島 誠吾・青山 雄一
 安田 直哉・菊地 辰也・川上 勝也・内藤 知博
- 8) 使い捨てカイロの研究 (東京都立千歳丘高) ○新宮 紀子○田中 菜摘
- 9) プラスチック板における無電解メッキの研究 (東京都立南高) ○西川 正峰・森 千佳子・中町 早苗・田丸 美月
 伊藤 幸代

(14:40~16:00)

- 10) アルミニウム電池の試作 (神奈川県立座間高) ○根津 孝○清野 博之○田辺 泰志○中島 徳子
 ○吉田 朝明
- 11) 燃料電池の研究 (東京都立忠生高) ○柳澤 和夫○篠原 清美・前川 亮太・金子 徹
 秋山 茂・黒島 直人・大貫 千尋
- 12) 葉緑体を用いた光電気化学電池の研究 (芝浦工大中・高) 石田 泰之・石田 英雄・金子 政利・楢守 文雄
 村山 恭一○斉木 茂・吉野 徹也・大野 徹
 大場 敏行・押樋 敏行・羽場 勲・稲毛 稔岳
- 13) 使い捨て乾電池の再利用についての研究 (東京都立小石川高) 石川真起志・井上 香織・入来 雅彦・上野 明紀
 栗田 寛美・寺崎 徹○堀田 弘志・向井 章栄

(3) 表彰式・閉会の挨拶 (16:00~16:30) 日本化学会関東支部長 大西 孝治

〔司会〕川口 春馬・阿知波洋次・務台 潔

多摩川とその流域の水質に関する調査研究(第4報)
～有機物の測定方法の検討と上流の自浄能力の推定～
(都立立川高校)。鈴木貴之, 門間隆之, 森戸茂一, 片析英樹
藤崎弘±, 中島仁, 相川裕±, 矢舟章浩, 田中 茂, 岡野成利, 他五名

I. はじめに

私達の化学部では、本発表会で3ヶ年連続して多摩川の水質調査の結果を発表させていただきました。そして今年、最初の水質調査から数えて5年目を迎えます。

水質測定項目も、当初5項目ほどにすぎなかったものが、今では10項目もこえるまでになりました。今回の発表では最近5年分の各項目ごとの測定値の平均を算出し、多摩川流域の各地点における水質の傾向を整理します。同時にCOD(化学的酸素要求量)或いはOC(有機物分解量)という項目でその存在量の概要が推定できる有機物の量については、どうしたらより正確に実際の有機物の存在量を測定できるかということにめとしばって、その測定方法の検討を試みました。更にOCを利用して、河川の自浄作用の大きさを、計算で求める可能性もさぐってみました。

II. 測定および実験の方法

(1) 水質の測定方法

カルシウムイオンやマグネシウムイオンは、キレート滴定法、塩化物イオンはモール法、リン酸イオンは分光光度計による比色法、CODは過マンガン酸カリウムによる酸化還元滴定法(JIS K 0102による)を用いた。DO(溶存酸素)、比電導度、酸化還元電位、濁度、pHなどは、機器測定によった。更に硫酸イオンは、分光光度計による比濁法で、測定した。

(2) OCの測定方法とCOD値との比較実験

OCは、二クロム酸カリウムを酸化剤として用いた有機物の簡易測定法である⁴⁾。従ってCODと同様、酸素の消費量(ppm)として求められる。この値はCODばかりでなくBODとの相関も高く、しかも現地で簡単に火を使用せずに測定できるという特長がある。本研究では、このOCの値が、どの程度、忠実にCODの値をフォローするか、実験室内でいろいろと条件を変えて、各種有機物の標準溶液に対して実験を行い、検討を試みた。

(3) 河川の自浄作用を調べる現地実験—自浄係数の推定—

河川水において、有機物の分解(河床への沈殿、吸着、空中への放出等も含める)による見かけの自浄作用の大きさは、次のようにして有機物の濃度変化から推定することができる⁵⁾。いま有機物が定常的に河川に供給され、流量変化がなく、有機物の分布が一樣な場合、上流の点Aと下流の点Bでの有機物濃度をそれぞれ C_A 、 C_B とし、流速時間 t (day)の間の自浄の過程が一次式に従うとすると、 $C_B = C_A \times 10^{-Kt}$ と書ける。この定数 K を自浄係数とよぶ。この K は、 $K = \frac{1}{t} \log(C_A/C_B)$ により求められる。本現地実験では、有機物濃度 C_A および C_B には2点におけるOCの値を用い、流速時間(day)は、流速とA、B間の距離から計算で求めた。流速はA、Bの2点で10m間を流れるウキの速さの10回の測定⁶⁾の平均値を求め、その和を2で割って求めた。

(注) K の単位は[1/day]を、 C_A および C_B の単位は[ppm]を用いて計算した。

すずまたかゆき・もんまたかゆき・もりともいち・かたやなぎひでき・ふじさきひろし
ながじまひとし・あいかわゆうじ・やふねあきひろ・たなかしげろ・おかのなりとし

Ⅲ. 結果の考察

(1) 水質測定結果の考察

Cl^- , $PO_4^{3-}P$, $SO_4^{2-}S$ は、平井川や秋川の合流地点から急に数値が上がっているところを見ると、それらの川の影響を受けていると考えられる。それらの川が多摩川と合流する前に一度住宅地を通っているためと思われる。 Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- などは、河口部分で急上昇するのは、海水の影響である。また Ca^{2+} は、日原川の合流点でも急上昇しているのは、石灰地層のためと思われる。 pH は、アルカリ性を示すが、天候・気温等による変化が多いためバラつきが多い。 Cl^- の滴定の発色は、はっきりしていないために、人により終点が異なり、相対的にしか正しくない。最後にこれらの理由から、 Cl^- , $PO_4^{3-}P$, $SO_4^{2-}S$, COD などは、人為的影響が多いと考えられる。

(2) OC および COD の測定の比較

COD の測定のポイントは、30秒間加熱する時、どのようにして $100^{\circ}C$ を保つかにある。この加熱の方法が悪いため、あまり信用できない数値となっている。また採水した水を実験室にもち帰ってからの測定のため、有機物の量が変化することも考えられる。

OC は、 COD と同じものを測定することになるのだが、加熱は反応熱を利用するため案外一定で、かつ現場でも行えるため精度が高くなると思われる。この発熱は20秒ほどで最高点($90^{\circ}C \sim 100^{\circ}C$)に至り、その後冷却されるが、最初、周囲の温度によって影響を受けると考え、調べたところ、最高温度さえ同じに保てば、その後冷却しても、そう異なった値が出ないことが分った。最初の数分で反応をおおらせてしまえば周囲の温度にはそれほど影響されないことが、わかった。もちろん、この時間内で未反応の有機物の量は測れない。

(3) 川の自浄係数の推定

現地実験の時期は、夏、天気は晴れ。場所は多摩川上流の、境橋(A地点)から奥多摩駅前(B地点)を選んだ。これは、流入河川がないという条件をみたす。前日の大雨のために、水温は低く、流速が速かった。A地点で1.11%、B地点で0.49%であった。A、B間の距離は約1.75km、A地点およびB地点の OC の値をそれぞれ C_A , C_B として自浄係数 K を、

$K = \frac{1}{x} \lg(C_A/C_B)$ により計算すると、0.8という結果が出た。多摩川の自浄係数は、0.33~0.58ぐらいであるはずなのだが、かなり大きな値となった。これは上流での自浄能力が大きいことを意味するが、流速が、A地点で1.11%と速く、B地点で0.49%とおそいという流速の差が大きいことも無視できない。A地点では、本来なら沈殿してしまう有機物が、流出されてしまうのに対して、B地点では、流速が遅いため、それが沈殿してしまったので、きれいになったような結果が出たとも考えられる。しかしながら、この実験では、 t (day)が

0.017と、とても小さい(A、B間の距離が短かすぎる)ことや、大雨の役ということもあるのでこの実験だけでは、はっきりとしたことが、いえない、少なくとも流入河川の左いところでは、 OC の値を利用して、川の自浄作用(能力)の目安となる、自浄係数(K)を算出する可能性のある程度つかめたことは成果であった。今後は、前記の諸条件をみたす現場を精選し、なるべくA、B間の距離を長くして、多摩川流域上のいろいろな場所での K の値を求め、そこで自浄作用(能力)の大きさを見積ってみたい。

〔参考文献〕 (1) 上野景平他；「簡易水質試験法」(1975)(共立出版) p.28.

(2) 半谷高久安部喜也；「水質汚濁研究法」(1972)(丸善) p.46~p.60.

(3) 半谷高久小倉紀雄；「水質調査法」(1985)(丸善) p.52.

(2) OCおよびCODの測定法の比較(参加資料)

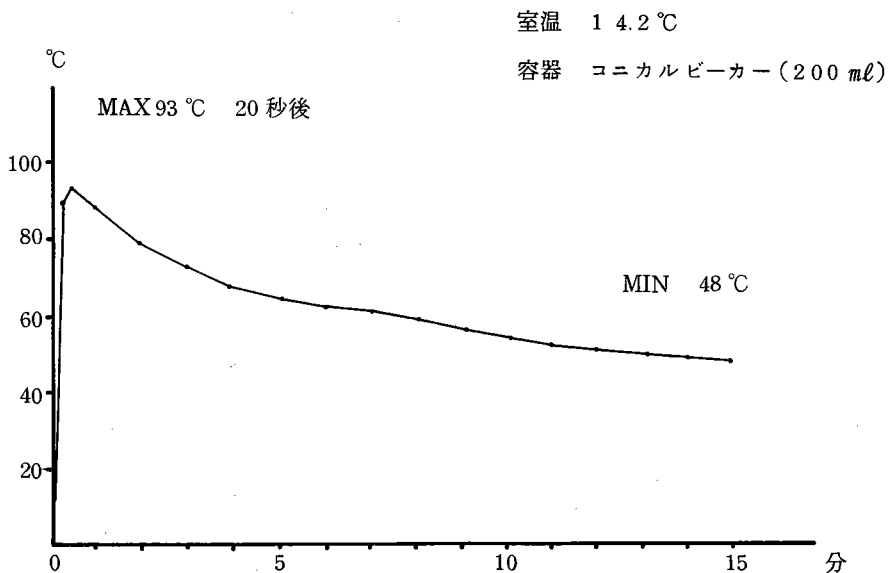
OCによる有機物測定に関するデータ

	酸化剤	指示薬
COD(Mn)	$KMnO_4$	なし($KMnO_4$ の色の変化を利用)
OC	$K_2Cr_2O_7$	O-フェナントロリン第一鉄溶液
COD(Cr)	$K_2Cr_2O_7$	O-フェナントロリン第二鉄溶液

	加熱法	滴定する試薬
COD(Mn)	湯による30分加熱	過マンガン酸カリウム溶液
OC	硫酸による反応熱	硫酸第一鉄アンモニウム溶液
COD(Cr)	湯による2時間加熱	硫酸第一鉄アンモニウム溶液

OC測定 of 温度変化

—硫酸による反応熱の効果を調べる実験—



サッカロース ($C_{12}H_{22}O_{11}$) 水溶液の濃度と酸素消費量 (単位 ppm)

濃度 (ppm)	8 mg/l	16 mg/l
測定法		
COD (Mn)	7.4	11.52
O C	8.9	17.7
COD (Cr)	—	16.4

粉せっけん (脂肪酸ナトリウム 98%) 水溶液の濃度と酸素消費量 (単位 ppm)

濃度 (ppm)	15 mg/l	30 mg/l
測定法		
COD (Mn)	22.5	74.5
O C	8.9	18.4
COD (Cr)	21.42	43.45

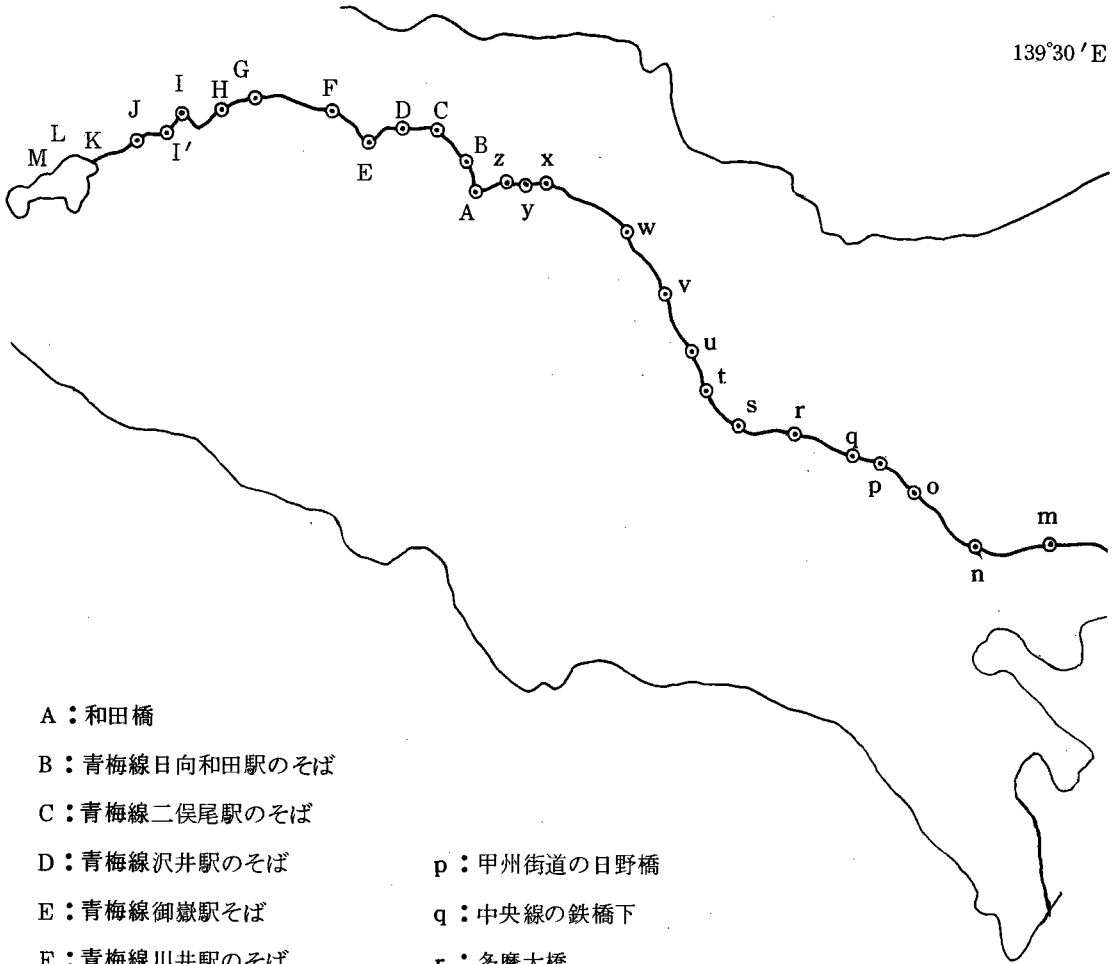
グリシン (NH_2CH_2COOH) 水溶液の濃度と酸素消費量 (単位 ppm)

濃度 (ppm)	3 mg/l	6 mg/l	8 mg/l	16 mg/l	24 mg/l	30 mg/l	60 mg/l
測定法							
COD (Mn)	—	—	0	0.22	—	—	—
O C	—	—	—	—	—	2.9	1.6
COD (Cr)	0	6.3	—	—	—	—	—

(1年 鈴木 貴之 記)

MAP 多摩川 1986

139°30'E



A : 和田橋

B : 青梅線日向和田駅のそば

C : 青梅線二俣尾駅のそば

D : 青梅線沢井駅のそば

E : 青梅線御嶽駅のそば

F : 青梅線川井駅のそば

G : 青梅線鳩ノ巣駅のそば

H : 青梅線白丸駅のそば

I : 青梅線奥多摩駅のそば

J : 境橋

K : 小河内ダムのそば

p : 甲州街道の日野橋

q : 中央線の鉄橋下

r : 多摩大橋

s : 拝島橋

t : 秋川合流点

u : 五日市線の鉄橋下

v : 羽村大橋の近く

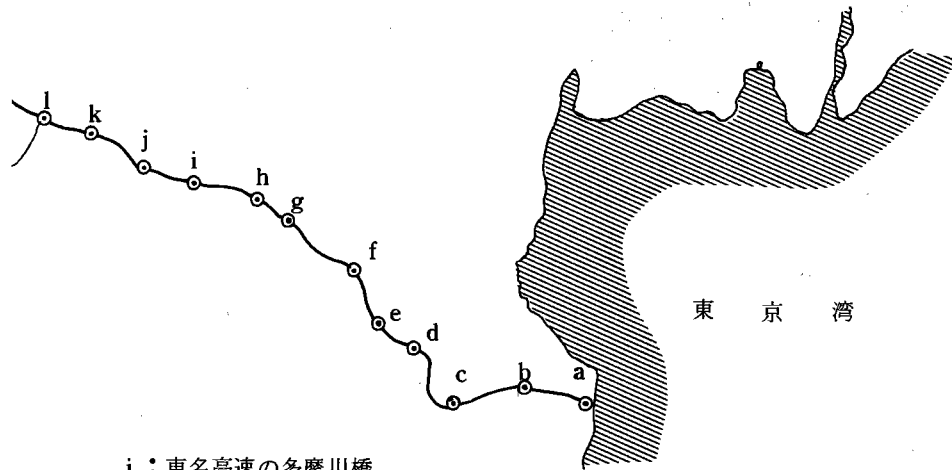
w : 多摩川橋の近く

x : 下多摩川橋

y : 調布橋

z : 万年橋

- a : 羽田空港のそば
- b : 大師橋
- c : 第一京浜国道の新六郷橋
- d : 多摩川大橋 (第二京浜, 国道1号線)
- e : ガス橋
- f : 中原街道の丸子橋
- g : 第三京浜国道の多摩川橋
- h : 二子橋 (野川合流点)



- i : 東名高速の多摩川橋
- j : 小田急線の鉄橋
- k : 中野島
- l : 鶴川街道の多摩川原橋
- m : 是政橋
- n : 関戸橋
- o : 中央高速の橋の近く

新採水点

- I' : 民宿 "若松荘" の下
- L : 奥多摩湖東端付近
- M : ドラムカン橋の中央

夏の水質調査

1986年7月13日、今にも雨の降りそうな（前日は大雨でした）天気の下、私達化学部員は、3チームに分かれて多摩川の水採りに出発しました。それからの1ヶ月、我々はビュレットと電極をたよりに、数百回、測定と計算をくりかえし、ついに今この“イオン”にたどりつくことができました。これも全て、協力して下さった先生方、熱心な部員のおかげであると筆者は感じています。

1986年9月7日

いつのまにか水質担当

片柳英樹

注) 今年から採水点を3ヶ所新設しました。MAPに注意して下さい。

測定の方法は、合宿のものと合わせてそのマニュアルを載せておきましたので御参照下さい。なお測定方法は、JISKO102にできるだけ近づく事を考えて決定しております。

水質測定マニュアル

都立立川高校化学部

1987. 1作成

<各種水質検査の方法>

カルシウムイオン (Ca^{2+})

- ① 試料水 20 ml を三角フラスコにとり、水を加えて約 50 ml とする。
- ② 水酸化カリウム溶液 (KOH, 250 g を水に溶かして 500 ml としたもの) 4 ml を加え、よく混ぜ 5 分間放置する。
- ③ 塩化ヒドロキシルアンモニウム溶液 (塩化ヒドロキシルアンモニウム 10 g を水に溶かして 100 ml としたもの) 0.5 ml を加えてかき混ぜる。
- ④ 指示薬として NN 指示薬を少量加える。
- ⑤ EDTA 溶液 ($0.01 \text{ mol} / \ell$) で、溶液の色が赤から青になるまで滴定する。
- ⑥ 次式によってカルシウムの濃度 ($\text{mg Ca} / \ell$) を算出する。

$$[C = a \times 1000 / V \times 0.401]$$

C : カルシウム濃度 (mg / ℓ)

a : 滴定に要した EDTA 溶液 (ml)

V : 試料 (20 ml)

0.401 : $0.01 \text{ mol} / \ell$, EDTA 溶液 1 ml の Ca 相当量 (mg)

マグネシウム (Mg^{2+})

- ① 試料水 20 ml を三角フラスコにとり、水を加えて約 50 ml とする。
- ② 塩化ヒドロキシルアンモニウム溶液 (Ca^{2+} と同じ) 数滴、及び塩化アンモニウム-アンモニア緩衝液 (pH 10, NH_4Cl 6.75 g にアンモニア水 5.7 ml を加え、水で 100 ml としたもの) 1 ml を加える。
- ③ 指示薬として EBT 溶液を 2, 3 滴加える。
- ④ EDTA 溶液 ($0.01 \text{ mol} / \ell$) で、溶液の色が赤から青になるまで滴定する。
- ⑤ 次式によってマグネシウムの濃度 ($\text{mg Mg} / \ell$) を算出する。

$$[M = (b / V_{\text{Mg}} - a / V_{\text{Ca}}) \times 1000 \times 0.243]$$

M : マグネシウム濃度 (mg / ℓ)

a : カルシウムの滴定に要した EDTA 溶液 (ml)

b : マグネシウムの滴定に要した EDTA 溶液 (ml)

V_{Ca} : カルシウムでの試料 (ml)

V_{Mg} : マグネシウムでの試料 (ml)

0.243 : 0.01 mol / ℓ, EDTA 溶液 1 ml の Mg 相当量 (mg)

塩化物イオン (Cl⁻)

- ① 試料水 20 ml をとり, クロム酸カリウム溶液 (1%) を 0.2 ml 加える。
- ② 硝酸銀 (AgNO₃) 標準溶液 (0.02 mol) で赤になるまで滴定する。・・・A
- ③ 同じ手順で蒸留水を用いて空実験を行なう。・・・B
- ④ 次式によって塩化物イオンの濃度 (mg Cl⁻ / ℓ) を算出する。

$$[C = 35.5 \times p / 1000 \times 1000 / V \times 1000 \times (A - B)]$$

C : 塩化物イオン (mg Cl⁻ / ℓ)

35.5 : Cl の原子量

p = 硝酸銀溶液のモル濃度 (mol)

V = 試料水 (ml)

リン酸態リン (PO₄³⁻-P)

- ① 試料水 20 ml をとり, 水を加えて約 40 ml としたのち 50 ml メスフラスコに移す。
- ② モリブデン酸アンモニウム溶液 { (NH₄)₆Mo₇O₂₄ · 4H₂O } これを 15 g 水約 150 ml に溶かし, 硫酸 (水約 600 ml に硫酸 182 ml を加えたもの) 中に加え, その後, 水も加えて 1 ℓ としたもの } 5 ml および, 塩化第一すず溶液 (塩化第一すず 1 g を塩酸 5 ml に溶かし, 水を加えて 50 ml とし, すずの小粒を加えたもの) 約 0.25 ml を加え, 更に純水を加え全量が 50 ml になるようにして, 約 15 分間放置する。
- ③ 溶液の一部を吸収セルに移し, 波長 700 nm 付近の吸光度を測定する。
- ④ リン酸イオン標準溶液 0.5 ~ 1.5 ml を段階的にとり, ①~③の操作を行なって吸光度を測定し, 検量線を作る。
- ⑤ 検量線からリン酸イオンの量を求め, リン酸イオンの濃度 (mg PO₄³⁻ / ℓ) を算出する。

注 塩化第一すずを溶かすとき, 必要なら暖める。

塩化第一すず溶液は, かつ色瓶に保存し, にごりを生じたら使わないこと。

COD (化学的酸素要求量)

- ① 試料水 50 ml を三角フラスコ 300 ml にとり, 純水を加えて 100 ml とする。
- ② 硫酸 (1+2) 10 ml と硫酸銀の粉末 1 g を加え, 激しく振り交ぜて数分間放置する。
- ③ その後 (N/40) 過マンガン酸カリウム溶液 (過マンガン酸カリウム 0.8 g を量り, 水 1 ℓ 強を加えて溶かした後 1~2 時間静かに煮沸し, 一夜放置する。この溶液を, ガラスろ過器を用いてろ過し, かつ色瓶 1 ℓ に入れておく。ろ過前後にろ過器の水洗いはしない。) 10 ml をピペットで加え, まぜた後直ちに沸騰水浴に入れる。このとき試料の液面は水浴の水面下にあるようにときどき沸騰水浴に

沸騰水を加えるようにして30分間加熱する。

④ 加熱後、しゅう酸ナトリウム溶液(N/40)(しゅう酸ナトリウム1.8gに水を加えて1ℓとしたもの)10mlを加え、60~80℃に保ちながらN/40過マンガン酸カリウム溶液で無色になるまで逆滴定する。

⑤ 同様に空試験もおこなう。

⑥ 次式によって過マンガン酸カリウムによる酸素消費量(mgO/ℓ)を算出する。

$$[\text{COD}_{\text{Mn}} = (b - a) \times 1000 / V \times 0.2 \times f]$$

COD_{Mn} : 過マンガン酸カリウムによる酸素消費量(mgO/ℓ)

b : 滴定に要した全N/40過マンガン酸カリウム溶液(ml)

a : 空試験の滴定に要したN/40過マンガン酸カリウム溶液(ml)

f : N/40過マンガン酸カリウム溶液のファクター

V : 試料(ml)

[備考1] N/40過マンガン酸カリウム溶液の標定

水約100mlを三角フラスコ300mlにとり、硫酸(1+2)1.0mlを加える。これにN/40しゅう酸ナトリウム溶液(標定用・1.675gのしゅう酸ナトリウムを溶かして1ℓとする)10mlを加え、60~80℃に熱する。これをN/40過マンガン酸カリウム溶液で滴定したあと、次式によってファクターを求める。Xは使用したKMnO₄溶液の体積。

$$f = 10 / X$$

[備考2] 廃液からの銀の回収

廃液に、食塩を過剰に加え、銀を塩化銀として沈殿させる。上澄を十分に水洗いする。この沈殿を、ビーカーに移し、2~3倍量の水を加えて、溶液100mlに対して塩酸(1+1)5~10mlを加え、これに亜鉛を加えてかきまぜる。このときできた銀をろ過・洗浄・乾燥させる。そして少量のほう酸ナトリウムを加えて、つぼの中で、加熱融解し、水に流しこみ粒状の銀をえる。

PH(水素イオン指数)

PHメーターによる計器測定。メーカーの説明書参照。

比電導度(電導度)

電気伝導度計(ECメーター)で測定。メーカーの説明書参照。

酸化還元電位

ORPメーターで測定。メーカーの説明書参照。

溶存酸素(DO)の測定

DOメーター使用。

OC

① 標定用N/20重クロム酸カリウム溶液(重クロム酸カリウムを100~110℃で3~4時間乾燥させ、デシケーター中で放冷後、2.45gをとり水に溶かして1ℓとしたもの)10mlを三角フラスコにとり、水を加えて100mlとし、硫酸30mlを加える。

- ② 冷却後、指示薬としてオルトフェナントロリン第一鉄溶液（オルトフェナントロリン 2 g と、硫酸第一鉄 1 g を溶かし 100 ml としたもの）2～3 滴を加える。
- ③ N/20 硫酸第一鉄アンモニウム溶液（硫酸第一鉄アンモニウム 2.0 g を煮沸して冷却した水約 500 ml に溶かし、硫酸 2.0 ml を加え、冷却後再び同じ水を加えて 1 l としたもの）で青緑から赤かっ色になるまで滴定する。
- ④ 滴定に要した N/20 硫酸第一鉄アンモニウム溶液の ml 量（X）から次式によってファクターを算出する。
- ⑤ あらかじめ、硫酸第二水銀 0.5 g を加えたところに、試料水 10 ml を三角フラスコにとり、水も加えて 20 ml とする。よく振り混ぜる。
- ⑥ 次に重クロム酸カリウム溶液（N/20、重クロム酸カリウム 2.45 g を水に溶かして 1 l としたもの）10 ml を加え、硫酸-硫酸銀溶液（硫酸銀 1.1 g を硫酸 1 l に溶かしたもの）20 ml を、メスリンダーで量り、よく振り混ぜている所に、一気に加えてよく振り混ぜる。15 分間ほど放置する。
- ⑦ この溶液を冷却したのち、更に水で約 200 ml に薄める。
- ⑧ 指示薬としてオルトフェナントロリン第一鉄溶液 2～3 滴を加えて、過剰の重クロム酸カリウムを N/20 硫酸第一鉄アンモニウム溶液で滴定する。
- ⑨ 別に水 20 ml をとり、試料水と同様に空試験を行なう。
- ⑩ 次式によって重クロム酸カリウムによる酸素消費量を算出する。

$$[O = (a - b) \times f \times 1000 / V \times 0.4]$$

O：重クロム酸カリウムによる酸素消費量（ppm）

a：空試験に要した N/20 硫酸第一鉄アンモニウム溶液（ml）

b：滴定に要した N/20 硫酸第一鉄アンモニウム溶液（ml）

f：N/20 硫酸第一鉄アンモニウム溶液のファクター

V：試料水（ml）

注 1. OC の廃液は、捨てないこと。

注 2. 古くなった重クロム酸カリウム溶液は使わないこと。

注 3. この方法はかなり危険性が多いので、実施にはくれぐれも注意すること。

硫酸イオン (SO₄²⁻)

- ① まず塩化バリウム-ゼラチン溶液をつくる。塩化ナトリウム 5.9 g と塩化バリウム 1.0 g を約 400 ml の水に溶かし、細かくした良質のゼラチン 2.0 g を加え、水浴上でときどきかき混ぜながら 30 分間ぐらい加熱し、完全に溶かす。この溶液を室温まで冷却し、これに卵 1 個分の卵白を加えてよくかき混ぜ、再び水浴上でかき混ぜながら、ゆるやかに 30 分以上加熱する。その後ふきこぼれないように注意してかき混ぜながら、直火で数分間煮沸する。冷却してからろ過する。水を加えて 500 ml とし、防腐剤としてキシロールまたはトリオールを数滴加えて保存する。

- ② 試料水をメスシリンダーに適量とり，水を加えて40 mlとする。
- ③ 1 N, HCl 1 ml (濃塩酸 8.3 mlを水に溶かして100 mlとする。)と，塩化バリウム-セラチン溶液 4 mlを加えたのち，水を加えて全量を50 mlとし，よく振り混ぜる。
- ④ 15分間放置後，セルに移し，分光光度計を用いて700 nmの波長で吸光度を測定。
- ⑤ 硫酸イオン標準溶液(硫酸カリウム0.907 gを水に溶かして1 lとしたもの)を用いて検量線を作成し，それから SO_4^{2-} の濃度を求める。

門 間 隆 之

鈴 木 貴 之

水質測定結果

1986.7月 多摩川水質データ

	Ca ²⁺ (mg/L)	Mg ²⁺ (mg/L)	Cl ⁻ (mg/L)	PO ₄ ³⁻ -P (mg/L)	SO ₄ ²⁻ -S (mg/L)	COD (ppm)	pH	DO (ppm)	COND (mS/cm)	TURB	ORP (×100mV)
a	183.53	560.59	(∞)	0.25	225	40.89	8.15	3.30	24.75	121	0.77
b	133.79	388.04	(∞)	0.33	117.34	45.47	7.88	3.50	17.83	1.75	0.81
c	42.02	57.83	1707.4	0.66	51.19	2.91	7.90	3.25	2.13	—	0.62
d	29.59	20.27	476.41	0.91	23.21	3.53	7.75	—	—	—	—
e	24.87	7.40	63.55	0.19	14.52	4.74	7.83	—	—	—	—
f	24.62	6.31	45.80	0.21	14.09	5.15	7.88	—	—	—	—
g	23.59	7.61	40.47	0.43	13.57	5.15	7.75	—	0.45	—	1.38
h	23.84	6.83	38.70	0.48	12.86	3.56	7.80	—	0.45	—	1.04
i	23.16	6.46	36.93	0.36	12.86	3.77	8.00	—	0.45	—	1.09
j	22.56	6.00	42.25	0.43	12.50	2.14	7.75	—	0.43	—	1.00
k	27.01	5.84	67.28	0.13	14.29	1.02	7.30	—	0.45	—	1.15
l	22.90	6.88	71.00	0.39	11.19	5.31	7.80	—	0.45	—	0.89
m	22.13	6.93	66.39	0.19	11.43	2.40	7.83	—	0.40	—	1.01
n	21.44	6.77	59.29	0.18	10.00	2.46	7.63	—	0.40	—	1.00
o	23.33	5.42	58.41	0.17	9.76	4.26	8.05	4.50	0.40	1.75	0.94
p	22.22	6.57	57.51	0.36	8.10	3.56	7.98	—	0.40	—	0.83
q	21.96	4.38	53.61	0.00	8.33	1.10	8.20	—	0.38	—	0.98
r	22.99	4.50	84.50	0.33	10.80	4.05	7.80	—	0.45	—	1.05
s	16.04	3.97	38.88	0.00	6.67	2.77	8.08	3.70	0.13	3.00	1.25
t	22.81	2.09	39.59	0.00	8.21	4.00	8.35	3.70	0.30	4.50	0.55
u	19.04	2.24	33.37	0.00	0.83	2.28	8.40	4.15	0.20	4.00	1.04

V	15.87	1.97	28.58	0.00	0.83	1.63	8.78	5.00	0.08	2.75	1.03
W	15.78	1.98	32.49	0.00	0.71	0.70	8.65	4.60	0.05	2.50	1.14
X	14.75	1.98	25.74	0.00	1.43	2.02	8.80	4.20	0.00	2.50	0.99
Y	16.47	1.88	31.60	0.00	0.48	0.66	8.80	4.10	0.10	3.00	1.16
Z	14.33	1.98	19.53	0.00	1.19	0.75	8.18	4.85	0.03	3.00	0.99
A	15.27	0.63	22.73	0.00	0.48	0.70	8.63	4.95	0.00	3.00	1.19
B	14.15	1.46	43.84	0.00	0.60	1.58	8.55	5.15	0.00	2.75	1.15
C	13.47	3.18	7.25	0.00	0.00	2.20	8.73	5.30	0.00	1.00	1.20
D	12.95	2.66	29.65	0.00	0.80	0.00	8.50	5.40	0.00	3.00	1.21
E	13.55	2.29	7.28	0.00	0.36	0.27	8.45	5.50	0.75	2.00	1.30
F	14.50	2.19	9.77	0.00	0.28	0.18	8.80	5.20	0.10	3.00	1.19
G	13.12	2.56	11.19	0.00	0.12	0.00	8.45	5.38	0.00	1.50	1.36
H	12.44	2.35	7.81	0.00	0.00	0.53	8.33	5.15	0.00	2.25	1.20
I	16.55	0.99	6.22	0.00	0.00	1.06	8.60	5.43	0.05	2.00	1.05
I	11.24	1.89	10.66	0.00	0.00	3.34	8.55	5.63	0.00	2.00	1.00
J	10.72	1.77	8.88	0.00	0.00	2.07	8.45	5.55	0.03	2.00	1.05
K	8.41	2.45	4.80	0.00	0.36	2.51	9.50	5.13	0.10	2.00	1.06
L	8.07	3.34	12.08	0.00	0.36	1.32	9.60	5.70	0.10	2.75	1.19
M	8.57	1.41	8.88	0.00	0.00	0.79	9.90	5.43	0.10	2.75	1.19

略号の説明 COD ……………化学的酸素要求量

DO ……………溶存酸素

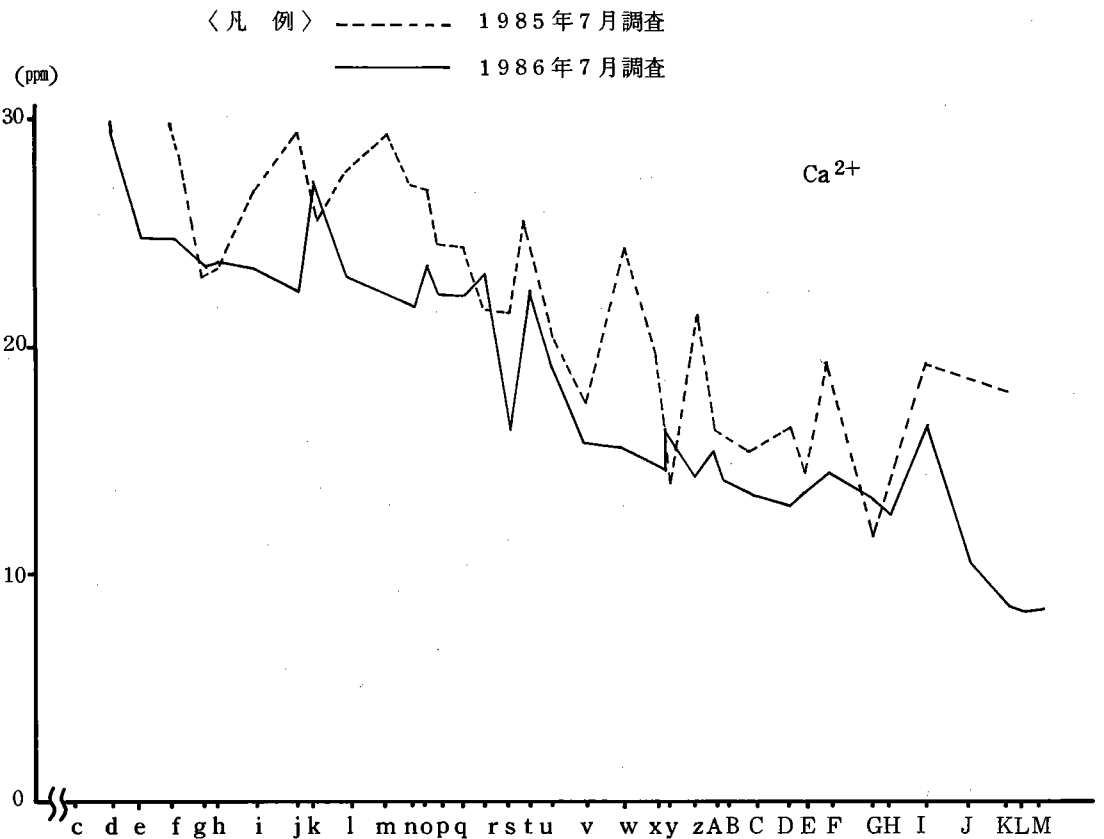
COND ……………電気伝導度又は電導度

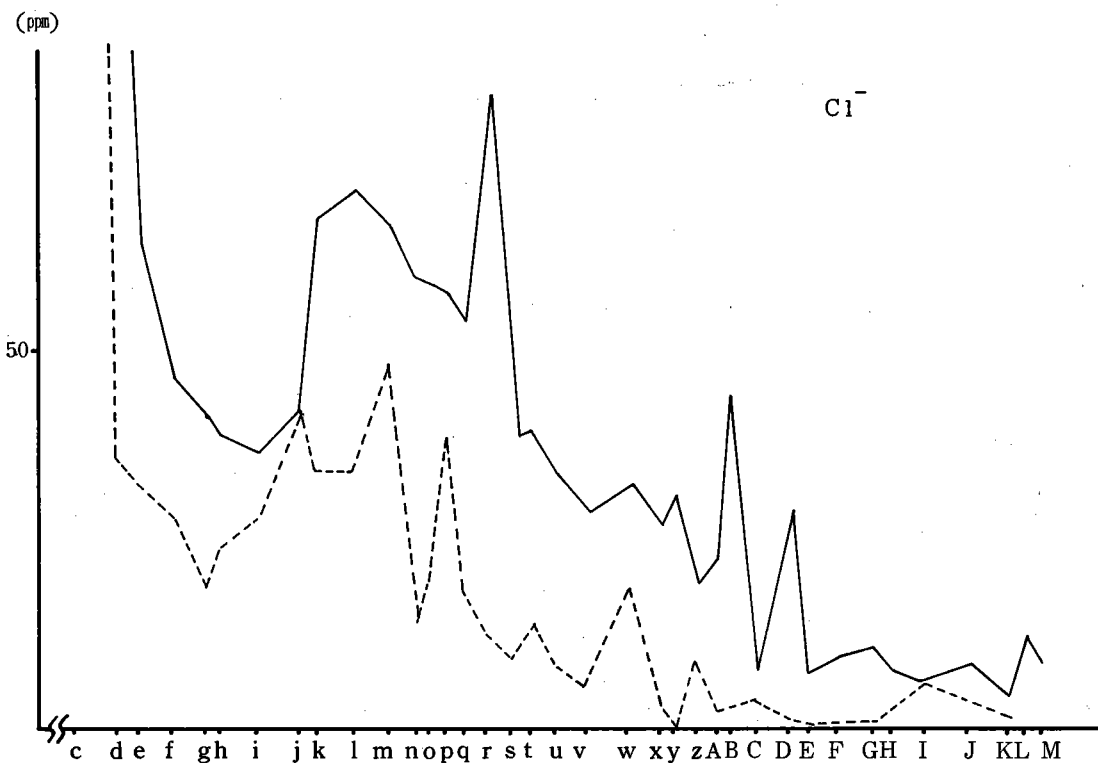
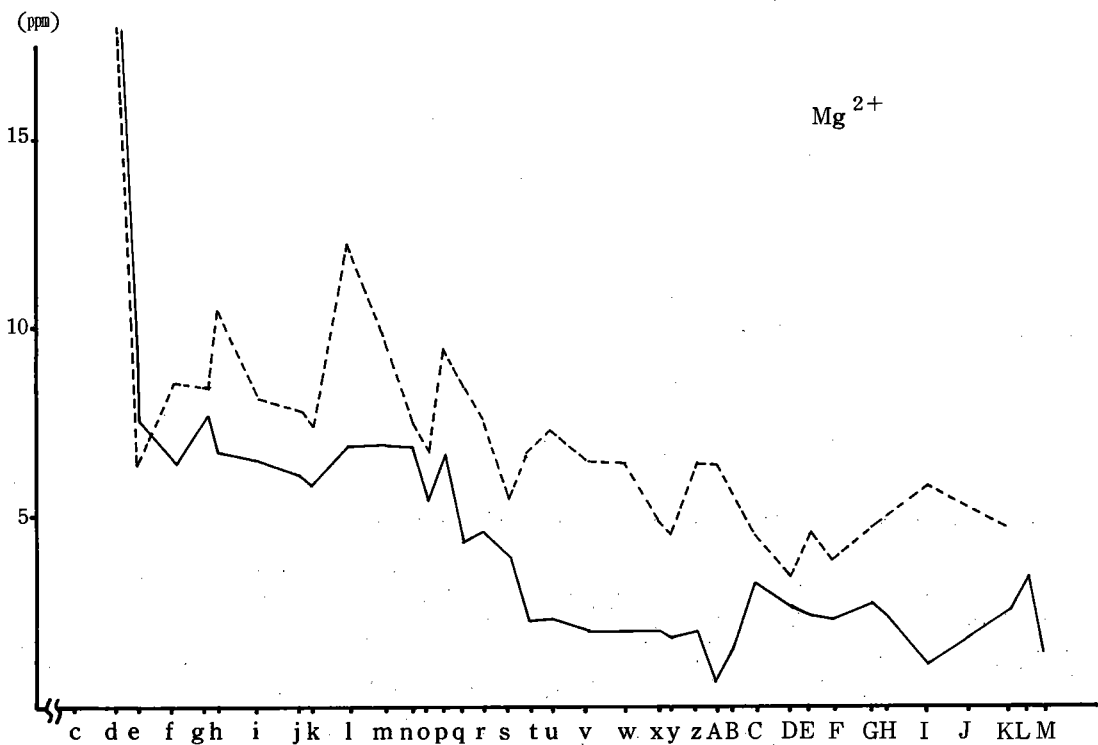
TURB ……………濁度

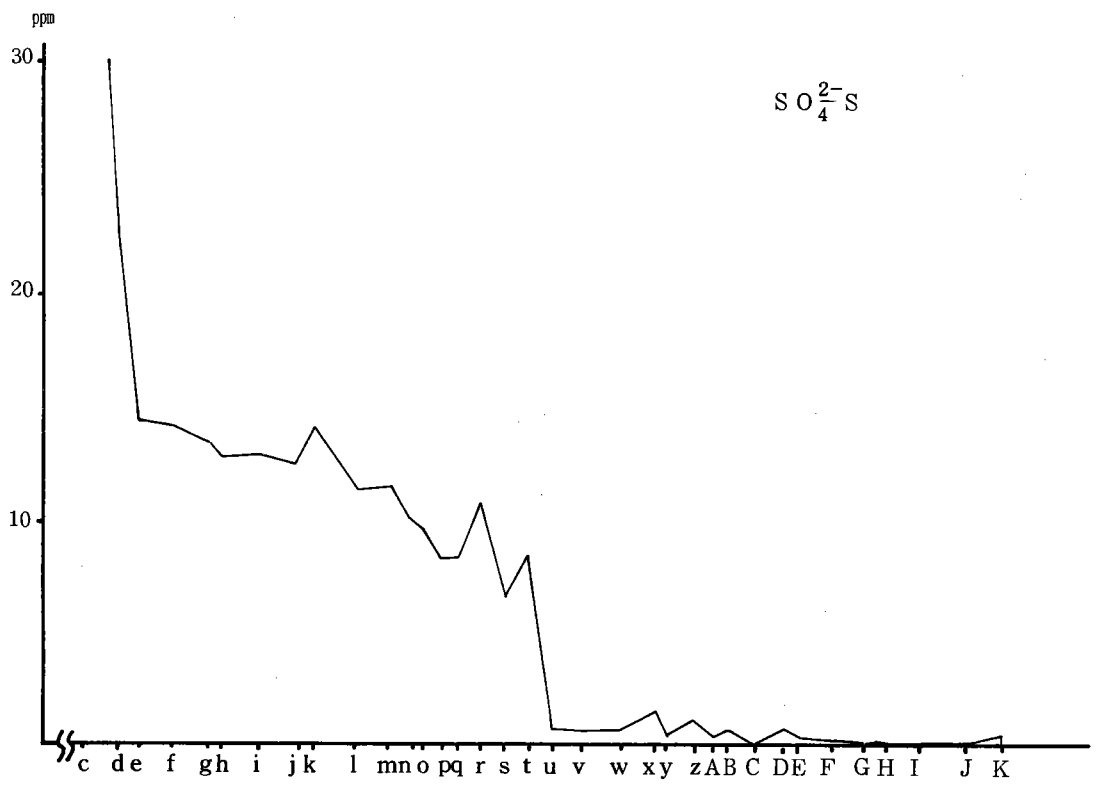
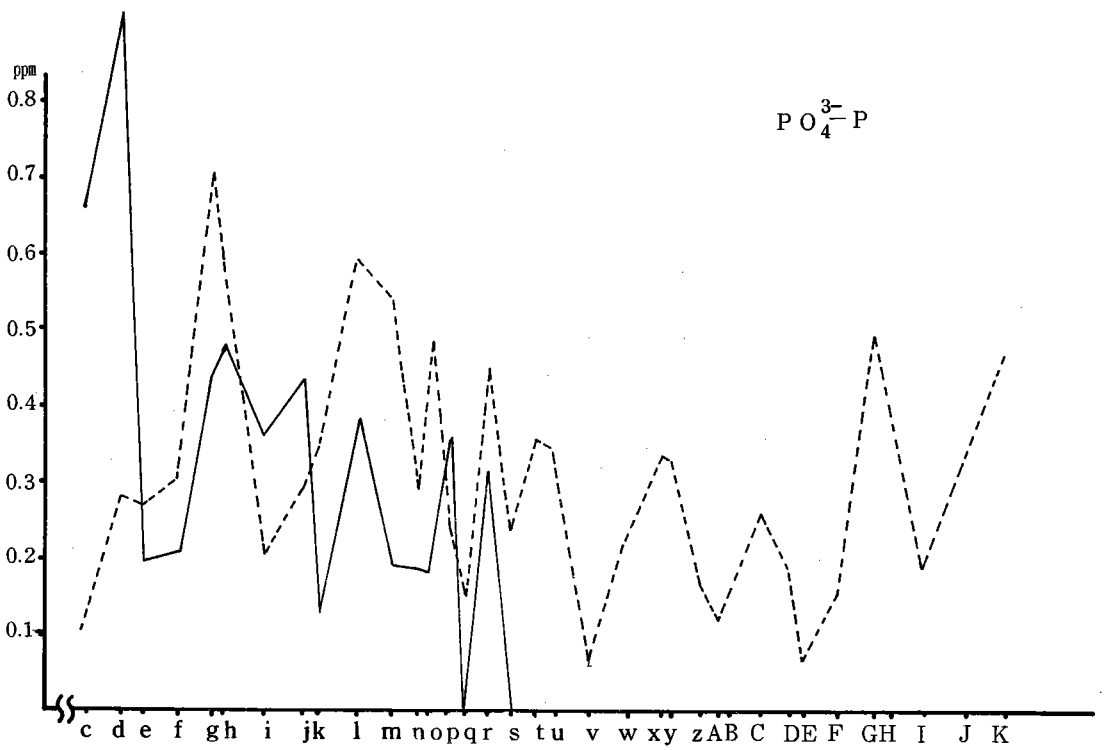
ORP ……………酸化還元電位

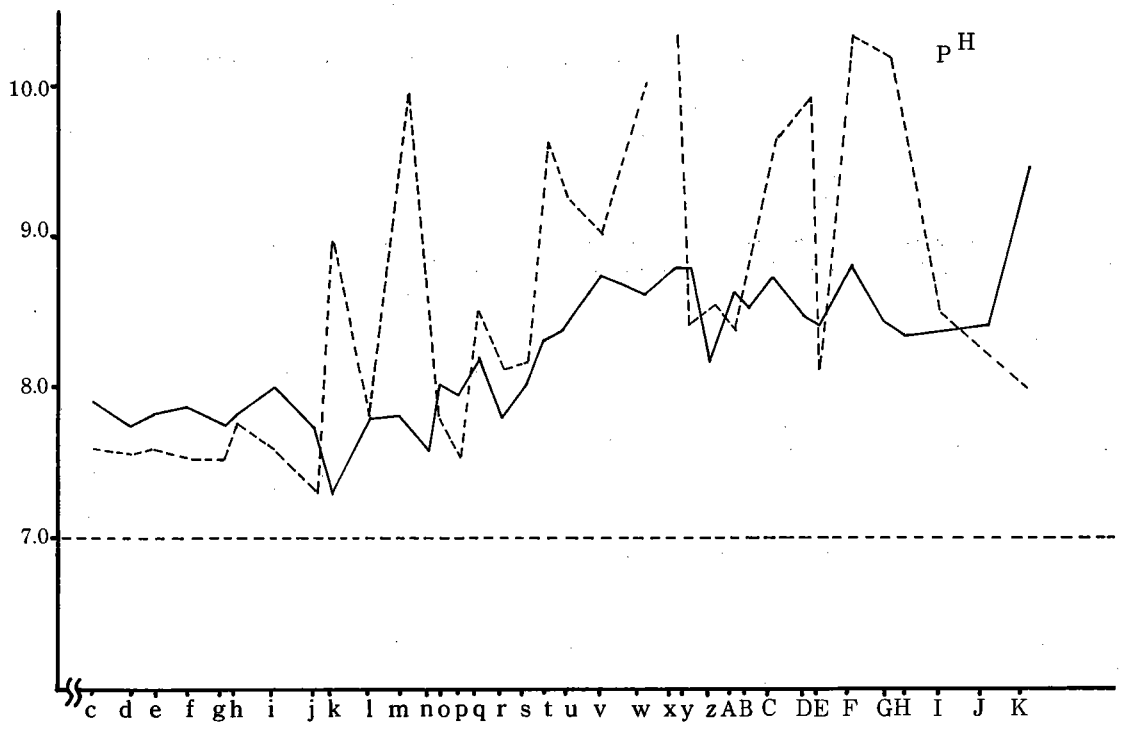
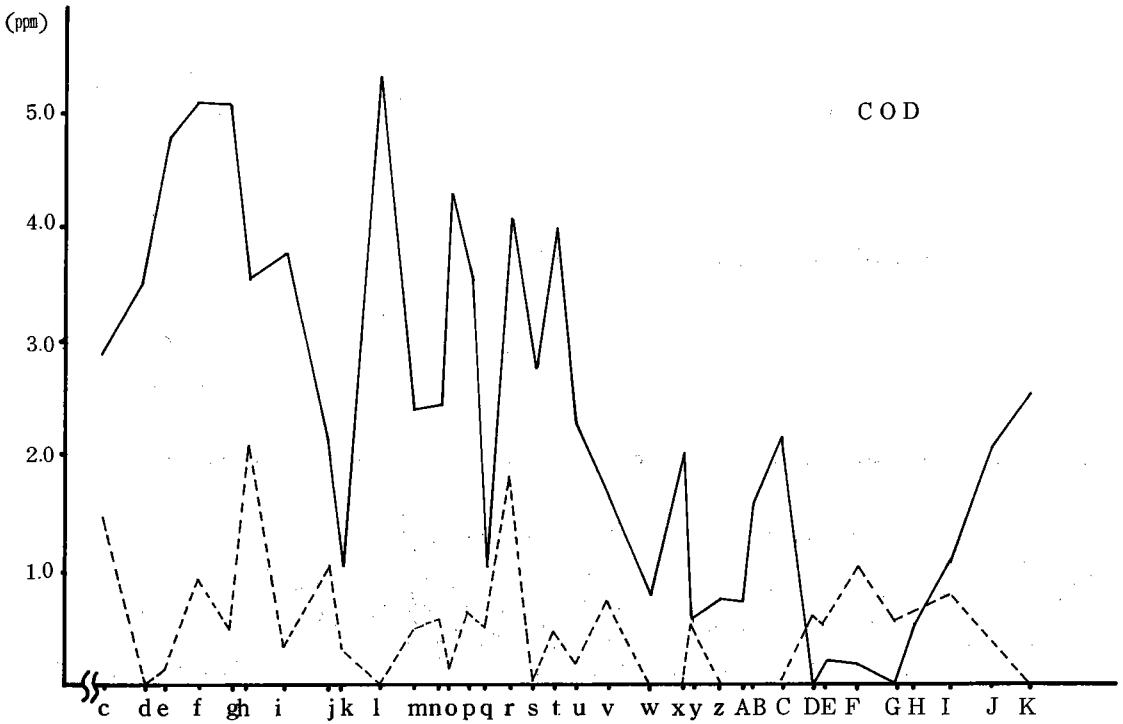
多摩川の水質 (7/13) Graph

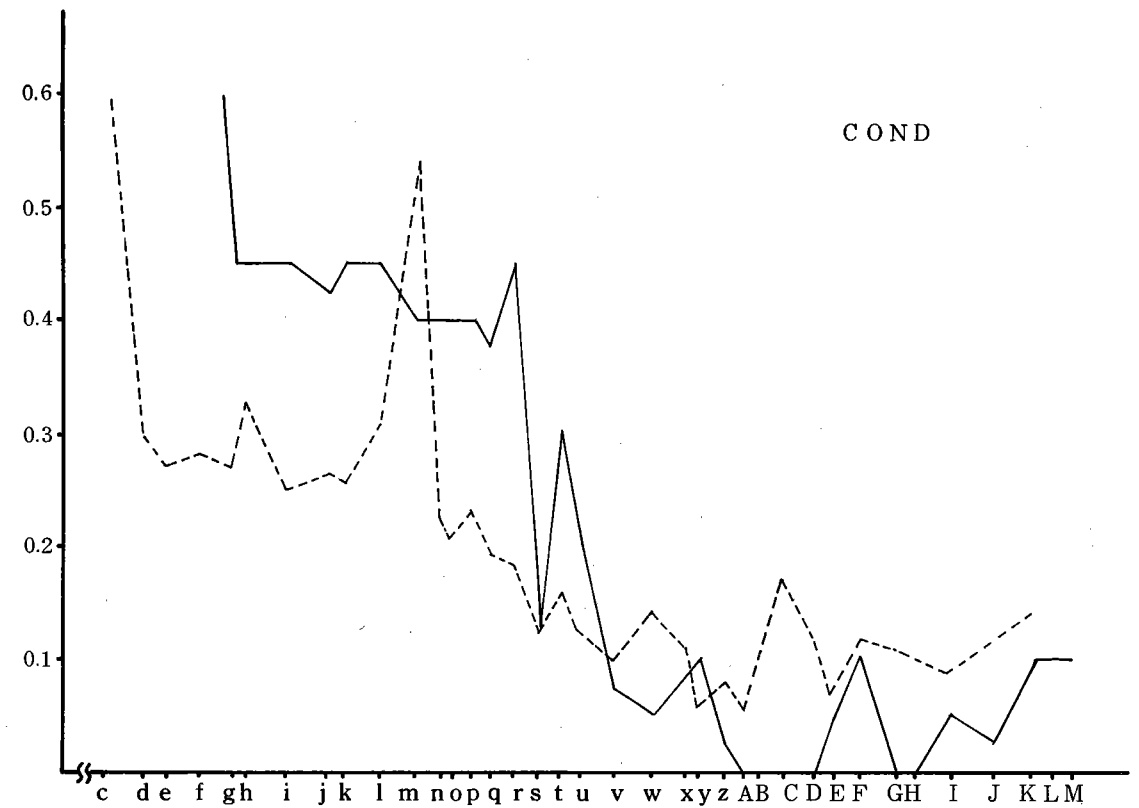
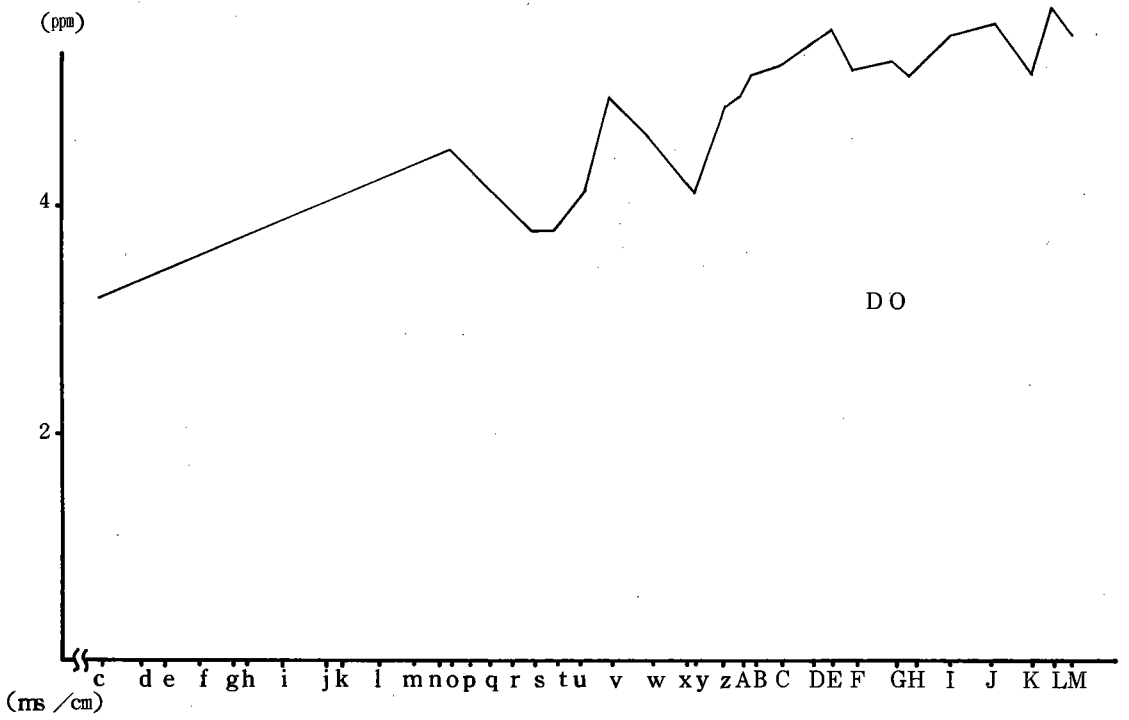
グラフはすべてよこ軸に距離、たて軸に数値をとってあります。よこ軸は全グラフ共通ですが、たて軸はグラフごとに違いますので注意して下さい。もう一つの注意点として、このグラフでは河口(グラフ左端)付近のa、b地点を省いています。何故ならば、この付近は海の影響を大きくうけている為、数値が他の点と著しく違っている為、同じグラフにプロットするのが難しいからです。

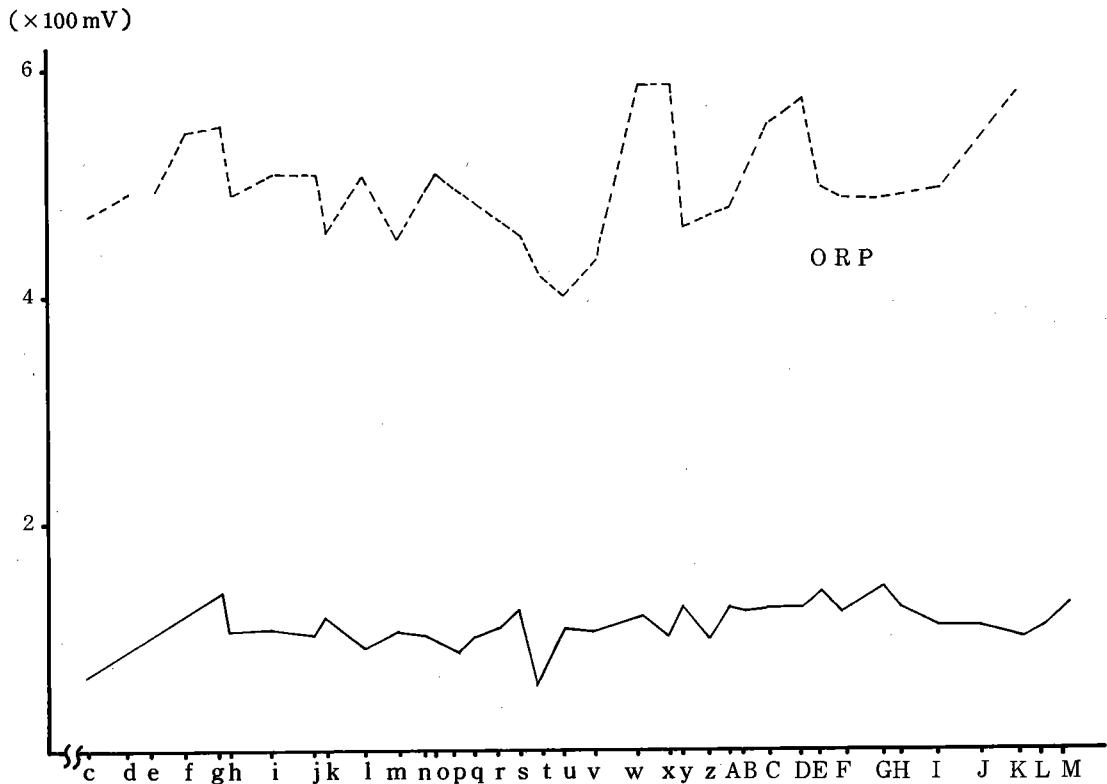
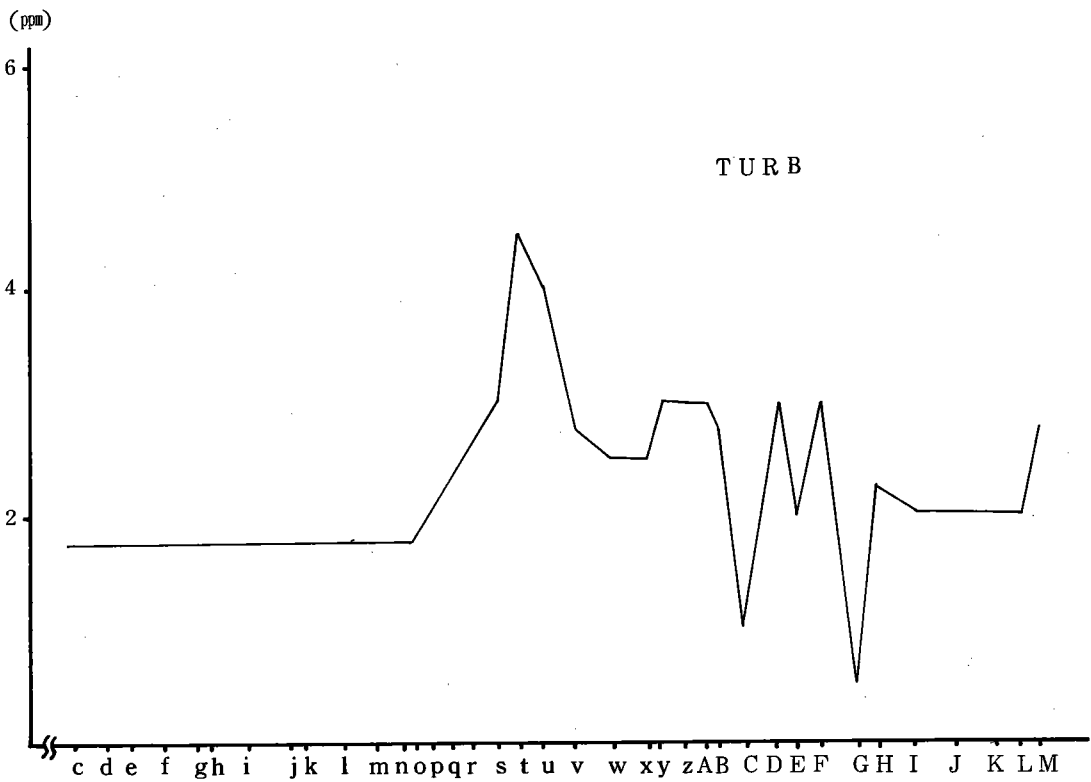












《 1986_(S61) 多摩川の水質に関する考察 》

— 水質を決める要因について —

感潮帯

「感潮帯」とは、つまり川本来の性質よりもはるかに大きな割合で、水質が海の影響を受ける部分のことで、化学部は過去のデータから、多摩川の場合、感潮帯は a～e あるいは f あたりだと考えていましたが、今年もだいたいその様な結果が出たといえるでしょう。ただこの感潮帯の影響は全ての項目に表われるわけではなく、pH, DO, ORP には、ほとんど影響が見られません。この事から、海水の水質を想像する事ができますが、今後実際に海水の水質を調査してみることも重要ではないかと思えます。

雨

今年のデータは、多摩川の水が昨年よりも汚ない事を示しています。特に COD と ORP は顕著に水の汚れを表しています。然もこれらのグラフを見ると、川全体がほぼ一定の割合で昨年より汚れた、という結果が出ていますが(特に ORP のグラフを見よ)、ここから考えると、この汚れの原因が人為的な汚染によるものとは思えなくなってきます。とすると今回考え得る原因に雨の影響が挙げられます。つまり、雨で水量が増え勢いを増した水が川底のドロをまき上げて、その中の有機物が多量に水に溶け、その為 COD と ORP の値が大きくなった、という考え方です。この場合 Ca^{2+} や Mg^{2+} の減少や COD の増加は、多摩川流域に降る雨の水質を調べてみなければ説明できませんので、今後化学部で雨水の調査を行う必要があると思われます。この時期の立川市周辺の雨水は現在調査中です。

人為的要因

SO_4^{2-} -S のグラフを見ると、グラフのほぼ中央、川が u から t へ下る間に、 SO_4^{2-} -S の値がはね上がっています。この見方で他のグラフを見ると、 PO_4^{3-} -P, COND, COD も、この型を顕著に表しています。細かく見れば pH, Cl^- , Mg^{2+} もある程度この型になっています。pH は急に値が下がっています。この原因については、この辺りから先は、拜島、昭島、立川と急に人口が増えて、それによって生ずる多量の排水が川に流れ込んでくるからではないかと考えました。この点を目安にして化学部では、水質調査を行った各項目を、つぎの様に分類しました。

- ◎ 人為的要因によるもの…… Cl^- , PO_4^{3-} -P, COD, SO_4^{2-} -S
- ◎ 自然的要因によるもの…… Ca^{2+} , Mg^{2+} , COND
- ◎ 人為的要因にもよるが自然の調整力があるもの…… pH, ORP, DO

合流

多摩川に合流する川で大きなものといえば、まず秋川が思いあたります。その秋川は u で合流していますが、そこから考えると、前項で考えた t～u での値のはね上がりは、この秋川の合流の影響を調査することなしには、結論が出せないのではないかと思えます。つまり、秋川が

多摩川より汚れていれば、それは秋川の影響でもあるといえるし、秋川の汚れが多摩川以下だとすれば、秋川は多摩川の汚れをうすめて、きれいにしているということになります。というわけで、秋川や日原川、平井川、浅川、野川等、多摩川に合流している川の水質を調査することも重要であると言えます。（秋川上流はすでに昨年調査しました。）

鉱物

鉱物の塩からは Cl^- が生じ、また空気中の二酸化炭素が水に溶けて炭酸になり、それが石灰石や大理石を溶かして Ca^{2+} を生ずる、等が考えられます。実際、昨年秋川上流を調べた時に、鍾乳洞の上流と下流の水及び洞内の水を調べたところ、確かに下流で Ca^{2+} が増えている事が判りました。

生物

生物と水質の関係は非常に深く、そして複雑であると思われませんが、我々の考え得るものとしては、次の様なものが挙げられます。まず、有機物と密接に関係する。動物の骨や殻にはカルシウムがあり、骨は酸に溶ける。植物の葉緑素にはマグネシウムがある。水中生物の呼吸、光合成はDOの値を左右する。生きている動・植物は金属イオンを濃縮する能力がある等々です。

季節

化学部では通常7月に水質調査を行いますが、過去に数回、冬の水質調査をしたことがあります。（我々の代からは毎年、年中行事的に行うようにしようとの声もあります）然し、まだあまり確かな結果が得られていない為、今のところは「確かに夏と冬では数値が違う」程度のことしか言えません。

時間

時間とは、つまり1日24時間内の水質の変化のことで、つまり朝と夕では水質が違うのではないかと、いう考え方です。これがあまり大きく変化するということになる、採水方法上（同じ日の同じ時刻に全地点一斉に水を採るなどということではできないので）不都合が生じてしまいます。そこで今年は、合宿で1日の水質の変化を調査しました（結果と考察は、本誌のそれぞれの項を参照のこと）。

— 新測定項目について —

SO₄²⁻-S

項目名：硫酸イオン中の硫黄
測定方法：塩化バリウムによる比濁法
単 位：mg/l

新項目とは言っても、冬に一度この項目を測定したことがあります。然し、夏に行ったのは初めてなので、新項目ということにしてあります。

さて、グラフですが、これはいわゆる t~u 前後のはね上がりを、顕著に示しています。もし、この傾向が今年だけのものではないのだとしたら、この項目が t~u 前後のはね上がりの原因をつぎとめる手がかりになるかもしれません。

DO

項目名：溶存酸素
測定方法：計器測定
単 位：ppm

夏の多摩川の測定では初めてですが、秋川を、昨年の夏に調査した時は、この DO も項目に入っていました（ただし、ウィンクラー法による DO です）。

今年のこのグラフは、データ数が少ない為少々見づらいのですが、川が下るにつれ、だんだん少なくなってくるという傾向はつかめます。この原因としては、水中の有機物は下流ほど増えるで、水中の酸素が消費されたと考えることが妥当です。また下流にいくほど水温や Cl⁻ の濃度が高まっているので、これらの影響も無視できません。

TURB

項目名：濁度
測定方法：計器測定
単 位：ppm

今回初めて測定を行った項目です。

グラフについては、これも DO 同様データ数が少なく、その上一定の特徴も見られない為、TURB について細かい考察を行うには、まだまだデータ不足だと思います。あえて今年のグラフを考察するとすれば、中流では流速が大きいため濁るが、下流の流れがゆるやかになった所では沈殿が完了するものと思われる。

多摩川の水質の見分け方

グラフの読み方	値が大きい場合	値が小さい場合
Ca^{2+}	極端に大きい水を飲むと下痢を起こす。 石けんがあわ立ちにくくなる。 適量ならミネラルウォーター。	きれいな水。 ほとんど含まれていない水は味が悪い。
Mg^{2+}	上記とほぼ同じ。 ($\text{Ca} + \text{Mg} = 50 \text{ mg} / \ell$ がミネラルウォーターとして最高)	上記とほぼ同じ。
Cl^-	あまりにも多量に含まれている水は飲料水に適さない。	水道水の場合は、これが Cl_2 の状態に含まれていない水はすぐくさってしまう。
$\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$	“無リン石けん”が注目されている事を考えれば、これが含まれている水は好ましくないことが判る。	きれいな水。
$\text{SO}_4^{2-}\text{-S}$	自然界にも多量に存在するが、排水にも多いので、川の汚れの目やすになる。つまりきたない水。	きれいな水。
COD	有機物の量の目安であるから、この値の非常に大きい川はほぼドブ川であると考えられる。	きれいな水。
pH	アルカリ性の水。 あまり値が大きいものは飲用に適さない。	酸性の水(中性の時の値は7)。 あまり値の小さいものは飲用に適さない。
DO	水の中にとけこんでいる酸素の多い川。	魚が窒息してしまう。
COND	電気の流れやすい、つまり水中にイオンの多い川。一般的には汚ないと考えられる。	きれいな水。
TURB	濁った水、当然汚ない水。	すんだ水。
ORP	きれいな水。 「おいしい水」として売られている水は、この値がとびぬけて大きい場合がある。	ドブ川に近い。 (CODとも関係がある)

◀ '86年度多摩川水質調査 ▶

☆ 合宿についての記録 ☆

当化学部は、1986年8月8日(金) - 10日(日)の二泊三日に渡って、東京都西多摩郡奥多摩町氷川の笹平峡付近で、多摩川の水質調査と、部員の親睦を目的とした、第3回合宿を行った。参加者は、2年生7名、顧問2名、OB3名、計15名であった。

男子クラブに集える野郎・・・ではないが(立高生でない、この歌わからんだろうなあ・・・)、今年は、合宿の参加者は、初めて、全員男子となった。そして、初めて、「34時間連続測定」を行った・・・去年のように、崖のような所を、器具を持ち運びながら移動する苦勞こそないとは言え、8日朝10時30分から9日夜8時30分まで、2時間に1回、計18回の水の採取・測定を行ったのは、本当に「御苦勞様」(特に、夜間の採取をした部員)と言いたい。

合宿の初日の朝9時30分、我々化学部員は、奥多摩駅に着いた。駅近くの民宿に荷物を置くと、民宿の約30メートル下の河原(5ページの地図のI'地点)で、早速、10:30の測定を始めた。

ちなみに、ここは、1/26の採取のとき(化学部の水質調査は、86年は、冬・夏2回実施している)部長様のご転落になられた場所である。合掌。尤も、そのとき、彼は、奇跡的に、右手・左手の親指の骨折のみですんだ(そうじゃなかったら、今頃、このようにして行くことができたかどうか・・・)。

12:30分の測定の後、午後の測定でない者は、有機物分解量(OC)を測定した。

・有機物分解量(OC)の測定

1. I'地点の少し上流と少し下流で、OC(関係ページ参照)を測った。
2. 2地点のOCの値を比較して、川の浄化作用を調べた。

(上流の地点より下流の地点のほうが値が低ければ、川の浄化作用があることを示す・詳しくは、OCのページ参照)

夜も水の採取はまだまた続く・・・特に、22:30から翌朝6:30まで、約3名の人がやってくれたが、初めの頃はまだしも、4:30~6:30頃になると、眠さとの闘いになったらしい。

(夜の班だったT君談:とても眠く、また、虫がすごかったけれど、ジュースなど飲んだりして、けっこう楽しかった。朝は、6時頃には寝てしまった。)

2日目は、連続測定を担当でない者は、流量と、昨日に引き続いて、有機物分解量の測定に出掛けた。

・流量の測定

1. うきを使って、流速を測定した(10mを進む速度)。
2. 川の幅と深さから、断面積を求めた。
3. 1と2より、流量(単位時間あたりに流れる水量)を計算した。

夕方。我々化学部員は、川で冷やしておいたスイカ2個が無くなったことに気がついた。大騒ぎして、みんなで探したが、顧問のK先生が、下流に隠したと自供。そのスイカは、明日食べることにし、部屋に置いてあったもう1個のスイカをみんなで食べた(まったく、スイカだけは多いなあ・・・)。20:30、連続測定の最後の水の採取が終了(16:30より、場所の関係で器具測定のみとなっている)。その後は、トランプだの、ボード・ゲームだの、OBも交えて、楽しく遊んでいた(ボード・ゲームなんか、よく、持ってきたものだ)。

3日目は、朝10:00頃、宿の前で写真を撮ってから出発、10:47発の青梅線で立川へ向かった。
P.S. どじな化学部員は、せっかく採った木のうち、13本も、宿に忘れてきたという話である。
(編注 後部長がとりに行った。)

Written by H. Nakajima.

<台 宿>

34 時間連続測定の結果

於 I 地点 (若松荘裏)

単位表 水温・気温……℃

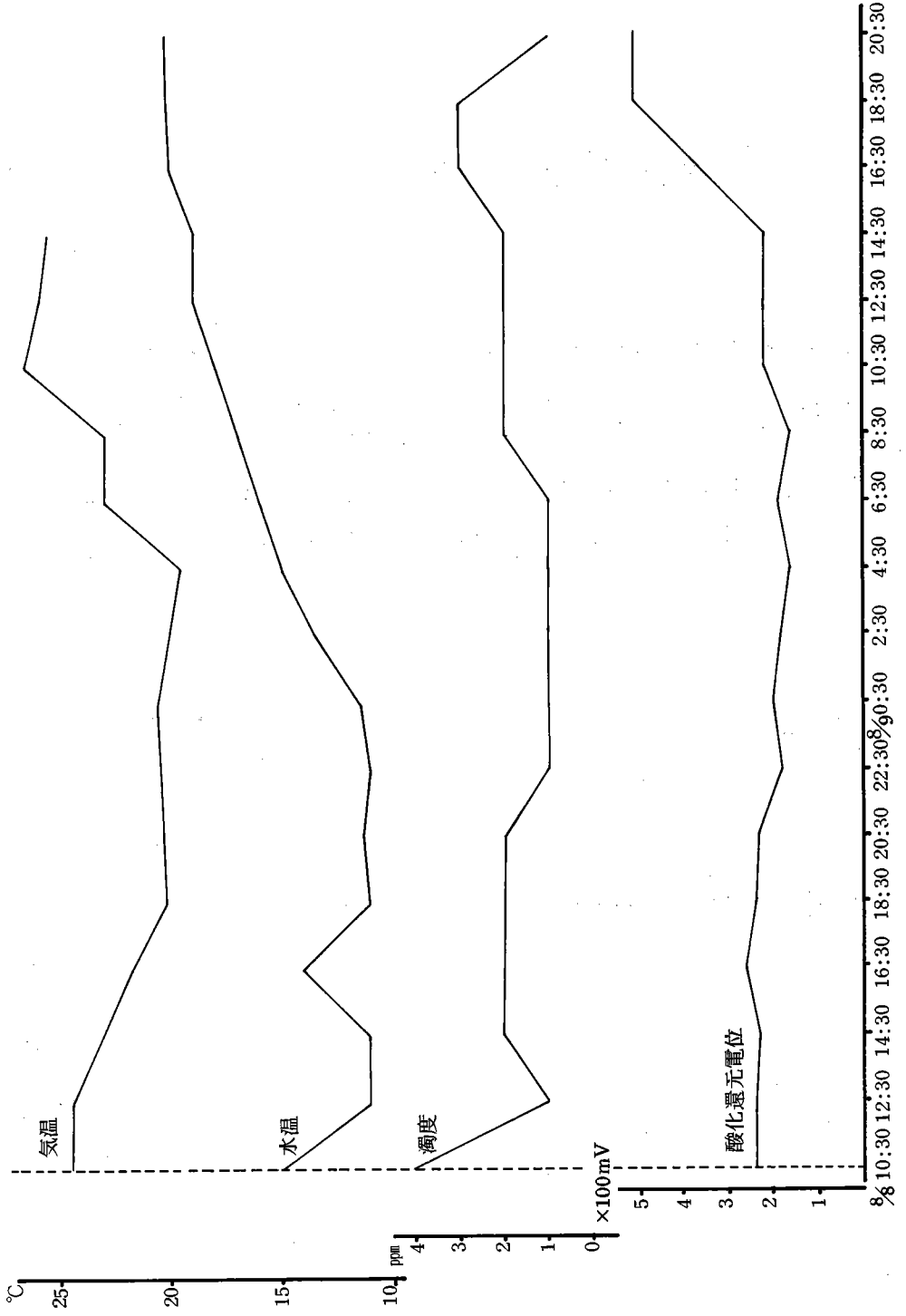
COND………mS/cm

ORP………×100 mV

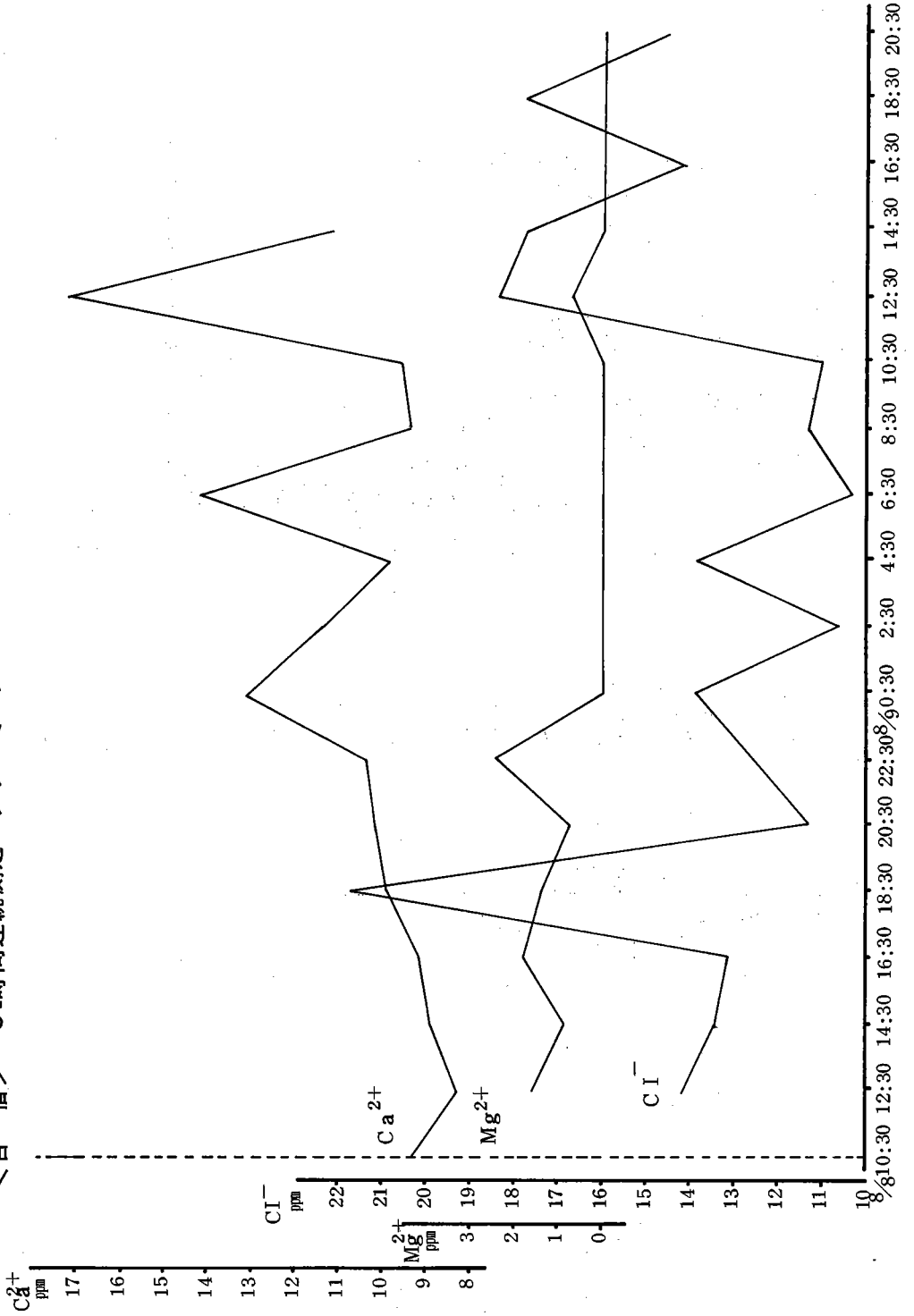
その他………ppm (ppm/ℓ)

時刻	水温	気温	pH	DO	COND	TURB	ORP	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻	PO ₄ ³⁻ P	NO ₃ ⁻ -N	NO ₂ ⁻ -N	NH ₄ ⁺ -N	COD	担当者
8/10:30	14.9	24.4	7.9	11.2	0.03	4	2.4	9.31	—	—	0.066	0.46	0.006	0.4	0	岡野
12:30	11.0	—	7.7	11.3	0.05	1	2.4	8.27	1.57	14.20	0.066	0.46	0.006	0.4	0	相野
14:30	11.0	23.8	7.9	11.1	0.01	2	2.3	8.90	0.88	13.49	0.066	0.46	0.006	0.4	0	藤崎
16:30	14.0	21.8	7.4	11.2	0.03	2	2.6	9.10	1.76	13.14	0.066	0.46	0.006	0.4	0	石川
18:30	11.0	20.2	7.7	10.9	0.00	2	2.4	9.93	1.39	21.66	0.066	0.46	0.006	0.4	0	川崎
20:30	11.3	20.6	7.5	10.7	0.02	2	2.3	10.13	0.75	11.36	0.066	0.46	0.006	0.0	0	川崎
22:30	11.0	—	7.6	10.2	0.04	1	1.8	10.34	2.39	—	0.066	0.23	0.006	0.0	0	鈴木
8/9:30	11.5	20.6	7.6	10.2	0.03	1	2.0	13.03	0.00	13.85	0.066	0.46	0.006	0.0	0	鈴木
2:30	13.5	20.0	7.7	9.8	0.03	1	1.8	11.37	0.00	10.65	0.066	0.46	0.006	0.0	0	森戸
4:30	15.0	19.5	7.7	9.4	0.04	1	1.6	10.96	0.00	13.85	0.066	0.46	0.006	0.0	0	森戸
6:30	16.0	23.0	7.8	9.3	0.04	1	1.9	14.06	0.00	10.30	0.066	0.46	0.000	0.4	0	森戸
8:30	17.0	23.0	7.9	9.5	0.02	2	1.6	9.31	0.00	11.36	0.066	0.46	0.006	0.0	0	森戸
10:30	18.0	26.6	7.9	9.2	0.03	2	2.2	9.51	0.00	11.01	0.066	0.46	0.000	0.0	0	岡野
12:30	19.0	26.0	8.0	9.3	0.03	2	2.2	17.16	0.75	18.46	0.000	0.46	0.000	0.0	0	岡野
14:30	19.0	25.6	8.1	9.4	0.04	2	3.7	11.17	0.00	17.75	—	—	—	—	—	片間
16:30	20.1	—	8.2	9.1	0.04	3	4.6	—	0.00	14.20	—	—	—	—	—	片間
18:30	20.2	—	7.9	9.0	0.05	3	4.6	—	0.00	17.75	—	—	—	—	—	柳石
20:30	20.2	—	7.5	8.8	0.05	1	4.6	—	0.00	14.56	—	—	—	—	—	柳石

〈合宿〉 34時間連続測定 グラフ〔I〕



＜合 宿＞ 34時間連続測定 グラフ〔Ⅲ〕



34 時間測定 の 考察

今回の合宿の結果の要因として考えられるものの中に川の増水があると思います。水温はよくそのことを表わしています。夜に温度が下がったのはあたりまえですが、8/9になると日が暮れ始めても温度は上がっています。気温は普通のグラフになっていることから、川の流れがおそくなって温度が下がらなくなってきたことが要因に入っていると思います。溶存酸素の減少は水が淀んだことと水中の生物が使った酸素のことも考えられます。電導度は最初は凸凹ですが、だんだん安定してきたのだと思いました。要因としては昼と夜の差もあると思います。pHはだいたい日中高くなっています。これは微生物の炭酸同化作用のためかもしれません。塩化物イオンも日中高くなる傾向がありますがまだよく解っていません。ただ値が少し高いのは増水のためだと思います。濁度はこれらと別の要因があると思います。この変化の少ないのはこの辺の川底にはふだんから流速が速いので沈殿物があまり堆積していないためだと思います。カルシウムイオンとマグネシウムイオンは夜の滴定のとき終点の色の見分けがつかずに測ったので考察は書けませんでした。酸化還元電位はまだよく解っていませんのでこれも考察を書けませんでした。

水質・合宿の反省

合宿の部

- ・忘れ物が多かった。
- ・計画の時程どうりすすまなかった。
- ・人数の把握がなされていなかった。

(1日目だけ参加, 2日目だけ参加といった人の把握がかけていた)

水質の部

- ・計画どうり進まなかった。

☆「イオン」の歴史……「イオン」又は「ION」とは立高化学部の部誌の名称。

1949(推定)……「イオン」創刊。この頃は、1年に何回か出していたらしい。
(昭和24年)

1961(昭和36年) …この頃より、1年に1回の発行となったが、昭和36年は、3月と7月に発行した。(Vol 11. 12)

また、この頃は、水質調査はほとんど行われていなくて「石けんの合成」、
「塩酸の製造」、
「銅の電解研磨」など、身近な化学を主にしていたらしい。

1975(昭和50年) …水質調査が行われる。また、ここより3冊(Vol 24. 25. 26)は、50ページ以上にも及ぶ厚い「イオン」となった。

1982(昭和57年) …ここより、「イオン」はほぼ、水質調査一色となった。(Vol 30)

1986(昭和61年) …今書いている。

お わ り に

“イオンVol.34・1986”堂々完成と書きたいところですが、正しくは、堂々近日完成予定です。そして、もう一時はどうなるかと思いました。然しまだ油断は禁物。

私は今“おわりに”などという文章を書いています、本当に“イオン”が発行されるか否かは、これからにかかっています。

それはそうとして、今年の“イオン”は如何だったでしょうか(いつの間にか発行されたことを前提として文を書いている)?、水採りも合宿も天候に悩まされ、意味不明なデータが続出するといったこともありました、個人研究発表を載せることができたことは素晴らしいことだと思います(自画自賛です)。

最後に、水質調査で参考にした文献のうち主なものを挙げておきます……。

「定量分析」：浅田誠一・内出茂・小林基宏共著，技報堂出版

「水の分析」：日本分析化学北海道支部編，化学同人

「工場排水試験方法（JIS K 0102 解説）」：日本規格協会

「簡易水質試験法」：上野景平他，共立出版

「実務者のためのCOD_{Mn}試験方法マニュアル」：並木 博，梅崎芳美著，日本環境測定分析協会

1986年9月9日

“イオン”編集長 片 柳 英 樹

昭和57年～61年 <多摩川水質DATA集>

都立川高校化学部'87. 2作成

カルシウムイオン (Ca^{2+}) ppm

場 所	昭和57年7月	昭和58年8月	昭和59年8月	昭和60年7月	昭和61年7月
a 羽田空港そば	213.76	—	—	—	183.53
b 大 師 橋	140.28	44.09	121.04	110.71	133.79
c 第一京浜国道六郷橋	103.11	38.08	97.09	47.97	42.02
d 多摩川大橋	71.14	28.06	67.44	29.86	29.59
e ガ ス 橋	51.10	24.65	28.26	39.96	24.87
f 丸 子 橋	25.26	24.05	28.16	28.84	24.62
g 東名高速の多摩川橋	23.09	24.05	27.46	23.37	23.59
h 二 子 橋	24.81	23.05	26.76	23.61	23.84
i 多 摩 川 橋	24.85	24.05	27.05	26.73	23.16
j 多摩水道橋	27.05	24.05	25.65	29.74	22.56
k 狛江市と調布市の境	27.66	24.05	26.15	25.29	27.01
l 鶴川街道の多摩川原橋	26.05	25.65	25.55	27.46	22.90
m 是 政 橋	24.65	25.05	25.05	29.66	22.13
n 関 戸 橋	22.85	24.08	24.75	26.94	21.44
o 中央高速の橋の近く	22.24	22.04	24.15	26.94	23.33
p 甲州街道の日野橋	23.05	22.04	24.35	24.84	22.22
q 中央線の鉄橋下	22.24	22.04	26.55	24.59	21.96
r 多 摩 大 橋	22.20	24.05	25.15	21.72	22.99
s 拝 島 橋	22.08	22.85	20.84	21.64	16.04
t 秋川合流点	—	19.64	20.84	25.85	22.81
u 五日市線の鉄橋下	23.53	18.04	18.54	20.74	19.04
v 羽村大橋の近く	17.35	17.03	15.53	17.72	15.87
w 多摩川橋の近く	15.83	—	14.33	24.17	15.78
x 下 多 摩 橋	13.95	16.32	14.23	19.56	14.75
y 調 布 橋	13.95	14.03	13.03	13.79	16.47
z 万 年 橋	13.31	14.03	12.63	21.37	14.33
A 和 田 橋	14.83	14.03	11.82	16.47	15.27
B 青梅駅の日向和田駅	13.03	14.63	12.53	—	14.15
C 二 俣 尾 駅	13.67	13.03	12.22	15.83	13.47
D 沢 井 駅	12.75	13.03	12.52	16.60	12.95
E 御 嶽 駅	12.14	12.63	14.53	14.67	13.55
F 川 井 駅	13.87	14.03	13.93	19.40	14.50
G 鳩 ノ 巣 駅	11.82	12.42	11.32	11.42	13.12
H 白 丸 駅	9.52	11.02	10.82	—	12.44
I 奥 多 摩 駅	14.43	19.44	14.82	19.23	16.55
I 民宿“若松荘”の下	—	—	—	—	11.24
J 境 橋	9.62	—	10.22	—	10.72
K 小河内ダム	8.62	9.02	8.52	18.12	8.41
L 奥多摩湖の東	—	(26.06)	—	—	8.07
M ドラムカン橋の中央	—	(46.09)	—	—	8.57

マグネシウムイオン (Mg²⁺) ppm

場 所	昭和58年 8 月	昭和59年 8 月	昭和60年 7 月	昭和61年 7 月
a 羽 田 空 港 そ ば	—	—	—	560.59
b 大 師 橋	54.11	351.40	141.41	388.04
c 第一京浜国道六郷橋	44.71	269.35	36.24	57.83
d 東海道の多摩川大橋	14.59	170.53	8.88	20.27
e ガ ス 橋	7.54	8.14	6.29	7.40
f 中原街道の丸子橋	5.27	5.96	8.67	6.31
g 東名高速の多摩川橋	4.10	7.66	8.44	7.61
h 二 子 橋	6.32	7.05	10.62	6.83
i 多 摩 川 橋	4.86	5.83	8.06	6.46
j 多 摩 水 道 橋	4.86	2.43	7.84	6.00
k 狛江市と調布市の境	4.86	10.94	7.33	5.84
l 鶴川街道の多摩川原橋	4.10	5.23	12.06	5.88
m 是 政 橋	3.65	4.86	9.79	6.93
n 関 戸 橋	2.58	4.62	7.42	6.77
o 中央高速の橋の近く	2.44	5.71	6.72	5.42
p 甲州街道の日野橋	4.25	4.86	9.33	6.57
q 中央線の鉄橋下	2.80	3.40	8.26	4.38
r 多 摩 大 橋	2.99	4.25	7.59	4.50
s 拜 島 橋	3.16	2.19	5.41	3.97
t 秋 川 合 流 点	2.92	2.43	6.60	2.09
u 五日市線の鉄橋下	1.40	1.46	7.12	2.24
v 羽村大橋の近く	3.16	0.73	6.42	1.97
w 多摩川橋の近く	—	0.36	6.35	1.98
x 下 多 摩 橋	1.26	0.24	4.89	1.98
y 調 布 橋	—	0.61	4.52	1.88
z 万 年 橋	2.43	0.85	6.27	1.98
A 和 田 橋	1.17	1.34	6.29	0.63
B 青梅線の日向和田駅	0.61	0.73	—	1.46
C 二 俣 尾 駅	1.22	1.34	4.61	3.18
D 沢 井 駅	1.17	0.97	3.36	2.66
E 御 嶽 駅	2.07	0.97	4.51	2.29
F 川 井 駅	1.82	1.34	3.91	2.19
G 鳩 ノ 巢 駅	0.70	0.61	4.63	2.56
H 白 丸 駅	0.97	0.85	—	2.35
I 奥 多 摩 駅	2.19	0.94	5.75	0.99
I 民宿“若松荘”の下	—	—	—	1.89
J 境 橋	—	1.22	—	1.77
K 小 河 内 ダ ム	1.17	0.36	4.72	2.45
L 奥 多 摩 湖 の 東	—	—	—	3.34
M ドラムカン橋の中央	(1.82)	—	—	1.41

リン酸態ーリン (PO₄³⁻ P) ppm

場 所		昭和58年8月	昭和59年8月	昭和60年7月	昭和61年7月
a	羽田空港そば	—	—	—	0.25
b	大 師 橋	0.11	0.35	0.49	0.33
c	第一京浜国道六郷橋	0.32	0.41	0.11	0.66
d	東海道の多摩大橋	0.36	0.45	0.28	0.91
e	ガ ス 橋	0.39	0.49	0.28	0.19
f	中原街道の丸子橋	0.44	0.51	0.30	0.21
g	東名高速の多摩川橋	0.32	0.52	0.71	0.43
h	二 子 橋	0.37	0.50	0.59	0.48
i	多 摩 川 橋	0.39	0.44	0.20	0.36
j	多 摩 水 道 橋	0.36	0.39	0.28	0.43
k	狛江市と調布市の境	0.38	0.40	0.35	0.13
l	鶴川街道の多摩川原橋	0.39	0.60	0.59	0.39
m	是 政 橋	0.43	0.18	0.54	0.19
n	関 戸 橋	0.38	0.51	0.29	0.18
o	中央高速の橋の近く	0.45	0.42	0.49	0.17
p	甲州街道の日野橋	0.33	0.30	0.25	0.36
q	中央線の鉄橋下	0.34	0.48	0.15	0.00
r	多 摩 大 橋	0.22	0.63	0.45	0.33
s	拝 島 橋	0.15	0.09	0.24	0.00
t	秋 川 合 流 点	0.13	0.14	0.35	0
u	五日市線の鉄橋下	0.20	0.15	0.34	0
v	羽村大橋の近く	0.01	0.17	0.07	0
w	多摩川橋の近く	—	0.01	0.23	0
x	下 多 摩 橋	—	0.02	0.34	0
y	調 布 橋	0.11	0.01	0.32	0
z	万 年 橋	0.008	0.01	0.17	0
A	和 田 橋	0.008	0.01	0.13	0
B	青梅線の日向和田駅	0.008	0.01	—	0
C	二 俣 尾 駅	0.002	0.01	0.26	0
D	沢 井 駅	0	0.01	0.19	0
E	御 嶽 駅	0.013	0.01	0.07	0
F	川 井 駅	0.016	0.01	0.15	0
G	鳩 ノ 巢 駅	0	0.03	0.48	0
H	白 丸 駅	0	0.004	—	0
I	奥 多 摩 駅	0.009	0.001	0.19	0
I	民宿“若松荘”の下	—	—	—	0
J	境 橋	0	—	—	0
K	小河内ダム	0	0.003	0.48	0
L	奥多摩湖の東	—	—	—	0
M	ドラムカン橋の中央	—	—	—	0

塩化物イオン(Cl⁻) ppm

場 所	昭和57年7月	昭和58年8月	昭和59年8月	昭和60年7月	昭和61年7月
a	羽田空港そば	—	—	—	—
b	大師橋	108.3	—	4610.39	3910.15
c	第一京浜国道六郷橋	60.4	—	—	931.17
d	東海道の多摩川大橋	35.2	—	1521.53	35.33
e	ガス橋	16.2	51.40	50.06	33.37
f	中原街道の丸子橋	0.33	24.82	30.53	28.23
g	東名高速の多摩川橋	0.22	23.75	28.76	19.35
h	二子橋	0.33	—	28.05	24.32
i	多摩川橋	0.49	—	28.05	28.58
j	多摩水道橋	0.55	23.04	23.79	41.89
k	狛江市と調布市の境	0.44	—	28.05	34.62
l	鶴川街道の多摩川原橋	0.44	—	29.47	34.44
m	是政橋	—	18.43	23.43	48.99
n	関戸橋	—	—	23.43	14.03
o	中央高速の橋の近く	—	—	18.86	19.00
p	甲州街道の日野橋	0.38	—	28.05	38.34
q	中央線の鉄橋下	—	16.66	25.21	17.22
r	多摩大橋	0.38	—	25.21	13.32
s	拝島橋	—	—	5.68	9.94
t	秋川合流点	—	—	9.23	14.74
u	五日市線の鉄橋下	0.16	—	12.07	9.06
v	羽村大橋の近く	—	3.55	5.68	6.04
w	多摩川橋の近く	—	—	5.68	18.29
x	下多摩橋	0.11	—	2.49	3.38
y	調布橋	—	10.64	0.36	0
z	万年橋	—	—	2.13	9.06
A	和田橋	0	—	0	2.31
B	青梅線の日向和田駅	0	1.77	2.13	—
C	二俣尾駅	0	—	2.13	3.91
D	沢井駅	0	—	0	1.60
E	御嶽駅	0	0	1.76	0.36
F	川井駅	0	—	2.13	—
G	鳩ノ巣駅	0	—	0	0.72
H	白丸駅	0	—	—	—
I	奥多摩駅	0	—	0	6.62
I	民宿“若松荘”の下	—	—	—	—
J	境橋	0	—	—	—
K	小河内ダム	0	1.77	5.68	1.07
L	奥多摩湖の東	—	—	—	—
M	ドラムカン橋の中央	—	(0.71)	—	—

場 所		酸化還元単位 (×100 mV)			硫酸態-硫黄 (SO ₄ ²⁻ -S) mg/l
		昭和59年8月	昭和60年7月	昭和61年7月	昭和61年7月
a	羽田空港そば	—	—	0.77	225
b	大師橋	3.00	5.35	0.81	117.34
c	第一京浜国道六郷橋	3.05	4.7	0.62	51.19
d	多摩川大橋	3.20	4.9	—	23.21
e	ガス橋	3.00	4.9	—	14.52
f	丸子橋	3.15	5.4	—	14.09
g	東名高速の多摩川橋	3.35	5.5	1.38	13.57
h	二子橋	3.20	4.9	1.04	12.86
i	多摩川橋	3.20	5.1	1.09	12.86
j	多摩水道橋	3.15	5.1	1.00	12.50
k	狛江市と調布市の境	3.20	4.6	1.15	14.29
l	鶴川街道の多摩川原橋	2.80	5.1	0.89	11.19
m	是政橋	2.82	4.5	1.01	11.43
n	関戸橋	2.80	4.9	1.00	10.00
o	中央高速の橋の近く	2.78	5.1	0.94	9.76
p	甲州街道の橋の近く	2.78	4.9	0.83	8.10
q	中央線の鉄橋下	3.25	4.8	0.98	8.33
r	多摩大橋	3.40	4.7	1.05	10.80
s	拝島橋	3.40	4.5	1.25	6.67
t	秋川合流点	3.58	4.2	0.55	8.21
u	五日市線の鉄橋下	3.60	4.0	1.04	0.83
v	羽村大橋の近く	3.50	4.3	1.03	0.83
w	多摩川橋の近く	3.20	5.8	1.14	0.71
x	下多摩橋	3.65	5.8	0.99	1.43
y	調布橋	3.75	4.6	1.16	0.48
z	万年橋	3.80	4.7	0.99	1.19
A	和田橋	3.40	4.8	1.19	0.48
B	青梅線の日向和田駅	3.40	—	1.15	0.60
C	二俣尾駅	4.30	5.4	1.20	0
D	沢井駅	4.00	5.7	1.21	0.80
E	御嶽駅	3.59	4.9	1.30	0.36
F	川井駅	3.50	5.8	1.19	0.28
G	鳩ノ巣駅	3.80	5.8	1.36	0.12
H	白丸駅	2.00	—	1.20	0
I	奥多摩駅	2.40	4.9	1.05	0
I	民宿“若松荘”の下	—	—	1.00	0
J	境橋	2.40	—	1.05	0
K	小河内ダム	2.20	5.7	1.06	0.36
L	奥多摩湖の東	—	—	1.19	0.36
M	ドラムカン橋の中央	—	—	1.19	0

PH

場 所		昭和57年7月	昭和58年8月	昭和59年8月	昭和60年7月	昭和61年7月
a	羽田空港そば	—	—	—	—	8.15
b	大 師 橋	7.31	6.75	7.05	7.53	7.88
c	第一京浜国道六郷橋	7.02	7.30	7.09	7.60	7.90
d	東海道の多摩川大橋	7.75	7.28	7.20	7.55	7.75
e	ガ ス 橋	7.10	7.99	7.35	7.60	7.83
f	中原街道の丸子橋	7.52	7.00	7.38	7.52	7.88
g	第三京浜国道多摩川橋	7.89	7.20	7.38	7.53	7.75
h	二 子 橋	7.81	7.21	7.38	7.77	7.80
i	東名高速の多摩川橋	7.99	7.01	7.45	7.62	8.00
j	多摩水道橋	7.69	7.51	7.35	7.39	7.75
k	狛江市と調布市の境	7.81	7.78	7.35	8.93	7.30
l	鶴川街道の多摩川原橋	7.95	7.11	7.40	7.81	7.80
m	是 政 橋	7.69	7.30	7.60	9.91	7.83
n	関 戸 橋	7.51	6.99	7.65	8.25	7.63
o	中央高速の橋の近く	7.18	7.12	7.15	7.80	8.05
p	甲州街道の日野橋	7.84	7.00	7.35	7.55	7.98
q	中央線の鉄橋下	7.81	7.60	7.60	8.52	8.20
r	多 摩 大 橋	7.75	7.00	7.35	8.15	7.80
s	拝 島 橋	7.37	7.72	7.77	8.20	8.08
t	秋川合流点	—	7.20	7.61	9.65	8.35
u	五日市線の鉄橋下	7.73	7.40	6.85	9.28	8.40
v	羽村大橋の近く	7.47	7.80	7.61	9.05	8.78
w	多摩川橋の近く	7.69	—	7.25	10.03	8.65
x	下 多 摩 橋	7.33	7.72	7.39	10.39	8.80
y	調 布 橋	7.42	7.60	7.55	8.41	8.80
z	万 年 橋	7.51	7.50	7.02	8.60	8.18
A	和 田 橋	7.69	7.31	6.88	8.41	8.63
B	青梅線の日向和田駅	7.23	7.25	6.88	—	8.55
C	二 俣 尾 駅	7.26	7.30	7.62	9.67	8.73
D	沢 井 駅	7.17	7.49	7.95	9.92	8.50
E	御 嶽 駅	7.62	7.30	7.88	8.15	8.45
F	川 井 駅	7.32	7.38	8.25	10.34	8.80
G	鳩 ノ 巣 駅	7.01	7.31	7.75	10.25	8.45
H	白 丸 駅	—	7.29	7.58	—	8.33
I	奥 多 摩 駅	7.29	7.35	8.00	8.52	8.60
I	民宿“若松荘”の下	—	—	—	—	8.55
J	境 橋	7.51	7.55	7.18	—	8.45
K	小河内ダム	7.49	7.05	8.35	8.05	9.50
L	奥多摩湖の東	—	—	—	—	9.60
M	ドラムカン橋の中央	—	(7.70)	—	—	9.90

電導度 (ms/cm)

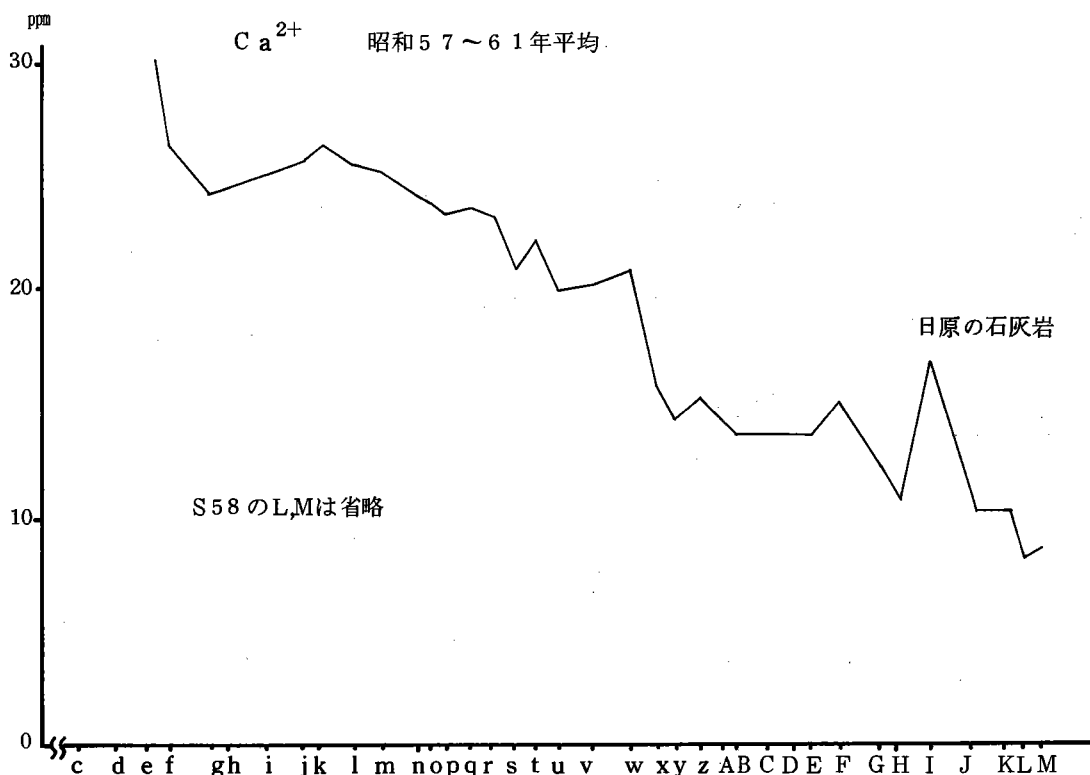
場 所		昭和57年 7月	昭和58年 8月	昭和59年 8月	昭和60年 7月	昭和61年 7月
a	羽田空港そば	—	—	—	—	24.75
b	大師橋	0.69	5.5	12.0	9.75	17.83
c	第一京浜国道六郷橋	0.64	2.6	11.5	2.8	2.13
d	東海道の多摩川大橋	0.62	0.74	5.5	0.30	—
e	ガス橋	0.60	0.34	3.9	0.27	—
f	中原街道の丸子橋	0.48	0.28	2.9	0.28	—
g	東名高速の多摩川橋	0.47	0.26	0.29	0.27	0.45
h	二子橋	0.59	0.27	0.29	0.33	0.45
i	多摩川橋	0.55	0.29	0.30	0.25	0.45
j	多摩水道橋	0.52	0.27	0.32	0.27	0.43
k	狛江市と調布市の境	0.58	0.26	0.30	0.26	0.45
l	鶴川街道の多摩川原橋	0.57	0.28	0.36	0.31	0.45
m	是政橋	0.58	0.29	0.27	0.54	0.40
n	関戸橋	0.50	0.23	0.28	0.22	0.40
o	中央高速の橋の近く	0.52	0.21	0.28	0.21	0.40
p	甲州街道の日野橋	0.58	0.20	0.28	0.23	0.40
q	中央線の鉄橋下	0.46	0.20	0.29	0.19	0.38
r	多摩大橋	0.52	0.35	0.26	0.18	0.45
s	拝島橋	0.48	0.15	0.14	0.13	0.13
t	秋川合流点	—	0.14	0.16	0.16	0.30
u	五日市線の鉄橋下	0.41	0.13	0.12	0.13	0.20
v	羽村大橋の近く	0.38	0.09	0.08	0.10	0.08
w	多摩川橋の近く	0.40	—	0.07	0.14	0.05
x	下多摩橋	0.38	0.08	0.06	0.11	0
y	調布橋	0.41	0.22	0.05	0.06	0.10
z	万年橋	0.33	0.08	0.05	0.08	0.03
A	和田橋	0.42	0.07	0.05	0.06	0
B	青梅線の日向和田駅	0.42	0.07	0.06	—	0
C	二俣尾駅	0.42	0.06	0.07	0.17	0
D	沢井駅	0.44	0.07	0.06	0.12	0
E	御嶽駅	0.41	0.06	0.08	0.07	0.05
F	川井駅	0.44	0.09	0.08	0.12	0.10
G	鳩ノ巣駅	0.38	0.06	0.07	0.11	0
H	白丸駅	—	0.05	0.06	—	0
I	奥多摩駅	0.47	0.70	0.08	0.09	0.05
I	民宿“若松荘”の下	—	—	—	—	0
J	境橋	0.41	0.10	0.05	—	0.03
K	小河内ダム	0.70	0.04	0.04	0.13	0.10
L	奥多摩湖の東	—	—	—	—	0.10
M	ドラムカン橋の中央	—	0.20	—	—	0.10

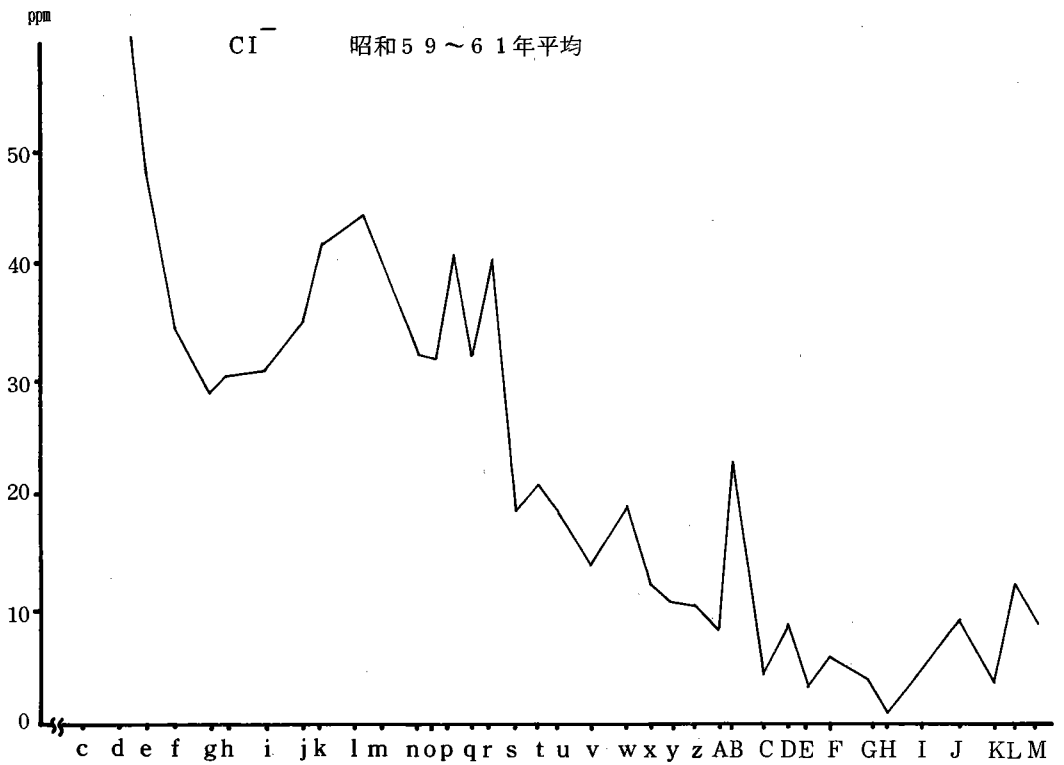
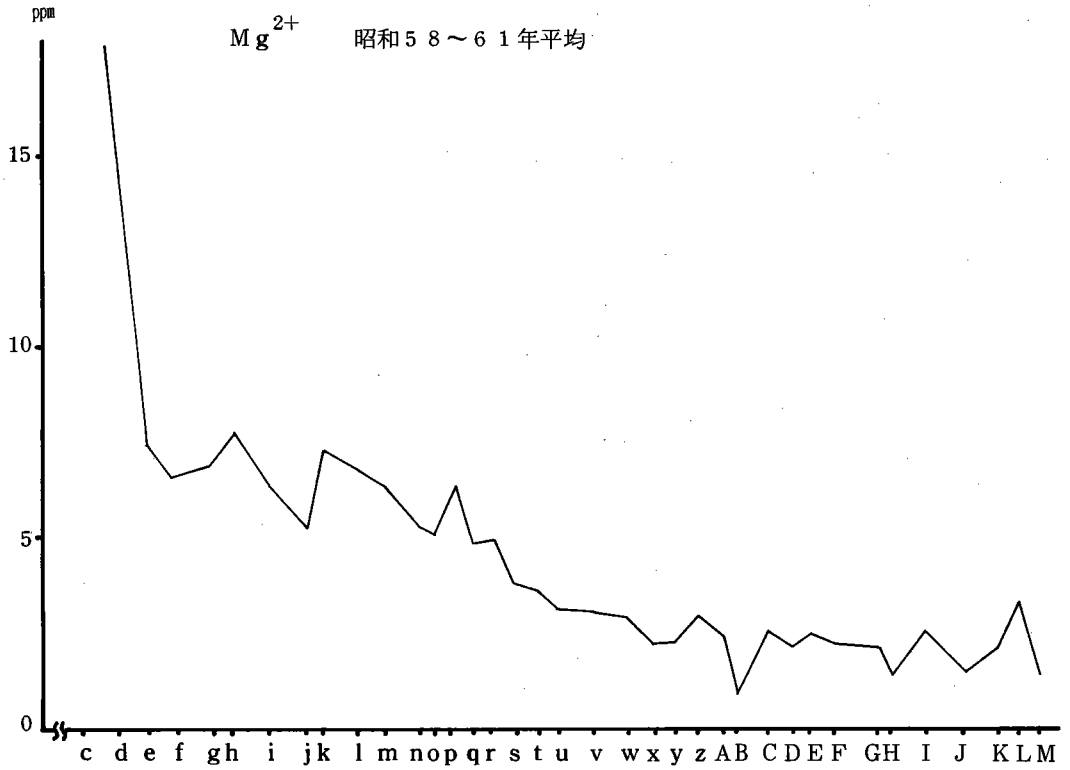
化学的酸素要求量 (COD) PPM

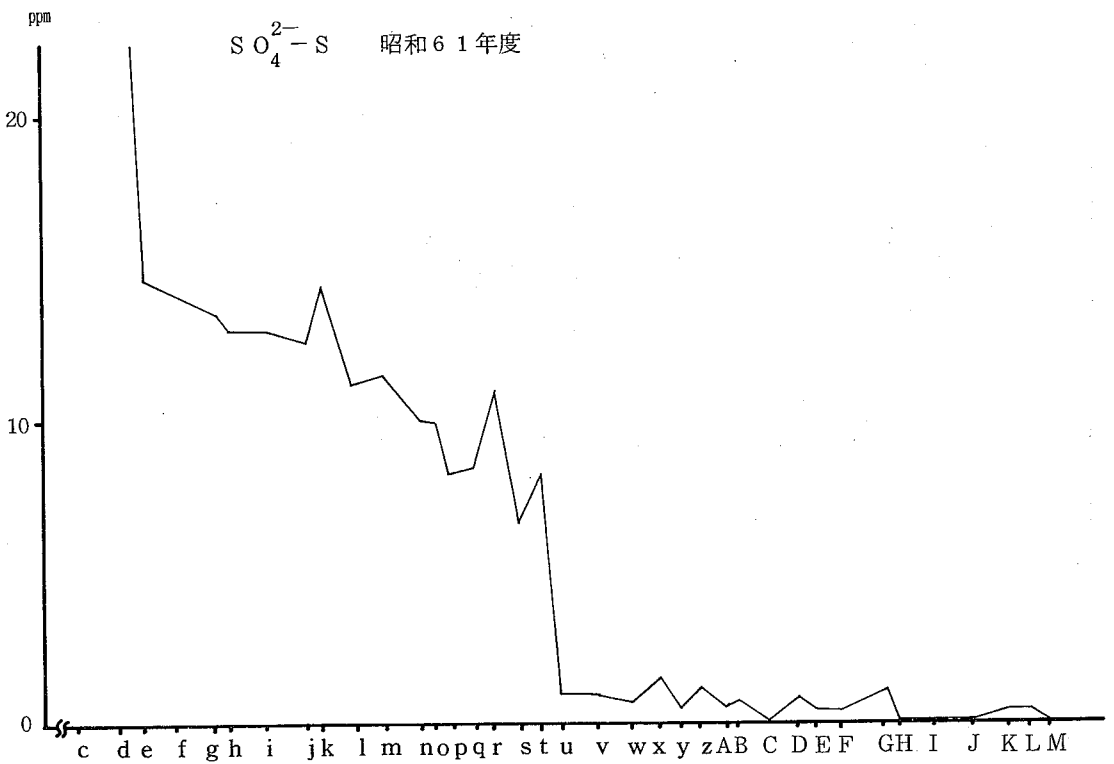
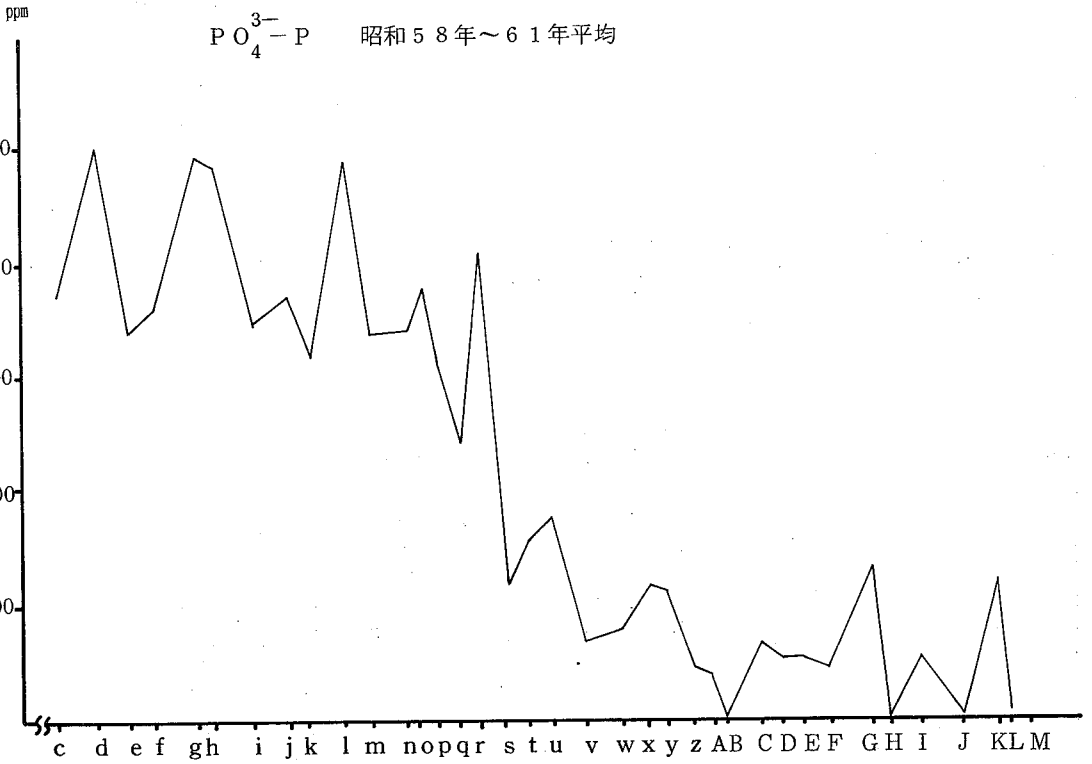
	場 所	昭和60年7月	昭和61年7月
a	羽 田 空 港 そ ば	—	40.89
b	大 師 橋	0.97	45.47
c	第一京浜国道六郷橋	1.40	2.91
d	東海道の多摩川大橋	0	3.53
e	ガ ス 橋	0.08	4.74
f	中原街道の丸子橋	0.91	5.15
g	東名高速の多摩川橋	0.49	5.15
h	二 子 橋	2.08	3.56
i	多 摩 川 橋	0.37	3.77
j	多 摩 水 道 橋	1.02	2.14
k	狛江市と調布市の境	0.37	1.02
l	鶴川街道の多摩川原橋	0	5.31
m	是 政 橋	0.48	2.40
n	関 戸 橋	0.58	2.46
o	中央高速の橋の近く	0.17	4.26
p	甲州街道の日野橋	0.62	3.56
q	中央線の鉄橋下	0.54	1.10
r	多 摩 大 橋	1.79	4.05
s	拝 島 橋	0	2.77
t	秋 川 合 流 点	0.45	4.00
u	五日市線の鉄橋下	0.22	2.28
v	羽 村 大 橋	0.73	1.63
w	多摩川橋の近く	0	0.70
x	下 多 摩 橋	0	2.02
y	調 布 橋	0.49	0.66
z	万 年 橋	0	0.75
A	和 田 橋	0	0.70
B	青梅線の日向和田駅	—	1.58
C	二 俣 尾 駅	0	2.20
D	沢 井 駅	0.54	0
E	御 嶽 駅	0.51	0.27
F	川 井 駅	1.03	0.18
G	鳩 ノ 巣 駅	0.54	0
H	白 丸 駅	—	0.53
I	奥 多 摩 駅	0.73	1.06
I	民宿“若松荘”の下	—	3.34
J	境 橋	0	2.07
K	小 河 内 ダ ム	—	2.51
L	奥 多 摩 湖 の 東	—	1.32
M	ドラムカン橋の中央	—	0.79

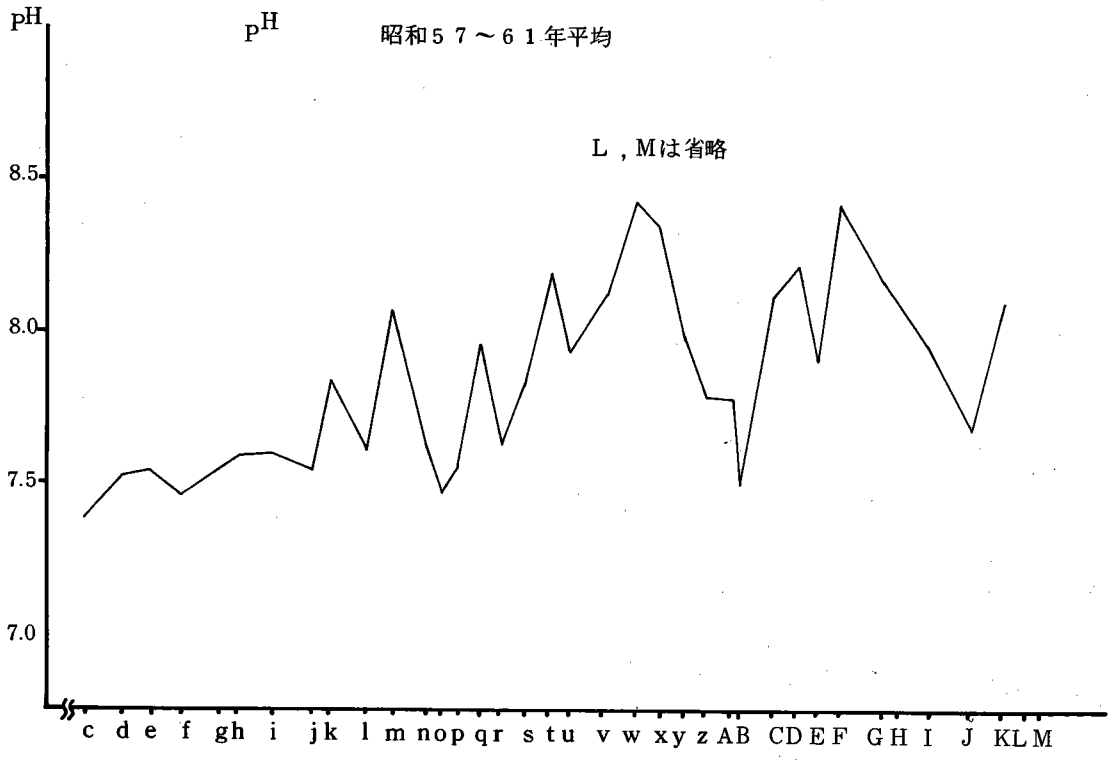
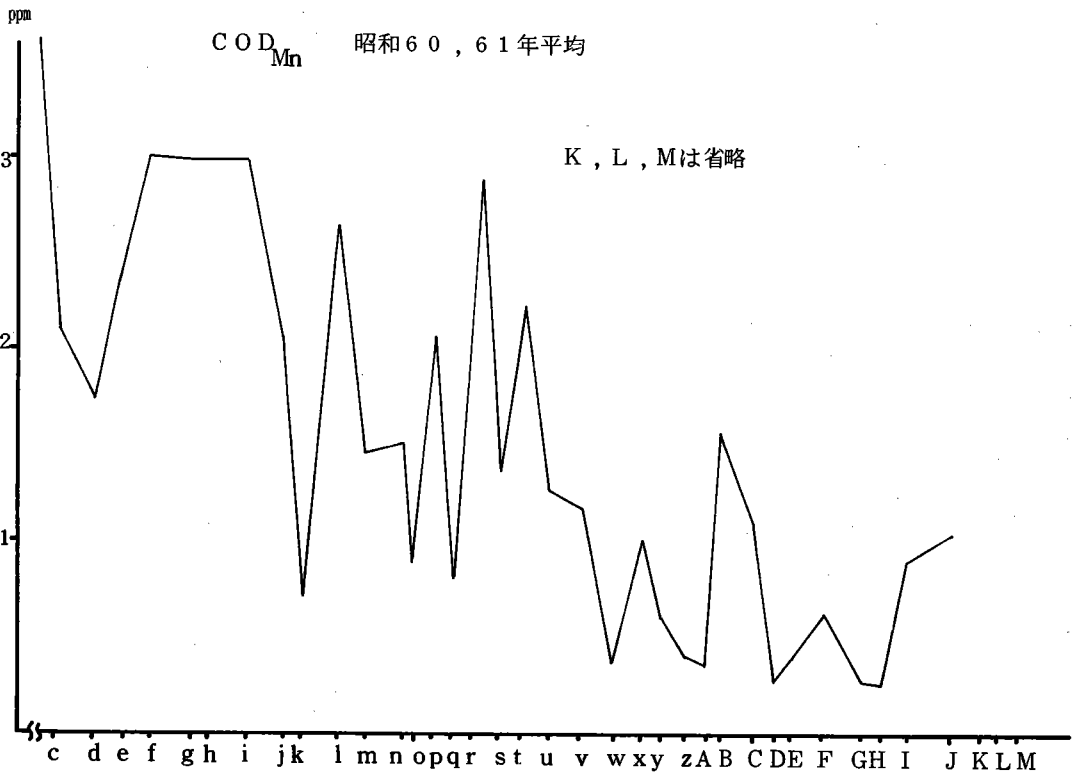
多摩川の水質〈各採水地点の平均水質のグラフ〉

昭和57年ごろから61年までのデータを平均化して、グラフにしたものです。このグラフは、縦軸はグラフごとに単位が異なるので注意して下さい。また、a、b地点は、感潮帯であると考えられるために省きました。このデータをつくるのに当って、あまりに異常か、異常な場所でもらえたと思われるものは省きました。(例 58年Ca²⁺のL、M地点は、場所が異なると思われるので省きます。)



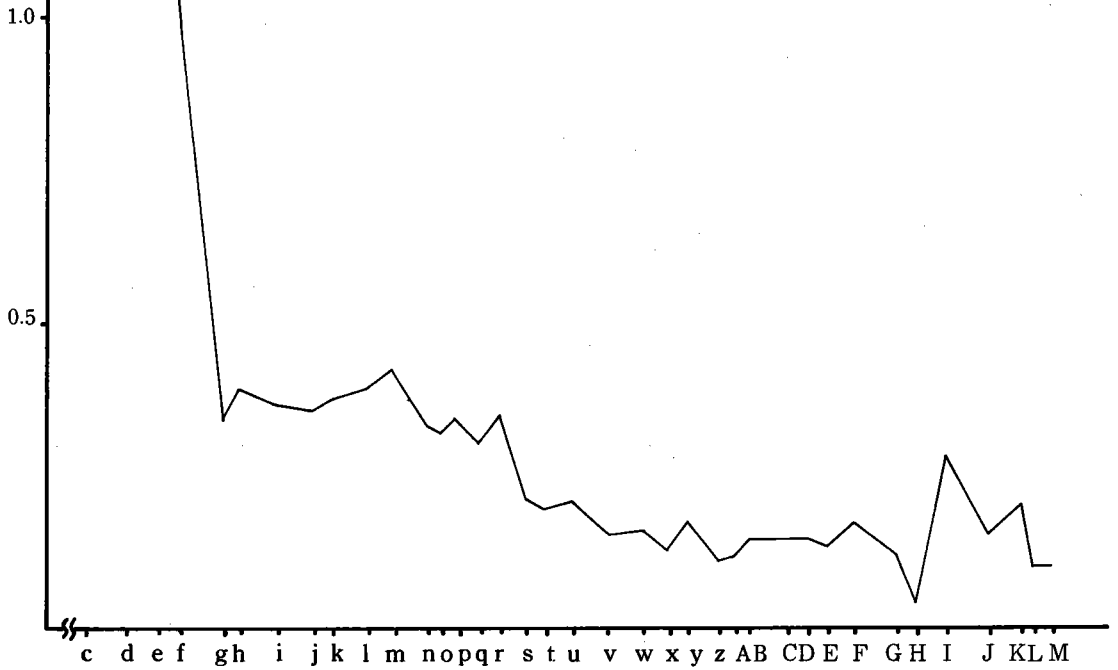






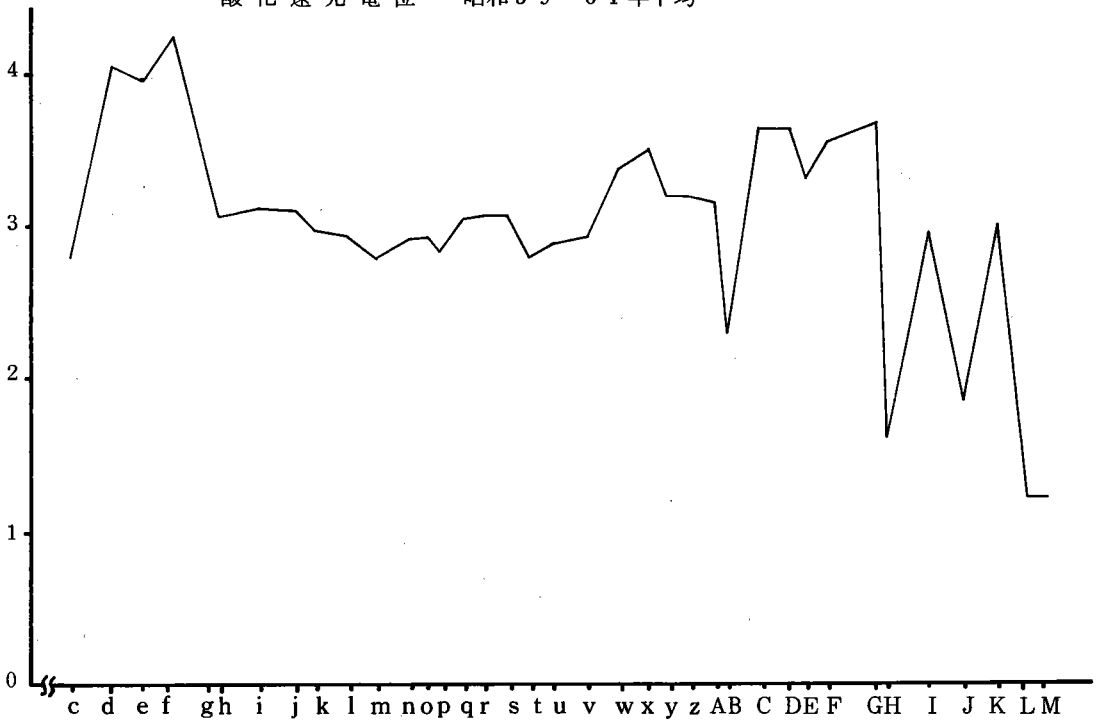
(ms/cm)

電 導 度 昭和57~61年平均



(×100mV)

酸化還元電位 昭和59~61年平均



〈参考〉 CODの測定について

我々がCODを行うにあたって『実務者のためのCOD_{Mn}試験方法マニュアル』並木 博・梅崎 芳美著を参考にしたが、その中で誤差の生ずる原因をいくつかみつけたので書いておく。

1. 三角フラスコは、規定の300 mlのものを用いなければならない。
2. 硫酸銀（硝酸銀）は、いずれも最低限1 gは必要である。
3. 加熱は十分な能力をもったもので行い、水温の低下はさける。

このうち、1と3は今までの測定では十分でなかった。

また、グラフを見ればわかるが、非常にバラツキが多いのは、上の条件をみたしていないことと、CODが時間とともに大きく変化すると思われるからである。

〈注〉

- 2の硫酸銀は1 gでさえ、触媒効果は完全でない。又、海水の影響下では、マスクングも不十分である。

（1年 門間 隆之）

多摩川の水質各項目間の相関係数

〈昭和58年～昭和61年〉

- 次頁（P179）及びその次の頁（P180）の表は昭和58年から昭和61年までの間に測定した多摩川の水質の各水質項目間の相関係数の一覧表である。
- 表の見方は、相関関係を知りたい水質項目を、行及び列上に1項目ずつさがし、マトリックスの交点にある数字を読めばよい。例えば、昭和58年のCa²⁺とMg²⁺の相関係数は0.804となる。
- 相関の最も高い場合は1.000となることは同一の水質項目同士で調べればすぐ分る。一般に相関係数が0.75～1.000の間にある場合は高い相関があると見なすことができる。表中で で枠どりをした数字は高い相関のあることを意味する。
- 表中の ……酸化還元電位の意味。

昭和 58 年

	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻	PO ₄ ³⁻ -P	CODMn	pH	電 導 度
Ca ²⁺	1.000	0.804	0.736	0.627	0.082	-0.266	0.757
Mg ²⁺	0.804	1.000	0.935	0.139	-0.019	-0.281	0.954
Cl ⁻	0.736	0.935	1.000	0.810		0.311	0.892
PO ₄ ³⁻ -P	0.627	0.139	0.810	1.000	0.196	-0.141	0.055
CODMn	0.082	-0.019		0.196	1.000	-0.205	-0.024
pH	-0.266	-0.281	0.311	-0.141	-0.205	1.000	-0.360
電 導 度	0.757	0.954	0.892	0.055	-0.024	-0.360	1.000

昭和 59 年

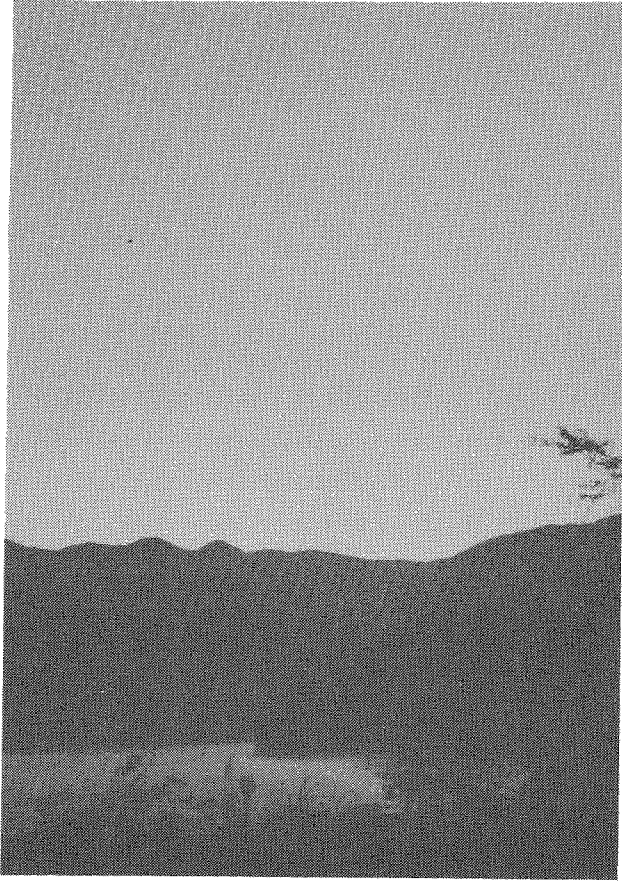
	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻	PO ₄ ³⁻ -P	CODMn	pH	電 導 度	Eh	UV 吸光度
Ca ²⁺	1.000	0.969	0.960	0.436	0.957	-0.341	0.954	-0.120	-0.004
Mg ²⁺	0.969	1.000	1.000	0.233	0.964	-0.306	0.960	-0.096	-0.049
Cl ⁻	0.960	1.000	1.000	0.186	0.962	-0.260	0.945	-0.131	-0.040
PO ₄ ³⁻ -P	0.436	0.233	0.186	1.000	0.245	-0.298	0.309	-0.251	0.315
CODMn	0.957	0.964	0.962	0.245	1.000	-0.563	0.916	0.091	
pH	-0.341	-0.306	-0.260	-0.298	-0.563	1.000	-0.315	-0.072	-0.063
電 導 度	0.954	0.960	0.945	0.309	0.916	-0.315	1.000	-0.116	-0.056
Eh	-0.120	-0.096	-0.131	-0.251	0.091	-0.072	-0.116	1.000	0.068
UV 吸光度	-0.004	-0.049	-0.040	0.315		-0.063	-0.056	0.068	1.000

昭和 60 年

	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻	PO ₄ ³⁻ -P	COD _{Mn}	pH	電 導 度	Eh
Ca ²⁺	1.000	0.951	0.944	0.185	0.215	-0.363	0.952	0.021
Mg ²⁺	0.951	1.000	0.998	0.185	0.236	-0.260	0.997	0.073
Cl ⁻	0.944	0.998	1.000	0.144	0.235	-0.229	0.998	0.109
PO ₄ ³⁻ -P	0.185	0.185	0.144	1.000	0.129	-0.125	0.164	0.171
COD _{Mn}	0.215	0.236	0.235	0.129	1.000	-0.221	0.242	-0.079
pH	-0.363	-0.260	-0.229	-0.125	-0.221	1.000	-0.242	0.219
電 導 度	0.952	0.997	0.998	0.164	0.242	-0.242	1.000	0.085
Eh	0.021	0.073	0.109	0.171	-0.079	0.219	0.085	1.000

昭和 61 年

	Mg ²⁺	COD _{Mn}	pH	電 導 度	Eh	UV 吸光度
Mg ²⁺	1.000	0.536	-0.174		-0.244	0.195
COD _{Mn}	0.536	1.000	-0.418	0.642	-0.540	0.603
pH	-0.174	-0.418	1.000	-0.308	0.313	0.728
電 導 度		0.642	-0.308	1.000	-0.468	0.438
Eh	-0.244	-0.540	0.313	-0.468	1.000	0.782
UV 吸光度	0.195	0.603	-0.728	0.438	-0.782	1.000



奥多摩湖の夕暮は特に神秘的である。私達が
解き明かそうとする陸水の謎がすべてこの中
にたくわえられているようだ。

Ⅳ 研究内容及び調査結果

〔教師による研究篇〕

多摩教育化学研究会

水質調査研究実践記録

1983 ~ 1987

- 第Ⅰ部 多摩川の水質の教材化に関する研究
- 第Ⅱ部 河川水の有機汚濁に関する研究
- 第Ⅲ部 水質データのコンピュータ処理
- 第Ⅳ部 化学実験テキスト内容

第 I 部

多摩川の水質の教材化に関する研究

高校化学における多摩川の水質の教材化に関する研究(第1報) 地球化学的自然観の形成をめざして

○都立立川高校 小島和雄, 野田為久, 都立忠生高校 塚越 博
都立三鷹高校 大町忠敏, 私立城西大付属城西高校 後藤 豊
都立東村山高校 大野 弘, 都立三鷹高校(定) 大平健二
都立小石川高校(定) 望月和幸, 都立瑞穂農芸高校 梶山正明

1. はじめに

新学習指導要領の改訂にともない高校理科は、「理科Ⅰ」、「理科Ⅱ」、「物理」、「化学」、「生物」及び「地学」に組み換えられた。特に「理科Ⅰ」、「理科Ⅱ」は従来の学問領域にとらわれない新しい発想で自然を統一的に把握させるという目的をもっている。しかし、これらの教科・科目が全国的に実施されるようになった現在、教育現場において自然を統一的にとらえさせようという所期の目的がよく果されているとはいいがたい。教える側にも従来通いの「物」「化」「生」「地」の学問領域が生きていたり、教科書もみな敢えてこの「分割」を踏襲している。「化学」においては、物質を重視するという改訂の主旨が浸透しすぎたせいか、かえって古典的な記述的内容に傾き、「生きた化学」、「地域に根ざす化学」からは遠く隔てられた感がある。こうした状況の中で多摩川という自然をとりあげ、そのありさまを様々な科学的手段を用いて解析し、地球化学や生物地球化学更には化学生態学という新しい学際的な視点から迫っていく「化学教材」の作成こそ緊急に必要なことと思ひ本研究に着手した。筆者らは本調査・研究が新しい「高校理科」の目的を達成させるための一助となるばかりでなく、「多摩川」を根拠とした都民の郷土愛を育て、その自然の恩恵に感謝する心を養う点で、多大な効果をもたらすものと確信する。最初、筆者は主として化学クラブの指導の一環として多摩川を中心にその支流(浅川・秋川など)の水質の基礎的調査をおこなってみた結果、高校生にもかなり信頼性の高い水質のデータを収集することが可能であることがわかった。そこで、高校生に地球化学的自然観を育てるという筆者のめざす目的をこうした高校生の手による水質のデータを化学の教材などに活用して実現するという発想

のもとに、昨年度より組織的に本研究をはじめた。したがって、本研究は生徒による水の調査研究活動と教師自身による研究活動が一体となってなされなくてはならず、その足なみが揃ってこそはじめて成果が上るといえるものである。この点が本研究の特色で、一般の調査研究とはいささか性格を異にする点である。本発表においては、昨年度までにおこなってきた生徒による多摩川の水質の基礎的調査の実践記録をもとにして、本研究の一部を紹介する。

2. 調査研究計画

調査研究の期間は一応3ケ年として計画等を立案したが、河川の水質の研究は長年にわたって行っているのは意味があるものなので、その後も調査研究活動を継続し、多摩川の水質に関する各種データの収集に努めるつもりである。

(1) 昭和59年度

生徒(化学クラブのメンバーを中心に)及び教師が手分けして、各分担の多摩川の水質に関する情報を収集、生徒は水質測定の方法や技術の数々に習熟、教師は多摩川に関する文献の整理、水質測定方法の改善(高校生向きに改良工夫)、水質測定項目精選、測定地点、測定時間、測定回数、サンプル数及び量等の検討と決定に従事、分光光度計等測定装置の調整および河川水の分光学的扱いについての理論面の検討と実測、これらと平行しつつ、生徒・教師共同で採水作業、測定を開始。

(2) 昭和60年度

生徒・教師による採水・測定活動の継続、得られたデータの考察及び相互の関連性等の検討、測定精度の検討、更に教師は各種データのコンピュータによる処理とその結果の考察を行い、特にカ

ルシウムイオン、マグネシウムイオン、炭酸イオン、炭酸水素イオン、アンモニウムイオン、硝酸イオン、亜硝酸イオン、塩化物イオン、リン酸イオン等については物質循環の立場からその収支をも考え、Ca, Mg, C, N, P及びClの移動に関するモデル図を作成する。

(3) 昭和61年

生徒・教師ひよる採水・測定活動の継続、今までに行ってきた測定方法やそれによって得られた水質のデータを活用して副教材(実験テキスト、水質関係資料付き)を完成し、その教材(仮称「水質調査から化学を学ぶ」)を用いた授業実践(指導計画立案→授業→評価)を試みる。

(1) 生徒による多摩川の水質の調査研究

i) 予備調査(昭和58年までの調査)

予備調査ということで、多摩川の水質についての基本的且つ基礎的な情報となる物理的性質及び化学的性質のデータをできるだけ幅広く集めることに努めた。

① 調査項目

●物理的性質……水温、電気伝導度(比導電率、比電導度)、電気抵抗、色、臭い、にごり

●化学的性質……pH、酸化還元電位(Eh)、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 NH_4^+ 、 Cl^- 、 NO_2^- 、 NO_3^- 、 PO_4^{3-} の各濃度。

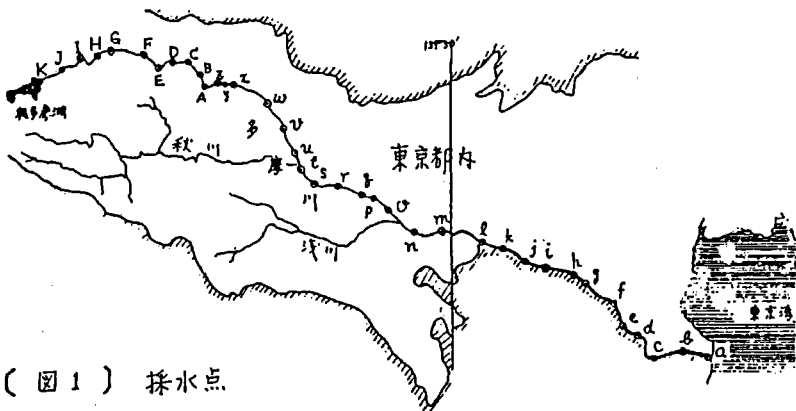
② 採水点(測定地点)及び測定時間……多摩

川の全域及びその支流(浅川、秋川)(図1)において距離がほぼ等間隔になるような約40の橋下や合流点付近を採水点として選んだ。測定の時期は主として、春、夏、冬の休日を利用して行った。全水域の試水を一日で採取。

③ サンプル……500 ml用のポリびんをその水で3回洗浄したのち採水、試水には特別の処理をほどこさないで実験室へもち帰った。

④ 測定方法……現地にて簡単に観察、測定できる項目(水温、色、臭い、にごり、Eh、比電導度)以外は、すべてサンプルを実験室にもち帰ってから測定した。pHの測定にはpHメーターを使用した。各種溶存化学種の濃度の測定については、キレート滴定法(カルシウムイオン、マグネシウムイオン)、モル法(塩化物イオン)及び分光光度計による比色法(アンモニウムイオン、亜硝酸イオン、硝酸イオン、リン酸イオン)などによった。pHの測定にあたっては、現地で補助的手段として、pH試験紙を利用したが、他は試験紙やバック試薬による簡便法は一切利用しなかった。濃度の単位はすべてppmに統一した。

⑤ 測定結果の整理……測定結果は河口(東京湾)から距離(km)を横軸にとって、各測定項目の濃度(単位ppm)をたて軸にとってグラフにまとめた。(河口から奥多摩湖までの約90kmを記録)その結果、カルシウムイオン、マグネシウムイオン及び塩化物イオンでは、



(図1) 採水点

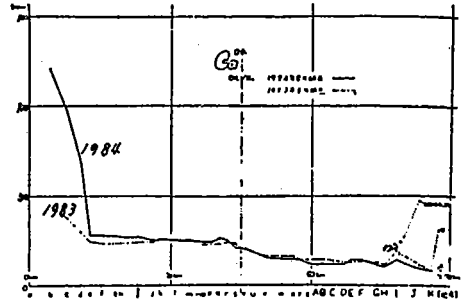
河口からほぼ15kmの地点において濃度の激減がみられた。これは比電導率の変化とほぼ一致していた。pHの値は、多摩川の全水域にわたってアルカリ性を示すことがわかったが、下流(40km~50km地点まで)では、中性に近い弱アルカリ性であるのに対して、50kmより上流においてはpH 7.5程度のアルカリ性を示した。このことは、上流の石灰岩地層と炭酸イオンや炭酸水素イオンの関連を考えると重要な手がかりとなると思われる。またリン酸イオンが40kmの地点から減少しはじめ、50km~60km地点をすぎてからは検出が困難なほど微量となってしまうことやアンモニウムイオンが30km地点をすぎてから激減し、これまた検出不可能なほどの微量となってしまうことがわかった。これは、生活排水による汚染や富栄養化の問題ならびに物質の循環や生物との相互作用を研究していく上で参考となる現象のように思われる。

ii) 本調査(昭和59年度分)

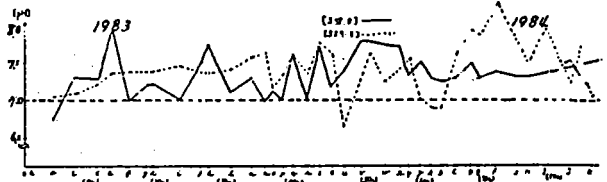
前回の予備調査では、多摩川の水質が物理的及び化学的にみてどのような特徴をもっているのか、またどんな問題をかかえているのかを調べた。今回の本調査では、予備調査の結果を参考にして、測定項目の精選を行ない、更に水質調査計画(採水点、測定時期、測定回数、サンプル数及び量、測定方法、結果の整理の仕方等)の一つ一つをよく検討した上で、次のような要領で実行にうつった。

- ① 測定項目……水温、比電導度、pH、酸化還元電位(Eh)、色、臭い、にごり
溶存化学種の濃度(Ca²⁺、Mg²⁺、NH₄⁺、Cl⁻、NO₂⁻、PO₄³⁻-P)、COD
- ② 採水点及び測定時期……前回の多摩川の全水域の40地点に加えて、奥多摩湖の8地点、日原川及び日原鐘乳洞内の7地点から採水した。測定は夏休み、冬休みを利用した。
- ③ サンプル……予備調査と同様、500mlのポリびんにて採水、試水は無処理
- ④ 測定方法……すべて予備調査と同じ。
- ⑤ 測定結果の整理……予備調査と同じスケ

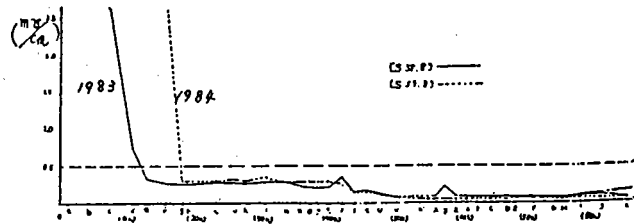
ールでグラフ化して、数項目については夏季のものだけ重ね合わせて今回と前回は比較してみた。(〔図2〕~〔図7〕参照)



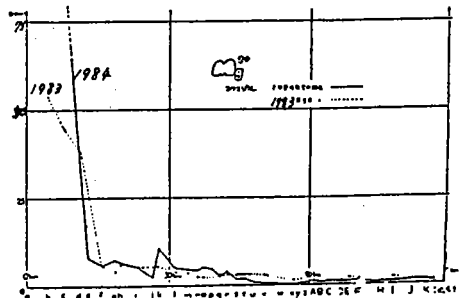
〔図2〕 カルシウムイオン



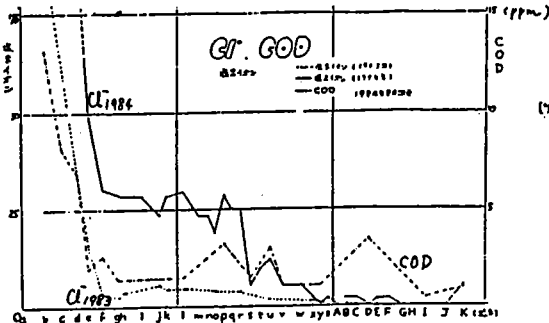
〔図3〕 pH(水素イオン指数)



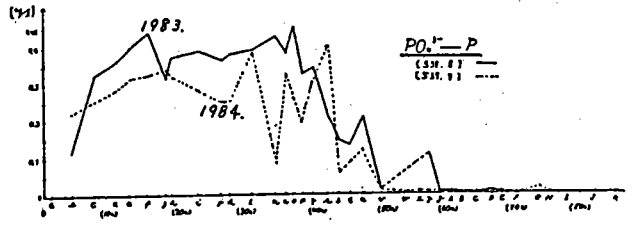
〔図4〕 比電導度



〔図5〕 マグネシウムイオン



(図6) 塩化物イオンとCOD



(図7) リン酸イオン中のP

これらのグラフから、生徒は多摩川の水質に関する基本的な項目を次の3つに分類している。

- 変動が少なく安定しているもの…カルシウムイオン，マグネシウムイオン，比電導度
- 変動が激しく不安定なもの…塩化物イオン，リン酸イオン，COD
- 変動はあるがほぼ一定なもの…pH

「aは主に自然的要因によって決定され，bは人工的要因によって影響を受けやすい項目である。cは排水状況など人工的要因によって変化するが自然の力によってかなり調整されるものである。

(2) 教師による多摩川の水質の調査研究

本研究のあり方としては，高校生による水質調査活動の結果を特に重視しており，教師自身による水質調査研究の結果によってそれらを補うという立場をとっている。したがって，生徒には測定の困難な水質の項目(Na⁺，K⁺，SiO₂，有機化合物など)や物質の循環に関する理論的，学問的考察，高度な測定方法の導入・改善，指導法の工夫などが教師のテーマとなる。

昭和59年度は，水質の項目の中から有機化合物をとりあげ，その総量を可視，紫外分光光度計による光の吸収から調べるための基礎的試験実験をおこなった。従来，河川水中に溶けている無機塩類の総量を知る目安として比電導度が使われる。同様に溶けている有機物の総量を波長220nmの紫外線の吸光度や波長250nmと220nmの吸光度の比から調べるという報告が既になされている⁽¹⁾。筆者らは，有機物の総量を知る手がかりとして，紫外線の吸収のピークの吸光度や波長200nmの吸光度が有効であるとして検討をすすめているが，生徒の手によるCODの値との相関がどの程度あ

るかについて現在調査中である。

4. おわりに

生徒と教師による多摩川の水質の調査研究とその化学教育への応用は，今始まったばかりであると言った方がよいかも知れない。筆者らの目指すテーマのねらいを実現するためには，未解決の問題が山積みされている。これらの解決は今後何年かかるかわからないが，毎年少しずつでも進歩の跡が見られれば幸いである。今回の報告はこのことを自分達に再認識させると同時に，化学教育に携わるみなさまにこうした化学教育の新しいアプローチのしかたをご理解いただき，いろいろと助言・忠告いただければ幸いと存じます。最後に本研究をすすめるにあたり数々の貴重なご意見や資料をお示し下さった東京農工大学小倉紀雄先生をはじめ多数の方々に深謝の意を表します。尚，本研究は昭和59年度(財)とうきゅう環境浄化財団の研究助成金によって行われたものである。財団関係の諸氏に深く感謝します。

<参考文献>

- (1) 小倉紀雄，「日化誌」86，第12号(1965)，p. 1282
- (2) 小倉紀雄，「化学教育」28，第6号(1980)

参考資料〔I〕 水質データのコンピュータ処理

(1) プログラム

```

100 '多摩川水質データ入力
110 'PROGRAM名
120 'DATAin
130 '
140 CLS 1
150 OPEN "R",#1,"B:水質.DAT",40
160 FIELD #1,4 AS D1$,8 AS D2$,20 AS D3$,8 AS D4$
170 '
180 INPUT "何年のデータですか 昭和 * * 年":YEAR
190 YD=65-YEAR
200 CLS 1
210 FOR CODE=1 TO 36
220 LOCATE 1,6
230 PRINT CODE;
240 INPUT "距離(km)":KYORI
250 RESTORE 430
260 FOR N=1 TO 10
270 CLS 1
280 LOCATE 1,6
290 PRINT "昭和 ";YEAR;"年 "; " 距離(km)":KYORI
300 C=YD+1000+CODE*10+N
310 READ KOMOKUS:LOCATE 3,6:PRINT CODE;" ";KOMOKUS;" ";
320 INPUT NODO
330 LSET D1$=MKIS(CODE):LSET D2$=MKDS(KYORI)
340 LSET D3$=KOMOKUS:LSET D4$=MKDS(NODO)
350 PUT #1,C
360 NEXT N
370 CLS 1:BEEP
380 NEXT CODE
390 '
400 CLOSE #1
410 PRINT "データ入力終了"
420 END
430 DATA "Ca(ppm)","Mg(ppm)","Cl(ppm)","Pb(ppm)","COD(ppm)"
440 DATA "pH","伝導度(uS/cm)","酸化還元(mV・100)","吸光度(210nm)","吸光度(PEAK)"

```

```

100 'データ修正
110 'PROGRAM名
120 'CORRECT
130 '
140 OPEN "R",#1,"B:水質.DAT",40
150 FIELD #1,4 AS D1$,8 AS D2$,20 AS D3$,8 AS D4$
160 INPUT "何年のデータですか 昭和 * * 年":YEAR
170 YD=65-YEAR
180 CLS 1
190 INPUT "ポート No. (END=>INPUT 0)":CODE
200 IF CODE=0 THEN 480
210 FOR N=1 TO 10
220 CLS 1
230 C=YD+1000+CODE*10+N
240 GET #1,C
250 D1=CVI(D1$):D2=CVD(D2$):D4=CVD(D4$)
260 IF N>=2 THEN 330
270 LOCATE 1,1
280 PRINT "昭和 ";YEAR;"年"
290 PRINT "距離(km)":D2::INPUT "OK(Y/N)":ANS$
300 IF ANS$="Y" OR ANS$="y" THEN KYORI=D2:GOTO 330
310 IF ANS$<>"N" AND ANS$<>"n" THEN 270
320 INPUT "正しいデータは":KYORI
330 LSET D2$=MKDS(KYORI)
340 CLS 1
350 LOCATE 3,1
360 PRINT "昭和 ";YEAR;"年 "; " 距離 ";KYORI;"(km)"
370 PRINT D1;" ";D3$
380 LOCATE 6,1
390 PRINT D4::INPUT "OK(Y/N)":ANS$
400 IF ANS$="Y" OR ANS$="y" THEN 430
410 IF ANS$<>"N" AND ANS$<>"n" THEN 380
420 INPUT "正しいデータは":D4
430 LSET D4$=MKDS(D4):LSET D1$=MKIS(D1):LSET D3$=D3$
440 PUT #1,C
450 NEXT N
460 '
470 GOTO 190
480 CLOSE #1
490 PRINT "修正終了"

```

```

100 'グラフ作成
110 'PROGRAM名
120 'GRAPH
130 '
140 OPEN 'R',#1,'B:水質.DAT',40
150 FIELD #1.4 AS D1$.8 AS D2$.20 AS D3$.8 AS D4$
160 CLS
170 INPUT 'グラフはコピーしますか (Y/N)':CPS
180 IF CPS='Y' OR CPS='y' THEN CP=1:GOTO 200
190 IF CPS='N' OR CPS='n' THEN CP=0 ELSE GOTO 170
200 CLS
210 INPUT '何年のデータですか。昭和 * * 年':YEAR
220 YD=65-YEAR
230 CLS
240 RESTORE 870
250 FOR N=1 TO 10
260 LOCATE 2*N,1
270 READ KOHOKU$:PRINT N:':':KOHOKU$
280 NEXT N
290 INPUT 'No. (END->INPUT 0)':C:C1=C+10+YD*1000
300 IF C<=5 THEN US$='(ppm)'
310 IF C=6 OR C=9 OR C=10 THEN US$=''
320 IF C=7 THEN US$='(mS/cm)'
330 IF C=8 THEN US$='(mV*100)'
340 IF C=0 THEN 890 ELSE GOTO 360
350 GOTO 290
360 GET #1.C1:KOHOKU$=D3$
370 DN=36
380 IF FLAG=1 THEN 400
390 DIM D4(DN),D2(DN),DD4(DN),DD2(DN)
400 FOR CODE=1 TO DN
410 GD=YD*1000+CODE*10+C
420 GET #1.GD
430 D4(CODE)=CYD(D4$)
440 D2(CODE)=CYD(D2$)
450 NEXT CODE
460 FOR CODE=1 TO DN
470 IF D4(CODE)<0 THEN GOSUB 1020
480 'GOSUB RETURN
490 NEXT CODE
500 '
510 PRINT '縦軸最大値':US$:IF C=6 OR C=9 OR C=10 THEN PRINT ' 14':YH=14:GOTO 530
520 INPUT YH
530 INPUT '横軸最大値(km)':XH
540 CLS 1:SCREEN 2
550 LOCATE 1,16
560 LINE(0,0)-(0,767):LINE(0,767)-(1024,767)
570 XU=1024/XH
580 YU=768/YH
590 FOR N=1 TO 10
600 LINE(1024/10*N-1,767)-(1024/10*N-1,755)
610 LINE(1024/10*N-52.2,767)-(1024/10*N-52.2,761)

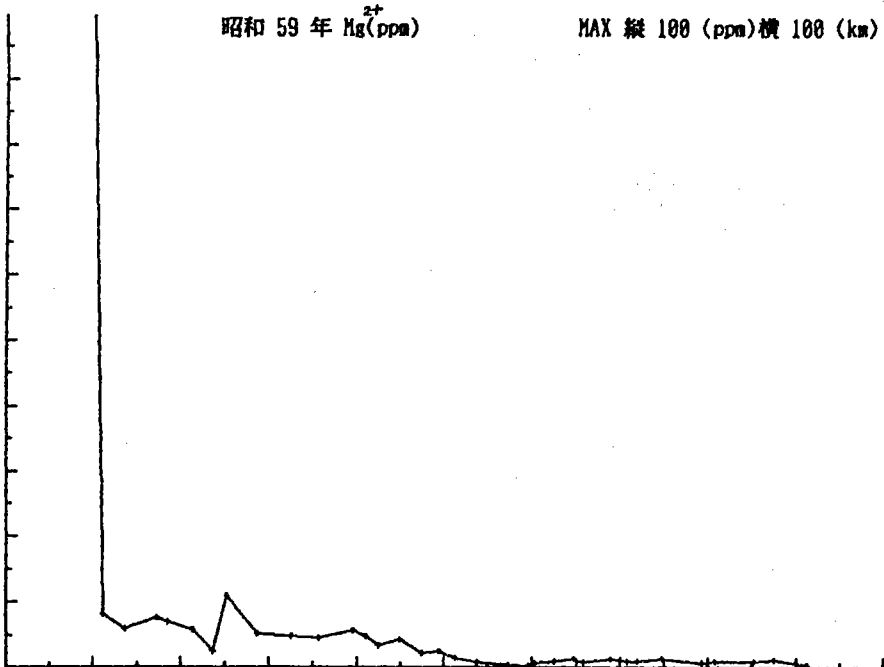
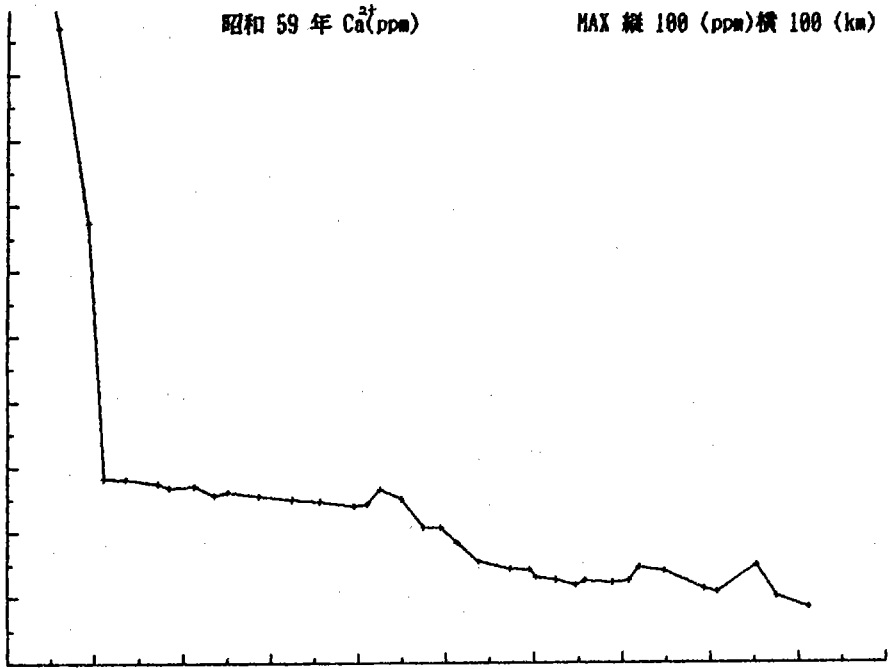
```

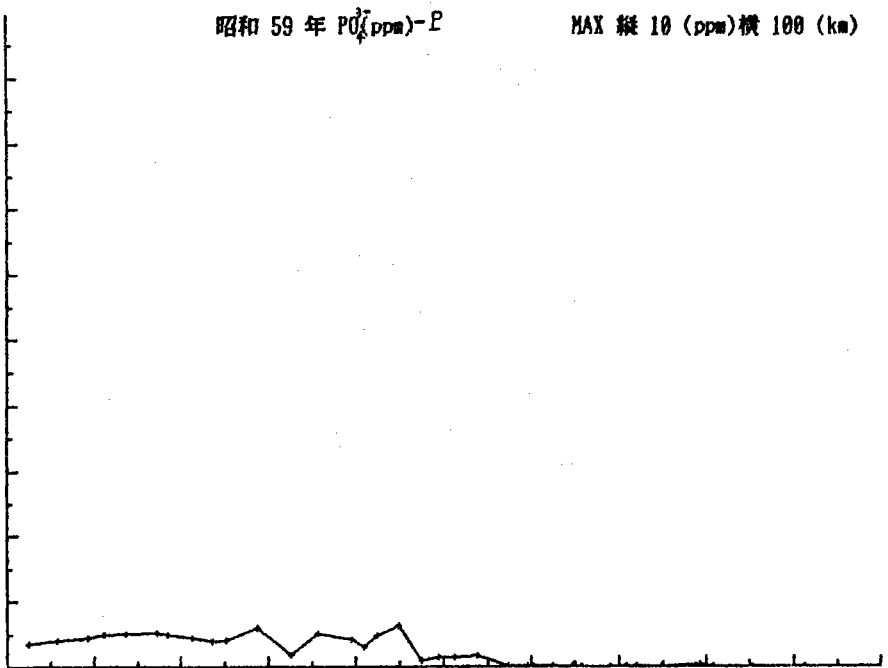
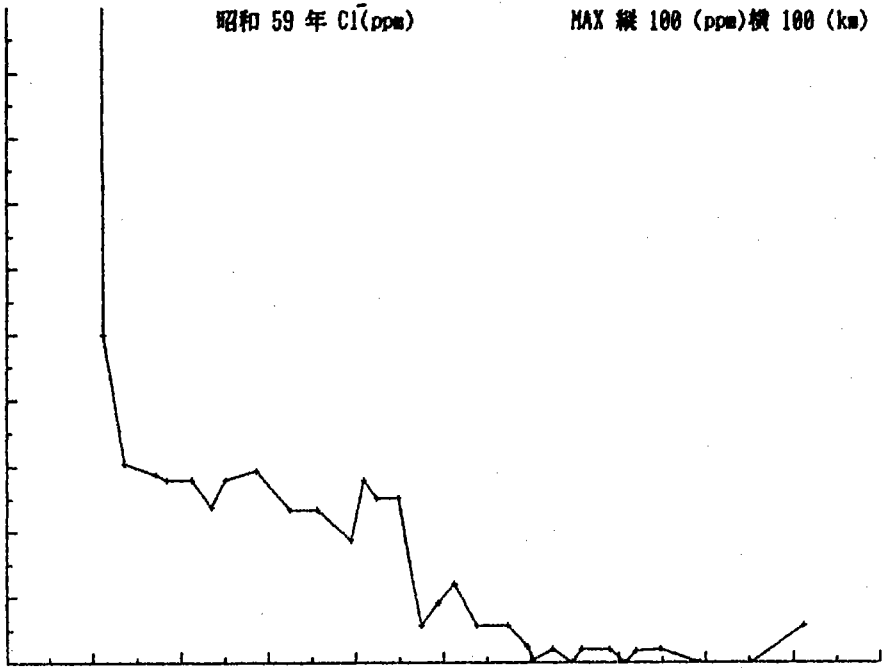
```

620 NEXT N
630 IF C=6 OR C=9 OR C=10 THEN GOSUB 940
640 FOR N=1 TO 10
650 LINE(0.768/10*N-1)-(12.768/10*N-1)
660 LINE(0.768/10*N-39.4)-(6.768/10*N-39.4)
670 NEXT N
680 FOR N=2 TO DN
690 LINE(XU*D2(N-1),767-YU*D4(N-1))-(XU*D2(N),767-YU*D4(N))
700 NEXT N
710 FOR N=1 TO DN
720 LINE(XU*D2(N),767-YU*D4(N)-3)-(XU*D2(N),767-YU*D4(N)+3)
730 LINE(XU*D2(N)-3,767-YU*D4(N))-(XU*D2(N)+3,767-YU*D4(N))
740 NEXT N
750 LOCATE 1,16
760 PRINT "昭和";YEAR;"年";KOMOKU$;"MAX 縦";YH;US;"横";XH;"(km)"
770
780 LOCATE 1,14
790 IF CP=0 THEN 810
800 LCOPY
810 FLAG=1
820 K$=INKEY$:IF K$="" THEN 820
830 LOCATE 2,16
840 INPUT "終了しますか (Y/N)";EN$
850 IF EN$="N" OR EN$="n" THEN 160
860 IF EN$<>"Y" AND EN$<>"y" THEN 840 ELSE GOTO 890
870 DATA "Ca(ppm)", "Mg(ppm)", "Cl(ppm)", "PO4(ppm)", "COD(ppm)"
880 DATA "pH", "伝導度(mS/cm)", "酸化還元(mV.100)", "吸光度(210nm)", "吸光度(PEAK)"
890 CLOSE #1
900 LOCATE 3,16
910 PRINT "終了します"
920 SCREEN 0
930 END
940
950 FOR N=1 TO 14
960 LINE(0.768/14*N-1)-(12.768/14*N-1)
970 LINE(0.768/14*N-28.4)-(6.768/14*N-28.4)
980 NEXT N
990 IF C<>6 THEN 1010
1000 LINE(0.767-YU*7)-(1023,767-YU*7),...-1543
1010 RETURN 660
1020
1030 FOR SD=CODE TO DN
1040 IF D4(SD)>=0 THEN GOTO 1060
1050 NEXT SD
1060 FOR CD=SD TO DN
1070 DD4(CD)=D4(CD)
1080 DD2(CD)=D2(CD)
1090 NEXT CD
1100 FOR CD=SD TO DN
1110 D4(CD-(SD-CODE))=DD4(CD)
1120 D2(CD-(SD-CODE))=DD2(CD)
1130 NEXT CD
1140 DN=DN-(SD-CODE)
1150 RETURN 480

```

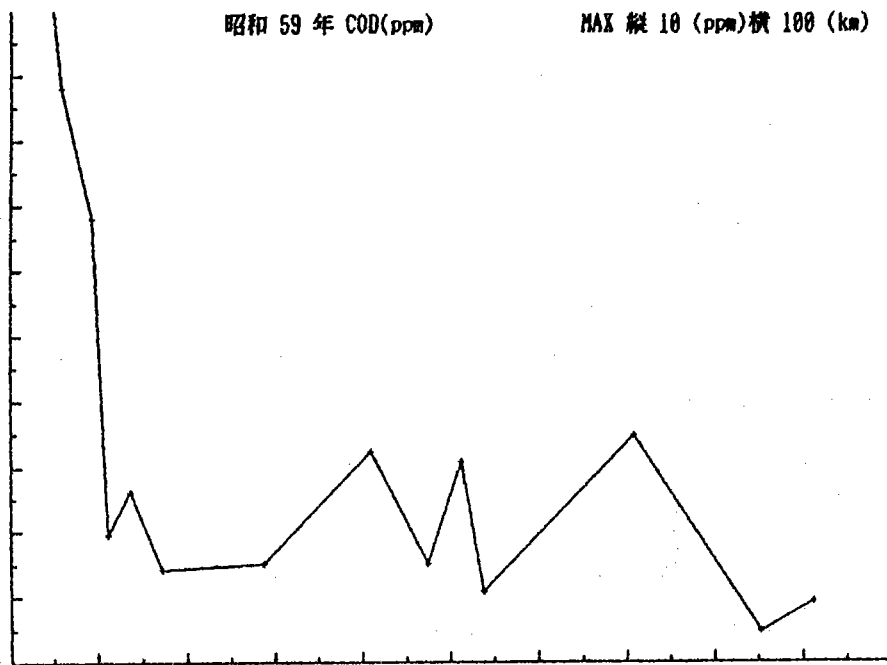

(2) グラフ化





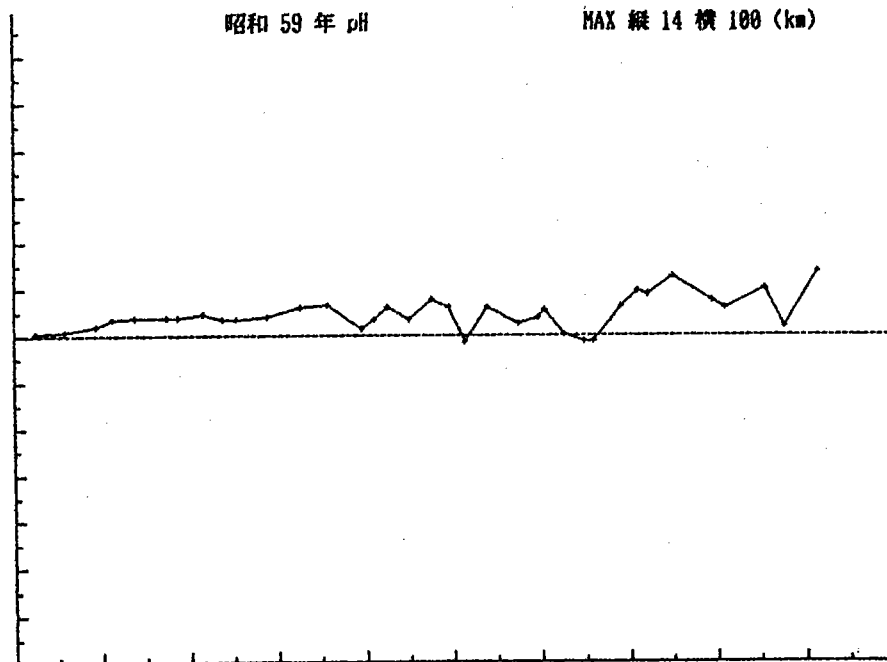
昭和 59 年 COD(ppm)

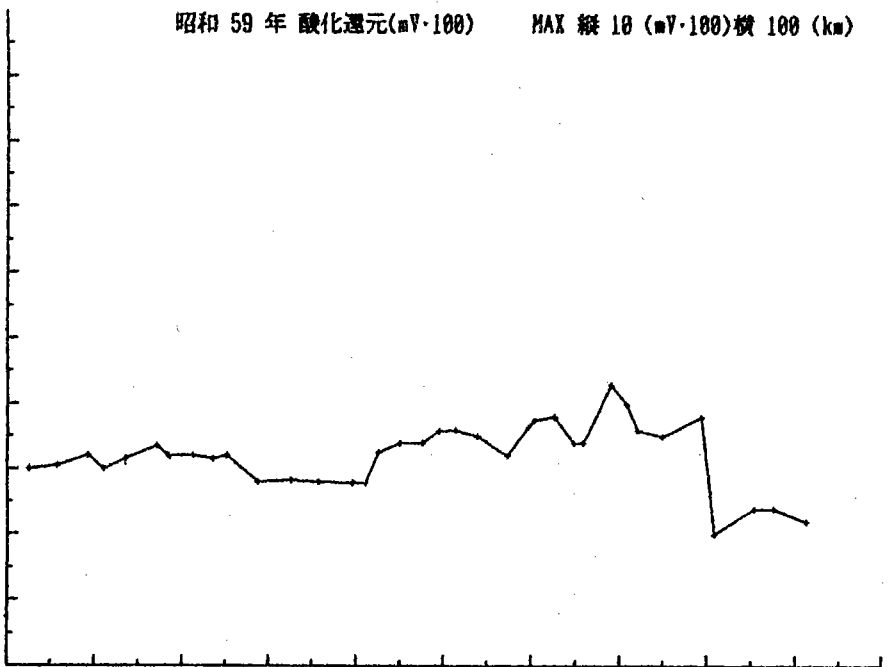
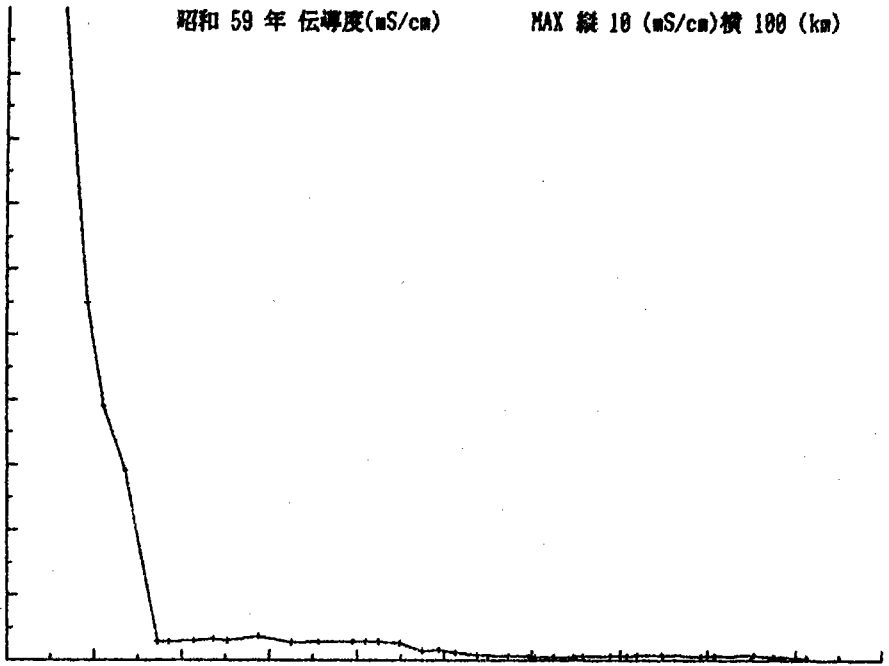
MAX 縦 10 (ppm) 横 100 (km)



昭和 59 年 pH

MAX 縦 14 横 100 (km)





河川水の紫外線吸収スペクトルの研究

小島和雄

河川水中に溶けている無機塩類の総量を知る目安として電気伝導度が用いられる。

同様に河川水中に溶けている有機物の総量を知る手がかりとしては紫外線の波長(λ) = 220 nm (ナノメートル)の吸光度(E_{220})⁽²⁾ あるいは $\lambda = 250$ nmと $\lambda = 220$ nmの吸光度の比(E_{250}/E_{220})⁽¹⁾ がよく使用されている。

しかし、筆者が $\lambda = 190$ nm ~ 300 nmの区間で行った測定では〔図3〕に示すような吸収スペクトルが得られた。これは河口付近のb地点のものであるが、上流にいくにつれて吸収スペクトルのpeakが小さくなる現象が見られた(〔図4〕のd→e→l→p→f→t→u→y→I→E→D→K)。この吸光度の大きな変動に対して、吸収波長の変化は〔図4〕からも明らかのように極めてわずかである(200 nm以下、厳密には200 nmと190 nmの間)。天然水中に比較的多く存在している無機イオンのこの波長付近の吸収を見てみると右の〔表〕のようになっている。⁽³⁾

これより、波長220 nm付近では、 Cl^- や SO_4^{2-} による吸収は無視してもよいことが判る。これに反して、 NO_3^- や NO_2^- による紫外線の吸収は無視できない。しかし、天然水における NO_3^- の起源が、少なくとも関東地方では、雨水であることを考えると上流から下流まで一定濃度のはずである。もしも変動がある

〔表〕 無機イオン1 ppmに対する吸光度

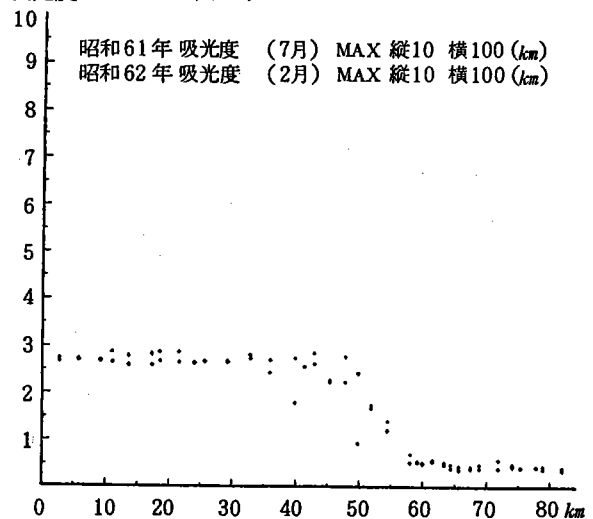
無機イオン	E_{220}
Cl^-	4.3×10^{-6}
SO_4^{2-}	4.0×10^{-6}
NO_3^-	6.0×10^{-2}
NO_2^-	9.0×10^{-2}

とすれば、人為的な汚濁が起源ということになる。蛋白質が微生物によって NH_4^+ 、 NO_2^- 、 NO_3^- などに分解されることは良く知られている。

したがって、硫酸のような無機窒素肥料を起源としないかぎり、 NO_3^- や NO_2^- の起源は有機物と考えても良い。そこで筆者は、肥料を多量に使用する夏期(7月)と殆んど使用されない冬期(2月)において、多摩川の水の吸光度を測定し、グラフ上で比較してみた。⁽⁴⁾

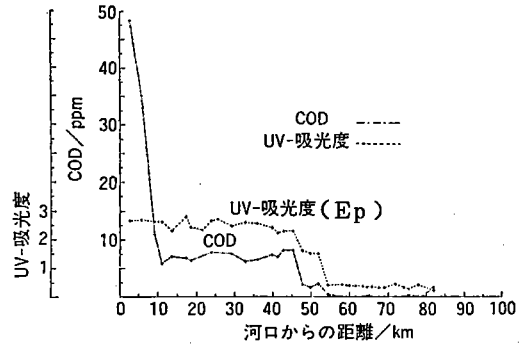
その結果、〔図1〕からでは夏と冬の差を認めることができなかった。このことにより、筆者はpeakの吸光度をもって河川水中の有機物の量の目安とすることにし、各採水地点

吸光度 〔図1〕



におけるUV-吸収スペクトルのpeakの吸光度(E_p)を求め〔図5〕,〔図6〕のグラフを得た。このグラフ〔図6〕では $\lambda = 200\text{ nm}$ における吸光度(E_{200})のグラフと E_p のそれとはよく似ているが、 $\lambda = 220\text{ nm}$ のとは大分かけはなれている。参考のために、生徒の得たCODの値ものせてみたが、これだけでは、 E_p (又は E_{200})と E_{220} のどちらが有機物の量を知る目安として、よりふさわしいかは断言できない。その後、生徒の測定したCOD値との相関係数を求めてみたら、前者からは相関係数 $r = 0.603$ が得られた(1986.7.)。一方1986.1.のUV-吸光度(E_p)とCODの関係を示すグラフからも、ある程度の相関を認めることができた(〔図2〕)。(5)

CODの測定には方法が何通りもあって、しかも方法によって測定値が異ったり、信頼できる値が求められるようになるにはかなりの



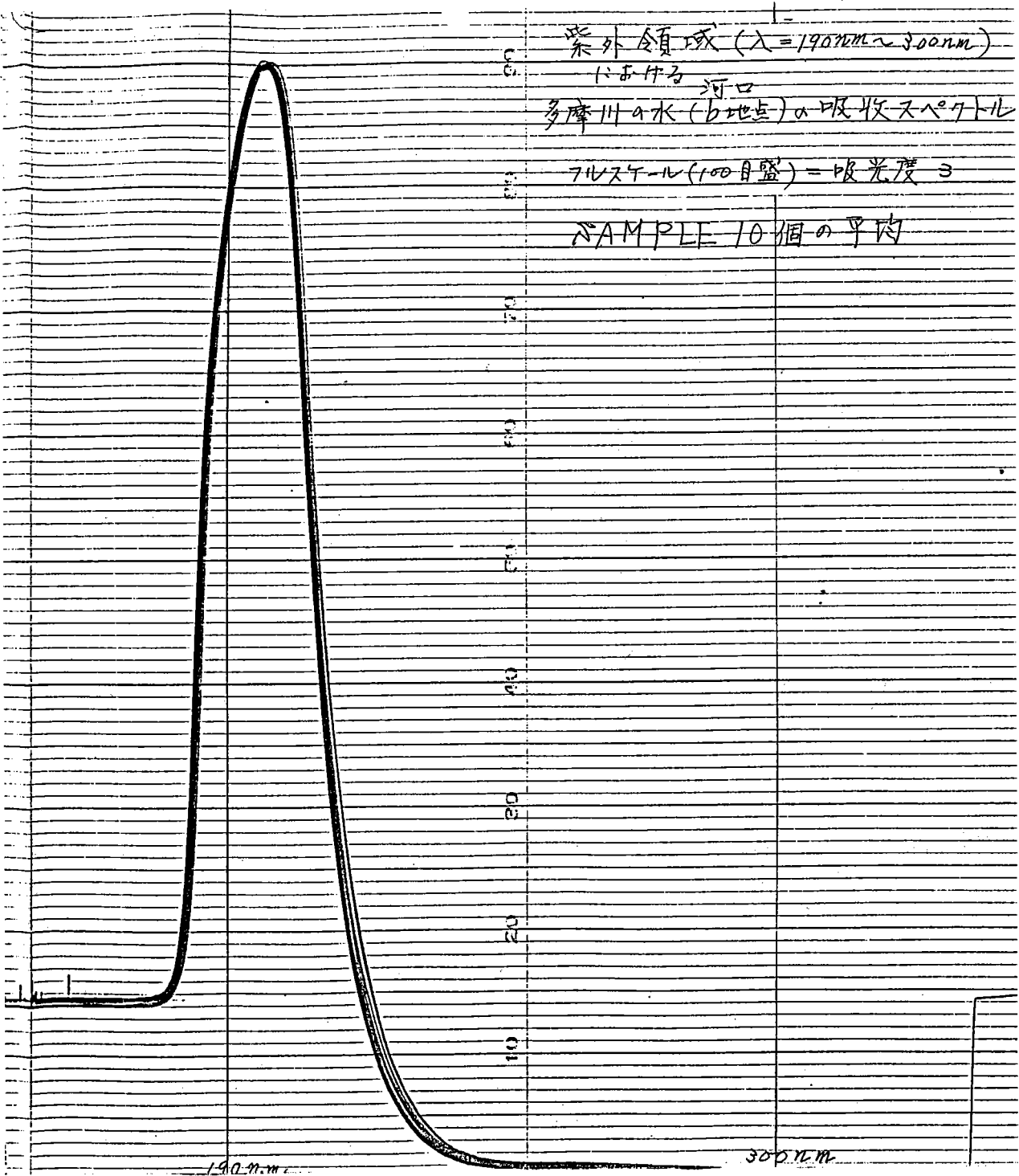
〔図2〕 CODとUV-吸光度の比較(昭和61年冬)

熟練が必要とされるため、これらのことだけで結論づけることは早計であるが、一応 E_p とCODの間にはかなりの相関が存在することが予想できるとしておきたい。今後、更に厳密な実験を繰り返し、正しい結論を導きたい。

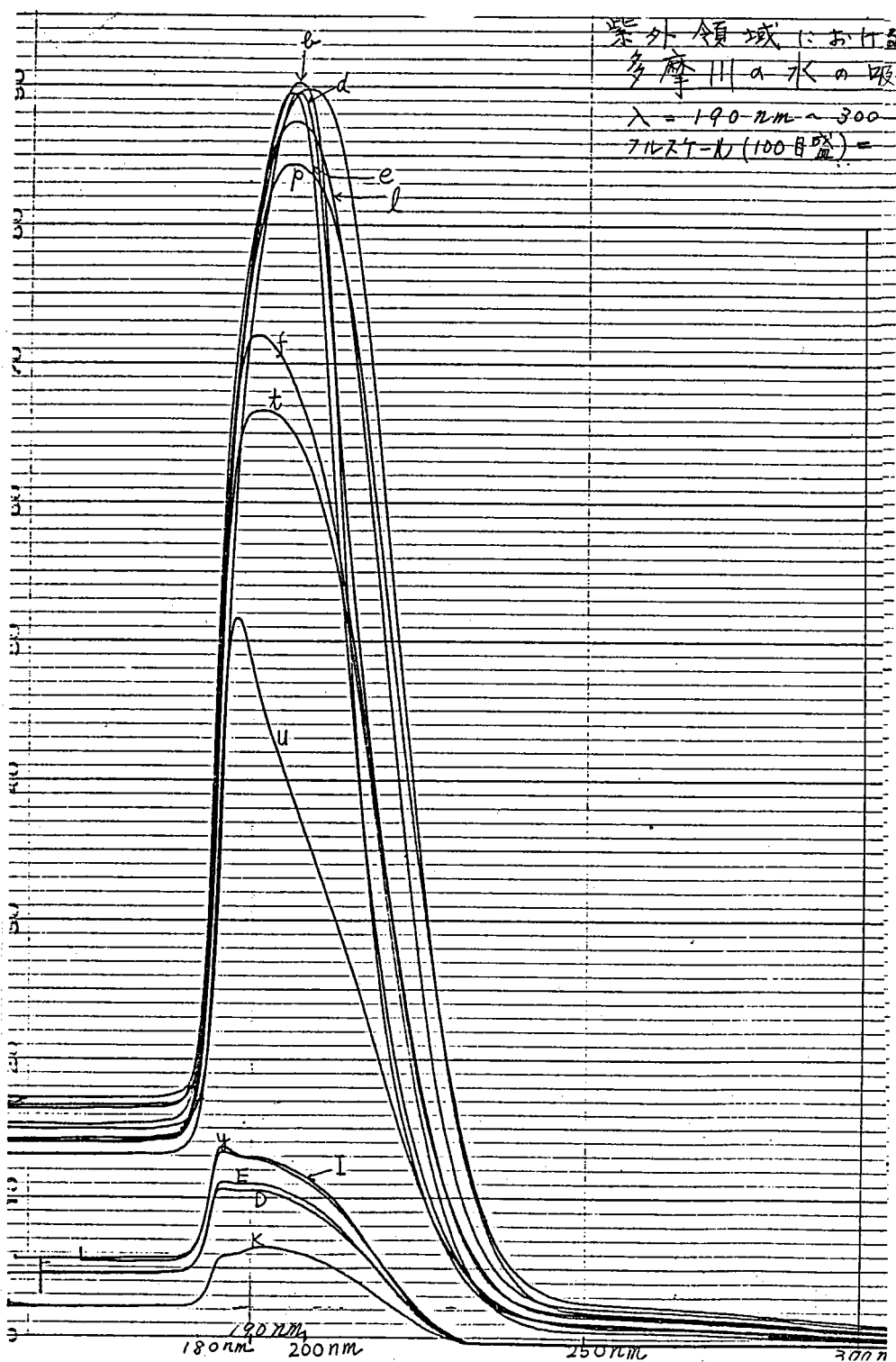
尚、このUV-吸光度(E_p)と他の水質項目との関係についても、その相関係数を求め、相関をさぐってみたところ、1986.8.の多摩川の水質においては、 E_p とpHの間に相関係数 $r = -0.728$ 、 E_p と E_h (酸化還元電位)の間に相関係数 $r = -0.782$ という、いずれもかなり高い負の相関を見出すことができた。これらの結果が河川水のUV-吸収スペクトルを解釈する上で、何らかの手がかりになってくれれば幸いである。これらについては、今後、より多くのデータをそろえていくつもりである。

〔引用文献〕

- (1) 小倉紀雄：「天然水の紫外吸収スペクトル」日化誌，第86巻，第12号，日本化学会(1965)
- (2) 小倉紀雄：「天然水の紫外吸光度と水質因子との関係」日化誌，第86巻，第12号，日本化学会(1965)
- (3) 半谷・安部編：「水質汚濁研究法」p 278，丸善(1972)
- (4) 小島和雄他：「化学実験テキスト河川水から化学を学ぶ」p 48，多摩教育化学研究会(1987)
- (5) 小島和雄：「化学と教育」p 90，Vol. 35，No. 2，日本化学会(1987)



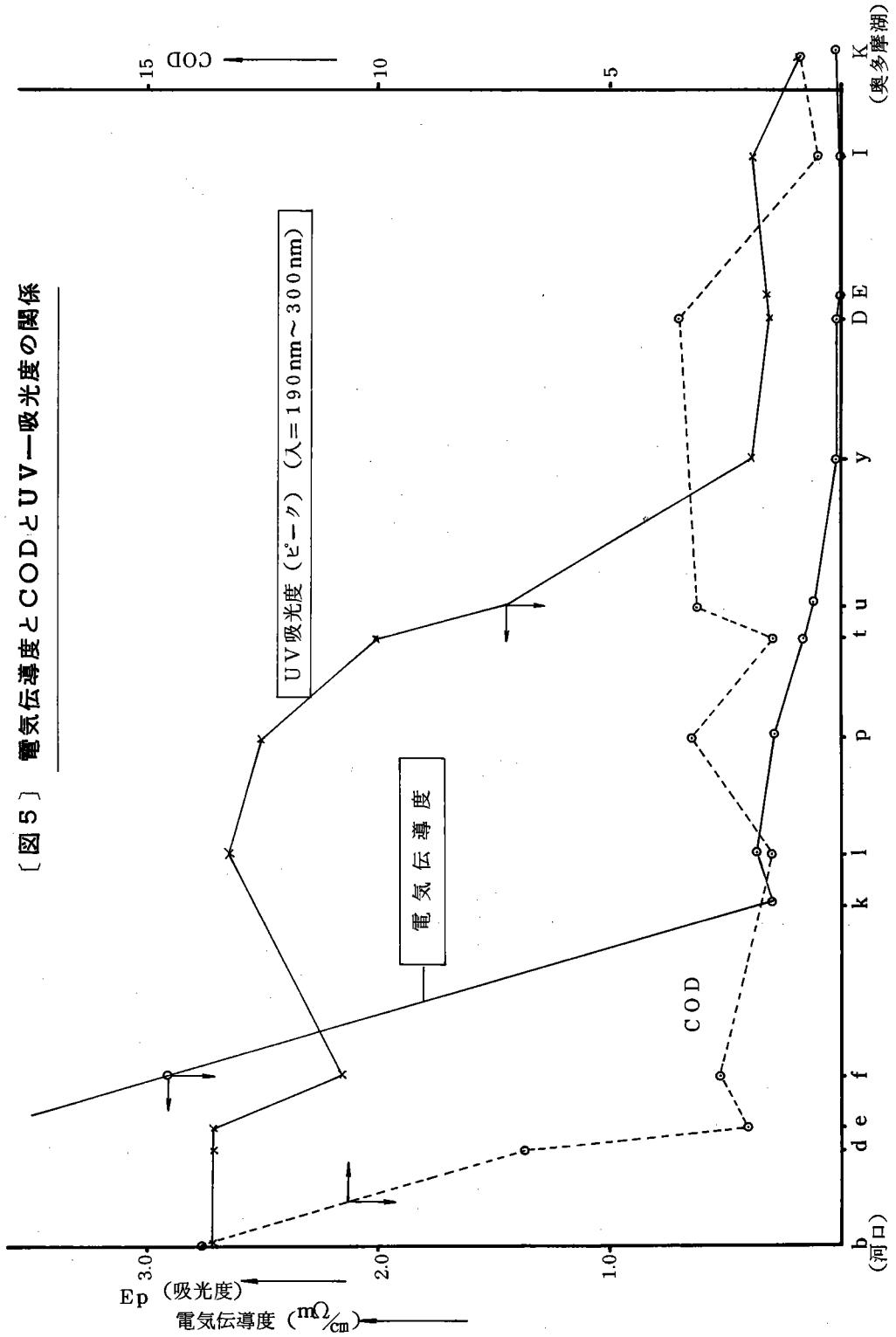
〔 図 3 〕 UV-吸収スペクトル (1)



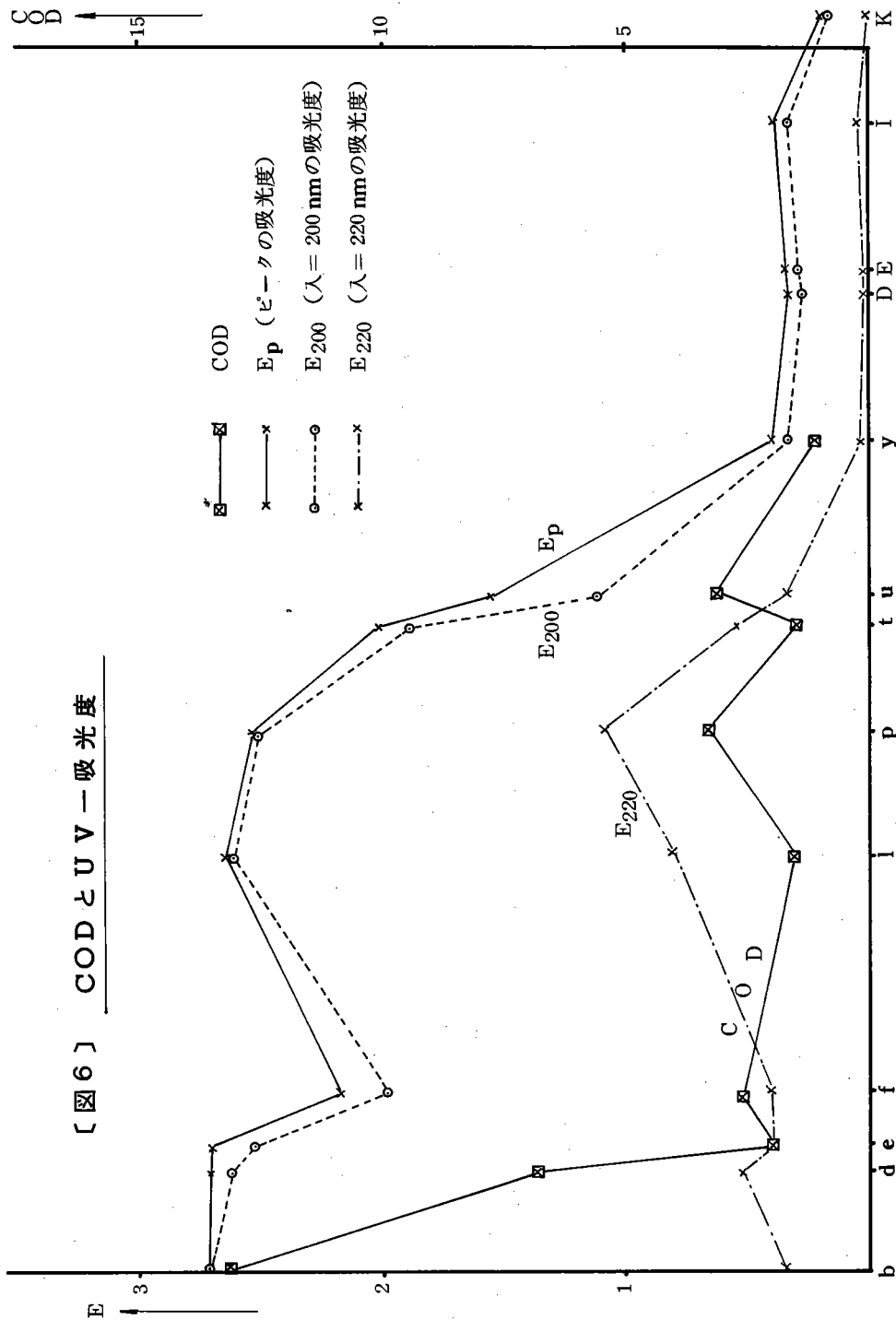
紫外領域における
 多摩川の水の吸収スペクトル
 $\lambda = 190 \text{ nm} \sim 300$
 71.57-1 (100 倍) =

[図 4] UV-吸収スペクトル (2)

[図 5] 電気伝導度とCODとUV-吸光度の関係



〔図6〕 CODとUV-吸光度



高校化学における多摩川の水質の教材化 ——地球化学的自然観の育成をめざして——

都立立川高校教諭 小島和雄

1. はじめに

従来、高校における化学の学習は、生物や地学のそれに比べて、野外（フィールド）に出てなされる機会が極めて少ない。そのため、生徒に生きた学問としての化学、即ち生活や地域に密着した化学の役割を見失わせがらである。環境教育の重要性が叫ばれている現在、地球化学的視野に立つた化学をフィールドワークをとおして学ばせることに筆者は大きな意義を感じている。筆者ら東京多摩地区の理科教育をあずかるものにとって、「多摩川」は理科教育や環境教育のまたとない教材となりうる。この多摩川の水質を地球化学の見方や手法を生かしつつ、高校化学の教材や授業実践に体系的に組み入れることにより、新しい高校化学を創造すべく、筆者らは多摩川の水質の教材化の研究をすすめている。ここでは、その基本的構想と実践の一部を報告したい。

2. 河川の水質の高校化学教育における意義

高等学校理科特に化学分野において、河川の水質を教材として活用することは、次にあげる各観点からみて有効であると思われる。

(1) サンプルが入手しやすい

河川はその大小を問わなければ、生徒の身近なところに存在している。生徒の手による採水が容易で、特別の場合を除いては、無処理でもかなりの目的を果すことができる。

(2) 河川水中には基本的元素が多く存在する

小林氏は日本全国の河川225を調べ、その主要成分の平均値を表1のように示している。イオンや分

表1 日本河川の平均水質〔mg/l〕

Ca^{2+}	Mg^{2+}	Na^+	K^+	H_2CO_3	SO_4^{2-}	Cl^-	SiO_2	Fe(全)	PO_4^{3-}	NO_3^- -N	NH_4^+ -N
8.8	1.9	6.7	1.19	31.0	10.6	5.8	19.0	0.24	0.02	0.26	0.05

子にその姿を変えているが、高校化学で学ぶべき原子番号20までの基本元素がほぼ勢揃いしているところを見ても、河川の水質の重要性がわかる。

(3) 定量分析の手法を通して化学理論を学ぶ

河川水の化学分析は、定性的な方法だけでもかなりの成果はあがるが、定量分析は河川の水質の数量化に役立つばかりでなく、その分析方法の原理には高校で学ぶ化学理論と重なる部分が多く、高校化学の内容をより深く定着させるのに役立つ。

(4) 河川水の地球化学から環境教育へ

河川水中の元素の分布を調べ、水質の起源やその流下過程における変化を明らかにすることは、水の地球化学の命題に属する。高校において、河川水を教材に用いることは、こうした学問の息吹に触れさせることにもなる。また、現在の水質の生ずる因果関係を明かすには、物理、生物、地学の幅広い知識や考え方が要求される。そのため、河川水の地球化学に目を向けることは、自然を統一的に捉えようとする新課程の「理科I」の精神にも通ずる。河川水を自らの手で集め、自らの手で分析することによって、生徒達は身のまわりの自然のからくりを目をみはるようになるだろう。「環境教育」はこんな生徒の心情の中から芽ばえるのが自然であると思う。

3. 高校生による多摩川の水質調査

この数年来、筆者らは主として化学クラブの指導の一環として、多摩川を中心にその支流（秋川、浅川）奥多摩湖、支流に隣接する鍾乳洞などの水質の基礎的調査をおこなってきた。その結果、高校生にもかなり信頼性の高いデータを得ることがわかった。

表2は、1984年(夏)の多摩川、1985年(夏)の秋川それぞれ約40地点である〔()内は他年度のもの〕。どのデータも妥当な値といえる。水質の項目としては、この他に NH_4^+ 、 NO_2^- 、 NO_3^- 、電導度、

表2 多摩川流域の平均水質 (*印以外の単位は mg/l)

	Na^+	K^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Cl^-	$\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$	COD	DO	4.3Bx(me/l) [*]	pH [*]
多摩川	(13.2)	(4.4)	18.4	2.9	12.5	0.19	1.94			7.46
北秋川	(6.8)	(0.9)	15.5	4.0	10.4	0.25	0.50	6.98	1.31	8.47
南秋川			10.3	3.0	9.2	0.21	0.49	6.21	0.80	7.76

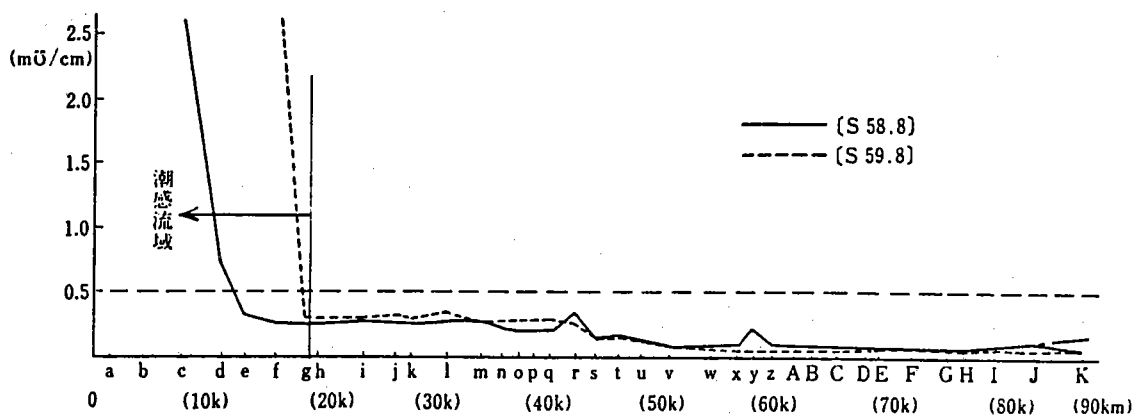


図1 多摩川河口からの距離と電導度

UV-吸光度(波長210nm), 酸化還元電位なども同一地点で調べた。特に電導度は無機塩類の総量を知る目安として用い、図1に見るごとく、潮感流域を知る上でも役立った。

したがって、表2の平均を求める場合も、これに従って潮感部のデータは除くことができた。また、UV-吸光度は有機物の総量を知る上で有効であった。図2のグラフから、特に有機物の多いj, O

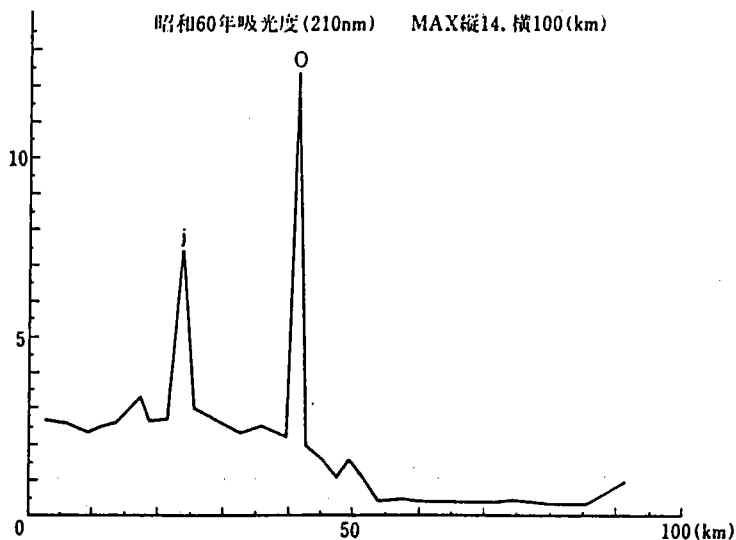


図2 河口からの距離とUV-吸光度

地点をつきとめ、更に詳細はCODの測定にきりかえ、汚染の実情を知った。

このように水質の項目は、目的に応じて柔軟に決定すればよいが、地球化学的な「物質循環」などを調べるには、pH、アルカリ度(4.3 Bx)、溶存酸素(DO)などは是非とも測定しておきたい項目である。

各種溶存化学種の化学分析の方法はキレート滴定法(Ca^{2+} , Mg^{2+})、モール法(Cl^-)、比色法(NH_4^+ , NO_2^- , NO_3^- , PO_4^{3-})などによった。4.3 Bxの測定やCOD, DOの測定は高校化学の中和滴定や酸化還元滴定の実習で全生徒が経験するようにした。

河川の調査で最も難しい問題は、データをどのように整理し、適切な解釈を与えるかということである。多摩川の水質調査では、生徒は、表2のように各河川の平均を比較したり、図1, 図2のように河口からの距離と水質の関係を調べたり、各項目の相関関係を求めたりしている。

数年間のデータより生徒が到達した次の結論は地球化学的にみて大変興味深いので、これをもってむすびにかえたい。

- | | |
|-------------------------|--|
| (a) 変動が少なく安定しているもの…………… | Ca^{2+} , Mg^{2+} 電導度 |
| (b) 変動が激しく不安定なもの…………… | Cl^- , PO_4^{3-} , COD |
| (c) 変動はあるがほぼ一定なもの…………… | pH |

さらに、生徒は、(a)は主に自然要因によって決定され、(b)は人工的要因によって影響を受けやすい、そして(c)は人工的要因によって変化するのが自然の力によってかなり調整されやすいものであるとの考察をしている。筆者らの河川の教材化の出発点はまさにここにあるといえる。

INVESTIGATION OF QUALITY OF RIVER WATER
BY HIGH SCHOOL STUDENTS, AND ITS APPLIC-
ATION TO CHEMICAL EDUCATION

Kazuo Kejima, Tamehisa Noda*, Takeru Yakeru Yamagishi**, Ryoichi Nara***
Tachikawa High School, 2-12-5 Nishiki-cho, Tachikawa-city,
Tokyo 190, JAPAN

*Tachikawa High School, *Akigawa High School, ***Mitaka High School

For the past ten years, we have keenly felt that high school students should learn chemistry in the open air to understand more about nature. In this belief, we started some fundamental investigations and studies in order to obtain effective data which we need to carry out the plan successfully.

First of all, the water quality of Tama River, the closest nature to our students, was chosen as an object. Consequently, we found even high school students without much background, could get reliable data on such fundamental water qualities as chemical components, its concentration, pH level, temperature, electric conductance, and transparency of the water.

In this poster session, we have a plan to display the whole process of the activities of collecting data on the water qualities of Tama River with the participation of our students.

Our study finally aims at making a resource and experiment guide book in high school chemistry by using the data on the river water collected by the teachers and the students.

高校化学実験テキスト(案)

『川の水から化学を学ぶ』

内 容

河川水を用いて行える実験項目	内容または追加教材	分担執筆者
1 実験心得	実験データの整理・整理	後藤
2 基本操作	水の蒸留・沈殿生成・滴定操作	大町
3 物質の成分元素の検出	N, Cl, Sなど	大平
4 化学反応における量的関係	AgCl, BaSO ₄ など	野田
5 気体の分子量の測定	H ₂ O	大野
6 溶解と極性	食塩, 砂糖の溶解	梶山・川合
7 希薄溶液の性質	上記の沸点上昇・凝固点降下	梶山
8 コロイド溶液	泥水の凝析・チンダル現象	野田
9 反応熱(中和熱)の測定	中和滴定・中和熱	野田
10 化学反応の速さ	河川水の自浄定数の決定	吉本・小島
11 化学平衡	河川水におけるCO ₂ の平衡定数の決定	小島
12 化学平衡の移動	河川水におけるCO ₂ の平衡移動	大野
13 pHの測定(酸・塩基の強弱)	pH試験紙, pHメータ測定	大町
14 酸化還元反応	DO, CODの測定の原理	大野・梶山・吉本
15 電気化学	水溶液の電気的性質	塚越・大平
16 アルカリ金属	炎色反応, イオンメータ測定	鈴木・小島
17 アルカリ土類金属	Ca ²⁺ , Mg ²⁺ のキレート滴定実験	大平
18 ハロゲン及びハロゲン化水素	モール法によるCl ⁻ の測定	塚越・椿
19 窒素の化合物	NH ₃ , NO ₂ ⁻ , NO ₃ ⁻ , HNO ₃ の検出	望月
20 硫黄の化合物	S ²⁻ , H ₂ S, SO ₂ , SO ₄ ²⁻ , HSO ₄ ⁻ , H ₂ SO ₄ の検出	望月
21 リンの化合物	分光光度計によるPO ₄ ³⁻ の比色分析	大平
22 第4族元素の化合物	ケイ酸イオンの比色分析など	望月
23 金属イオンの分離と確認	河川水の定性分析	後藤
24 河川水中の有機化合物	COD測定の実際	大野・梶山・吉本
25 機器分析の手引き	各種メータ類, 分光光度計など	望月

炭酸の平衡定数を求める実験 ～河川水のアルカリ度及び酸度の測定の実用として～

都立立川高校 小島和雄

I 本実験を開発した動機

- (1) 生徒の身のまわりの物質を用いて、簡単に行える化学平衡の定量的実験はないものか。
- (2) 水溶液中の複雑な炭酸の化学平衡をどのように整理して教えればよいか。

この二つの課題は我々の長い間の懸案であった。身のまわりの物質といっても、気体や固体物質の化学平衡を定量的に扱うには、実験操作にも困難が多く、なかなか適当なものがみあたらない。そこで、液体中での化学平衡ということになる。

生徒にとって、身近な液体としてはやはり雨水や河川水が挙げられる。河川水中には多くの物質が溶け込んでおり、それぞれの間にはさまざまな平衡関係が存在する。身近な物質から化学平衡を学ばせる場合、河川水はまたとない教材と考えられる。

一方、炭酸は二酸化炭素が水に溶けたもので、 $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3$ の化学平衡が成り立っている。この H_2CO_3 は水中では更に H^+ と HCO_3^- 、 CO_3^{2-} などに電離するので、炭酸の河川水中での存在形態はかなり複雑になっている。

これらの化学種間に成り立つ化学平衡の関係を生徒に分かりやすく教えるには、どのような実験方法やデータ整理法があるか。これを追求してみたのが本実験である。

本実験が、上記の二つの課題と同時に解答を与えてくれることを期待して、ここに紹介させていただきます。

II 原理と方法

身のまわりにある河川水のpHは通常5～8の間におさまっている（多摩川の平均pHは7.46）。そこで、試水のpHと同時にアルカリ度及び酸度の測定を行い、これらの値から H_2CO_3 の平衡定数(K)を算出することを試みた。

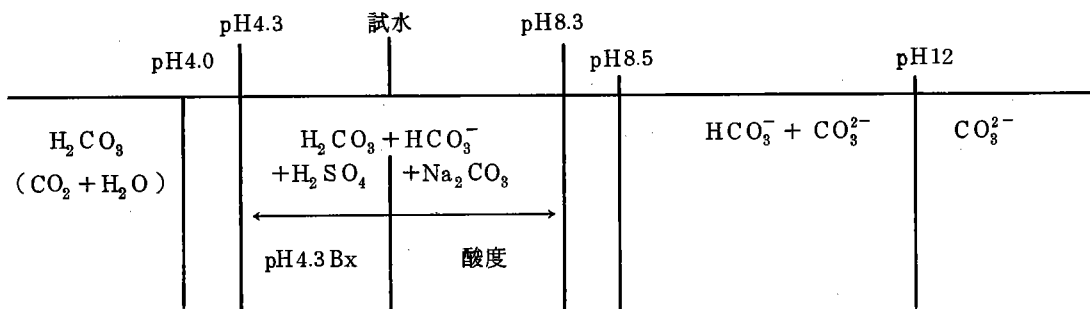
アルカリ度 酸消費量ともいう。一定量の試水を強酸で滴定し、溶けているアルカリ分(HCO_3^- 、 CO_3^{2-} 、 OH^- など)をある一定のpH値に達するまで中和するのに要する酸の量である。終点のpHによってpH 4.3アルカリ度（メチルオレンジアルカリ度、4.3 Bxと表す）、pH 4.8アルカリ度、pH 5.2アルカリ度、pH 8.3アルカリ度などがある。中性付近の河川水中の HCO_3^- の量を知るには、pH 4.3アルカリ度がよい。一般にpH 4.3アルカリ度は水に酸を加えたとき、pH 4.3までの低下に対する緩衝作

用の大きさを示すと考えられる。

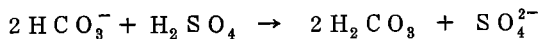
酸度

アルカリ消費量ともいう。河川水に溶けている酸分（炭酸、鉱酸、有機酸など）をpH8.3あるいはpH 4.3に中和するのに要するアルカリの量である。

一定のpH範囲に存在する炭酸の形態は次のように示されている。

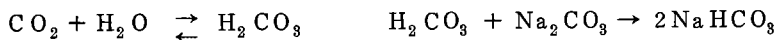


普通の河川水のように試水がpH 8.3から8.4の間にあるときは、図より、試水中には主として遊離の炭酸（ H_2CO_3 ）と炭酸水素イオン（ HCO_3^- ）が含まれるものと考えられる。したがって、 HCO_3^- の量は、pH 4.3アルカリ度（加える H_2SO_4 の量）でその量を知ることができる。



$$HCO_3^- \text{の量 (mol/l)} = \text{酸の規定度} \times \frac{\text{加えた酸の量}}{1000} \times \frac{1000}{\text{試水の量}}$$

一方、遊離の炭酸の量はフェノールフタレインを指示薬としてpH8.3まで中和したときの酸度（加える Na_2CO_3 の量）から、次のようにしてその量を求めることができる。



$$H_2CO_3 \text{の量 (mol/l)} = \text{アルカリの規定度} \times \frac{\text{加えたアルカリの量}}{1000} \times \frac{1000}{\text{試水の量}}$$

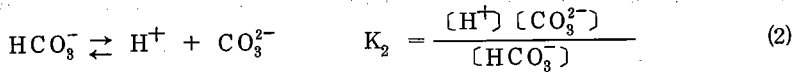
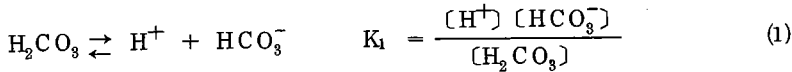
$$H^+ \text{の濃度 (mol/l)} = 10^{-pH} \text{より求める。}$$

炭酸の解離（平衡）定数の算出

炭酸の解離は次のように第一次、第二次とがあるが、普通の河川水では pH の値が 7 の前後におさまるので、前記の図より第一次解離だけを問題にする。

従って、河川水から求めることのできるのは、一応第一次解離定数 (K_1) となる。

以後、 K はすべて第一次解離定数のことである。



(1)式に実験で求めた $[\text{H}^+]$ 、 $[\text{HCO}_3^-]$ 、 $[\text{H}_2\text{CO}_3]$ の数値を代入すれば、 K の値がもとまる。

III 実験操作

〔準備する器具〕 pHメーター、マグネチックスターラー、メスシリンダー、メスピペット（5 ml か 10 ml）、ゴム管（5 cm）、ピンチコック、白の発泡スチロールコップ（2）

〔試薬〕 メチルオレンジ溶液、フェノールフタレイン溶液、0.01 N-NaCO₃ 水溶液、0.02 N-H₂SO₄、試水

アルカリ度……試水 50 ml か 100 ml を発泡スチロールコップにとり、4～7 調整の済んだ pH 電極を入れて 1～2 分間待ってから温度ならびに pH 値を読みとる。メチルオレンジ指示薬を数滴落として、スターラーにてよく攪拌しながら少しずつ 0.02 N 硫酸を加えていく。黄色がわずかにとう赤色に変わったところを滴定の終点とし、pHメーターでその数値（pH 4.3）を確認。同時にメスピペットの目盛りから酸消費量を読み取る。

酸度……試水 50 ml か 100 ml を発泡スチロールコップにとり、7～9 調整の済んだ pH 電極を入れて 1～2 分間待ってから温度ならびに pH を読みとる。次にフェノールフタレイン指示薬を数滴落として、スターラーにてよく攪拌しながら少しずつメスピペットで、0.01 N の Na₂CO₃ 溶液を加えていく。液の色がわずかにピンク色に変わって暫く放置しても色が消失しないところを滴定の終点とし、pHメーターでその数値（pH 8.3）を確認。同時にアルカリの消費量を読み取る。

IV 結果の整理

表1 各地点の試水のアルカリ度と酸度

試水採取地点	アルカリ度 [HCO ₃ ⁻]		酸度 [H ₂ CO ₃]	
	pH	酸 (ml)	pH	アルカリ (ml)
M (奥多摩湖)	7.48 ~ 4.30	1.23	7.46 ~ 8.30	0.75
I' (弁天橋)	7.62 ~ 4.30	3.25	7.77 ~ 8.30	0.40
I (日原川合流点)	8.04 ~ 4.28	2.10	7.85 ~ 8.30	0.40
A (和田橋)	7.48 ~ 4.33	1.33	7.45 ~ 8.30	1.85
P (日野橋下)	7.48 ~ 4.33	2.55	7.45 ~ 8.24	1.05

表2 炭酸の平衡定数

地点	[H ⁺] (mol/l)	[HCO ₃ ⁻] (mol/l)	[H ₂ CO ₃] (mol/l)	$K = \frac{[H^+][HCO_3^-]}{[H_2CO_3]}$
M	3.39×10^{-8}	4.92×10^{-4}	1.35×10^{-4}	1.24×10^{-7}
I'	2.00×10^{-8}	6.52×10^{-4}	0.72×10^{-4}	1.81×10^{-7}
I	1.12×10^{-8}	8.40×10^{-4}	0.72×10^{-4}	1.31×10^{-7}
A	3.39×10^{-8}	5.32×10^{-4}	1.67×10^{-4}	1.08×10^{-7}
P	3.39×10^{-8}	10.2×10^{-4}	1.89×10^{-4}	1.83×10^{-7}

<参考> 炭酸の平衡定数の文献値

海水 (20°C) $K = 9.5 \times 10^{-7}$ (K. Buch)

純水 (") $K = 4.0 \times 10^{-7}$ (三宅)

純水 $K = 4.16 \times 10^{-7}$ (Cotton & Wilkinson)

座談会

「自然をどう教材化するか——水と自然を例として」



出席者

- | | |
|------------|-------------|
| 富 樫 裕 (司会) | 国立教育研究所 |
| 岸 本 弘 三 | 船橋市立船橋小学校 |
| 橋 上 一 彦 | 学芸大付属小金井中学校 |
| 小 島 和 雄 | 都立立川高等学校 |
| 狩 山 廣 子 | 神奈川県公害センター |

富樫 本日はお忙しいところお集まりいただきありがとうございます。さっそく中身に入らせていただきたいと思います。まず、子供達がどの程度自然とふれあっているのだろうか、環境教育という立場にたった時に、そこにはどんな問題があるだろうかということをはっきりとしたいと思えます。次に、環境教育という視点を持ちながら自然をどう教材化してきているかという実践例をお話いただき、最後に、先生方それぞれお持ちの環境教育の理念をバックにして自然をどう教材化していったらよいだろうかというあたりまで話が進められればありがたいと思えます。



自然とのふれあいのようす

富樫 まず最初に、子供達はどの程度どのように自然

にふれあっているかを確認してみたいわけですけど、岸本先生口火を切ってください。岸本 私たちのところは、50万都市の船橋市の繁華街の真ん中で、まわりは商店街やビル街ですから、教育環境としてはあまりいいところではないですね。



4、5年前、昔の遊び、たとえば竹トンボとかゴムとびを子供たちにさせてみました。はじめ、子供たちはこういうことに興味を持つだろうかと疑問だったのですが、やってみるとブームになり、そのブームが半年以上も続きました。

最近の子供は遊びを知らずに育っているのではないのでしょうか。新聞でかぶと虫が死んだら「母さん、電池はどこから入れるの」と笑話みたいな記事がありました。私の学校の子供たちにもそんなところがあるんです。今、ぼくは3年生を教えているのですが、ファミコンとか塾とかで自然とふれあう機会がないですね。

富樫 本当は子供というのは遊びの天才であって、遊びながら、色々なことをみつけ出してくるものです。どうやら話を伺っていると、ファミコンですか、遊びの対象がそっちへいってしまっていて、自然の中で自然の事物を使つての遊びがすっかり忘れられているよう

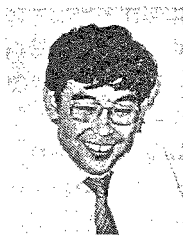
です。中学校、高等学校に進みますと、ますます自然離れに拍車がかかるのではないですか。

橋上 今の子供は山へ家族旅行などして、フィーリングとして自然を理解しているようです。ぼくの授業で、実物を見せないで、葉の表と裏はどういうふうに区別するのか聞いてみたら、誰も答えられないのです。あまり、1つの葉を丹念にさわったりすかしてみたりというような触れ方をしていないんです。昔だったら笹舟を作ったりして、葉の裏は背骨みたいのが出っぱっている、表はつるんとしているということを体験しているわけですけど、そういう体験がないから、ただフィーリングとして自然はきれいだった、川もよかったというだけなのです。

川についてどんなイメージを持っているか書かせることがあります。そしたら1年生の男の子が「川はきれいで、サラサラと流れており、そしてその中には生命が満ちあふれています。」と書いています。ところが、その子が、実際にぼくと調査にいて川の中の石を持ち上げたら、ザワザワといっぱい虫が出てきた。そして、川に昆虫がいることは知っていたけれど、こんなにたくさんの種類がいるとは思わなかったと、改めて驚いているのです。昔の子供だったら、魚を釣るのにしょっちゅう石を持ち上げて虫がちょろちょろしているのを知っているので驚きでもなんでもない。反対に、今の子供は自然とそのような接し方をしていないだけに、驚きが大きいのです。そこに、環境教育を始める原点みたいなものがあるような気がしないでもありません。

富樫 フィーリングでとらえているけれど、もう一步自然にさわりきれていないということ、とても印象的なお話でした。高等学校になりますが、小島先生の場合には化学が御専攻で、ぼくなんかのイメージでは化学というと教室内での感じが強いのです。しかし、小島先生は、かなり外へも出ていらっしゃるようで、そういう御経験からも子供の自然への触れ合いについてお話いただけませんか。

小島 実は、化学というのは実験室で試験管を持ってやるものと生徒も思っている。しかし、実際に自然現象という見方でまわりを見渡せば、外にはいくらでも化学的なことがあります。私たち、地学や生物の先生がすごくうらやましく思ったのは、生



徒が自然の中で生き生きと学習できるという場面が非常に多いことです。それが化学という、途端に隔離されたような形になりますので、とにかく野外に出て勉強させられないかということで水を扱うことにしました。そこで、水を採りにいったのですが、生徒は川を渡る渡り方がわからない。浅い川なので、なるべく中央の表面水を採ろうと計画したのですが、渡れない。また、川の流速を測るのをどうしたらいいか、なんにも用意しないで考えさせたんです。木の枝かなんかをちょっと切って時計を見ながら流せばいい。そんなことも思いつかないのです。自然がそばにありながら、なかなか的確にとらえられないようです。

さらに、自然現象の記述法、表現の仕方、またそれ以前の観察力などもあまり備わっていません。観察する習慣が備わっていないのです。こうした面は小学生の段階からあまり進歩していないのではないのでしょうか。化学の学習を通してそういった基本的なことを勉強させようとして外へ出ているわけです。

富樫 狩山さんが、今やっていらっしゃることを通じて感じていることをお話しください。

狩山 私の場合には、毎日子供と接しているわけではありません。子供と接するのは、子供たちがセンターへ公害の話を聞きに来るわけです。2、3人のグループで突然やってくる人が多いのですが、レポートをまとめるため、あるいは数年前までは宿題帳を埋めるために「公害について教えて下さい」と言って来るんです。センターを訪ねてくれる子供たちは大変熱心に公害のことを勉強しようとしています。その水がその後どうなっていくのかということ、教科書に書かれていることとは別のものようにとらえている感じがします。きいてくることには「昨年のデータは」「対策は」「公害病について」などが多く、将来につながるのと、自分の生活に係わる質問はほとんど出てこないんです。

先ほど先生方もおっしゃいましたが、人から教えてもらうことは、とても上手なのですが、体験的な観察眼が育っていないように思います。私は教えてもらうのではなくて、実際に生活や自然の中で、自分で目を輝かしていろいろなものを探してほしい。もう少し体験的に勉強してもらいたいと思います。

岸本 私どものところで、前に子供の環境認識調査をやったことがあります。例えば、自然という言葉で何をイメージするかをきいたんです。そうすると小学生



も中学生も高校生も「美しい」なんですね。自然は美しくなくてはいけない。その次が「生きている」。自然が美しいとか生きているとかが圧倒的に多いのは、やっぱり自然をフィーリング的に見ているという、もう1つの表われかもしれません。この理由として考えられるのは、とにかく自然への現体験が乏しい。このことは、誤った、あるいは一面的な自然観を持つことにつながる懸念があるわけです。

さっきの、葉っぱの表裏の件でビックリしたのですが、うっかりしますと図鑑や写真と実物を照合して合わないとき、図鑑が正しくて実物が違う、こんなとらえかたを今の子供はしてしまうかもしれない。また、木が枯れたという、すぐなんでもかんでも排気ガスが原因であるといったように短絡的に結びつけてしまうかもしれない。このように、自然体験が乏しいということは、色々具合の悪い自然観を子供に植えつけてしまうと思います。

子供の自然観、是正したい点

富樫 なるほど、子供を見て、あるいは大人を入れてもいいと思いますが、自然の対し方や自然認識についておかしいとか、何かずれていると思ったことがあったら教えていただきたいのですが。

橋上 はい、この間子供が絵ハガキをくれまして、「夏休み自然はとともすばらしかった。でも、川はイオウで濁っていてとても汚かった」と書いてあった。イオウで濁った川というのは自然の1つの表れですね。ところが、彼女の意識の中では生活の影響で濁った川と同じレベルで汚い自然としてとらえられているのではと思いました。確かに濁った川をきれいだという人は少ないだろうけど、簡単に、イオウで濁った川を単に汚くて臭くてイヤだと書いてくる。そのあたりが、もう一步、ぼくには解せない部分であるのです。汚くて臭いだけではなく、「わあ、凄いなあ」とか「見事だなあ」とか、かえってそういう中から自然の本来持っている部分を理解してほしい。また、蕩々とした流れのところ、自然の恐れを感じるとか、そういうところまで子供が気持ちを向けてくれる、あるいはそういう気持ちになってくれるといいなと思います。

小島 子供達は局所的な見方をしがちです。例えば洗剤ですけど、家庭科の時間などで、合成洗剤と石鹼の両方を置いておきますと、よく落ちる方を使う。この場合、彼らは美に対して意識が低いとかというのではなくきれいにしたいという気持ちが強すぎて全体像を見失ってしまうわけです。私は地球化学的な、おおげさにいうとグローバルな視点で物を見ることをさせたいと思っています。広い視野に立ってその因果関係

を調べる。お互いの関連を調べるという観点から自然環境を見ていくと、今とった行動が長い目で見るとどういう風につながっていくか、そして、時にはその行動が自然を破壊することになることを理解できる。AからBではなくAからかなり飛んでDとかEで結果が出てくる。その辺を生徒が比較的早い時期に理解できるようになればと思っています。

富樫 今、非常に面白い言い方をして下さいました。Aの結果Bというように、人間が自然に働きかけたことがすぐ現れる場合もあるけど、思わぬ時に思わぬ形で現れる場合もあるということですね。そういうことへの認識、見方を培っていくことが大切であるという御意見です。

それと似たことがあると思うのですが、例えば、生物界のつながりの例として、中学校の理科で食物連鎖ということを教えます。こういうときうっかりしますと、食う食われるの関係を1対1でみてしまって、その結果、珪藻—ミジンコ—小魚—魚—鳥をいわゆる一本の連鎖で見えてしまいます。これは自然界ではおかしいことでして、動物の食性は複雑で、その中で一本の糸をたぐり出した、それが食物連鎖なわけですよ。いくなれば食物連鎖というのは、人間の観念の産物である部分も含まれていると思うのです。そういう非常に複雑な絡み合いの中にある自然というものを、簡単な因果関係でとらえていくことはちょっと危険なことと思います。

橋上 私も食物連鎖のところでは、わざと色々ゴチャゴチャした資料を出しまして、自然というのが非常にゴチャゴチャしたものであることを教えています。その反面、生物同志がうまく共存していくには法則性あるいはルールによって、自然は支えられている面があることも教えなければなりません。

川の調査に行きまして、川の虫を採りまして、お腹の内容物をスライドグラスになすりつけて見るんです。そうすると、昆虫の頭、珪藻など色々な物が入っている。本を読むと珪藻をカゲロウが食べ、カゲロウの幼虫をワケゲラが食べると書いてある。ところが、実際にはもっとゴチャゴチャしている。これを身近な素材で見せてやります。すると、子供たちから「先生、本当はどうなの」とくるんです。彼らが知りたいのは、もっと端的に塾式に整理された知識なのです。

それで、両方を教えなければいけない。なかなか苦しいことです。

富樫 とにかく、すっきりの方に偏りがちな傾向があります。その辺、生物を指導していると、割合ゴチャゴチャに接しているので、今言ったことが出てきます。けれども、化学は割合整頓されていますね。こういう

言い方は具合悪いですか。

小島 川の水を見るかぎりにおいては、水の中でもかなりゴチャゴチャしているものの代表と考えてよいくらいです。生徒の水質調査では、その考察が非常に難しいのです。生徒の書いた結論を読むと、元素の循環とか色々なことが書いてあるのですが、それが、1つの実体験だけでは、どうしても言えないことが多いわけで、今お聞きして、化学もまったく同じだなと思いました。生徒はすっきりと体系化した物を書きたがるが、現実にはそうではない。本当に思ったような結果になっていないのが実状です。

** 自然に接するマナーの指導 **

富樫 一般的に、今の子供は生の自然から離れている傾向が強いことを色々御指摘いただきました。そんな中で、教室の外に子供達を連れ出して自然との触れ合いを深めることをなさっておられるわけですが、自然に接するマナーの指導も大切だと思います。学校の行事でも理科の授業でも部活動でもいいですが、その辺の御指導はどうされているのでしょうか。

岸本 例えば、小学校2年生の教材にタンポポというのがあります。大部分は実際に見に行って学習するのですけれど、どうしても教室に戻って来てやらなければならない場合があるんです。その時、子供達から「タンポポさんかわいそうだから、これが終わったら元の場所に戻すでしょ」という声が出ます。だから、授業の時だけ借りてきて、終わったら返しに行くのです。パサッと切ることは子供達の心を傷つける場合があるんです。

大事なものは、採ってもよい物と採ってはいけない物とを区別できる力をつけることなのでしょうね。

富樫 狩山さんは色々な年齢層の人と接していて、彼らの自然に対する礼儀作法で感じるところはありませんか。

狩山 一例なんです、センターの事業で、酒匂川をバスで移動して川虫の調査をしましたが、参加者にゴミの持ち帰りをお願いしたところ、皆さん実行していただいたんです。すばらしいことだと思います。

一般にお子さんは教育しやすいですね。まさらで無垢ですから、効果も現れやすいです。小学生は10年あるいは15年すると選挙権を持つわけで、努力した効果が表れる可能性があり、楽しみです。それに対して大人の方と接するのは気が重いです。

富樫 小島先生、川の調査等で生徒を連れ出すことがありますね。そういう時、調査を始める時あるいは帰る時何か生徒に注意することがありますか。

小島 それが、こういうふうに川の研究をしてくと、

生徒の方でさっきお話に出た因果関係を段々理解してきますから。例えば、ゴミを流せば、それは最終的には腐って溶けて川の水を悪くするというような発想ができるのです。今のところ、そういう面で、むしろこちらの方が教わるのがよくあるのです。授業なんかでも、例えば「塩素は水にもともと溶けているからよくて、クロムの場合はダメで、廃棄物処理のところに捨てよう」等と話していません。また、食塩を使って河川の水の到達時間を調べていたのですが、「食塩でも量が多くなれば公害の原因になる」という生徒の意見で中止しました。また、滴定などに用いる硫酸、硫酸水銀、重クロム酸カリウム溶液とかを川に絶対に捨てないというのが彼らの決まりになっています。だから、大きなポリビンをたくさん持つ等用意が大変ですが、最近ではかなり注意深くやっております。

富樫 なるほどね。高校生の場合、体験を深めていけば、自分達でもそういうエチケットをわきまえてくるという例を紹介いただいたのですが、橋上先生、中学生と接してはどうですか。

橋上 あの、私はちょっと先ほどの話に関して何か変だなと感じることが1つあるんですけど。それはですね、子供というのはもともと残酷なんじゃないかと思うんですね。最初からかわいがらなきゃいけない、きれいにしなければいけない、大事にしなければいけないという事ばかり一生懸命に言う、そういう子供をみると、私はとても気味が悪く感じます。変な言い方で申し訳ありませんが、子供っていうのはもっと残酷で、トンボを首から引っこぬいたり、バッタを押して汁を出してみたり、そういう残酷なことをするのが子供の本当の姿だと思うんです。私の子供の頃の体験をたどってみますと、昔カエルを捕まえておしりから空気入れて空気を入れてパンと破裂させて、それをおもしろがって何回もやって、そうしているうちに、カエルの形相からして、あの苦しむ顔から、これはどうもまずい、やっちゃいかんと、誰が言ってくれるんでもないけど自分からわかったと思うんです。今の子供は子供でなきゃやらないことの体験が薄いんじゃないか。そういう現体験が希薄なまま、やたら「虫さんがかわいそうだ」というのは、ぼくにとって気持ちが悪い。ただ、気持ちが悪いじゃ教育できないので「逃がしてやろうね」と言いますが、何か割り切れないものが残ります。

中学生の場合、川に連れて行って、虫など採った石は、もとおりに、川の中へもどしてやり、その理由を話します。中学生は、そういう理づめで攻めてやった方が、なるほどと納得することが多い点では高校生と同じだと思います。ところが、小学生はもうちょっと

と理づめでなくて、自然に対する感性を大事にするような指導が必要かなという気がします。

富樫 岸本先生、今の橋上先生のお話についてどうですか。

岸本 きっと、大事にするということは、物を壊した経験のある人がはじめて物を本当に大事にできるということだと思うんです。橋上先生のおっしゃったように、子供が生命の大切さを本当にわかるのは、残酷なことをして殺してしまった時ですね。植物を返さなければいけないという言葉に、大人がわりと浮かれてしまってそれがすべての子供の意志だと思ってしまう。でも、学校の帰りにトカゲのしっぽをもってぶつけるとか、残酷な部分もかなり現実的にはあるでしょう。ただ、このぼくたちの環境の授業では、やはり残酷なことをしましよと奨励するわけにはいかないんです。でも、あらゆる物に興味を持って、それがどういう力を加えると死ぬかを知らない子供達に、初めて経験させるということはあるんです。ですから、兼ね合いが難しいと思うんですね。

富樫 お二人の話は、一見対立するようだけれど、決してそうではない。やはり体験を積み重ねていく過程でずいぶん残酷なこともありうる。しかし、こういう中からやはり子供たち自ら、自分自身で、こうしたことはやっていい、こういうことはやってはいけないということをも身につけていくということが基本であると思う。そこで大事なことは、教師がどのような地面設定をするかですね。

環境教育の実践、川を中心として

富樫 次に、御自分の学校の授業あるいは部活動などの年間計画の中にどのように環境教育を組み込んでいるか、環境教育実践の全体像をお話いただきたい。

小島 我々のグループは、多摩地区の高校で化学を教えている教員の集まりですが地球化学的な自然観の育成を目指した多摩川の水質の教材化というテーマのもとに研究を重ねております。その中では、グローバルな立場で、物質の存在や移動を調べることによって自然を認識する能力が付き、自然を慈しむ気持ちが育ってくると考えています。現在「河川水から化学を学ぶ」というタイトルで実験テキストも作っております。テキストを作るためには、教師も生徒と同じ立場で、別々に水質調査とか実験を行いまして、両方の結果をまとめながら、生徒のできる実験を整理します。このようなことを通して環境教育を行っていこうと思っています。

例えば、反応の速さの指導では、有機物の分解する速さ、すなわちA地点からB地点の間の自浄係数を測

らせて、これから反応速度の考え方を学ばせています。それからもう1つ、川の中に溶けている炭酸イオン、炭酸水素イオン等の平衡の問題を取り上げ、生徒に多摩川の水について実際に調べさせて面白い結果が出ています。普通、実際の河川ですと、なかなかかともには炭酸の平衡定数は調べにくいんですが、アルカリ度や酸度をそこに応用すると簡単に求められるのです。そういうふうに水質測定の方法を化学理論の中に生かしています。河川水の中には原子番号20以下の元素はほとんど入っておりますし、量的にも多く、水質を調査する方法も酸度、アルカリ度、DO、CODと色々ありますので、化学理論で扱う酸化、還元、中和滴定の理論もこういった測定を通して学ばせようと思っています。それが最終的には地球化学あるいは環境化学の学習になると考えております。

橋上 私は、環境教育を考える前に、自然科学をしっかり指導することが大切なことだと思っています。だから、中学校の理科の教材をみっちり指導すれば、自然と芽が育っていきますから、それが広い意味では環境教育にもつながっていくであろうと。ただそれだけですと、子供の目が自然の方に向ききれないで終わってしまうこともありますので、自然に、また環境問題に目を向かせるという意味で、なるべく身近な素材を使って子供を参加させる調査を企画しています。その調査で得られたデータを参加しなかった子供たちの学習に活用できるような教材を考えています。今私がやっているのは、多摩川の底生動物の生態を基にした環境教育プログラムで、設問方式による構成を考えてみました。私の持っているクラブの子供と一緒に多摩川に行きまして、上、中流域10カ所について底生動物を調査して生物学的水質を推定します。どうもそれだけでは面白くないということで、例えば、上流の清水域の生物から、下流における汚れに強い生物への遷移について、どのような規則性があるか、この規則性が何と関連しているか、他の資料を基にして考えさせていくわけです。そして、クラブの調査結果は、教材化し、水質が変化していくことの背景や根拠を推定させます。スライドにして教材として活用しているのですが、自分たちと同じ仲間が調査した結果だと、子供たちは親近感を持ちます。

底生生物の変化の背景を、その川のまわりの環境との関連で考えさせたり、有機汚濁との関係を考えさせたりしています。東京都環境保全局のDO、COD、BOD等の水質の化学的なデータと底生生物との相関を考察させ、有機汚濁が水生生物にどのような影響をあたえるかも学習します。底生生物の調査の過程では、消化管の内容物を顕微鏡でみて、食物連鎖にもふれます。

さらに、底生生物ばかりでなく、水草や藻類も調べますし、工場排水の影響についても、調査の結果から考察させます。

以上の内容は、すべて1～3年生まで体系化したスケジュールができています。自作したスライドについてはどのスライドをどの学年のどの部分でどう活用するかという計画表も作っています。このように身近な川の生態系を、1年から3年までの学習の素材として、随所に系統的に折り込んで指導をしていくということをやっています。

富樫 うーん、素晴らしい。船橋小学校では、ご存じの通り、学校全体で系統的、組織的に環境教育に取り組んでおられますが、その中から河川に係わる例の一つ御紹介願えませんか。

岸本 本校では学校レベルで環境教育の研究・推進を進めるために全校で取り組んでおります。環境教育の目標、子供像としては、第一にやはり小学生という段階では、理論的に深い知識を持つことより、自然の美しさに感動して、というか感動そのものを呼び起こして、そういうものを大切に育てようとしています。1年生は1年生なりに、6年生は6年生なりにということですが、目標を6段階に分けて、A・Bで自然の仕組みを捉える。Cで環境問題の現状を正しく認識させる、Dでそれに伴って資源の有限性に気づかせる。あと、E・Fとしまして実際に子供たちに何らかの活動ができるようになってほしいということで取り組んでいます。次にカリキュラムですが、「自然の仕組み」「自然保護」「環境保全」の3領域を作り、それぞれ低・中・高学年用に単元を配置してあります。この単元は、色々な先生方が6年間かけて40から50の身近な素材を開発して作った独特で独自の方法なのです。そして我々がこれを実践していく時に一番大事にしていることは、教科書とか黒板で教えるよりは、まず手を使って、耳を使って、まず触れて、自然に対する素晴らしさを知らせ、体験させるということです。それで体験ということになると、やはり学校の近くの地域の中に素材を選ぼうということになるわけです。その中の1つに海老川の調査があります。この川は、市内を流れている唯一の二級河川なのですが、1年生から6年生まで全部この川を扱います。1年生では、まずここにきて遊ぼうと、春夏秋冬1年中きます。2年生になると、土手にはえているタンポポを取り上げます。3年生になると、やや深く入って、なぜ人々が海老川に来るのかということを考えさせます。自然が残っているところに人間が来るのではないか、その自然の大切さみたいなことを教えます。11月になるといよいよ水の中に入ります。実際に川の中に入りまし

て、生物を取りまして、子供たちに種の同定をさせます。また、千葉県の水質保全局からいただいた資料などを基に、指標生物表を作ります。子供に、まず海老川の水はどのくらいのきれいさを予想させます。その後、この表から確認をするわけなのですが、子供たちの予想以上に汚いわけです。1学期に、土手はとても大事な残された自然のだから大事にしようとして勉強した後に、とても汚れた水だと教えてるんですね。それで終わってしまうと子供たちの心の中に建設的なものが育たないと思います。子供たちにこの海老川をきれいにするにはどうしたらいいのか考えさせます。この川に毎年魚を放流しているのですが、川を調査した子供たちに魚を放した方がいいかどうか、聞きますと2/3くらいの子供は放さない方がいい、こんなところに放すと死んでしまうというんです。でも実際には放流するんです。子供たちは川のそばを通るたびに「コイは病気になっていないか」心配するんですね。子供たちの中に、浄化への気持ちが芽生えると共に、地域の人にも浄化を呼びかけることになるわけです。さらに上級生になりますと、海老川の流れ込んでいる東京湾の汚濁の問題に入ります。すなわち、東京湾の水質汚濁の原因をさぐり、生活系排水が大きな原因になっていることをつかませます。実際に、例えばこれゴミ袋なんですけど、食べかすなどが排水と一緒に流れないように台所の水切りのところにおいてもらったり、廃油、食用油ですね。これを各家庭で回収してもらったり子供たちの協力のもとで地域ぐるみで浄化に努力しています。また、これらのことには行政の人たちにも非常に協力してもらいました。

単に、黒板でとか、教科書を開いて、川の汚濁の原因は洗剤なんだよというよりも、実際に川に入り、その結果を地域に戻して、さらに行政にタイアップしてもらい、このような形が、新しい本当の教育ではないかと考えています。しかも、最初我々が考えていた以上に行政や地域の方々の方が熱心で、逆に、我々がリードされている部分があるわけです。スタートの頃は考えられなかったことです。

富樫 非常に素晴らしいお話でした。素晴らしいことの1つには、長年全校的にやってきた環境教育の実践が、市等の行政を動かす、そして、その行政がその計画を推進するために学校に協力を頼んでいるという、学校と行政の相互作用ですね。それから、先ほどの中学校の例でも、もう1つぼくが感心したことはとかく1年生なら1年生で、2年生は2年生で何をやるということが決められていて、その学年単位で考える傾向があるのですが、6年間を通して何ができるか、そういう形のものをみていらっしゃるということです。

ではユニークな形で実践を進められていらっしゃる狩山さんいかがですか。

狩山 私の方は、夏休みに公害教室というのをやっていますので、それを紹介しましょう。公害教室には、子ども公害教室と展示コーナーがあり、子ども公害教室はテーマを決めて教室形式で行っています。我々の事業の場合、自由参加ですから、来ていただかないと成り立たないので、参加してみたいなと思ってもらえる表題をつけ、内容を用意してまっています。来てもらったら、できるだけ楽しんでもらうように努力をする必要があります。特に、公害を前面に出してしまったのではこぼった顔のまま帰ってしまうおそれがあるので、内容を色々工夫しています。展示コーナーを30分程度見てきてもらった後で質問をするという形式も取り入れています。また、展示コーナーは少しでも楽しく勉強してほしいという願いを込めて、ワークシートを配布しています。ゲーム性を取り入れて、努力をしないとなかなか答が出ないようにしておきますと、結構興味を持ってシートを埋めています。そのワークシートを埋めようという気持ちが展示をより興味をもって見てもらえることにつながると思います。

我々は、研究機関という立場で環境教育をやっておりますので、色々制約条件がありまして、十分にはできませんが、我々の持っている専門的な知識とか特殊な技術とかを活用し、楽しみながら公害や環境について勉強してもらおうと努力しています。

自然を教材化するにあたっての理念

富樫 学校とは一味違った実践ご苦労様です。

次にこれから先に向けて、特に環境教育推進という立場から、自然をどう教材化していったらいいか。これは非常に大きな質問で、具体的には皆さん自身がお持ちの環境教育の理念みたいなものもおききたいと思います。それからまた、学校というのは、かなり学習指導要領にそって色々条件づけられているわけですが、この学習指導要領と御自分の持っている理念とをかみあわせながら、これから先やっていきたいと思っておられることをお話し下さい。

橋上 まとめて言うのは苦手なんです、私なりに考えていることと、学習指導要領との兼ね合いはどうとらえていくかをお話します。環境教育は、やはり子供たちが色々学習体験を積むことによって、自分の身のまわりの自然現象を的確に考察する力がついてくる、これをベースにしないととにかく薄っぺらなものになるような気がしてしょうがないのです。それでは理科の教育だけしっかりしていれば環境教育になるんだろうかと考えてもいいでしょうか。中学生をみていますと、

彼らは自然とか社会の環境について好ましい姿を望んでいます。理想的ないいものとしてとらえたい、自分たちはそういう中で生きていきたいという、自然とか社会の環境に対して非常に潔癖なところがあるような気がするんです。そういう潔癖さというようなものに、もっともっと訴えかけ、またそれを育てていく、そういう教育が、小学校の低学年からやっていかなければいけないと思います。だから単に理科の教育だけしっかりやっていけばいいのではなく、潔癖さあるいは感性に訴えかけ、育てていく教育も一方で必要だということです。そうすると私は環境教育というのは、理科の教育をしっかりとやっていくという軸が1つあって、もう一方に、子供たちの潔癖さあるいは感性に訴えかけていくという軸があって、その2つの軸による座標の中で、環境教育プログラムを作っていきたいという理想をもっているんです。

小島 私は高校の化学の時間に、多摩川を使って、化学を教えようとかかなりだいそれた考えを持って取り組んできたわけです。まあ完全に全部を網羅することは確かにできないんですが、かなりの部分多摩川の水質を利用してやってこれました。理論化学はもとより有機化学でも将来使う予定ですが、最終的には地球化学的な自然観の形成を理念としています。先ほども言いましたが、自然界にある物質の分布、起源、移動あるいは物質間の因果関係をおさえておけば、おさえることによって環境をきれいにしていくためには何が必要なのか、あるいは究極のところ何が汚くする原因なのかということも当然出てくるであろうと思います。そういう意味で、地球化学的なものの見方を高校化学の中で育てていくと、間接的には環境教育になる。私は環境教育を特別とらえて扱うのは望ましくないと思います。色々な科目との抱き合わせになるかもしれませんが、化学の先生が視野を広げて環境の化学的な面を取り扱うとか、物理の先生が物理的な考えを取り入れながら環境を理解させていくというふうには、色々制約はありますが、とにかく教科、科目全体で環境を教え、生命を守ることの尊さを教えていきたいと思います。

岸本 環境の授業を色々実践してみると、やはり教科の一部を削るのは非常に難しい。そこで今は理科とか社会とかの教科からはっきりと離して独自の目標を作って実践しています。そうしますと我々教師も子供たちもすっきりします。もちろん、現実的には教科の枠を組んで、小島先生のように工夫しながらやっていくことも大切だと思います。

富樫 それでは狩山さん、社会教育という立場での環境教育の理念についてお願いします。それから、そういう立場に立った時、学校教育に対して注文があると思

うんですけど。

狩山 学校教育の場で環境教育に取り組んでおられる先生方の立場と社会教育として環境教育に取り組んでいる我々地方自治体の立場はかなり違うように思いました。そこで、今後はそれぞれの立場の人が十分意見交換し、相互理解を図ることが期待されると思います。

では、私の立場から環境教育の対象について考えてみますと、現在自然保護教育イコール環境教育と理解されがちではないかと思いますが、別の見方もできると思います。日本の総人口の数十％は都市部に住んでいて、十分に自然に恵まれた生活をしているわけではありません。そこで都市部には都市部にふさわしい環境教育への取り組みがあってよいのではないかと思います。その際、地域性ということが、絶対に必要だと思うんです。全国一律のカリキュラムとかプログラムを作って、さあ使ってみてくださいというのではなく、地域で工夫して作られたものを利用するほうがよいのではないのでしょうか。その折には地方自治体の機関といわず、他の機関においても、専門知識を持っている人をもっと利用したらよいと思います。私は地方自治体の研究機関に所属する者としてさらにもお願いしたいのですが、環境調査の方法についてもその他のことについても専門知識を持っている者がいるわけですから、どんどん利用してほしいと思います。

つぎに話したいことは、人間は自然に全く手をつけずに生きていくことはできず、衣食住を確保するためには、何らかの形で自然を利用しなければなりません。人間が自然と共存しようとする、必要悪という言葉が妥当かどうかわかりませんが、ある意味で線引きをすることが必要になると思います。そこで、何を抛り所に、どこで線引きをするかについて考え、決断する力をつけることが環境教育の目指すものだと思います。例えば、生活の中で、矛盾だらけのものをそのまま体験的に学習してもらおうのも1つでしょう。

** 研究者・行政に対しての要望

富樫 今、研究者・専門家をもっと利用してほしいとの発言がありましたが、学校の立場から研究者・行政に対して何か要望がありましたらどうぞ。

小島 やっぱり、どこでどんな資料が入手でき、どんなことが調べられるかを知りたいですね。汚水処理場とか浄水場とかありますけど、そういうものの位置づけとか仕事の内容および内部の機構とか細かいことがもっとわかると生徒が色々な因果関係をつかむのに役立つと思います。

橋上 体験学習はもちろん大事なのですが、やはり学習の中ではアカデミックなデータをもっと教材として活用する目をぼくらは持たなければならないし、そのためにアカデミックなデータを是非とも研究所等でお作りいただきたいし、作ったデータをいただきたい。

岸本 6年間実践をやってきた中で、やはり、こういう問題をききにいいののかとか、どこまで入っていいのののだとか、我々もつかみきれなかった。ところが、実際に飛び込んでみますと非常に大事な施設を見せてくれたりしまして、驚いたり感激したりしました。そういう意味ではもう少し積極的に利用してほしいという姿勢を見せた方がいいと思います。

富樫 非常に長い時間ありがとうございました。今日は小中高という学校教育の立場からの方と、研究者でなおかつ社会教育の立場の方が一緒になって色々なことを話し合ってもらいました。こういうことはあまり例がないのではないかと思います。最後に船橋小学校の実践研究のテーマを借用して言いますと、生涯を通じて、自然を探り社会を見つめて、そしてそれぞれが持っている仕組みを見抜いた上で、その上に立って望ましい環境を作っていくということのための場面設定をそれぞれのところでやる必要があるということ強く感じさせられました。

水の分子量測定

都立三鷹高校 大町忠敏

1. はじめに

水の分子量は18と覚えているけれど、本当にそうなのか？ もしそうだとすると、それは偉い大化学者が調べたり、大学の立派な機械を使わなければ調べられないことで、高校生には調べようがないことなのではないか、ということで、高校生に出来るような水の分子量測定方法を考え、試してみた。その結果、意外と簡単に18に近い数字が得られたので紹介しようと思う。

2. 実験を考えるに当たって

水は液体のときは水素結合で一部が会合していると考えられるので、凝固点降下や沸点上昇ではたとえ値が得られても18には近くないと考え、気体状態の水の分子量を測定してみることにした。教科書には、四塩化炭素を沸騰水中の九底フラスコ中で気化させて測定する方法がよく出ている。しかし、水を沸騰水中で完全に蒸発させることは無理なので、沸騰水中ではなく油浴を使うことを検討してみた。これは、油が測定用フラスコの周りに付着してしまい、たとえ油をきれいに拭いたとしても質量に誤差が出てしまうと思われるので不適当と考えた。水のように揮発性で、しかも120°C程度の沸点を持つ液体を考えたが、高温にして蒸気が発生することを考えると恐ろしくなって試みなかった。

次に、逆にフラスコ内の圧力を下げ100°C以下で水を蒸発させることを検討したが、手元にあるマンメーターは250mm Hg以下でしか使えず、そうすると1lのフラスコを使ってもフラスコ内の水蒸気の質量は約0.25g以下なので、難しい装置を組む割に誤差が大きいのではないかと考えて取り上げないことにした。そこで、電気定温乾燥機を空気浴として用いる方法を行うことにした。

3. 実験

基本的には、沸騰水中で四塩化炭素を蒸発させて分子量を求める実験と同じであるが、加熱が沸騰水中ではなく電気定温乾燥機中で行う点が異っている。

(1) 器具

電気定温乾燥機、360°C温度計(200°Cくらいまでが測れるもの)、三角フラスコまたは平底フラスコ(500mlまたは1l)、メスシリンダー、天秤(0.01gまで測れるもの)、アルミホイル、針、軍手、純水。

(2) 操作

ア 電気定温乾燥機を120~150°Cに調節する。

イ フラスコの質量を測定する。

ウ フラスコに5mlの純水を入れ、フラスコの口にアルミホイルをかぶせ、針で小さな突を開ける。(穴の大きさについては井上先生の文献¹⁾を見ていただきたい。)

エ 乾燥機の中にフラスコを入れる。温度はフラスコ中央と同じ高さ付近を測る。加熱時間は、25~35分が適当。水が完全に蒸発した時にフラスコを取り出すのが最適。中を見るには懐中電灯を使用した。

オ 乾燥機内の温度を読み取り、フラスコを取り出し放冷する。やけどに注意し、軍手を使うとよい。放冷時間は40分~1時間くらいがよい。

カ フラスコの内容容量、室温、大気圧を測定する。

(3) 天秤について

100°C、1気圧における水蒸気1lの質量は約0.6gであるから、測定に使うフラスコは500ml以上ほしい。そうするとフラスコの質量は150g以上になる。そのとき、0.01gのオーダーで測定できる天秤が必要になる。本校で使っている電子皿直示天秤は、300gまでは0.01g、3kgまでは0.1gのオーダーで測定できるので、これを使用した。

4. 結果と考察

(1) 放冷時間

乾燥機から取り出して天秤に乗せられる程度の温度になったころから、時間とともにフラスコの質量の変化を測定したら表1のようになった。この値から放冷時間は30分以上は必要といえる。これは、ガラスの表面への大気中の水蒸気の吸着平衡のためと思われる。

表1 放冷時間とフラスコの質量(g)の変化

時間*	25(分)	40	55
1 l フラスコ	279.36	279.38	279.39
500ml フラスコ	164.95	164.96	164.97

*乾燥機から取り出してからの時間

表2 分子量の測定結果

	1 l フラスコ			500ml フラスコ		
加熱温度(°C)	140	123	115	140	123	115
加熱時間(分)	30	40	70	25	40	70
分子量	16.6	16.7	16.4	16.3	17.0	16.7
分子量(補正)	17.3	17.4	17.1	17.1	17.7	17.4

(2) 分子量

分子量は気体の状態方程式を用いて求めた。なお、大気圧は水銀気圧計を用い、説明書どおりの補正を行った。結果は表2のようになった。

(3) 加熱時間と分子量

乾燥機を一定温度に保っておいて扉を開けると、120~140°C の場合、乾燥機内の温度は 10~20°C 下がるが、5~10分で元の温度になった。よって、フラスコを入れる時は手早く行えば大丈夫ということになると思う。

加熱温度を一定にして加熱時間を変えたとき、得られた分子量と時間の関係は図1のようになった。140°Cでは、加熱時間は25~30分ぐらいが適当といえる。このように加熱時間を気にしたのは、乾燥機内が暗くて水が蒸発し終わった時点がはっきりしないためである。慣れると懐中電灯の光で蒸発し終わる瞬間が見えるようになる。なお、水が蒸発して5分以内に取り出すと良い結果が得られた。

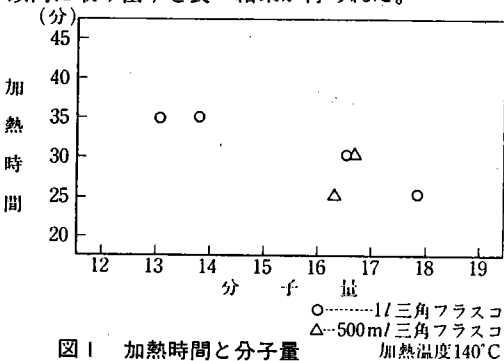


図1 加熱時間と分子量

(4) 加熱温度と分子量

加熱温度と分子量の関係は図2のようになった。115~140°Cの範囲なら、ほぼ同じような値が得られるといえる。ただ、115°Cでは約5mlの水が蒸発するのに70分近くかかったので、時間がかかりすぎるという意味から、もう少し温度が高い方が良かった

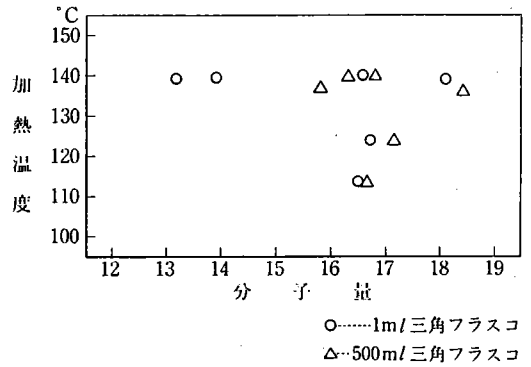


図2 加熱温度と分子量

といえる。

(5) 水蒸気圧による補正

神奈川県立座間高校の井上先生が指摘しているように、放冷後のフラスコ内の蒸気圧の影響は無視できない。次の式に従って補正を行うと、1 l のフラスコの場合、約0.02gの空気からの浮力を受けていることになる。これは、水の分子量に換算すると、約0.6~0.7の増加に匹敵する。なお、大気湿度は空気のみかけの分子量29の中に含まれてくるので大きな誤差とはならない。

$$\frac{P_{H_2O}}{760} V = \frac{w_3}{29} R(273+t)$$

$$\frac{P}{760} V = \frac{(w_2 - w_1) + w_3}{M} R(273+t)$$

V: フラスコの内容積, P: 大気圧, P_{H_2O} : 水の蒸気圧, w_1 : フラスコの質量, w_2 : 液化後の質量, w_3 : 空気の浮力, t: 室温

5. まとめ

この実験方法は、前にも記したように従来の四塩化炭素を用いる方法と基本的に同じである。しかし、四塩化炭素を用いる方法では、水に浸っていないフラスコの首の部分で液化が起こり、これで大丈夫かと高校生に素朴な疑問を起こさせてしまうことがあった。この点が改善されたこと、さらに身近な物質である水を試料にできることが特徴といえる。ただし、使用器具が各高校に1, 2 台しかない電気定温乾燥機であること、一つの測定が終わるまでに1~2時間かかることから、化学クラブ向きの実験と考えている。

参考文献

1) 井上友昭「化学教育」34, 335(1986)

1 IIIA 28

水および各種溶媒の分子量測定
(三鷹高校) 大町 忠敏

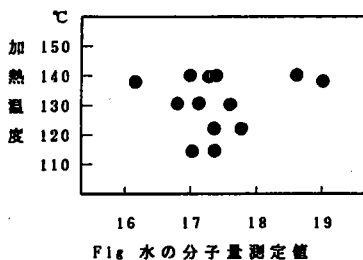
1. 水の分子量は18であるが、高校の教科書でそれを実際に測定しているものはない。高校のレベルで水の分子量を測定する方法を考案してみた。

水は液体のときは水素結合で一部が会合していると考えられるので気体状態の水の分子量を測る方がよいと考えた。高校の教科書によく出ている方法は、沸騰水中に入れた丸底フラスコ中で四塩化炭素を気化させるものであるが、この方法では水を気化させられない。水を気化させるためには減圧下、または油浴中で実験しなければならないが、検討した結果不適当であった。本実験では空気浴中で水を気化させることにした。

2. 空気浴として電気定温乾燥器を用いた。これを120~150℃にセットし、約5 mlの水が入った1 Lまたは500 mlの三角フラスコを乾燥器中に入れた。フラスコはアルミ箔でふたをし、針で穴をあけておく。加熱は水が蒸発し終わるまで続け、水が蒸発きった時の温度を記録した。フラスコを取り出し、放冷した後蒸留した水の質量を求めた。

3. 分子量は気体の状態方程式を用いて算出した。また放冷後のフラスコ内の水蒸気に働く浮力を考慮して補正を行った。加熱温度を変えて測定した結果を Fig に示す。ほとんどの値が16~19の間であった。分子量で±1の差は誤差5.5%であるが、大体この間に入っている。高校生の場合、浮力による補正は必要がないと思われるので、その場合は値が少し小さくなる。クラブの生徒に追試した結果では約19という値が得られた。

同様の操作で CCl_4 , CHCl_3 , $\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{Cl}$, CCl_2CCl_2 の分子量を測定した (Table)。蒸気圧による補正は行っていないが、どれもほぼ2%の誤差範囲に入っている。



4. 本研究の測定方法は、水の場合5~10%の誤差が出てしまう。これは分子量が小さいためで分子量では1~2の誤差である。分子量が大きくなっても、1~2の誤差なので高校レベルの実験としてはよい方である。また沸点が100℃以上の物質でも実験でき比較的よい値が得られるのが特徴である。ただしこの方法は実験時間が1時間以上かかること、使用器具の数の関係からクラブ向きの実験とえる。

	bp	mol wt	測定値
H ₂ O	100	18.0	17.4
CCl ₄	76.7	153.8	152.0
CHCl ₃	61	119.4	117.1
CH ₂ ClCH ₂ Cl	83	99.0	97.2
CCl ₂ CCl ₂	121	165.9	165.1

Table 各種溶媒の分子量測定値

1) 井上 友昭, 化学教育, 34, 67 (1986)

第 II 部

河川水の有機汚濁に関する研究

河川水の浄化に関するモデル実験（1）

東京都立東村山高校 大野 弘
東京都立立川高校 小島 和雄

東京都立立川高校 野田 為久
他 別 記

1. はじめに

本研究は、多摩川の水質調査の教材化をめざす一連の研究の一環として行われた。水質調査の教材化は、河川水を純粋化学的のみならず、物理的、生物化学的にみることにより自然を多面的に理解させ、ひいては環境科学教育の一助にしようという目的のもとに行われている。

最近の新聞報道によると、多摩川中流域の生活雑排水による有機汚濁はかなりひどく、川の自浄能力をこえているのではないかということだった。そこで今回の研究では、川の自浄作用がどういう機構でおこるかを実験室のモデルで簡単に示すことを工夫してみた。

2. 方法

2-1 有機物濃度測定法

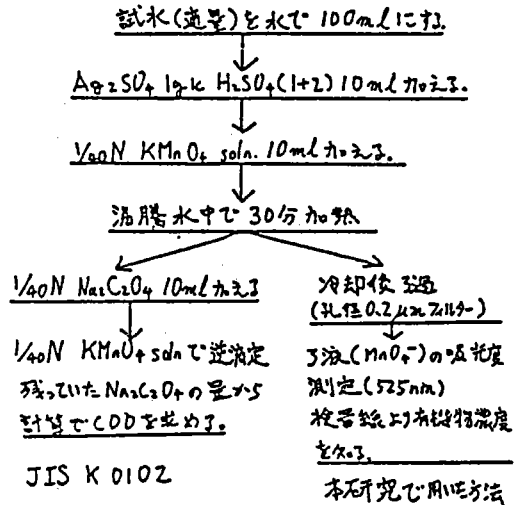
浄化機構のモデル実験の前に、有機物濃度の測定法が確立されねばならない。教材化ということ考えると、簡単な操作で、短時間に、学校にある器具を用いて、しかもある程度の再現性がある測定法が要求される。次に代表的な有機物濃度測定法を紹介する。

1. TOD 全酸素要求量
2. TOC 全有機炭素量
3. COD 化学的酸素要求量
4. BOD 生物化学的酸素要求量

1及び2は大がかりな装置を用いるため、本研究に適さない。4は原理的に本研究に最も適しているのだが、操作がむずかしく、熟練しないと再現性が悪く、1検体あたり5日間かかるという欠点がある。3は操作が比較的容易で、再現性も満足できる程度にあり、1検体あたり1時間ほどで測定できるなどの利点がある。しかしJISによる硫酸酸性過マンガン酸カリ酸化法のCOD測定は、シュウ酸塩を加えての逆滴定という操作を含み、生徒が行ったときに再現性の低下と測定時間が長くなるという欠点はなお避けられない。そこで本研究では、酸化後に

残留している過マンガン酸イオンを吸光分析にかけることにより直接有機物濃度を知る測定法を考えた。次にCOD測定法（過マンガン酸カリ法）と本研究で用いた方法を図1に記す。

図1



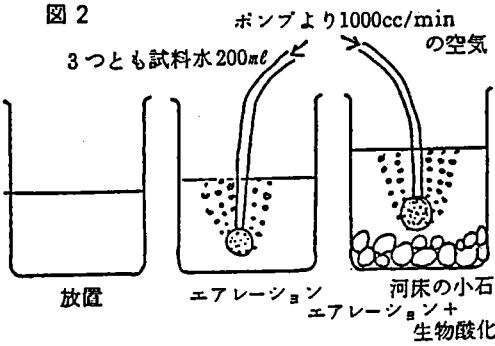
2-2 浄化機構のモデル化実験

河川水の自然浄化の要因として、今回は流れによる空気、殊に酸素の供給（エアレーション）と、微生物による酸化をとりあげた。モデル実験では、ピーカー中の試料水に水槽用のモーターで毎分1,000ccの空気を送りこむことで流れによるエアレーションの代わりとし、河床の小石を入れることで微生物による酸化分解をおこらせようとした。試料水をそのまま放置したものと、エアレーションのみをしたもの、さらに小石を入れてエアレーションをしたものの三つの検体の有機物濃度を経時的に比べることにより、有機分解に対するエアレーションの効果及び生物酸化の効果が見られるはずである。

（図2参照）

モデル実験に使う有機物は、系を単純にするため1種ずつにすることにした。選定に際して

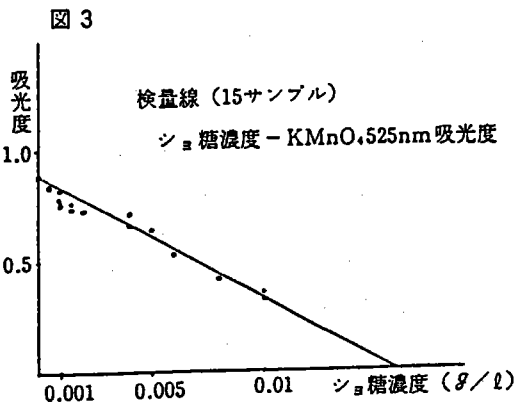
次の点を考慮した。生活排水中に含まれるものでCOD値が測定しやすい値をとるもの。COD値がBOD値に近いもの（自然の河川浄化は主として生物酸化によるのでBODが最もその程度を表す）。揮発性の少ないもの。これらの条件から今回はショ糖とブドウ糖を試料とすることにした。ショ糖は0.6 g/L、ブドウ糖は1.0 g/L水溶液とした。



3 結果と考察

3-1 検量線

ショ糖水溶液の濃度と、測定操作を施した後の吸光度との検量線を図3に記す。



15検体について調べた結果ショ糖濃度0.001~0.01 g/Lの間では、ほぼ直線にのることがわかった。したがって、次の浄化のモデル実験での濃度測定は試料水を1 ml として水で100 ml にすればよいことになる。またこのショ糖濃度をBODに換算すると、およそ0.6~6.4 mg/Lとなり、多摩川中流域のBOD 2~9 mg/Lによく対

応しているので、河川水の有機物濃度測定にも本法は有効となるであろう。

3-2 浄化機構のモデル化実験

0.6 g/Lショ糖水溶液（図4）、及び1.0 g/Lブドウ糖水溶液（図5）についてそれぞれエアレーションと生物酸化の効果を調べた結果は次のとおりである。

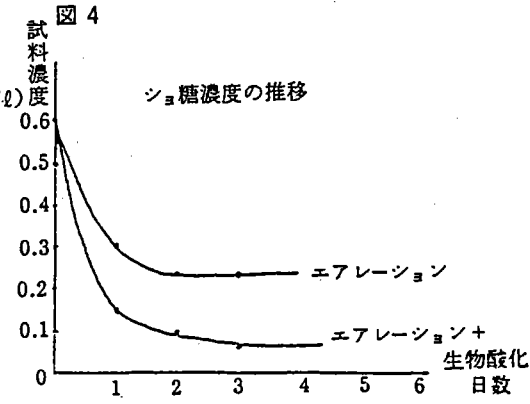
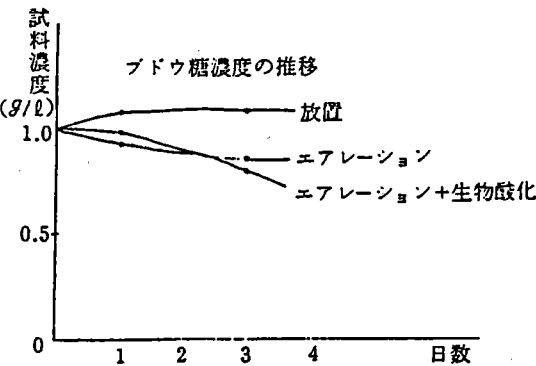


図5



ショ糖水溶液もブドウ糖水溶液も1日から3日の間にエアレーション及び生物酸化の効果がはじめ、殊に3日をすぎると生物酸化の効果が大きくきいてくるのがわかる。今後はより定量的な実験を工夫し、生徒が自らの手で河川の浄化の機構を探るようになりたい。別記協力者 三鷹高校・大町忠敏・大平健二 城西高校・後藤 豊 小石川高校・望月和幸 瑞穂農芸高校・梶山正明 忠生高校・塚越 博 第二商業高校・吉本千秋 立川高校・中村敦子 埼玉県環境部水質規制課・東島正哉氏

河川水浄化に関するモデル実験(2)

—高校化学における多摩川の水質の教材化に関する研究(第3報)—

○都立東村山高校	大野 弘	城西大付城西高校	後藤 豊
都立第二商業高校	吉本 千秋	都立神代高校	鈴木 路子
都立瑞穂農芸高校	掘山 正明	都立忠生高校	塚越 博
都立立川高校	小島 和雄	都立北高校	大平 健二
都立三鷹高校	大町 忠敏	都立立川高校	野田 為久
都立多摩工業高校	川合 文夫	都立小石川高校(定)	望月 和幸

1. はじめに

本研究は、身近な自然環境に生徒の目をむけさせることにより、自然に対する総合的な理解を深めさせるとともに、調査・研究の課程で基礎的な化学の知識・技能をあたえようという意図のもとになされている一連の研究の中間報告である。今回は、河川の有機汚濁の指標のひとつであるCOD測定に注目し、その測定法の簡易化と、それを使っての河川水浄化機構のモデル実験について報告する。

今回報告する内容は主に都立立川高校と都立東村山高校の化学部の生徒が、発表者中の教員とともに行ったものである。かれらはこの研究を通して、河川水の汚濁の原因やその浄化機構、また、酸化還元滴定や吸光分析について、いくばくかの知識を得たはずである。また、身近な河川についての見方の変化についても後に報告したい。

河川水の有機物濃度測定のための直接的な方法としては次の四つがある。

1. TOD 全酸素要求量 試料水を燃焼させそのときに必要な酸素の量を測定する。
2. TOC 全有機炭素量 試料水を燃焼させそのときに発生する二酸化炭素を測定し、炭酸イオンや炭酸水素イオンに起因するものを差し引いたもの。
3. COD 化学的酸素要求量 試料水を過マンガン酸カリウムや二クロム酸カリウムなどの酸化剤で酸化し、そのとき消費された酸化剤の量で有機物濃度を表す。
4. BOD 生物学的酸素要求量 一定期間試料水を密閉貯蔵し、有機物を微生物により分解させそのあいだに消費された酸素の量を測定し、有機物濃度の指標とする。

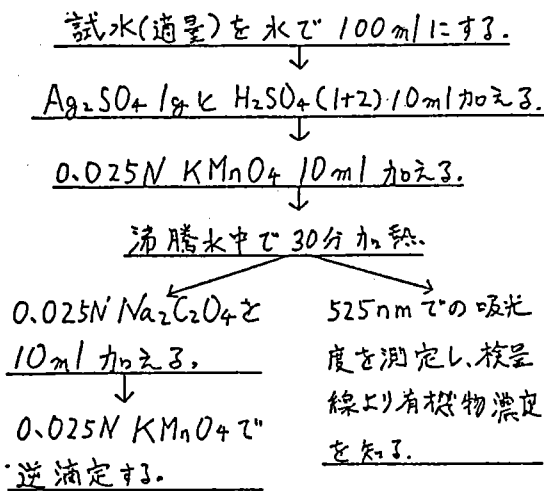
1. 及び 2. は再現性が良いが、大掛りな装置を必要とするため、本研究には適さない。3. 及び 4. は簡単な器具でできるが 4. は再現性を高めるためには、かなりの技術を要する。したがって、本研究ではCODを主として用い、補助的な手段として臭いや濁りなどもみることにした。

最近の都市河川における有機汚濁の原因としては、家庭からの生活排水を重く見ることが一般的(1)である。工場排水は水質汚濁防止法等により規制されているが、一般家庭の生活排水は無規制に近いからである。東京都の代表的な河川の多摩川において、中流域の有機汚濁が高いのも生活排水の影響が大きいのだろう。

河川の浄化の機構としては、流れによる空気中の酸素の取り込みと、その酸素による有機物の直接酸化分解、及び溶存酸素を使つての微生物による生物酸化分解が考えられる。一般に流速の大きい川がきれいなのは溶存酸素量が多いからである。今回の研究では流れによる酸素の溶解は、エアープンプによる空気の送り込みでシュミレートし、水中の微生物については、きれいな河川の河床の石を試料水に入れることにより石の表面についている微生物の働きを期待することにした。

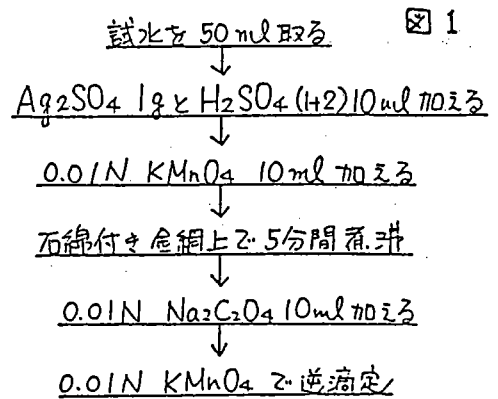
2. COD測定法

COD測定には、図1のフローチャートに示す方法aおよびbを用いた。なお、参考として日本工業規格による工場排水試験法(JIS K 0102)記載の方法を付記する。



JIS法

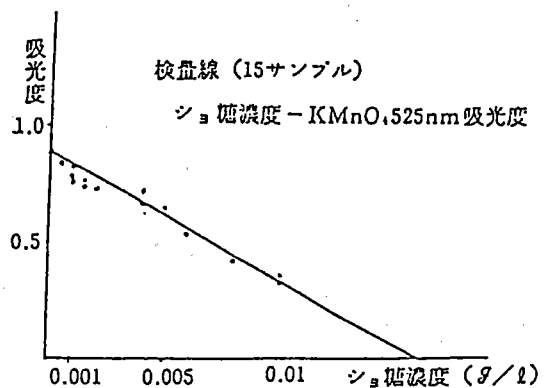
方法 a



方法 b

JIS法および方法bでは、測定ごとに過マンガン酸カリウム溶液を標定するとともに純水を用いた空試験を行い測定値を補正する。方法aは、生徒が酸化還元の逆滴定に慣れていなかったのと吸光分析器を使用させるために大野らが考案した(3)ものであり、方法bは参考文献(4)によるJIS法の簡便法である。方法bは、検量線を作る必要上単純な成分組成の試料水に適し、最も簡便で再現性も良い。方法bはJIS法に近い値が出る。次の浄化機構のモデル実験ではショ糖及びブドウ糖を用いたものには方法aを、河川水を用いたものには方法bを適用した。

図2



3. 浄化機構のモデル実験の方法

先に述べたように、河川水の浄化機構を実験室で再現するために図3の装置を考えた。流れによる酸素の溶解のかわりにエアーポンプで空気を送り込みきれいな河川の河床の小石を入れることにより微生物を供給した。エアーポンプと試料水とのあいだの装置は、ポンプによって送られる空気を湿らせ、試料水の蒸発を防ぐものである。エアーポンプの能力は交流100Vで1000ml/分であり、電圧を変化させることにより、送られる空気（以下、エアーレーションとよぶ）の量を加減することが出来る。

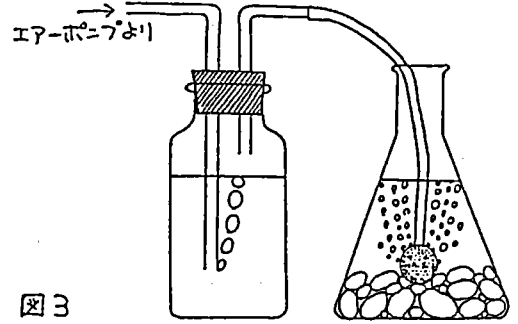


図3

今回の実験では、試料水として0.6g/l ショ糖水溶液、1.0g/l ブドウ糖水溶液、空堀川の水の三種を用いた。空堀川は東京都の西北、東村山市付近を流れる小河川で、主とし雨水及び付近の住宅の生活雑排水が流れ込んでいるかなり汚れた川である。ショ糖やブドウ糖の水溶液を選んだのは、生活排水中の炭水化物を考えてのことであり、一成分系なら解析が容易であろうと予測したからである。

ショ糖水溶液及びブドウ糖水溶液は200 ml取り、毎分1000mlのエアーレーションを行った。微生物の供給用としては多摩川日野橋付近の河床の小石を用いた。それぞれ、放置したもの、エアーレーションのみ行ったもの、小石をいれてエアーレーションしたもの三つを比べた。

4. 結果と考察

図4

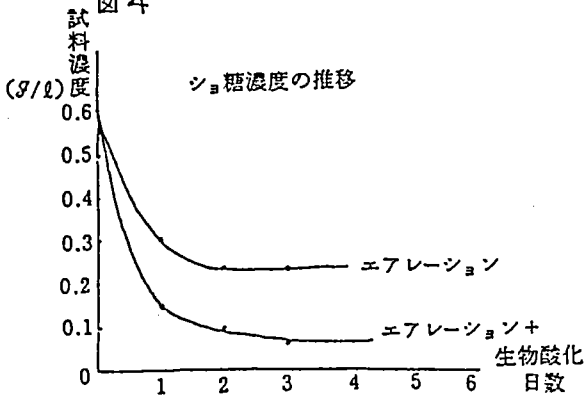
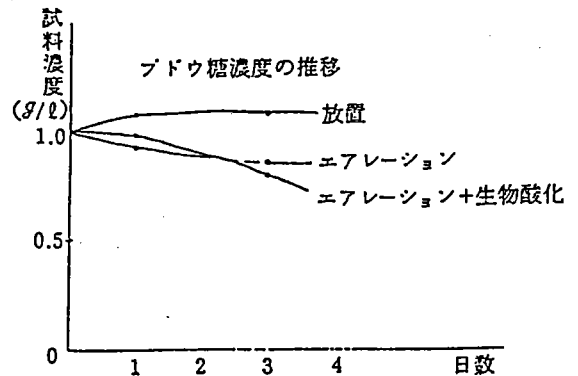


図5



0.6g/l ショ糖水溶液（図4）、1.0g/l ブドウ糖水溶液（図5）についてそれぞれエアーレーションと小石を入れたことによる生物酸化の効果を調べた結果は上のおりである。どちらもエアーレーションの効果は1日目から、生物酸化の効果は3日目あたりから顕著に現れる。エアーレーションによる化学的な酸化は比較的速いのに対し、生物酸化は微生物がある程度増加しないと効果が現れ無いからである。

空堀川の水を使った浄化のモデル実験の結果を表1に示す。COD値は一様に下がっていて差が無い。それにたいして、濁りや臭いについては明らかなエアレーションの効果及び生物酸化の効果があるように思える。この結果からは、エアレーションや生物酸化により本当に水がきれいになるのかは判明しない。しかし、見た目や臭いについての改善があることは、一般的に水質の改善を予想させる。これはCODで促えられる部分以外の有機物濃度の問題なのかは、見た目や臭いと水質とは相関がないのか、今後の研究でははっきりさせる必要がある。エアレーションの量を増加したり、時間を長くしたり、また微生物の供給法を考えてみるとともに、COD以外の有機物濃度指標（BODが望ましい）も考慮すべきであろう。

表 1	COD	濁り	臭い
採取直後	9.3	汚い灰濁	弱い下水臭
7日間放置	5.0	シ	強い下水臭
7日間エアレーション	4.8	やや透明	無臭
7日間エアレーション +小石	4.9	かなり透明	無臭

5. まとめ

今回の研究の課程で、生徒たちは都下の河川の汚濁の大きな原因は自分達の生活に伴って出る生活排水であることを知った。合成洗剤等が河川にどういふ影響を与えるかということにも興味を持ってようである。また、エアレーションにより、身近な「ドブ川」の濁りや臭いがなくなったことも驚きだったようだ。浄化が定量的につかめなかったのは残念だったが、生徒が身近な環境に目を向け、その浄化の方向を探ろうという姿勢がでてきたことは今回の研究の大きな収穫だった。今後は、都市河川の汚濁の1日の中での経時変化等を調べ、自分達の生活のリズムと河川の水質との関連などつかめたら、さらに身近な環境への関心が高まることと思う。また、この研究のなかで、吸光分析や酸化還元逆滴定等授業ではあまり経験できたことを体験したことも生徒には喜びであったようだ。さらに生徒とともに河川水質の問題を考えていきたい。

参考文献

- (1) 読売新聞 12月2日付夕刊 「多摩川中流汚染進む」
- (2) 小島和雄他 日本理化学協会「札幌大会研究発表資料集」(1985)
- (3) 大野弘他 東京都高等学校理科教育研究会 理科部会「研究発表収録」
25, (1986)
- (4) 日本分析学会北海道支部編 新編水の分析
- (5) 日本工業規格「工業排水試験法」JIS K 0102
- (6) 須藤隆一編 講談社 「環境浄化のための微生物学」

河川水の 有機汚濁の研究

大野 弘 都立東村山高校

1. はじめに

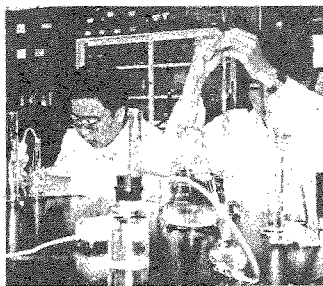
高校の化学教育においては、系統的な学習とともに身近な自然環境を教材に、自然に対する総合的理解を育てることも必要であろう。今回報告する内容は、都市の小河川の有機汚濁調査等をとおして、自分たちの生活と河川水との関係を学ばせようというものである。

都市河川の有機汚濁の一因として、住宅からの生活排水が注目されている。⁽¹⁾ 住宅地の多い中流域の汚濁が、上流はもちろんのこと、工場地帯の下流域より大きいことさえある。工場排水の水質は法的に規制を受けるが、集団住宅以外の生活排水は無規制に近い。そこで、今回は生活排水に注目して河川水の調査研究を行うことにした。

河川水の有機汚濁の指標として、生徒にも測定が可能で、かつ河川水の汚れを表すものとして妥当と思われる COD(化学的酸素要求量)を用いた。まず数度の河川水の COD 測定を行い、生徒が操作に慣れたところで1日の COD の経時変化を測定した。次に、生活排水中に含まれる身近な物質の COD を測定して、河川水の COD と比べた。最後に、河川水を浄化させる簡単なモデル実験を試みた。

2. COD 測定法⁽²⁾

COD 測定は図1の操作で行った。これは JIS の工場排水試験法の簡易法で再現性は JIS 法に比べてそう落ちない。図中の過マンガン酸カリウムのファクター F は、測定時にシュウ酸ナトリウ



試水 V ml を取り、純水で約 50 ml にする。
 \downarrow
 Ag_2SO_4 1g と H_2SO_4 (濃硫酸を4倍希釈) 5 ml 加える。
 \downarrow
 0.01N KMnO_4 10 ml 加える。
 \downarrow
 石綿付き金網上で5分間煮沸
 \downarrow
 0.01N $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 10 ml 加える。
 \downarrow
 0.01N KMnO_4 で滴定 (KMnO_4 x ml 使ったとする。)

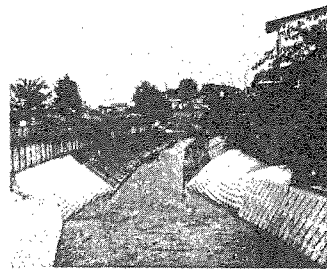
$$\text{COD}(\text{mg/l}) = \frac{1000}{V} \times F \times 0.01 \times 8 \times (x - a)$$
 F …… 0.01N KMnO_4 のファクター
 a …… 空試験値

図1 COD測定法

ムで標定して求め、空試験値 a は、試水の代わりに純水を用いて同じ操作を行ったときの過マンガン酸カリウム消費量である。

3. 空堀川の COD 経時変化

調査対象は、東京都の西北を流れる都市小河川の空堀川で、採水場所は東村山高校付近の住宅地内である。この付近には工場はなく、生活排水が流れこみ、河川水は灰濁色でやや下水臭を有す。



昭和61年7月15日 COD 経時変化を図2のグラフで示す。早朝に COD が低く、午後7時ころ高くなることは、一般家庭の生活排水のリズムと合っている。この河川は、雨水、冷却水、二次処理水などの比較的 COD が低い水に、生活排水が混入しているものと考えられる。

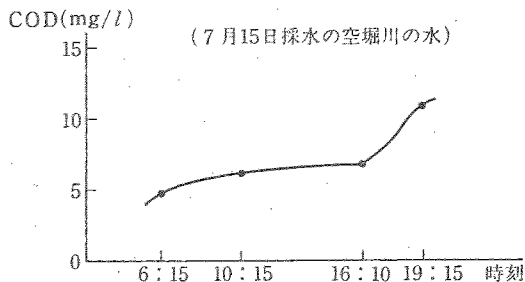


図2 河川における COD 値の経時変化

4. 生活排水の COD

生活排水中に含まれる身近な物質の COD 測定の結果が表1である。CODの測定は 1~10mg/l くらいの濃度で行うため、表の測定条件のように希釈した。したがって、河川水の測定より誤差が大きい可能性がある。この測定値からすると、これらの物質は 100倍から 1000倍に希釈されても河川を汚すことがわかる。生徒たちは身近な物質の COD の高さに驚いていた。

表1 生活排水のCOD

	測定条件	原液COD
牛乳	10,000倍希釈	17,000mg/l
米のとぎ汁	1合の米を1lの水でといたものを原液として、それを1,000倍希釈	900mg/l
中性洗剤	10,000倍希釈	34,000mg/l
ショ糖水溶液 1g/l	100倍希釈	1,090mg/l

5. 河川水浄化のモデル実験

自然の河川では、流れによる酸素の溶けこみと、水中(岩石に付着したものも含め)の微生物による生物酸化で有機物が分解され浄化される。下水処理場等でも汚水中に大量の空気を送りこみ、水中の微生物の活動を盛んにして浄化している。そこで、試水中に空気を送りこむことにより、実験室でも河川水の COD を下げることを試みた。図3で河川水は 1 l とり、水槽用のエアポンプで空気を送りこんだ。

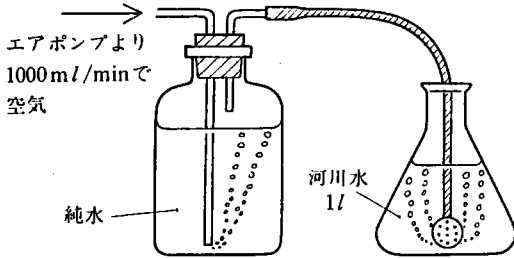


図3 浄化モデル

途中の洗ピンは空気を湿らせ、曝気による試水の蒸発を防ぐ役割である。

表2に1週間後の河川水の感覚による差異をまとめた。濁りやにおいに対する曝気効果はすばやく現れる。これは曝気による物理的、化学的效果だろう。

一方、COD に対する効果は1週間をすぎてから

表2 河川水への曝気効果(1)

	濁り	におい
採取直後	うすい灰濁	うすい下水臭
7日間曝気	かなり透明	無臭
7日間放置	うすい灰濁	やや強い下水臭

徐々に現れる。これは微生物が COD に影響を与える数にまで増殖するのに時間がかかるためであろう。あらかじめ適当な微生物を殖種すれば、より早く効果が現れるだろうか。また、一般的な生物酸化処理の限界は COD 値で最低10 mg/l くらい⁽³⁾と

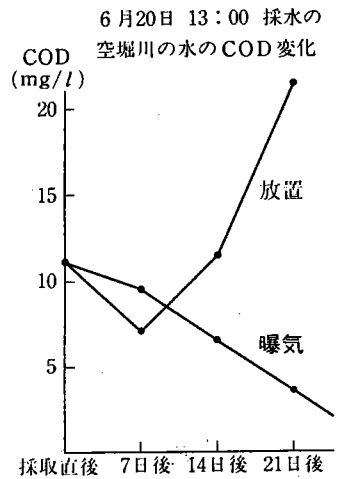


図4 河川水への曝気効果(2)

のことなので、今回のモデル実験はかなり厳しい条件だったことがわかる。放置した河川水の COD 変動は興味深い。最低になった1週間後にはミジコが大量発生したが、後にほとんど死滅した。この影響があったのだろうか、また2週間目以降のCOD増加は、嫌気性分解により、それまで過マンガン酸カリウムに酸化されなかった有機物が酸化される物質に変化したためであろうか。

6. おわりに

生徒たちは、この調査研究をとおして、自分たちの生活によって生じる排水と河川水の有機汚濁とのかわりについて再認識したようだった。河川水の COD の経時変化が、住民の生活リズムに依じていることや、身近な物質の COD がかなり大きいことには、特に興味を示した。このことだけで、都市の小河川の有機汚濁の原因を生活排水と限定することは危険だが、少なくとも生活排水が有力な一因であるということはいえよう。また、簡単な装置で河川水を浄化できることも、生徒には驚きだったようだ。自分たちの家の生活排水もこのように簡単に処理できないだろうかという声がでていた。

これからは、COD 以外の水質指標による河川水の経時変化や、生活排水の浄化モデルなどに生徒とともに取り組んでいきたい。この研究をまとめるにあたって都立瑞穂農芸高校の梶山先生、都立第二商業高校の吉本先生の御協力をいただいた。

参考文献

- (1)「読売新聞」昭和60年12月22日付夕刊記事
- (2)日本分析化学会北海道支部編「新編 水の分析」
- (3)産業用水調査会編「活性汚泥法と維持管理」

昭和61年度「研究発表集録」第26巻 東京都高校理科教育研究会理化部会(1986)

河川水の浄化に関するモデル実験(3)

瑞穂農芸高等学校 梶山正明 東村山高等学校 大野弘
第二商業高等学校 吉本千秋 他別記

1. はじめに

この研究は、環境教育という視点から、河川の水質調査研究に取り組んだものである。そのために、単なる化学的な水質調査だけに終わることなく、調査項目を都市中小河川の有機汚濁に絞ることにより、生徒が自分達の生活と河川の汚濁との間に密接な関係があることを学び、またその河川の浄化機構について教員と共に研究することができることを目的とした。

前回までの研究1)2)で、既に生徒(東村山高校化学部)は、河川の有機汚濁の指標であるCOD(化学的酸素要求量)の測定法を習得し、東村山高校近くの空堀川のCODの経時変化や生活排水に含まれる物質のCOD等について調査し、空堀川の汚濁が、自分達の生活のリズムと関係のあることを学んでいる。

今回報告する内容は、それらを踏まえた上で、日常生活上、生活排水中に含まれてくると考えられる物質のCODを測定し、生活排水の河川に対する影響を考え、また、河川水を浄化させる簡単なモデル実験によって、河川水浄化機構について、考察したものである。

2. COD測定法

COD測定は簡易法³⁾(図1)で行った、JIS法との比較では簡便である反面、ばらつきがやや大きいとされるが、CODが数mg/l~十数mg/l程度の測定条件においては、ややJIS法に比べ小さな値となる他は、再現性にさほど変わりはない。

図1. COD測定法(過マンガン酸カリウム酸性法)

本 法	操 作	JIS法(K0102)
50 ml	試料水	100 ml
4倍希釈・5 ml	↓ H ₂ SO ₄ を加える※	3倍希釈・10 ml
0.01N	↓ KMnO ₄ 10 ml加える	0.025N
直火・5分煮沸	↓ 加熱する	沸とう水中・30分
0.01N	↓ Na ₂ C ₂ O ₄ 10 ml加える	0.025N
0.01N	↓ KMnO ₄ で滴定	0.025N

$$COD = \frac{1000}{V} \times F \times 0.01 \times 8 \times (x - a)$$

[mg/l] F……KMnO₄のファクター

x……滴定値 [ml]

a……空試験値 [ml]

※ 試料水中にCl⁻が含まれる時は、当量以上のAg₂SO₄を加える。

3. 生活排水中に含まれる物質のCOD

生活排水中に含まれる身近な物質のCOD測定結果が、表1、表2である。CODの測定は、1~10 mg/l程度の値をとるように測定するため、表の測定条件のように希釈して行った。

表1. 生活排水中に含まれる物質のCOD(その1) 表2. 生活排水中に含まれる物質のCOD(その2)

原液	測定条件	原液COD
牛乳	10000倍希釈	17000 mg/l
米のとぎ汁	1合の米を1ℓの水で十分といだものを原液として、それを、1000倍希釈	900 mg/l
しょう油	10000倍希釈	73000 mg/l
みそ汁* (100g/l)	1000倍希釈	12200 mg/l

原液	測定条件	原液COD
中性洗剤 (食器洗い用)	10000倍希釈	34000 mg/l
合成洗剤* (40g/30ℓ)	40/3 倍希釈 (0.1g/l)	47 mg/l
粉石けん* (40g/30ℓ)	40/3 倍希釈 (0.1g/l)	113 mg/l

*洗濯機で使用時の濃度

*みそ汁は、標準的なみそ汁の作り方、1人前(約200ml)にみそ(中辛)約20gの濃度。

河川水のCODは、通常10 mg/l以下であるから、表1に含まれるような物質は100倍~1000倍以上に希釈されても河川を汚すことがわかる。また、表2では、通常食器洗いや洗濯に使われる洗剤も、かなり高いCODを示すことがわかる。一般に、粉石けんより分解されにくく、河川を汚すといわれている合成洗剤が、同一条件で洗濯に使用した場合、洗濯液のCOD値が、粉石けんのその半分以下という結果も興味深い。この実験結果だけから結論を出すのは非常に危険ではあるが、自分達の測定結果が一般の常識とはやや違った結果の出たことに、生徒は興味を示した。

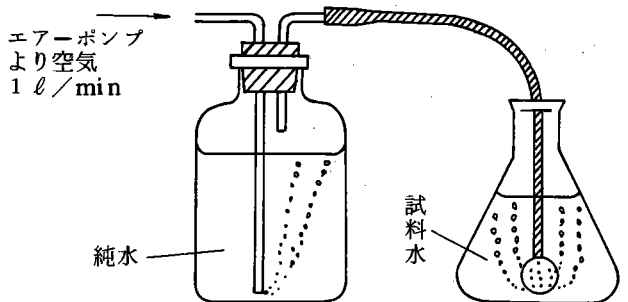
4. 河川水の浄化モデル実験

自然の河川では、その流れによる酸素の溶けこみと、水中や河床に付着した微生物による生物酸化で、有機物が分解され浄化される。下水処理場でも汚水中に大量の空気を送り込み、微生物の活動を活発にして、浄化を行っており、最近では実際の河川に水車を使って空気を送り込み、浄化する試みもなされている。

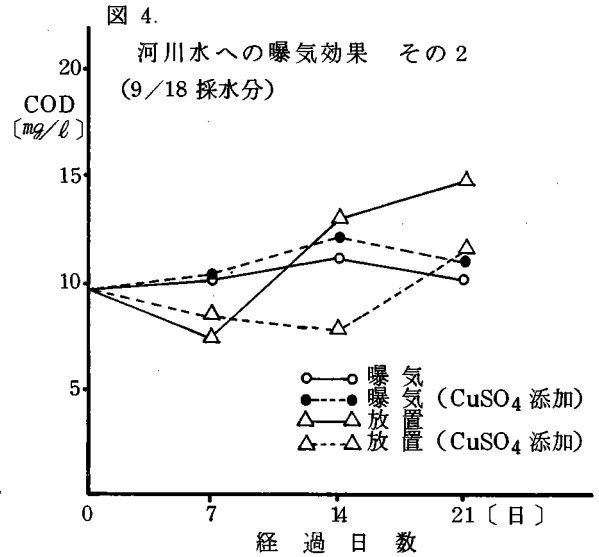
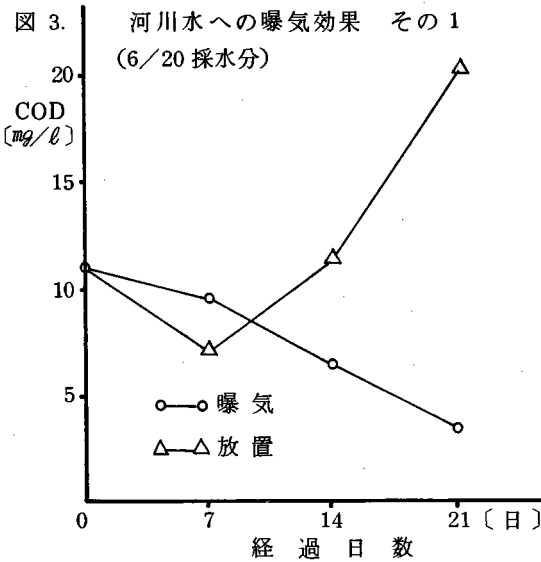
そこで、実験室でも河川水に水槽用のエアープンプで空気を送りこむことにより、実際の河川の浄化機構のモデル化を試みた。実験装置は、図2のとおりで、河川水を1ℓとり、エアープンプからの空気は途中純水中を通過させることで、河川水の蒸発による減少を防いでいる。

実験は、まず2例について行った。1例目は、6月20日採水の空堀川の水を、曝気したものと、放置

図2. 浄化モデル



したものについて、1週間毎のCODを測定した。2例目は、9月18日採水で、生物による酸化の割合を知る目的で、曝気・放置両方に硫酸銅 $\text{CuSO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 数mgを加えて、生物酸化を抑制³⁾したのものについても測定した(図3, 図4)。

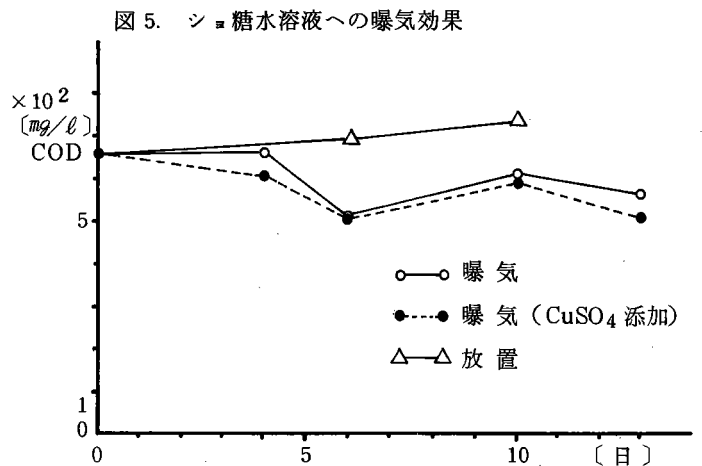


1例目(図3)では、順調に曝気による効果が現われ、COD値が大巾に下がる。しかし、2例目(図4)では、COD値はほぼ横ばいである。どちらの例でも、曝気したものの下水臭や濁りは、1週間目ではほぼ消えている。1例目と2例目の違いは、季節の違いによる気温や水中に含まれる微生物の差、また、1例目で1週間後にミジソコが発生したために、2例目では河川水をあらかじめろ過したこと、その他、2例目では、河川水中に洗剤分を多く含んでいたらしい等の河川水の成分の差などが考えられるが、原因は断定できず、今後さらに追求してみたい。

一方、欲置した河川水については、2週間目以後どちらもCODが増加しており興味深い。嫌気性分解により、それまで KMnO_4 に酸化されなかった有機物が、酸化される物質に変化したためだろうか。

CuSO_4 の効果は、ほとんどないようだが、放置のCOD上昇をやや遅らせている。生物酸化の効果については、さらに追求してみたい。

2例目で、曝気の効果があまらず上がらなかったために、試料水の成分を単純化して、さらに同様のモデル実験を行ってみた。今回は、きれいな河川水(日原川の水)にシロ糖を



1 g/lの濃度になるよう添加したものを試料水とした。結果は、図5のとおりである。空堀川に比べ成分が単純で、濃度が大きいいためか、曝気の効果は早く現われるが、500 mg/l前後でほぼ横ばいとなっている。CuSO₄を添加したのも、あまり差はなく、生物酸化の効果は今回も少ないようである。

5. おわりに

河川水の浄化モデル実験では、条件によっては十分な効果の現われないものもあったが、生徒達はこの簡単な方法で河川水が浄化できることや、生活排水中に含まれる物質のCOD測定結果に興味を示した。これらの実験を通して、生徒が自分達をとりまく環境について、入って来る情報をうのみにするのではなく、自分達の手で調査・研究し、さらにコントロールできるような能力を身につけさせたい。

これからは、浄化モデルについてさまざまな条件で実験を繰り返し、またCOD以外のより正確に河川の有機汚濁を示す指標についても、生徒と共に研究していきたい。

- 1) 大野他 東京都高等学校理科教育研究会理化部会「研究発表収録」25, 1985
- 2) 大野他 日本理化学協会「大阪大会研究発表資料集」(1986)
- 3) 日本分析化学会北海道支部編 新編 水の分析

<別記協力者> 立川高校 小島和雄 北高校 大平健二
立川高校 野田為久 小石川高校(定) 望月和幸
三鷹高校 大野忠敏 多摩工業高校 川合文夫
忠生高校 塚越博 神代高校 鈴木路子
城西大付高校 後藤豊

河川水の教材化におけるCOD測定方法の検討

(都栗村み高・都第ニ商業高・都立川高)

下野弘、〇吉平千秋、梶山正明、小島和雄

1. はじめに

本研究は、環境教育という視点より河川水の水質調査の教材化をめざして行われた。水質調査を教材化するにあたり、調査対象を身近な都市中小河川の有機汚濁に絞り、生徒が自分達の生活と河川の汚濁との間に密接な関係があることを実感できることを目標としている。

前項までの研究¹⁾において、生徒(栗村み高校 化学部)は河川の有機汚濁の指標であるCOD(化学的酸素要求量)の過マンガン酸カリウム酸性法の簡易法(五分内直火法)²⁾を習得している。そして、栗村み高校近くの空堀川のCOD経時変化の測定、生活排水中に含まれる物質のCODの値等について調査を行ない空堀川の汚濁が自分達の生活リズムと関係が密接であることと学んだ。さらに、河川水の浄化機構についても、試料水にエアレーションするという簡単なモデル実験で、CODが低下することにより理解を深めている。

今回、化学部レベルではなく生徒実験として河川水を教材化するにあたり、より適切なCOD測定方法について、実験の簡便性、再現性等について検討を行なった。

2. 方法

CODの測定方法としては、酸化剤として過マンガン酸カリウムを用いる方法と重クロム酸カリウムを用いる方法がある。過マンガン酸カリウムを用いる方法は酸性法とアルカリ性法³⁾があり、さらに酸性法にはJIS法と簡易法がある。

2-1 過マンガン酸カリウムを用いる方法

① JIS法と簡易法の比較

JIS法に比べ、簡易法は時間が短縮できるが実験値にばらつきがあると言われている。²⁾ジドウ糖水溶液について、実験した。

表1

COD濃度	0.01g/l	0.02g/l	0.04g/l	0.1g/l
JIS法	5.7 mg/l	11.5 mg/l	18.3 mg/l	20.4 mg/l
簡易法	5.4 mg/l	10.5 mg/l	16.5 mg/l	18.0 mg/l

表1の結果より、CODが数mg/l～十数mg/l程度の測定条件において、JIS法よりも簡易法はやや小さい値をとるが、ばらつきは小さく、再現性にもほとんど問題がない。

② アルカリ性法

塩素イオンを含む試料水の場合、酸性法で測定する際硫酸銀を加え、塩化銀として沈殿させて、測定する。しかし生徒実験で使用するには硫酸銀が高価であるという難点がある。そこで、塩素イオンの影響の小さいアルカリ性法について、酸性法と比較し、検討を行なった。

2-2 重クロム酸カリウムを用いる方法

生徒実験においては、重クロム酸カリウムを用いることは適当でないと考える。しかし、物質により過マンガン酸カリウムと重クロム酸カリウムによる酸化率が大きく異なることが知られている。そこで、COD測定における差異について、比較、検討を行なった。

1) 大野他 日本理化学協会「大阪大会研究発表資料集(1986)」
 2) 日本分析化学会北海道支部編 新版 水の分析
 3) 日本規格協会編 工場排水試験法解説

河川水の教材化におけるCOD測定方法の検討

都立第二商業高校 吉本千秋 都立東村山高校 大野弘
 都立瑞穂農芸高校 梶山正明 都立立川高校 小島和雄

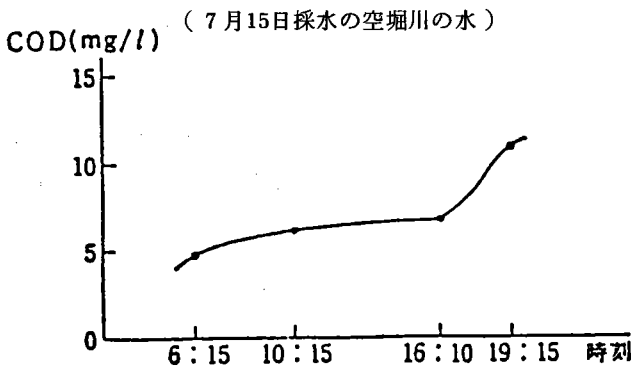
1. はじめに

我々の研究会は、「環境教育」の一環として河川水を高校「理科」に教材として取り入れる研究を続けている。特に、最近深刻な社会問題となっている河川の有機物による汚濁を主に調査を行っている。この調査を通じて、生徒たちに、次のことを指導している。

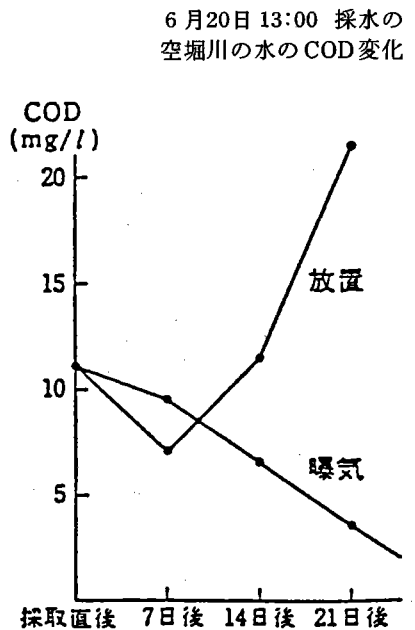
- (1) 自分たちの出す生活排水が河川の汚染と密接に関係していることを認識させる。
- (2) 河川水の分析を通じて、身のまわりのものを「化学」的にながめる目を養う。

これまでに、都立東村山高校の化学部が学校近くの「空堀川」でCODの経時変化を調査し、生活のリズムと河川の汚濁との関連を研究している。ここでは、河川の有機汚濁指標であるCOD(化学的酸素要求量)をJIS法にあるKMnO₄硫酸酸性30分間沸騰水浴法の簡易法(5分間の直火加熱法)を使用した。この調査結果を図-1に示す。

〔図-1〕河川におけるCOD値の経時変化



〔図-2〕河川水への曝気効果



〔表-1〕

物質名	COD (mg/l)
牛乳	17,000
米のとぎ汁	900
醬油	73,000
味噌汁(100g/l)	12,200
中性洗剤	34,000
合成洗剤(40g/30l)	47
粉セッケン(40g/30l)	113

これと平行して、生活排水中に含まれていると考えられる物質について、そのCODを測定させ、表-1にまとめさせた。さらに、河川の浄化作用をモデル化した実験をさせ、河川の浄化作用によってCODが低下することを検証させた。この結果を図-2に示す。

このような指導を通じて、高校生のレベルでも適切な指導によりCODの測定ができるとの感触を得た。これを足掛りに、化学クラブでの実践もふまえ、生徒実験としてCOD測定を取り入れる研究について報告する。

2. CODの測定方法及び結果

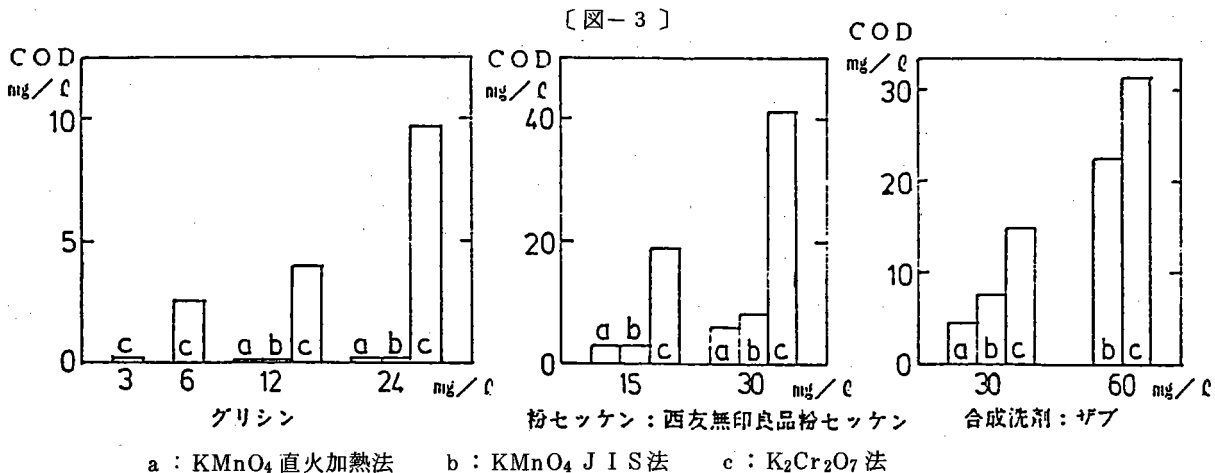
生徒実験として、どのようなCOD測定法が適しているかを検討した。

(1) $K_2Cr_2O_7$ を酸化剤として使用する方法的検討

COD測定方法には、 $KMnO_4$ を酸化剤として使用する方法和 $K_2Cr_2O_7$ を酸化剤として使用する方法とがある。このうち代表的な方法は、J I Sに規定されている $KMnO_4$ を酸化剤に用いる方法である。ここでは、(1)J I S硫酸酸性30分間沸騰水浴法（以下 $KMnO_4$ J I S法と呼ぶ）と、(2) $KMnO_4$ J I S法の30分間の加熱を5分間直火加熱に変えた方法（以下 $KMnO_4$ 直火加熱法と呼ぶ）を取り上げた。この2つの方法で、有機物試料に“グリシデン、粉セッケン、洗剤”を用いてこの溶液のCODを測定し、生徒実験にする場合に必要データを得た。

一方、 $K_2Cr_2O_7$ を酸化剤として用いる方法は、試料の酸化率も高くCODの測定には大変有効だと考えている。しかし、 $K_2Cr_2O_7$ を用いるので、廃液処理や生徒実験では危険性が伴うばかりか、測定操作でも2時間の還流を要し、生徒実験には適さないと考える。

先の試料の溶液それぞれについて、この3つの方法で測定したCODを図-3に示す。



(2) $KMnO_4$ J I S法と $KMnO_4$ 直火法の再現性の比較

試料に“ショ糖”を使い、次の条件下でそれぞれ3回の測定を行った。

A : J I S法でウォーターバスにより試料を1つ1つ加熱する。

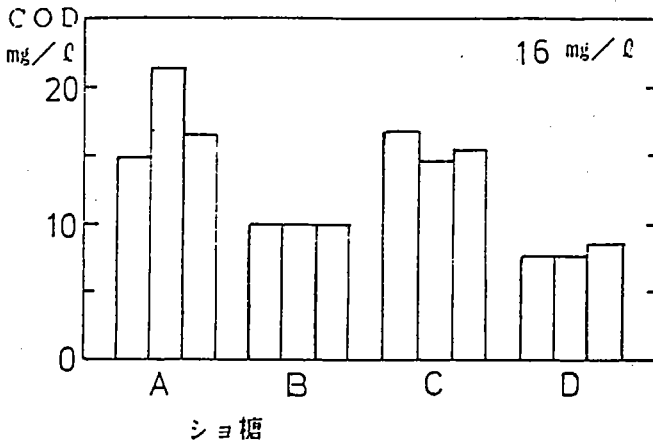
B: JIS法でウォーターバスの代わりに家庭用の大きなナベで試料を一度に加熱する。

C: 直火法で試料を発泡状態で加熱する。

D: 直火法で試料を発泡させない程度で加熱する。

以上の方法で測定したCODを図-4に示す。Aの条件では、ウォーターバスの水量、試料の容器の浸水体積等に起因するとみられるCODの値のバラツキが顕著に現われている。Bの条件では、Aのバラツキが加熱状態を同じにすることで解消できた。AとBの結果より、高校生でも条件さえ整えられれば、COD測定値のバラツキを抑えることも可能だと考えられる。

[図-4]

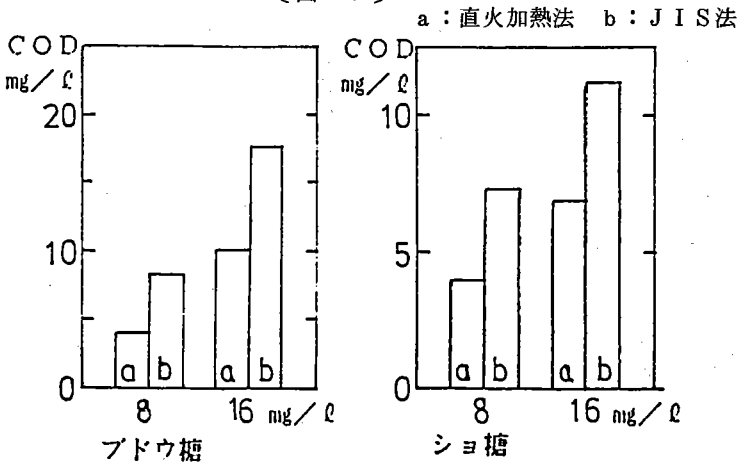


Cの条件及び、Dの条件で直火加熱した場合、試料溶液の温度が88~93℃で発泡がなく、フラスコ
の口付近で還流が起こっている程度を目安とした状態でのCODの値が最も再現性がよかった。

A~Dの結果を検討して、生徒実験とした場合に授業時間等も考慮すると「直火法」で十分なデータが得られるものと考えている。

COD測定値の再現性の良かったBの条件とDの条件を使い、JIS法と直火法とのCOD測定値の比較をしてみた。試料には、ショ糖のほか「ブドウ糖」も用いた。測定結果を図-5に示す。

[図-5]



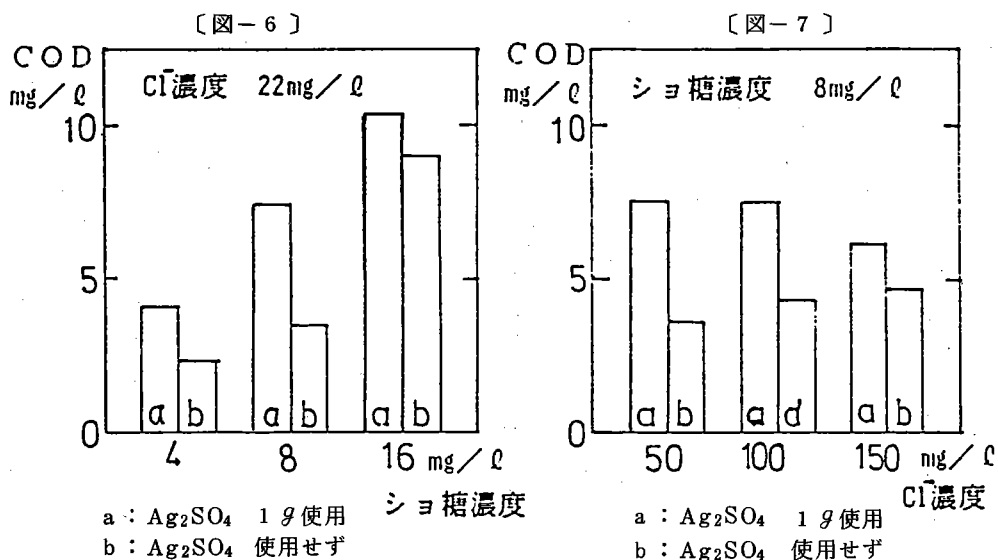
どの場合にもCODの測定値は、直火法よりJIS法の方が大きい、元来CODの値は、定条件下での値だということからすると、この増加傾向はJIS法、直火法とも同様だと考えられる。従って、JIS法によらずとも「直火法」により測定させたCOD値を活用できるとの確信を得た。さらに、直火法の利点としては、加熱の過程で試料溶液の「色」の変化を観察させることができることがある。

生徒実験にした場合、異なる種々のサンプルから得られたCODの値を比較検討させる過程にも利用できると考えている。

(3) Cl^- の妨害除去

Cl^- が大量に存在する試料のCODは、一般的に大きくなりがちである。そこで、 Cl^- の妨害除去のために Ag_2SO_4 を加えることが必要だとされている。生徒実験にした場合、 Ag_2SO_4 が必要になるかどうか検討してみた。測定には、直火法を使い、試料はシヨ糖を用い、 NaCl で濃度が $22\text{mg}/\ell$ の NaCl 溶液となるように試料溶液を調整した。一般に、通常の河川では Cl^- の濃度は $20\text{mg}/\ell$ だといわれているので、この濃度を一つの目安とした。シヨ糖の濃度変化によるCODの変化を図-6に示す。

同様に、シヨ糖の濃度を $8\text{mg}/\ell$ に調整し、 Cl^- の濃度変化によるCODの測定結果を図-7に示す。



妨害除去のために Ag_2SO_4 を加えた試料のCODの方が大きな値を示している。シヨ糖濃度の増加とCODの値の変化の様子やシヨ糖濃度を一定とした場合のCODの値の変化の様子が、 Ag_2SO_4 を使用しなくてもほぼ同様である。これから、生徒実験で使用しようと考えている通常の河川の水のように Cl^- の濃度が低い場合には、 Cl^- の妨害除去のためにJIS法にある Ag_2SO_4 を加えなくてもよいと考えている。

3. 生徒実験でのCOD測定

先の結果を検討し、図-8に示すような「COD測定の生徒実験」を考えた。ここでは、授業1時間内にCODの測定操作をすべて完了するような方法を求めた。

〔図-8〕

COD測定を理科の授業に活用

- 〔单元〕 酸化・還元的应用 理科Ⅱ
- 〔目的〕 河川水の有機汚濁の測定を通して化学的なものの見方を養う。
- 〔方法〕 KMnO_4 5分間直火加熱法
(Ag_2SO_4 は使用しない)
- 〔時間配分〕 準備 10分
操作 30分
データ処理 10分
- 〔指導のポイント〕
- ◎ CODの内容と算出方法を事前に指導しておく。
 - ◎ 何種類かの試料を用意し、COD値を比較させ、CODの活用の方法を指導する。
 - ◎ 酸化・還元反応の1つとして、自然界にもこの機構があることを認識させる。

4. おわりに

今回の報告は、我々が取り組んでいる「河川水の教材化」の1つに過ぎない。このほかにも「河川水中のイオン」，“河川の浄化作用”なども「理科」での教材化に向け研究中である。また、「化学クラブ」の生徒への指導を通じて、生徒たちが「自然」を「化学の目」でながめられるようになり、「さらに詳しく知りたい」と「化学」に興味を持ってくれたことによる喜びを感じている。今回の実験を担当したのは、都立立川高校・都立第二商業高校・都立東村山高校の「化学」クラブの生徒である。

参考文献

- (1) 大野 他 日本理化学協会「昭和61年度全国理科教育大会研究発表要旨・資料集」
Vol. 8 p.124~127 1986
- (2) 日本分析化学会北海道支部編「新版 水の分析」

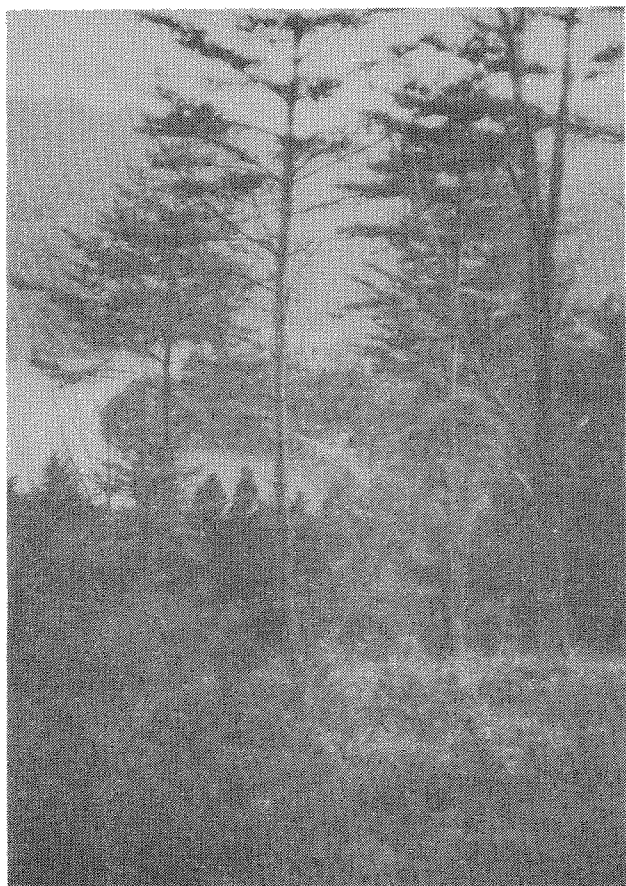
第 III 部

水質データのコンピュータ処理

小 島 和 雄

山 本 康 治

根 岸 康



松林から望む秋の奥多摩湖

1. はじめに

河川の水質データをコンピュータを用いて処理する目的は、毎年測定される数多くの水質データを蓄積・整理し、必要に応じて、各種の統計的処理を施して取り出し、教材として活用することである。

従って、本研究ではそうした所期の目的を達成するのに適したプログラムを作成し、それらを利用して今までに測定してきた水質データを実際にインプットし、コンピュータ処理して提示することを試みた。

水質データのコンピュータ処理を進めていくうちに、次々と高次の欲求が出てくる。そこで筆者らは現有の水質データ数や時間的な制約を考えて、今回の研究においては、特に基本的で必要最小限の項目についてコンピュータ処理を実施するにとどめた。

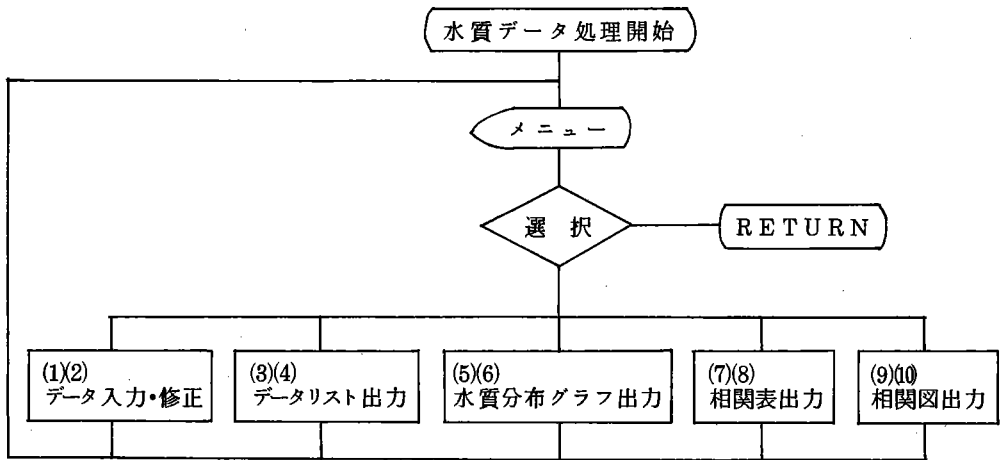
尚、本研究において使用したコンピュータは、ナショナルパーソナルコンピュータJB-5000シリーズの1つである。この機種では、管理プログラムとしてMS-DOS(米国マイクロソフト社の登録商標)を使用しており、それによってBASICプログラムを作動させている。BASICプログラムやその操作方法は一般のBASICとは大差ない。

2. プログラムの機能

水質データ処理のプログラムは、毎年多摩川水系36の観測地点に於ける各水質データを入力し、水質データの一覧表、水質ごとの多摩川水系における分布グラフ、水質間の相関係数の一覧表、相関図などを作成するものとして、次の各機能を有する。

- (1) 各種水質データの入力
- (2) 各種水質データの入力の修正
- (3) 各種水質データリストの出力(プログラム)
- (4) 各種水質データリストの出力(印刷)
- (5) 各種水質分布のグラフの出力(プログラム)
- (6) 各種水質分布のグラフの出力(印刷)
- (7) 各種水質間の相関表の出力(プログラム)
- (8) 各種水質間の相関表の出力(印刷)
- (9) 各種水質間の相関図の出力(プログラム)
- (10) 各種水質間の相関図の出力(印刷)

これらの水質データ処理の流れ図を次に示す。



3. 処理結果

- (1) 測定年度、各観測地点及び水質項目については、各水質データを入力する際に表示されるので、その都度数字にて答えていく、例えば、水質項目では、1 Ca^{2+} (ppm), 2 Mg^{2+} (ppm), (3) Cl^- (ppm), 4 PO_4^{3-} (ppm), 5 COD(ppm), 6 pH, 7 電気伝導度 (mS/cm), 8 酸化還元電位 ($\times 10^2 \text{mV}$), 9 吸光度 (210nm), 10 吸光度 (PEAK)

(2) 水質データ入力

入力した水質データは、昭和58年から昭和62年2月までのものである。

観測地点(採水点)としては多摩川本流から36地点を選び、河口からの距離(km)をもってそれらを表示した。

また、測定した水質項目としては20項目を越えるが、この水質データ処理においては基本的な水質項目として以下の10項目を選んだ。

カルシウムイオン、マグネシウムイオン、塩化物イオン、リン酸態リン、化学的酸素要求量(COD)、水素イオン指数(pH)、電気伝導度(電導度)、酸化還元電位、紫外線(UV)吸光度(210nm, Peak)の10項目。単位は濃度についてはすべてppmに統一して表示した。又電気伝導度には $\frac{\text{ミリシメンズ}}{\text{mS/cm}}$ 、酸化還元電位にはmVの単位を用いた。

有効数字の桁数については、それぞれの測定方法により異なるのであるが一応小数点以下2桁までとした。

(3) 水質データの入力の修正

このプログラムでは、各水質データを入力するごとに、その正否を確認していく方式をとっている。誤りを発見したら、その都度修正できる。

(4) 各水質データのリストの出力

各年度ごとに、河口から上流にむかって、36ヶ所の水質データが、各水質項目ごとに一覧表となっ

て出力される。各水質項目は、左から順に、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Cl^- 、 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 、COD、pH、電気伝導度、酸化還元電位、UV-吸光度(210nm)、UV-吸光度(PEAK)となっている。

尚、リスト中の空欄は測定できなかったものである。

(5) 各水質分布のグラフの出力

すべての水質分布のグラフは横軸に河口からの距離(100kmまで)をとってある。しかし縦軸には水質項目によって単位が異ったり、数値のレンジに差があるので、それぞれの項目にふさわしい目盛をとってある。縦軸は10等分されているが、その最大値はグラフ出力の際に与えることがごきる。グラフにはそれが、MAX縦10(ppm)のように印される。これは縦軸の最大目盛が10(ppm)を表す。

尚、測定値(データ)の得られない場合には負の数字を入力すればグラフには表示されないようになっている。

(6) 相関表および相関図の出力

多摩川の各水質項目間の相関を調べるために、相関係数の一覧表や相関図の出力が、すべての水質項目の間で得られるようになっている。

相関表は各年度ごとに表示されるようにした。データのないものは####で表示。水質項目は、横は左から、縦は上から Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Cl^- 、 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 、COD、pH、電導度、酸化還元電位、UV-吸光度(210nm)、UV-吸光度(PEAK)の順となっている。

相関図には、相関係数を相関 0.892453 のように付記した。

(1) 多摩川水質データ入力プログラム

```
100 '多摩川水質データ入力
110 'PROGRAM名
120 'DATAin
130 '
140 CLS 1
150 OPEN "R".#1,"B:水質.DAT".40
160 FIELD #1,4 AS D1$,8 AS D2$,20 AS D3$,8 AS D4$
170 '
180 INPUT "何年のデータですか 昭和 ** 年":YEAR
190 YD=65-YEAR
200 CLS 1
210 FOR CODE=1 TO 36
220 LOCATE 1.6
230 PRINT CODE:
240 INPUT "距離(km)":KYORI
250 RESTORE 430
260 FOR N=1 TO 10
270 CLS 1
280 LOCATE 1.6
290 PRINT "昭和 ":YEAR:"年 ":" 距離(km):":KYORI
300 C=YD*1000+CODE*10+N
310 READ KOMOKU$:LOCATE 3.6:PRINT CODE:" ":KOMOKU$:" ":
320 INPUT NODO
330 LSET D1$=MKI$(CODE):LSET D2$=MKD$(KYORI)
340 LSET D3$=KOMOKU$:LSET D4$=MKD$(NODO)
350 PUT #1,C
360 NEXT N
370 CLS 1:BEEP
380 NEXT CODE
390 '
400 CLOSE #1
410 PRINT "データ入力終了"
420 END
430 DATA "Ca2+(ppm)", "Mg2+(ppm)", "Cl-(ppm)", "PO43-(ppm)-P", "COD(ppm)"
440 DATA "pH", "伝導度(mS/cm)", "酸化還元(mV·100)", "吸光度(210nm)", "吸光度(PEAK)"
```

(2) データ修正プログラム

```
100 'データ修正
110 'PROGRAM名
120 'CORRECT
130 '
140 OPEN "R",#1,"B:水質.DAT",40
150 FIELD #1,4 AS D1$.8 AS D2$.20 AS D3$.8 AS D4$
160 INPUT "何年のデータですか 昭和 ** 年";YEAR
170 YD=65-YEAR
180 CLS 1
190 INPUT "コード No. (END=>INPUT 0)";CODE
200 IF CODE=0 THEN 480
210 FOR N=1 TO 10
220 CLS 1
230 C=YD*1000+CODE*10+N
240 GET #1,C
250 D1=CVI(D1$);D2=CVD(D2$);D4=CVD(D4$)
260 IF N>=2 THEN 330
270 LOCATE 1,1
280 PRINT "昭和 ";YEAR;"年"
290 PRINT "距離(km)":D2;:INPUT "OK(Y/N)";ANS$
300 IF ANS$="Y" OR ANS$="y" THEN KYORI=D2;GOTO 330
310 IF ANS$<>"N" AND ANS$<>"n" THEN 270
320 INPUT "正しいデータは";KYORI
330 LSET D2$=MKD$(KYORI)
340 CLS 1
350 LOCATE 3,1
360 PRINT "昭和 ";YEAR;"年";" 距離 ";KYORI;"(km)"
370 PRINT D1;";":D3$
380 LOCATE 6,1
390 PRINT D4;:INPUT "OK(Y/N)";ANS$
400 IF ANS$="Y" OR ANS$="y" THEN 430
410 IF ANS$<>"N" AND ANS$<>"n" THEN 380
420 INPUT "正しいデータは";D4
430 LSET D4$=MKD$(D4);LSET D1$=MKI$(D1);LSET D3$=D3$
440 PUT #1,C
450 NEXT N
460 '
470 GOTO 190
480 CLOSE #1
490 PRINT "修正終了"
```


(3) 多摩川水質データのリストの出力プログラム

```
100 ' 多摩川水質データ出力
110 ' PROGRAM名
120 ' DATAOUT
130 '
140 CLS 1
150 OPEN "R" . #1. "B:水質.DAT",40
160 FIELD #1,4 AS D1$,8 AS D2$,20 AS D3$,8 AS D4$
170 DIM US$(10)
180 US$(1)="###.##-":US$(2)="###.##-":US$(3)="####.##-":US$(4)=" .####-":US$(5)="#.##
190 US$(6)="##.##-":US$(7)="#.##-":US$(8)="#.##-":US$(9)="##.##-":US$(10)="##.##-
200 '
210 INPUT "昭和 ** 年":YEAR
220 LPRINT "昭和 ";YEAR;"年"
230 YD=65-YEAR
240 FOR CODE=1 TO 36
250 RESTORE 420
260 GET #1. YD*1000+CODE*10+1
270 D1 = CVI(D1$):D2 = CVD(D2$)
280 LPRINT "No. ";
290 LPRINT USING "##";D1::LPRINT USING "###.##";D2::LPRINT "(km): ";
300 FOR N=1 TO 10
310 C=YD*1000+CODE*10+N
320 GET #1, C
330 D2 = CVD(D2$):D4= CVD(D4$)
340 LPRINT USING US$(N); D4;
350 NEXT N
360 LPRINT
370 NEXT CODE
380 '
390 CLOSE #1
400 PRINT "データ出力終了"
410 END
420 DATA "Ca2+(ppm)", "Mg2+(ppm)", "Cl-(ppm)", "PO43-(ppm)-P", "COD(ppm)"
430 DATA "pH", "伝導度(mS/cm)", "酸化還元(mV·100)", "吸光度(210nm)", "吸光度(PEAK)"
```

(4) 多摩川水質データのリストの出力

昭和	58年	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻	PO ₄ ³⁻ -P	COD	pH	電 伝 導 度	電 気 化 還 元 電 位	吸光度	吸光度
		(Ca ²⁺)	(Mg ²⁺)	(Cl ⁻)	(PO ₄ ³⁻ -P)	(COD)	(pH)	(伝導度)	(酸化還 元電位)	(吸光度 Peak)	(吸光度 210nm)
No. 1	2.4(km):	44.09	54.11		.1140	0.00	6.75	5.50	0.00	0.00	0.00
No. 2	5.7(km):	38.08	44.71		.3230	0.00	7.30	2.60	0.00	0.00	0.00
No. 3	9.1(km):	28.06	14.59		.3620	0.00	7.28	0.74	0.00	0.00	0.00
No. 4	11.0(km):	24.65	7.54	51.40	.3930	0.00	7.99	0.34	0.00	0.00	0.00
No. 5	13.0(km):	24.05	5.27	24.82	.4390	0.00	7.00	0.28	0.00	0.00	0.00
No. 6	17.2(km):	24.05	4.10	23.75	.3160	0.00	7.20	0.26	0.00	0.00	0.00
No. 7	18.5(km):	23.65	6.32		.3720	0.00	7.21	0.26	0.00	0.00	0.00
No. 8	21.3(km):	24.05	4.86		.3900	7.01	7.01	0.29	0.00	0.00	0.00
No. 9	23.5(km):	24.05	4.86	23.04	.3640	0.00	7.51	0.27	0.00	0.00	0.00
No. 10	25.1(km):	26.05	4.86		.3800	0.00	7.78	0.26	0.00	0.00	0.00
No. 11	28.7(km):	25.65	4.10		.3920	0.00	7.11	0.28	0.00	0.00	0.00
No. 12	32.5(km):	25.05	3.65	18.43	.4310	0.00	7.30	0.29	0.00	0.00	0.00
No. 13	35.5(km):	24.08	2.58		.3820	0.00	6.99	0.23	0.00	0.00	0.00
No. 14	39.5(km):	22.04	2.44		.4520	0.00	7.12	0.21	0.00	0.00	0.00
No. 15	40.9(km):	22.04	4.25	16.66	.3260	0.00	7.00	0.20	0.00	0.00	0.00
No. 16	42.4(km):	22.04	2.80		.3440	0.00	7.60	0.20	0.00	0.00	0.00
No. 17	44.8(km):	24.05	2.99		.2190	0.00	7.00	0.35	0.00	0.00	0.00
No. 18	47.4(km):	22.85	3.16	8.86	.1470	0.00	7.72	0.15	0.00	0.00	0.00
No. 19	49.3(km):	19.64	2.92		.1330	0.00	7.20	0.14	0.00	0.00	0.00
No. 20	51.2(km):	18.04	1.40		.2040	0.00	7.40	0.13	0.00	0.00	0.00
No. 21	53.7(km):	17.03	3.16	3.55	.0120	0.00	7.80	0.09	0.00	0.00	0.00
No. 22	57.3(km):										
No. 23	59.5(km):	16.03	1.26				7.72	0.08			
No. 24	60.2(km):	14.03		10.64	.1100	0.00	7.60	0.22	0.00	0.00	0.00
No. 25	62.5(km):	14.03	2.43		.0080	0.00	7.50	0.08	0.00	0.00	0.00
No. 26	64.7(km):	14.03	1.17		.0080	0.00	7.31	0.07	0.00	0.00	0.00
No. 27	65.7(km):	14.63	0.61	1.77	.0080	0.00	7.25	0.07	0.00	0.00	0.00
No. 28	68.8(km):	13.03	1.22		.0020	0.00	7.30	0.06	0.00	0.00	0.00
No. 29	70.7(km):	13.03	1.17		.0000	0.00	7.49	0.07	0.00	0.00	0.00
No. 30	71.8(km):	12.63	2.07	0.00	.0130	0.00	7.30	0.06	0.00	0.00	0.00
No. 31	74.7(km):	14.03	1.82		.0160	0.00	7.38	0.09	0.00	0.00	0.00
No. 32	79.2(km):	12.42	0.70		.0000	0.00	7.31	0.06	0.00	0.00	0.00
No. 33	80.7(km):	11.02	0.97		.0000	0.00	7.29	0.05	0.00	0.00	0.00
No. 34	85.1(km):	19.44	2.19		.0090	0.00	7.35	0.70	0.00	0.00	0.00
No. 35	87.4(km):				.0000	0.00	7.55	0.10	0.00	0.00	0.00
No. 36	91.7(km):	9.02	1.17	1.77	.0000	0.00	7.05	0.04	0.00	0.00	0.00

昭和 59 年

No. 1	2.4(km):	121.04	351.40	2000.00	.3496	13.12	7.05	12.00	3.00	0.00	0.00
No. 2	5.7(km):	97.09	269.35		.4077	8.80	7.09	11.50	3.05	0.00	0.00
No. 3	9.1(km):	67.44	170.53	1000.00	.4473	6.81	7.20	5.50	3.20	0.00	0.00
No. 4	11.0(km):	28.26	8.14	50.06	.4937	1.95	7.35	3.90	3.00	0.00	0.00
No. 5	13.6(km):	28.16	5.96	30.53	.5050	2.61	7.38	2.90	3.15	0.00	0.00
No. 6	17.2(km):	27.46	7.66	28.76	.5194	1.43	7.38	0.29	3.35	0.00	0.00
No. 7	18.5(km):	26.76	7.05	28.05	.4993		7.38	0.29	3.20	0.00	0.00
No. 8	21.3(km):	27.05	5.83	28.05	.4421		7.45	0.30	3.20	0.00	
No. 9	23.5(km):	25.65	2.43	23.79	.3931		7.35	0.32	3.15	0.00	0.00
No. 10	25.1(km):	26.15	10.94	28.05	.4041		7.35	0.30	3.20	0.00	0.00
No. 11	28.7(km):	25.55	5.23	29.47	.6049	1.50	7.40	0.36	2.80	0.00	0.00
No. 12	32.5(km):	25.05	4.86	23.43	.1809		7.60	0.27	2.82	0.00	0.00
No. 13	35.5(km):	24.75	4.62	23.43	.5106		7.65	0.28	2.80	0.00	0.00
No. 14	39.5(km):	24.15	5.71	18.86	.4190		7.15	0.28	2.78	0.00	0.00
No. 15	40.9(km):	24.35	4.86	28.05	.3024	3.25	7.35	0.28	2.78	0.00	0.00
No. 16	42.4(km):	26.55	3.40	25.21	.4783		7.60	0.29	3.25	0.00	0.00
No. 17	44.8(km):	25.15	4.25	25.21	.6301		7.35	0.26	3.40	0.00	0.00
No. 18	47.4(km):	20.84	2.19	5.68	.0887	1.50	7.77	0.14	3.40	0.00	0.00
No. 19	49.3(km):	20.84	2.43	9.23	.1370		7.61	0.16	3.58	0.00	0.00
No. 20	51.2(km):	18.54	1.46	12.07	.1497	3.09	6.85	0.12	3.60	0.00	0.00
No. 21	53.7(km):	15.53	0.73	5.68	.1730	1.08	7.61	0.08	3.50	0.00	0.00
No. 22	57.3(km):	14.33	0.36	5.68	.0069		7.25	0.07	3.20	0.00	0.00
No. 23	59.5(km):	14.23	0.24	2.49	.0152		7.39	0.06	3.65	0.00	0.00
No. 24	60.2(km):	13.03	0.61	0.36	.0116		7.55	0.05	3.75	0.00	0.00
No. 25	62.5(km):	12.63	0.85	2.13	.0082		7.02	0.05	3.80	0.00	0.00
No. 26	64.7(km):	11.82	1.34	0.00	.0082		6.88	0.05	3.40	0.00	
No. 27	65.7(km):	12.53	0.73	2.13	.0061		6.88	0.06	3.40	0.00	0.00
No. 28	68.8(km):	12.22	1.34	2.13	.0055		7.62	0.07	4.30	0.00	0.00
No. 29	70.7(km):	12.52	0.97	0.00	.0075	3.48	7.95	0.06	4.00	0.00	0.00
No. 30	71.8(km):	14.53	0.97	1.76	.0082		7.88	0.08	3.59	0.00	0.00
No. 31	74.7(km):	13.93	1.34	2.13	.0006		8.25	0.08	3.50	0.00	0.00
No. 32	79.2(km):	11.32	0.61	0.00	.0328		7.75	0.07	3.80	0.00	0.00
No. 33	80.7(km):	10.82	0.85		.0035		7.58	0.06	2.00	0.00	0.00
No. 34	85.1(km):	14.82	0.97	0.00	.0014	0.48	8.00	0.08	2.40	0.00	0.00
No. 35	87.4(km):	10.22	1.22				7.18	0.05	2.40	0.00	0.00
No. 36	91.2(km):	8.52	0.36	5.68	.0027	0.92	8.35	0.04	2.20	0.00	0.00

昭和 60 年

No. 1	2.6(km):	110.71	141.41	3910.15	.4898	0.97	7.53	9.75	5.35	0.00	0.00
No. 2	5.7(km):	47.97	36.24	931.17	.1131	1.40	7.60	2.80	4.70	0.00	0.00
No. 3	9.1(km):	29.86	8.88	35.33	.2847	0.00	7.55	0.30	4.90	0.00	0.00
No. 4	10.9(km):	39.96	6.29	33.37	.2761	0.08	7.60	0.27	4.90	0.00	0.00
No. 5	13.5(km):	28.86	8.67	28.23	.3017	0.91	7.52	0.28	5.40	0.00	0.00
No. 6	17.2(km):	23.37	8.44	19.35	.7148	0.49	7.53	0.27	5.50	0.00	0.00
No. 7	18.5(km):	23.61	10.62	24.32	.5909	2.08	7.77	0.33	4.90	0.00	0.00
No. 8	21.5(km):	26.73	8.06	28.58	.2017	0.37	7.62	0.25	5.10	0.00	0.00
No. 9	23.8(km):	29.74	7.84	41.89	.2807	1.02	7.39	0.27	5.10	0.00	0.00
No.10	25.5(km):	25.29	7.33	34.62	.3506	0.37	8.93	0.26	4.60	0.00	0.00
No.11	29.1(km):	27.46	12.06	34.44	.5921	0.00	7.81	0.31	5.10	0.00	0.00
No.12	32.7(km):	29.66	9.79	48.99	.5409	0.48	9.91	0.54	4.50	0.00	0.00
No.13	35.8(km):	26.94	7.42	14.03	.2949	0.58	8.25	0.22	4.90	0.00	0.00
No.14	39.7(km):	26.94	6.72	19.00	.4085	0.17	7.80	0.21	5.10	0.00	0.00
No.15	41.2(km):	24.84	9.33	38.34	.2472	0.62	7.55	0.23	4.90	0.00	0.00
No.16	42.8(km):	24.59	8.26	17.22	.1545	0.54	8.52	0.19	4.80	0.00	0.00
No.17	45.2(km):	21.72	7.59	13.32	.4506	1.79	8.15	0.18	4.70	0.00	0.00
No.18	47.7(km):	21.64	5.41	9.94	.2352	0.00	8.20	0.13	4.50	0.00	0.00
No.19	49.7(km):	25.85	6.60	14.74	.3523	0.45	9.65	0.16	4.20	0.00	0.00
No.20	51.8(km):	20.74	7.12	9.06	.3444	0.22	9.28	0.13	4.00	0.00	0.00
No.21	54.3(km):	17.72	6.42	6.04	.0699	0.73	9.05	0.10	4.30	0.00	0.00
No.22	57.9(km):	24.17	6.35	18.29	.2261	0.00	10.30	0.14	5.80	0.00	0.00
No.23	59.1(km):	19.56	4.89	3.38	.3364	0.00	10.39	0.11	5.80	0.00	0.00
No.24	59.9(km):	13.79	4.52	0.00	.3154	0.49	8.41	0.06	4.60	0.00	0.00
No.25	61.4(km):	21.37	6.27	9.06	.1659	0.00	8.60	0.08	4.70	0.00	0.00
No.26	63.3(km):	16.47	6.29	2.31	.1273	0.00	8.41	0.06	4.80	0.00	0.00
No.27	65.6(km):	15.83	4.61	3.91	.2585	0.00	9.67	0.17	5.40	0.00	0.00
No.28	67.5(km):	16.60	3.36	1.60	.1886	0.54	9.92	0.12	5.70	0.00	0.00
No.29	68.8(km):	14.67	4.51	0.36	.0670	0.51	8.15	0.07	4.90	0.00	0.00
No.30	71.8(km):	19.40	3.91	10.00	.1523	1.03	10.34	0.12	5.80	0.00	0.00
No.31	74.0(km):	11.42	4.63	0.72	.4989	0.54	10.25	0.11	5.80	0.00	0.00
No.32	77.7(km):	19.23	5.75	6.22	.1915	0.73	8.52	0.09	4.90	0.00	0.00
No.33	81.8(km):	18.12	4.72	1.07	.4773	0.00	8.05	0.13	5.70	0.00	0.00
No.34	100.0(km):										
No.35	100.0(km):										
No.36	100.0(km):										

昭和 61 年 (1月)

No. 1	2.6(km):	0.00	0.00	0.00	.00000	46.88	7.05	4.80	1.55	0.00	2.67
No. 2	5.7(km):	0.00	74.40	0.00	.00000	35.14	6.79		1.40	0.00	2.69
No. 3	9.1(km):	0.00	0.00	0.00	.00000	10.96	6.89	6.00	1.39	0.00	2.63
No. 4	10.9(km):	0.00	0.00	0.00	.00000	5.86	6.80	4.60	1.53	0.00	2.63
No. 5	13.5(km):	0.00	0.00	0.00	.00000	7.09	6.69	0.44	1.47	0.00	2.32
No. 6	17.2(km):	0.00	0.00	0.00	.00000	6.79	6.59	0.34	1.80	0.00	2.80
No. 7	18.5(km):	0.00	0.00	0.00	.00000	6.40	6.49	0.34	1.58	0.00	2.44
No. 8	21.5(km):	0.00	0.00	0.00	.00000		7.12	0.33	1.40	0.00	2.35
No. 9	23.8(km):	0.00	0.00	0.00	.00000	7.81	7.14	0.38	1.60	0.00	2.65
No. 10	25.5(km):	0.00	0.00	0.00	.00000		6.69	0.31	1.81	0.00	2.71
No. 11	29.1(km):	0.00	0.00	0.00	.00000	7.54	7.10	0.40	1.80	0.00	2.48
No. 12	32.7(km):	0.00	0.00	0.00	.00000	6.21	7.10	0.38	1.75	0.00	2.60
No. 13	35.8(km):	0.00	0.00	0.00	.00000	6.51	6.92	0.38	1.73	0.00	2.57
No. 14	39.7(km):	0.00	0.00	0.00	.00000	7.38	7.18	0.36	1.88	0.00	2.42
No. 15	41.2(km):	0.00	0.00	0.00	.00000	7.01	7.26	0.42	1.80	0.00	2.24
No. 16	42.8(km):	0.00	0.00	0.00	.00000	8.13	7.15	0.36	1.86	0.00	2.29
No. 17	45.2(km):	0.00	0.00	0.00	.00000	8.13	6.94	0.28	2.05	0.00	2.30
No. 18	47.7(km):	0.00	0.00	0.00	.00000	2.14	7.52	0.16	2.00	0.00	1.62
No. 19	49.7(km):	0.00	0.00	0.00	.00000	1.66	7.31	0.14	1.95	0.00	1.52
No. 20	51.8(km):	0.00	0.00	0.00	.00000	2.29	7.30	0.21	2.00	0.00	1.51
No. 21	54.3(km):	0.00	0.00	0.00	.00000	0.36	8.29	0.22	1.85	0.00	0.41
No. 22	57.9(km):	0.00	0.00	0.00	.00000	0.00	8.20	0.07	2.00	0.00	0.43
No. 23	59.1(km):	0.00	0.00	0.00	.00000	0.00	8.29	0.05	2.00	0.00	0.39
No. 24	59.9(km):	0.00	0.00	0.00	.00000	0.00	7.90	0.06	2.11	0.00	0.40
No. 25	61.4(km):	0.00	0.00	0.00	.00000	0.00	7.75	0.06	2.13	0.00	0.38
No. 26	63.3(km):	0.00	0.00	0.00	.00000	0.00	7.60	0.05	2.11	0.00	0.37
No. 27	64.4(km):	0.00	0.00	0.00	.00000	0.00	7.75	0.05	2.12	0.00	0.34
No. 28	65.6(km):	0.00	0.00	0.00	.00000	0.00	7.90	0.04	2.18	0.00	0.35
No. 29	67.5(km):	0.00	0.00	0.00	.00000	0.00	7.49	0.02	2.60	0.00	0.31
No. 30	68.8(km):	0.00	0.00	0.00	.00000	0.00	7.55	0.04	2.60	0.00	0.31
No. 31	71.8(km):	0.00	0.00	0.00	.00000	0.00	8.69	0.04	2.05	0.00	0.45
No. 32	74.0(km):	0.00	0.00	0.00	.00000	0.00	7.72	0.03	2.45	0.00	0.32
No. 33	75.3(km):	0.00	0.00	0.00	.00000	0.00	6.75	0.02	2.65	0.00	0.27
No. 34	77.7(km):	0.00	0.00	0.00	.00000	0.00	7.41	0.06	2.75	0.00	0.42
No. 35	78.8(km):	0.00	0.00	0.00	.00000	0.00				0.00	
No. 36	81.8(km):	0.00	0.00	0.00	.00000	0.00	7.00	0.00	3.10	0.00	0.22

昭和	61年(7月)	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻	PO ₄ ³⁻ -P	COD	pH	電 伝導度	気 化還元電 位	UV 吸光度(PEAK)	
No. 1	2.6(km):	133.53	560.59		.2490	40.89	8.15	24.75	0.77	2.73	0.0
No. 2	5.7(km):	133.77	388.04		.3277	45.47	7.88	17.83	0.81	2.72	0.0
No. 3	9.1(km):	42.02	57.83	1707.40	.6597	2.91	7.90	2.13	0.62	2.68	0.00
No. 4	10.9(km):	29.59	20.27	476.41	.9122	3.53	7.75			2.65	0.00
No. 5	13.5(km):	24.87	7.40	63.55	.1934	4.74	7.83			2.59	0.00
No. 6	17.2(km):	24.62	6.31	45.80	.2072	5.15	7.88			2.59	0.00
No. 7	18.5(km):	23.59	7.61	40.47	.4320	5.15	7.75	0.45	1.38	2.68	0.00
No. 8	21.5(km):	23.84	6.83	38.70	.4781	3.56	7.80	0.45	1.04	2.66	0.00
No. 9	23.8(km):	23.16	6.46	36.93	.3607	3.77	8.00	0.45	1.09	2.65	0.00
No. 10	25.5(km):	22.56	6.00	42.25	.4320	2.14	7.75	0.43	1.00	2.68	0.00
No. 11	29.1(km):	27.01	5.84	67.28	.1256	1.02	7.30	0.45	1.15	2.66	0.00
No. 12	32.7(km):	22.90	6.88	71.00	.3867	5.31	7.80	0.45	0.89	2.74	0.00
No. 13	35.8(km):	22.13	6.93	66.39	.1899	2.40	7.83	0.40	1.01	2.44	0.00
No. 14	39.7(km):	21.44	6.77	59.29	.1831	2.46	7.63	0.40	1.00	1.80	0.00
No. 15	41.2(km):	23.33	5.42	58.41	.1728	4.26	8.05	0.40	0.94	2.56	0.00
No. 16	42.8(km):	22.22	6.57	57.51	.3609	3.56	7.98	0.40	0.83	2.63	0.00
No. 17	45.2(km):	21.96	4.38	53.61	.0000	1.10	8.20	0.38	0.98	2.24	0.00
No. 18	47.7(km):	22.99	4.50	84.50	.3277	4.05	7.80	0.45	1.05	2.78	0.00
No. 19	49.7(km):	16.04	3.97	38.88	.0000	2.77	8.08	0.13	1.25	0.94	0.00
No. 20	51.8(km):	22.81	2.09	39.59	.0000	4.00	8.35	0.30	0.55	1.74	0.00
No. 21	54.3(km):	19.04	2.24	33.37	.0000	2.28	8.40	0.20	1.04	1.21	0.00
No. 22	57.9(km):	15.87	1.97	28.58	.0000	1.63	8.78	0.08	1.03	0.53	0.00
No. 23	59.1(km):	15.78	1.98	32.49	.0000	0.70	8.65	0.05	1.14	0.56	0.00
No. 24	59.9(km):	14.75	1.98	25.74	.0000	2.02	8.00	0.00	0.99	0.51	0.00
No. 25	61.4(km):	16.47	1.88	31.60	.0000	0.66	8.80	0.10	1.16	0.59	0.00
No. 26	63.3(km):	14.33	1.98	19.53	.0000	0.75	8.18	0.03	0.99	0.48	0.00
No. 27	64.4(km):	15.27	0.63	22.73	.0000	0.70	8.63	0.00	1.19	0.50	0.00
No. 28	65.6(km):	14.15	1.46	43.84	.0000	1.58	8.55	0.00	1.15	0.45	0.00
No. 29	67.5(km):	13.47	3.18	7.25	.0000	2.20	8.73	0.00	1.20	0.45	0.00
No. 30	68.8(km):	12.95	2.66	29.65	.0000	0.00	8.50	0.00	1.21	0.49	0.00
No. 31	71.8(km):	13.55	2.29	7.28	.0000	0.27	8.45	0.05	0.00	0.41	0.00
No. 32	74.0(km):	14.50	2.19	9.77	.0000	0.18	8.80	0.10	1.19	0.50	0.00
No. 33	75.3(km):	13.12	2.56	11.19	.0000	0.00	8.45	0.00	1.30	0.42	0.00
No. 34	77.7(km):	12.44	2.35	7.81	.0000	0.53	8.33	0.00	1.20	0.45	0.00
No. 35	78.8(km):	16.55	0.99	6.22	.0000	1.06	8.60	0.05	1.05	0.39	0.00
No. 36	81.8(km):	11.24	1.89	10.66	.0000	3.34	8.55	0.00	1.00	0.37	0.00

昭和	62年(2月)	Na ⁺	K ⁺	61/7 SO ₄ ²⁻ -S	62/2 SO ₄ ²⁻					62/2 UV吸光度	
No. 1	2.6(km):	4360.00	2320.00	225.00		0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	2.6
No. 2	5.7(km):	3700.00	1722.00	117.34		0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	2.6
No. 3	9.1(km):	513.00	136.80	51.19		0.00	0.00	0.00		0.00	2.69
No. 4	10.9(km):	153.00	29.60	23.21		0.00	0.00	0.00		0.00	2.87
No. 5	13.5(km):	252.00	40.80	14.52		0.00	0.00	0.00		0.00	2.79
No. 6	17.2(km):	29.70	8.23	14.09		0.00	0.00	0.00		0.00	2.83
No. 7	18.5(km):	25.80	7.74	13.57	10.0000	0.00	0.00	0.00		0.00	2.86
No. 8	21.5(km):	25.70	7.56	12.86	2.8000	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	2.86
No. 9	23.8(km):	25.50	5.49	12.86	39.6000	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	2.63
No.10	25.5(km):	28.10	7.65	12.50	40.0000	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	2.67
No.11	29.1(km):	28.00	7.18	14.29	45.2000	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	2.68
No.12	32.7(km):	30.90	7.93	11.19	40.4000	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	2.81
No.13	35.8(km):	28.20	6.48	11.43	37.2000	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	2.71
No.14	39.7(km):	23.30	7.48	10.00	28.4000	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	2.75
No.15	41.2(km):	19.30	8.89	9.76	26.8000	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	2.58
No.16	42.8(km):	24.80	9.73	8.10	24.8000	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	2.85
No.17	45.2(km):	21.70	7.32	8.33	4.0000	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	2.28
No.18	47.7(km):	23.80	9.28	10.80	2.8000	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	2.24
No.19	49.7(km):	10.13	2.23	6.67	5.2000	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	2.44
No.20	51.8(km):	9.48	2.16	8.21	4.0000	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	1.68
No.21	54.3(km):	9.91	2.34	0.83	.0000	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	1.40
No.22	57.9(km):	5.18	1.32	0.83	.0000	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.70
No.23	59.1(km):	3.64	1.01	0.71	.0000	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.54
No.24	59.9(km):	3.60	1.24	1.43	.0000	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.52
No.25	61.4(km):	3.71	1.06	0.48	.0000	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.55
No.26	63.3(km):	3.38	1.31	1.19	.0000	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.54
No.27	64.4(km):	3.86	1.53	0.48	.0000	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.41
No.28	65.6(km):	3.32	1.10	1.19	.0000	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.38
No.29	67.5(km):	3.32	1.23	0.48	.0000	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.40
No.30	68.8(km):	3.54	1.61	0.60	.0000	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.41
No.31	71.8(km):	3.86	1.55	0.00	.0000	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.59
No.32	74.0(km):	4.52	1.71	0.80	.0000	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.45
No.33	75.3(km):	3.11	1.13	0.36	.0000	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.42
No.34	77.7(km):	2.62	1.53	0.28	.0000	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.43
No.35	78.8(km):	3.62	1.90	0.12	.0000	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.46
No.36	81.8(km):	4.18	1.37	0.00	.0000	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.43

(5) 多摩川水質分布のグラフの出力プログラム

```

10 SCREEN 2:S=1:SVOKYOS=-
20 PROGRAM名
30 GRAPH
40
50 OPEN "R".#1,"B:水質.DAT",40
60 FIELD #1,4 AS D1$,8 AS D2$,20 AS D3$,8 AS D4$
70 DNUM=36
80 DIM D4(DNUM),D2(DNUM),DD4(DNUM),DD2(DNUM)
90 LOCATE 1,16:PRINT SVOKYOS:LOCATE 1,16
100 INPUT "何年のデータですか 昭和 * * 年":YEAR
110 YD=65-YEAR
120 LOCATE 1,16:PRINT SVOKYOS:LOCATE 1,16
130 INPUT "No. (END=>INPUT 0)":C:C1=C+10+YD*1000
140 IF C<=5 THEN US="(ppm)"
150 IF C=6 OR C=9 OR C=10 THEN US=""
160 IF C=7 THEN US="(mS/cm)"
170 IF C=8 THEN US="(mV・100)"
180 IF C=0 THEN 730 ELSE GOTO 200
190 GOTO 130
200 GET #1,C1:KOMOKUS=D3$
210 DN=DNUM
220 FOR CODE=1 TO DN
230 GD=YD*1000+CODE*10+C
240 GET #1,GD
250 D4(CODE)=CVD(D4$)
260 D2(CODE)=CVD(D2$)
270 NEXT CODE
280 FOR CODE=1 TO DN
290 IF D4(CODE)<0 THEN GOSUB 860
300 GOSUB RETURN
310 NEXT CODE
320
330 LOCATE 1,16:PRINT SVOKYOS:LOCATE 1,16
340 PRINT "縦軸最大値":US::IF C=6 OR C=9 OR C=10 THEN PRINT " 10":YM=10:GOTO 360
350 INPUT YM
360 XM=100
370 LOCATE 1,16
380 LINE(0,0)-(0,767):LINE(0,767)-(1023,767)
390 XU=1024/XM
400 YU=768/YM
410 FOR N=1 TO 10
420 LINE(1024/10*N-1,767)-(1024/10*N-1,755)
430 LINE(1024/10*N-52.2,767)-(1024/10*N-52.2,761)
440 NEXT N
450 IF C=6 OR C=9 OR C=10 THEN GOSUB 780
460 FOR N=1 TO 10
470 LINE(0,768/10*N-1)-(12,768/10*N-1)
480 LINE(0,768/10*N-39.4)-(6,768/10*N-39.4)
490 NEXT N
500 READ L
510 FOR N=2 TO DN
520 LINE(XU*D2(N-1),767-YU*D4(N-1))-(XU*D2(N),767-YU*D4(N)),,L
530 NEXT N
540 FOR N=1 TO DN
550 LINE(XU*D2(N),767-YU*D4(N)-3)-(XU*D2(N),767-YU*D4(N)+3)
560 LINE(XU*D2(N)-3,767-YU*D4(N))-(XU*D2(N)+3,767-YU*D4(N))
570 NEXT N
580 S=S+1
590 LOCATE 1,16:PRINT SVOKYOS:LOCATE S,16
600 PRINT "昭和":YEAR:"年":KOMOKUS:" MAX 縦":YM:US:" 横":XM:"(km)"
610 LINE(550,S*29-13)-(600,S*29-13)...L

```



```

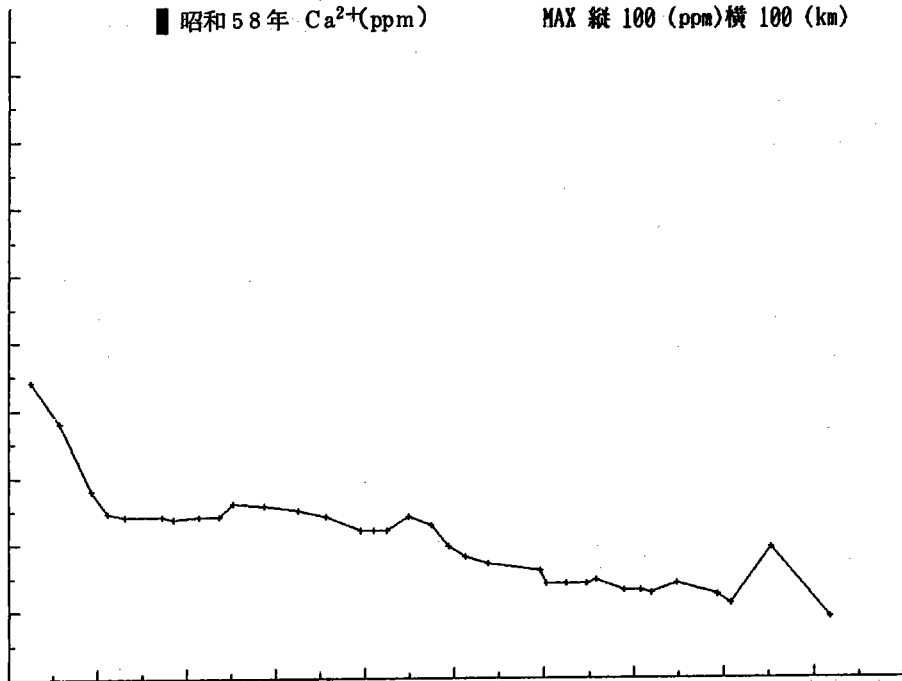
620
630 LOCATE 1.16:PRINT SYOKYOS:LOCATE 1.16
640 INPUT "グラフはコピー-しますか (Y/N)":CPS
650 IF CPS="N" OR CPS="n" THEN 690
660 IF CPS<>"Y" AND CPS<>"y" THEN 630
670 LOCATE 1.16:PRINT SYOKYOS:LOCATE 2.14
680 LCOPY
690 LOCATE 1.16:PRINT SYOKYOS:LOCATE 1.16
700 INPUT "終了しますか (Y/N)":ENS
710 IF ENS="N" OR ENS="n" THEN 90
720 IF ENS<>"Y" AND ENS<>"y" THEN 690
730 CLOSE #1
740 SCREEN 0
750 LOCATE 3.16
760 PRINT "終了します"
770 END
780 '
790 FOR N=1 TO 10
800 LINE(0.768/10*N-1)-(12.768/10*N-1)
810 LINE(0.768/10*(N-.5)-1)-(6.768/10*(N-.5)-1)
820 NEXT N
830 IF C<>G THEN 850
840 LINE(0.767-YU*7)-(1023.767-YU*7)...-1543
850 RETURN 510
860 '
870 FOR SD=CODE TO DN
880 IF D4(SD)>=0 THEN GOTO 900
890 NEXT SD
900 FOR CD=SD TO DN
910 DD4(CD)=D4(CD)
920 DD2(CD)=D2(CD)
930 NEXT CD
940 FOR CD=SD TO DN
950 D4(CD-(SD-CODE))=DD4(CD)
960 D2(CD-(SD-CODE))=DD2(CD)
970 NEXT CD
980 DN=DN-(SD-CODE)
990 RETURN 300
1000 DATA -1633,-3856,-1543,-26215,-772

```

(6) 多摩川水質分布のグラフの出力

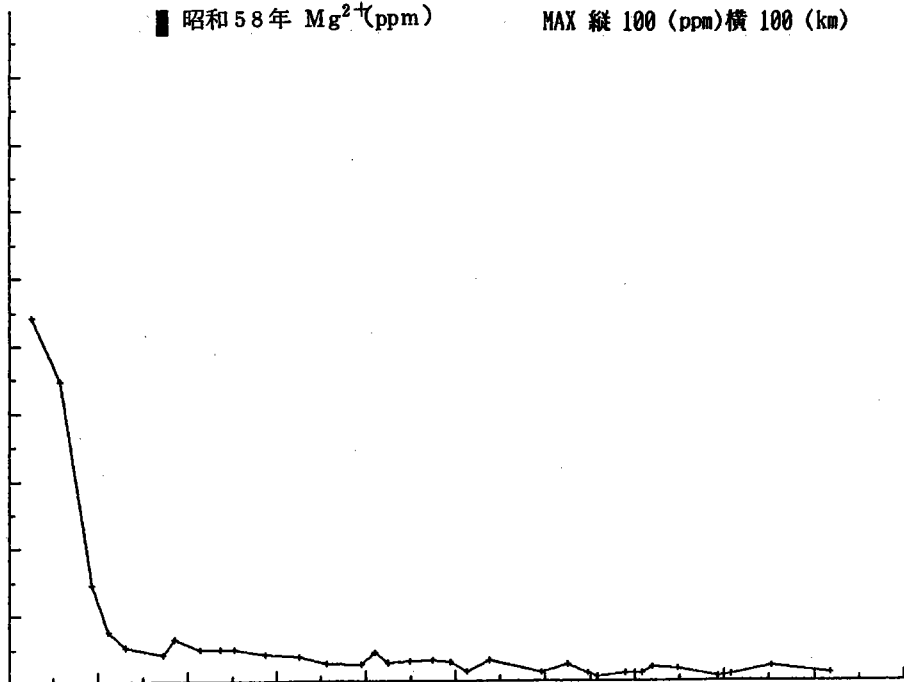
■ 昭和58年 Ca^{2+} (ppm)

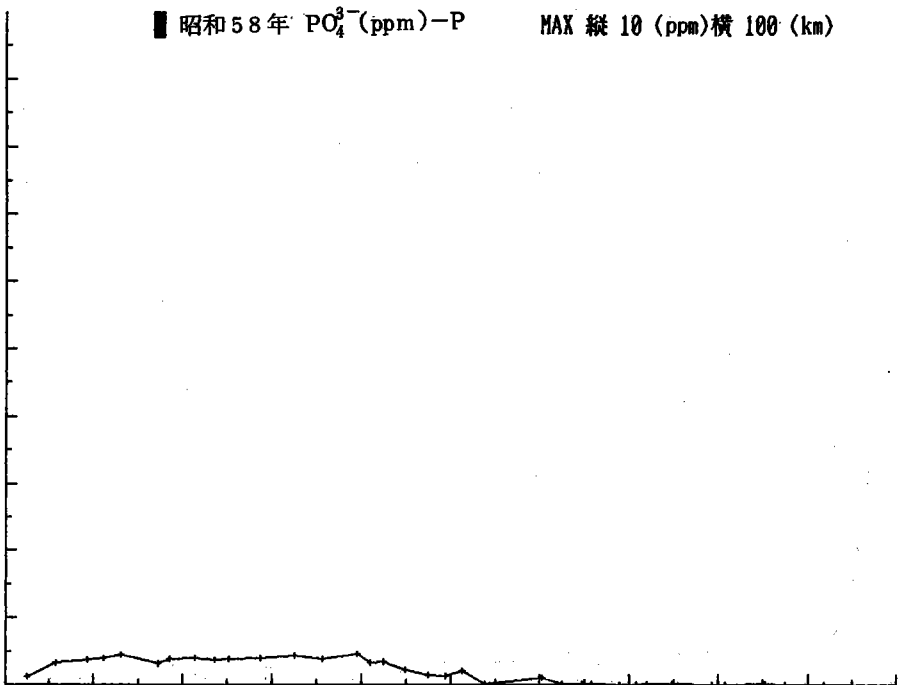
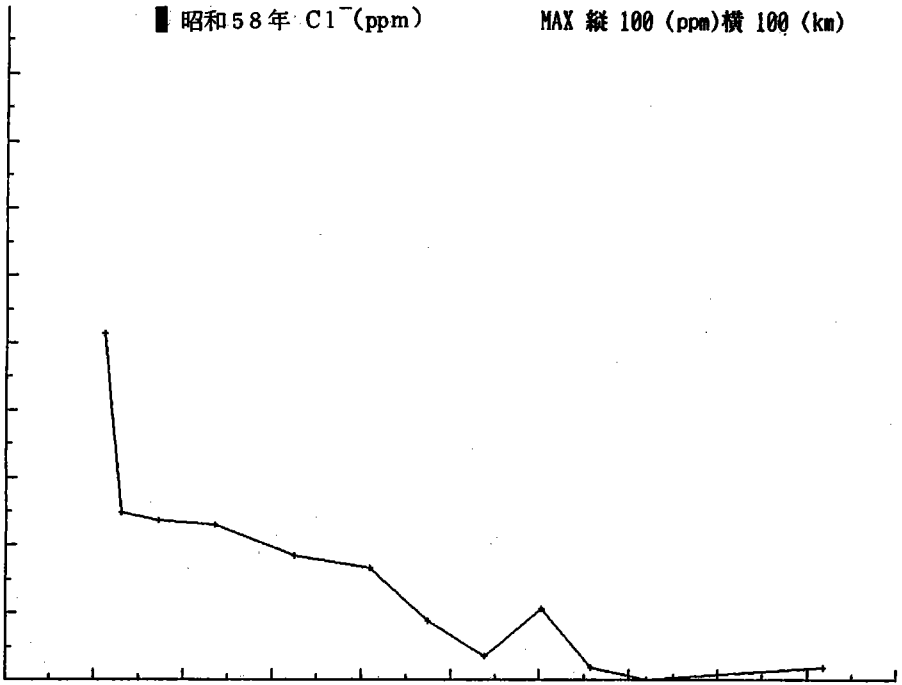
MAX 縦 100 (ppm) 横 100 (km)



■ 昭和58年 Mg^{2+} (ppm)

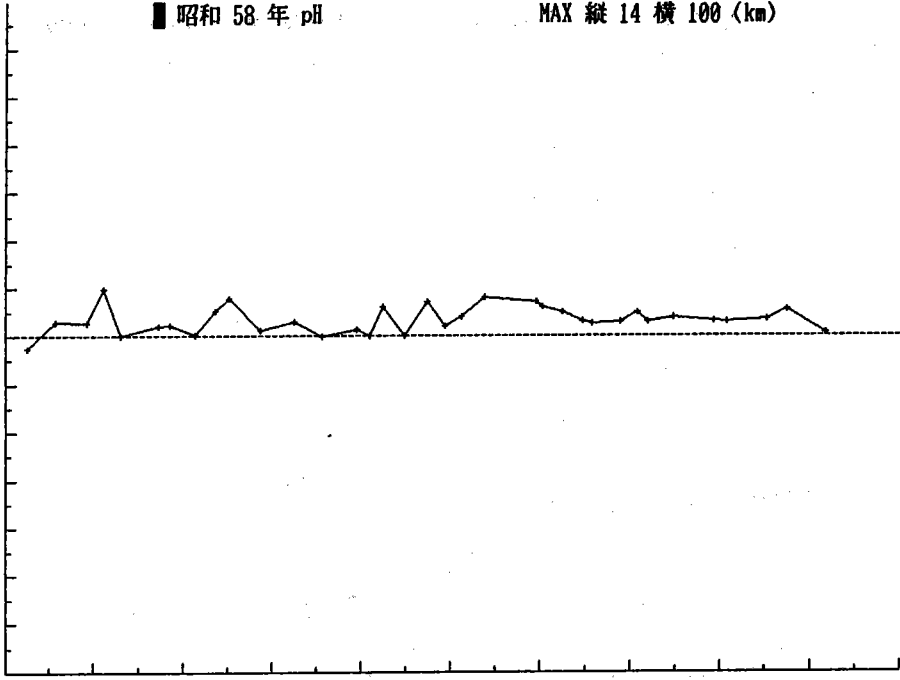
MAX 縦 100 (ppm) 横 100 (km)





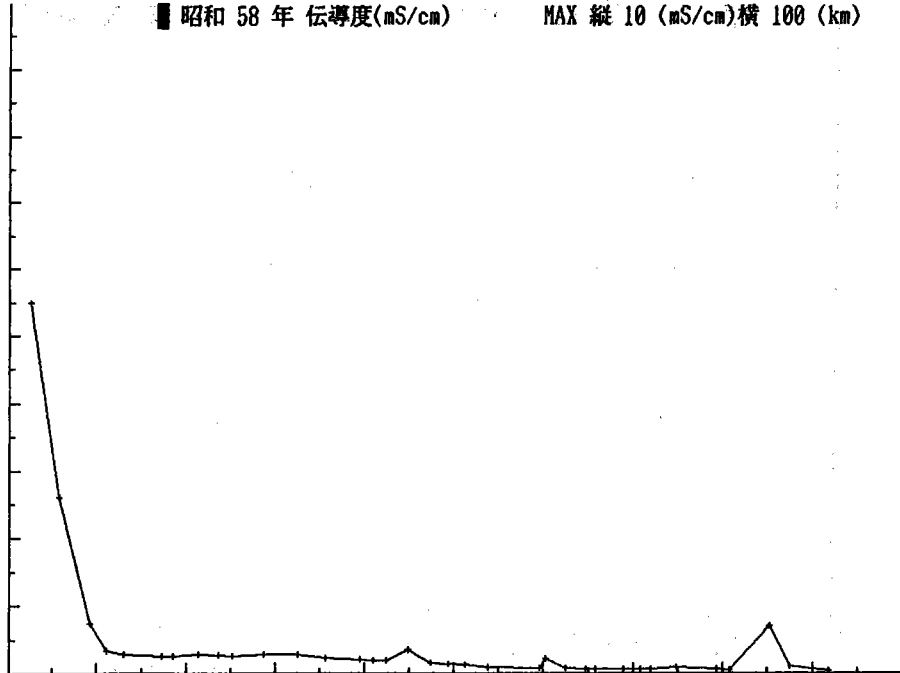
昭和 58 年 pH

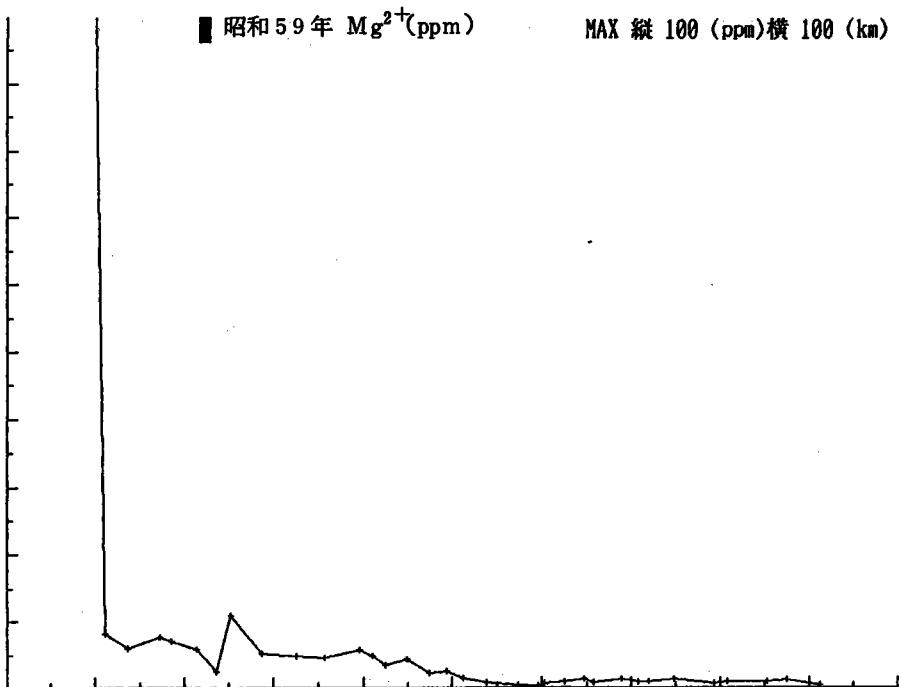
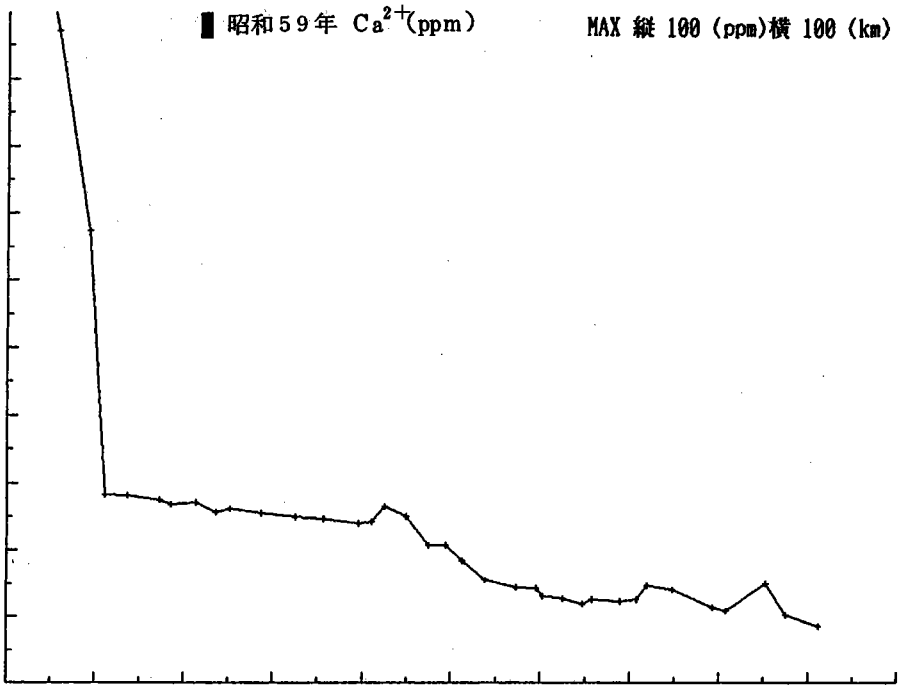
MAX 縦 14 横 100 (km)

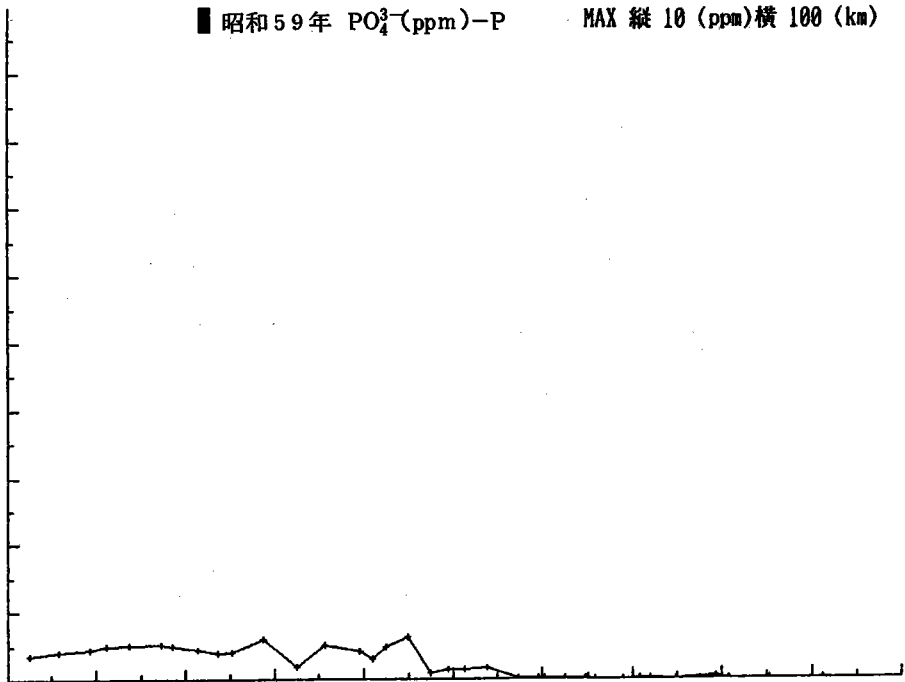
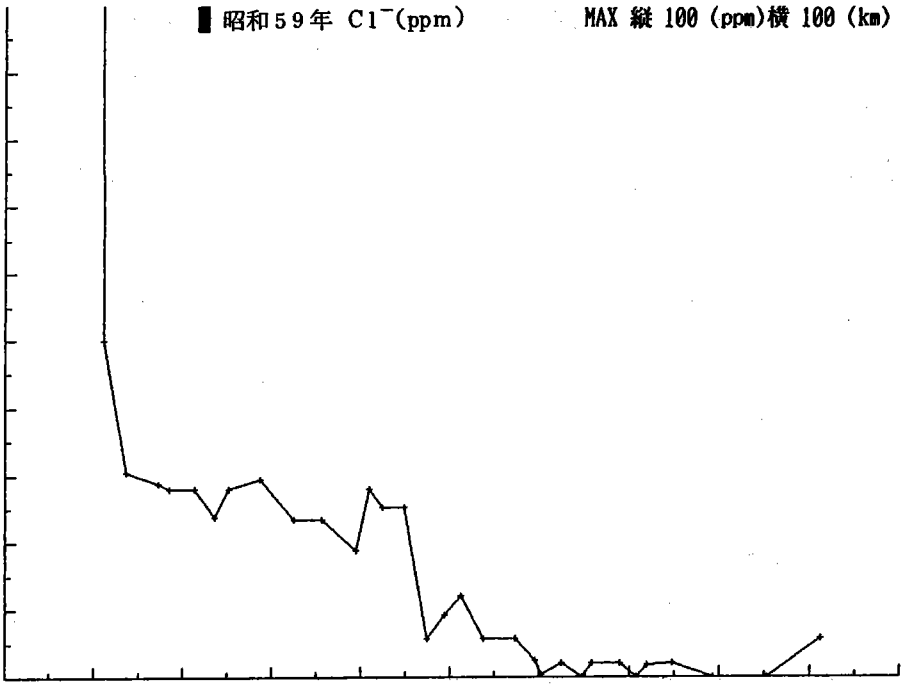


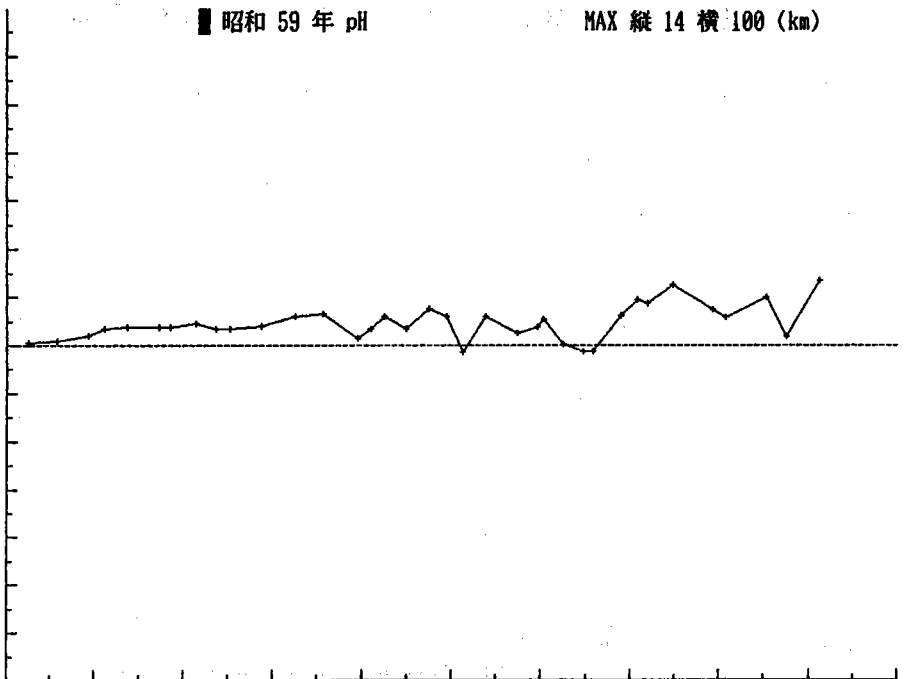
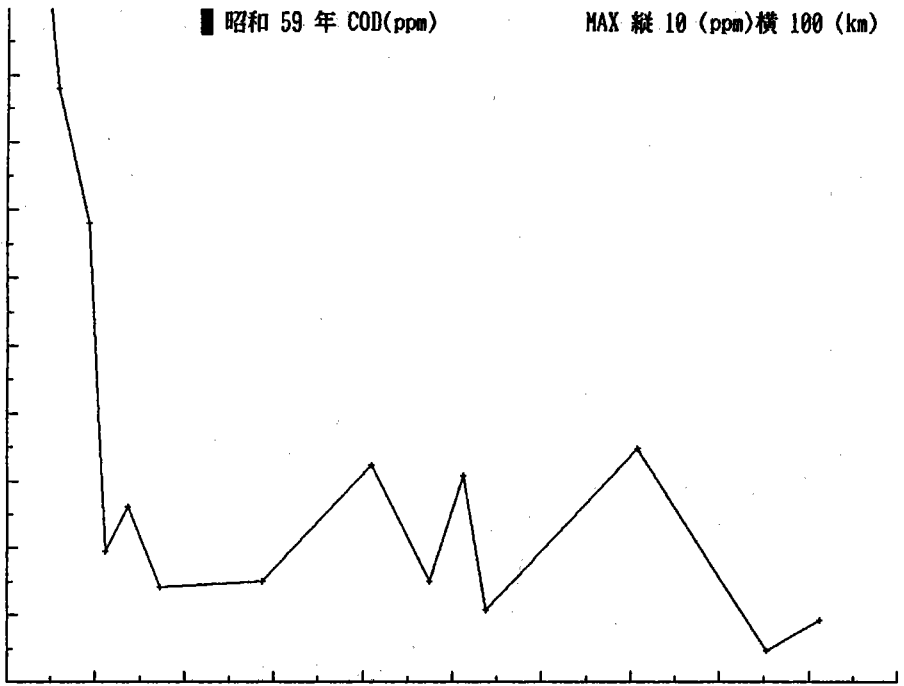
昭和 58 年 伝導度(mS/cm)

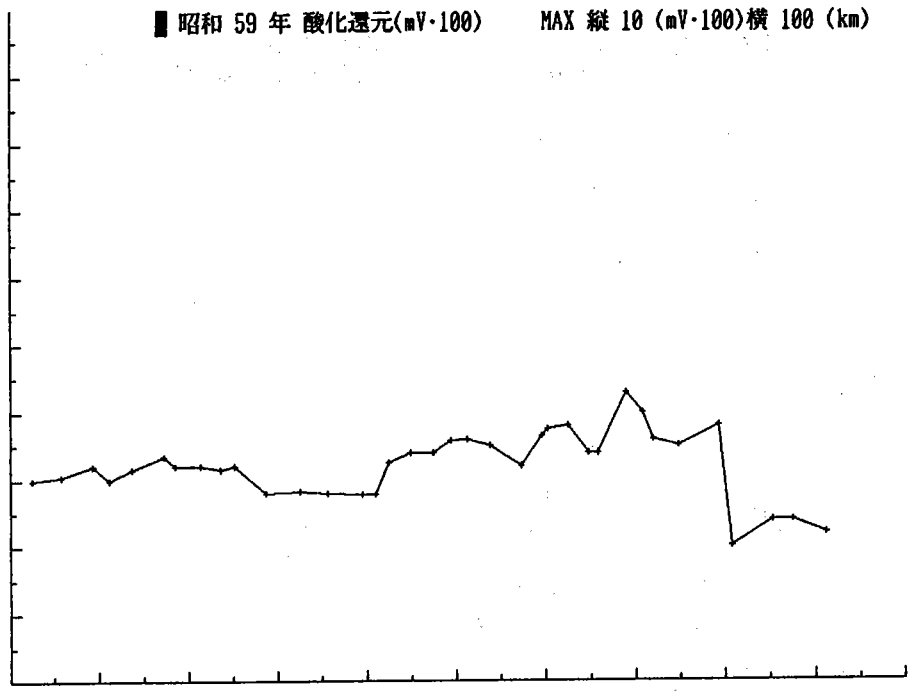
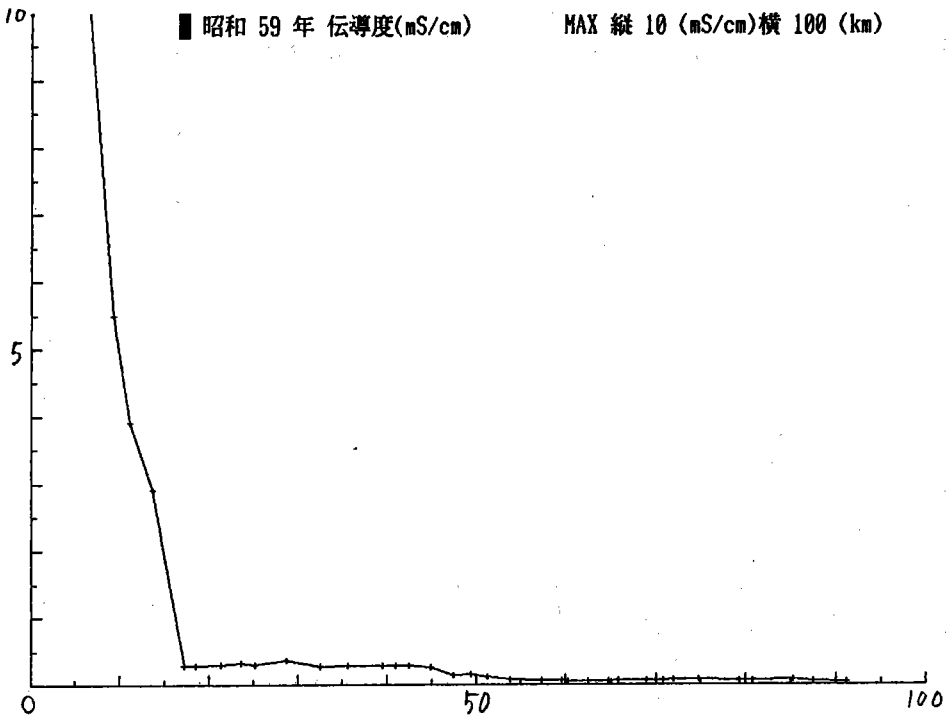
MAX 縦 10 (mS/cm) 横 100 (km)

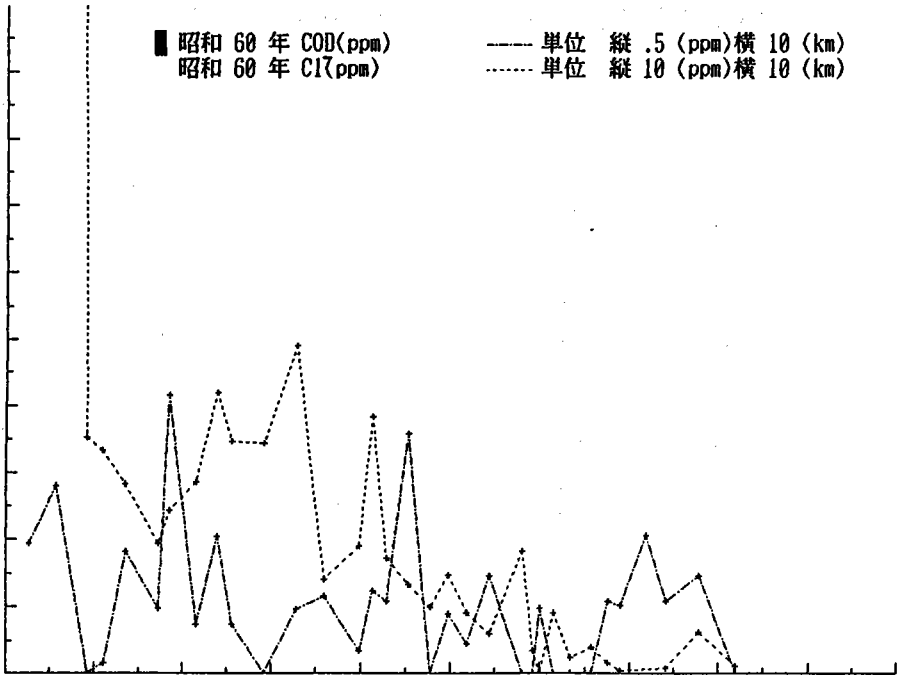
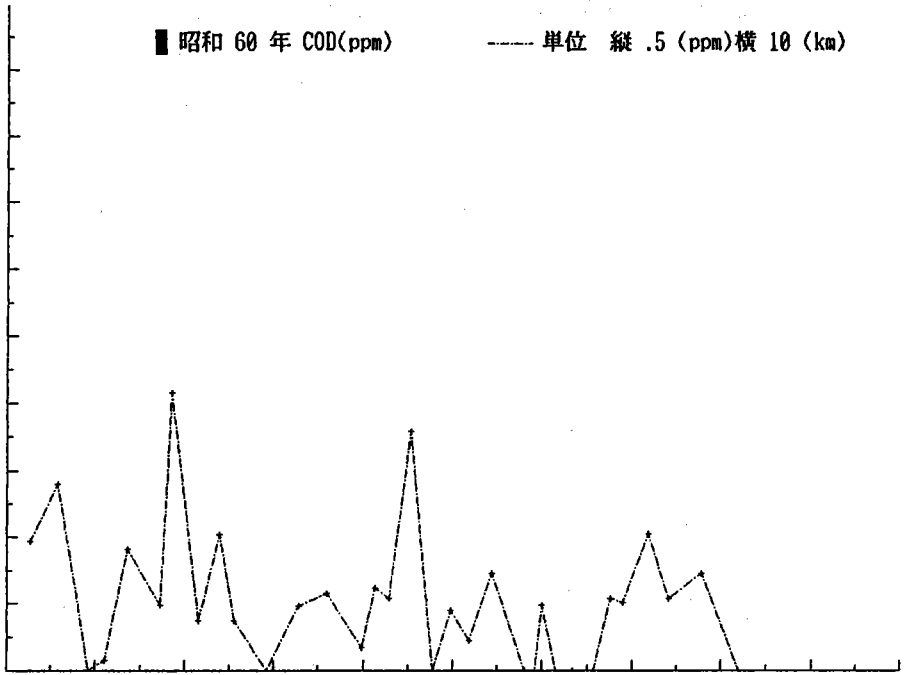






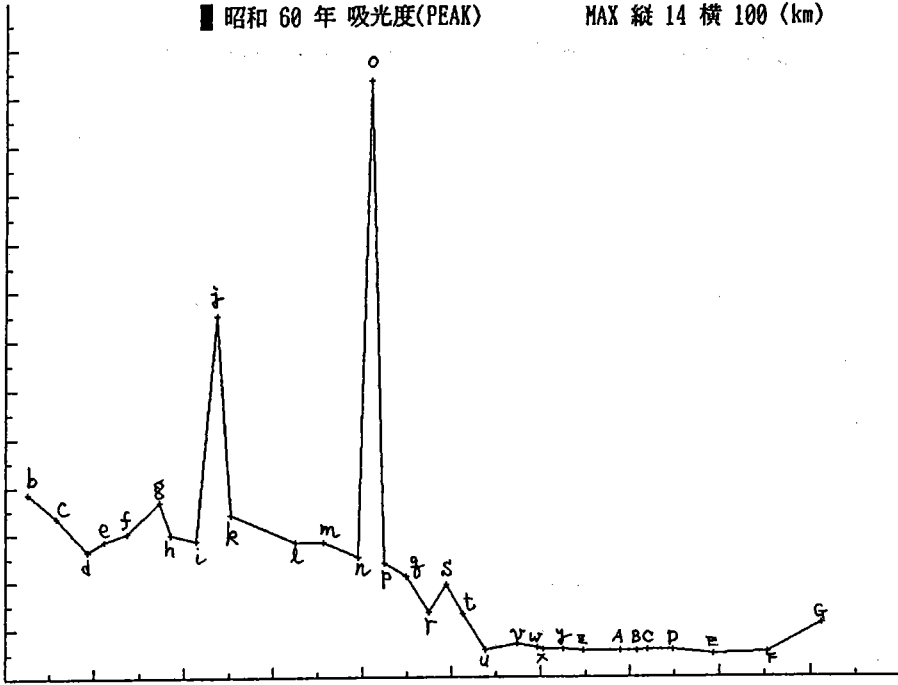






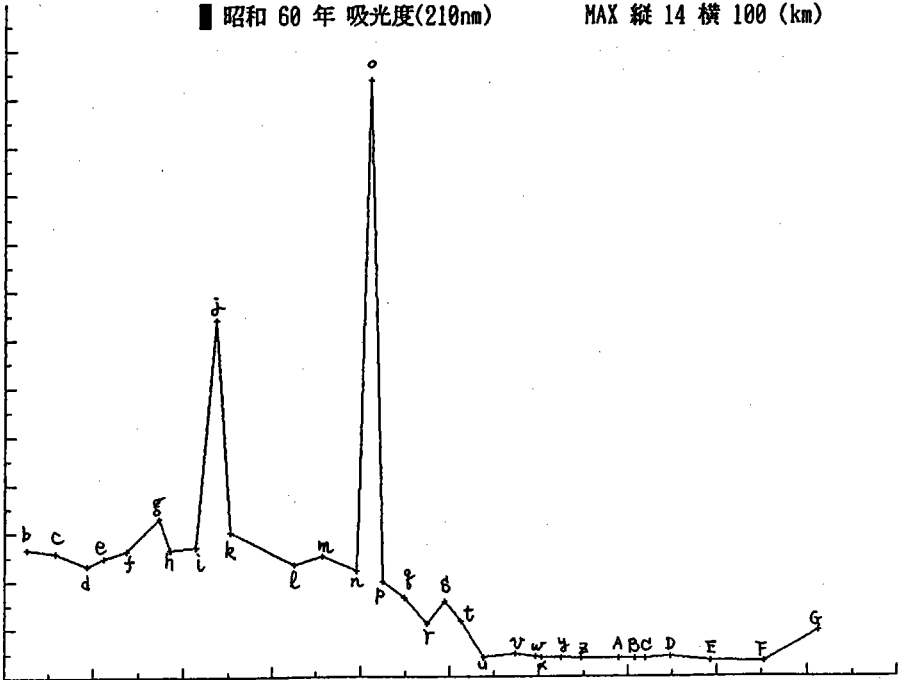
■ 昭和 60 年 吸光度(PEAK)

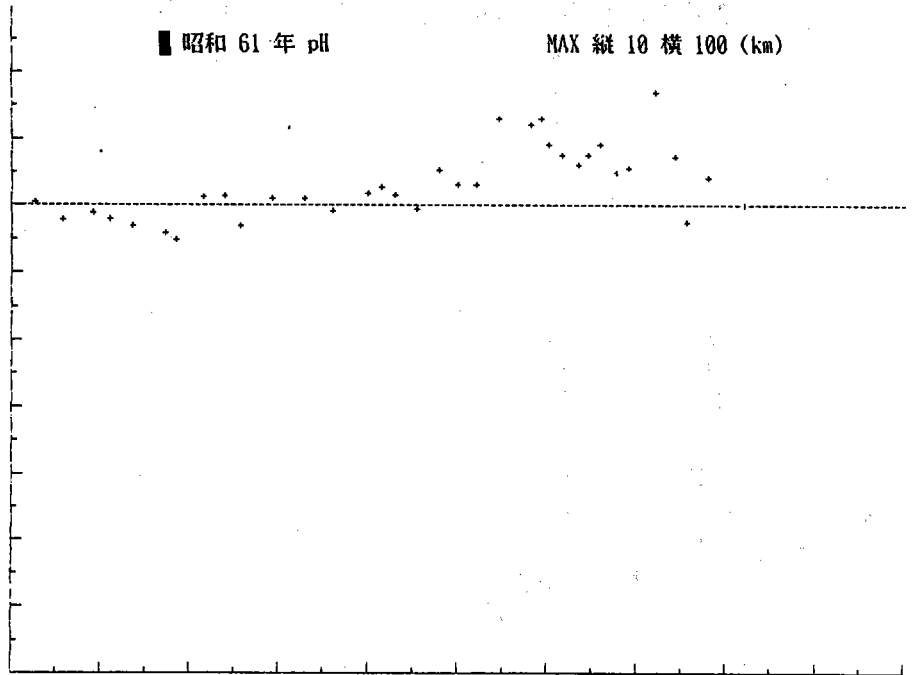
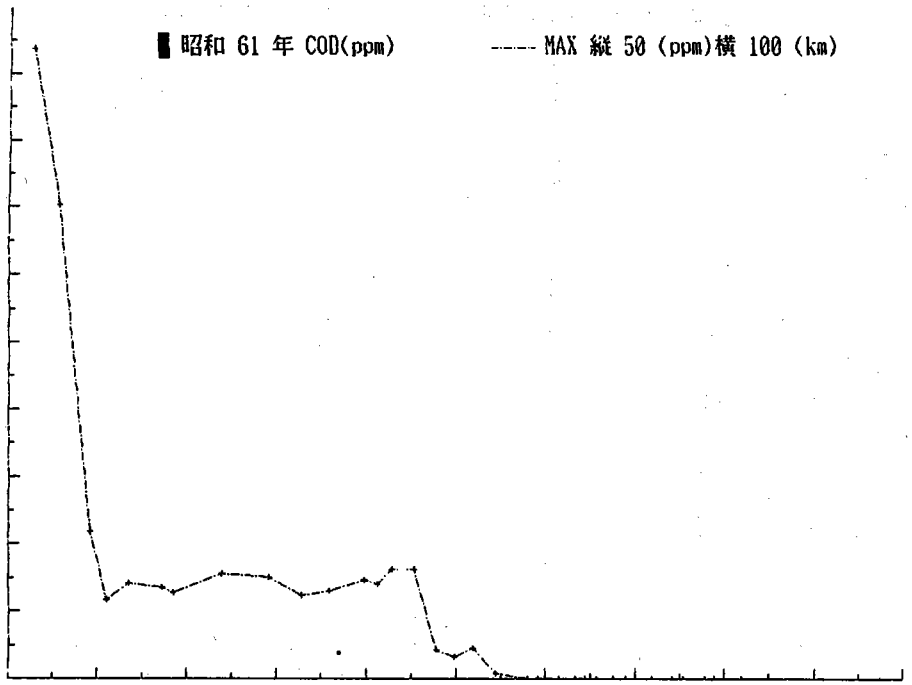
MAX 縦 14 横 100 (km)

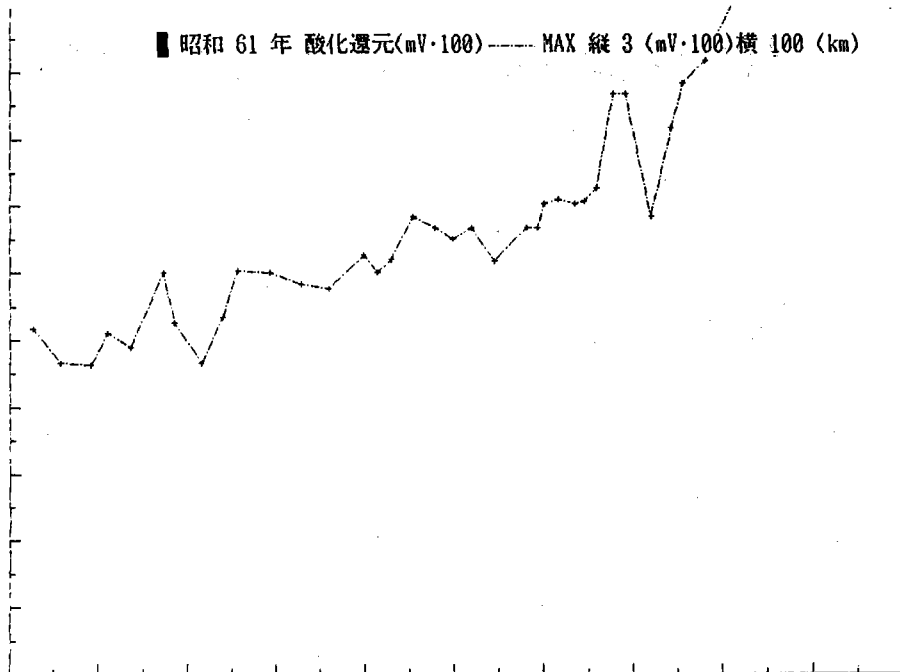
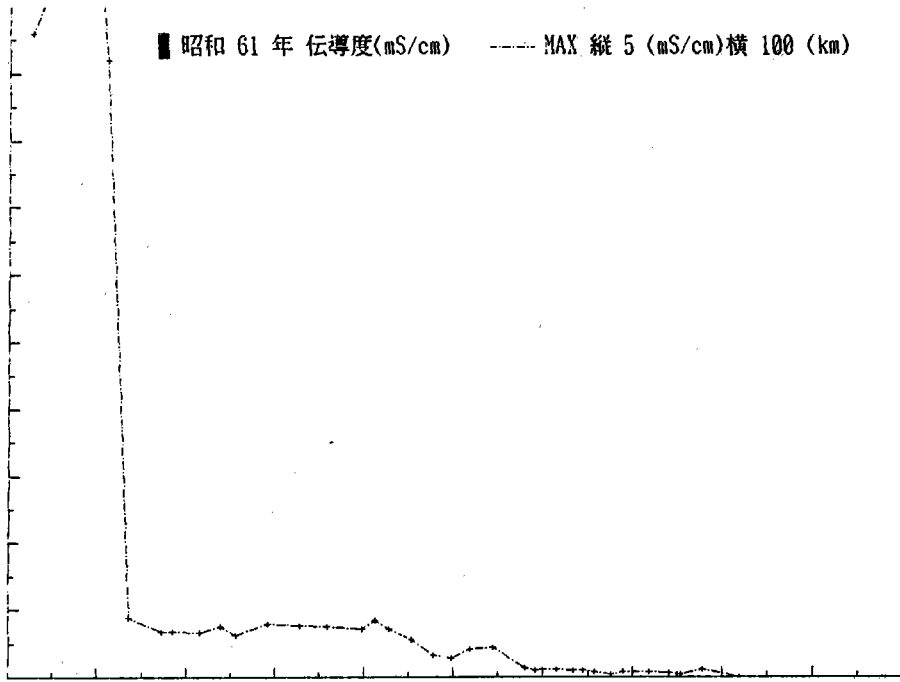


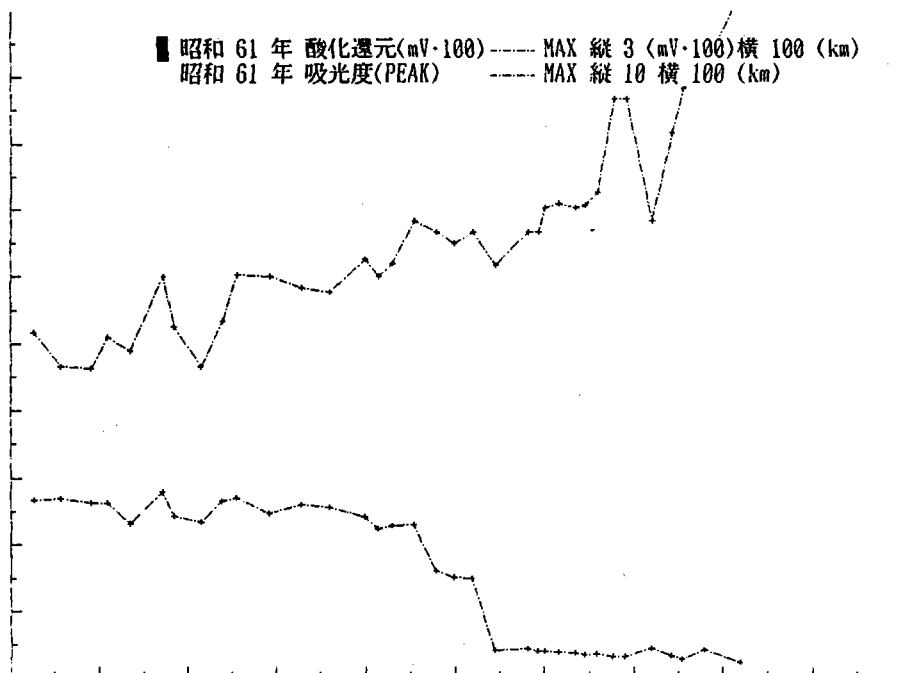
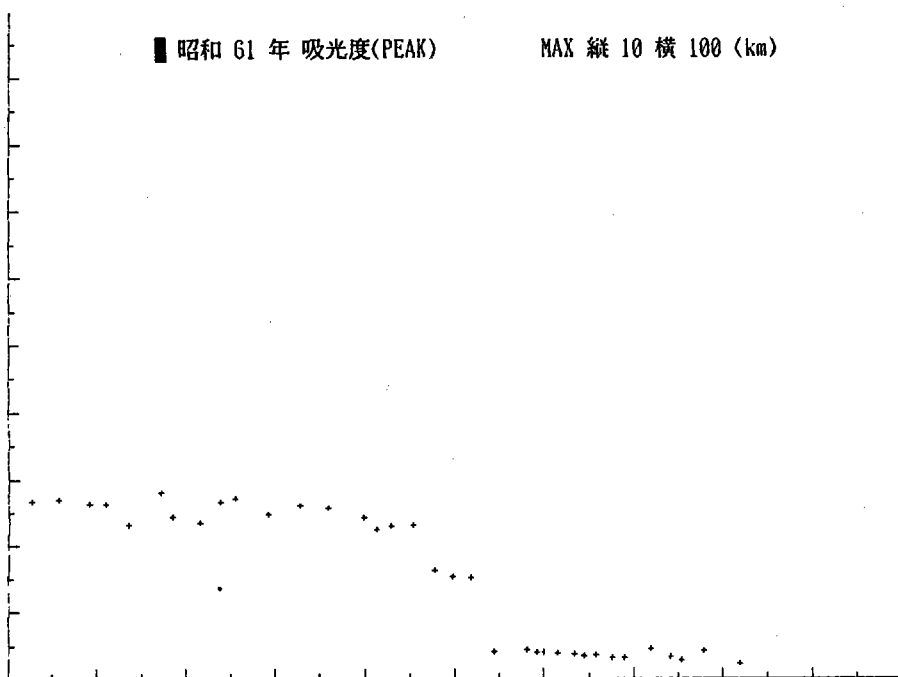
■ 昭和 60 年 吸光度(210nm)

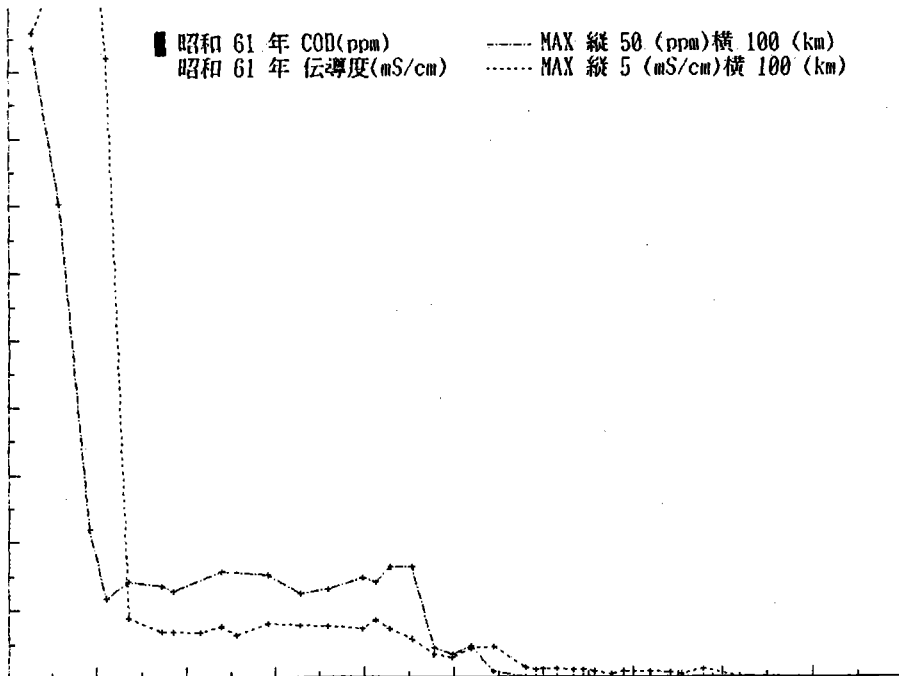
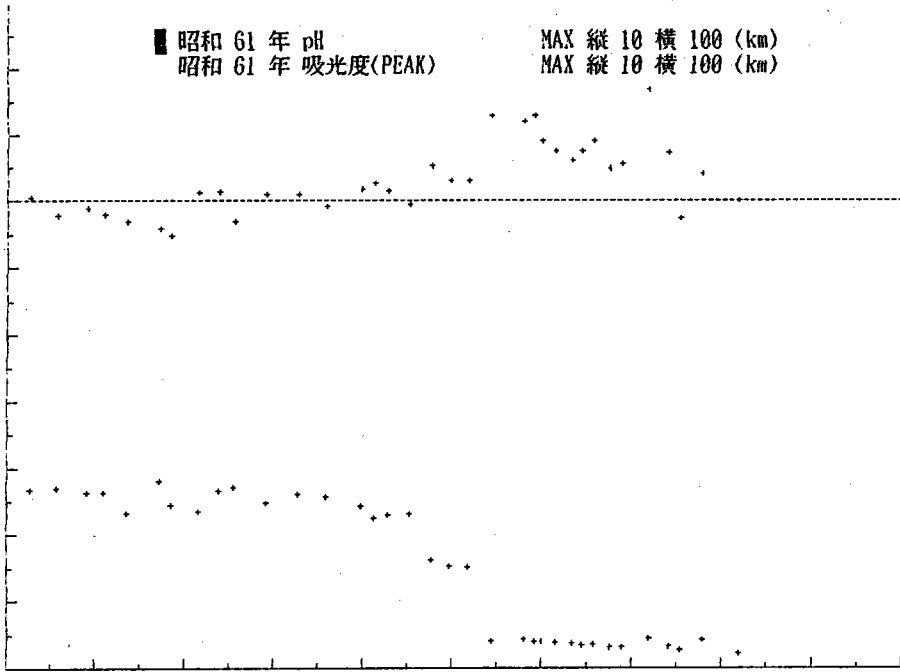
MAX 縦 14 横 100 (km)

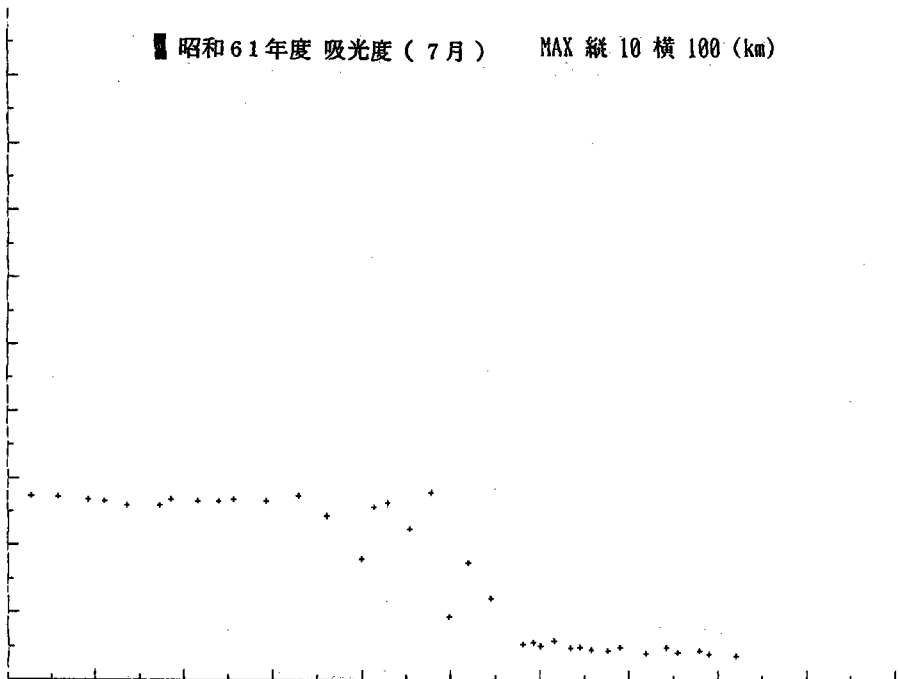
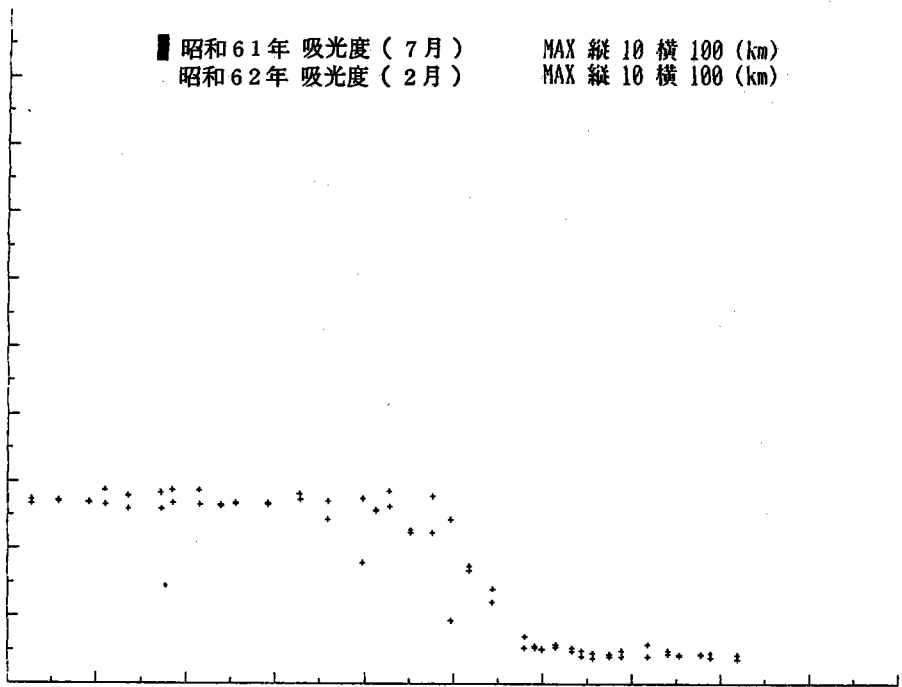


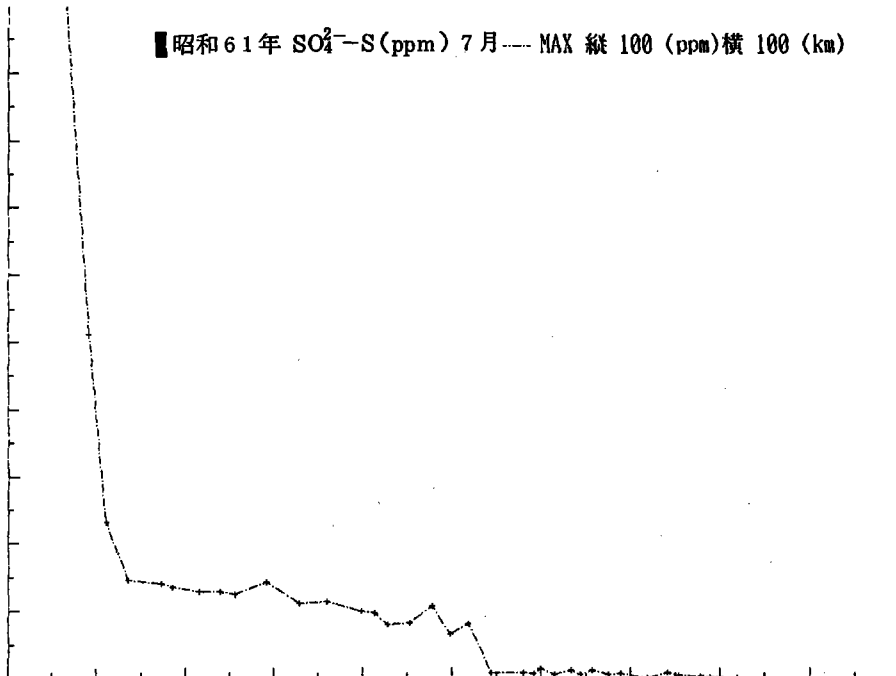
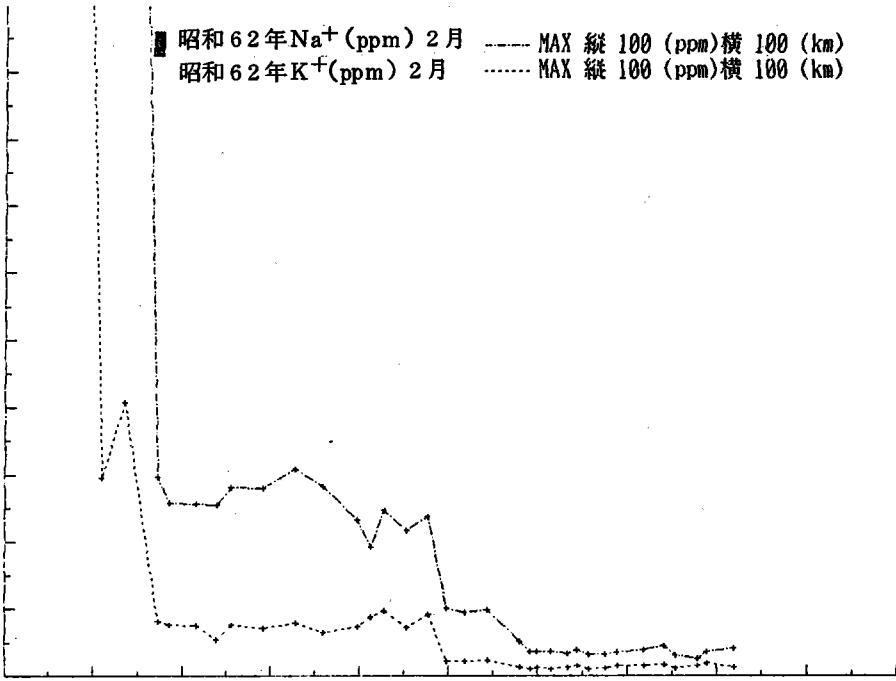


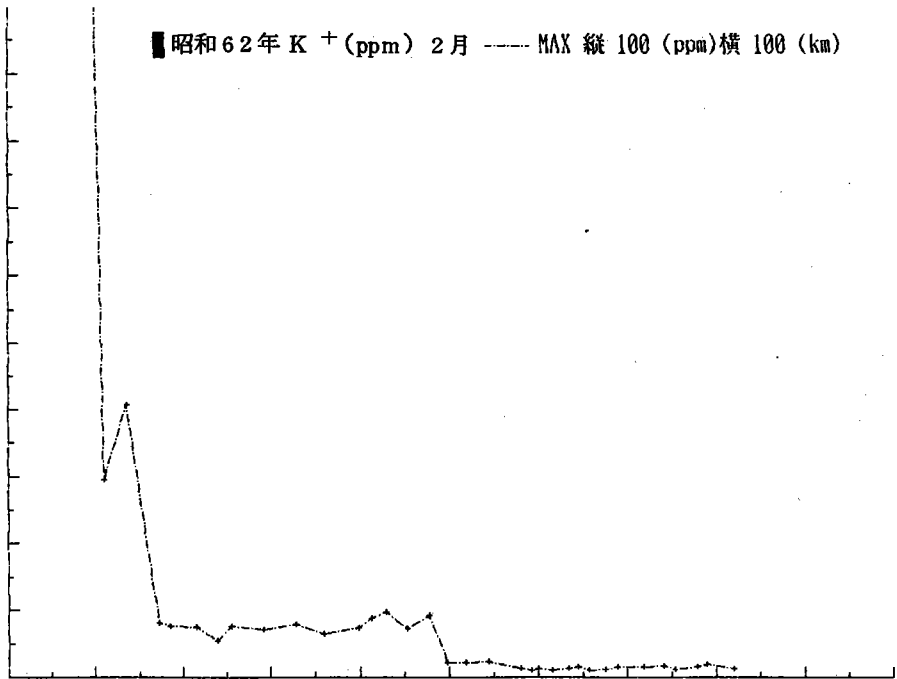
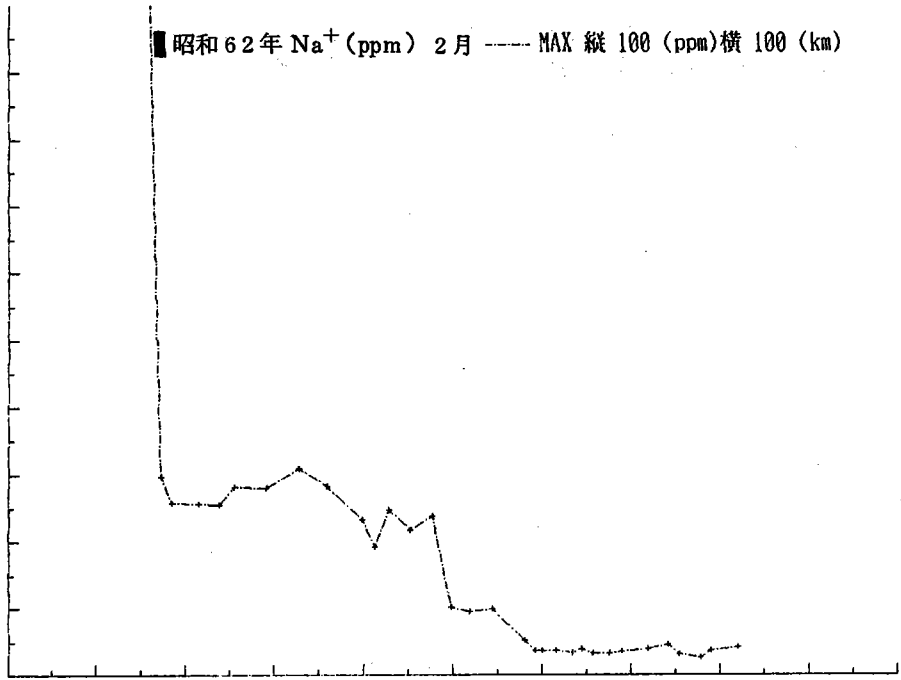












(7) 多摩川水質間の相関表の出力プログラム

```

100 ' 多摩川水質データ出力
110 ' PROGRAM名
120 ' DATAOUT
130 '
140 CLS 1
150 OPEN "R" , #1, "B:水質.DAT",40
160 FIELD #1,4 AS D1$,8 AS D2$,20 AS D3$,8 AS D4$
170 DIM A(10, 36)
180 '
190 INPUT "昭和 ** 年":YEAR
200 LPRINT "昭和 *":YEAR:"年"
210 YD=65-YEAR
220 FOR CODE=1 TO 36
230 GET #1, YD*1000+CODE*10+1
240 D1 = CVI(D1$):D2 = CVD(D2$)
250 FOR N=1 TO 10
260 C=YD*1000+CODE*10+N
270 GET #1, C
280 D2 = CVD(D2$):D4= CVD(D4$)
290 A(N, CODE) =D4
300 NEXT N
310 NEXT CODE
320 CLOSE #1
330 DATA "Ca2+(ppm)", "Mg2+(ppm)", "Cl-(ppm)", "PO43-(ppm)-P", "COD(ppm)"
340 DATA "pH", "伝導度(mS/cm)", "酸化還元(mV·100)", "吸光度(210nm)", "吸光度(PEAK)"
350 FOR X = 1 TO 10
360 FOR Y = 1 TO 10
370 WAX = 0
380 WAY = 0
390 WAXX = 0
400 WAYY = 0
410 WAXY = 0
420 NUM = 0
430 FOR I = 1 TO 36
440 IF A(X, I) < 0 OR A(Y, I) < 0 THEN 510
450 WAX = WAX + A(X, I)
460 WAY = WAY + A(Y, I)
470 WAXX = WAXX + A(X, I) * A(X, I)
480 WAYY = WAYY + A(Y, I) * A(Y, I)
490 WAXY = WAXY + A(X, I) * A(Y, I)
500 NUM = NUM + 1
510 NEXT I
520 SXX = WAXX - WAX * WAX / NUM
530 SYV = WAYY - WAY * WAY / NUM
540 SXV = WAXY - WAX * WAY / NUM
550 IF SXX * SYV = 0 THEN LPRINT " #####":GOTO 580
560 SOKAN = SXV / (( SXX * SYV ) ^ .5)
570 LPRINT USING"###.###":SOKAN:
580 NEXT Y
590 LPRINT
600 NEXT X
610 END

```


昭和 62 年 (2月)

1.000	0.996	0.960	0.818	#####	#####	#####	-0.020	#####	0.257
0.996	1.000	0.967	0.701	#####	#####	#####	-0.060	#####	0.236
0.960	0.967	1.000	0.773	#####	#####	#####	0.081	#####	0.363
0.818	0.701	0.773	1.000	#####	#####	#####	-0.004	#####	0.756
#####	#####	#####	#####	#####	#####	#####	#####	#####	#####
#####	#####	#####	#####	#####	#####	#####	#####	#####	#####
#####	#####	#####	#####	#####	#####	#####	#####	#####	#####
0.020	-0.060	0.081	-0.004	#####	#####	#####	1.000	#####	0.408
#####	#####	#####	#####	#####	#####	#####	#####	#####	#####
0.257	0.236	0.363	0.756	#####	#####	#####	0.408	#####	1.000

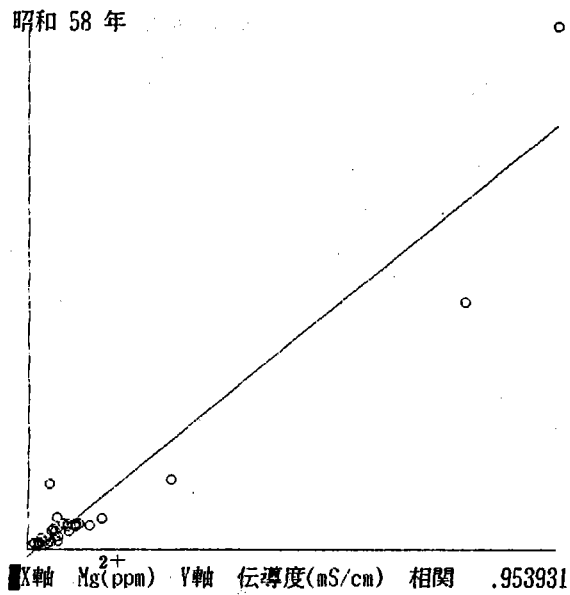
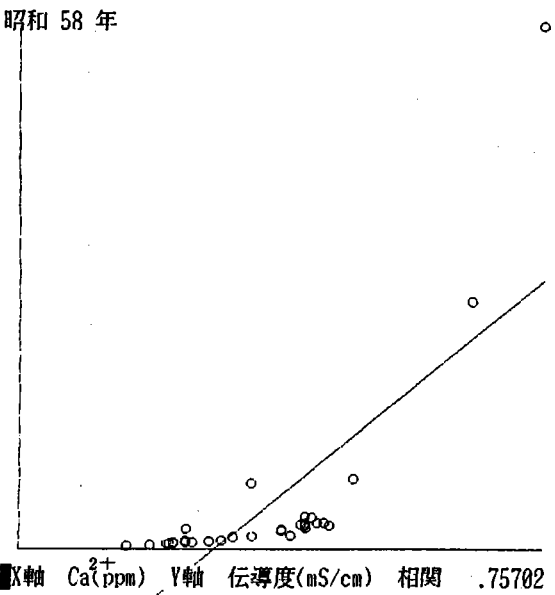
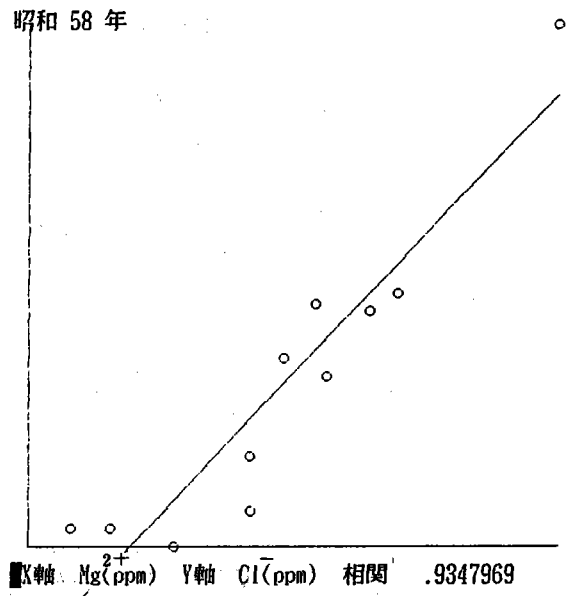
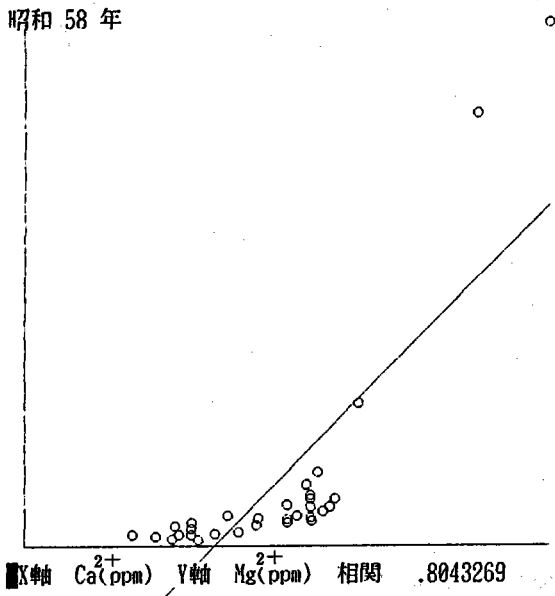
(9) 多摩川水質相関図(相関係数)出力プログラム

```

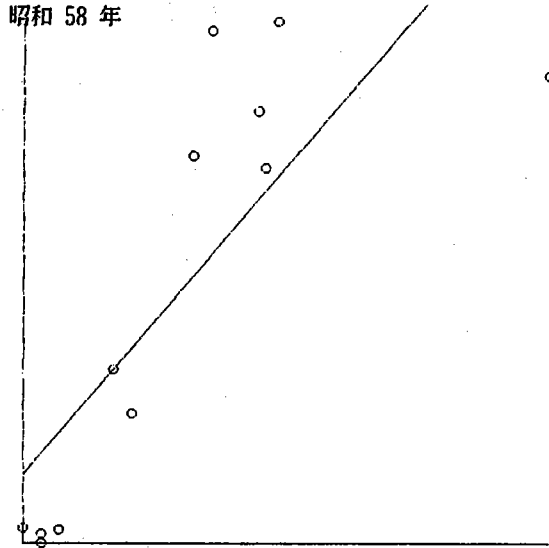
100 '多摩川水質データ相関図
110 'PROGRAM名
120 'SOKAN
130 '
140 DIM A(10, 36), F(36), BUSSHITSUMEIS(10)
150 BUSSHITSUMEIS(1) = "Ca(ppm)": BUSSHITSUMEIS(2) = "Mg(ppm)": BUSSHITSUMEIS(3)
= "Cl(ppm)": BUSSHITSUMEIS(4) = "PO(ppm)": BUSSHITSUMEIS(5) = "COD(ppm)": BUSSHITSUMEIS(6) = "pH": BUSSHITSUMEIS(7) = "伝導度(mS/cm)": BUSSHITSUMEIS(8) = "酸化還元(mV・100)"
160 BUSSHITSUMEIS(9) = "吸光度(210nm)": BUSSHITSUMEIS(10) = "吸光度(PEAK)"
170 CLS 1:SCREEN 2
180 OPEN "R" #1, "B:水質.DAT", 40
190 FIELD #1, 4 AS D1$.8 AS D2$.20 AS D3$.8 AS D4$
200 '
210 INPUT "昭和**年のデータですか": YEAR
220 PRINT "1.Ca2+(ppm) 2.Mg2+(ppm) 3.Cl(ppm), PO43-(ppm)-P 5.COD(ppm), 6.pH"
230 PRINT "7.伝導度(mS/cm), 8.酸化還元(mV・100), 9.吸光度(210nm), 10.吸光度(PEAK)"
240 INPUT "どの物質とどの物質の相関を求めますか(一つ目)": BUTSUX
250 INPUT "どの物質とどの物質の相関を求めますか(二つ目)": BUTSUY
260 WAX = 0: WAY = 0: WAXX = 0: WAYY = 0: WAXY = 0: NUM = 0: MAXX = 0: MAXY = 0
270 FOR BASHO = 1 TO 36
280     MONO = BUTSUX
290     GOSUB 680
300     MONO = BUTSUY
310     GOSUB 680
320     IF A(BUTSUX, BASHO) < 0 OR A(BUTSUY, BASHO) < 0 THEN 410
330     WAX = WAX + A(BUTSUX, BASHO)
340     WAY = WAY + A(BUTSUY, BASHO)
350     WAXX = WAXX + A(BUTSUX, BASHO) * A(BUTSUX, BASHO)
360     WAYY = WAYY + A(BUTSUY, BASHO) * A(BUTSUY, BASHO)
370     WAXY = WAXY + A(BUTSUX, BASHO) * A(BUTSUY, BASHO)
380     NUM = NUM + 1
390     IF MAXX < A(BUTSUX, BASHO) THEN MAXX = A(BUTSUX, BASHO)
400     IF MAXY < A(BUTSUY, BASHO) THEN MAXY = A(BUTSUY, BASHO)
410 NEXT BASHO
420 IF MAXX = 0 OR MAXY = 0 THEN PRINT "data ga nai": GOTO 210
430 CLS
440 PRINT "昭和" YEAR "年"
450 LINE(20, 20)-(20, 620)
460 LINE(20, 620) - (620, 620)
470 FOR BASHO = 1 TO 36
480     IF A(BUTSUX, BASHO) < 0 OR A(BUTSUY, BASHO) < 0 THEN 500
490     CIRCLE(A(BUTSUX, BASHO) * 600 / MAXX + 20, (600 - A(BUTSUY, BASHO) * 600 / MAXY) + 20), 5
500 NEXT BASHO
510 SXX = WAXX - WAX * WAX / NUM
520 SVY = WAYY - WAY * WAY / NUM
530 SXV = WAXY - WAX * WAY / NUM
540 IF SXX * SVY = 0 THEN SOKAN = 1: GOTO 590
550 A1 = SXV / SXX
560 A0 = WAY / NUM - A1 * WAX / NUM
570 LINE(20, 600 - A0 * 600 / MAXY + 20) - (620, 600 - (A0 + A1 * MAXX) * 600 / MAXY + 20)
580 SOKAN = SXV / ((SXX * SVY) ^ .5)
590 LOCATE 23, 2:PRINT "X軸" BUSSHITSUMEIS(BUTSUX) " Y軸" BUSSHITSUMEIS(BUTSUY) " 相関" SOKAN
600 LOCATE 23, 50:INPUT "比-をとりますか(y/n)": RS
610 LOCATE 23, 50:PRINT "
620 LOCATE 23, 1
630 IF RS = "y" OR RS = "Y" THEN LCOPY
640 LOCATE 23, 55:INPUT "続けますか(y/n)": RS
650 IF RS = "y" OR RS = "Y" THEN 210
660 CLOSE #1
670 END
680 'データ入力用サブルーチン
690 YD = 65 - YEAR
700 GET #1, YD * 1000 + BASHO * 10 + MONO
710 D4 = CVD(D4$)
720 A(MONO, BASHO) = D4
730 RETURN

```

(10) 多摩川水質相関図(相関係数)出力

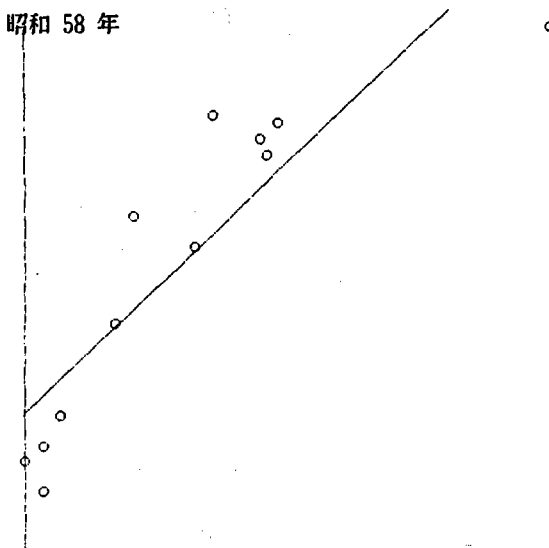


昭和 58 年



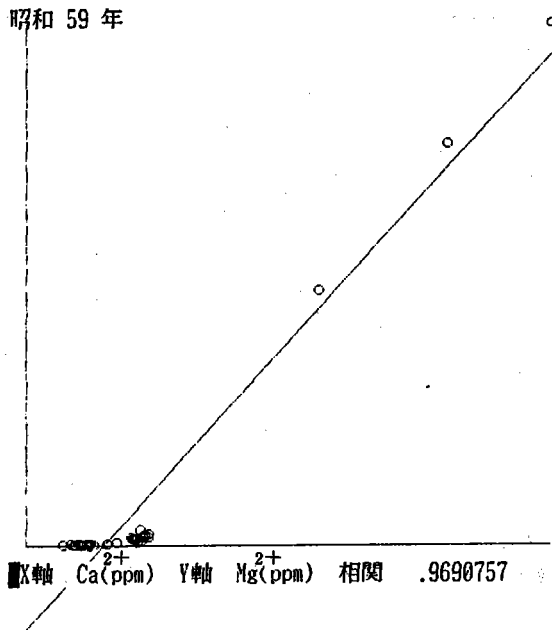
X軸 Cl⁻(ppm) Y軸 PO₄³⁻(ppm) 相関 .8103004

昭和 58 年

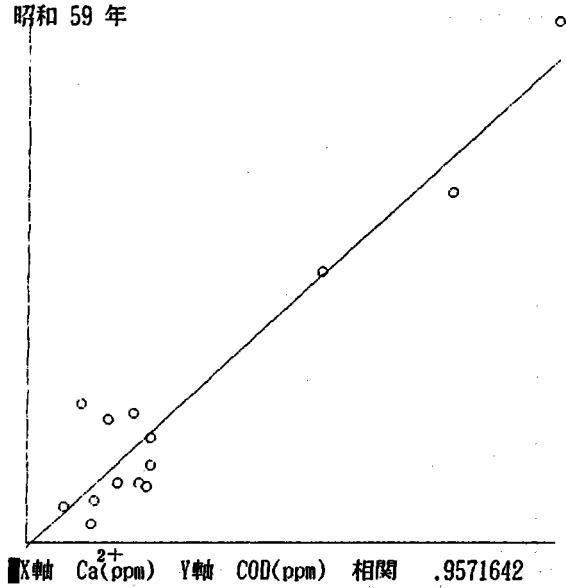


X軸 Cl⁻(ppm) Y軸 伝導度(mS/cm) 相関 .892453

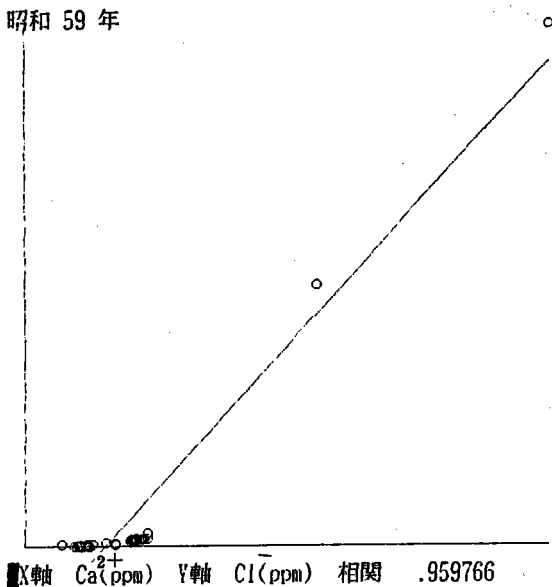
昭和 59 年



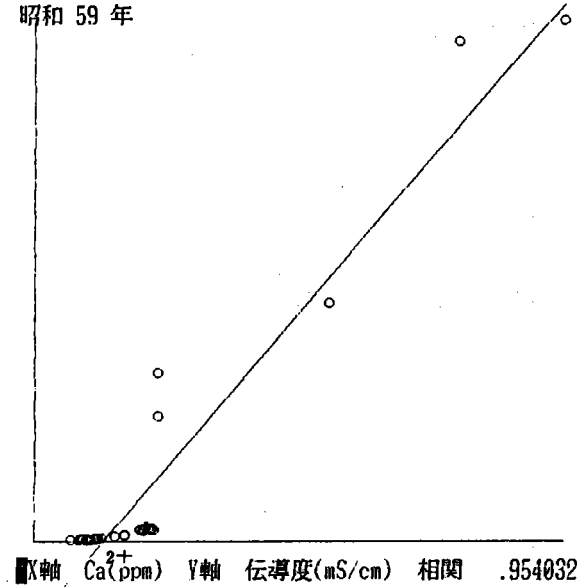
昭和 59 年



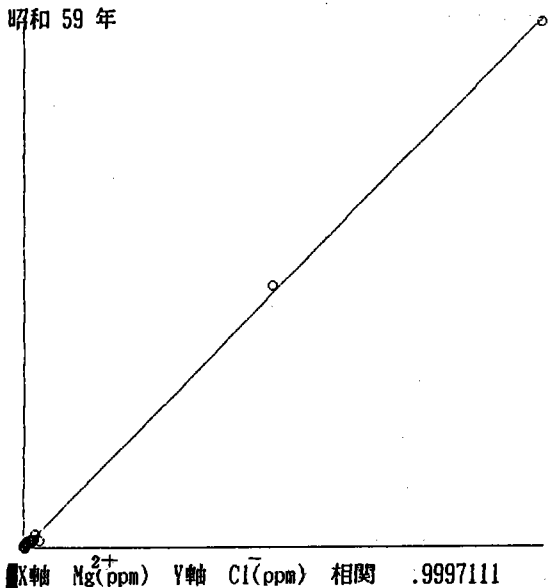
昭和 59 年



昭和 59 年

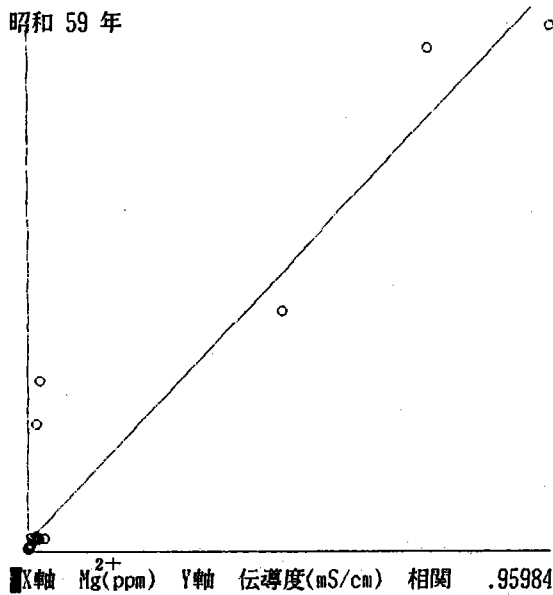


昭和 59 年



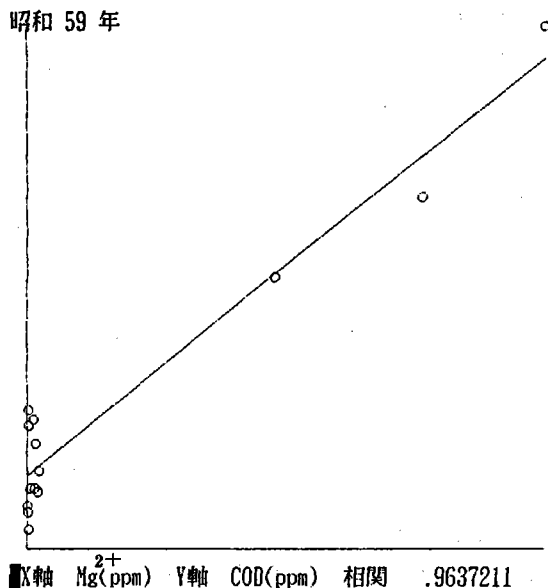
X軸 Mg²⁺(ppm) Y軸 Cl⁻(ppm) 相関 .9997111

昭和 59 年



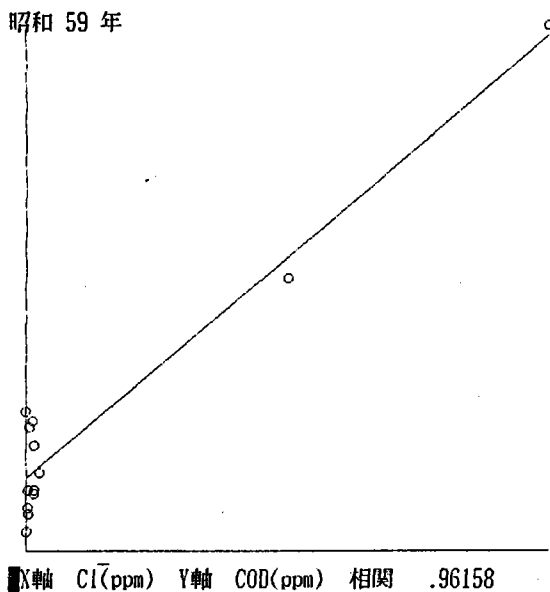
X軸 Mg²⁺(ppm) Y軸 伝導度(mS/cm) 相関 .959842

昭和 59 年

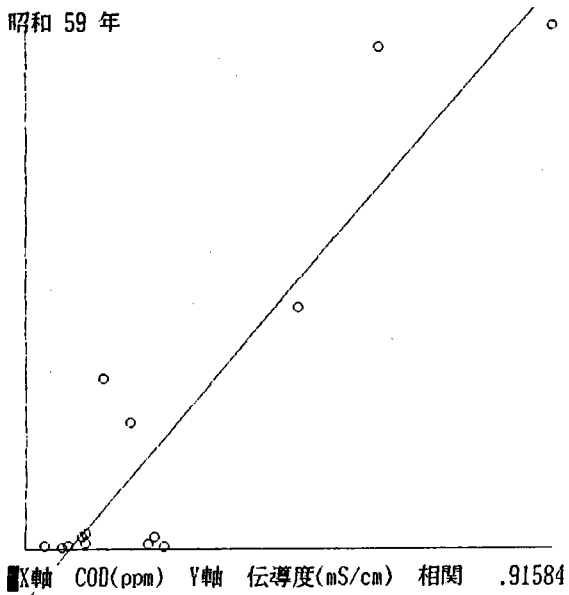
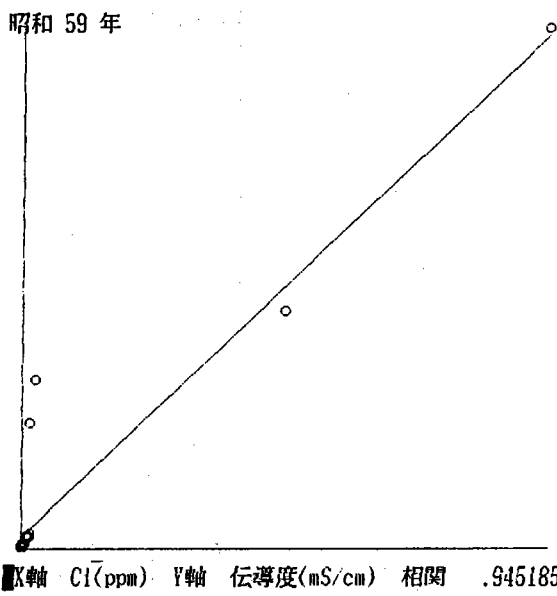


X軸 Mg²⁺(ppm) Y軸 COD(ppm) 相関 .9637211

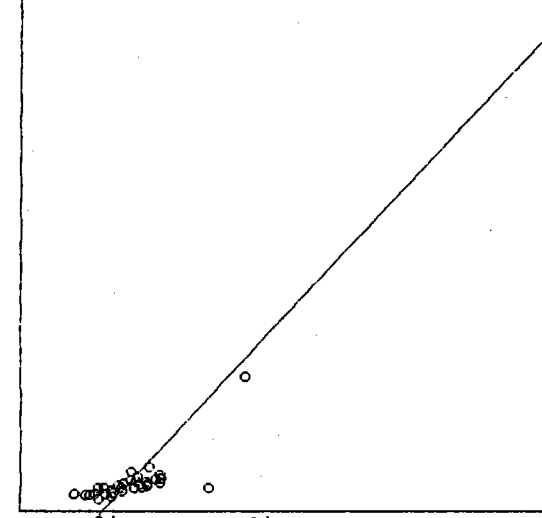
昭和 59 年



X軸 Cl⁻(ppm) Y軸 COD(ppm) 相関 .96158

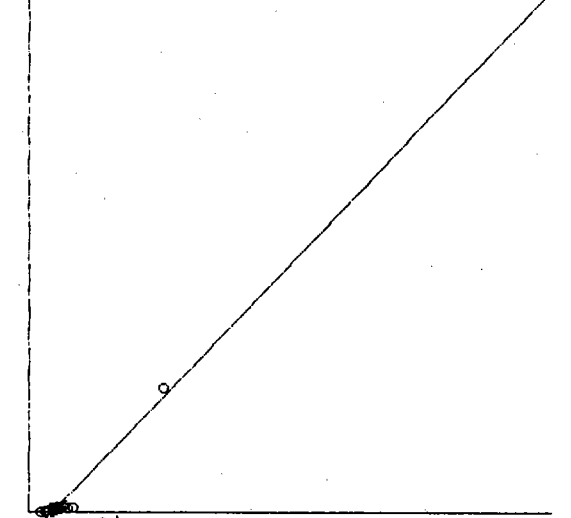


昭和 60 年



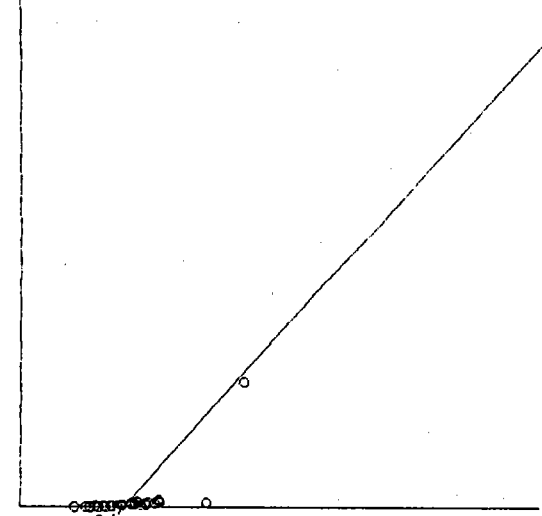
X軸 Ca (ppm) 2+ Y軸 Mg (ppm) 2+ 相関 .9513229

昭和 60 年



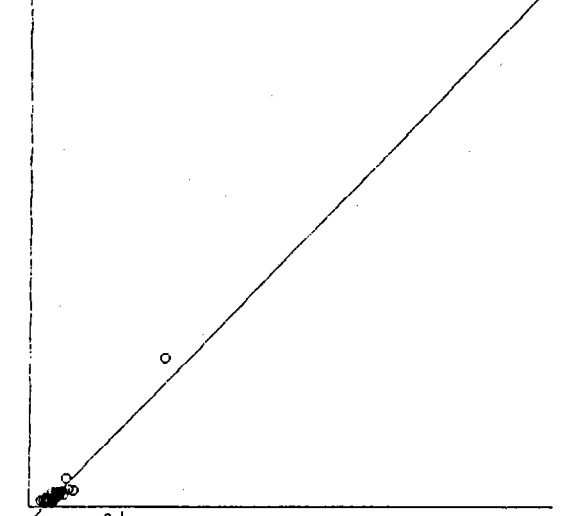
X軸 Mg (ppm) 2+ Y軸 Cl (ppm) 相関 .9976817

昭和 60 年

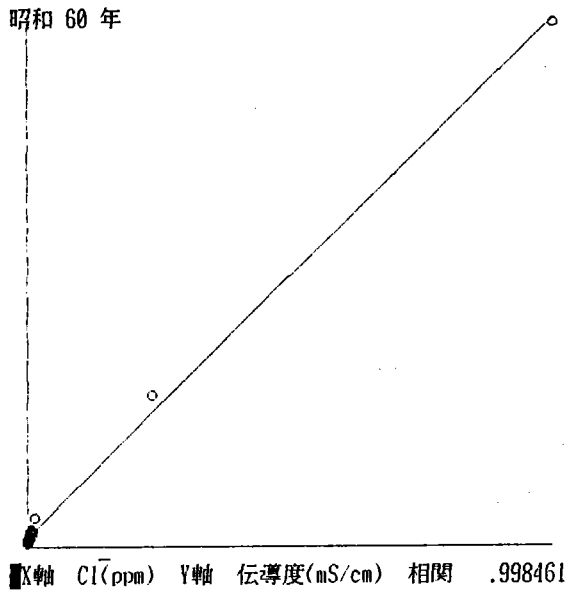
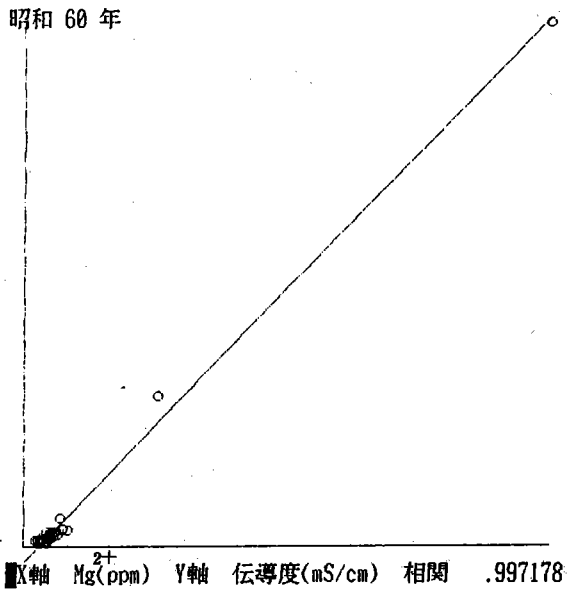


X軸 Ca (ppm) 2+ Y軸 Cl (ppm) 相関 .9438067

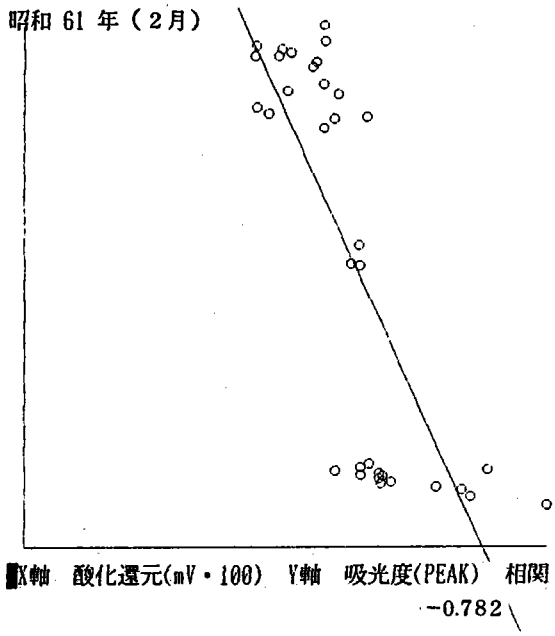
昭和 60 年



X軸 Mg (ppm) 2+ Y軸 伝導度 (mS/cm) 相関 .997178

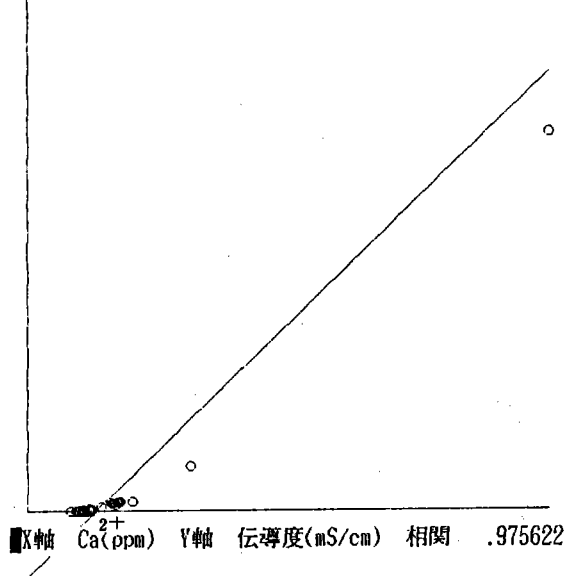


昭和 61 年 (2月)

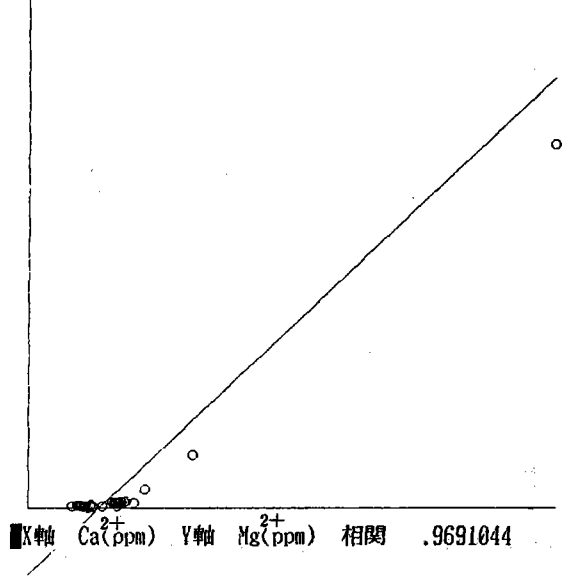


X軸 酸化還元(mV · 100) Y軸 吸光度(PEAK) 相関
-0.782

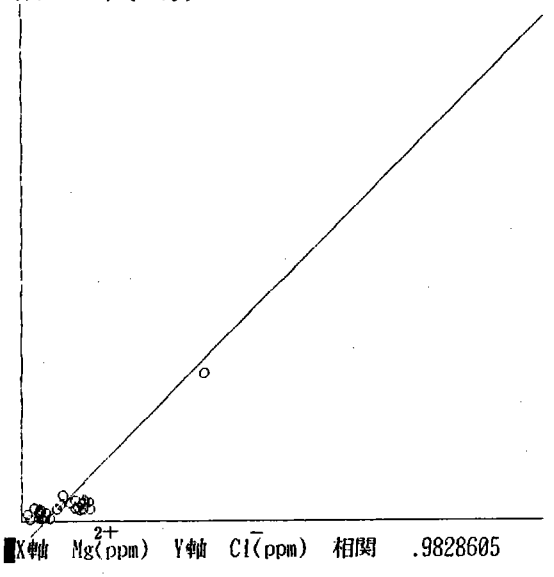
昭和61年(7月)



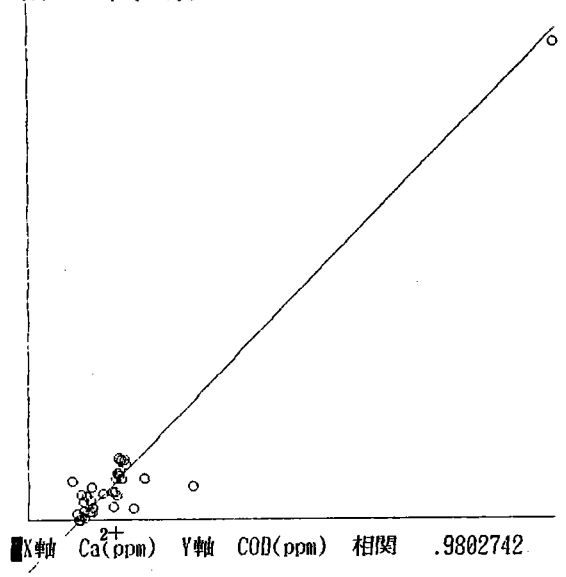
昭和61年(7月)



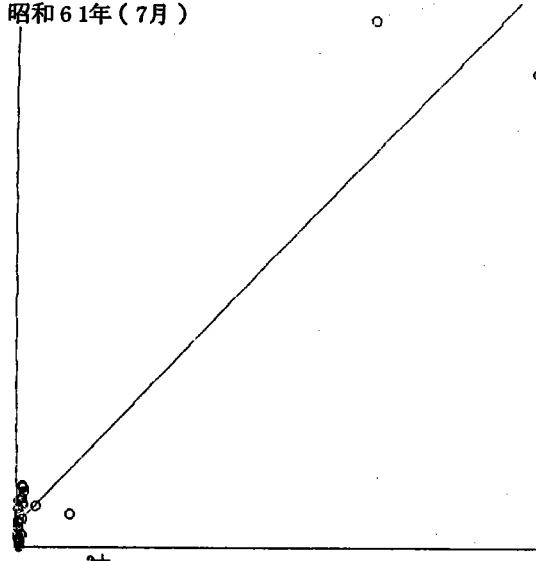
昭和61年(7月)



昭和61年(7月)

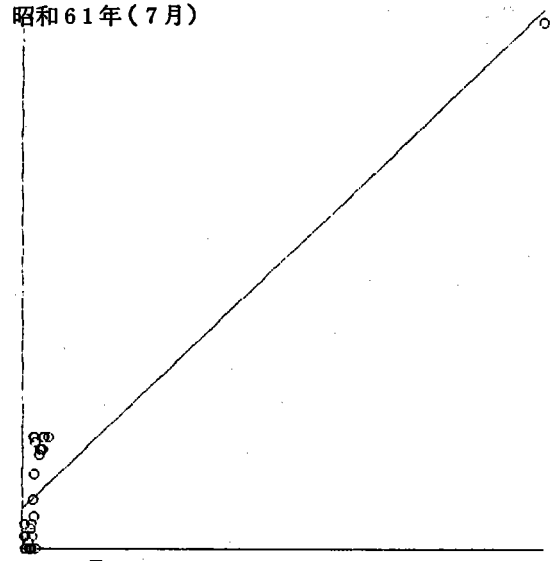


昭和61年(7月)



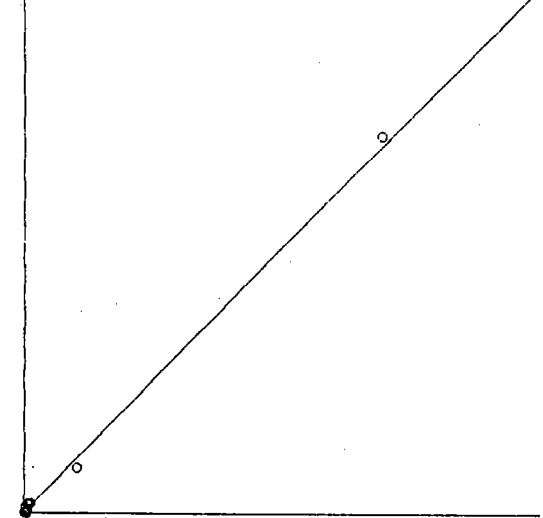
X軸 Mg^{2+} (ppm) Y軸 COD(ppm) 相関 .9568595

昭和61年(7月)



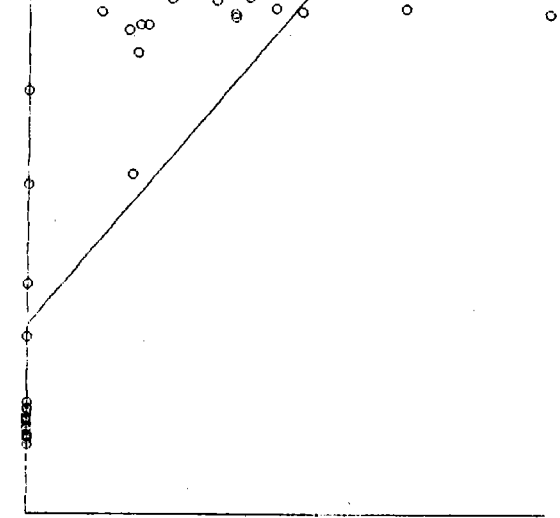
X軸 Cl^{-} (ppm) Y軸 伝導度(mS/cm) 相関 .901098

昭和61年(7月)



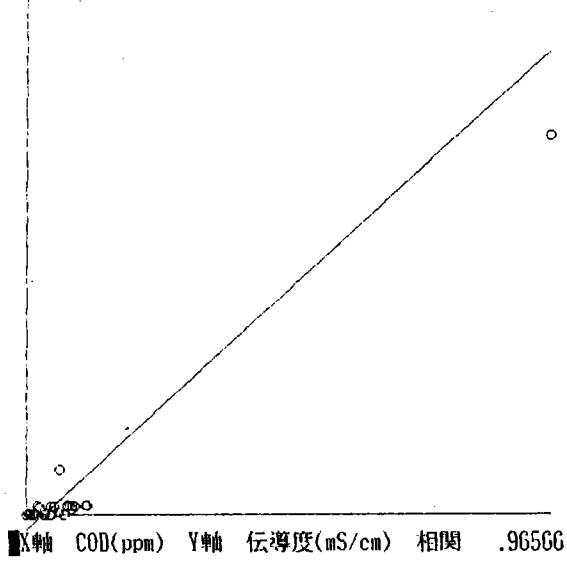
X軸 Mg^{2+} (ppm) Y軸 伝導度(mS/cm) 相関 .999450

昭和61年(7月)

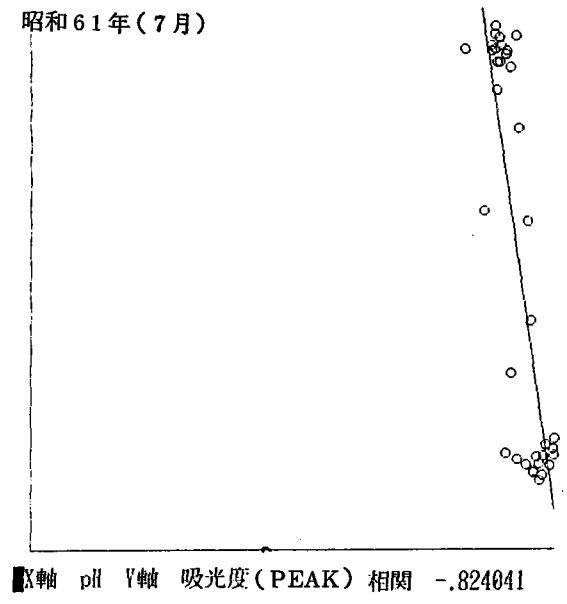


X軸 PO_4^{3-} (ppm)-P Y軸 吸光度(PEAK) 相関 .766259

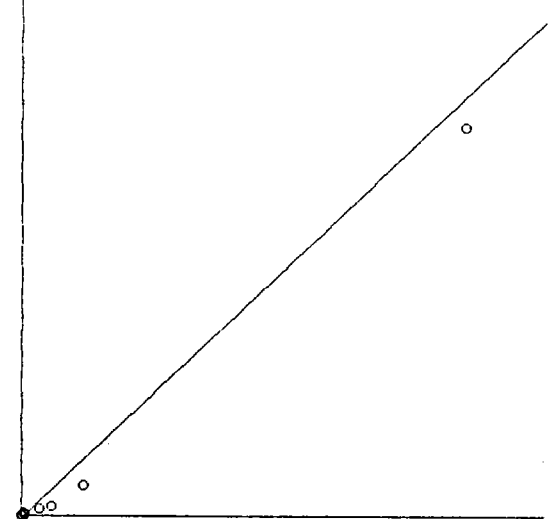
昭和61年(7月)



昭和61年(7月)

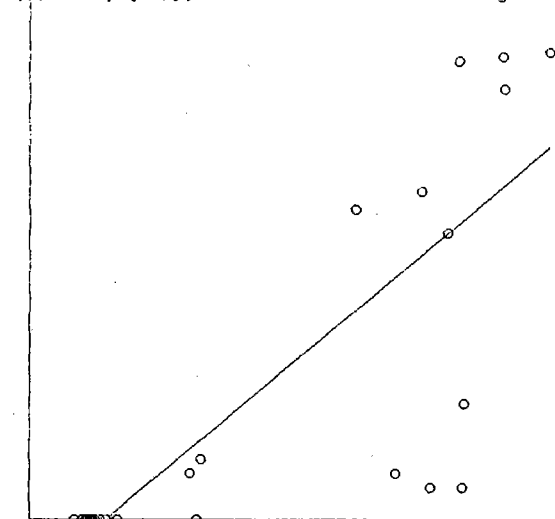


昭和62年(2月)



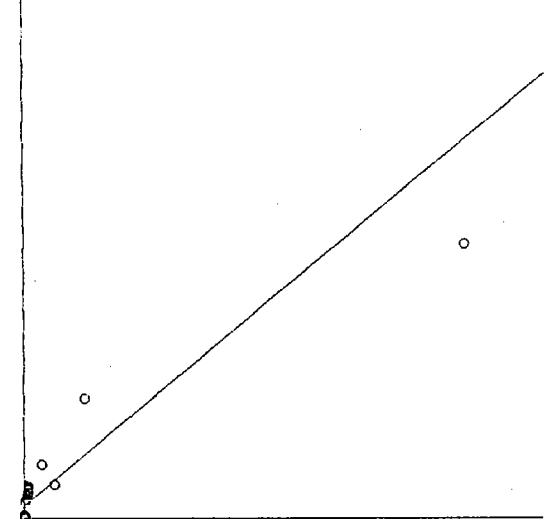
X軸 $\text{Na}^+(\text{ppm})$ Y軸 $\text{K}^+(\text{ppm})$ 相関 .9963706

昭和62年(2月)



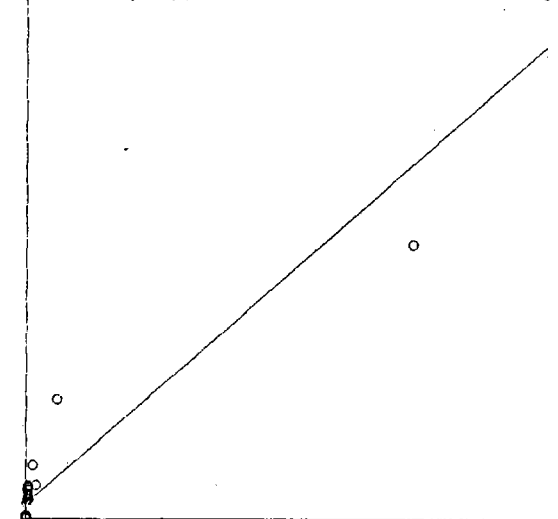
X軸 $\text{Na}^+(\text{ppm})$ Y軸 $\text{SO}_4^{2-}(\text{ppm})-\text{S}$ 相関 .8183787

昭和62年(2月)



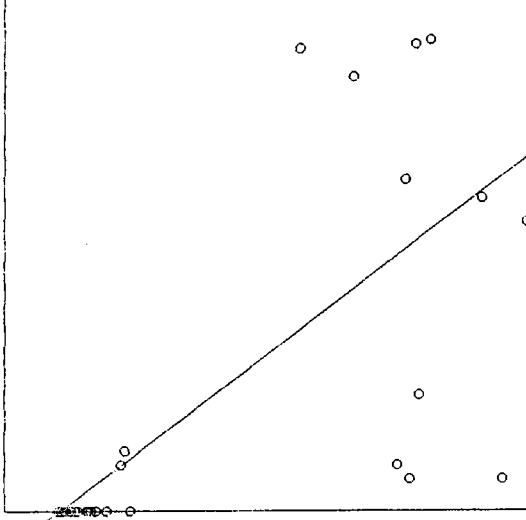
X軸 $\text{Na}^+(\text{ppm})$ Y軸 $\text{SO}_4^{2-}(\text{ppm})-\text{S}$ 相関 .9595949

昭和62年(2月)



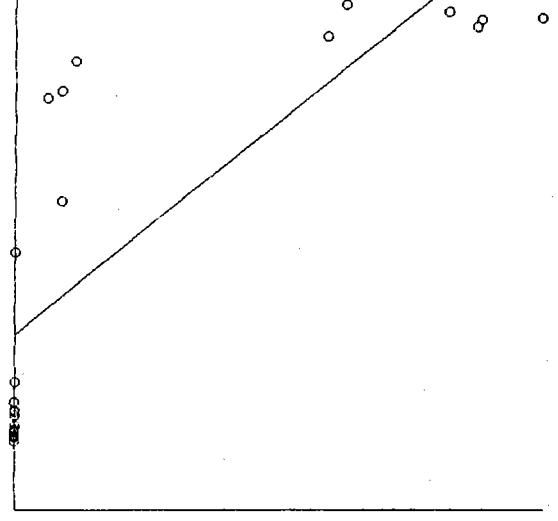
X軸 $\text{K}^+(\text{ppm})$ Y軸 $\text{SO}_4^{2-}(\text{ppm})-\text{S}$ 相関 .9665699
(62/2) (61/7)

昭和62年(2月)



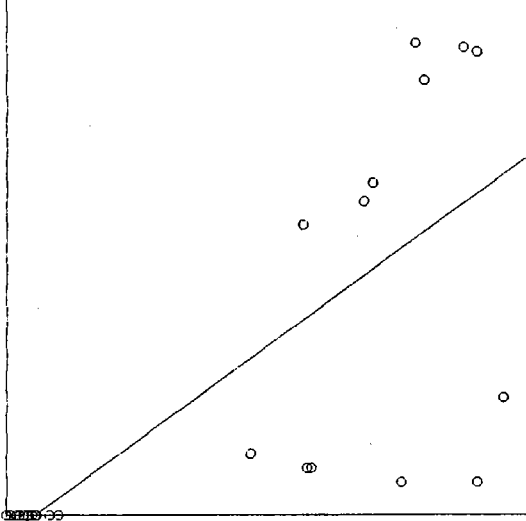
X軸 K^+ (ppm) Y軸 SO_4^{2-} (ppm)-S 相関 .7007989
 (62/2) (62/2)

昭和62年(2月)



X軸 SO_4^{2-} (ppm)-S Y軸 吸光度(PEAK) 相関 .7556335

昭和62年(2月)



X軸 SO_4^{2-} (ppm)-S Y軸 SO_4^{2-} (ppm)-S 相関 .7732126
 (61/7) (62/2)

第 IV 部

化学実験テキスト

内 容

化学実験テキスト
河川水から化学を学ぶ

1987

多摩教育化学研究会

序にかえて

INVESTIGATION OF THE WATER QUALITY OF RIVERS BY HIGH SCHOOL STUDENTS, AND ITS APPLICATION TO CHEMICAL EDUCATION

For the past ten years, we have keenly felt that high school students should learn chemistry in the open air to understand more about nature. In this belief, we started some fundamental investigations in order to obtain effective data which we need to carry out the plan successfully.

First of all, the water quality of the Tama River, the closest natural system to our students, was chosen as an object. Consequently, we found that even high school students without much background, could get reliable data on such fundamental water properties as chemical components, their concentrations, COD, DO, alkalinity, acidity, pH level, temperature, electric conductance, redox potential, UV-absorption, turbidity, transparency and so on.

In this poster session, we plan to display the whole process of the activities for collecting data on the water quality of the Tama River with the participation of our students.

Our study finally aims at making a resource and experiment guide book in high school chemistry by using the data on the river water collected by the teachers and the students.

From "Abstract 8-ICCE, August, 24. 1985. Tokyo, Japan"

K. KOJIMA

高校化学における河川水の教材化

～地球化学的自然観の育成をめざして～

従来、高校における化学の学習は、生物や地学のそれと比べて、野外(フィールド)に出てなされる機会がきわめて少ない。そのため、生徒に生きた学問としての化学、即ち生活や地域に密着した化学の役割を見失わせがちである。環境教育の重要性が叫ばれている現在、地球化学的視野に立った化学をフィールドワークを通して学ばせることに筆者らは大きな意義を感じている。筆者ら東京多摩地区の理科教育をあずかるものにとって「多摩川の自然」は理科教育や環境教育のまたとない教材となりうる。この多摩川の水質を地球化学的見方や手法を生かしつゝ、高校化学の教材や授業実践に体系的に組み入れることにより、新しい高校化学を創造すべく、筆者らは多摩川の水質の教材化の可能性について検討を重ねてきた。

その結果、高等学校理科特に化学分野において、河川の水質を教材として活用することは、次にあげる各観点からみて有効であることがわかった。

(1) サンプルが入手しやすい

河川水はその大小を問わなければ、生徒の身近なところに存在している。生徒の手による採水が容易で、特別の場合を除いては、無処理でもかなりの目的を果すことができる。

(2) 河川水中には基本的元素が多く存在する

小林氏は日本全国の河川225を調べ、その主要成分の平均値を示した。(P54、参考資料〔Ⅱ〕〔表1〕)それによるとイオンや分子などその存在形態は一様ではないが、高校化学で学ぶべき原子番号20までの基本元素がほぼ出揃っている。これをみても河川水の重要性がわかる。

(3) 定量分析の手法を通して化学理論を学ぶ

河川水の化学分析は、定性的な方法だけでもかなりの成果はあがるが、定量分析は河川の水質の数量化に役立つばかりでなく、その分析方法の原理には高校で学ぶ化学理論と重なる部分が少なくなく、高校化学の内容をより深く定着させるのに役立つ。

(4) 河川水の地球化学から環境教育へ

河川水中の元素の分布を調べ、水質の起源やその流下過程における変化を明らかにすることは、水の地球化学の命題に属する。高校において、河川水を教材に用いることは、こうした学問の息吹きに触れさせることにもなる。また、ある水質の生ずる因果関係を明かすには、物理、生物、地学等の幅広い知識や考え方も要求される。そのため、河川水の地球化学に目を向けることは、自然を統一的に捉えようとする新課程の「理科Ⅰ」の精神にも通ずる。河川水を自らの手で集め、自らの手で分析することによって、生徒達は身のまわりの自然のからくりを目をみはるようになるだろう。「環境教育」はこんな生徒の心情の中から芽ばえるのが自然であると思う。

以上のようなことがらを念頭において、多摩川の河川水の研究に生徒とともにとりくみ、その成果を生かしてつくりあげたのが、本化学実験テキスト「河川水から化学を学ぶ」である。初めての試みでもあり、不備な点も多々あると思うが、本書をたたき台とされ、より工夫と改良が加えられ、身近かな自然ことに河川水を取り入れた授業がさまざまな教育現場で展開されていけば幸甚の至りである。

昭和62年3月1日

小島和雄

目 次

序にかえて	(小島和雄)	1
高校化学における河川水の教材化～地球化学的自然観の育成をめざして～.....	(小島和雄)	2
目 次		3
1. 基本操作	(大町忠敏)	4
2. 河川水における主な元素の検出と分析	(大平健二・大野 弘)	8
3. イオン反応における量的関係	(伏見 忠・小島和雄)	10
4. 水の分子量の測定	(大町忠敏)	12
5. 水への溶解と極性	(梶山正明・川合文夫)	14
6. 海水(河川水)の凝固点降下～希薄溶液の性質～	(梶山正明)	16
7. 河川水中のコロイドを見る	(野田為久)	18
8. 河川水の自浄係数の決定～河川の自浄作用をさぐる～	(吉本千秋)	20
9. 炭酸塩の可逆反応と液性～化学平衡への導入～	(大野 弘)	22
10. 河川水中の炭酸の電離定数の決定～中和反応から化学平衡へ～	(小島和雄)	24
11. pHの測定	(野田為久)	27
12. 河川水の有機汚濁の測定～酸化還元反応の発展的学習として～	(大野 弘)	28
13. 河川水の電気的性質～電導度と酸化還元電位の測定を中心に～	(小島和雄)	30
14. アルカリ金属(Na、K)のイオンメーター測定	(伏見 忠・小島和雄)	32
15. 2A族(Mg、Ca)のキレート滴定法	(大平健二)	34
16. 窒素を含むイオン(NH_4^+ 、 NO_2^- 、 NO_3^-)の定量分析	(望月和幸)	36
17. 河川水中のケイ酸イオンの比色分析	(望月和幸)	38
18. 河川水中のリン酸イオンの比色分析	(川合文夫)	40
19. 河川水中の硫酸イオンの比濁分析	(川合文夫)	42
20. 日常生活と河川水～COD測定の実践～	(大野 弘・梶山正明・吉本千秋)	44
21. 機器分析の手ほどき	(望月和幸・大平健二・小島和雄)	46
資料〔I〕 都立立川高校化学部水質調査研究実践記録(1984～1987)	(小島和雄)	52
資料〔II〕 生徒と教師の手による「多摩川の主要水質データ」	(小島和雄)	54
編集後記		56
多摩教育化学研究会会員		56

1. 基本操作

【目的】

河川水の個々の測定・実験では独得の操作を行う場合が多いが、ここでは多くの実験に共通な基本操作について熟練することをねらいとする。

【器具の洗浄】

食事が終わったらすぐに食器を洗うのと同じように、実験器具の洗浄は実験終了後直ちに行うべき物であり、その方が汚れが落ち易い。よって実験直後に器具を洗うのが原則であるが、共同で器具を使う場合などそううまく出来ないのが実情であろう。

器具の洗浄の手順は、次のようになる。

- (1) 洗剤は、クレンザーが一般的である。またブラシ、スポンジなどを利用する。
- (2) 器具は、外側から洗剤で洗い始め、手触りできれいになったかを確認、次に内側をブラシなどで洗う。そして流水ですすぐ。
- (3) クレンザーは水洗不十分であると、乾いたとき白い粉が残るので、水洗には十分注意を要する。
- (4) ガラスがきれいになったことを確認するには、水洗直後の水切れの様子で分かる。水滴がバラバラとガラス表面に残るようであれば、油が残っていることが多い。
- (5) 乾燥は自然乾燥で十分である。乾燥機を使う場合、体積測定器具は加熱乾燥しないのが一般的である。早く乾燥させたい場合には、メタノールやアセトンですすぐとよい。
- (6) ビベット、ビュレット等クレンザーを使えないもの、ブラシが入らないものは、特殊な方法で洗浄する。昔はクロム酸混液を使っていたが、廃液処理の問題が残るので最近では使わなくなっている。その代わり洗浄力の強い実験室用の洗剤が市販されているのでそれを使うとよい。また超音波洗浄機（約5万円から）を利用するのも便利である。

【計量】

1. 質量

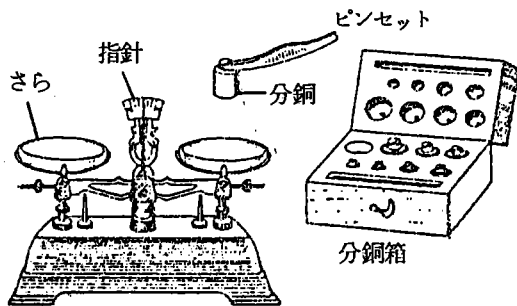
質量は天秤で測定する。上皿天秤がまだ一般的である。測定の手順は次のようになる。（右利きの人が薬品を1g測る場合）

- (1) 皿を両方の天秤に置き、薬方紙を両方の皿の上に置きバランスを取る。
- (2) 1gの分銅を左側に置く。
- (3) 薬品を薬さじで右側に調節しながら乗せていく。

左利きの人の場合は左右が逆になる。

最近では電子天秤が安くなってきている（10mg単位で3kgまで測れるものが、15万円くらいになっている）。これを使うと風袋除去が楽にできるので、便利である。（“風袋”の読みと意味のテストを

上皿天秤の扱い方・



高校2年生190人にした結果、両方とも正解だったものは5%以下であった)

2. 体積

ビュレット、ピペット、メスシリンダー等を使って体積を測定する。これらの器具には下図のように2種類有るので目的に応じて使い分ける。そしてメニスカスに注意して、目盛りの10分1までを目分量で読み取るのが化学では普通である。

【分離】

1. 沈澱の生成とろ過

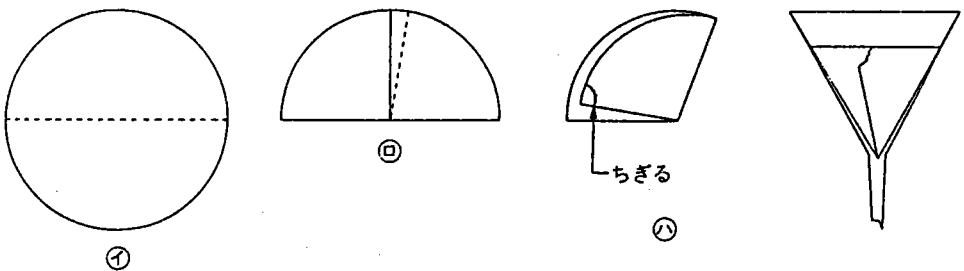
塩化ナトリウム水溶液と硝酸銀水溶液を混合すると、塩化銀の沈澱が出来る。この場合はすぐに沈澱が生じるが、場合によってはワントンボ遅れて沈澱が生じることもある。また一般的には、沈澱生成時に液を攪拌したりすると沈澱の粒が小さくなり、静置していると大きくなる。

沈澱をろ過するには、ろ紙とロートを用いる。ろ紙は大きく分けて、定性ろ紙、定量ろ紙、硬質ろ紙の3種類に分かれる。定性ろ紙は一般的に使われているもの。定量ろ紙はルツボ中で焼いたとき残る灰がほとんど無いように調製したもので、沈澱の質量を測るときに用いる。硬質ろ紙は化学的処理を施し、ろ紙表面を硬化させたもので、耐酸、耐アルカリ性に富んでいる。最近はこの他にいろいろなろ紙が開発されている。(例えば分液ろ紙など)

ろ紙の折り方には、四つ折りとひだ折りの2種類がある。四つ折りろ紙の場合、ロートはろ紙より数mm程度深いものを使い、このとき図のようにろ紙の端を少しちぎっておくと、ロートとろ紙の密着がさらによくなる。ろ過の始めに母液でろ紙を徐々に濡らして、ロートに密着させ、その後ガラス棒などに伝わらせながら試料を注ぐ。この方法は沈澱物の回収などを目的とするときに用いる。

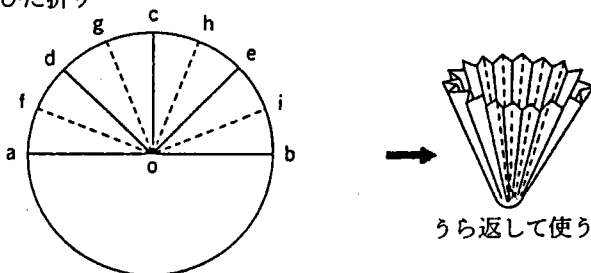
〈ろ紙の折り方〉

- 四つ折り



㊶のようにろ紙の端を少し千切っておくと漏斗とろ紙の密着がさらによくなる。

- ひだ折り



ひだ折りは、図のように行い、折り終わったら、裏返してロートにのせてろ過する。この折り方は、試料の量が多く、かつろ液のみを必要とする場合に、ろ過速度を速くするために用いる。

この他に水流ポンプと吸引ロートを組み合わせて迅速にろ過を行う吸引ろ過という方法もある。

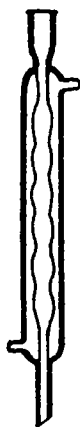
2. 蒸留

沸点の違う液体を分離するときや、常温で液体の物質を精製するときによく行い方法は蒸留である。蒸留装置としてはリービッヒの冷却機を用いたものが一般的であるが、試料により冷却器の形を変えたりする。器具同士の接続部分にはゴム栓やコルク栓を使う図が、高校の教科書によくみられるが、摺合わせガラス器具を使うと装置の組立が非常に楽で、減圧蒸留にも便利である。また溶媒を大量に回収するときなどは、ロータリーエバポレーターを利用するとよい。

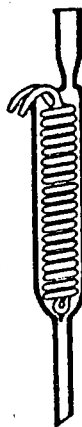
〈色々な冷却器〉



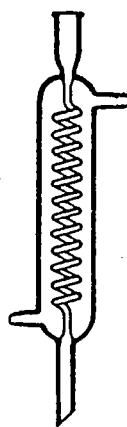
リービッヒ



球入
(アリーン氏)



ジムロート



ジャ管
(グラハム氏)

【有効数字】

実験で得られたデータは有効数字に注意して処理しなければならない。有効数字とは、その数値の信頼できる桁数の数字のことを意味している。一般に誤差が示されていない数値は、最後の桁に±0.5の誤差があるものとする。例えば23.6は有効数字が3桁で±0.05の誤差があり23.60は有効数字が4桁で±0.005の誤差があることになる。従って一目盛りが0.1 mlのビュレットの読みは、小数第2位を目分量で読み取らないと、せっかくのビュレットの細かい目盛りが無駄になるのである。

1. 表示

2940000 の有効数字は7桁である。これを3桁で表示するには 294×10^4 、 2.94×10^6 等と書く。

0.00593 の有効数字は3桁である。これは 5.93×10^{-3} と書いたりする。

1.360 の有効数字は4桁で、1.36の有効数字は3桁である。最後の0には注意を要する。

2. 計算

有効数字を考慮した計算では、足し算、引算とかけ算、割り算では少し扱いが違ってくる。

足し算、引算の場合計算して得た数値の有効数字の最後の桁は、最後の数字の位が高い有効数字の最後の位と同じになる。かけ算、割り算をして得た数値は、有効数字の少ない桁数の数値と同じ桁数になる。有効数字以下の数字は四捨五入するが、乗除したときは有効数字より1桁多く書くこともある。

〔例〕

$$\begin{array}{r} 18.12 \\ + 0.3792 \\ \hline 18.4992 \\ (18.50) \end{array}$$

$$\begin{array}{r} 18.12 \\ + 0.38 \\ \hline 18.50 \end{array}$$

$$\begin{array}{r} 28.3 \\ - 9.237 \\ \hline 19.063 \\ (19.1) \end{array}$$

$$\begin{array}{r} 28.3 \\ - 9.2 \\ \hline 19.1 \end{array}$$

加減算の時は、位を揃えて計算しても同じ結果になる。

$$2.89 \times 4.6057 = 13.310473 \quad (13.3) \quad 3 \text{桁}$$

$$2.89 \times 4.606 = 13.31134 \quad (13.3) \quad \text{一番小さい桁数より一桁}$$

$$167.35 \times 31 = 5187.85 \quad (52 \times 10^{-2}) \quad 2 \text{桁}$$

$$167 \times 31 = 5177$$

大きい桁数で計算すれば十分である。

$$2469.3 \div 368 = 6.71005 \dots (6.71) \quad 3 \text{桁}$$

$$2469 \div 368 = 6.7091 \dots (6.71)$$

$$0.2751 \div 8.45 = 0.032556 \dots (3.26 \times 10^{-2}) \quad 3 \text{桁}$$

$$0.275 \div 8.45 = 0.0325443 \dots (3.25 \times 10^{-2})$$

$$167.35 \times 31 = 5187.85 \quad (52 \times 10^2) \quad 2 \text{桁}$$

$$(17 \times 10) \times 31 = 5270 \quad (53 \times 10^2)$$

始めから有効数字の桁数を揃えて計算してしまうと、得られる数値は異なったものになってしまう。

【参考文献】

- 1) ADVANTEC総合カタログ 43,40 (1984)
- 2) 泉、外、化学のレポートと論文の書き方 (1985)

2. 河川水における主な元素の検出と分析

【目的】

河川水中には一般に生活廃水に起因する窒素化合物 (NO_2^- , NO_3^- , NH_4^+)、硫黄化合物 (SO_3^{2-} , SO_4^{2-}) 塩化物イオン (Cl^-) などがかなり含まれている。ここでは、これらのイオンの定性的および定量的分析法を学習させることにより河川調査の方法について理解を深めさせる。

(1) アンモニアの検出

〔原理〕

アンモニウムイオンを含む水溶液はネスラー試薬を加えることにより黄かっ色ないしは赤かっ色の沈澱を生じる。この反応はきわめて鋭敏なため、天然水中のアンモニアの検出反応として用いられる。

〔準備〕

器具：10 mlメスピペット、20ml試験管、100 mlメスフラスコ

試薬：ネスラー試薬；1.0 gのヨウ化水銀(II)と5.0 gの臭化カリウムおよび2.5 gの水酸化ナトリウムを25 mlの純水に溶かし、さらに純水を加えて100 mlとする。この液を静置して、上ずみ液をポリエチレンビンに保存する。

塩化アンモニウム水溶液；0.382gの塩化アンモニウムを少量の純水に溶かして、さらに100 mlに希釈したもの。

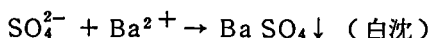
〔操作と観察〕

1. 試験管に塩化アンモニウム水溶液を別々に0.5 ml、1 ml、2 ml、3 ml、5 mlをとり、純水を加えて10 mlとする。それぞれの試験管に0.5 mlのネスラー試薬を加えて静置し、沈澱の生ずる様子を観察せよ。
2. 適当な河川水10 mlを試験管にとり、0.5 mlのネスラー試薬を加えて静置せよ。1.で生じた沈澱と同様の沈澱が生じれば、検水中にアンモニアが含まれていることがわかる。

(2) 硫酸イオンの検出

〔原理〕

硫酸イオンは、合成洗剤やその他の生活廃水に起因してかなり河川中に存在するイオンである。また温泉水中にも火山ガスなどの影響でしばしばみられるイオンである。硫酸イオンの検出には塩化バリウム水溶液を加えたときに生じる硫酸バリウムの白色沈澱による確認法を用いるのが一般的である。



〔準備〕

20ml試験管、0.1 mol/l塩化バリウム水溶液 0.1 mol/l硫酸ナトリウム水溶液

〔操作と観察〕

試験管に検水を $\frac{1}{2}$ 程度とり、塩化バリウム水溶液を0.5 ml加えてよくまぜる。このとき検水が白濁したり、白沈を生じれば検水中に硫酸イオンが含まれている。

- 検水に硫酸ナトリウム水溶液、河川水、生活廃水等を用いて実験してみよ。

(3) モール法による塩化物イオンの定量分析

〔原理〕

河川の下流および中流域においては、生活排水や工場排水などの混入により塩化物イオンが増加することが多い。そこで身近な河川中の塩化物イオンを定量的に測定し、汚染の度合を知る一指標とする。塩化物イオンは銀イオンと次のように反応して塩化銀の白色沈澱を生ずる。 $Ag^+ + Cl^- \rightarrow AgCl \downarrow$ この反応を利用すれば、検水中の塩化物イオンの有無やその量を知ることができる。

〔準備〕

0.01mol/l 塩化カリウム水溶液：特級塩化カリウム0.7455gを水に溶かして全量を1ℓにする。

0.01mol/l 硝酸銀水溶液：硝酸銀1.7gを水に溶かして全量を1ℓにする。

クロム酸カリウム水溶液：クロム酸カリウム5gを少量の水に溶かし、微赤色沈澱が生じるまで硝酸銀水溶液を加えて過し、ろ液に水を加えて100mlとする。

25mlビュレット、100mlコニカルビーカー、10mlホールピペット、100mlメスシリンダー、駒込ピペット

【実験操作】

① 硝酸銀水溶液のファクターを求める。

0.01mol/l 塩化カリウム水溶液10mlをコニカルビーカーにとり、水を加えて50mlにする。クロム酸カリウム水溶液0.5mlを加えて、硝酸銀水溶液で滴定する。溶液が白く濁った後、微赤色になったところが終点である。滴定に要した硝酸銀水溶液をamlとするとファクターFは次式となる。

$$F = \frac{10}{a}$$

② 空試験値bを求める。

純水50mlをとり、クロム酸カリウム水溶液0.5mlを加えて硝酸銀水溶液で滴定し、要した硝酸銀水溶液の量をbmlとする。

③ 本試験

試料水cml(※1)をとり純水で50mlとして、クロム酸カリウム水溶液0.5mlを加え硝酸銀で滴定する。要した硝酸銀水溶液の量をxmlとする。

④ 濃度の算出

$$\text{塩化物イオン濃度 (mg/l)} = 0.3545 \times F \times (x - b) \times \frac{1000}{c}$$

※1. 試料水の塩化物イオン濃度が100mg/lより小さいときは試水を希釈せずに50mlとればよい。

【参考資料】

本法は、塩化銀とクロム酸銀の競争反応を利用したものである。試料水中に塩化物イオンがある限り塩化銀が優先して生成、沈澱するが、塩化物イオンが無くなるとクロム酸銀が生成して微赤色を呈する。水道水で10～30mg/lくらい、東京都の多摩川中流域で数mg/l、都市の生活排水が多く混入している小河川で10mg/l以上を観測することがある。(P53、P55参照)

3. イオン反応における量的関係

【目的】

河川水中に溶けている塩化物イオンや硫酸イオンの濃度のおおよその値を、イオンの沈澱生成反応から算出する過程を通して、化学反応における量的関係を理解する。

【準備するもの】

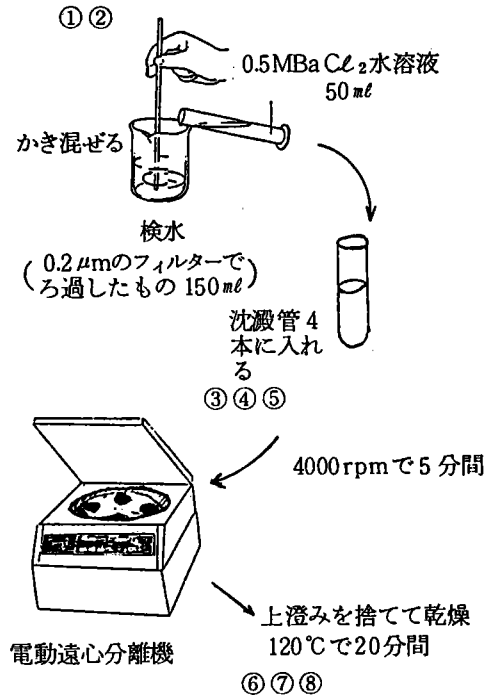
電動遠心分離機（沈澱管4本架か8本架のもの）、定温乾燥器、精密はかり、沈澱管（4本架ならば50ml用4本、8本架ならば10ml用8本）、ビーカー（500ml）2、メスシリンダー（100ml）1本、ガラス棒1本、0.5M硝酸銀水溶液100ml、0.5M塩化バリウム水溶液100ml、検水（河口から中流にかけての河川水が適当）600ml。

【実験操作】

〈塩化物イオンの濃度を求める実験〉

- ① 0.2 μ mのフィルターでろ過した検水を正確に150mlメスシリンダーを用いて500mlビーカーにとる。
- ② 次に、0.5M硝酸銀水溶液50mlを①のビーカー中に加え、白濁するのを観察しながらよく攪拌する。
- ③ あらかじめよく乾燥して、秤量してある50ml用の沈澱管4本（10ml用沈澱管では8本）に等しく分けて、遠心分離機のローターにセットする。
- ④ 回転数を4000rpmに合わせ、最初に5分間回転させる。
- ⑤ 遠心分離は上澄み液が完全に透明になるまで続ける。
- ⑥ 沈澱が完全に分離したら、各沈澱管の上澄み液を捨て、4本とも（又は8本とも）同時に定温乾燥器に入れ、温度を120℃に保って20分間よく乾燥する。
- ⑦ 乾燥が終了したら、各沈澱管の質量を10mgの桁まではかれる精密はかりを使って、正確に秤量し、その増加分から各沈澱管中の沈澱の質量を出す。（このとき、各沈澱管にはあらかじめ数字などで目印をつけておくとよい）
- ⑧ 各沈澱管中の沈澱の質量の和を求めて、これを沈澱の質量とする。
- ⑨ 更に、別の検水150mlについても①～⑧の操作

硫酸イオンの定量



SO₄²⁻の測定結果（150ml中）伏見（1987）

水溶液 実験値	検水 (P地点)	0.1 M K ₂ SO ₄ 水溶液
BaSO ₄ ↓(g)	0.023	3.47
SO ₄ ²⁻ (g)	0.0095	1.43
SO ₄ ²⁻ 濃度 (ppm)	63.2	9531 (理論値9600)

を繰り返し、沈澱の質量の平均値を出し、これをA (mg)とする。

〔注〕 沈澱として塩化銀ができるが、光があたると銀に分解して質量が変化する。暗所で素早く測定する必要がある。この方法の誤差はかなり大きいので、相対的に各地点間の比較などをする場合に適する。

〈硫酸イオンの濃度を求める実験〉

塩化物イオンの濃度を求める実験の操作の手順①～⑨と全く同じでよい。ただし、②において、①のビーカーに加えるのは0.5M塩化バリウム水溶液50mlとする。また、⑨で求められる沈澱の質量の平均値をここではB (mg)とする。

〔注〕 この方法での誤差は1%程度であるので、絶対的な値としても利用できる。

【結果の整理と考察】

原子量については次の値を用いよ。Ag = 108.0、Ba = 137.0、Cl = 35.5、S = 32.0、O = 16.0

① 実験操作②においては、〈塩化物イオン濃度を求める実験〉及び〈硫酸イオン濃度を求める実験〉のどちらの場合でも白濁が生ずる。この白濁する物質は何か、イオン反応式を書いてみて答えよ。

〈塩化物イオン濃度を求める実験〉 (P9 参照)

(イオン反応式)

(物質名)

〈硫酸イオン濃度を求める実験〉 (P8 参照)

(イオン反応式)

(物質名)

② 実験操作⑨で求めた、それぞれの沈澱の質量の平均値であるA (mg)及びB (mg)を用いて、河川水1ℓ中に含まれている、塩化物イオン及び硫酸イオンの質量(mg)を求める式を導け。ただし、検水150 mlはすべて使用するものとする。

河川水1ℓ中の塩化物イオンの質量 = (mg) (1)

河川水1ℓ中の硫酸イオンの質量 = (mg) (2)

③ 上の式(1)及び(2)中のA又はBに実験で得られた値を代入して、それぞれの質量を計算で求めよ。またこれらの濃度の単位としてどんなものが考えられるか。

④ ③で考えた単位の代りとして便宜的にppmという単位がよく使われる。今、塩化物イオン及び硫酸イオンの1ppmをモル濃度で表わすとしたら、それぞれ何mol/ℓか。

4. 水の分子量の測定

【目的】

身近な物質である水の分子量を測定する。ここでは気体状態にした水の体積と質量を測定し、理想気体の状態方程式を用いて分子量を計算して求める。

【器具・薬品】

三角フラスコ（平底フラスコでもよい）1ℓまたは500ml、温度計（360℃）、アルミ箔、針、電気定温乾燥機、天秤（10mgまで、またはそれ以下まで測れるもの）、純水、懐中電灯、軍手。

【方法】

（準備）電気定温乾燥機の温度を120～140℃にしておく。

（操作）

1. フラスコとその口を覆うアルミ箔の質量を測定する。
2. フラスコに純水約5mlを入れ、フラスコの口を用意したアルミ箔でふさぎ、針で小さな穴を開ける。
3. 乾燥機の中にフラスコを入れる。温度はフラスコ中央付近と同程度の高さの温度を測る。25～35分程度で水が完全に蒸発するのでその瞬間の温度を測り、乾燥機からフラスコを取り出し放冷する。火傷に注意し、軍手を用いるとよい。乾燥機内は暗いので懐中電灯を用いるとよい。
4. 室温程度まで放冷後、フラスコの質量を測定する。放冷時間はできたら1時間が適当。
5. フラスコの内容積、室温、大気圧を測定する。

（注）よい結果を得るためには次の点に注意するとよい。

1. 電気定温乾燥機の扉を開けると、内部の温度は5～10℃下がるので、フラスコを入れるときは手早く行う。そして乾燥機内のフラスコ中の水の減り具合をよく観察する。
2. 加熱は、フラスコ内の水が蒸発し終わってから5分以内ならひどい結果にならない。
3. 放冷時間は、最低でも40分は必要。これは大気中の水蒸気がガラス表面に吸着するため、最初のフラスコの質量は、水が吸着した状態で測定しているためである。
4. 大気圧の測定は、できる限り水銀気圧計を用い、温度補正、重力補正を行う方がよい。また室温は天秤の置いてある付近で行った方がよい。

【考察の方法】

実験で得られた数値から分子量を求めるには、気体の状態方程式を使う。

$$PV = \frac{W_1 - W_2}{M} RT \quad (1)$$

R：大気圧
R：気体定数
V：フラスコの内容積
W₁：放冷後のフラスコの質量
W₂：最初のフラスコの質量
M：分子量
T：加熱温度

実験例

run	P (mmHg)	V (L)	$W_1 - W_2$ (g)	T (K)	M	M'
1	758	1.190	0.58	413	16.6	17.3
2	751	1.188	0.62	413	17.9	18.6
3	760	1.188	0.61	396	16.7	17.4
4	755	1.188	0.61	388	16.4	17.1
5	758	0.630	0.31	413	16.7	17.4
6	751	0.630	0.30	413	16.3	17.1
7	760	0.630	0.33	396	17.0	17.7
8	755	0.630	0.37	388	16.7	17.4

M' : 水の蒸気圧分の空気による浮力を考慮して補正¹⁾を行った値。

$$\frac{p'}{760} V = \frac{w'}{29} R (273 + t) \quad (2)$$

t : 室温(°C)

p' : 水蒸気圧

w' : 浮力

$$PV = \frac{W_1 - W_2 + W'}{M} RT \quad (3)$$

1ℓと500mlの三角フラスコを用いて求めた実験結果を表に示す。天秤の関係で有効数字が2桁になっているので、分子量は3桁求めた。従ってガラスの体積膨張(線膨張率 $3 \times 10^{-8} / ^\circ\text{C}$)による誤差は無視してよいことになる。だいたい18に近い値が得られている。

物理ができる生徒には、空気の浮力を考えさせることができる。放冷後のフラスコ内は水蒸気が飽和していると考え、その分だけ空気の浮力が分子量に影響を与えていると考える。(2)、(3)式に従って計算すると、どの場合も0.7程度分子量が大きくなっており、これは無視できる誤差ではない。

全ての高校生が空気の浮力まで理解できるとは思えないので、どこまで扱うかは各校の実状に合わせればよい。

この実験方法は水以外の物質にも応用できる。特に沸点が100°C以上の場合でも実験ができる点の特徴である。

〔参考文献〕 1) 井上友昭、化学教育、**34**、335 (1986)

2) 大町忠敏、都高校理科教育研究会 理化部会「研究発表集録」 (1986)

3) 大町忠敏、日本化学会第49春季年会「化学教育・化学史講演予稿集」 (1987)

4) 大町忠敏、高校通信東書「化学」**220**、4 (1987)

5. 水への溶解と極性

【目的】

物質の水への溶解における水分子の極性の作用を、実験を通じて理解する。

【器具・薬品】

試験管(10)、ビーカー(6)、駒込めピペット(5)、上ザラテンビン、ガラス棒、マグネチックスターラー、ロード、葉さじ、ろ紙、万能pH試験紙、ウォーターバス、洗ビン、白色布テープ、水彩絵の具(赤)、油絵の具(青)、ベンゼン、ナフタレン、塩化ナトリウム、水酸化ナトリウム、濃硫酸、天プラ油、ラウリルアルコール

【実験操作】

(1) 溶解と極性

水、ベンゼン各々 3 ml を試験管にとり、次のような物質を加えよく振って溶解が起こるかどうかを観察する。

(ア) 塩化ナトリウム 0.5 g、(イ) ナフタレン 0.5 g、(ウ) 濃硫酸 0.5 ml、(エ) 天プラ油 0.5 ml、(オ) ベンゼン(水にだけ) 0.5 ml

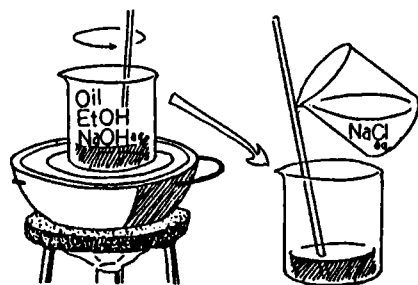
(2) 洗濯の原理

水、ベンゼン各々 5 ml を試験管にとり、次のような汚れをつけた布テープをひたしてガラス棒でよくもみ、液の色、汚れの状態を観察する。

(ア) 水彩絵の具、(イ) 油絵の具、(ウ) 両方の混合(初めに水、次にベンゼンにひたす)、(エ) 両方の混合(初めにベンゼン、次に水)

(3) セッケンの製造

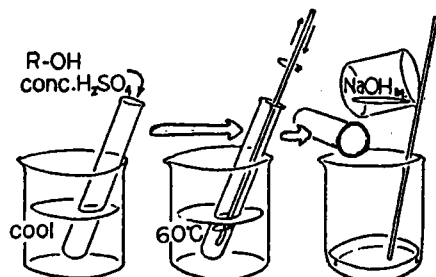
天プラ油 10 g、エタノール 20 ml、6 M 水酸化ナトリウム 6 ml を 200 ml ビーカーにとり、湯浴上でかくはんしながら加熱する。油滴がなくなったら加熱をやめて冷却し、飽和塩化ナトリウム水溶液 100 ml を加えて折出してきた固形分をろ過によって集める。



セッケンの製造

(4) 高級アルコール系中性洗剤の製造

試験管にラウリルアルコール 3 g をとり、濃硫酸 2 ml を加える。(この時、試験管を冷水中につけておく。) 次に試験管を 60℃ の湯につけ、ガラス棒でよくかきまぜながら 15 分間温める。そして試験管の内容物をビーカーにあけ、手ばやく 2 M 水酸化ナトリウムを加えて中和する。中和点は pH 試験紙で



中性洗剤製造

調べる。その後10分ほど放置する。

(5) 洗剤の性質

セッケン、中性洗剤の飽和水溶液を200 ml用意して、それぞれについて次の実験を行う。(やや多めの溶質を水に入れ、マグネチックターラーで10分間かくはんした後ろ過する。)

(ア) pH試験紙を用いてpHを測定する。

(イ) (2)と同様の実験を洗剤溶液について行い、溶液の色、汚れの状態を観察する。

(ウ) 洗剤溶液5 mlを試験管にとり、天プラ油を2~3滴落としてよく振りまぜる。

(エ) 洗剤溶液5 mlに6 M硫酸2 ml、飽和塩化ナトリウム水溶液2 ml、6 M水酸化ナトリウム2 mlを加えて振り、それぞれの泡立ちを見る。

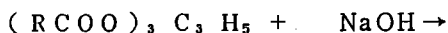
【考 察】

(1) 実験(1)の結果を表にまとめ、極性の有無と溶解性の関係について考察せよ。天プラ油についてはどのようなことが言えるか。

(2) 実験(2)の結果から、水溶性の汚れ、油性の汚れ、水溶性・油性の混ざった汚れそれぞれについて洗剤に要求される条件を考えよ。

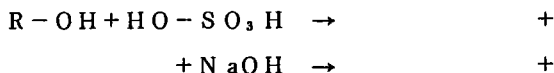
(3) 有機溶媒を用いた洗濯法があるが何とよばれるか。またそのすぐれている点は何か。

(4) セッケン製造の化学反応式を完成せよ。



(5) セッケン製造で最後に飽和食塩水を加えるのは何のためか。

(6) 中性洗剤製造の化学反応式を完成せよ。



(7) セッケン水溶液が測定されたpH値を示す理由を考えよ。

(8) セッケン水溶液、中性洗剤水溶液は水溶性、油性いずれの汚れに対して洗剤としてはたらいっているか。

(9) セッケン水溶液、中性洗剤水溶液に油滴を落して振りまぜると溶液全体はどのようなになるか。また、そのようになる理由を考えよ。

(10) セッケン水溶液、中性洗剤水溶液それぞれに6 M硫酸、飽和塩化ナトリウム水溶液、6 M水酸化ナトリウムを加えたものの泡立ち具合はどうか。また、そうなる理由を考察せよ。このことから中性洗剤が使用される理由を考察せよ。

【参考文献】

竹林保次著「化学精義」上・下 培風館

赤堀四郎、木村健二郎監修「増訂 化学実験事典」 講談社

暮目清一郎監修「PAC化学」 三共出版

6. 海水（河川水）の凝固点降下～希薄溶液の性質～

【目的】

ブドウ糖水溶液、塩化ナトリウム水溶液および海水（又は河川水）の凝固点を測定することにより、凝固点降下をはじめとする希薄溶液の性質について学習する。

【器具・薬品】

大型試験管、500 ml ビーカーか発泡スチロール製コップ、メスシリンダー、ピペット、上皿天秤、温度計（0.1℃目盛付、できれば、デジタル表示式）、ストップウォッチ、海水（河川水）、ブドウ糖、塩化ナトリウム、氷

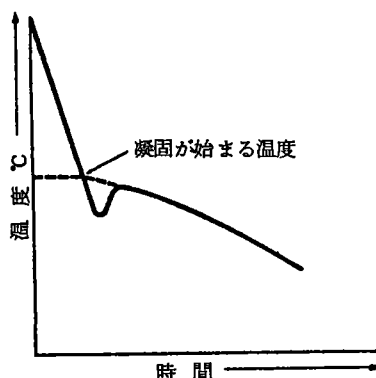
【実験操作】

(1) 純水の凝固点の測定（気圧および温度計の器差による、水の凝固点誤差の補正）

大型試験管に純水 15 ml を入れ、温度計を差し込んで寒剤（氷約 300 g + 塩化ナトリウム約 20 g）を入れた 500 ml ビーカー中に浸す。温度計でかくはんしながら、30 秒毎に水温を測定する。

（凝固が始まっても、3～4 分は測定を続けること）。

水温を縦軸、時間を横軸にとり、冷却曲線を描いて、純水の凝固点を求める。（過冷却現象が起きた時は、右図のようにして外挿法により凝固点を求める）。



過冷却した溶液あるいは純物質の凝固点を決定するための外挿

(2) 水の凝固点降下度

ブドウ糖、および塩化ナトリウムの 0.1 モル/kg ～ 1.0 モル/kg 水溶液（班毎に変える）を作り(1)と同様の方法で、それぞれの濃度での各水溶液の凝固点を測定する。次に(1)で求めた純水の凝固点と(2)で求めた各水溶液の凝固点の差を求め、それを凝固点降下度とする。

各班の結果より、縦軸に凝固点降下度、横軸に各水溶液の重量モル濃度をとって、グラフを描け。

(3) 海水（河口付近の河川水）の凝固点降下

試料に海水（河口付近の河川水）を用い、(2)と同様にして凝固点降下度を求める。

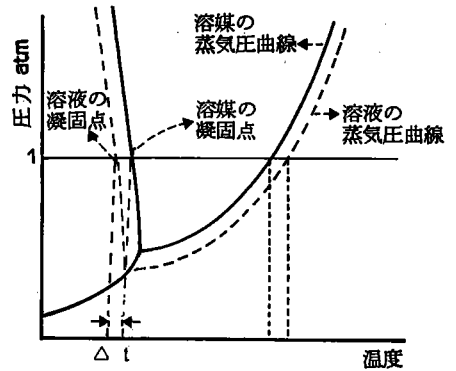
※河口付近以外（中・下流）の河川水は、希薄すぎて凝固点降下度が小さすぎるために、ここでは海水又は河口付近の河川水を試料とした。

【考察の方法】

(1) 方法(2)で描いたグラフから、水溶液の凝固点と重量モル濃度の間にどのような関係があるかまとめよ※1

(2) 同じ重量モル濃度でのブドウ糖水溶液と塩化ナトリウム水溶液の凝固点降下度の間には、どのような違いがあるか。また、そうなる理由について考えよ※2

(3) 方法(2)のグラフより、水のモル凝固点降下はいくらになるか。



(4) 方法3の結果および水のモル凝固点降下より、海水(河川水)中に含まれる溶質(イオン)の総モル数を計算せよ。また、海水1kg中に含まれる溶質の質量を溶質がすべて塩化ナトリウムであると仮定して計算せよ。

(5) ブドウ糖や塩化ナトリウムなどの不揮発性物質を溶かした水溶液の蒸気圧降下の現象について調べてみよ※3

(6) (5)の蒸気圧降下から、凝固点降下や沸点上昇といった現象の起こる理由について、右図を参考にして考えてみよ。

(7) 希薄溶液の性質(沸点上昇、凝固点降下、浸透圧等)について、まとめてみよ。

【参考資料】

※1 凝固点降下と重量モル濃度の関係は、 $\Delta t = K_f \cdot m$ (Δt …凝固点降下、 K_f …モル凝固点降下(定数)、 m …重量モル濃度)で表わされる。

おもな溶媒のモル沸点上昇とモル凝固点降下

溶媒	沸点℃	モル沸点上昇 K_f	凝固点℃	モル凝固点降下 K_f
水	100	0.52	0	()
ベンゼン	80.1	2.54	5.5	5.1
ナフタレン	218	5.80	8.05	6.9
ショウノウ	204	6.09	179.5	40

※2 電解質 $B_m A_n$ が水溶液中で $B_m A_n \rightarrow m B^{n+} + n A^{m-}$ と電離し、その電離度が α であるとき、濃度から期待される凝固点降下度 $\Delta t'$ と真の凝固点降下度 Δt のあいだは、

$$\Delta t = (1 + (m + n - 1)\alpha) \Delta t'$$

の関係が成立する。(沸点上昇度においても同様)

※3 希薄溶液においては、純溶媒の蒸気圧を P_0 、溶液のそれを P 、溶液における溶媒および溶質のモル数を N および n とすると、

$$\frac{P_0 - P}{P_0} = \frac{n}{N + n}$$

という関係が成立する。これを、ラウールの法則という。

海水1kg中に含まれる溶質

物質名	質量	溶解物全量に対する%
NaCl	27.213g	77.76%
MgCl ₂	3.807g	10.88%
MgSO ₄	1.658g	4.74%
CaSO ₄	1.260g	3.60%
K ₂ SO ₄	0.863g	2.46%
CaCO ₃	0.213g	0.34%
MgBr ₂	0.076g	0.22%
計	35.000g	100.00%

7. 河川水中のコロイドを見る

【目的】

種々のコロイド溶液を作り、その性質を調べる。また、河川水のコロイド溶液としての性質を観察する。

【器具・薬品】

レーザー光源装置、双眼実体顕微鏡、透析チューブ、飽和塩化鉄(Ⅲ)溶液、 0.1mol/l 塩化鉄(Ⅲ)溶液(塩酸酸性)、 0.1mol/l 硝酸銀溶液、メチルオレンジ、5%ヘキサシアノ鉄(Ⅱ)酸カリウム溶液、ヨウ化カリウム溶液、 0.1mol/l 塩酸、粉末硫黄、エタノール、ミョウバン飽和溶液。

【方法】

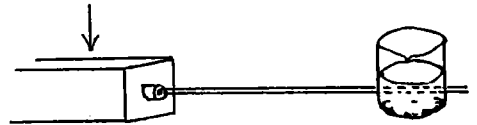
(1) $\text{Fe}(\text{OH})_3$ コロイド溶液の生成

50 mlの沸騰水に飽和 FeCl_3 溶液を1 ml加え、よくかきまぜる。

(2) チンダル現象

$\text{Fe}(\text{OH})_3$ のコロイド溶液と 0.1mol/l FeCl_3 溶液(塩酸酸性)にレーザー光線をあて、光の進路のようすを観察する。

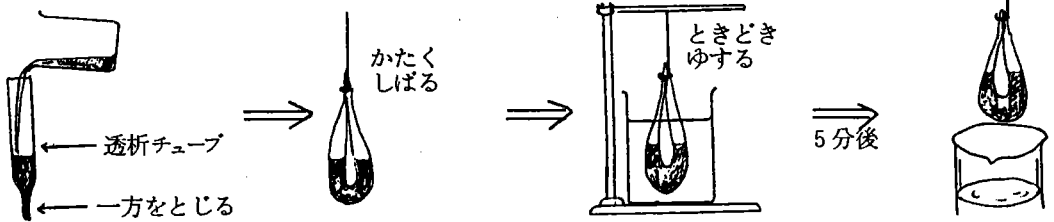
レーザー光源装置(光を直接見ないこと)



(3) 透析

(ア) 透析チューブ(4×20cm)を純水に浸してやわらか

くし、この中に(1)のコロイド溶液を20 ml入れ、木綿糸でしばり、純水に浸しておく。



(イ) 5分後、透析に使った水をコマゴメピペットで2 mlずつ試験管3本にとり、それぞれに AgNO_3 溶液、 $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 溶液、メチルオレンジを数滴加える。対照実験として、 NaCl 溶液、 FeCl_3 溶液(0.1mol/l)についても、それぞれ AgNO_3 溶液、 $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 溶液を加える。

(4) 凝析と保護作用

(ア) (3)で透析したコロイド溶液を3 mlずつ試験管にとり、一方には NaCl 溶液を、他方には Na_2SO_4 溶液を2 ml加えてよく振る。

(イ) (3)で透析したコロイド溶液3 mlを試験管にとり、ゼラチン溶液を1 ml加えてよく振る。これに Na_2SO_4 溶液を2 ml加えて振ってみる。

(5) 硫黄のコロイドの生成

硫黄の少量(耳かき一杯程度)をエタノール2 mlに入れてよく振って溶かす。この上澄み液を50

mlの純水中に注ぐ。生成したコロイド溶液のチンダル現象を観察する。

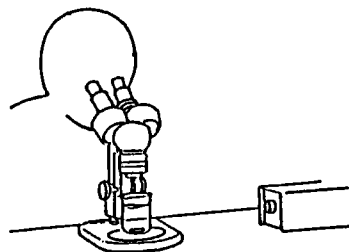
(6) デンプンのコロイド溶液

(ア) 可溶性デンプン1gを100mlの純水に入れ、少し温めて溶かす。(2)と同様にしてこのチンダル現象を観察してみる。

(イ) このデンプンゾルを20mlとり、NaCl溶液を1ml加える。これを(3)の(ア)と同様にして透析する。5分後、透析に使った水を2mlずつ2本の試験管にとり、一方にAgNO₃溶液を、他方にヨウ素ヨウ化カリウム溶液を少量加える。また透析チューブ中の溶液も2mlずつ2本の試験管にとり、同様の実験を行なう。

(7) 河川水の凝析とチンダル現象

河川水の50mlをビーカーにとり、横からレーザー光線をあてる。これにミョウバンの飽和溶液を2ml加え、ガラス棒でかきまぜる。次に装置全体を双眼実体顕微鏡の下に置き、コロイド粒子の動きを観察する。



【参考】

- 透析チューブは筒状にして使い、一方の端からコロイド溶液を入れ、両端を合わせて糸でくくるとよい。
- Fe(OH)₃のコロイドを透析した水にK₄[Fe(CN)₆]溶液を加えると少し青くなる。これはこのコロイド生成の反応が可逆反応だからである。
- 硫黄のコロイド溶液が白濁しているときは、少し水で薄めるとよい。この硫黄の疎水コロイドとデンプンの親水コロイドのチンダル現象を比較してみるとよい。硫黄の方が光の道筋がシャープなのに対し、デンプンの方はややぼんやりとしている。これは親水コロイドの特徴である。
- (6)の(イ)では、透析チューブ中の溶液はヨウ素デンプン反応を示し青くなるが、透析した水にはデンプンは存在しないから、反応しない。またNaClは透析チューブを通して外に出てくるので透析に使用した水は、AgNO₃溶液により白く濁る。
- 河川水はコロイド溶液であるが、そのままではチンダル現象を見にくい。これにミョウバン溶液を少量加えると、凝析が起ってコロイド粒子が成長し、チンダル現象がきれいに見られるようになる。多摩川の上流から下流まで20ヶ所の地点の河川水で調べたところ、ミョウバンを加えてからチンダル現象が認められるまでの時間に相当差があり、また光線の道筋の見え方にもかなり違いがあったが、上流、中流、下流での傾向は特にみられなかった。しばらくおくと、沈殿物を生成するものもあった。双眼実体顕微鏡(20倍程度)でこの凝析したコロイド粒子を観察するのも面白い。レーザー光線の光の中でいろいろな形のコロイド粒子が、不規則に、激しく運動し、きらきらまたたくように見える。

8. 河川水の自浄係数の決定～河川の自浄作用をさぐる～

【目的】

河川の有する自浄作用を、OC⁽¹⁾（簡易酸素消費量測定法）の実測値から算出した自浄係数によって理解させる。

【器具・薬品】

三角フラスコ、メスシリンダー、二クロム酸カリウム、硫酸、O-フェナントロリン、硫酸第一鉄、硫酸第一鉄アンモニウム、硫酸銀、純水、河川水

【実験操作】

(1) 試薬の調製

- 二クロム酸カリウムを100～110℃で3～4時間乾燥させ、デシケーター中で放冷後、2.45 gをとり水に溶かし1ℓとする（溶液a）。
- O-フェナントロリン2 gと、硫酸第一鉄1 gを溶かし、100 mlとする（溶液b）。
- 硫酸第一鉄アンモニウム20 gを煮沸して、冷却した水約500 mlに溶かし、硫酸20 mlを加え、冷却後再び水を加えて1ℓとする（溶液c）。
- 硫酸銀11 gを硫酸1ℓに溶かす（溶液d）。

(2) ファクター（f）を求める

- ① 標定用N/20二クロム酸カリウム溶液aを10 mlを三角フラスコにとり、水を加えて100 mlとし、硫酸30 mlを加える。
- ② 冷却後、指示薬としてO-フェナントロリン第一鉄溶液bを2～3滴を加える。
- ③ N/20硫酸第一鉄アンモニウム溶液cで青紫から赤かっ色になるまで滴定する。
- ④ 滴定に要したN/20硫酸第一鉄アンモニウム溶液のml量（x）から次式によってファクター（f）を算出する。

$$f = \frac{10}{x}$$

(3) OCの測定

- ① 選定した二地点で河川水の採水を行う（試水）。
- ② あらかじめ、硫酸第二水銀0.5 gを加えたところに、試料水10 mlを三角フラスコにとり、水も加えて20 mlとする。よく振り混ぜる。
- ③ 次に重クロム酸カリウム溶液aを10 ml加え、さらに溶液dを20 mlをメスシリンダーで量り、よく振りまぜているところに、一気に加えてよく振り混ぜる。15分間ほど放置する。
- ④ この溶液を冷却したのち、さらに水で約200 mlに薄める。
- ⑤ 指示薬としてO-フェナントロリン第一鉄溶液b 2～3滴を加えてN/20硫酸第一鉄アンモニウム溶液cで滴定する。
- ⑥ 別に水20 mlをとり、試料水と同様に空実験を行う。
- ⑦ 次式によって、二クロム酸カリウムによる酸素消費量を算出する。

$$OC = (x - y) \times f \times \frac{1000}{V} \times 0.4$$

OC : ニクロム酸カリウムによる酸素消費料 (PPm)

x : 空実験に要した N / 20 硫酸第一鉄アンモニウム溶液 (ml)

y : 滴定した N / 20 硫酸第一鉄アンモニウム溶液 (ml)

f : N / 20 硫酸第一鉄アンモニウム溶液のファクター

V : 試料水 (ml)

(4) 流達時間の測定

選定した A 地点を通過した水が B 地点を通過するまでの時間を流達時間という。流達時間は、短い区間での平均流速と A - B 地点間の距離から計算して求めてもよい。具体的方法については、生徒にいろいろ考えさせるとよい。

【自浄係数の算出】

二地点間における河川の自己浄化能力は次のようにして算出する。上流 A 地点での OC 値を C_A 、下流 B 地点での OC 値 C_B 、その A - B 間の流達時間を t (day) とすると、この C_A 、 C_B 、 t の間の関係は Streeter-Phelps のモデルより (2)、(3)

$$C_B = C_A \times 10^{-kt}$$

の式で表わされる。この k は自浄係数と呼ばれる。上式を変形して、 k は次のように表わされる。

$$k = \frac{1}{t} \log \frac{C_A}{C_B}$$

実験値より、 k の値を算出してみよう。また k の値が大きいと河川の自浄能力はどうなるか考えよう。

【留意点】

- (1) 本方法では、河川水の収支は O (流入水量 = 流出水量) と考えているので、A - B 地点間になるべく流入・流出などのない区間を選定すべきである。
- (2) 流達時間が小さいと誤差が大きくなるので、できるだけ大きくなる地点で行うことが好ましい。
- (3) 古くなったニクロム酸カリウム溶液は使わない。また OC の廃液は捨てずに、集めておいて業者に回収してもらうべきである。
- (4) 本方法は河川のみかけの自浄能力の算出を行っている。したがって、浄化力の要因としては多くのものが考えられており、その浄化機構はより複雑であることを生徒につけ加え説明するとよい。

【発展】

- (1) 人工的浄化機能がある途中に存在しているような A - B 地点間で自浄係数を算出してみよう。
- (2) 上記 C_A 、 C_B の値として OC の他に、COD 値、BOD 値などを用いて自浄係数を算出し、それぞれの値を比べてみよう。

【参考資料】

多摩川の自浄係数 (k) としては $0.33 \sim 0.58$ [1/day] (半谷ら、1967) と $0.15 \sim 0.63$ [1/day] (土屋ら、1970) があり、立川高校化学部では上記の方法で 0.8 (1986) と算出している。

【参考文献】

- (1) 萩原耕一、上野景平他；「現場必携簡易水質試験法」(第2版) P. 26 ~ 35 共立出版 (1986)
- (2) 合田 健；「水質工学」(基礎編) P. 179 ~ 193 丸善 (1975)
- (3) 半谷高久、安部喜也；「水質汚濁研究法」P. 46 ~ 60 丸善 (1972)

9. 炭酸塩の可逆反応と液性～化学平衡への導入～

【目的】

- (1) 二酸化炭素の移動により、炭酸カルシウムと炭酸水素カルシウムが可逆的に変化することを同時に観察できるようにする。
- (2) 二酸化炭素の移動に伴う液性を示す。
- (3) 上記の変化が、各系での炭酸イオンと炭酸水素イオンとの平衡と関係があることを示唆する。

【準備】

試験管(φ21mm×200mm)、ゴム管、ガラス管付ゴム栓、ガラス管、二股試験管、沸石、以上は次の図1および図2のように組み立てる。

水酸化カルシウム水溶液(飽和溶液をろ過して2倍希釈したもの)60ml、6mol/l塩酸20ml、大理石の小豆大数粒)、フェノールフタレイン溶液、BTB溶液

【実験操作】

- (1) 試験管2本に水酸化カルシウム水溶液をそれぞれ10mlとる。これに図1のようにして大理石と希塩酸の反応によって生じた二酸化炭素を吹きこむ。1本は液が白濁したところでやめ、他の1本は白濁したものが再び透明になるまで吹きこむ。

この2本を図2のようにセットし、透明な方に沸石を入れて強熱する。発生する気体を白濁している方に導く。双方に変化が見られるまで加熱を続ける。

図1 CO₂の吹きこみ

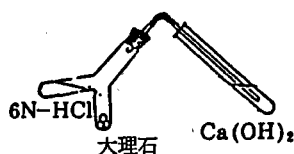
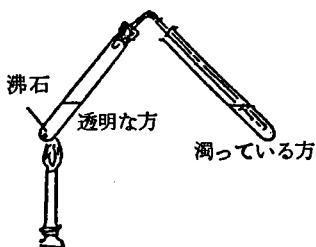


図2 可逆反応



- (2) 水酸化カルシウム水溶液10mlにフェノールフタレイン溶液1滴を加えたものを2本用意し、(1)と同じ操作を行い、指示薬の色の変化を観察する。

なお、最後に無色透明になった試験管に、BTB溶液を数滴加え呈色を見る。

【留意点】

- ※ 使用する水酸化カルシウム水溶液は調製直後の飽和溶液をろ過して希釈する。飽和溶液のままでは二酸化炭素を長時間通じて濁りが残る。
- ※ 溶液を激しく加熱するためには試験管はなるべく太く長いものが望ましい。

【結果】

- (1) 透明な方は加熱によって二酸化炭素を放出して白濁し、それを導き入れられた方は透明になる。
- (2) 二酸化炭素によって水酸化カルシウム水溶液が白濁しても、フェノールフタレインの赤色は消えない。二酸化炭素を吹きこみ続けて濁りが消えるのとほぼ同時に、赤色も消える。

加熱によって二酸化炭素が失われると赤色もどき、その二酸化炭素を吹きこまれた方は無色とな

る。二酸化炭素によって赤色が消えた液はBTBでうすい青に呈色する。

【参考資料】

炭酸カルシウムは水に難溶であり、炭酸水素カルシウムは可溶である。この二種のカルシウム塩は二酸化炭素を媒介に可逆的に変化する。鐘乳石の成り方などを例にひくと生徒の興味をひくであろう。

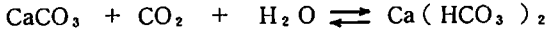
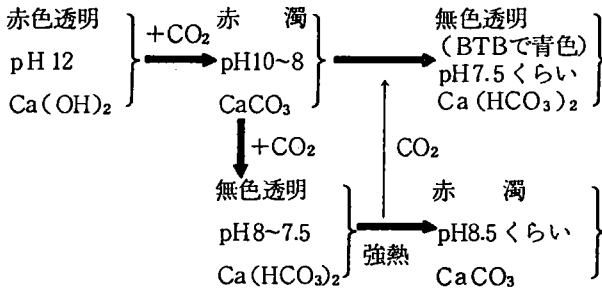


図3 フェノールフタレインを含む水溶液の状態とpH (三段目は主たる塩)



使用した水酸化カルシウム水溶液のpHは約12であった、また炭酸カルシウムの飽和水溶液のpHは約9であった。これらのことと、操作2の各状態のpHの測定値とを考えあわせると図3のようになる。フェノールフタレインの変色がpH 8.5付近ということと図3の結果はよく対応している。この実験により、二酸化炭素の移動により塩の種類が可逆的に変化し、それに伴いpHも変化することが示せるであろう。

【参考文献】

- 増訂化学実験事典(講談社)
- 昭和60年度 東京都高等学校理科教育研究会 理化部会 研究発表集録 専門委員会化学部会報告

10. 河川水中の炭酸の電離定数の決定～中和反応から化学平衡へ～

【目的】

アルカリ度や酸度の測定が中和反応の応用であることを理解し、これらを測定することによって、河川水中の炭酸の電離定数を決定し、あわせて化学平衡の考え方を理解する。

【準備】

- (1) 器具 pHメーター、マグネチックスターラー、メスシリンダー、メスピペット（5 mlまたは10 ml）、ゴム管（5 cm）、ピンチコック、白色発泡スチロールコップ（2）、温度計（pHメーター用のものでよい）、ピペッター。
- (2) 試薬 メチルオレンジ溶液、フェノールフタレイン溶液、0.009 N炭酸ナトリウム溶液、0.02 N硫酸、試水（河川水）。

【実験操作】

- (1) アルカリ度の測定 試水50 mlまたは100 mlを発泡スチロールコップにとり、4～7調整の済んだpH電極を入れスターラーにてよく攪拌し、1～2分間待ってから温度及びpHの値を読み取る。次に指示薬としてメチルオレンジ溶液を数滴落とし、攪拌を続けながら0.02 N硫酸をメスピペットにて少しずつ加えていく、黄色が僅かにとう赤色に変わったところを滴定の終点とし、pHメーターでその値（pH 4.3）を確認する。同時にメスピペットの目盛りから硫酸の消費量を読み取る。
- (2) 酸度の測定 試水50 mlまたは100 mlを発泡スチロールコップにとり、7～9調整の済んだpH電極を入れスターラーにてよく攪拌し、1～2分間待ってから温度及びpHの値を読み取る。次に指示薬としてフェノールフタレイン溶液を数滴落とし、攪拌を続けながら0.009 N炭酸ナトリウム溶液をメスピペットにて少しずつ加えていく。液の色がわずかにピンク色に変わって、暫く放置してもその色が消失しないところを滴定の終点とし、pHメーターでその数値（pH 8.3）を確認。同時に、アルカリ（炭酸ナトリウム）の消費量をメスピペットの目盛りから読み取る。

※注意 硫酸や炭酸ナトリウム溶液をメスピペットで吸い上げる際には、必ずピペッターを用いてこれを行い二酸化炭素が溶け込まないようにする。

【結果の整理】

普通の河川水のように試水がpH 8.3～4.3の間にあるときは、試水中には主として遊離の炭酸（ H_2CO_3 ）と炭酸水素イオン（ HCO_3^- ）が含まれると考えられる。そこで、 H_2CO_3 の濃度は試水のpHを4.3にするのに要する硫酸の量（アルカリ度－pH 4.3 Bx）から、また HCO_3^- の濃度はpHを8.3にするために要する炭酸ナトリウムの量（酸度）からそれぞれ求められる。

（問い1） 炭酸水素イオンと硫酸の反応を化学反応式で表せ。

（問い2） 炭酸と炭酸ナトリウムの反応を化学反応式で表せ。

(問い3) 炭酸及び炭酸水素ナトリウム溶液の濃度を求める次の式を完成せよ。

$$\text{炭酸水素イオン濃度 (mol/l)} = \text{酸の規定度} \times \frac{\text{酸消費量}}{\text{試水の量}} \times \frac{\text{ }}{\text{ }} \quad (1)$$

$$\text{炭酸の濃度 (mol/l)} = \text{アルカリの規定度} \times \frac{\text{ }}{\text{ }} \times \frac{\text{ }}{\text{ }} \quad (2)$$

(問い4) 試水のpHの値から水素イオン濃度を求める式を導け。

$$\text{水素イオン濃度} = \quad (3)$$

(問い5) 上の式(1)~(3)に測定値を代入して、 HCO_3^- 、 H_2CO_3 及び H^+ の各濃度を求め、炭酸の一次の解離定数を求める次式に代入してKを算出せよ。

$$K = \frac{[\text{H}^+] \times [\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]}$$

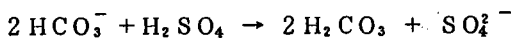
アルカリ度 酸消費量ともいう。一定量の試水を強酸で滴定し、溶けているアルカリ分 (HCO_3^- 、 CO_3^{2-} 、 OH^- など) をある一定のpH値に達するまで中和するのに要する酸の量である。終点のpH4.3アルカリ度(メチルオレンジアルカリ度、4.3 Bxと表す)、pH4.8アルカリ度、pH5.2アルカリ度、pH8.3アルカリ度などがある。中性付近の河川水中の HCO_3^- の量を知るには、pH4.3アルカリ度がよい。またpH4.3アルカリ度は水に酸を加えたとき、pH4.3までの低下に対する緩衝作用の大きさを示すと考えられる。

酸度 アルカリ消費量ともいう。河川水に溶けている酸分(炭酸、鉱酸、有機酸など)をpH8.3あるいはpH4.3に中和するのに要するアルカリの量である。

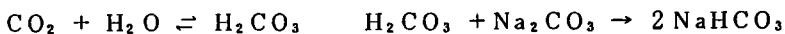
一定のpH範囲に存在する炭酸の形態は次のように示されている。

	pH4.3	試水	pH8.3	
	pH4.0		pH8.5	pH12
H_2CO_3 ($\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$)		$\text{H}_2\text{CO}_3 + \text{HCO}_3^-$		$\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}$
		+ H_2SO_4	+ Na_2CO_3	
		← pH4.3Bx 酸度 →		

普通の河川水のように試水がpH4.3から8.3の間にあるときは、図より、試水中には主として遊離の炭酸(H_2CO_3)と炭酸水素イオン(HCO_3^-)が含まれるものと考えられる。したがって、 HCO_3^- の量は下のイオン反応式より、pH4.3アルカリ度(H_2SO_4 の量)でその量を知ることができる。



一方、遊離の炭酸の量はフェノールフタレインを指示薬としてpH8.3まで中和したときの酸度(Na_2CO_3 の量)から、次のようにしてその量を求めることができる。

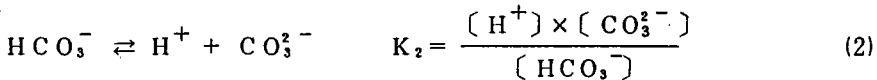
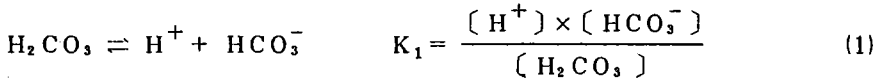


$$\text{H}_2\text{CO}_3 \text{ の量 (mol/l)} = \text{アルカリの規定度} \times \frac{\text{加えたアルカリの量}}{1000} \times \frac{1000}{\text{試水の量}}$$

炭酸の解離(平衡)定数の算出

炭酸の解離は次のように第一次、第二次とがあるが、普通の河川水ではpHの値が7の前後におさまるので、前記の図より第一次解離だけを問題にする。

従って、河川水から求めることのできるのは、一応第一次解離定数(K_1)となる。以後、 K はすべて第一次解離定数を意味する。



(1) 式に実験で求めた $[\text{H}^+]$ 、 $[\text{HCO}_3^-]$ 、 $[\text{H}_2\text{CO}_3]$ の数値を代入すれば、 K の値がもとまる。

【参考資料】

(1) 多摩川の各地点の試水のアルカリ度と酸度

試水採取地点	アルカリ度 $[\text{HCO}_3^-]$		酸 度 $[\text{H}_2\text{CO}_3]$	
	pH	酸の量 (ml)	pH	アルカリ (ml)
M(奥多摩湖)	7.48~4.30	1.23	7.46~8.30	0.75
I'(弁天橋)	7.62~4.30	3.25	7.77~8.30	0.40
I(日原川合流点)	8.04~4.28	2.10	7.85~8.30	0.40
A(和田橋)	7.48~4.33	1.33	7.45~8.30	1.85
p(日野橋下)	7.48~4.33	2.55	7.45~8.24	1.05

(2) (1)の表から求めた炭酸の平衡定数

地 点	$[\text{H}^+]$ (mol/l)	$[\text{HCO}_3^-]$ (mol/l)	$[\text{H}_2\text{CO}_3]$ (mol/l)	$K = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]}$
M	3.39×10^{-8}	4.92×10^{-4}	1.35×10^{-4}	1.24×10^{-7}
I'	1.995×10^{-8}	6.52×10^{-4}	0.72×10^{-4}	1.81×10^{-7}
I	1.12×10^{-8}	8.40×10^{-4}	0.72×10^{-4}	1.31×10^{-7}
A	3.39×10^{-8}	5.32×10^{-4}	1.67×10^{-4}	1.08×10^{-7}
p	3.39×10^{-8}	10.2×10^{-4}	1.89×10^{-4}	1.83×10^{-7}

(3) 文献に見られる炭酸の平衡定数

海水(20℃) $K = 9.5 \times 10^{-7}$ (K. Buch)

純水(20℃) $K = 4.0 \times 10^{-7}$ (三宅)

純水(20℃) $K = 4.16 \times 10^{-7}$ (Cotton & Wilkinson)

11. pHの測定

【目的】

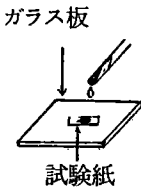
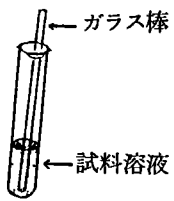
水溶液のpHをpH試験紙により調べる。またpH計の使い方を学び、河川水のpHを測定する。

【器具・薬品】

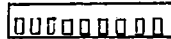
pH試験紙と変色表、pH計、ルツボ、0.1mol/l塩酸、0.1mol/l水酸化ナトリウム、果実など。

【方法】

- (1) 0.1mol/lの塩酸および水酸化ナトリウム溶液を、それぞれ10倍、100倍に薄めた溶液を作り、pH試験紙でpHを測定する。種々の果汁のpHも測定する。またレモンの小片をルツボに入れて強熱し、生じた灰を1mlの水に溶かし、pHを測定する。



変色表



万能試験紙によりおよそそのpHを知り次に最適の変色域にあるpH試験紙で調べる。

レモンの小片をルツボで強熱



(2) pH計による測定

(ア) 電極スタンドに電極をセットする。

(イ) 測定スイッチをpHの位置にして、pH 7の標準液をビーカーにとり、電極を浸す。このとき標準液の液温を測定し、温度補正つまみを回してその液温に合せる。その温度におけるpH値を示すように調節する。

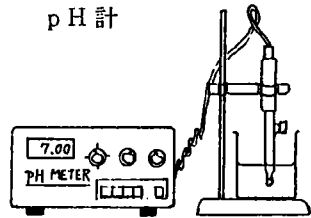
(ウ) 電極を標準液よりとりだし、純水で洗浄し、ろ紙で水滴をふきとる。

(エ) 標準液pH 4 (pH 9)に電極を浸し、それぞれその温度の正しいpH値を示すようにつまみを調節する(2点補正法)。

(オ) 被検液のpHを測定する。このとき電極の先端球部が確実に液中にあるようにする。測定が終了したら電極の先端球部を純水に浸して保存する。

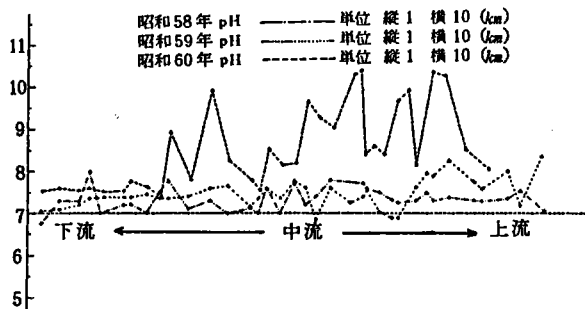
(カ) (1)の各結果と比較してみる。また河川水のpHを測定し、その傾向をみる。

pH計



【参考】

多摩川の河川水のpH



12. 河川水の有機汚濁の測定～酸化還元反応の発展的学習として～

【目的】

河川水の有機汚濁の指標として、化学的酸素要求量（CODと略す）をとりあげ、その簡易法を使って身近な河川水を測定することにより、自分の住んでいる環境への理解を深める。同時に、また、この測定法は酸化還元逆滴定を用いているので、やや高度な酸化還元の実験としての学習にもなる。

【準備】

ビュレット、ホールピペット（10 ml×1、5 ml×1）、200 ml三角フラスコ（あればコニカルビーカー）、ビーカー、ビュレット台、石綿付金鋼、バーナー

0.01 N過マンガン酸カリウム水溶液、0.01 Nシュウ酸ナトリウム水溶液、(1+3)硫酸（濃硫酸を水で4倍希釈）

【実験操作】

(1) 過マンガン酸カリウム水溶液の標定（ファクターFを求める）。

- ① 純水50 mlに(1+3)硫酸5 mlとシュウ酸ナトリウム水溶液10 mlを加え、60～80℃に加温する。
- ② 0.01 N過マンガン酸カリウム水溶液で滴定する。溶液がうすい紅色を示したときが終点である。滴定に使った過マンガン酸カリウム水溶液をX mlとすると、 $F = \frac{10}{X}$ である。

(2) 空試験値測定（bとする）

- ① 純水50 mlに(1+3)硫酸5 mlと0.01 N過マンガン酸カリウム10 mlを加え、石綿付金鋼上で5分間加熱する。沸騰する直前の90℃くらいの温度を5分間保つのが望ましい。フラスコの壁面で還流しているのが見える状態でかつ沸騰していない状態である。
- ② 火からおろし、0.01 Nシュウ酸ナトリウム水溶液10 ml加える。溶液は無色になる。
- ③ 0.01 N過マンガン酸カリウム水溶液で滴定する。溶液がうすい紅色を示したときが終点である。このとき使用した0.01 N過マンガン酸カリウム水溶液の量をb mlとする。

(3) 本試験

- ① 試料水V mlをとり、純水を加えて50 mlとする。以下(2)の空試験と同じ操作を行い、使用した過マンガン酸カリウム水溶液の量をX mlとする。

$$\text{COD}(\text{O}_2 \text{ mg} / \ell) = \frac{1000}{V} \times F \times 0.01 \times 8 \times (X - b)$$

【参考資料】

CODの測定法としては大別して過マンガン酸カリウムを酸化剤として用いる方法と、重クロム酸カリウムを酸化剤として用いる方法とがある。重クロム酸カリウムを用いると有機物の酸化率が高く、測定値の再現性も良いが、操作がむずかしく時間がかかることと、6価クロムを使用するという欠点がある。ここでは生徒向きの実験として、過マンガン酸カリウムを用いたJIS規格による方法のさらに簡易化された方法⁽¹⁾を紹介した。以下に述べる留意点を守れば再現性は高まる。⁽²⁾

操作(1)について

過マンガン酸カリウム水溶液は正確に調製するのが難かしく、また保存しておく濃度に変化する。したがって測定の際に標定することが望ましい。

操作(2)について

本法は沸騰させると再現性がおちる。この加熱が本法のポイントである。加熱の仕方に慣れると再現性が高まる。終点はわずかに溶液が赤味をおびたところである。1滴過剰に加えると濃い赤になる。

操作(3)について

実際に滴定する50 mlの溶液のCODが1~10 mg/lくらいの濃度になると誤差が少ない。多摩川中流域ではCODが数mg/lなのでそのまま使えるが、生活排水が多量に流れこむ都市小河川では適当に希釈する必要がある。筆者の測定ではCODが20 mg/lを越える河川もあった。⁽³⁾ なおCOD値は、酸化に必要な酸素の量に換算して表わすのが慣例である。

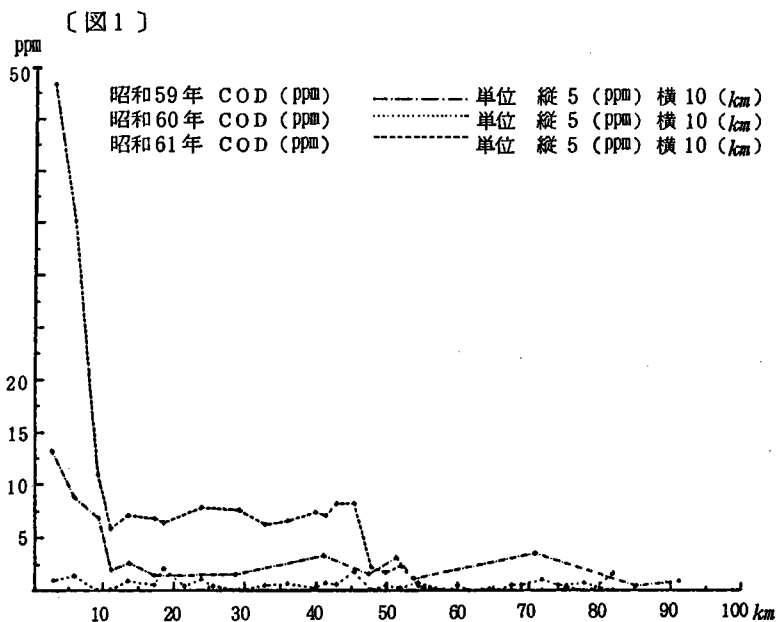
【JIS法と簡易法の比較】〔表1〕ブドウ糖水溶液のCOD測定値

JIS法に比べ、簡易法は時間が短縮できるが実験値にばらつきがあるとされている。ブドウ糖水溶液について、実験した〔表1〕の結果より

COD \ 濃度	0.01 g/l	0.02 g/l	0.04 g/l	0.1 g/l
JIS法	5.7 mg/l	11.5 mg/l	18.3 mg/l	20.4 mg/l
簡易法	5.4 mg/l	10.5 mg/l	16.5 mg/l	18.0 mg/l

CODが数mg/l~十数mg/lの程度の測定条件において、JIS法よりも簡易法はやや小さい値となるが、ばらつきは小さく、再現性にもさほど問題がなかった。

〔図1〕はJIS法で測定した多摩川の縦断方向におけるCODの3ヶ年間の傾向である。



【参考文献】

- (1) 日本分析化学会北海道支部編；「新版水の分析」 化学同人（1981）
- (2) 吉本千秋他；日本化学会第54回春季年会「化学教育・化学史講演予稿集」 P98（1987）
- (3) 大野弘他；日本理科学協会「大阪大会研究発表資料集」（1986）

13. 河川水の電氣的性質～電導度と酸化還元電位の測定を中心に～

I 簡易電導度計の開発

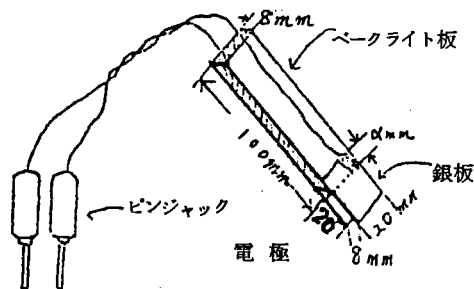
【目 的】 電導度は、水溶液中の各種イオンの総量にほぼ比例するから、これによって溶けている各種塩分の総量を推定することができる。電導度の測定には市販の電導度計を使用するが、高校ではそれを備えていないところが多い。そこで、どこにでもある市販のテスターを利用した簡易電導計の作成とそれによる測定法を紹介する。

【準備するもの】

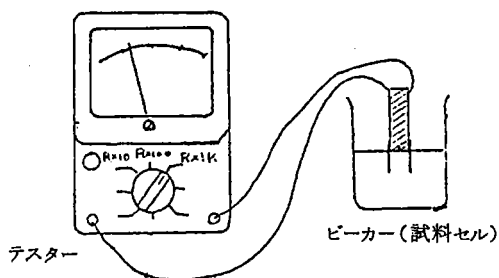
テスター1ケ、 銀板(25 mm×20 mm)2枚、 ベークライト板(100 mm×20 mm×8 mm)1枚、 ピンジャック(テスターにつながるもの、赤・黒)各1本、 ビニールテープ・リード線(赤・黒)各50 cm、 ビーカー(100 ml)2ケ、 塩化カリウム標準液(0.005 M、 $K = 717.8 \mu\text{mho} \cdot \text{cm}^{-1}$)

【電極部の製作】

〔図1〕のように、ベークライト板に2枚の銀板を8 mmの間隔をあけて固定させる。銀板をとめるには、銀板の縦の長さにあらかじめゆとりをもたせておき、そこはネジ又は強力接着剤にて固定し、リード線ともしっかりと連結させる。更にビニールテープをまいて、連結部を保護しておくとうい。



〔図1〕



〔図2〕

【測定】

〔図2〕に示すように銀電極を組み込んだセル(一定量の試料を入れた50 mlのビーカー)中の電導度を知るには、先ずテスターの抵抗目盛($R \times 1 K$)を読み、この値を下式に代入して k (比電導度)を計算で求めればよい。式中 r は $l = 1 \text{ cm}$ 、 $S = 1 \text{ cm}^2$ のときの抵抗(比抵抗)である。

$$R = r \cdot \frac{l}{S} = \frac{1}{k} \cdot \frac{l}{S} \cdot = \frac{K}{k} \quad (\text{ohm})$$

K はセル定数といって、セルの形状によって値がきまる。 K を求めるには、 k の既知の標準溶液を用いて抵抗 R を測定し、上式に代入する。筆者の行った測定では、0.005 MKCl標準液($k = 717.8 \mu\text{mho} \cdot \text{cm}^{-1}$)を使用して R を測定し、 K を決定した。その結果、 $R = 2000 (\Omega)$ であったので、 $K = 2000 \times 717.8 \times 10^{-6} (\text{cm}^{-1}) = 1,4356 (\text{cm}^{-1})$ となった。したがって、次式の R にテスターの読み(Ω)を代入し比電導を算出すればよい。

$$k = \frac{K}{R} = \frac{1,4356}{R (\Omega)} \quad (\text{mho/cm})$$

【結果の考察】

多摩川の各採水地点における比電導度を、それを測定した自作の簡易電導度計と市販の電導度計とで比較してみると〔図3〕のグラフのようになる。

多少の差異はあるにしても、河川水にみられる電導度の傾向は、自作の簡易電導度計でも十分につかむことができることがわかった。今後は更にこの精度を高めるための条件をさぐってみたい。

【電導度の単位】

比電導度(率)は単に電導度(率)とか導電率、電気伝導度(率)とよばれている。その実用単位には mho/cm 、 V/cm 、 Ω^{-1}/cm が用いられる。 Ω^{-1} をジーメンスといい記号 S で示すので、 Scm^{-1} もよく使われる。一般の淡水では 10^{-4}Scm^{-1} ($=10^{-1} \text{mScm}^{-1}$) や 10^{-6}Scm^{-1} ($=1 \mu\text{Scm}^{-1}$) を用いるとよい。

II 酸化還元電位 (Eh)

【目的】

河川水のもつ酸化還元電位の意味については、今のところ十分研究されていない。しかし、実際に河川水を測定してみると〔図4〕のような傾向がある。

この傾向と他の水質項目との間の相関を生徒に調べさせ、その因果関係を考えさせることは、科学的思考力を育てるために大変意義のあることである。

【準備と測定方法】

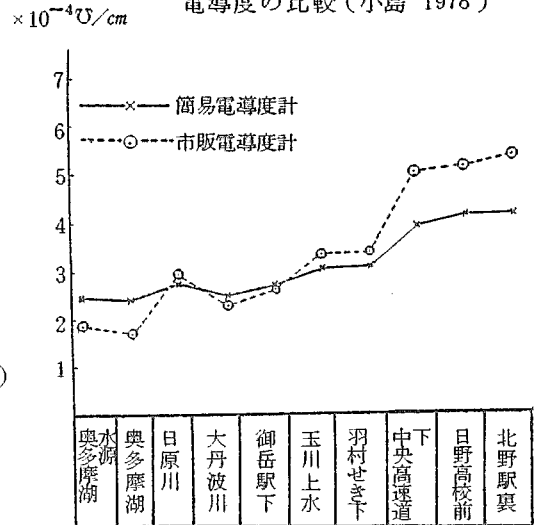
メーターの0点調節を済ませてから、電極の先端をよく純水にて洗浄し、ろ紙またはティッシュペーパーにてよく水をぬぐい、検水に漬し、メーターを読む。目盛にはプラス(+)とマイナス(-)がついているので、記録する際に読み落さないこと。

【結果のまとめ】

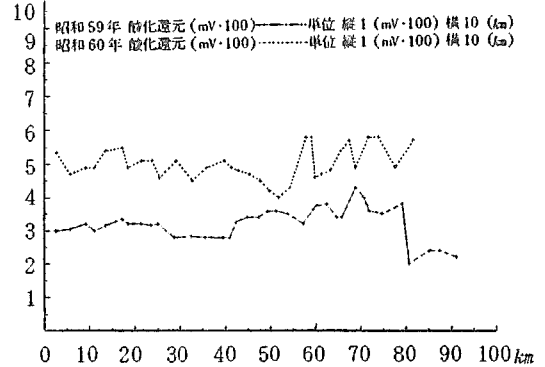
他の水質項目と同様、縦断方向の傾向を示すグラフを描いてみるとよい。一般的に河川水では上流の流れの急な場所ほど高い値を示す傾向がある。湖水は低い値を示す。酸化還元電位は、現地で採水と同時に測定しなければ意味がなくなるので、特に注意したい。

〔図3〕

電導度の比較(小島 1978)

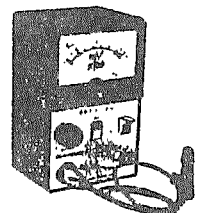


×100mV



〔図4〕 酸化還元電位

- ・測定範囲: -600~+600mV
- ・最小目盛: 20mV
- ・精 度: ±3%
- ・電 源: 乾電池 15V×8個
- ・大 小: 16×11×8cm
- ・重 量: 1kg



〔図5〕 酸化還元電位差計

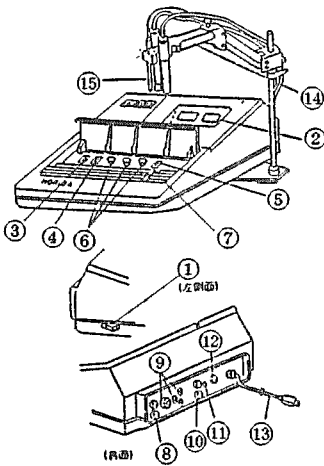
14. アルカリ金属 (Na、K) のイオンメーター測定

【目的】 従来、分析法のむずかしさもあって、きわめてありふれたイオンでありながら、ナトリウムやカリウムの項目は専門家の水質データの中にも欠けている場合が多かった。高校生による測定も皆無に等しかった。アルカリ金属の塩は水に可溶性のものが多く、沈殿生成を利用して、その重量から濃度を知る方法は複雑であり一般的でない。近年、フレイム分析法や原子吸光分析の進歩にともないアルカリ金属の分析は容易になった。しかし、分析器械が高価なため高校生には尚手がとどかない。現在高校生にとって最も有力な河川水中のアルカリ金属の分析方法は、イオンメーターによる測定といっても差し支えないであろう。ここでは、その測定法を紹介する。

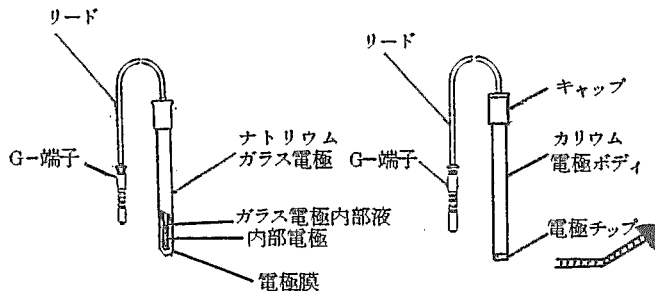
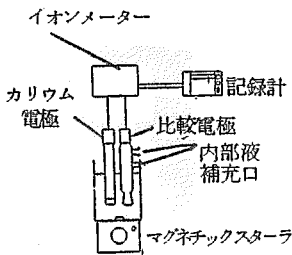
【準備するもの】

- ・イオンメーター、
- ・電極 (温度電極、比較電極、ナトリウム電極、カリウム電極)、
- ・スターラー式ビーカー (標準液用、洗浄水用) 3~6ケ、
- ・洗浄ピン (イオン交換水を入れたもの) 1本、
- ・標準液 (ナトリウム用、カリウム用それぞれ2種類ずつ) 200 ppmと10 ppm (ナトリウム用) および100 ppmと1 ppm (カリウム用)、
- ・検水 (河川水サンプル)

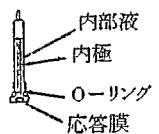
【イオンメーター各部名称】 (HORIBA N-8F)



- ① 電源 ON-OFF スイッチ (左側面下部) : 手前側が ON。
- ② 表示部 : ppm、% 又は mV、pH 表示 : 電源 ON にて点灯
 ◀マーク : READ スイッチ ON にて点灯
 測定値および温度同時表示 (LCD)
- ③ ION/pH、mV 切換スイッチ : 測定対象によって選択。
- ④ pH/mV 切換スイッチ : 測定対象によって選択。
- ⑤ CAL/MEAS 切換スイッチ : STD1 校正 / STD2・SLOPE 校正、測定を選択
- ⑥ 校正用ツマミ STD1 : 電極の不斉電位調整。(標準液1)
 STD2 : 標準液1校正用。
 SLOPE : 標準液2校正用。
- ⑦ READ スイッチ : 校正、測定のときに使用 (押すと ON、もう1度押すと OFF)
- ⑧ 複合電極用コネクタ : (CE) かん合箇所を確かめて挿入、ロックします。
- ⑨ 個別電極用コネクタ : (ION、R、T)
- ⑩ 電圧出力端子 : (mV) $\pm 35\text{mV} \sim \pm 50\text{mV}$ 調整可能。
- ⑪ 電圧出力ボリューム : (mV ADJ)
- ⑫ アース端子 : (E)
- ⑬ 電源 AC コード : AC100V $\pm 10\text{V}$ 50/60Hz で使用ください。
- ⑭ 電極アーム
- ⑮ 電極



電極チップ構造



【測定】

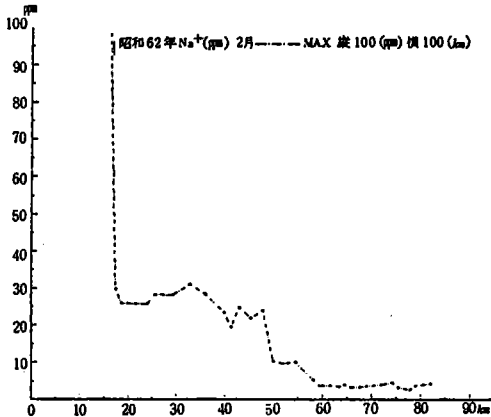
使用するイオンメーターに付属の取扱い説明書をよく読み、試薬の調整、イオン電極及び比較電極の取扱い方を誤らないようにする。水質項目ごとに比較電極中の内部液を選んだり、測定の1日前あたりから、それぞれの電極を指定された溶液に漬けてよくならしておかないとメーターの校正の際に数値が安定しない。測定に先がけて、標準液（高濃度と低濃度）による電極及び計器の校正を行う。異なる液に浸すたびに電極は洗浄水にて十分洗いろ紙などでよく拭う。電極を標準液や検水に漬けて校正や測定

する場合には、必ずスターラーにて液をよく攪拌しておくこと。ガラス電極の先端は薄くてこわれやすいのでとくに注意する。また、測定中には、比較電極の内部液の補充口は開放し、KCl液等が不足したら直ちに補う。正確な測定値を得るためには、4～5回の測定ごとに校正しなおすとよい。測定終了後、電極の乾燥は厳禁である。ガラス電極は蒸留水中に、比較電極にはゴムキャップをかぶせて保存するようにする。

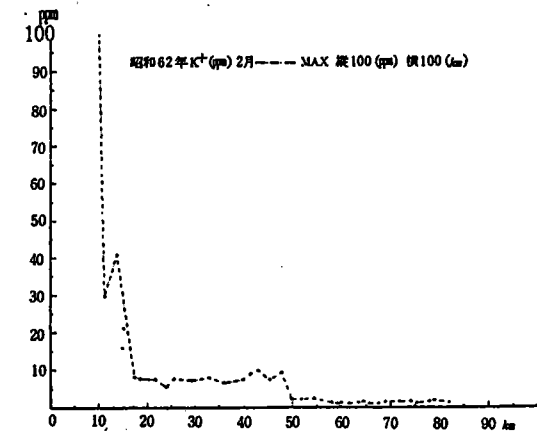
【結果のまとめ】

〔図1〕と〔図2〕は上の方法で得られた多摩川のナトリウムイオン及びカリウムイオンの縦断方向の分布を示すグラフである。

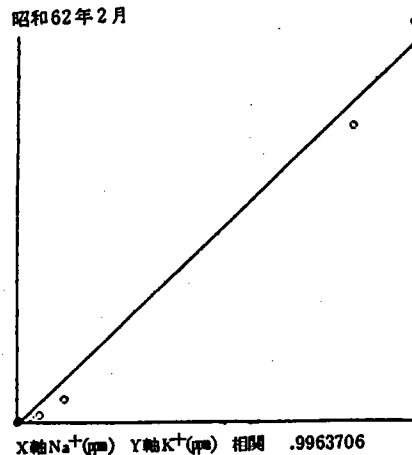
両者とも似た傾向をもつことは、〔図3〕のような相関図を描いてみるとよく分る。この場合、 Na^+ と K^+ との相関係数が0.9964というのは、両者の相関の高さを物語るものである。



〔図1〕



〔図2〕



〔図3〕

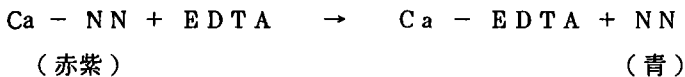
15. 2 A 族 (Mg, Ca) のキレート滴定法

【目的】

河川水中に溶け込んでいる 2 A 族の 2 価陽イオン (Mg^{2+} , Ca^{2+}) は EDTA と金属指示薬を用いて、滴定することによって測定することができる。ここでは、キレート滴定法の原理と方法を学習させる。

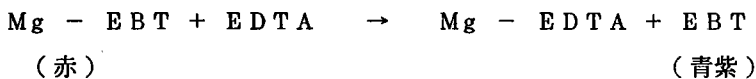
【原理】

金属指示薬として NN 指示薬を用い、pH 12 ~ 13 で EDTA 溶液でカルシウムイオンを含む試料溶液を滴定すると EDTA はまず遊離のカルシウムイオンと反応した後、滴定終点付近で次のように反応して溶液は変色する。



マグネシウムイオンは通常カルシウムイオンと共存しており、その測定は次の方法で行う。

金属指示薬として EBT を用い、EDTA で滴定してマグネシウムおよびカルシウムの総量に対する滴定量を求め、別にカルシウムだけに対する滴定量を求めて総量からこれを差し引きマグネシウムの量を求める。滴定の終点での変色は次のようになる。



【準備】

25 ml ビュレット、ビュレット台、コニカルビーカー、タングステンランプ、メスピペット、ホールピペット、NN 指示薬、水酸化カリウム水溶液、塩化ヒドロキシルアンモニウム水溶液、EDTA 溶液、EBT 溶液、塩化アンモニウム-アンモニア緩衝液。

【実験操作と濃度の算出】

(1) カルシウムイオン (Ca^{2+}) の滴定

- ① 試料水 20 ml をコニカルビーカーにとり、純水を加えて約 50 ml とする。
- ② 水酸化カリウム水溶液 (KOH 250 g を水に溶かして 500 ml としたもの) 4 ml を加え、よく混ぜて 5 分間静置する。
- ③ 塩化ヒドロキシルアンモニウム水溶液 (塩化ヒドロキシルアンモニウム 10 g を水に溶かして 100 ml としたもの) 0.5 ml を加えてかきまぜる。
- ④ NN 指示薬を少量加える。
- ⑤ EDTA 溶液 (0.01 mol/l) で、溶液の色が赤紫から青になるまで滴定する。このとき溶液の色をはっきりさせるため、横からタングステンランプをあてておくとよい。
- ⑥ 次式によってカルシウムの濃度 (mg/l) を算出

$$C = a \times 1000 / V \times 0.40$$

C ; カルシウム濃度 (mg/l)

a ; 滴定に要した EDTA 溶液 (ml)

V ; 試料 (20 ml)

0.401 ; 0.01 mol/l EDTA 溶液 1 ml の Ca 相当量 (mg)

(2) マグネシウムイオン (Mg²⁺) の滴定

- ① 試料水 20 ml を三角フラスコにとり、純水を加えて約 50 ml とする。
- ② 塩化ヒドロキシルアンモニウム溶液数滴及び塩化アンモニウム-アンモニア緩衝液 (pH 10、NH₄Cl 6.75 g にアンモニア水 5.70 ml を加え純水で 100 ml としたもの) 1 ml を加える。
- ③ EBT 溶液を 2~3 滴加える。
- ④ EDTA 溶液で溶液の色が赤から青に変わるまで滴定する。
- ⑤ 次式によってマグネシウムの濃度 (mg/l) を算出する。

$$M = (b / V_{Mg} - a / V_{Ca}) \times 1000 \times 0.243$$

M : マグネシウム濃度 (mg/l) a : カルシウムの滴定に要した EDTA 溶液 (ml)

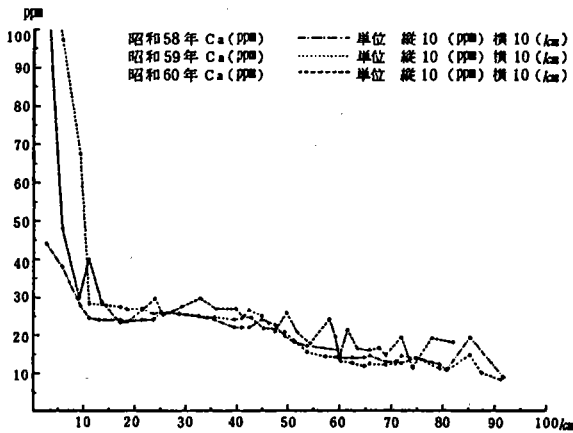
V_{Ca} : カルシウムでの試料 (ml) b : マグネシウムの滴定に要した EDTA 溶液 (ml)

V_{Mg} : マグネシウムでの試料 (ml) 0.243 : 0.01 mol/l EDTA 溶液 1 ml の Mg 相当量 (mg)

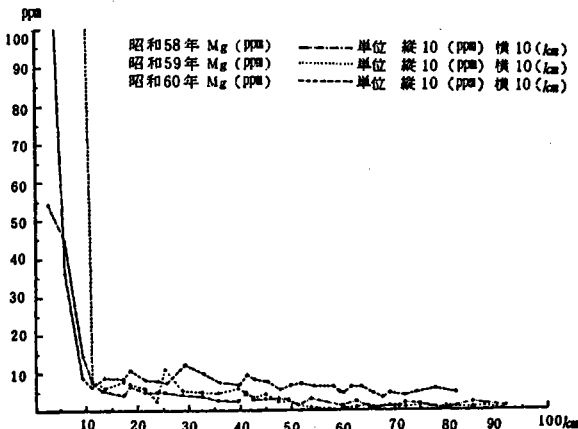
【参考資料】

夏の多摩川の水質～3ヶ年間の比較～

カルシウムイオン濃度



マグネシウムイオン濃度



16. 窒素を含むイオン (NH_4^+ , NO_2^- , NO_3^-) の定量分析

一般に、窒素の検出や定量には次のような方法が用いられる。

(1) アンモニア態窒素 (NH_4^+-N)

- 次亜塩素酸塩の共存下で、フェノールと反応して生じるインドフェノール青の吸光度を測定し定量する。(NH_4^+-N として $0.05 \sim 1.0 \text{ mg/l}$)
- ネスラー試薬がアンモニウムイオンと結合して、だいたい色を呈することを利用して比色する。

(2) 亜硝酸態窒素 (NO_2^--N)

- 酸性溶液中で芳香族第一アミンと反応して生じるアゾ化合物に芳香族アミン類を加えてカップリングして生じるジアゾ化合物の吸光度を測定し定量する。

(3) 硝酸態窒素 (NO_3^--N)

- 還元用カラムを通し生じた亜硝酸態窒素を(2)の方法で定量する。

窒素の定量には、熟練した技術を要する。そこで、この実験では、アンモニウムイオンと亜硝酸イオンの検出と比色による定量の原理を学ぶ。

(1) アンモニア態窒素の比色による定量

【試薬】

A: アンモニウムイオン比色標準液 (NH_4^+-N 100 mg/l)

0.3819gの塩化アンモニウム NH_4Cl を純水に溶かし、これに約0.1gの昇こう (HgCl_2) を加え全容を1ℓにする。これを100~1,000倍に薄めて使用する。

B: ネスラー試薬

1.0gのヨウ化水銀 (HgI_2) と0.5gの臭化カリウム (KBr) に2.5gの水酸化ナトリウム (NaOH) を25mlの純水に溶かし、さらに純水を加えて100mlとする。1昼夜放置の後、上澄液を褐色ビンにうつし暗所に保存する。

C: 酒石酸カリウムナトリウム溶液 (ロッシェル塩) ($\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot \text{KNa} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)

ロッシェル塩50gを純水100mlに溶かす。

【操作】

試料水20mlをネスラー管にとり、これに0.50mlのロッシェル塩溶液を加え、よくまぜる。

次にネスラー試薬0.50mlを加えよくまぜた後20~30分放置し、同様に処理した標準液と比色する。

【参考】

カルシウムやマグネシウムを多く含む試料水には、ロッシェル塩を多く加える。

直接比色できない時には、試料水をアルカリ性にしてアンモニアを蒸留した後に比色する。

測定値の表現は、 NH_4^+-N mg/l , $\mu\text{g/l}$, $\mu\text{mol/l}$ を用いる。

(2) 亜硝酸態窒素の検出と定量

【試薬】

酢酸2ml、無水スルファニル酸0.05~0.1g、N-(1-ナフチル)-エチレンジアミン塩酸塩0.1%、水溶液0.1~0.3ml

【操作】

● ザルツマン試薬

試験管に純水 8 ml を入れ、酢酸 2 ml を加えてかきまぜる。これに無水フタル酸 (0.05 ~ 0.1 g) を加えて溶かす。溶けない場合には加熱する。

冷却した溶液に、N-(1-ナフチル)-エチレンジアミン塩酸塩 0.1% 溶液を数滴加える。

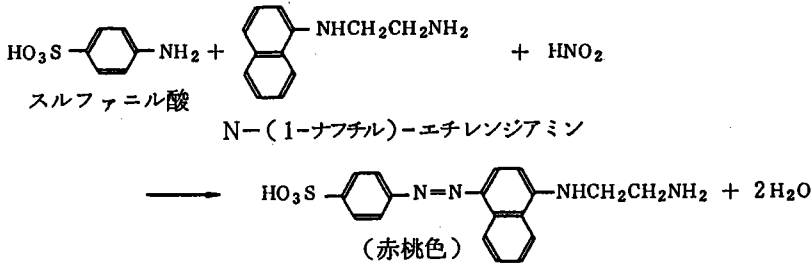
種々の濃度の亜硝酸態窒素を含む溶液に、ザルツマン試薬を加えて色の変化を見る。

【参考資料】

(1) 亜硝酸塩とザルツマン試薬が反応すると、桃赤色の可溶性のアゾ化合物が生じ発色する。

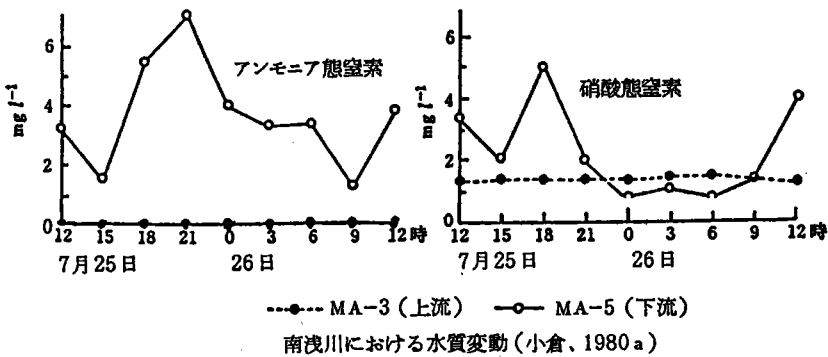
色の濃淡は、亜硝酸態窒素の量により変化する。そこで、これを比色定量に応用することができる。

亜硝酸とザルツマン試薬との反応を次に示す。



(2) 窒素を含むイオンの定量分析にはかなりの熟練が必要であるが、最近ではイオンメーターを利用して割合簡単に測れるので、特に難しい NO_3^- の分析にはこの方法をおすすめる。

(3) 河川における窒素の循環



【引用文献】

小倉紀雄；「陸水と人間活動」 P53 東大出版(1984)

日本分析化学会北海道支部編；「水の分析」第3版 P210~P220、化学同人(1986)

17. 河川水中のケイ酸イオンの比色分析

【目的】

水中に存在するケイ酸を、比色法で定量する。同時に比色の原理と技術を学ぶ。

【原理】

(1) モリブデン黄法

ケイ酸は、pH 1.2～1.5 でモリブデン酸と反応して、黄色のケイモリブデン酸錯体をつくる。この黄色の強度は、ケイ酸の濃度に比例するので、比色の標準列法で定量ができる。

(2) モリブデン青法

黄色錯体を還元すると青色を呈し、定量の感度が上がる。

(3) ケイ酸の濃度の表示

ケイ酸濃度は、シリカ (SiO_2) の mg/l 、 mmol/l で表示する。

【準備】

ウケナ比色計 (試験管とコルク栓で代用)、1 ℓメスフラスコ、10 mlメスピペット、1、2、20 mlホールピペット、50、100 mlビーカー

【試薬】

(1) モリブデン酸アンモニウム溶液

10 gのモリブデン酸アンモニウム [$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$] を100 mlの水に溶かす。イオン交換水はコロイド状のケイ酸を含むことがあるから、試薬調整には蒸留水を用いる。またガラス容器は器面からケイ酸が溶出するので、調整した試薬はポリエチレン製容器にたくわえる。

(2) HCl (1+4)

(3) 酒石酸溶液

酒石酸 [$\text{C}_2\text{H}_2(\text{OH})_2(\text{COOH})_2$] 10 gを100 mlの水に溶かす。

(4) クロム酸カリウム溶液 (代用標準溶液: ケイ酸 50 mg/ℓ相当)

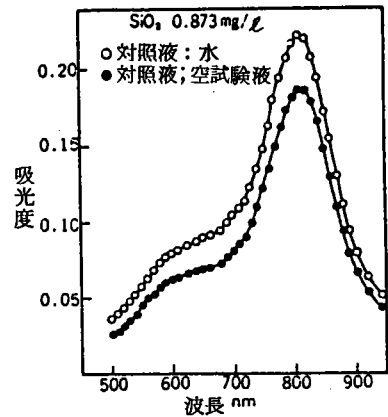
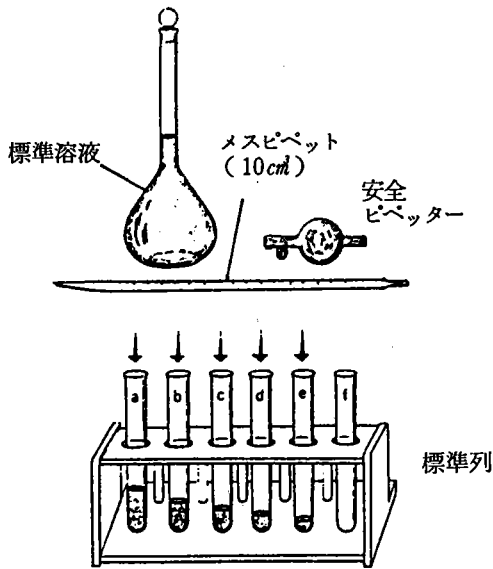
十分乾燥したクロム酸カリウム (K_2CrO_4) 0.265 g とホウ酸ナトリウム ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\cdot 10\text{H}_2\text{O}$) 約10 gを水に溶かして1 ℓとする。

【標準列】

(1) 10本の比色管に代用標準溶液を入れる。(0～10 ml)

メスピペットに安全ピペッターを取り付けて、標準溶液をはかり取り、次のように0～10 mlと量を変えて入れる。

(2) それぞれ水を加えて10 mlにし、よく振りまぜる。



モリブデン青法によるケイモリブデン錯体の吸収曲線
(文献(1))

【実験操作】

- (1) 試料水 20 ml (SiO_2 として 20~50 mg/l を含む) を取り、これにモリブデン酸アンモニウム溶液を 1 ml 加え、ついで HCl (1+4) 1 ml を加える。
- (2) 15 分間放置した後、標準列と肉眼で比色する。
試料水がリン酸イオンを含むと考えられる場合は、酒石酸溶液 2 ml を加えた後比色する。
- (3) ケイ酸濃度を決定する。

【参考資料】

- (1) 水中でのケイ酸の存在形態には次の 4 つの状態がある。
 - ① 単一分子として分散した状態 (モリブデン酸により発色するのはこのタイプのみ)
 - ② 分子の重合した状態
 - ③ 懸濁物質に吸着した状態
 - ④ 粘土・岩石、生物の死骸の破片などの微粒子
- (2) リン酸イオンの存在

リン酸イオンが存在すると、モリブデン酸と反応してリンモリブデン酸の黄色を示し、定量の妨害となるので、分析操作の途中で酒石酸を加えてリンモリブデン酸を分解する。リン酸イオンが特に多量に存在すると、無色のリンモリブデン酸錯体が生じ、ケイモリブデン酸の呈色を阻害して測定値を低下させる。また鉄(III)イオンを含む酸性溶液は黄色に着色しているため、肉眼比色ではもちろん吸光度法においても妨害となる。亜硫酸イオン、硫化物イオン、鉄(II)イオンはいずれもケイモリブデン酸の黄色錯体を還元して青色錯体に変えるので、モリブデン黄法の妨害となる。

- (3) 吸光度法 (モリブデン青法)

最大吸収波長は、810 nm である。

【引用文献】

- (1) 川村静夫・後藤克己「水の分析」P 198~201、化学同人 (1981)

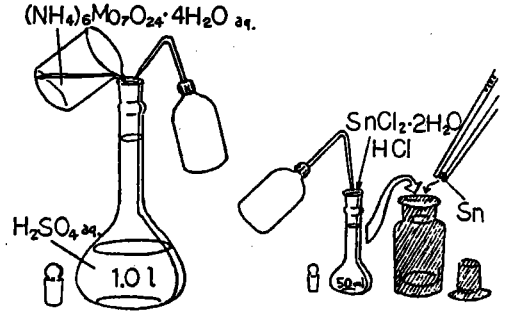
18. 河川水中のリン酸イオンの比色分析

【目的】

河川水中のリン酸イオン (PO_4^{3-}) の濃度をモリブデン青法を用いた比色法により定量する。

【器具・薬品】

ビーカー、メスフラスコ、ホールピペット、メスピペット、メスシリンダー、上皿テンピン、分光光度計、試料水（河川水）、パラモリブデン酸アンモニウム [$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$]、濃硫酸、濃塩酸、塩化スズ(II)、スズ、リン酸カルシウム、3N硝酸

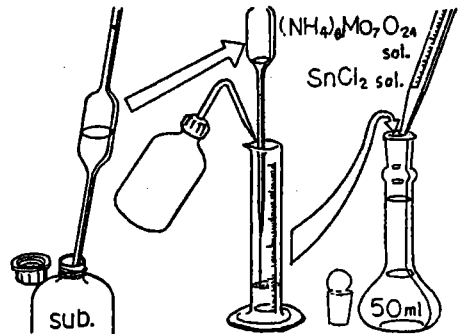


方法 (1)

【実験操作と濃度の算出】

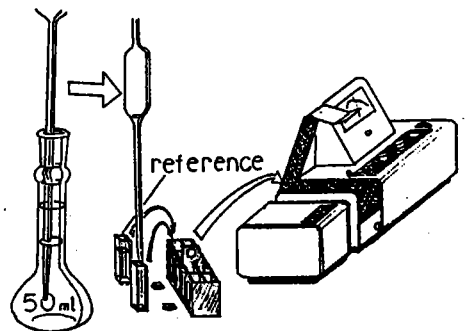
(1) パラモリブデン酸アンモニウム 10 g を水 100 ml に溶かし、硫酸 (1 : 1) 200 ml 中に加え、水を加えて 1 l とする。それとは別に塩化スズ(II) 1 g を塩酸 5 ml に温めて溶かし、水を加えて 50 ml としてカッ色ビンに移し、スズの小粒を加える。

(2) 試料水 20 ml をとり水を加えて 40 ml としたのちメスフラスコに移す。これにモリブデン酸アンモニウム溶液 5 ml と塩化スズ(II) 溶液 0.25 ml を加え、水を加えて 50 ml とする。同時に試料水の代りに純水を用い他を試料と同じにしたものを対照液として用意する。



方法 (2)

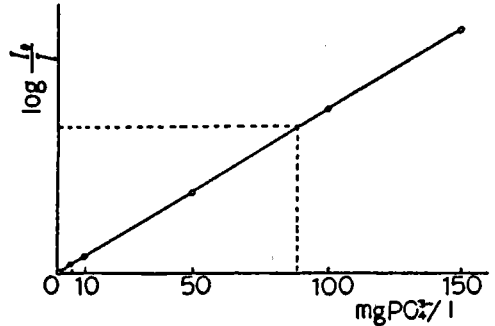
(3) 15 分間放置後、吸収セルに試料と対照液をとり、分光光度計にセットして 700 nm の波長で吸光度を測定する。



方法 (3)

- (4) リン酸カルシウム 0.815 g を 3 N 硝酸 10 ml に溶かし水を加えて 1 ℓ としたリン酸イオン標準液 (0.5 mg PO_4^{3-} / ml) を 0.5 ml、1 ml、5 ml、10 ml、15 ml とり、(2)、(3) の操作を繰り返して検量線を作成し、それを用いて試料中のリン酸イオンの量を求め、試料中のリン酸イオン濃度を算出する。

方法 (4)



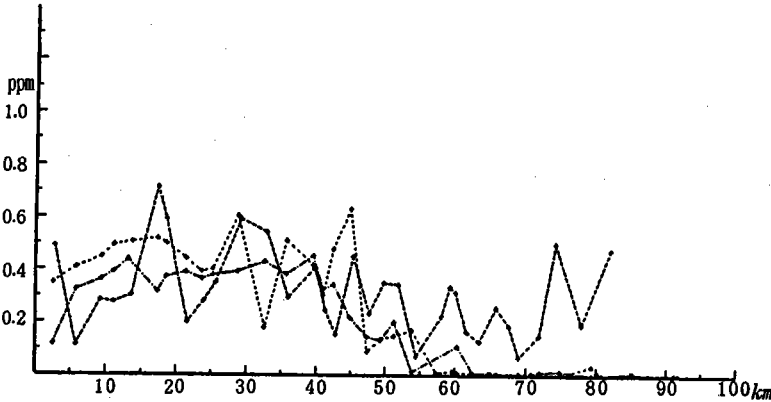
【考 察】

- (1) 試料水として可能な限り河川の上流で採取した水、中流で採取した水、可能な限り下流で採取した水 (採取点の数は多ければ多いほど良い)、雨水、および井戸水のリン酸イオン (PO_4^{3-}) 濃度を測定し、 PO_4^{3-} の起源について考察せよ。
- (2) リン酸イオン (PO_4^{3-}) の濃度から、リン酸態リン ($\text{PO}_4^{3-}-\text{P}$) の濃度を求めるにはどうしたらよいか。
- (3) 下のグラフは多摩川のリン酸態リンの濃度の各地点での傾向である。これを見てどんなことが想像できるか。

【参考資料】

夏の多摩川のリン酸態リン濃度～3カ年間の比較～

昭和58年 $\text{PO}_4^{3-}-\text{P}$ (ppm) ———— 単位 縦 .2 (ppm) 横 10 (km)
 昭和59年 $\text{PO}_4^{3-}-\text{P}$ (ppm) 単位 縦 .2 (ppm) 横 10 (km)
 昭和60年 $\text{PO}_4^{3-}-\text{P}$ (ppm) - - - - - 単位 縦 .2 (ppm) 横 10 (km)



【参考文献】

- (1) 暮目清一郎他；「水の分析」化学同人 (1981)
- (2) 亀山 一；「化学分析 試薬の調整法」 誠文堂新光社
- (3) 東京大学教養学部化学教室編「化学実験」 東京大学出版会
- (4) 斎藤信房編・「大学実習 分析化学」 裳華房

19. 河川水中の硫酸イオンの比濁分析

【目的】

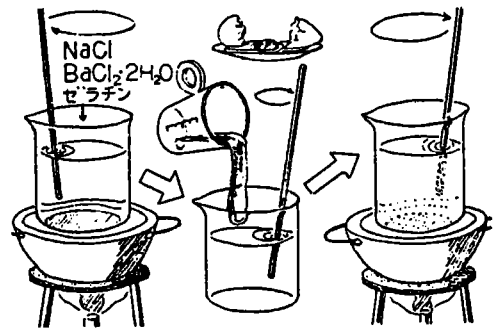
河川水中の硫酸イオン (SO_4^{2-}) の濃度を比濁法により測定する。

【器具・薬品】

ビーカー、メスフラスコ、メスシリンダー、三角フラスコ、ホールピペット、メスピペット、ろ紙、ガラス棒、水浴器、上皿テンピン、分光光度計、試料水、(河川水)、塩化バリウム、塩化ナトリウム、ゼラチン、鶏卵、キシレンまたはトルエン、1N塩酸、硫酸カリウム。

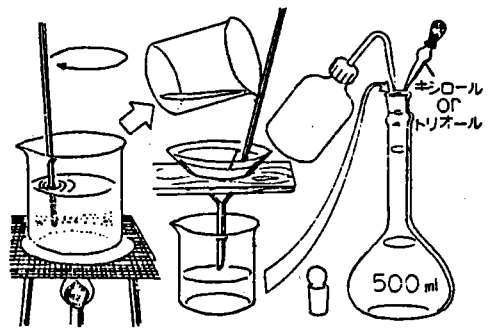
【実験操作と濃度の算出】

(1) 塩化ナトリウム 59 g と塩化バリウム 10 g を約 400 ml の水に溶かし、細かくした良質のゼラチン 20 g を加え、水浴上でときどきかき混ぜながら 30 分間ぐらい加熱し、完全に溶かす。この溶液を室温まで冷却し、これに卵 1 個分の卵白を加えてよくかき混ぜ、再び水浴上でかき混ぜながら、ゆるやかに 30 分以上加熱する。



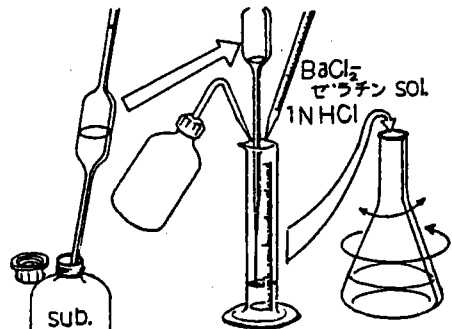
方法 (1)

(2) (1) でできた溶液をふきこぼれないように注意してかき混ぜながら、直火で数分間煮沸する。冷却してからろ過する。水を加えて 500 ml とし、防腐剤としてキシレンまたはトルエンを数滴加えて保存する。以上で塩化バリウム-ゼラチン溶液が完成する。



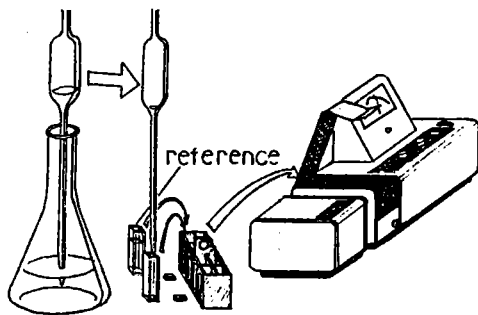
方法 (2)

(3) 試料水をメスシリンダーに適量とり水を加えて 40 ml とする。それに 1N 塩酸 1 ml と、塩化バリウム-ゼラチン溶液 4 ml を加えたのち、水を加えて全量を 50 ml とし、よく振り混ぜる。同時に試料水の代わりに純水 40 ml を用い他を試料と同じにしたものを対照液として用意する。



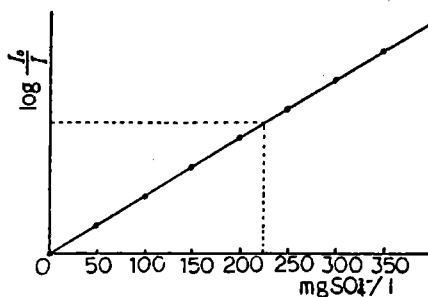
方法 (3)

- (4) 15分間放置後、吸収セルに試料と対照液をとり、分光光度計にセットして700nmの波長で吸光度を測定する。



方法 (4)

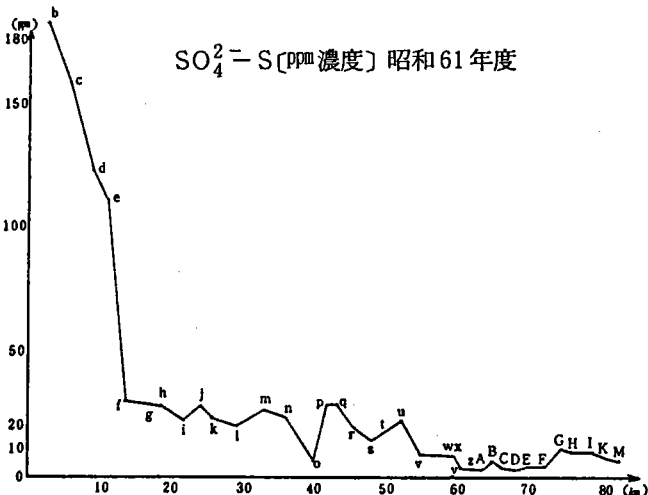
- (5) 硫酸カリウム0.907gを水に溶かして1ℓとした硫酸イオン標準液(0.5mg $\text{SO}_4^{2-}/\text{ml}$)を5mlから40mlまで5ml刻みでとって試料水の代わりに用い(3)(4)の操作を繰り返して検量線を作成し、試料水から得られた吸光度から SO_4^{2-} の濃度を求める。



方法 (5)

【考 察】

- 比濁法の対象となる濁りが生成するときの反応式を書け。
- 溶液中のゼラチンはどのようなはたらきをしていると考えられるか。そこでこのようなゼラチンのはたらきを特に何と呼ぶか。
- 試水として可能な限り河川の上流で採取した水、中流で採取した水、可能な限り下流で採取した水(採取点の数は多ければ多いほど良い)を用い、 SO_4^{2-} 濃度の変化を調べ、 SO_4^{2-} の起源について考察せよ。
- 硫酸イオン(SO_4^{2-})の濃度から硫酸態硫黄(SO_4^{2-})の濃度を求めるにはどうしたらよいか。
- 右のグラフは多摩川の硫酸態硫黄の濃度の各地点の傾向である。これを見てどんなことが言えるか答えよ。



【参考文献】

- 吉田仁志・葦目清一郎；「水の分析」 P178～P181、化学同人(1986)
- 亀山猶一；「化学分析 試薬の調製法」 誠文堂新光社
- 東京大学教養学部化学教室編「化学実験」(第3版)東京大学出版会

20. 日常生活と河川水～COD測定の実践～

【目的】

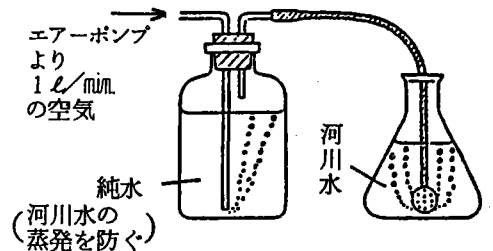
日常生活と都市河川の汚濁がどうかかわっているかを調べることにより、身のまわりの環境を科学的に観察する力を養うとともに、河川を浄化するために何ができるかを考えさせる。

【実験方法】

- (1) 1 2.で説明したCODの簡易測定法を使って、身近な河川水等のCODを次のように測定する。
 - ① 観測地点を定め、2～3時間おきに測定することにより、一日のCOD変化を調べる。
 - ② 観測地点を定め同一時刻に測定して曜日によるCOD変化を調べる。
 - ③ 観測地点を定め、同一時刻に月一回測定して季節によるCODの変化を調べる。
 - ④ みそ汁や米のとぎ汁、合成洗剤などの生活排水に含まれると考えられる物質のCODを調べる。
- (2) 採水した水を浄化してみる。臭いや濁り、CODなどについて改善されるだろうか。

- ① 空気を多量に送りこむ。3週間ほど続けて変化を調べる。装置は図1のようにする。エアポンプは水槽用の1000 ml/分の能力を持つものを用いる。途中、純水を通すのは空気を湿らせて河川水の蒸発を防ぐためである。河川水は1ℓくらいが適当である。

図1 河川水の浄化モデル



- ② 活性炭に汚れを吸着させる。図2のように活性炭をビュレットにつめ、できるだけゆっくり河川水を流す。何回かくり返し、1回ごとに汚れぐあいについて、臭い、濁り、そしてCODの値などから調べる。

〔注〕 活性炭は、やや粒の大きいものを用いる。

粒が細かい場合、少量(たとえば、河川水100 mlに対して1g)を用い、マグネチックスターラーで5分程度かくはん後、吸引ろ過すると良い。

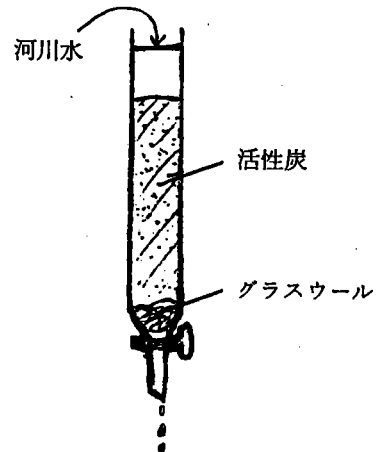


図2

【参考資料】

方法1)の①～③までの調査対象とする川は、住宅地を流れる小河川が最も変化があって面白いが、その他の川でもリズムがあるかもしれない。ただし大河川は変動が少ないだろう。参考として、東京都の西北を流れる都市小河川の空堀川の1日の経時変化を図3に示す。生活のリズムとCODの変化のリズムについて考えさせてみよう。④ではサンプルを適当に希釈することが必要である。筆者らが行った際の希釈率とCOD値を表1.表2.に示す。河川水に空気を吹きこむと臭いや濁りなどの感覚的な汚濁指標はすぐに改善されるが、CODに対する効果はあまり顕著ではない。表3および図4に空気を吹きこんだときの結果を示す。

表1. 生活排水に含まれる物質のCOD その1

原液	測定条件	原液COD
牛乳	10000倍希釈	17000mg/l
米のとぎ汁	1合の米を1ℓの水で十分といだものを原液として、それを1000倍希釈	900mg/l
しょう油	10000倍希釈	73000mg/l
みそ汁 (100g/l)	1000倍希釈	12200mg/l

表3 河川水への曝気効果(1)

	濁り	におい
採取直後	うすい灰濁	うすい下水臭
7日間 気	かなり透明	無臭
7日間放置	うすい灰濁	やや強い下水臭

表2. 生活排水に含まれる物質のCOD その2

原液	測定条件	原液COD
中性洗剤 (食器洗い用)	10000倍希釈	34000mg/l
合成洗剤 (40g/30ℓ)*	40/3倍希釈 (0.1g/l)	47mg/l
粉石けん (40g/30ℓ)*	40/3倍希釈 (0.1g/l)	113mg/l

* 洗濯機で使用時の濃度

図3 河川におけるCOD値の経時変化

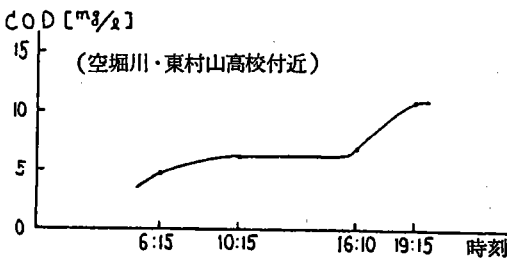
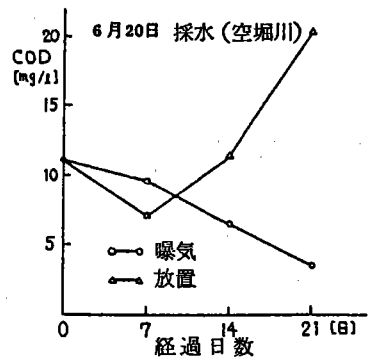


図4 河川水への曝気効果



【参考文献】

- (1) 大野他 都高校理科教育研究会 理化部会 「研究発表集録」25、(1985)
- (2) 大野他 日本理化学協会 「大阪大会研究発表資料集」(1986)
- (3) 梶山他 都高校理科教育研究会 理化部会 「研究発表集録」26、(1986)
- (4) 吉本他 日本化学会第49春季年会 「化学教育・化学史講演予稿集」(1987)

21. 機器分析の手ほどき

1. 比色分析

多摩教育化学研究会では、「多摩川」の水質の分析に「分光光度計」を活用している。比色分析の河川水への応用は、次のような利点が挙げられる。

- (1) 感度が高く微量分析ができる。呈色試薬の選択により 0.1 ~ 10 ppm 程度まで定量できる。
- (2) 測定精度が高い。定量の条件の設定と操作方法の選択を試行していくことで、1% 程度の繰り返し精度が得られる。
- (3) 操作が比較的単純で、定量が短時間でできる。多数の試料を定量する場合や、採水から定量までの時間を短縮したい場合に有効である。
- (4) 選択性が高い。呈色試薬の選択やマスキング剤の使用により、共存成分の妨害を除去できる。

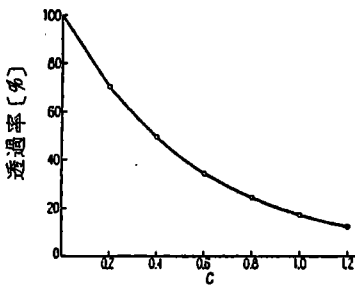
【検量線の作製】

分光光度計により、試料の色や濃淡に応じて適当な波長を選択し、濃度(c)と透過率(T)との関係を求める。

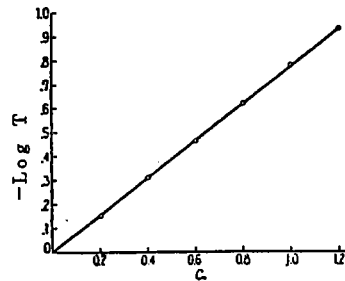
- (1) 一般に、 $c = 0$ の時の透過率Tを100%とする。
- (2) cとTとの関係は、直線にならない。(補正曲線として、そのまま使用できる。)
- (3) ランバート・ベールの法測に従う場合には、

$$c = -k \log T \quad (k \text{ は定数})$$

が成立し、cと $-\log T$ とは直線になる。



透過率と濃度

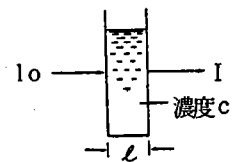


透過率の逆対数と濃度

吸光度法の基礎法則 いま強さ I_0 の一定波長の光(単色光)が濃度 c 、厚さ l の溶液を通過したのち、光の強さが I まで弱められたとしよう(下図)このときの $I/I_0 = t$ を透過度、 $(I/I_0) \times 100 = T$ を透過パーセントという。透過度の逆数の対数 $\log(I/I_0)$ を吸光度と定義し、 E で表すと、これら E 、 t 、 c 、 l の間には次の関係が成立する。

$$E = \log \frac{I_0}{I} = \log \frac{1}{t} = \epsilon c l$$

ここで ϵ は光吸収物質、波長などできまる定数で吸光係数という。通常 c はモル濃度、 l は cm の単位で表すが、 $l = 1 cm$ 、 $c = 1 M$ のときの ϵ をモル吸光係数という。(「水の分析」P 100 より引用) 文献1)



溶液による光の吸収

【参 考】

(1) 波長の選択

文献にでている波長を使用する。一般には、肉眼で見られる着色の補正フィルターを選び、 $-\log T - c$ 直線を描き感度の鋭敏な方を選択する。

(2) 測定濃度の選択

測定の精度を高めるために必要である。一般に、透過率の測定の誤差は、 c が大きい程大きくなる。未知の濃度の透過率が30~70%程度になるように溶液を調整するとよい。検量線もそれに応じて作製する。

(3) 比色分析の適否

河川水には、比色分析への妨害物質が含まれている。文献によるチェックでも不明ならば自分でチェックする。試料水をダイレクトに測定したものと、試料水に既知量の測定しようとする成分を添加したものとを測定する。この測定結果の差が添加した分量と等しいかを確認しておくのである。

(4) 呈色の安定度

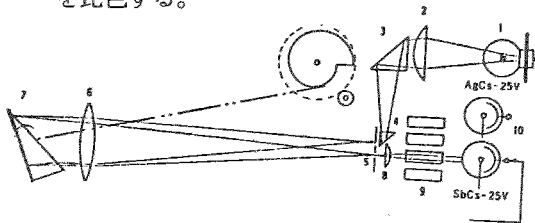
測定にあたってどのような条件(時間、pH、温度など)が呈色に影響するかチェックしておく必要がある。

(5) 空 試 験

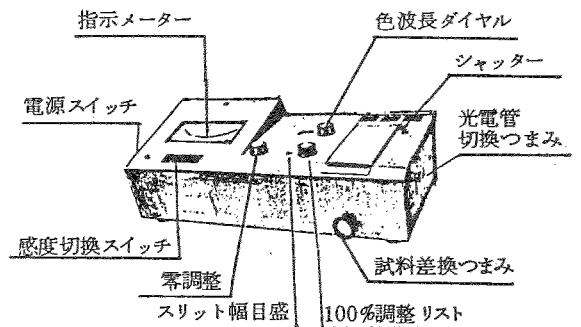
微量成分の分析では、試薬に初めから混入していることも考えられるので、測定のたびごとのチェックが必要である。

(6) 濁 り

河川水を直接比色する場合には、予め濁りによる透過率の減少差し引いてから透過率を計算する。一般に、濁りのある場合には、ろ過をするか、ろ過により値が変わる場合には、遠心分離をして上澄を比色する。



- | | | |
|-----------|--------------|---------|
| 1. 光源ランプ | 5. スリット | 9. 液槽 |
| 2. 集光レンズ | 6. 色消しレンズ | 10. 光電管 |
| 3. 直角プリズム | 7. 30°反射プリズム | |
| 4. 直角プリズム | 8. レンズ | |



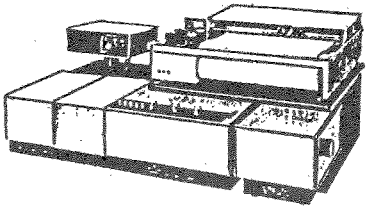
平間式分光光電光度計6B型
(分光光度計)

- ・色波長範囲……………360~1000 nm.
- ・光学系(上図)………30°プリズム、リトロウ型

【引用文献】

- (1) 藝目清一郎、吉田仁志、多賀光彦：「水の分析」P 99~110、化学同人、(1981)

2. UV 吸収スペクトルの測定



波長範囲	190nm-900nm	※Tレンジ	10, 20, 50, 100%T
Absレンジ	0.02, 0.05, 0.1, 0.2, 0.5, 1, 2, 3 Abs	※λレンジ	15, 30, 60, 120, 240, 480, nm/°m

比色計では、光源からの光をフィルターを用いて、波長幅の狭い入射光として用いているが、分光光度計ではプリズムか回折格子などを用いた分光器が光を分光し、任意の単色光が得られるようにしてある。光源としては、350 nm(ナノメートル)以上の可視部の測定には、タングステンランプを、350 nm以下の紫外部の測定には、重水素放電管を用いる。

〈日立紫外可視ダブルビーム分光光度計(100-60型)〉【吸収セル】 紫外部の吸収を測定する場合には、必ず石英セルを用いる。吸収セルは常に清潔に保ち、使用後は蒸留水にてよく洗浄する。セルの表面を拭うときには、よく水洗いしたガーゼを使う。測定に際して、セルの向きを一定にするため目印をつけたり、対照液用には同一のセルを用いる。

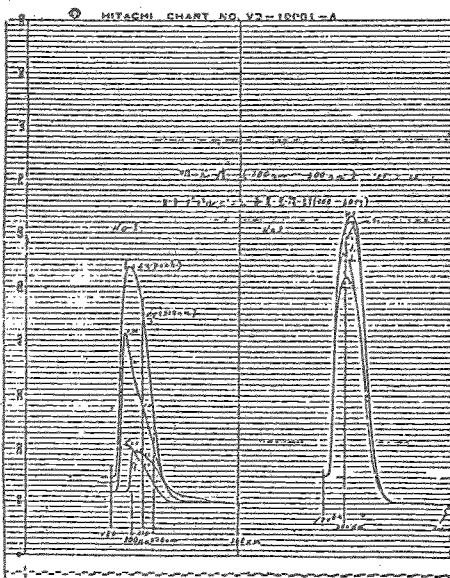
【試料の前処理】 河川水では、特別の場合を除いて、検水は無処理でそのまま測定できる。

【スペクトル測定】 準備操作の後、以下の手順にて操作する。

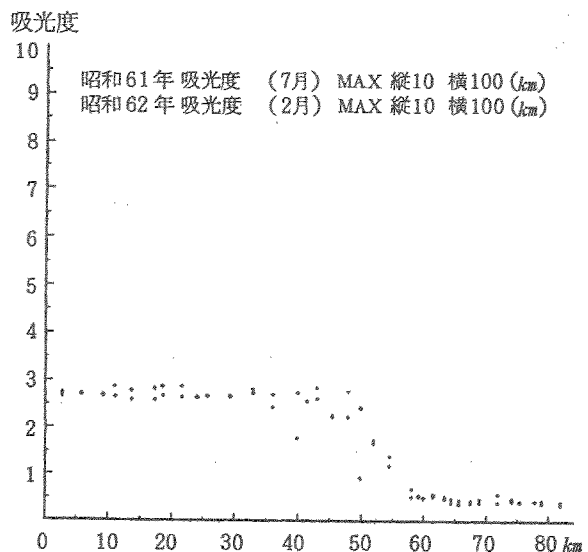
- ① 試料室の対照側、試料側の両側に、対照資料(ブランク-蒸留水)を入れて試料室のふたを閉じる。
- ② 100%Tに合わせる。 ③ 試料濃度に応じて、ABS 0-2、またはABS 0-3のスイッチを押す。
- ④ 試料側のセルに測定検水を入れ、吸光度を測定する。波長は長波長側(350 nm)に設定し、小波長に向けてスキャンさせる。(190 nmまで)

【結果とまとめ】 結果は〔図1〕のようにチャートにプリントされる。測定地点ごとにスペクトルのピークの吸光度とその波長を記入する。〔図2〕のように縦断方向の傾向をプロットする。〔図2〕は、昭和61年と62年の吸光度の傾向である。河口から60 kmのところまで吸光度に大きな変化が見られる。多摩川上水に分れる地点での変化であるので大変興味深い結果である。

〔図1〕



〔図2〕



3. 原子吸光分析

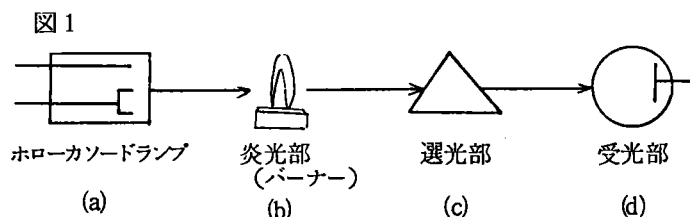
【原 理】

試料溶液を適当な方法で霧状とし、強い炎の中に入れると試料中の元素はまず熱による解離を受け、原子状態となり最も安定な基底状態となる。この原子はすぐに炎の熱により高いエネルギー状態（励起状態）となる。励起状態にある原子が基底状態に戻るとき、両状態のエネルギー差に相当するエネルギーを光として放出する。この光は $\Delta E = h\nu$ という関係式により ν という振動数をもっており、この振動数は元素によって異なっている。この光を測定に利用する方法としては発光分光分析、炎光分光分析などがある。

原子吸光分析では、試料の炎光中にそれぞれの元素固有のスペクトル線と同じ波長をもった光を通し、その光のエネルギーによって基底状態の原子を励起状態に移す。このときに目的元素の濃度に応じて光源の光が吸収されるので、その吸収の強さを測定し定量分析を行うのである。

【装 置】

原子吸光分析に用いられる装置は(a)光源部、(b)試料原子化部、(c)選光部、(d)測光部から構成されている。(図1)



原子吸光分析結果 (小島、1978)

場 所	Na ⁺ ppm	K ⁺ ppm	Mg ⁺⁺ ppm	Ca ⁺⁺ ppm
奥多摩湖水源	4.6	0.8	8.8	8.5
奥多摩湖	5.5	1.3	7.8	6.4
日原川	5.5	0.8	8.1	10.7
大丹波川	6.5	0.8	9.0	7.9
御岳駅下	5.9	1.2	8.3	9.6
玉川上水	8.7	1.5	8.8	10
羽村せき下	8.7	1.7	8.6	10
中央高速道下	11.4	4.1	7.8	10.7
日野高校前	11.6	4.8	6.2	9.8
北野駅裏	10.1	4.5	10.0	9.8
湯殿川水源	11.2	2.8	10.0	11.8

【測定方法】

各種濃度の標準溶液をつくり、これを一定の条件で噴霧して吸光度を測定し、検量線を作っておく。未知試料について前測定と同じ条件でその吸光度を測定し、検量線を用いて濃度を算出する。

【参考資料】

炎光分光分析、原子吸光分析に適した元素と測定波長を表1、表2に示す。

表1. 炎光分光分析

元 素	波 長
Na	589 (nm)
K	768 (nm)

表2. 原子吸光分析

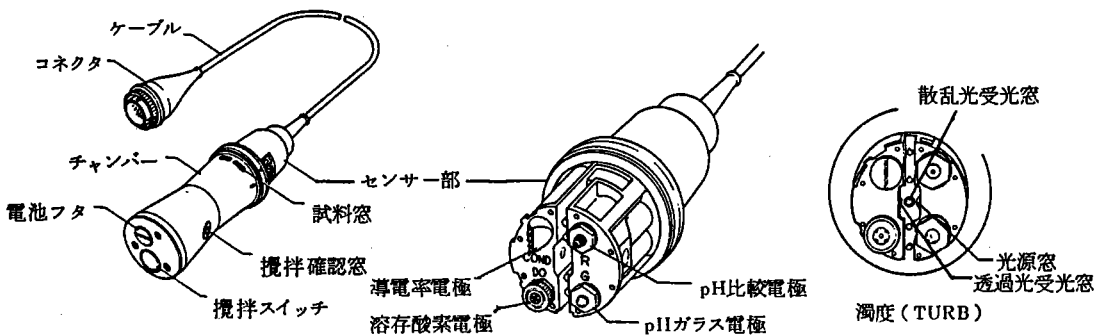
元 素	波 長	元 素	波 長
Mg	285.2 (nm)	Cr	357.9 (nm)
Ca	422.7 (nm)	Co	240.7 (nm)
Cu	324.7 (nm)	Hg	253.7 (nm)
Zn	213.9 (nm)	Cd	228.8 (nm)
Fe	248.3 (nm)	Pb	283.3 (nm)

4. 水質チェッカー

多摩教育化学研究会では、1台で同時にpH・液温（TEMP）・溶存酸素（DO）・導電率（COND）・濁度（TURB）の5つのパラメータが測定できる水質チェッカーを活用している。ここでは、その機器の概要と使い方の大筋を説明したい。この機種はHORIBAのU-7で、以下のような特徴が挙げられる。

- (1) 測定現場に、センサーの校正に必要な標準液等も含め手軽に携行できる。これまでは、先述のパラメーターに対し、それぞれ別の測定器具が必要だったので、携行する機材が多くその分だけ採水に制約があった。
- (2) 小型であるが、高精度のセンサーにより信頼度の高い測定値が一度の測定操作から得られる。pHはガラス電極法、DOはガルバニセンサー、導電率は4電極法、濁度は透過-散乱比光度法を採用している。
- (3) 測定値がデジタル表示されるので、メータ直読式に比べ読み取り誤差がない。

【検出部・本体】*



センサー部：この部分に各センサーが取付けられています。

チャンバー：この部分は試料水が入る槽です。底部にDO電極用攪拌翼が取付けられています。

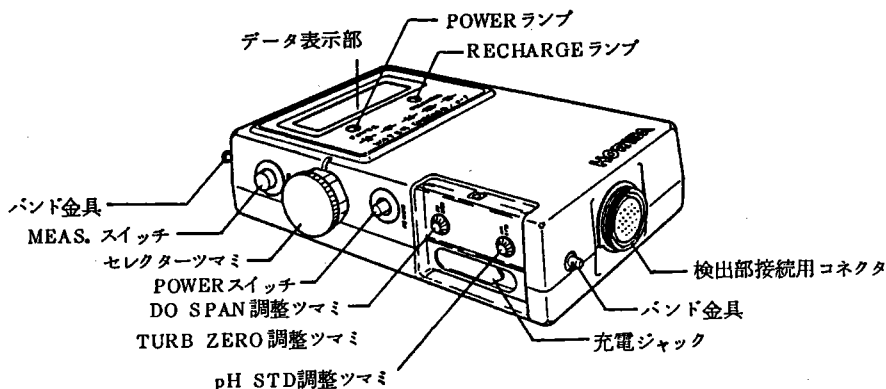
試料窓：検出部を試料水中に浸漬させた場合、この窓から水が流入・流出します。

攪拌スイッチ：チャンバー内の水を攪拌させる場合はこのスイッチを押します。

攪拌確認窓：攪拌スイッチをONにした時、攪拌モーターが回転していることを確認する窓です。

電池フタ：この中には、攪拌モーター用の電池（UM-3）が内蔵されており、このフタをはずして電池を交換します。

* <水質チェッカーU-7（掘場）取扱説明書より引用>



POWER スイッチ : このスイッチを押せば電源が入り、POWERランプが点灯します。

MEAS. スイッチ : このスイッチを押せばデータ表示部に測定値が表示されます。再び押すと表示が消え待機の状態になります。

セレクトターツマミ : このツマミを回わして、測定希望の成分に合せます。

DO SPAN 調整ツマミ : 溶存酸素電極の感度を調整するツマミです。

TURB. ZERO 調整ツマミ : 濁度電極のゼロ点を調整するツマミです。

pH STD 調整ツマミ : pH電極の非対称電位を調整するツマミです。

RECHARGEランプ : 電池電圧が低下してくるとこのランプが点灯し、充電時期を知らせます。

【測定方法】

準備、調整、校正、保守などの詳細については取扱説明書にゆずることにして、ここでは測定の要領だけを簡単にまとめておきたい。〔測定方法〕としては次の2通りがある。

(ア) 現場で検出部を直接湖水や河川水中に浸漬させて測る。

(イ) 採取してきた検水をチャンパー中に満たし卓上で測る。

いずれの場合でも測定の手順は

- ① 本体のPOWERスイッチを“ON”とする。
- ② セレクトターツマミを希望の測定項目〔TEMP、pH、DO、COND、TURB〕に合せる。
- ③ MEAS.スイッチを“ON”にして指示値を読む。
- ④ 測定後はPOWERスイッチ等は“OFF”とする。
- ⑤ センサー部及びチャンパー内は水道水にて十分洗浄する。

【注 意】 ・ 卓上で測定するときは検水 100 ml 以上が必要。

・ 液温測定の際は検出部をよくゆり動かす。

・ DOの測定の際は必ずチャンパー底部の攪拌スイッチを“ON”にし、測定終了後は必ず“OFF”とする。

以上の測定の手順からみても水質チェッカーによる測定は簡単で、きわめて初心者向きである。短時間にして多くのデータが得られるという利点も魅力的である。

資料〔I〕 都立立川高校化学部水質調査研究実践記録（1984～1987）

立川高校化学部の歴史は古く、ざっと33年を越す伝統をもつ。したがって、手がけてきた研究テーマも多方面にわたっており、物質の抽出・合成（製造）にはじまり、電気化学、光化学、食品化学、定性、定量分析、においや色（顔料・染料）等およそ高校生として関心のあるものはほとんど含まれている。これらのテーマは各時代を反映したものであるが、一つだけ変わらないものとして「多摩川の水の研究」がある。多摩川は校歌にもうたわれており、いつの時代にも立高生の心のふるさととなっている。この「多摩川の水の研究」をメインテーマに掲げ、全員で本格的に取り組むようになったのは1984年度からである。以下は化学部による「多摩川の水の研究」の実践記録である。

【研究テーマ】 多摩川とその流域の水質に関する基礎的調査

【内容】 多摩川全域における水質の経年、季節変化、水質汚濁と自浄作用、水中の元素の分布と起源及び物質循環と代謝などをとり扱った地球化学、生物地球化学、陸水化学等の視野に立った研究。

【主な活動】 日頃の活動としては、分析化学の理論の学習や技術面のトレーニング（上級生が下級生を指導）及び学校近くの多摩川の採水とその分析、立川市周辺の雨水、湧水などの分析を行ってきた。

定期調査活動としては、夏・冬の休み中に行う多摩川全域40地点の一日採水・調査、多摩川上流での夏期水質調査合宿（二泊三日）があり、これらに小規模の春・秋の採水・調査を加えることがあった。採水したサンプルを分析するために、夏・冬・春の休みのほぼ全期間が利用された。またその年度の研究成果を報告するための活動として、部誌「イオン」の編集・発行、文化祭（立高祭）における展示・啓蒙活動及び日本化学会関東支部主催化学クラブ研究発表会発表などがある。

【主な使用器材】 ・酸化還元電位計 ・電導度計 ・デジタル温度計 ・可視分光光度計（平間）
・pHメーター（島津・堀場） ・UV-ダブルビーム分光光度計（日立100-60）一式 ・ナショナルパナワード（パソコン+ワープロ）一式 ・水質チェッカー（堀場U-7）〈温度、濁度、DO、電導度、pH〉 ・デジタルイオンメーター（堀場N-8F）及び各種電極（ Na^+ 、 K^+ 、 Cl^- 、 NO_3^- 比較電極） ・日立卓上遠心分離機（ローター付） ・各種バック試薬 ・薬品類とポリびん多数。

【指導者】 このようなテーマを研究していく上には専門的知識をもった多数の方々のご協力が必要であった。またご専門外でありながら部顧問を引き受けられ、部員の精神面の支えになり、部内の和をかもし出された先生方のご協力も大きい。更に本校OB、OGの指導も大きな助けとなった。

・ご指導いただいた先生 綿抜邦彦（東大教授）、小倉紀雄（東京農工大教授）、大野弘（東村山高教諭）、吉本千秋（二商教諭）、野田為久、渡辺マリ子、小暮通夫（以上立高化学部顧問）の各先生方他。
・コンピューター関係 OBの山本康治（電通大）、根岸康（東工大）の両君が担当。

【発表内容】 多摩川の水をメインテーマにして3年 — 東京都立立川高校化学部 —

1. はじめに

「化学教育」第32巻第5号（1984）で「わがクラブの横顔」と題して紹介させていただいた立川高校の化学部では、以後、一貫して「多摩川の水質調査」をメインテーマとして活動を続けてきた。ここでは、日本化学会関東支部主催の化学クラブ研究発表会において3年間に発表した「多摩川とその流域の水質に関する基礎的調査」（第1報～第3報）の内容のあらましを簡単に述べたい。

2. 調査の方法

(ア) 測定項目：水温、電導度、pH、酸化還元電位（Eh）、紫外線（UV）吸光度、COD、DO、アルカリ度、溶存イオン濃度（ NH_4^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Cl^- 、 NO_2^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} など）。

(イ) 調査規模：観測者は1回の調査につき12名程度、観測点は多摩川全域40地点（P52〔図1〕参照）

のほか、奥多摩湖、日原川、北秋川、南秋川および日原、養沢、大岳、三ツ合の各種乳洞などから約50地点を選び、合計約90地点。観測の時期と回数は、夏休み、冬休みを利用して年2回実施。1地点からの採水量は500 mlポリ瓶に2本分（無処理で測定）。

- (ウ) 測定方法：機器による測定と滴定法を併用した。①機器測定…電導度、pH、酸化還元電位(Eh)、紫外線(UV)吸光度、溶存イオン濃度(分光光度計による比色法で NH_4^+ 、 NO_2^- 、 NO_3^- 、 PO_4^{3-} を測定)、 SO_4^{2-} 濃度(分光光度計による比濁法)。②滴定法…COD(KMnO_4 消費量)、DO、アルカリ度、 Ca^{2+} および Mg^{2+} 濃度(キレート滴定法)、 Cl^- 濃度(モール法)。

3. 測定結果とその考察

測定結果は河口（東京湾）からの距離(km)を横軸にとり、各測定項目の数値を縦軸にとってグラフにまとめた。

次のグラフは、その代表的な一例である。図1では、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Cl^- の濃度は河口からほぼ10kmの地点において激減がみられた。これは電導度の変化とほぼ一致していたので、ここまでを潮感流域とした。この潮感流域のデータを除くことによって、多摩川流域の平均水質を算出した。また電導度は水中の無機塩類の総量を知る目安になり、紫外線(UV)吸光度は図2で見るとおりCODとの相関が高いので、水中の有機物の総量を知る手がかりとなることを知った。さらに上流がかなりア

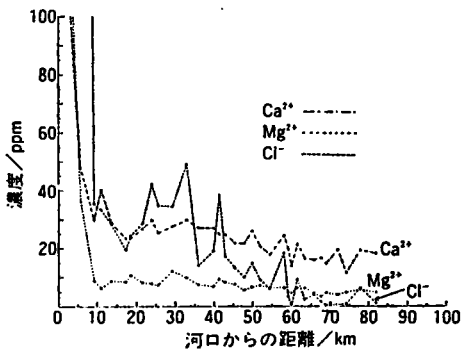


図1 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Cl^- 濃度の比較 (昭和60年夏)

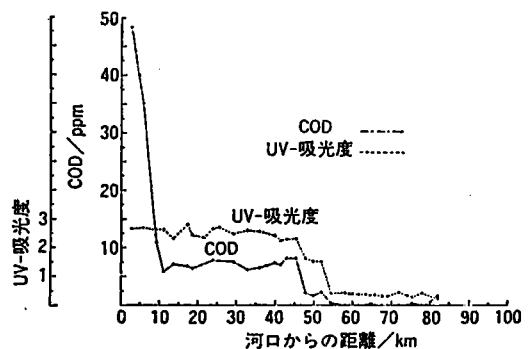


図2 COD と UV-吸光度の比較 (昭和61年冬)

ルカリ性であることとアルカリ度の測定結果を合わせて考えることにより上流の水には Ca^{2+} および CO_3^{2-} や HCO_3^- がかなり溶けていることが推察でき、多摩川が石灰岩地帯にその水源をもつことを確認できた。中・下流では NH_4^+ や PO_4^{3-} の急増が特定の場所に見られ、生活排水などによる汚染が推定された。 SO_4^{2-} の比濁法による測定は、思ったよりばらつきがなく、その傾向は電導度のそれと似ていた。今後は、 SO_4^{2-} の起源の解明も化学部のテーマに加えていく予定である。

3年間の水質調査により生徒たちの到達した結論は、水質にも不易と流行があることである。不易の項目としては電導度、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} などを、流行のものとして Cl^- 、 PO_4^{3-} 、CODなどを生徒たちはあげ、前者が自然的要因によってのみ決定され、年毎の変動が少ないのに対し、後者は人為的要因に影響されやすく変動の激しいものとしている。特に興味深いことは、人為的要因にも影響されるが、自然の力によって復元されるような水質としてpH、Eh、DOなどを挙げている点である。私は、このあたりに視点を置いて今後の化学クラブを指導していきたい。

(小島和雄・東京都立立川高等学校「化学と教育」第35巻 第2号(1987))

資料〔Ⅱ〕 生徒と教師の手による「多摩川の主要水質データ」

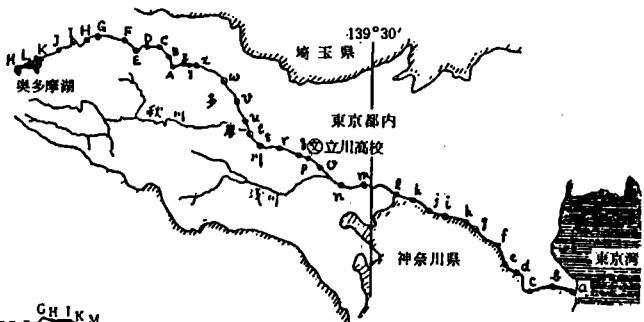
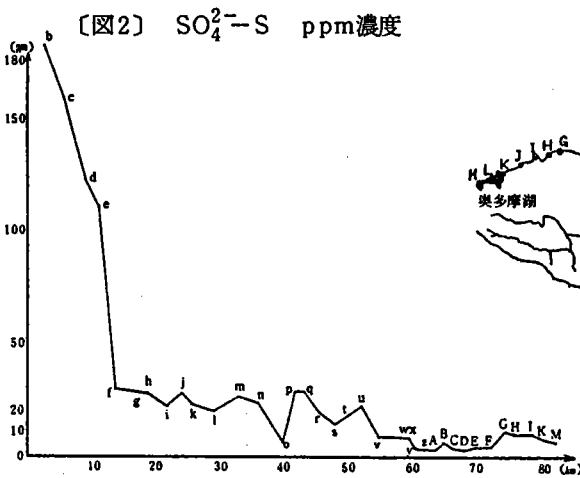
【はじめに】 本実験テキストのところどころに載せてあります多摩川の水質に関するグラフは、主として都立立川高校化学部と教師の手によるものであります。ここにはそこにあげた以外の主要水質データの一部を載せておきます。尚、採水地点はすべて統一して下記の地点(a~M)で行いました。

グラフには記号(a~M)を書き入れてありませんが、下記の〔図2〕 $\text{SO}_4^{2-}\text{-S}$ のグラフを参考にしてご覧下さい。グラフの横軸には100kmまで目盛がきざまれています。縦軸は水質のそれぞれの単位にて目盛っております。これらは本文中に参考資料として載せてあるグラフも同様です。

【採水地点】 ()内は、河口(東京湾)からの距離(km)。

a ; 羽田空港付近(0)、b ; 大師橋(2.6)、c ; 新六郷橋(5.7)、d ; 多摩川大橋(9.1)、e ; ガス橋(10.9)、f ; 丸子橋(13.5)、g ; 第3京浜下(17.2)、h ; 二子橋(18.5)、i ; 多摩川橋(21.5)、j ; 小田急線下(23.8)、k ; 狛江市と調布市の境(25.5)、l ; 多摩川原橋(29.1)、m ; 是政橋(32.7)、n ; 関戸橋(35.8)、o ; 中央自動車道下(39.7)、p ; 日野橋(41.2)、q ; 中央線下(42.8)、r ; 多摩大橋(45.2)、s ; 拝島橋(47.7)、t ; 秋川合流点(49.7)、u ; 五日市線下(51.8)、v ; 福生市と羽村町の境(54.3)、w ; 多摩川橋(57.9)、x ; 下奥多摩橋(59.1)、y ; 調布橋(59.9)、z ; 万年橋(61.4)、A ; 和田橋(63.3)、B ; 神代橋(64.4)、C ; 奥多摩橋(65.6)、D ; 楓橋(67.5)、E ; 御岳駅付近(68.8)、F ; 川井(71.8)、G ; 鳩ノ巣駅前(74.0)、H ; 白丸ダム(75.3)、I ; 奥永川神社下(77.7)、J ; 境橋(78.8)、K ; 奥多摩湖東端(81.8)、L ; 奥多摩湖温泉神社下、M ; 奥多摩湖ドラム缶橋

【主要水質データ】



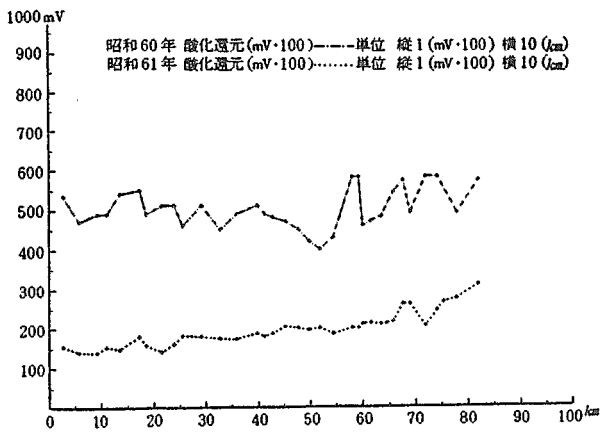
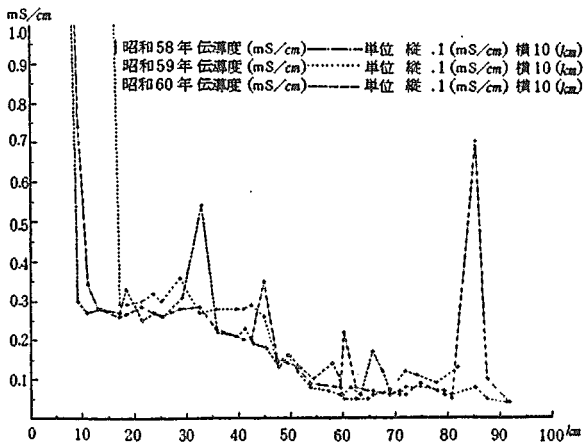
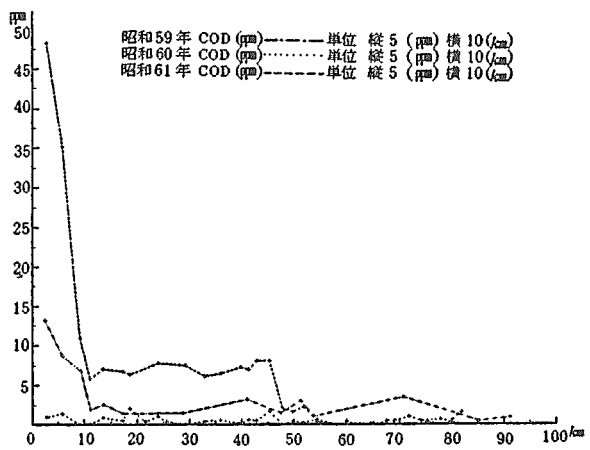
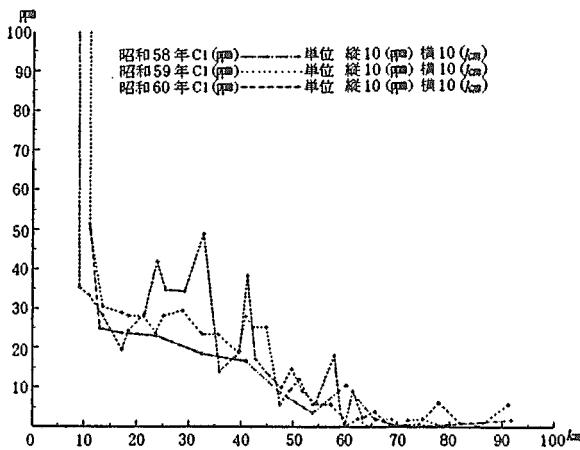
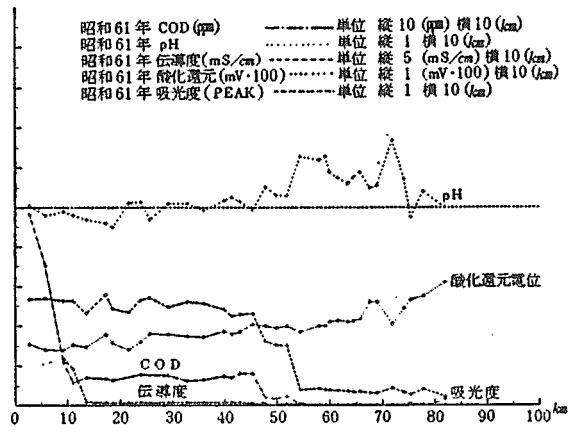
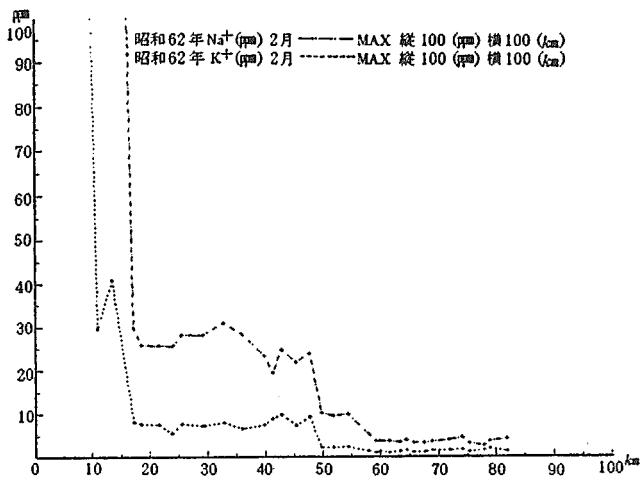
〔図1〕 採水点

〔表1〕 日本河川の平均水質〔mg/l〕 (小林氏)

Ca^{2+}	Mg^{2+}	Na^+	K^+	H_2CO_3	SO_4^{2-}	Cl^-	SiO_2	Fe(全)	PO_4^{3-}	$\text{NO}_3^- \text{-N}$	$\text{NH}_4^+ \text{-N}$
8.8	1.9	6.7	1.19	31.0	10.6	5.8	19.0	0.24	0.02	0.26	0.05

〔表2〕 多摩川流域の平均水質 (*印以外の単位はmg/l) (小島)

	Na^+	K^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Cl^-	$\text{PO}_4^{3-}=\text{P}$	COD	DO	4.3Bx(me/l)*	pH*
多摩川	(13.2)	(4.4)	18.4	2.9	12.5	0.19	1.94			7.46
北秋川	(6.8)	(0.9)	15.5	4.0	10.4	0.25	0.50	6.98	1.31	8.47
南秋川			10.3	3.0	9.2	0.21	0.49	6.21	0.80	7.76



編 集 後 記

私達東京多摩地区の高校の化学教師らが集って、化学を教えることの喜びや苦しみを語り合うようになって久しい。生徒にどうしたら化学を好きになってもらえるか、わかってもらえるか。こんな思いが多摩教育化学研究会の発足へと駆り立てた。この研究会は化学教育とせず教育化学とした。つまり、生徒達の教育にいかん化学を役立てていくかという意味を含ませたつもりである。いつしか「タマケミ」という愛称も生れた。今ではこの研究会は私達にとってなくてはならないものとなった。この間に手がけたテーマは「化学の学習に必要な数学の基礎学力」、「物質量及び化学反応式の指導法」、「身近かな事象の教材化」そして「河川水をめぐる環境教育」等々と広範にわたるもので、日本化学会をはじめとする国際あるいは全国規模の大会や誌上などで発表を重ねてきた。本書は昭和59年度(財)とうきゅう環境浄化財団から「高校化学における多摩川の水質の教材化に関する研究～地球化学的自然観の形成をめざして～」という研究課題にて3年間の研究助成を受けて、全会員がとり組んできた調査研究及び教育実践の成果である。私達はこのささやかな経験を大切にしながら、更に高校における化学教育の改善に励む所存である。最後に本研究をすすめるにあたり数々の貴重なご意見や資料をお示し下さった東京大学の綿抜邦彦先生、東京農工大学の小倉紀雄先生、東京都教育委員会指導主事前田穂先生をはじめ、化学部の生徒のご指導にあられた諸先生方、研究助成の便宜をはかって下さった(財)とうきゅう環境浄化財団関係の諸氏に深謝の意を表します。更に採水・調査活動に青春のエネルギーを燃やし、本研究推進の原動力ともなってくれた都立立川高校、都立東村山高校、都立第二商業高校の化学部の諸君ならびに水質データのコンピュータ処理にあられた立高OBで電気通信大学の山本康治君と東京工業大学の根岸康君には心からねぎらいの気持を表します。

昭和62年3月1日

多摩教育化学研究会

代表 小島 和雄

《 多摩教育化学研究会会員 》

- | | | | |
|-------------|-------|------------|-------|
| ・都立五日市高校校長 | 梅木 松助 | ・都立東村山高校 | 大野 弘 |
| ・都立日比谷高校教頭 | 吉嶺 摺郎 | ・都立北高校 | 大平 健二 |
| ・都立立川高校 | 小島 和雄 | ・都立瑞穂農芸高校 | 梶山 正明 |
| ・都立立川高校 | 野田 為久 | ・都立秋川高校 | 山岸 健 |
| ・都立立川高校 | 大矢 博 | ・都立多摩工業高校 | 川合 文夫 |
| ・都立三鷹高校 | 大町 忠敏 | ・都立第二商業高校 | 吉本 千秋 |
| ・私立城西大学付属高校 | 後藤 豊 | ・都立神代高校(定) | 鈴木 路子 |
| ・都立東大和高校 | 堀 芙三夫 | ・都立杉並工業高校 | 北沢 良浩 |
| ・都立小石川高校 | 塚越 博 | ・神奈川県立白山高校 | 椿 典子 |
| ・都立小石川高校(定) | 望月 和幸 | ・都立立川高校 | 伏見 忠 |

V 参 考 文 献 一 覧

1. 地球化学，無機・分析化学，水質分析，地球科学関係

1. 岡田家武「地球化学」岩波講座物理学及び化学 岩波書店 (1930)
2. 高橋純一訂訳；ヴェルナドスキー「地球化学」 内田老鶴圃 (1933)
3. 岩崎岩次「地球化学」化学実験学12巻，河出書房 (1940)
4. 三宅泰雄「地球化学」 朝倉書店 (1954)
5. 菅原 健「地球化学」岩波講座，現代化学，岩波書店 (1956)
6. 日本化学会編「地球化学」実験化学講座14，丸善 (1958)
7. 菅原健，半谷高久「地球化学入門」 丸善 (1964)
8. 松井義人・一国雅巳訳；B.メイスン「一般地球化学」 岩波書店 (1970)
9. 一国雅巳「無機地球化学」 培風館 (1972)
10. 日本化学会編「宇宙地球化学」新実験化学講座10，丸善 (1976)
11. 藤森夏樹訳；A.A.ベウス，L.I.グラボフスカヤ，N.V.チホノバ「環境の地球化学概論」 現代工学社 (1979)
12. 北野康・松野武雄編「地球と環境の化学」岩波講座22，現代化学10 (1980)
13. 島 誠「元素からみた地球」ブルーバックス講談者 (1972)
14. 綿抜邦彦「地球化学への招待～地球は宝石箱」 培風館 (1981)
15. 一国雅巳他訳；Pクラウド「宇宙・地球・人間I」 岩波現代選書，岩波書店 (1981)
16. 一国雅巳他訳；Pクラウド「宇宙・地球・人間II」 岩波現代選書，岩波書店 (1981)
17. 岸本文男訳；G.V.ヴォイトケヴィッチ&V.V.ザクルートキン「地球化学原論」 現代工学社(1982)
18. 半谷高久「地球・水・思う」 化学同人 (1982)
19. 北野康「地球環境の化学」 装華房 (1984)
20. 日本化学会編「地球化学」 化学の原典5(第II期) 学会出版センター (1987)
21. 高橋浩一郎・岡本和人「21世紀の地球環境」NHKブックス (1987)
22. 上野景平「キレート滴定法」 南江堂 (1961)
23. 上野景平・坂口武一編「金属キレート」I，南江堂 (1965)
24. 上野景平・坂口武一編「金属キレート」II，南江堂 (1966)
25. 上野景平・坂口武一編「金属キレート」III，南江堂 (1967)
26. 上野景平「入門キレート化学」南江堂 (1969)
27. 上野景平他「簡易水質試験法」 共立出版 (1975)
28. 上野景平他「EDTA—コンプレキサン」の化学」 南江堂 (1977)
29. 大竹三郎訳；コルコフ=サフォーノワ「水の本性」 東京図書 (1963)
30. 半谷高久・小倉紀雄「工業用水(JICST)」P48～53 vol.44 (1962)

31. 小倉紀雄「日化誌」 P1282~1285, vol.86, №12 (1965)
32. 小倉紀雄「日化誌」 P1286~1288, vol.86, №12 (1965)
33. 小倉紀雄「水処理技術」 P317~322, vol.16, №4 (1975)
34. 小倉紀雄「水処理技術」 P415~424, vol.16, №5 (1975)
35. 小倉紀雄「琶研所報」 P36~45, 滋賀県琵琶湖研究所 (1983)
36. 上養義則・中嶋邦雄・石塚紀夫・石原豊・砂原広志「水処理技術」 P401~405, vol.20, №5 (1979)
37. 水野勝・宇佐見義博・鈴木全「愛公セ所報」 P54~59, №7 (1979)
38. 加藤善盛・白瀧良一・地紙満「水質汚濁研究」 P45~55, vol.2, №1 (1979)
39. 浦野紘平・川本克也・林幸司「用水と廃水」 P196~202, vol.23 (1981)
40. 浦野紘平・川本克也・林幸司「水質汚濁研究」 vol.4, №1 (1981)
41. 上野景平「化学と工業」 P151, vol.30, №3, 日本化学会 (1977)
42. 戸塚 績「化学と工業」 P32~34, vol.38, №1 日本化学会 (1985)
43. 竹内丑雄「降水中の化学成分の発生源」 高校通信東書〔化学〕№172 (1982)
44. Y.TANIZAKI, M.YAMAZAKI, S.NAGATSUKA; Bull Chem Soc Jpn 57, P1545~1550 (1984)
45. 山崎一雄, 他「無機溶液化学」 南江堂 (1968)
46. 北野康「水の科学」 NHKボックス (1969)
47. 戸田盛和・小暮陽三訳; K.S.ディヴィス, J.A.デイ「水の伝記」 河出書房新社 (1969)
48. 高木貞恵「水を主題とする一般化学」化学同人 (1969)
49. 山県登訳; A.S.Behrman「水はみんなのもの」 東京化学同人 (1971)
50. 小山忠四郎・半田暢彦・杉村行勇「湖水・海水の分析」 講談者サイエンティフィック (1972)
51. 林太郎, 他「酸素の化学」 共立出版 (1973)
52. 川喜田二郎「野外科学の方法」 中公新書 (1973)
53. 内海誓一郎, 他「水 — 生命のふるさと — 」共立出版 (1974)
54. 日本化学会編「周期表と分析化学」分析化学大系丸善 (1975)
55. 関集三, 他訳; カウズマン, アイゼンバーグ 「水の構造と物性」 みすず書房 (1975)
56. 大野俊夫・大野庸子「水質および水質実験」コロナ社 (1975)
57. 北野康, 他「炭酸ガスの化学」 共立出版 (1976)
58. 三宅泰雄, 北野康「新水質化学分析法」地人書館 (1976)
59. 上平恒「水とはなにか」ブルーボックス 講談社 (1977)
60. 菅原健「水のたわごと」化学の小径, 学生社 (1978)
61. 三宅泰雄「真実の追求」化学の小径, 学生社 (1978)

62. 椿 勇「周期律の活用による分析化学」 内田老鶴圃新社 (1978)
63. 大八木義彦「ppmへの挑戦」ブルーバックス 講談社 (1979)
64. 小嶋稔「地球史」岩波新書 岩波書店 (1979)
65. 松井義人・増田彰正, 他「地球の物質科学Ⅲ」岩波講座, 地球科学4, 岩波書店 (1979)
66. 勘米良龜齡・水谷伸治郎・鎮西清高「地球表層の物質と環境」岩波講座, 地球科学5, 岩波書店 (1979)
67. 岩本振武訳; J.W.Moore & E.A.Moore「環境理解のための基礎化学」東京化学同人 (1980)
68. 鈴木啓三「水および水溶液」 共立全書 (1980)
69. 北野康「水と地球の歴史」 NHKブックス (1980)
70. 日本分析化学会北海道支部編「水の分析」(第3版) 化学同人 (1981)
71. 斎藤一夫「元素の話」 培風館 (1982)
72. 並木博・海崎芳美「実務者のためのCODMn 試験方法マニュアル」日本環境測定分析協会(1982)
73. 大西寛・束原巖「吸光光度法 — 無機編」共立出版 (1983)
74. 大倉・財津・中島・山口「吸光光度法 — 有機編」共立出版 (1984)
75. 小島次雄・大井尚文・森下富士夫「ガスクロマトグラフ法」共立出版 (1985)
76. 喜多英明・魚崎浩平「電気化学の基礎」技報常出版 (1983)
77. 玉虫怜太「活量とは何か」化学 one point ① 共立出版 (1983)
78. 半谷高久・加藤迪「水とつきあう」 化学同人 (1983)
79. 西村・角皆・乗木「海洋化学～化学で海を解く～」産業図書 (1983)
80. 北原文雄「コロイドの話」 培風館 (1984)
81. 伊勢村寿三「水の話」 培風館 (1984)
82. 日本化学会編「実験化学ガイドブック」丸善 (1984)
83. 角皆静男「化学が解く海の謎」 共立出版 (1985)
84. 大瀧仁志「溶液化学」 裳華房 (1985)
85. 高木貞恵「水のこぼれ話」 創芸出版 (1985)
86. 半谷高久・小倉紀雄「水質調査法」(改訂2版)丸善 (1985)
87. D.T.E.Hunt & A.L.Wilson "The Chemical Analysis of Water ~
General Principles and Techniques" The Royal Society of Chemistry. (1986)
88. 木村優「酸化還元反応とは何か」化学 one point ⑩ 共立出版 (1986)
89. 日本化学会編「分析化学実験ハンドブック」丸善 (1987)
90. 飯田芳男, 他「100万人の分析化学」 アグネ (1982)
91. 浅見・茅野訳; H.J.M.Bowen「環境無機化学」博友社 (1983)

2. 陸水化学・陸水学・生物地球化学・化学生態学関係

1. 菅原健「陸水化学」 化学実験学 P517～ 河出書房 (1940)
2. 小泉清明「川と湖の生態」 共立出版 (1971)
3. 今西錦司「生物社会の論理」 思索社 (1971)
4. 津田松苗「水質汚濁の生態学」 公害対策技術同友会 (1972)
5. 佐々木好之「自然保護の原点」 共立出版 (1973)
6. 日本化学会編「化学生態学の展望」 化学総説 Ⅸ2 東大出版会 (1973)
7. 津田・森下「生物による水質調査法」 山海堂 (1974)
8. 埴田宏「環境汚染と指標植物」 共立出版 (1974)
9. 梅田・石・西岡訳; R.プラット「水=生命をはぐくむもの」 紀伊国屋書店 (1975)
10. 上野益三「陸水学史」 培風館 (1977)
11. 森下郁子「川の健康診断—清冽な流れを求めて」 NHKブックス (1977)
12. 村上悠紀雄「化学と工業」 P165～167, vol. 30, Ⅸ3 日本化学会 (1977)
13. 中西弘, 他「化学と工業」 P388～402, vol. 30, Ⅸ6 日本化学会 (1977)
14. 菅原健, 他「化学と工業」 P947～973, vol. 31, Ⅸ12 日本化学会 (1978)
15. 森下郁子「生物から見た日本の河川」 山海堂 (1978)
16. 石川文康訳; A.ティーネマン「川と湖—その自然と文化」 人文書院 (1979)
17. 半谷高久編「陸水学への招待」 東海大出版会 (1980)
18. 小山忠四郎「生物地球化学」 東海大出版 (1980)
19. 森下郁子「河口の生態学」 山海堂 (1981)
20. 日本の水をきれいにする会「水質管理計画調査報告書」 (1981)
21. 森下郁子「ダム湖の生態学」 山海堂 (1983)
22. 日本の水をきれいにする会「水質管理計画調査報告書」 (1983)
～簡易調査法並びにアンケート調査～
23. 門司正三・高井康雄編「陸水と人間活動」 東大出版会 (1984)
24. 高橋康夫「水生生物による水質の簡易調査について」 公害と対策 vol.20 Ⅸ12 (1984)
25. 渡辺仁治, 他「水生生物による水質の簡易調査法～策定の理論的根拠～」 公害と対策 vol. 20 Ⅸ12 (1984)
26. 山添文雄・水谷広「化学と工業」 P210～213, P226～229, vol. 37, Ⅸ4 (1984)
27. 森下郁子「指標生物学～生物モニタリングの考え方叢」 山海堂 (1985)
28. 田淵俊雄・高村義親「集水域からの窒素リンの流出」 東大出版 (1985)
29. 古前恒・林七雄「身近な生物間の化学的交渉～化学生態学入門～」 三共出版 (1985)

30. W.Howarth ; " Biogeochemistry " vol.2 №1~№4 (1986)
31. 工藤秀明訳 ; ロバート・クラーク「エコロジーへのはるかな旅」ダイヤモンド社 (1986)
32. 樋田敦「エントロピーとエコロジー」ダイヤモンド社 (1986)
33. 生嶋功編「水の華の発生機構とその制御」東海大出版会 (1987)
34. W.Howarth ; " Biogeochemistry " vol.3 №1~№3 (1987)
35. 森川和子「陸水学雑誌」P67~65, vol.48 №1 日本陸水学会 (1987)

3. 水質汚濁，水質工学，衛生工学，環境化学・工学・科学，公害関係

1. 水利科学研究所編「水質汚濁の調査法」水利学大系第8巻 地人書館 (1963)
2. 鈴木静夫他訳 ; P.R.Dugan「水質汚染の化学生態学」東京化学同人 (1971)
3. 半谷高久・安部喜也「水質汚濁研究法」丸善 (1972)
4. 合田健「水質工学 基礎編」丸善 (1975)
5. 合田健「水質工学 応用編」丸善 (1976)
6. 合田健「水質工学 演習編」丸善 (1977)
7. 綿抜・船越共訳 ; ヒギンズ&バーンズ「汚染の化学」地人書館 (1975)
8. 柳沢・北野・半谷「化学と工業」P17~19, vol.28, №1 日本化学会 (1975)
9. 大山義年他「化学と工業」P795~813, vol.28, №11 日本化学会 (1975)
10. 「排水処理技術ガイドライン」調査報告書 (1976)
11. 「用水と廃水」P1275~1278 vol.18, №10 (1976)
12. 坂本勉「化学と工業」P121~125 vol.29, №2 日本化学会 (1976)
13. 藤田四三雄・川北公夫「環境化学」槇書店 (1976)
14. 岩本振武訳 ; J.W.Moore & E.A.Moore「環境理解のための基礎化学」東京化学同人 (1976)
15. 千谷利三・和田悟郎「生活の化学」三共出版 (1977)
16. 半谷高久「化学と工業」P385~ vol.30, №6 日本化学会 (1977)
17. 井上勝也「生活の中の洗剤・活性剤」研成社 (1978)
18. 松井三郎・野口基一訳 ; C.N.ソーヤー&P.L.マッカーティ「環境工学のための化学」基礎編森北出版 (1979)
19. 山県登訳 ; H.D.ホランド「大気・河川・海洋の化学—環境科学特論」産業図書 (1979)
20. 山県・水野「フィールドの化学」産業図書 (1979)
21. 「水処理技術」P6~12, vol.20, №1 (1979)
22. 市川新「都市河川の環境科学」培風館 (1980)

23. 岩井重久「水質データの統計的解析」 森北出版 (1980)
24. 酒井・坂田「環境分析のための機器分析」 日本環境測定分析協会 (1980)
25. 渡辺淳夫「基礎教養環境化学」 内田老鶴圃 (1981)
26. 木羽・長島・山県・綿技「環境分析の手法と評価」 東大出版 (1982)
27. 藤田四三雄「水と生活～水的生活科学」 槇書店 (1982)
28. 並木博「詳解工場排水試験方法」 日本規格協会 (1982)
29. 中島重雄「土木技術者の陸水環境調査法」 森北出版 (1983)
30. 竹内一豊「水の衛生」 高校通信東書化学 ㊄183 東京書籍 (1983)
31. 武藤義一他「化学と工業」 P345～389 vol.36, ㊄6 (1983)
32. 松本賢一・野口勝他「埼玉県公害センター年報」 P32～68, ㊄10 埼玉県公害センター (1983)
33. 近藤次郎「環境科学読本」 東洋経済新報者 (1984)
34. 小島貞男「おいしい水の探求」 NHKブックス (1985)
35. 合田健「水質環境科学」 丸善 (1985)
36. 正田・小林訳; Spiro & Stigliani 「環境の科学」 学会出版センター (1985)
37. 田井慎吾「水のエントロピー学」 海鳴社 (1985)
38. 木地実夫・加藤暢夫「環境改善の化学」 大日本図書 (1986)
39. 本橋敬之助「水質汚濁研究」 P45～48, vol.9, ㊄1 日本水質汚濁研究協会 (1986)
40. 海田輝之他「水質汚濁研究」 P48～55, vol.10, ㊄1 日本水質汚濁研究協会 (1987)
41. 五百井正樹他「陸水学雑誌」 P19～24, vol.48, ㊄1 日本陸水学会 (1987)
42. 「活性汚泥法と維持管理」 P40～45 産業用水調査会 ()
43. 矢野雄幸・三木正博「水質測定誤差とデータ処理」 公害研究対策センター ()
44. 環境庁編「環境白書」 昭和58年度版～昭和61年度版 大蔵省印刷局 (1986)
45. 環境庁編「環境保全長期構想」 大蔵省印刷局 (1987)

4. 環境教育・化学教育・理科教育関係

1. 環告59「水質汚濁に係る環境基準について」 (1971)
2. 東京都教育委員会「公害教育指導資料」 (1973)
3. 三宅・小山・小沼「化学教育」 P163～230, vol.20, ㊄3 日本化学会 (1972)
4. 菅原健・松尾禎士「化学教育」 P36～44, vol.21, ㊄1 日本化学会 (1973)
5. 腕一郎他「化学教育」 P31～60, vol.23, ㊄1 日本化学会 (1975)
6. 岡本剛「化学教育」 P443～447, vol.23, ㊄6 日本化学会 (1975)

7. 矢部章彦「化学教育」P44~50 vol.24, №1 日本化学会 (1976)
8. 綿拔邦彦「化学教育」P329~332, vol.23, №4 日本化学会 (1975)
9. 綿拔邦彦「化学教育」P487~490, vol.23, №6 日本化学会 (1975)
10. 綿拔邦彦「化学教育」P95~98, vol.24, №1 日本化学会 (1976)
11. 綿拔邦彦「化学教育」P169~174, vol.24, №2 日本化学会 (1976)
12. 綿拔邦彦「化学教育」P499~500, vol.24, №6 日本化学会 (1976)
13. 綿拔邦彦「化学教育」P431~435, vol.30, №6 日本化学会 (1982)
14. 野田春彦「化学教育」P236~240, vol.24, №3 日本化学会 (1976)
15. 野田春彦「化学教育」P323~326, vol.24, №4 日本化学会 (1976)
16. 野田春彦「化学教育」P418~422, vol.24, №5 日本化学会 (1976)
17. 半谷高久「化学教育」P504~509, vol.24, №6 日本化学会 (1976)
18. 半谷高久「化学教育」P514~517, vol.28, №6 日本化学会 (1976)
19. 市川新「化学教育」P78~83, vol.26, №1 日本化学会 (1978)
20. 市川新「化学教育」P168~177, vol.26, №2 日本化学会 (1978)
21. 市川新「化学教育」P294~298, vol.30, №4 日本化学会 (1982)
22. 宮本正俊「化学教育」P84~87, vol.26, №1 日本化学会 (1978)
23. 梅木松助「化学教育」P373~377, vol.26, №5 日本化学会 (1978)
24. 群馬県高校理化学部会環境保護教育研究グループ渡辺静治他「化学教育」P381~385, vol.26
№5 日本化学会 (1978)
25. 岩崎岩次「化学教育」P389~395, vol.27, №6 日本化学会 (1979)
26. 岩崎岩次「化学教育」P471~472, vol.28, №6 日本化学会 (1980)
27. 一国雅巳「化学教育」P473~477, vol.28, №6 日本化学会 (1980)
28. 安部喜也「化学教育」P478~482, vol.28, №6 日本化学会 (1980)
29. 須甲鉄也「化学教育」P510~513, vol.28, №6 日本化学会 (1980)
30. 山県登「化学教育」P493~496, vol.28, №6 日本化学会 (1980)
31. 小倉紀雄「化学教育」P487~492, vol.28, №6 日本化学会 (1980)
32. 武藤覚「化学教育」P303~307, vol.29, №5 日本化学会 (1981)
33. 金森 悟「化学教育」P456~460, vol.30, №6 日本化学会 (1982)
34. 大場・武井「化学教育」P367~375, vol.31, №5 日本化学会 (1983)
35. 石井哲夫「化学教育」P128~131, vol.32, №2 日本化学会 (1984)
36. 札野新太郎「化学教育」P310~311, vol.32, №4 日本化学会 (1984)
37. 小島和雄「化学教育」P451 vol.32, №5 日本化学会 (1984)
38. 藤永太郎「化学教育」P400~403, vol.33, №5 日本化学会 (1985)

39. 関集三「化学教育」P273~278, vol.34, №4 日本化学会 (1986)
40. 磯川芳子「化学教育」P35 vol.35, №1 日本化学会 (1987)
41. 小島和雄他「日本理化学協会研究紀要」P96~99, 第17巻 (1985)
42. 小島和雄「高校ニュース130」P4~6 開隆堂 (1985)
43. 大野弘・小島和雄他「昭和60年度研究発表集録」第25巻 P52~53 東京都高校理科教育研究会
理化部会 (1985)
44. 小島和雄・大野弘他「日本理化学協会(大阪大会)研究発表資料集」P124~127 (1986)
45. 梶山正明・大野弘・吉本千秋他「昭和61年度研究発表集録」第26巻 東京都高校理科教育研究会
理化部会 (1986)
46. 小島和雄他「水質汚濁研究」P12~19, vol.10, №1 日本水質汚濁研究協会 (1987)
47. 吉本・大野・梶山・小島他「日本化学会第54春季年会—化学教育・化学史講演予稿集」P98
日本化学会 (1987)
48. 大町忠敏「日本化学会第54春季年会—化学教育・化学史講演予稿集」P87 日本化学会 (1987)
49. 小島和雄「化学教育」P182, vol.35, №2 日本化学会 (1987)
50. K.KOJIMA & T.Noda; "Abstract 8th-ICCE" (1985)
51. 大野弘「高校通信東書化学」東京書籍 (1986)
52. 濁川富雄「昭和53年度研究発表集録」第18巻 東京都高校理科教育研究会理化部会 (1978)
53. 日本化学会編「身近な現象の化学」培風館 (1978)
54. 岩佐順吉他「化学と工業」P741~774, vol.34, №10 日本化学会 (1981)
55. 御勢久右衛門「水質汚濁研究」P20~28, vol.10, №1 日本水質汚濁研究協会 (1987)
56. 東京都教育委員会「昭和62年度高等学校環境と公害を考える」(1987)
57. 小倉紀雄「水環境の理解と保全」高校通信東書化学, №168 (1982)
58. 西田環「成績処理プログラムの一例」P8~14, 第2号 東京都立小石川高等学校(定)年報
(1987)

5. 日本の自然・河川, 多摩川の自然, 多摩川誌関係

1. 中野尊正・小林国夫「日本の自然」岩波新書 (1959)
2. 鈴木静夫「日本の湖沼~湖沼学入門」内田老鶴圃 (1963)
3. 加藤迪「都市が減ぼした川」中公新書 (1973)
4. 堀正一「尾瀬の湿原をさぐる」築地書館 (1973)
5. 爪生卓造「桧原村紀聞」東書選書4 東京書籍 (1977)

6. 爪生卓造「多摩源流を行く」 東京書籍 (1981)
7. 爪生卓造「奥多摩町異聞」 東京書籍 (1982)
8. 伊藤章雄「川と人間」 農山漁村文化協会 (1977)
9. 大竹千代子編「日本環境図譜」 共立出版 (1978)
10. 河川環境管理財団編「解説河川環境」 山海堂 (1983)
11. 三木和郎「都市と川」 農山漁村文化協会 (1984)
12. 日本河川協会編「1984日本河川水質年鑑」 山海堂 (1985)
13. 東京立川ライオンズクラブ編「多摩川は語る」 けやき出版 (1985)
14. 馬場錬成「サケ多摩川に帰る—ひろがる自然教育—」 農山漁村文化協会 (1977)
15. 日本の水をきれいにする会編「名水百選」 ぎょうせい (1985)
16. 「多摩川誌」 山海堂 (1986)
17. 村松昭「多摩川散策絵図」 聖岳社 (1986)
18. 阪口豊・高橋裕・大森博雄「日本の川」 日本の自然3, 岩波書店 (1986)
19. 大崎正治「水と人間の共生」 農山漁村文化協会 (1986)
20. 村松昭「玉川上水散策絵図」 聖岳社 (1987)
21. 「ニュース0425」昭和60年2月9日(土)版 多摩中央版245号 西武新聞社 (1985)
22. 「読売新聞夕刊」昭和60年5月17日(金)版 読売新聞社 (1985)
23. 「読売新聞夕刊」昭和60年12月3日(火)版~昭和60年12月11日(水)版 読売新聞社 (1985)
24. 「読売新聞」昭和61年3月16日(日)版 読売新聞社 (1986)
25. 「読売新聞夕刊」昭和61年7月12日(土)版 読売新聞社 (1986)
26. 「読売新聞夕刊」昭和62年1月23日(金)版 読売新聞社 (1987)
27. 「多摩川流域自然環境調査報告書」(第一次調査) 財団法人とうきゅう環境浄化財団 (1975)
28. 「多摩川流域自然環境調査報告書」(第二次調査) 財団法人とうきゅう環境浄化財団 (1976)
29. 「多摩川流域自然環境調査報告書」(第三次調査) 財団法人とうきゅう環境浄化財団 (1978)
30. 「多摩川'75」~「多摩川'85」 財団法人とうきゅう環境浄化財団(1975~1985)
31. 「多摩川'75」資料編~「多摩川'85」資料編 vol.1~vol.11 財団法人とうきゅう環境浄化財団 (1975~1985)

あ と が き

この三ヶ年間に生徒及び教師が互いに協力し合いながら収集した多摩川の水質データも相当な数に達した。これらのデータを活用することによって、生徒、教師ともどもその課題ごとに一応の結論を出すことができた。

各課題に対して共通して言えることは、本研究の成果は生徒と教師の共同作業によって得られたものが多く、どこまでが教師、どこまでが生徒が関与したものを明瞭に示すことが困難なくらいである。このような河川水の調査・研究における生徒と教師の望ましい協力のあり方を本研究では具体的に各課題ごとに提示してきたはずである。

こうした事例が、現代の教育の現場において益々深刻化しつつある教師と生徒の心の溝を埋める一助にでもなれば、これ以上の幸せはない。更に、生徒と教師の共同作業で完成した実験テキストを一般生徒が利用することで、理科（化学）の学習に励みを感じ、一人でも多くの都民が多摩川の水に目を向けてくれるならば幸甚の至りである。

しかしながら、本調査・研究の当初において目指していた、地球化学的アプローチはほんのわずか歩み出した程度で、大方を手つかずのまま残してしまった感がある。

各水質の分布からその起源を探ったり、物質の循環や代謝そして収支をめぐるさまざまな地球化学的課題を解明しながら、それらを教材化していく仕事は、始まったばかりであると言った方がよいかもしれない。筆者らのテーマのねらいを実現するためには、今尚未解決の問題が山積みしている。これらの解決は今後何年かかるかわからないが、次回の研究へ夢を託し、本研究報告を結びたい。

最後に本研究をすすめるにあたり、数々の貴重なご意見や資料をお示し下さった東京大学教授綿抜邦彦先生、東京農工大学教授小倉紀雄先生、東京都教育委員会指導主事前田穂先生をはじめ多数の方々、化学部の生徒のご指導にあられた諸先生方、研究助成の便宜を図って下さった（財）とうきゅう環境浄化財団関係の諸氏に深謝の意を表します。更に、水質調査活動に若いエネルギーを燃やし尽してくれた都立立川高校化学部の部員とOB、OG諸君に心からねぎらいと感謝の意を表します。