

<研究ノート>

## 汽水域における塩化物イオンの定量と高等学校における探究学習への応用

### Quantification of chloride ions in brackish water and its application to inquiry learning in high school

木村 憲 喜      小川 航 輝      中村 文 子  
 KIMURA Noriyoshi      OGAWA Koki      NAKAMURA Fumiko  
 (大学院教育学研究科)      (教育学部)      (教育学部)

2023年11月13日受理

#### Abstract

We tried to measure quantity of chloride ion in sea water by Mohr method at estuaries of the Wakagawa River and Kinokawa River. From these results, it is clear that the concentrations of chloride ion at estuaries are correlated with ebb and flow of the tide. The maximum of concentrations of chloride ion observed at estuary of the Wakagawa River is  $18,560 \text{ mg L}^{-1}$ , and this value is similar to ca.  $19,000 \text{ mg L}^{-1}$  in the Kuroshio Current. On the other hand, the concentrations of chloride ion observed at estuary of the Kinokawa River are almost smaller than those at estuary of the Wakagawa River. This result is attributable to larger amount of running water in river. Finally, these experiments were applied into practice in high school.

#### 1. はじめに

我々の身のまわりには、醤油、梅干し、清涼飲料水など塩化物イオン( $\text{Cl}^-$ )を含んだものがたくさんある。そして、水溶液中の塩化物イオンの定量方法としてモール(Mohr)法やファヤンス(Fajans)法、フォルハルト(Volhard)法が知られている<sup>1)</sup>。高等学校の化学では、モール法を用いた測定方法が一般的で、醤油中の塩化物イオン濃度の測定が教科書で紹介されている<sup>2)</sup>。今回、我々はモール法を用いて、潮の満ち引き(潮汐)により水中の塩化物イオンの量が日時によって大きく変化すると予想される汽水域で、塩化物イオンの定量測定を試みた。日本列島に沿って東に流れる黒潮域での塩分の割合は3.5%程度<sup>3,4)</sup>で、塩化物イオン濃度で表すと約 $19,000 \text{ mg L}^{-1}$ となる。この値を基準として汽水域の塩化物イオン量を考察した。

水の採水場所として、流量の多い紀ノ川河口(紀ノ川大橋付近)と感潮河川である和歌川の河口(和歌浦不老橋付近)を選んだ。感潮河川とは下流域で潮の干満の影響を強く受ける川のことである。

河口など汽水域における塩化物イオン量の報告例として近隣の大阪市街地を流れる安治川河口の塩水くさびのデータを取り上げる。このデータによると大阪湾岸の安治川河口付近で採水した川底の塩化物イオン濃度が $12,000 - 15,000 \text{ mg L}^{-1}$ (5月)として報告されている<sup>5)</sup>。

本研究では、2022年5月から2023年2月に和歌川河口と紀ノ川河口の汽水域で得た塩化物イオン濃度の変

化量を潮位変化のグラフの形状などと比較検討し、どの程度海水が流入しているかを調べてみた。

最後に、これらの研究結果を高等学校の授業で実践し、生徒へのアンケートや感想などから探究学習の教材として適切であるかを検討した。

すでに小川によって紀ノ川河口と和歌川河口の塩化物イオン量の測定を行い文献6で報告しているが、潮汐との詳しい関係性については議論していない。そこで、本稿ではこれらの河口での潮位変化と塩化物イオン量の関係を明らかにすることを試みた。

#### 2. 実験方法

本研究の実験に関しては文献1を参考に、まず10倍に希釈した試料水(和歌川河口(北緯 $34^{\circ}11'07''$ ，東経 $135^{\circ}10'21''$ )および紀ノ川河口(北緯 $34^{\circ}13'58''$ ，東経 $135^{\circ}09'21''$ )で川岸から1 m付近の水面の水を柄杓で採取したものをホールピペットで10 mL測り取り、三角フラスコに入れた。さらに、メスシリンダーを使ってイオン交換水20 mLを測り取り、前述の三角フラスコに入れ全量を30 mLとした。ここに、 $0.05 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{CO}_3$ 水溶液を3 mL加え弱アルカリ性にした。さらに、5%クロム酸カリウム( $\text{K}_2\text{CrO}_4$ )水溶液を駒込ピペット5滴加え、 $0.1 \text{ mol L}^{-1} \text{ AgNO}_3$ 標準溶液で滴定した(図1)。このとき三角フラスコ内の沈殿が赤褐色になった点を終点とした。そして、この点での滴下量を記録した。ビュレットの目盛は1/10まで読み取った。

この滴下量を以下の式に代入し、和歌川河口および

紀ノ川河口の河川水に含まれる塩化物イオンの濃度を求めた。

$$\text{塩化物イオン濃度 (mg L}^{-1}\text{)} = 10 \times 3.545 \times a \times \frac{1000}{10}$$

a : 0.1 mol L<sup>-1</sup> AgNO<sub>3</sub>標準溶液の滴下量

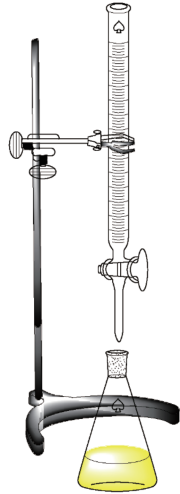


図1 5%クロム酸カリウムを指示薬に用いたときの滴定の様子

滴定前の三角フラスコ中のクロム酸カリウム水溶液の色は黄色である。ビュレットから硝酸銀水溶液を滴下し、三角フラスコ中に赤褐色のクロム酸銀の沈殿が析出した時点が終点となる。この図はPerkinElmer社ChemDraw version 18ソフトウェアを用いて作成したものである。

### 3. 結果と考察

まず、2022年5月から2023年3月までの紀ノ川河口と和歌川河口の潮位(観測値)の変化を調べる目的で気象庁のデータベースを検索した<sup>7)</sup>。その結果、和歌山市において2022年5月13日から2022年6月2日まで1時間ごとの潮位の変化が図2のような形状になることがわかった。図中の褐色の白丸が観測値である。今回、モール法で得た和歌川河口の塩化物イオン濃度の測定結果に潮位の観測値をフィッティングすると図3のようになった。フィッティングの方法に関しては、横軸の日付は動かさず、縦軸の上下スライドと拡大縮小を通して目分量で行った。この図3の結果を見ると、和歌川河口で得られた塩化物イオン濃度の変化が和歌山市の海水の潮位変化と相関があることがわかる。さらに、表1の塩化物イオン濃度の測定値とフィッティング曲線から得た塩化物イオン濃度の差の多くが測定値の5-20%となった。そして、この値は滴定時の指示薬の変色による測定誤差10-20%とほぼ一致した。よって、和歌川河口の河川水で観測された塩化物イオン濃度の変化は海水の潮位の変化で説明できることがわかった。さらに、図3で得られた塩化物イオン濃度の最大値が表1中の18,600 mg L<sup>-1</sup>(2022年5月17日、午前9:00)となり黒潮域の塩化物イオン濃度19,000 mg L<sup>-1</sup>の値と類似することから、潮位が高いときには多くの海水が和歌川河口に入ってきていることが明らかとなった。このことから、本実験からも和歌川が感潮河川であることが確認できた。

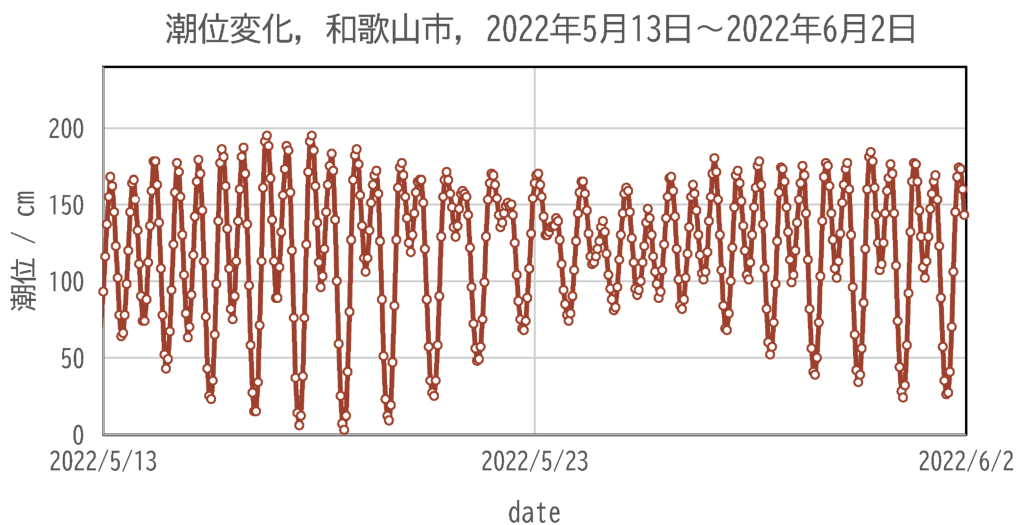


図2 気象庁のデータ<sup>7)</sup>から作成した和歌山市における1時間ごとの潮位変化のグラフ (2022年5月13日~2022年6月2日)

縦軸の潮位(単位:センチ)は和歌山市湊青岸(北緯34°13', 東経135°9')、潮位基準面の標高-91.7 cmをもとに表示している。褐色の白丸が観測値である。褐色の実線は潮位の観測値の変化をわかりやすくするために使用している。

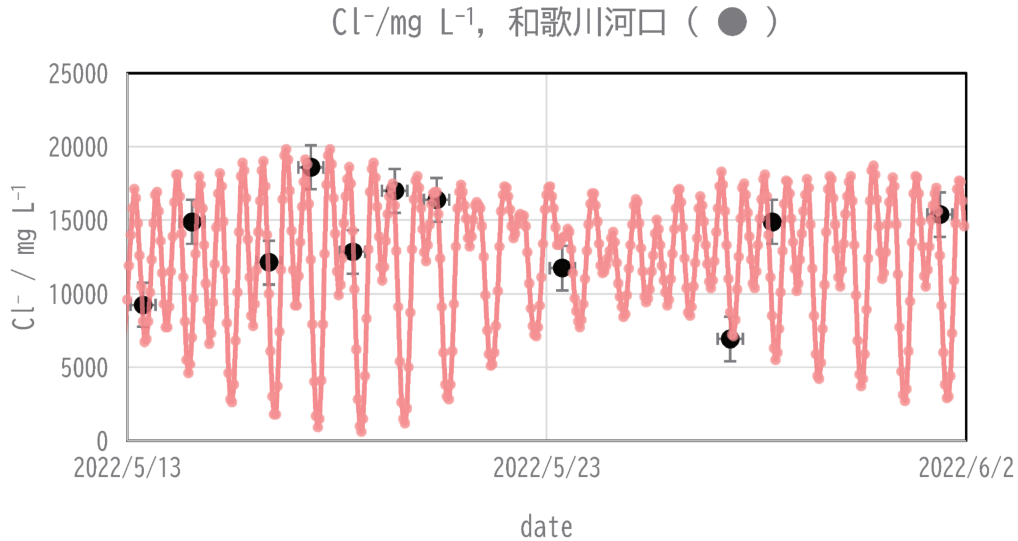


図3 モール法で測定した和歌川河口の河川水の塩化物イオン濃度( $\text{Cl}^-/\text{mg L}^{-1}$ ) (2022年5月13日～2022年6月2日)

縦軸が塩化物イオン濃度(単位： $\text{mg L}^{-1}$ )を示し、潮位変化のグラフ(図2)を塩化物イオン濃度の測定値にフィッティングした。大きな黒丸が塩化物イオン濃度の測定値、小さな赤丸が潮位の観測点(気象庁データ<sup>7)</sup>、場所：和歌山市湊青岸)である。グラフ中の潮位は任意単位としている。

表1 モール法で測定した和歌川河口の河川水の塩化物イオン濃度と潮汐変化のフィッティング曲線から得た塩化物イオン濃度( $\text{Cl}^-/\text{mg L}^{-1}$ )

採水日時 和歌川河口	塩化物イオン濃度 測定値	塩化物イオン濃度 フィッティング曲線	差
2022.5.13 9:00	9,240	8,100	1,140
2022.5.14 13:00	14,900	7,000	7,900
2022.5.16 9:00	12,100	10,000	2,100
2022.5.17 9:00	18,600	12,300	6,300
2022.5.18 9:00	12,800	14,300	1,500
2022.5.19 9:00	17,000	16,000	1,000
2022.5.20 9:00	16,400	16,900	500
2022.5.23 9:00	11,700	13,800	2,100
2022.5.27 9:00	6,920	8,700	1,780
2022.5.28 9:00	14,900	8,500	6,400
2022.6.1 9:00	15,400	12,600	2,800

次に、2022年5月から2023年3月までの期間で、午前9:00に採水した和歌川河口の塩化物イオン濃度および午前9:00に採水した紀ノ川河口の塩化物イオン濃度とこの時刻の潮位の関係を調べてみた。2022年5月13日から2023年3月10日までの潮位変化をまとめたものを図4に示す。今回、午前9:00に得られた和歌川河口の塩化物イオン濃度と紀ノ川河口の塩化物イオン濃度を図5にプロットし、それぞれの採水地の塩化物イオン濃度と和歌山市の潮位の観測値をフィッティングしてみた。図5(a)-(f)は、図4中の6つの観測期間(a)-(f)を図2、3と同じスケールでそれぞれ拡大したものである。フィッティングの方法に関しては、図3と同様に横軸の日付は動かさず、2022年5月13日か

ら2023年3月10日の潮位の観測値において縦軸の上下スライドと拡大縮小を通して目分量で行った。和歌川河口と紀ノ川河口の違いは、上下のスライドのみによって決定した。この図と表2より、和歌川河口および紀ノ川河口で得られた塩化物イオン濃度の変化は、ともに和歌山市の潮汐と関係がある傾向が見られた。一方で、詳しく調べてみると図5(a)と表2より2022年5月中の紀ノ川河口の塩化物イオン濃度は、潮位のデータから予想される塩化物イオン濃度に比べ全体的に小さくなっていることがわかった。これは5月9日から15日にかけて紀ノ川流域でまとまった雨が降ったためであると思われる(5月12日、和歌山市;降水量50 mm<sup>7)</sup>、13日、和歌山市;降水量20 mm<sup>7)</sup>)。次に、和

歌川河口と紀ノ川河口の河川水では塩化物イオン量が約 $3,000 \text{ mg L}^{-1}$ の違いがあることが明らかとなった。これは紀ノ川の流量が和歌川よりも多く、潮位が高くても多くの海水が水面まで上ってこないことが原因だと考えられる。また、図5(b)と(e)で紀ノ川河口において塩化物イオンの濃度が高いときの値が $15,100 \text{ mg L}^{-1}$  (2022年11月10日, 午前9:00)と $15,700 \text{ mg L}^{-1}$  (2023年2月14日, 午前9:00)となり、隣接した大阪府の一級河川安治川河口で採水した川底(塩水くさび)の報告値 $12,000 - 15,000 \text{ mg L}^{-1}$ <sup>5)</sup>と類似することがわかった。一方、和歌川河口において塩化物イオンの濃度が最も高いときの値が $18,900 \text{ mg L}^{-1}$  (2022年11月10日, 午前9:00)となり、ほぼ海水の値(約 $19,000 \text{ mg L}^{-1}$ )と等しくなった。今回、紀ノ川河口および和歌川河口で採水したサンプルは川岸付近の水面で得たものであり、潮位が高いときは比重が重い海水が川岸の

水面まで広がっていることがわかった。さらに、紀ノ川河口の塩化物イオン濃度が高い2022年11月10日、午前9:00(塩化物イオン濃度 $15,100 \text{ mg L}^{-1}$ )と2023年2月14日、午前9:00(塩化物イオン濃度 $15,700 \text{ mg L}^{-1}$ )の潮位はそれぞれ162 cmと129 cmであり、和歌山市湊青岸の満潮時間は2022年11月10日7:26(潮位174 cm)、2023年2月14日11:27(潮位133 cm)となっている<sup>7)</sup>。これらのことから、満潮前後4時間程度において、塩化物イオン濃度は高い値を示すことがわかった。加えて、今回測定した塩化物イオン濃度については、潮位が同じでも一級河川である紀ノ川の流量や気象条件の違いなどにより濃度の値が少しずつ変化することもわかった。最後に、測定誤差については満潮時に得た塩化物イオン濃度の結果から潮の満ち引きによる誤差範囲を±4時間、モール法(沈殿滴定)における指示薬の変色による誤差範囲を±20%とした。

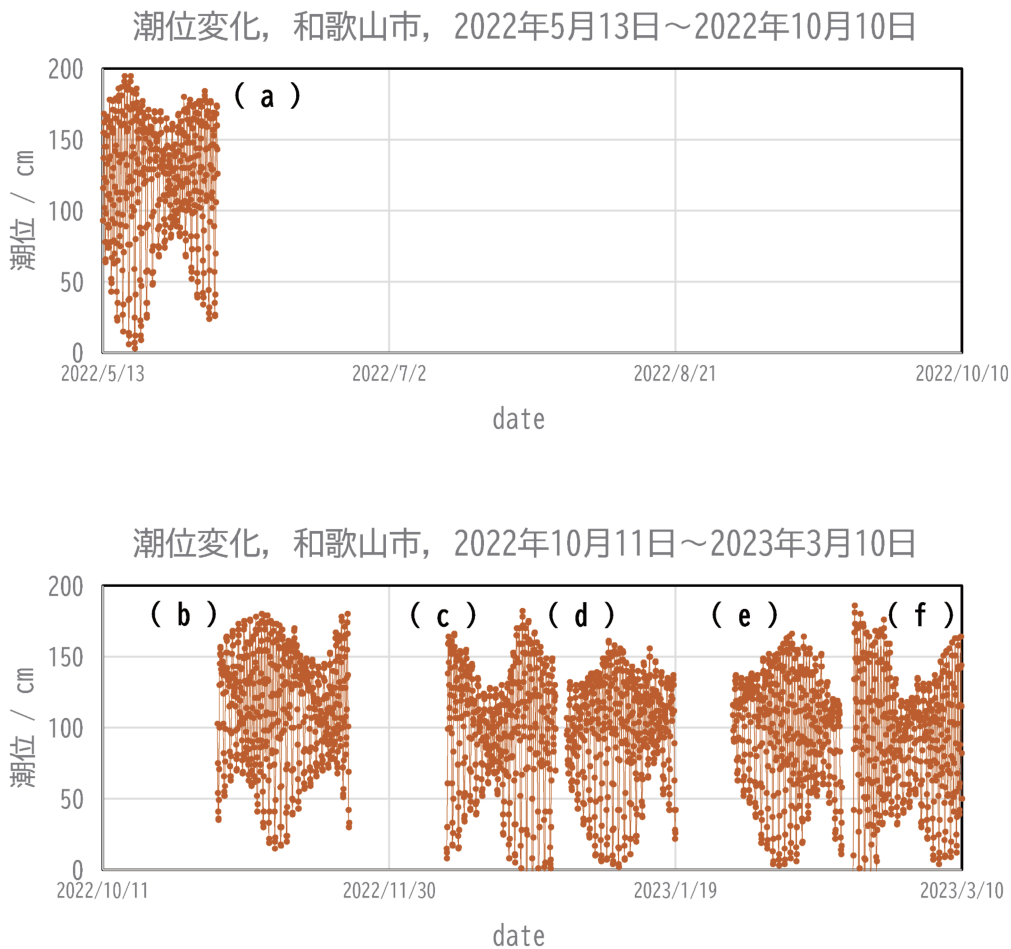
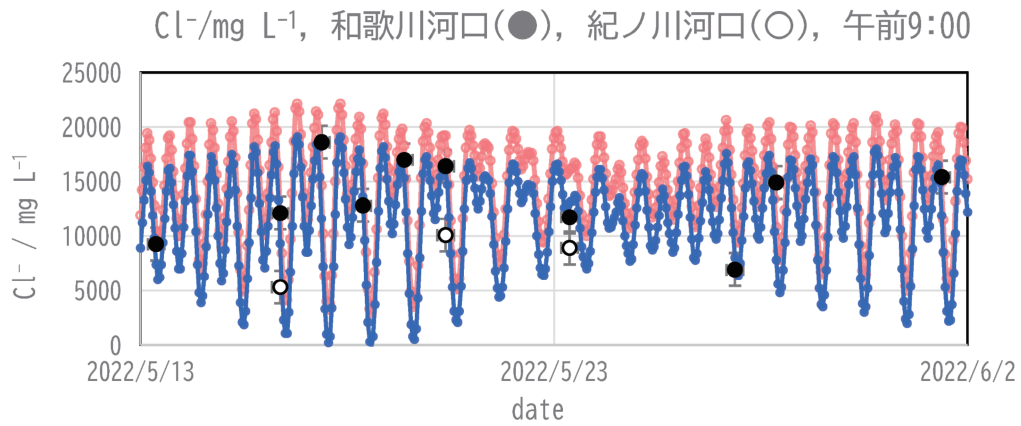


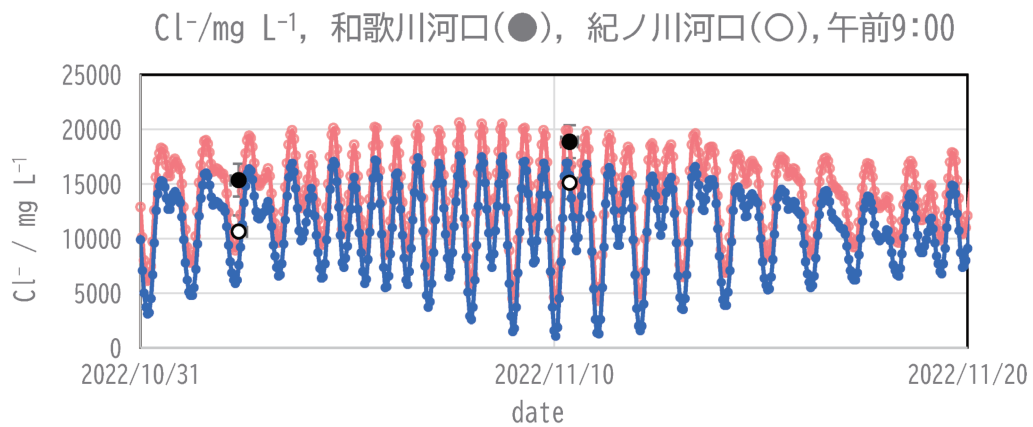
図4 気象庁のデータ<sup>7)</sup>から作成した和歌山市における1時間ごとの潮位変化のグラフ (2022年5月13日~2023年3月10日)

縦軸の潮位(単位:センチ)は和歌山市湊青岸(北緯 $34^{\circ}13'$ , 東経 $135^{\circ}9'$ )、観測基準面の標高 $-91.7 \text{ cm}$  (2022年5月から12月)、 $-92.5 \text{ cm}$  (2023年1月から3月)をもとに表示している。褐色の丸が観測値である。褐色の実線は潮位の観測値の変化をわかりやすくするために使用している。(a)は2022年5月13日から2022年6月2日、(b)は2022年10月31日から2022年11月20日、(c)は2022年12月10日から2022年12月30日、(d)は2022年12月30日から2023年1月19日、(e)は2023年1月29日から2023年2月18日、(f)は2023年2月18日から2023年3月10日までの期間を表す。

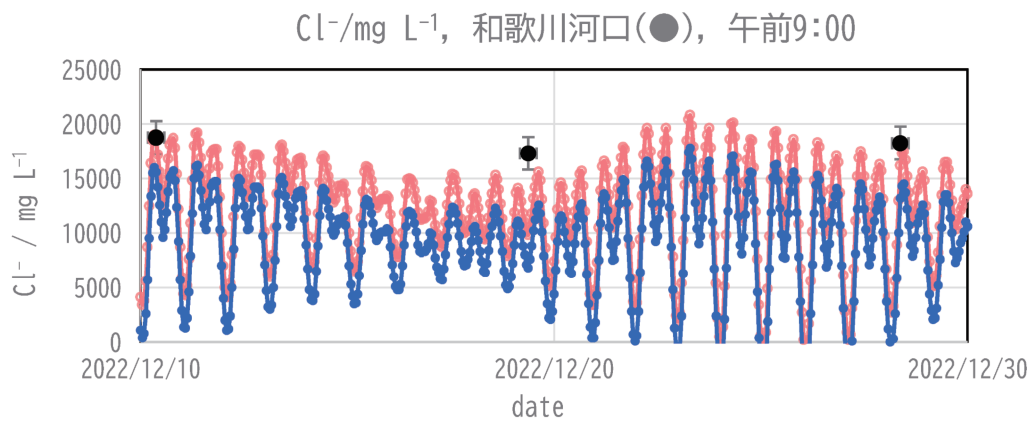




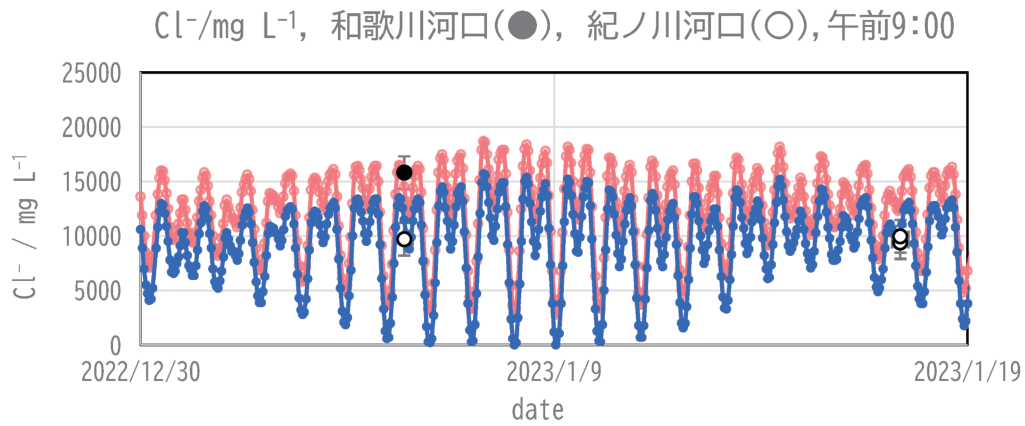
(a) 2022年5月13日～2022年6月2日



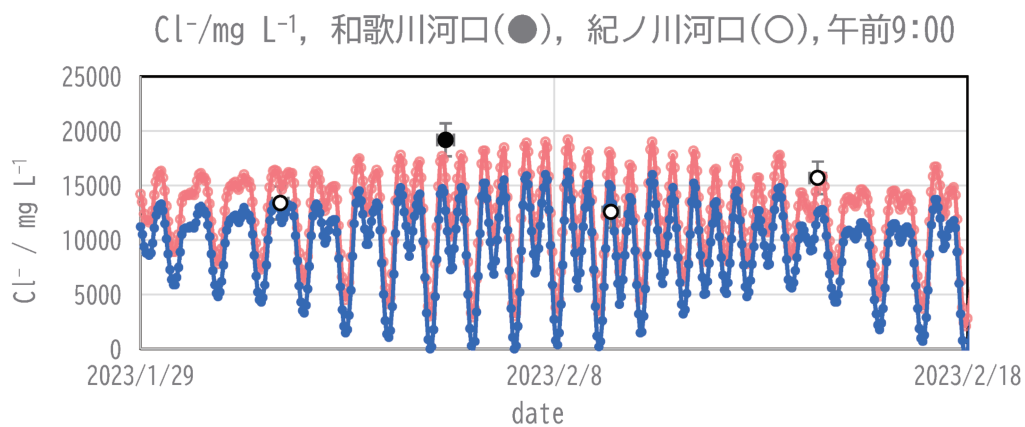
(b) 2022年10月31日～2022年11月20日



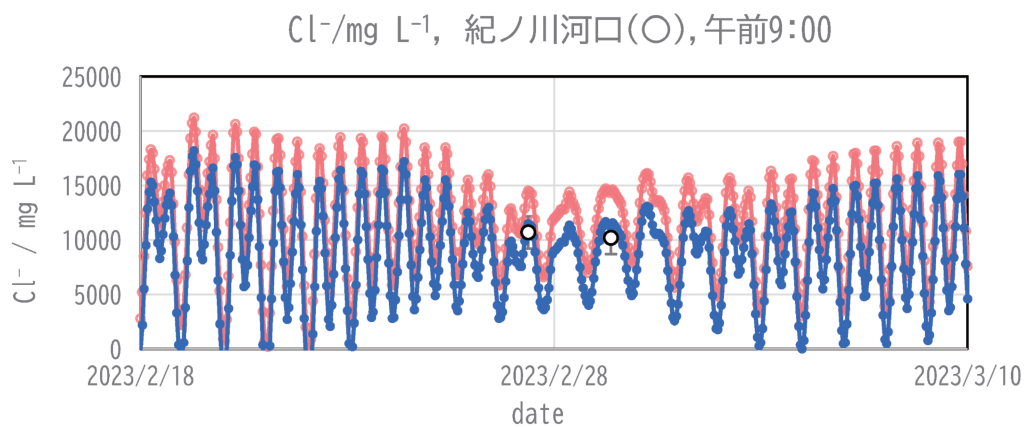
(c) 2022年12月10日～2022年12月30日



(d) 2022年12月30日～2023年1月19日



(e) 2022年1月29日～2023年2月18日



(f) 2023年2月18日～2023年3月10日

図5 午前9:00に採水した和歌川河口および紀ノ川河口の塩化物イオン濃度(Cl<sup>-</sup>/mg L<sup>-1</sup>)

(a)は2022年5月13日から2022年6月2日、(b)は2022年10月31日から2022年11月20日、(c)は2022年12月10日から2022年12月30日、(d)は2022年12月30日から2023年1月19日、(e)は2023年1月29日から2023年2月18日、(f)は2023年2月18日から2023年3月10日までの期間で得られた塩化物イオン濃度をプロットしたものである。縦軸が塩化物イオン濃度(単位: mg L<sup>-1</sup>)を示し、潮位変化のグラフ(図2, 4)を塩化物イオン濃度の測定値にフィッティングした。大きな黒丸が和歌川河口の塩化物イオン濃度の測定値、大きな白丸が紀ノ川河口の塩化物イオン濃度の測定値、小さな赤丸、青丸が和歌川河口および紀ノ川河口の潮位の観測点である。グラフ中の潮位は任意単位としている。各々の実線(赤線, 青線)は和歌川河口および紀ノ川河口における潮位の観測データ(気象庁データ<sup>7)</sup>, 場所: 和歌山市湊青岸)の変化をわかりやすくするために使用している。

表2 モール法で測定した和歌川河口および紀ノ川河口の河川水の塩化物イオン濃度と潮汐変化のフィッティング曲線から得た塩化物イオン濃度( $\text{Cl}^-/\text{mg L}^{-1}$ )

和歌川河口			
採水日時 和歌川河口	塩化物イオン濃度 測定値	塩化物イオン濃度 フィッティング曲線	差
2022.5.13 9:00	9,240	8,100	1,140
2022.5.14 13:00	14,900	7,000	7,900
2022.5.16 9:00	12,100	10,000	2,100
2022.5.17 9:00	18,600	12,300	6,300
2022.5.18 9:00	12,800	14,300	1,500
2022.5.19 9:00	17,000	16,000	1,000
2022.5.20 9:00	16,400	16,900	500
2022.5.23 9:00	11,700	13,800	2,100
2022.5.27 9:00	6,920	8,700	1,780
2022.5.28 9:00	14,900	8,500	6,400
2022.6.1 9:00	15,400	12,600	2,800
2022.11.2 9:00	15,300	10,600	4,700
2022.11.10 9:00	18,900	18,800	100
2022.12.10 12:00	18,800	14,000	4,800
2022.12.19 9:00	17,300	9,800	7,500
2022.12.28 9:00	18,300	16,200	2,100
2023.1.5 9:00	15,800	14,500	1,300
2023.2.5 9:00	19,200	15,700	3,500

紀ノ川河口			
採水日時 紀ノ川河口	塩化物イオン濃度 測定値	塩化物イオン濃度 フィッティング曲線	差
2022.5.16 9:00	5,410	9,300	3,890
2022.5.20 9:00	10,100	16,200	6,100
2022.5.23 9:00	8,910	13,100	4,190
2022.11.2 9:00	10,600	7,600	3,000
2022.11.10 9:00	15,100	15,800	700
2023.1.5 9:00	9,690	11,500	1,810
2023.1.17 9:00	9,410	10,000	590
2023.2.1 9:00	13,400	12,100	1,300
2023.2.9 9:00	12,600	14,800	2,200
2023.2.14 9:00	15,700	12,500	3,200
2023.2.27 9:00	10,700	11,500	800
2023.3.1 9:00	10,200	11,500	1,300

最後に、高校生の探究学習で和歌川河口と紀ノ川河口の河川水に含まれる塩化物イオン濃度の測定を試みた。まず、授業実施前に和歌川河口と紀ノ川河口の河川水の塩化物イオン濃度を、著者らがモール法で測定した結果を表3と4にそれぞれ示す。これらの実験結果から、まず得られたすべての塩化物イオン濃度は海水に比べ小さいことがわかった。次に、和歌川河口と紀ノ川河口でそれぞれの潮位の違いによって水中の塩化物イオンの量が変わることを確認した。さらに、それぞれの河口で海水の潮位によって変化する塩化物

イオン量が異なることも明らかとなった。

2022年11月11日に和歌山信愛高等学校1年生39名の生徒に実施した実験結果を表5と6に示す(実験場所：和歌山大学教育学部化学実験室，中-308)。当日の実験は8班に分かれて行い、1つのサンプルを2班で測定した。表5、6は2つの班のそれぞれの結果を示している。これらの得られた測定値がいずれも予備実験と類似し、高校生でも正確に河川水に含まれる塩化物イオンの濃度を定量でき、測定値の違いなどを考察することがわかった。

表3 和歌川河口(和歌浦不老橋)における塩化物イオン濃度の変化(採水時間:午前9:00)

	Cl <sup>-</sup> /mg L <sup>-1</sup>
2022.11.2(晴/晴)(潮位観測値 80 cm <sup>7)</sup> )	15,300
2022.11.10(晴/晴)(潮位観測値162 cm <sup>7)</sup> )	18,900

表4 紀ノ川河口(紀ノ川大橋)における塩化物イオン濃度の変化(採水時間:午前9:00)

	Cl <sup>-</sup> /mg L <sup>-1</sup>
2022.11.2(晴/晴)(潮位観測値 80 cm <sup>7)</sup> )	10,600
2022.11.10(晴/晴)(潮位観測値162 cm <sup>7)</sup> )	15,100

表5 高校生が測定した塩化物イオン濃度(和歌川河口(和歌浦不老橋))(採水時間:午前9:00)

	Cl <sup>-</sup> /mg L <sup>-1</sup>
2022.11.2(晴/晴)(潮位観測値 80 cm <sup>7)</sup> )	15,500, 15,500
2022.11.10(晴/晴)(潮位観測値162 cm <sup>7)</sup> )	19,300, 19,400

表6 高校生が測定した塩化物イオン濃度(紀ノ川河口(紀ノ川大橋))(採水時間:午前9:00)

	Cl <sup>-</sup> /mg L <sup>-1</sup>
2022.11.2(晴/晴)(潮位観測値 80 cm <sup>7)</sup> )	10,700, 11,000
2022.11.10(晴/晴)(潮位観測値162 cm <sup>7)</sup> )	16,300, 13,600

実験後のアンケート結果を表7に示す。このアンケート結果から、今回の塩化物イオンの定量実験については多くの高校生にとって理解が容易であり、楽しく実験できたことがわかった(質問1)。一方で、海水に含まれる塩分濃度が約3.5%であることはあまりよく知られていなかった(質問2)。海水の塩分濃度3.5%(塩化物イオン濃度19,000 mg L<sup>-1</sup>)については、本研究では河口で海水がどの程度薄まっているかを考察する上で大切な量(基準)であり、このアンケート結果から本研究を進める上で河口付近を除いた場所で採水した海水の塩化物イオン濃度の測定も同じように必要であると感じた。

実験後の生徒たちの感想を以下に示す。

「大学の授業は高校の授業より長く、自分で調べたことを伝える力が必要だと感じました。」「高校では習わないことを教えてくださり興味深かったです。」「大学では、一人ひとり自分の好きなことを追求している感

じがしていいなと思いました。』

今後も高等学校ではさまざまなテーマをもとに探究学習を行っていくことが考えられるが、できる限り身近なものを題材に選び実験や観察を加えることで生徒同士の意見交換を活発にすることが大切だと思われる。特に、今回の実験では和歌山市を流れる2つの河川水に含まれる塩化物イオンの濃度を、班活動を通して求めた。このとき、班内では河川の違いや潮位の違いでどの程度塩化物イオンの量に変化するかを積極的に意見交換することができた。このことが質問1の結果につながっていると考えられる。さらに生徒から、「自分で調べたことを伝える力が必要だと感じました。」という感想があった。この伝える力が探究学習や活動で大切であると考えられる。本研究で実践した身近な海水を題材に取り入れた授業の試みは、これらの生徒へのアンケートや感想などから探究学習の教材として適切であると思われる。

表7 実験後に行ったアンケート結果(アンケート提出:39名)

(質問1) 今日、和歌川河口と紀ノ川河口の河川水に含まれている塩化物イオンの濃度を測定しました。実験でどの程度興味をもちましたか。	
① とても楽しかった	33名
② 難しかった	5名
③ ふつう	1名
(質問2) 海水に含まれる塩の割合が約3.5%だと知っていましたか。	
① 知っている	5名
② 知らなかった	34名



本研究にご協力してくださいました、和歌山信愛高等学校の須賀弘樹先生に深く感謝いたします。

#### 参考文献

- 1) 酒井忠雄, 相原将人(2002), 環境・分析化学実験, p.57-60, 三共出版
- 2) 齋藤烈, 藤嶋昭, 山本隆一(2012), 平成24年度検定高等学校化学, p.184, 啓林館
- 3) J.アンドリュース, P.プリンブルコム, T.ジッケルズ, P.リス(1999), 地球環境化学入門, p.150, シュプリンガー・フェアラーク東京
- 4) 釜谷美則, 遠藤さやか, 長島珍男(2004), 海水中の塩化物イオンの簡易分析, 日本海水学会誌, Vol.58, No.1, p.71-74
- 5) 小嶋清司, 足立吟也(2017), 旧淀川を遡上する塩水くさびの最先端位置の調査, 化学と教育, Vol.65, No.9, p.468-471
- 6) 小川航輝(2023), 身近な海水の溶存酸素および塩化物イオンの測定と高等学校における探究活動への応用, 和歌山大学教育学部卒業論文
- 7) <https://www.data.jma.go.jp/gmd/kaiyou/db/tide/genbo/index.php>(2023年7月26日閲覧)