



HOKKAIDO  
UNIVERSITY

令和6年度若手研究者による研究成果発表会

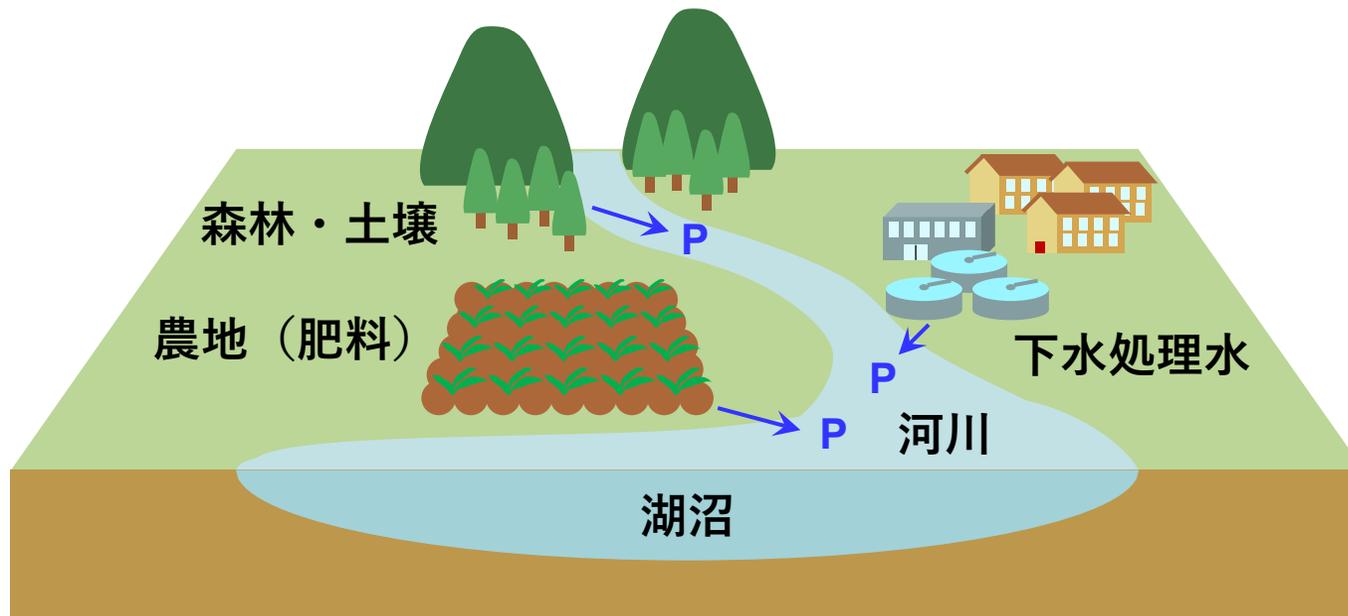
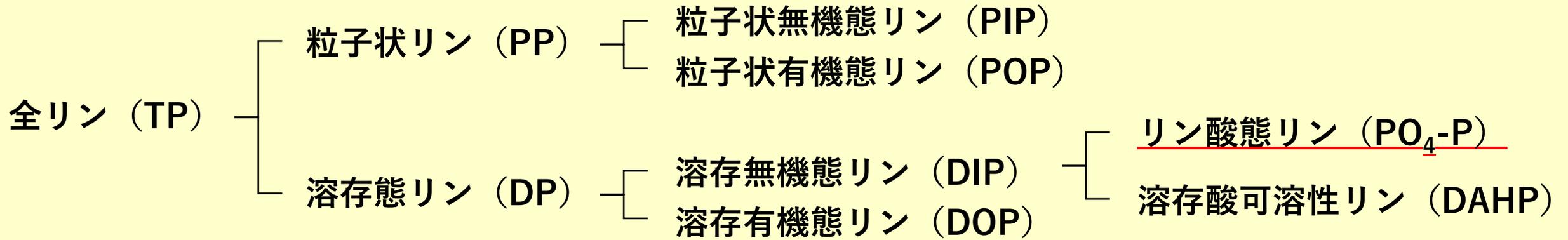
2024/11/29 (木)

5RF-2103

# 新規水相パッシブサンプラーを用いた 底泥リン溶出速度推定法の開発

北海道大学大学院 工学研究院 環境工学部門  
助教 羽深昭

- リン (P) は富栄養化の原因物質
- リン酸態リン ( $\text{PO}_4\text{-P}$ ) の生物利用性が最も高い。



外部負荷：  
湖沼の外部から流入するリン

1. 過去に富栄養化が進行してしまった湖沼はなかなか富栄養状態が改善しない
2. 世界各地の湖沼で有毒な植物プランクトンの再発生が報告されている（地球温暖化の影響？）  
→湖沼底泥からのリン溶出が主な原因と考えられている

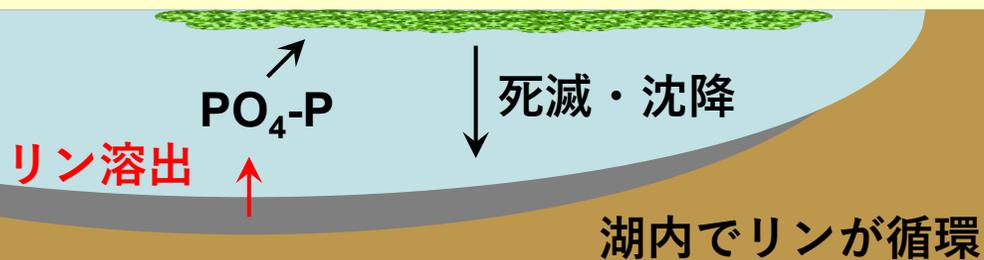
内部負荷：

湖沼底泥からのリン溶出

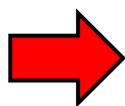
リン溶出の原因：

1. 底層が嫌気化し、鉄と結合していた  $\text{PO}_4\text{-P}$  が溶出
2. 有機物分解に伴う  $\text{PO}_4\text{-P}$  溶出

植物プランクトンによる消費



湖沼内のどこで、いつ、どのくらい、底泥からリンが溶出しているのか、評価手法が必要



1. 適切な地点・時期における水質改善対策の計画・実施・評価
2. 湖沼におけるリン循環や富栄養化機構のさらなる解明

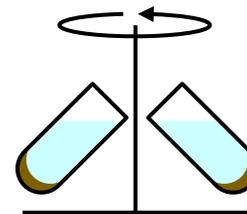
## 底泥コア試料の採取



## 底泥コア試料のスライス



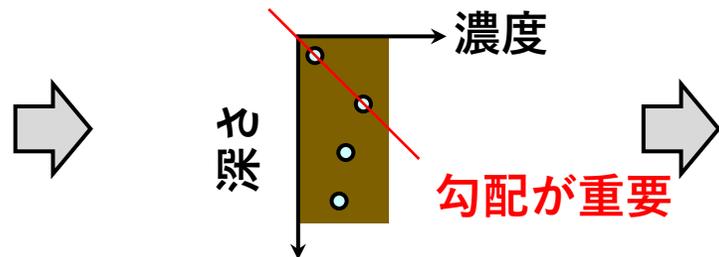
## 遠心分離・ろ過



## $PO_4$ -P濃度測定



## $PO_4$ -P濃度プロファイル



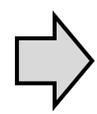
## $PO_4$ -P溶出速度算出 (Fickの第一法則)

$$J_{PO_4^{3-}} = -\phi D_{SED} \left[ \frac{\Delta PO_4^{3-}}{\Delta y} \right]$$

### 【課題】

- 工程が多く操作が煩雑かつ複雑
- サンプル変質のおそれ  
(リン形態の変化)
- 分解能が低い
- 天候や時間帯によっては底泥コア試料の採取が不可能

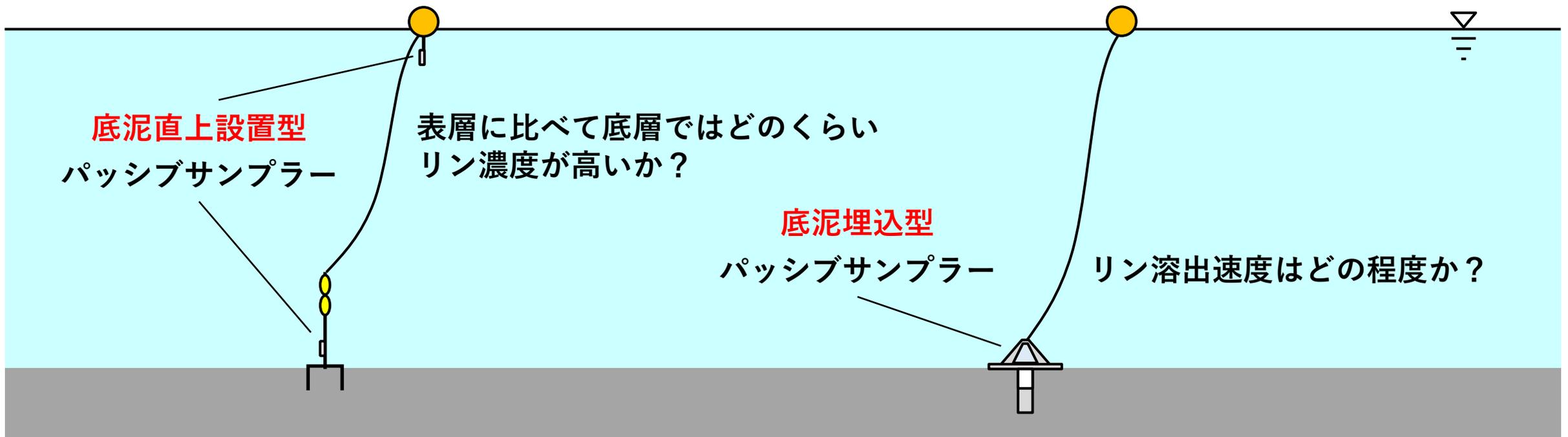
打開する方法はないか？



底泥コア試料を採取することなく，現場である湖沼に設置可能なサンプラーを開発し，底泥からのリン溶出速度を定量する

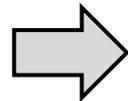
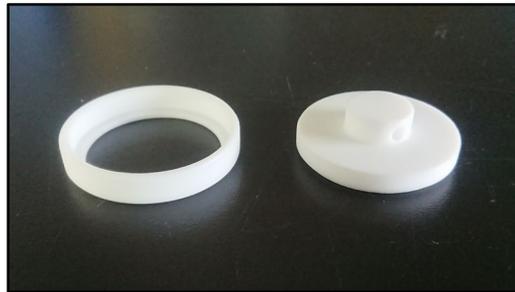
## 【目的】

湖沼底層に設置可能なパッシブサンプラーの開発とこれを用いた底泥からのリン溶出速度推定法の開発



- 吸着剤を含んだパッシブサンプラーを活用したサンプリング方法  
→PO<sub>4</sub>-P吸着剤を入れることでPO<sub>4</sub>-P用のパッシブサンプラーとなる。
- パッシブサンプラーを現場に一定期間設置する（環境水中に浸しておく）。
- サンプラー回収後，吸着量から時間平均濃度が得られる。→データ代表性が高い
- 通常の採水－水質分析よりも低濃度まで定量可能
- 小型で動力が不要

開発したPO<sub>4</sub>-P吸着シートを  
Chemcatcherに充填



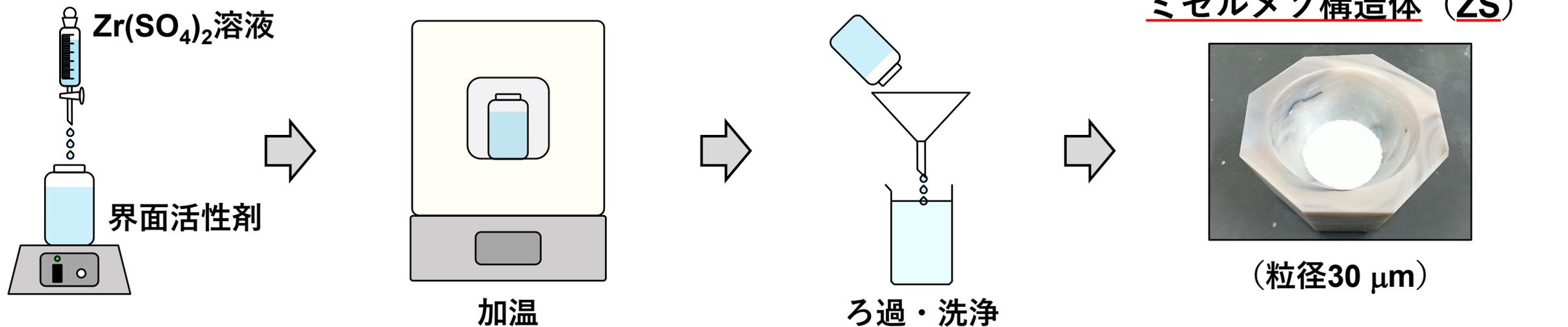
底泥直上設置型  
パッシブサンプラー



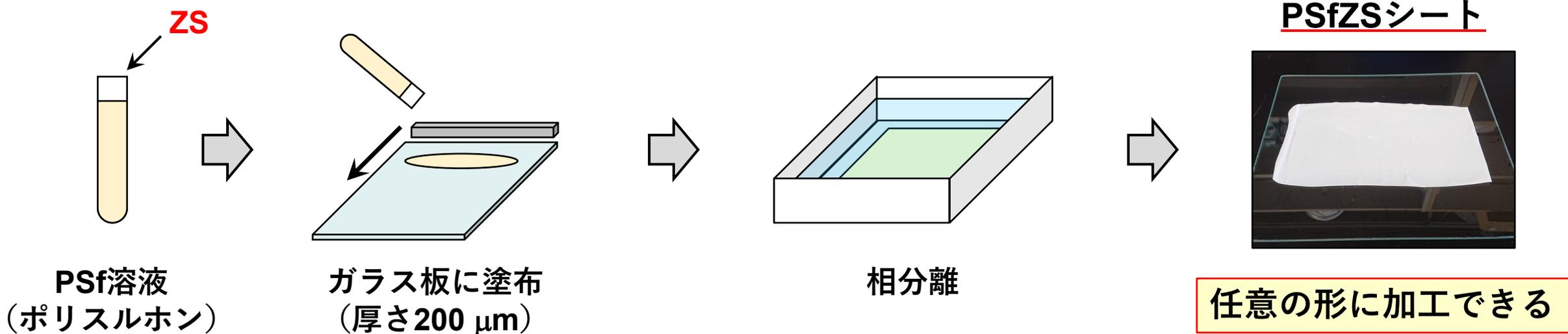
底泥埋込型  
パッシブサンプラー



## 【PO<sub>4</sub>-P吸着剤】



## 【PO<sub>4</sub>-P吸着シート】

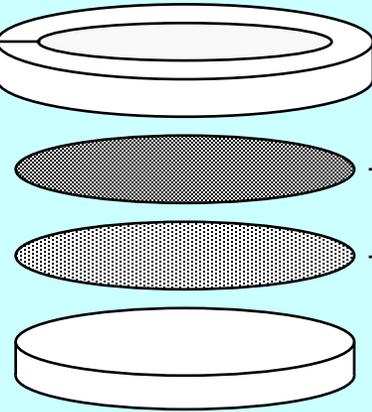


## 【パッシブサンプラーの構成】

サンプラーの片側から拡散により水中のPO<sub>4</sub>-Pが吸着剤に吸着していく

(穴が開いたリング状)

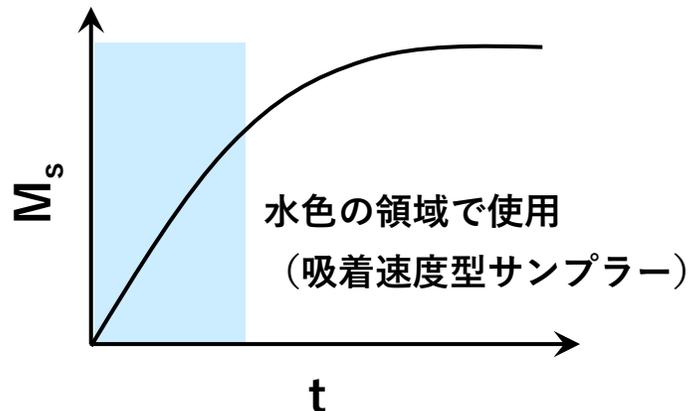
Chemcatcher®ホルダー  
(PTFE製, 市販, 直径約6 cm)



— メンブレンフィルター (PES製, 市販, 拡散制御用)

— PO<sub>4</sub>-P吸着シート (PSfZSシート, 開発品)

## 【時間平均濃度の求め方】



$$M_s = R_s \times C_{TWA} \times t = k_0 \times A \times C_{TWA} \times t$$

$M_s$  : PO<sub>4</sub>-P吸着量 (μg-P)

$R_s$  : サンプルングレート (L/日)

$C_{TWA}$  : 時間平均PO<sub>4</sub>-P濃度 (μg-P/L)

$t$  : 設置時間 (日)

$k_0$  : 総括物質移動係数 (10<sup>3</sup> cm/日)

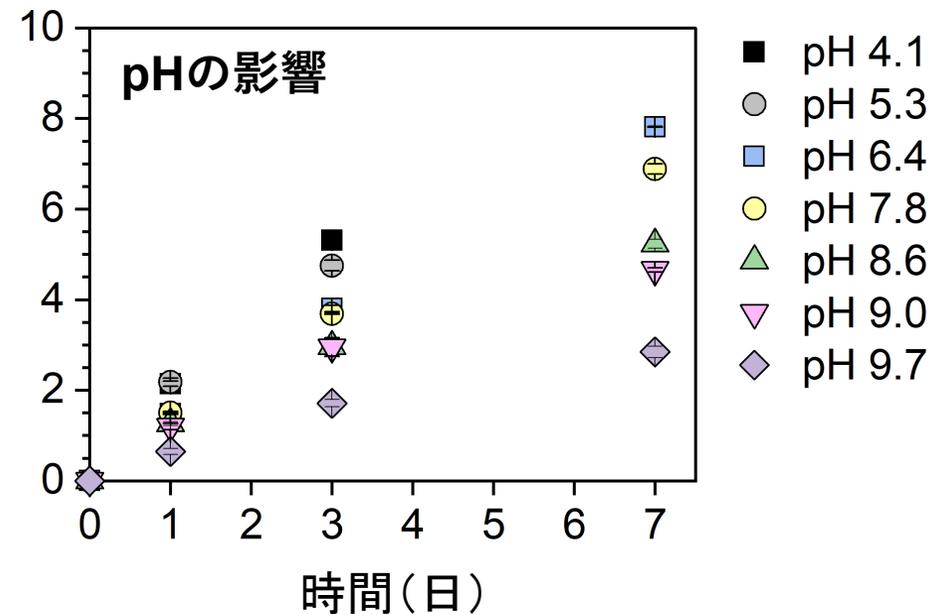
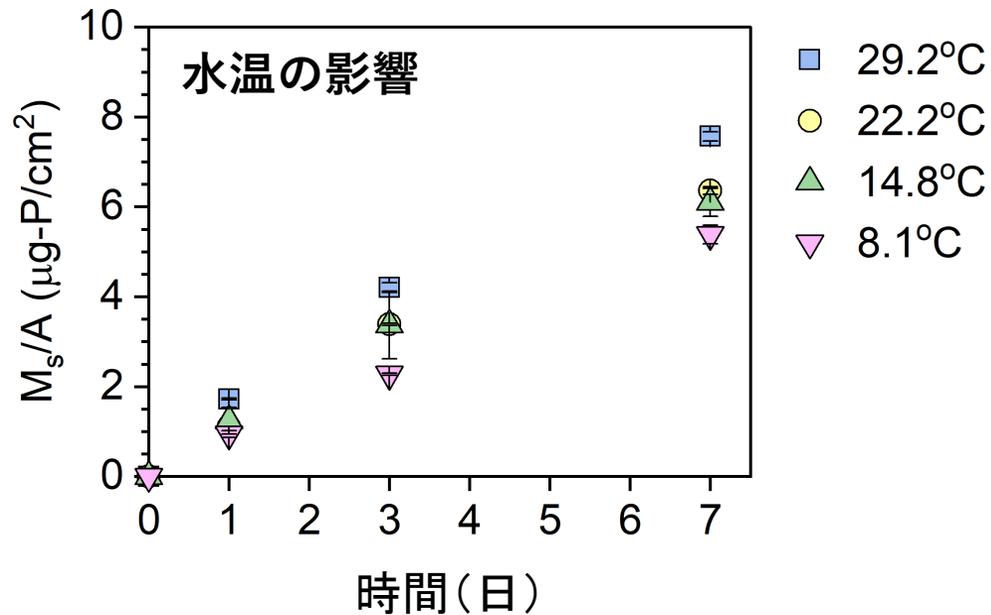
$A$  : サンプラー表面積 (cm<sup>2</sup>)

## 【室内実験】

- $k_0$ の水温およびpH依存性
- PO<sub>4</sub>-P選択性
- PO<sub>4</sub>-P吸着容量
- PO<sub>4</sub>-P脱着効率



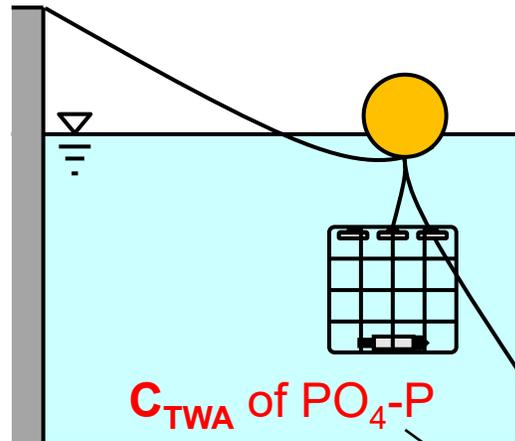
- 一定濃度の $\text{PO}_4\text{-P}$ 水溶液をかけ流して吸着実験
- 水温とpHを任意の値に制御



$$k_0 = 2.05 \times 10^{-4} \times \text{水温} - 1.29 \times 10^{-3} \times \text{pH} + 1.29 \times 10^{-2}$$

現場の水温とpHが分かれば  
 $k_0$ が求められる

Chemcatcherパッシブサンプラーと  
pH・水温ロガーを設置

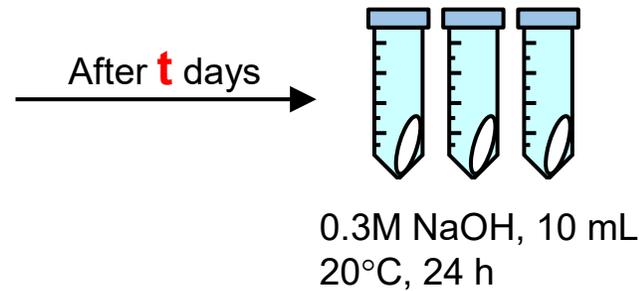


$C_{TWA}$  of  $\text{PO}_4\text{-P}$

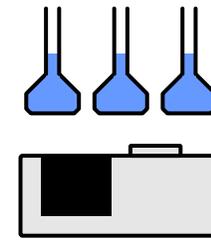
求めたい時間平均濃度

pHと水温データから  
総括物質移動係数 ( $k_0$ ) を算出

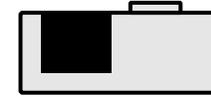
PSfZSシートから  
 $\text{PO}_4\text{-P}$ を脱着



Dilution  
at least  $\times 2$



モリブデン青吸光度法で  
 $\text{PO}_4\text{-P}$ を定量



$\text{PO}_4\text{-P}$ 吸着量 ( $M_s$ )

$$C_{TWA} = M_s / k_0 A t$$

(茨戸川)

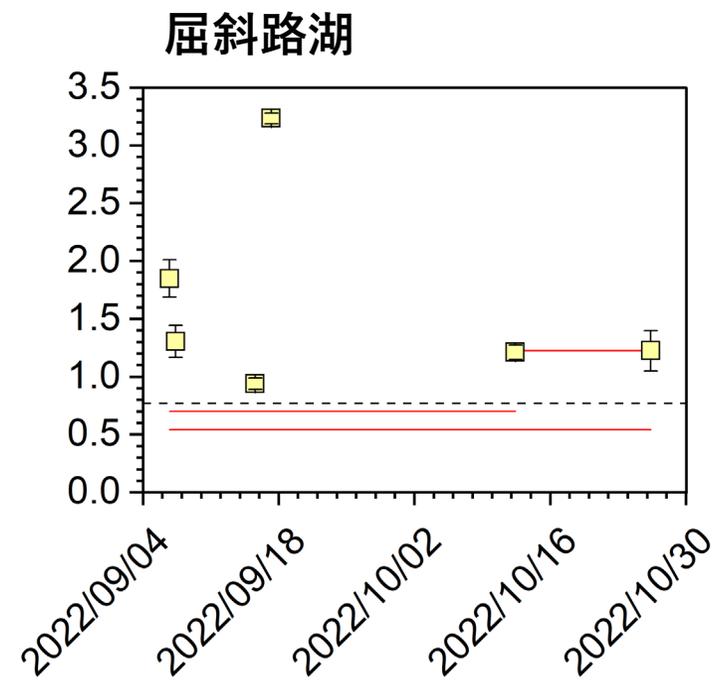
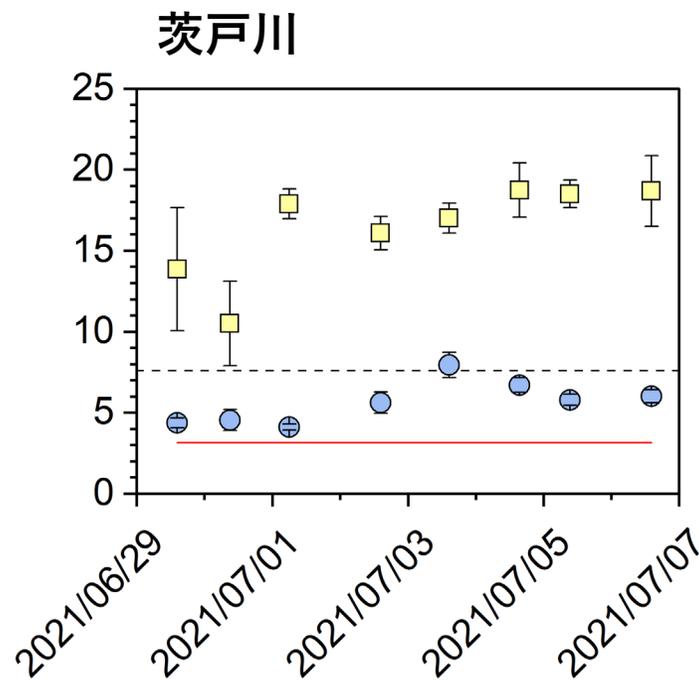
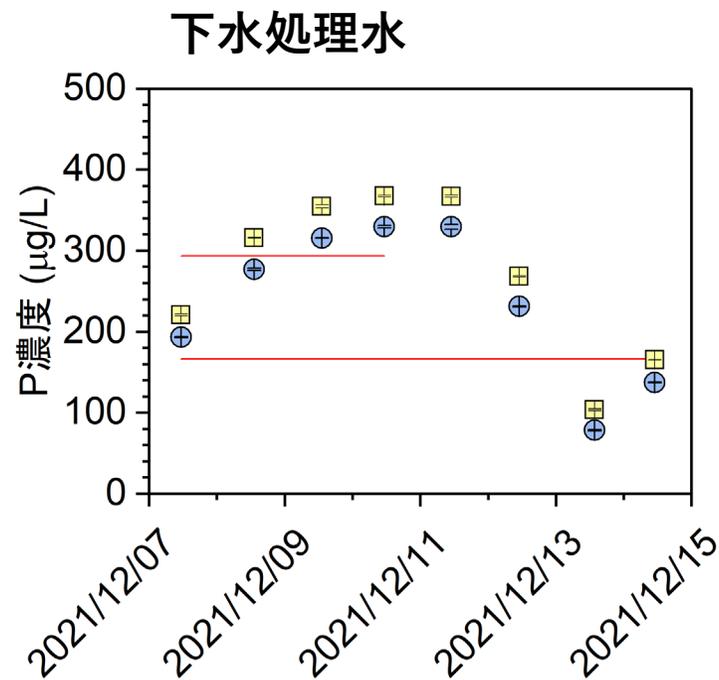
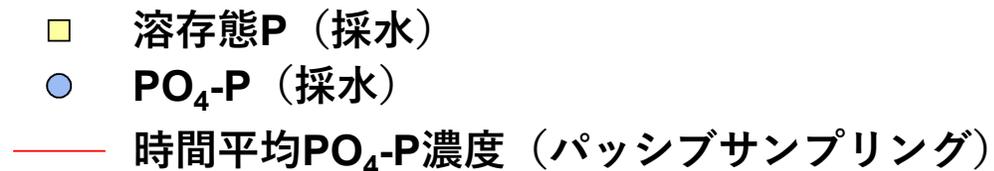


(下水処理水)



(屈斜路湖)



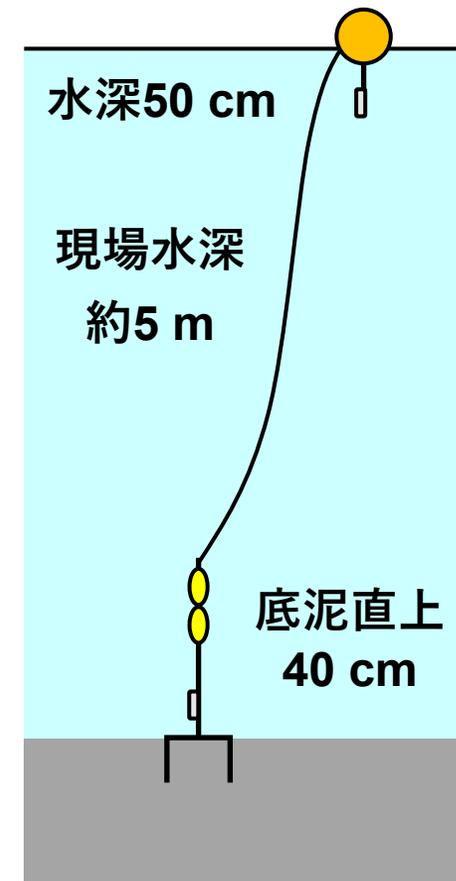


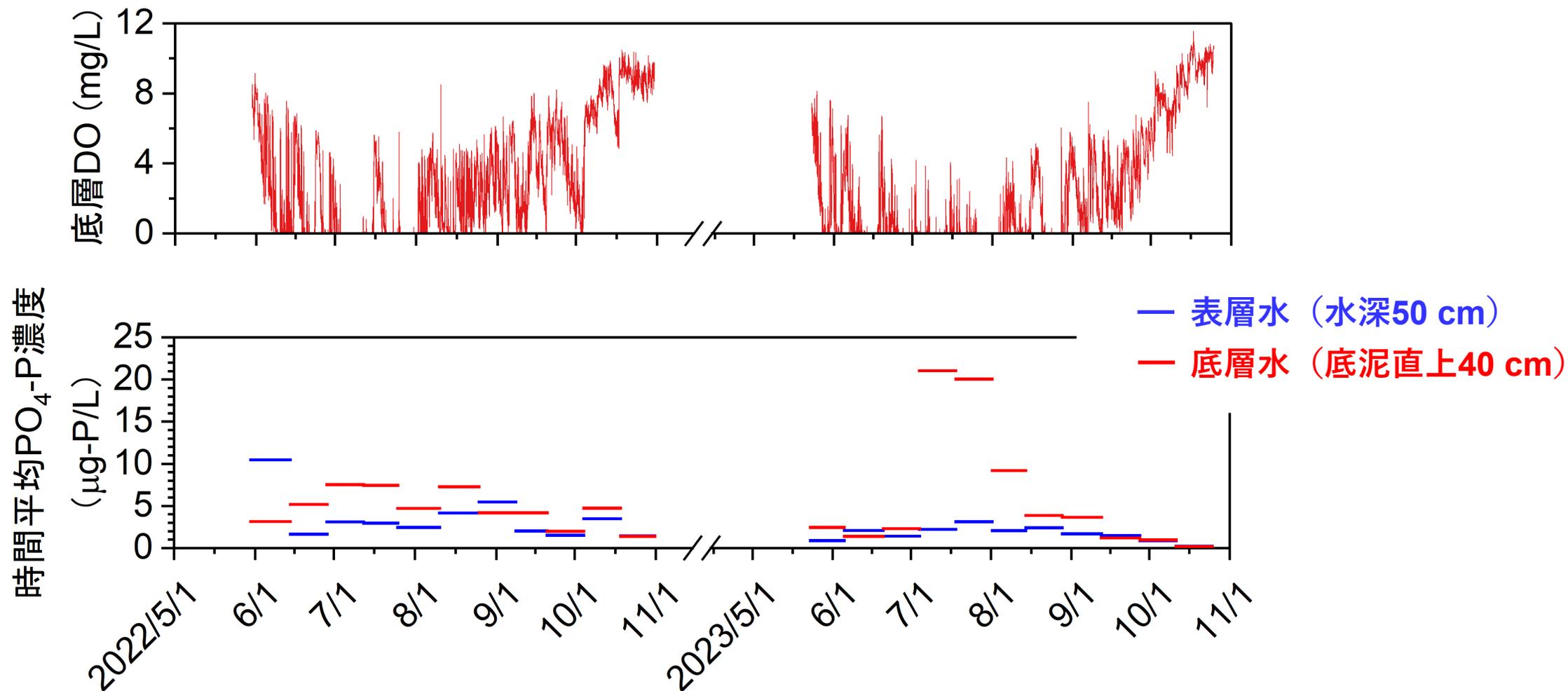
- 広い濃度範囲で，採水して得られた濃度と整合性のある時間平均 $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度が推定された
- 1週間平均 $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度として0.17~0.54  $\mu\text{g-P/L}$ と低濃度まで推定可能  
(通常の採水－分析だと10  $\mu\text{g-P/L}$ 程度)

時間平均 $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度推定までは達成  
→底泥からの $\text{PO}_4\text{-P}$ 溶出

- 札幌市，石狩市，当別町にまたがる三日月湖
- 浅い富栄養湖（平均水深2.8 m）
- アンカーにChemcatcherパッシブサンプラーを取り付け→底泥直上設置型パッシブサンプラー
- パッシブサンプラーとpH・水温ロガーを2週間おきに入れ替え

底泥からの $\text{PO}_4\text{-P}$ 溶出により  
底層の濃度は高くなっているのか？





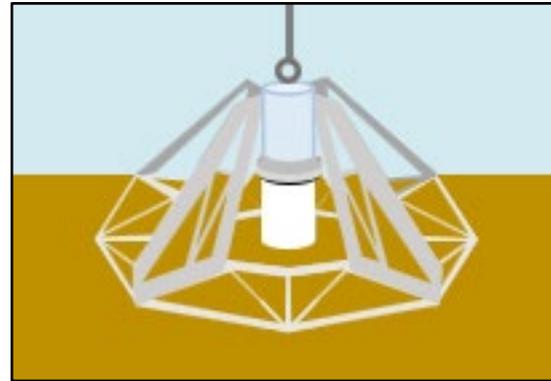
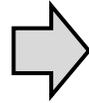
- パッシブサンプラーにより湖沼底層の $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度が高い期間を捉えた。
- 底層DOが低下した7月～8月に底層の $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度が上昇していた。  
(特に札幌も猛暑であった2023年は顕著であった)

底泥からの $\text{PO}_4\text{-P}$ 溶出速度はどの程度か？

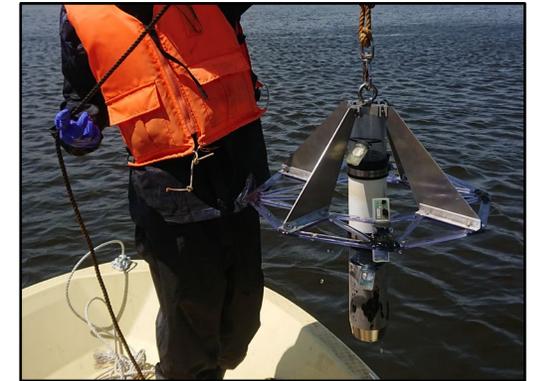
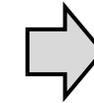
底泥内に埋め込める形状とし、底泥-水界面付近の鉛直方向 $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度分布を得る  
→ $\text{PO}_4\text{-P}$ 溶出速度を算出



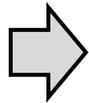
メンブレンフィルターと  
PSfZSシートを円筒に巻き付け



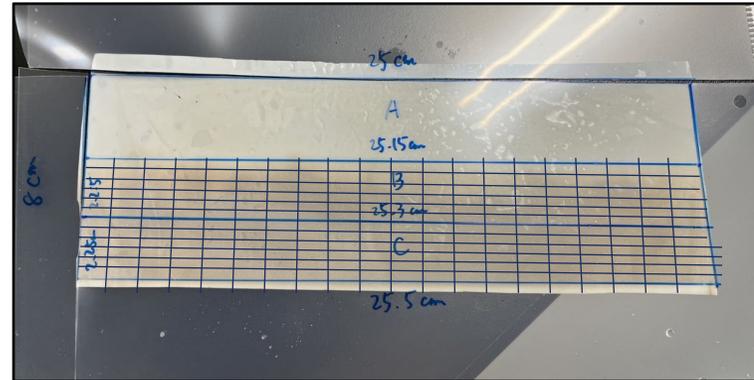
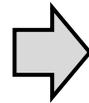
設置イメージ  
(吸着部位が界面にまたがる)



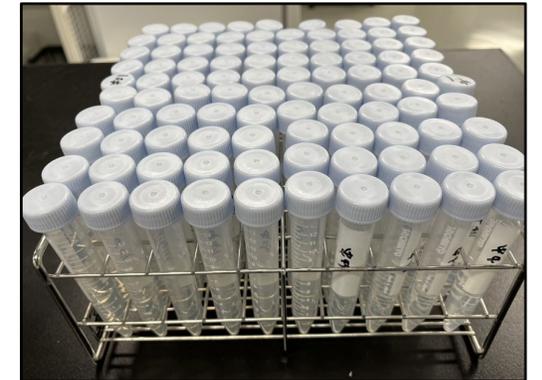
サンプラー回収  
(1週間後)



メンブレンフィルターと  
PSfZSシートを取り外し

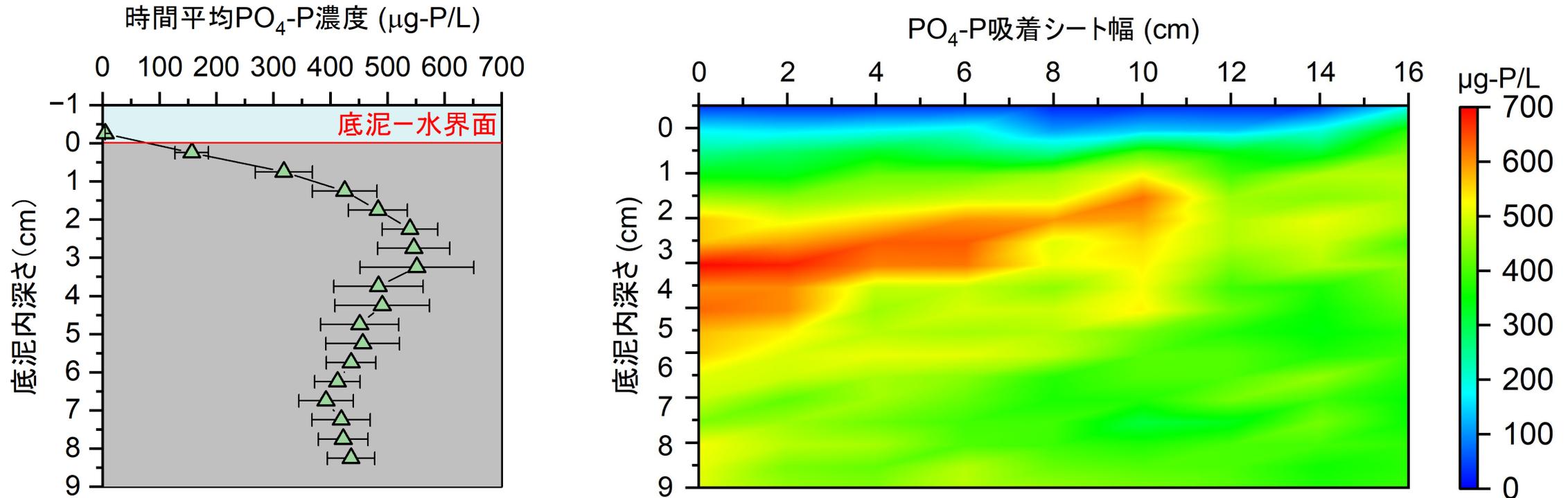


PSfZSシートを切断  
(深さ方向0.5 cm, 水平方向2 cm間隔)

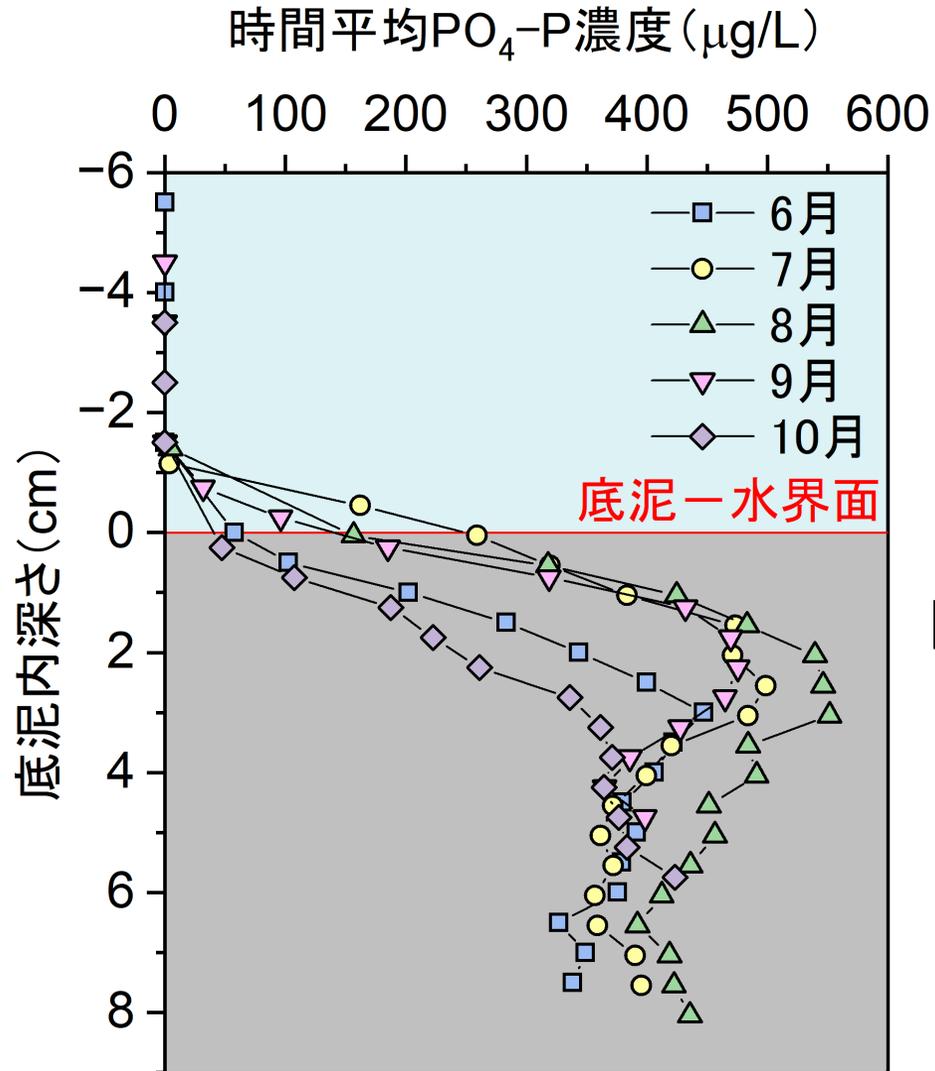


$\text{PO}_4\text{-P}$ を脱着・濃度定量

設置期間：2023/8/1～8/8



- 底泥-水界面にまたがってサンプラーを埋め込むことができた。
- 鉛直方向5 mm間隔のなめらかな時間平均 $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度分布が得られた。
- 水平方向にも濃度分布があることが明らかとなった。

PO<sub>4</sub>-P溶出速度推定 (Fickの第一法則)

$$J_{PO_4^{3-}} = -\phi D_{SED} \left[ \frac{\Delta PO_4^{3-}}{\Delta y} \right]$$

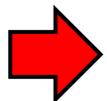
設置期間	PO <sub>4</sub> -P溶出速度 (mg-P/m <sup>2</sup> /日)
2023/6/20~6/27	0.154
7/12~7/18	1.320
8/1~8/8	0.718
9/19~9/27	0.629
10/4~10/11	0.099

- 7月中旬に高いPO<sub>4</sub>-P溶出速度が算出された。  
→底泥直上設置型サンプラーでの観測結果とも一致

## 【目的】

湖沼底層に設置可能なパッシブサンプラーの開発とこれを用いた底泥からのリン溶出速度推定法の開発

1. 時間平均 $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度推定に必要な総括物質移動係数 ( $k_0$ ) の水温・pH依存性を明らかにし、パッシブサンプラーによる時間平均濃度推定法を構築した。
2. 構築した濃度推定法では、1週間平均濃度として $0.17\sim 0.54\ \mu\text{g-P/L}$ を推定でき、高感度なものとなった。
3. 底泥直上設置型パッシブサンプラーを茨戸川調査地点に設置した結果、底層の時間平均 $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度が上昇している期間を捉えることができた。
4. 底泥埋込型パッシブサンプラーにより、茨戸川調査地点の底泥－水界面付近のなめらかで分解能の高い鉛直方向 $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度分布が得られた。このデータから $\text{PO}_4\text{-P}$ 溶出速度を算出できた。
5. 茨戸川調査地点での $\text{PO}_4\text{-P}$ 溶出速度は7月に高く、底層の時間平均 $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度も7月から8月上旬に上昇していた。



- 水質改善対策の計画・実施・評価への活用（地点・時期の選定、効果検証など）
- 湖沼におけるリン循環や富栄養化機構のさらなる解明