Environment Research and Technology Development Fund Final Research Report

環境研究総合推進費 終了研究成果報告書

募 公 区分 : 革新型研究開発(若手枠) 研究実施期間: 令和3 (2021) 年度 ~ 令和5 (2023) 年度 号 課 題 番 : [5RF-2103] 体系的番号: (JPMEERF20215R03) 研究課題名: 「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 | Research Title: Development of a New Method for Determining Phosphorus Flux from Lake Sediments Using a Passive Sampler 研究代表者名: 羽深 昭 研究代表機関名: 北海道大学 研究分担機関名: 国立研究開発法人国立環境研究所 研 究 領域 : 安全確保領域 キーワード: 湖沼、富栄養化、リン酸態リン、茨戸川、霞ケ浦

令和6 (2024) 年5月

目	次
---	---

環境研究総合推進費 終了研究成果報告書1
[課題概要]
1. はじめに (研究背景等) 6
2. 研究開発目的
3. 研究目標7
4. 研究開発内容7
5. 結果及び考察
6. 目標の達成状況と環境政策等への貢献41
(1) 研究目標の達成状況41
(2) 研究成果の学術的意義と環境政策等への貢献43
7. 研究成果の発表状況
(1) 成果の件数
(2) 誌上発表
(3) 口頭発表
(4) 知的財産権
(5) 「国民との科学・技術対話」の実施47
(6) マスメディア等への公表・報道等48
(7) 研究成果による受賞48
(8) その他の成果発表48
8. 国際共研究等の状況
9. 研究者略歴
Abstract

[課題概要]

<課題情報>

公募区分:	革新型研究開発 (若手枠)
研究実施期間:	令和3 (2021) 年度 ~ 令和5 (2023) 年度
課題番号:	[5RF-2103]
研究課題:	「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」
研究代表者:	羽深昭(北海道大学、助教)
重点課題(主):	【重点課題⑮】大気・水・土壤等の環境管理・改善のための対策技術の高度化 及び評価・解明に関する研究
重点課題(副):	なし
行政要請研究テーマ (行政ニーズ):	非該当
研究領域:	安全確保領域

<キーワード>

湖沼	
富栄養化	
リン酸態リン	
茨戸川	
霞ケ浦	

<研究体制>

サブテーマ1「リン吸着フィルターと底泥直上設置型サンプラーの開発」

<サブテーマ1リーダー及び研究分担者>

機関名	部署名	役職名	氏名	参画期間
北海道大学	大学院工学研究 院環境工学部門	助教	羽深昭	

サブテーマ2「底泥埋込型サンプラーの開発とリン溶出モデルの構築」

<サブテーマ2リーダー及び研究分担者>

機関名	部署名	役職名	氏名	参画期間
国立研究開発法人 国立環境研究所	地域環境保全領 域	主任研究員	篠原隆一郎	

<サブテーマ2研究協力者>

機関名	部署名	役職名	氏名
国立研究開発法人国立環 境研究所	地域環境保全領域	室長	高津文人(2021~2023 年度)
国立研究開発法人国立環 境研究所	生物多様性領域	室長	松崎慎一郎(2021~ 2023年度)
国立研究開発法人国立環 境研究所	地域環境保全領域	主任研究員	渡邊未来(2021~2023 年度)
国立研究開発法人国立環 境研究所	地域環境保全領域	研究員	土屋健司 (2021~2023 年度)
国立研究開発法人国立環 境研究所	生物多様性領域	高度技能専門員	中川惠(2021~2023年 度)

<研究経費(間接経費を含む)>

年度	直接経費	間接経費	経費合計
2021	4,154千円	1,246千円	5,400千円
2022	4,154千円	1,246千円	5,400千円
2023	4,154千円	1,246千円	5,400千円
合計	12,462千円	3,738千円	16,200千円

<研究の要約>

近年、世界各地の湖沼で富栄養化に伴う有毒な植物プランクトンの発生が報告されている。その一 要因は湖水中リン濃度の上昇であり、湖沼底泥から湖水へ溶出するリンの影響が大きいと考えられてい る。そのため、底泥からのリン溶出評価が喫緊の課題となっている。本研究ではリン酸態リン(PO₄-P)を捕集し、その時間平均濃度を得られるパッシブサンプラーに着目した。開発したサンプラーを湖 沼現場に設置することで底泥からのリン溶出を評価した。パッシブサンプラーの核となる独自に開発し たリン吸着フィルターは優れたPO₄-P選択性と吸着容量を示し、1週間平均濃度として0.2~0.5 µg-P/L を推定可能であった(成果番号2)。パッシブサンプラーを取り付けた底泥直上設置型サンプラーを茨 戸湖に設置し、観測を行った。その結果、底泥直上の時間平均PO₄-P濃度の上昇、底泥直上と表層の時 間平均PO₄-P濃度の差から底泥からのリン溶出現象を捉えた(図22)。パッシブサンプラーを底泥ー水 界面にまたがって設置できる底泥埋込型サンプラーを茨戸湖と霞ケ浦に設置し、底泥ー水界面付近の PO₄-P濃度分布を明らかにした(図24、25、30)。さらに、得られたデータから底泥からのPO₄-P溶出速 度を算出した。得られた溶出速度は既存法で得られた値と同程度であった(図26)。また、底泥からの リン溶出速度の推定モデルを作成し、リン溶出に深く関連する湖水中の溶存酸素モデルも構築した(図 37、成果番号3、4)。本研究で開発したPO₄-Pパッシブサンプラーは湖沼、河川のPO₄-P濃度のモニタリ ングに活用できる。また、パッシブサンプラーを取り付けた底泥直上設置型サンプラーと底泥埋込型サ ンプラーを湖沼底層に設置することで、いつ・どこで・どのくらい湖沼底泥からリン溶出が起きている かを評価できる。これにより湖沼環境保全対策の計画・実施・効果検証に貢献できる。

1. はじめに(研究背景等)

湖沼富栄養化および、*Microcystis*に代表される植物プランクトンの異常増殖は、1980年代から問題 となっている。2000年代に一度はその問題が沈静化したものの、近年、世界中の湖で有毒な植物プラン クトンの再発生が報告されており、気候変動との関連が議論されている(Charlton *et al.*, 2018; Chen *et al.*, 2020; Robertson *et al.*, 2016)。その主要因はリン濃度の増加であると考えられてお り、世界各国でその供給源の解明が行われている。有力な仮説として、湖沼底泥から回帰するリン

(P)の寄与が大きいことが挙げられる。湖沼底泥に長年蓄積しているリンはLegacy-Pと言われ、底泥 から溶出するリンの溶出速度定量が課題となっている。Legacy-Pから発生するリン溶出を定量的に評価 できれば、湖沼におけるリン循環と富栄養化機構の解明につながる。また、適切な場所・時期における 効率的な水質改善対策(浚渫など)の計画・実施・効果検証に活用できることが期待される。

底泥からのリン溶出を定量的に評価する既存の方法は3つ存在する。1つ目は、河川流量や湖沼・河 川水中リン濃度を測定することでリンの流入負荷と流出負荷を算出し、物質収支から間接的に底泥から のリン溶出負荷を推定するものである。しかし、この手法を用いた場合、底泥からのリン溶出速度の空 間分布を把握することは困難である。2つ目は湖沼において円柱状底泥コア試料を採取し、実験室内で 溶出実験を行い、リン溶出速度を求めるものである。しかしながらこの方法は、実際の湖沼底層環境 (流速,水温,pH,溶存酸素濃度など)に応じた溶出速度を算出することが困難であり、リン溶出のポ テンシャルを把握するにとどまる。3つ目は、円柱状底泥コア試料を採取し、実験室で間隙水を鉛直方 向に分析・解析することで、リン溶出速度を求めるものである(図1)。しかし、この方法でも実際の

湖沼底層環境に応じた溶出速度を算出することは困難であり、実験手順も複雑である。さらに、波が発 達するような状況下では、現場において底泥を採取すること自体が不可能である。すなわち、実際の湖 沼底層環境に応じた底泥リン溶出速度算出が非常に難しいのが現状である。



図1. 円柱状底泥コア試料を採取し、リン溶出速度を算出する既存の方法の概要

参考文献:

Charlton, M.B., Bowes, M.J., Hutchins, M.G., Orr, H.G., Soley, R., Davison, P., 2018. Mapping eutrophication risk from climate change: future phosphorus concentrations in English rivers. Sci. Total Environ. 613, 1510–1526.

Chen, Q.Y., Ni, Z.K., Wang, S.R., Guo, Y., Liu, S.R., 2020. Climate change and human activities reduced the burial efficiency of nitrogen and phosphorus in sediment from Dianchi Lake, China. J. Clean. Prod. 274, 122839.

Robertson, D. M., Saad, D. A., Christiansen, D. E., Lorenz, D. J., 2016. Simulated impacts of climate change on phosphorus loading to Lake Michigan. J. Great Lakes Res. 42(3), 536-548.

6

2. 研究開発目的

本研究では上記した現状を打開するため、現場に設置可能なサンプラーを開発、活用することで底 泥からのリン溶出速度を推定する新手法を開発することを目的とした。サンプラー基盤材料には研究代 表者が過去に開発したリン吸着剤を用いる。当該リン吸着剤は生物利用性の最も高いリン酸態リン (P04-P)を選択的に吸着することがこれまでの研究で明らかになっている。

本研究課題全体の研究開発目的は、湖沼底層に設置可能な高リン選択性パッシブサンプラーを開発 し、それを用いた汎用的・実用的な底泥リン溶出速度推定法を開発することである。これを達成するた め、まずはパッシブサンプラーの基盤材料となるリン吸着フィルターを作製し、その性能を評価する。 並行して適用先である茨戸湖および霞ケ浦の水質モニタリングを実施する。つづいて、開発したリン吸 着フィルターを用いて時間平均リン濃度の推定を行い、その妥当性を検証する。その後、湖沼底泥から のリン溶出速度の算出に向け、2種類のサンプラーを開発し評価する。一つは底泥直上設置型サンプラ ーであり、鉛直方向のリン濃度勾配とその時間変化からリン溶出速度を推定する。もう一つは底泥埋込 型サンプラーであり、底泥直上水と底泥中のリンの濃度勾配から底泥リン溶出速度を推定する。

3. 研究目標

	高リン選択性パッシブサンプラーを作製し、これを湖沼底層に設置するこ
	とで底泥リン溶出速度を推定する汎用的・実用的手法を開発する.開発し
全体目標	た手法の妥当性を室内実験で検証した後,実際の湖沼での底泥リン溶出速
	度を推定し、その空間分布を明らかにする.

サブテーマ1	「リン吸着フィルターと底泥直上設置型サンプラーの開発」
サブテーマ1実施機関	北海道大学
サブテーマ1目標	リン濃度1 µg/Lまで定量可能なパッシブサンプラー用リン吸着フィルターを開発する.底泥直上設置型サンプラーハウジングを作製し,これに吸着フィルターを挟み込んだサンプラーを開発する.開発したサンプラーを用いて底泥リン溶出速度を推定し,室内実験により推定値の妥当性を検証する.

サブテーマ2	「底泥埋込型サンプラーの開発とリン溶出モデルの構築」
サブテーマ2実施機関	国立環境研究所
サブテーマ2目標	底泥埋込型サンプラーハウジングを作製し、サブテーマ1で作製したリン 吸着フィルターを挟み込んだサンプラーを開発する.開発したサンプラー を用いて底泥リン溶出速度を推定し、室内実験により推定値の妥当性を検 証する.得られた推定値を元にリン溶出の水平・鉛直2次元の数値計算モデ ルを構築する.

4. 研究開発内容

< 【サブテーマ1】「リン吸着フィルターと底泥直上設置型サンプラーの開発」の研究開発内容> パッシブサンプリングとは吸着剤の入ったパッシブサンプラーを水中に一定期間設置し、対象物質 をサンプリングする手法の事である。グラブサンプリングと比較してデータ代表性の高い時間平均濃度 が得られることが特徴である。また、設置期間中にサンプラー中に対象物質が濃縮していくため、低濃 度で存在する物質のサンプリングに有効である。本研究では開発したパッシブサンプラーで時間平均 P04-P濃度を取得し、この濃度データからリン溶出速度を推定することを目標としている。サブテーマ 1では、作製したリン吸着フィルターの基礎的性能を評価し、時間平均P04-P濃度の推定に必要な係数 であるサンプリングレートを求めた。作製したリン吸着フィルターとサンプリングレートの情報をサブ テーマ2に提供した。また、開発した時間平均濃度推定用のパッシブサンプラーをサブテーマ2で開発 したアンカーに取り付け、底泥直上設置型サンプラーとした。サブテーマ2で作製された底泥埋込型サ ンプラーと合わせて茨戸湖に設置し、その性能を現場で評価した。調査対象地点である茨戸湖において は湖水水質の高頻度モニタリング、水質および底泥分析、既存法による底泥からのP04-P溶出速度算出 も実施した。

4.1. リン吸着フィルターの作製とパッシブサンプラーの構成

パッシブサンプラーの基盤材料となるリン吸着フィルターを作製し、リン吸着容量の評価を行っ た。リン吸着剤として研究代表者が過去に開発した硫酸ジルコニウム界面活性剤メソ構造体

(Zirconium sulfate-surfactant micelle mesostructure: ZS) を用いた。作製したZSは目開き63 μ m のふるいに通したものを使用した。ポリスルフォン (Polysulfone: PSf) とポリビニルピロリドンを*N*メチルピロリドンに溶かし、この溶液内にZSを分散させたのち、非溶媒誘起相分離法でリン吸着フィルターを作製した (成果番号2)。フィルターの厚さは200 μ mである。作製したリン吸着フィルターを以降PSfZSシートと表記する。

作製したPSfZSシートのリン酸態リン (PO₄-P) 吸着容量を明らかにするため、回分式リン吸着実験を 行った。PSfZSシートを任意の大きさに切断し、吸着実験に用いた。PO₄-P溶液50 mLとPSfZSシートを遠 沈管に入れ、22℃の恒温庫内において振とう機を用いて150rpmで1日撹拌した。PO₄-P溶液の初期濃度は 0.33~3.34 mg-P/Lに、pHは7に調製したものを用いた。作製したPSfZSシートをサンプラーホルダー内 に固定し、パッシブサンプラーとした(図2)。パッシブサンプラーはChemcatcher[®]ホルダー(T.E Laboratories社)、拡散抑制用のポリエーテルスルホン (PES) 製メンブレンフィルター

(Supor[®]100;ポール社)、PSfZSシートで構成される。水と接するのは片側であり、PESメンブレンフ ィルター側からリンがサンプリングされる。水と接する面積は15.2 cm²、サンプラーの直径は約6 cmで ある。



4.2. 室内実験におけるリン吸着フィルターとパッシブサンプラーの性能評価

作製したパッシブサンプラーのP0₄-P選択性を明らかにするため、回分式吸着実験を行った。リン酸 イオン水溶液、5種類の陰イオン(Br⁻, Cl⁻, F⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻)を含む水溶液、炭酸水素イオン水溶液を 調製した。また、国際腐植物質学会より購入したスワニー川天然有機物(Natural Organic Matter: NOM)を用いてNOM水溶液を調製した。これら水溶液を混合・希釈し、回分式吸着実験に用いる溶液を作 製した。PO₄-P濃度は0.01 mMで一定とし、溶液のpHは7.0に調製した。作製した溶液を200 mLをビーカ ーに入れ、パッシブサンプラー3個を溶液内に浸漬させ、20℃で吸着実験を行った。PO₄-P初期濃度およ び吸着実験5日後の濃度をモリブデン青吸光光度法で定量し、PO₄-P吸着量を求めた。なお、他の陰イオ ン濃度はイオンクロマトグラフィー、炭酸水素イオン濃度およびNOM濃度は全有機炭素計を用いて定量 した。また、パッシブサンプラー間のPO₄-P吸着量のばらつきを明らかにするため、上記したPO₄-P選択 性試験とは別にPO₄-Pのみを含む溶液にパッシブサンプラー12個を浸漬させ、上記と同様の方法で吸着

実験を行った。

パッシブサンプラーを用いて時間平均P04-P濃度を算出するためにはパッシブサンプラーに捕集され たリンを脱着・回収し、定量する必要がある。そこで、PSfZSシートからのP04-P回収率を明らかにする ため、まずP04-Pを吸着したPSfZSシートを上記した回分式吸着実験と同様の方法で用意した。その後、 パッシブサンプラーからPSfZSシートを取り出し、NaOH水溶液(0.3 M)に浸漬し、20℃の恒温槽に入れ た。NaOH水溶液の液量(10 mLまたは50 mL)に関しても検討を行った。一定時間間隔で採水し、NaOH水 溶液中のP04-P濃度を定量した。定量値をもとにP04-P回収量を算出し、あらかじめ求めていたP04-P吸着 量からP04-P回収率を算出した。パッシブサンプラーによる時間平均P04-P濃度の算出には以下の式 (1)が用いられる。なお、この式はサンプリング対象物質であるP04-Pのサンプラーへの吸着量が時

間によって直線的に増加する領域で使用される。

$M_s = R_s \times C_{TWA} \times t = k_0 \times A \times C_{TWA} \times t \quad (1)$

ここで、 M_s はP0₄-P吸着量(μ g-P)、 R_s はサンプリングレートと呼ばれる係数(L/d)、 C_{TR4} は求めたい時間平均P0₄-P濃度(μ g-P/L)、tはサンプラーの設置時間(d)である。 R_s は物質移動係数 k_0 (10³ cm/d)とサンプラーの表面積A(cm²)の積である。すなわちパッシブサンプラーを用いて時間平均P0₄-P濃度を求めるためにはあらかじめ R_s 値を明らかにする必要がある。 R_s 値には水温とpH依存性があると予想されたため、P0₄-P濃度を一定に保つ流水式の実験系を構築し(図3)、P0₄-P吸着実験を行うことでRs値の水温およびpH依存性を明らかにした。P0₄-P溶液(0.16 mg-P/L)を連続的に10 Lのタンクに流量4.9 mL/minで供給し、かけ流した。タンクをウォータージャケットで覆うことで水温を一定に維持した。また、pHコントローラーを用い0.1 MのNaOH水溶液をタンク内に供給することでpHを一定に維持した。タンク内の水温とpHをセンサーロガーにより記録した。タンク内には6つのパッシブサンプラーを設置し、吸着実験に供した。タンク内は撹拌運を用いて連続的に撹拌し、サンプラー表面の流速を電磁流速計で計測し5 cm/sとなるよう撹拌速度を50rpmに設定した。吸着開始後、1、3、7日後に2つずつサンプラーを取り出した。PSfZSシートからP0₄-Pを脱着し、P0₄-P吸着量を算出した。実験期間中、毎日タンク内の溶液を採取し、P0₄-Pを定量することで、濃度が維持されているかを確認した。水温、pH条件を変化させ、吸着実験を複数条件で行った。また、流速を与えない条件下でも吸着実験を行った。



図3. サンプリングレート値を求めるためのかけ流し式リン吸着実験系

4.3. 茨戸湖のモニタリングとパッシブサンプラーの設置

作製したパッシブサンプラーを用いて時間平均P0₄-P濃度を算出できるかを明らかにするため、複数 個のパッシブサンプラーとpH/水温センサーロガーを茨戸湖調査地点1(図4)、下水処理場、屈斜路湖 (+43°56'07.35",+144°33'93.87")に設置した。茨戸湖調査地点1と屈斜路湖ではパッシブサンプラー とpH/水温センサーロガーをかごに入れ、かごをブイに結びつけて水深0.5 mの位置に設置した(図 5)。どちらの調査地点も水深は約1 mであるパッシブサンプリングと並行してグラブサンプリングも実施し、PO₄-P濃度および溶存態リン (Dissolved Phosphorus: DP) 濃度を定量することで両手法の濃度 を比較した。



図4. 茨戸湖における調査地点



図5. 茨戸湖調査地点1に設置した(a)設置物と(b)設置の様子

2021年4月から11月、2022年5月から10月、2023年5月から10月の間、月に1回から4回の頻度で調査船 から表流水と底層水を採取しリンの分画を行った。なお、調査船を使用した調査が上記期間となったの は茨戸湖が冬季に結氷するため、11月から3月は調査船を使用できないためである。結氷期期間にも湖 氷に穴をあけ、採水とパッシブサンプリングを実施した。リン形態はP04-P、溶存酸可溶性リン

(Dissolved Acid Hydrolysable Phosphorus: DAHP)、溶存有機態リン(Dissolved Organic Phosphorus: DOP)、懸濁無機態リン(Particulate Inorganic Phosphorus: PIP)、懸濁有機態リン

(Particulate Organic Phosphorus: POP)を定量した。その他にも透明度、水温、溶存酸素濃度、 pH、電気伝導度、懸濁物質濃度、クロロフィルa濃度、全有機炭素濃度、溶存有機炭素濃度、全窒素濃 度、溶存窒素濃度、無機カチオン及びアニオン濃度、金属元素濃度を測定した。また、採泥も行い、底 泥の含水率および空隙率を求めた。2022年度と2023年度は底泥コア試料の採取も行い、既存の底泥コア をスライスする方法を実施し、Fickの第一法則(式(2)~(4))を用いてPO₄-P溶出速度を算出した

(Krom and Berner, 1980; Li and Gregory, 1974; Zhang $\it et~al.$, 2013) $_{\circ}$

$$J_{PO_4-P} = -\varphi D_{PO_4-P} \frac{\partial C_{PO_4-P}}{\partial y}, \quad (2)$$

 $D_{PO_4-P} = \varphi^2 D_0 \quad (\varphi > 0.7), \quad (3)$

 $D_0 = 7.34 + 0.16(T - 25), \quad (4)$

ここで J_{P04-P} はP0₄-P溶出速度(μ g-P/cm²/sec)、 φ は底泥の空隙率(-)、 D_{P04-P} はリン酸イオンの拡散 係数(cm²/sec)、Cは底泥間隙水中のP0₄-P濃度(μ g-P/cm³)、yは底泥-水界面からの底泥深さ (cm)、 D_0 は自己拡散係数(cm²/sec)、Tは泥温(°C)である。深さ方向に1 cm間隔でスライスした底 泥コア試料から間隙水を得たのち、P0₄-P濃度を定量することで、底泥-水界面付近の濃度勾配を求 め、P0₄-P溶出速度を算出した。

底泥直上設置型サンプラーに関して、後述するサブテーマ2において作製したアンカーを活用して 作製した。縦横約60 cm、高さ約50 cmで組み立てたアングル(重さ約10 kg)の上面に金網を取り付け てアンカーとした。これに水産用コンポーズとワイヤーロープを取り付け、ワイヤーロープの末端に ブイを取り付けた。金網部分が底泥 - 水界面に接し、アンカーが静止するように設計した。底泥直上 40 cmのコンポーズ部分と水深50 cmの計2か所それぞれにパッシブサンプラー3個とpH/水温センサーロ ガーを取り付けた。また底泥直上40 cmには溶存酸素(Dissolved Oxygen: D0)センサーロガーも取り 付けた。センサーロガーのデータ取得間隔は10分とした。以上の装置を底泥直上設置型サンプラーと した(図6)。この底泥直上設置型サンプラーを2022年度および2023年度の5月から11月に茨戸湖調査 地点2に、2023年8月には茨戸湖調査地点3にも設置した(図4)。調査地点2と地点3の水深はそれぞれ5 m、8 mである。設置期間中は約2週間に1回パッシブサンプラーを回収し、新たなパッシブサンプラー を取り付けた。パッシブサンプラーとともに設置したpH/水温センサーロガーで取得したpH、水温のデ ータから設置期間中の平均値を求めた。これら平均pHと平均水温からR₈を求めた。回収したパッシブサ ンプラー内からPSfZSシートを取り出してPO4-Pを脱着し、PO4-P吸着量を求めた後に時間平均PO4-P濃度 を算出した。



図6. 茨戸湖調査地点2と3に設置した底泥直上設置型サンプラーの(a) 概略図と(b) 写真

直径8 cmの透明塩ビ管の下にステンレス製の管を重りとして取り付け、底泥-水界面でサンプラー が静置するよう、透明塩ビとステンレス板で作製した固定翼を取り付けた。透明塩ビ部分に縦約10 cm、横幅約20 cmのPSfZSシートとPESメンブレンフィルターを巻き付け、これを底泥埋込型サンプラー とした。サンプラーにはペンダント型の温度ロガーを取り付け、10分間隔で水温とで泥温をモニタリン グした。2023年5月から10月にかけて茨戸湖調査地点2に毎月底泥埋込型サンプラーを設置した(図 7)。設置期間は約1週間とし、湖水と底泥間隙水中のP04-Pをパッシブサンプリングした。回収したパ ッシブサンプラー内からPSfZSシートを取り出し、鉛直方向に0.5 cm間隔、水平方向は2 cm間隔でシートを切断し、各シート片からP04-Pを脱着し、P04-P吸着量を求めた。底泥埋込型サンプラーに取り付けた温度ロガーで得られた温度データと、前述した採泥時に得られたpHからRsを算出し、時間平均P04-P 濃度を推定した。得られた鉛直方向のP04-P濃度分布から前述した方法と同様にP04-P溶出速度を算出した。



図7. 茨戸湖調査地点2と3に設置した底泥埋込型サンプラーの(a) 概略図及び(b, c) 写真

参考文献:

Krom, M.D. and Berner, R.A., 1980. The diffusion coefficients of sulfate, ammonium, and phosphate ions in anoxic marine sediments. Limnol. Oceanogr. 25(2), 327-337.

Li, Y.H. and Gregory, S., 1974. Diffusion of ions in sea water and in deep-sea sediments. 38(5), 703-714.

Zhang, L., Wang, L., Yin, K., Lü, Y., Zhang, D., Yang, Y., Huang, X., 2013. Pore water nutrient characteristics and the fluxes across the sediment in the Pearl River estuary and adjacent waters, China. Estuar. Coast. Shelf Sci. 133, 182-192.

< 【サブテーマ2】「底泥埋込型サンプラーの開発とリン溶出モデルの構築」の研究開発内容> サブテーマ2では、研究対象を霞ケ浦とし、主に以下の項目について研究開発を行った。

- パッシブサンプラーを装着可能な新しいブイ観測システムの開発
- 霞ヶ浦における高頻度観測
- 鉛直一次元モデルの開発
- 熱波が発生した際の溶存酸素濃度の変動に関する研究
- 底泥リン溶出モデルの構築とパッシブサンプラーを用いたリン溶出速度推定との比較
- パッシブサンプラーを用いた際の誤差推定について

パッシブサンプラーを装着可能なブイ観測システム(底泥埋込型サンプラー)に関しては、サブテーマ 1と共有した。

4.4. 新しいブイ観測システムの構築と、霞ヶ浦における高頻度モニタリング

2021年度は霞ケ浦の高頻度モニタリングを行うことを中心に研究を行った。特に、サンプラー設置 現場の水質、底泥性状を把握することを目的とした。霞ヶ浦における恋瀬川の河口から3点においてブ イを設置し(図8)、水温の鉛直分布及び、底泥から約10 cmの地点における溶存酸素濃度を連続モニタ リングした。水温については、50 cm毎、10分間隔でモニタリングを行い、溶存酸素濃度に関しては、 表層60 cm、最下層(350 cm)及び、図9に示すアンカーを用いて、底面から30 cmの地点でモニタリング を行った。

まずは、霞ヶ浦の3地点にブイを設置するため、特にパッシブサンプラーを取り付け可能なブイを作 製した。パッシブサンプラーは底泥直上からの距離を正確な地点に取り付けることが必要であるため、 アンカーの開発を行った。アンカーは、L字型の鉄骨で作製した(図10)。白色のアンカー部品を使用 することによって底面を基準とした設置地点が判別可能なものを作製した。



図8. 霞ヶ浦におけるブイ設置場所



図9. 霞ヶ浦に設置した新しいアンカーシステムの写真. これにパッシブサンプラーを取り付けること で底泥埋込型サンプラーとして使用できる



図10. アンカーシステムに取り付けたパッシブサンプラーとセンサーロガーの写真

4.5. 底泥埋込型サンプラーを用いたリン溶出速度推定

新しいアンカーシステムを用いて設置したパッシブサンプラーについて、サンプラー回収後に図11 のようにPSfZSシートを格子状に裁断し、それぞれについて抽出を行った。抽出溶媒、抽出時間などに ついてはサブテーマ1から提供された方法に準拠して行った。抽出されたリンについてはモリブデン青 法を用いて定量した。PO₄-P溶出速度の推定については、パッシブサンプラーを用いて得られた底面直 上・直下のPO₄-P濃度を使用して、サブテーマ1と同様にFickの第一法則を用いて推定した。



図11. パッシブサンプラー内のPSfZSシートを格子状に切断して計測を行った様子

4.6. 溶存酸素を対象とした浅い湖沼のモデル開発

リンの動態に対する溶存酸素の影響がよく知られているため、底泥からリンの溶出現象を明らかに するためには、特に底層溶存酸素濃度の支配要因を明らかにする必要がある。特に底面直上の溶存酸素 濃度決定要因を求めるために、鉛直一次元モデルを構築した(図12)。本研究においては、Henderson-Sellers (1985)をベースにした鉛直一次元モデルを構築した。詳細については表1および2に示すが、基 礎方程式は以下の通りである:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left(K_z \frac{\partial T}{\partial z} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{Q_{net}}{\rho_w c_p} \right),$$

(5)

ここで*T*は水温(℃)、zは深度(m)、*K*_zは鉛直渦拡散係数(m² s⁻¹)、 Q_{net} は水面における熱量(J m⁻² s⁻¹)、 ρ_{*} は水の密度(kg m⁻³)、 c_{p} は水の比熱(J kg⁻¹ K⁻¹)である。水面における熱収支(Q_{net})を以下に示す:

[5RF-2103]

$$Q_{net} = R_{sw} + R_l + R_{sn} + R_{la}$$

(6)

ここで R_{sr} は短波放射量、 R_{l} は長波放射量、 R_{sn} は顕熱輸送量、 R_{la} は潜熱輸送量である。我々が独自で観測した気象データを活用し、熱収支を計算した。また、鉛直渦拡散係数(K_{z})に関しては、Munk and Andersen (1948)をベースとした、中村ら(1989)に準拠したものを用いた:

$$K_z = \nu_0 \frac{1.0}{(1.0 + \alpha R_i)^{\beta}}$$

10

(7)

ここで ν_{o} は中立状態の渦拡散係数、 $\alpha = 10/3$, $\beta = 3/2$ を用いた。中立状態の鉛直渦拡散係数は、以下 で求めた:

$$v_0 = \kappa u_* z \cdot \exp(-kz)$$

(8)

(10)

ここで κ はカルマン係数、u_{*}は水面における摩擦速度、zは水深、kは減衰係数である。成層不安定の場合、つまり、リチャードソン数が負の値を取る場合には強制対流させ、計算を行った。溶存酸素濃度に関しては、鉛直一次元のモデルを用いて、以下の式で表される:

$$\frac{\partial \mathcal{C}_{DO}}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left(K_z \frac{\partial \mathcal{C}_{DO}}{\partial z} \right) + \sum R_{DO},\tag{9}$$

ここで C_{DO} は溶存酸素濃度、 K_z は鉛直渦拡散係数、 R_{DO} は単位時間当たりにおける溶存酸素濃度の濃度変化である。 R_{DO} については、以下のように表される(図12):

$$R = P_{DO} - R_{DO} - NIT - BOD,$$

ここで P_{D0} は植物プランクトンの光合成による溶存酸素の供給、 R_{D0} は植物プランクトンの呼吸による溶存酸素の消費、NITは硝化に伴う消費、BODは有機物による消費である。鉛直のグリッドとして、等間隔のグリッド幅を0.1mとし、時間ステップを60秒とした。植物プランクトン量に関しては、高頻度観測で得られた10分毎のクロロフィルaのデータを直接入力して計算を行った。光合成速度については、Shinohara *et al.* (2022)の式を用いた(成果番号3)。これらの条件で、式(5),(9)に関して、陰解法を用いて計算した。



図12. 作成した熱収支モデルと溶存酸素モデルの概略図

溶存酸素濃度に関して、水面及び底面における境界条件は以下の式で設定を行った。

$$K_{DO}\left(\frac{\partial C_{DO}}{\partial z}\right)\Big|_{surface} = \frac{wu^2(O_a - DO_{top})}{\left(\frac{Sc}{660}\right)^{0.5}},\tag{11}$$

$$K_{DO}\left(\frac{\partial c_{DO}}{\partial z}\right)\Big|_{bottom} = -s_{up}\theta_s^{T-20},\tag{12}$$

ここで、 K_{Do} は溶存酸素の渦拡散係数、 C_{Do} はDO濃度、zは水深、wはWanninkhof's equationによる係数 (=7.22×10⁻²) (Wanninkhof, 1992) 、 O_a は飽和DO濃度、 DO_{top} は0[~]10cm表層におけるDO濃度、 S_c は溶存酸 素のシュミット数、 s_{up} は底泥のDO消費速度(=0.90) (Shimotori *et al.*, 2021)、 θ_s は温度の増加係数 である(=1.2; dimensionless). 飽和DO濃度 (O_a ; gO_2 m⁻³)は水温に合わせて以下の式であらわされる (Saito *et al.*, 1983):

$$O_a = 14.536 - 4.049T + 8.520T^2 - 1.123T^3 + 6.340T^4.$$
(13)

溶存酸素に関するシュミット数(S_c) についてはWanninkhof (1992)に準拠した:

$$S_c = 0.9 \cdot (1953.4 - 128.0T + 3.9918T^2 - 0.050091T^3). \tag{14}$$

また、水面が冷却された場合、対流が発生するが、水面~ある水深の水が同じ密度になるまで均一に混 ざると仮定して計算を行った。水の密度に関しては、以下の式で表した(Tanaka *et al.*, 2001):

$$\rho_w = a_5 \left[1 - \frac{\left((T+a_1)^2 (T+a_2) \right)}{a_3 (T+a_4)} \right] \tag{15}$$

 $a_1 = -3.983035$, $a_2 = 301.797$, $a_3 = 522528.9$, $a_4 = 69.34881$, $a_5 = 999.97495$

表1. 水温・熱収支・溶存酸素モデルの詳細

水温に関するモデル	熱収支に関するモデル	溶存酸素モデル
$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left(K_z \frac{\partial T}{\partial z} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{Q}{\rho_w c_p} \right)$	$Q = R_{sw} + R_l + R_{sn} + R_{la}$	$\frac{\partial C_{DO}}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left(K_{DO} \frac{\partial C_{DO}}{\partial z} \right) + \sum R$
$K_z = \kappa z w_{s*} exp \left(-k_* z\right) \frac{1.0}{(1.0 + \alpha R_i)^{\beta}}$	$R_{sw} = (1 - \alpha)S_w$	$K_{DO} = K_z$
$w_{S*} = \sqrt{\frac{\rho_a}{\rho_w} C_D U^2}$	$R_l = R_{ld} - R_{lu}$	$R = P_{DO} - R_{DO} - BOD$
$R_{i} = \frac{1}{20} \left[-1 + \left\{ 1 + \frac{40N^{2}\kappa^{2}z^{2}}{w_{s*}^{2}exp(-2k_{*}z)} \right\} \right]$	$R_{ld} = \varepsilon_a \sigma T_a^4$	$P_{DO} = C_{chla} \cdot \theta_1^{T-20} \cdot P_{max} \frac{I}{E_k} \left[1 + \left(\frac{I}{E_k}\right)^2 \right]^{-0.5}$
$N^2 = -\frac{g}{\rho_w} \frac{\partial \rho_w}{\partial z}$	$ \begin{aligned} &\stackrel{\epsilon_a}{=} (1.0 - CC^{2.796}) \\ &\times 1.24 \left(\frac{e_a}{AT + 273.15}\right)^{\frac{1}{7}} \\ &+ 0.955CC^{2.796} \end{aligned} $	$E_k = 237 \cdot \theta_1^{T-20}$
$k_* = 0.51 \frac{\sin\varphi}{U}$	$CC = 1 - \left(\frac{1 - \bar{r}}{1 - r_c}\right)^{\frac{1}{2}}$ $R_{lu} = -\varepsilon \sigma T_{\Box}^{4}$ $R_{sn} = -c_{pa}\rho_a C_H U(T - T_a)$ $R_{la} = -\rho_a l C_E U(q_{sat} - q)$	$R_{DO} = k_r \cdot \theta_2^{T-20} \cdot C_{chla}$ $BOD = 0.22 \cdot C_{DO}$
パラメータ	パラメータ	パラメータ
T:水温 (°C)	R _{sw} : 短波放射 (W m ⁻²)	C _{D0} : DO濃度 (g m ⁻³)
t: 時間	R _I : 長波放射 (W m ⁻²)	K _{DO} : DOの拡散係数(m ² s ⁻¹)
z: 水深	R _{id} : 下向き長波放射 (W m ⁻²)	P _{DO} : 光合成によるDO生産速度 (gO ₂ m ⁻³ d ⁻¹)
K _z : 鉛直渦拡散係数	R _{lu} : 上向き長波放射(W m ⁻²)	E _k : 光合成速度の係数 (mmol photons m ⁻² s ⁻¹)
Q: 水面における熱量	R _{sn} : 顕熱輸送(W m ⁻²)	R _{oo} : 植物プランクトンによる呼吸速度 (g m ⁻³ d ⁻¹)
r _w : 水の密度	R _{Ia} : 潜熱輸送 (W m ⁻²)	BOD: 生物学的酸素要求量(g m ⁻³ d ⁻¹)
r』:空気の密度	S _w : 全天日射量 (W m ⁻²)	C _{chla} : chlorophyll a 濃度(g m ⁻³)
c _p : 水の比熱	ε _a : 下向き長波放射の射出率	q1: 温度による光合成速度の係数
w _s .: 水面における摩擦速度	σ: ステファンボルツマン係数 (kg s ⁻³ K ⁻⁴)	P _{max} :最大光合成速度 (gO ₂ m ⁻³ d ⁻¹)
κ: カルマン係数	CC: 雲量	k,: 呼吸速度(d ⁻¹)
Ri: リチャードソン数	e _a : 蒸気圧	θ₂: 温度による呼吸速度の係数
α: 鉛直渦動粘性係数の定数	r _c : 相対湿度の閾値	
β: 鉛直渦動粘性係数の定数	<i>ī</i> :相対湿度	
U: 風速 (m s ⁻¹)	ε: 上向き長波放射の射出率	
C _D : 摩擦係数	ref: アルベド	
N: ブルントーバイサラ振動数	AT: 気温 (°C)	
k*: 摩擦速度の減衰係数	c _{pa} : 定圧比熱 (J kg ⁻¹ K ⁻¹)	
∲: 緯度	C _H , C _E : バルクの輸送係数	
	I: 潜熱 (J kg ⁻¹)	
	q _{sat} : 飽和比湿	
	q: 比湿	

表2. モデルに使用したパラメータの値一覧

パラ	メータ	值
水温モデルの係数		
$\rho_{\rm a}$	空気の密度(kg m ⁻³)	1. 2
Cp	水の比熱 (J kg ⁻¹ K ⁻¹)	4186
k	カルマン係数	0. 4
α	渦動粘性係数の係数1	10/3
β	渦動粘性係数の係数2	3/2
CD	摩擦係数	$\begin{array}{llllllllllllllllllllllllllllllllllll$
熱収	支モデル	
σ	ステファンボルツマン係数(kg s ⁻³ K ⁻⁴)	5.67037442 \times 10 ⁻⁸
r_{c}	相対湿度の閾値	0.1
е	上向き長波放射の射出率	0.98
$C_{\rm H}$	顕熱輸送フラックスのバルクの輸送係数	$1.2 \times 10^{-3} (u \le 5.0 \text{ m s}^{-1})$
		$1.3 \times 10^{-3} \ (u > 5.0 \ m \ s^{-1})$
$C_{\rm E}$	潜熱輸送フラックスのバルクの輸送係数	=C _H
1	潜熱 (J kg ⁻¹)	2.5 \times 10 ⁶ -2400T
D0 model		
K_{DO}	D0の鉛直渦動粘性係数 (m ² s ⁻¹)	=Kz
θ_1	光合成における水温による係数	1.04
θ_2	呼吸における水温による係数	1.08
P_{max}	最大光合成速度 (gO2 m ⁻³ h ⁻¹)	23. 0

4.7. 熱波が発生した際の溶存酸素濃度低下要因の検証

作成したモデルを用いて2022年に発生した熱波に伴う底層溶存酸素濃度低下要因について検証を行った。気象データについては、霞ヶ浦に設置してある水資源機構所有のタワーに気象計を設置し、5分毎のインプットを行った。式(10)において、硝化に伴う消費についてはさほど大きくないと仮定し、0として計算を行った。

4.8. 底泥リン溶出モデルの構築と、パッシブサンプラーを用いた際の比較

底泥におけるリン溶出モデルを構築するため、2013から2015年に国立環境研究所湖沼河川環境研究 室で行った底泥コア試料のデータを用いて底泥溶出速度を推定し、それらについて一般化線形モデルを 用いて底泥溶出速度推定モデルを構築した。また、高頻度観測を用いて得られた水温、溶存酸素、pHな どのデータから、2022年における底泥からのリン溶出速度を推定した。また、パッシブサンプラーで得 られたリン溶出速度と比較した。

[5RF-2103]

参考文献:

Henderson-Sellers, B., 1985. New formulation of eddy diffusion thermocline models, Appl. Math. Model. 9(6), 441-446.

Munk, W.H. and Anderson, E.R., 1948. Notes on a theory of the thermocline, J. Mar. Res. 7, 276-295.

Saito, H., Uchiyama, H., Tanaka, T., 1983. A measurement of oxygen solubility in pure water, Japan journal of water pollution research 6(4), 237-244.

Shimotori, K., Yamamoto, H., Imai, A., Kohzu, A., Okamoto, T., 2021. Development of a new high-throughput and small-size method for measuring sediment oxygen demand in lakes, J. Soils Sediments. 21, 1222-1231.

Shinohara, R., Matsuzaki, S.S., Nakagawa, M., Tsuchiya, K., Kohzu, A. 2022. Does increased springtime solar radiation also increase primary production? J. Plankton Res. 44(4), 496-506.

Tanaka, M., Girard, G., Davis, R., Peuto, A., Bignell, N., 2001. Recommended table for the density of water between 0°C and 40°C based on recent experimental reports, Metrologia 38, 301.

Wanninkhof, R., 1992. Relationship between wind speed and gas exchange over the ocean, J. Geophys. Res. Oceans 97(C5), 7373-7382.

中村 由行, 西田 克司, 早川 典生, 西村 肇 (1989) 沿岸海域における鉛直拡散係数の推定法に関 する研究. 36, 809-813.

5. 結果及び考察

< 【サブテーマ1】「リン吸着フィルターと底泥直上設置型サンプラーの開発」結果及び考察> 5.1. リン吸着フィルターとパッシブサンプラーの性能

開発したPSfZSシートのPO₄-P吸着等温線をラングミュアの吸着等温式でフィッティングした結果(図 13, r² = 0.989)、飽和PO₄-P吸着量として23.9 μg-P/cm²が得られた。この吸着容量は既報のPO₄-P捕 集剤と比較して高い値である(成果番号2)。



図13. PSfZSシートのPO₄-P吸着等温線

5種の陰イオン (Br⁻、Cl⁻、F⁻、NO₃⁻、SO₄²⁻) がPO₄-P (0.01 mM) に対し最大で300モル当量と高濃度 に共存していた場合でも、サンプラーへのPO₄-P吸着量の有意な低下は見られず、開発したサンプラー の高いPO₄-P選択性が示された (図14)。しかしながら、HCO₃⁻ (9 mg-C/L = 0.75 mM) がPO₄-P (0.01 mM) に対し75モル当量以上存在するとPO₄-P吸着量の低下がみられた。これはHCO₃-により吸着サイトが 埋まったためだと考えられる。また、NOMが共存してもPO₄-P吸着量は変化せず、NOMはPO₄-P吸着に対し 阻害とはならないことが示された(成果番号2)。



図14. (a) 5種の陰イオン (Br⁻、Cl⁻、F⁻、NO₃⁻、SO₄²⁻)、(b) NOM、(c) 炭酸水素イオン共存下での パッシブサンプラーへのPO₄-P吸着量

パッシブサンプラー間のP0₄-P吸着量のばらつきを調べた結果、誤差は3%であり(図15)、精度の高 いパッシブサンプラーが作製できたといえる。P0₄-P回収率は浸漬時間とともに増加し、6時間後には 93%に達した(図16)。その後24時間後の回収率は95%となり、高い回収率を示した。以上の結果から、 吸着したP0₄-Pは簡易な方法で高効率に脱着できることが示された。



図15. パッシブサンプラーへのPO₄-P吸着量のばらつき (n = 12)



図16. PSfZSシートからのPO₄-P回収率の時間変化

かけ流し式P0₄-P吸着実験におけるサンプラーへのP0₄-P吸着量の時間変化を調べた結果、水温が高い ほどP0₄-P吸着量の増加速度が高いことが分かる(図17および図18)。これは水温が上がると分子拡散 係数が増加するためである。また、pHは6.4から9.7の範囲でpHが高くなるほどP0₄-P吸着量の増加は緩 やかとなった。PSfZSシートに使用したリン吸着剤であるZSはリン酸イオンの中でも特にH₂P0₄-への親和 性が高く(Furuya *et al.*, 2017; Pitakteeratham *et al.*, 2013)、このようなpH依存性が表れたと考 えられる。P0₄-P吸着量は3日目までは直線的に増加したが、7日目のプロットは線形関係から外れた。 そこで、3日目までのデータを使用し、P0₄-P吸着量(M_s)を水槽内のP0₄-P濃度(C_{TWA})で除した。その 直線の傾きがサンプリングレート(R_s)を表しており、R_s値とk₀値の一覧を表3に示す。底泥埋込型サン プラーの設置に際しては、底泥内の流速がゼロと仮定し、流速を与えない条件でも同様の吸着実験を行 いR_s値とk₀値を求めた(図19)。



図17. PO₄-P濃度を一定にし,流速を与えてかけ流し吸着実験を行った際のパッシブサンプラーへの PO₄-P吸着量の時間変化((a) 水温, (b) pHの影響)



図18. PO₄-P濃度を一定にし、流速を与えずにかけ流し吸着実験を行った際のパッシブサンプラーへの PO₄-P吸着量の時間変化((a)水温、(b)pHの影響)

表3. 室内実験で得られた異なる水温とpH条件下でのRs値

	水温(℃)	рН (—)	$k_0 (cm/d)$	R_s (L/d)
流速あり(5 cm/s)	8.1	7.1	5.12	0.710×10^{-1}
	14.8	7.1	7.93	1.10×10^{-1}
	22.2	7.3	7.98	1.11×10^{-1}
	29.2	7.1	10.1	1.39×10^{-1}
	21.8	4.1	12.0	1.66×10^{-1}
	22.0	5.3	10.3	1.42×10^{-1}
	21.5	6.4	8.84	1.23×10^{-1}
	22.2	7.8	7.51	1.04×10^{-1}
	22.1	8.6	6.67	0.924×10^{-1}
	22.5	9.0	6.65	0.921×10^{-1}
	22.1	9.7	3.80	0.527 \times 10 ⁻¹
流速なし	4.5	6.9	5.80	0.803×10^{-1}
	15.7	7.3	9.18	1.27×10^{-1}
	21.8	7.2	11.1	1.54×10^{-1}
	32.1	7.3	15.1	2.08×10^{-1}
	22.0	3.7	11.8	1.63×10^{-1}
	22.1	4.8	11.6	1.61×10^{-1}
	21.3	6.3	9.50	1.31×10^{-1}
	21.8	7.9	6.85	0.949×10^{-1}
	22.2	9.0	4.26	0.590×10^{-1}
	21.5	10.2	2.55	0.353 \times 10 ⁻¹

得られたR_s値と水温、pHに関して重回帰分析を行い、式16と式17を得た。この式からサンプラー設置 場所の水温(℃)、pHを計測することにより、k₀値とR_s値を求めることが可能となった。

流速がある場合: $k_0 = 2.05 \times 10^{-4} \times$ 水温 - 1.29 × 10⁻³ × pH + 1.29 × 10⁻² (16)

流速がない場合: $k_0 = 2.77 \times 10^{-4} \times$ 水温 - 1.45 × 10⁻³ × pH + 1.33 × 10⁻² (17)

回分式PO₄-P吸着実験において共存するHCO₃⁻がパッシブサンプラーへのPO₄-P吸着量に影響を与えた。 そこで、HCO₃⁻がR_sに与える影響を明らかにするため、かけ流し吸着実験も実施した。その結果HCO₃⁻が 共存した系においてもR_sは低下せず、影響は少ないことが分かった(図19)。また、開発したパッシブ サンプラーが海水中でも使用できるかを確認するため、NaC1を添加した系も用意した。その結果、NaC1 を含む溶液中でもR_sは低下しなかった(図19)。本研究では淡水域を研究対象としたが、開発したパッシブサンプラーは海水域でも使用できる可能性がある。



図19. PO₄-P濃度を一定にし、流速を与えずにかけ流し吸着実験を行った際のパッシブサンプラーへの PO₄-P吸着量の時間変化((a) HCO_3^- , (b) NaC1の影響)

パッシブサンプラーを下水処理場、茨戸湖調査地点1、屈斜路湖に設置し、時間平均P0,-P濃度を求め た(図20)。合わせて設置したとpH/水温センサーロガーでモニタリングしたpHと水温の平均値からR。 を算出した。下水処理場でパッシブサンプラーを塩素処理水に暴露した結果、3日間平均および7日間平 均P0₄-P濃度はそれぞれ、293 μ g-P/L、166 μ g-P/Lと算出された。これはグラブサンプリングの平均 値と整合性のある結果であり、特に3日間平均濃度はグラブサンプリングの平均値(279 μg-P/L)とよ く一致していた。7日間平均値もP04-P濃度の低下を反映し、低い値となった。茨戸湖調査地点1の7日 間平均P0₄-P濃度は3.14 μg-P/Lであった。なお、PSfZSシートからP0₄-Pを回収した脱着液中のP0₄-P濃 度は42.5 μg-P/Lであり、モリブデン青法で十分定量可能であった。このことからパッシブサンプラー を活用することで、水中に低濃度で存在するPO₄-Pをパッシブサンプラー中のPSfZSシート内に濃縮で き、回収後に容易に定量できることが示された。設置期間中の茨戸湖調査地点1のグラブサンプリング を行った結果、PO₄-P濃度の平均は5.64 μg-P/Lであった。しかしながらこれらグラブサンプリングで 得られた値はモリブデン青法の定量下限値以下の値であった。したがって、グラブサンプリングした試 料の濃度データは参考値であるが、モリブデン青法がP04-P以外のリン形態(溶存有機態リンや溶存無 機縮合態リン)を含めて定量しうる方法であることも考慮すると、パッシブサンプリングで得られた濃 度値は妥当なものであったと考えられる。屈斜路湖にパッシブサンプラーを設置した結果、50日平均お よび36日平均P0₄-P濃度はグラブサンプリングした試料中の溶存態P濃度を大きく下回った。これはパッ シブサンプラーへのP04-P吸着が平衡に達してしまったためだと考えられる。これに対して14日間平均 P0₄-P濃度は1.22 µg-P/Lであり、グラブサンプリングの結果とよく一致した。なお、屈斜路湖はP濃度 が非常に低い貧栄養湖であり、モリブデン青法でPO₄-Pは検出できなかったため、誘導結合プラズマ質 量分析法で溶存態P濃度のみ定量した。以上の結果から、開発したパッシブサンプラーは低濃度域で時 間変動するPO₄-P濃度に対してその時間平均濃度を推定できることが明らかとなった。また、室内実験 で得られたR_s値の範囲が5.27×10⁻² L/dから1.66×10⁻¹ L/dであったことを考慮すると、パッシブサンプ リング法による1週間平均P0,-P濃度の定量下限値は0.172 ug-P/Lから0.542 ug-P/Lであり、これによ り研究目標の1つであったリン濃度1 μg-P/Lまで定量可能なパッシブサンプラー用リン吸着フィルター の開発を達成した。以上により構築した時間平均P04-P濃度の推定方法を図21に示す。



図20. (a)下水処理場、(b)茨戸湖調査地点1、 ブサンプリングで得られたリン濃度の比較

(b) 茨戸湖調査地点1、(c) 屈斜路湖におけるパッシブサンプリングとグラ



参考文献:

Furuya, K., Hafuka, A., Kuroiwa, M., Satoh, H., Watanabe, Y., Yamamura, H., 2017. Development of novel polysulfone membranes with embedded zirconium sulfate-surfactant micelle mesostructure for phosphate recovery from water through membrane filtration. Water Res. 124, 521-526. Pitakteeratham, N., Hafuka, A., Satoh, H., Watanabe, Y., 2013. High efficiency removal of phosphate from water by zirconium sulfate-surfactant micelle mesostructure immobilized on polymer matrix. Water Res. 47(11), 3583-3590.

<u>5.2. 茨戸湖におけるPO₄-Pのパッシブサンプリング</u>

茨戸湖の調査地点2の底層D0は2022年の7月上旬から8月上旬にかけて低い値を示し、ゼロとなってい る期間が見られた(図22)。2023年は6月下旬から8月下旬にかけDOがゼロとなっている期間が見られ た。水温とpHは底層よりも表層での変動が大きかった。5月下旬から底層と上層での水温差が見られ、 徐々に水温は上昇し、2022年は8月上旬で最も高く、2023年は9月上旬が最も高かった。両年とも9月以 降は底層と上層との水温差はほぼみられなくなった。モニタリングした水温とpHからパッシブサンプラ ー設置期間中のR_s値を算出し、時間平均PO₄-P濃度を求めた。グラブサンプリングとモリブデン青法で 得られるPO₄-Pの定量下限は約10 μg-P/Lであるが、それ以下の低濃度のPO₄-Pに対してその季節変動を 捉えることに成功した。底層DOが低い期間には底層の時間平均P04-P濃度が上昇し、上層の濃度と比較 しても高い値を示した。以上の結果は底泥からのP04-P溶出を示唆するものであり、底泥直上設置型パ ッシブサンプラーの設置により低濃度で存在するPO₄-Pの時間平均濃度とその季節変動を捉えることに 成功した。なお、得られた時間平均P04-P濃度データから底泥からのP04-P溶出速度を求める推定式の構 築を試みたが、前提条件や境界条件の設定に課題が残り、推定式の提案には至らなかった。しかしなが ら前述したように開発した底泥直上設置型サンプラーはサンプラー入れ替え前後の底層の時間平均P04-P濃度の上昇、あるいは底層と上層の時間平均P04-P濃度の差から、底泥からのリン溶出現象を捉えるこ とができるサンプラーとなった。また、グラブサンプリングでは捉えられない低濃度で時間変動する底 層のP0₄-P濃度に対して、時間平均的にどの程度のP0₄-P濃度となっているのかを明らかにすることがで きる。



図22. 茨戸湖地点2における上層水(水深50 cm)と底層水(底泥直上40 cm)の(a)D0、(b)水温、 (c) pH、(d)底泥直上設置型サンプラーで得られた時間平均P0₄-P濃度

2023年の8月には茨戸湖調査地点3にも底泥直上設置型サンプラーを設置した。調査地点2と同様に底層D0はゼロとなっていた期間が設置期間の大半であった。調査地点2と同様に上層よりも底層の水温とpHが低く推移していた。設置期間中、底層の時間平均P04-P濃度は25.9 µg-P/Lであり、上層の濃度

(2.04 µg-P/L)よりも10倍以上高い値であり、底泥からのリン溶出が示唆された。また、上記の底層 P0₄-P濃度は調査地点2よりも高い値であり、調査地点2よりも地点3においてリン溶出が顕著な可能性が ある。



図23. 茨戸湖地点3における上層水 (水深50 cm) と底層水 (底泥直上40 cm) の (a) D0, (b) 水温, (c) pH, (d) 底泥直上設置型サンプラーで得られた時間平均P0₄-P濃度

茨戸湖調査地点2に底泥埋込型サンプラーを設置することで、底泥-水界面付近の鉛直水平方向の P04-P濃度分布を得た(図24)。底泥-水界面にまたがってサンプラーが設置されていたことが、P04-P 濃度分布から確認できた。底泥埋込型サンプラーにより鉛直方向5 mm間隔の時間平均P04-P濃度分布を 得られ、水平方向にもP04-P濃度分布があることが明らかとなった。底泥間隙水中のP04-P濃度は2023年 の7月と8月で高くなり、深さ2~4 cmでP04-P濃度が高くなっていた。この時期は前述した底泥直上設置 型サンプラーで得られた底層水中時間平均P04-P濃度の上昇期と一致していた。結氷期である2024年1月 に茨戸湖調査地点3にも底泥埋込型サンプラーを設置したが、底泥-水界面付近に適切に設置すること ができず、P04-P濃度分布を得ることはできなかった。

28



図24. 底泥埋込型サンプラーで求めた茨戸湖地点2における底泥-水界面付近の鉛直水平方向のPO₄-P濃 度分布(2023年の(a)6月,(b)7月,(c)8月,(d)9月,(e)10月に取得したデータ)

底泥埋込型サンプラーで得られたP0₄-P濃度を鉛直方向1次元のP0₄-P濃度分布として整理した(図 25)。図25に示したように、底泥内の時間平均P0₄-P濃度の鉛直分布を0.5 cm間隔で得られた。得られ た濃度分布は滑らかな曲線を描いており、連続性の高いデータが得られた。得られたP0₄-P濃度勾配と Fickの第一法則からP0₄-P溶出速度を求めた(図26)。なお、底泥コア試料採取・分析により底泥の空 隙率は0.91であったため、この値を溶出速度算出に用いた。底泥埋込型サンプラーから算出されたP0₄-P溶出速度は0.10~1.32 mg-P/m²/dの範囲であり、底泥コア試料を用いた既存法で得られた値(0.30~ 3.61 mg-P/m²/d)と同程度であった。また、得られたP0₄-P溶出速度は夏季に最大となり、前述した底 層D0の低下や底層水の時間平均P0₄-Pの上昇と整合性のあるものであった。



図25. 底泥埋込型サンプラーで求めた茨戸湖地点2における底泥-水界面付近の鉛直方向のP0₄-P濃度分布(2023年)



図26. 底泥埋込型サンプラーで求めた茨戸湖地点2における底泥-水界面付近の鉛直方向のP0₄-P濃度分布

以上、サブテーマ1のこれまでの研究成果のまとめは以下である。

- リン吸着フィルターを作製し、その性能を評価した結果、高い PO₄-P 吸着容量(23.9 μg-P/cm²)を示した。また、リン吸着フィルターを組み込んだパッシブサンプラーは PO₄-P 選択性に優れ、PO₄-P 吸着量のばらつきは 3%以内であった。
- PO₄-P 吸着後のリン吸着フィルターからの PO₄-P 回収率は 95%と高い値を示した。
- 時間平均 PO₄-P 濃度の算出に必要な R_s値の水温と pH 依存性を明らかにした。その結果、パッシブ サンプラー設置現場の水温と pH を観測することで設置現場環境での R_s値を求めることが可能とな った。
- 構築したパッシブサンプリング法による時間平均 P0₄-P 濃度算出プロトコルでは、1 週間平均濃度 として 0.2~0.5 μg-P/L を推定可能である。これにより研究目標の1つであったリン濃度1 μg-P/L まで定量可能なパッシブサンプラー用リン吸着フィルターの開発を達成した。
- 茨戸湖、屈斜路湖、下水処理場にパッシブサンプラーを設置し、グラブサンプリングで得られた値との比較を行った結果、整合性のある時間平均 P0₄-P 濃度が得られた。
- 時間平均 P0₄-P 濃度推定用のパッシブサンプラーを底泥直上 40 cm と水深 50 cm に取り付け、底泥 直上設置型サンプラーとした。底泥直上設置型サンプラーを茨戸湖に設置し、サンプラー入れ替え

前後の底層の時間平均 PO₄-P 濃度の上昇、あるいは底層と上層の時間平均 PO₄-P 濃度の差から、底 泥からのリン溶出現象を捉えることができた。また、グラブサンプリングでは捉えられない低濃度 で時間変動する底層の PO₄-P 濃度に対して、時間平均的にどの程度の PO₄-P 濃度となっているのか を明らかにすることができた。

- 底泥埋込型サンプラーを茨戸湖に設置し、底泥-水界面付近の鉛直方向 P0₄-P 濃度分布を求めた。
 さらに、得られたデータから底泥からの P0₄-P 溶出速度を算出した。得られた溶出速度は底泥コア
 試料を用いる既存法で得られた値と同程度であった。また、既存法と比較して、底泥埋込型サンプ
 ラーを用いることで底泥-水界面付近の鉛直方向 P0₄-P 濃度を容易に得ることができた。
- 底泥埋込型サンプラーを設置した結果、茨戸湖における PO₄-P 溶出速度は夏季(7月~8月)に最大となり、底層 DO の低下や底泥直上設置型サンプラーで得られた底層水の時間平均 PO₄-P の上昇と整合性のあるものであった。また、底泥直上設置型サンプラーを設置した結果、茨戸川では中部湖盆(調査地点 2)よりも上部湖盆(調査地点 3)でリン溶出が顕著である可能性が示唆された。

<【サブテーマ2】「底泥埋込型サンプラーの開発とリン溶出モデルの構築」結果及び考察>

5.3. 水温・溶存酸素の高頻度観測

● 新しく作製したアンカーによる底層貧酸素の形成の測定

新たに作製したアンカーを使用することによって、底面の位置を詳細に把握することが可能となり、DO濃度に関しても底泥直上のDO濃度をモニタリングすることが可能となった。これまでのブイ観測では水面を基準としたものとなっており、底面直上のDO濃度を連続観測することが極めて困難であったが、本研究で新しく開発したブイシステムによって、底面を基準とした観測・測定が可能となった(図27)。

アンカーを新たに開発したことで、底泥表面を基準とした正確な位置にパッシブサンプラーを埋没 させることが可能となった(図27)。埋込型サンプラーは、塩化ビニルの板(100×150 mm)を用いて作製 した。このハウジングは、上記したアンカーに直接取り付けることが可能であり、底泥埋込型サンプラ ーとして設置することが可能である。サンプラー回収後は底泥-水界面を捉えることに成功した(図 28)。



図27. (左)開発したアンカーによって得られた,底泥-水界面の位置. (右)設置したパッシブサン プラーの写真.



図28. ブイを引き上げた際のパッシブサンプラーの写真

図29に新しく開発したブイでのDO観測結果を示す。従来型のブイを用いた観測のみだと、底面直上 で発生している貧酸素を捉えることができていないことがわかる。本研究で開発したブイで初めて浅い 湖沼の底面直上で発生する貧酸素を明確に捉えることに成功した。



図29. 従来型のブイと,新しいアンカーで採取した底泥から30cmで設置した際の溶存酸素濃度.赤丸で 囲ったところは従来型ではとらえられない貧酸素水塊を捉えたところである.

● パッシブサンプラーを用いたリン溶出速度推定

回収した底泥埋込型サンプラーを1 cm²の格子状に裁断し、それぞれについてPO₄-P吸着量を求めるこ とで、底泥間隙水中における時間平均PO₄-P濃度を求めることが可能になった(図30)。図30に示すよ うにスポット的に高濃度の点があることが明らかになった。つまり、底泥内においては、非常に微細な 変動が存在しており、おそらくは極めてORPが低い箇所がスポット的に存在しているなどのことがある ものと考えられる。



図30. 底泥埋込型サンプラーを用いて得られた間隙水中における時間平均P04-P濃度の推定結果

底層溶存酸素濃度の観測

平山観測所(ステーション1)において、開発したブイシステムを用いた、植物プランクトン量の時 系列変化、表層・底面直上のDO濃度、風速の時系列変化を図31に示す。観測の結果、底面直上における DO濃度は、風速の変動と一致しており、風速の変化が底層DOの供給に大きく影響を与えていることが明 らかになった。また、表層のDO濃度は植物プランクトン量の変動と一致しており、植物プランクトンの 光合成によって酸素が供給されていたものと推察された。つまり、霞ヶ浦においては表層において植物 プランクトンの光合成がDOを供給し、それが風による鉛直混合によって輸送されることで、底面に酸素 が供給されていると推察される。一方で、底面から30 cmにおけるDO濃度が回復する場合は夜間であ り、夜間における対流が底層DO濃度の回復に影響を与えていると推察された。



図31. (a)植物プランクトン量の時系列変化,(b)表層・底面直上(底面から30 cm)のDO濃度,風速の 時系列変化

● 霞ヶ浦における底層溶存酸素・水温の時空間変化

霞ヶ浦において、空間的な水温・DD濃度の違いについても観測を行った。底層のDO、水温につい て、2022年3月22日~2022年5月9日までの変動について一例として図32に示す。恋瀬川河口と比較し て、平山観測所においては、溶存酸素濃度が2 mg/L以下の状況が4月の前半から発生していることがわ かる。その変化は必ずしも水温の変化とは一致しておらず、4月15日付近においては水温が下降すると 同時にスパイク的にDO濃度が減少していることが見て取れた。また、20℃は霞ヶ浦において底泥溶出が 加速化していく時期でもある(Shinohara *et al.*, 2021)。DO濃度減少の時期が、それらと一致してい ることが明らかになった。



参考文献:

Shinohara, R., Tsuchiya, K., Kohzu, A., 2021. Warming of water temperature in spring and nutrient release from sediment in a shallow eutrophic lake. J. Water Clim. Change 12(7), 3187-3199.

5.4. 浅い湖沼におけるモデル開発

開発した鉛直一次元モデルを用いて実際に計算した結果を以下に示す。図33は、2021年7月29日~ 2021年8月7日の例であるが、作成したモデルを用いて1日ごとの成層(日成層)が再現されている様子 がわかる。モデルの再現性に関しても、概ね良好な再現結果であった(図34)。また、溶存酸素に関し ても良好な再現性を示しており、計算初期においては、さほど表層・底層の溶存酸素濃度に差が生じな かったが、計算開始から5日以降において、表層水温が上昇した際には日成層が発達し、底層の溶存酸 素が大きく消費されたものと考えられた。しかしながら、溶存酸素濃度が大きく減少した6日目の午後 に関しては再現性をより向上させる必要がある。 試行例:計算期間は2021年7月29日~2021年8月7日



図33. 水温, 溶存酸素の現地観測結果及び数値計算結果



図34. 水温(左)と溶存酸素(右)に関する、観測値(横軸)、計算値(縦軸)の比較

リン溶出にかかわる、底層DOの動態を把握するため、底泥表面から0.5 mにおける、特に対流による 鉛直フラックス及び、拡散による鉛直フラックスを示す(図35)。貧酸素が発生した日(6日目)におい ては、底層へと供給するための拡散フラックスもさほど大きくなく、また、対流による溶存酸素のフラ ックスがほぼ無いことがわかる。つまり、表層水温が低くなる夜間に熱対流が発生するが、それが発生 しない場合には貧酸素水塊が発生しているため、夜間の対流による溶存酸素供給が極めて重要な酸素供 給メカニズムであると考えられた。



図35. 観測された対流及び, 拡散の鉛直フラックス

5.5. 溶存酸素モデルを用いた熱波の影響について

新たに開発した水温及び、底層DOを推定するモデルを用いて2022年に発生した熱波による底層DO濃度への影響について明らかにした(Shinohara *et al.*, 2023;成果番号4)。

● 関東圏における風の特徴について

関東では24時間周期の風が発生している。関東圏においては、日中に海から陸へと吹く風が吹いて おり(図36)、霞ヶ浦においては、日中(15時頃)に最も強くなり、夕方〜明け方には弱風になるとい う特徴がある。また、水温の鉛直変化に関しても風の特徴とよく一致しており、日中風がピークになる と同時に、鉛直方向に混合が発生している。また、夜間においては表層が冷却されるため、全体が混合 する現象(対流)が発生していることが見て取れる。

これらの変動は、リンの溶出にかかわる底層DO濃度に影響を与えていると考えられる。一方で、こ れらの特徴によって変化するDO濃度、特に、底層DO濃度の実測とモデル化は進んでいない。その理由 は、浅い湖沼における実測例がさほど多くないことが考えられる。これらの変動を観測するため、我々 は5分に1度の気象データの取得を行い、また水質については10分に1度程度の観測を行った。また、熱 波の発生は極めて短期的な現象であるため、このような高頻度の観測は発生した現象をとらえるために は必要不可欠なものである。



図36. (a)16時における風の空間変化の例,(b)24時間周期で発生する風速の時系列変化,(c)霞ヶ浦における水温の時系列変化

水温、溶存酸素濃度の再現性について

水温、D0濃度(表層及び底層)の時系列変化を図37に示す。水温については日成層が発生している ことが見て取れる(r=0.95, p<0.001, RMSE=0.95℃)。また、D0濃度についても表層・底層ともに再現性 が良く(r = 0.58, p < 0.001, RMSE = 2.1 mg/L)、再現可能なモデルを作成することに成功した。ま た、熱波の発生時(オレンジ色のハイライト部分)には、底層D0濃度が大きく低下しており、その点につ いてもやや過少評価している点はあるものの再現できていることがわかる。この再現結果を元に、風速 が平年並みの場合、また、日射量・気温が平年並みの場合について、その感度解析を行った。



図37. (a)水温の実測値,(b)表層の溶存酸素濃度,(c)底層の溶存酸素濃度の実測値と計算値.b,cについては,赤のドットは実測値,黒の線は計算値である.また,オレンジ色のハイライトは,熱波が発生した時期を示している(Shinohara *et al.* 2023 から一部改変)

風速、日射量、気温の感度解析結果

風速・日射量・気温のそれぞれ、あるいはその組み合わせがどの程度底層D0濃度減少に影響するか について、上に示したような再現性の高い数値計算モデルを用いて解析を行った。その結果を図38に示 す。平年並み(過去30年間の平均値)の値を元に、風速については1.5倍、気温&日射量についてはそれぞ れ0.83倍、0.69倍にして計算を行ったところ、2022年の、実際の状況では、底層D0濃度の低下が見られ た一方で、風速が平年並みの場合には底層まで酸素が十分に供給されたことで貧酸素が解消されたこと が見て取れる。また、日射量・気温が平年並みの場合においても、底泥の酸素消費が抑制されることで 貧酸素が発生していないことがわかる。つまり、底層の貧酸素水塊は、弱風による供給が足りないこと 及び、日射量・気温が熱波発生時には水温を上昇させ、底泥の酸素消費速度を大きくすることによって 発生しることが明らかになった。熱波発生時における風速の変化については中国において既に報告があ る(Li *et al.* 2016)。2009-2010年に北京で発生した熱波では、風速が通常時よりも弱かったことが 報告されている。日本において本研究で得られた成果では、熱波発生時に若干弱くなる風が底層の貧酸 素水塊に影響を与えていることを示している。また、熱波の発生は、明らかに底泥の酸素消費速度を増 大させる。

先に示したように、浅い湖沼は24時間周期の風が湖沼物理環境に大きく影響を受けていると考えら れるが、通常最も底層DO濃度が低くなるのは午前9時付近である。そのメカニズムは、表層における光 合成による酸素供給で増加した表層の溶存酸素が日中の強風によって供給されるプロセスで一旦は底層 DO濃度が増加する(プロセスA)。一方で、夜間には水面冷却に伴う対流が発生し、それでも酸素が供給 されるが(プロセスB)、プロセスBはさほどフラックスとしては大きくない。ただ、熱波が発生した状況 だと、プロセスBが不十分になり、底層まで対流が発生しない場合もあり、その際には底層がほぼ無酸 素な状況になる。つまり、対流は十分な酸素供給があるわけではないが、それが存在しない場合には貧 酸素・無酸素の状況が発生するということである。



図38. 感度解析の結果

参考文献:

Li, D., Sun, T., Liu, M., Wang, L., Gao, Z., 2016. Changes in wind speed under heat waves enhance urban heat islands in the Beijing metropolitan area. J. Appl. Meteorol. Climatol. 55(11), 2369-2375.

Shinohara, R., Matsuzaki, S.S., Watanabe, M., Nakagawa, M., Yoshida, H., Kohzu, A., 2023. Heat waves can cause hypoxia in shallow lakes. Geophys. Res. Lett. 50(8), e2023GL102967.

5.5. パッシブサンプラーを用いた底泥溶出速度推定と統計モデルとの比較

● 過去に得られた底泥リン溶出速度の推定結果

底泥からのリン溶出速度推定方法については、プロセスベースのモデル推定方法がすでに作成され ている(Shinohara *et al.*, 2017)。しかしながら、プロセスベースのモデルにはインプットのため、 底泥へのリン供給量などの大掛かりなデータのインプットが必要となるため、本研究においては、統計 モデルによるリン溶出速度推定を行った。統計モデルでは、インプットするものとして水温、DO濃度、 pHなど、リンの溶出速度に影響を与える因子を用いた(Søndergaard, 2003)。図39に国立環境研究所 湖沼河川環境研究室で取得した、底泥溶出速度と、それらの影響因子との比較を示す。また、それらの データから、log変換した底泥溶出速度と、一般化線形モデルを用いて得られた結果を図40に示す。統 計モデルを計算したところ、以下の式で表された。

Ln(Pflux) = 0.196092 * [temperature] + 0.06368 * [D0] + 0.481601[pH] - 9.27974



図39. 2012~2015年に得られたサンプルから得られたPO4-Pの溶出フラックスと、各因子との関係



図40. 統計モデルでの推定値と観測値との関係.

図40に示したように、リン溶出速度は温度の影響が極めて大きく、20℃を超えると、加速度的に上 昇する。季節的にみると、特に20℃を超える5月~9月に溶出速度が大きくなっており、霞ヶ浦において は有機物の分解が重要なファクターである可能性が高いためであると考えられる(Shinohara et al., 2017)。また、パッシブサンプラーを設置した期間における、計算された溶出速度について図41に示し た。これらの結果によって得られたリン溶出速度、設置期間1の間では1.77 mg-P/m²/d、設置期間2の間 では1.68 mg-P/m²/d程度であった。一方で、パッシブサンプラーを用いて得られたリンの溶出フラック スは、それぞれ0.5 mg-P/m²/d, 0.3 mg-P/m²/d程度であり、パッシブサンプラーだと過小評価している ことになる。その理由はまだ不明であるが、パッシブサンプラーでは微細な変動を観測しきれないこ と、吸着速度などの化学的な問題など、様々な要因が考えられる。



図41. パッシブサンプラー設置期間の水温,溶存酸素,pHから計算されたリン溶出速度の結果. 図の赤 は設置期間1,青は設置期間2におけるリン溶出速度を示す.

参考文献:

Shinohara, R., Hiroki, M., Kohzu, A., Imai, A., Inoue, T., Furusato, E., Komatsu, K., Satou, T., Tomioka, N., Shimotori, K., Miura, S., 2017. Role of organic phosphorus in sediment in a shallow eutrophic lake. Water Resour. Res. 53(8), 7175-7189.

Søndergaard, M., Jensen, J.P., Jeppesen, E., 2003. Role of sediment and internal loading of phosphorus in shallow lakes. Hydrobiologia 506, 135-145.

以上サブテーマ2の結果を取りまとめると以下の成果を得た:

- 新しいブイ観測システムを作成し、底泥直上30 cmにおける溶存酸素濃度を測定することに成功した。この溶存酸素システムによって取られたデータを解析したところ、従来型のブイでは観測が難しい底泥直上に貧酸素が発生していることが明らかになった。(目標1に該当)
- 新しいブイ観測システムの作製によって、底泥-水界面において、底泥埋込型サンプラーを設置することが可能となり、運用できた。実際に開発したブイシステムに、パッシブサンプラーを取り付け、底泥間隙水・直上水のリン濃度の把握を行った(目標2に該当)。また、パッシブサンプラーを格子状に裁断することで、狭い空間ではあるが、リンのホットスポットが存在していることが明らかになった。これはおそらく、底泥内において、極めて微細な酸化還元電位の不均一性が存在していることを反映していると考えられる。
- 表層の溶存酸素濃度、底面直上の溶存酸素濃度を実際に解析したところ、表層と底層の溶存酸素ではその動態が異なることが明らかになった。表層においては植物プランクトンのバイオマス(Chl-a)と変動が一致しているため、光合成によって溶存酸素が供給されるものと考えられるが、底層においては風速と近い変動を示していた。また、夜間において溶存酸素濃度が回復する様子も見られたことから、底層における溶存酸素は風によって成層が崩れて供給されることに加え、夜間の対流

によっても供給されるものと推察された。

- 鉛直一次元の溶存酸素モデルを構築した。それを用いて解析したところ、拡散フラックスに加えて、 夜間の対流が制限されている状況下では溶存酸素の供給が行われず、貧酸素が発生していた。これ は実際に高頻度観測を用いて溶存酸素濃度を把握した先の観測結果を反映したものと言える。
- 高頻度観測と、鉛直一次元モデルとを組み合わせることで、熱波発生時に発生する貧酸素水塊の発生メカニズムを明らかにすることができた。今後、熱波の発生はより頻発すると推定されており、 浅い湖沼においても今後ますますその重要性が増すと考えられる。
- 底泥柱状コア試料を現場で採取し、室内で鉛直に分けて得られたデータから、底泥リン溶出の統計 モデルを作成した(目標の3に該当)。その結果、統計モデルでは、パッシブサンプラーによって 得られた値よりも相当過大評価することが明らかになった。パッシブサンプラーでは空間的なばら つき、特に先に示したようなリンのホットスポットが存在していた。パッシブサンプラーによって 得られた推定値が過小評価だった理由は、おそらく統計モデルでは溶存酸素などの値が設置期間で 大きく変化していたが、パッシブサンプラーでは平均的な濃度を用いて推定しているからである可 能性がある。底泥からの溶出現象は、分子拡散のみならず、底泥直上の乱流構造が深くかかわって いるため、今後渦相関法などの手法開発が必要になってくるであろうと考えられる。
- 6. 目標の達成状況と環境政策等への貢献
 - (1) 研究目標の達成状況

<全体の達成状況>・・・・・・・・・・ <u>3.目標どおりの成果をあげた</u>

「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」

全体目標	全体の達成状況
高リン選択性パッシブサンプラーを作製し,これ を湖沼底層に設置することで底泥リン溶出速度を 推定する汎用的・実用的手法を開発する.開発し た手法の妥当性を室内実験で検証した後,実際の 湖沼での底泥リン溶出速度を推定し,その空間分 布を明らかにする.	高リン選択性を示すリン吸着フィルターを作製 し、これを基盤材料として高リン選択性パッシブ サンプラーを開発した。開発したパッシブサンプ ラーへのリン吸着速度に関して、水温とpH依存性 を室内実験で明らかにした。湖沼現場にパッシブ サンプラーを設置し、サンプラーへのリン吸着量、 水温、pHからデータから湖水の時間平均P04-P濃度 を推定する方法を構築した。開発したパッシブサ ンプラーを取り付けた2種類のサンプラー(底泥直 上設置型と底泥埋込型)を作製し、湖沼底層に設置 した。研究対象湖沼は茨戸湖と霞ケ浦とし、リン溶 出を評価した。底泥直上設置型サンプラーの設置 により底泥直上の時間平均P04-P濃度の増減を把握 でき、これによりリン溶出現象を捉えた。底泥埋込 型サンプラーは底泥ー水界面付近における鉛直方 向の時間平均P04-P濃度分布を得ることができ、 Fickの第一法則からP04-P溶出速度を得た。得られ たP04-P溶出速度に関して既存の方法との比較を行 った結果、妥当な値を得られることを確認した。

<【サブテーマ1】達成状況>・・・・・・ <u>3. 目標どおりの成果をあげた</u>

「リン吸着フィルターと底泥直上設置型サンプラーの開発」

サブテーマ1目標 サブテーマ1	の達成状況
-----------------	-------

[5RF-2103]

リン濃度1 µg/Lまで定量可能なパッシブサンプラ	サブテーマ1では、(1) リン吸着フィルターの作
ー用リン吸着フィルターを開発する.底泥直上設	製と性能評価、(2)時間平均P0 ₄ -P濃度の推定方法
置型サンプラーハウジングを作製し、これに吸着	確立、(3)底泥直上設置型サンプラーの作製と茨
フィルターを挟み込んだサンプラーを開発する.	戸湖での性能評価、(4)底泥埋込型サンプラーの
開発したサンプラーを用いて底泥リン溶出速度を	茨戸湖での性能評価、を実施した。なお、リン溶出
推定し、室内実験により推定値の妥当性を検証す	速度推定値の妥当性評価は室内実験ではなく、実
3.	際のフィールドである茨戸湖で行い、円柱状底泥
	コア試料を採取する既存法で得られた値と比較し
	た。その結果、以下の結果を得た。
	1. パッシブサンプラーの核となるリン吸着フィ
	ルターは優れたPO ₄ -P選択性と吸着容量を示した。
	(成果番号2)
	2. 時間平均P0,-P濃度の推定に必要なサンプリン
	グレート(R。)の水温とpH依存性を明らかにし、推
	定方法を確立した。(成果番号2)
	3.構築した時間平均P0,-P濃度推定法では、1週間
	平均濃度として0.2~0.5 µg-P/Lを推定可能であ
	り、研究目標の1つであったリン濃度1 µg-P/Lま
	で定量可能なパッシブサンプラー用リン吸着フィ
	ルターの開発を達成した。(成果番号2)
	4. パッシブサンプリングにより、グラブサンプリ
	ングでは定量できない低濃度で時間変動するPO ₄ -P
	濃度に対して、時間平均濃度を得ることに成功し
	た(成果番号2)
	5. 底泥直上設置型サンプラーを茨戸湖に設置し、
	観測を行った。底泥直上設置型サンプラーで得ら
	れた濃度データからリン溶出速度推定には至らな
	かった。しかしながら、サンプラー入れ替え前後の
	底層の時間平均P04-P濃度の上昇、あるいは底層と
	上層の時間平均P04-P濃度の差から、底泥からのリ
	ン溶出現象を捉えることができた(図22)。
	6. 底泥埋込型サンプラーを茨戸湖に設置し、底泥
	ー水界面付近の鉛直方向PO ₄ -P濃度分布を求めた。
	さらに、得られたデータから底泥からのPO ₄ -P溶出
	速度を算出した。得られた溶出速度は既存法で得
	られた値と同程度であった(図25および26)。
	7.2種類のサンプラーを茨戸湖に設置した結果、
	PO ₄ -P溶出速度は夏季(7月~8月)に増加し、底層
	の時間平均PO ₄ -P濃度の上昇していた。また、茨戸
	湖では中部湖盆(調査地点2)よりも上部湖盆(調
	査地点3)でリン溶出が顕著である可能性が示唆さ
	れた(図22、23および26)。

< 【サブテーマ2】 達成状況>・・・・・・ <u>3. 目標どおりの成果をあげた</u>

「底泥埋込型サンプラーの開発とリン溶出モデルの構築」

サブテーマ2目標	サブテーマ2の達成状況
底泥埋込型サンプラーハウジングを作製し、サブ	サブテーマ2では、(1)底泥埋込型サンプラーの
テーマ1で作製したリン吸着フィルターを挟み込	ハウジングを作製し、(2)底泥リン溶出速度の推
んだサンプラーを開発する.開発したサンプラー	定を行い、(3)底泥コアサンプラーを用いた既存
を用いて底泥リン溶出速度を推定し、室内での溶	方法との比較を行い、(4)底泥溶出速度の推定モ
出実験と既存の底泥コア採取法との比較により推	デルを構築することが目標であった。研究を行っ
定値の妥当性を検証する.得られた推定値を元に	た期間においては、
リン溶出の水平・鉛直2次元の数値計算モデルを	1. 底泥埋込型サンプラーのハウジングとブイを

構築する.	新たに作製し、霞ヶ浦におけるブイ観測に応用し
	た(図27、28)。
	2. 底泥溶出速度の推定について、サブテーマ1で
	開発されたパッシブサンプラーを用いて行った
	(図30、41)。
	3. コアサンプラーで得られた値との比較を行う
	ことを達成した(図41)。
	4.2次元モデルを作成しようとしたが、観測結果
	を見る限り、空間的なばらつきが大きいため、統計
	モデルを使うことが妥当だと判断した。底泥から
	のリン溶出速度の推定モデルを作成し、コアサン
	プルで得られた溶出速度との比較を行った。
	以上のことより、目標である底泥溶出モデルの作
	成を行うことは達成できたと考える。更に追加で、
	水中における溶存酸素モデルも作成し、成果を得
	た(図37、成果番号3、4)。

(2) 研究成果の学術的意義と環境政策等への貢献

<得られた研究成果の学術的意義>

本研究ではP0₄-Pパッシブサンプラーの核となるP0₄-P吸着シートを独自に開発した。開発したP0₄-Pパ ッシブサンプラーは既存のP0₄-Pパッシブサンプラーと比較して、P0₄-P選択性と吸着容量に優れたもの であった。既存のP0₄-Pパッシブサンプラー開発研究と比較した際の本研究の特徴的な点は、吸着シー ト面積を任意に設計し作製できる点である。これにより従来のパッシブサンプラーハウジングだけでな く、独自に設計したハウジング内にもP0₄-P吸着シートを取り付け、新たなサンプラーを作製すること ができた。また、サンプラーへのP0₄-Pの吸着速度(サンプリングレート,物質移動係数)に関しても 水温とpH依存性といった基礎的データを収集できた。時間平均P0₄-P濃度の推定にあたっては、主な調 査対象とした2湖沼だけでなく、P0₄-P濃度の低い貧栄養湖の湖水、比較的濃度が高い下水処理水に対し ても適用でき、幅広い水環境で利用できることが示された。今後は閉鎖性内湾やその他の海域における P0₄-P濃度モニタリングやP0₄-P溶出評価に発展できる可能性がある。

底泥からのリン溶出は①円柱状底泥コア試料の採取・分析、あるいは②底泥コア試料を用いた室内 での溶出実験、により評価されてきた。前者は実験操作が煩雑であり、実験作業中にリンの存在形態が 変化する可能性がある。後者は湖沼現場環境を完全に再現できているとはいえず、溶出ポテンシャルを 評価するにとどまる。これに対して本研究では、底泥コア試料を採取することなく、湖沼原位置でのリ ン溶出を評価できる現場設置可能なサンプラーを開発した。パッシブサンプラーの活用に際しては湖沼 現場での設置方法が障壁の一つであるが、設置に適したアンカーやサンプラー形状を設計・作製し、実 際の湖沼現場での観測を成功させた。

<環境政策等への貢献に関する成果>

本研究で開発したP0₄-P用のパッシブサンプラーは水環境中(湖沼,河川)のP0₄-Pモニタリングに活 用できる。現在、環境基準(生活環境の保全に関する環境基準(湖沼))には全リンが設定されてお り、例えば I 類型では5 µg-P/Lが設定されている。しかし、全リンの中でもP0₄-Pの生物利用性が高 く、富栄養化の直接原因となりえるため、そのモニタリングは重要である。一方で一般的な機器分析で は10 µg-P/L以下のP0₄-Pを定量するのは困難である。これに対して本研究で開発したP0₄-Pパッシブサ ンプラーは1 µg-P/L以下の低濃度をモニタリングできる。また、濃度が時間変動するような水環境中 においてもデータ代表性の高い時間平均濃度としてP0₄-P濃度を得ることができる。

本研究の成果である底泥直上設置型サンプラーは湖沼底泥直上の時間平均P04-P濃度の上昇、底泥直 上と表層の時間平均P04-P濃度の差を把握することができ、これにより底泥からのリン溶出を捉えるこ とができる。また、底泥埋込型サンプラーは底泥-水界面付近の鉛直方向PO₄-P濃度勾配を明らかにで き、これにより底泥からのPO₄-P溶出速度を算出することができる。すなわち開発したサンプラーを湖 沼現場に設置することで、いつ・どこで・どのくらい湖沼底泥からリン溶出が起きているかを評価でき る。これにより底泥からのリン溶出負荷量を定量化でき、湖沼環境保全対策の計画・実施・効果検証に 貢献できる。

7. 研究成果の発表状況

(1) 成果の件数

成果の種別	件数
査読付き論文:	4
査読付き論文に準ずる成果発表(人文・社会科学分野):	0
その他誌上発表(査読なし):	0
口頭発表(国際学会等・査読付き):	1
ロ頭発表(学会等・査読なし):	11
知的財産権:	0
「国民との科学・技術対話」の実施:	0
マスコミ等への公表・報道等:	2
研究成果による受賞:	2
その他の成果発表:	0

(2) 誌上発表

<査読付き論文>

成果 番号	【サブテーマ1】の査読付き論文
1	佐野航士,奥田雄眞,羽深昭,木村克輝.河川および湖沼現場における低濃度リン酸態リン のパッシブサンプリング.土木学会論文集G(環境).2022,78(7),p.III_359-368. https://doi.org/10.2208/jscejer.78.7_III_359
2	Hafuka, A., Okuda, Y., Sano, K., Ueda, J., Kimura, K. (2023). Innovative receiving phase for Chemcatcher® passive sampler for phosphorus in the water environment: Calibration of sampling rate by water temperature and pH. Water Research, 243, 120412. <u>https://doi.org/10.1016/j.watres.2023.120412</u>

成果 番号	【サブテーマ2】の査読付き論文
3	Shinohara, R., Matsuzaki, S.S., Nakagawa, M., Tsuchiya, K., Kohzu, A. (2022). Does increased springtime solar radiation also increase primary production?. Journal of Plankton Research, 44(4), 496-506. <u>https://doi.org/10.1093/plankt/fbac037</u>

	Shinohara, R., Matsuzaki, S.S., Watanabe, M., Nakagawa, M., Yoshida, H., Kohzu, A.
4	(2023). Heat waves can cause hypoxia in shallow lakes. Geophysical Research
	Letters, 50(8), e2023GL102967. https://doi.org/10.1029/2023GL102967

<査読付き論文に準ずる成果発表(人文・社会科学分野)>

成果 番号	【サブテーマ1】の査読付き論文に準ずる成果発表(人文・社会科学分野)
	特に記載すべき事項はない。

成果 番号	【サブテーマ2】の査読付き論文に準ずる成果発表(人文・社会科学分野)
	特に記載すべき事項はない。

<その他誌上発表(査読なし)>

成果 番号	【サブテーマ1】のその他誌上発表(査読なし)
	特に記載すべき事項はない。

成果 番号	【サブテーマ2】のその他誌上発表(査読なし)
	特に記載すべき事項はない。

(3) 口頭発表

<口頭発表(国際学会等・査読付き)>

成果 番号	【サブテーマ1】の口頭発表(国際学会等・査読付き)
5	Kazuto Sano, Jumpei Ueda, Akira Hafuka, "Assessment of PO ₄ -P Release with a Novel Passive Sampler at the Sediment-Water Interface in a Shallow Eutrophic Lake", IWA World Water Congress & Exhibition, トロント (カナダ), 2024年8月

成果 番号	【サブテーマ2】の口頭発表(国際学会等・査読付き)
	特に記載すべき事項はない。

<口頭発表(学会等・査読なし)>

成果 番号	【サブテーマ1】の口頭発表(学会等・査読なし)
6	羽深昭,奥田雄眞,佐野航士,木村克輝,"リン酸イオンパッシブサンプラーの開発と湖 沼・河川環境下での性能評価",第82回分析化学討論会,茨城大学(水戸)2022年5月
7	佐野航士,奥田雄眞,羽深昭,木村克輝, "低濃度リン酸態リンの定量に向けた水相パッシ ブサンプラーの開発",日本分析化学会有機微量分析研究懇談会・計測自動制御学会力学量

	計測部会第39回合同シンポジウム,北海道大学(オンライン)2022年6月
8	佐野航士,奥田雄眞,羽深昭,木村克輝, "河川および湖沼現場における低濃度リン酸態リンのパッシブサンプリング",第59回環境工学研究フォーラム,いわて県民情報交流センター(盛岡),2022年11月
9	奥田雄眞,佐野航士,上田純平,羽深昭,木村克輝,"リン酸イオンパッシブサンプラーの 開発と水環境における性能評価",化学系学協会北海道支部2023年冬季研究発表会,北海道 大学(札幌),2023年1月
10	上田純平,佐野航士,奥田雄眞,羽深昭,木村克輝, "湖沼底泥での埋め込み型パッシブサ ンプラーを用いた内部リン溶出速度の推定",第57回日本水環境学会年会,愛媛大学(松 山)2023年3月
11	佐野航士,上田純平,奥田雄眞,羽深昭,木村克輝, "湖水のパッシブサンプリングによる 内部リン溶出速度の推定",第57回日本水環境学会年会,愛媛大学(松山)2023年3月
12	羽深昭, 佐野航士, 上田純平, 木村克輝, "リン酸イオンパッシブサンプラーの開発と富栄 養化湖沼での内部リン溶出現象の評価", 第83回分析化学討論会, 富山大学(富山) 2023年5 月
13	佐野航士,上田純平,羽深昭,木村克輝, "湖水中PO ₄ -Pの濃度変動から内部リン溶出速度を 推定できるか",第60回環境工学研究フォーラム,KDDI維新ホール(山口)2023年11月
14	上田純平,佐野航士,羽深昭,木村克輝, "湖沼底泥への埋め込み型パッシブサンプラーを 用いた鉛直水平方向のリン酸態リン濃度マッピング",第60回環境工学研究フォーラム, KDDI維新ホール(山口)2023年11月
15	佐野航士,上田純平,羽深昭,木村克輝, "北海道茨戸湖におけるパッシブサンプリング法 を用いた内部リン溶出速度の推定",第58回日本水環境学会年会,九州大学(福岡)2024年3 月

成果 番号	【サブテーマ2】の口頭発表(学会等・査読なし)
16	篠原隆一郎,松崎慎一郎,渡邊未来,中川惠,吉田基,高津文人, "猛暑によって底層貧酸 素が拡大する可能性",日本陸水学会87回大会,J:COM ホルトホール大分(大分)2023年10 月

(4) 知的財産権

成果 番号	発明者	出願者	名称	出願以降 の番号	出願 年月日
	特に記載すべき事項はない。				

(5) 「国民との科学・技術対話」の実施

成果 番号	実施 年度	【サブテーマ1】の実施状況
		特に記載すべき事項はない。

成果 番号	実施 年度	【サブテーマ2】の実施状況
		特に記載すべき事項はない。

(6) マスメディア等への公表・報道等

成果 番号	【サブテーマ1】のメディア報道等
17	第82回分析化学討論会「展望とトピックス」(2022年5月2日,編集・発行 公益社団法人日 本分析化学会展望とトピックス小委員会,15頁,「富栄養化の主要因であるリンの簡便なモ ニタリング技術を開発」)

成果 番号		【サブテーマ 2	2】のメディア報道等
18	国立環境研究所報道発表 能性」)	(2023年4月17日,	「頻発する猛暑が湖底の貧酸素化を引き起こす可

(7) 研究成果による受賞

成果 番号		【サブテーマ1】の研究成果による受賞
19	2023年12月	土木学会環境工学委員会「第60回環境工学研究フォーラム優秀ポスター発表賞」
20	2024年3月	日本水環境学会「2023年度 第58回年会 年会優秀発表賞(クリタ賞)」

成果 番号	【サブテーマ2】の研究成果による受賞
	特に記載すべき事項はない。

(8) その他の成果発表

成果 番号	【サブテーマ1】のその他の成果発表
	特に記載すべき事項はない。

成果 番号	【サブテーマ2】のその他の成果発表
	特に記載すべき事項はない。

8. 国際共研究等の状況

<国際共同研究等の概要>

特に記載すべき事項はない。

<相手機関・国・地域名>

機関名	国·地域名(本部所在地等)

9. 研究者略歴

<研究代表者略歴>

代表者氏名	略歴(学歴、学位、経歴、現職、研究テーマ等)
羽深昭	 北海道大学大学院工学院修了 博士(工学) 中央大学助教、国立環境研究所特別研究員を経て、 現在、北海道大学大学院工学研究院 助教 専門は環境工学、研究テーマは新規水質分析技術の開発

<研究分担者(サブテーマリーダー)略歴>

分担者氏名	略歴(学歴、学位、現職、研究テーマ等)	参画期間
篠原隆一郎	東京大学新領域創成科学研究科修了 博士(環境学) 日本学術振興会特別研究員を経て、 現在、国立環境研究所 主任研究員 専門は応用生態工学。	

Abstract

[Research Title]

Development of a New Method for Determining Phosphorus Flux from Lake Sediments Using a Passive Sampler

Project Period (FY) :	2021-2023
Principal Investigator :	Hafuka Akira
(PI ORCID) :	ORCID0000-0003-0115-0302
Principal Institution :	Hokkaido University Sapporo, 060-8628, JAPAN Tel: +81-11-706-6273 Fax: +81-11-706-6273 E-mail: ahafuka@eng.hokudai.ac.jp
Cooperated by :	National Institute for Environmental Studies
Keywords :	Lake, Eutrophication, Orthophosphate, Barato River, Lake Kasumigaura

[Abstract]

The occurrence of harmful algal blooms caused by eutrophication has been reported in lakes around the world. One reason is the increase in phosphorus concentration in lake water, which is caused by the release of orthophosphate (PO₄-P) from the lake sediments. Therefore, an assessment of PO₄-P release from lake sediments is needed. We developed a new receiving phase for PO₄-P passive sampler that can provide representative concentrations of PO₄-P as time-weighted average concentrations (C_{TWA}). In addition, two types of new samplers were developed using the PO₄-P passive sampler to assess the PO₄-P release from lake sediments. The developed receiving phase shows good sorption capacity and selectivity for PO₄-P. The quantification limit of the passive sampling method was between 0.2-0.5 μ g-P/L as C_{TWA} of PO₄-P, when the sampler deployment time is 7 days. The passive samplers were deployed above lake sediments of Lake Barato. The release of PO₄-P from lake sediments resulted in an increase in PO₄-P concentrations. The C_{TWA} of PO₄-P was higher in bottom water than in surface water. Another type of PO₄-P passive sampler was developed and deployed at the sediment-water interface in Lake Barato and Lake Kasumigaura. The verticalhorizontal distribution of PO₄-P concentration at the sediment-water interface was obtained. Furthermore, the rate of PO₄-P release from lake sediments was calculated using the obtained vertical distribution of PO₄-P concentration at the sediment-water interface. The PO₄-P release rate obtained was comparable to that obtained with the existing sediment core sampling method. We also developed a model to estimate the rate of PO₄-P release from lake sediments and a model of dissolved oxygen dynamics which is related to PO₄-P release. The PO₄-P passive samplers developed in this study can be used for PO₄-P monitoring in lakes and rivers. By using two types of samplers, it is possible to evaluate when, where, and how much PO₄-P is released from lake sediments. This can contribute to the planning and implementation of countermeasures to protect the lake environment.

[References]

Hafuka, A., Okuda, Y., Sano, K., Ueda, J., Kimura, K. (2023) 'Innovative receiving phase for Chemcatcher[®] passive sampler for phosphorus in the water environment: Calibration of sampling rate by water temperature and pH', Water Research, 243, 120412. DOI: 10.1016/j.watres.2023.120412

Shinohara, R., Matsuzaki, S.S., Watanabe, M., Nakagawa, M., Yoshida, H., Kohzu, A. (2023) 'Heat waves can cause hypoxia in shallow lakes', Geophysical Research Letters, 50(8), e2023GL102967. DOI: 10.1029/2023GL102967

Shinohara, R., Matsuzaki, S.S., Nakagawa, M., Tsuchiya, K., Kohzu, A. (2022) 'Does increased springtime solar radiation also increase primary production?', Journal of Plankton Research, 44(4), p.496-506. DOI: 10.1093/plankt/fbac037

This research was funded by the Environment Research and Technology Development Fund (ERTDF).