



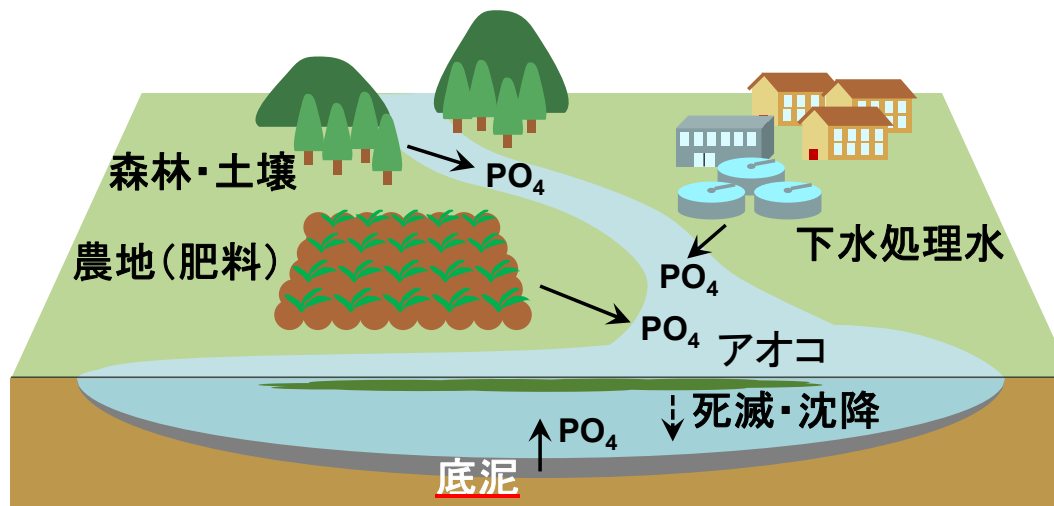
HOKKAIDO  
UNIVERSITY

水・大気環境連携セミナー2025  
12/19（金）

# リン酸パッシブサンプラーの開発と 湖沼底泥からのリン溶出速度の推定

北海道大学 大学院工学研究院 環境工学部門  
羽深 昭（はふか あきら）

- ・ 富栄養化が進行した湖沼はなかなか富栄養状態が改善しない
- ・ 湖沼の底部に堆積した底泥から溶出する $\text{PO}_4$ が重要なP供給源となっている



底泥固相から底泥間隙水に移行した $\text{PO}_4$ が溶出

1. 底層が嫌気化し、鉄などと結合していた $\text{PO}_4$ が解離
2. 有機物分解に伴う $\text{PO}_4$ 放出

いつ、どこで、どのくらい、底泥から $\text{PO}_4$ が溶出しているのか？

- 適切な時期・地点における水質改善対策の立案・実施・評価
- 湖沼におけるP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

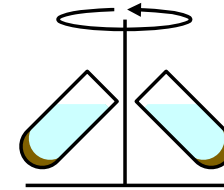


底泥コア試料のスライス

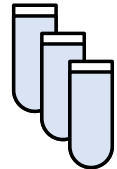


1 cm間隔  
 $\text{N}_2$ パージ

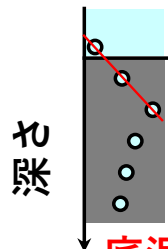
遠心分離・ろ過で  
底泥間隙水を得る



$\text{PO}_4$ 濃度測定



$\text{PO}_4$ 濃度プロファイル



底泥－水界面付近の  
濃度勾配が重要

$\text{PO}_4$ 溶出フラックス算出  
(Fickの第一法則)

$$J_{\text{PO}_4^{3-}} = -\phi D_{\text{SED}} \left[ \frac{\Delta \text{PO}_4^{3-}}{\Delta y} \right]$$

## 【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  
(P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

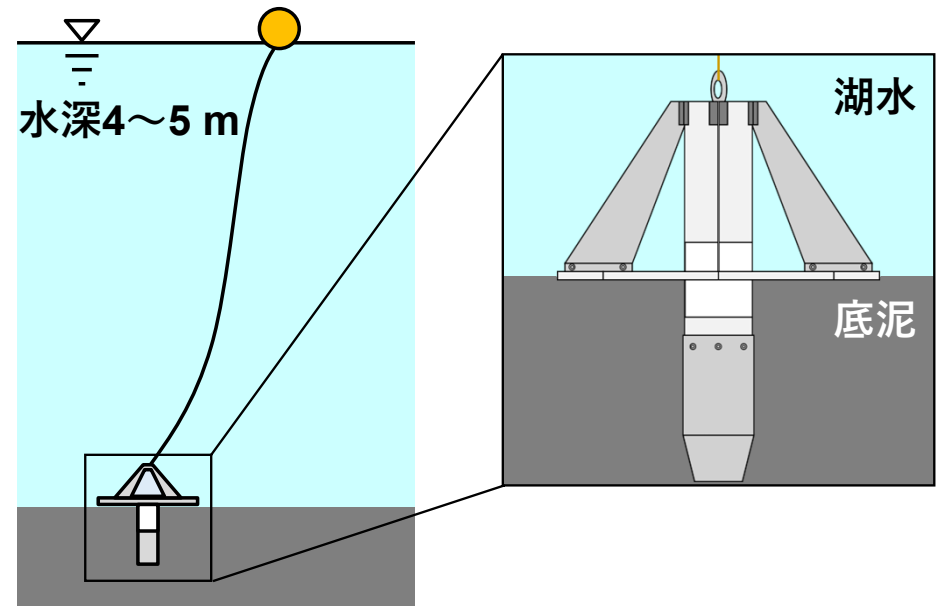
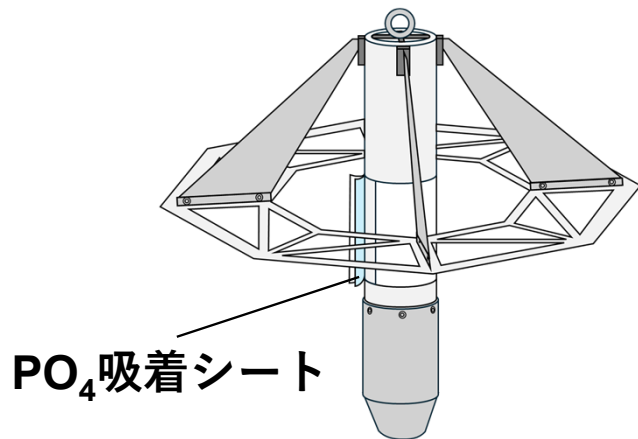
底泥コア試料を採取・処理することなく底泥－水界面付近の $\text{PO}_4$ 濃度勾配を求められないか？



### 【目的】

底泥に埋め込むことのできる $\text{PO}_4$ パッシブサンプラーを開発し、 $\text{PO}_4$ 溶出フラックスを求める  
(泥に埋め込むアイデア自体はDGTパッシブサンプラーでも実践されており、新しくはない。  
しかし、ある程度水深のある場所にDGTを設置することは極めて困難)

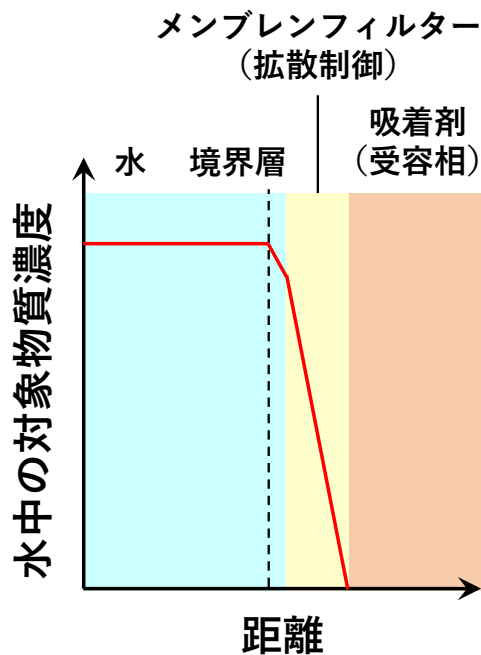
独自に開発した $\text{PO}_4$ パッシブサンプラー



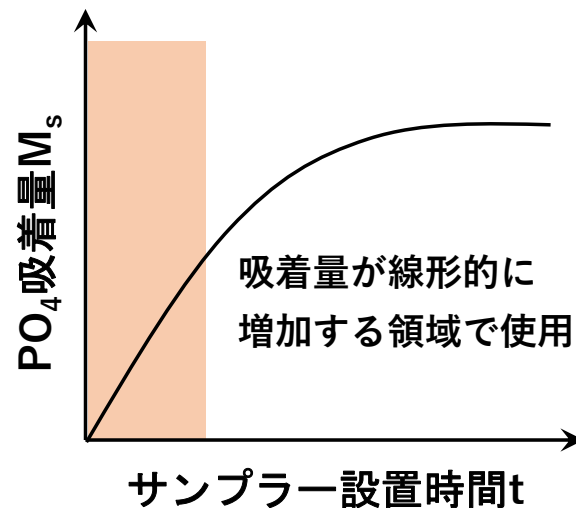
- ・ 吸着剤を活用したサンプリング方法
- ・ パッシブサンプラーを現場の水中に一定期間設置

利点①：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

利点②：通常の採水－水質分析よりも低濃度まで定量可能 → 吸着剤内に濃縮していく



## 【時間平均 $\text{PO}_4$ 濃度の求め方】



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

$M_s$  :  $\text{PO}_4$ 吸着量 ( $\mu\text{g-P}$ )

$R_s$  : サンプリングレート (L/日)

$C_{TWA}$  : 時間平均 $\text{PO}_4$ 濃度 ( $\mu\text{g-P/L}$ )

$t$  : 設置時間 (日)

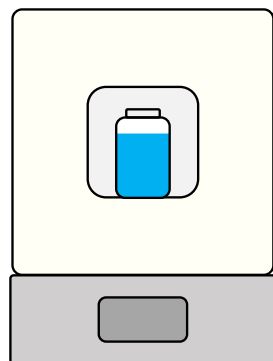
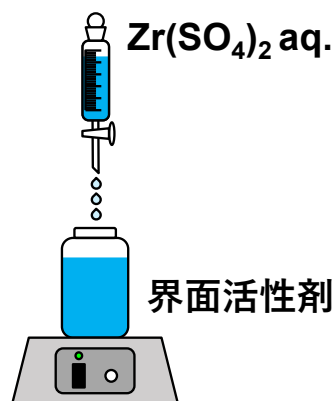
$k_0$  : 総括物質移動係数 ( $10^3 \text{ cm/日}$ )

$A$  : 受容相表面積 ( $\text{cm}^2$ )

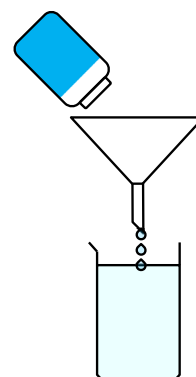
# サンプラー用 $\text{PO}_4$ 吸着剤と $\text{PO}_4$ 吸着シートの作製

6/13

## $\text{PO}_4$ 吸着剤



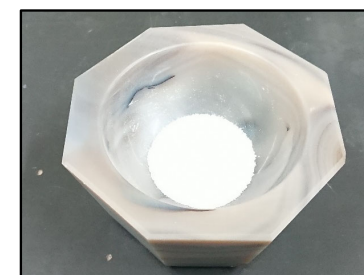
加温



ろ過・洗浄



硫酸ジルコニウム界面活性剤  
ミセルメソ構造体 (ZS)



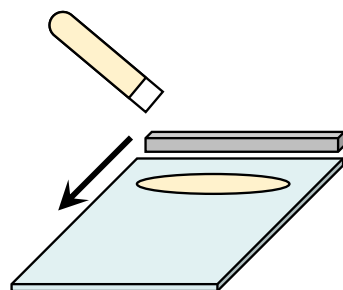
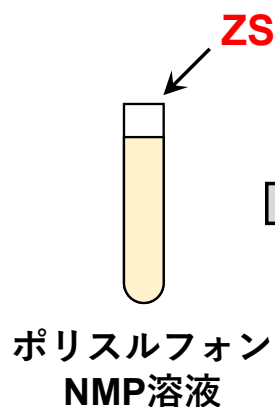
(粒径 $30 \mu\text{m}$ )

Pitakteeratham and Hafuka et al., 2013, *Water Research*

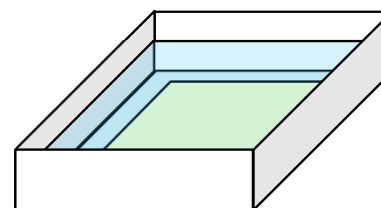
## $\text{PO}_4$ 吸着シート

任意の大きさに加工できる

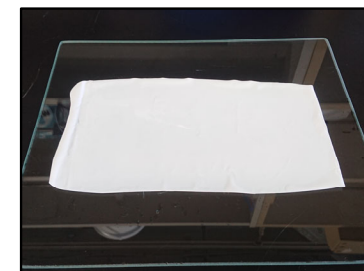
$\text{PO}_4$ 吸着シート



ガラス板に塗布  
(厚さ $200 \mu\text{m}$ )



相分離 (水)



Furuya and Hafuka et al., 2017, *Water Research*



# まずは水中の時間平均 $\text{PO}_4$ 濃度を推定するパッシブサンプラーを開発

7/13

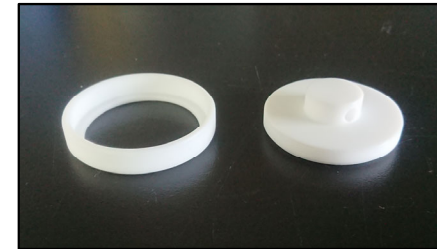
室内実験① $\text{PO}_4$ 選択性, 吸着容量, 脱着効率

室内実験② $k_0$ の水温およびpH依存性, 流速の影響

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

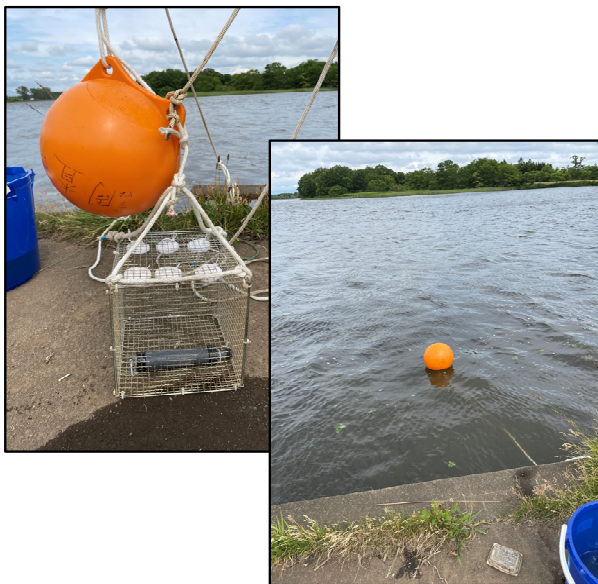
→異なる3つのフィールドにサンプラーを設置

→Grabサンプリングと整合性のある時間平均 $\text{PO}_4$ 濃度を得た



$\text{PO}_4$ -P吸着シートとメンブレンフィルターを市販のChemcatcherホルダーに充填

富栄養湖（茨戸川）



貧栄養湖（屈斜路湖）



定量下限

1週間平均 $\text{PO}_4$ 濃度として $0.17 \sim 0.54 \mu\text{g-P/L}$ まで推定可能

下水処理水（下水処理場）



## つづいて底泥に埋め込める $\text{PO}_4$ パッシブサンプラーを開発

8/13

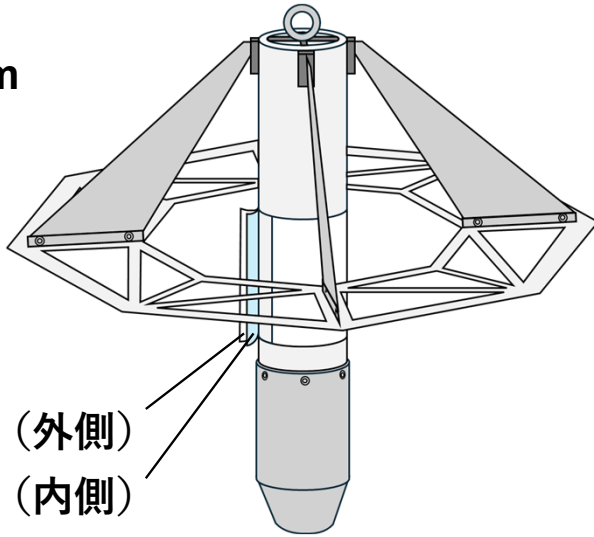
(第5世代)

縦横高さ約50 cm

重さ約4.5 kg

PESメンブレン (外側)

$\text{PO}_4$ 吸着シート (内側)

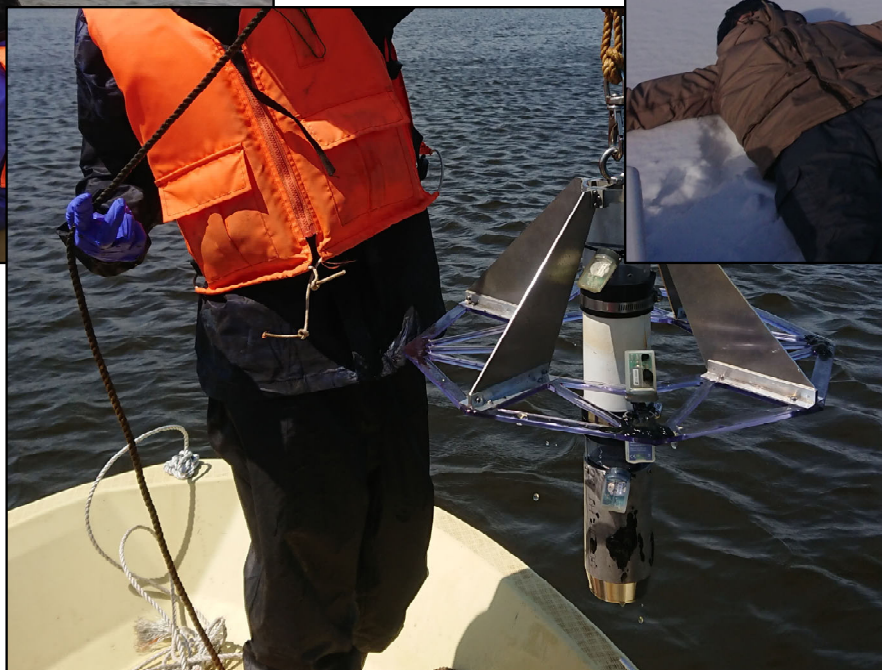


- 札幌市北部の浅い富栄養湖である茨戸川にサンプラーを設置（水深5 m，底泥の含水率約90%）
- サンプラーを自由落下させて埋め込み，1週間後に回収（成功率約80%）
- 水質モニタリング（DO，pH，水温観測用ブイ），採水・採泥したサンプルの各種分析



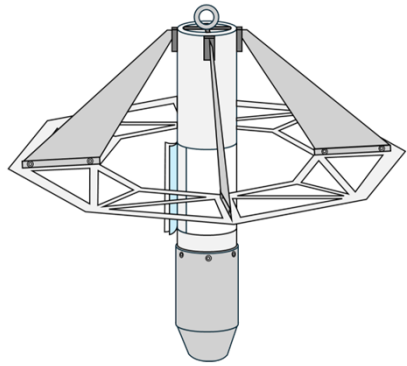
## 茨戸川での $\text{PO}_4$ パッシブサンプラー設置の様子

9/13



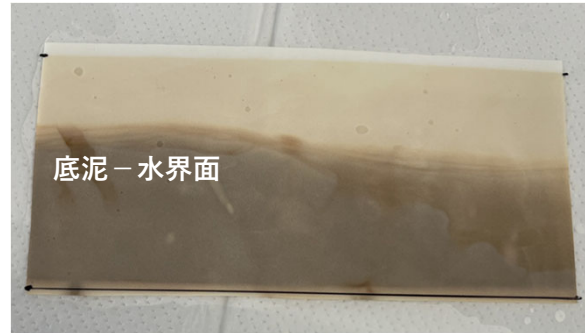
# 底泥間隙水中の時間平均 $\text{PO}_4$ 濃度推定

10/13



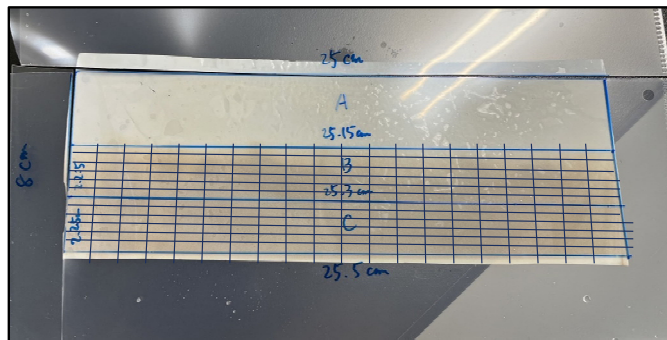
設置  
回収

$\text{PO}_4$ 吸着シート (10 cm × 20 cm)

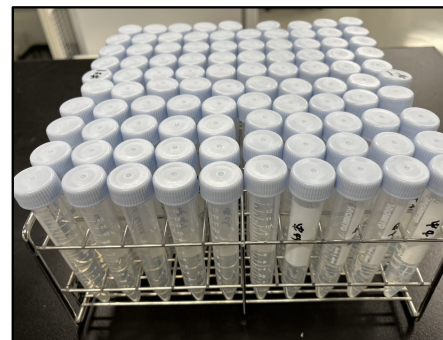


$\text{PO}_4$ 吸着シート切断  
(深さ方向0.5 cm, 横方向2 cm間隔)

横方向に切断する必要性はないが、  
水平分布があるか確かめるため



$\text{PO}_4$ 脱着  
0.3 M NaOH

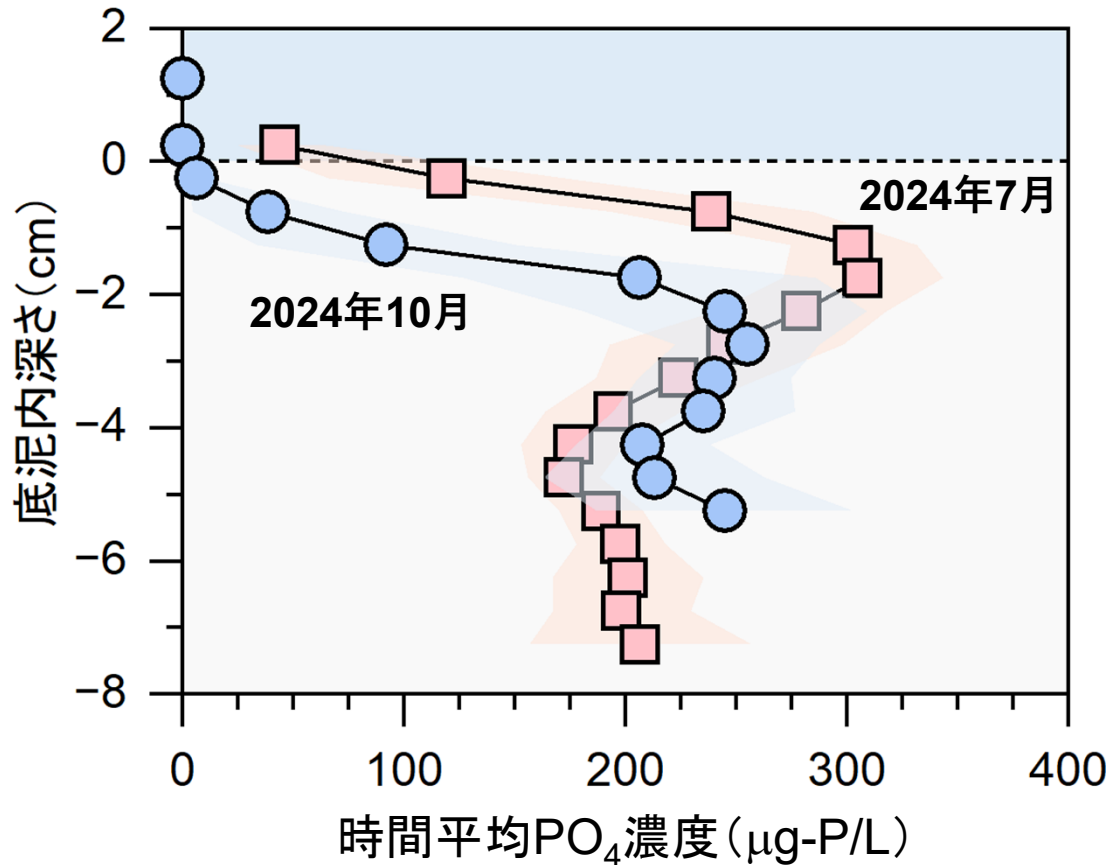


脱着液

$\text{PO}_4$ 濃度定量  
モリブデン青法 →  $\text{PO}_4$ 吸着量 ( $M_s$ )

時間平均 $\text{PO}_4$ 濃度 ( $C_{\text{TWA}}$ ) を計算

$$M_s = R_s \times C_{\text{TWA}} \times t$$

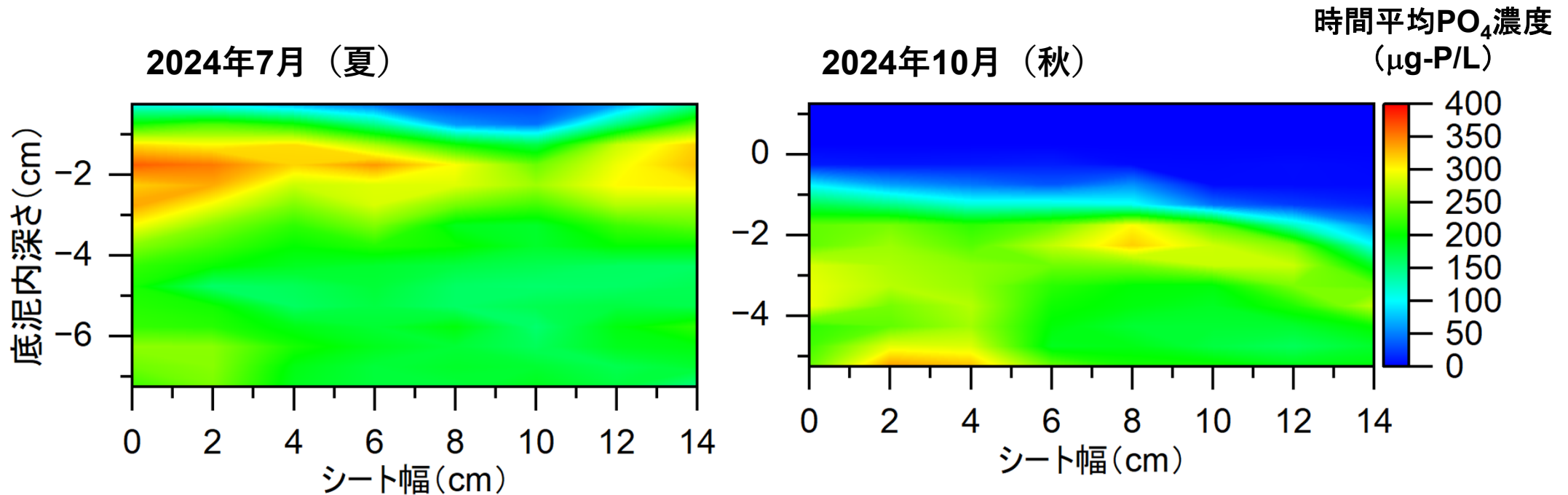


## PO<sub>4</sub>溶出フラックス計算 (Fickの第一法則)

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

PO <sub>4</sub> 溶出フラックス (mg-P/m <sup>2</sup> /日)	
2024年7月 (夏)	0.79
2024年10月 (秋)	0.06

- 5 mm間隔のなめらかな時間平均PO<sub>4</sub>濃度分布が得られた。
- 秋の溶出フラックスと比べて、夏には高い溶出フラックスが算出された（同一期間に底層DO低下，底層湖水のPO<sub>4</sub>濃度上昇）。



- 夏に底泥内深さ2 cm付近に $\text{PO}_4$ 濃度の高い領域が観察された。
- 水平方向にも $\text{PO}_4$ 濃度分布が存在 → 底泥の不均一性
- 同一地点・期間でのデータのばらつきは小さく、3年間の調査で季節による濃度分布変化も同様の傾向がみられた。

### まとめ

- 水深約5 mの原位置で底泥に埋め込める $\text{PO}_4$ パッシブサンプラーを開発
- 底泥－水界面付近における鉛直5 mm間隔の $\text{PO}_4$ 濃度分布を得た  
→ $\text{PO}_4$ 溶出フラックスを算出
- 茨戸川調査地点では夏に $\text{PO}_4$ 溶出フラックスが上昇
- 底泥内は鉛直方向だけでなく水平方向にも $\text{PO}_4$ 濃度分布が存在

### 課題

- 他の湖沼や内湾への適用