



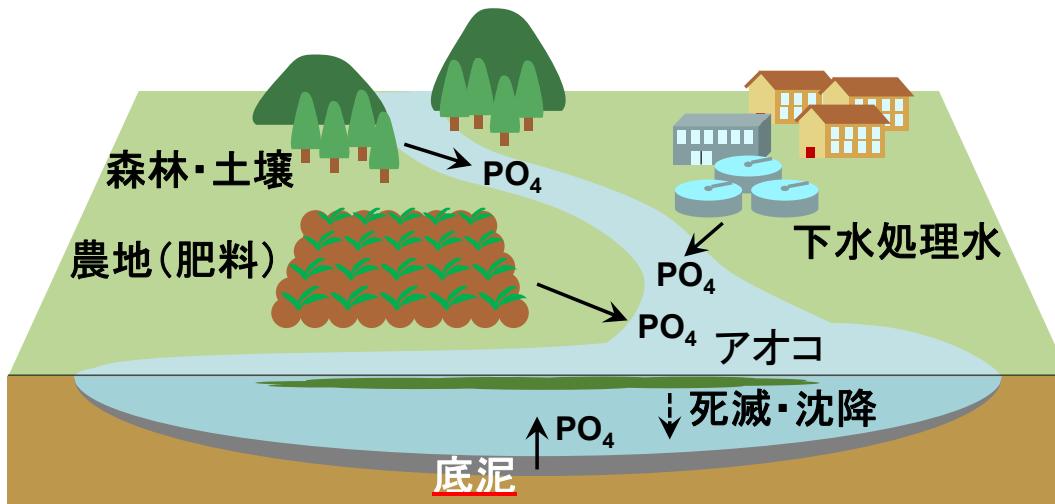
HOKKAIDO
UNIVERSITY

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 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 PO_4 が溶出

- 底層が嫌気化し、鉄などと結合していた PO_4 が解離
- 有機物分解に伴う PO_4 放出

いつ、どこで、どのくらい、底泥から 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

湖沼底泥からのPO₄溶出フラックスを求める既存法

3/13

底泥コア試料の採取

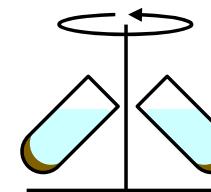


底泥コア試料のスライス

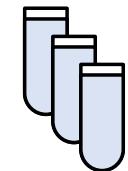


1 cm間隔
N₂パージ

遠心分離・ろ過で
底泥間隙水を得る



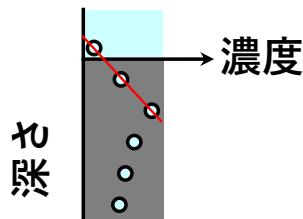
PO₄濃度測定



【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

PO₄濃度プロファイル



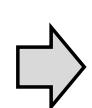
底泥－水界面付近の
濃度勾配が重要

PO₄溶出フラックス算出
(Fickの第一法則)

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



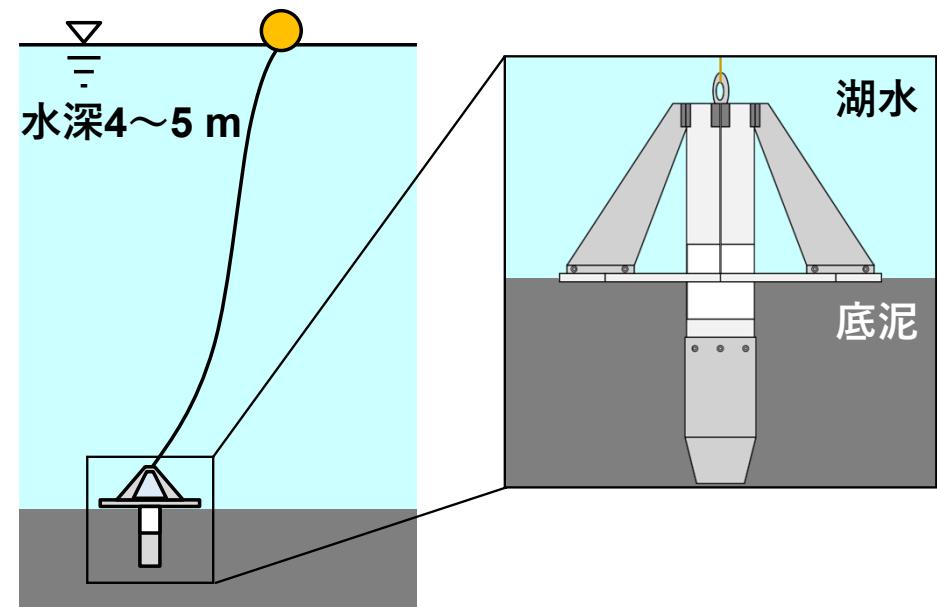
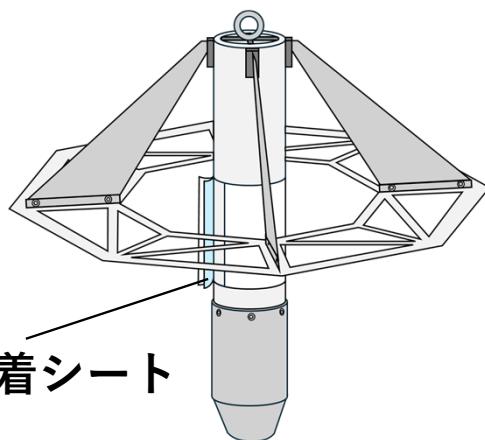
底泥コア試料を採取・処理することなく底泥－水界面付近のPO₄濃度勾配を求められないか？



【目的】

底泥に埋め込むことのできるPO₄パッシブサンプラーを開発し、PO₄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)

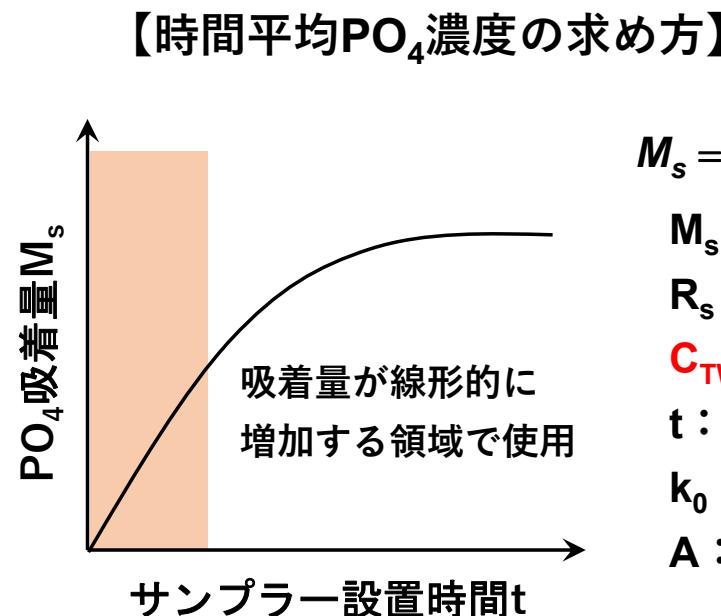
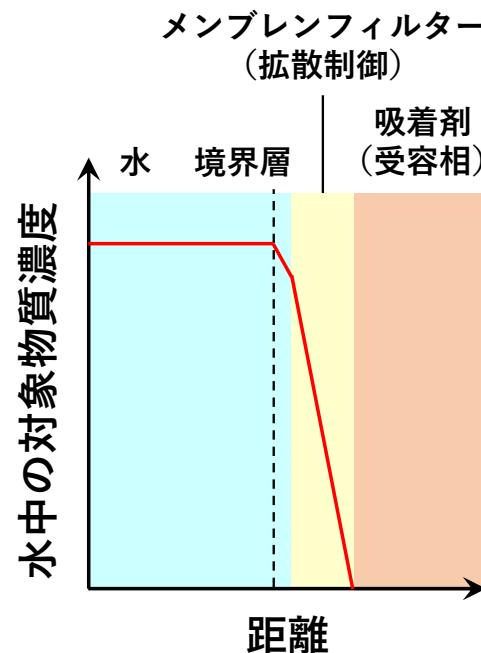
独自に開発したPO₄パッシブサンプラー



- ・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



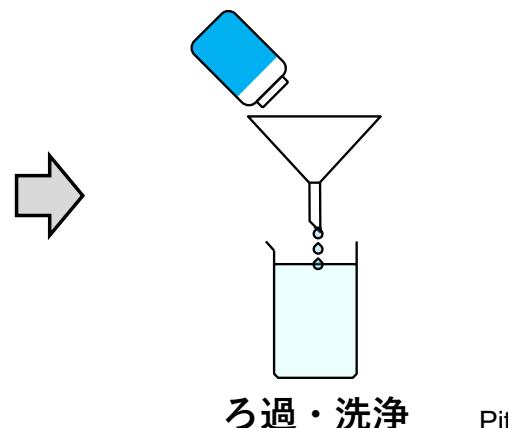
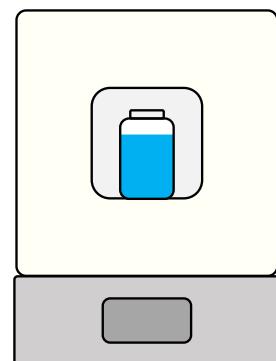
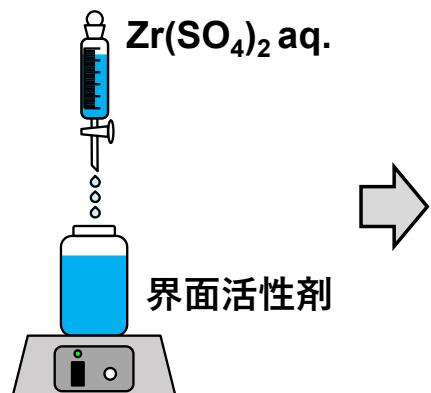
$$M_s = R_s \times C_{TWA} \times t = k_0 \times A \times C_{TWA} \times t$$

M_s : PO₄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PO₄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 cm/day)
 A : 受容相表面積 (cm^2)

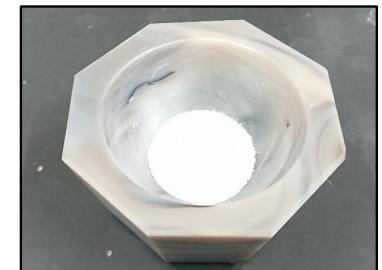
サンプラー用PO₄吸着剤とPO₄吸着シートの作製

6/13

PO₄吸着剤



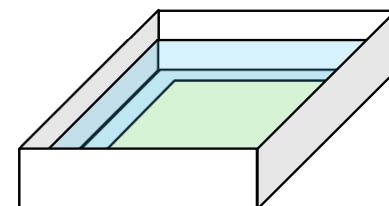
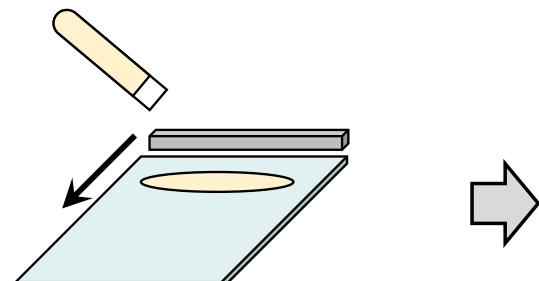
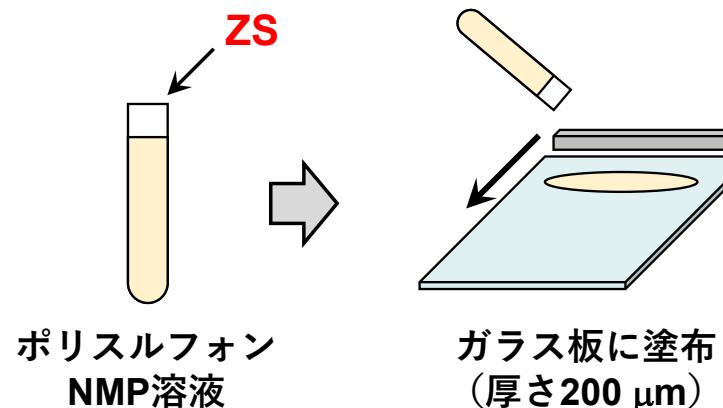
硫酸ジルコニウム界面活性剤
ミセルメソ構造体 (ZS)



(粒径30 μm)

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

PO₄吸着シート



任意の大きさに加工できる

PO₄吸着シート



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

まずは水中の時間平均PO₄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①PO₄選択性、吸着容量、脱着効率

室内実験②k₀の水温およびpH依存性、流速の影響

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

→異なる3つのフィールドにサンプラーを設置

→グラブサンプリングと整合性のある時間平均PO₄濃度を得た



PO₄-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PO₄濃度として0.17～0.54 μg-P/Lまで推定可能

下水処理水（下水処理場）



Hafuka et al., 2023, Water Research, 120412.

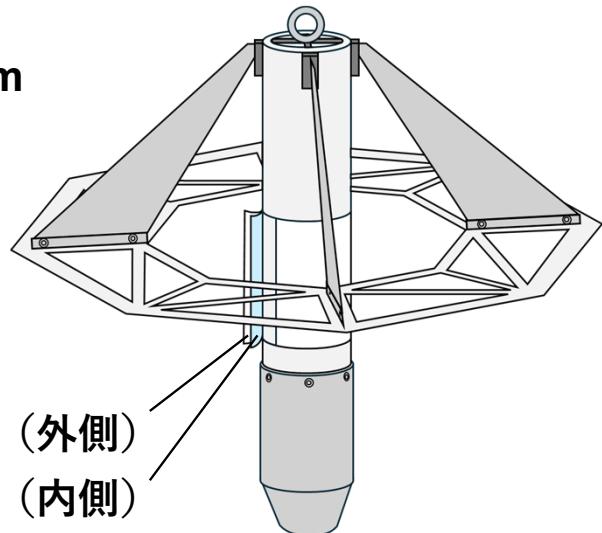
つづいて底泥に埋め込めるPO₄パッシブサンプラーを開発

8/13

(第5世代)

縦横高さ約50 cm

重さ約4.5 kg



- ・ 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

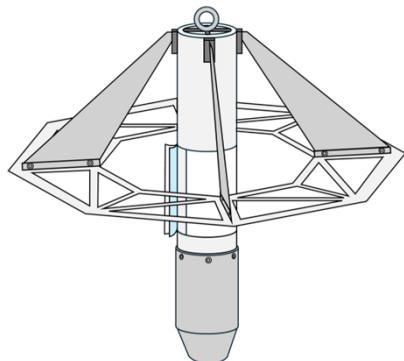
茨戸川でのPO₄パッシブサンプラー設置の様子

9/13



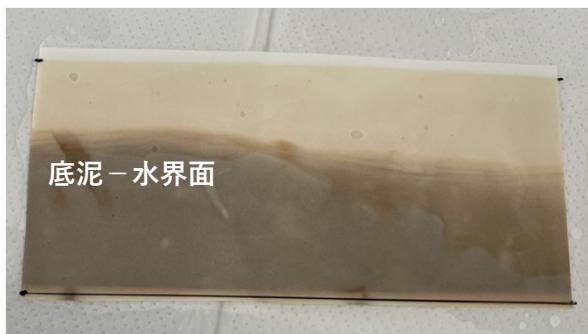
底泥間隙水中の時間平均PO₄濃度推定

10/13



設置
回収

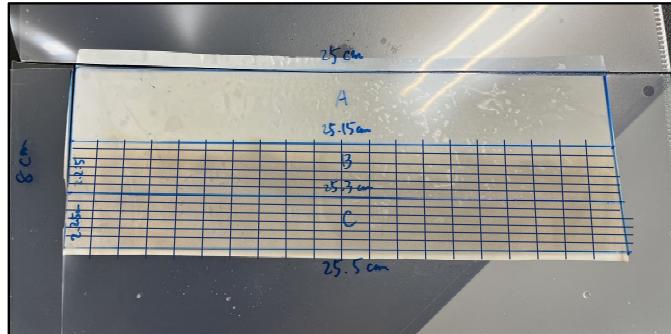
PO₄吸着シート (10 cm × 20 cm)



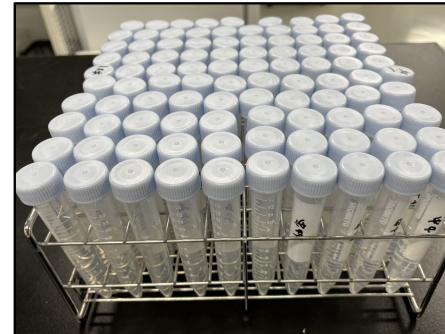
PO₄吸着シート切斷

(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

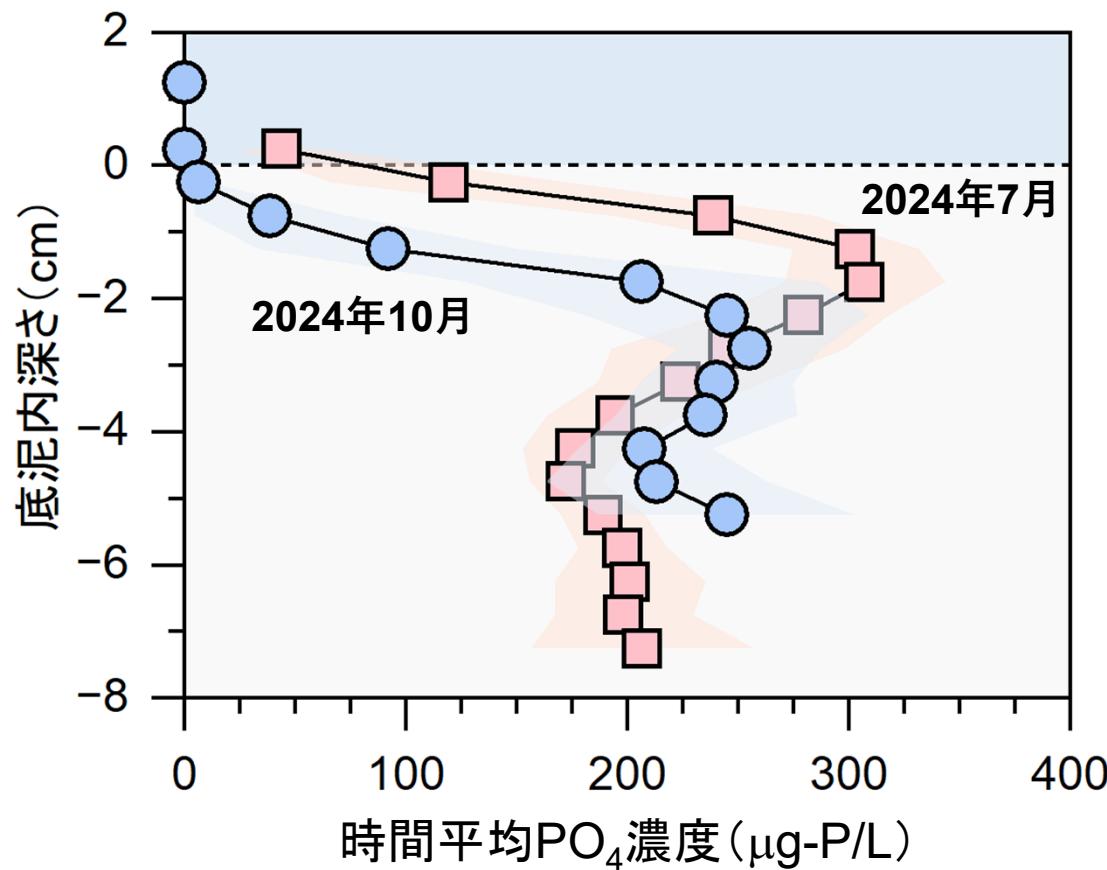


PO₄脱着
0.3 M NaOH



PO₄濃度定量
モリブデン青法 → PO₄吸着量 (M_s)

時間平均PO₄濃度 (C_{TWA}) を計算
$$M_s = R_s \times C_{TWA} \times t$$

PO₄溶出フラックス計算 (Fickの第一法則)

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

PO₄溶出フラックス
(mg-P/m²/日)

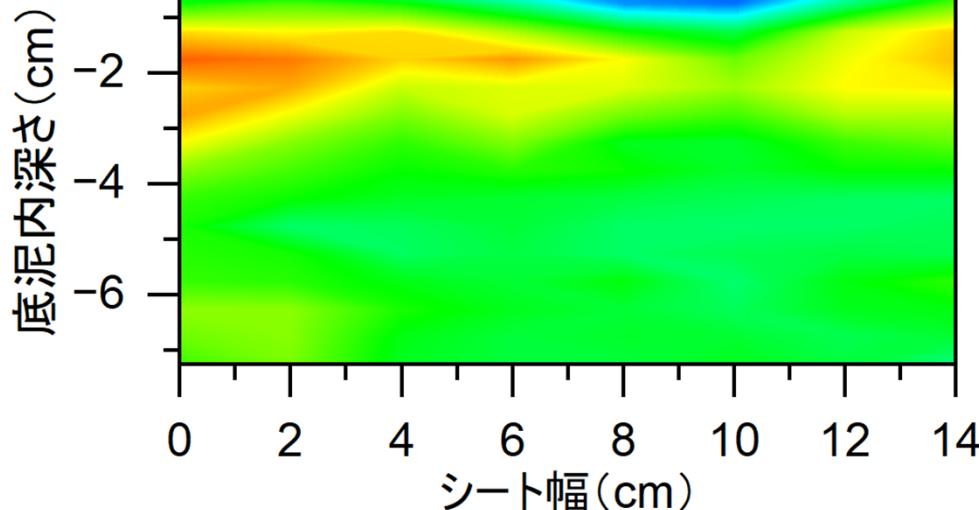
2024年7月 (夏)	0.79
2024年10月 (秋)	0.06

- 5 mm間隔のなめらかな時間平均PO₄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PO₄濃度上昇）。

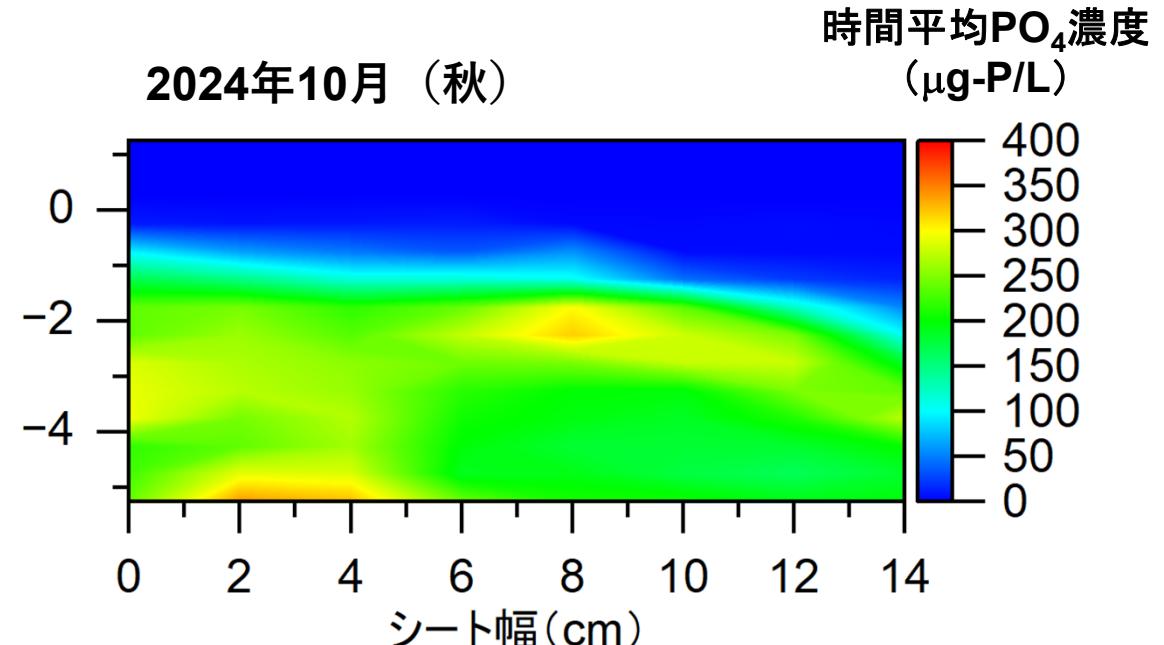
底泥間隙水中の鉛直水平方向PO₄濃度分布

12/13

2024年7月（夏）



2024年10月（秋）



時間平均PO₄濃度
(μg-P/L)

400
350
300
250
200
150
100
50
0

- 夏に底泥内深さ2 cm付近にPO₄濃度の高い領域が観察された。
- 水平方向にもPO₄濃度分布が存在 →底泥の不均一性
- 同一地点・期間でのデータのはらつきは小さく、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PO₄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PO₄濃度分布を得た
→PO₄溶出フラックスを算出
- ・ 茨戸川調査地点では夏にPO₄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PO₄濃度分布が存在

課題

- ・ 他の湖沼や内湾への適用