

Innovative receiving phase for Chemcatcher[®] passive sampler for phosphorus in the water environment: Calibration of sampling rate by water temperature and pH

羽深 昭（北海道大学大学院工学研究院環境工学部門・助教）

この度は栄誉ある論文奨励賞（廣瀬賞）をいただき、誠にありがとうございます。選考委員会の先生方をはじめ、日本水環境学会関係者の皆様に心より御礼申し上げます。

受賞対象となった論文では、リン酸態リン（ $\text{PO}_4\text{-P}$ ）用の Chemcatcher パッシブサンプラーの受容相（Receiving phase）を開発しました。室内実験でその基礎的な性能を評価した後、パッシブサンプラーを使用して環境水中の時間平均 $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度を求める方法を確立しました。パッシブサンプラーと pH・水温データロガーを現場に設置することで、湖水や河川水、下水処理水中の時間平均 $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度を推定でき、時間平均濃度が $10\text{ }\mu\text{g-P L}^{-1}$ 以下の低濃度 $\text{PO}_4\text{-P}$ も評価できることを明らかにしました。上記研究成果が得られたのは、共著者である北海道大学大学院工学研究院の木村克輝教授、同大学院工学院の奥田雄真氏（当時）、佐野航士氏、上田純平氏のご協力のおかげです。この場をお借りして、心より御礼申し上げます。

閉鎖性水域へのリン（P）や窒素の過剰な供給は富栄養化を引き起こします。リンに着目すると、様々な化学形態のなかでも、 $\text{PO}_4\text{-P}$ が最も生物学的利用性が高いことが知られています。したがって、湖沼や河川、下水処理場などの点源において $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度をモニタリングすることは水環境の保全と管理を行う上で重要だと考えています。現在、 $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度をモニタリングできるセンサーは実用化されていないため、他の水質項目と同様に、 $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度を求める際には採水を行った後、定量操作を行うこととなります。この一般的な採水と $\text{PO}_4\text{-P}$ 定量には二つの課題があると考えています。一つ目は $\text{PO}_4\text{-P}$ の定量下限値に関してです。 $\text{PO}_4\text{-P}$ 定量に広く用いられるモリブデン青吸光度法の定量下限値はおよそ $10\text{ }\mu\text{g-P L}^{-1}$ です。イオンクロマトグラフィーも一般的ですが、定量下限値はさらに高くなります。しかしながら水環境中では $10\text{ }\mu\text{g-P L}^{-1}$ 以下の低濃度で $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度が推移している場合もあると考えられ、このような場合には $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度を定量すること自体が困難です。二つ目の課題はサンプリング方法そのものに関する課題です。これは $\text{PO}_4\text{-P}$ に限りませんが、通常の採水（Grabサンプリング）では採水した瞬間の $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度が得られます。すなわち、対象とする水環境中において $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度が変動している場合には得られた濃度がどの程度代表性があるのかを判断することが難しくなります。

そこで本研究ではパッシブサンプリングに着目しました。これは対象物質を収着するパッシブサンプラーを用いる方法です。一定の期間パッシブサンプラーを水中に設置することで、対象物質がサンプラー内の吸着剤に収着（あるいは吸着）します。パッシブサンプラーにはキネティック型（Kinetic type）と平衡型（Equilibrium type）があるのですが、キネティック型のパッシブサンプラー

はサンプラー回収後に対象物質を吸着剤から脱着し、吸着量を求めることで設置期間中の対象物質の時間平均濃度を推定できます。パッシブサンプラーのもう一つの特徴は低濃度域の値を推定できることです。これは対象物質がサンプラー設置期間中にサンプラー内の吸着剤へ濃縮していくためです。キネティック型のパッシブサンプラーにはいくつか種類がありますが、Chemcatcher パッシブサンプラーは Chemcatcherハウジング、拡散制御膜、吸着剤を含む受容相のみで構成され、取り扱いが容易です。このような利点があるにもかかわらず、 $\text{PO}_4\text{-P}$ を対象とした Chemcatcher は 1 件しか報告されていませんでした。私はこれまでに $\text{PO}_4\text{-P}$ 吸着剤やこれを担持した高分子膜を開発していたため¹⁾、この材料を Chemcatcher の受容相として使用すれば、よりよい $\text{PO}_4\text{-P}$ パッシブサンプラーが開発できるのではないかと着想しました。

室内実験の結果、新たな受容相を用いた Chemcatcher は $\text{PO}_4\text{-P}$ に対して優れた選択性と十分な収着容量を示しました。Chemcatcher により対象物質の時間平均濃度を推定するにはサンプリングレート（ R_s ）と呼ばれる値が必要なのですが、この吸着速度に関係する R_s 値は pH や水温によって変化することが報告されています。そこで pH と水温が異なる複数条件で地道に $\text{PO}_4\text{-P}$ 吸着実験を行い、pH と水温が R_s に与える影響を明らかにしました。実際の水環境中で時間平均 $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度を求める際には Chemcatcher とあわせて小型の pH・水温データロガーを設置することでモニタリングした pH と水温から R_s を求めることが可能になりました。開発したパッシブサンプラーを下水処理場や河川、湖に設置して時間平均 $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度を求めた結果、Grabサンプリングで得られた値と整合性のある結果が得られました。開発したパッシブサンプリング法の定量下限値はサンプラーを設置する水環境や設置時間等にも依るのですが、1 週間平均濃度として $0.2\sim 0.5\text{ }\mu\text{g-P L}^{-1}$ と低濃度の $\text{PO}_4\text{-P}$ を評価できることを明らかにしました。このように、開発したパッシブサンプリング法は水環境中の $\text{PO}_4\text{-P}$ モニタリングに活用されることが期待されます。

最後に、本研究の一部は（独）環境再生保全機構の環境研究総合推進費（JPMEERF20215R03）ならびに公益財団法人河川財団の河川基金助成事業（2020-5311-008, 2022-5211-036）により実施いたしました。ここに記して感謝の意を表します。

参考文献

- 1) 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 Research 124, 521-526.