

## 岐阜県東濃地域の地下水から分離精製した溶存腐植物質の特性

長尾誠也<sup>\*1</sup> 岩月輝希<sup>\*2</sup> 濱克宏<sup>\*3</sup>

地下環境における放射性核種の移行挙動に及ぼす腐植物質の影響を評価するためには、地下水中の腐植物質の特性を把握する必要がある。本研究では、岐阜県東濃地域の堆積岩層(地表から深さ約 160 m)の地下水 3,000 l および花崗岩層(深さ約 180 m)の地下水 24,500 l から DEAE-セルロース樹脂を用いて分離精製した腐植物質の特性を調べた。東濃地域の地下水フミン酸は窒素含量が約 8 %と比較的高く、分子サイズ 10,000 Da 以上の割合が 75 %、E<sub>4</sub>/E<sub>6</sub> 比が 6.1~7.5 と腐植化が進行していることを示している。また、堆積岩中の地下水フミン酸の方が花崗岩中の地下水フミン酸に比べて分子サイズ 100,000 Da 以上の割合が 20 %ほど高く、より高分子の有機物で構成されていた。この結果は、東濃地域においては、堆積岩層から花崗岩層への地下水の移行の間に腐植物質の高分子画分が堆積岩に吸着し、地下水腐植物質の違いとして反映された可能性が考えられる。一方、堆積岩および花崗岩中の地下水フルボ酸は、主に分子サイズ 5,000 Da 以下の有機物(60 %~68 %)により構成され、互いにほぼ同様な特徴を示した。これは、両岩層地下水フルボ酸は同じ起源であり、移行経路における吸着等の影響が小さいためだと考えられる。

**Keywords :** 地下水、東濃地域、溶存有機物、腐植物質、特性評価

To assess the effects of groundwater humic substances on migration behavior of radionuclides underground environments, we have to characterize humic substances (humic and fulvic acids) in groundwaters. This study reports characteristics of humic and fulvic acids isolated with DEAE-cellulose resin from groundwaters at sedimentary rock (depth of ca. 160 m from the ground surface) and granitic formation (ca. 180 m depth) in the Tono area, Gifu Prefecture, Japan. The Tono groundwater humic acids have the nitrogen content of about 8%, 75% of molecular size above 10,000 Da and E<sub>4</sub>/E<sub>6</sub> ratio ranging from 6.1 to 7.5. The percentage of sedimentary groundwater humic acid with molecular size above 10,000 Da is 20% higher than that of granitic groundwater. On the other hand, the Tono groundwater fulvic acids consist mainly of molecular size less than 5,000 Da (60-68 %) and exhibit similar structural features. These results indicate that differences in features of groundwater humic acids from sedimentary rock and granitic formations, may reflect the differences in sorption ability of groundwater humic acids during the transport of humic acids from sedimentary rock to granitic formation. The similarity features for both groundwater fulvic acids are considered to be due to low sorption of the groundwater fulvic acids onto geologic media.

**Keywords:** groundwater, Tono area, dissolved organic matter, humic substances, characterization

### 1 はじめに

地下水には腐植物質等の有機コロイド及び低分子の有機物が、放射性核種等の微量元素の存在形態を支配する要因の 1 つと考えられている。腐植物質は、地下水中に普遍的に存在し、溶存有機物の大部分を占め[1, 2]、アクチノイド等の価数が高い元素との錯形成能が高い[3-5]高分子電解質の有機酸である。微量金属イオンが地下水中の溶存腐植物質と錯形成する場合、微量金属元素の溶解度は増加し[3]、土壤、岩石への吸着量が増加あるいは低下する[6-8]。そのため、微量金属—腐植物質錯体の存在が地下環境における微量金属イオンの移行挙動に影響を及ぼすことが指摘される。室内でのカラム実験の結果からは、地下水中の腐植物質がアクチノイドの移行性に影響を及ぼすことが報告されている[2, 9, 10]。また、原子炉事故等に

より放射性核種が環境中へ漏洩したフィールドの河川水や地中処分の実験フィールドの地下水において、アクチノイドと腐植物質との親和性とアクチノイドの移行の促進性が観測されている[11-14]。一方で、地下水腐植物質は対象とする地下環境によりその特性が異なることが報告されている[1]。そのため、地下環境におけるアクチノイド等の放射性核種の移行挙動に及ぼす有機物の影響を評価するためには、地下水腐植物質の濃度と特性を調べる必要がある。

XAD-8 樹脂や DEAE-セルロース樹脂により分離精製された地下水の腐植物質は、溶存有機物の 15~96 %を占める[15]。浅地層地下水の腐植物質の特性は、Wassenaar et al. [16] や Albert et al. [17] 等の報告例がある。一方、深地層で現場の酸化還元環境を維持し、大量の地下水を採取することは、専用のボーリング孔やパッカ式の採取装置が必要となる。そのため、深地層地下水腐植物質の特性研究の報告例はそれほど多くない(例えば[18-20])。また、特定の地域の浅地層から深地層までの地下水腐植物質の特徴の報告は、カナダの Whiteshell 地域[21]、ドイツのゴアーベン地域[2]での報告に限定されている。日本の場合、地下水の有機物濃度の高い北海道の十勝川温泉地下水、千葉県茂原地域の地下水[22]、さらに上田、坂本[23]による浅地層地下水の報告例があるだけで、基礎データが少ない状況にある。

本研究では、岐阜県東濃地域の堆積岩と花崗岩中の地下水を対象に、DEAE-セルロース樹脂により地下水から溶存腐植物質(フミン酸及びフルボ酸)を分離精製した。得られ

Characteristics of dissolved humic substances isolated from groundwater in Tono area, Gifu Prefecture, Japan by Seiya Nagao (nagao@ees.hokudai.ac.jp), Teruki Iwatsuki, Katsuhiro Hama

\*1 北海道大学大学院 地球環境科学研究院 地球圏科学部門  
Hokkaido University, Faculty of Environmental Earth Science, Earth Science System Division  
〒060-0810 札幌市北区北 10 条西 5 丁目

\*2 日本原子力研究開発機構 地層処分研究開発部門 幌延深地層研究ユニット  
Japan Atomic Energy Agency, Geological Isolation Research and Development Directorate, Horonobe Underground Research Unit  
〒098-3224 北海道天塩郡幌延町北進 432-2

\*3 日本原子力研究開発機構 地層処分研究開発部門 東濃地科学ユニット  
Japan Atomic Energy Agency, Geological Isolation Research and Development Directorate, Tono Geoscientific Research Unit  
〒509-6132 岐阜県瑞浪市明世町山野内 1-64

(Received 28 August 2008; accepted 17 December 2008)

た地下水腐植物質試料は、紫外可視分光光度法、三次元蛍光分光光度法、フーリエ変換赤外分光法、高速液体サイズ排除クロマトグラフィーを用いてその特性を調べた。本論文では、東濃地下水腐植物質の分析結果を報告するとともに、他の地域の地下水腐植物質の特性と比較検討した結果についても報告する。

## 2 試料と方法

### 2.1 地下水採取

岐阜県東濃鉱山とその周辺の地域は、表層の未固結堆積物(瀬戸層群)、その下層の新第三紀堆積岩(瑞浪層群)と土岐花崗岩により形成されている(Fig. 1)。この地域の地下水は主に  $\text{Na}-\text{HCO}_3^-$ 、 $\text{Na}-\text{Ca}-\text{HCO}_3^-$  タイプに分類され[24]、地表からの深度 186~840 m の地下水の全有機炭素濃度は 0.5~7.9 mg/l の濃度範囲にある[25]。広域での地下水流动特性は、無機炭素の C-14 を測定することにより検討され、5~84 mm/yr の流速が見積もられている[26]。また、地下環境の酸化還元環境を支配する微生物群集の研究[27, 28]

が進められ、ウラン鉱床が存在する深度では、地層中の有機物を介した硫酸還元菌による硫酸還元とそれに続く硫化物の沈殿が還元状態の形成に関与している。

地下水は坑道にあけたボーリング孔からゴムパッカで区切った採水区間の地下水を自然湧水圧あるいはポンプにより直接採取し[27]、テフロンチューブにより水質連続モニタリング装置と以下に説明する樹脂を詰めたカラムに接続した。地下水の採水深度は、堆積岩(KNA-6U)は地表から深さ約 160 m(採取間隔は坑道から長さ 43.5~46.0 m)、花崗岩(KNA-6G)では地表から深さ約 180 m(坑道からの長さ 50.5~100 m)に設定した。採取した地下水の化学組成は Table 1 に示す。いずれも弱アルカリ性の pH を示す  $\text{Na}-\text{HCO}_3^-$  タイプの地下水で、溶存有機炭素濃度は 0.08~0.1 mg C/l と東濃地域の他のボーリング孔で採取された地下水[25]に比べて低濃度であった。

### 2.2 地下水腐植物質の分離精製方法

地下水に溶在する腐植物質は、Miles et al. [29]と Dellis and Moulin[18]の方法に従って分離精製した。地下水は弱陰イ

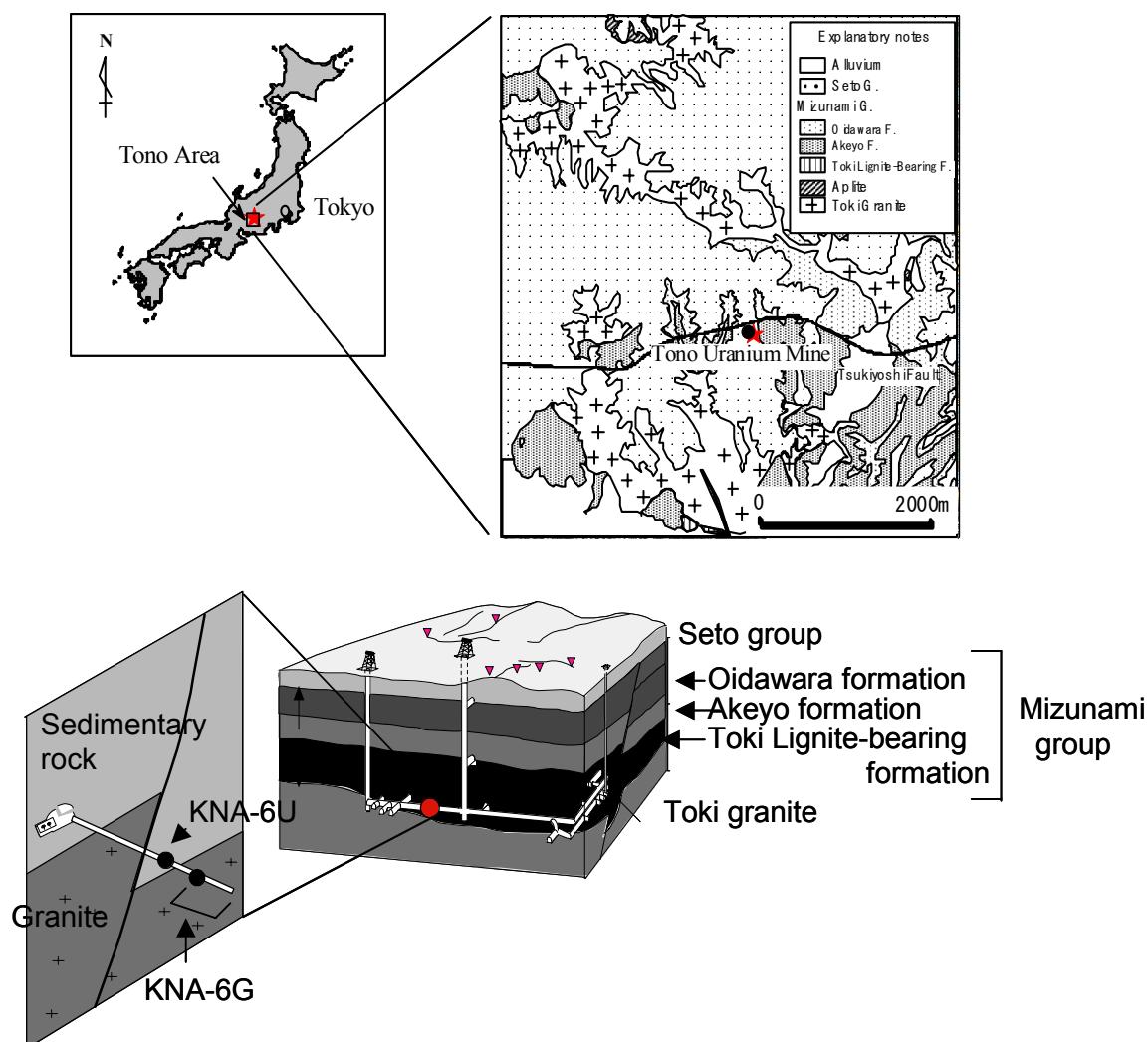


Fig. 1 Geological map of the Tono area and location of groundwaters sampled from the borehole KNA-6.

**Table 1 Physico-chemical properties of the groundwater in Tono area.**

Sample	Depth (G.L.-m)	pH (mgC/l)	DOC	Abs.at 280nm	EC (mS/cm)	Type of groundwater	Type of geologic media
KNA-6U	160	9.6	0.11	0.003	0.185	Na-HCO <sub>3</sub>	Sedimentary rock
KNA-6G	180	8.3	0.084	0.003	0.177	Na-HCO <sub>3</sub>	Granitic formation

Abs.= absorbance.

EC=electric conductivity.

オン交換能を有する diethylaminoethyl(DEAE)-セルロース樹脂を詰めたカラム(内径 3 cm x 高さ 30 cm)に流し、約 85 日間樹脂に地下水中の腐植物質を吸着させた。なお、KNA-6G ではより大量の地下水を流すために DEAE-セルロース樹脂は 30 g、カラムも 1 回り大きなサイズを用いた。

DEAE-セルロース樹脂に吸着した腐植物質は NaOH 溶液で脱離させた後、溶液の pH を 1 に調整し、フミン酸を沈殿させ、遠心分離によりフミン酸とフルボ酸画分を分離した。その後、沈殿したフミン酸は NaOH で再度溶解し、HCl で再び沈殿を生成させた。この操作を 3 回繰り返した後、透析膜チューブ (Spectra/Pro Membrane HWCO 6000-8000)に入れ、Milli-Q 水で 2 回程度放置し精製した。フルボ酸画分は、XAD-8 樹脂、陽イオン交換樹脂(TEMEX MP-50. 200-400 mesh)を用いてフルボ酸を精製し、真空凍結乾燥により粉末試料とした。得られた地下水腐植物質は、KNA-6U で 3024 l から 60.0 mg、KNA-6G では 24480 l から 99.5 mg であった。腐植物質に占めるフルボ酸の割合は、KNA-6U で 75 %、KNA-6G で 73 % とほぼ同じであった。この割合は、非着色水の地下水腐植物質に関するフルボ酸の割合とほぼ一致している[1]。

### 2.3 腐植物質溶液の調整法

精製した腐植物質 10 mg を少量の NaOH 溶液に溶かし、0.1 M NaClO<sub>4</sub> 溶液 10 ml を加えてからしばらく攪拌した。その後、Milli-Q 水で 100 ml にメスアップした(腐植物質濃度 100 mg/l の 0.01M NaClO<sub>4</sub> 溶液)。溶液の pH は HClO<sub>4</sub> と NaOH 溶液で pH 8 に調整し試料溶液とした。紫外-可視スペクトル、三次元蛍光スペクトル、および高速液体サイズ排除クロマトグラフィーの測定には、腐植物質濃度を 10 mg/l に希釈した 0.01M NaClO<sub>4</sub> 溶液を試料溶液として使用した。なお、一部の分析では 100 mg/l の溶液も使用した。

### 2.4 分析方法

地下水腐植物質溶液(イオン強度 0.01 M, pH 7.9-8.1, 腐植物質濃度 10 mg/l)の紫外-可視スペクトルは、日立 U-3300 分光光度計により測定した。光路長 1 cm の石英セルに試料溶液を入れ、Milli-Q 水を対照に波長 200~700 nm 間をスキヤンし記録した。

地下水腐植物質試料の三次元蛍光スペクトルは長尾ら[30]の方法に従い、日立 F-4500 蛍光分光光度計を用いてフォトマル電圧を 400 V、スリット幅は励起、蛍光とも 5 nm、励起波長 200~500 nm、蛍光波長 250~550 nm 間の蛍光強度を測定した。なお、測定データのサンプリング間隔

は励起波長、蛍光波長とも 5 nm で行った。腐植物質溶液試料の相対蛍光強度は 10 µg/l の硫酸キニーネ溶液の励起波長 345 nm/蛍光波長 450 nm の蛍光強度を 10 硫酸キニーネユニット(QSU)として見積もった。

腐植物質の粉末試料 1.3~2.6 mg を約 500 mg の臭化カリウムに添加し、メノウ乳鉢でよくすりつぶし混合して測定用試料とした。赤外スペクトルの測定は拡散反射法を用い、日本分光 JIR-3505 フーリエ変換赤外分光光度計により行った。測定された地下水腐植物質の吸光度はクベルクムンク関数により補正した。

高速液体サイズ排除クロマトグラムの測定は長尾ら[31]の方法に従った。腐植物質の分子サイズによる分離は、排除限界分子量 50,000 のサイズ排除クロマトカラム(日立化成社製 GL-W530 : 親水性ポーラスポリマーゲルを充填したカラム、10.7 mm φ x 300 mm)を使用した。溶離液は pH 8 に調整した 0.01M トリス塩酸緩衝溶液(0.01M 塩化ナトリウムを含む)を用いた。地下水腐植物質試料 100 µl を注入し、流速 1 ml/min で流し、カラムにより分子サイズ毎に分離後、紫外 280 nm の吸光度を測定した。ゲル浸透クロマトカラムの分離特性を把握するため、分子サイズ較正用のポリエチレングリコール(Polymer Laboratories, Ltd., 分子量 109~23,000 較正用キット)、ブルーデキストラン(Shigma 社、分子量 2,000,000)、アセトン(和光純薬、分子量 58)及びタンパク質[Shigma 社、分子量 66,000(アルブミン)と分子量 29,000(炭酸脱酵素)]を用いた。溶離液で 1~30 mg/l の濃度に調整した各標準試料をカラムに注入し、示差屈折計あるいは紫外-可視検出器で検出した。上記の測定条件でのカラムの空保持体積(V<sub>0</sub>)はブルーデキストランの検出時間より 7.6 ml、カラムの全保持体積(V<sub>0+Vi</sub>)はアセトンの検出より 23.0 ml であった。また、励起波長 320 nm/ 蛍光波長 430 nm で蛍光検出の腐植物質のサイズ排除クロマトグラムも測定した[32]。なお、クロマトグラムの測定は 1 試料につき最低 2 回行った。

精製した腐植物質はイオン強度 0.01M に調整した NaClO<sub>4</sub> 溶液に溶かし、腐植物質濃度 10 mg/l あるいは 100 mg/l、pH は 8 に調整した。この溶液は 450 nm のフィルターで濾過した後、分画分子サイズ 100,000 dalton (Da), 30,000 Da, 10,000 Da と 5,000 Da の限外濾過膜ユニット(Millipore 社製ウルトラフリー CL)により連続的に限外濾過した。

地下水腐植物質の分子サイズ分布は、限外濾過と高速液体サイズ排除クロマトグラフィーを組み合わせて行った[31]。腐植物質溶液及び限外濾過によって各分子サイズに分画した試料溶液を排除限界分子量 50,000 の分離能を有

するカラムへ注入し、紫外 280 nm でモニタリングした。各分画分子サイズ試料のクロマトグラムの面積割合から分子サイズ分布を計算した。また、限外濾過前の試料のクロマトグラムとの各分画分子サイズ試料のクロマトグラム間の差クロマトグラムを計算し、比較検討した。

### 3 結果

#### 3.1 元素組成

堆積岩中の地下水および花崗岩中の地下水フミン酸、フルボ酸の元素組成は Table 2 に示す。炭素含量はフミン酸に比べてフルボ酸の方が高く、水素、窒素含量はフミン酸の方が高い。東濃地域の地下水フミン酸の窒素含量は 8% と、他の地下水フミン酸に比べても比較的高い値であった。また、堆積岩と花崗岩中の地下水フミン酸の元素組成はほぼ一致するが、フルボ酸の方は花崗岩中の地下水試料の方が約 2 % 高い値である。

#### 3.2 紫外-可視スペクトル

東濃地域の地下水腐植物質の紫外-可視スペクトルは Fig. 2 に示した。芳香族成分あるいは腐植物質の分子量の簡易指標[33]として用いられている紫外 280 nm 付近にブロードな吸収帯が存在し、試料の中では堆積岩中の地下水 (KNA-6U) フミン酸が比較的明瞭であった。紫外 280 nm の吸光度は、KNA-6U フミン酸 > KNA-6G フルボ酸 > KNA-6U フルボ酸 > KNA-6G フミン酸の順であった。腐植物質の腐植化度を示す E4/E6 比(465 nm と 665 nm の吸光度の比)は、フミン酸で 6.1~7.5、フルボ酸で 11.6~12.1 であった。この結果は、フルボ酸はフミン酸に比べて腐植化の程度が低いことを示唆している。

#### 3.3 三次元蛍光スペクトル

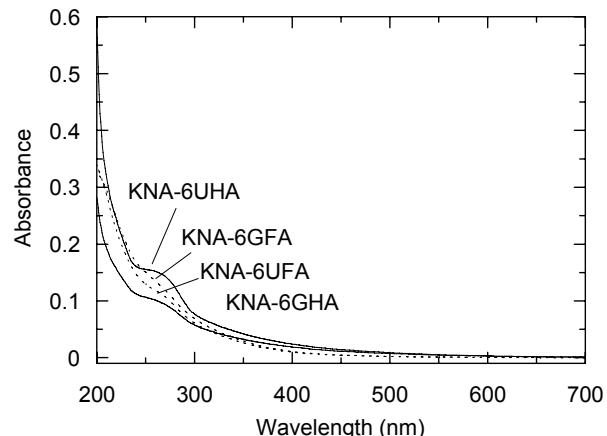
東濃地域の地下水腐植物質の三次元蛍光スペクトルの測定結果は Fig. 3 に示した。堆積岩中の地下水と花崗岩中の地下水フミン酸試料には明瞭なピークは認められず、励起波長が低波長にスキャンするにしたがって単調に増加するスペクトルであった。一方、堆積岩及び花崗岩中の地下水フルボ酸は励起波長 300 nm / 蛍光波長 425 nm にブロードなピークが検出された。励起波長 300 nm / 蛍光波長 425 nm のフルボ酸の相対蛍光強度は 89~113 QSU、フミ

**Table 2 Elemental composition of humic substances in Tono groundwater.**

Site	Type of humics	(wt%)			
		C	H	N	O
KNA-6U	HA	46.4	6.9	8.7	38.0
	FA	47.8	5.6	0.6	46.0
KNA-6G	HA	46.7	6.9	8.4	38.0
	FA	50.1	5.6	0.5	43.8

HA = humic acid. FA = fulvic acid.

The oxygen content was estimated by the subtraction from total minus the sum of elements such as C+H+N.



**Fig. 2 UV-VIS spectra of Tono groundwater humic (HA) and fulvic acids (FA) in a 0.01M NaClO<sub>4</sub> solution at pH8. The humus concentration is 10 mg/l.**

ン酸が 46~70 QSU とフルボ酸の方が 1.3~2.5 倍高く、単位濃度当たりの蛍光性が高いことがわかる。このフミン酸とフルボ酸の相対蛍光強度の大小関係は、これまでの土壤や地下水腐植物質の報告結果[2, 34]と矛盾しない。

#### 3.4 フーリエ変換赤外スペクトル

東濃地域の 2 種類の地下水フミン酸は、ほぼ同じ様なスペクトルを示し、6 つの吸収帯が検出された(Fig. 4)。1650 cm<sup>-1</sup> は芳香環の C=C 伸縮振動、1520 cm<sup>-1</sup> の吸収はアミドの N-H の変角振動に由来する。1230 cm<sup>-1</sup> の弱い吸収帯はカルボキシル基の C-O 伸縮振動による。また、1060 cm<sup>-1</sup> の吸収は、多糖類の OH 伸縮振動による吸収が考えられる。

東濃地域の地下水フルボ酸は、地下水フミン酸とは異なるスペクトルを示した。地下水フルボ酸には、カルボキシル基の C-O 伸縮振動に由来する強い吸収帯が 1720 cm<sup>-1</sup> 附近に、カルボキシル基の C-O 伸縮振動及び変角振動に由来する吸収が 1210 cm<sup>-1</sup> に検出された。これらの結果から、地下水のフルボ酸は、微量金属との錯形成のサイトと考えられるカルボキシル基がフミン酸に比べて卓越していることがわかる。また、東濃地域の地下水フミン酸とフルボ酸の赤外スペクトルに見られた 1650 cm<sup>-1</sup> と 1720 cm<sup>-1</sup> のピークの特徴は、他の地下水腐植物質[18]及び土壤腐植物質[35]についても報告されている。

#### 3.5 サイズ排除クロマトグラム

##### 3.5.1 紫外検出クロマトグラム

地下水腐植物質のクロマトグラムは Fig. 5 に示した。空保持体積(7.7 ml)に検出されるピークの高さは、堆積岩層中の地下水フミン酸の方が花崗岩層中の地下水フミン酸に比べて約 2 倍高く、分子サイズ 50,000 Da(カラムの排除限界分子量)以上のフミン酸の割合が多いことを示している。2 番目に検出されるピークは、堆積岩層中の地下水フミン酸で保持体積 8.8 ml、花崗岩層中の地下水フミン酸で 8.6 ml と花崗岩の方がより分子サイズの大きな有機物の

割合が高いことがわかる。一方、地下水フミン酸には保持体積9.2 mlと9.5 mlに2つのピークが検出され、両者の間にフミン酸ほど大きな違いは認められなかった。

### 3.5.2 蛍光検出クロマトグラム

花崗岩層中の地下水腐植物質の蛍光検出クロマトグラムはFig. 6に示した。フミン酸は9.2 mlと9.6 mlに、フルボ酸は9.2 mlと9.5 ml及び10.2 mlにピークが検出された。2番目のピーク位置はフミン酸の方が0.1 ml早く検出され、両者の2番目のピーク位置及びピーク強度比が異なっていた。また、フルボ酸のクロマトグラムの面積がフミン酸のそれと比べて3.2倍大きいことは、地下水フミン酸に比べて地下水フルボ酸の蛍光性が高いことを示している。同様の関係は土壤、堆積物、河川水フミン酸とフルボ酸について報告されている[34, 36]。

### 3.6 分画分子サイズのクロマトグラムの特徴

地下水腐植物質の分子サイズ分布は、限外濾過と高速液体サイズ排除クロマトグラフィーを組み合わせて見積

もった[30]。測定したクロマトグラムはFig. 7に示した。堆積岩層と花崗岩層の地下水フミン酸のクロマトグラムを比較すると、分子サイズ5,000 Da以下のクロマトグラムの3つのピーク位置はほぼ一致した。しかし、分子サイズ30,000~5,000 Daのクロマトグラムのピーク位置は花崗岩の方が0.1 ml早く検出され、堆積岩層地下水フミン酸に比べてより分子サイズが大きいことを示唆している。分子サイズoriginal(450 nm)~30,000 Daのフラクションでは、堆積岩層地下水フミン酸では7.7 mlと8.4 ml、花崗岩層中の地下水フミン酸では7.7 mlと8.5 mlにピークが検出された。以上の結果は、堆積岩層と花崗岩層中の地下水でフミン酸の特性が分子サイズ的に多少異なることを示している。

地下水フルボ酸の場合は、両試料とも分子サイズ5,000 Da未満では9.2 mlと9.5 mlにピークが検出された。ただし、花崗岩層中の地下水フルボ酸の分子サイズ5,000 Da未満の9.2 mlのピーク強度が堆積岩に比べて高く、このフラクションの割合が高いことを示している。

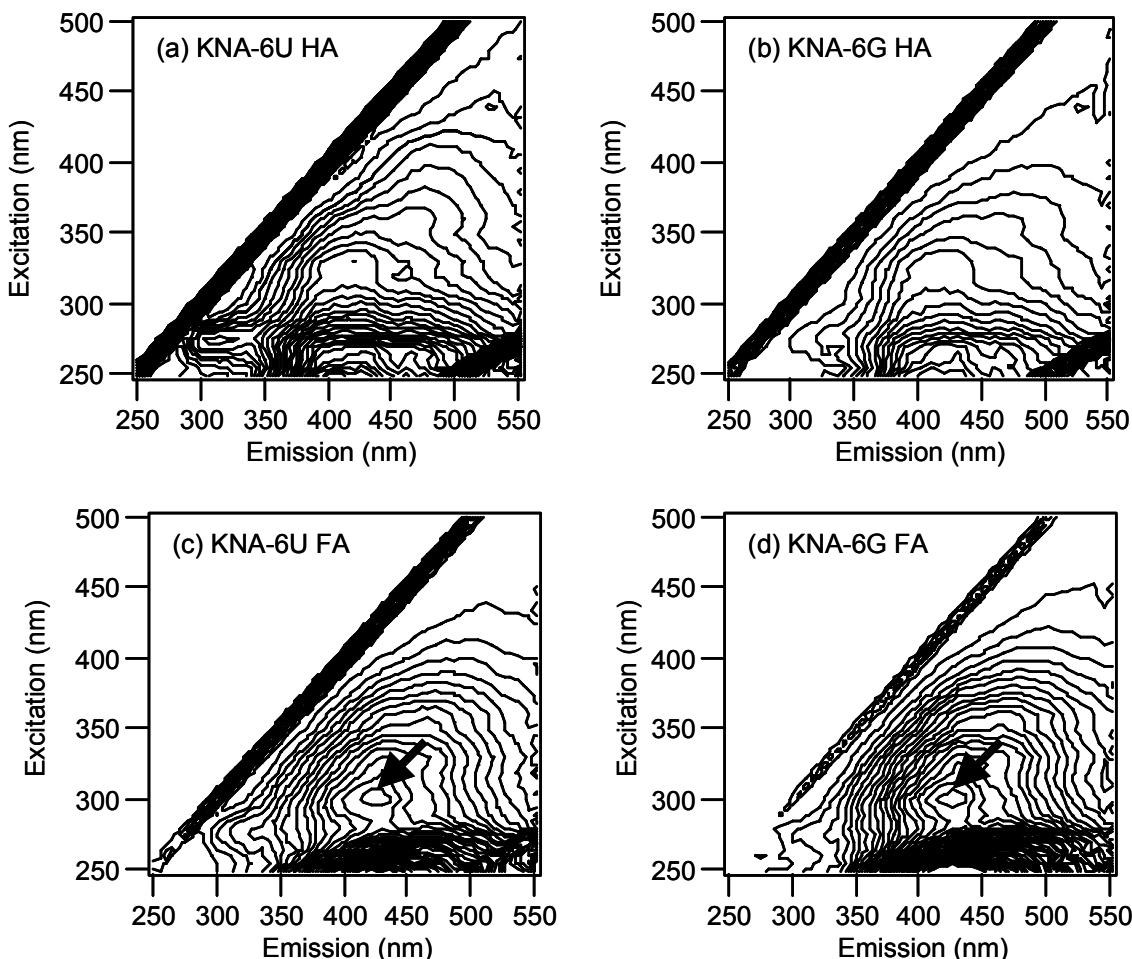


Fig. 3 Contour plots of EEM spectra of the Tono groundwater HA and FA from sedimentary rock (KNA-6U) and granitic formation (KNA-6G). The intervals of contours are 7 QSU for the KNA-6U HA, 4 QSU for the KNA-6G HA, and 6 QSU for the KNA-6U and 6G FAs. Arrows indicate the fluorescence maxima. The concentration of HA and FA is 10 mg/l in 0.01M NaClO<sub>4</sub> at pH8.0-8.4.

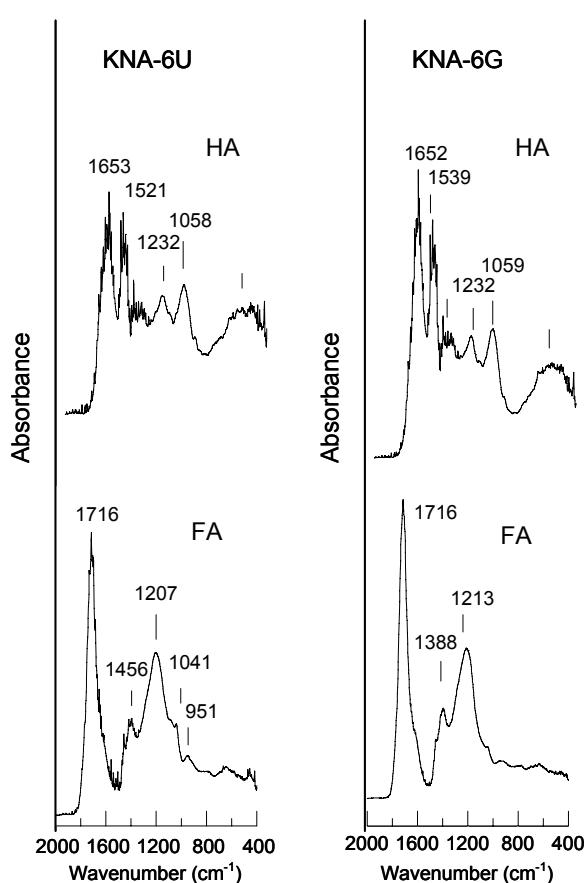


Fig. 4 Infrared diffuse reflectance spectra for the Tono groundwater humic and fulvic acids.

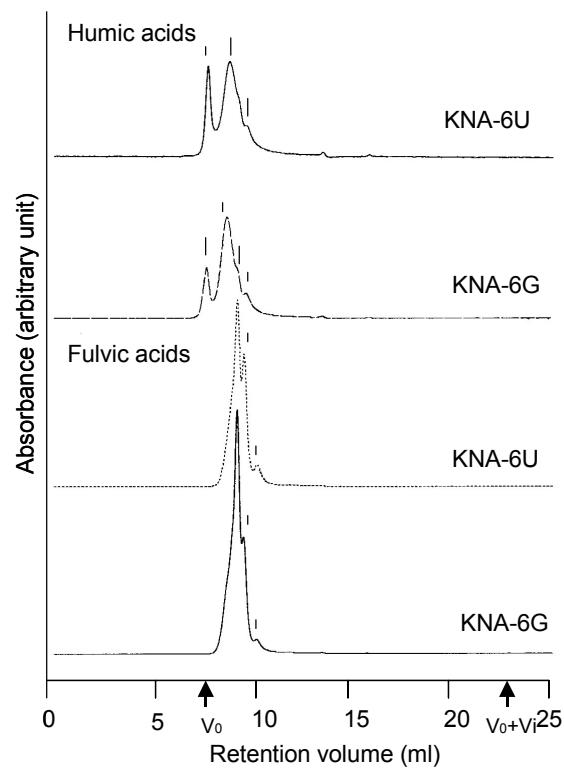


Fig. 5 Chromatograms of humic and fulvic acids in the Tono groundwaters from sedimentary rock (KNA-6U) and granitic formation (KNA-6G). The concentration of humic and fulvic acids is 10 mg/l or 100 mg/l in a 0.01M NaClO<sub>4</sub> solution at pH8. The humic substances were detected at 280 nm. The void volume ( $V_0$ ) and total effective column volume ( $V_0+V_i$ ) of the GPC column were 7.6 ml and 23.0 ml, respectively.

### 3.7 分子サイズ分布

東濃地域の地下水腐植物質の分子サイズ分布はFig. 8に示した。卓越する分画分子サイズは、堆積岩層中の地下水フミン酸で450 nm~100,000 Daと5,000 Da以下、花崗岩層中の地下水フミン酸では100,000~30,000 Daと5,000 Da以下で、いずれの画分も26~29%の存在割合であった。一方、地下水フルボ酸では5,000 Da以下の画分が60~68%とフミン酸に比べてより低分子の分子サイズ画分が卓越していた。

## 4 議論

### 4.1 東濃地域の地下水腐植物質の特性

東濃地域の地下水腐植物質の特徴を明らかにするために、他の地下水腐植物質との比較検討を行った。東濃地域の地下水腐植物質の元素比とこれまでに報告された地下水腐植物質の元素比をFig. 9に示す。東濃地域の地下水フミン酸、フルボ酸共に他の地域の地下水腐植物質に比べてO/C原子比とH/C原子比が高い。また、地下水フミン酸のN/C原子比は0.04~0.16と大きく変動し、東濃地域

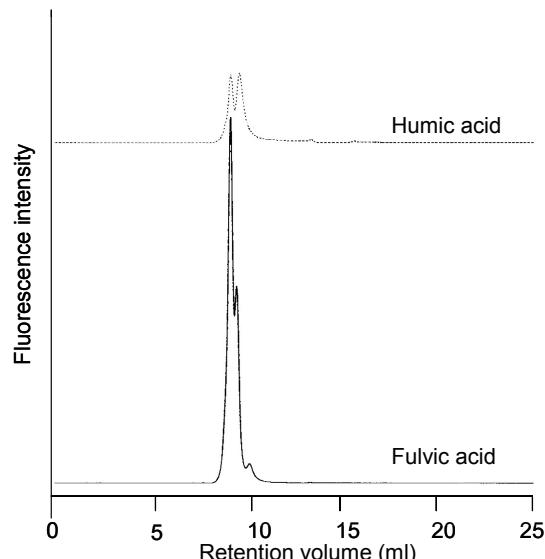
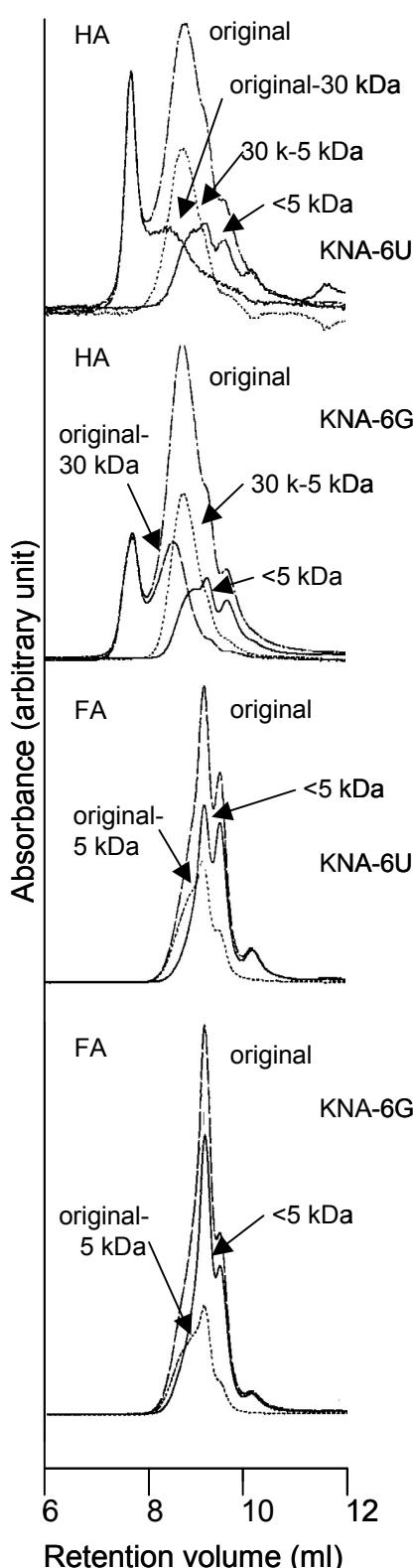
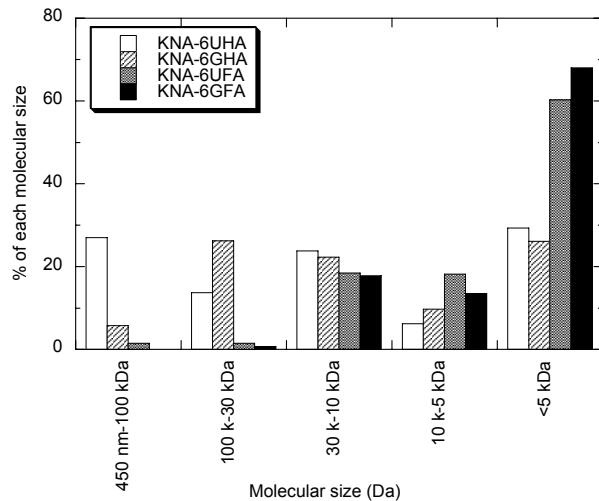


Fig. 6 Chromatograms of humic and fulvic acids in the Tono groundwaters from granitic formation (KNA-6G). The concentration of humic and fulvic acids is 10 mg/l in a 0.01M NaClO<sub>4</sub> solution at pH8. The humic substances were detected at an excitation wavelength of 320 nm and an emission wavelength of 430 nm.



**Fig. 7 Chromatograms of ultrafiltration fraction of humic and fulvic acids in the Tono groundwaters.**

の地下水フミン酸が最大値を示した。また、東濃地域の地下水フミン酸のO/C比、H/C比およびN/C比は、土壤フミン酸のそれぞれの平均値[40-42]に比べても高い。このことは、土壤腐植物質から水に溶出して地下水へ移動する溶存腐植物質の特性が異なること[43-44]、つまり、地表の水

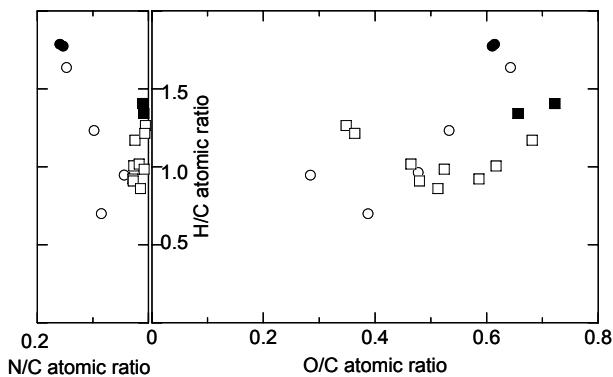


**Fig. 8 Molecular size distribution of humic (HA) and fulvic acids (FA) from Tono groundwaters at sedimentary rock (KNA-6U) and granitic formation (KNA-6G) in 0.01M NaClO<sub>4</sub> at pH 8.0-8.8.**

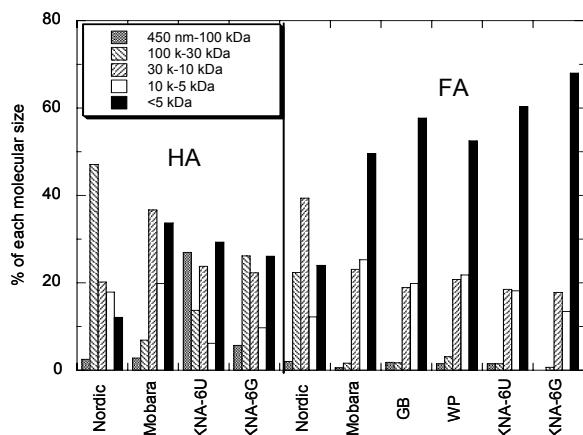
溶出腐植物質の寄与、あるいは、地層中に存在する有機物からの寄与の可能性を示唆している。

地下水腐植物質の分子サイズ分布をFig. 10に示す。本研究で測定した東濃地域の堆積岩層(KNA-6U)および花崗岩層(KNA-6G)地下水フミン酸とフルボ酸は、国際腐植物質学会で頒布されている湖水腐植物質の標準試料、Nordic フミン酸、フルボ酸とは明らかに異なる分布であることがわかる。深地層塩水系地下水の茂原フミン酸、フルボ酸に比べて、東濃地域の地下水フミン酸、フルボ酸共に低分子画分の割合が高い。また、淡水系地下水で溶存有機炭素濃度が1.7~2.3 mg/lの地下水腐植物質(カナダの地下水腐植物質 GB と WP)に比べて東濃地域の地下水フルボ酸は5,000 Da以下の割合が8~16%高い。ただし、Nordic フミン酸・フルボ酸に比べると地下水フミン酸間、フルボ酸間の分子サイズの変動幅は小さい。

東濃地域の地下水フルボ酸と他の地下水フルボ酸の蛍光ピークの波長位置をFig. 11に示す。地表の河川水と湖水では、その環境により、励起波長300~330 nm、蛍光波長410~465 nm間でピーク位置が変動している。一方、地表からの深さ約3mの淡水系の地下水フルボ酸(GB:砂質土壌)は、励起波長305 nm、蛍光波長425 nmと励起波長325 nm、蛍光波長430 nmの2つの位置に蛍光ピークが検出されたが、より深度が深い地下水腐植物質(WP:深度18 m、氷河性漂礫土)では低波長位置のピークのみが検出された。この波長位置は、深度160~180 mの東濃地域の地下水フルボ酸とほぼ一致している。また、塩水系の深地層地下水フルボ酸(茂原、深度792~1202 m)は、地表付近の地下水と同様に2つの蛍光ピーク位置に蛍光ピークが検出された。これらの結果は、東濃地域の堆積岩と花崗岩中の地下水フルボ酸の蛍光特性がお互いに類似し、他の地下水のフルボ酸の蛍光特性と異なる、つまりフルボ酸の構造



**Fig. 9** Elemental composition of groundwater humic and fulvic acids. The symbols are as follows: ●, Tono HA; ■, Tono FA; ○, groundwater HA; □, groundwater FA. Data for other groundwater humic substances are referred from Fanay-Augères [18], Fjallveden [19,37], Gorleben [38], Biscayne, Laramie-Fox, St. Peter [39], and Finnsjön and Gideå [19].

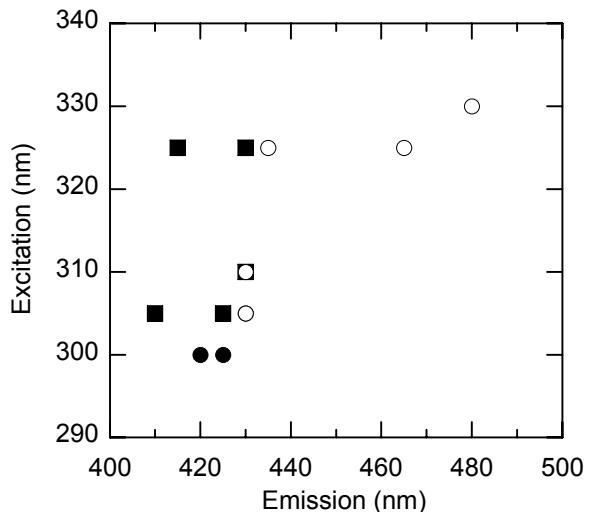


**Fig. 10** Molecular size distribution of humic (HA) and fulvic acids (FA) groundwaters in 0.01M NaClO<sub>4</sub> at pH8.0-8.8. Data of HA and FA in Tono groundwater are same ones as those shown in Fig. 8. Data for the Mobera and GB-WP are referred from Nagao et al.[22] and Nagao and Sakamoto [20], respectively.

特性等が異なることを示唆している。

#### 4.2 地下水腐植物質の特徴と地下環境との関係

本研究で地下水腐植物質を採取した東濃地域は、Fig. 1に示したように瑞浪層群の上部(生俵累層・明世累層)は海成層、下部(土岐夾炭累層)は湖成層で構成されている[46]。生俵累層は主に均質な泥岩からなり、明世累層は凝灰質砂岩を主とする、土岐夾炭累層は花崗岩礫を主とする礫岩、砂岩、凝灰岩よりなり、亜炭を挟在する。そのため、堆積岩中の地下水腐植物質は、地表からの有機物の供給、あるいは亜炭層からの寄与も考えられる。Iwatsuki et al. [28]によると、東濃地域の地下水は、堆積岩上部から下部への流れ、あるいは堆積岩と花崗岩との間の不整合面を通しての表層からの流れが指摘されている。つまり、花崗岩中の地



**Fig. 11** Positions of fluorescence peaks for fulvic acids in waters from river, lake and underground layer. The symbols are as follows: ●, Tono FA; ■, groundwater FA (Mobera, GB and WP) [22]; ○, river and lake FA (Nordic, Kujii, Sakhan, and Pripyat) [32, 45].

下水腐植物質は、堆積岩中の地下水を経由して供給されることが考えられる。実際に、東濃地下水腐植物質の特性に関する分析結果から、堆積岩層と花崗岩層中の地下水フルボ酸の特徴はほぼ一致し、地下水フミン酸の方も高分子画分の存在量のわずかな違いが認められるのみである。フミン酸の高分子画分のフミン酸は土壤・岩石の鉱物への吸着性が低分子画分に比べて高く、選択的に吸着する能力が高いことが報告されている[47, 48]。そのため、東濃地域においては、堆積岩層から花崗岩層への地下水の移行の間に腐植物質の高分子画分が堆積岩に吸着し、地下水腐植物質の違いとして反映された可能性が考えられる。

#### 5 まとめ

本研究では、地層中における放射性核種の移行挙動に及ぼす溶存有機物、とくに溶存有機物の大部分を占め、アクリノイドとの錯形成能が高い高分子電解質有機酸の腐植物質(フミン酸およびフルボ酸)の特性を調べた。岐阜県東濃地域の堆積岩層および花崗岩層の非着色系地下水(有機炭素濃度 0.8~1.1 mg/l)から DEAE-セルロース樹脂により分離精製したフミン酸及びフルボ酸は、フルボ酸の割合が約 75 %とこれまでの非着色系地下水の報告値と一致した。また、堆積岩中の地下水と花崗岩中の地下水フミン酸では分子サイズ 100,000 Da 以上の高分子画分の割合が異なったが、紫外可視スペクトル、三次元蛍光スペクトル、フーリエ変換赤外スペクトルには大きな違いは認められなかった。一方、東濃地域の堆積岩層および花崗岩層中の地下水フルボ酸はいずれの測定項目について、ほぼ似たような特性を示した。これらの結果は、東濃地域の堆積岩および花崗岩中の地下水フミン酸、さらにフルボ酸は同じ起源

の有機物により構成されている可能性が示唆された。また、各地域の地下水腐植物質の特性との比較検討結果より、地下水の腐植物質の特性は、地層を構成する岩石、地下水の水質、地下水の流動特性等により変動する可能性を示唆される。そのため、今後、日本の代表的な地下水(塩水系地下水、淡水系地下水と岩層の組み合わせ)の腐植物質の特性について検討し、想定される地下水腐植物質の特性の範囲を把握することが重要と考えられる。また、地下水腐植物質の特性と放射性核種の移行性との関係を定量化することが期待される。

### 謝辞

本研究の一部は、東京大学大学院工学系研究科原子力専攻と日本原子力研究開発機構との連携重点研究の一環として行われた。

### 参考文献

- [1] 長尾誠也：地下水に存在する腐植物質の特徴と元素との錯体形成能、放射性廃棄物研究 **1**, 231-242 (1995).
- [2] Artlinger, R., Buckau, G., Geyer, S., Fritz, P., Wolf, M., Kim, J. I.: Characteristics of groundwater humic substances: influence of sedimentary organic carbon. *Appl. Geochem.* **15**, 97-116 (2000).
- [3] Choppin, G. R.: The role of natural organics in radionuclide migration in natural aquifer systems. *Radiochim. Acta* **58/59**, 113-120 (1992).
- [4] Kim, J. I.: Chemical behavior of transuranic elements in natural aquatic system. In: *Handbook on the Physics and Chemistry of the Actinides*. (Freeman, A. J. and Keller, C. ed.) Elsevier, Amsterdam, pp.413-455 (1986).
- [5] Moulin, V., Moulin, C.: Fate of actinides in the presence of humic substances under conditions relevant to nuclear waste disposal. *Appl. Geochem.* **10**, 573-580 (1995).
- [6] Tanaka, T., Nagao, S., Sakamoto, Y., Ogawa, H.: Sorption behavior of plutonium(IV) onto soils in the presence of humic acid. *J. Nucl. Sci. Technol. Suppl.* **3**, 524-527 (2002).
- [7] Nagao, S., Tanaka, T., Sakamoto, Y., Senoo, M.: Sorption of europium (III)-humate complexes onto a sandy soil. *Radiochim. Acta* **74**, 245-249 (1996).
- [8] Nagao, S., Sakamoto, Y., Rao, R.R., Fujitake, N.: Effects of groundwater humic substances on sorption of Np (V) on sandy materials. *Humic Substances Research* (in press).
- [9] Nagao, S., Rao, R. R., Killey, R. W. D., Young, J. L.: Migration behavior of Eu (III) in sandy soil in the presence of dissolved organic materials. *Radiochim. Acta* **82**, 205-211 (1998).
- [10] Sakamoto, Y., Nagao, S., Ogawa, H., Rao, R. R.: The migration behavior of Np(V) in sandy soil and granite media in the presence of humic substances. *Radiochim. Acta* **88**, 651-656 (2000).
- [11] Cooper, E. L., Haas, M. K., Mattie, J. F.: Studies of the speciation of plutonium and other actinides in natural groundwater using anion exchange resin. *Appl. Radiat. Isot.* **46**, 1159-1173 (1995).
- [12] McCarthy, J. F., Czerwinski, K. R., Sanford, W. E., Jardine, P. M., Marsh, J. D.: Mobilization of transuranic radionuclides from disposal trenches by natural organic matter. *J. Contam. Hydrol.* **30**, 49-77 (1998).
- [13] Caron, F., Mankarios, G.: Pre-assessment of the speciation of  $^{60}\text{Co}$ ,  $^{125}\text{Sb}$ ,  $^{137}\text{Cs}$  and  $^{241}\text{Am}$  in a contaminated aquifer. *J. Environ. Radioactivity* **77**, 29-46 (2004).
- [14] Matsunaga, T., Nagao, S., Ueno, T., Takada, S., Amano, H., Tkachenko, Yu.: Association of dissolved radionuclides released by the Chernobyl accident with colloidal materials in surface water. *Appl. Geochem.* **19**, 1581-1599 (2004).
- [15] Gøren, C., Wassenaar, L., Krog, N.: Origin and structures of groundwater humic substances from three Danish aquifers. *Environ. Int.* **22**, 519-534 (1996).
- [16] Wassenaar, L., Aravena, R., Fritz, P., Barker, J.: Isotopic composition ( $^{13}\text{C}$ ,  $^{14}\text{C}$ ,  $^2\text{H}$ ) and geochemistry of aquatic humic substances from groundwater. *Org. Geochem.* **15**, 383-396 (1990).
- [17] Albert, J. J., Filip, Z., Hertkorn, N.: Fulvic and humic acids isolated from groundwater: compositional characteristics and cation binding. *J. Contam. Hydrol.* **11**, 317-330 (1992).
- [18] Dellis, T., Moulin, V.: Isolation and characterization of natural colloids, particularly humic substances, present in a groundwater. In: *Water-Rock Interaction*. (Miles, D. ed.) Balkema, Rotterdam, pp.197-201 (1989).
- [19] Pettersson, C., Arsenie, I., Eohrain, J., Boren, H., Allard, B.: Properties of fulvic acids from deep groundwaters. *Sci. Total Environ.* **81/82**, 287-296 (1989).
- [20] 長尾誠也、坂本義昭：地下水中的溶存有機物の影響評価、地層中における地下水の移行性と放射性核種の移行挙動(小川弘道他、編), JAERI-Res. 2000-052, pp.51-64 (2001).
- [21] Vilks, P., Bachinski, D. B.: Characteristics of organics in Whiteshell Research area groundwater and the implication for radionuclide transport. *Appl. Geochem.* **11**, 387-402 (1996).
- [22] Nagao, S., Nakaguchi, Y., Fujitake, N., Ogawa, H.: Characteristics of humic substances in a saline groundwater in Boso Peninsula. Japan. In: *Entering the Third Millennium with a Common Approach to Humic Substances and Organic Matter in Waters, Soil and Sediments*. IHSS, Toulouse, pp.1143-1146 (2000).
- [23] 上田正人、坂本義昭：合成吸着樹脂を用いた地下水腐植物質の採取と特性分析. 原子力バックエンド研究 **12**, 31-39 (2006).
- [24] Iwatsuki, T., Yoshida, H.: Groundwater chemistry and

- fracture mineralogy in the basement granitic rock in the Tono uranium mine area, Gifu Prefecture, Japan.-Groundwater composition. Eh evolution analysis by fracture filling minerals-. *Geochim. J.* **33**, 19-32 (1999).
- [25] 岩月輝希, 豊嶋賢治, 吉田英一: 深地層を対象とした地下水の地球化学調査の現状. 原子力バックエンド研究 **4**, 73-81 (1998).
- [26] Iwatsuki, T., Xu, S., Mizutani, Y., Hama, K., Saegusa, H., Nakano, K.: Carbon-14 study of groundwater in the sedimentary rocks at the Tono study site, central Japan. *Appl. Geochem.* **16**, 849-859 (2001).
- [27] 村上由記, 長沼毅, 岩月輝希: 深部地質環境における微生物群集—東濃地域を例として一. 原子力バックエンド研究 **5**, 59-66 (1999).
- [28] 岩月輝希, 村上由記, 長沼毅, 濱克宏: ウラン鉱床の長期保存に関わる岩盤の酸化還元緩衝能力-東濃地域における天然水の水—鉱物—微生物システムの研究例-. 地球化学 **37**, 71-82 (2003).
- [29] Miles, C. J., Tuschall, J. R. Jr., Brezonik, P. L.: Isolation of aquatic humus with diethylaminoethylcellulose. *Anal. Chem.* **55**, 410-411 (1983).
- [30] 長尾誠也, 鈴木康弘, 中口譲, 妹尾宗明, 平木敬三: 三次元分光蛍光光度計による天然水腐植物質の蛍光特性の直接測定法. 分析化学 **46**, 335-342 (1997).
- [31] 長尾誠也, 松永武, 鈴木康弘, 平木敬三: 高速液体ガル浸透クロマトグラフィーによる河川水紫外吸収有機物の簡易測定法. 地球化学 **35**, 107-120 (2001).
- [32] Nagao, S., Matsunaga, T., Suzuki, Y., Ueno, T., Amano, H.: Characteristics of humic substances in the Kuji River waters as determined by high-performance size exclusion chromatography with fluorescence detection. *Water Res.* **37**, 4159-4170 (2003).
- [33] Chin, Y.-P., Aiken, G., O'Loughlin, E.: Molecular weight, polydispersity, and spectroscopic properties of aquatic humic substances. *Environ. Sci. Technol.* **28**, 1853-1858 (1994).
- [34] Senesi, N.: Molecular and quantitative aspects of the chemistry of fulvic acids and its interactions with metal ions and organic chemicals. Part II. The fluorescence spectroscopy approach. *Anal. Chim. Acta* **232**, 77-106 (1990).
- [35] Kawahigashi, M., Fujitake, N., Takahashi, T.: Structural information obtained from spectral analysis (UV-VIS, IR,  $^1\text{H}$  NMR) of particle size fractions in two humic acids. *Soil Sci. Plant Nutr.* **42**, 355-360 (1996).
- [36] 長尾誠也: 蛍光分光分析, 腐植物質ハンドブック—標準試料を例として一(渡辺彰, 藤嶽暢英, 長尾誠也, 編), 三恵社, 名古屋, pp. 51-57 (2007).
- [37] Paxeus, N., Allard, B., Olofsson, U., Bengtsson, M.: Isolation of groundwater humic substances. *Mat. Res. Soc. Symp.* **50**, 525-532 (1985).
- [38] Kim, J. I., Buckau, G., Li, G. H., Duschner, H., Psarros, N.: Characterization of humic and fulvic acids from Gorleben groundwater. *Fresenius J. Anal. Chem.* **338**, 245-252 (1990).
- [39] Thurman, E. M., Malcolm, R. L.: Preparative isolation of aquatic humic substances. *Environ. Sci. Technol.* **15**, 463-466 (1981).
- [40] Kuwatsuka, S., Tsutsuki, K., Kumada, K.: Chemical studies on soil humic acids. I. Elemental composition of humic acids. *Soil Sci. Plant Nutr.* **24**, 337-347 (1978).
- [41] Yonebayashi, K., Hattori, T.: Chemical and biological studies on environmental humic acids. I. Composition of elemental and functional groups of humic acids. *Soil Sci. Plant Nutr.* **34**, 571-584 (1988).
- [42] Rice, J. A., MacCarthy, P.: Statistical evaluation of the elemental composition of humic substances. *Org. Geochem.* **17**, 635-648 (1991).
- [43] Nanbu, K., Yonebayashi, K.: Acidic properties of dissolved organic matter leached from organic layers in temperate forests. *Soil Sci. Plant Nutr.* **45**, 65-77 (1999).
- [44] Asakawa, D., Mochizuki, H., Yanagi, Y., Suzuki, T., Nagao, S., Fujitake, N.: Changes in elemental composition, molecular weight and  $^1\text{H}$  NMR spectra of the water-extractable hydrophobic acid fraction in Cambisol with season and soil depth. *Soil Sci. Plant Nutr.* **52**, 361-370 (2006).
- [45] Nagao, S., Matsunaga, T., Fujitake, N., Amano, H.: Dissolved forms of  $^{90}\text{Sr}$ ,  $^{239+240}\text{Pu}$  and  $^{241}\text{Am}$  in the Sahan River waters from the Chernobyl area. In: *Distribution and Speciation of Radionuclides in the Environment*. (Inaba, J., Hisamatsu, S. and Ohtsuka, Y. ed.) IES, Aomori, pp.162-168 (2000).
- [46] Yoshida, H.: Relation between U-series nuclide migration and microstructural properties of sedimentary rocks. *Appl. Geochem.* **9**, 479-490 (1994).
- [47] Davis, J. M., Gloor, R.: Adsorption of natural dissolved organic matter at the oxide/water interface. *Environ. Sci. Technol.* **15**, 1223-1224 (1981).
- [48] Murphy, E. M., Zachara, J. M.: The role of sorbed humic substances on the distribution of organic and inorganic contaminants in groundwater. *Geoderma* **67**, 103-124 (1995).