

地下水に存在する腐植物質の特徴と TRU 元素との錯体形成能[†]長尾誠也^{††}

本総説では、地層中における TRU 元素の溶存状態、地質媒体への吸着性及び移行性を支配する要因の 1 つと考えられている地下水中に存在する高分子の有機物である腐植物質を取り上げ、これまでに報告された地下水中の腐植物質の特徴（元素組成、官能基含量、分子量分布等）及び TRU 元素と腐植物質間に形成される錯体の錯生成定数について調べた結果を紹介した。

This review focused on aquatic humic substances in groundwater. Humic substances are large molecular, heterogeneous mixtures of many organic compounds and comprise a major fraction of dissolved organic materials in natural waters. Humic substances may play an important role related to the migration behavior of TRU nuclides in underground layer because of the high complexation affinity to TRU nuclides. This report summarized characteristics (elemental composition, functional groups, molecular weight, etc.) of humic substances in groundwater and stability constants for TRU nuclides-groundwater humates.

1. はじめに

放射性廃棄物の浅地層及び深地層処分安全評価において、長寿命核種を含む TRU 元素の吸脱着特性及び機構等を明らかにし、長期にわたる移行挙動を予測、評価しなければならない。TRU 元素は多価の原子価 (III-VI) をとり錯形成等を容易に起こしやすいため、地下環境により化学形態が変動し、土壌及び岩石への吸着挙動が複雑であると考えられている [1]。そのため、pH、Eh、主成分組成等の地下水の化学的性質をパラメータとした TRU 元素の移行挙動に関する研究が行われてきた [例えば 2-4]。最近、上記のパラメータに加えて TRU 元素の溶存状態の支配因子として、地下水中に存在する腐植物質の重要性が指摘され始めた [1,5]。

腐植物質は、地層中における有機物の大部分を占める高分子、高電解質の多種多様な有機物の複合体であり [6]、カルボキシル基、フェノール性水酸基等の官能基の存在により、TRU 元素との錯体形成能を有し、地下水に存在する酸化鉄、水酸化アルミニウム、二酸化珪素と同様に TRU 元素と擬似コロイドを形成する [7-10]。また、長期間にわたる地層中における放射性核種の挙動を調べるナチュラルアナログ研究において、アクチニド元素の移行挙動に及ぼす腐植物質の影響が示唆されている [11-13]。このため、腐植物質は、TRU 元素の地層中での移行挙動に影響を与える要因の 1 つと考えられている。

TRU 元素の地層中における移行挙動に関する腐植物質（主にフミン酸、フルボ酸）の影響を定量的に明らかにするため、これまで、腐植物質との錯体形成能 [5,14,15]、錯体形成時における TRU 元素の地質媒体への吸着性 [16-19] 及び移行性を調べる研究 [20] が行われてきた。腐植物質の影響に関する研究例は少なく、貴重なデータではあるが、これらの研究の多くは市販フミン酸、土壌及び湖底堆積物から抽出されたフミン酸、フルボ酸を対象としている。地下水における TRU 元素の移行挙動に及ぼす腐植物質の影響を解析するためには、これらの固体腐植物質と地下水中の溶存腐植物質の特徴を比較検討しなければならない。また、地下水腐植物質を用いた TRU 元素との錯体研究、TRU 元素-腐植物質錯体の地質媒体に対する吸脱着挙動等の研究も行う必要がある。しかしながら、地下水中の腐植物質は微量にしか存在せず、実験を行うために必要な腐植物質量を濃縮するためには数百リッターの地下水を採取し、多くの時間と労力をかけて濃縮・精製し、複雑な有機物の複合体である腐植物質の特徴をいくつかの分析方法により評価しなければならない。以上のような理由から、地下水腐植物質に関する研究報告はそれほど多いとはいえない。

本総説では、腐植物質の概念、地下水からの腐植物質の濃縮方法、これまでに報告された地下水中の腐植物質の特徴及び TRU 元素と腐植物質間に形成される錯体の錯生成定数について調べた結果を紹介するとともに、放射性廃棄物処分の安全評価における腐植物質研究の現状を明確にし、今後の研究方針の展望に言及する。

[†] Characteristics of Humic Substances and TRU-Humate Complexes in Groundwater, by Seiya Nagao

^{††} 日本原子力研究所環境安全研究部 Department of Environmental Safety Research, Japan Atomic Energy Research Institute

2. 腐植物質の概念

腐植物質は、暗色、無定形、酸性の高分子有機物の総称であり、土壌、堆積物、頁岩、天然水等、地球表層に広く分布している [21-25]。腐植物質は、植物の遺骸が様々な微生物によって分解され、その過程において形成される多種多様な有機物の混合物であり、カルボキシル基、フェノール性水酸基、エーテル基、アミン基等の多くの官能基を有し、Cu、Fe 等の重金属及びアクチニド元素と錯体を形成することが知られている。原料物質、分解に関与する微生物の種類、温度等の環境条件により、生成される腐植物質の特徴は大きく左右され、分子量、官能基組成、芳香族成分の含量等が大きく異なる [21-25]。

腐植物質は、フミン酸、フルボ酸及びヒューミンに分類される。土壌及び堆積物の腐植物質において、前者 2 つはアルカリ溶液によって抽出されるが、ヒューミンは抽出されない画分と定義される。フミン酸は溶液の pH を 2 以下にすると沈殿するが、フルボ酸は溶存したままである。これらの分類は、分離操作上の定義であり、腐植物質が多種多様な構造を有するため、構造を基にした厳密な定義により区別することは出来ない。ただし、pH に依存する沈殿現象は、フミン酸、フルボ酸の親水性、疎水性の性質に由来し、官能基組成の違いを反映している [21-25]。

3. 天然水中腐植物質の濃縮方法と直接測定法

地下水を含めた天然水中に存在する腐植物質の物理的・化学的性質に関する研究は、土壌、堆積物等の腐植物質の研究に比べて極端に少ない。これは、天然水中に存在する腐植物質が微量 (数百 ppb-ppm レベル) にしか存在せず [26-29]、元素、官能基等を直接測定することが困難なためである。近年、樹脂及び逆浸透膜を用いた濃縮法が確立され、天然水の腐植物質の特徴が明らかになり始めている。

樹脂を用いた濃縮法には、非イオン性の多孔質樹脂 (アンバーライト XAD シリーズ) [28,29,32] と弱陰イオン交換樹脂 (DEAE-セルロース) [33] を用いた 2 つの方法がある。非イオン性の多孔質樹脂、アンバーライト XAD-8 は、天然水中から溶存有機物を 82~98% と高い回収率で濃縮することが可能である。流速が約 8 l/min と比較的速く、大量の天然水試料から微量な有機物を濃縮することに適しているが、試料水の pH を 2 に調整しなければならず、試料の操作に注意を要する。弱陰イオン交換樹脂、DEAE-セルロースを用いた天然水中に存在する有機

物の回収率は 86~89% と高く、溶存有機物の吸着が pH6 付近で最大となることから濃縮前に試料の調整を必要としない。ただし、天然水試料は最大でも 2 ml/min の流速でしか流すことができず、濃縮操作に長い時間を必要とする。一方、逆浸透膜を用いた方法は、試料の pH を調整することなく、流速 2~3 l/min の条件で天然水から有機物を約 90% 回収することができる [34-36]。以上の 3 つの濃縮法の長所、短所を考慮すると、多くの地下水試料を処理するためには、今後は濃縮操作がより簡単な逆浸透膜濃縮法が有効であると考えられる。

腐植物質の濃縮法の検討が行われる一方で、天然水中の腐植物質の特性を直接測定する試みが検討されている。例えば、腐植物質の見かけの分子量分布を高速液体ゲル浸透クロマトグラフィーにより直接測定する方法 [37-40]、天然水の微量な腐植物質の蛍光スペクトル [41,42] 及び 3 次元励起-蛍光スペクトルを蛍光光度計により直接測定する方法の検討が行われ [42-44]、天然水中の腐植物質の特徴を迅速にしかも簡易に測定できる有効性が指摘されている。ただし、上記の項目以外の直接測定法は確立していないため、腐植物質の特徴を詳細に検討するためには、現在のところ濃縮操作を必要とする。また、腐植物質と TRU 元素との錯体特性を研究するためには、濃縮した試料を用いての実験が必要不可欠である。

4. 地下水中腐植物質の特徴

4.1 地下水の溶存有機物及び腐植物質濃度

地下水の全有機炭素 (TOC) 濃度及び溶存有機炭素 (DOC) 濃度の鉛直分布を図 1 に示す。これまで地下水の DOC 濃度は、Lehner et al. [26] と Thurman [27] 等の測定結果が引用されてきたが、今回はこれ以降に報告された文献を中心に調べた。地下水の TOC 及び DOC のデータ (以後 TOC に統一) は、深さ約 800 m までの 164 の地下水試料の結果を引用した [45-58]。プロットした地下水は、土壌、砂層、石灰岩層、苦灰岩層及び花崗岩層より採取された試料であり、pH6.9 から 9.7、導電率 30 から 1200 mS/m、Eh -320 から +120 の性質を有する。地下 100 m 以浅の地下水の TOC 濃度は 0.3 から 500 mgC/l と場所により大きく変動する。一方、100 m 以深の地下水の TOC 濃度は、Gorleben 地下水の 2 点 (20、100 mgC/l) を除くと 1 から 10 mgC/l の範囲に入る。地下水に含まれる腐植物質濃度は 0.04 から 8.6 mgC/l であり、全有機炭素量の 11~66% をしめている [47,48,59]。以下に、土壌及び堆積物の腐植物質の特

徴を把握するために測定される 6 つの項目に関する地下水腐植物質の報告値をまとめた。

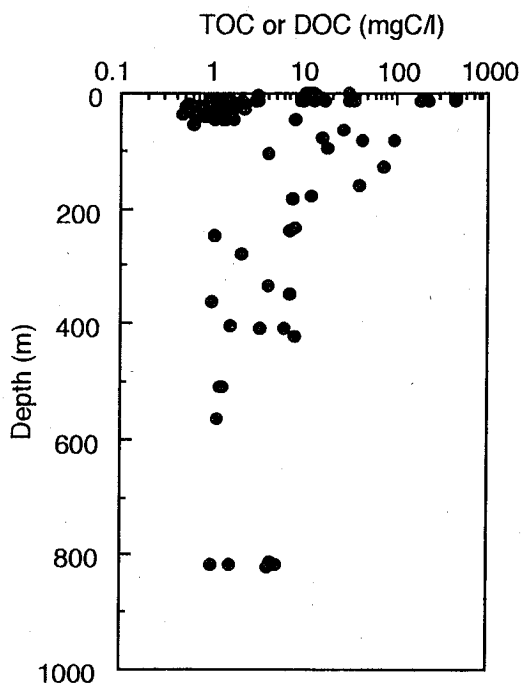


図1 地下水の全有機炭素 (TOC) 濃度あるいは溶存有機炭素 (DOC) 濃度の鉛直分布。全有機炭素濃度は、溶存有機物と粒子状有機物 (孔径 $0.45 \mu\text{m}$ の濾紙を通過しない有機物) の炭素濃度の合計値である。地下水データは、アメリカ [47,49-52,58]、オーストラリア [54]、カナダ [45,57]、スウェーデン [46,56]、ドイツ [53,55]、フランス [48] の地下水の測定結果を引用した。

4.2 地下水中腐植物質の物理的・化学的性質

4.2.1 フミン酸及びフルボ酸の存在割合

天然水中に存在する腐植物質は、フミン酸及びフルボ酸より構成されている [24,25]。地下水におけるフミン酸、フルボ酸の存在割合と溶存有機物との関係を調べるため、地下水の溶存有機炭素 (DOC) 濃度と腐植物質 (フミン酸及びフルボ酸) に占めるフルボ酸の割合を図 2 にプロットした。データは、5つの地域 (Gorleben, Fanay-Augères, Fjällveden, Biscayne と Laramie-Fox) の地下水の報告値 [32,47,48,59] を用いた。Biscayne 地下水

(DOC $13\text{mgC}/\ell$ 、フルボ酸 71%) を除くと、DOC 濃度が低いときはフルボ酸、DOC 濃度が高いときはフミン酸が腐植物質の大部分を占めている。一方、陸水の Suwannee 川の腐植物質の場合、DOC 濃度が $49 \text{mgC}/\ell$ でもフルボ酸が 73%をしめている [32]。DOC 濃度が $0.8\text{--}97 \text{mgC}/\ell$ の Gorleben 地下水は周囲の地層が Brown-coal が含まれた砂と粘土で構成され [61]、Biscayne 地下水はフロリダ北部の Everglade 湿地から涵養されている [28]。Suwannee 川はフロリダ北部の湿地を流れる河川である [28]。Gorleben, Biscayne, Suwannee 川の腐植物質はいずれも溶存あるいは固体の有機物濃度が高い起源からの寄与により溶存有機炭素濃度が高いが、腐植物質の内、フミン酸及びフルボ酸の存在割合は異なっている。これは、地下水中の腐植物質に占めるフルボ酸の割合が、地下水腐植物質の起源、地層中における移行経路等により左右されていることを示唆している。

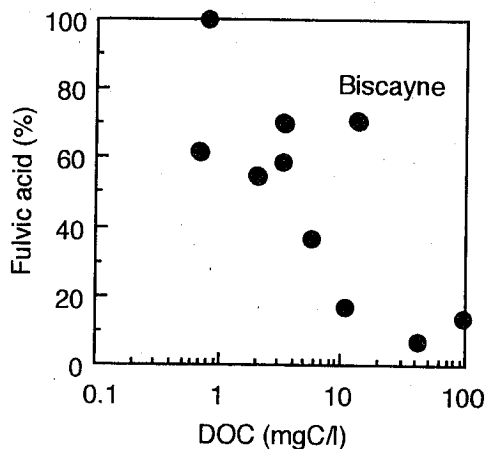


図2 地下水の溶存有機炭素濃度と腐植物質に占めるフルボ酸の割合。地下水データは、Thurman[32]、Paxéus et al.[47]、Dellis and Moulin[48]、Kim et al.[60] の結果を引用した。

4.2.2 元素組成

地下水フミン酸及びフルボ酸の元素組成を表 1 に示す。比較のために表層水中のフミン酸及びフルボ酸の元素組成も表 1 に示した。9 つの地下水 [32,47-49,53,59,62] 及び 5 つの地域の表層水 (河川水及び湖水) のデータ [32,49,63-65] を引用した。浅地層地下水 (Fuhrberg) のフミン酸は、炭素含量が 54.4%、水素含量 4.6%、窒素含

表 1 地下水及び表層水に存在するフミン酸及びフルボ酸の元素組成

Site ^a	C (%)	H (%)	N (%)	O (%)	S (%)	Ash (%)	Ref.
Shallow groundwater (<100m)							
HA Fuhrberg, Germany	54.4	4.6	1.7	—	—	2.26	53
FA Fuhrberg, Germany	54.7	4.2	1.0	—	—	1.51	53
Deep groundwater (100m<)							
HA Fanay-Augères, France	46.2	6.3	8.0	30.6	2.8	<1	48
Fjällveden, Sweden	51.30	5.27	5.87	36.42	0.95	<0.1	47
Gorleben, Germany	56.25	4.52	1.69	35.80	1.73	0.82	62
Biacayne, USA	58.3	3.4	5.8	30.1	1.4	0.1	32,59
Laramie-Fox, USA	62.1	4.9	3.2	23.5	0.96	5.1	32,59
FA Fjällveden, Sweden	50.64	4.24	1.58	41.62	1.22	<0.1	47
Fjällveden, Sweden	50.8	3.9	1.7	39.7	0.8	3.1	49
Finnsjön, Sweden	53.0	3.8	0.9	36.2	1.1	5.0	49
Gideå, Sweden	53.7	4.4	0.5	37.5	0.5	3.4	49
Fanay-Augères, France	49.2	4.8	1.4	44.7	1.6	3.5	48
Gorleben, Germany	57.18	4.85	1.14	35.38	1.44	~0	62
Biacayne, USA	55.4	4.2	1.8	35.4	1.1	0.43	32,59
Laramie-Fox, USA	62.7	6.6	0.42	29.1	0.44	1.1	32,59
St. Peter, USA	62.3	6.3	0.5	30.2	—	2.2	32,59
Surface water							
HA Göta River, Germany	55.1	4.8	0.58	38.1	1.0	0.06	63
Göta River, Germany	55.2	4.6	0.33	38.0	1.9	0.05	63
Ohio River, USA	54.99	4.84	2.24	33.64	1.51	1.49	64
Suwannee River, USA	57.24	3.94	1.08	39.13	0.63	0.56	32
Lake Celyn, North Wales	50.2	3.1	1.9	44.8	1.9	—	65
FA Göta River, Germany	51.4	4.5	0.97	40.2	2.3	0.02	63
Göta River, Germany	49.7	5.3	0.40	40.5	0.09	0.05	63
Ohio River, USA	55.03	5.24	1.42	36.02	2.00	0.38	64
Suwannee River, USA	54.65	3.71	0.47	39.28	0.50	0.95	32
Lake Celyn, North Wales	43.5	2.7	2.2	51.6	—	—	65
Bog water, Sweden	52.5	3.6	1.1	38.8	1.0	3.0	49

^a HA=humic acid; FA=fulvic acid; Gorleben 地下水 (Gohy-573) の採取深度は確認できなかったが、ここでは Deep Groundwater に記載した。

量 1.7%、フルボ酸の炭素含量は 54.7%、水素含量 4.2%、窒素含量 1.0%と炭素含量と水素含量に関してはほぼ一致している [53]。深地層 (深さ 100 m 以深) 地下水の場合、フミン酸の炭素含量は 46–62%、水素含量 3.4–6.3%、窒素含量 1.7–8.0%、酸素含量は 24–36%と、地域によって大きな変動がみられる。深地層地下水フルボ酸の炭素含

量は 49–63%、水素含量 3.8–6.6%、窒素含量 0.4–1.8%、酸素含量 29–45%と地下水フミン酸と同様に地域差が認められる。同じ地点で採取された地下水のフミン酸とフルボ酸の元素組成を比較すると、フルボ酸の炭素及び酸素含量はフミン酸の値と等しいか数 wt% 高く、水素及び窒素含量はフルボ酸に比べるとフミン酸の方が高い場合

が多い。

深地層地下水の腐植物質の特徴を把握するために、表層水及び深地層地下水のフミン酸、フルボ酸の炭素、水素、窒素、酸素及び硫黄含量を平均し、表層水、浅地層地下水、深地層地下水に関して比較した(表2)。フミン酸の炭素、水素、硫黄含量は3種類の試料間ではほぼ一致した。窒素含量は表層水と浅地層地下水ではほぼ同じ値であるが、深地層地下水ではその値に比べて約3倍高い。酸素含量は表層水に比べると深地層地下水の方が7wt%低い。フルボ酸は、水素、窒素、硫黄含量が表層水、浅地層地下水、深地層地下水ではほぼ等しい値であるが、酸素含量は深地層地下水に比べて表層水の方が5wt%高い。炭素含量は、浅地層及び深地層地下水ではほぼ一致するが、表層水は地下水に比べると3wt%低い値を示す。

表1に引用した地下水、表層水のフミン酸及びフルボ酸の元素組成の比較のために、H/C、C/O及びC/N原子比の関係を図3に示した。これらの原子比は、土壌及び堆積物において腐植物質の起源、生成、続成過程に影響されることが示されている[66]。腐植物質のH/C原子比は、炭素の飽和度の割合に関係している[28]。一方、O/C原子比は腐植物質のタイプを表す最も簡易な指標として用いられている[66]。土壌及び湖底堆積物のフミン酸は0.5、フルボ酸は0.7付近を中心に変動している。N/C原子比は、腐植物質の原料物質及び分解の程度に影響される[67]。

図3aをみると、Laramie-Fox及びSt. Peterを除く地下水のフルボ酸は、表層水のフミン酸、フルボ酸とはほぼ同じ位置にプロットされる。一方、地下水フミン酸は、地域により大きく異なり、表層水のフミン酸及びフルボ酸に比べて変動幅が大きい。平均すると、地下水腐植物質のO/C原子比は、フミン酸(0.44)に比べてフルボ酸(0.55)の方が幾分大きい。また、地下水フミン酸及びフルボ酸のH/C原子比の平均値はそれぞれ1.04、1.08と土壌フミン酸及びフルボ酸の値に近い[22,68]。図3bにはH/CとN/C原子比の関係を示した。地下水のフルボ酸及び表層水のフミン酸、フルボ酸はH/C-N/C原子比の関係がほぼ同じ地点にプロットされる。平均すると、地下水フルボ酸、表層水フミン酸、フルボ酸のN/C原子比は0.02とほぼ一致するが、土壌フミン酸及びフルボ酸に比べると1/2-1/3低い[22,68]。一方、地下水フミン酸のN/C原子比は、地下水フルボ酸に比べると高い傾向にある。Fanay-Augères及びFjällveden地下水のフミン酸のH/C、N/C原子比は、土壌よりは湖底堆積物フミン酸(H/C 1.38, N/C 0.10)及びフルボ酸(H/C

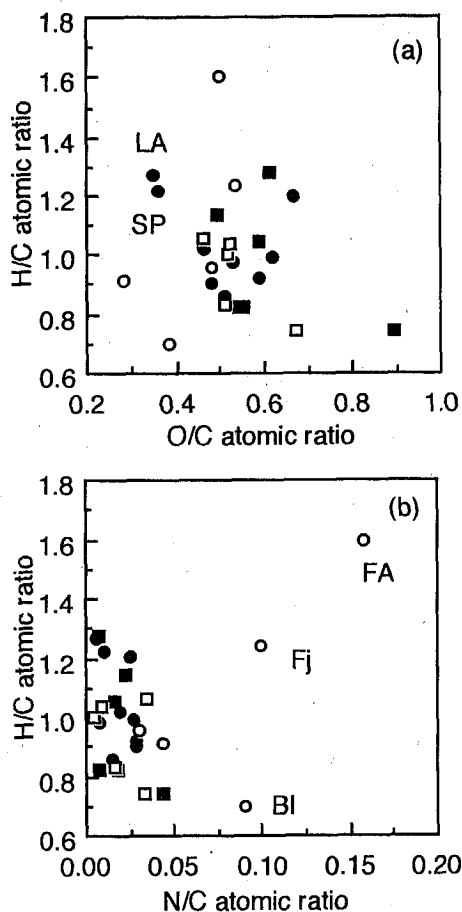


図3 地下水中のフミン酸(○)、フルボ酸(●)及び表層水中のフミン酸(□)、フルボ酸(■)の炭素含量に対する水素と酸素含量の原子比(a)と窒素含量との原子比(b)との関係。地下水データは Thurman and Malcolm [32]、Paxéus et al. [47]、Dellis and Moulin [48]、Pettersson et al. [49]及び表層水は Thurman and Malcolm [32]、Pettersson et al. [49]、Paxéus [63]、Malcolm and MacCarthy [64]、Wilson et al. [65]の結果を引用した。図3aのLAはLaramie-Fox、SPはSt. Peter地下水を示し、図3bのFAはFanay-Augères、FjはFjällveden、BIはBiscayne地下水を表している。

1.53, N/C 0.08) [69]に近く、他の地下水の腐植物質の起源、移行経路等とは異なる可能性が考えられる。

表2 地下水及び表層水のフミン酸とフルボ酸の平均元素組成

Sample ^a		C (%)	H (%)	N (%)	O (%)	S (%)	Ref.
Humic acid							
Surface water	(5)	54.6	4.3	1.2	38.7	1.4	32,63-65
Shallow groundwater (<100m)	(1)	54.4	4.6	1.7	—	—	53
Deep groundwater (100m<)	(5)	54.8	4.9	4.9	31.3	1.6	32,47,48,59,62
Fulvic acid							
Surface water	(6)	51.6	4.2	1.1	41.1	1.2	32,49,63-65
Shallow groundwater (<100m)	(1)	54.7	4.2	1.0	—	—	53
Deep groundwater (100m<)	(9)	55.0	4.8	1.1	36.6	1.0	32,47-49,59,62

^a () 中の数字は平均値を求めるために使用したデータ数を表している。

4.2.3 E₄/E₆比

E₄/E₆比は腐植物質溶液の465nmと665nmの吸光度の比であり、腐植物質の腐植化度を表す簡易の指標として利用され、E₄/E₆比が低くなると腐植化が進行していることを意味する [22]。また、E₄/E₆比は腐植物質の分子量との関係も示唆され、E₄/E₆比が高くなると腐植物質の分子量が低くなる傾向にある [70]。表3にこれまで報告されている地下水のフミン酸及びフルボ酸のE₄/E₆比に関する値をまとめた。データは、Alberts et al. [53]、Thurman [59]、Kim et al. [62] より引用した。地下水フミン酸のE₄/E₆比は2.4-8.3、フルボ酸は4.8-17.6の範囲をとり、表層水(フルボ酸5.5-17) [28]、土壌(フミン酸4.4-6.3、フルボ酸6.0-8.5) [6,71,72] 及び堆積物の腐植物質のE₄/E₆比(フミン酸4.7±1.1、フルボ酸24.0±2.8) [67,73] とほぼ一致した。地下水のフミン酸及びフルボ酸のE₄/E₆比を平均するとそれぞれ5.6、11.1となり、地下水のフルボ酸の腐植化度及び分子量はフミン酸に比べて低いことを表している。

4.2.4 官能基

腐植物質は多くの官能基を有し、重金属及びTRU元素と錯体を形成することが知られている。地下水腐植物質の官能基はカルボキシル基(-COOH)及びフェノール性水酸基(-OH)が卓越した成分である。地下水フミン酸及びフルボ酸のカルボキシル基含量はそれぞれ3.9-4.6 meq/g、2.7-6.3 meq/g [47,49,74,75]、フェノール性水酸基含量はフルボ酸が0.8-2.5 meq/g [49,74] である。カルボキシル基含量の平均値は、フミン酸が4.2 meq/g、フルボ酸が5.1 meq/gと地下水フルボ酸の方がフミン酸に比べて約1 meq/g高く、表層水のフミン酸(4.0 meq/g)

表3 地下水中に存在する腐植物質のE₄/E₆比

Sample	E ₄ /E ₆ ratio		Ref.
	HA ^a	FA ^b	
Fuhrberg	7.6	11.7	53
Goreleben	6.3	7.1	62
Biscayne	8.3	14.5	59
Laramie-Fox	4.4	4.8	59
St. Peter	2.4	7.2	59
Madison	7.8	17.6	59
Red River	2.5	15.0	59
Average	5.6	11.1	

^a HA=humic acid; ^b FA=fulvic acid

とフルボ酸(5.0 meq/g)の大小関係 [49,63,64,74,76-78] と一致した。

地下水のフルボ酸のカルボキシル基とフェノール性水酸基含量の関係を図4に示した。地下水のデータは、Fjällveden、Finnsjön、Gideå [49] 及びBiscayne地下水 [74] の測定結果を引用した。データが少ないので詳細な検討はできないが、地下水のフルボ酸のカルボキシル基及びフェノール性水酸基含量は、表層水及びラグーンのフルボ酸 [79] とほぼ同様な値を示しているが、土壌のフルボ酸 [80] フェノール性水酸基含量に比べると低い。海底堆積物フルボ酸 [79] に比べて地下水フルボ酸はカルボキシル基、フェノール性水酸基含量とも高い傾向にある。

4.2.5 構成有機物

腐植物質の芳香族性及び鎖状炭化水素性は、腐植物質の親水性、疎水性、腐植化度、分子量及び官能基組成と密接に結びつき、腐植物質の構造的な特徴を把握する上

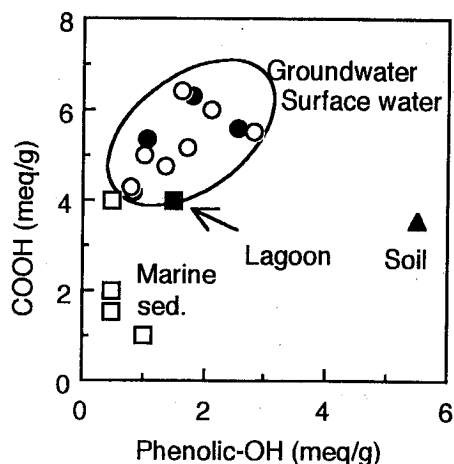


図4 地下水(●)、河川水(O)、土壌(▲)、ラグーン(■)及び海底堆積物(□)に存在するフルボ酸のカルボキシル基含量とフェノール性水酸基含量との関係。地下水のデータは Pettersson et al.[49]、Thurman and Malcolm[74]、表層水のデータは Pettersson et al.[49]、Paxéus[63]、Malcolm and MacCarthy[64]、Thurman and Malcolm[74]、McKnight et al.[76,77]、土壌のデータは Schnitzer[80]、ラグーン及び海底堆積物のデータは Rashid and King[79] より引用した。

においても重要な情報と考えられている [6,81]。ここでは芳香族性をとりあげ、炭素 13 核磁気共鳴スペクトルから地下水及び表層水中フミン酸及びフルボ酸の芳香族成分の割合を見積もった報告値 [53,62,64,65,78] を表 4 にまとめた。地下水 (Fuhrberg, Gorleben) 及び表層水のフミン酸の芳香族成分含量は 30~41%、フルボ酸は 16~33%とフミン酸に比べて低い傾向にある。地下水中フミン酸の芳香族成分の割合は土壌フミン酸の値 (22~35%)[64,82-84] とほぼ一致する。

4.2.6 分子量分布

腐植物質の分子量分布は、様々な環境状態に存在する腐植物質の比較あるいは近似の分子式を推定し、腐植化度の指標として用いられ、腐植物質のキャラクタリゼーションの有効なパラメータの1つと考えられている [85]。地下水中に存在する腐植物質の分子量は、7つの地下水のデータを引用し [47-49,62,86]、表 5 にまとめた。地下水の腐植物質は XAD あるいは DEAE セルロース樹脂により濃縮され、ゲル浸透クロマトグラフィー、限

表 4 地下水中に存在する腐植物質の芳香族成分の含量

Sample	Aromatic (%)		Ref.
	HA ^a	FA ^b	
Surface water			
Ohio River	34	16	64
Lake Celyn	40	18	65
Ogeechee Stream	30	17	78
Groundwater			
Fuhrberg	35	33	53
Gorleben	41	23	62

^a HA=humic acid; ^b FA=fulvic acid

外濾過により分子量が測定された。Gorleben 地下水のフミン酸の分子量は 9,100、フルボ酸の分子量は 9,400 とほぼ等しい値であるが、フミン酸の方がフルボ酸に比べて若干広い分子量分布を持っている [62]。深地層地下水の腐植物質は、フミン酸が 1,000~5,000、フルボ酸が 500~5,000 とフルボ酸はフミン酸に比べて分子量が低い [47-49,86]。腐植物質の起源 (石炭) が採取された地下水の近くに存在する Gorleben 地下水を除くと、地下水中腐植物質の大部分が分子量 5,000 以下の物質によって構成され、表層水の腐植物質の分子量 (フミン酸 2,000~3,000、フルボ酸 1,000~2,800) とほぼ同様な値であるが [33,47,49,78]、土壌、及び堆積物に含まれる腐植物質の分子量 (500~1,000,000)[6,79-81] に比べると低い。

4.2.7 フミン酸とフルボ酸の違い

地下水中に存在するフミン酸及びフルボ酸は元素組成、官能基、分子量においてほぼ同じ値を示すが、芳香族性はフミン酸の方がフルボ酸に比べて約 2 倍高く、構造の違いが示唆される。また、地下水フルボ酸のカルボキシル基はフミン酸に比べて 1 meq/g 高く、TRU 元素との錯形成に影響を及ぼす可能性も示唆される。地域間の差も観測され、腐植物質の特徴と地質環境、つまり、腐植物質の起源、経路、移行する時間等により左右される可能性が考えられる。浅地層及び深地層地下水腐植物質の違い、地層のタイプとの関係等を定性的及び定量的に調べるためには、系統的な試料採取を行い、解析に必要なデータを蓄積し、評価することが望まれる。

5. 地下水腐植物質の錯体形成能

TRU 元素と腐植物質との錯体形成能を評価するために、pH 及びイオン強度を調整した状態で腐植物質の TRU 元素に対する錯生成定数が見積もられている。地下水から

表5 地下水中に存在する腐植物質の分子量

Sample	Molecular weight		Ref.
	HA ^a	FA ^b	
Groundwater			
Gorleben	9,100	9,400	62
Fanay-Augères	5,000	5,000	48
Fjällveden	3,090	2,690	47
Fjällveden	—	1,700	49
Finnsjön	—	2,650	49
Gideå	—	1,600	49
Biscayne	1,000-2,000	500-1,000	86
Laramie-Fox	—	5,000-10,000	86
Madison	—	1,500-2,500	86
Surface water			
Göta River	3,100	2,790	63
Göta River	3,140	2,650	63
Ogeechee Stream	2,000-3,000	650-950	78
Suwannee River	—	1,000-1,500	33
Bog area	—	2,650	49

^a HA=humic acid; ^b FA=fulvic acid

濃縮・精製した腐植物質を用い、TRU 元素を含むアクチニド元素と腐植物質との錯生成定数を見積もった報告値 [87-94] を表6にまとめた。地下水フミン酸の錯生成定数は、加水分解により水酸化物が形成されない pH4~6 の範囲において $Np(V) < Am(III) < Cm(III) < Eu(III)$ の順に大きくなる [87,89,91-94]。Am(III)、Cm(III)、Eu(III) 間の錯生成定数の差はそれぞれ約1であるが、Np(V)とAm(III)の差は4と比較的大きな値である。これは、NpとAmの溶存状態 (NpO_2^+ 、 Am^{3+}) 等に起因していると考えられている [5,14,15]。地下水フルボ酸の場合、Am(III)とCm(III)との錯生成定数のデータしか報告されていない [88,90,91]。これらの元素との地下水フルボ酸の錯生成定数は地下水フミン酸と同様に $Am(III) < Cm(III)$ の関係にある。なお、地下水フミン酸及びフルボ酸とアクチニド元素との錯生成定数は、Aldrich フミン酸との錯生成定数 [87,88,90,92,95-97]、及び土壌、堆積物より抽出、河川水等から濃縮したフミン酸及びフルボ酸とそれぞれの価数のアクチニド元素との錯生成定数 [90,98-104] とそれほど大きな違いは認められない。ただし、地下水腐植物質に関する錯生成定数のデータは、腐植物質に関してかなり限られているため

(2種類の地下水試料)、様々な環境状態の地下水腐植物質を濃縮・精製し、上記の価数のTRU元素及びPu(IV)に関する錯生成定数を取得、蓄積するとともに、還元環境におけるTRU元素と腐植物質との相互作用を調べることが期待される。

最近では、これまで紹介した腐植物質とTRU元素との錯生成定数の測定に加えて、錯体の特徴及び生成機構等を解明するため、溶液のイオン強度、pHによるNp(V)、Am(III)-フミン酸錯体の存在割合の変動 [97,104]、腐植物質の分子量及び官能基と生成されるNp(V)、Am(III)-フミン酸錯体の関係 [97,105,106]、錯生成の反応速度論 [107,108] 等の研究が進められ、腐植物質の特徴とTRU-腐植物質錯体の特性との定量的な関係を導き出す試みが行われている。これらのデータはいずれも地下水腐植物質を用いた研究ではないが、支配因子が明らかになれば、地下環境下における腐植物質錯体の挙動の解明のために、有益な情報がもたらされると考えられる。

6. まとめ

今回の総説において紹介した地下水腐植物質の特徴及びTRU元素と腐植物質との錯生成定数は、アメリカ、

表 6 地下水中に存在するフミン酸及びフルボ酸とアクチノイド元素との錯生成定数

Element	Type of humic substances ^a (Sampling site)	Technique ^b	pH	Ionic strength (mol/l)	log β_1^c	Unit	Ref.
Eu(III)	HA(Gorleben)	Ion exchange	6.0	0.01	8.1	l/mol	87
	HA(Gorleben)	Ion exchange	9.0	0.1	12.9	l/eq H ⁺	89
Am(III)	HA(Gorleben)	Spectroscopy	6.0	0.1	6.4(4.0)	l/mol	92
	HA(Fanay-Augères)	Spectroscopy	4.65	0.1	7.0(3.5)	l/mol	91
	HA(Fanay-Augères)	SEC	5	0.1	4.6	l/g	91
	FA(Fanay-Augères)	Spectroscopy	4.65	0.1	6.4(3.1)	l/mol	90
	FA(Fanay-Augères)	Spectroscopy	4.65	0.1	6.5(3.2)	l/mol	91
	FA(Fanay-Augères)	SEC	5	0.1	4.2	l/g	91
Cm(III)	HA(Gorleben)	TRLFS	6.0	0.1	6.2(3.8)	l/mol	93
	FA(Fanay-Augères)	LITRS	3	0.1	7.3(2.6)	l/mol	88
	FA(Fanay-Augères)	LITRS	5	0.1	7.8(3.7)	l/mol	88
Np(V)	HA(Gorleben)	Spectroscopy	6.0	0.1	2.3	l/mol	94
	HA(Gorleben)	Spectroscopy	7.0	0.1	2.5	l/mol	94
	HA(Gorleben)	Spectroscopy	8.0	0.1	2.7	l/mol	94
	HA(Gorleben)	Spectroscopy	9.0	0.1	3.1	l/mol	94

^a HA=humic acid; FA=fulvic acid; ^b SEC=size exclusion chromatography; LITRS=laser-induced time-resolved spectrofluorimetry; TRLFS=time-resolved laser fluorescence spectroscopy;

^c () の中の数字は、l/g 単位に換算した錯生成定数を表す。

フランス、ドイツ、スウェーデンの地下水から濃縮・精製した腐植物質に関するデータである。今後は、日本における地下水中に存在する腐植物質の特徴を把握し、TRU 元素との錯体形成に与するデータを取得するとともに、腐植物質共存下における TRU 元素の地質媒体に対する収着挙動、カラム実験による移行特性の解析、及び人工バリアを含めた TRU 元素の挙動に及ぼす地下水腐植物質の影響に関する総合的な研究を行うことが必要と考えられる。

7. 謝辞

本論文をまとめるにあたり、貴重な助言をいただいた日本原子力研究所環境安全研究部の坂本義昭研究員及び妹尾宗明室長に感謝の意を表します。また、本稿を書く機会を与えて下さった放射性廃棄物部出版委員の中山真一氏(日本原子力研究所環境安全研究部)に感謝いたします。

8. 参考文献

- [1] Kim, J. I.: *Handbook of the Physics and Chemistry of the Actinides*, Vol. 4 (Freeman, A. J. and Keller, C. eds.), p413-455, Elsevier (1985).
- [2] Allard, B. et al.: *Mat. Res. Sci.*, **11**, 775 (1982).
- [3] Hsi, C. D. and Langmuir, D.: *Geochim. Cosmochim. Acta*, **49**, 1931 (1985).
- [4] Girvin, D. C. et al.: *J. Colloid Interface Sci.*, **141**, 67 (1991).
- [5] Choppin, G. R.: *Radiochim. Acta*, **58/59**, 113 (1992).
- [6] Stevenson, F. J.: *Humus Chemistry. Genesis, Composition, Reactions*, John Wiley & Sons (1982).
- [7] Dearlove, J. P. L. et al.: *Radiochim. Acta*, **52/53**, 83 (1991).
- [8] Kim, J. I.: *ibid.*, **52/53**, 71 (1991).
- [9] Kim, J. I. et al.: *ibid.*, **58/59**, 147 (1992).
- [10] Kaplan, D. I. et al.: *ibid.*, **66/67**, 81 (1994).
- [11] Drewilger, J. et al.: *Chem. Geol.*, **63**, 197

- (1987).
- [12] Scott, R. D. et al.: *Radiochim. Acta*, **52/53**, 357 (1991).
- [13] Smith, B. et al.: *Organic Geochemistry, Advances and Applications in the Natural Environment* (Manning, D. A. C. ed.), p600-602, Manchester University Press (1991).
- [14] Kim, J. I. et al.: *Radiochim. Acta*, **52/53**, 49 (1991).
- [15] Moulin, V. et al.: *ibid.*, **58/59**, 179 (1992).
- [16] Ho, C. H. and Miller, N. H.: *J. Colloid Interface Sci.*, **106**, 281 (1985).
- [17] Luca, R. et al.: *Radiochim. Acta*, **44/45**, 73 (1988).
- [18] Biologio, G. et al.: *Sci. Basis Nucl. Waste Manage.* **XII**, 823 (1989).
- [19] Moulin, V. and Stammose, D.: *ibid.*, 723 (1989).
- [20] Gutierrez, M. G. et al.: *Radiochim. Acta*, **52/53**, 213 (1991).
- [21] Swain, F. M.: *Organic Geochemistry* (Breger, I. A. ed.), p87-147, Pergamon Press (1963).
- [22] Kononova, M. M.: *Soil Organic Matter*, 2nd Ed., Pergamon Press (1966).
- [23] Stevenson, F. J. and Butler, J. H. A.: *Organic Geochemistry* (Eglinton, G. and Murphy, M. T. J. eds.), p534-557, Springer-Verlag (1969).
- [24] Schnitzer, M. and Khan, S. U.: *Humic Substances in the Environment*, Marcel Dekker (1972).
- [25] Aiken, G. R. et al.: *Humic Substances in Soil, Sediment, and Water*, John Wiley & Sons (1985).
- [26] Leenheer, J. A. et al.: *U.S. Geol. Surv. J. Res.*, **2**, 361 (1974).
- [27] Thurman, E. M.: PhD Thesis, Univ. of Colorado (1979).
- [28] Thurman, E. M.: *Organic Geochemistry of Natural Waters*, Martinus Nijhoff/Dr W. Junk Publishers (1985).
- [29] Weber, J. H.: *Humic Substances and Their Role in the Environment* (Frimmel, F. H. and Christman, R. F. eds.), John Wiley & Sons (1988).
- [30] Aiken, G. R. et al.: *Anal. Chem.*, **51**, 1799 (1979).
- [31] Leenheer, J. A.: *Environ. Sci. Technol.*, **15**, 578 (1981).
- [32] Thurman, E. M. and Malcolm, R. M.: *ibid.*, **15**, 463 (1981).
- [33] Miles, C. J. et al.: *Anal. Chem.*, **55**, 410 (1983).
- [34] Odegaard, H. and Koottated, S.: *Water Res.*, **16**, 613 (1982).
- [35] Serkiz, S. M. and Perdue, E. M.: *ibid.*, **24**, 911 (1990).
- [36] Sun, L. et al.: *Humic Substances in the Global Environment and Implications on Human Health* (Senesi, N. and Miano, T. M. eds.), Elsevier (1994).
- [37] Gardner, W. S. and Landrum, P. F.: *Aquatic and Terrestrial Humic Materials* (Christman, R. F. and Gjessing, E. T. eds.), Ann Arbor Science (1983).
- [38] Knuutinen, J. et al.: *Water Res.*, **22**, 985 (1988).
- [39] Susic, M. and Boto, K.: *J. Chromatogr.*, **482**, 175 (1989).
- [40] Nagao, S. and Senoo, M.: *Proc. 7th Int. Conf. Int. Humic Substance Soc.* (submitted).
- [41] Donard, O. F. X. et al.: *Mar. Chem.*, **27**, 117 (1989).
- [42] Chen, R. F. and Bada, J. L.: *ibid.*, **31**, 219 (1990).
- [43] Coble, P. G. et al.: *ibid.*, **41**, 173 (1993).
- [44] Mopper, K. and C. A. Schultze: *ibid.*, **41**, 229 (1993).
- [45] Reardon, E. J. et al.: *Geochim. Cosmochim. Acta*, **44**, 1723 (1980).
- [46] Carlsson, L.: Stripa Project TR 83-01 (1983).
- [47] Paxéus, N. et al.: *Sci. Basis Nucl. Waste Manage.* **IX**, 525 (1985).
- [48] Dellis, T. and Moulin, V.: *Water-Rock Interaction* (Miles, D. L. ed.), p197-201 (1989).
- [49] Pettersson, C. et al.: *Sci. Total Environ.*, **81/82**, 287 (1989).
- [50] Starr, R. C. and Gillham, R. W.: *Cotaminant Transport in Groundwater* (Kobs, H. E. and Kinzelbach, W. eds.), p51-56, Balkema (1989).
- [51] Smith, R. L. et al.: *Geochim. Cosmochim. Acta*, **55**, 1815 (1991).
- [52] Postma, D. et al.: *Water Resour. Res.*, **27**, 2027 (1991).
- [53] Albert, I. J. et al.: *J. Contam. Hydrol.*, **11**,

- 317 (1992).
- [54] Payne, T. E. et al.: Alligator River Analogue Project Final Report, Vol.7 (1992).
- [55] Kim, J. I. et al.: *Radiochim. Acta*, **58/59**, 147 (1992).
- [56] SKB: SKB TR 92-20 (1992).
- [57] Kumata, M. and Vandergraaf, T. T.: *Radioactive Waste Manage. Nucl. Fuel Cycle*, **17**, 107 (1993).
- [58] Davis, A. et al.: *Applied Geochem.*, **9**, 569 (1994).
- [59] Thurman, E. M.: *Humic Substances in Soil, Sediment, and Water. Geochemistry, Isolation, and Characterization* (Aiken, G. R. et al. eds.), p87-103, John Wiley & Sons (1985).
- [60] Kim, J. I. et al.: *Sci. Basis Nucl. Waste Manage.* **X**, 747 (1987).
- [61] Bundesamt für Strahlenschutz (1990).
- [62] Kim, J. I.: *Fresenius J. Anal. Chem.*, **338**, 245 (1990).
- [63] Paxéus, N.: PhD Thesis, Chalmers Univ. of Technology and Univ. of Gotegorg, Sweden (1985).
- [64] Malcolm, R. L. and MacCarthy, P.: *Environ. Sci. Technol.*, **20**, 904 (1986).
- [65] Wilson, M. A. et al.: *Geochim. Cosmochim. Acta*, **45**, 1743 (1981).
- [66] Steelink, C.: *Humic Substances in Soil, Sediment, and Water. Geochemistry, Isolation, and Characterization* (Aiken, G. R. et al. eds.) p457-476, John Wiley & Sons (1985).
- [67] 石渡良志: *地球化学*, **1**, 7 (1967).
- [68] Schnitzer, M.: *Soil Organic Matter* (Schnitzer, M. and Khan S. U. eds.), p1-64, Elsevier (1978).
- [69] Ishiwatari, R.: *Humic Substances in Soil, Sediment, and Water. Geochemistry, Isolation, and Characterization* (Aiken, G. R. et al. eds.), p147-180, John Wiley & Sons (1985).
- [70] Chen, Y. et al.: *Soil Sci. Sci. Am. J.*, **41**, 352 (1977).
- [71] Schnitzer, M.: *Soil Biochemistry*, Vol.2 (McLaren, A. D. and Skujins, J. S. eds.) p60-95, Marcel Dekker (1971).
- [72] Volk, B. G. and Schnitzer, M.: *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, **37**, 886 (1973).
- [73] Ishiwatari, R.: *Advances in Organic Geochemistry* (Hobson, G. D. and Speers, G. C. eds.), p283-311, Pergamon Press (1966).
- [74] Thurman, E. M. and Malcolm, R. L.: *Aquatic and Terrestrial Humic Materials* (Christman, R. F. and Gjessing, E. T. eds.), p1-23, Ann Arbor Science (1983).
- [75] Minai, Y. and Choppin, G. R.: *Radiochim. Acta*, **56**, 195 (1992).
- [76] McKnight, D. W. et al.: *Org. Geochem.*, **4**, 85 (1982).
- [77] McKnight, D. W. et al.: *U.S. Geol. Surv. Circ.*, **850** (1985).
- [78] Malcolm, R. L.: *Humic Substances in Soil, Sediment, and Water. Geochemistry, Isolation, and Characterization* (Aiken, G. R. et al. eds.), p181-209, John Wiley & Sons (1985).
- [79] Rashid, M. A. and King, L. H.: *Geochim. Cosmochim. Acta*, **34**, 193 (1970).
- [80] Schnitzer, M.: *Agrochem.*, **22**, 216 (1978).
- [81] Hatcher, P. G. et al.: *Aquatic and Terrestrial Humic Materials* (Christman, R. F. and Gjessing, E. T. eds.), p37-82, Ann Arbor Science (1983).
- [82] Vila, F. J. G. et al.: *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, **72**, 1063 (1976).
- [83] Hatcher, P. G. et al.: *Org. Geochem.*, **2**, 77 (1980).
- [84] Newman, R. H. et al.: *J. Soil Sci.*, **31**, 623 (1989).
- [85] Wershaw, R. L. and Aiken, G. R.: *Humic Substances in Soil, Sediment, and Water. Geochemistry, Isolation, and Characterization* (Aiken, G. R. et al. eds.), p477-492, John Wiley & Sons (1985).
- [86] Thurman, E. M.: *Org. Geochem.*, **4**, 27 (1982).
- [87] Maes, A. et al.: *Radiochim. Acta*, **52/53**, 41 (1991).
- [88] Moulin, C. et al.: *ibid.*, **52/53**, 119 (1991).
- [89] Maes, A. et al.: *ibid.*, **44/45**, 51 (1988).
- [90] Moulin, V. et al.: *Inorg. Chim. Acta*, **140**, 303 (1987).
- [91] Moulin, V. et al.: *Lecture Notes in Earth Science* (Allard, B. et al. eds.), p305-314 (1991).
- [92] Kim, J. I. et al.: *Radiochim. Acta*, **52/53**, 49 (1991).

- [93] Kim, J. I. et al.: *ibid.*, **54**, 35 (1991).
- [94] Kim, J. I. and T. Sekine: *ibid.*, **55**, 187 (1991).
- [95] Carlsen, L. et al.: *Geochemical Behavior of Disposed Radioactive Waste* (Barney, G. S. et al. ed.), p167-178, ACS Symp. Ser., 246, Am. Chem. Soc. (1984).
- [96] Kim, J. I. et al.: *Radiochim. Acta*, **48**, 135 (1989).
- [97] Sakamoto, Y. et al.: *Sci. Basis Nucl. Waste Manage. XVIII* (in press).
- [98] Yamamoto, M. and Sakanoue, M.: *J. Radat. Res.*, **23**, 261 (1982).
- [99] Bertha, E. L. and Choppin, G. R.: *J. Inorg. Nucl. Chim.*, **40**, 655 (1978).
- [100] Kim, J. I. et al.: *Radiochim. Acta*, **48**, 135 (1989).
- [101] Moulin, V. et al.: *ibid.*, **58/59**, 121 (1992).
- [102] Torres, R. and Choppin, G. R.: *ibid.*, **35**, 143 (1984).
- [103] Marinsky, J. A.: SKBF AR8421 (1982).
- [104] Takahashi, Y. et al.: *J. Radioanal. Nucl. Chem. Lett.*, **186**, 129 (1994)
- [105] Tanaka, T. and Senoo, M.: *Radioisotopes*, **44**, 99 (1995).
- [106] Tanaka, T. and Senoo, M.: *Sci. Basis Nucl. Waste Manage. XVIII* (in press).
- [107] Bidoglio, G. et al.: *Radiochim. Acta*, **52/53**, 57 (1991).
- [108] Rao, L. et al.: *ibid.*, **66/67**, 141 (1994).