

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

上田正人* 坂本義昭*

深度約 50 m の地点より地下水を採水し、地下水の中に溶存している腐植物質を合成吸着樹脂による濃縮法等により採取した。採水した地下水および地下水から採取した腐植物質ならびに参照試料とした標準腐植物質の種々の特性データを取得し、比較検討を行った。標準腐植物質としては、標準的な水中腐植物質である Nordic 腐植物質および石炭等から抽出・精製された代表的試薬である Aldrich フミン酸を用いた。未処理の地下水に含まれる腐植物質と濃縮・精製後の腐植物質の比較では、腐植物質の特性を知るために重要と考えられた紫外可視吸収スペクトル、三次元蛍光スペクトルおよびフミン酸/フルボ酸濃度比を調べた。また、地下水腐植物質については、核種移行への影響評価に重要な錯生成の観点から、分子量分布、赤外吸収スペクトルおよび核磁気共鳴スペクトルを Nordic 腐植物質と比較した。この結果、濃縮精製後の腐植物質が地下水中の腐植物質と類似した特性を示すこと、および錯生成に寄与する酸性官能基を有する、アメリシウム (Am) との錯生成において腐植物質の分子量によらず一様に錯体を形成するなどの点で Nordic 腐植物質と同様の特性を有することが示唆された。これらの結果は、本実験で用いた濃縮法を含む一連の方法は、地下水中の溶存腐植物質の特性を損ねることなく採取する際に有効であること、ならびにわが国の地下水中の溶存腐植物質が、金属イオンとの錯生成において、既往の多くの研究で用いられている水中腐植物質の標準物質として国際腐植物質学会より配布されている Nordic 腐植物質と類似の特性を持つ可能性を示唆するものである。

Keywords : 地下水, 腐植物質, 合成吸着樹脂, 濃縮法, Nordic 腐植物質, フミン酸, フルボ酸, 分子量分布, 錯生成, 核種移行, アメリシウム

Groundwater was sampled in depth of about 50m for extraction of humic substances in the groundwater. The extraction and concentration of the humic substances were performed with synthetic adsorption resins. The extracted humic substances and reference humic substances were made a comparison in chemical property. Aquatic humic substances from Nordic Lake and non-aquatic Aldrich Co. humic acids were selected for the reference material. The unprocessed groundwater and the humic substances extracted from the groundwater were compared in UV-vis spectra, fluorescence spectra and the concentration ratio of humic acid and fulvic acid which were important in order to know characteristics of humic substances. Humic substances extracted from the groundwater were compared with Nordic humic substances in molecular weight distribution, IR spectra and NMR spectra from a viewpoint of complexation with radionuclides. This resulted that the extracted humic substances showed similar characteristics to humic substances in the groundwater, and that the extracted humic substances had similar characteristics to Nordic humic substances in containing acidic functional group which contributed to complexation and in americium complexation where americium complexed uniformly, independent of the molecular weight distribution as important characteristics for evaluation of effects on migration of radionuclides. These obtained results imply that employed method was applicable to extract dissolved humic substances from groundwater in a non-destructive manner and the dissolved humic substances occurring in groundwater in Japan are similar to aquatic Nordic humic substances, which are available to purchase at IHSS(International Humic Substances Society), in complexation behavior with some kind of metal ions.

Keywords: groundwater, synthetic adsorption resin, humic substances, humic acid, fulvic acid, molecular weight distribution, Nordic humic substances, complexation, migration of radionuclides, americium

1 はじめに

フミン酸およびフルボ酸などの腐植物質は、動植物の遺骸が分解される過程で生じる暗色の高分子有機物であり[1]、地下水中に溶存する天然有機物の大部分を占める[2]。これらの腐植物質は、原料、分解微生物、地中温度などの生成環境の違いによりカルボキシル基およびフェノール性水酸基をはじめとする種々の異なる官能基を有し、金属元素や粘土鉱物と相互作用を行うことが報告されている[3]。

放射性廃棄物の地中処分においては、地下水中の溶存腐植物質が超ウラン元素等の放射性核種と錯体を生成し、移行挙動に影響を与える可能性が指摘されている[4-7]。放射性核種の移行影響評価には地下水中の腐植物質を用いる

必要があるが、既往の腐植物質の影響研究では主として土壌等から抽出した腐植物質が用いられてきた[8]。これは、具体的な処分サイトが未定である、地下水中の溶存腐植物質濃度は一般に小さく、十分な量の腐植物質を得ることが難しい等の理由による。これらの生成起源が異なる腐植物質を用いた影響研究の結果を地下環境に適用することの妥当性については、更に検討が必要と考えられた。

地下水中の腐植物質を濃縮して採取し、水中の腐植物質を濃縮して採取する方法としては、これまでに海外で凍結乾燥法、凍結濃縮法、限外ろ過法、逆浸透法、溶媒抽出法、吸着法などが提案されている[9]。これらの方法は、処理速度、処理量、試料の分離、得られる試料の状態および費用などに関してそれぞれ長所と短所を有している[9-17]。近年、既往の濃縮法の欠点を補う方法として、土壌に対する国際腐植物質学会 (International Humic Substances Society ; IHSS) の方法を参考に、水中の腐植物質に対して合成吸着樹脂を用いた濃縮法が採用されるようになった[18]。わが国でも河川水等の水中腐植物質を分離精製し、研究に用いた事例が報告されている[19,20]。

海外では、地下水中の溶存腐植物質を濃縮法によって採

Extraction of groundwater humic substances and characterization by synthetic resin by Masato Ueda (ueda.masato@jaea.go.jp), Yoshiaki Sakamoto

* 独立行政法人 日本原子力研究開発機構 東海研究開発センター Tokai Research and Development Center, Japan Atomic Energy Agency 〒319-1195 茨城県那珂郡東海村白方白根 2-4 (現連絡先 中央開発株式会社 事業推進本部 〒169-8612 東京都新宿区西早稲田 3-13-5 (ueda.m@ckcnet.co.jp))

Table 1 Chemical compositions of the groundwater samples.

Depth (m)	Water		ORP (mV) vsNHE	Ca ²⁺ (g/m ³)	Mg ²⁺ (g/m ³)	Na ⁺ (g/m ³)	K ⁺ (g/m ³)	Cl ⁻ (g/m ³)	SO ₄ ²⁻ (g/m ³)	HCO ₃ ²⁻ CO ₃ ²⁻ (g/m ³)	TOC (gC/m ³)
	Temperature (°C)	pH									
22-25	17.5	8.2	373	27.0	7.6	11.7	3.4	6.0	1.0	156	0.9
53-55	17.1	8.3	334	12.7	3.9	27.4	9.2	7.0	3.0	142	0.7

取し、吸光度や炭素含量などの特性を調べた事例があるが[18]、わが国ではほとんど例がない。このため、本研究では合成吸着樹脂を用いた濃縮法によって地下水中の腐植物質を採取し、採取した地下水腐植物質の特性を地下水や標準腐植物質と比較することによって、(1) 一連の採取法の有効性を確認する (2) 既往の標準腐植物質を用いた知見の核種移行の影響評価研究への適用可能性を検討することを目的とした。標準腐植物質としては、IHSS が提供する標準的な水中腐植物質である Nordic 腐植物質および代表的な試薬で起源が水中とは異なる Aldrich フミン酸を用いた。これらの腐植物質は、固有の有機物組成や官能基構造が地下水腐植物質とは異なると予想されたため、一般に用いられる紫外可視吸収スペクトル、三次元蛍光スペクトル、赤外 (IR) スペクトルおよび核磁気共鳴 (NMR) スペクトル等の比較を行った。また、核種移行への影響評価の観点から重要と考えられた錯生成前後の分子量分布を調べた。錯生成には廃棄物に含まれる長寿命核種のひとつであり、腐植物質との錯生成能が大きいとされるアメリシウム (americium; Am) を用いた。

2 採水および分析

2.1 地下水の採水

地下水は、砂質土層中の帯水層より採水した。対象とした地下水は、既設井戸の深度 22~25 m の自由水および新たに掘削した口径 66 mm のボーリング井戸の深度 53~55 m 地点における被圧地下水である。

深度 22~25 m の自由水は、エアリフトによる孔内洗浄後、口径 38 mm の採水器を孔底に設けた裸孔区間に挿入して、揚水ポンプにより 3 dm³/min の割合で採水した。これを容量 600 dm³ のプラスチック製タンクに貯留した。そのうち、1 dm³ をポリエチレン製試薬瓶に分取して地下水組成分析用試料とした。深度 53~55 m における採水は、深度 53m の孔底付近に 1 m 水柱程度の水圧を有する被圧地下水があって孔壁の保持が困難であったため、口径 90 mm のケーシングを孔底まで挿入し、約 40 dm³/min の速度で採水器とエアリフトによる揚水を行い、容量 600 dm³ のプラスチック製タンクに貯留した。そのうち、1 dm³ をポリエチレン製試薬瓶に分取して地下水組成分析用試料と

した。これら 2 深度で繰り返し採水した地下水の総量は 2,300 dm³ であった。

2.2 地下水の化学組成

採水した地下水試料の化学組成を Table 1 に示す。全有機炭素 (total organic carbon, TOC) は、測定した全炭素量 (total carbon, TC) と CO₂ で換算した無機炭素量 (inorganic carbon, IC) の差 (TOC=TC-IC) として算出した。酸化還元電位(ORP)は、大気中でオリジナル地下水の懸濁物質を 0.45 μm Millex filter でろ過した後、キンヒドロン溶液で電極をチェックし、測定した。ORP 値は 22-25 m で採水した地下水が 373mV vs. NHE, 53-55 m で採水した地下水が 334 mV vs. NHE であった。pH は TOA 製 ION METER IM-7B を用いて pH4, pH7 および pH9 標準溶液で電極を校正後に測定した。22-25 m の地下水では pH8.2, 53-55 m の地下水では pH8.3 であった。また、22-25 m で採水した地下水試料の吸収スペクトルを紫外可視分光光度計で測定した結果、腐植物質の特徴を示す波長 260 nm 付近の肩状吸収 [1]を確認した。この試料の波長 260 nm における吸光度は 0.030 であった(Fig.1)。

採水した地下水の TOC 量は 0.7 および 0.9 gC/m³ であった。また、後述の濃縮作業中に測定した地下水の波長 260 nm における吸光度は 0.008~0.055 を示した。標準試料とした濃度 1.0 g/m³ の Nordic フルボ酸(FA)の吸光度は 0.026 であるから、採取した地下水腐植物質の濃度は 0.3~2.1 g/m³ と推定された。一般に、地下水中の腐植物質の濃度は 0.04~8.60 g/m³ であり、これは全有機炭素(TOC)量のほぼ 11~66%を占めるとされる[20]。今回採取した地下水中の有機物濃度もこのような既存の報告の範囲内にあり、溶存有機物の無視できない量が腐植物質によるものと考えられる。なお、吸光度測定による腐植物質の濃度は大きな幅を示したが、これは微小な吸光度による測定誤差と考えられる。すなわち、吸光度はセルの透過光量の逆数の対数で定義され、セル幅が 10 mm で吸光度が 0.030 の場合の透過率は 97%となる。透過率の誤差が±2%とすると、吸光度の誤差範囲は 0.010~0.050 となり、濃度幅は 0.38~1.92 g/m³となる。

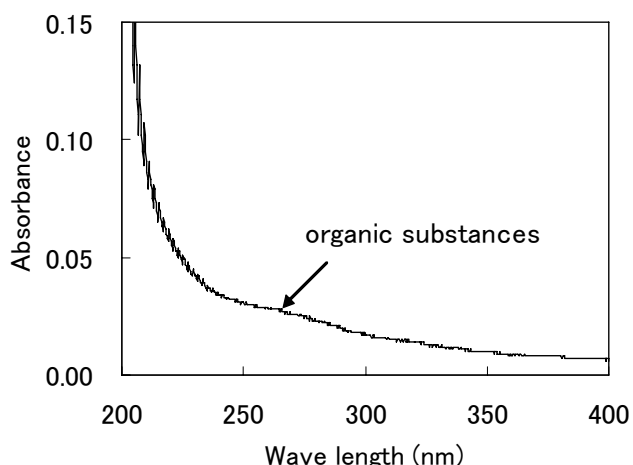


Fig.1 An absorption spectrum of the groundwater collected from depth of 22-25 m. The shoulder at 260nm on the spectrum indicated the presence of the humic substances. The spectrum was measured with a Shimadzu UV-1200 spectrophotometer.

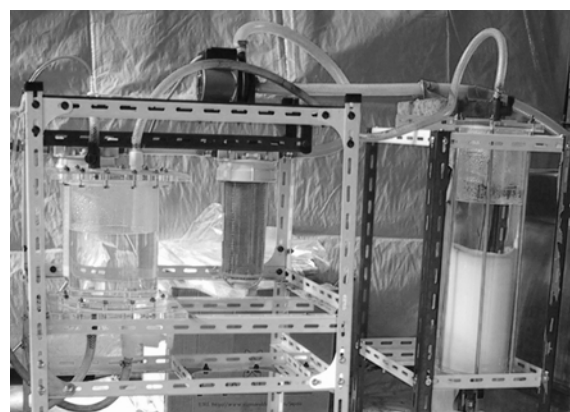


Fig.2 The equipment for concentration of humic substances in the groundwater by absorbing on DAX-8 resin. The concentration system consisted of diaphragm pump, serial 2 run cartridge filters (3, 0.45 μ m), acidification column and adsorption column of DAX-8 resin.

2.3 腐植物質の濃縮

腐植物質の濃縮は、地下水中に 1 g/m^3 前後の濃度で含まれる腐植物質を樹脂に吸着させる方法[18,19]により行った。濃縮で用いられる樹脂には、非イオン性の多孔質合成樹脂 (Amberlite 社製 XAD シリーズ) および弱陰イオン交換樹脂 (DEAE-セルロース) の 2 種類があり、各々に長所・短所がある。前者は地下水から有機物質を 90% 前後の回収率で濃縮でき、 $8 \text{ dm}^3/\text{min}$ の比較的早い流速で処理できるため、多量の地下水等から微量の有機物を濃縮するのに適しているが、pH2 以下で機能するために処理水の pH を 2 以下に調整する必要がある[18]。後者は、85~90% 程度の回収率で濃縮でき、処理水の pH 調整は不要であるが、 $0.002 \text{ dm}^3/\text{min}$ 程度の流速でしか処理できないため、濃縮に長時間を要する[20]。IHSS では、地下水等を早い流速で処理できる特性から、濃縮樹脂として非イオン性の多孔質合成樹脂である Amberlite 社製 XAD-8(現在は Sigma-Aldrich 社製 DAX-8 として販売されている)を推奨している[21]。本研究では、濃縮効率が良い非イオン性合成樹脂を用いることにした。樹脂の平均細孔径は DAX-8 が 22.5 nm 、代替品の XAD-7 が $45\sim 50 \text{ nm}$ (いずれもカタログ値) である。

濃縮装置は Fig.2 に示すように、送水ポンプ (Pump)、地下水中の粒状物質を除去するための公称孔径 $3 \mu\text{m}$ および $0.45 \mu\text{m}$ カートリッジ式プレフィルター (Filter)、鉄水酸化物の生成を抑制するため地下水の pH を 1 から 2 の間に保つ酸性化カラム (Acidification Column; アクリル樹脂製 $\phi 145 \text{ mm}$ 容量 3.5 dm^3)、合成樹脂を充填した吸着カラム (Adsorption Column; アクリル樹脂製 $\phi 120 \text{ mm}$, 容量 5.6 dm^3 , 樹脂量 $2.0\sim 2.5 \text{ dm}^3$) から構成されている。吸着カラム通過後の地下水は 1M NaOH で中和した後に排水

した。

深度 22~25 m の地下水採取時は XAD-7 を使用した。これらの樹脂はあらかじめ不純物を除去するためにメタノール洗浄を行って保存し、使用時に脱イオン水でメタノール臭がなくなるまで洗浄した。カラム充填後は、 0.1M NaOH および 0.1M HCl により 3 回程度繰り返し洗浄した。

濃縮作業は、容量 600 dm^3 の貯水槽に一時貯留した地下水を最大吐出量 $20 \text{ dm}^3/\text{min}$ の送水ポンプを用いて濃縮装置に送水した。酸性化カラムで 1M HCl を流量 $0.005 \text{ dm}^3/\text{min}$ で添加して pH1.5 前後に調整した後、 $0.05\sim 0.25 \text{ dm}^3/\text{min}$ の流量で吸着カラムに上部から通水し、腐植物質を樹脂に吸着させた。濃縮中は腐植物質の樹脂への吸着に伴ってカラム上部から樹脂表面が徐々に褐色に変色し、最終的にはカラム内樹脂高約 20 cm に対して深さ 15 cm まで腐植物質の吸着を示す褐色化が認められた。

深度 22~25 m の帯水層から採水した地下水約 970 dm^3 の濃縮には 66 時間を要し、平均処理量は $0.215 \text{ dm}^3/\text{min}$ であった。深度 53~55 m の帯水層から採水した約 885 dm^3 の地下水は DAX-8 樹脂を用いて 174 時間で濃縮し、平均処理量は $0.085 \text{ dm}^3/\text{min}$ で、深度 22~25 m の採水で XAD-7 樹脂を用いた場合の約 40% であった。これは DAX-8 樹脂の細孔径が XAD-7 に比べて小さく、地下水濃縮中に目詰まりを起こして徐々に透水量が低下したためである。濃縮はいずれの場合も昼夜連続で行った。地下水性状、腐植物質濃度および排水の中和を確認するために夜間を除いて 2 時間ごとに地下水の pH、酸化還元電位、紫外吸収スペクトル、酸性化カラム内地下水の pH、吸着カラム通過後の地下水 pH、水量、紫外吸収スペクトル等を測定した。なお、吸着カラムを通過した地下水の水量は、メスシリンダーで一定時間計測することにより算出した。

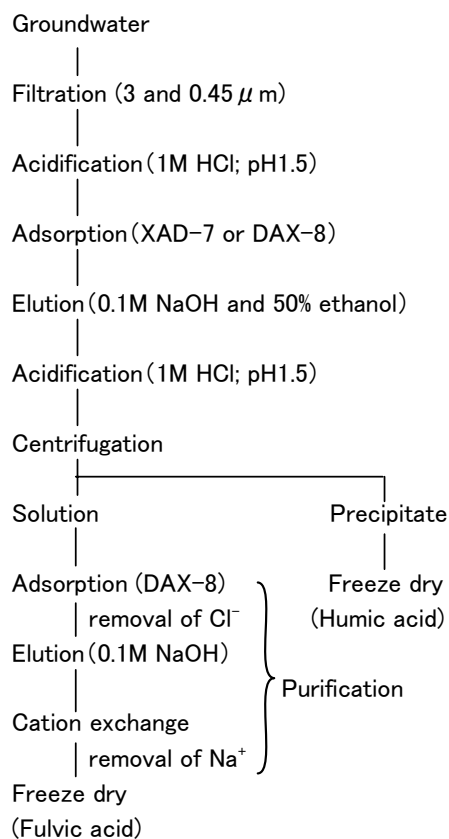


Fig.3 The scheme of concentration, isolation, purification of groundwater humic substances.

2.4 腐植物質の分離・精製

樹脂に吸着した腐植物質は、水中腐植物質の分離抽出法[18]に準じて、Fig.3に示した手順で分離・精製した。腐植物質を吸着させた樹脂を実験室内で溶出カラム(アクリル樹脂製 容量0.45 dm³)に充填し、溶離液として樹脂量と同量の0.1M NaOHおよび50%エタノールを用いて段階溶出を行った。

最初に0.1M NaOHを溶出カラム内に0.01 dm³/minの流速で流し、樹脂に吸着したフミン酸のカルボキシル基およびフェノール性水酸基を解離させて親水性成分を脱着させ、次いで50%エタノールにより疎水性成分である脂肪族成分を溶出させた。溶出液中の腐植物質の酸化を防ぐため、溶出後直ちに0.1M HClを用いてpHを2以下に調整し、脱イオン水で洗浄した溶出カラム内のDAX-8樹脂0.1 dm³に0.01 dm³/minの流速で再吸着させた。

DAX-8樹脂から0.2 dm³の0.1M NaOHを溶離液として腐植物質を溶出した。ビーカー内で溶出液に0.1M HClを加えてpH1程度に調整し、フミン酸を沈殿させた後、3,000 rpm/minで20分間遠心分離し、フミン酸と上澄み液を分離した。フミン酸は脱イオン水で洗浄した後、凍結乾燥して固体試料とした。フルボ酸が溶存している上澄み液を溶出カラム内の0.05 dm³のDAX-8樹脂に0.01 dm³/minの流速で再吸着させ、0.05 dm³の脱イオン水で洗浄してCl⁻を

除去した。DAX-8樹脂からのフルボ酸の溶出には0.1M NaOHを溶離液として用い、溶出液を予めH⁺型に調整した陽イオン交換樹脂(DOWEX 50W-4:100mesh)0.015 dm³に通してNa⁺を除去した。以上の処理で得られたフルボ酸溶液を凍結乾燥し、固体試料として回収した。

これらの処理の結果、深度22~25 mの地下水からはフミン酸26.4 mg、フルボ酸152.8 mgが得られ、深度53~55 mの地下水からはフミン酸18.1 mg、フルボ酸145.2 mgが得られた。深度22~25 mの地下水腐植物質中のフルボ酸割合は85.3 wt%、深度53~55 mの地下水腐植物質中のフルボ酸割合は88.9 wt%である。わが国の地下水の腐植物質中のフルボ酸割合は一般に90%程度であるため[22]、上記の濃縮精製後の腐植物質のフルボ酸割合は採取した地下水のフルボ酸割合を維持、反映していると考えられる。

2.5 腐植物質の分析

今回採取された地下水腐植物質は微量であるため、深度53~55 mより採取したフミン酸およびフルボ酸は他の室内実験用試料として用いた。このため、腐植物質の測定および分析はTable 2に示したように、深度22~25 m地点における地下水より採取したフミン酸およびフルボ酸(以下、「地下水フミン酸」および「地下水フルボ酸」)、Nordicフミン酸およびフルボ酸(Lot No.1R105Hおよび1R105F)およびAldrich Co.製フミン酸(以下、「Aldrichフミン酸」)を用いて行った。Aldrichフミン酸は不純物を除去するために約2gを0.1M NaOH溶液に溶解した後、HClでpH1.5に調節し、沈殿したフミン酸を遠心分離により採取した。この操作を2回繰り返した後、フミン酸を蒸留水で洗浄し、凍結乾燥により粉末試料とした。これらの腐植物質については、基本特性として、分子量分布、紫外可視吸収スペクトル、三次元励起・蛍光スペクトル、赤外スペクトル、¹³C-NMRスペクトルを調べた。

分子量分布は、遠心式限外ろ過フィルターを用いた限外ろ過法ならびに液体ゲル浸透クロマトグラフィー(gel permeation chromatography, GPC)により調べた。¹³C-NMRスペクトルは、地下水フルボ酸試料40 mgを使用し、プロトン完全デカップリング法により測定した。

錯生成試験では、テフロン製遠心管内で、陸水系地下水組成[7]を模擬して試薬調整した人工地下水に、腐植物質濃度が30 g/m³になるように溶解した。この溶液10 cm³に初期濃度が3.7×10⁻¹¹ mol/dm³になるように²⁴¹Amを添加し、温度25℃の恒温振とう槽内で7日間反応させ、溶質の添加前および添加7日後の分子量分布を限外ろ過法で調べた。Am添加後の溶液は、pH8.6、Eh253 mVであった。Amの放射能濃度はPackard社製Tri-curve液体シンチレーションカウンター2900TRを用いてα放射能を測定した。液体シンチレーターはUltima Gold-AB/Fを試料溶液0.001 dm³に対して0.003 dm³の割合で混合して用いた。

3 分析結果および考察

3.1 地下水および地下水腐植物質の吸光・蛍光特性

地下水フルボ酸および地下水フミン酸の濃度 10 g/m^3 水溶液の紫外吸収スペクトルでは、地下水の紫外吸収スペクトル(Fig.1)と同様に $260 \sim 270 \text{ nm}$ 付近に肩状吸収が認められた。比較試料として用いた Nordic フミン酸および Aldrich フミン酸は 280 nm 付近に肩状吸収が認められ、いずれも腐植物質の特徴を示した。

Fig.4は地下水フルボ酸の濃度 10 g/m^3 水溶液および未処理の地下水の三次元励起・蛍光スペクトルを示す。地下水フルボ酸水溶液(Fig.4(a))では、励起波長 310 nm /蛍光波長 430 nm 、蛍光強度 28.6 (ピーク A) および励起波長 255 nm /蛍光波長 420 nm 、蛍光強度 47.5 (ピーク B) の二箇所にて蛍光強度ピークが検出された。地下水(Fig.4(b))では、励起

波長 325 nm /蛍光波長 430 nm 、蛍光強度 14.6 (ピーク C) および励起波長 255 nm /蛍光波長 420 nm 、蛍光強度 22.8 (ピーク D) の二箇所にて蛍光強度ピークが検出された。地下水フルボ酸のピーク A および B のピーク強度位置は、測定誤差 $\pm 5 \text{ nm}$ の範囲ではそれぞれ地下水のピーク C および D と同じ蛍光波長に位置している。また、これらのピーク位置は久慈川水系の河川水から XAD-8 樹脂を用いて抽出されたフルボ酸の蛍光強度ピーク位置 [23]ともほぼ一致している。三次元励起・蛍光スペクトルのピーク強度位置は、腐植物質の構成有機物や官能基の情報を反映する[24]ことから、スペクトル分析の結果は地下水に含まれていたフルボ酸の分子量分布、官能基の種類、紫外吸収を行うフラクションなどの特性が濃縮・精製後のフルボ酸に反映・維持されていることを示唆している。

Table 2 Analysis methods of the humic substances and the groundwater. Analyses were performed for aqueous solutions (10 g/m^3 , pH8.0) of humic and fulvic acids. Samples of the humic substances and the groundwater collected from depth of 53-55m were used for other experiments.

methods : 1 Ultraviolet and visible (UV-vis) absorption spectroscopy; 2 TOC analysis; 3 Fourier Transform Infrared (FT-IR) spectroscopy; 4 Fourier Transform Nuclear Magnetic Resonance (FT-NMR) spectroscopy; 5 Three-dimensional fluorescence spectroscopy; 6 ultrafiltration; 7 Gel Permeation Chromatography (GPC) analysis.

	Groundwater HA		Groundwater FA		Nordic HA	Nordic FA	Aldrich HA	Groundwater	
Depth (m)	22-25	53-55	22-25	53-55	—	—	—	22-25	53-55
Quantity	25 mg	—	110 mg	—	25 mg	25 mg	25 mg	0.01 dm^3	—
Methods	1,5,6,7	—	1,3,4,5,6,7	—	1,5,6,7	1,5,6,7	1,6,7	1,2,5	—

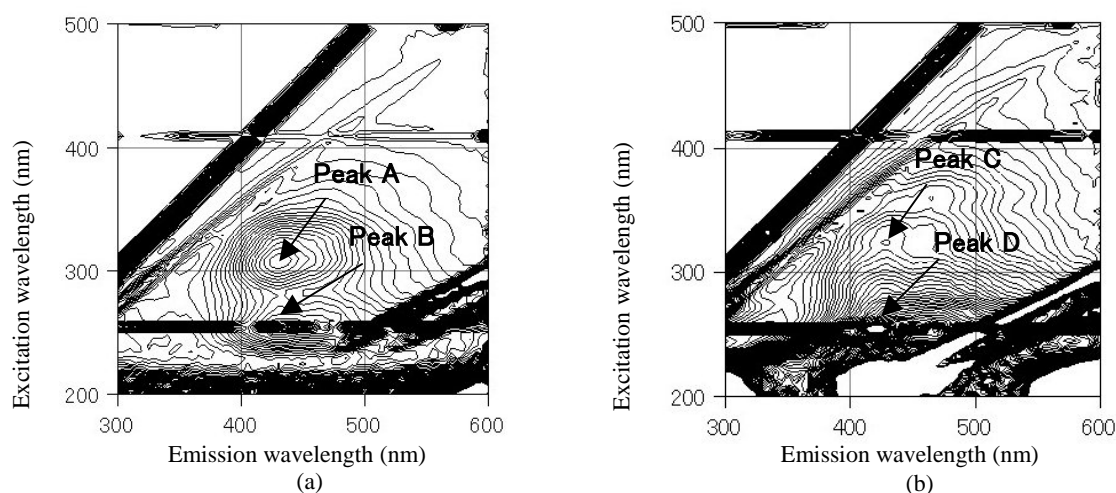


Fig.4 Three-dimensional excitation emission matrix spectra ($\lambda_{exc} = 200-500 \text{ nm}$, $\lambda_{em} = 300-600 \text{ nm}$) for (a) the groundwater sample collected from depth of 25m and (b) aqueous solutions (10 g/m^3 , pH8.0) of the extracted fulvic acid from the groundwater. Contour intervals were 4QSU. The spectra were measured with a Hitachi F-4500 fluorescence spectrophotometer. Excitation wavelength intervals were 6nm and scan rate was 2400 nm/min . Relative fluorescence intensities are normalized with the peak intensity of Quinine sulfate solution (0.1 g/m^3 at pH8) as 10QSU [23].

3.2 腐植物質および Am 錯体の分子量分布

限外ろ過法による腐植物質の分画分子量分布を Fig.5 に示す. 30,000 Daltons 以上のフラクションの割合は, Aldrich フミン酸が 70%で最も多く, 次いで Nordic フミン酸, 地下水フミン酸の順に少なくなる. 地下水フルボ酸および Nordic フルボ酸はともに 10 %程度であり, フミン酸に比べて少ない. 逆に 3,000 Daltons 以下のフラクションの割合は地下水フルボ酸が 60 %および Nordic フルボ酸が 30 %で, フルボ酸はフミン酸に比べて小さなフラクションの割合が多く, 平均的な分子量が小さいことがわかる.

Fig.6 はゲル浸透クロマトグラフィーの結果を示す. 分析は試料の保持時間差から分子量の平均的な分布を調べることが目的として実施したもので, 分析用カラムには親水性ポラスポリマーゲルを充填し, 溶離液として 0.01M トリス塩酸緩衝溶液を用いた. 分子同士や溶離液との相互作用を軽減するため, 溶離液には 0.01M 塩化ナトリウムを加え, カラムの洗浄は測定毎に実施した. しかしながら, クロマトグラムでは一部に吸着の影響と見られるショルダー, テーリングあるいは残存気泡の影響と見られる小さなゴーストピークがわずかに認められた. 水中起源ではなく, 分子量が大きい Aldrich フミン酸のピークが最も早い保持時間 17.1 分に検出され, 次いで Nordic フミン酸 18.0 分, Nordic フルボ酸 18.2 分, 地下水フミン酸 18.3 分, 地下水フルボ酸 18.9 分の順となった. 測定は 3 回行い, 保持時間の変動は ± 0.1 分であった. これらの結果は腐植物質の分子量分布の違いを反映したものであり, 限外ろ過に

よる分子量分布 (Fig.5) が示す傾向と定性的に一致する.

Am と腐植物質との錯生成試験で用いた人工地下水条件では, 腐植物質が共存しない場合, Am は炭酸錯体 AmCO_3^+ が主要化学形となり, 腐植物質共存下では, Am-腐植物質錯体が主要化学形となる[5]. Fig.7 は孔径 $0.45 \mu\text{m}$ フィルターでろ過した地下水溶液中の Am, フルボ酸および Am-フルボ酸錯体の初期濃度 C_0 に対する分画分子量の濃度比分布を示す. フルボ酸が共存しない地下水の Am の分子量分布 (Fig.7(a)) は主として Am-炭酸錯体としての分布を示している. 100,000 Daltons 以上の分子は Am の重合によるもの[5]と考えられる. 溶液中に地下水フルボ酸が含まれる場合 (Fig.7(b)) は, 錯生成前後に 10,000-30,000 Daltons および 5,000 Daltons 未満の Am-フルボ酸錯体・溶存イオンが卓越して存在したことを示す. 10,000-30,000 Daltons および 5,000 Daltons 未満のフラクションは地下水フルボ酸自体の卓越分子量であることから, この結果は Am とフルボ酸が各フラクションで同種の一様な錯体を形成し, 特定の分子量への依存性がないことを示している. また, Nordic フルボ酸では腐植物質自体の分子量分布は地下水フルボ酸の分子量分布と明らかに異なるが, 地下水フルボ酸の場合と同様, Am 錯体の分子量分布 (Fig.7(c)) は, フルボ酸自体の分子量分布に従う結果となっており, 錯生成においては地下水中でのフルボ酸の分子量分布が重要なパラメーターであることを示している. 一方, 田中らは, Am と Aldrich フミン酸を用いた錯生成試験の結果では, Am とフミン酸は 30,000 から 100,000 MW(molecular

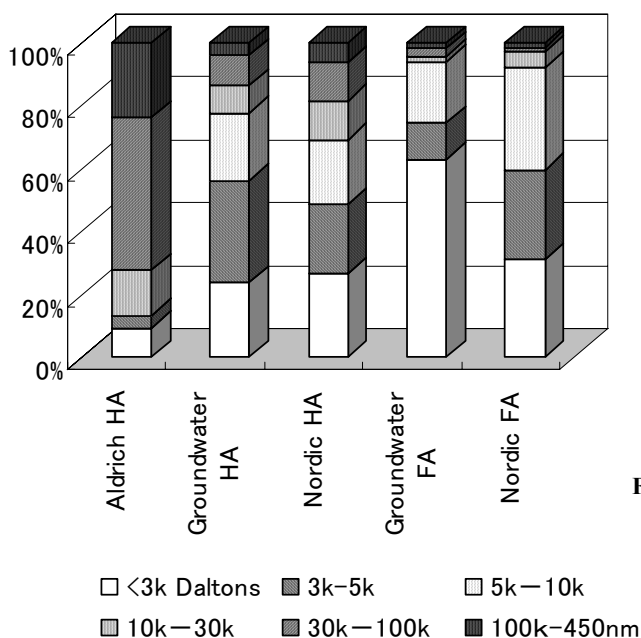


Fig.5 Size fraction percent of sequential ultrafiltration fraction for aqueous solutions ($10\text{g}/\text{m}^3$, pH8.0) of humic and fulvic acids.

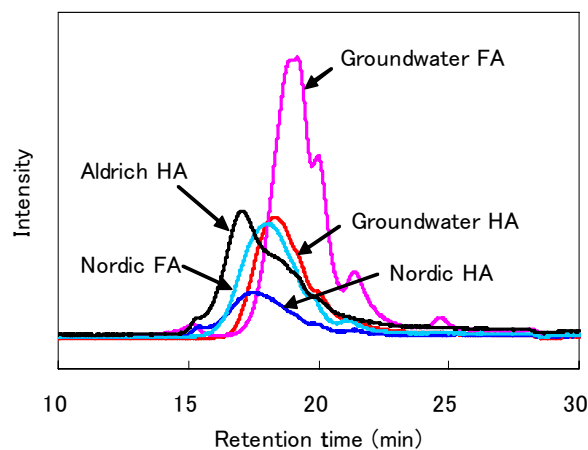


Fig.6 Chromatograms for aqueous solutions ($10\text{g}/\text{m}^3$, pH8.0) of the humic and fulvic acids. The retention times of the humic substances were as follows: humic acid from Aldrich Co., 17.1min; Nordic humic acid, 18.0min; Nordic fulvic acid, 18.2min; humic acid from the groundwater, 18.3min; fulvic acid from the groundwater, 18.9min. The chromatography was composed of a Hitachi L-6000 pump, a Hitachi L-5020 column open, a Hitachi D-2500 data processing unit and a Hitachi L-4250 spectrophotometer. Tris buffer (de-ionized water 0.800 dm^3 , NaCl 580 mg, 2-amino-2-hydroxymethylpropane-1,3-diol 1.27 g) was used for the eluent at a flow rate of $0.0005 \text{ dm}^3/\text{min}$.

weight)の範囲で錯生成を行い、フミン酸単体の分子量分布とは異なる特徴となることを示している[25]. このことは、Aldrich フミン酸の錯生成が水中起源の腐植物質とは異なることを示唆している.

3.3 地下水腐植物質の赤外スペクトルおよび NMR スペクトル

赤外スペクトルおよびNMR スペクトル測定は、必要な試料量が確保できた地下水フルボ酸を用いて行った. 地下水フルボ酸の赤外スペクトルの 16.38 m^{-1} , 16.16 m^{-1} , 15.55 m^{-1} , 14.57 m^{-1} , 14.12 m^{-1} , 12.37 m^{-1} の6箇所ピークが認められた (Fig.8). 16.38 m^{-1} のピークはカルボキシル基に隣接する二重結合 $\text{C}=\text{C}$ の存在を示し, 16.16 m^{-1} のピークは共役したカルボニル基, 15.55 m^{-1} のピークは有機物主成分がカルボン酸金属塩であることをそれぞれ示している. また, 14.57 m^{-1} のピークは芳香族化合物の $\text{C}=\text{C}$ の存在を示

し, 14.12 m^{-1} のピークはカルボキシル基およびアルコールの吸収が重なったもの, 12.37 m^{-1} のピークはフェノールあるいはカルボキシル基の吸収をそれぞれ示している[26]. これらのピークは Nordic フルボ酸の赤外スペクトルのピーク[27]とは必ずしも一致していないが, $15\sim 16\text{ m}^{-1}$ 付近の錯生成に関わりが深い[28]とされるカルボキシル基に由来するピークは類似している.

地下水フルボ酸の ^{13}C -NMR スペクトル (Fig.9) では4箇所ピークが認められた. 22.183 ppm のピークはメチル基の $-\text{CH}_3$ プロトンと結合した ^{13}C を示唆し, 123.86 ppm のピークは, イソプロピレン基の $=\text{CH}_2$ プロトンと結合した ^{13}C を示唆した. 145.52 ppm のピークは, イソプロピレン基の $=\text{C}<$ のフェノール基が結合した ^{13}C を示唆し, 180.55 ppm のピークはカルボキシル基の $-\text{C}=\text{O}$ の ^{13}C を示唆すると考えられた. これらの地下水フルボ酸の ^{13}C -NMR スペクトルのピークの位置および強度は, Nordic フルボ酸

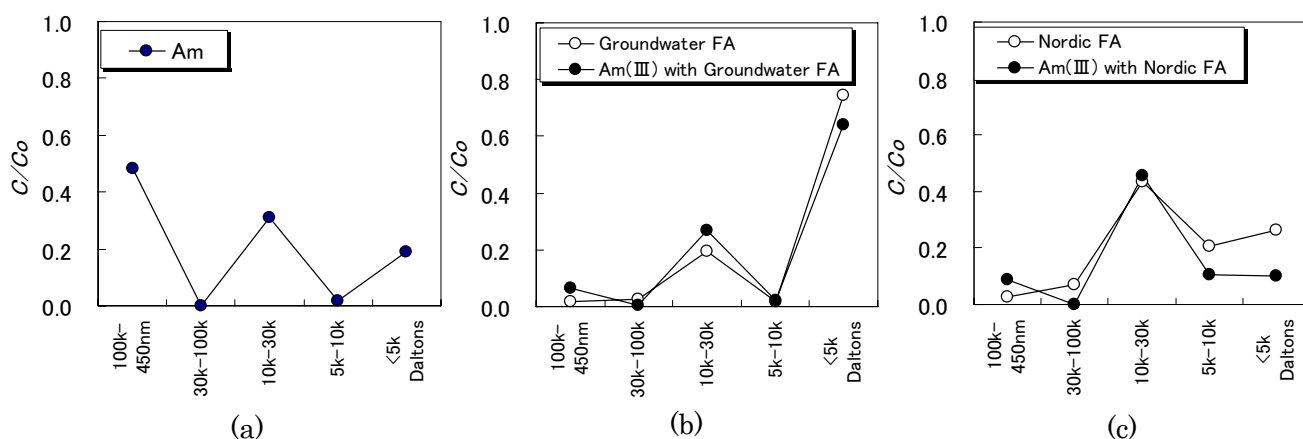


Fig.7 Distribution for ultrafiltration fraction in solutions imitated ground water[7] of (a) americium , (b) the fulvic acid extracted from the groundwater from depth of 22-25 m, (c) americium humates. The initial concentration(C_0) of americium was $3.7 \times 10^{-8}\text{ mol/dm}^3$ and initial concentration of fulvic acids(C_0) were 10 g/m^3 at pH8.0.

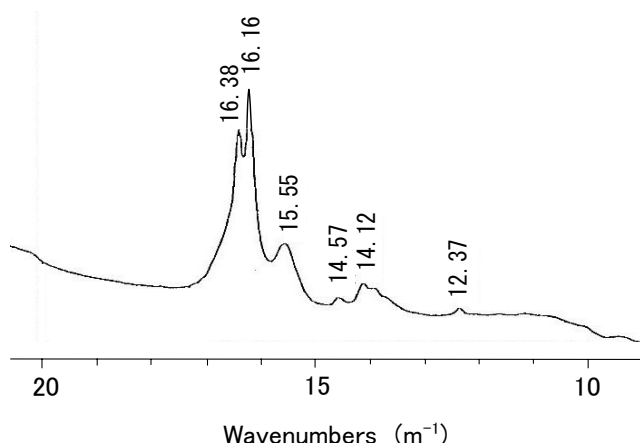


Fig.8 IR spectrum($\lambda=1000\text{-}2000\text{ nm}$) of the fulvic acid extracted from the groundwater collected from depth of 22-25 m. Concentration of fulvic acid was $3,000\text{ g/m}^3$ at pH8.0. The spectrum was measured with a thermo election Magma760 fourier transform infrared spectrometer. Wavelength region was $2000\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ and the applied number of scans was 128.

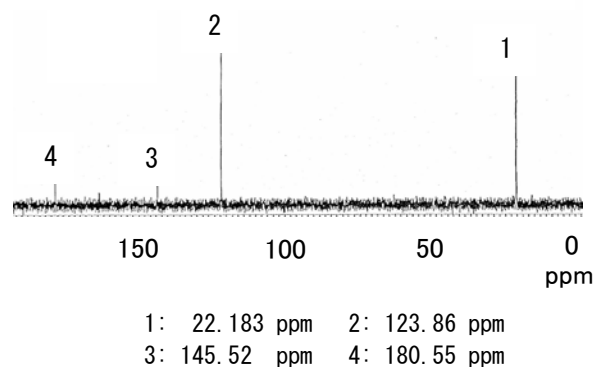


Fig.9 ^{13}C -NMR spectrum of the fulvic acid extracted from the groundwater collected from depth of 22-25 m. The spectrum was measured with a Thermo election Magma 760 fourier transform infrared spectrometer. The setting parameter were the following: delay between pulse sequences 2sec, pulse width 45° .

[27]とは異なっていた。すなわち、地下水フルボ酸では、Nordic フルボ酸のスペクトルに見られる 77 ppm 付近の多糖類の CH(OH)に由来するピークが認められず、代わりに Nordic フルボ酸では見られない 145 ppm 付近の芳香族ピークが認められた。また、両者に共通に認められる 123~130 ppm 付近の芳香族ピークおよび 175~180 ppm 付近のカルボキシル基に由来するピークの相対強度も異なっていた。ピークシグナル強度は、それぞれの帰属に対して定量性がある[28]ことから、測定結果は両者の脂肪族、芳香族およびカルボキシル基の存在割合が異なることを示している。

3.4 濃縮法による採取の有効性および核種移行影響評価への適用性

濃縮法を用いて地下水から腐植物質を得る場合には、濃縮および精製の過程で腐植物質の含量の損失や擾乱が生じる可能性がある操作が含まれる。濃縮過程では、地下水の採水によって酸化還元電位(Eh)が上昇するとともに、吸着時に酸性を保つために pH が 1.5 まで低下する。精製過程では腐植物質の樹脂への吸脱着の際に溶液の pH が 2~10 の間で変化する。このため、濃縮法によって採取した腐植物質については、これらの操作によって基本的な特性が失われていないこと、および核種移行評価に用いる場合には金属イオンと相互作用を行うための錯性能が維持されていることを確認する必要がある。

これに対し、今回の実験では濃縮時のモニタリングで、樹脂吸着後の地下水の吸光度が 0 であることを確認しており、腐植物質の量的損失は少ないと考えられる。また、特性変化に関しては、地下水、地下水フルボ酸および標準腐植物質を用いて行った分析により確認を行った。すなわち、地下水と濃縮あるいは精製後の地下水腐植物質の比較により、(1) 腐植物質全量に対するフルボ酸重量割合が 90 %程度 (2) 紫外吸収スペクトルにおける肩状吸収波長 (3) 蛍光三次元スペクトルのピーク強度の蛍光波長などの特性が地下水と精製後のフルボ酸で同等であることを確認した。これらの結果は、濃縮・精製後も地下水中の腐植物質の特性が維持・反映されている可能性を示し、地下水フルボ酸が標準腐植物質と同等の錯性能を有していることと併せて、濃縮法による採取の有効性を示唆している。

地下水フルボ酸と標準腐植物質である Nordic フルボ酸の比較では、赤外スペクトル、¹³C-NMR スペクトルおよび分子量分布そのものには違いが見られるものの、核種移行への影響評価に重要な錯生成に関する特性として、(1) 官能基としてカルボキシル基およびフェノール基を有する (2) Am との錯生成では特定の分子量への依存性がない点で共通した性質を有している。この結果は、わが国の地下水中の溶存腐植物質が、放射性核種との錯生成において、水中腐植物質である Nordic 腐植物質と類似した特性を持つ可能性を示唆するものである。このため、腐植物質の影

響評価試験においては、水中起源の標準腐植物質を用いることで代用できることが示唆される。

4 まとめ

- ① 深度 50m 程度の地点から地下水を採水し、地下水中に溶存している腐植物質を合成吸着樹脂を用いた一連の濃縮法により採取した。
- ② 腐植物質を含む未処理の地下水および地下水から採取した腐植物質の比較では、紫外可視吸収スペクトル、三次元蛍光スペクトルおよびフミン酸/フルボ酸濃度比などには有意な差が見られないこと、ならびに濃縮・精製後の地下水フルボ酸が標準腐植物質と同等の分子量分布や錯生成を示すことなどから、実験で採用した一連の濃縮法は、地下水より溶存腐植物質の特性を維持したまま採取する方法として有効であることが示唆された。
- ③ 地下水フルボ酸および Nordic 腐植物質の比較では、官能基としてカルボキシル基およびフェノール基を有する、Am との錯生成では特定の分子量への依存性がない点で共通した性質を有していた。これらの結果は、わが国の地下水中の溶存腐植物質が、放射性核種との錯生成に関して水中腐植物質である Nordic 腐植物質と類似の特性を持つ可能性を示唆するものである。

今後は、放射性廃棄物に含まれる核種のうち、Am とは価数が異なる Ni(II)、地下環境を考慮した redox sensitive な Tc(IV)、Np(IV)などとの錯生成に関する特性比較、あるいは核種移行に重要な収着特性への影響について同様な比較を行い、標準腐植物質を用いた既往の知見の核種移行影響評価への適用性を検討してゆきたい。

謝辞

地下水腐植物質の採取技術に関して、貴重なご助言をいただいた京都府立大学 米林甲陽教授ならびに児玉宏樹助手、地下水採取時に技術協力をいただいた中央開発(株)荒木邦夫、山本繁雄、関田実各氏に深く感謝の意を表す。なお、本研究は文部科学省からの受託研究「NUCEF 等研究施設廃棄物処分に係わる核種移行影響評価試験」の成果の一部として実施した。

参考文献

- [1] 熊田恭一：土壤有機物の化学，(株)学会出版センター，299(1981)
- [2] Thurman, E.M.: Organic Geochemistry of Natural Waters, Martinus Nijhoff/Dr. Wjunk Publishers, 497(1985)
- [3] 米林甲陽：腐植物質研究法 I，ペドロジスト，第 32 巻，2 号，138-150(1988)

- [4] Choppin, G.R. : The Role of Natural Organics in Radionuclide Migration in Natural Aquifer System, *Radiochim. Acta*, **58/59**, 113-120(1992)
- [5] Kim, J.I. : Handbook of the Physics and Chemistry of the Actinides, Vol.4 (Freeman, A. J. and Keller, C. eds.), 413-455, Elsevier(1985)
- [6] 佐伯明義:核種移行に及ぼす天然有機物の影響に関する調査, 電力中央研究所報告, U97044(1997)
- [7] 核燃料サイクル開発機構:わが国における高レベル放射性廃棄物地層処分技術的信頼性—地層処分研究開発第2次取りまとめ—, 分冊1 わが国の地質環境, III69-III70(2000)
- [8] Malcolm, R.L. and MacCarthy, P. : Limitations in the use of commercial humic acids in water and soil research, *Environ. Sci. Technol.*, **20**, 904-911(1986)
- [9] Aiken, G.R., Mcknight, D.M. and Wershaw, R.L. : Isolation and concentration techniques for aquatic humic substances, In *Humic Substances in Soil, Sediment and Water : Geochemistry, Isolation and Characterization*, Willy-Interscience, New York, 363-385(1985)
- [10] Katz, S., Pitt, W.W., Scott, C.D., and Rosen, A.A. : The determination of stable organic compounds in waste effluents at microgram per liter levels by automatic high-resolution ion exchange chromatography, *Water Res.***6**, 1029-1037(1972)
- [11] Watts, C.D., Clathorne, B., Crane, R.I. and Fielding, M. : Development of techniques for the isolation and Analysis of Organic Pollutants in water, Vol.1(L.H.Keith,ed.), Ann Arbor Science, Ann Arbor, MI, pp.383-397(1981)
- [12] Baker, R.A. : Trace organic contaminant concentration by freezing. IV. Ionic effects, *Water Res.***4**, 559-573(1970)
- [13] Shapiro, J. : Freezing-out, a safe technique for concentration of dilute solutions, *Science* **133**, 2063-2064(1961)
- [14] Michaels, A.S. : Ultrafiltration, In *Progress in Separation and Purification*, Vol.1(E.S.Perry,ed.), Wiley-Interscience, New York, pp.297-333(1968)
- [15] Deinzer, M., Melton, R., and Mitchell, D. : Trace organic contaminants in drinking water; their concentration by reserve osmosis, *Water Res.***9**, 799-805(1975)
- [16] Odegaard, H. and Koottatep, S. : Removal of humic substances from natural waters by reserve osmosis, *Water Res.***16**, 613-620(1982)
- [17] Shapiro, J. : Chemical and biological studies on the yellow organic acids of lake water, *Limnol.Oceanogr.***2**, 161-179(1957)
- [18] Thurman, E.M. and Malcolm, R.L. : Preparative isolation of aquatic humic substances, *Environ. Sci. Technol.* **15**, 463-466(1981)
- [19] 米林甲陽, 児玉宏樹 : 水中フルボ酸標準試料の調整について, 日本腐植物質研究会第16回講演会講演要旨集, 日本大学, 平成12年11月11日, 31-32(2000)
- [20] 長尾誠也: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, 放射性廃棄物研究, **1**(2), 231(1995)
- [21] 米林甲陽:我が国の腐植物質研究とその展望 1. 腐植物質研究の成果と問題点, 日本土壤肥科学雑誌, 第**73**巻, 第5号, 549-554(2002)
- [22] 筒木潔:フミン物質(腐植物質)の生成機構とその性質, 日本水環境学会誌, Vol.**18**, No.4, 252-256(1995)
- [23] 長尾誠也, 鈴木康弘, 中口謙, 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, Vol.**46**, No.5, 335-342(1997)
- [24] Sensei, N. : *Anal. Chim. Acta*, **232**, 77(1990)
- [25] Tanaka, T. and Seno, M. : Sorption of ⁶⁰Co, ⁸⁵Sr, ¹³⁷Cs, ²³⁷Np and ²⁴³Am on soil under coexistence of humic acid; effects of molecular size of humic acid, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc*, Vol.**353**, 1013-1020(1995)
- [26] 早稲田大学工学部総合研究センター 草炭研究会 編:草炭の化学—21世紀に役立つ天然有機質資源—, 157-160(1998)
- [27] 国際腐植物質学会(IHSS) : <http://www.ihss.gatech.edu>
- [28] 米林甲陽:フミン物質の分離と同定手法, 土・水研究会資料, No.**14**, 12-27(1997)

