

フィルトレーション効果を考慮した珪砂充填カラム内におけるフミン酸の移動現象

長崎晋也*

腐植物質の1種であるフミン酸は、土壌中や地下水中において有害化学物質や重金属イオンの主要な輸送担体であることが知られている。本研究では、Aldrich社製フミン酸をC-14でラベリングして、珪砂充填カラム内での移行挙動を測定し、カラム内でのフミン酸の濃度分布を求めた。バッチ実験によって求めたフミン酸の珪砂への吸着分配係数を用い、またラテックス粒子から評価したフィルトレーション係数がフミン酸のフィルトレーション係数と同じであると仮定をすることで、フミン酸のカラム内における濃度分布を定性的にシミュレーションすることができた。このことは、本モデルが、将来の精緻化を通して、腐植物質に結合した化学物質や重金属の環境挙動の予測に利用できることを示唆している。

Keywords: フミン酸, フィルトレーション係数, 微粒子輸送

Humic acid, which is one of the humic substances, plays an important role in the migration of hazardous chemicals and heavy metal ions in soil and groundwater. In this work, the migration of humic acid labeled with C-14 through silicate-packed columns was studied and the concentration profiles of the humic acid in the columns were observed. Using the sorption distribution coefficients of humic acid on silicate obtained by batch experiments, and assuming that the filtration coefficients of humic acid were identical to those of latex particles, we qualitatively simulated the concentration profiles of humic acid. This suggests that the model used in this work will be able to be used for predicting the environmental behavior of chemicals and heavy metals associated with humic acid through further improvement in future.

Keywords: humic acid, filtration coefficient, particle migration

1 はじめに

廃棄物の最終処分における環境影響評価や人間の健康影響評価を行うにあたっては、廃棄物中に含有される化学物質や重金属などが、雨水や地下水との接触によって浸出した後、土壌中あるいは地下水や河川中をどのように輸送され、人間生活圏を含む生態系に到達するのかを評価する必要がある。化学物質や重金属は、土壌や地下水中を分子あるいはイオンとして輸送されるとともに、そこで共存するコロイド粒子（地下水コロイド）と結合することで、分子あるいはイオンとしての輸送特性ではなくコロイド粒子の輸送特性に従って輸送される[1-3]。とくに近年、コロイド粒子と結合することによって周辺の土壌・岩石からの相互作用が弱くなり、結果としてイオンの場合と比べて長距離を移動する観測例が報告されるようになった[4-7]。土壌中あるいは地下水中に天然に存在する地下水コロイドには、鉄酸化物や石英、粘土系鉱物などの無機系コロイドとともに、フミン酸やフルボ酸といった腐植物質や微生物などの有機系コロイドがある。とくに腐植物質は表層土壌や浅地下水中に比較的多く含まれていることから、化学物質や重金属の輸送現象に及ぼす影響は大きいと考えられる。

コロイド粒子の輸送現象に関しては、実験的研究[1-10]と解析的研究[11,12]が行なわれてきているが、まだ十分に定量的な評価を与えるには至っていない。とくに、コロイド粒子がある大きさを有することによってフィルトレーション効果を受け固相に束縛されるという現象について

の正確なモデル化は行われていない。このような中で筆者はこれまでの研究[6,7,13]で、イオンとコロイド粒子の2相に対する移流拡散モデルをベースにして、コロイド粒子ならびにコロイドに結合するイオンの輸送現象を実験と解析から検討を行ってきた。さらにこの中で、フィルトレーション効果についてもAmコロイドを用いたカラム実験結果[14]に整合するモデルを取り入れて、他の種類のコロイド粒子への適用について検討してきた。

本研究では、C-14でラベリングしたフミン酸を用い、珪砂充填カラムにフミン酸を流し、カラム内におけるフミン酸の濃度分布を測定し、筆者のモデルでどこまでその濃度分布を再現できるかを検討した。なおここでは、フィルトレーション係数は、ラテックス粒子に対するフィルトレーション係数を用いるとともに、フミン酸の珪砂への吸着分配係数についてはバッチ法によって評価し、それらの値を用いた。また実験はpH6で行ったが、これは浅地下水のpHが4~8程度であることから、pH6をまず設定したことによる。

2 実験方法

2.1 試薬

実験に使用した試薬は、フミン酸、HTO(トリチウム水; T^3H)、珪砂ならびにラテックス粒子を除いて全て特級試薬(和光純薬)を用いた。フミン酸はAldrich社製の高純度試料を購入した。購入段階のフミン酸はカルボキシル基がNa型のため、水素化を行い精製したものを使用した。このフミン酸を、参考文献15の方法に従い ^{14}C (アマシャム社より購入)でラベリング(放射性同位元素による安定元素との置換)を行った。フミン酸溶液中の初期フミン酸濃度は、 10mg/dm^3 とした。

Migration of humic acid through silicate-packed columns considering filtration effect, by: Shinya Nagasaki (nagasaki@k.u-tokyo.ac.jp)

* 東京大学大学院工学系研究科システム量子工学専攻 付属 Affiliation: Institute of Environmental Studies, Graduate School of Frontier Science, The University of Tokyo

〒113-8656 東京都文京区本郷7-3-1

また、フミン酸の移行挙動がフミン酸のサイズに依存する可能性があることから、本研究では、 ^{14}C でラベリングしたフミン酸のサイズ分布をろ過法によって評価した。使用したろ紙の孔径は、100 nm, 450 nm, 800 nm とした。

HTO は東京大学が保有する試料を用いた。ラテックス粒子は、日本粉体工業技術協会より、直径が 50 nm, 300 nm, 600 nm, 1 μm の試料を購入し希釈して使用した。珪砂粉末も日本粉体工業技術協会より 3 種珪砂（中位径 6.6 ~ 8.6 μm ）を購入して使用した。水は全て Millipore 社製 MilliQ からの蒸留水を使用した。

2.2 カラム実験

カラム実験体系を Fig.1 に示す。珪砂は、事前に 1 年間 pH6 (HClO₄ で調整)、イオン強度 0.1 M (NaClO₄ で調整) に調整した溶液に浸漬させた後、同条件の溶液中で、内径 5 mm, 高さ 300 mm のガラスカラムに充填した。溶離液として、pH 6, イオン強度 0.1 M に調整した溶液を作製し、カラム実験開始の 1 日前からカラムに通水した。通水方向はカラム下部から上部とした。カラム下部から、HTO 水、フミン酸溶液あるいはラテックス溶液をそれぞれパルス状に注入し、その後ただちに溶離液に切り替えて通水を続けた。カラム上部から破過してくる HTO, フミン酸, ラテックス粒子をフラクションコレクターでサンプリングし、HTO とフミン酸については ^3H ならびに ^{14}C からの放射線を液体シンチレーションカウンターで計測し濃度を求め、ラテックス粒子については UV-Vis 吸光度計により濃度を求めた。また、フミン酸については、カラムから破過する前後で通水を停止し、カラムの軸方向での濃度分布を放射線計測によって求めるという実験も行った。

このカラム内の濃度分布は、以下のようにして求めた。通水停止後にカラムを通水ラインから外し、-5 で冷凍後、珪砂と凍結した溶離液を一緒にカラムの入口側から押し出し、一定量をフミン酸が珪砂に吸着しない条件である pH9 の NaOH 溶液に浸漬した。1 週間後に上澄み溶液を採取し、 ^{14}C からの放射線を液体シンチレーションカウンターで測定することでフミン酸濃度を求めた。このときに得られるカラム内の濃度分布は、液相中のフミン酸と固相に吸着あるいはフィルトレーションによって束縛されているフミン酸の和である。なお、HTO とラテックス粒子を用いた実験は各条件ごとに 3 回行い、それぞれの破過曲線からカラムの実効空隙率とフィルトレーション係数を評価した。その他の実験条件は、参考文献 16 の条件と同様とした。本実験はすべて 25 とした。

2.3 バッチ実験

ポリプロピレン容器に珪砂を 1g, フミン酸溶液を 5ml 添加した。25 で容器を静かに 1 週間振とうし吸着平衡にさせた。事前の検討から、吸着平衡には 1 日で達することがわかったが、ここでは念のため長く設定した。遠心分離 (3000 rpm, 30 分) 後、上澄み溶液をサンプリングし、上澄み溶液中に残存するフミン酸濃度を放射線計測によって求めた。同時に、珪砂を含まないブランク試験を行い、本実験条件ではフミン酸は容器壁面に吸着していないことを確認した。

吸着分配係数 K_d (ml/g) を

$$K_d = C_{sol}/C_{liq} \times V/M$$

で評価した。ここで C_{sol} は、珪砂に吸着しているフミン酸濃度で、初期添加量から液相残存濃度を差し引くことで

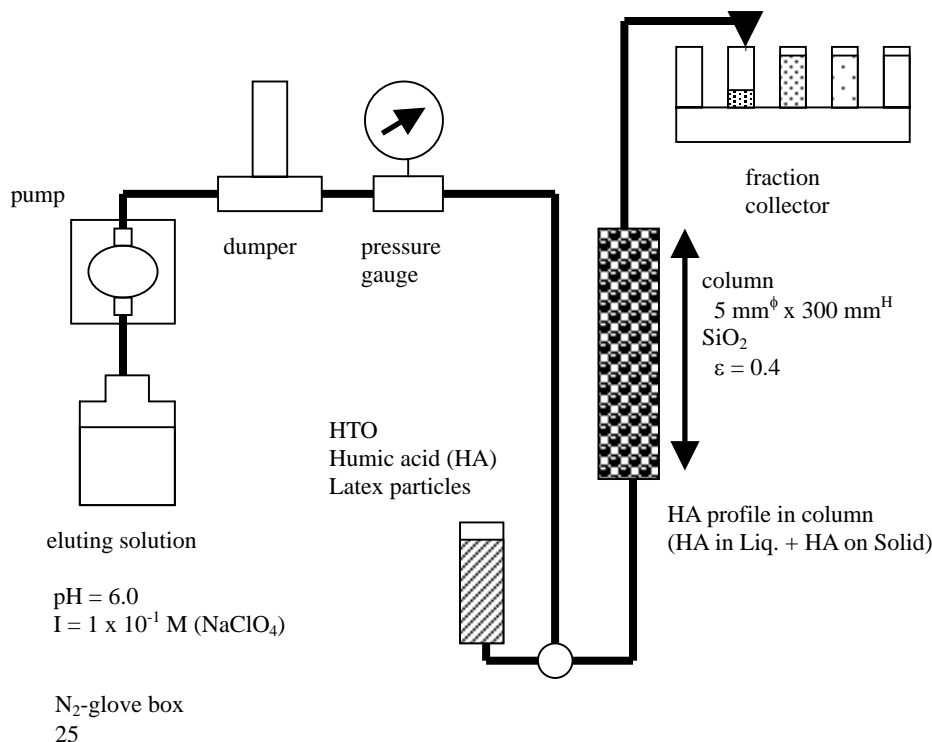


Fig.1 Experimental setup

求められる。C_{liq} は平衡時の液相（上澄み溶液）中のフミン酸濃度，V は液相体積(ml)，M は固相質量(g)である。なお，バッチ実験は，オリジナルのフミン酸，孔径 800 nm のろ紙を通過したフミン酸，450 nm のろ紙を通過したフミン酸，100 nm のろ紙を通過したフミン酸をそれぞれ用いて行った。実験はそれぞれの粒径ごとに 3 回行った。

3 結果と考察

3.1 フィルトレーション係数評価

トリチウムは水素の放射性同位体であって，HTO は水のトレーサとして使用される。このため，そのカラムからの破過挙動は移流拡散モデルに従う。本研究では，HTO の破過曲線を移流拡散方程式でフィッティングすることで，実験で使用したカラムの実効空隙率を評価した。その結果，本研究で使用したカラムの実効空隙率は $\epsilon = 0.38 \sim 0.42$ であった。

それぞれのカラムの実効空隙率を評価した後に行ったラテックス粒子のカラム実験において得られた破過曲線の例を Fig.2 にプロットとして示す。Fig.2 は，粒径 600 nm のラテックス粒子の結果である。図中の横軸は，カラム内の実効液相体積 V_{eff} に対する流入させた溶離液体積の比を示す。注入したラテックスのうち，70%を超えるラテックスが遅延されることなくカラムから破過した。過去の研究より，ラテックス粒子は珪砂には吸着しないことがわかっている。このため，カラムから破過してこない 20 数%のラテックス粒子は珪砂によってフィルトレーションされ，カラム内に保持されていると考えられた。

本研究では，筆者が構築したカラム内でのコロイド粒子の移行モデル[13]を用いた。

$$\frac{C(x,t)}{t} + v \frac{C(x,t)}{x} + S(x,t) - D \frac{\partial^2 C(x,t)}{\partial x^2} + vC(x,t) = 0, \quad x > 0, t > 0$$

ここで，濃度 C はコロイド濃度， ϵ は空隙率，v は地下水流速（ここでは溶離液の流速），D は分散係数，S はコロイドの珪砂への吸着， β はフィルトレーション係数を表す。

ラテックス粒子と珪砂との相互作用がないとし ($S=0$)，分散係数 $D=1.2 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ は経験則[17]に基づいて，ラテックスの拡散係数と分散長ならびに流速から求めた。フィルトレーション係数をフィッティングパラメータとして実験結果にフィッティングさせた結果が Fig.2 中の実線である。濃度の立ち上がり部分を除いて良い一致が得られることがわかった。フィッティングにあたっては，空隙率は使用したカラムごとの値を用いた。

このようにして 4 種類のラテックス粒子の破過曲線へのフィッティングから得られたフィルトレーション係数を Fig.3 に示す。この値は，3 回行った実験に対するフィッティング値の平均である。この結果から，フィルトレーション係数はコロイド粒子の粒径に依存すること，ならびにコロイド粒径が大きい場合と小さい場合にフィルトレーション係数は大きい値を取り，ある粒径で最小値を取ることがわかった。この理由は現時点ではまだわかっていない。1 つの可能性としては，小さい粒径のコロイドは，比較的狭隘な経路にまで浸入することが可能であり，フィルトレーションをされる確率が高まる一方，大きいコロイドは狭隘経路には入り込めないが，固相表面の起伏などに引っ掛かりやすいことや，例えば慣性力が大きくなるため湾曲部などでは流線から外れて固相に衝突しやすいことなどが考えられ，Fig.3 のような傾向になるものと考えられる。

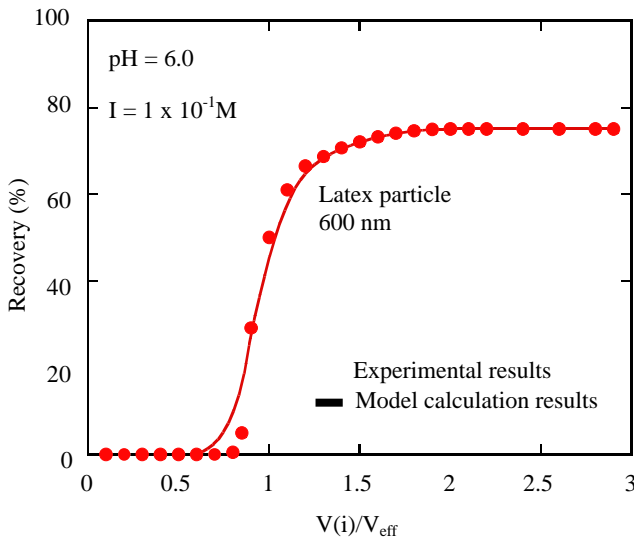


Fig.2 Breakthrough curve of latex particle (600 nm). Solid circles and solid line represent the experimental results and model calculation results, respectively.

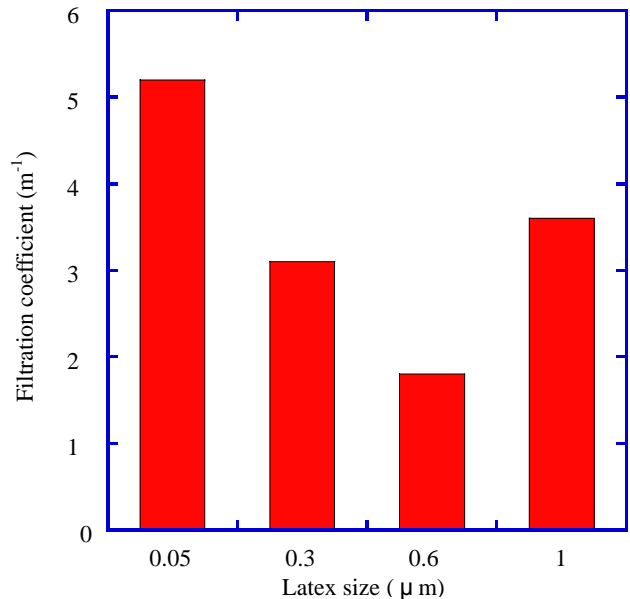


Fig.3 Filtration coefficients of latex particles.

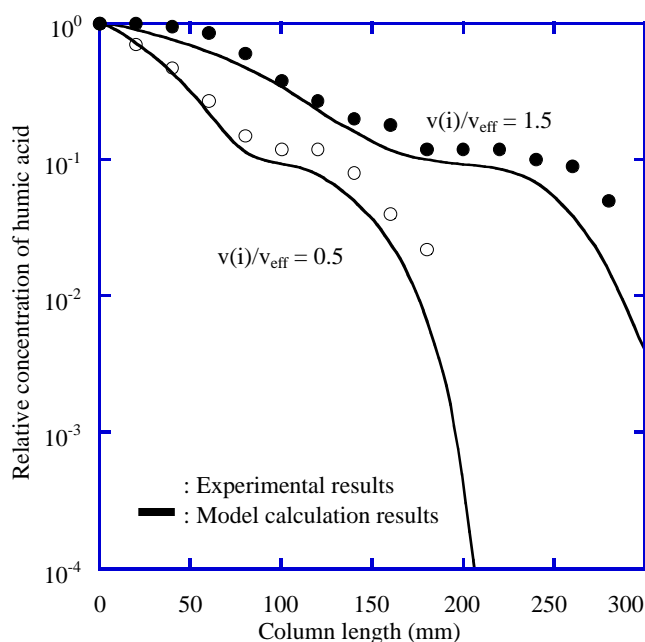


Fig.4 Concentration profiles of humic acid in column. Solid and open circles represent the experimental results.

3.2 フミン酸のカラム内濃度分布

フミン酸がカラムから破過する前 ($V(i)/V_{eff} = 0.5$) と破過した後 ($V(i)/V_{eff} = 1.5$) でのカラム内におけるフミン酸濃度分布を Fig.4 にプロットする。カラム入口から濃度が単調に減少した後、いったんプラトー部が形成されて、その後濃度が減少するという傾向が確認された。なお、フミン酸の濃度が 10^{-2} 以下では検出限界との関係で実験値は得られなかった。

フミン酸の珪砂に対する吸着分配係数を求めるために行ったバッチ実験の結果を Table 1 に示す。Kd 値は 3 回行った実験結果の平均である。本研究条件では、Kd はフミン酸のサイズには余り依存しないことがわかった。このことから、フミン酸の珪砂への吸着はフミン酸サイズに依存せず、そのときの吸着分配係数としてはサイズごとに分画していないときの値 $Kd = 1.0 \text{ ml/g}$ と設定した。

購入した後、水素化・精製して ^{14}C でラベリングしたフミン酸のサイズ分布は、Table 2 の Fractionation の欄に示した通りの分布を有する。上述したように、フィルトレーション係数は粒子のサイズに依存するため、フミン酸のフィルトレーション係数もフミン酸のサイズに依存するものと考えられる。また、フミン酸の構造はラテックス粒子のような球形ではなく、そのサイズも離散的ではなく連続的

Table1 Sorption distribution ratio Kd for each fractionated humic acid

size	kd(ml/g)
< 100 nm	0.9 ± 0.02
< 450 nm	1.1 ± 0.02
< 800 nm	0.9 ± 0.02
original	1.0 ± 0.02

に広く分布している。しかし本研究の目的が、筆者が開発してきたコロイド粒子移行モデルがフミン酸の移行挙動・濃度分布、とりわけ、カラム入口から濃度が単調に減少した後、いったんプラトー部が形成されて、その後濃度が減少するという特徴をどこまで再現できるのかを明らかにし、将来のモデル改良のための知見を取得することにあること、またフミン酸のフィルトレーション係数を厳密に設定することは現時点では困難であることから、本研究では 0 次近似として Table 2 に示したようにラテックス粒子で評価された 4 種類の粒径のラテックス粒子に対するフィルトレーション係数を、ろ過によって 4 つの粒径領域に分割したフミン酸に対して割り当てることとした。確かにこの割り当てには物理的正当性はない。しかし、フィルトレーション係数が粒径の大きいコロイドと小さいコロイドで大きく、中位の粒径のコロイドの場合にはフィルトレーション係数の値はそれらよりも小さくなるという傾向をもっているとき、カラム内の濃度分布に見られる特徴がモデルにより表現できるかどうかを明らかにしようという本研究の目的の範囲内であれば妥当なものとする。さらに、フミン酸の初期の粒径分布は安定であってカラム内での移動にともなって分布が変化することはないと仮定するとともに、分散係数は粒子の拡散係数と分散長、溶離液流速で決定されることから粒径が同じであればその値は同じであるため、フミン酸の分散係数の値はラテックス粒子の値と同じと仮定した。

以上のフィルトレーション係数と粒径分布に関する仮定、ならびに吸着分配係数を入力条件としてコロイド粒子移行モデルで掲載したカラム内におけるフミン酸の濃度分布を Fig.4 中に実線で示す。カラム入口付近では吸着とフィルトレーションの両者からの寄与によりフミン酸がカラム内に保持されていることがわかった。吸着する確率

Table2 Fractionation of humic acid and their filtration coefficients assigned

size	Fractionation (%)	Filtration coefficient (m^{-1})
< 100 nm	10	5.2 ± 0.2
100 nm ~ 450 nm	56	3.1 ± 0.1
450 nm ~ 800 nm	22	1.8 ± 0.3
> 800 nm	12	3.6 ± 0.1

はフミン酸のサイズに依存しないが、フィルトレーションの確率は小さいサイズのフミン酸と大きいサイズのフミン酸が大きい。したがって、カラム入口付近では主にサイズの小さいフミン酸と大きいフミン酸が保持された。一方、フィルトレーション係数の小さい中位のサイズのフミン酸も、フィルトレーションや吸着により保持はされるが、カラム入口付近で保持される確率は他のサイズのフミン酸と比較すると小さく、ある程度カラム内を移動することができる。そしてそこでフィルトレーション作用を受けカラム内に保持されることになる。この効果によって濃度分布にプラトー部が形成されることがわかった。

Fig.4 の実測値とモデル計算値を比較すると、定性的にはフミン酸のカラム内濃度分布を再現できており、モデルで考慮されているフィルトレーション効果や吸着効果はコロイド粒子の移行を考える上で重要であることは確認されたと考えられる。しかし、定量的な一致性は良くない。とくにモデル計算値がカラム内の全領域にわたって実測値よりも小さいことから、とりわけある粒径のフィルトレーション係数で対応する粒径サイズのフミン酸全体のフィルトレーション係数を代表させた結果、真のフィルトレーション係数よりも小さい値を設定してしまったものと考えられる。今後は定量的の向上のために、フミン酸の構造に対応したフィルトレーション係数のフミン酸粒径の関数として与えることが必須である。また、フミン酸の粒径分布の安定性を確認する、あるいはもし移動にともなって粒径分布に変化があるのであればその速度定数を評価する必要があるとともに、フミン酸の構造に対応した分散係数の評価も重要となる。

4 まとめ

珪砂充填カラム内におけるフミン酸の濃度分布を、筆者が開発したコロイド粒子移行モデルで再現できるかどうか検討した結果、カラム入口付近でのフミン酸濃度の減少、その後のプラトー部形成という特徴は定性的には表現できた。しかし定量的には一致しておらず、今後は、フミン酸の構造的特徴に対応したフィルトレーション係数や分散係数の評価、フミン酸粒径分布の安定性あるいは変化速度の評価などが重要となると考えられる。

参考文献

- [1] Kim, J.I.: Actinide colloid generation in groundwater. *Radiochimica Acta* **52/53**, 71-81 (1991).
- [2] McCarthy, J.F., Zachara, J.M.: Subsurface transport of contaminants. *Environmental Science and Technology* **23**, 496-502 (1989).
- [3] Ryan, J.N., Elimelech, M.: Colloid mobilization and transport in groundwater. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **107**, 1-56 (1996).
- [4] Bates, J.K., Bradley, J.P., Teetsov, A., Bradley, C.R., Buchholtz ten Brink, M.: Colloid formation during waste form reaction: Implications for nuclear waste disposal. *Science* **256**, 649-651 (1992).
- [5] Kersting, A.B., Efurud, D.W., Finnegan, D.L., Rokop, D.J., Smith, D.K., Thompson, J.L.: Migration of plutonium in groundwater at the Nevada Test Site. *Nature* **397**, 56-59 (1999).
- [6] Nagasaki, S., Tanaka, S., Suzuki, A.: Affinity of finely dispersed montmorillonite colloidal particles for americium and lanthanides. *Journal of Nuclear Materials* **244**, 29-35 (1997).
- [7] Tanaka, S., Nagasaki, S.: Impact of colloid generation on actinide migration in high-level radioactive waste disposal: Overview and laboratory analysis. *Nuclear Technology* **118**, 58-68 (1997).
- [8] Kim, J.I., Delakowitz, B., Zeh, P., Klotz, D., Lazik, D.: A column experiment for the study of colloidal radionuclide migration in Gorleben aquifer systems. *Radiochimica Acta* **66/67**, 165-171 (1994).
- [9] Choppin, G.R.: The role of natural organics in radionuclide migration in natural aquifer systems. *Radiochimica Acta* **58/59**, 113-120 (1992).
- [10] Harvey, R.W., George, L.H., Smith, R.L., LeBlanc, D.R.: Transport of microspheres and indigenous bacteria through a sandy aquifer; Results of natural- and forced gradient tracer experiments. *Environmental Science and Technology* **23**, 51-56 (1989).
- [11] Hwang, Y., Chambré, P.L., Lee, W.W.-L., Pigford, T.H.: Analytic studies of colloid transport in fractured porous media. *Material Research Society Symposium Proceedings* **176**, 599-605 (1990).
- [12] McDowell-Boyer, L.M., Hunt, J.R., Sitar, N.: Particle transport through porous media. *Water Resources Research* **22**, 1901-1921 (1986).
- [13] Nagasaki, S., Nakatsuka, T., Tanaka, S., Suzuki, A.: Impact of pseudocolloid formation on migration of nuclides within fractures. *Journal of Nuclear Science and Technology* **31**, 623-625 (1994).
- [14] Saltelli, A., Avogadro, A., Bidoglio, G.: Americium filtration in glauconitic sand columns. *Nuclear Technology* **67**, 245-254 (1984).
- [15] Dierckx, A., Hall, A., Cannière, P.De., Warwick, P., Put, M.: Stability of ^{125}I and ^{14}C labelled Boom clay organic matter. *Radiochimica Acta* **82**, 379-384 (1998).
- [16] Nagasaki, S., Tanaka, S., Suzuki, A.: Fast transport of colloidal particles through quartz-packed columns. *Journal of Nuclear Science and Technology* **30**, 1136-1144 (1993).
- [17] 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の技術的信頼性 - 地層処分研究開発第2次とりまとめ - 分冊3 地層処分システムの安全評価. JNC TN1400 99-023 (1999).

