

令和 3 年 6 月 1 日現在

機関番号：12601

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18H01912

研究課題名(和文) 地下深部に存在する天然有機物の多様性と核種移行への影響解明

研究課題名(英文) Variety of natural organic matters in deep underground and their impacts on radionuclide migration

研究代表者

斉藤 拓巳 (Saito, Takumi)

東京大学・大学院工学系研究科(工学部)・准教授

研究者番号：90436543

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,600,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、地質構造や深度、地下水の生成過程において異なる天然有機物(NOM)を整理、類型化し、地質環境パラメータとの相関から、その多様性の起源を調べると共に、核種移行に及ぼす結合量を評価することを目的とした。結晶質岩系、堆積岩系地下水に含まれるNOMの3次元蛍光分光測定から得られるEEMを多変量解析手法の一種であるPARAFACを用いて解析し、地下水中に含まれるNOMの起源とその分布を明らかにした。さらに、堆積岩系の地下水に対して、放射性廃棄物処分において重要となる核種の模擬としてEu3+を添加した試料のEEMを測定し、PARAFAC適用することで、異なるNOM成分との反応性を評価した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

天然有機物(NOM)は金属イオンと反応し、その移行性や反応性を変えることで、環境動態に大きな影響を及ぼすことが知られている。この点は、放射性廃棄物の処分において、NOMが廃棄体から溶出した核種の環境中での移行に影響を与えることを示唆し、NOMが処分の安全評価上重要な役割を担うことになる。表層の環境のNOMと金属イオンの反応は先行研究によって調べられ、幅広い環境条件に適用可能な熱力学モデルも提案されている。本研究の成果は、深部地下水中のNOMを分類し、その起源や核種との反応性を明らかにすることで、そのような熱力学モデルの深部地下NOMへの適用性の検証と新たなモデル開発に繋がるものである。

研究成果の概要(英文)：Groundwater contains various natural organic matters with different properties, reflecting its genesis. In this research we investigated their properties and classified them, using the emission-excitation matrix (EEM) measurement and parallel factor analysis, a robust and powerful multivariate analysis for multi-dimensional data. The EEM of a large number of groundwater samples collected at the different geology, namely granitic and sedimentary groundwaters, were measured. The resulting data sets were processed by PARAFAC to extract common fluorescent components, which were compared with those in the existing database. We successfully classified the origin of the different NOM types in the two types of the groundwaters. In addition, we also measured EEM of the sedimentary groundwaters samples after adding Eu3+ as an analogue of radionuclides important for the safety assessment. Further PARAFAC analysis revealed the reactivity of the different NOM components against Eu3+.

研究分野：放射性廃棄物処分

キーワード：天然有機物 深部地下 核種移行 蛍光 多変量解析

## 様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

フミン酸、フルボ酸に代表される天然有機物 (Natural Organic Matter, NOM) は動植物や微生物の遺骸が分解、縮合する過程で生成する比較的分子量の大きな有機物の集合体であり、土壌、水、大気環境に普遍的に存在する。深部地下環境もその例外ではなく、地下水や岩石中に NOM が存在することが知られている。深部地下環境中の NOM は、表層の NOM を含む地下水の涵養と過去に堆積した有機物の変性、そして、その場での微生物活動に由来するが、生物活動と物質移動が制限され、長期の水-鉱物反応を経た深部地下に存在する NOM の性質は、我々が知っている表層環境中のものとは大きく異なる[1]。しかしながら、そのような NOM の多様性を深部地下環境の成因と関係づけ、整理した例は無い。

NOM は地球上での炭素循環や有害物質の移行に重要な役割を果たすことが知られている。特に、NOM はカルボキシル基のような官能基を有しており、重金属や放射性核種と結合し、その電荷やサイズを変化させ、動態に大きな影響を及ぼすことが知られている[3]。そして、場合によっては、サイズ排除効果や静電的反発効果によって、有害元素の移行が促進される可能性も指摘されている[2]。

### 2. 研究の目的

本研究は、地質構造や深度、地下水の生成過程において異なる多数の NOM の性質を整理、類型化し、地質環境パラメータとの相関から、その多様性の起源を調べると共に、核種移行に及ぼす結合量評価することを目的とした (図 1)。NOM 研究の難しさは、その不均質さに起因する掴みどころの無さにある。NOM は単一の有機物ではなく、不均質な有機物の集合体であり、平均的な性質の違いが NOM の多様性を決める。土壌などの表層環境では、NOM の主要な画分として、フミン酸、フルボ酸などの分類がなされるが、そのような分類が深部地下の NOM に適用できるとは限らない。本研究の特色は、そのような研究を未踏の研究対象である深部地下環境に展開するという創造的な取り組みにある。

### 3. 研究の方法

本研究では、以下の 3 つのフェーズで研究を進めた。まず、地下研究施設での原位置ボーリング孔やその他の地上からのボーリング孔で得られた地下水・岩石コア試料から、NOM を、その構成成分の組成を保持させたまま、濃縮、抽出した (フェーズ 1)。そして、得られた試料の分光学的特性、サイズ分布を評価し、多変量解析手法を用いてグループ化するとともに、深度や岩種、細孔・亀裂密度、地下水質等の地質環境パラメータとの相関を調べた (フェーズ 2)。さらに、放射性廃棄物処分において重要となる核種を添加し、NOM への結合反応の程度を調べることで、地質環境の特性と NOM が核種の動態に与える影響の関係を明らかにした (フェーズ 3)。

フェーズ 1 では、我が国には、放射性廃棄物処分の成立性研究のための地下研究所が 2 箇所存在する。これらの地下研はその地質構造が結晶質岩系と堆積岩系とで異なる。そして、単一の地下研であっても、深度によって、地質構造や地下水水質が異なる。そこで、本研究では、これらの地下研において、地下原位置や地上からのボーリング孔より、地下水、および、岩石コア試料を採取した。地下水に対しては、 $0.45 \mu\text{m}$  のろ過を行った。また、岩石コア試料に対しては、アルカリ溶液を用いて、有機物を抽出した。

フェーズ 2 では、フェーズ 1 において取得した NOM 試料の紫外可視吸収分光測定、および、3 次元蛍光分光測定を行った。また、流動場分画法 (FFF) を用いて、一部の試料中の有機物のサイズ分布を評価した。そして、多次元データに対する多変量解析手法の一種である Parallel Factor Analysis (PARAFAC) を用いて、得られた結果から、深部地下 NOM の分類と類型化を行った。

フェーズ 3 では、フェーズ 1 において取得した地下水試料、あるいは、抽出溶液を濃度が希釈し、放射性廃棄物処分の安全評価において重要となる放射性核種の模擬元素 ( $\text{Eu}^{3+}$ ) を添加し、試料の pH を実環境に即した pH に調整した。模擬核種と有機物の反応評価には、3 次元蛍光分光測定を用いて、模擬元素の結合反応による、有機物の蛍光の減少 (消光) の程度から、反応性を評価した。また、申請者が開発を進めている FFF と誘導結合プラズマ質量分析をオンラインで接続し、試料の NOM サイズ分布と添加した核種のサイズ分布を同時決定した (FFF-ICPMS) [3]。

### 4. 研究成果

#### 4.1. 瑞浪地下水の構造的特徴と組成に関する考察

瑞浪地下水中の NOM は、EEM-PARAFAC 解析の結果、5 つの蛍光成分で表されることがわかった。このうち、2 つの成分は掘削時にトレーサーとして使用された蛍光染料の内、ウラン試料、ナフチオン酸ナトリウム由来の成分であった。残りの 3 つの成分は深度のみに依存し、特に、成分 2, 3 は  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Na}^+$  濃度と逆相関の関係にあった (図 1)。天水の涵養と古海水の混合によって、地下水中の  $\text{Cl}^-$  濃度が決まることから、これらの成分は深部地下に存在していた古海水由来ではなく、表層水由来の NOM に起因すると考えられる。

前節で述べた蛍光染料由来以外の 3 つの成分に対し、表層中の EEM データベースである OpenFluor を用いて類似度スコアが 0.99 以上の EEM を検索した[4]。その結果、3 つの成分の内、

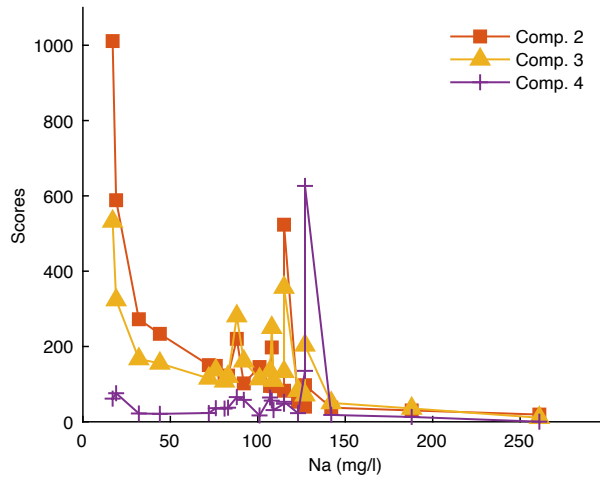


図 1. 瑞浪地下水中の各蛍光成分の濃度と Na<sup>+</sup>濃度の関係.

分 2, 3 は陸生由来の腐植物質, 微生物由来の腐植物質と類似性が見られた. 一方, 09MI21 孔で多く見られた成分 4 は類似した EEM が存在せず, 瑞浪深部地下水特有の蛍光成分であると考えられた.

#### 4.2. 幌延地下水の構造的特徴と組成に関する考察

幌延地下水中の NOM は, EEM-PARAFAC 解析の結果, 4 つの蛍光成分で表されることがわかった. これらのうち成分 3 はトリプトファンのような生体分子に起因する可能性が高いと考えられる. また, EEM 形状が類似した成分 4 と成分 2 を比較すると, 成分 4 に比べ成分 2 は, ピークの励起波長, 蛍光波長それぞれが低波長側にシフトしている. このようなシフトは芳香族環や鎖状構造中の共役系サイズの減少, カルボニル・アミン・ヒドロキシルを含む特定の官能基の分解を起こしたことで生じることが指摘されている.

PARAFAC で得られた 4 つの蛍光成分は, 図 2 に示すように, 250 m より以浅では深度と共に寄与が減少し, 250 m 以深では深度と共に寄与が増加することがわかった. また, 250 m 付近では深部地下水の上昇が確認されており, この深度の前後で成分 1 と成分 2 の濃度の大小関係が逆転していることも特徴として挙げられる.

なお, これらの蛍光成分は, 深度や地下水水質パラメータとの相関が見られなかった. 深部地下水中の NOM 成分のうち, 3 つの成分は, 岩石試料から抽出された NOM の EEM との類似性が見られたことから, 堆積岩を起源とする NOM であると考えられた. また, データベースとの比較の結果, 成分 2 は NOM の酸性化処理で観察されたスペクトルの特徴を示しており, 成分 4 は, 表層の植物由来の腐植物質との類似性が見られた. この点は, 同地下研において, 表層の沢

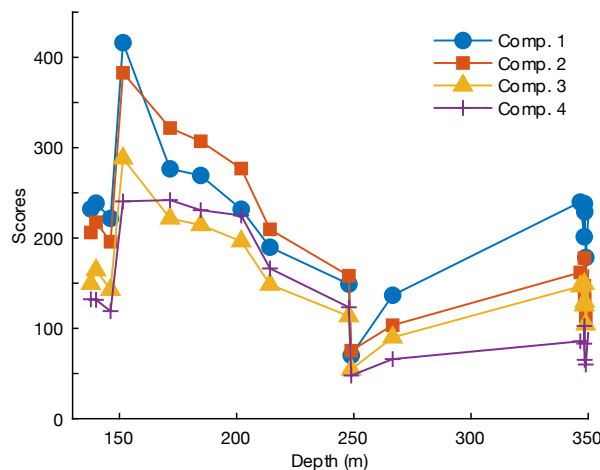


図 2. 幌延地下水中の各蛍光成分の濃度と深度の関係.

水中に含まれる NOM の EEM がこの成分 4 の EEM と類似していることから明らかである。

#### 4.3. 模擬核種添加による幌延地下水 NOM の蛍光消光実験

腐植物質などの NOM は紫外可視光によって励起されると、蛍光を発するが、この励起・蛍光ピークの位置は NOM を構成する蛍光団の組成により変化する。消光とは、NOM の蛍光が一般に金属イオンと結合することで蛍光の強度が低下する過程のことを指す。サンプル中の金属イオン濃度を変化させて蛍光測定、PARAFAC 解析を行うことで、4.2 で述べた 4 種類の NOM 蛍光成分と金属イオンとの反応を程度を評価することが可能となる。消光実験の結果、深部地下水中の NOM 成分が  $\text{Eu}^{3+}$  と結合し、EEM の特定の箇所での蛍光の消光が生じているのが複数試料間で確認できた。また、PARAFAC の適用から、4.2 で述べたように、大部分のデータを 4 個の共通する蛍光成分で説明できることが分かった (図 3)。OpenFluor データベースとの比較から、成分 3 は陸生の植物由来の成分、成分 1 は成分 3 が一部分解して生成した成分、成分 2 は幌延地下深部独自の成分、成分 4 はトリプトファンに起因する成分であることが示唆された。

2 地点の地下水について、PARAFAC により抽出された 4 つの成分の寄与度 (loading) の  $\text{Eu}^{3+}$  濃度依存性を図 4 に示す。各成分の寄与度は  $\text{Eu}^{3+}$  の濃度増加に伴い減少しており、異なる NOM

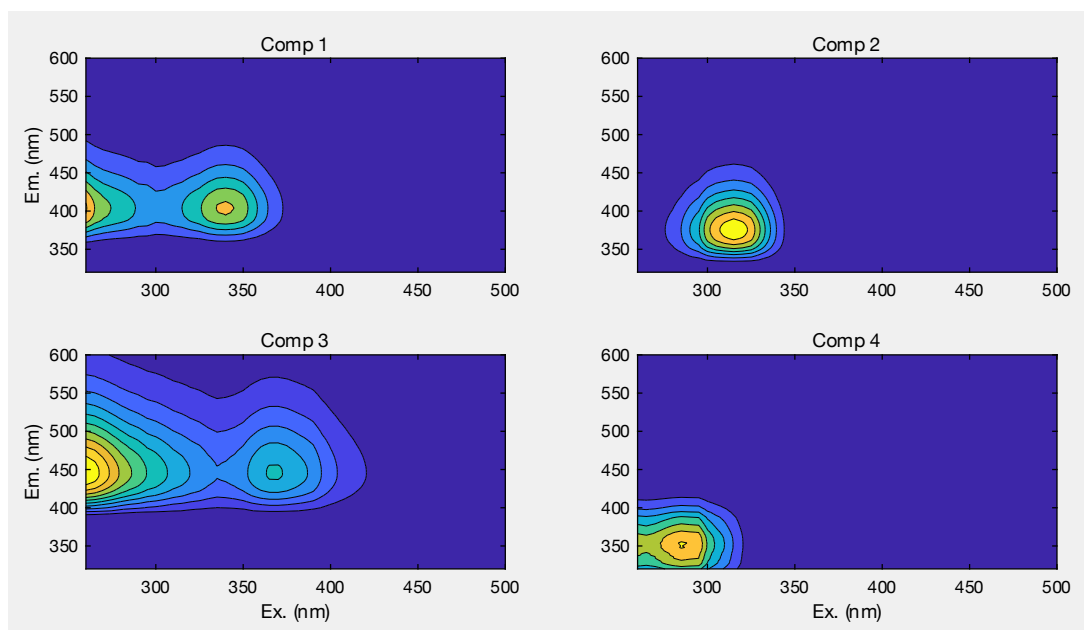


図 3.  $\text{Eu}^{3+}$  添加による幌延地下水の消光実験に対する PARAFAC の適用より得られた蛍光成分の EEM.

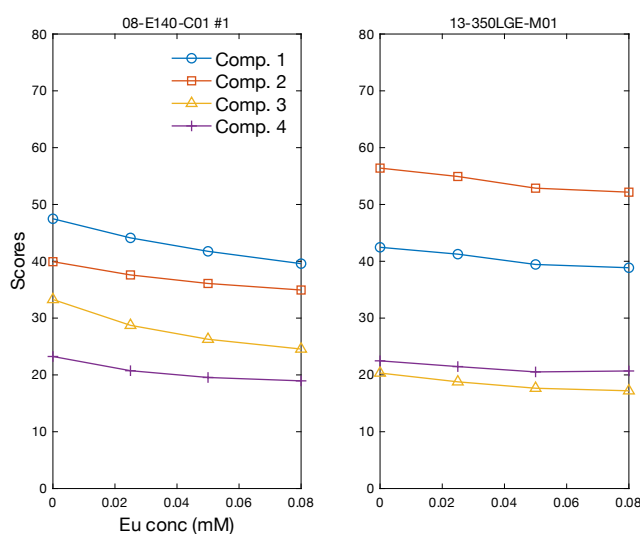


図 4. 幌延 08-E140-C01 #1 地下水 (140 m), 13-350LGE-M01 地下水 (350) における 4 つの蛍光成分の寄与度の  $\text{Eu}^{3+}$  濃度依存性。

蛍光成分が  $\text{Eu}^{3+}$  との結合反応（錯生成反応）によって、消光されていることが分かる。この消光の程度は、蛍光成分の種類や深度によって異っており、 $\text{Eu}^{3+}$  との結合反応の程度が異なることが示唆された。そこで、各地下水試料の EEM 成分の寄与度の変化に対して、Stern-Volmer モデルを用いたフィッティングを行い、消光定数  $K_{\text{Sv}}$  を求めた。図 5 に、 $K_{\text{Sv}}$  の分布を示す。 $K_{\text{Sv}}$  は錯生成反応の形成度合い、つまり、反応の平衡定数に関係しており、その値が大きいほど、錯体が形成しやすいと言える。図 5 より、140 m で採取した地下水では、陸生の植物由来の成分である成分 3 の  $K_{\text{Sv}}$  が大きく、また、深部地下固有の成分である成分 2 の  $K_{\text{Sv}}$  が小さい傾向があることが分かった。一方、成分 1 は成分 3 が分解してできた成分と考えられるが、 $K_{\text{Sv}}$  の値は総じて成分 1 のものより小さかった。350 m で採取した地下水では、全体として、 $K_{\text{Sv}}$  の値が小さくなるものの、各成分の  $K_{\text{Sv}}$  の値の大小関係は概ね変わらなかった。このような深度にともなう  $K_{\text{Sv}}$  の減少は、EEM が NOM の化学構造を反映していることを考えると、NOM 自体の変化によるものとは考えにくく、むしろ、幌延の地下水において、深度と共に塩濃度が増加していることから [5]、 $\text{Eu}^{3+}$  の結合反応が塩濃度の増加によって抑制されたことによるものと考えられる。この点は、幌延地下水に含まれる  $\text{Ca}^{2+}$  や  $\text{Mg}^{2+}$  のような多価の金属イオンの結合反応の直接的な競合に加えて、幌延地下水の NOM に対する  $\text{Eu}^{3+}$  の結合反応が静電的であり、塩濃度の増加に伴う NOM の負電位の遮蔽効果によって、 $\text{Eu}^{3+}$  の結合生が低下した可能性がある。

以上のことから、幌延地下水のいては、陸生の植物由来の NOM が  $\text{Eu}^{3+}$  との錯生成能が高く、また、一部分解により、錯生成能が減少することが分かった。さらに、深部地下固有の NOM の錯生成能は小さいことが分かった。また、地下水の組成に応じて、NOM の  $\text{Eu}^{3+}$  に対する反応性が変化することが示唆された。

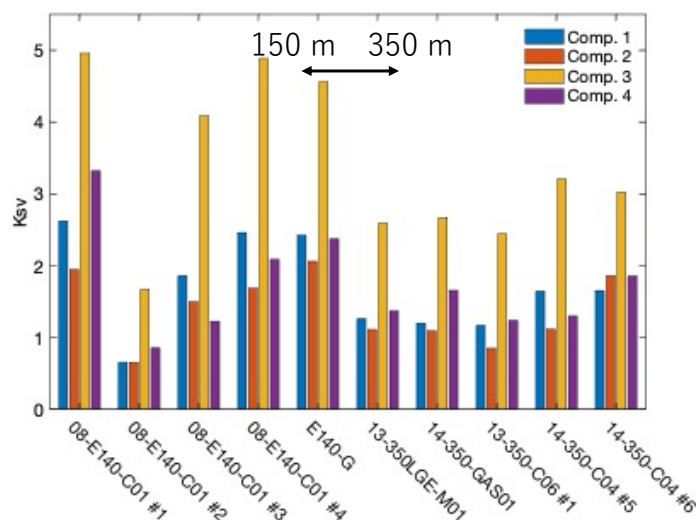


図 5. 幌延地下水試料の蛍光成分に対する  $\text{Eu}^{3+}$  消光定数 ( $K_{\text{Sv}}$ ) の分布。

#### 参考文献

- [1] T. Saito, M. Terashima, N. Aoyagi, S. Nagao, N. Fujitake, T. Ohnuki, Physicochemical and ion-binding properties of highly aliphatic humic substances extracted from deep sedimentary groundwater, *Environmental Science-Processes & Impacts* 17(8) (2015) 1386-1395.
- [2] J.F. McCarthy, J.M. Zachara, Subsurface Transport of Contaminants - Mobile Colloids in the Subsurface Environment May Alter the Transport of Contaminants, *Environ. Sci. Technol.* 23(5) (1989) 496-502.
- [3] T. Saito, T. Hamamoto, T. Mizuno, T. Iwatsuki, S. Tanaka, Comparative study of granitic and sedimentary groundwater colloids by flow-field flow fractionation coupled with ICP-MS, *J. Anal. At. Spectrom.* 30(6) (2015) 1229-1236.
- [4] K.R. Murphy, C.A. Stedmon, P. Wenig, R. Bro, OpenFluor- an online spectral library of auto-fluorescence by organic compounds in the environment, *Analytical Methods* 6(3) (2014) 658-661.
- [5] K. Hama, T. Kunimaru, R. Metcalfe, J. Martin, The hydrogeochemistry of argillaceous rock formations at the Horonobe URL site, Japan, *Physics and Chemistry of the Earth* 32 (2007) 170-180.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計4件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 2件）

1. 発表者名 西 柊作, 斉藤拓巳, 渡辺勇輔, 宮川和也
2. 発表標題 蛍光分光測定と多変量解析を用いた深部地下水中の天然有機物の分類
3. 学会等名 日本原子力学会2020年春の年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 西 柊作, 斉藤拓巳
2. 発表標題 蛍光分光測定と多変量解析を用いた深部地下水天然有機物と金属イオンの相互作用評価
3. 学会等名 日本原子力学会2021年春の年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Takumi Saito, Ryuhei Motokawa, Takayuki Kumada
2. 発表標題 Hierarchical aggregation structures of humic acid by small-angle X-ray and neutron scattering
3. 学会等名 Interface Against Pollution 2021 (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Takumi Saito, Ryuhei Motokawa, Takayuki Kumada
2. 発表標題 Aggregation structures of humic substances studied by small-angle X-ray and neutron scattering
3. 学会等名 TGSW2020 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分担者	渡辺 勇輔  (Watanabe Yusuke)  (30808647)	国立研究開発法人日本原子力研究開発機構・核燃料・バック エンド研究開発部門 東濃地科学センター・研究職   (82110)	
研究 分担者	宮川 和也  (Miyagawa Kazuya)  (90721225)	国立研究開発法人日本原子力研究開発機構・核燃料・バック エンド研究開発部門 幌延深地層研究センター・研究職   (82110)	

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 協力者	寺島元基  (Terashima Motoki)	国立研究開発法人日本原子力研究開発機構・廃炉環境国際共 同研究センター   (82110)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------