

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 19 日現在

機関番号：82110

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2013～2014

課題番号：25820446

研究課題名(和文) 超深地層中の天然有機物の構造特性と錯生成能，そして，起源

研究課題名(英文) Structural and metal binding properties and genesis of natural organic materials in deep groundwater

研究代表者

斉藤 拓巳 (Saito, Takumi)

独立行政法人日本原子力研究開発機構・原子力科学研究部門 先端基礎研究センター・任期付研究員

研究者番号：90436543

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：深部地下水中の天然有機物(NOM)は、その特異的な起源から、表層環境由来のNOMとは大きく異なる。本研究では、堆積岩系の深部地下水から抽出されたNOMの物理化学的性質の特徴を因子分析を用いて明らかにすると共に、金属イオンとの錯生成挙動と酸化還元挙動を電位差滴定やX線吸収分光、メディエーターを用いた電気化学測定から評価し、得られた結果を表層環境由来のNOMと比較することで、両者の相違を明らかにした。

研究成果の概要(英文)：Natural organic matters in deep groundwater have distinct origins from those of NOMs in surface environments and exhibit rather different properties. In this research physicochemical properties of NOMs extracted from deep sedimentary groundwater are assessed by cluster analysis. Metal binding and redox properties of the NOMs are also investigated by potentiometry, X-ray absorption spectroscopy and bulk electrolysis with a mediator. The obtained results are compared to the corresponding results for surface NOMs to discuss how differences in origins of NOMs affect their various properties.

研究分野：放射性廃棄物処分工学

キーワード：天然有機物 深部地下水 錯生成

1. 研究開始当初の背景

放射性廃棄物の安全な処分管理方法の確立は原子力エネルギーの恩恵を受けてきた現世代に課せられた責務である。特に、使用済み燃料やその再処理によって生じる高レベル放射性廃棄物 (HLW) の処分には、国際的にも自国内での地層処分が有力とされている。このような放射性廃棄物には、長寿命半減期を持つ放射性核種が含まれているため、処分 (管理) の安全性評価は必然的に長期間にわたり、大きな不確実性を伴う。処分 (管理) の安全性を担保し、システムの安全評価の信頼性を向上させるためには、廃棄体周囲に施工される工学的な材料によるバリア機能 (人工バリア) の設計の最適化に加えて、処分場から我々の生活圏に至るまでの地下環境 (天然バリア) 中での、放射性核種の移行挙動の理解とそれに基づく性能評価が必要になる。

我々を取り巻く環境中には、様々な有機物が存在する [1]。特に、地表・地下環境中の有機物の大部分は、腐植物質のような動植物の遺骸が分解・縮合する過程で生成する比較的分子量の大きな不定形有機物の集合体であり、天然有機物 (NOM) と呼ばれる。NOM はカルボキシル基やフェノール性水酸基のような金属イオンとの錯生成に寄与する多数の官能基を有している、環境中における有害元素、微量元素の動態に大きな影響を与えている。

放射性廃棄物の地層性分で対象となる深部地層、特に、堆積岩系地層中には、このような NOM が比較的高濃度で含まれおり、岩石に結合して存在する結合形のもの、地下水中に溶存する遊離形のものに分けられ、前者は、天然バリア中における放射性核種の岩石への収着を変化させ、その移行を促進、または、遅延させる。一方、後者は核種と安定な錯体を形成することでその移行を促進させる。天然有機物と放射性核種や重金属イオンとの錯生成は、主に、国際腐植物質学会 (IHSS) や我が国の日本腐植物質学会 (JHSS) が頒布する地表環境から抽出・生成された標準腐植物質を用いて研究されており、また、ヨーロッパのグループが中心となって、幅広い環境条件で適用可能な熱力学モデルの提案もなされている [2]。研究代表自身も、鉱物表面へのイオンの吸着に及ぼす腐植物質の影響理解やイオン-腐植物質間の静電相互作用の高度化を進めてきた [3, 4]。このような知見を深部地下環境中での NOM-放射性核種間の相互作用に適用していくには、表層と深地層中の NOM の相違を理解することが不可欠となる。深部地下の NOM の起源として、(i) 埋没した表層由来の有機物が結成作用によって変性を受けて生成、(ii) 微生物活動によって生じた有機物や微生物遺骸が水-岩石反応を触媒として生成が考えられ、その構造や物理化学的性質、金属イオンへの錯生成能が地表の天然有機物と大きく異なる

ことが予想される。そして、地球表層から得られたモデル NOM を用いた研究では、超深地層天然有機物が核種の移行に与える影響を評価出来ない可能性がある

2. 研究の目的

地圏における NOM 研究は放射性廃棄物処分プログラムや石油資源探索の一環として進められてきた。しかし、その物理化学的性質や、特に、金属イオンとの錯生成を対象とした研究は少ない。一方、我が国では、日本原子力研究開発機構 (以下、JAEA) が進める深地層研究所プロジェクトの進展と共に、地下深部の地下水や岩石を得ることが可能となっており、特に、幌延深地層研究センター (以下、幌延地下研) では、地下水から腐植物質を分離・精製することが行われている [5]。本研究では、そのような実際の堆積岩系深部地下水より抽出されたフミン酸 (HA)、フルボ酸 (FA) 画分の NOM を用いることで、深地層から得られた NOM の構造、物理化学的特性、金属イオンとの錯生成挙動を表層由来の NOM と比較することで、両者の相違を明らかにすると共に、そのような相違をもたらす深部地下 NOM の特性や起源に迫ることを目的とした。

3. 研究の方法

日本原子力研究開発機構幌延深地層研究センターの深度-250 m 実験ステージ内のボーリング孔にて採水された地下水から、IHSS によって推奨されている DAX-8 法を用いて抽出・精製された HA、FA 画分の NOM を使用した。報告されている元素組成や ^{13}C NMR による炭素の化学形分布に加え、新たに、紫外可視分光測定、酸塩基適正、流動場分画法 (FI-FFF) によるサイズ分布評価を行い、表層環境由来の NOM に対する同様の結果と合わせて、クラスター解析を行うことで、両者の相違を評価した。

幌延 NOM に対するプロトン (H^+) および銅イオン (Cu^{2+}) の結合量の測定をガラス電極、および、銅イオン選択性電極を用いた電位差滴定により行い、得られた結果に対して、NOM のような不均質な高分子電解質へのイオン結合を表すための熱力学モデルである NICA-Donnan モデル [2] を適用し、モデルパラメータの最適化を行った。そして、様々な表層環境を起源とする NOM に関する NICA-Donnan モデルパラメータの平均値として提案されているジェネリックパラメータを用いて、代表的な表層環境 NOM に対する H^+ および Cu^{2+} の結合等温線を計算し、本研究で得られた結合等温線と比較することで、両者の相違を明らかにした。さらに、幌延 HA および表層環境から抽出された HA に結合した Cu^{2+} 周囲の化学的環境を高エネルギー加速器研究機構フォトンファクトリー-BL-27B における広域 X 線吸収微細構造 (EXAFS) 測定から評価した。また、幌延 NOM、および、IHSS、JHSS より領

布されている表層環境由来の NOM の酸還元特性を , Diquat (1,10-Ethylene-2,20-bipyridinium dibromide) をメディエーターとして用いたバルク電解測定(作用電極:vitreous carbon, 参照電極: AgAgCl, 対極: Pt) [7]より, 電子受容量として評価した.

4. 研究成果

元素分析の結果, 表層環境由来の NOM と比べて, 幌延 HA, FA の H/C 比が大きく, O/C 比が小さいことを分かった. この結果は, 幌延 NOM の炭素骨格が飽和結合, つまり, 脂肪鎖に富んだものであることを示唆し, ^{13}C NMR より得られている低い芳香族性や紫外可視吸収スペクトルの形状とも合致する. また, 幌延 NOM は構造中の金属元素の含有量に対応する灰分量が小さく, さらに, 表層環境由来の NOM と比べて, 数倍から十倍程度の硫黄を含むことが分かった. FI-FFF より得られた幌延 HA, FA のサイズは 1 nm 以下にピークを示す単峰性の分布を示し, それらのモダ径は, 表層環境由来の HA, FA と比べて小さいものとなった. 以上結果から, 幌延の NOM が比較的脂肪鎖と硫黄に富んだ, サイズの小さな有機物からなるものと考えられる.

図 1 に 幌延 NOM および表層環境由来の NOM の物理化学的性質を反映する様々な実験結果をまとめて, クラスタ解析を行った結果を示す. 表層環境由来の NOM では, BFA (琵琶湖より抽出された FA) を除いて, 表層陸域由来の HA と表層陸域由来の FA および表層水圏由来の HA, FA が分かれており, 本解析の妥当性が伺える. 幌延 HA, FA は BFA と共に, 独立したグループを形成しており, 大部分の表層環境由来の NOM と有意物理化学的性質を異にすることが分かる. 幌延 NOM と BFA の類似性の理由は, 現在のところ不明であるが, これらの NOM の原料物質あるいは生成過程に共通性があるものと考えられる.

図 2 に, 幌延 HA (図 2 (a)), FA (図 2 (b)) に対する Cu^{2+} の結合等温線の結果を示す. 図

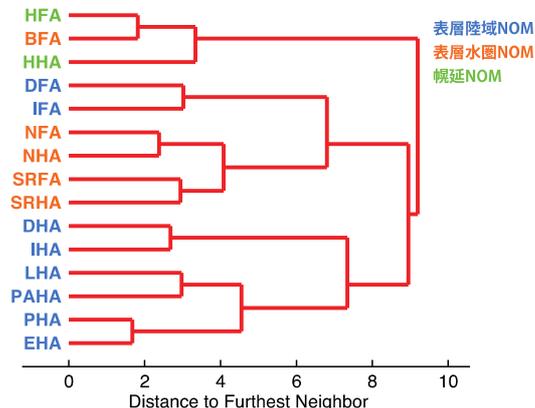


図 1. 幌延 NOM (HHA, HFA), および, 表層環境起源の NOM の物理化学的特性パラメータに対するクラスタ解析の結果.

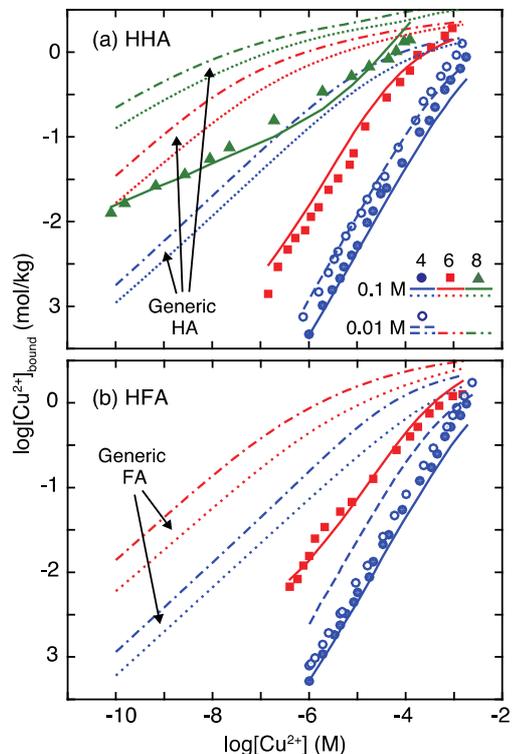


図 2. 幌延 HA (a), FA (b) への Cu^{2+} の結合等温線.

中において, 実線および破線は NICA-Donnan モデルによるフィッティングの結果を示し, 点線, 鎖線はジェネリックパラメータを用いたモデル計算結果に対応し, 表層環境由来の平均的な HA および FA に対する Cu^{2+} の結合量のレベルを示す. 幌延 NOM への Cu^{2+} の結合量は Cu^{2+} 濃度および pH の増加に伴って増加し, 塩濃度増加に伴って減少するという, NOM に対して一般的に見られる傾向を示し, カルボキシル基などの H^+ 解離性の官能基への Cu^{2+} の配位および負に帯電した NOM 分子への静電的な結合を示唆する. 表層環境由来の NOM と比べた場合, 幌延 NOM への Cu^{2+} の結合量は全ての条件で小さいことが分かった. 別途実施している酸塩基滴定より, 幌延 NOM 中の H^+ 解離性の官能基量は表層環境由来の NOM と同等か, それ以上であったことから, この結果は, 幌延 NOM の官能基が Cu^{2+} と結合を形成し難い配置にあることを意味する. また, 幌延 NOM に対する Cu^{2+} の結合等温線は, 低 pH 域で大きな傾き ($\log\text{-}\log$ プロットでの傾き ≈ 1) を示し, 一方, 高 pH 域では, 表層環境由来の NOM と同程度の小さな傾きを示すことが分かる. 結合等温線の傾きは, 結合反応の化学量論比を反映しており [8], 幌延 NOM の官能基 (主に, 化学的に均質なカルボキシル基) に対して, 低 pH 域で, Cu^{2+} が 1:1 の結合を形成していることが考えられる. 一般的に, どのような条件における表層環境由来の NOM に対する Cu^{2+} の結合等温線の傾きは 0.5 程度であり, 1:2 の多座配位の結合が主体となっていることから, この結果は, 幌延 NOM の Cu^{2+} に対する配位環境が単座配位を中心とした

比較的弱いものであり、それが、結合量の低さに繋がっているものと考えられる。また、pHの増加に伴って、等温線の傾きが大きく減少していることから、 $\text{pH} > 6$ において、化学的に不均質な水酸基(酸塩基滴定より主にアルコール性水酸基からなることが分かっている)が結合に寄与、表層のNOM同様、多座配位の結合となっていることが考えられる。

幌延 HA および表層の泥炭に由来する精製済み Aldrich HA (PAHA) に結合した Cu^{2+} の EXAFS 分析の結果を図 3 に示す。pH の違い、および、HA の違いに応じて、EXAFS 振動(図 3 (a))には、 6 \AA^{-1} および 9 \AA^{-1} 近傍に系統的な変化が見られた。EXAFS 振動のフーリエ変換強度(図 3 (b))は、中心の Cu^{2+} からどの程度の距離、どのような元素が、いくつ存在するかという情報を反映している。図 3 (b) より、幌延 HA および PAHA に結合した Cu^{2+} の周囲には、pH の違いに関わらず、 1.5 \AA 付近に数個から 4 個程度の酸素が存在しており、Jahn-Teller 歪を受けた平面 4 配位の配位子場の存在が示唆される。また、特に、幌延 HA では、 2 \AA 付近に、PAHA では見られないピークが見られ、先行研究[9]との比較から、このピークが硫黄に対応し、また、理論フィッティングの結果から、pH 4 において、有意な数の硫黄が Cu^{2+} の第一配位圏に存在することが分かった。このような Cu^{2+} の結合に対する硫黄の寄与は、硫黄含有量が高い幌延 NOM に特有のものと考えられる。

図 4 に、メディエーターを用いたバルク電解より求めた様々な NOM の電子受容容量 (EAC) を NOM の ^{13}C NMR から求められる芳香族性に対してプロットした結果を示す。EAC は、NOM がどの程度が電子を受け取ることが出来るかということの意味し、酸化還元容量を反映する。様々な NOM の EAC は幅広い値を示し、特に、NOM の芳香族性に対して正の相関があることがわかった。これは、Diquat をメディエーターとして用いた電気化学測定によってプローブされる酸化還元敏感な構造がキノン部位に相当し、その含有量が

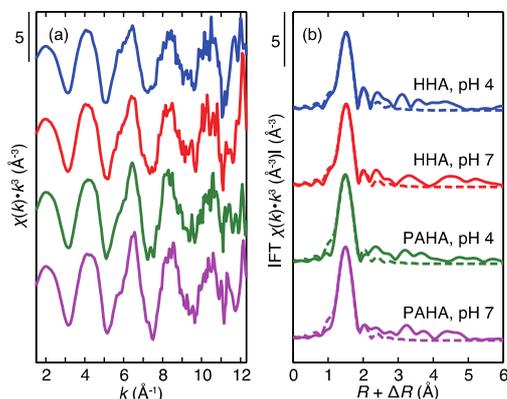


図 3. 幌延 HA, PAHA に結合した Cu^{2+} の K 端 EXAFS 測定結果(位相シフトの補正は行っていない)。

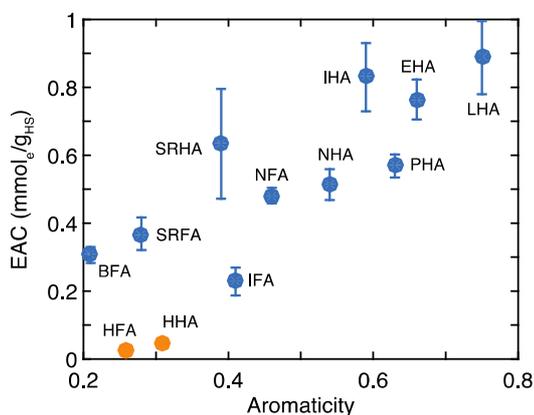


図 4. バルク電解より得られた異なる NOM の芳香族性と電子受容容量 (EAC) の関係。

NOM 中の芳香環の量と相関することによるものとされている[7]。幌延 NOM の EAC についても、このような表層環境由来の NOM について報告されている関係性に従い、比較的芳香族性の低いために、キノン部位のような酸化還元活性な構造が少なく、EAC が小さい値となっているものと考えられる。

<引用文献>

- [1] Tipping, E., Cation binding by humic substances, Cambridge University Press, Cambridge, 2002.
- [2] Kinniburgh, D., et al., *Colloid Surf. A* **1999**, *151*, 147–166.
- [3] Saito, T., et al., *Environ. Sci. Technol.* **2005**, *39*, 4886–4893.
- [4] Saito, T., *Colloid Surf. A* **2009**, *347*, 27–32.
- [5] Terashima, M., et al., *Proceedings of the 15th Meeting of the International Humic Substances Society*, Volume 3, Tenerife, Spain, June 27–July 2, pp.24–27 (2010).
- [6] Saito, T., et al., *Environ. Sci. Technol.* **2010**, *44*, 5055–5060.
- [7] Aeschbacher, M., Sander, M. and Schwarzenbach, R. P., *Environ. Sci. Technol.* **2010**, *44*, 87–93.
- [8] Koopal, L. K., Saito, T., Pinheiro, J. P. and van Riemsdijk, W. H., *Colloids Surf. A* **2005**, *265*, 40–54.
- [9] Manceau, A. and Matynia, A., *Geochim. Cosmochim. Acta* **2010**, *74*, 2556–2580.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 0 件)

〔学会発表〕(計 4 件)

齊藤拓巳, 寺島元基, 大貫敏彦, 「電気化学測定を用いた堆積岩系深部地下水腐植物質の酸化還元特性評価」, 日本原子力学会 2015 年春の年会, 茨城大学, 日立, 2015 年 3 月。

Saito, T., "Eu³⁺ binding to deep groundwater humic substances studied by time resolved laser fluorescence spectroscopy and factor analysis", International Workshop on Advanced Techniques for Actinide Spectroscopy (ATAS 2014), Dresden, Germany, 2014. 11.
齋藤拓巳, 寺島元基, 「堆積岩系深部地下水腐植物質の錯生成特性」, 2014 年地球化学会, 富山大学, 富山, 2014 年 9 月.
高瀬麻由, 齋藤拓巳, 田中 知, 「深部地下水由来の腐植物質の酸化還元特性と金属イオンの結合」, 日本原子力学会 2014 年春の年会, 東京都市大学, 東京, 2014 年 3 月.

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況 (計 0 件)

取得状況 (計 0 件)

〔その他〕

ホームページ

準備中.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

齋藤拓巳 (SAITO, Takumi)

独立行政法人日本原子力研究開発機構・原子力科学研究部門 先端基礎研究センター・任期付研究員

研究者番号: 90436543

(2) 研究分担者

該当無し.

(3) 連携研究者

該当無し.

(4) 研究協力者

寺島元基 (TERASHIMA, Motoki)

独立行政法人日本原子力研究開発機構・福島研究開発部門 福島環境安全センター・研究副主幹

青柳 登 (AOYAGI, Noboru)

独立行政法人日本原子力研究開発機構・原子力科学研究部門 原子力基礎工学研究センター・研究員

大貫敏彦 (OHNUKI, Toshihiko)

独立行政法人日本原子力研究開発機構・先端基礎研究センター・原子力科学研究部門 先端基礎研究センター

(平成 26 年度より研究協力者)