

幌延深部地下水フミン酸の特性評価とプロトン化反応熱力学量の導出

Characterization and determination of thermodynamic quantities of humic acid dissolved in deep groundwater at Horonobe, Hokkaido, Japan.

*紀室 辰伍¹、桐島 陽¹、秋山 大輔¹、佐藤 修彰¹、長尾 誠也²、斉藤 拓巳³、天野 由記⁴、
宮川 和也⁴、寺島 元基⁴

¹東北大・多元研、²金沢大・環日本海域研究センター、³東大・原子力国際専攻、⁴原子力機構

北海道幌延の深度 250m / 350m 地下水から IHSS 法を用いて抽出したフミン酸に対してサイズ排除クロマト(SEC)、流動場分画法(FI-FFF)、熱量滴定法を適用し、特性評価とプロトン化反応熱力学量の導出を行った。また、表層土壌から抽出された標準フミン酸と結果を比較し、反応機構を考察した。

キーワード：幌延フミン酸、SEC、FI-FFF、熱量滴定、特性評価

1. 緒言

地中で放射性核種と相互作用する可能性の高い天然の物質のひとつとしてフミン物質が挙げられる。このフミン物質は不均質な組成を持つ高分子電解質として金属イオンと錯生成し、結果的に放射性核種の溶解度を増加させる可能性が指摘されている。前報にて、JAEA 幌延深地層研究センターの地下 350m 地下水から IHSS(International Humic Substances Society)法を用いてフミン酸を抽出し、そのプロトン化反応熱力学量が低分子有機酸と似通っていることを示した[1]。本研究では深部地下水中のフミン酸について理解を進めるため、幌延深度 350m フミン酸(HHA350)に加え、幌延深度 250m フミン酸(HHA250)及び幌延深度 350m フルボ酸(HFA350)に SEC、FI-FFF を適用しフミン酸の分子量や粒子径の分布を明らかにするとともに、熱量滴定を適用してプロトン化反応熱力学量の導出を行い、その反応機構について新たな知見を得た。

2. 実験

JAEA 幌延深地層研究センター地下 250m / 350m 地下水から抽出したフミン酸に SEC、FI-FFF を適用し特性評価を行った。SEC は日立製高速液体クロマトを用い、波長 280nm における紫外線吸光からフミン酸の分子量分布を明らかにした。FI-FFF は Postnova Analytics 社の AF 2000 FOCUS を用い、波長 255nm における紫外線吸光からフミン酸のサイズ分画を行った。また、電位差滴定と熱量滴定を適用し、プロトン化反応熱力学量を導出した。さらに、実験結果を IHSS が頒布する標準フミン酸である Elliot Soil(SHA)、Waskish Peat(PHA)、Leonardite(LHA)及び安息香酸とフェノールの混合物(Mixed weak acid)と比較し、幌延深部地下水中のフミン酸の特徴を考察した。

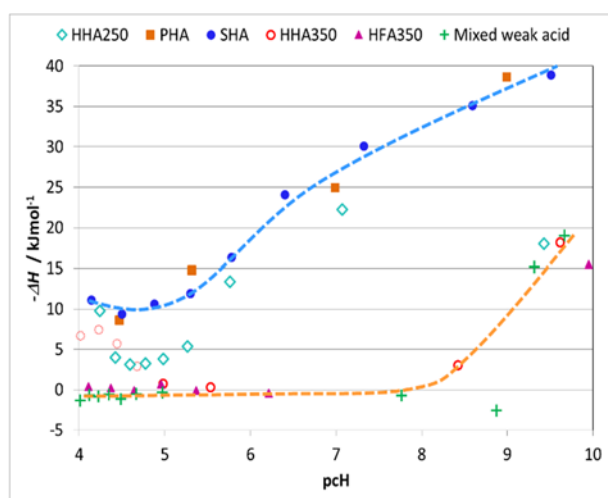


図1 プロトン化エンタルピー比較

3. 結果・考察

SEC、FI-FFF による特性評価から、幌延深部フミン酸は IHSS 標準フミン酸よりも分子量・流体力学径が小さく、特徴的なサイズ分布を有することが明らかになった。また、幌延深部フミン酸と標準フミン酸のプロトン化反応エンタルピーを水素イオン濃度の負の対数値(=pH)に対してプロットした比較を図 1 に示す。HHA350 に pH<5 の条件下で沈澱が確認されたため、pH5 未満のプロットを無視すると、SHA と PHA が、そして、HHA350(pH<5)と HFA350 及び Mixed weak acid がそれぞれ似通ったエンタルピー傾向(図中青の破線とオレンジの破線)を持つことがわかる。また、HHA250 のエンタルピーは両者の中間の値を取ることがわかる。以上から、幌延深部フミン酸は単純な有機酸に似た構造を持つが、地下水の深度によってその構造に違いが生じる可能性が示唆された。これはフミン酸生成の履歴を反映したものと考えられる。

参考文献

[1] 紀室ら、原子力学会 2014 秋の大会、放射性廃棄物処分と環境、F03、p186

謝辞

本報告は経済産業省委託事業「平成 27 年度 処分システム評価確証技術開発」の成果の一部である。

*Shingo Kimuro¹, Akira Kirishima¹, Daisuke Akiyama¹, Nobuaki Sato¹, Seiya Nagao², Takumi Saito³, Yuki Amano⁴, Kazuya Miyakawa⁴, Motoki Terashima⁴

¹IMRAM, Tohoku Univ., ²Inst. Nature Environ. Tech. Kanazawa Univ., ³University of Tokyo, ⁴JAEA