

フミン物質の錯生成能へのガンマ線照射影響

Influence of gamma-irradiation on complex formation of humic substances with metal ions

*後藤 涼平¹, 齋藤 毅², 小林 大志¹, 佐々木 隆之¹

¹京大院・工, ²京大原子炉

放射線照射した天然腐植物質（フミン物質）の酸解離特性を実験により検討した。また化学構造を分光学的手法によって調べ、酸解離定数との関連について考察した。

キーワード：フミン物質, ガンマ線照射, 酸解離定数, NMR, 錯生成能

1. 緒言

地下水中に普遍的に存在するフミン物質（HS）が廃棄体からの放射線に晒された場合、その化学状態が分解反応等により変化し、核種との錯生成能ひいては核種の地下水移行挙動に影響を及ぼす可能性がある。本研究では HS にガンマ線を照射し、化学構造特性を核磁気共鳴（NMR）法により評価するとともに、酸解離特性の照射線量依存性を滴定実験により評価した。

2. 実験

フミン物質には国際腐植物質学会 (IHSS) が頒布する Eliot soil humic acid (SHA, 1S102H) および Suwannee river fulvic acid (SFA, 1S101F) を用いた。茶褐色の SHA 溶液および淡茶色の SFA 溶液 500 mL をガラス瓶に入れ、京大原子炉の ⁶⁰Co ガンマ線照射装置を用いて 10 kGy、100 kGy、500 kGy の吸収線量を照射した。各試料を JEOL JNM-ECA600 FT NMR spectrometer を用いて NMR 測定を行った（積算回数は ¹H では 1000、¹³C では約 10000 とした）。プロトン化滴定では、HS 溶液から 10 mL を分取しポリプロピレン製容器に入れ被滴定液とした。過塩素酸を用いて初期 pH を約 3 とした。滴定中は液温を 25°C に制御し、炭酸ガスの混入を防ぐために N₂ ガスを通気した。被滴定液をスターラで攪拌しながら 0.05 M NaOH-0.05 M NaClO₄（イオン強度 0.1 M）を 10 μL ずつ滴下し、滴下量と pH（終点 pH 10.5）との関係を調べた。

3. 結果と考察

500 kGy のガンマ線照射後、SHA および SFA 溶液はどちらも退色し、SHA 溶液では黒色の沈殿が生じた。一例として Fig. 1 に未照射 SHA の ¹H NMR のスペクトルデータを示す。化学シフト（横軸）は、フミン物質の官能基（例えば芳香族 H や炭化水素鎖 H）の違いを表わしており [1]、得られたスペクトルの積分値から官能基組成を概算した。Fig. 2 に滴定実験結果から評価した総解離官能基当量 (R)_{tot} (meq/g) の pH 依存性を示す。100 kGy の照射により特に弱酸性域で (R)_{tot} が減少したことから、カルボキシル基の分解が顕著であると推察される。当日は金属イオンとの錯生成定数に関しても報告する予定である。

参考文献

[1] K.Yonebayashi, and T.Hattori “Chemical and biological studies on environmental humic acids II. ¹H NMR and IR spectra of humic acids”, Soil Sci. Plant Nutr., **35** (1989) 383-392.

*Ryohei Goto¹, Takeshi Saito², Taishi Kobayashi¹, Takayuki Sasaki¹

¹Kyoto University, Dept. of Nuclear Eng., ²Kyoto University Research Reactor Institute

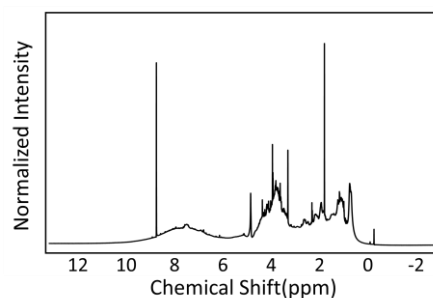


Fig.1 未照射 SHA 溶液の ¹H NMR スペクトルデータ

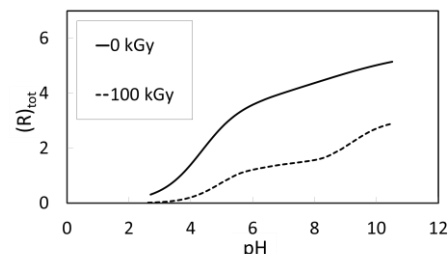


Fig.2 SHA の解離官能基当量 (R)_{tot} の pH 依存性