

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 (2)

Characterization and determination of thermodynamic quantities of humic acid dissolved in deep groundwater at Horonobe, Hokkaido, Japan (2).

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

¹東北大・多元研、²金沢大・環日本海域研究センター、³原子力機構

幌延深地層研究センター地下施設の深度 250m 及び 350m 調査坑道において採取した地下水から IHSS 法を用いて抽出したフミン酸を 5kDa と 3kDa のろ過フィルタを用いた限外ろ過により分画し、それぞれの TOC を測定することで分子量分布を決定する。また、電位差滴定や熱量滴定により、幌延フミン酸の性質を決定づける要因について考察する。

キーワード：幌延フミン酸、TOC、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であるフミン物質は、不均質な組成を持つ高分子電解質として知られ、その高い錯形成能から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[1]にて、日本原子力研究開発機構 (JAEA) 幌延深地層研究センター地下施設の深度 250m 及び 350m 調査坑道で採取した地下水から、IHSS(International Humic Substances Society)法を用いて抽出したフミン酸の特性評価、及びプロトン化反応熱力学量の導出を行い、幌延フミン酸が低分子有機酸と類似の性質を持つことと、採取深度により反応機構が異なる可能性を示した。本研究では、幌延フミン酸の特性や深度依存性、反応機構について理解を進めるため、5kDa と 3kDa の限外ろ過フィルタを用いて分画したフミン酸の全有機炭素量を測定し、それぞれの画分の炭素存在量を明らかにした。また、画分毎の官能基当量やプロトン化反応熱力学量を導出し、幌延フミン酸の性質を支配的に特徴づける要因を明らかにする。

2. 実験

深度 250m 及び 350m 調査坑道で採取した地下水から抽出したフミン酸 (それぞれ HHA250、HHA350) と深度 350m 調査坑道で採取した地下水から抽出したフルボ酸 (HFA350) を、Millipore 製 5kDa と 3kDa ウルトラフィルタを用いて加圧ろ過法で限外ろ過し、分子量 5000 以上と 5000~3000、3000 以下の 3 つの画分に分画した。分画した画分の全有機炭素量を TOC 計 (島津製 TOC-Vw) を用いて計測し、炭素量から分子量分布を明らかにした。また、それぞれの紫外・可視吸収スペクトルを分光光度計 (日立製) を用いて測定して、分子量と光吸収スペクトルの関係性を明らかにした。さらに、電位差滴定と熱量滴定を適用し、画分毎の官能基当量とプロトン化反応熱力学量を導出する。

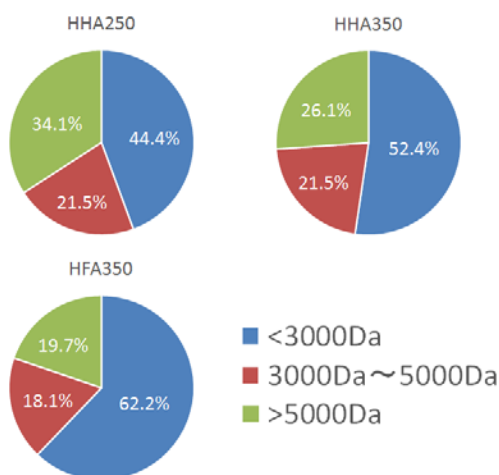


図 1 炭素量から求めた分子量分布

3. 結果・考察

HHA250 と HHA350、HFA350 の TOC 測定から明らかにした炭素量から求めた分子量分布を図 1 に示す。この結果から、幌延深部地下水中のフミン酸・フルボ酸はどれも分子量 3000Da 以下の画分が占める割合が最も大きいこと、HHA250 は HHA350 よりも大きな画分を持つ割合が大きいことが明らかとなった。また、波長 280nm における吸光度を炭素量で規格化すると、HHA250 と HFA350 は分子量が大きくなるほど吸光度が増加するのに対し、HHA350 の吸光度は分子量に依存せずほぼ一定となった。これは、C=C 二重結合などの吸収構造が HHA350 では分子量に依らず一様に分布している可能性を示唆している。講演では、幌延深部フミン酸の官能基当量やプロトン化エンタルピーの分子量依存性を明らかにすることで、幌延深部地下水フミン酸特有の性質が、どの画分によって代表されるのかを議論する。

[1] 紀室ら、原子力学会 2016 秋の大会、放射性廃棄物処分と環境、2D07、p224

謝辞

本研究は金沢大学環日本海域環境研究センター共同研究(37)のもとで実施された。

*Shingo Kimuro¹, Akira Kirishima¹, Daisuke Akiyama¹, Nobuaki Sato¹, Seiya Nagao², Yuki Amano³, Kazuya Miyakawa³, Motoki Terashima³

¹IMRAM, Tohoku Univ., ²Inst. Nature Environ. Tech. Kanazawa Univ., ³JAEA