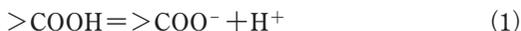


環境中の有機コロイドについて

吉田 崇 宏¹⁾

1. 有機コロイドとは

地球上には光合成生物が存在するため、有機物は水圏環境に広く存在している。生物死骸の分解によりCO₂あるいはカルボン酸などの低分子量の有機物などが環境中に放出されるが、一方で分解されにくい高分子の有機物も環境中に存在する。このような高分子有機物の中で腐植酸(フミン酸, フルボ酸)は有機コロイドとも考えられている。腐植酸とは動植物の死骸が分解した後に残った有機物であり(Suffet and MacCarthy, 1988; Gaffney *et al.*, 1996), pH>2で溶存する成分をフミン酸, すべてのpH範囲で溶存する成分をフルボ酸という。これら腐植酸は電解質高分子化合物であり, 単一の組成ではなく雑多な高分子からなる。分子サイズとしてはフルボ酸が分子量で数千以下, フミン酸の分子量は数千から数十万とされる。腐植酸の構造は生物の起源により異なる。一般的にはアルキルや芳香環の炭素骨格上にカルボキシル基, フェノール基, アルコール基, アミノ基などの官能基が多数存在する(Aiken *et al.*, 1985; Gagosian and Stuermer, 1977)。腐植酸に含まれる官能基は酸塩基反応により負電荷を持つようになる。例えば腐植酸の構造中にあるカルボキシル基(>COOH)は,



という解離反応により負電荷を有する。カルボキシル基は弱酸性, フェノール基は弱塩基性の性質があるため, 例えば中性pHの条件では腐植酸に含まれるカルボキシル基はほとんどが解離した状態となる。このため腐植酸は表面が負に帯電し, コロイドとして水溶液中で安定に分散することができる。またカルボキシル基とフェノール基は金属イオンに配位し, 錯体を形成

すると考えられている(Tipping and Hurley, 1992; Boily and Fein, 2000)。このような腐植酸と錯体形成することにより金属イオンの鉱物への吸着量が低下することが知られている(Takahashi *et al.*, 1999)。

2. 核種との相互作用

天然地下水中のフミン酸と核種の相互作用研究については, ドイツ・ゴアレーベン(原注ではDearlove *et al.*, 1991; Kim *et al.*, 1992)の地下水を用いた研究が多数行われてきた。ゴアレーベンには岩塩層があり放射性廃棄物処分場のサイト候補地として数多くの研究がなされた。岩塩層の上には堆積岩があり, その地層中の地下水は5~100mg L⁻¹の溶存有機炭素(DOC)を含有している。また, これら地下水は一般的に還元的である。2カ所(原注ではGohy-1271とGohy-2227)の地下水について, バリウム, カルシウム, ストロンチウム等2価のアルカリ土類元素は大部分が2nmのフィルターを通過していることからフミン酸とは錯体を形成せず, フルボ酸と結合していることが示唆された。それに対してランタン, セリウム, ユーロピウム等の希土類元素やウラン, ハフニウム, ジルコニウム等の加水分解を受けやすい金属イオンは大部分が2~100nmのサイズのフミン酸と結合していることが示された。一方で他の地域の地下水では有機コロイドの存在量が低いことも報告されている。スイス・グリムゼルテストサイトでは坑道を利用した核種移行研究が行われているが, この地下水ではDOCの値は1mg L⁻¹以下であった(Degueldre *et al.*, 1996)。グリムゼルテストサイトは花崗岩などの火成岩地域であるため, 地下水に含まれる有機物量が低い。このように有機コロイドの存在量は地質条件により大きく異なる。

1) 産総研 深部地質環境研究センター

キーワード: 総説, 有機コロイド

3. 核種移行に対する影響

このような有機コロイドが金属イオンの移行に及ぼす影響についてはカラム実験を用いた研究が行われている(例えば本特集号;吉田, 2007を参照)。研究では,市販されているフミン酸あるいは天然のフミン酸などを用いて,有機コロイドが核種やその模擬元素の土壌などの地質媒体を充填したカラム内の移行に及ぼす影響を調べている。一般的に金属イオンは岩石鉱物に吸着しやすい性質があり,カラム内の通過は著しく遅延される。しかし,フミン酸などの有機コロイドは金属イオンと親和性が大きいため,金属イオンは有機コロイドと結合しながらカラム内を移行できる。そのため有機コロイドは核種移行に対して促進の影響を及ぼす。

しかしながら,有機コロイドと核種の親和性や有機コロイドの地質媒体中の移行挙動はpHやイオン強度などの水溶液の組成に影響される。また有機コロイドは還元性の性質があり,金属イオンの酸化還元状態にも影響を及ぼすことがある(Artinger *et al.*, 2002)。そのため複数の原子価をもつ核種では存在状態にも影響を及ぼすことに注意する必要がある。

4. 終わりに

堆積岩地域の地下水では有機コロイドの存在量が大きい。地下水には有機コロイド以外にも粘土などの無機コロイドも存在する。フミン酸は溶存金属イオンと結合するのみならず,金属酸化物をコーティングする影響も及ぼす(Saito *et al.*, 2004)。しかしながら,このような有機-無機複合コロイド形成が,金属イオンとの結合や地層媒体中の移行に及ぼす影響についてはほとんど研究例がない。今後は,三体コロイドの地層媒体中の移行に関わる課題についても検討する必要があると考えられる。

文 献

- Aiken, G.R., McKnight, D.M., Wershaw, R.L. and MacCarthy, P. (1985) : Humic substances in soil, sediment and water: geochemistry and isolation. Wiley-Interscience, New York.
- Artinger, R., Rabung, T., Kim, J.I., Sachs, S., Schmeide, K., Heise, K.H., Bernhard, G. and Nitsche, H. (2002) : Humic colloid-borne migration of uranium in sand columns. *J. Contam. Hydr.* 58, 1-12.
- Boily, J-F. and Fein, J.B. (2000) : Proton binding to humic acids and sorption of Pb (II) and humic acids to the corundum surface. *Chem. Geol.* 168, 239-253.
- Dearlove, J.P.L., Longworth, G., Ivanovich, M., Kim, J.I., Delakowitz, B. and Zeh, P. (1991) : A study of groundwater-colloids and their geochemical interactions with natural radionuclides in Gorleben aquifer systems. *Radiochim. Acta* 52/53, 83-89.
- Degueldre, C., Pfeiffer, H.-R., Alexander, W., Wernli, B. and Bruetsch, R. (1996) : Colloid properties in granitic groundwater systems. I. Sampling and characterisation. *Appl. Geochem.* 11, 677-695.
- Gaffney, J.S., Marley, N.A. and Clark, S.B. (1996) : Humic and Fluvic Acids: Isolation, Structure, and Environmental Role, American Chemical Society, New York.
- Gagosian, R.B. and Stuermer, D.H. (1977) : The cycling of biogenic compounds and their diagenetically transformed products in seawater. *Mar. Chem.* 5, 605-632.
- Kim, J. I., Zeh, P. and Delakowitz, B. (1992) : Chemical interactions of actinide ions with groundwater colloids in Gorleben aquifer systems. *Radiochim Acta* 58/59, 147-154.
- Saito, T., Koopal, L.K., van Riemsdijk, W.H., Nagasaki, S. and Tanaka, S. (2004) : Adsorption of humic acid on goethite: Isotherms, charge adjustments, and potential profiles. *Langmuir* 20, 689-700.
- Suffet, I.H. and MacCarthy, P. (1988) : Aquatic Humic Substances: influence on fate and treatment of pollutants, American Chemical Society, New York.
- Takahashi, Y., Minai, Y., Ambe, S., Makide, Y. and Ambe, F. (1999) : Comparison of adsorption behavior of multiple inorganic ions on kaolinite and silica in the presence of humic acid using the multitracer technique. *Geochim. Cosmochim. Acta* 63, 815-836.
- Tippling, E. and Hurley, M. A. (1992) : A unifying model of cation binding by humic substances. *Geochim. Cosmochim. Acta* 56, 3627-3641.
- 吉田崇宏 (2007) : コロイド挙動解明のためのカラム実験. *地質ニュース*, no.631, 35-36.

YOSHIDA Takahiro (2007) : Review study on organic colloids in environment.

<受付: 2006年11月30日>