

セルロース系有機物の分解及び 核種移行への影響に関する研究

(動力炉・核燃料開発事業団 研究委託概要)

技術資料		
開示区分	レポート No.	受領日
Z	J1281 98-008	1998.7.30
この資料は技術管理室保存資料です 閲覧には技術資料閲覧票が必要です 動力炉・核燃料開発事業団 技術協力部技術管理室		

1998年2月

この資料は、動燃事業団の開発業務を進めるため、特に限られた関係者だけに開示するものです。ついては、複製、転載、引用等を行わないよう、また第三者への開示又は内容漏洩がないよう管理して下さい。また、今回の開示目的以外のことには使用しないよう特に注意して下さい。

本資料についての問合せは下記に願います。

〒107 東京都港区赤坂1-9-13

動力炉・核燃料開発事業団

技術協力部 技術管理室

セルロース系有機物の分解及び 核種移行への影響に関する研究

下城 実喜男*、千葉 保*

要 旨

キムタオル、キムワイプ及びISAのアルカリ分解試験を行い、以下の知見を得た。

- ・セルロース分解率は最大7%であった(8週間浸漬)。
- ・セルロース分解後の試験液中のTOCの34~55%がISAであった(8週間浸漬)。
- ・Ca(OH)₂飽和溶液では、ISAの分解は認められない(8週間浸漬)。

ISA共存下でのAmの溶解確認試験及びセメント吸着試験を行い、以下の知見を得た。

- ・ISA濃度が10⁻⁵M程度以上から、Amの溶解度上昇(4・10⁻¹²M→2・10⁻⁹M)が確認された。
- ・ISA濃度が10⁻³M共存する条件下でも、吸着試験におけるAm濃度は検出限界(0.02[Bq/mL]=7・10⁻¹³M)以下であった。

また、既存コードを改良し、性能評価における有機物影響評価を行うための解析ツールを整備するとともに試解析を行った。

本報告書は、日揮株式会社が動力炉・核燃料開発事業団との契約により実施した業務の研究内容結果である。

契約番号：090D0295

事業団担当部課室及び担当者：

環境技術開発部 処分システム解析室

室長 石黒 勝彦

*：日揮株式会社

Study on Alkaline Degradation of Cellulosic Organics and on Influence to Nuclides Migration

Mikio Shimojou*, Tamotsu Chiba*

Abstract

As a result of alkaline degradation experiments for Kim Towel, Kim Wipe and ISA, these were shown :

- 7 % of cellulose degraded in 8 weeks as a maximum.
- 34-55% of TOC (8 weeks immersion) was identical to ISA.
- Degradation of ISA was not observed in 8 weeks immersion.

As a result of Am solubility/sorption experiment with ISA, these were shown :

- Solubility of Am increased ($4 \cdot 10^{-12}M \rightarrow 2 \cdot 10^{-9}M$) when ISA is contained more than $10^{-5}M$.
- In sorption experiment, aqueous Am was less detection limit ($0.02 [Bq/mL] = 7 \cdot 10^{-13}M$) even with $10^{-3}M$ of ISA.

Using exiting code, computational tool, which makes possible to analyse influence of organics, has been developed and preliminary calculation has been demonstrated.

Work performed by JGC Corporation under contract with Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation

PNC TOKAI works : Geological Isolation System, Katsuhiko Ishiguro

* : JGC Corporation

目 次

1. はじめに	1- 1
2. 研究計画	2- 1
2.1 研究目的	2- 1
2.2 研究範囲	2- 1
2.3 研究内容	2- 1
2.4 研究期間	2- 2
2.5 研究体制	2- 2
3. セルロース系有機物のアルカリ分解調査	3- 1
3.1 セルロース (キムタオル、キムワイプ) のアルカリ分解試験	3- 1
3.2 イソサッカリン酸 (ISA) のアルカリ分解試験	3-13
4. セルロース系有機物の分解生成物と核種の相互作用の調査	4- 1
4.1 イソサッカリン酸 (ISA) 共存下でのAm-241の溶解確認試験	4- 1
4.2 イソサッカリン酸 (ISA) 共存下でのAm-241のモルタルへの吸着試験	4- 6
5. 性能評価への有機物影響予備解析	5- 1
6. まとめ	6- 1

図リスト

図 3.1-1	セルロース分解試験のフロー	3-6
図 3.1-2	セルロース分解試験での TOC 濃度変化 (キムタオル)	3-7
図 3.1-3	セルロース分解試験での TOC 濃度変化 (キムワイブ)	3-8
図 3.1-4	セルロース分解試験での ISA 濃度変化 (キムタオル)	3-9
図 3.1-5	セルロース分解試験での ISA 濃度変化 (キムワイブ)	3-10
図 3.1-6	セルロース分解率の経時変化	3-11
図 3.1-7	ISA 生成率の経時変化	3-12
図 3.2-1	ISA 分解試験のフロー	3-16
図 3.2-2	ISA 分解試験後の HPLC 分析チャート	3-17
図 4.1-1	Am-241 の溶解確認試験のフロー	4-4
図 4.1-2	ISA 共存下での Am-241 濃度	4-5
図 4.2-1	Am-241 のセメントへの吸着試験フロー	4-11
図 4.2-2	ISA のセメントへの等温吸着曲線	4-12

表リスト

表 3.1-1	セルロース分解試験の試験条件	3-3
表 3.1-2	セルロース分解試験の結果 (60℃)	3-4
表 3.1-3	セルロース分解試験の結果 (90℃)	3-5
表 3.2-1	ISA 分解試験の試験条件	3-14
表 3.2-2	ISA 分解試験の結果	3-15
表 4.1-1	溶解確認試験の試験条件	4-2
表 4.1-2	溶解確認試験の結果	4-3
表 4.2-1	セメントへの吸着試験の試験条件	4-8
表 4.2-2	セメントへの吸着試験結果 (固液比=2g/20mL)	4-9
表 4.2-3	セメントへの吸着試験結果 (固液比=12g/20mL)	4-10
表 4.2-4	ISA 濃度と Am-241 のセメントペーストへの分配係数	4-8

1. はじめに

再処理施設から発生するTRU廃棄物には、様々な種類の有機物が含有されている可能性がある。いくつかの有機物では直接的に、またいくつかの有機物では、処分環境下でのそれらの分解生成物が、放射性核種と相互作用を生じることによって、その移行挙動に潜在的な影響を及ぼしうることが指摘されている。想定される処分システム条件によっては、有機物の存在によって、放出される核種フラックスは有意な程度増大する可能性があることから、これら有機物の挙動を把握することは、TRU廃棄物処分の性能評価における重要課題のひとつとして位置づけられるものである。

昨年度の調査研究では、多種類の有機物の中でも、セルロース系有機物、特にその分解生成物のひとつであるイソサッカリン酸 (ISA) が、最も重要な有機物であることが指摘されていた。これを受けて本研究では、キムタオル、キムワイプ及びISAのアルカリ分解挙動を試験的に確認するとともに、ISA共存下でのAmの溶解度及びモルタルへの吸着について試験的に確認した。

2. 研究計画

2.1 研究目的

本研究では、性能評価上の影響が大きいことが示唆されているセルロース系有機物を対象に、それらのアルカリ環境下での分解及び核種の相互作用に関する試験研究を行い、これら成果を基に性能評価への有機物影響評価を行うことを目的とする。

2.2 研究範囲

- (1) セルロース系有機物のアルカリ分解調査
- (2) セルロース系有機物の分解生成物と核種の相互作用の調査
- (3) 性能評価への有機物影響予備解析

2.3 研究内容

(1)セルロース系有機物のアルカリ分解調査

T R U廃棄物中に含まれうるセルロース系有機物を抽出し、処分環境を模擬したアルカリ環境下においてそれらを分解させ、浸漬液を分析する。

浸漬期間を変えた試験を行うことにより、上記分解挙動の経時的な変化を調査する。対象としては、以下の材料を想定する。

- 1) セルロース系有機物 : 紙 (キムワイプ、キムタオル)
イソサッカリン酸 (ISA)

紙のアルカリ分解試験では、ISA等の分解生成物がどの程度生成するかを、時間プロフィールとして確認する。ISAのアルカリ分解試験では、ISAが最終生成物となるか否か、また、さらに分解が進む場合は、どの程度分解するかを確認する。

(2) セルロース系有機物の分解生成物と核種の相互作用の調査

(1)でのセルロース系有機物のアルカリ分解生成物と核種の相互作用の検討を行うため、所定濃度に調整したISAを添加し、溶液を作成する。本溶液中でのAm(III)の溶解度を測定する。その後所定量の液固比になるようにセメント系材料を添加し、各元素の濃度を時間プロフィールとして確認する。

1) 試験溶液

セメント浸出液あるいはセメント模擬間隙水及びこの溶液に ISA 濃度を所定濃度（1点）に調整した溶液の2種類

2) 溶解度試験手法

過飽和法

(3) 性能評価への有機物影響予備解析

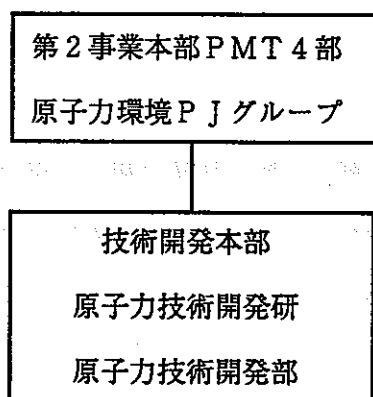
既往研究「TRU廃棄物に含有される有機物の核種移行への影響に関する調査」にて実施された調査結果及び（1）、（2）の試験結果を基に性能評価への有機物（ISA）影響の取り扱い方法について検討し、廃棄体中に含有する ISA 量をパラメータとして性能評価における有機物影響予備解析を実施する。これら結果により、廃棄体に含まれる有機物量が性能評価に与える影響を把握する。

この場合、ニアフィールドにおける有機物の移行も考慮して解析が行えるように高レベル放射性廃棄物処分研究において開発された核種移行評価コードを基本として改良し、解析を行うこととする。

2.4 研究期間

平成9年11月～平成10年2月

2.5 研究体制



3 セルロース系有機物のアルカリ分解調査

3.1セルロース（キムタオル、キムワイプ）のアルカリ分解試験

3.1.1目的

セルロース系有機物のアルカリ条件下 ($\text{Ca}(\text{OH})_2$ 飽和溶液) での分解挙動を調査することを目的とする。

3.1.2 試験方法および試験条件

試験のフローを図3.1-1に、試験条件を表3.1-1に示す。分析以外の試験は、すべて低酸素雰囲気（雰囲気グローブボックス内、酸素濃度5ppm以下）で行った。

TOCは全有機炭素分析計を用いて測定した。pHはツインpH計、Ca濃度はICP発光分析装置で測定した。ISAの定量は、液体クロマトグラフィーで行った。

3.1.3 試験結果

セルロースのアルカリ分解試験の結果を表3.1-2および表3.1-3に示す。

図3.1-2および図3.1-3にTOC濃度の経時変化を示す。TOC濃度は、試験期間1週間目まで急激に増加したのち緩やかに増加した。キムタオル、キムワイプともに、60℃の場合より90℃の場合が約2倍のTOC濃度を示した。キムタオルの場合とキムワイプの場合を比較すると、キムワイプのほうがTOC濃度が高かった。Blank ($\text{Ca}(\text{OH})_2$ 飽和溶液) では、TOC濃度の増加はほとんどみられなかった。

図3.1-4および図3.1-5にISA濃度の経時変化を示す。ISA濃度はTOC濃度と同様に経時的に増加し、2週間目以降の増加傾向は緩やかであった。キムタオルよりキムワイプのほうがISA濃度が高かった。キムワイプでは、試験初期は60℃の場合より90℃の場合がISA濃度が高かったが試験期間とともに両者の差は小さくなった。

3.1.4 考察

(1) セルロース分解率

セルロース分解率を3.1-1式で定義する。

$$\text{セルロース分解率(\%)} = \frac{\text{試験液中の全有機炭素量(mg)}}{\text{供試セルロースの炭素含有量(mg)}} \times 100 \dots (3.1-1)$$

セルロースは $(C_6H_{10}O_5)_n$ で表され、理論的な炭素含有率は44%となる。キムタオルについて炭素含有率を焼却法で測定したところ、40.4%であった。キムタオルとキムワイプの炭素含有率を同じと仮定して算出したセルロース分解率の経時変化を図3.1-6に示す。セルロース分解率は、試験期間とともに増加した。また、キムワイプ、90℃の場合が最大で、8週間時点で約7%であった。

(2) ISA生成率

ISA生成率を3.1-2式で定義する。

$$\text{ISA生成率(\%)} = \frac{\text{試験液中のISAの重量(mg)}}{\text{供試セルロースの重量(mg)}} \times 100 \dots (3.1-2)$$

ISA生成率の経時変化を図3.1-7に示す。ISA生成率は、1.4%~2.3%で、試験期間とともにわずかに増加した。また、60℃の場合が90℃の場合より、またキムタオルの場合がキムワイプの場合より大きかった。

3.1.5 まとめ

セルロース系有機物の代表として、キムタオル及びキムワイプを選定し、これらの $Ca(OH)_2$ 飽和溶液中での分解挙動を調べた結果、以下のことが分かった。

- ①キムタオル、キムワイプは $Ca(OH)_2$ 溶液中で分解する。
- ②分解液中のTOC濃度、ISA濃度とも、キムタオルよりキムワイプの方が高かった。
- ③試験液中のTOC濃度の増加速度は試験期間とともに低下したが、8週間では定常値には達しなかった。8週間時点でのセルロース分解率は、最大7%であった。
- ④8週間目の試験液中のTOCの34%~55%がISAであった。
- ⑤8週間目の試験液中のISA重量は、供試セルロース重量の1.4~2.3%であった。

表3.1-1 セルロース分解試験の試験条件

浸漬液	Ca(OH) ₂ 飽和水 (1000ml/容器)
雰囲気	Arガス雰囲気(酸素濃度<5ppm)
温度	60°C、90°C
セルロース	Blank(セルロースなし)、キムタオル、キムワイブ
サンプリング時期	1週間、2週間、4週間、8週間
分析項目	TOC濃度、ISA濃度、Ca濃度、pH
その他	セルロースは1cm角に切断し、10gを容器に入れる。 それぞれ初期濃度も測定する。 固液比:10g/1000ml 2回/週の頻度で振とうする。 サンプリング量:20ml/回 サンプリング時にpHが低下している場合、NaOHで再調整する。 固液分離:0.45μmPTFEフィルター

表3.1-2 セルロース分解試験の結果(60°C)

浸漬液		Ca(OH) ₂ 飽和水(1000ml/容器)																							
雰囲気		Arガス雰囲気(酸素濃度<5ppm)																							
温度		60°C																							
セルロース		Blank<Ca(OH) ₂ 飽和液>					キムタオル					キムワイブ													
分	析	サンプリング時期		1週間		2週間		4週間		8週間		開始時	1週間		2週間		4週間		8週間						
		開始時	1週間	2週間	4週間	8週間	開始時	1週間	2週間	4週間	8週間	開始時	1週間	2週間	4週間	8週間	開始時	1週間	2週間	4週間	8週間				
再現性 1	TOC (mg/l)	0.1	1.3	2.7	4.0	1.3	63.9	70.5	82.8	96.7	0.1	119.0	155.6	177.4	199.7	<0.10	0.30	0.32	0.44	0.73	<0.10	0.44	0.63	0.84	1.31
	ISA (mM)	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10	0.30	0.32	0.44	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10	0.30	0.32	0.44	0.73	<0.10	0.44	0.63	0.84	1.31
	TOC* (mg/l)	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10	21.4	23.0	31.4	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10	21.4	23.0	31.4	52.5	<0.10	31.9	45.2	60.5	94.0
	Ca (mg/l)	640	550	530	510	560	640	740	730	800	640	810	800	790	740	640	810	800	790	780	640	810	800	790	740
	pH	12.5	12.6	12.6	12.4	12.6	12.5	12.6	12.6	12.4	12.6	12.5	12.6	12.4	12.6	12.5	12.6	12.5	12.4	12.0	12.5	12.6	12.5	12.4	12.6
再現性 2	セルロース分解率(%)	—	—	—	—	—	<0.1	1.6	1.7	2.1	<0.1	2.9	3.9	4.4	4.9	<0.1	1.6	1.7	2.1	2.4	<0.1	2.9	3.9	4.4	4.9
	TOC (mg/l)	—	—	—	—	—	0.1	55.6	69.6	87.6	0.1	108.7	143.9	177.8	206.0	—	0.33	0.37	0.44	0.80	—	0.20	0.64	0.82	1.25
	ISA (mM)	—	—	—	—	—	<0.10	0.33	0.37	0.44	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10	0.33	0.37	0.44	0.80	<0.10	0.20	0.64	0.82	1.25
	TOC* (mg/l)	—	—	—	—	—	<0.10	23.4	26.3	32.0	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10	23.4	26.3	32.0	57.5	<0.10	14.1	45.9	59.0	90.2
	Ca (mg/l)	—	—	—	—	—	640	680	750	810	640	780	810	730	780	640	780	810	750	750	640	780	810	730	780
セルロース分解率(%)	—	—	—	—	—	12.5	12.5	12.6	12.4	12.6	<0.1	2.6	3.6	4.4	5.1	12.5	12.5	12.6	12.4	12.6	<0.1	2.6	3.6	4.4	5.1

*: ISA濃度から換算したTOC

固液比: 10g/1000ml

2回/週の頻度で振とうする。

サンプリング量: 20ml/回

サンプリング時にpHが低下している場合、NaOHで再調整する。

固液分離: 0.45 μm PTFEフィルター

その他

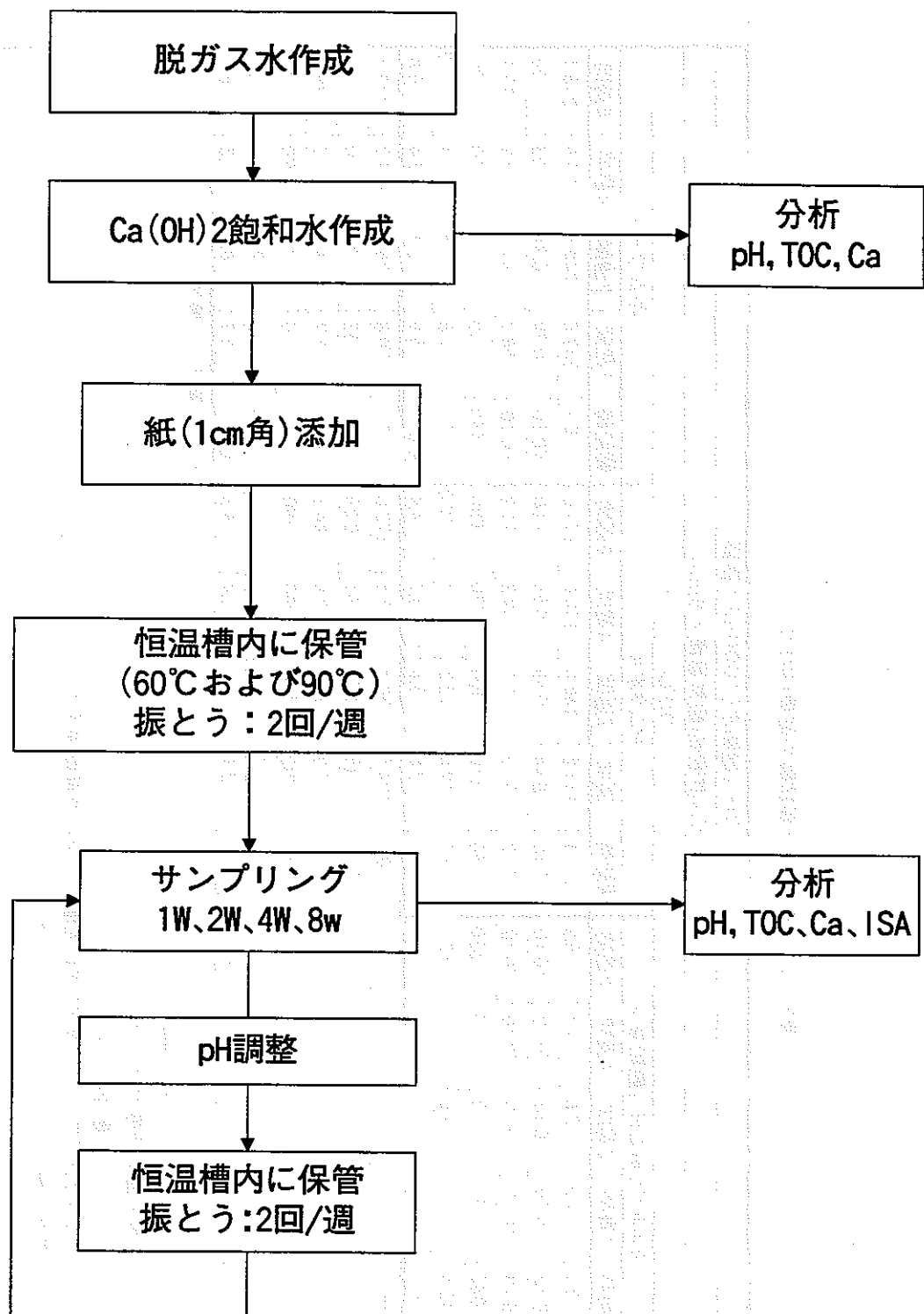
表3.1-3 セルロース分解試験の結果(90°C)

浸漬液		Ca(OH) ₂ 飽和水(1000ml/容器)														
雰囲気		Arガス雰囲気(酸素濃度<5ppm)														
温度		90°C														
セルロース		Blank<Ca(OH) ₂ 飽和液>				キムタオル				キムワイブ						
サンプリング時期	開始時	1週間	2週間	4週間	8週間	開始時	1週間	2週間	4週間	8週間	開始時	1週間	2週間	4週間	8週間	
再現性	TOC (mg/l)	0.1	1.9	2.6	1.1	0.9	0.1	111.8	146.0	150.0	177.0	0.1	237.6	249.8	276.1	
	ISA (mM)	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10	0.44	0.49	0.55	1.00	<0.10	0.79	0.94	1.38	
1	TOC* (mg/l)	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10	31.9	35.5	39.3	71.9	<0.10	56.7	67.7	73.9	99.1	
	Ca (mg/l)	640	380	370	550	520	640	610	670	650	640	720	720	750	760	
2	pH	12.5	12.5	12.6	12.4	12.3	12.5	12.6	12.4	12.3	12.5	12.6	12.5	12.4	12.3	
	セルロース分解率(%)	—	—	—	—	—	<0.1	2.8	3.7	4.4	<0.1	5.9	6.2	6.4	6.8	
再現性	TOC (mg/l)	—	—	—	—	—	0.1	124.5	139.4	138.5	173.0	0.1	230.8	258.2	279.3	
	ISA (mM)	—	—	—	—	—	<0.10	0.45	0.54	0.61	0.89	<0.10	0.82	1.03	1.23	
2	TOC* (mg/l)	—	—	—	—	—	<0.10	32.3	38.7	43.6	64.1	<0.10	58.7	74.3	88.6	
	Ca (mg/l)	—	—	—	—	—	640	600	540	680	680	640	710	710	820	740
セルロース分解率(%)	pH	—	—	—	—	—	12.5	12.6	12.5	12.4	12.3	12.5	12.6	12.5	12.4	12.3
	セルロース分解率(%)	—	—	—	—	—	<0.1	3.1	3.5	3.4	4.3	<0.1	5.7	6.4	6.3	6.9

*: ISA濃度から換算したTOC

固液比: 10g/1000ml
 2回/週の頻度で振とうする。
 サンプル量: 20ml/回
 サンプル時にpHが低下している場合、NaOHで再調整する。
 固液分離: 0.45 μm PTFEフィルター

その他



※分析以外はArガス雰囲気(雰囲気制御グローブボックス内)で行う。

図3.1-1 セルロース分解試験のフロー

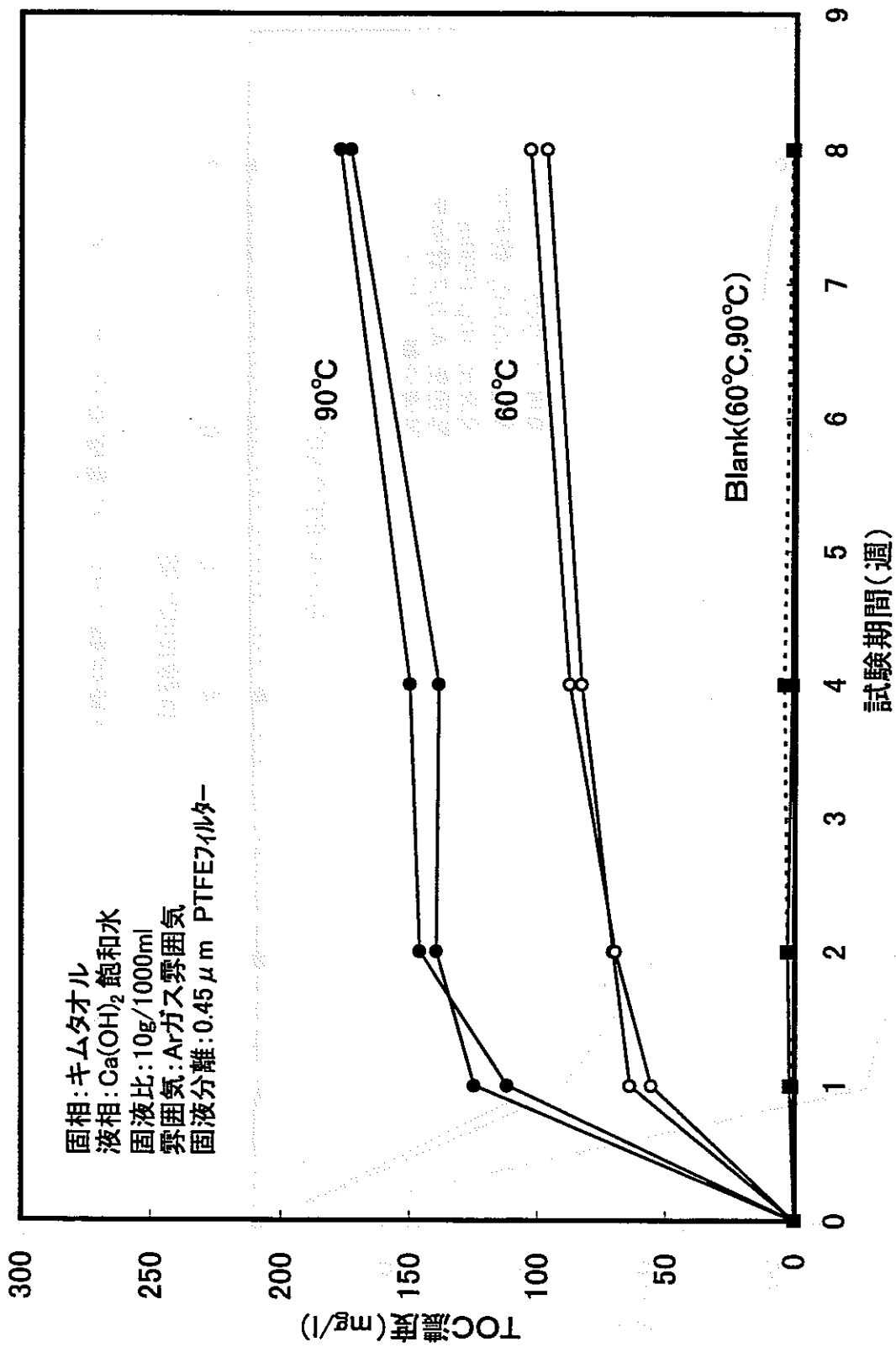


図 3.1-2 セルロース分解試験でのTOC濃度変化(キムタオル)

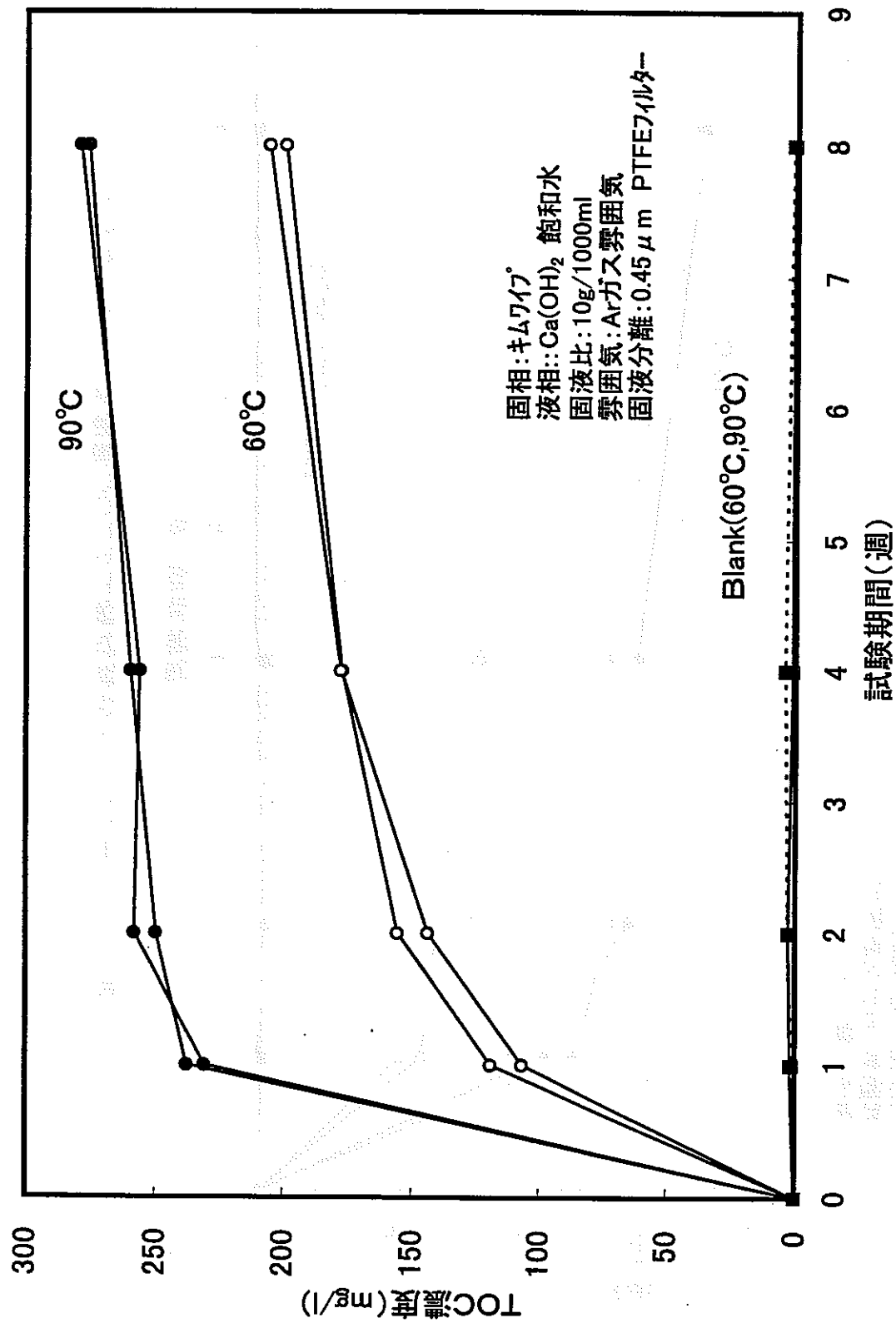


図 3.1-3 セルロース分解試験でのTOC濃度変化(キムワイフ)

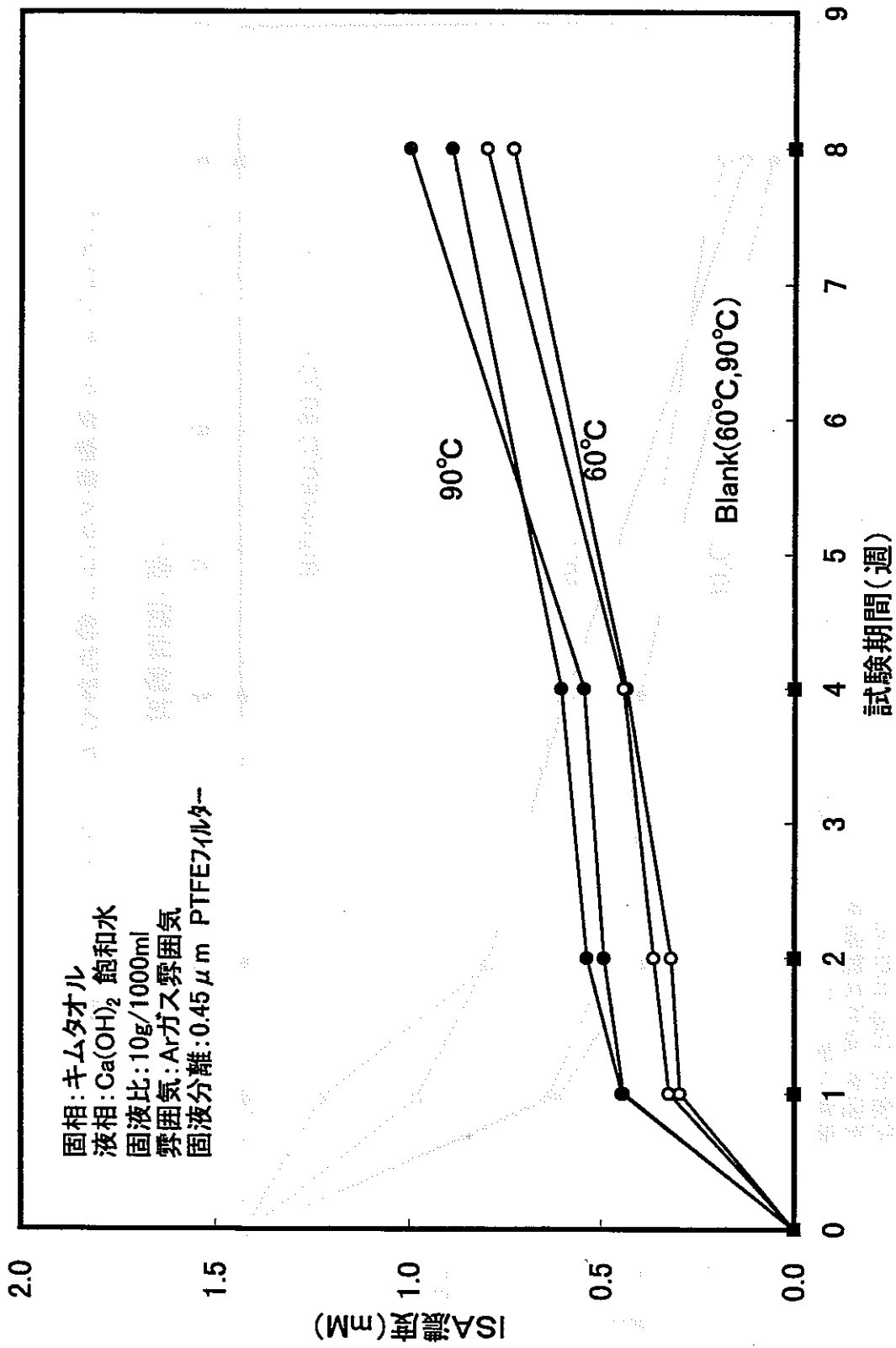


図 3.1-4 セルロース分解試験でのISA濃度変化(キムタオル)

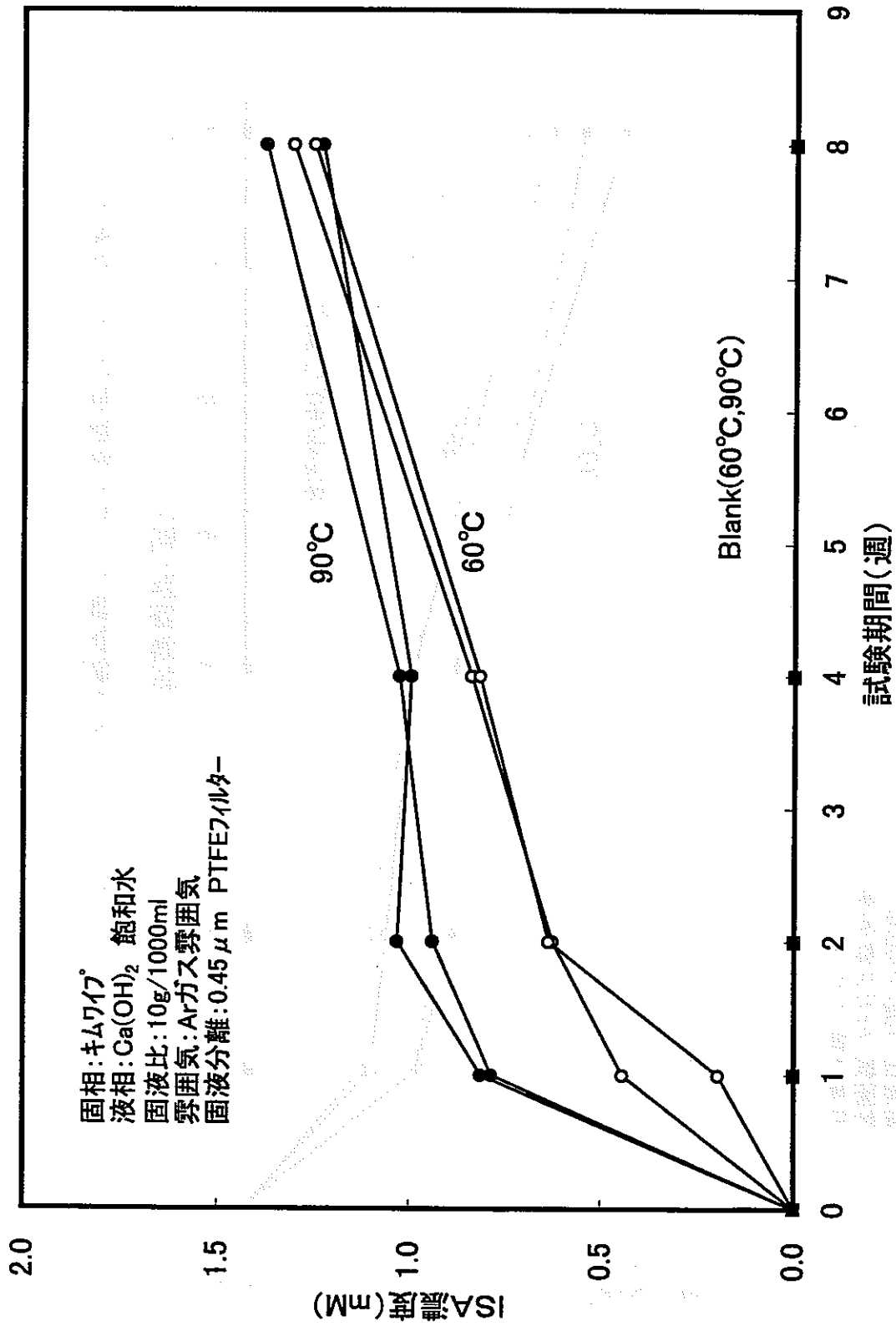


図 3.1-5 セルロース分解試験でのISA濃度変化(キムワイプ)

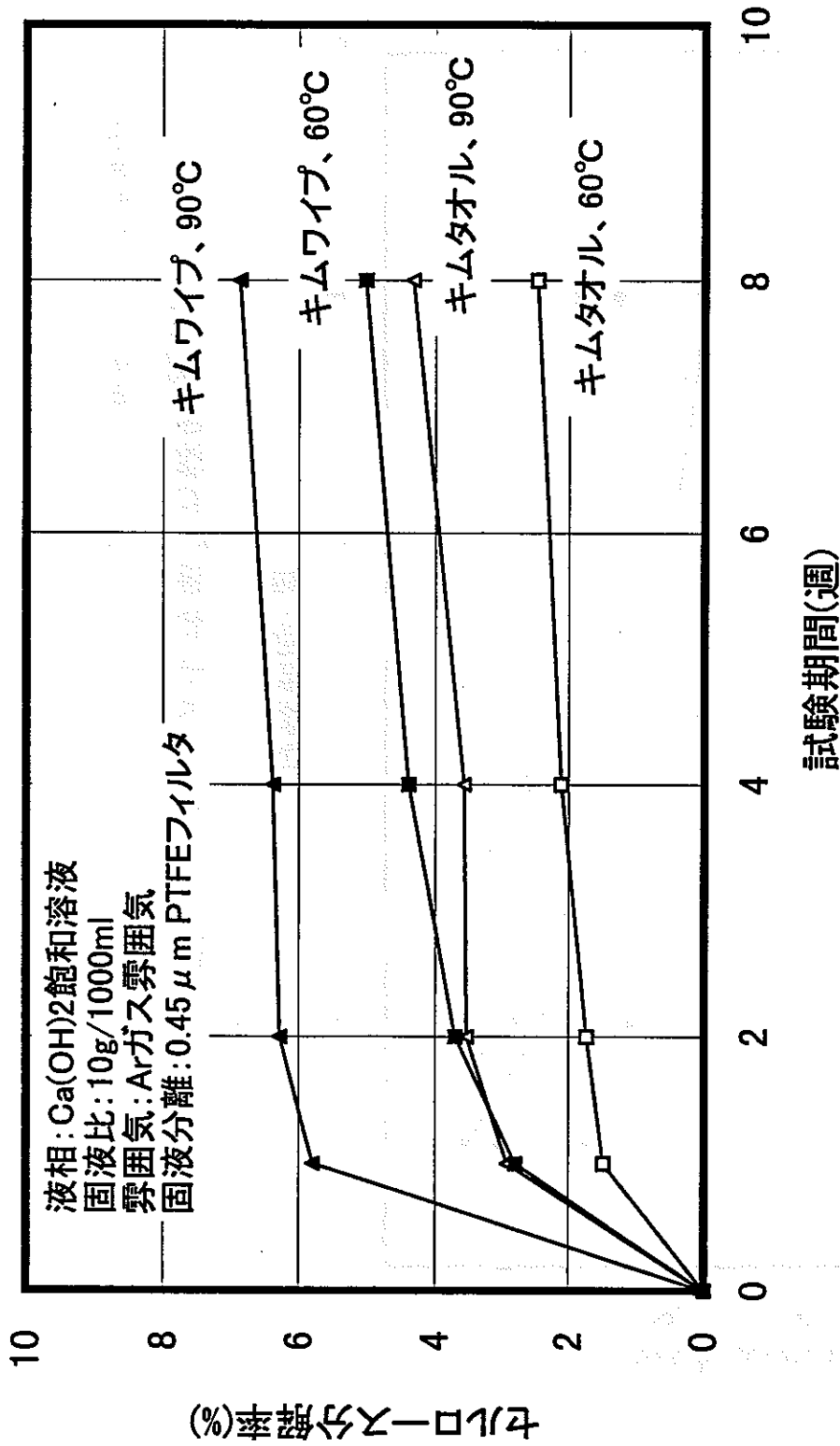


図3.1-6 セルロース分解率※の経時変化

※セルロース分解率(%) = $\frac{\text{試験液中の全有機炭素量 (mg)}}{\text{供試セルロースの炭素含有量 (mg)}} \times 100$

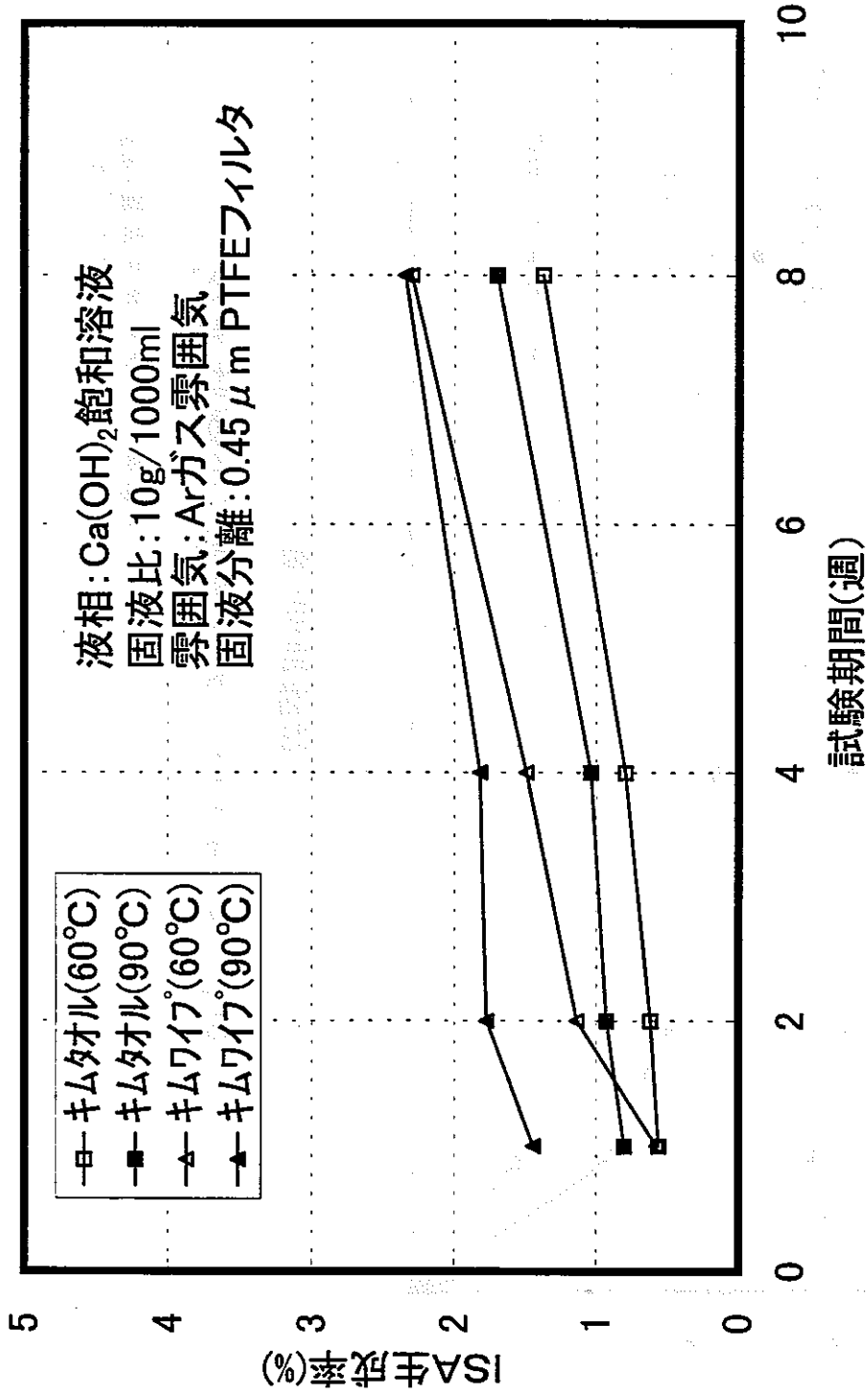


図 3.1-7 ISA生成率※の経時変化

$$\text{※ISA生成率(\%)} = \frac{\text{試験液中のISAの重量(mg)}}{\text{供試セルロースの重量(mg)}} \times 100$$

3.2 イソサッカリン酸 (ISA) のアルカリ分解試験

3.2.1 目的

セルロース系有機物の分解生成物であるイソサッカリン酸 (ISA) の、アルカリ条件下 ($\text{Ca}(\text{OH})_2$ 飽和溶液) での分解挙動を調査することを目的とする。

3.2.2 試験方法及び試験条件

試験のフローを図3.2-1に、試験条件を表3.2-1に示す。分析以外の試験は、すべて低酸素雰囲気 (雰囲気グローブボックス内、酸素濃度 $< 5 \text{ ppm}$) で行った。試料のTOC、pH及びISA濃度の分析はセルロース分解試験と同様の方法で行った。

3.2.3 試験結果

表3.2-3に試験結果を示す。TOC濃度、ISA濃度、pHについては、いずれの場合も試験期間中に変化がほとんど見られない。図3.2-2には、90℃での各試験期間のISA濃度測定クロマトグラムを示す。保持時間7.5分付近のピークがISAのピークである。試験期間によらずクロマトグラムの形状がほぼ同一であることから、ISAの分解が起こっていないと考えられる。

3.2.4 考察

試験期間8週間の間、試験溶液中のTOC濃度、ISA濃度は変化しなかった。また、ISA濃度測定時のクロマトグラムおよび分子量測定クロマトグラムにも変化が見られなかったことから、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 飽和溶液中でISAは分解しないと考えられる。

3.2.5 まとめ

ISAの $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 飽和溶液中での分解を調べた結果、ISAの分解は見られなかった。

表3.2.-1 ISA分解試験の試験条件

浸漬液	Ca(OH) ₂ 飽和水(1000ml/容器)
雰囲気	Arガス雰囲気(酸素濃度<5ppm)
温度	60°C、90°C
ISA初期濃度	Blank(0.0mM)、0.8E-3m(0.8mM)
サンプリング時期	1週間、2週間、4週間、8週間
分析項目	TOC濃度、ISA濃度、分子量分布、Ca濃度、pH
その他	2回/週の頻度で振とうする。 サンプリング量:20ml/回 サンプリング時にpHが低下している場合は、NaOHで再調整する。 固液分離:0.45μmPTFEフィルター

表3.2-2 ISA分解試験の結果

浸漬液		Ca(OH) ₂ 飽和水(1000ml/容器)																				
雰囲気		Arガス雰囲気(酸素濃度<5ppm)																				
温度		60°C									90°C											
ISA初期濃度		Blank<0.0mM>									0.8E-3M(O.8mM)											
サンプリング時期		開始時	1週間	2週間	4週間	8週間	開始時	1週間	2週間	4週間	8週間	開始時	1週間	2週間	4週間	8週間	開始時	1週間	2週間	4週間	8週間	
再 現 性 1	TOC (mg/l)	0.1	1.3	2.7	4.0	1.3	58.6	59.6	59.2	59.2	58.5	0.1	1.9	2.6	1.1	0.9	62.3	62.8	63.1	63.2	63.1	63.1
	ISA (mM)	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10	0.89	0.74	0.84	0.91	0.80	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10	0.89	0.91	0.93	0.91	0.90	0.90
	TOC* (mg/l)	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	64.1	53.5	60.5	65.8	57.9	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	64.1	65.4	67.3	65.8	64.7	64.7
	Ca (mg/l)	640	550	530	510	560	680	520	610	620	640	640	380	370	550	520	680	350	290	530	680	680
	pH	12.5	12.6	12.6	12.5	12.6	12.5	12.5	12.6	12.3	12.5	12.5	12.5	12.6	12.5	12.3	12.5	12.5	12.5	12.5	12.4	12.4
再 現 性 2	TOC (mg/l)	—	—	—	—	—	62.3	63.1	63.0	63.3	62.8	—	—	—	—	—	63.0	63.5	63.2	63.2	63.7	63.7
	ISA (mM)	—	—	—	—	—	0.89	0.80	0.92	0.98	0.90	—	—	—	—	—	0.89	0.93	0.94	0.95	0.85	0.85
	TOC* (mg/l)	—	—	—	—	—	64.1	57.6	66.0	70.4	64.8	—	—	—	—	—	64.1	67.3	67.6	68.1	61.0	61.0
	Ca (mg/l)	—	—	—	—	—	680	540	580	570	630	—	—	—	—	—	680	450	410	420	630	630
	pH	—	—	—	—	—	12.5	12.5	12.5	12.4	12.5	12.5	—	—	—	—	12.5	12.5	12.5	12.5	12.4	12.3

*:ISA濃度から換算したTOC

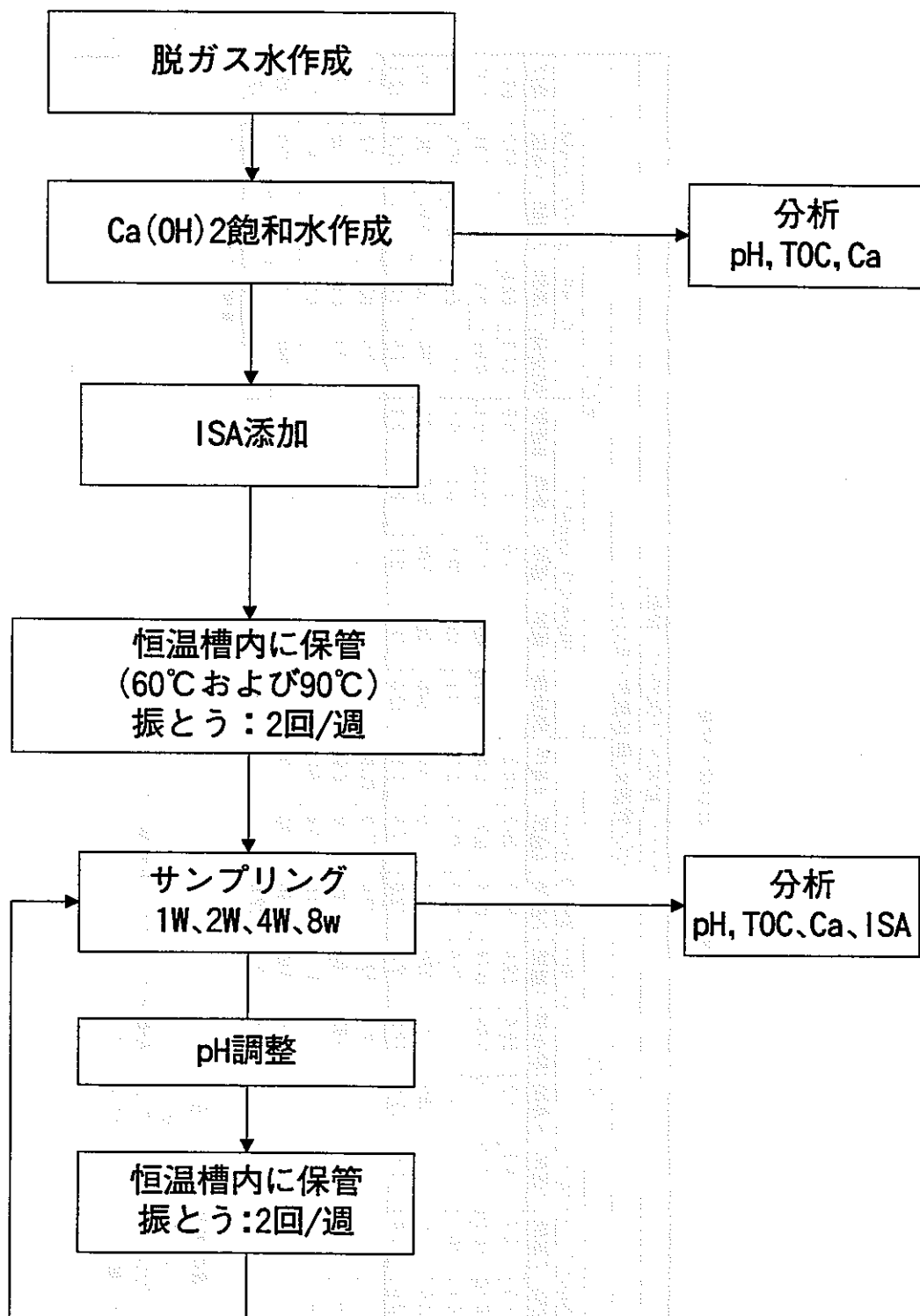
2回/週の頻度で振とうする。

サンプリング量:20ml/回

サンプリング時にpHが低下している場合は、NaOHで再調整する。

固液分離:0.45μmPTFEフィルター

その他



※分析以外はArガス雰囲気(雰囲気制御グローブボックス内)で行う。

図3.2-1 ISA分解試験のフロー

*** 70717-94 ***
mAbs

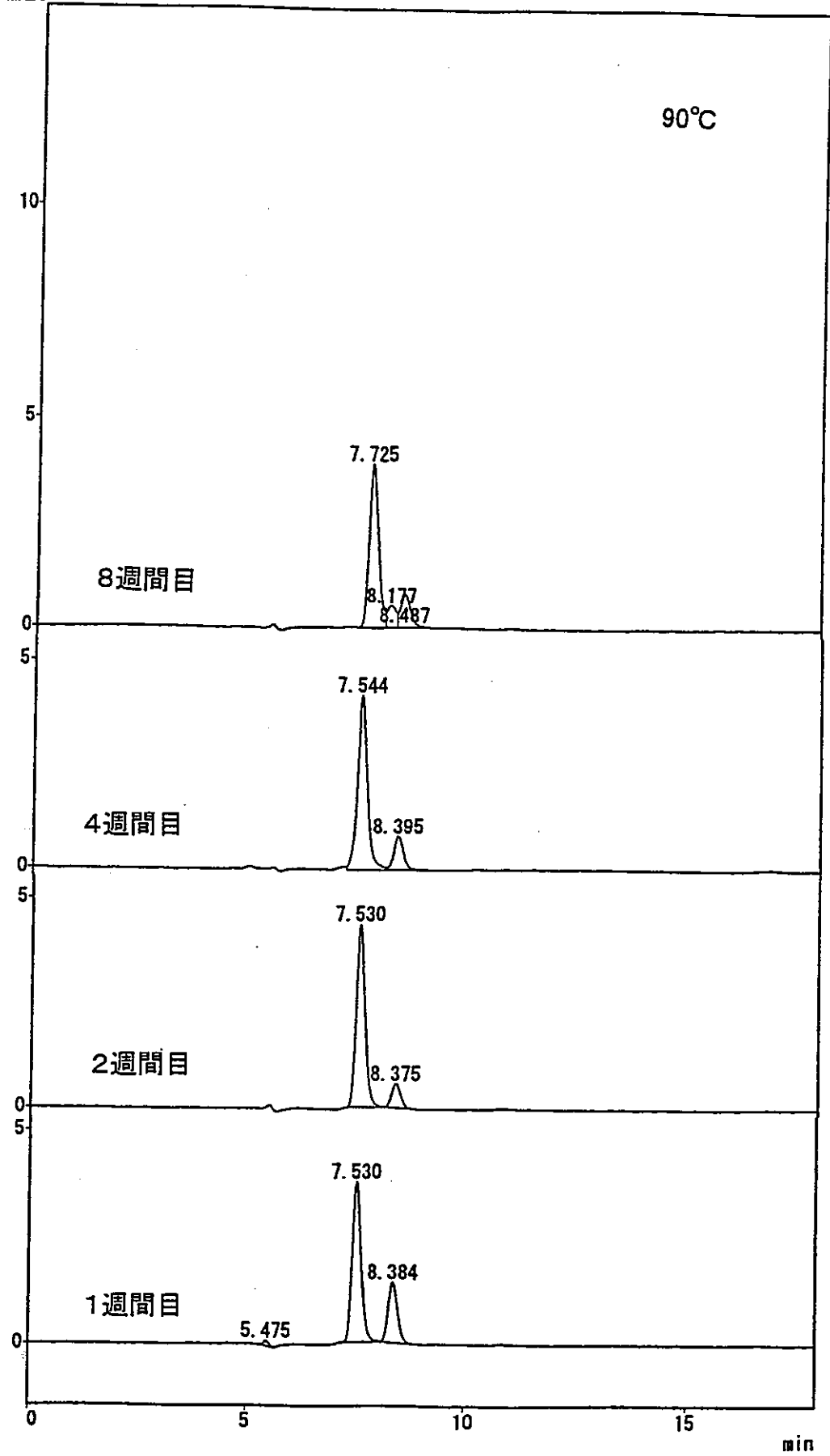


図3.2-2 I S A分解試験後のH P L C分析チャート

4. セルロース系有機物の分解生成物と核種の相互作用の調査

4.1 イソサッカリン酸 (ISA) 共存下でのAm-241の溶解確認試験

4.1.1 目的

セルロース系有機物のアルカリ分解生成物と核種の相互作用を検討するため、イソサッカリン酸 (ISA) 共存下でのAm-241の溶解性を確認することを目的とする。

4.1.2 試験方法および試験条件

試験のフローを図4.1-1に、試験条件を表4.1-1に示す。

分析以外の試験は、すべて低酸素雰囲気 (雰囲気グローブボックス内) で行った。

4.1.3 試験結果

試験結果を表4.1-2に示す。

試験期間3週間のAm-241濃度をISA濃度に対してプロットした結果を図4.1-2に示す。Am-241濃度は、ISA濃度が $1\text{E-}5\text{M}$ 程度から上昇をはじめ、 $1\text{E-}3$ 以上ではほぼ一定の値を示した。

4.1.4 考察

Dhanpat Raiらは、ISAが共存しない $\text{pH} > 11$ 溶液中でのAmの溶解度を約 $1\text{E-}10\text{M}$ と報告している³⁾。本試験では、ISA濃度 $1\text{E-}4\text{M}$ 以下でAm濃度が $1\text{E-}10\text{M}$ 以下となっており、Amが試験容器に吸着した可能性が考えられる。一方、ISA濃度 $1\text{E-}4\text{M}$ 以上ではAm濃度が $1\text{E-}10\text{M}$ 以上でありISAによってAm溶解度が増加したものと考えられる。

4.1.5 まとめ

$\text{Ca}(\text{OH})_2$ 飽和溶液中のAm-241濃度は、ISA濃度が $1\text{E-}5\text{M}$ 程度以上で影響を受け、ISA濃度 $1\text{E-}3\text{M}$ までISA濃度とともに増加した。本試験から、Am沈殿が生じない条件でセメントへの吸着試験を行うための初期Am濃度は、ISA濃度が0, $1\text{E-}4\text{M}$ および $1\text{E-}2\text{M}$ の場合、それぞれ、 $4\text{E-}12\text{M}$ 、 $5\text{E-}11\text{M}$ および $1\text{E-}9\text{M}$ とすればよいことが分かった。

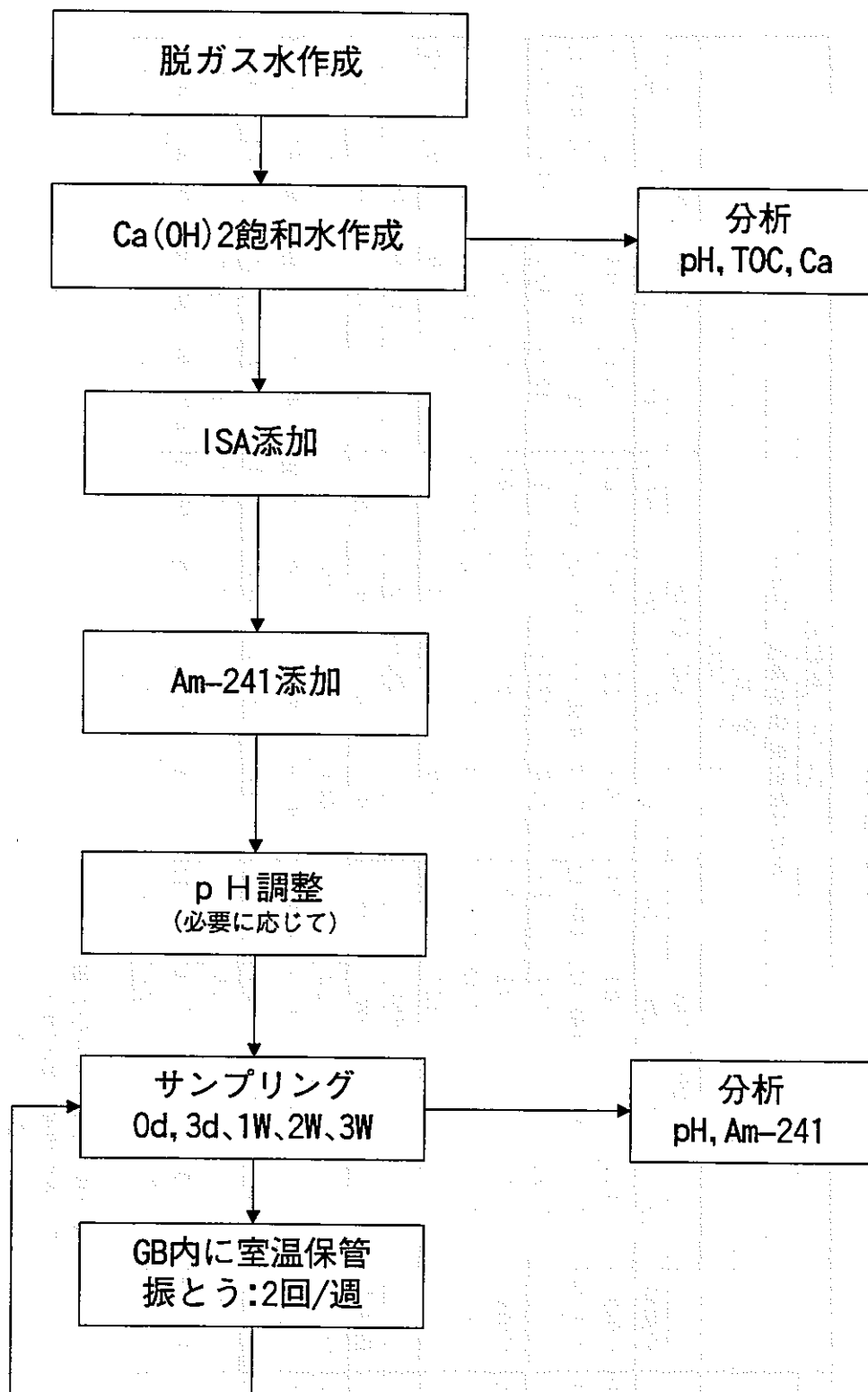
³⁾ Dhanpat Rai, R. G. Strickert, et. al., "Am(III) Hydrolysis Constants and Solubility of Am(III) Hydroxide", Radiochimica Acta 33, 201-206(1983)

表4.1-1 溶解確認試験の試験条件

浸漬液	Ca(OH) ₂ 飽和水
雰囲気	Arガス雰囲気(酸素濃度<5ppm)
温度	室温
²⁴¹ Am初期濃度(mol/l)	1.0E-08
ISA初期濃度(mol/l)	0、1E-6M、1E-5M、1E-4M、1E-3M、1E-2M
サンプリング時期	3d、1週間、2週間、3週間
分析項目	Am濃度、pH
その他	固液分離: 10000MWCO(限外ろ過) 2回/週の頻度で振とうする。 サンプリング量5ml/回

表4.1-2 溶解確認試験の結果

浸漬液		Ca(OH) ₂ 飽和水												
雰囲気		Arガス雰囲気(酸素濃度<5ppm)												
温度		室温												
241 Am初期濃度		1.0E-08M												
ISA初期濃度		0.0E+00M				1.0E-06M				1.0E-05M				
サンプルリング時期		3d	1W	2W	3W	3d	1W	2W	3W	3d	1W	2W	3W	
分	再	初期値	11099.7	0.3	0.1	0.1	0.3	0.2	0.1	0.1	0.3	0.3	0.2	0.2
	現	Am (Bq/ml)	1.1E-08	9.4E-12	4.6E-12	3.8E-12	8.7E-12	6.5E-12	4.4E-12	3.5E-12	1.1E-11	9.0E-12	7.2E-12	6.2E-12
析	1	pH	11.9	12.1	12.1	12.2	12.0	12.2	12.2	12.1	12.0	12.1	12.1	12.2
	再	初期値	11099.7	0.4	0.2	0.2	0.5	0.2	0.2	0.2	0.4	0.2	0.2	0.1
分	再	Am (Bq/ml)	1.1E-08	7.3E-12	6.7E-12	6.2E-12	1.7E-11	7.3E-12	7.0E-12	6.3E-12	1.5E-11	8.0E-12	6.8E-12	4.5E-12
	現	Am (mol/l)	11.9	12.1	12.1	12.1	12.0	12.1	12.1	12.2	12.0	12.0	12.0	12.2
分	再	初期値	11099.7	4.4	2.6	2.1	164.1	129.9	113.5	92.3	162.7	55.7	60.9	59.0
	現	Am (Bq/ml)	1.1E-08	1.4E-10	8.4E-11	6.8E-11	5.4E-09	4.3E-09	3.7E-09	3.0E-09	5.3E-09	1.8E-09	2.0E-09	1.9E-09
析	1	pH	12.0	12.1	12.1	12.2	12.0	12.2	12.2	12.1	12.0	12.1	12.1	12.1
	再	初期値	11099.7	6.2	4.1	3.5	156.1	122.6	105.2	91.4	189.6	56.5	61.1	59.3
分	再	Am (Bq/ml)	1.1E-08	1.4E-10	1.2E-10	7.7E-11	5.1E-09	4.0E-09	3.4E-09	3.0E-09	6.2E-09	1.8E-09	2.0E-09	1.9E-09
	現	Am (mol/l)	12.0	12.2	12.2	12.1	12.0	12.1	12.1	12.2	12.0	12.1	12.1	12.1
その他		固液分離:10000MWCO(限外ろ過) 2回/週の頻度で振とうする。 サンプルリング量5ml/回 サンプル数(6)×再(2)=12												



※分析以外はArガス雰囲気(雰囲気制御グローブボックス内)で行う。

図4.1-1 Am-241の溶解確認試験のフロー

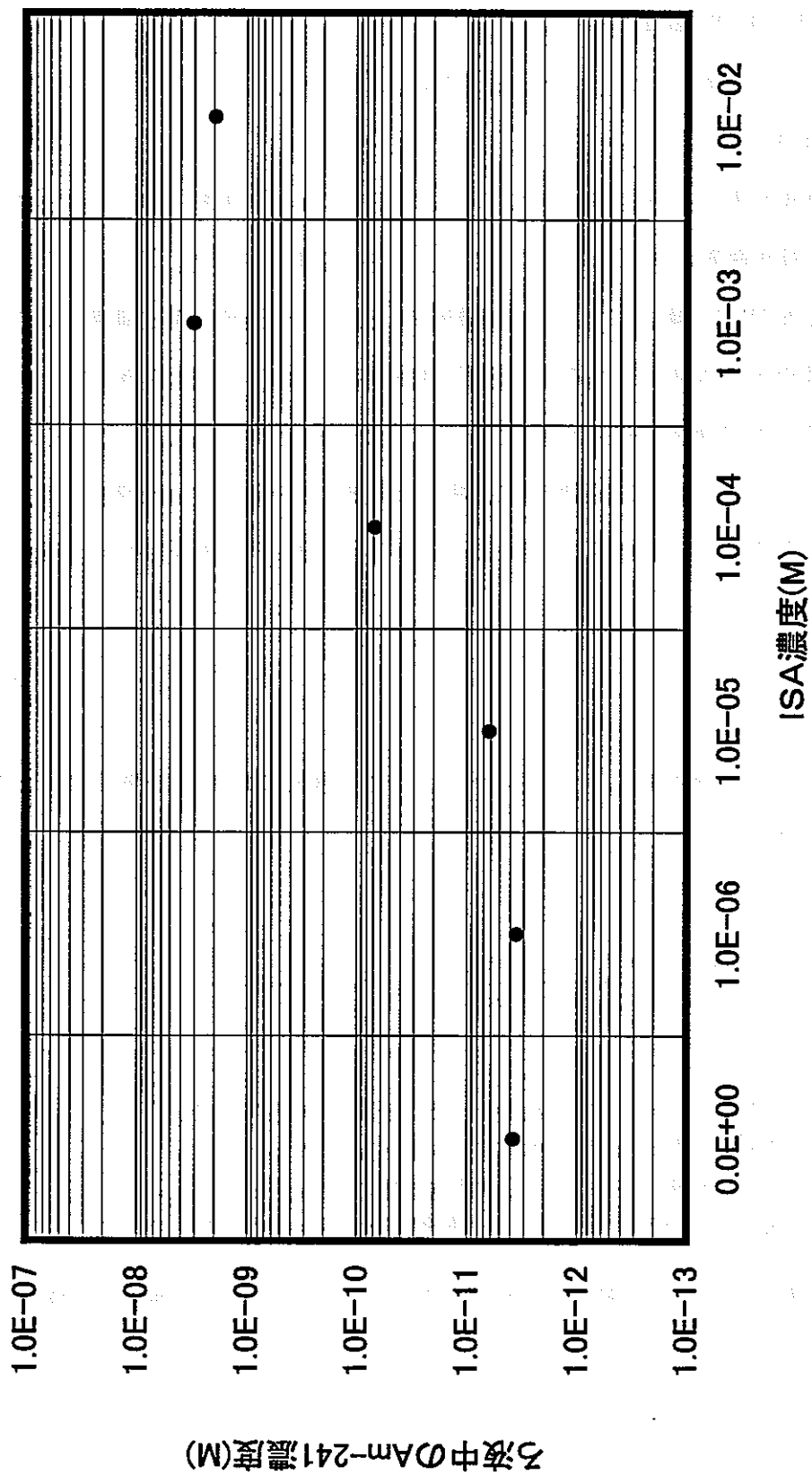


図 4.1-2 ISA共存下でのAm-241濃度

4.2 イソサッカリン酸 (ISA) 共存下でのAm-241のセメントへの吸着試験

4.2.1 目的

ISA共存下でのAm-241のセメントへの吸着現象を把握することを目的とする。

4.2.2 試験方法及び試験条件

試験のフローを図4.2-1に、試験条件を表4.2-1に示す。

4.2.3 試験結果

試験結果を表4.2-2及び表4.2-3に示す。ISAの共存の有無に係わらず溶液中のAmは検出限界以下であり、すべてセメントに吸着していた。

固液比2g/20mlの場合、ISA初期濃度が1.0E-2Mでは浸漬期間2週間後のISA濃度は約1E-3Mであり、Amの溶解確認試験結果からは、このISA濃度においてAmの溶解性はISAの有意な影響を受けていることが示唆されている。しかしながら、吸着試験では、よりISA濃度が低い場合と同様に、ろ液中のAm濃度は検出限界以下であり、ISA共存下でもAmがセメントに選択的に吸着される現象が見られた。

4.2.4 考察

(1) ISAのセメントへの吸着

L. R. Van Loonらは、ISAのセメントへの吸着が4.2-1式で表されると報告している³⁾

$$[ISA]_{sorbed} = \frac{K_1 q_1 (ISA)_{eq}}{1 + K_1 (ISA)_{eq}} + \frac{K_2 q_2 (ISA)_{eq}}{1 + K_2 q_2 (ISA)_{eq}} \dots \dots (42-1)$$

ここで、

$[ISA]_{sorbed}$: セメントに吸着されたISAのモル数(mol/kg)

$(ISA)_{eq}$: 吸着平衡後の液相ISA濃度(mol/l)

q_1, q_2 : 吸着サイト1および2の吸着容量(mol/kg), $q_1 = 01, q_2 = 017$

K_1, K_2 : 吸着サイト1および2の吸着係数(l/mol), $K_1 = 1730, K_2 = 12$

本試験結果を上記文献値と比較して図4.2-2に示す。図中の曲線が文献値で

³⁾ L. R. Van Loon et. al., "Sorption of Isosaccharinic Acid, a Cellulose Degradation Product, on Cement", Environ. Sci & Technol. Vol.31, No.4(1997)

あり、黒い点が本試験の測定値である。なお、 $(ISA)_{eq}$ として、試験期間2週間のISA濃度を用い、 $[ISA]_{sorbed}$ は、4.2-2式を用いて算出した。

$$[ISA]_{sorbed} = \frac{[(ISA)_{in} - (ISA)_{eq}]V}{m} \dots \dots \dots (4.2-2)$$

ここで、 $(ISA)_{in}$: 試験開始時の液相ISA濃度(mol/l)
V : 液相の体積(l)
m : セメントの重量(kg)

$[ISA]_{sorbed}$ が $1.5E-4$ の場合を除くと、本試験結果は文献値とほぼ一致している。

(2) Amのセメントへの吸着

L. Van Loonら⁴⁾は、EuおよびThの長石への吸着に及ぼすISAの影響を調べて、ISA濃度が $1E-3M$ 以上で分配係数が低下することを報告している。

本試験における試験後ISA濃度とAm-241の分配係数を表4.2-4に示す。ISA濃度 $1E-3M$ の場合でも液相中のAm-241の濃度は、検出限界($8E-13M$)以下(分配係数 $>1200ml/g$ 以上)であり、ISAの影響は見られなかった。

4.2.5 まとめ

ISA存在下でのAm-241のセメントへの吸着試験を行い以下のことが分かった。

- ① ISAは、セメントに吸着する。吸着の傾向は文献値と類似していた。
- ② ISAが $1E-3M$ 存在する条件においても、吸着試験におけるAm濃度は検出限界以下($0.02[Bq/mL]$)であった。

⁴ L. Van Loon et. Al., "Waste Management R+D Progress Report Sep. 1995 to Aug. 1996", PSI/AN-44-96-08(1996)p7-1~p7-12

表4.2-1 セメントへの吸着試験の試験条件

浸漬液	Ca(OH) ₂ 飽和水
温度	室温
雰囲気	Arガス雰囲気(酸素濃度<5ppm)
セメント量(g)/浸漬液量(ml)	2g/20ml, 12g/20ml
ISA初期濃度	0, 1E-4M, 1E-2M
²⁴¹ Am初期濃度	上記ISA濃度において溶解している濃度 ISAなしの場合4E-12M以下、ISA=1E-4では5E-11M以下、 また、ISA=1E-2では1E-9M以下で試験を開始する
浸漬期間	3日、1週間、2週間
分析項目	Am濃度、TOC濃度、ISA濃度、Ca濃度、pH
その他	固液分離:10000MWCO(限外ろ過) 2回/週の頻度で振とうする。

表4.2-4 ISA濃度とAm-241のセメントへの分配係数

2週間浸漬後の 液相中のISA濃度 (mol/L)	Am-241のセメント粉末末への 分配係数 (mL/g)
0	> 50
1E-5	> 700
1E-3	> 12000

表4.2-2 セメントへの吸着試験結果(固液比=2g/20mL)

浸漬液		Ca(OH) ₂ 飽和水中												
温度		室温												
雰囲気		Arガス雰囲気(酸素濃度<5ppm)												
セメント量/浸漬液量		2g/20ml												
ISA初期濃度(M)		0.0E+00					1.0E-04							
²⁴¹ Am初期濃度(M)		4.0E-12					5.0E-11							
浸漬期間		初期値		3日	1週間	2週間	初期値	3日	1週間	2週間	初期値	3日	1週間	2週間
再現性	Am (Bq/ml)	0.25	< 0.02	< 0.02	< 0.02	< 0.02	1.29	< 0.02	< 0.02	< 0.02	31.20	< 0.02	< 0.02	< 0.02
	Am (mol/l)	8.1E-12	< 7.4E-13	< 7.4E-13	< 7.1E-13	< 7.1E-13	4.2E-11	< 7.4E-13	< 7.4E-13	< 7.1E-13	1.0E-09	< 7.6E-13	< 7.6E-13	< 7.6E-13
	TOC (mg/l)	0.3	6.8	8.5	8.7	8.7	8.9	9.0	9.0	9.0	860.6	205.0	67.9	58.7
	ISA (mM)	—	—	—	—	—	0.08	< 0.01	< 0.01	< 0.01	8.55	2.80	1.24	1.07
	ISA* (mM)	—	—	—	—	—	0.08	0.023	0.008	0.006	8.55	2.746	0.827	0.696
1	Ca (mg/l)	690	580	520	520	520	690	590	530	510	690	690	570	560
	pH	12.5	12.5	12.5	12.4	12.4	12.5	12.5	12.5	12.5	12.5	12.5	12.5	12.4
	Am (Bq/ml)	0.25	< 0.02	< 0.02	< 0.02	< 0.02	1.29	< 0.02	< 0.02	< 0.02	31.20	< 0.02	< 0.02	< 0.02
	Am (mol/l)	8.1E-12	< 7.4E-13	< 7.4E-13	< 7.1E-13	< 7.1E-13	4.2E-11	< 7.4E-13	< 7.4E-13	< 7.1E-13	1.0E-09	< 7.6E-13	< 7.6E-13	< 7.6E-13
	TOC (mg/l)	0.3	7.8	8.3	8.3	8.3	8.9	8.8	9.3	9.5	860.6	134.6	65.2	44.5
再現性	ISA (mM)	—	—	—	—	—	0.08	< 0.01	< 0.01	< 0.01	8.55	2.41	1.32	1.09
	ISA* (mM)	—	—	—	—	—	0.08	0.020	0.013	0.014	8.55	1.768	0.789	0.500
	Ca (mg/l)	690	580	520	520	520	690	600	540	520	690	660	560	540
	pH	12.5	12.5	12.5	12.5	12.5	12.5	12.5	12.5	12.4	12.5	12.5	12.5	12.4
	2	Am (mol/l)	8.1E-12	< 7.4E-13	< 7.4E-13	< 7.1E-13	< 7.1E-13	4.2E-11	< 7.4E-13	< 7.4E-13	< 7.1E-13	1.0E-09	< 7.6E-13	< 7.6E-13

*: TOC濃度から換算したISA

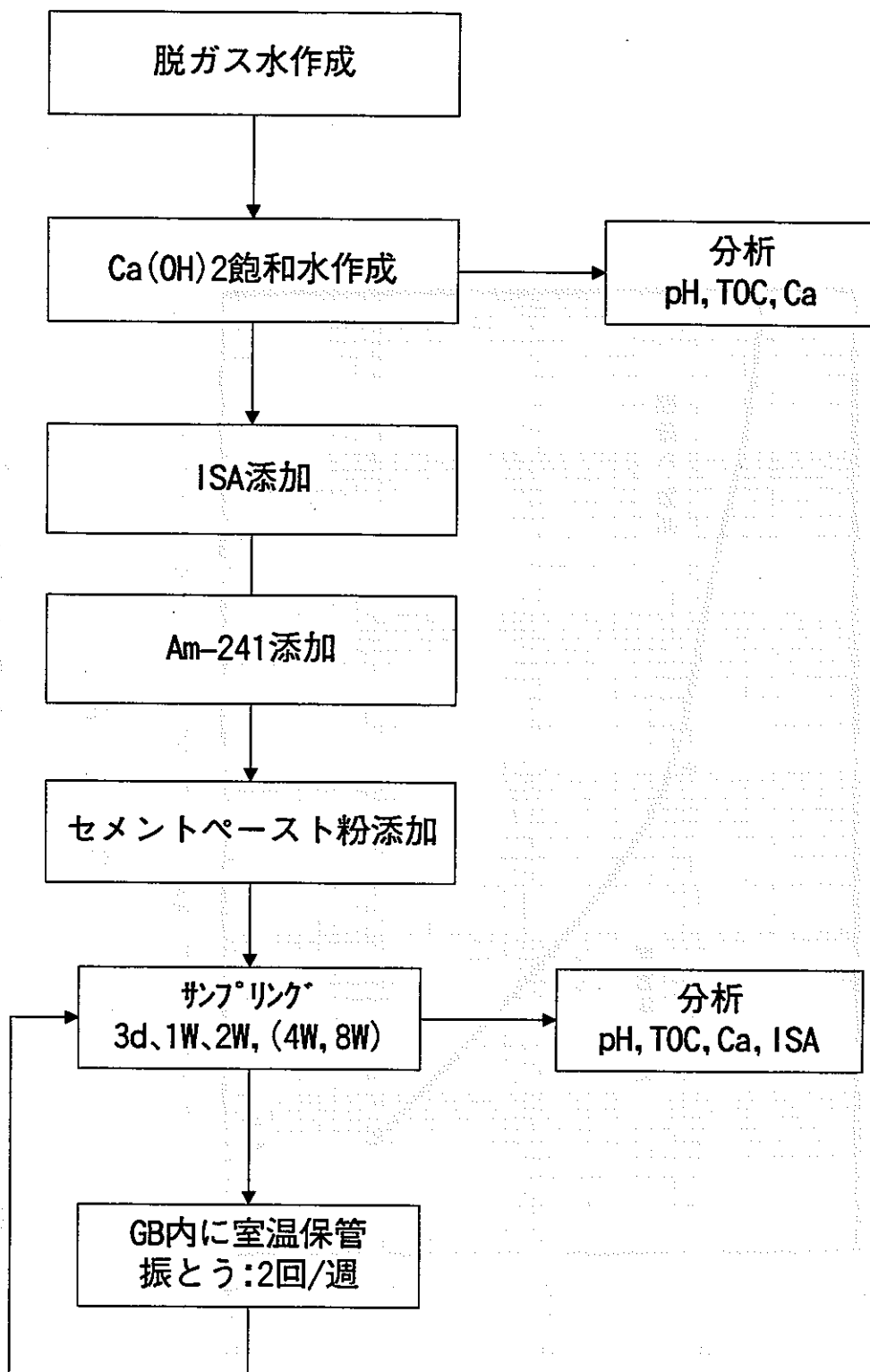
固液分離:10000MWCO(限外ろ過)
2回/週の頻度で振とうする。

その他

表4.2-3 セメントへの吸着試験結果(固液比=12g/20mL)

浸漬液		Ca(OH) ₂ 飽和水											
温度		室温											
雰囲気		Arガス雰囲気(酸素濃度<5ppm)											
セメント量/浸漬液量		12g/20ml											
ISA初期濃度(M)		0.0E+00					1.0E-02						
241 Am初期濃度(M)		4.0E-12					5.0E-11						
浸漬期間		初期値	3日	1週間	2週間	初期値	3日	1週間	2週間	初期値	3日	1週間	2週間
再 現 性	Am (Bq/ml)	0.25	< 0.02	< 0.02	< 0.02	1.29	< 0.02	< 0.02	< 0.02	31.20	< 0.02	< 0.02	< 0.02
	Am (mol/l)	8.1E-12	< 7.4E-13	< 7.4E-13	< 7.1E-13	4.2E-11	< 7.4E-13	< 7.4E-13	< 7.1E-13	1.0E-09	< 7.6E-13	< 7.6E-13	< 7.6E-13
	TOC (mg/l)	0.3	14.4	15.0	16.8	8.9	17.5	17.1	17.3	860.6	16.9	18.0	20.0
	ISA (mM)	—	—	—	—	0.08	< 0.01	< 0.01	< 0.01	8.55	< 0.01	< 0.01	< 0.01
	ISA* (mM)	—	—	—	—	0.08	0.031	0.021	0.007	8.55	0.024	0.034	0.045
分 析	Ca (mg/l)	690	280	200	180	690	300	180	160	690	340	200	190
	pH	12.5	12.5	12.5	12.4	12.5	12.5	12.5	12.5	12.5	12.5	12.5	12.4
	Am (Bq/ml)	0.25	< 0.02	< 0.02	< 0.02	1.29	< 0.02	< 0.02	< 0.02	31.20	< 0.02	< 0.02	< 0.02
	Am (mol/l)	8.1E-12	< 7.4E-13	< 7.4E-13	< 7.1E-13	4.2E-11	< 7.4E-13	< 7.4E-13	< 7.1E-13	1.0E-09	< 7.6E-13	< 7.6E-13	< 7.6E-13
	TOC (mg/l)	0.3	16.0	16.1	16.8	8.9	17.9	17.4	17.2	860.6	19.6	18.0	21.5
再 現 性	ISA (mM)	—	—	—	—	0.08	< 0.01	< 0.01	< 0.01	8.55	< 0.01	< 0.01	< 0.01
	ISA* (mM)	—	—	—	—	0.08	0.038	0.026	0.005	8.55	0.061	0.034	0.065
	Ca (mg/l)	690	320	200	170	690	280	190	160	690	330	210	190
	pH	12.5	12.5	12.5	12.5	12.5	12.5	12.5	12.4	12.5	12.5	12.5	12.4
	その他	*: TOC濃度から換算したISA											

固液分離: 10000MWCO(限外ろ過)
2回/週の頻度で振とうする。



※分析以外はArガス雰囲気(雰囲気制御グローブボックス内)で行う。

図4.2-1 Am-241のセメントへの吸着試験フロー

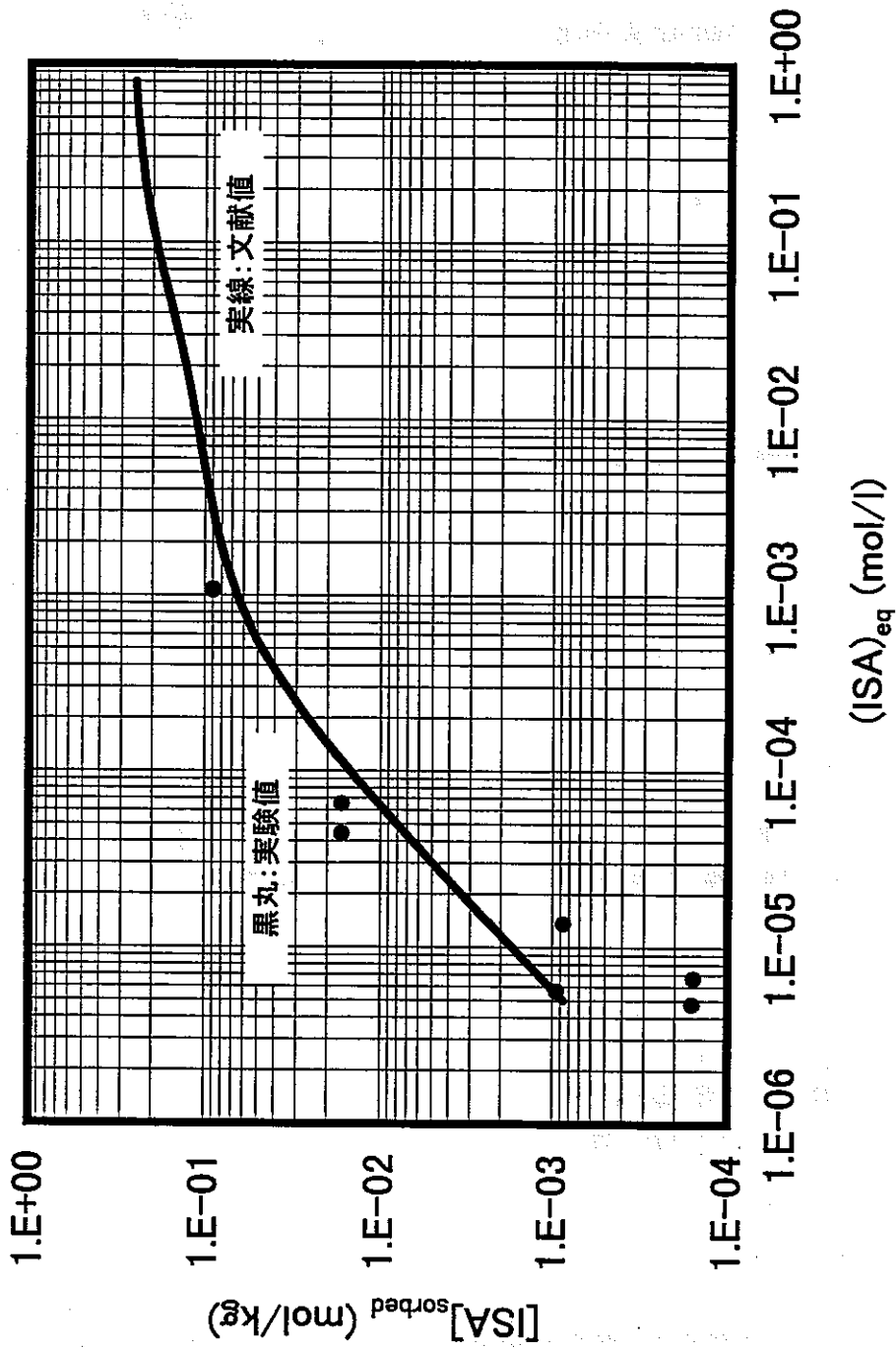


図4.2-2 ISAのセメントへの等温吸着曲線³⁾

3) L. R. Van Loon et. al., "Sorption of Isosaccharinic Acid, a Cellulose Degradation Product, on Cement", Environ. Sci & Technol. Vol.31, No. 4,(1997)

5. 性能評価への有機物影響予備解析

本項での実施項目である有機物影響評価のためのコードの改良とそれを用いた予備解析は、前項までの試験研究とは独立に進められている。

検討結果は報告書本編の添付4、5及び6に示されており、ここでは省略する。

6. まとめ

6.1 セルロースのアルカリ分解試験

セルロース系有機物の代表として、キムタオル及びキムワイプを選定し、これらのCa(OH)₂飽和溶液中での分解挙動を調べた結果、以下のことが分かった。

- ① キムタオル、キムワイプはCa(OH)₂溶液中で分解する。
- ② 分解液中のTOC濃度、ISA濃度とも、キムタオルよりキムワイプの方が高かった。
- ③ 試験液中のTOC濃度の増加速度は試験期間とともに低下したが、8週間では定常値には達しなかった。8週間時点でのセルロース分解率は、最大7%であった。
- ④ 8週間目の試験液中のTOCの34%～55%がISAであった。
- ⑤ 8週間目の試験液中のISA重量は、供試セルロース重量の1.4～2.3%であった。

6.2 ISAのアルカリ分解試験

ISAのCa(OH)₂飽和溶液中での分解を調べた結果、ISAの分解は見られなかった。

6.3 ISA共存下でのAm-241の溶解確認試験

Ca(OH)₂飽和溶液中のAm-241濃度は、ISA濃度が1E-5M程度以上で影響を受け、ISA濃度1E-3MまでISA濃度とともに増加した。本試験から、Am沈殿が生じない条件でセメントへの吸着試験を行うための初期Am濃度は、ISA濃度が0, 1E-4Mおよび1E-2Mの場合、それぞれ、4E-12M、5E-11Mおよび1E-9Mとすればよいことが分かった。

6.4 ISA共存下でのAm-241のセメントへの吸着試験

ISA存在下でのAm-241のセメントへの吸着試験を行い以下のことが分かった。

- ① ISAは、セメントに吸着する。吸着の傾向は文献値と類似していた。
- ② ISAが1E-3M存在する条件においても、吸着試験におけるAm濃度は検出限界以下(0.02[Bq/mL])であった。