

易溶性核種の挙動及びアスファルト の微生物分解挙動に関する研究

(動力炉・核燃料開発事業団 研究委託内容報告書)

1996年 3 月

財団法人 産業創造研究所

本資料の全部または一部を複写・複製・転載する場合は、下記にお問い合わせください。

〒319-1184 茨城県那珂郡東海村大字村松4番地49
核燃料サイクル開発機構
技術展開部 技術協力課

Inquiries about copyright and reproduction should be addressed to:
Technical Cooperation Section,
Technology Management Division,
Japan Nuclear Cycle Development Institute
4-49 Muramatsu, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki, 319-1184
Japan

© 核燃料サイクル開発機構 (Japan Nuclear Cycle Development Institute)

この資料は、関係者以外に開示されることを禁ずるものとして作成されたものであり、関係者以外に開示されることにより、関係者の利益に悪影響を及ぼすおそれがあるものと見做されています。関係者以外に開示された場合は、関係者への開示が関係者の利益に悪影響を及ぼすおそれがあるものと見做されています。また、関係者以外に開示された場合は、関係者への開示が関係者の利益に悪影響を及ぼすおそれがあるものと見做されています。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。

〒319-11 茨城県那珂郡東海村村松4-33

動力炉・核燃料開発事業団

東海事業所

技術開発推進部 技術管理室

易溶性核種の挙動及びアスファルトの微生物分解挙動に関する研究

九石正美*、池田泰久*、熊谷幹郎*、林 孔華**、川上 泰**

要 旨

TRU廃棄物には、地下水に対して溶けやすい長半減期核種のヨウ素129及び炭素14が含まれているものも存在するため、これらの核種の移行の遅延を期待できる緩衝材の検討を行った。また、TRU廃棄物の一つであるアスファルト固化体の長期耐久性評価の観点から地下水環境を想定した溶出特性の検討と微生物の存在による分解挙動について評価を行った。実施項目は以下の5項目である。

- (1) 処分環境（強還元及び高pH）での天然鉱物や無機イオン交換体への核種吸着実験
TRU廃棄物処分を想定した環境下において天然鉱物や無機イオン交換体へのヨウ素吸着実験を行った。その結果、ヨウ素吸着能のすぐれていたのは焼成したハイドロタルサイト（HT）であった。しかし、その吸着機構を検討した結果、予め地下水に含まれる炭酸イオンにより、吸着能が低下することが明らかになった。
- (2) 性能評価に使用できるヨウ素及び炭素の移行パラメータの検討
放射性ヨウ素及び炭素を含有するTRU廃棄物を処分した場合の処分システムの性能評価を行うためのヨウ素及び炭素の移行パラメータを調査した。
- (3) アスファルト固化体からのヨウ素の浸出挙動の検討
硝酸塩47.5%、CsI 2.5%を含む模擬アスファルト固化体を作製し、浸出試験を実施した。浸出液には、蒸留水系及び処分環境を模擬したpHが12程度の液を使用した。可溶性の塩は塩の種類に関係なく溶出し、本固化体は約30年で全量溶出すると推定された。また、アルカリ溶液中の溶出は蒸留水中より若干低かった。
- (4) アスファルトを最も劣化させ易い微生物の検討
分離した菌株と既存の菌株を用いて、好気条件下で微生物によるアスファルトの各面分とアスファルトそのものの分離実験を行った。その結果、好気条件下で微生物分解によってアスファルトが劣化され、培地中に粉末状のアスファルトを分離したことが分かった。また、嫌気条件下で硝酸が存在する時にモデル hidrocarbon が分解されることが実験で明らかになった。
- (5) アスファルトの微生物分解に関するシナリオの検討
微生物の生育環境、増殖に必要な栄養分、及び各バリアに対する影響を総合的に考察し、地層処分中に起こりうる生物学的なプロセスを追求した。これらの知見に基づいて、微生物によるアスファルト分解に関するシナリオを作成した。

* 本報告書は、(財)産業創造研究所が動力炉・核燃料開発事業団の委託により実施した研究内容結果である。

契 約 番 号：070D0280

事業団担当部課室：環境技術開発部 地層処分開発室 石川 博久

*：原子力化学工学センター、 **：生物学研究部

A Study on Behavior of Soluble Radioactive Species and Biodegradation of Bituminized
Radioactive Waste

Masami Sazarashi*, Yasuhisa Ikeda*, Mikio Kumagai*, Kong-hua Lin**, Yasushi Kawakami**

Some of TRU wastes are known to contain ^{129}I and ^{14}C nuclides which have long half-lives and are soluble in groundwater. Therefore, we have examined properties of buffer materials which are expected to be retarded migration of ^{129}I and ^{14}C nuclides, and studied leaching properties and biodegradation to assess durability of the bituminized TRU wastes. The results are summarized as follows:

(1) Adsorption experiments of I^- ions on natural minerals and inorganic ion exchangers under disposal environment (low Eh and high pH)

- Calcined hydrotalcite was found to have high adsorptivity to I^- ions.
- From adsorption mechanism, it is not expected that I^- ions are adsorbed selectively on the calcined hydrotalcite.

(2) Survey of parameters for migration behavior of ^{129}I and ^{14}C nuclides

- The Kd values for ^{129}I and ^{14}C nuclides measured under various conditions were examined to prepare data base for assessing the disposal systems.

(3) Leaching behavior of I^- ions from bituminized wastes

- Leaching experiments were carried out by using the bituminized samples containing nitrate (47.5 wt%) and CsI (2.5 wt%).

- Samples were immersed in distilled water or simulated solutions (pH = 12).

- All soluble salts were found to be leached easily from bituminized samples and suspected to be completely leached from the present samples during 30 years.

- When the samples were immersed in alkaline solutions, the leaching rate was found to be slightly slower than that in distilled water.

(4) Evaluation of biodegradation of bitumen by isolated and known microbes

- Biodegrading experiments by the isolated and known microbes under aerobic condition show that microorganisms able to degrade bitumen are ubiquitous.

- The surface of bitumen was attacked by microbes under aerobic condition and became bumpy. This resulted in accumulation of powdered bitumen in the culture medium.

- Aerobic degradation of bitumen by microbes resulted in formation of some metabolic product.

- In anaerobic cultures, the denitrifying activity of microbes on hydrocarbons was identified by cell growth, and measurement of the produced $^{15}\text{N}_2$ in denitrifying process was investigated.

(5) The scenarios of biodegradation of bitumen

- According to the kind of electron acceptors, the possible microbial processes were divided into aerobic process, denitrifying process, sulfate-reducing process and methane fermentation process.

- Under the environments of solidified bitumen that is disposed underground, degradation of bitumen by the above processes were discussed.

Work performed by Institute of Research and Innovation under contract with Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation.

Contract No. : 070D0280

PNC Liaison : Waste Technology Development Division, Geological Isolation Technology Section, Hirohisa Ishikawa.

*: IRI, Nuclear Chemistry and Chemical Engineering Center. **: IRI, Biotechnology Department.

目 次

1. まえがき	1
2. 易溶性核種の挙動に関する研究	3
2. 1 処分環境（強還元及び高pH）での 天然鉱物や無機イオン交換体への核種吸着試験	3
2. 1. 1 背景と目的	3
2. 1. 2 大気系ヨウ素吸着選択試験	3
2. 1. 3 地下水環境調製方法の検討	5
2. 1. 4 地下水環境下吸着材選択試験	8
2. 1. 5 ハイドロタルサイト（HT）のキャラクタリゼーション	9
(1) 概 論	9
(2) 試験用ハイドロタルサイトの焼成処理と再水和	14
2. 1. 6 地下水環境下における焼成HTのヨウ素吸着試験	20
(1) 焼成HTのKd経時変化	20
(2) 焼成HTの濃度依存性（低濃度）	21
(3) 焼成HTの濃度依存性（高濃度）	21
(4) 焼成HTの共存イオン効果	22
(5) 焼成HTのヨウ素の遅れ効果	23
(6) 焼成HTのヨウ素吸着性能の検討	24
2. 1. 7 焼成HTのヨウ素吸着機構検討	26
2. 1. 8 まとめ	27
2. 2 性能評価に使用できるヨウ素及び炭素の移行パラメータの検討	30
2. 2. 1 ヨウ素-129の収着に関する調査	30
2. 2. 2 炭素-14 の収着に関する調査	42
2. 3 アスファルト固化体からのヨウ素の浸出挙動の検討	45
2. 3. 1 アスファルト固化体に関する文献調査	45
(1) 固化体の調製法	45
(2) 核種浸出試験	47
(3) 核種の拡散試験	51

(4) アスファルトの膨潤性	52
(5) 加速浸出試験	56
2. 3. 2 固化体の調製方法	57
2. 3. 3 固化体のキャラクタリゼーション	61
2. 3. 4 浸出試験方法	68
2. 3. 5 浸出試験結果	69
2. 3. 6 まとめ	87
3. 微生物によるアスファルトの分解挙動に関する研究	88
3. 1 本研究の目的	88
3. 2 本研究の概要	88
3. 3 アスファルトを最も劣化させ易い微生物の検討	88
3. 3. 1 環境からアスファルト分解微生物の分離	88
3. 3. 2 アスファルトの成分分画	101
3. 3. 3 微生物によるアスファルトの各画分の分解実験と評価	106
3. 3. 4 微生物によるアスファルトの分解実験と アスファルトの表面変化の分析	115
3. 3. 5 Consortiumを作り出すための長期培養と代謝産物	127
3. 3. 6 嫌氣的微生物によるモデル炭化水素の分解	131
3. 4 アスファルトの微生物分解に関するシナリオの検討	139
3. 4. 1 処分環境下での微生物の活動を規定する環境条件	139
3. 4. 2 微生物活動により変化し得る環境因子	143
3. 4. 3 微生物によるアスファルト分解に至る過程	143
3. 5 まとめ	149
4. 放射性ヨウ素及び炭素の処理・処分研究委員会	151
4. 1 委員構成	151
4. 2 第1回委員会議事録	151
4. 3 第2回委員会議事録	155
5. あとがき	158
6. 参考文献	160

1. まえがき

TRU廃棄物には、地下水に対して溶けやすい長半減期核種のヨウ素129及び炭素14が含まれているものも存在し、これらの核種の移行の遅延を期待できる緩衝材の開発を行う。また、TRU廃棄物の一つであるアスファルト固化体の長期耐久性評価の観点から微生物の存在によるアスファルトの分解挙動について評価を行う。

実施項目は以下の5項目とする。

① 易溶性核種の挙動に関する研究

- (1) 処分環境（強還元及び高pH）での天然鉱物や無機イオン交換体への核種吸着実験
- (2) 性能評価に使用できるヨウ素及び炭素の移行パラメータの検討
- (3) アスファルト固化体からのヨウ素の浸出挙動の検討

② 微生物によるアスファルトの分解挙動に関する研究

- (1) アスファルトを最も劣化させ易い微生物の検討
- (2) アスファルトの微生物分解に関するシナリオの検討

それぞれの研究内容の概要を以下に示す。

① 易溶性核種の挙動に関する研究

- (1) 処分環境（強還元及び高pH）での天然鉱物や無機イオン交換体への核種吸着実験

昨年度吸着実験を実施した天然鉱物や無機イオン交換体の中でヨウ素を吸着しそうなものについて、TRU廃棄物処分を想定した環境下（強還元及び高pH）におけるヨウ素の吸着実験を行う。還元剤には亜二チオン酸ナトリウムを用い、pH調製についてはセメント材料の間隙水組成を想定し水酸化カルシウムを用いる。

なお、吸着能の高い試料については、XRD、FT-IR、SXFなどにより分析し、吸着機構を検討する。

- (2) 性能評価に用いるべきヨウ素及び炭素の移行パラメータの検討

放射性ヨウ素及び炭素を含有するTRU廃棄物を処分した場合の処分システムの性能評価を行うためのヨウ素及び炭素の移行パラメータを調査し、まとめる。

移行媒体として充填剤（セメント系材料等）、緩衝材（ベントナイト等）及び岩石（各種鉱物）とし、拡散係数及び分配係数を調査の対象とする。調査の結果や(1)の結果より性能評価に使用できる移行パラメータを検討する。

(3) アスファルト固化体からのヨウ素の浸出挙動の検討

放射性ヨウ素を含むTRU廃棄物の中で動燃東海再処理工場から発生するアスファルト固化体のヨウ素の浸出挙動を調べるために、ヨウ素をドープした模擬アスファルト固化体を作製する。その固化体を用いて浸出試験を実施し、ヨウ素の浸出挙動を検討する。その際、実アスファルト固化体中には、硝酸塩が固化体重量の40～50%程度含まれることに留意する。浸出液には、蒸留水系及び処分環境を模擬したpHが12程度の液を使用する。

(2) 微生物によるアスファルトの分解挙動に関する研究

(1) アスファルトを最も劣化させ易い微生物の検討

昨年度に引き続き既存株や環境中微生物を対象に、好気、嫌気の下でアスファルトを栄養源として最も活動しそうな微生物を実験により検討する。さらにアスファルトの分画成分のみと分画成分とp硝酸塩等が共存する場合とに分けて、微生物分解に伴う微量ガスの検出及び分画成分の劣化生成物の検出、定性定量のための実験手法を検討する。

(2) アスファルトの微生物分解に関するシナリオの検討

現在想定されているアスファルト固化体の処分場環境条件下において、現状の知見にて微生物によるアスファルト分解に関する処分シナリオの検討を行う。その場合、処分場操業期間及び閉鎖後に分けて微生物によるアスファルト分解に関する挙動を列挙し、評価シナリオ（案）を作成する。

2. 易溶性核種の挙動に関する研究

2.1 処分環境（強還元及び高pH）での天然鉱物や無機イオン交換体への核種吸着試験

2.1.1 背景と目的

昨年度までも、ヨウ素吸着材の開発を目的に実験研究を行って来ている。一般に、ヨウ素吸着能を持つ材料は少ない。また、ヨウ素と不溶性沈澱を作って、収着するような材料についても検討したが、地下水環境条件によってはその沈澱も分解する等の問題があること明らかになってきた。そこで、本年度は、実際に想定される地下水環境、特にTRU廃棄物をコンクリートサイロ内に処分する事を前提として、アルカリ間隙水中でのヨウ素吸着材のヨウ素吸着能について検討した。

2.1.2 大気系ヨウ素吸着材選択試験

後述する文献調査の結果、ハイドロタルサイト（以下HTと略す。）を焼成するとアニオン吸着能が高くなると言われている。そこで、2種類のHTを入手して、500℃で2時間焼成した試料を調製し、ヨウ素吸着試験を実施した。

試験方法は、従来より実施しているバッチ法で、試料0.2gに試験溶液20mlを添加し、試験期間中マグネチックスターラーで攪拌し続けた。試験期間終了後、pH、Eh等を測定し、所定のフィルタで固液分離して、分離液中のヨウ素濃度をICPで測定した。

<試料> (Run 1)

- ① ハイドロタルサイトA（公称： $Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$ ）

粉末状、比表面積A=58.7m²/g

- ② 空気雰囲気下でHT-Aを2時間500℃焼成

粉末状（100μm以下の凝集体）、比表面積A=191m²/g

- ③ ハイドロタルサイトB（公称： $2.5MgOAl_2O_3 \cdot xH_2O$ ）、粉末状

- ④ 空気雰囲気下でHT-Bを2時間500℃焼成、粉末状、比表面積A=169m²/g

<実験条件>

I⁻= 1.0×10^{-4} M（12.7ppm）に蒸留水で調製、L/S=100ml/g、浸漬期間8 days、0.45μmフィルタまたは分画分子量50,000（②）で固液分離

<結果>

試験結果を表2.1.1に示す。分配係数（Kd）は以下の式で計算した。

$$K_d (\text{ml/g}) = \frac{C_0 - C_t}{C_t} * V/S$$

ここで、 C_0 : 初期濃度、 C_t : 浸漬後の濃度、 V/S : 液固比とした。

HTは未焼成ではヨウ素を吸着しないが、500°Cで焼成するとヨウ素吸着能が著しく高くなることが明らかとなった。特に、焼成HT-Aの吸着能が高い。また、焼成HTでは溶液が、アルカリ性になることも特徴的である。

表2.1.1 ハイドロタルサイトの大気系ヨウ素吸着試験結果

Sample	固液分離時		溶液中濃度 (ppm)	Kd (ml/g)
	pH	Eh(mV)		
原液*	6.48	310	12.8	-
①	9.29	260	12.7	0.8
②	11.83	190	0.85	1410
③	8.73	270	13.0	0
④	11.27	230	1.44	789

* 試験液のヨウ素濃度とpH・Eh

次に、HTの構成成分の一つであるアルミナについて吸着試験を実施した。もう一つの構成成分であるMgOは、昨年度吸着試験を実施し、ある程度ヨウ素吸着能のあることを報告したのでここでは省略した。また、市販のHTであるIXE-710（東亜合成製）やHTではないが、同じ無機イオン交換体であり、昨年度の試験でヨウ素吸着能の認められたBi/Mg無機イオン交換体についても同様に加熱処理してヨウ素吸着試験を実施した。試験方法は前述と同様である。

<試料> (Run 2)

- ① α -アルミナ（和光特級試薬、粉末状）
- ② 塩基性活性アルミナ（MBCCK社製、63~200 μm ）
- ③ 酸性活性アルミナ（同上）
- ④ IXE-710（東亜合成製、粉末状）
- ⑤ 焼成IXE-710（500°C-2 hr）、比表面積 $A = 183 \text{ m}^2/\text{g}$
- ⑥ Bi/Mg無機イオン交換体（当研究所試作品、粉末状）、比表面積 $A = 77.1 \text{ m}^2/\text{g}$
- ⑦ 焼成Bi/Mg無機イオン交換体（500°C-2 hr）、粉末状

<実験条件>

ヨウ素濃度 $I^- = 1.0 \times 10^{-4} M$ (12.7ppm)、L/S=100ml/g、分画分子量50,000で限外濾過

<結果>

試験結果を表2.1.2に示す。ヨウ素吸着能の認められるのは、吸着能はやや低いですが、③酸性活性アルミナ、⑤焼成IXE-710、⑥Bi/Mg無機イオン交換体の3種類であった。市販のHTも加熱処理すれば、ヨウ素吸着能が認められた。一方、Bi/Mg無機イオン交換体は、焼成すると全くヨウ素吸着能がなくなることから、その吸着機構は全くHTとは異なると推定される。

表2.1.2 市販HT及び構成成分の大気系ヨウ素吸着試験結果

Sample	浸漬期間 (days)	固液分離時		溶液中濃度 (ppm)	Kd (ml/g)
		pH	Eh(mV)		
試験液	-	-	-	12.7	-
①	6	9.14	300	12.3	3
②	6	9.63	290	12.4	2
③	6	4.62	470	5.58	128
④	9	9.14	250	13.1	0
⑤	9	11.58	270	2.90	338
⑥	7	10.63	310	3.02*	337
⑦	7	10.56	310	13.4*	0

* 試験液のヨウ素濃度測定値 $I^- = 13.2 \text{ ppm}$

2.1.3 地下水環境調製方法の検討

(1) 背景と目的

昨年度までは、地下水環境を模擬するために、グローブボックスを用いてAr雰囲気とし、更に試料溶液に鉄粉を添加して、Ehを低下させていた。本法で問題となるのはセメント間隙水のようなアルカリ溶液では鉄粉が溶解し難く、Ehが低下しないことである。そこで、還元剤に亜ニチオン酸を用いた地下水環境の調製法について検討した。また、長期のヨウ素吸着実験を行えるように、長期間還元状態保つ方法についても検討した。

(2) Ar雰囲気酸素濃度

最初に、アクリル製グローブボックス（PNC SJ 4262 90-001参照）内の酸素濃度を測定した。使用機器は東レジルコニア式酸素計LC-750である。結果を以下に示す。

- ① 供給ArのO₂濃度：5 ppm
- ② Ar供給 5 ℓ/minグローブボックス内O₂濃度：50ppm
- ③ Ar供給 3 ℓ/minグローブボックス内O₂濃度：80ppm

Arの供給速度を低下すると酸素濃度が上昇することから、酸素の漏れ込みが考えられる。しかし、グローブやシール部を改良して酸素濃度をこれ以上低下させるのは現状では困難と考えられるので、この酸素濃度で地下水環境を模擬することを考えた。なお、グローブボックス内雰囲気ガスの置換には8時間程度を要した。

(3) 亜二チオン酸ナトリウム (Na₂S₂O₄) 濃度とEhの関係

Na₂S₂O₄は還元性があるが、その濃度とEhの関係についての情報がないので、以下のような予備実験を実施した。

- ① 大気中で $1.0 \times 10^{-3} M$ になるように蒸留水で調製

pH=3.45、Eh=-210mV、1時間後Eh=190mVに上昇

大気中で調製すると空気中の酸素によりEhが急速に上昇してしまうので、グローブボックス内で調製する必要があることが分かった。

- ② GB内で $1.0 \times 10^{-3} M$ になるように蒸留水で調製

予めAr曝気した蒸留水にNa₂S₂O₄を添加し、Ehの経時変化を測定した。

- 1) 初期Eh=-390mV、16時間後Eh=30mVに上昇 (200ml三角フラスコ)
- 2) 密封容器30ml、42時間後Eh=-400mV (押し蓋30mlサンプル管)
- 3) 密封容器20ml、43時間後Eh=-400mV (押し蓋30mlサンプル管)

三角フラスコの栓をはずしたような開放系では1日以内にEhが上昇してしまうが、密封して放置すれば数日間は低いEhを保てることが分かった。

(4) 地下水環境ヨウ素吸着試験溶液の調製方法の検討

試験溶液の調製目標をpH=12及び7、Eh=-400mVとした場合のいくつかのモデル試験溶液を調製し、グローブボックス内に放置し、pHとEhの保持の可能性について検討した。

(Run 1)

予めCa(OH)₂でpH調製した含ヨウ素溶液 (200ml共栓付き三角フラスコ) をGB内

で各1時間Ar曝気した後、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ を34.7mg添加してpHとEhを測定した。

a) $\text{NaI}=1.0\times 10^{-4}\text{M}$, $\text{Ca}(\text{OH})_2=1.0\times 10^{-2}\text{M}$, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4=1.0\times 10^{-3}\text{M}$

b) $\text{NaI}=\quad\quad\quad$, $\text{Ca}(\text{OH})_2=1.0\times 10^{-4}\text{M}$, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4=\quad\quad\quad$

<結果>

a) 初期pH=12.1、還元剤添加直後 pH=12.2、Eh=-540mV

50hr後 pH=12.1、Eh=-510mV

b) 初期pH=10.6、還元剤添加直後 pH=10.9、Eh=-460mV

50hr後 pH=10.6、Eh=-450mV

従って、以下の事が明らかになった。

- ・アルカリ領域では $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ を加えてもpHは殆ど変化しない。
- ・スリガラスの共栓ではEhがやや上昇傾向にある。
- ・a) では沈澱が生成したので、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の添加量を減らす必要がある。

(Run 2)

上記予備試験の結果を踏まえて、以下の吸着試験溶液を再調製し、同様にpH-Ehの経時変化を測定した。

① $\text{NaI}=1.0\times 10^{-4}\text{M}$, $\text{Ca}(\text{OH})_2=5.0\times 10^{-3}\text{M}$, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4=1.0\times 10^{-3}\text{M}$

② $\text{NaI}=\quad\quad\quad$, $\text{Ca}(\text{OH})_2=1.0\times 10^{-4}\text{M}$, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4=\quad\quad\quad$

③ $\text{NaI}=\quad\quad\quad$, $\text{Ca}(\text{OH})_2=1.0\times 10^{-5}\text{M}$, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4=\quad\quad\quad$

④ $\text{NaI}=\quad\quad\quad$, $\text{Ca}(\text{OH})_2=1.0\times 10^{-6}\text{M}$, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4=\quad\quad\quad$

結果を表2.1.3に示す。スリガラスの共栓なので、10日放置するとややEhが上昇する傾向にあるが、密栓すれば十分に初期状態が保持できると考えられる。また、①④の条件がアルカリ領域及び中性領域の吸着試験に好都合と思われる。

表2.1.3 吸着試験溶液のpH-Eh変化

Sample	Ca(OH) ₂ 添加後pH	脱気後		Na ₂ S ₂ O ₄ 添加後		240hr経過後	
		pH	Eh(mV)	pH	Eh(mV)	pH	Eh(mV)
①	11.92	11.90	100	11.82	-510	.*	-
②	10.12	10.07	160	7.80	-450	7.27	-390
③	6.64	8.67	190	6.79	-400	6.60	-380
④	6.00	8.20	190	7.02	-410	.*	-

* : 吸着試験に転用した。

2.1.4 地下水環境下吸着材選択試験

前述の地下水環境下調製試験に基づき、図2.1.1のブロックダイアグラムに示すような方法により、下記の試料についてヨウ素吸着試験を実施した。

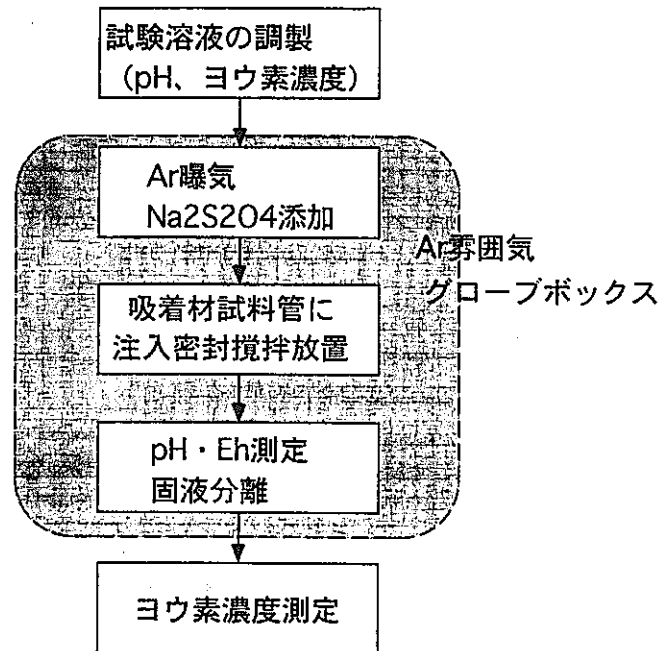


図2.1.1 地下水環境下ヨウ素吸着試験方法

<試料>

- ① クリソタイル (粒径 $74\mu\text{m}$ 以下、詳細PNC ZJ 1564 95-001参照)
- ② Bi/Mg=2無機イオン交換体
(当研究所試作品、粉末状、比表面積 $A=77.1\text{m}^2/\text{g}$)
- ③ MgO粉末 (和光特級試薬、粉末状)
- ④ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉末 (和光特級試薬、粉末状)
- ⑤ ハイドロタルサイトA (粉末状、比表面積 $A=58.7\text{m}^2/\text{g}$)
- ⑥ 焼成ハイドロタルサイトA (粉末状、比表面積 $A=191\text{m}^2/\text{g}$)

<実験方法と条件>

- ・試験液: $\text{NaI}=1.0\times 10^{-4}\text{M}$, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4=1.0\times 10^{-3}\text{M}$
- ・GB使用 ($\text{O}_2=50\text{ppm}$ 、密封保管、 30ml スクリー管使用)、 $L/S=100$
- ・浸漬期間9 days、マグネチックスターラで攪拌
- ・分画分子量10,000ウルトラフィルターユニット (USY-1) で固液分離し、ICPで測定

<結果>

結果を表2.1.4に示す。地下水環境下でもヨウ素吸着能を示すものは、大気系とほぼ同様に焼成HTとBi/Mg=2無機イオン交換体のみであった。

表2.1.4 地下水環境下ヨウ素吸着試験結果

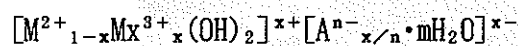
Sample	固液分離時		液中I濃度 (ppm)	Kd (ml/g)
	pH	Eh(mV)		
原液	6.92	-390	13.1*	-
①ケリソタイル	9.35	-50	12.7	3
②Bi/Mg	10.28	-20	5.93	121
③MgO	10.93	-430	12.4	5.6
④ α -Al ₂ O ₃	7.69	-410	13.2	0
⑤HT-A	9.34	-460	13.1	0
⑥焼成HT	11.77	-260	1.05	1150

* 設定値NaI = 1.0 × 10⁻⁴M = 12.7ppm

2.1.5 ハイドロタルサイト (HT) のキャラクタリゼーション

(1) 概論^{1) - 6)}

一般に、次式で表される不定比化合物は、層状複水酸化物と呼ばれる。



基本層

中間層

ここで、M²⁺ : Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn等の2価金属

M³⁺ : Al, Fe, Cr, Co, In等の3価の金属

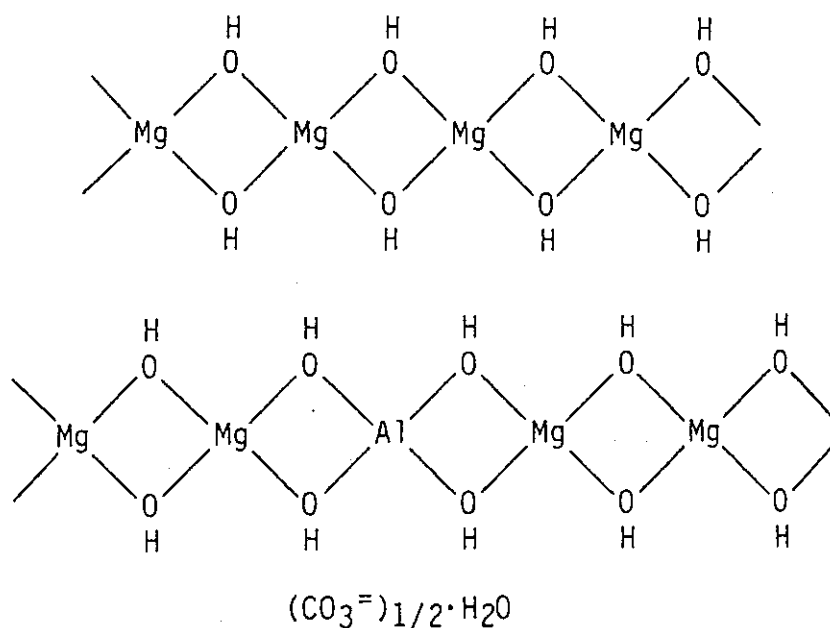
Aⁿ⁻ : OH⁻, F⁻, Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻, CO₃²⁻, Fe(CN)₆⁴⁻,

CH₃COO⁻等の陰イオン

x : 0.2 ≤ x ≤ 0.33

このような層状複水酸化物のうち、Mg-Al系炭酸型のものがハイドロタルサイトである。その構造は、図2.1.2に示すように、ブルーサイトレイヤーにおけるMgの一部を6配位のAlにより置換したもので、正に帯電した基本層とCO₃²⁻イオンと層間水か

ら成る負に帯電した中間層から成る層状化合物である。図2.1.3に模式的結晶構造を、表2.1.5に結晶学的性質を示す。



(a) Brucite – Mg(OH)₂; (b) hydroxalcite – Mg₆Al₂(OH)₁₆(CO₃²⁻) · 4H₂O.

図2.1.2 ブルーサイト及びハイドロタルサイトの構造

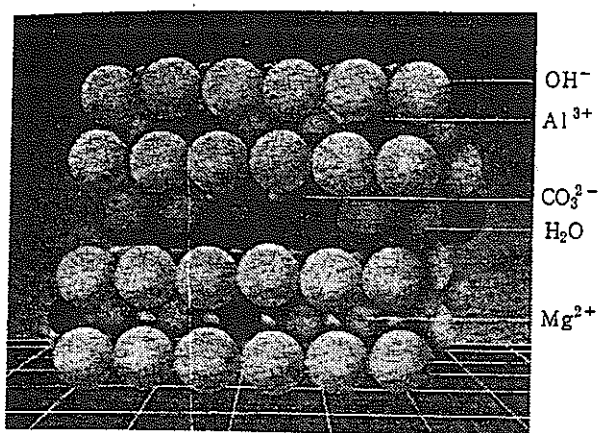


図2.1.3 ハイドロタルサイトの結晶構造モデル

表2.1.5 ハイドロタルサイトの結晶学的性質

化学式： $Mg_{4.5}Al_2(OH)_{13}CO_3 \cdot 3 \cdot 5H_2O$

空間群：R 3m

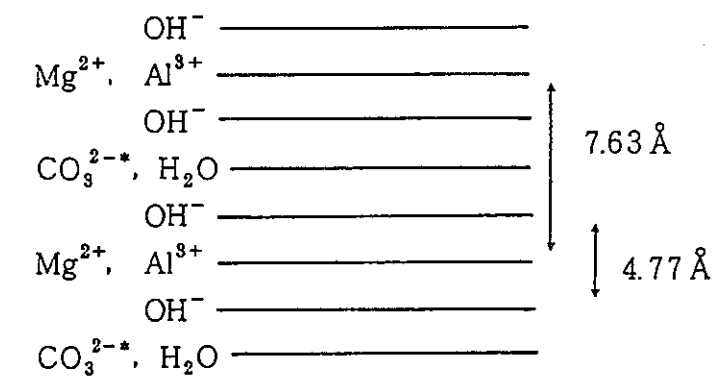
$a_0 = 3.048 \text{ \AA}$, $c_0 = 22.90 \text{ \AA}$

モース硬度：2.0~2.5

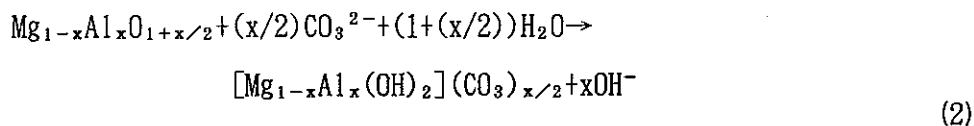
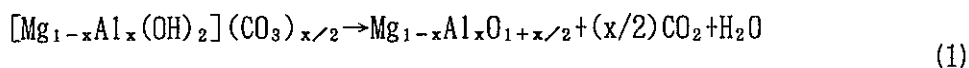
密度：2.1

屈折率：1.49—1.51 (複屈折)

結晶構造：下図のような層状構造をなす。

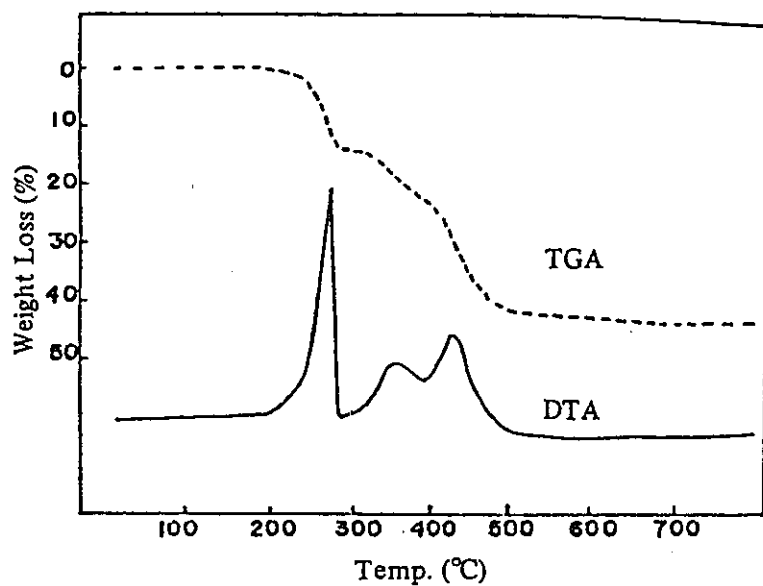


このハイドロタルサイトのユニークな性質として、500~800℃の温度で加熱すると、式(1)に示すように熱分解して岩塩型のMg-Al酸化物固溶体を形成するが、水中に添加すると、式(2)のように共存する陰イオンと水分子を取り込んで、再び層状複水酸化物を形成することが挙げられる。



式(1)の熱分解過程について、図2.1.4に $x=0.33$ のハイドロタルサイトのDTA及びTGA測定結果を示す。最初に、層間水が約180℃から脱離を開始し、約280℃でピークに達し、約300℃までにはほぼ完全に脱離する。続いて、300~450℃で、基本層のAlに結合したOH基の縮合脱水が始まり、更に、残りのOH基とCO₃²⁻が脱離する。また、上述したように500℃以上で処理すると、Al₂O₃がMgOの固溶した岩塩型MgOが形成するが、この固溶体は、少なくとも700℃まで安定であり、約900℃でMgAl₂O₄ (スピネル) とMgOに変化することが知られている。この熱分解にともなう生成物の変化

を証拠だてるため、図2.1.5にXRDパターンを示す。また、図2.1.6に熱分解にともなう物性変化を示す。これより、熱分解にともない生成するMgOが高いBET比表面積とマイクロポアを有することがわかる。



Hydrotalcite ($x = 0.33$)のDTA, TGA

図2.1.4 ハイドロタルサイトのTGA及びDTA

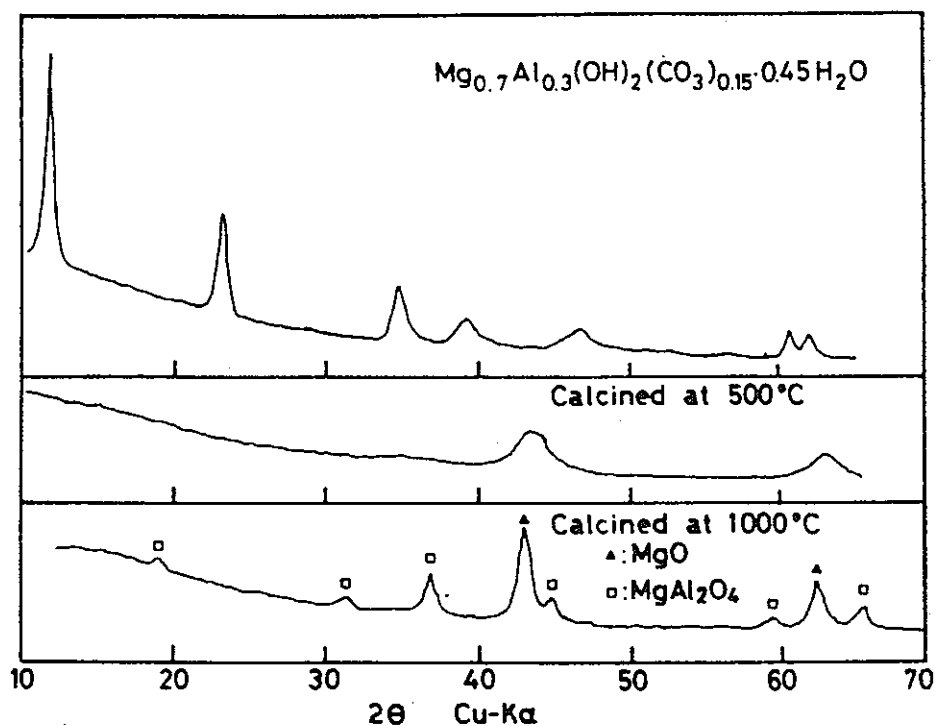


図2.1.5 ハイドロタルサイト及びその焼成物のXRDパターン

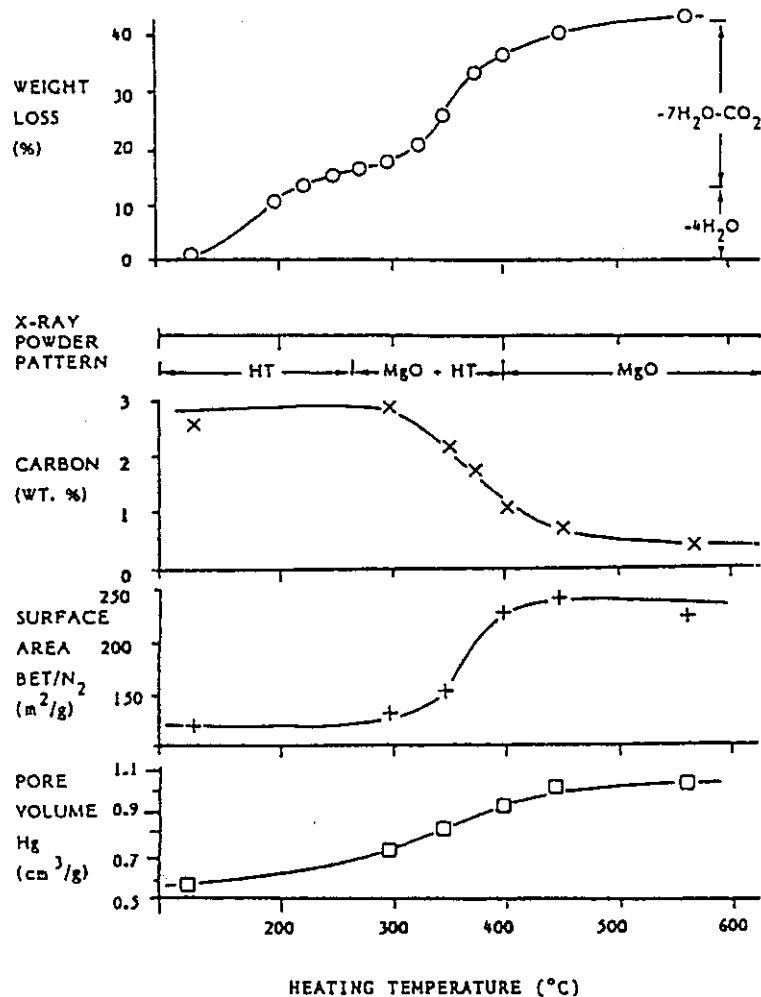
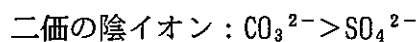
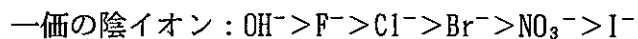
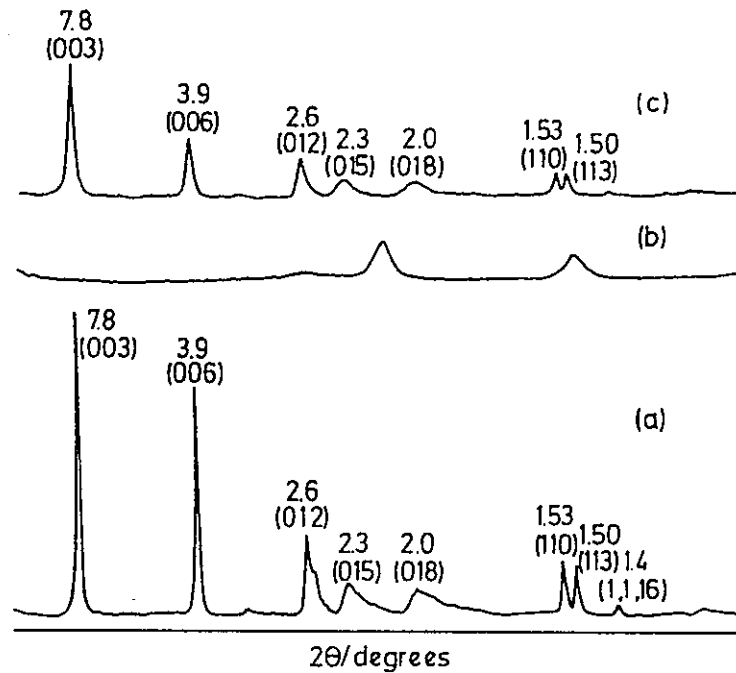


図2.1.6 ハイドロタルサイトの焼成処理に伴う物性変化

更に、図2.1.7に、ハイドロタルサイト、その450°Cでの加熱処理生成物、その0.05M炭酸ナトリウム水溶液処理後の生成物のXRDパターンを示す。これより、式(2)に示すような再水和が起こることが確認される。

式(1)及び(2)を考慮すると、焼成物 ($Mg_{1-x}Al_xO_{1+x/2}$) を出発物質として用いることにより、多くの種類の陰イオンを層間に吸収しうることが可能と考えられる。この陰イオン吸収に関して多くの研究が行われており、次のような陰イオンの層間への吸収性に関する安定性が報告されている。



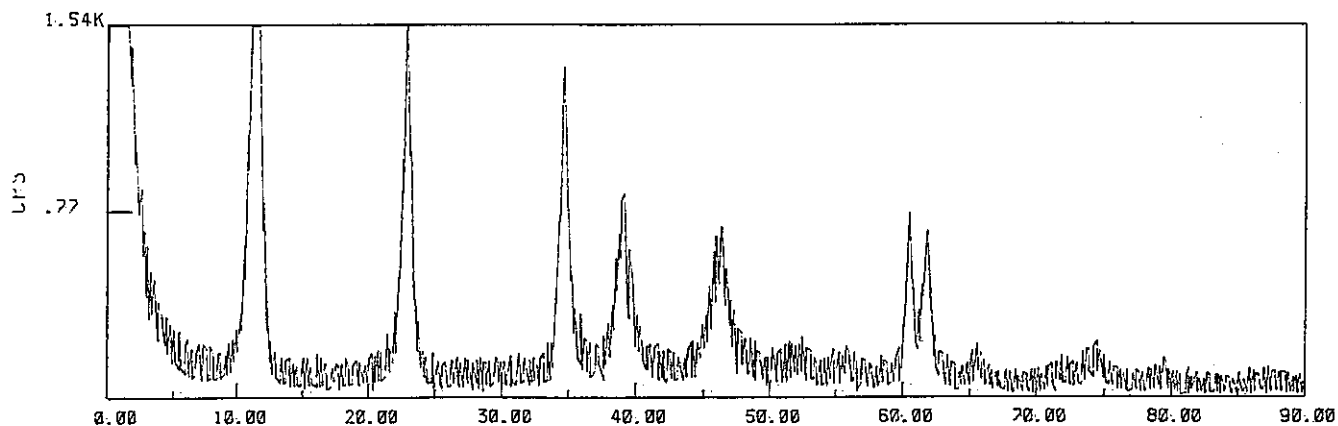
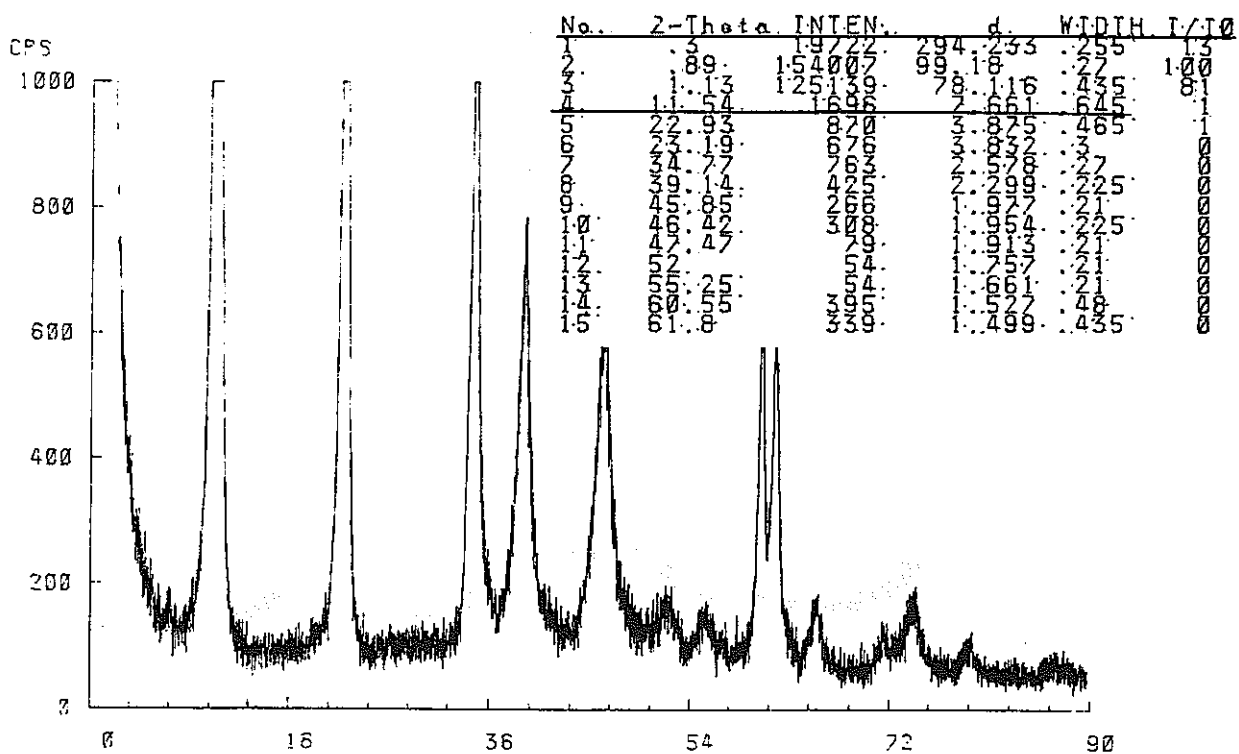


X-ray powder diffraction patterns of (a) Mg-Al-carbonate LDH as prepared, (b) after heat-treating at 450 °C for 18 h, and (c) after rehydrating (b) in 0.05 M sodium carbonate solution at room temperature. *d*-Spacing (Å) and Miller indices are shown.

図2.1.7 ハイドロタルサイト、その450°C焼成処理生成物及び再水和後のXRDパターン

(2) 試験用ハイドロタルサイトの焼成処理と再水和

ヨウ素吸着試験に用いるハイドロタルサイトを文献に基づき合成した⁶⁾。そのXRDパターンをN I S Tデータベースとともに図2.1.8に示す。これより、合成物はハイドロタルサイトであり、その中間層の厚さは7.66 Åであり ($2\theta = 11.5^\circ$ のピーク)、典型的な層状複水酸化物と一致している。また、このハイドロタルサイトを500°Cで2時間焼成した試料のXRDパターンをN I S TのMgOデータベースとともに図2.1.9に示す。結果は図2.1.7に示す450°C焼成後の生成物のXRDパターンと類似しており、またN I S TのMgOデータともほぼ一致している。このことから、 Al_2O_3 がMgOに固溶した生成物が得られたと考えられる。また、800°Cまでの焼成における熱分解過程を観察するため、TG測定を行った。その結果を図2.1.10に示す。図2.1.4に示した文献の結果と一致しており、450°Cでの焼成処理で、 Al_2O_3 がMgOの固溶した岩塩型MgOが形成されたとするXRDの測定結果を支持している。更に、焼成試料を水に分散した後、乾燥した試料のXRDパターンを図2.1.11に示す。得られたXRDパターンは、図2.1.8と一致し、かつ中間層の厚さも7.66 Åである。これより、本試料も一般的なハイドロタルサイトと同様、その焼成物は再水和を起こし、陰イオンを吸収しうると考えられる。そこで、ヨウ素吸着試験に本試料を用いて行うこととした。



140191 HYDROTALETTE

100(1.4504)%

図2.1.8 ヨウ素吸着試験用ハイドロタルサイトのXRDパターン及びNISTデータ

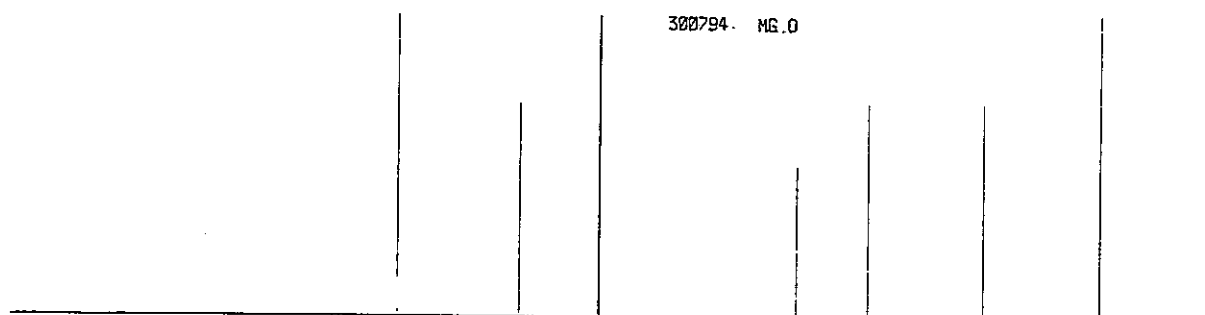
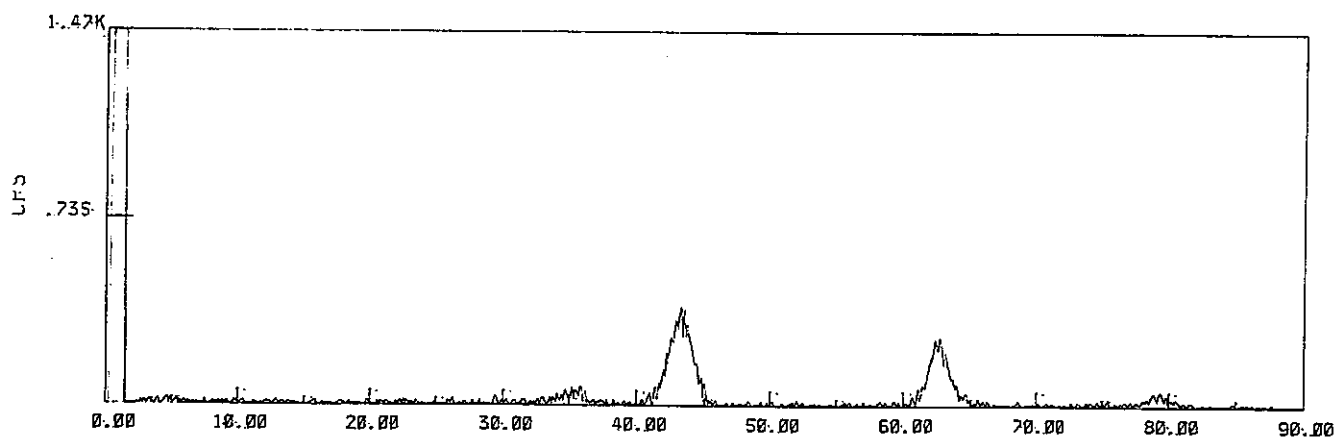
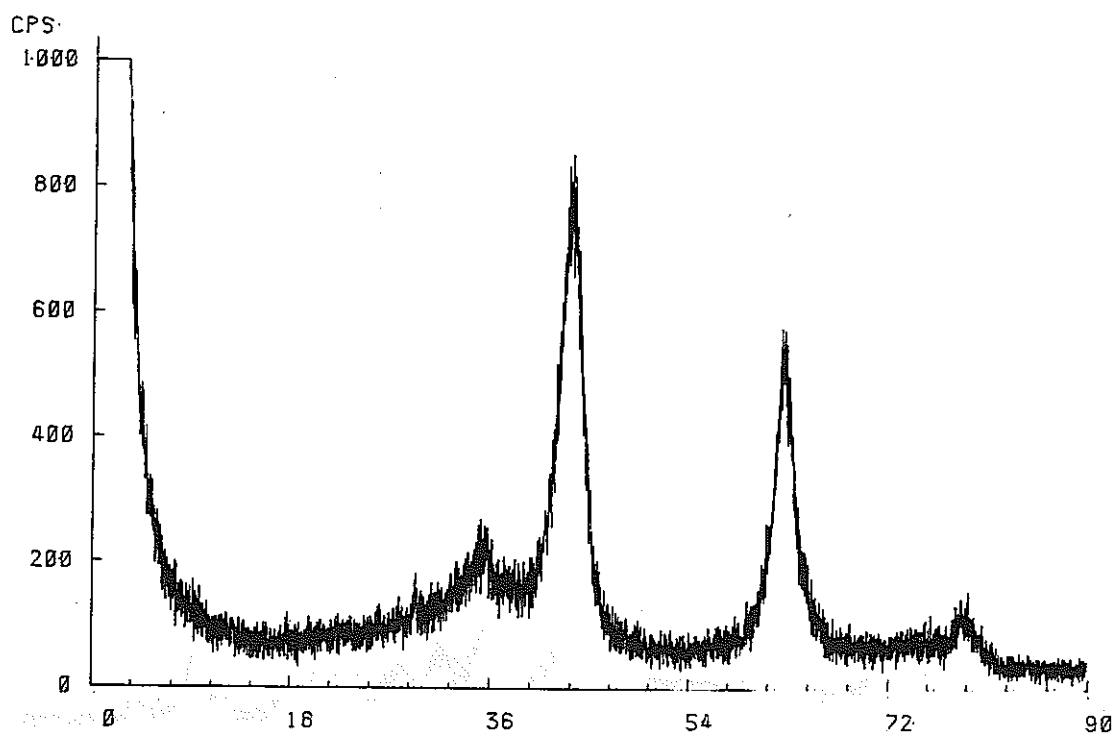


図2.1.9 ヨウ素吸着試験用ハイドロタルサイトの500°Cでの
焼成処理後のXRDパターン及びNISTデータ

FILE NAME H80220.000

(TG)

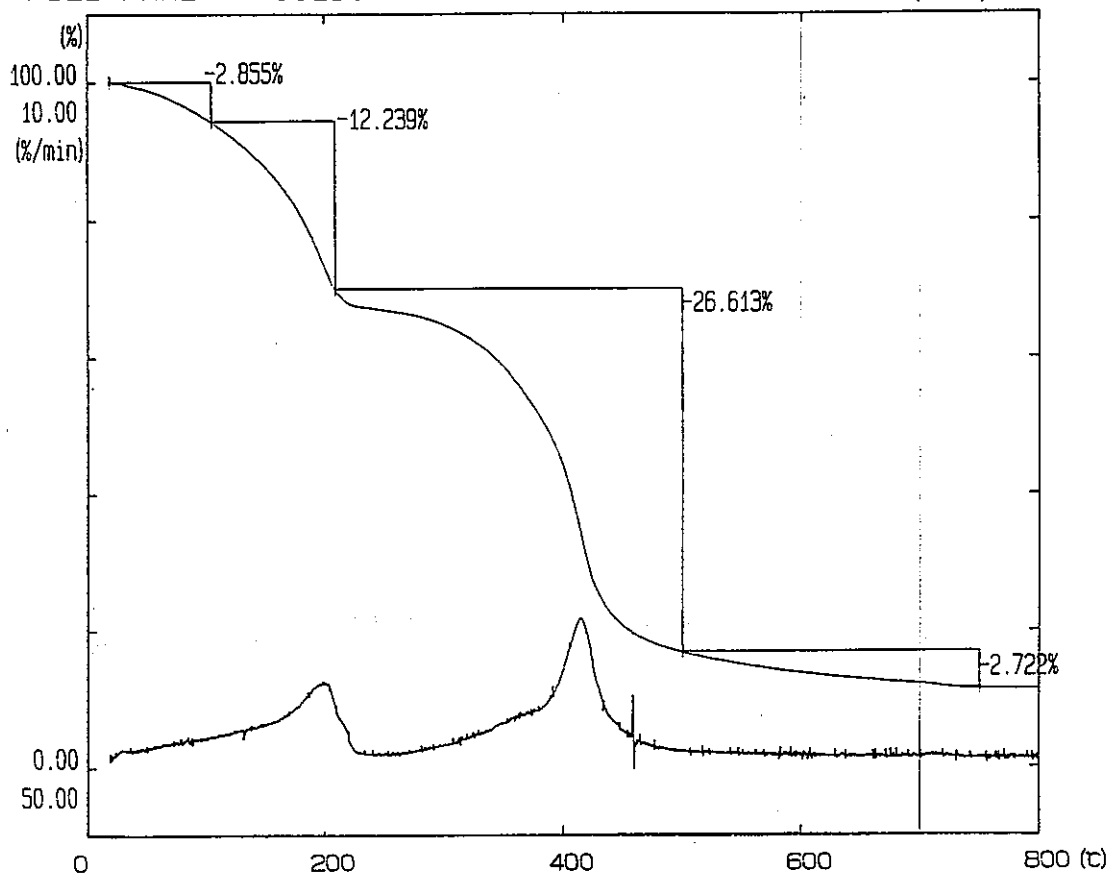


図2.1.10 ヨウ素吸着試験用ハイドロタルサイトのTG測定結果

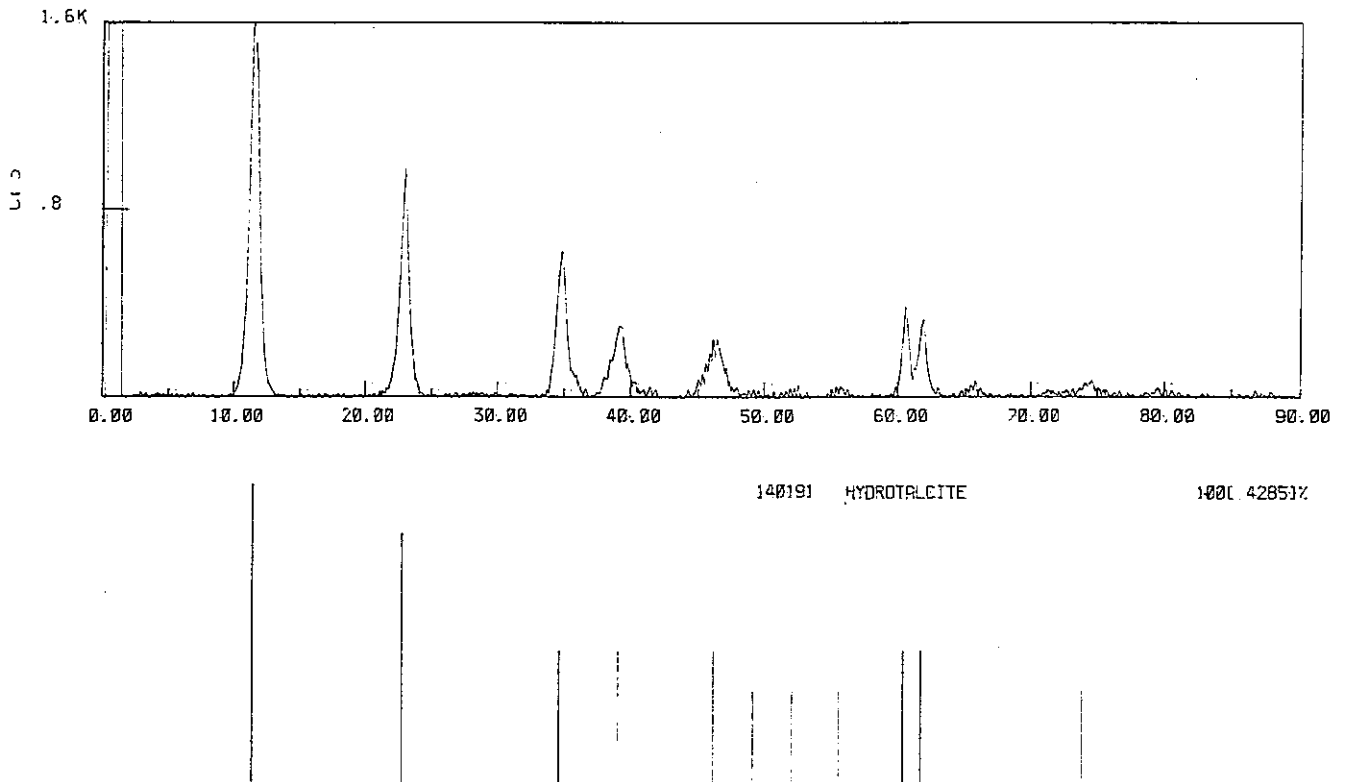
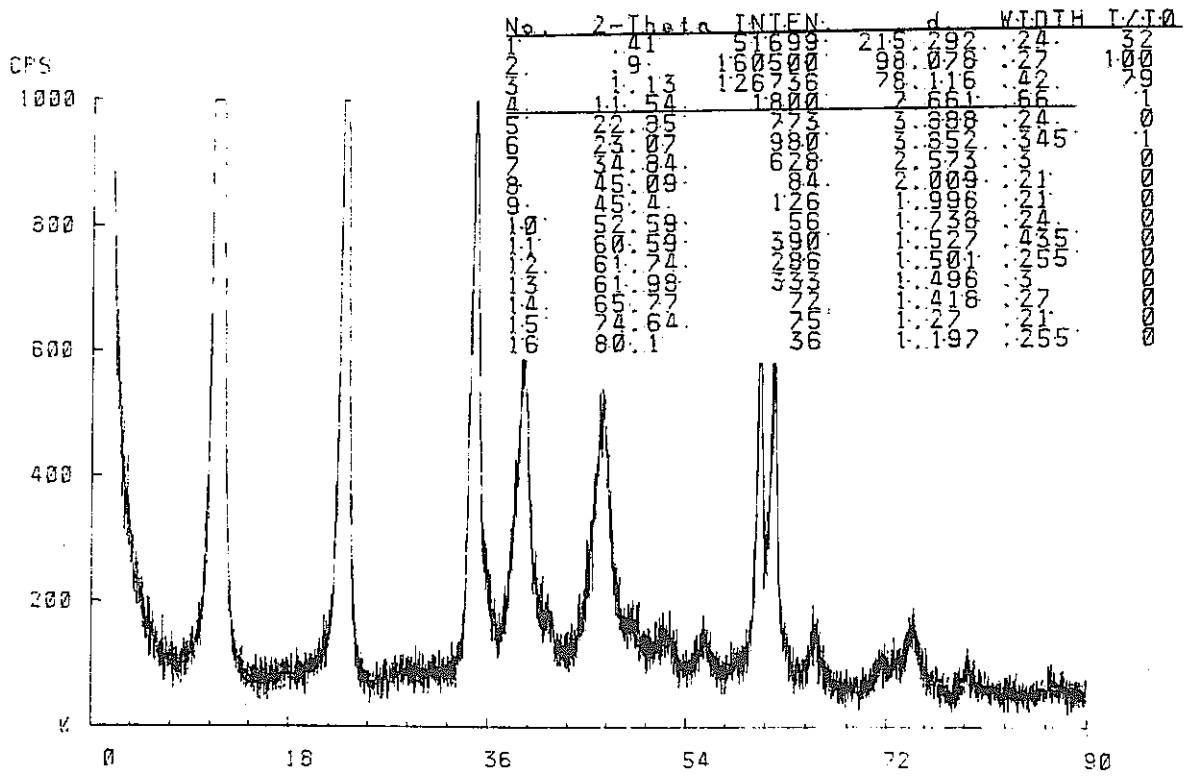
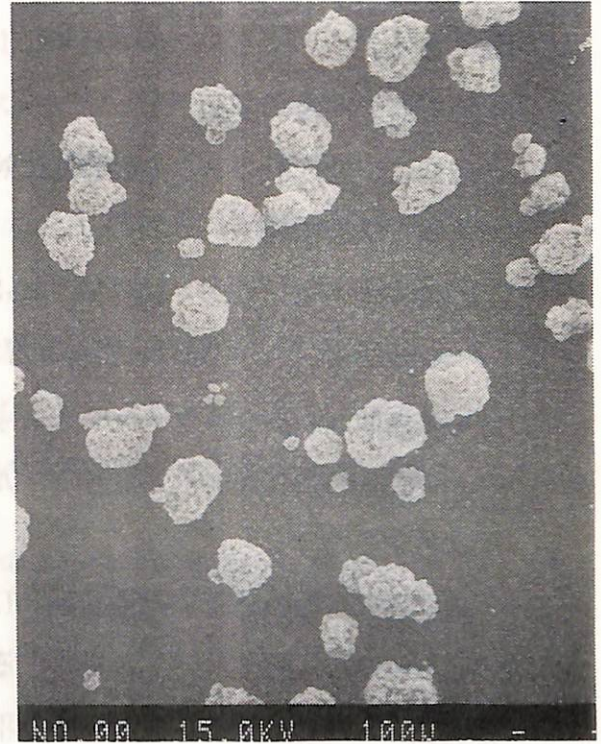


図2.1.11 500°C焼成処理生成物の水分散処理後のXRDパターン

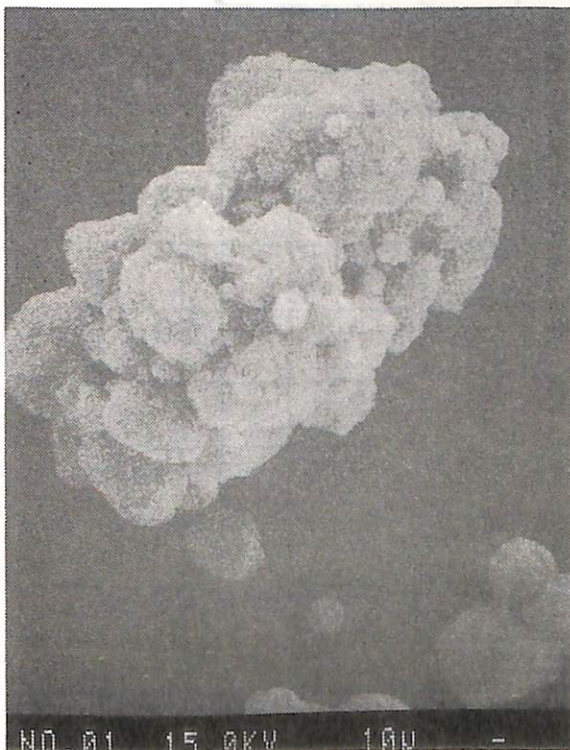
試験に使用したハイドロタルサイトは、写真2.1.1に示すように、焼成の有無にかかわらず、 $100\mu\text{m}$ 程度の粒子径であった。



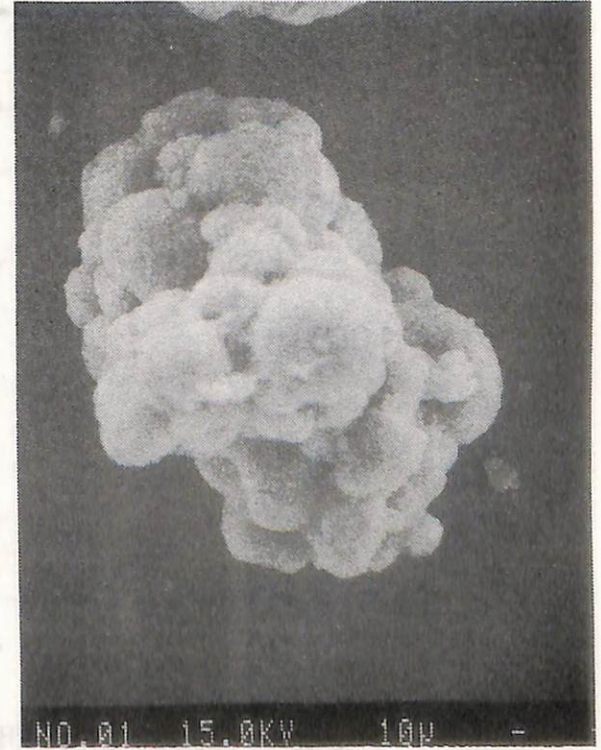
ハイドロタルサイト ($\times 100$)



焼成ハイドロタルサイト ($\times 100$)



ハイドロタルサイト ($\times 1000$)



焼成ハイドロタルサイト ($\times 1000$)

写真2.1.1 ハイドロタルサイトの顕微鏡写真

2.1.6 地下水環境下における焼成HTのヨウ素吸着試験

前述のヨウ素吸着スクリーニング試験において焼成HTの吸着能が高かったので、以後は焼成HTについてのみ地下水環境下でヨウ素吸着能を検討した。試験方法は前述と全く同様である。

(1) 焼成HTのKd経時変化

最初に、焼成HTのヨウ素吸着能に対する時間依存性を試験した。

<実験方法と条件>

- ・試験液：NaI=1.0×10⁻⁴M, Na₂S₂O₄=1.0×10⁻³M
- ・GB使用（O₂=50ppm、密封保管、30mlスクリー管使用）、L/S=100
- ・浸漬期間パラメータ、マグネチックスターラで攪拌
- ・分画分子量10,000ウルトラフィルターユニット（USY-1）で固液分離

<結果>

ヨウ素吸着能の時間依存性を図2.1.12に示す。1日浸漬でも十分平衡になっていることが分かる。Kdでは時間が長くなると吸着能が低下しているようにも見えるが、吸着率では有為差がなく、非常に早く平衡に達する性質があると考えられる。

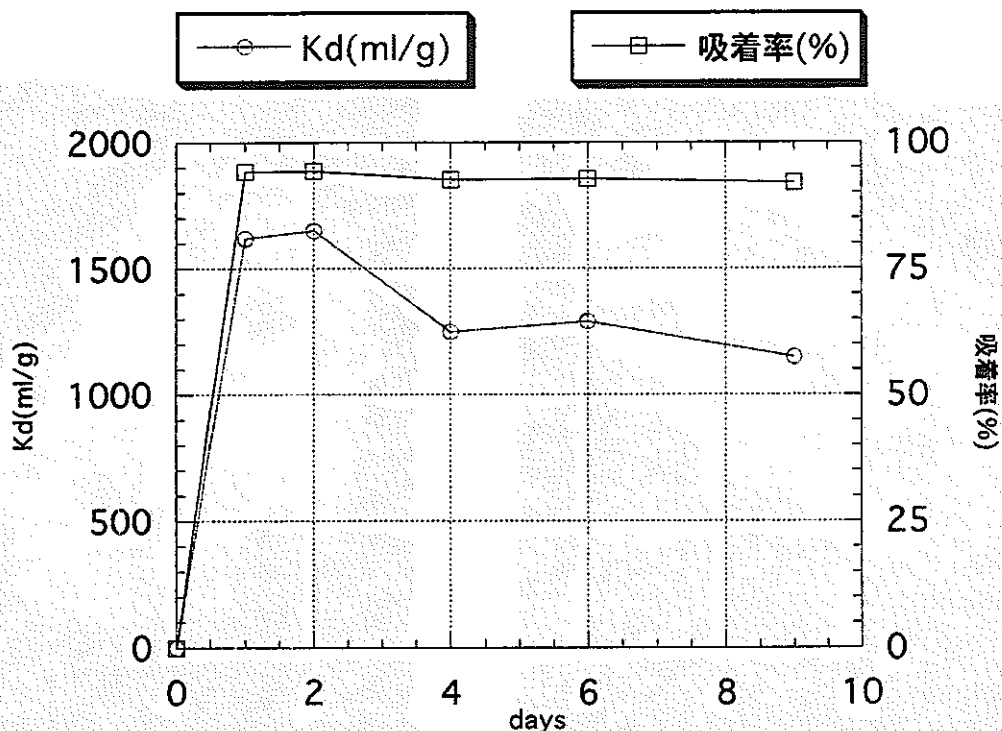


図2.1.12 焼成HTのヨウ素吸着時間依存性

(2) 焼成HTの濃度依存性（低濃度）

従来、ヨウ素吸着能を検討してきた濃度 10^{-5} ~ 10^{-3} 濃度でヨウ素吸着能を検討した。

<実験方法と条件>

- ・試験液：NaI濃度パラメータ、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4=1.0\times 10^{-3}\text{M}$
- ・GB使用（ $\text{O}_2=50\text{ppm}$ 、密封保管、30mlスクリー管使用）、L/S=100
- ・浸漬期間 4 or 9 days、マグネチックスターラで攪拌
- ・分画分子量10,000ウルトラフィルターユニット（USY-1）で固液分離

<結果>

試験結果を表2.1.6に示す。いずれの濃度でも高いヨウ素吸着能を示した。⑤ 1.0×10^{-5} 濃度では、ICPの測定限界の問題があり、正確な値が得られなかった。あるいは、還元剤として添加している亜ニチオン酸の共存イオン効果の可能性もある。

表2.1.6 地下水環境下における焼成HTのヨウ素濃度依存性（低濃度）

試験液 設定濃度 (mol/l)	試験液測定値			浸漬 期間 (days)	固液分離時		溶液中濃度 (ppm)	Kd (ml/g)
	pH	Eh(mV)	濃度 (ppm)		pH	Eh(mV)		
① 1.0×10^{-3}	7.00	-390	130	4	11.80	80	6.61	1870
〃	〃	〃	〃	9	11.82	-110	7.28	1690
② 5.0×10^{-4}	7.13	-390	67.5	4	11.82	150	3.50	1830
〃	〃	〃	〃	9	11.82	-100	4.37	1440
③ 1.0×10^{-4}	7.04	-390	13.9	4	11.82	130	0.96	1350
〃	〃	〃	〃	9	11.82	-80	1.14	1120
④ 5.0×10^{-5}	6.99	-380	6.88	4	11.80	170	0.55	1150
〃	〃	〃	〃	9	11.78	-60	0.50	1280
⑤ 1.0×10^{-5}	7.03	-370	1.49	4	11.84	170	0.29*	410
〃	〃	〃	〃	9	11.88	-60	0.30*	400

*測定限界に近く、測定値に問題あり。

(3) 焼成HTの濃度依存性（高濃度）

前述の試験で、 $\text{NaI}=1.0\times 10^{-3}\text{M}$ でも、Kdの減少が見られなかったため、更に、高濃度の吸着試験を実施した。

<実験方法と条件>

- ・試験液：NaI濃度パラメータ、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4=1.0\times 10^{-3}\text{M}$
- ・GB使用 ($\text{O}_2=50\text{ppm}$ 、密封保管、30mlスクリー管使用)、L/S=100
- ・浸漬期間3 days、マグネチックスターラで攪拌
- ・分画分子量10,000ウルトラフィルターユニット (USY-1) で固液分離

<結果>

試験結果を表2.1.7に示す。吸着率 (Ad) は以下の式で計算した。

$$\text{Ad} (\%) = \frac{\text{Co}-\text{Ct}}{\text{Co}} * 100$$

ここで、Coは初期溶液濃度、Ctはt時間後の溶液濃度である。

$1.0\times 10^{-2}\text{M}$ の濃度でも、吸着能の低下が認められず、本吸着材の吸着容量はかなり大きいと推定される。なお、表中のS*は還元剤として添加した亜ニチオン酸の硫黄の分析結果である。陰イオンである亜ニチオン酸もやはり吸着されていることがわかる。ただし、ヨウ素に較べると吸着され難く、ヨウ素が高濃度の時には、吸着率が低下することが明らかである。

表2.1.7 地下水環境下における焼成HTのヨウ素濃度依存性 (高濃度)

試験液設定 濃度(mol/l)	試験液測定 濃度(ppm)	固液分離時		分離液測定 濃度(ppm)	吸着率 (%)	Kd (ml/g)
		pH	Eh(mV)			
① 1.0×10^{-2}	1120	12.08	160	90	92.0	1140
S*	97			18	81.4	450
② 5.0×10^{-3}	565	11.92	170	32	94.3	1670
S*	71			7.2	89.9	880
③ 2.0×10^{-3}	240	11.80	170	11	95.4	2060
S*	74			2.3	96.9	3120

*亜ニチオン酸の硫黄

(4) 焼成HTの共存イオン効果

地下水中に多量に存在すると考えられる塩素イオンが共存した場合のヨウ素吸着能について検討した。塩素イオン濃度は、とりあえずヨウ素の最高濃度に合わせた。

<実験方法と条件>

- ・試験液：NaI濃度パラメータ、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4=1.0\times 10^{-3}\text{M}$ 、 $\text{NaCl}=1.0\times 10^{-3}\text{M}$
- ・GB使用 ($\text{O}_2=50\text{ppm}$ 、密封保管、30mlスクリー管使用)、L/S=100
- ・浸漬期間2 days、マグネチックスターラで攪拌
- ・分画分子量10,000ウルトラフィルターユニット (USY-1) で固液分離

<結果>

試験結果を表2.1.8に示す。高濃度ではヨウ素吸着能は影響されないが、 $1.0\times 10^{-4}\text{M}$ 以下の低濃度でヨウ素吸着能が低下した。その原因としては、ヨウ素イオンが塩素イオンと競争吸着の関係にあり、ヨウ素イオンに較べ塩素イオンが圧倒的に多い環境でヨウ素イオンの吸着能が低下するものと考えられる。亜ニチオン酸の吸着能には目立った変化がない。

表2.1.8 地下水環境下における焼成HTのヨウ素吸着共存イオン効果

試験液設定 濃度(mol/l)	試験液測定 濃度(ppm)	固液分離時		分離液測定 濃度 (ppm)	吸着率 (%)	Kd (ml/g)
		pH	Eh(mV)			
① 1.0×10^{-3}	128	11.87	170	10.5	91.8	1120
S*	69			3.5	94.9	1870
② 5.0×10^{-4}	58	11.76	170	5.85	89.9	1250
S*	79			2.9	96.3	2380
③ 1.0×10^{-4}	11	11.69	180	3.3	70	230
S*	90			3.2	96.4	2710
④ 5.0×10^{-5}	6.2	11.66	180	2.7	56.4	130
S*	80			3.0	96.3	2570

*亜ニチオン酸の硫黄

(5) 焼成HTのヨウ素吸着の遅れ効果

<目的>

実際の処分を想定すると、ヨウ素吸着材が機能する時には、設置された吸着材は、地下水中の塩素イオンや炭酸イオンに十分晒されているはずである。そこにヨウ素イオンが来た時にヨウ素吸着能がなければ意味がない。そこで、予め塩素イオンを吸着した試料に、ヨウ素イオンを添加した場合の吸着能について検討した。

<実験方法>

地下水環境下においてNaCl=2.0×10⁻³M溶液10mlと0.2gの焼成HTを2日間接触させた後、含ヨウ素溶液10mlを添加、3日放置後、固液分離してヨウ素濃度を測定した。

<条件>

・試験液

NaI濃度パラメータ (NaCl溶液と等量としたので、調製濃度は試験液設定濃度の2倍)、Na₂S₂O₄=1.0×10⁻³M、NaCl=10×10⁻³M

・GB使用 (O₂=50ppm、密封保管、30mlスクリー管)、L/S=100

・浸漬期間: NaCl接触2 days、total 5days、マグネチックスターラで攪拌

・分画分子量10,000ウルトラフィルターユニット (USY-1) で固液分離

<結果>

試験結果を表2.1.9に示す。いずれの濃度でも、塩素イオンの影響を受けずにヨウ素が吸着する事が分かった。

表2.1.9 地下水環境下における焼成HTのヨウ素吸着遅れ効果

試験液設定 濃度(mol/l)	試験液測定 濃度(ppm)	固液分離時		分離液測定 濃度(ppm)	吸着率 (%)	Kd (ml/g)
		pH	Eh(mV)			
①1.0×10 ⁻³	118	11.85	160	9.9	91.6	1090
S*	57			4.6	91.9	1130
②5.0×10 ⁻⁴	60	11.83	160	4.9	91.8	1130
S*	59			2.7	95.4	2070
③1.0×10 ⁻⁴	13	11.75	170	0.9	93.1	1340
S*	53			2.2	95.8	2310

*亜ニチオン酸の硫黄

(6) 焼成HTのヨウ素吸着性能の検討

前述までの試験結果をヨウ素吸着率で表すと、図2.1.13が得られる。すなわち、焼成HTは吸着能が高く、塩素が共存しなければ、90%以上のヨウ素を吸着する事ができる。これをヨウ素吸着量で示すと、図2.1.14のようになり、ヨウ素吸着能が非常に高

いことが分かる。すなわち、ヨウ素濃度 $1.0 \times 10^{-3} \text{ M}$ の濃度で共存イオン効果が現れなかったのは、吸着容量に較べて設定した濃度が低すぎたことが考えられる。

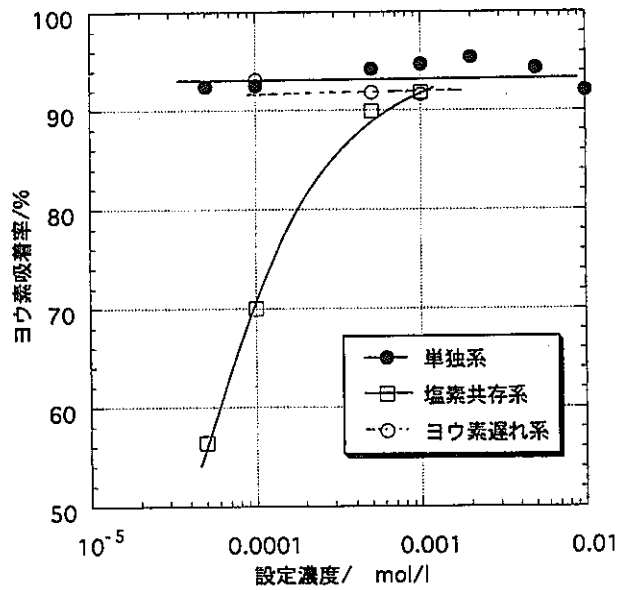


図2.1.13 地下水環境下ヨウ素吸着特性

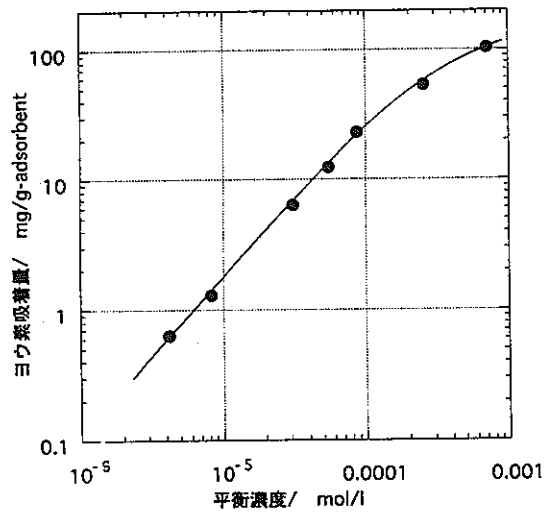
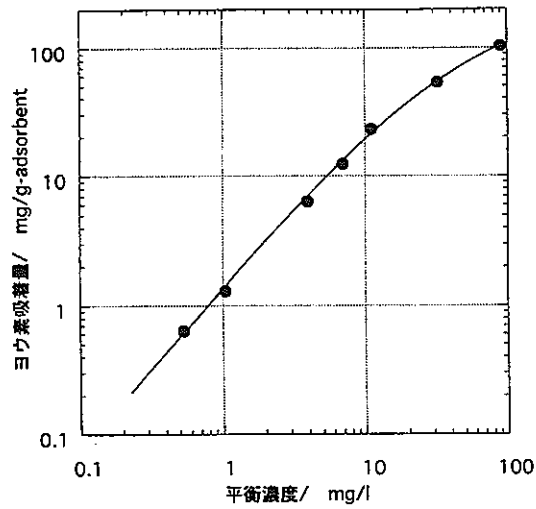


図2.1.14 地下水環境下ヨウ素吸着等温線

2.1.7 焼成HTのヨウ素吸着機構検討

前節において焼成HTが地下水環境で吸着能のある事が明らかになった。しかし、その吸着機構を検討するには、グローブボックスを使うので操作性が悪いことや還元剤を加えるので複雑な系になってしまう。そこで、文献調査の結果も踏まえて、大気下で実験検討することにした。

文献調査によれば、焼成HTは、加熱することによって層間水や電荷バランスをとっていた炭酸イオンなどを放出して固溶体となるが、再度水中に分散すると水や共存するアニオンを吸着して元の形態にもどると言う。すなわち、そのとき、アニオンとしてヨウ素などが存在していれば吸着される事になる。その吸着しやすさは、電荷密度に依存すると言う。すなわち、1価のイオンでは $F > Cl > Br > I$ の順である。

そこで地下水中に多く存在するアニオンを含む溶液に焼成HTを分散し、アニオンを吸着させた後、固液分離し、乾燥した試料について、再度ヨウ素吸着実験を実施した。

具体的手法は以下のとおりである。

<試料調製法>

焼成HT0.4gに0.1N塩溶液(②~⑤)を加え、2日間攪拌後遠心分離して固相を50℃で真空乾燥し、その後メノウ乳鉢で粉碎して試料とした。

<分散液> ①蒸留水(ブランク)、② $NaHCO_3$ 、③ Na_2CO_3 、④ $NaCl$ 、⑤ $NaNO_3$

<実験方法と条件>

- ・試験液： $NaI = 1.0 \times 10^{-3} M$
- ・ $L/S = 100$ 、浸漬期間 2 days、マグネチックスターラで攪拌
- ・分画分子量10,000ウルトラフィルターユニット(USY-1)で固液分離

<結果と考察>

試験結果を表2.1.10に示す。炭酸イオンや炭酸水素イオン溶液に分散した試料はヨウ素を全く吸着しない。また、塩素イオンや硝酸イオン溶液に分散した試料ではヨウ素吸着能が低下する。ブランクの蒸留水ではヨウ素吸着能が高い。このことから、本吸着材は炭酸系のイオンと親和性が高く、炭酸水素の多い地下水では機能し難いと考えられる。

最後に、ヨウ素を吸着した試料(0.1M、 $L/S = 100$ で分散、遠心分離)のXRDパターンを図2.1.15に、その熱分析結果を図2.1.16に示す。ヨウ素が吸着しても、層間は 7.7 \AA であり(ピーク4が層間を示し、表のd値が距離を示している)、オリジナルのHTや焼成HTの水分散試料と全く変わらない。これは、ヨウ素のイオン半径が、 2 \AA 程度

でヨウ素が吸着したとしても層間には影響を与えないためである。また、熱分析の結果も、ヨウ素が取り込まれていた分、全体の減少量が増大しただけで、パターンは全く同様である。したがって、本吸着材は、文献にあるように、静電的な吸着であり、ヨウ素を選択的に吸着するものではないと判断される。

表2.1.10 焼成HTの再吸着試験結果

試料	試料分散時のpH	試験液中のpH	分離液中のI濃度(ppm)	吸着率(%)	Kd(ml/g)
H ₂ O分散	11.45	11.46	4.3	96.7	2920
NaHCO ₃ 分散	9.95	9.70	130	0	0
Na ₂ CO ₃ 分散	12.49	10.37	128	1.5	1.6
NaCl分散	12.40	10.97	40.5	68.8	221
NaNO ₃ 分散	12.31	10.82	35.3	72.8	268

*吸着試験液の測定濃度I=130ppm

2.1.8 まとめ

- 亜ニチオン酸を用いて模擬地下水環境を模擬する方法を確立した。
- 天然鉱物や無機イオン交換体について地下水環境下でヨウ素を吸着する材料を探索した結果、Bi/Mg系無機イオン交換体でKd=100、焼成ハイドロタルサイトでKd=1000が得られた。
- 焼成ハイドロタルサイトの吸着機構を検討した結果、炭酸イオンが十分に存在する地下水環境下では機能し難い事が明らかになった。
- HT-Aのコストは試作品なので算出できないが、同様な方法で調製していると思われるIXE-710の市販価格は1万円/kgである。ただし、これも大量に調製している訳ではないので、大量に注文すれば価格はより低下すると考えられる。

SAMPLE NAME: IS-(3).
 TARGET: Cu
 VOL. and CUR: 40KV 30mA
 SLITS: DS: 1 RS: .15 SS: 1
 SCAN SPEED: 4. DEG/MIN.
 STEP/SAMPL.: .01 DEG
 PRESET TIME: 0 SEC
 FILE NAME: J(3).100
 OPERATOR: KIMURA
 COMMENT:

DATE: 96.02.28
 SMOOTHING NO.: 25
 THRESH. INTEN.: 85 CPS
 2nd. DERIV.: 44 CPS/(DEGxDEG)
 WIDTH: .11 DEG
 B.G. (SAMP.): 32
 B.G. (CYCLE): 32
 OUTPUT FILE: IS-(3)

Sample Name.: IS-(3)

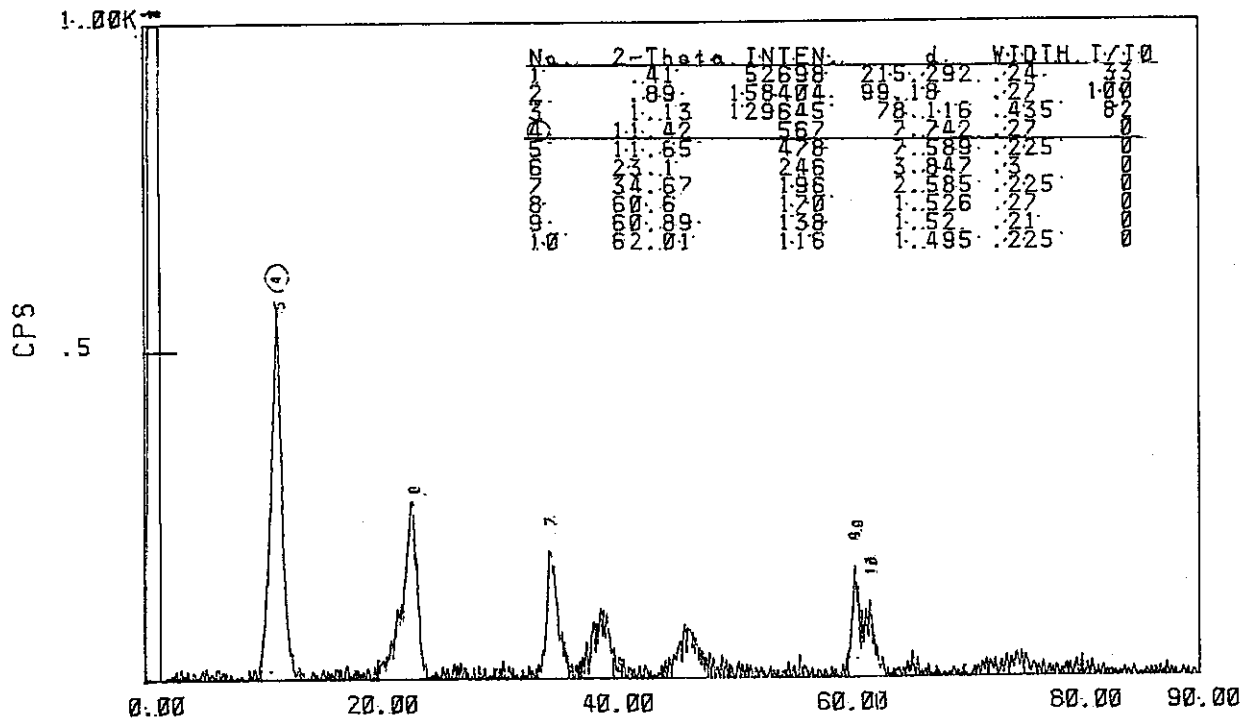


図2.1.15 ヨウ素吸着焼成ハイドロタルサイトのXRDパターン

DATE 96/02/29

THERMAL ANALYSIS DATA

FILE NAME HT229A.000

(TG)

MEASURING CONDITIONS

SAMPLE NAME HT-500-I

SAMPLE SIZE 15.141mg

SAMPLING INT 2.0sec

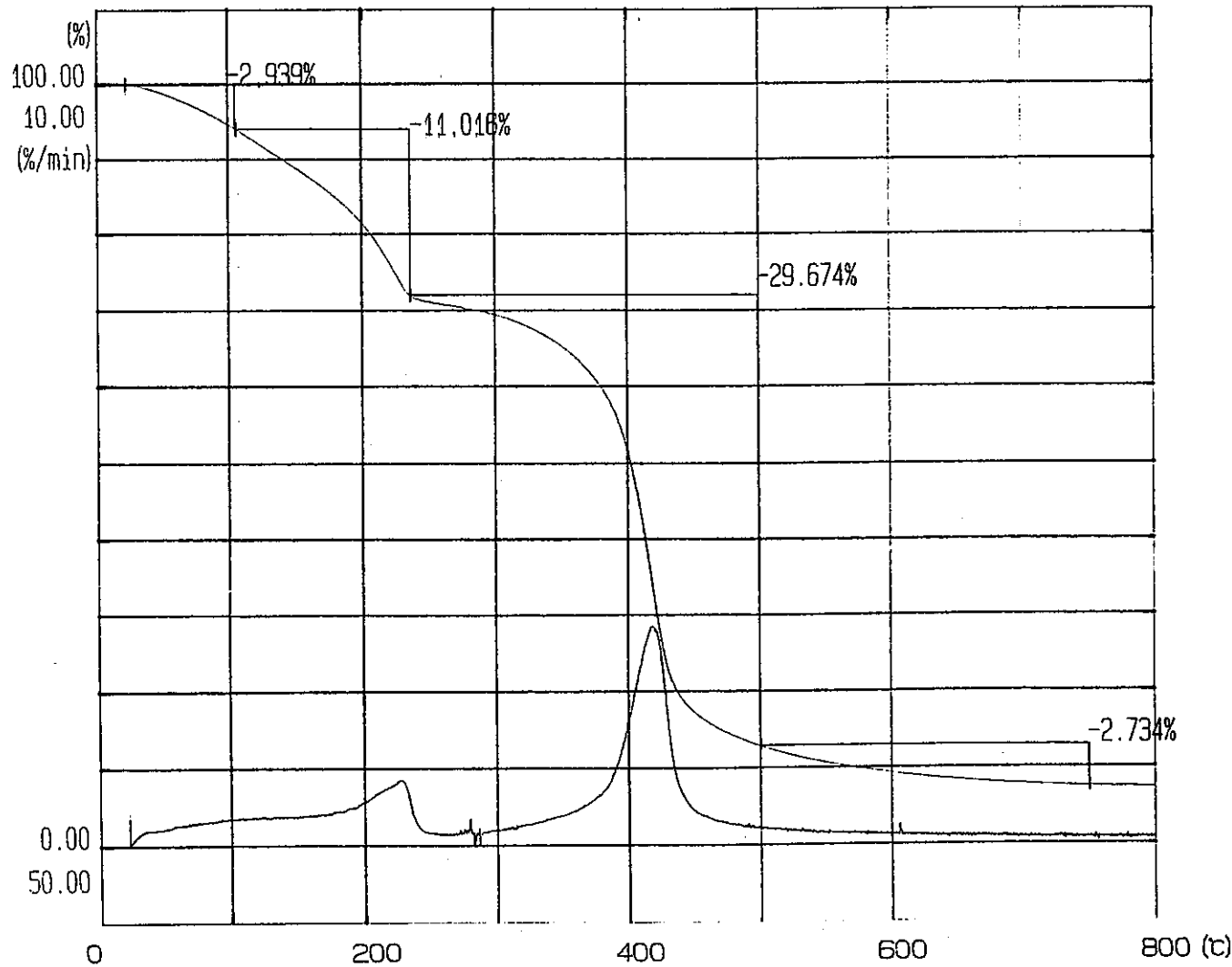
ACQUIS DATE 96/02/29

HEATING PROGRAM

	RATE	TEMP	TIME
1	5	800	0

COMMENT

in Air



NKD

図2.1.16 ヨウ素吸着焼成ハイドロタルサイトのTGA曲線

2.2 性能評価に使用できるヨウ素及び炭素の移行パラメータの検討

本調査は、各種移行媒体（充填材、緩衝材、岩石（鉱物）等）に関するヨウ素及び炭素の拡散係数や分配係数を整理し、試験条件等を考慮して、妥当な数値を提案することを目的とする。

2.2.1 ヨウ素-129の収着に関する調査

放射性ヨウ素（ ^{129}I ）を地層処分した場合を想定し、その移行挙動を検討するため各種移行媒体への収着性を評価することを目的に、その基本データの一つである分配比について、1970年～1980年代の文献を対象に調査を行った。

調査に当り、試験により得られた分配比の信頼性をできるだけ評価し易いように、対象とした収着材の性状、接触させる液の性状、実験条件（方法、濃度、液固比、雰囲気、pH、Eh、浸漬時間、固液分離法）について整理した。また、ヨウ素の化学形態としては、 I^- と IO_3^- を対象とした。

調査結果を以下の表に、まとめて示す。

表からわかるように、ほとんどの分配比が、本調査で選定した評価項目を完全には満たしておらず、値の信頼性が高いとは言えない。また、信頼性を無視しても、本調査で対象とした収着材の I^- イオンに対する収着能は低いと言える。ただし、最後の表に示したような活性炭のヨウ素吸着は、地下水環境下でも使用できる可能性があり、検討に値すると考えられる。今後、分配比の信頼性の評価項目を再検討するとともに、本調査で対象とした収着材及び他の収着材についても、最近の文献をも含め調査を行い、ヨウ素の分配比を評価する意向である。

取着材	液相	実験条件					分配比 Rd(ml/g) Γ 10_3^{-}	備考	文献
		パフ or カラム	濃度	液固比	雰囲気	条件			
砕いた玄武岩 ϕ : 0.15 - 0.25 mm	玄武岩と前もって 平衡にされた水	パフ	7イット-7* 使用	3.33 ml/g	大気中	温度: 室温 pH: 不明 Eh: - 浸漬時間: 3 d	遠心分離	1.7 <0.03	
コロンビア産 玄武岩 ϕ : 0.15 - 0.25 mm 主成分: 長石 透輝石	玄武岩と前もって 平衡にされた水	パフ	7イット-7* 使用	1 - 2 ml/g	大気中	温度: 室温 pH: 不明 Eh: - 浸漬時間: 4 d	遠心分離	2 <1	
玄武岩(PNL) ϕ : 0.15 - 0.25 mm 主成分: 長石	玄武岩と前もって 平衡にされた水	パフ	7イット-7* 使用	1 - 2 ml/g	大気中	温度: 室温 pH: 不明 Eh: - 浸漬時間: 4 d	遠心分離	<1	
凝灰岩(Los Alamos) ϕ : 0.15 - 0.25 mm	凝灰岩と前もって 平衡にされた水	パフ	7イット-7* 使用	3.33 ml/g	大気中	温度: 室温 pH: 不明 Eh: - 浸漬時間: 3 d	遠心分離	0.8 <0.03	
凝灰岩 (Nevada Test Site) ϕ : 0.15 - 0.25 mm	凝灰岩と前もって 平衡にされた水	パフ	7イット-7* 使用	3.33 ml/g	大気中	温度: 室温 pH: 不明 Eh: - 浸漬時間: 3 d	遠心分離	1.0 <0.03	

取着材	液相	実験条件					分配比 Rd(ml/g) Γ 10_3^{-}	備考	文献
		パフ or カラム	濃度	液固比	雰囲気	条件			
砕いた花崗岩 ϕ : 0.15 - 0.25 mm	花崗岩と前もって 平衡にされた水	パフ	7イット-7* 使用	3.33 ml/g	大気中	温度: 室温 pH: 不明 Eh: - 浸漬時間: 3 d	遠心分離	0.9 1.2	
砕いた花崗岩 ϕ : 0.15 - 0.25 mm 主成分: 長石 KAlSi ₃ O ₈	花崗岩と前もって 平衡にされた水	パフ	7イット-7* 使用	1 - 2 ml/g	大気中	温度: 室温 pH: 不明 Eh: - 浸漬時間: 4 d	遠心分離	<1 <1	
砕いた花崗岩(PNL) ϕ : 0.15 - 0.25 mm 主成分: 長石 SiO ₂	花崗岩と前もって 平衡にされた水	パフ	7イット-7* 使用	1 - 2 ml/g	大気中	温度: 室温 pH: 不明 Eh: - 浸漬時間: 4 d	遠心分離	<1	
砕いた花崗岩 ϕ : 20 - 25 mesh	NaCl溶液 0.01 - 0.02M NaCl	パフ	[I-] = 10-5 M	不明	大気中	温度: 室温 pH: 8.2 - 9.3 Eh: - 浸漬時間: 不明	遠心分離	<0	
雲母片麻岩 TVO付付から 石英: 30 Vol. % 斜長石: 30 Vol. % 黒雲母: 30 Vol. % 深さ130mからクワリソク ϕ : 2 mm	合成地下水 Na ⁺ : 65 mg/l K ⁺ : 3.9 Ca ²⁺ : 18 Mg ²⁺ : 4.3 HCO ₃ ⁻ : 123 Cl ⁻ : 70 H ₄ SiO ₄ : 12 SO ₄ ²⁻ : 9.6 イオン強度: 0.0085	パフ		10 ml/g		温度: 室温 pH: 8.3 - 8.5 Eh: - 浸漬時間: 6 d	遠心分離	1.9 1.4	

収着材	液相	実験条件						分配比 Rd(ml/g) Γ IO_3^-		備考	文献
		パフ or カラム	濃度	液固比	雰囲気	条件	固液 分離法				
凝灰岩 (Los Alamos Scientific Lab.) ϕ : 0.15 - 0.25 mm 主成分: SiO_2	凝灰岩と前もって 平衡にされた水	パフ	7リットル [*] 使用	1 - 2 ml/g	大気中	温度: 室温 pH: 不明 Eh: - 浸漬時間: 4 d	遠心分離	<1	<1		
凝灰岩 (Nevada Test Site) ϕ : 0.15 - 0.25 mm 主成分: SiO_2	凝灰岩と前もって 平衡にされた水	パフ	7リットル [*] 使用	1 - 2 ml/g	大気中	温度: 室温 pH: 不明 Eh: - 浸漬時間: 4 d	遠心分離	<1	<1		
硬石膏(無水石膏) ϕ : 0.15 - 0.25 mm	硬石膏と前もって 平衡にされた水	パフ	7リットル [*] 使用	3.33 ml/g	大気中	温度: 室温 pH: 不明 Eh: - 浸漬時間: 3 d	遠心分離		4.8		
硬石膏(無水石膏) ϕ : 0.15 - 0.25 mm 主成分: $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	硬石膏と前もって 平衡にされた水	パフ	7リットル [*] 使用	1 - 2 ml/g	大気中	温度: 室温 pH: 不明 Eh: - 浸漬時間: 4 d	遠心分離		4		
硬石膏(無水石膏) ϕ : 20 - 25 mesh	NaCl 溶液 0.01 - 0.02M NaCl	パフ	[I] = 10^{-5} M	不明	大気中	温度: 室温 pH: 8.4 - 9.5 Eh: - 浸漬時間: 不明	遠心分離	<0			

収着材	液相	実験条件						分配比 Rd(ml/g) Γ IO_3^-		備考	文献
		パフ or カラム	濃度	液固比	雰囲気	条件	固液 分離法				
チョーク ϕ : 0.15 - 0.25 mm	チョークと前もって 平衡にされた水	パフ	7リットル [*] 使用	3.33 ml/g	大気中	温度: 室温 pH: 不明 Eh: - 浸漬時間: 3 d	遠心分離	0.6	4.8		
チョーク ϕ : 0.15 - 0.25 mm 主成分: CaCO_3 , Clay	チョークと前もって 平衡にされた水	パフ	7リットル [*] 使用	1 - 2 ml/g	大気中	温度: 室温 pH: 不明 Eh: - 浸漬時間: 4 d	遠心分離	<1	5		
石灰石(PNL) ϕ : 0.15 - 0.25 mm 主成分: CaCO_3 , SiO_2	石灰石と前もって 平衡にされた水	パフ	7リットル [*] 使用	1 - 2 ml/g	大気中	温度: 室温 pH: 不明 Eh: - 浸漬時間: 4 d	遠心分離		16		
石灰石(PNL) ϕ : 0.15 - 0.25 mm 主成分: CaCO_3 , SiO_2	石灰石と前もって 平衡にされた水	カラム (3cm x 2cm ϕ) 石灰岩 1g 使用	7リットル [*] 使用		大気中	温度: 室温 pH: 不明 Eh: - 流速: 1 - 2 km/y			6		
石灰岩(Konrad) ϕ : < 0.2 mm 0.02 - 2 mm 2 - 6 mm 密度: 2.71 g/cm ³ * ロンティン: 0.101 m ³ /m ³ 主成分: 材料 92% 石英 2 7リットル [*] 使用	地下水(Sohlde) * ロンティン [*] 深さ: 28 m Na ⁺ : 32 mg/l K ⁺ : 4 Mg ²⁺ : 15 Cl ⁻ : 130 Γ : 0.002 HCO ₃ ⁻ : 300 SO ₄ ²⁻ : 130 SiO ₂ : 117 CO ₂ : 265 pH = 7.2 Eh = 358 mV	パフ	[I] < 10^{-6} M	2.5 ml/g		温度: 室温 pH: 7.2 Eh: 358 mV 浸漬時間: 6.25 d	遠心分離 (0.1 μm 以上の粒 子を除去)	0.4 ϕ : < 0.2 mm 0.4 ϕ : 0.02 - 2 mm 0.1 ϕ : 2 - 6 mm			

収着材	液相	実験条件					分配比 Rd(ml/g) Γ IO ₃ ⁻	備考	文献	
		ハッチ or カラム	濃度	液固比	雰囲気	条件				固液 分離法
石灰岩(Konrad) φ : < 0.2 mm 0.02 - 2 mm 2 - 6 mm 密度 : 2.71 g/cm ³ ＊ロシター : 0.077 m ³ /m ³ 主成分 : カサイト 72% 石英 2 ｲﾗｲﾄ 8 ｶｷﾀｲﾄ 25 有機炭素 0.07 ｲﾗｲ 0.01 CO ₃ ²⁻ 8.39	地下水(Sohide) ｷﾝﾌﾞﾘﾝｸﾞ深さ : 28 m Na ⁺ : 32 mg/l K ⁺ : 4 Mg ²⁺ : 15 Cl ⁻ : 130 Γ : 0.002 HCO ₃ ⁻ : 300 SO ₄ ²⁻ : 130 SiO ₂ : 117 CO ₂ : 265 pH = 7.2 Eh = 358 mV	ハッチ	[I] < 10 ⁻⁶ M	2.5 ml/g		温度 : 室温 pH : 7.2 Eh : 358 mV 浸漬時間 : 6.25 d	遠心分離 (0.1 μm以上 の粒子を 除去)	4.4 φ : < 0.2 mm 2.2 φ : 0.02 - 2 mm 0.5 φ : 2 - 6 mm		
石灰岩(Konrad) φ : < 0.2 mm 0.02 - 2 mm 2 - 6 mm 密度 : 2.68 g/cm ³ ＊ロシター : 0.033 m ³ /m ³ 主成分 : カサイト 75% 石英 3 ｲﾗｲﾄ & ｶｷﾀｲﾄ 20	地下水(670) ｷﾝﾌﾞﾘﾝｸﾞ深さ : 1244 m Na ⁺ : 32 mg/l K ⁺ : 214 Mg ²⁺ : 2720 Ca ²⁺ : 13200 Sr ²⁺ : 458 Fe ²⁺ /Fe ³⁺ : 57 NH ₄ ⁺ : 4 Cl ⁻ : 125000, Br ⁻ : 840 Γ : 25.3 HCO ₃ ⁻ : 70, SO ₄ ²⁻ : 767 BO ₃ ³⁻ : 100 SiO ₂ : 12.8 pH = 6.0 Eh = 195 mV	ハッチ	[I] = 2.0 x 10 ⁻⁴ M	2.5 ml/g		温度 : 室温 pH : 6.0 Eh : 195 mV 浸漬時間 : 6.25 d	遠心分離 (0.1 μm以上 の粒子を 除去)	0 φ : < 0.2 mm 0 φ : 0.02 - 2 mm 0 φ : 2 - 6 mm		

収着材	液相	実験条件					分配比 Rd(ml/g) Γ IO ₃ ⁻	備考	文献	
		ハッチ or カラム	濃度	液固比	雰囲気	条件				固液 分離法
石灰岩(Konrad) φ : < 0.2 mm 0.02 - 2 mm 2 - 6 mm 密度 : 3.23 g/cm ³ ＊ロシター : 0.195 m ³ /m ³ 主成分 : カサイト & イーライ 31% 褐鉄鉱 40 ｲﾗｲﾄ & 緑泥石 15	地下水(670) ｷﾝﾌﾞﾘﾝｸﾞ深さ : 1244 m Na ⁺ : 32 mg/l K ⁺ : 214 Mg ²⁺ : 2720 Ca ²⁺ : 13200 Sr ²⁺ : 458 Fe ²⁺ /Fe ³⁺ : 57 NH ₄ ⁺ : 4 Cl ⁻ : 125000, Br ⁻ : 840 Γ : 25.3 HCO ₃ ⁻ : 70, SO ₄ ²⁻ : 767 BO ₃ ³⁻ : 100 SiO ₂ : 12.8 pH = 6.0 Eh = 195 mV	ハッチ	[I] = 2.0 x 10 ⁻⁴ M	2.5 ml/g		温度 : 室温 pH : 6.0 Eh : 195 mV 浸漬時間 : 6.25 d	遠心分離 (0.1 μm以上 の粒子を 除去)	0.2 φ : < 0.2 mm 0.3 φ : 0.02 - 2 mm 0 φ : 2 - 6 mm		
イーライ(含カサイト) φ : 2 mm ｷﾝﾌﾞﾘﾝｸﾞ深さ : 914 m	地下水	ハッチ		2.5 ml/g		温度 : 室温 pH : 7.7 Eh : 400 mV 浸漬時間 : 14 d		0.5		
イーライ Mg-rich 石灰岩 φ : 0.15 - 0.25 mm	イーライと前もって 平衡にされた水	ハッチ	ｱｲﾝﾄﾞ使用	3.33 ml/g	大気中	温度 : 室温 pH : 不明 Eh : - 浸漬時間 : 3 d	遠心分離	0.2		

収着材	液相	実験条件					分配比 Rd(ml/g) I ⁻ IO ₃ ⁻	備考	文献
		ハフ or カラム	濃度	液固比	雰囲気	条件			
トマイト (Nevada Test Site) CaMg(CO ₃) ₂ SiO ₂ φ : 0.15 - 0.25 mm	トマイトと前もって 平衡にされた水	ハフ	7170-7 使用	1 - 2 ml/g	大気中	温度 : 室温 pH : 不明 Eh : - 浸漬時間 : 4 d	遠心分離	<1 <1	
赤色トマイト φ : 20 - 50 mesh	NaCl溶液 0.01 - 0.02M NaCl	ハフ	[I ⁻] = 10 ⁻⁵ M	不明	大気中	温度 : 室温 pH : 7.8 - 8.4 Eh : - 浸漬時間 : 不明	遠心分離	0.0 - 0.1	
トマイト φ : 20 - 50 mesh	NaCl溶液 0.01, 0.20 M NaCl	ハフ	[I ⁻] = 10 ⁻⁵ M	不明	大気中	温度 : 室温 pH : 9.2 - 9.7 Eh : - 浸漬時間 : 不明	遠心分離	[NaCl] = 0.01 M 0.0 - 0.13 [NaCl] = 0.20 M 0.0 - 0.1	
無水泥灰土(含トマイト) φ : 2 mm サンプル深さ : 1022 m	地下水 pH: 7.7 Eh: 400 mV	ハフ		2.5 ml/g		温度 : 室温 pH: 7.7 Eh: 400 mV 浸漬時間 : 14 d		2.1	
トマイト(含泥灰土) φ : 2 mm サンプル深さ : 590 m	地下水 pH: 7.3 Eh: 405 mV	ハフ		2.5 ml/g		温度 : 室温 pH: 7.3 Eh: 405 mV 浸漬時間 : 14 d		1.2	

収着材	液相	実験条件					分配比 Rd(ml/g) I ⁻ IO ₃ ⁻	備考	文献
		ハフ or カラム	濃度	液固比	雰囲気	条件			
泥灰土石灰 φ : < 0.2 mm 0.2 - 2 mm 2 - 6 mm 密度 : 2.71 g/cm ³ *ロシイ : 2.14 m ³ /m ³ 主成分 : カサ 75 % 石英 5 - 10 仔付&カサ付 20 有機炭素 0.13 仔付 0.02 CO ₃ ²⁻ 8.7	地下水(670に類似) サンプル深さ : 1244 m Na ⁺ : 32 mg/l K ⁺ : 214 Mg ²⁺ : 2720 Ca ²⁺ : 13200 Sr ²⁺ : 460 Fe ²⁺ /Fe ³⁺ : 57 NH ₄ ⁺ : 6 Cl ⁻ : 125000, Br ⁻ : 840 Γ : 25 HCO ₃ ⁻ : 70, SO ₄ ²⁻ : 767 BO ₃ ³⁻ : 100 SiO ₂ : 13 pH = 6.0 Eh = 195 mV	ハフ	[I ⁻] = 2.0 x 10 ⁻⁴ M	2.5 ml/g		温度 : 室温 pH : 6.0 Eh : 195 mV 浸漬時間 : 6.25 d	遠心分離 (0.1 μm以 上の粒子を 除去)	0.2 φ : < 0.2 mm 0 φ : 0.2 - 2 mm 0.01 φ : 2 - 6 mm	
泥灰土石灰 φ : < 0.2 mm 0.2 - 2 mm 2 - 6 mm 密度 : 2.71 g/cm ³ *ロシイ : 2.14 m ³ /m ³ 主成分 : カサ 75 % 石英 5 - 10 仔付&カサ付 20 有機炭素 0.13 仔付 0.02 CO ₃ ²⁻ 8.7	地下水 サンプル深さ : 28 m Na ⁺ : 32 mg/l K ⁺ : 4.1 Mg ²⁺ : 15 Ca ²⁺ : 130 Cl ⁻ : 57 Γ : 0.002 HCO ₃ ⁻ : 300 SO ₄ ²⁻ : 129 SiO ₂ : 17.4 CO ₂ : 265 pH = 6.0 Eh = 195 mV	ハフ	[I ⁻] = 1.6 x 10 ⁻⁸ M	2.5 ml/g		温度 : 室温 pH : 7.2 Eh : 358 mV 浸漬時間 : 6.25 d	遠心分離 (0.1 μm以 上の粒子を 除去)	6.8 φ : < 0.2 mm 4.3 φ : 0.2 - 2 mm 3.9 φ : 2 - 6 mm	

収着材	液相	実験条件						分配比 Rd(ml/g) Γ IO ₃ ⁻		備考	文献
		ハフ or カラム	濃度	液固比	雰囲気	条件	固液分離法				
Boom clay サンプル深さ: 160 m 乾燥: 110°C φ: 0.15 mm CEC: 20 meq/100g 成分: boom clay 70 % ハ-ミキソライト 0.3 イイト 0.25 スチタイト 0.2 イイト-モンテリイト 0.15 緑泥石- ハ-ミキソライト 0.1	地下水 (boom clay上の 帯水層) Na ⁺ : 55.3 ml/g Ca ²⁺ : 3.03 Mg ²⁺ : 3.20 K ⁺ : 7.71 CO ₃ ²⁻ : 201 Cl ⁻ : 6.40 pH = 3(dil. HCl)	ハフ	[Γ] 7.9 x 10 ⁻⁷ M 7.9 x 10 ⁻⁶ 3.9 x 10 ⁻⁵	50 ml/g		温度: 不明 pH: 3 Eh: 不明 浸漬時間: 1 d キリ7-添加	不明	2.12 1.25 2.04			
Boom clay サンプル深さ: 200 m その他は上記と同様	上記と同様	ハフ	[Γ] 7.9 x 10 ⁻⁷ M 7.9 x 10 ⁻⁶ 3.9 x 10 ⁻⁵ 7.9 x 10 ⁻⁵ 7.9 x 10 ⁻³	50 ml/g		温度: 不明 pH: 3 Eh: 不明 浸漬時間: 1 d キリ7-添加	不明	1.25 1.02 1.78 1.21 2.35			
Boom clay サンプル深さ: 220 m その他は上記と同様	上記と同様	ハフ	[Γ] 7.9 x 10 ⁻⁷ M 7.9 x 10 ⁻⁶ 3.9 x 10 ⁻⁵	50 ml/g		温度: 不明 pH: 3 Eh: 不明 浸漬時間: 1 d キリ7-添加	不明	1.06 1.3 6.12			
頁岩 φ: 0.15 - 0.25 mm	頁岩と前もって 平衡にされた水	ハフ	7イイト-ブ使用	3.33 ml/g	大気中	温度: 室温 pH: 不明 Eh: - 浸漬時間: 3 d キリ7-無添加	遠心分離	0.7 1.6			

収着材	液相	実験条件						分配比 Rd(ml/g) Γ IO ₃ ⁻		備考	文献
		ハフ or カラム	濃度	液固比	雰囲気	条件	固液分離法				
頁岩 (Pierre産) φ: 0.15 - 0.25 mm 主成分: SiO ₂ 長石	頁岩と前もって 平衡にされた水	ハフ	7イイト-ブ使用	1 - 2 ml/g	大気中	温度: 室温 pH: 不明 Eh: - 浸漬時間: 4 d キリ7-無添加	遠心分離	<1 1			
頁岩 (Conasuga産) φ: 20 - 50 mesh	NaCl溶液 0.01, 0.20 M	ハフ	[Γ] = 10 ⁻⁵ M	不明	大気中	温度: 室温 pH: 7.9 - 8.2 Eh: - 浸漬時間: 不明 キリ7-添加	遠心分離	0			
沖積土 (Nevada Test Site) 成分: 石英 斜長石 頁岩 カキイト等 サンプル深さ: 250 m 乾燥: 110°C	沖積層地下水 Na ⁺ : 66 ml/g K ⁺ : 10 Ca ²⁺ : 18 Mg ²⁺ : 5.5 HCO ₃ ⁻ : 170 Cl ⁻ : 23 SO ₄ ²⁻ : 41 SiO ₂ : 62 pH=8 Eh = 330 mV	ハフ			大気中	温度: 室温 pH: 8 Eh: 330mV 浸漬時間: <7 キリ7-無添加	遠心分離	24.5	Rd値が大き すぎると思 われる。		
砂 d ₁₀ (10%篩通過): 0.17mm d ₅₀ (50%篩通過): 0.26 mm 主成分: 石英、斜長石 サンプル深さ: 3 m	砂の上の地下水 pH = 6.1	ハフ			無酸素環境 (99% N ₂ , 1% CO ₂ のブローブ キリ7-ブ)	温度: 不明 pH: 6.1 Eh: 不明 浸漬時間: 10 - 20 d	不明	0.8			

収着材	液相	実験条件						分配比 Rd(ml/g) Γ IO_3^-	備考	文献
		バフ or カラム	濃度	液固比	雰囲気	条件	固液 分離法			
砂 d ₁₀ (10%篩通過): 0.19mm d ₅₀ (50%篩通過): 0.25 mm 主成分: 石英、斜長石、 微斜長石(KAlSi ₃ O ₈) サンプリング深さ: 96.5 - 98.5 m	砂の上の地下水 pH = 7.5 Eh = -50 mV	バフ			無酸素環境 (99% N ₂ , 1% CO ₂ のフーラー ボックス)	温度: 不明 pH: 6.1 Eh: 不明 浸漬時間: 10 - 20 d	不明	2.8		
砂 d ₁₀ (10%篩通過): 0.14mm d ₅₀ (50%篩通過): 0.21 mm 主成分: 石英、トロンイト、 微斜長石(KAlSi ₃ O ₈)、 カサイト サンプリング深さ: 120.5 - 122.5 m	砂の上の地下水 pH = 8.0 Eh = +110 mV	バフ			無酸素環境 (99% N ₂ , 1% CO ₂ のフーラー ボックス)	温度: 不明 pH: 8.0 Eh: +110 mV 浸漬時間: 10 - 20 d	不明	8.0		
砂 d ₁₀ (10%篩通過): 0.12mm d ₅₀ (50%篩通過): 0.15 mm 主成分: 石英、雲母、カサ イト、斜長石 サンプリング深さ: 213.5 - 217.5 m	砂の上の地下水 pH = 8.1 Eh = +30 mV	バフ			無酸素環境 (99% N ₂ , 1% CO ₂ のフーラー ボックス)	温度: 不明 pH: 8.1 Eh: +30 mV 浸漬時間: 10 - 20 d	不明	5.0		
砂 d ₁₀ (10%篩通過): 0.14mm d ₅₀ (50%篩通過): 0.18mm 主成分: 石英、微斜長石、 斜長石 サンプリング深さ: 215 - 220 m	砂の上の地下水 pH = 7.5 Eh = +125 mV	バフ			無酸素環境 (99% N ₂ , 1% CO ₂ のフーラー ボックス)	温度: 不明 pH: 7.5 Eh: +125 mV 浸漬時間: 10 - 20 d	不明	0.3		

収着材	液相	実験条件						分配比 Rd(ml/g) Γ IO_3^-	備考	文献
		バフ or カラム	濃度	液固比	雰囲気	条件	固液 分離法			
海緑石の砂(Mol) Boom clay上 成分: 海緑石 >50% 粘土、雲母 サンプリング深さ: 140 m	地下水 (Boom clay上の帯水層) Na ⁺ : 55.3 ml/g Ca ²⁺ : 3.03 Mg ²⁺ : 3.20 K ⁺ : 7.71 CO ₃ ²⁻ : 201 Cl ⁻ : 6.40 pH = 3(dil. HCl)	バフ	$[I^-] = 7.9 \times 10^{-7} M$ 7.9×10^{-6} 3.9×10^{-5}	50 ml/g	不明	温度: 不明 pH: 3 Eh: 不明 浸漬時間: 1 d ナリテ添加	不明	1.85 0.70 1.63 5.17 0.87 1.69		
粘土性砂岩 サンプリング深さ: 61 m ϕ : 2 mm	地下水	バフ		2.5 ml/g	大気中	温度: 室温 pH: 不明 Eh: - 浸漬時間: 14 d		0.6		
粘土性砂岩(Konrad) 成分: カサイト & トロンイト 60% 石英 10 仔付 & モンモリロナイト 25 ϕ : < 0.2 mm < 0.2 - 2 mm	地下水 サンプリング深さ: 1244 m Na ⁺ : 32 mg/l K ⁺ : 214 Mg ²⁺ : 2720 Ca ²⁺ : 13200 Sr ²⁺ : 458 Fe ²⁺ /Fe ³⁺ : 57 NH ₄ ⁺ : 4 Cl ⁻ : 125000 Br ⁻ : 840 Γ : 25.3 HCO ₃ ⁻ : 70 SO ₄ ²⁻ : 767 BO ₃ ³⁻ : 100 SiO ₂ : 12.8 pH = 6.0 Eh = 195 mV	バフ	$[I^-] = < 10^{-6} M$	2.5 ml/g		温度: 不明 pH: 6.0 Eh: 195 mV 浸漬時間: 6.25 d	>0.1 μ mの 粒子を除 くため30 min 遠心 分離	ϕ : < 0.2 mm 0.05 - 0.1 ϕ : < 0.2 2 mm 0.05 - 0.1		

収着材	液相	実験条件					固液分離法	分配比 Rd(ml/g) Γ IO_3^-	備考	文献
		バッチ or カラム	濃度	液固比	雰囲気	条件				
粘土性シルト砂(Konrad) 成分：石英、カリウム、 行付 20% ϕ : < 0.2 mm 0.2 - 2 mm	第4期地下水 サンプリング深さ：5m Na ⁺ : 73 ml/g Ca ²⁺ : 186 Mg ²⁺ : 26.9 Cl ⁻ : 94.3 Γ : 0.1 HCO ₃ ⁻ : 260 SO ₄ ²⁻ : 377 pH = 7.0 Eh = -64 mV	バッチ		2.5 ml/g		温度：不明 pH : 7.0 Eh : -64 mV 浸漬時間：6.25 d	>0.1 μ mの 粒子を除 くため30 min 遠心 分離	ϕ : < 0.2 mm 2.3 ϕ : 0.2 - 2 mm 2.3		
シルト砂(Konrad) 成分：石英、カリウム 20% ϕ : < 0.2 mm 0.2 - 2 mm	第4期地下水 サンプリング深さ：5m Na ⁺ : 73 ml/g Ca ²⁺ : 186 Mg ²⁺ : 26.9 Cl ⁻ : 94.3 Γ : 0.1 HCO ₃ ⁻ : 260 SO ₄ ²⁻ : 377 pH = 7.0 Eh = -64 mV	バッチ		2.5 ml/g		温度：不明 pH : 7.0 Eh : -64 mV 浸漬時間：6.25 d	>0.1 μ mの 粒子を除 くため30 min 遠心 分離	ϕ : < 0.2 mm 7.2 ϕ : 0.2 - 2 mm 7.2		
シルト石	シルト石と前もって 平衡にされた水	バッチ	74ソープ使用	3.33 ml/g	大気中	温度：室温 pH : 不明 Eh : - 浸漬時間：3 d カリウム無添加	遠心分離	0.3 5.4		

収着材	液相	実験条件					固液分離法	分配比 Rd(ml/g) Γ IO_3^-	備考	文献
		バッチ or カラム	濃度	液固比	雰囲気	条件				
斑なシルト石 主成分：モンモリロナイト	シルト石と前もって 平衡にされた水	バッチ	74ソープ使用	1 - 2 ml/g	大気中	温度：室温 pH : 不明 Eh : - 浸漬時間：4 d カリウム無添加	遠心分離	<1 5		
シルト石 サンプリング深さ：41 m	地下水	バッチ		2.5 ml/g		温度：室温 pH : 不明 Eh : - 浸漬時間：14 d		0.2		
シルト石 サンプリング深さ：122 m	地下水	バッチ		2.5 ml/g		温度：室温 pH : 不明 Eh : - 浸漬時間：14 d		0.3		
粘土 サンプリング深さ：96 m	地下水 pH = 7.7 Eh = 400 mV	バッチ		2.5 ml/g		温度：不明 pH : 7.7 Eh : 400 mV 浸漬時間：14 d		1.0		
粘土 サンプリング深さ：137 m	地下水 pH = 7.7 Eh = 400 mV	バッチ		2.5 ml/g		温度：不明 pH : 7.7 Eh : 400 mV 浸漬時間：14 d		1.0		

収着材	液相	実験条件						分配比 Rd(ml/g) Γ IO_3^-	備考	文献
		ハフ or カラム	濃度	液固比	雰囲気	条件	固液 分離法			
石英 ϕ : 0.045 - 0.063 mm	人工地下水 Na ⁺ : 165ppm K ⁺ : 3.9 Ca ²⁺ : 18 Mg ²⁺ : 4.3 Cl ⁻ : 70 HCO ₃ ⁻ : 123 SO ₄ ²⁻ : 9.6 SiO ₂ : 12	ハフ	$[\Gamma] = 10^{-12}$ M	90 - 225 ml/g	大気中	温度 : 22 °C pH : 7 or 9 Eh : - 浸漬時間 : 1 d 固体 : 5 d プレ 平衡	遠心分離	pH = 7 1 pH = 9 0.6		
石英 ϕ : 0.045 - 0.063 mm	4 M NaCl	ハフ	$[\Gamma] = 10^{-6}$ M	90 - 225 ml/g	大気中	温度 : 22 °C pH : 7 or 9 Eh : - 浸漬時間 : 1 d 固体 : 5 d プレ 平衡	遠心分離	pH = 7 3 pH = 9 0.16		
石英 ϕ : 20 - 50 mesh	a) 0.03 N CaCl ₂ を含 む地下水 (pH = 7) b) 0.03 N NaCl を含 む地下水 (pH = 7) c) 0.03 N NaHCO ₃ を 含む地下水 (pH = 7) d) 5.13 N NaCl 塩水 (natural pH)	ハフ		30 ml/g	大気中	温度 : 室温 pH : 7 Eh : - 浸漬時間 : 3, 10, 30 d 固体 : 地下水で 7 プレ洗淨	遠心分離	a) 0 b) 0 c) 0 d) 0		
曹長石 NaAlSi ₃ O ₈ ϕ : 20 - 50 mesh	同上	ハフ		30 ml/g	大気中	同上	遠心分離	同上		

収着材	液相	実験条件						分配比 Rd(ml/g) Γ IO_3^-	備考	文献
		ハフ or カラム	濃度	液固比	雰囲気	条件	固液 分離法			
灰長石 (CaAl ₂ Si ₂ O ₈) ϕ : 20 - 50 mesh 成分 : SiO ₂ 37.2 % Al ₂ O ₃ 23.0 FeO 19.5 MgO 19.2 CaO 0.7	a) 0.03 N CaCl ₂ を含 む地下水 (pH = 7) b) 0.03 N NaCl を含 む地下水 (pH = 7) c) 0.03 N NaHCO ₃ を 含む地下水 (pH = 7) d) 5.13 N NaCl 塩水 (natural pH)	ハフ		30 ml/g	大気中	温度 : 室温 pH : 7 Eh : - 浸漬時間 : 3, 10, 30 d 固体 : 地下水で 7 プレ洗淨	遠心分離	a) 0 b) 0 c) 0 d) 0		
微斜長石 [K _{3.95} (Al _{3.95} Si _{12.05})O ₃₂] ϕ : 20 - 50 mesh	同上	ハフ		30 ml/g	大気中	同上	遠心分離	同上		
黒雲母 [K _{2.58} (Ti _{0.28} Mg _{3.38} Fe _{2.72} Al _{0.52} XAl _{1.49} Si _{6.51})O ₂₀ (OH) ₄] ϕ : 20 - 50 mesh	同上	ハフ		30 ml/g	大気中	同上	遠心分離	同上		
イライト (KAl ₄ (Si,Al)O ₂ (OH) ₄) ϕ : 20 - 50 mesh	同上	ハフ		30 ml/g	大気中	同上	遠心分離	同上		

収着材	液相	実験条件						分配比 Rd(ml/g) I ⁻ IO ₃ ⁻	備考	文献
		ハ ⁺ フ or カ ⁺ ム	濃度	液固比	雰囲気	条件	固液 分離法			
行什	水	ハ ⁺ フ				温度：室温 pH：7.2 Eh：- 浸漬時間：1d 2 3		0.5 2.0 2.0		
行什	NaCl溶液 0.01 - 0.1 M NaCl	ハ ⁺ フ	[I ⁻] = 10 ⁻⁵ M			温度：室温 pH：4.5 - 6.8 Eh：- 浸漬時間：不明 キャリア-添加	遠心分離	< 0		
カ ⁺ ム什 (Hydrite R, Georgia Kaolin Co.) FeとMnの酸化物を除去 した結晶化天然粘土 平均粒径：0.8 μm 0.27% Fe ₂ O ₃ 含有	水	ハ ⁺ フ	初期[I ⁻] = 1.6 × 10 ⁻⁸ M 1.6 × 10 ⁻⁸ 2 × 10 ⁻⁸ 1 × 10 ⁻⁷	7.7 ml/g 1.4 3.3 3.4		温度：22 - 25℃ Eh：- 浸漬時間：1晩 最終pH：7.2 5.9 5.7 3.9 キャリア-添加	遠心分離	0 ± 0.4 0 ± 0.1 0.2 ± 0.1 0 ± 0.1		
同上	水	ハ ⁺ フ	初期[I ⁻] = 2 × 10 ⁻⁶ M 1 × 10 ⁻⁵	3.2 ml/g 3.4		温度：22 - 25℃ Eh：- 浸漬時間：1晩 最終pH：5.2 4.1 キャリア-添加	遠心分離	< 1.2 < 0.9		

収着材	液相	実験条件						分配比 Rd(ml/g) I ⁻ IO ₃ ⁻	備考	文献
		ハ ⁺ フ or カ ⁺ ム	濃度	液固比	雰囲気	条件	固液 分離法			
結晶化カ ⁺ ム什 (Georgia) φ：< 50 mesh	NaCl溶液 0.01 M NaCl	ハ ⁺ フ	[I ⁻] = 10 ⁻⁵ M	不明		温度：室温 Eh：- 浸漬時間：不明 キャリア-添加 最終pH：5.11 5.51 6.91 7.24 7.64 9.71	遠心分離	0.17 0 0.6 -0.24 -0.18 0.15		
同上	NaCl溶液 0.05 M NaCl 0.1 M NaCl 0.5 M NaCl	ハ ⁺ フ	同上	不明		温度：室温 Eh：- 浸漬時間：不明 キャリア-添加 最終pH：5.01 7.06 4.94 6.97 5.05 6.42	遠心分離	0.48 0.63 0.74 0.61 0.51 0.25		
同上	NaCl溶液 0.01 M NaCl	ハ ⁺ フ	[I ⁻] = 10 ⁻⁸ M	不明		温度：室温 Eh：- 浸漬時間：不明 キャリア-添加 最終pH：5.52 6.30 7.52 9.59	遠心分離	1.14 1.09 0.47 0.02		

収着材	液相	実験条件						分配比 Rd(ml/g) I ⁻ IO ₃ ⁻	備考	文献
		バッチ or カラム	濃度	液固比	雰囲気	条件	固液 分離法			
蛭石	水	バッチ	不明	不明	大気中	温度：室温 Eh：- 最終pH：6.7 浸漬時間：1 d 2 3	不明	3 3 3		
モンモリロナイト Al ₂ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂ ·xH ₂ O φ：20-50 mesh	合成地下水 Na ⁺ ：165 ppm K ⁺ ：3.9 Ca ²⁺ ：18 Mg ²⁺ ：4.3 HCO ₃ ⁻ ：123 SO ₄ ²⁻ ：9.5 Cl ⁻ ：70 SiO ₂ ：12 4 M NaCl溶液	バッチ	[I ⁻] = 10 ⁻¹² M [I ⁻] = 10 ⁻⁶ M	90-225 ml/g	大気中	温度：22℃ Eh：- 最終pH：7 浸漬時間：1 d	遠心分離	0.6 15		
モンモリロナイト φ：< 50 mesh	4 M NaCl溶液	バッチ	[I ⁻] = 10 ⁻⁵ M	不明	大気中	温度：22℃ Eh：- 浸漬時間：不明 pH7-添加 最終pH：5.57 6.18 6.74 7.84 8.58	不明	0 0.181 1.42 0.40 0.24		

¹³¹I⁻ - 鉱物の分配比

吸着材	液相	実験条件					分配比 Rd(ml/g)	備考	文献
		パッチ or カラム	濃度	液固比	雰囲気	条件			
Bournonite 草骨鉱 PbCuSbS ₃ 破碎 (粒径記載なし)	地下水 Mg : 0.036 mg/l Mn : 0.052 Si : 30 Fe : 0.17 Ba : 0.008 V : 0.015 Ti : 0.01 Ca : 0.46 K : 5.9 Al : 0.1 Na : 92	カラム	トレー濃度 ¹³¹ I ⁻	10:1	窒素中 O ₂ =< 0.2ppm CO ₂ =< 20ppm	温度: 室温 pH: 8.15 ~ 8.58 Eh: - 浸漬時間: 1wk	記載なし	(1 wk) 140	LA-8847-PR LA-8959-PR
Boulangerite ブーランジェ鉱 Pb ₅ Sb ₄ S ₁₁ 破碎 (粒径記載なし)	同上	同上	同上	同上	同上	温度: 室温 pH: 8.15 ~ 7.81 Eh: - 浸漬時間: 1wk	同上	(1 wk) 140	同上
Tetrahedrite ゆう銅鉱 (Cu, Fe) ₁₂ Sb ₄ S ₁₃ 破碎 (粒径記載なし)	同上	同上	同上	同上	同上	温度: 室温 pH: 8.15 ~ 8.54 Eh: - 浸漬時間: 1wk, 6wk	同上	(1 wk) 0.06 (6 wk) 17	同上

¹³¹I⁻ - Charcoal の分配比

吸着材	液相	実験条件					分配比 Rd(ml/g)	備考	文献
		パッチ or カラム	濃度	液固比	雰囲気	条件			
Wood Charcoal (物性の記載なし)	地下水 Mg : 0.036 mg/l Mn : 0.052 Si : 30 Fe : 0.17 Ba : 0.008 V : 0.015 Ti : 0.01 Ca : 0.46 K : 5.9 Al : 0.1 Na : 92	カラム	トレー濃度 ¹³¹ I ⁻	10:1	窒素中 O ₂ =< 0.2ppm CO ₂ =< 20ppm	温度: 室温 pH: 8.15 ~ 8.18, 8.49 Eh: - 浸漬時間: 1wk, 6wk	記載なし	(1 wk) 360 320 (6 wk) 160 320	LA-8847-PR LA-8959-PR
Animal Charcoal (物性の記載なし)	同上	同上	同上	同上	同上	同上	同上	(1 wk) 430 500	同上
Darco-G-60 (物性の記載なし)	同上	同上	同上	同上	同上	同上	同上	(1 wk) 860 520 (6 wk) 740	同上

2.2.2 炭素-14の収着に関する調査

再処理工場で発生する比較的放射能濃度が高く浅地中処分に適さない廃棄物（TRU廃棄物）はTRU核種のみを含むものではなく、他の長半減期核種を含んでいる。特にオフガス処理廃液にはヨウ素-129や炭素-14を多く含んでいる。これらの核種は地下水に可溶で固相に収着しにくいことから、TRU廃棄物処分法を評価する際に注目されるものである。

本研究は、炭素の収着について、これまでに報告された文献をもとにして考察した。文献は主としてNEA/OECDの収着データベース¹⁾と日本科学情報センターの原子力情報ファイルNUCLENによる検索によって調べたものである。

炭素の収着についての研究例は比較的少なく、取り扱われている収着材は、計画されている処分場周辺の岩石、ベントナイト、コンクリートなどである。液相としては、実際の処分場の深層地下水または模擬地下水で、トレーサーを用いて液相から固相への収着を求めたものがほとんどで、これらは好氣的雰囲気で行われている。

調査結果を一覧表にして示す。一般に、炭素-14は天然の岩石やベントナイトには収着しにくく、コンクリートに収着する傾向がみられる。深層地下の処分場では還元雰囲気であることが予想される。その場合には、そのまま好氣的条件のデータは使えないが、吸着分配比は参考になるはずである。

Allardら²⁾はStripaの花崗岩、Na-モンモリロナイト、ベントナイトと石英の混合物（10/90）、砂質の氷晶石、粘土質氷晶石、方解岩、コンクリート、セメントペーストを固相として、液相に合成地下水を用い、 $H^14CO_3^-$ をトレーサーとして研究した。一般に、天然の素材では収着係数が小さく、ほとんど収着しないが、コンクリートには収着係数が 10^4 (ml/g) 以上であることを示した。

しかし、Hietanenら³⁾によれば、同じ条件で実験した場合でもコンクリートの種類によっても収着係数は異なる。彼等は2つの中低レベルの処分場のコンクリートをコンクリートと骨材に分け、液相としては、処分場の地下水とあらかじめ1-2週間コンクリートに接触させた地下水を使用している。その結果、2種類のコンクリートとも、地下水からコンクリートへの収着が大きく、ついで、コンクリートに接触させた地下水と骨材の系となり、骨材と地下水の場合が最も吸着しないことがわかった。

Stenhouseら⁴⁾はスイスのNAGRAの収着データをヨーロッパの高レベル処分場（スウェーデン、フィンランド）および、カナダのデータと比較した。データはC, Cl, Ni, Se,

Zr, Tc, Pd, Sn, I, Cs, Pb, Ra, Ac, Th, Pa, U, Np, Pu, Am, Cmの各元素に対し、収着係数で表わされている。固相は処分場付近の岩石、ベントナイトで、地下水の収着係数はrealistic（現実的）な値とconservative（保守的）な値が記載されている。この結果も、炭素-14は天然の素材には収着しにくいことを示した。

以上のように、炭素-14は天然の素材には収着しないが、コンクリートにはよく収着し、その程度はコンクリートの種類によって変化するので、どのようなコンクリートに収着しやすいか等の研究が必要と思われる。また、還元雰囲気での挙動については、今後データを出していく必要がある。

吸着材	液相	実験条件						分配比 Rd(ml/g)	備考	文献
		パッチ or カラム	濃度	液固比	雰囲気	条件	固液 分離法			
花崗岩 (0.09~0.25mm)	人工地下水 Ca ²⁺ : 18 mg/l Mg ²⁺ : 4.3 Na ⁺ : 65 K ⁺ : 3.9 HCO ₃ ⁻ : 123 Cl ⁻ : 70 SO ₄ ²⁻ : 9.6 SiO ₂ : 12	パッチ	トレーサー濃度 H ¹⁴ CO ₃ ⁻	20g/l	大気中	温度: 室温 pH: 8.0~8.2 Eh: - 浸漬時間: 3 d ~ 6 m	液分取	0 (3 d~6 m)		
Na型ベントナイト	同上	同上	同上	同上	同上	同上	同上	同上		
ベントナイト/石英 (10/90)	同上	同上	同上	同上	同上	同上	同上	2.8 (3 d) 1.1 (1 w) 2.6 (5 w) 7.8 (6 m)		
砂性堆石 (篩い分け無し)	同上	同上	同上	同上	同上	温度: 室温 pH: 8.0~8.2 Eh: - 浸漬時間: 0.5 h ~ 6 m	同上	0.2~1.0 (0.5 h~24 h) 0.8 (3 d) 1.1 (1 w) 2.6 (5 w) 2.2 (6 m)		

吸着材	液相	実験条件					分配比 Rd(ml/g)	備考	文献	
		バッチ or カラム	濃度	液固比	雰囲気	条件				固液 分離法
粘土性堆石 (細かい分け無し)	人工地下水 Ca ²⁺ : 18 mg/l Mg ²⁺ : 4.3 Na ⁺ : 65 K ⁺ : 3.9 HCO ₃ ⁻ : 123 Cl ⁻ : 70 SO ₄ ²⁻ : 9.6 SiO ₂ : 12	バッチ	H-イオン濃度 H ¹⁴ CO ₃ ⁻	20g/l	大気中	温度: 室温 pH: 8.0~8.2 Eh: - 浸漬時間: 0.5 h ~ 6 m	液分取	0.7~1.9 (0.5 h~24 h) 1.3 (3 d) 2.0 (1 w) 3.0 (5 w) 2.3 (6 m)		
カルサイト (0.063 - 0.090 mm)	同上	同上	同上	同上	同上	同上	同上	1.0~1.7 (0.5 h~24 h) 3.7 (3 d) 3.5 (1 w) 9.0 (5 w) 83 (6 m)		
コンクリート (0.063 - 0.090 mm)	同上	同上	同上	同上	同上	温度: 室温 pH: 8.0~8.2 Eh: - 浸漬時間: 3 d ~ 5 w	同上	5.3 (3 d) 1600 (1 w) >10 ⁴ (5 w)		
セメントペースト (0.063 - 0.090 mm)	同上	同上	同上	同上	同上	温度: 室温 pH: 8.0~8.2 Eh: - 浸漬時間: 3 d ~ 5 w	同上	5.3 (3 d) 1600 (1 w) >10 ⁴ (5 w)		

吸着材	液相	実験条件					分配比 Rd(ml/g)	備考	文献	
		バッチ or カラム	濃度	液固比	雰囲気	条件				固液 分離法
破砕コンクリート 粒径<2mm	地下水 Na ⁺ : 2200 mg/l K ⁺ : 21 Ca ²⁺ : 600 Mn ²⁺ : 2.1 Mg ²⁺ : 260 Fe tot.: 1.2 NH ₄ ⁺ : 0.9, F: 1.3 Cl ⁻ : 5200, NO ₃ ⁻ : 1 SO ₄ ²⁻ : 570 SiO ₂ : 8.9 HCO ₃ ⁻ : 83 pH = 7.3	バッチ	H-イオン濃度 H ¹⁴ CO ₃ ⁻	100g/l	大気中	温度: 20 pH: 7.3~12.5 Eh: - 浸漬時間: 7 d	遠心分離	1850 ± 600	CaCO ₃ の 沈殿生成	
破砕コンクリート 粒径<2mm	地下水 Na ⁺ : 31 mg/l K ⁺ : 3.2 Ca ²⁺ : 13 Mn ²⁺ : 0.02 Mg ²⁺ : 5.0 Fe tot.: 0.32 NH ₄ ⁺ : 0.02 F: 0.26 Cl ⁻ : 58 NO ₃ ⁻ : 1.1 SO ₄ ²⁻ : 44 SiO ₂ : 13 HCO ₃ ⁻ : 61 pH = 7.0	同上	同上	同上	同上	温度: 20 pH: 7.0~12.5 Eh: - 浸漬時間: 7 d	同上	2040 ± 1100	CaCO ₃ の 沈殿生成	

2.3 アスファルト固化体からのヨウ素の浸出挙動の検討

2.3.1 アスファルト固化体に関する文献調査

JOIS (NUCLEEN) により、キーワード（放射性廃棄物×アスファルト）を用いて検索した結果、208件の関連文献があった。その中で、固化体の調製法やTRU廃棄物処理に関連する10件について調査検討した。

(1) 固化体の調製法^{1) 2)}

通常、実規模スケールでは図2.3.1に示すようなExtruderと呼ばれる混練機や図2.3.2に示すThin evaporatorと呼ばれる蒸発器を用いてアスファルトとスラリー状の廃棄物を練り混ぜて水分は蒸発させて固化体を調製している。電中研では図2.3.3に示すような小型混和機を用いて固化体を調製して核種の浸出性を検討している。廃棄物を均一に混合するには、サンプリング時の温度が重要で、アスファルトの種類により、ストレートアスファルトで、120~150°C、ブローンアスファルトで160~180°Cが良いと言われている（表2.3.1）。

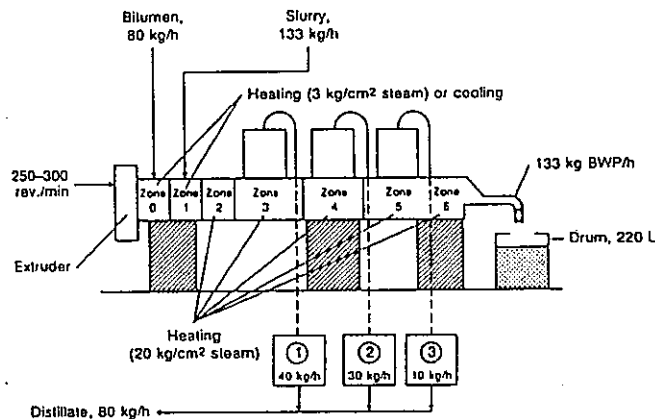


FIG. 8. Flow sheet showing an example of the extruder heating zones. The bitumen-waste product (BWP) has the following characteristics: bitumen, 60 wt%; solids, 40 wt%; water, ~0.5 wt%; density, ~1.35 t/m³; radioactivity, <37 GBq/L; product volume, ~200 L. The distillate contains the following: oil, ~0.4 g/L; NO₂⁻, 100 mg/L; NO₃⁻, 50 mg/L; solids, 20 mg/L. (Courtesy of I. Mergan, Belgoproces, Belgium.)

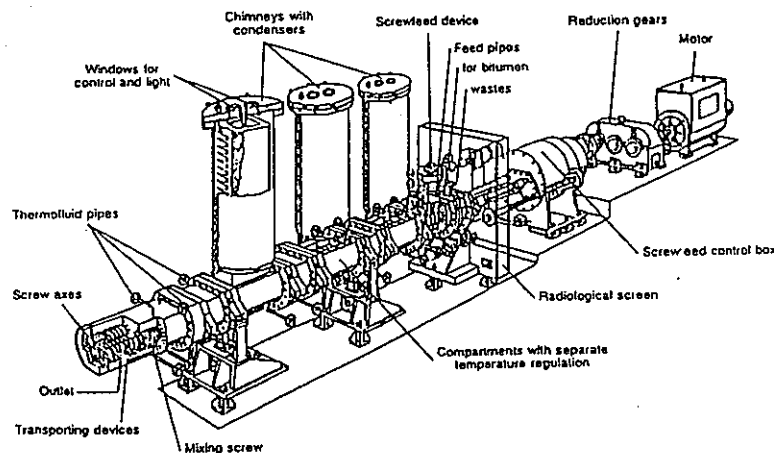


図2.3.1 Extruder混練機の構成図と外観

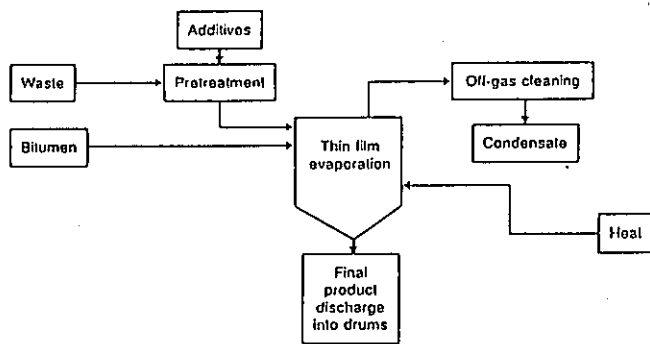


FIG. 9. Simplified diagram of a thin film evaporation process.

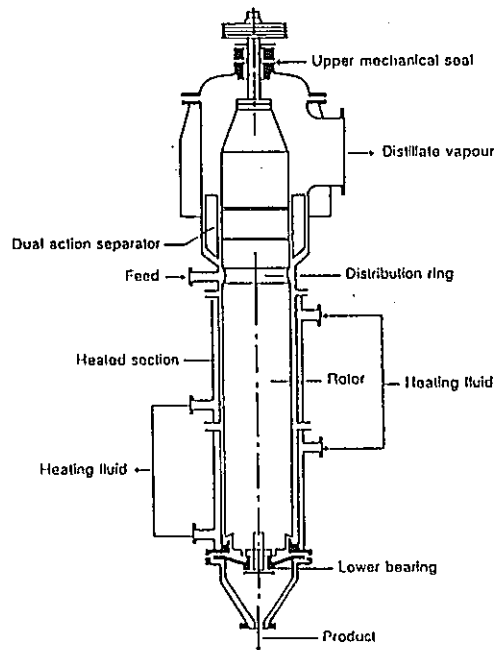


図2.3.2 Thin evaporator 蒸発器のシステム構成と模式図

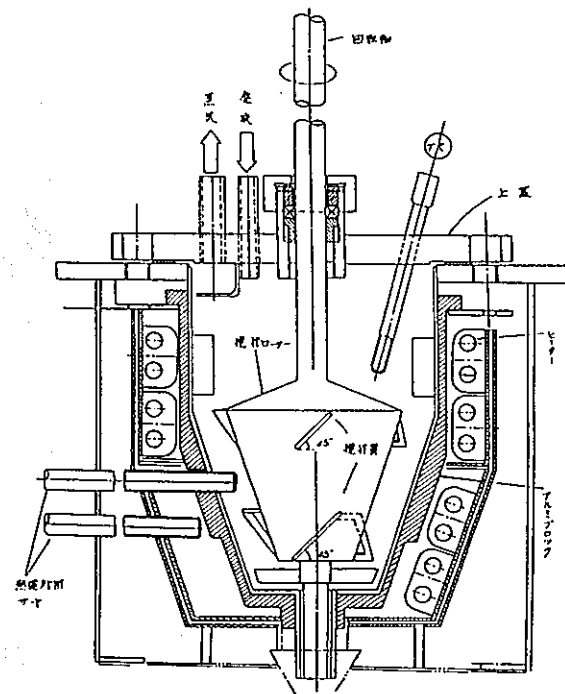
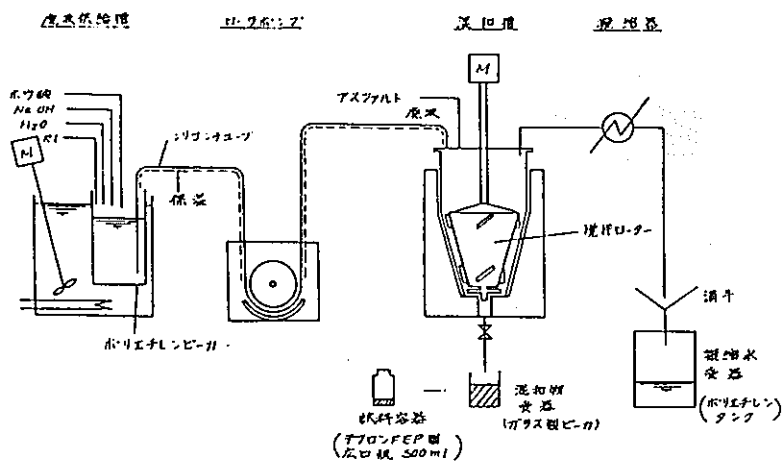


図2.3.3 小型混和機のフローと模式図

表2.3.1 固化体中の固形分分布と最適試料採取温度

表 3 - A

固化体の種類			試料採取温度(°C)		固形分(wt %)	
アスファルト	固形分 アスファルト	廃液 pH	採取時*	サンプリング時**	上 部	下 部
40-60 ストレート	40/60	11.5	180	180	29.8	61.4
"	"	9.65	"	155	38.2	38.3
"	"	"	"	120	37.5	38.2

表 3 - B

固化体の種類			最適試料採取温度(°C)	
アスファルト	固形分 アスファルト	廃液 pH	採取時*	サンプリング時**
40-60 ストレート	40/60	11.5, 9.65	150~160	110~120
"	50/50	" , "	170~180	"
20-30 ブローン	40/60	11.5	190~200	160~180
"	50/50	"	220~230	"
0-20 スペシャル	40/60, 50/50	9.65	190~200	160~170

* 小型混和機よりアスファルト混和物をピーカに採取した時の温度

** ピーカ中のアスファルト混和物を試料容器にサンプリングした時の温度

(2) 核種浸出試験^{1) 2) 3) 4) 5) 8) 9)}

IAEAは、固化体の性能を比較しやすいように直径と高さが等しい円柱(2~5 cm)を用いて、以下のような浸出率 R_n (cm day^{-1}), R_m ($\text{g cm}^{-2} \text{day}^{-1}$)で計算することを推奨している。

$$R_n = (A_t/A_o \cdot V/S)/t \text{ and } R_m = (A_t/A_o \cdot M/S)/t$$

ここで、 A_t = t 時間後の浸出液中のactivity

A_o = 初期のactivity

V = 試料の体積

M = 試料の質量

S = 浸出液と接触している試料の面積

t = 浸出期間

また、 R_n と R_m は、 $R_m = R_n \cdot \rho$ の関係にある。

Kalinin N.ら⁸⁾は、ヨウ素化合物のセメントやアスファルトからの浸出率を表2.3.2のように報告している。また、その時の浸出量は図2.3.4に示すように、時間 \sqrt{t} に比例するという。一般に、アスファルトはセメントに較べて一桁以上浸出率が低い。

表2.3.2 セメント又はアスファルト固化体からのヨウ素浸出率

TABLE 1. Mean Iodine Leaching Rate from Cement and Bitumen Compositions

Compound captured	Cement				Bitumen			
	initial		after 311 days		initial		after 213 days	
	R_n , cm/day	R_s , cm/day	R_n , cm/day	R_s , cm/day	R_n , cm/day	R_s , cm/day	R_n , cm/day	R_s , cm/day
Ba(IO ₃) ₂	6·10 ⁻³	4·10 ⁻⁴	2·10 ⁻⁵	2·10 ⁻⁶	4·10 ⁻⁴	2·10 ⁻⁴	2·10 ⁻⁶	8·10 ⁻⁷
Pb(IO ₃) ₂	5·10 ⁻³	3·10 ⁻³	3·10 ⁻⁵	2·10 ⁻⁵	2·10 ⁻⁴	5·10 ⁻⁵	3·10 ⁻⁶	8·10 ⁻⁷
Cu(IO ₃) ₂	3·10 ⁻³	2·10 ⁻³	4·10 ⁻⁵	3·10 ⁻⁵	6·10 ⁻³	2·10 ⁻³	1·10 ⁻⁵	4·10 ⁻⁶
PbI ₂	3·10 ⁻³	2·10 ⁻³	2·10 ⁻⁴	2·10 ⁻⁵	7·10 ⁻⁴	4·10 ⁻⁴	2·10 ⁻⁴	7·10 ⁻⁷
Na ₂ H ₂ IO ₆	—	—	—	—	7·10 ⁻⁴	3·10 ⁻⁴	3·10 ⁻⁵	1·10 ⁻⁵

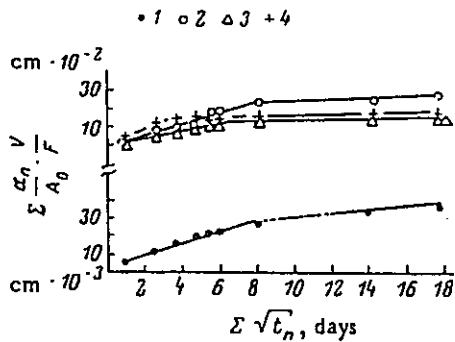


Fig. 1

Fig. 1. Leaching of iodine from cement compositions vs. time. 1) Ba(IO₃)₂; 2) PbI₂; 3) Cu(IO₃)₂; 4) Pb(IO₃)₂.

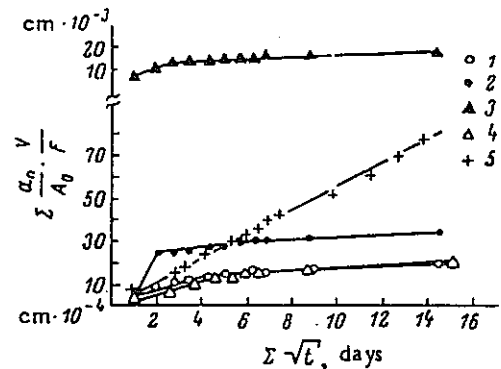


Fig. 2

Fig. 2. Leaching of iodine from bitumen compositions vs. time. 1) Ba(IO₃)₂; 2) PbI₂; 3) Cu(IO₃)₂; 4) Pb(IO₃)₂; 5) Na₂H₂IO₆.

<セメント固化体>

<アスファルト固化体>

図2.3.4 ヨウ素浸出量の経時変化

Timulak J. は⁹⁾、アスファルト固化体からの¹³⁷Csの浸出率を検討している。図2.3.5に示すようにサンプルによって若干異なるが、時間 \sqrt{t} に依存して溶出している事がわかる。また、浸出液のpH依存性は、図2.3.6に示すように、pHが低いほど浸出し難くなる。その原因は塩の溶解容量に依存するためであると説明している。

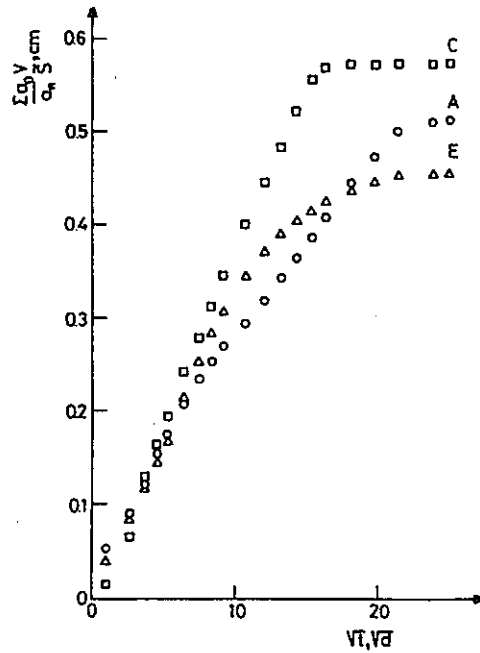


Fig. 2. Dependence of parameter $\Sigma C_n \cdot V / a_0 \cdot S$ on the square root of leaching time (samples A, C, E)

図2.3.5 アスファルト固化体からの¹³⁷Csの溶解

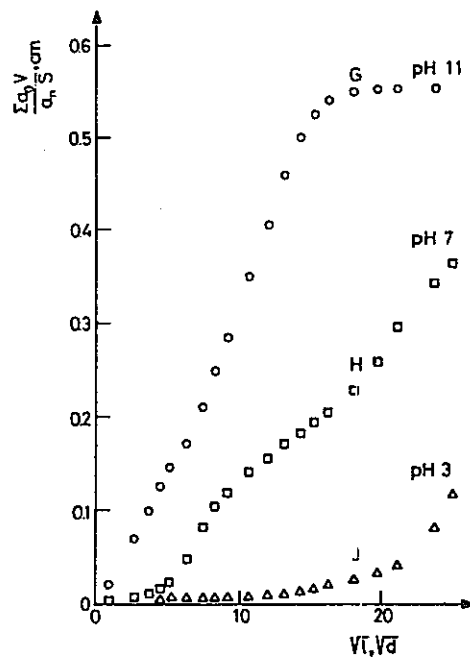


Fig. 4. Dependence of parameter $\Sigma C_n \cdot V / a_0 \cdot S$ on the square root of leaching time (samples G, H, J)

図2.3.6 アスファルト固化体からの¹³⁷Csの溶解pH依存性

IAEAの報告書¹⁾によれば、主成分が硝酸塩の実アスファルト固化体からの溶出率は、図2.3.7に示すように、核種によって浸出率が異なり、硝酸ナトリウムは早く、Csは遅いと言われている。また、Johnson D. I. ら⁵⁾によれば、表2.3.3に示すように、アスファルト固化体からの核種の溶出は100日以上では $10^{-5} \sim 10^{-8} \text{ cm} \cdot \text{day}^{-1}$ のオーダーである。また一般的に、図2.3.8に示すように、固化体調製後の最初の1年間は浸出率が大きく変化するが、それ以上ではどのようなサンプルでも2~3桁の範囲の浸出率に収束すると言う。

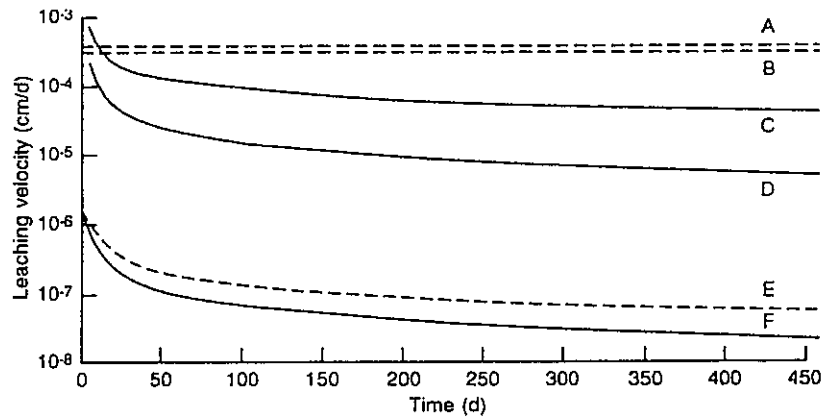


FIG. 13. Results of leach tests with BWP STE3 samples from La Hague with different sodium nitrate contents: ----, high NaNO_3 content, 2 mol/dm^3 BWP; —, nominal NaNO_3 content, 0.5 mol/dm^3 BWP. A, D, Na; B, C, NO_3 ; E, F, Cs.

図2.3.7 ラ・アークの実アスファルト固化体からの核種浸出率

表2.3.3 蒸発濃縮スラッジの各種固化体からの核種浸率

Table 16 (continued) 2. Sludges and Evaporator Concentrates

Leach Rates in Distilled or Demineralised Water (cm day^{-1})

Radionuclide		Cs^{137}	$\text{Sr}^{85}/\text{Sr}^{90}$	Co^{60}	Ru^{106}	α Emitters Pu^{239}
BWR Evaporator Concentrates						
Cement [6]	100 days	4.5×10^{-3}	no loss	no loss		
Bitumen [6]- \bar{x}	135 days	$3-100 \times 10^{-8}$	$1-100 \times 10^{-7}$	$1-10 \times 10^{-6}$	$1-10 \times 10^{-6}$	
Vinyl ester resin [11]	50 days	2×10^{-4}		1.6×10^{-4}		
PWR Evaporator Concentrates						
Cement [6]	140 days	$7-70 \times 10^{-7}$				
Bitumen [6]- \bar{x}	5 days	2.5×10^{-4}				
	50 days	2.0×10^{-5}				
	100 days	1.0×10^{-5}				
	123 days	3.0×10^{-6}	2×10^{-5}	7×10^{-5}	5×10^{-5}	
Epoxy/polyester resins [10]	200 days	$2-13 \times 10^{-8}$	7×10^{-6}	$2-100 \times 10^{-7}$		
	600 days	$1.2-400 \times 10^{-8}$	$2-6 \times 10^{-6}$	1.8×10^{-7}		
	900 days	3.2×10^{-8}	$3-28 \times 10^{-7}$	1.2×10^{-7}		
	average over 2000 days	1.5×10^{-8}		4.1×10^{-6}		
Vinyl ester resin [11]	50 days	5×10^{-4}	8×10^{-5}	7×10^{-5}		
Sludges from Reprocessing fuel elements						
Polystyrene/cement [6]	100 days	1.2×10^{-5}				
Bitumen [6]- \bar{x}	100 days	$1-50 \times 10^{-7}$	$2-240 \times 10^{-6}$			
	916 days	8×10^{-5}	4.1×10^{-5}			1×10^{-7}
	2370 days	1.9×10^{-5}				3.9×10^{-8}
Polyester resin [6]	50 days	5×10^{-6}	1×10^{-6}	8×10^{-6}		
Epoxy resin [6]	180 days	1.2×10^{-4}	4.5×10^{-4}	2.3×10^{-5}	less than 1×10^{-6}	

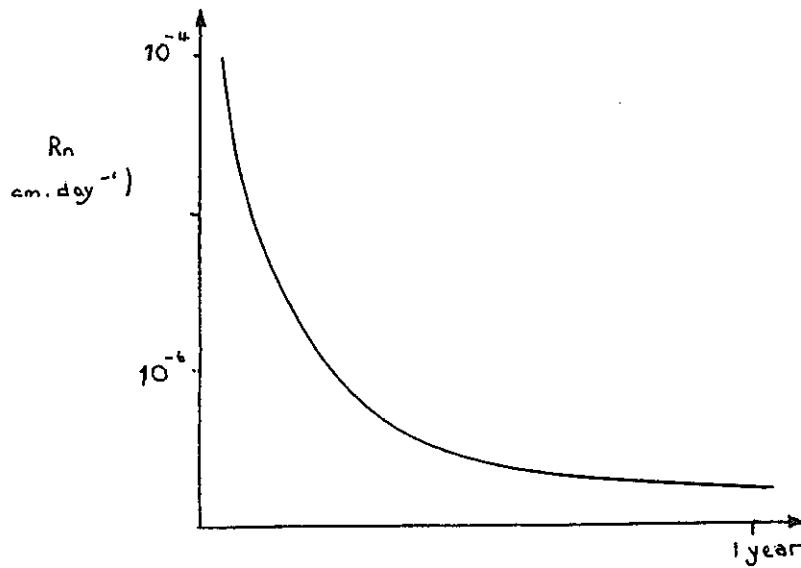


Figure A2.1 Typical Leach Test Results for Organic Immobilisates.
The Variation of Leach Rate (cm day^{-1}) with Time.

図2.3.8 有機系固化体から核種の浸出率の一般的傾向

(3) 核種の拡散試験

Riso Natinal Laboratory (Denmark) の試験³⁾では、図2.3.9に示すようにアスファルトの薄膜を隔壁にして、拡散係数や透水係数を求めている。Cs⁺がTOHより早く移行することや、アスファルトの膨潤などによる欠陥の生成など、アスファルトに特有な問題がある様子であるが、表2.3.4のように、 $10^{-12} \text{cm}^2/\text{s}$ オーダーの透水係数を出している。

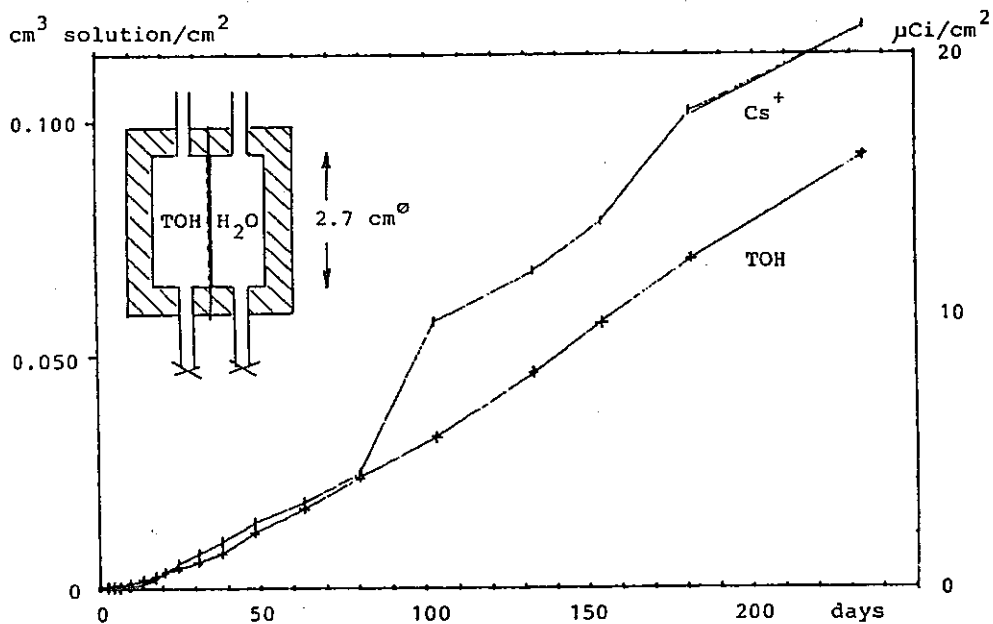


Fig. 4a. Transport of tritiated water and Cs⁺ solution through 0.25 mm thick membrane of pure Mexphalte 40/50.

図2.3.9 アスファルトの透水係数測定試験

表2.3.4 アスファルトの透水係数

Table 2. Permeability coefficients for tritiated water and $^{134}\text{Cs}^+$ in thin membranes of pure Mexphalte 40/50 in (nearly) pure water at 20-25°C.

Membrane thickness	Permeability coefficient from the slope of the curves in Figs 4a and b.		
	P = S · D 10 ⁻¹² cm ² /sec		
x cm	TOH	Cs ⁺	
0.025	58 130	110 160	Beginning of exp. End of exp.
0.059	82 170	170 40	Beginning of exp. End of exp.

(4) アスファルトの膨潤性^{3) 4)}

Riso Natinal Laboratory³⁾では、アスファルト単体やイオン交換樹脂、 Na_2SO_4 、 NaNO_3 を混合したアスファルト固化体の膨潤性を検討している。図2.3.10に示すようにアスファルト単体でも、水につけて置くとわずかに膨潤する。また、図2.3.11のように、水温を40°Cにすると膨潤量は急上昇する。一方、飽和の NaCl や NaNO_3 溶液中では膨潤量は低下する。

次に、イオン交換樹脂の固化体は、図2.3.12のように非常に膨潤することがわかる。これはイオン交換樹脂が水を取り込むためと考えている。

Na_2SO_4 の固化体は、図2.3.13に示すように、最初に重量が増加し、その後徐々に重量が低下する傾向にある。その低下してくる早さは加える Na_2SO_4 の粒子の大きさに影響し、小さな粒子で加えるほど早く重量が減少してくる。このことから、 Na_2SO_4 は初期に結晶水として水を取り込み膨潤するが、 Na_2SO_4 自体が溶解して徐々に溶出すると考えている。

NaNO_3 固化体は、図2.3.14に示すように、最初から徐々に溶出して重量が減少する。それは、 NaNO_3 が結晶水を持たないためと推定している。加える NaNO_3 の結晶粒が小さいほど、水が入り易く重量が減少し難いとしている。

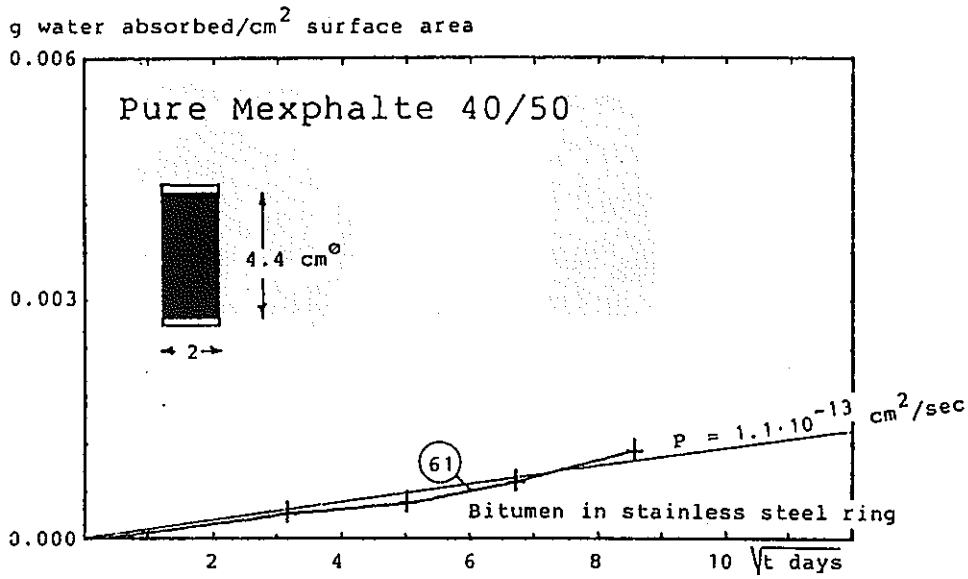


Fig. 1. Weight increase per cm² exposed surface area of a sample of pure Mexphalte 40/50 cast in a ring of stainless steel and immersed in pure water at 20°C.

図2.3.10 純粋アスファルトの膨潤性

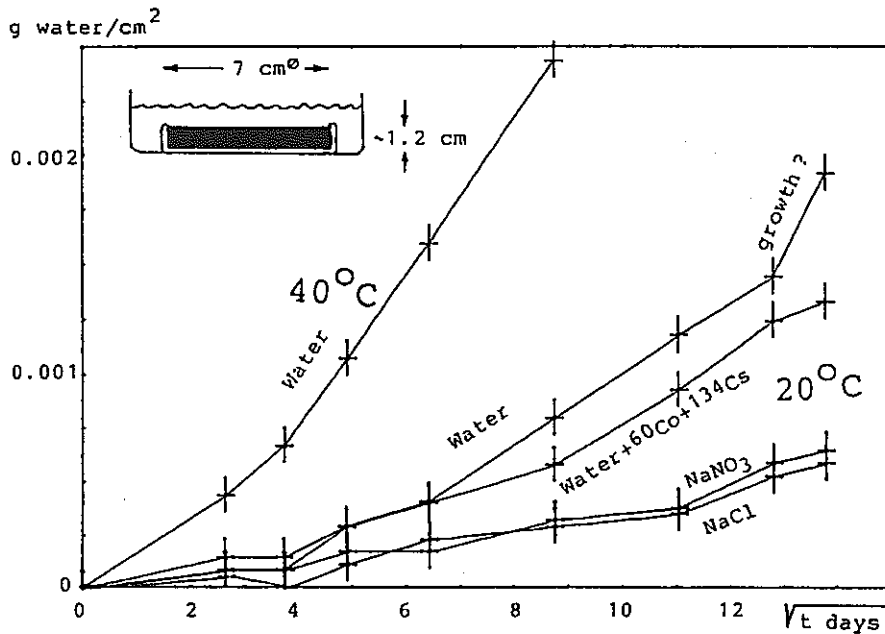


Fig. Water absorption into pure Mexphalte 40/50 from water and from saturated salt solutions. Weighing method.

図2.3.11 純粋アスファルト膨潤性の温度依存性とイオン強度効果

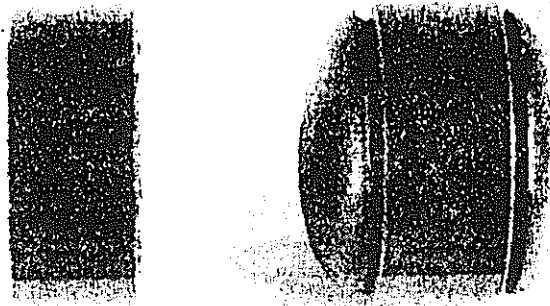


Fig. Samples with 40% IR 120 (un-shieved) or IRP 69 Powdex after 28 days in water.

図2.3.12 イオン交換樹脂固化体の膨潤性

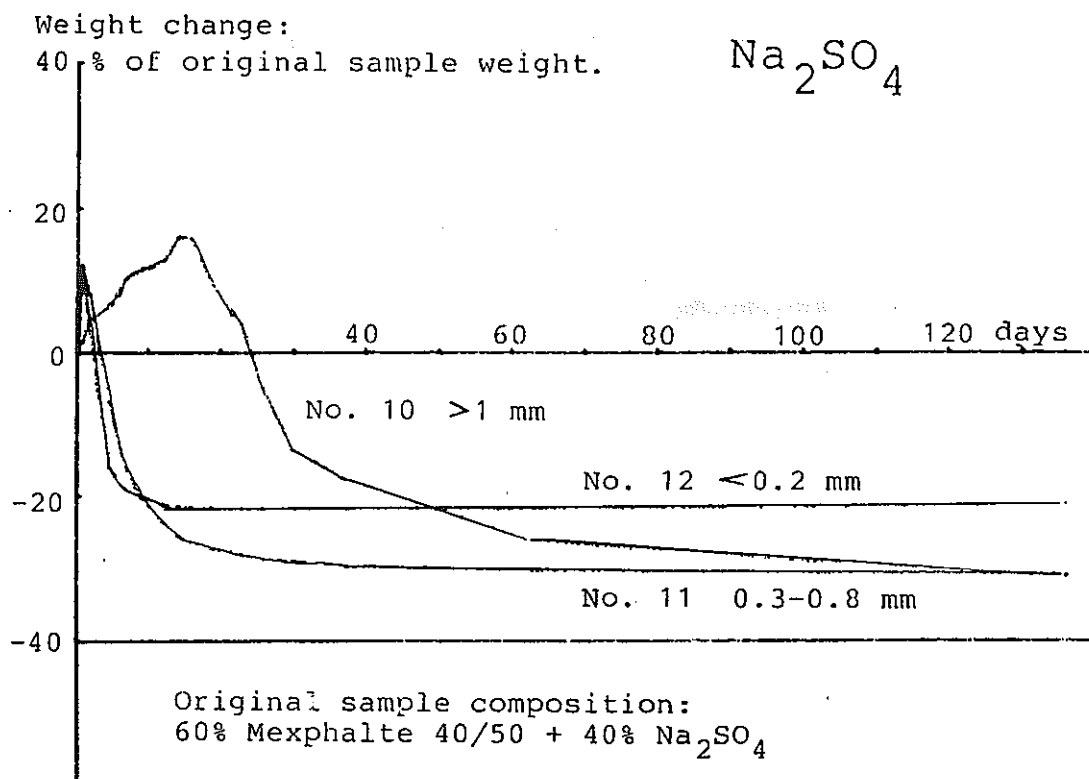


Fig. Weight changes of samples immersed in water for three different particle sizes of the embedded water-free sodium sulphate crystals.

図2.3.13 Na_2SO_4 結晶粒を含む固化体の膨潤性

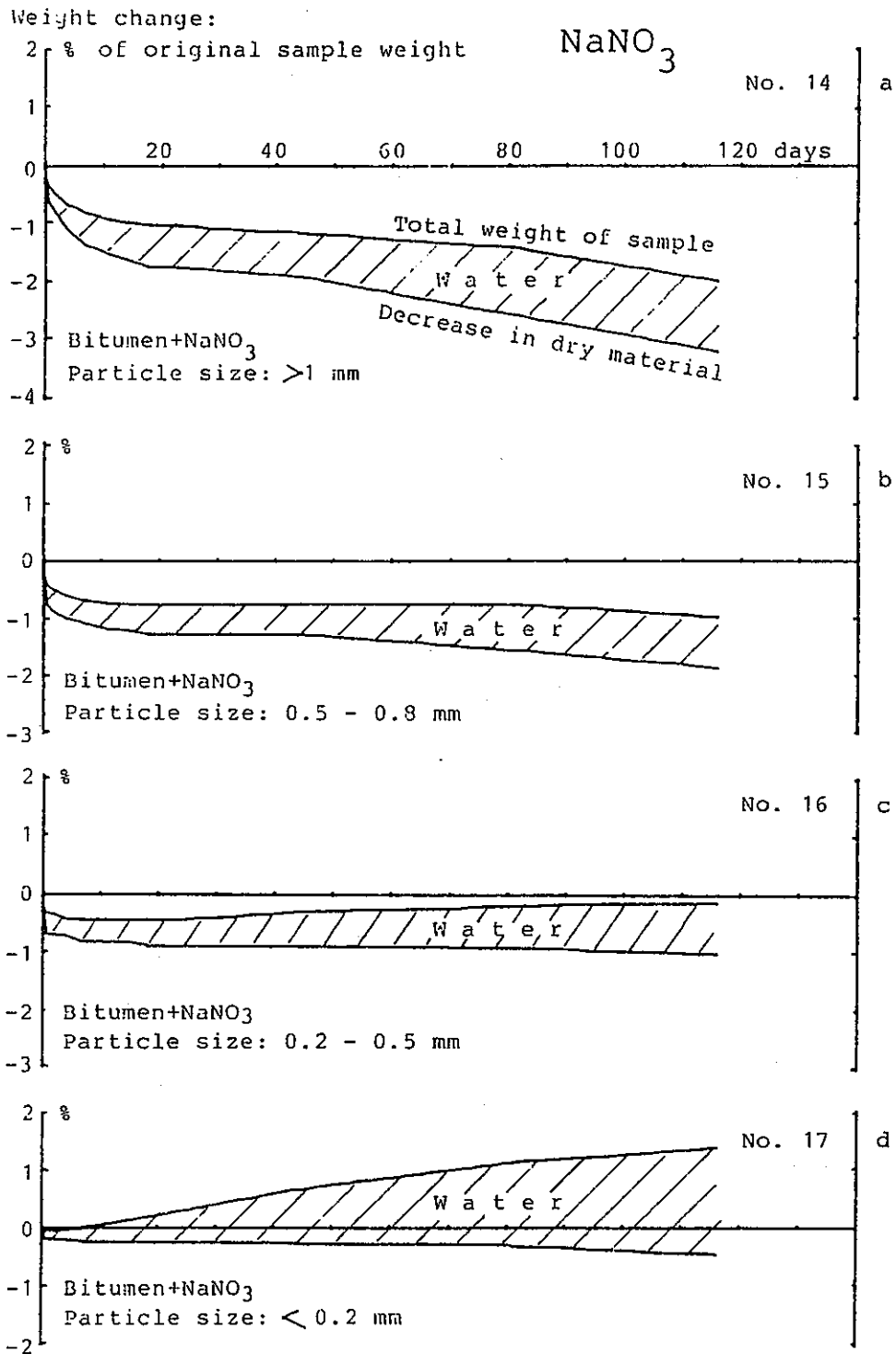


Fig. Weight changes and water absorption in samples immersed in water for four different particle sizes of the embedded sodium nitrate crystals. (Corrected for a slight water uptake in the Perspex rings holding the samples.)
Original Composition: 60% Mexphalte 40/50 + 40% NaNO₃ crystals.

図2.3.14 NaNO_3 結晶粒を含む固化体の膨潤性

以上のような結果より、Brordersen K. ら⁴⁾は、図2.3.15のようなアスファルトの溶出機構を推定している。すなわち、 NaNO_3 のような結晶粒がアスファルトの中に存在し、浸漬水が、アスファルトの表面膜や欠損部から侵入し、 NaNO_3 等を溶解する。溶解した塩は外部に溶出し、不飽和になった水が更に新たな塩を溶解すると共に、アスファルト内部に残留し、膨潤アスファルトが形成される。

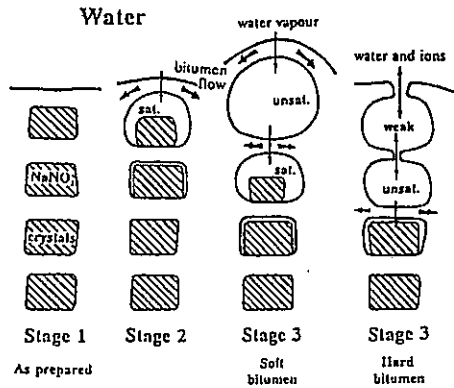


Fig. Schematic presentation of the water uptake, leaching and swelling of a soft and a hard bituminized material containing soluble salts.

図2.3.15 アスファルト固化体の溶出機構概念図

(5) 加速浸出試験^{6) 7)}

浸出機構を検討するに当たっては、伝統的に拡散が重要視されるが、溶解性の塩を含む場合は溶解度が重要であり、ゼオライトや粘土を含む場合は、イオン交換が重要となる。また、アスファルトの溶解機構が複雑なのは、通常の拡散の他に、溶解や膨潤を考えなければならないからである。

加速試験として考えられる要因は、温度、圧力、表面積、浸出液量などである。最も効果が大いなのは温度であるが、アスファルトでは、浸出率が低く、自己シール性が働くためか明確な相違が見られなかった。従って、加速試験は困難と考えている。一方、セメントでは図2.3.16に示すように、 50°C 程度まで実効拡散係数に直線性があることから、昇温による加速試験が可能と考えられる。

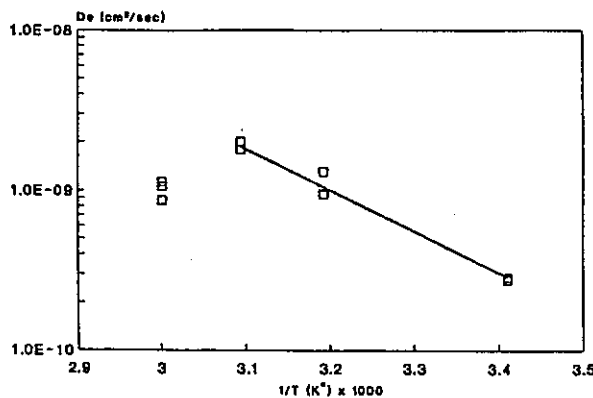


Fig. 4. Logarithm of the effective diffusion coefficient, D_e , for ^{85}Sr is plotted against the reciprocal of the absolute temperature T , for cement containing 5 wt% sodium sulfate leached in deionized water.

図2.3.16 セメント固化体の実効拡散係数温度依存性

2.3.2 固化体の調製方法

模擬アスファルト固化体は、実機と同様な方法で調製することが好ましいが、小規模試験ではそれもできないので、図2.3.17に示すような簡便な装置を製作して、アスファルト固化体を調製した。装置は1リットルのビーカーを加熱するマントルヒーターと攪拌器及び模擬廃液を添加するガートルから構成されている。攪拌羽が2段になっているが、上段の羽は蒸発する水蒸気により生成するアスファルトの薄膜を破断して水蒸気を開放する機能をもっている。下段の攪拌羽は、アスファルトと模擬廃棄物を攪拌混合する役割であるが、アスファルトが上昇流になるように混合することが均一に混合するには重要であった。

アスファルトには、PNCより提供して頂いたブローンアスファルトを用いた。模擬廃棄物には、溶出試験を単純化するためにCsIとNaNO₃のみ添加することとし、以下のよ
うな調製条件にて固化体を調製した。

アスファルト固化体調製条件

模擬廃液調製 : CsI=12.5 g と NaNO₃=237.5 g を500mlの蒸留水に溶解

アスファルト : 250 g (模擬廃棄物含有量50wt%)

攪拌混合時温度 : 160~190°C

攪拌速度 : 200rpm

廃棄物添加時間 : 約4時間 (1滴/s程度)

サンプリング温度 : 180°C

固化体の形状 : SUS304シャーレ49φ×15^L (内容積28.3ml)

なお、固化体の上下で密度差を作らないためにはサンプリング時の温度が重要で、温度が高すぎると底辺部に塩が集まり、密度が高くなる可能性がある。逆に、低すぎると粘度が高くなり、気泡が混入したり成型性が悪くなる。成型材料にステンレスを用いたのは、耐熱性がよいのと溶出試験時の膨潤圧等の変化により容器の隙間に水が侵入し難いためである。

This is a blank page.

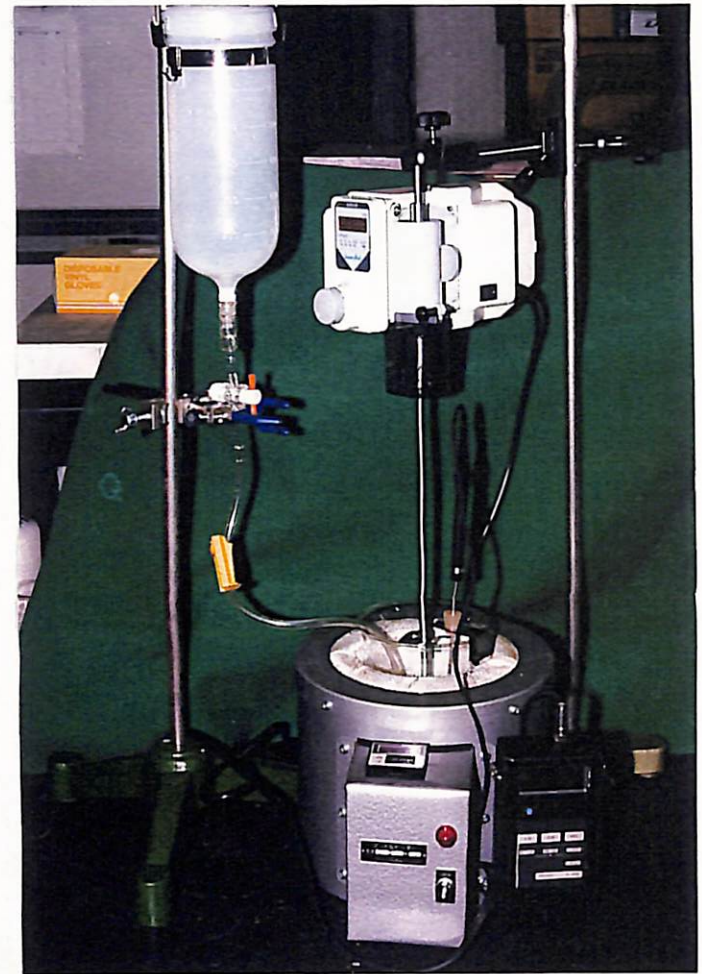
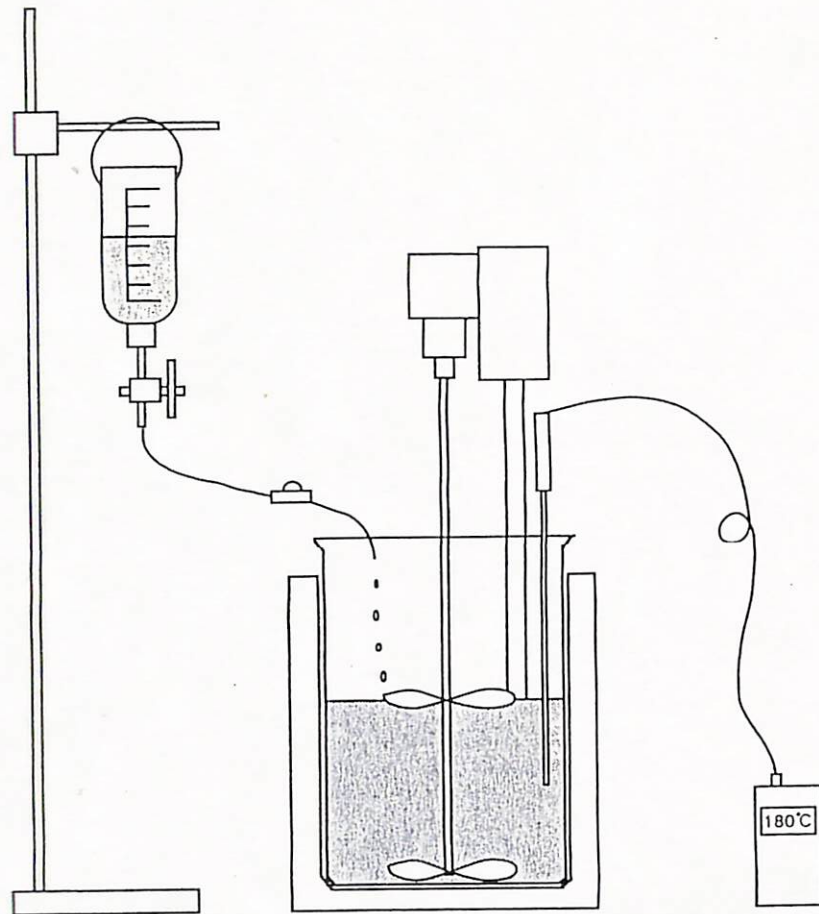


図2.3.17 模擬アスファルト固化体調製装置

This is a blank page.

2.3.3 固化体のキャラクタリゼーション

前述のように、浸出試験用のサンプルはステンレスシャーレで成型されているので、X線分析には適さない。そこで、直径3 cm、高さ5 mmのポリエチレン容器に浸出試験と同一試料を成型して分析した。

最初に、堀場製X線分析顕微鏡XGT-2000により、表面及び内部の観察を行った。固化体表面より反射する蛍光X線を図2.3.18に示す。本分析装置は、大気下での分析なので、比較的軽い元素であるNa等は感度が低い。ただし、Naは大量に存在するので、一応確認はできた。その他、検出された元素は2.5wt%添加したCsIとアスファルトに不純物として存在していたと考えられるSであった。次に、同装置を用いた各元素の分布状態を図2.3.19に示す。円の直径がサンプルの大きさに対応し、3 cmである。各元素とも均一に分布し、塩の析出等はないことが分かる。左上の透過X線像において、白い斑点状の物は、密度が低下していることを示している。すなわち、気泡の存在が示唆される。一方、下段右側のその他と記された写真は試料表面の光学写真である。表面は平滑であるが、一部に気泡の放出されたようなくぼみが存在する。しかし、そのくぼみは透過X線像とは一致していない。したがって、透過X線像の白い斑点は内部の気泡と判断できる。

右下の各元素の合成写真において、左上が三日月状に赤色が目立つ。原因は、この部分のアスファルト表面をカットしたので、CsIが表面に多く露出したと考えられる。なお、このような表面カットは後述するように浸出試験結果に大きく影響する。

最後に、固化体表面をカットし、そのカット面のSEM像とそれに対応する元素分布を図2.3.20に示す。カット面は、このようなスケールでは平滑でないことがわかる。このSEM像に見られるいくつかの粒子は、Cs分布とヨウ素分布と完全に対応しており、これらの10 μ m以下の粒子がCsIと判断される。すなわち、CsIはミクロに見れば10 μ m以下の粒子としてアスファルトに固定されていると判断される。一方、NaNO₃は、多量に存在するために、EPMAでは全面に分布し、表面の凹凸の影響の方が大きく、粒子径を判断するまでには到らなかった。

This is a blank page.

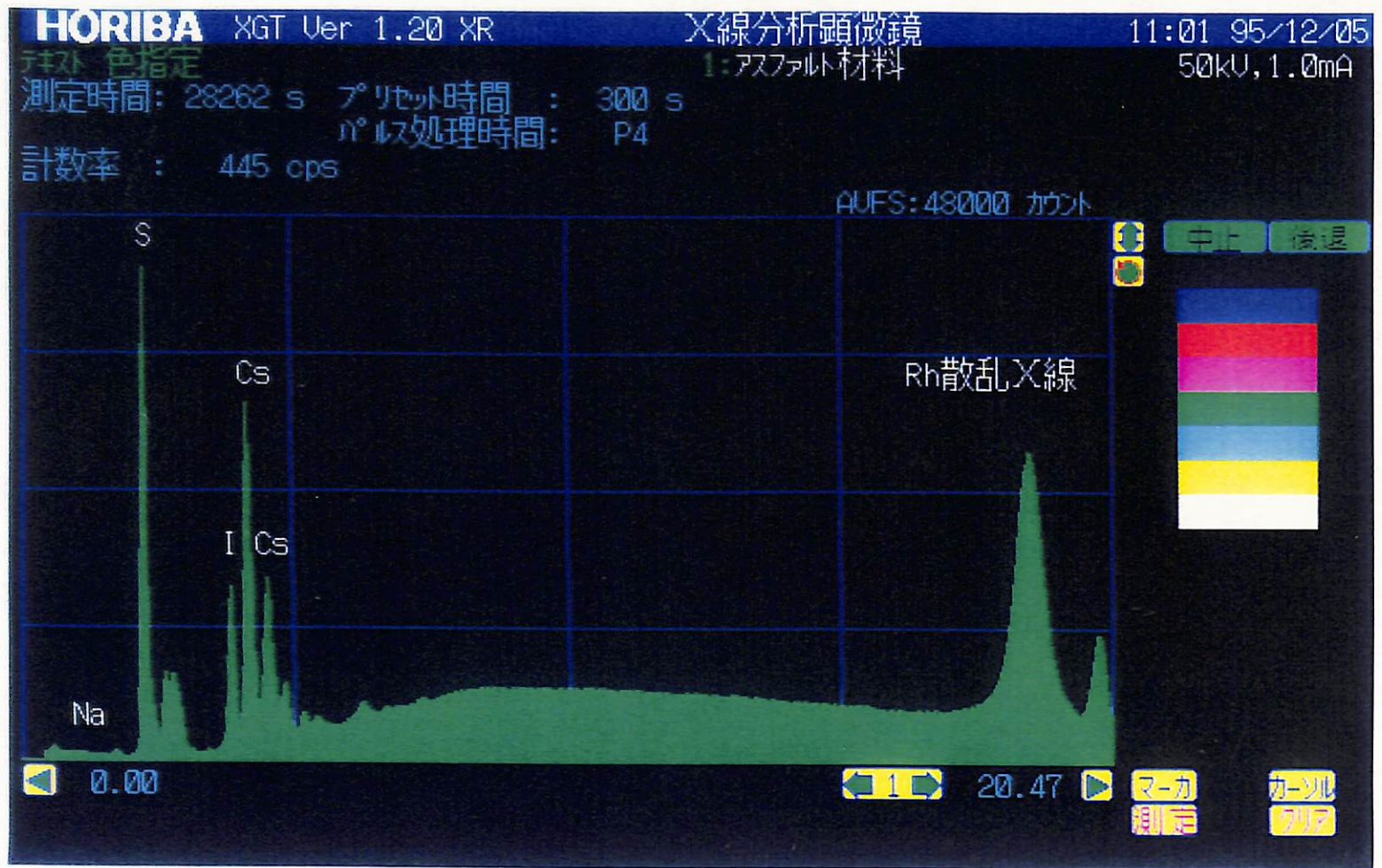


図2.3.18 蛍光X線分析によるアスファルト固化体組成

This is a blank page.

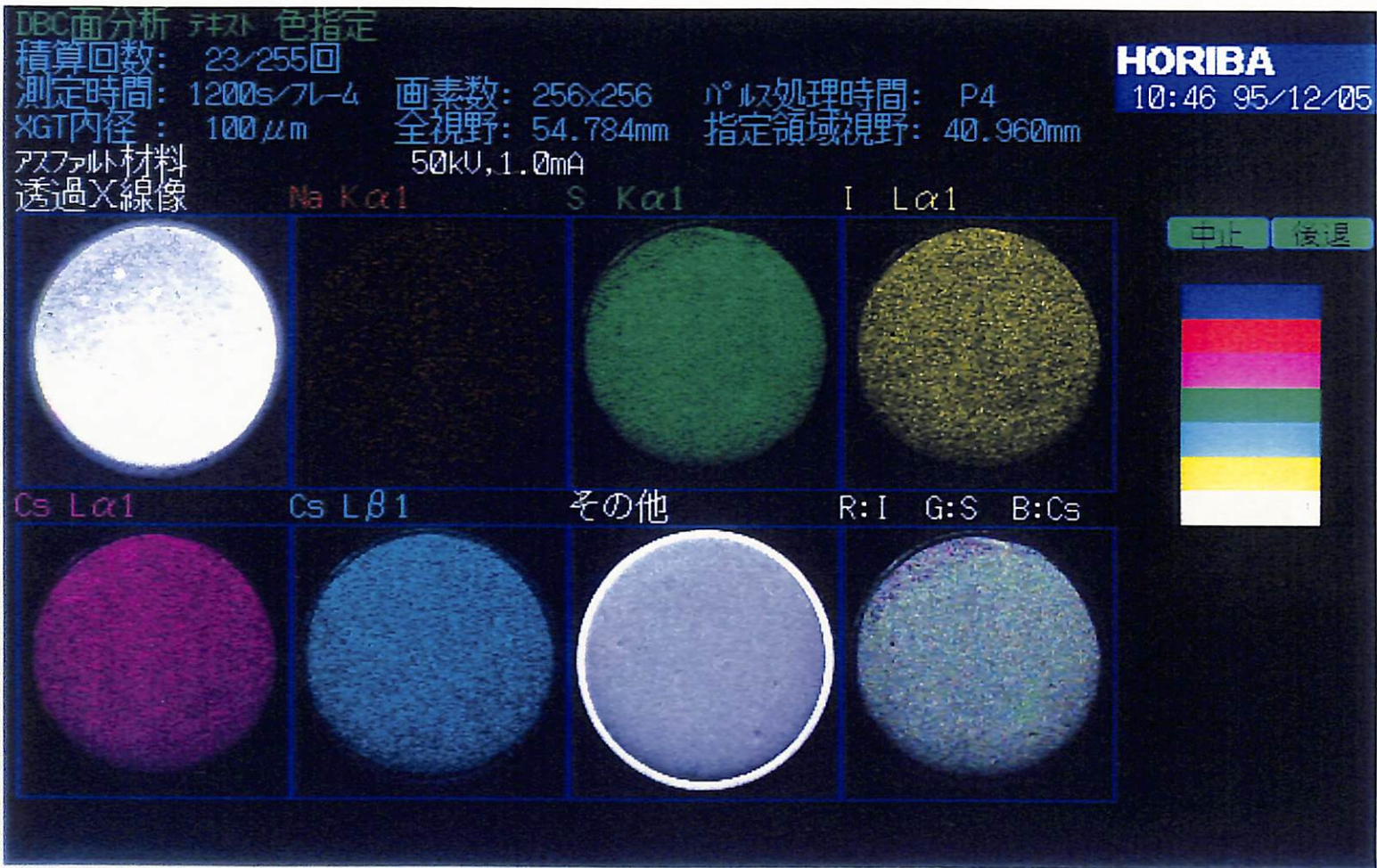
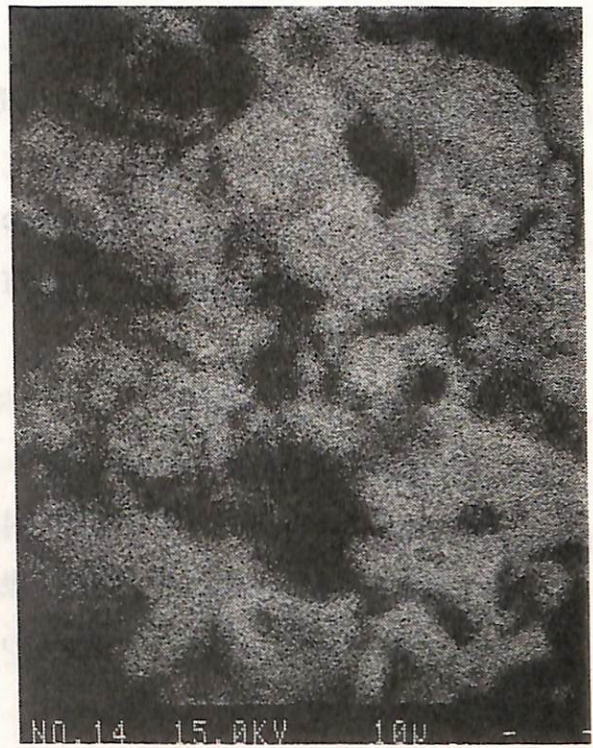


図2.3.19 蛍光X線分析に表面元素分布 (含透過X線像、可視光表面形状)

This is a blank page.



アスファルト固化体断面のSEM像



Naの分布



Csの分布



ヨウ素の分布

図2. 3. 20 アスファルト固化体断面の元素分布

2.3.4 浸出試験方法

本研究の浸出試験は地層処分を想定しているので、単に蒸留水だけでなく、セメント間隙水についても検討した。セメント間隙水は $\text{Ca}(\text{OH})_2=0.01\text{M}$ を用いて $\text{pH}=12$ のアルカリ溶液に調製した。浸漬液は、後述するように分析項目が多いので、1リットルとし、20mlを注射器でサンプリング後、同量の試験液を追加補充する方式とした。これらの試料を $25\pm 1^\circ\text{C}$ の恒温槽に静置して、適宜サンプリングして各成分を分析した。以下に試験条件を示す。

(1) 固化体Noと試験条件：

固化体は以下のように10個調製し、表面観察用を除いて、それぞれ3個ずつ同一の浸漬液に浸漬し、固体差の有無を検討した。ここで、接液面カッティング処理とは、浸出機構を検討するために、あえて表面をカッターで削り取った試料である。その他に、ブランクとして、アスファルトのみをステンレスシャーレで成型した試料を蒸留水及びアルカリ溶液に浸漬した。

①：表面観察用

②③④：蒸留水浸漬、接液面未処理

⑤⑥⑦：蒸留水浸漬、接液面カッティング処理

⑧⑨⑩：アルカリ溶液浸漬、接液面未処

(2) サンプリング間隔：

長期間実施する事が好ましいが、とりあえず本年度は以下のような間隔でサンプリングする事にした。なお、浸漬開始は固化体調製4日後とした。

・7日、14日、21日、28日、42日、56日、70日、84日、以後可能な範囲で継続

(3) 測定項目：① 液中に溶出した下記の物質の濃度

ヨウ素、ナトリウム (ICP分析)

セシウム (原子吸光分析)

硝酸イオン (イオンクロマト分析)

TOC (TOC計)

② 溶液のpH

③ 固化体の重量 (付着水を十分にふき取ってから測定)

ただし、アルカリ溶液は、沈澱物を溶解するために20mlのサンプリング液に濃塩酸を $50\mu\text{l}$ 添加してから分析した。

2.3.5 浸出試験結果

(1) 浸漬状況及び試料外観

各試料の浸漬状態と試料の外観を写真2.3.1に示す。アルカリ溶液は白濁しており、試料の表面にも沈澱物が薄く堆積していることが分かる。13週間浸漬したものはいずれも膨潤している。詳細は写真2.3.2の試料側面写真に示すように、上部に盛り上がっていることがわかる。その中ではアルカリ浸漬試料の膨潤量が少ないと推察される。

(2) アスファルト固化体の重量変化

アスファルト固化体を12週間浸漬した時の重量変化を図2.3.21に示す。アスファルトのみのブランクを除いて、それぞれ同一条件で3個の浸出試験を実施しているが、試料による固体差は殆どないと考えられる。表面をカットした試料が最も重量が増加し水を吸収し易いことが分かった。アルカリ溶液は、膨潤し難く、ブランクのアスファルト単体は殆ど重量変化がなかった。

(3) pH変化とTOC溶出量

浸漬期間中のpH変化とTOC溶出量を図2.3.22に示す。浸漬液のpHは期間中全く変動せず、初期設定値のpH=6とpH=12のままであった。アスファルトの溶解成分と考えられる浸漬液中の有機性炭素(TOC)は、溶液の種類や表面形状及びブランクのアスファルト単体のような条件に係わらず溶出した。しかし、その量は12週間の浸漬でも、30~40mg程度で、固化体重量(30~40g)に対して0.1%程度と極めてわずかである。

(4) 硝酸ナトリウム及びヨウ化セシウムの溶出

溶出したナトリウムイオンと硝酸イオンのマスバランスを検討するために、それぞれ3個の試料の平均値をとり、溶出量(mg単位)をmmol単位に換算した単位表面積当たりの溶出量変化を図2.3.23に示す。NaイオンもNO₃イオンも全く同じ溶出パターンを示すことから、溶解した塩がそのまま溶出していると考えられる。同様な手法で作成したヨウ化セシウムの溶出量変化を図2.3.24に示す。NaNO₃較べて初期含有量が少ないので、溶出の絶対量は少ない。さらに詳細に見れば、ヨウ素に較べてCsの溶出量が少なく、Csイオンが吸着や共沈を起こしている可能性がある。特に、アルカリ性溶液で顕著である。

This is a blank page.

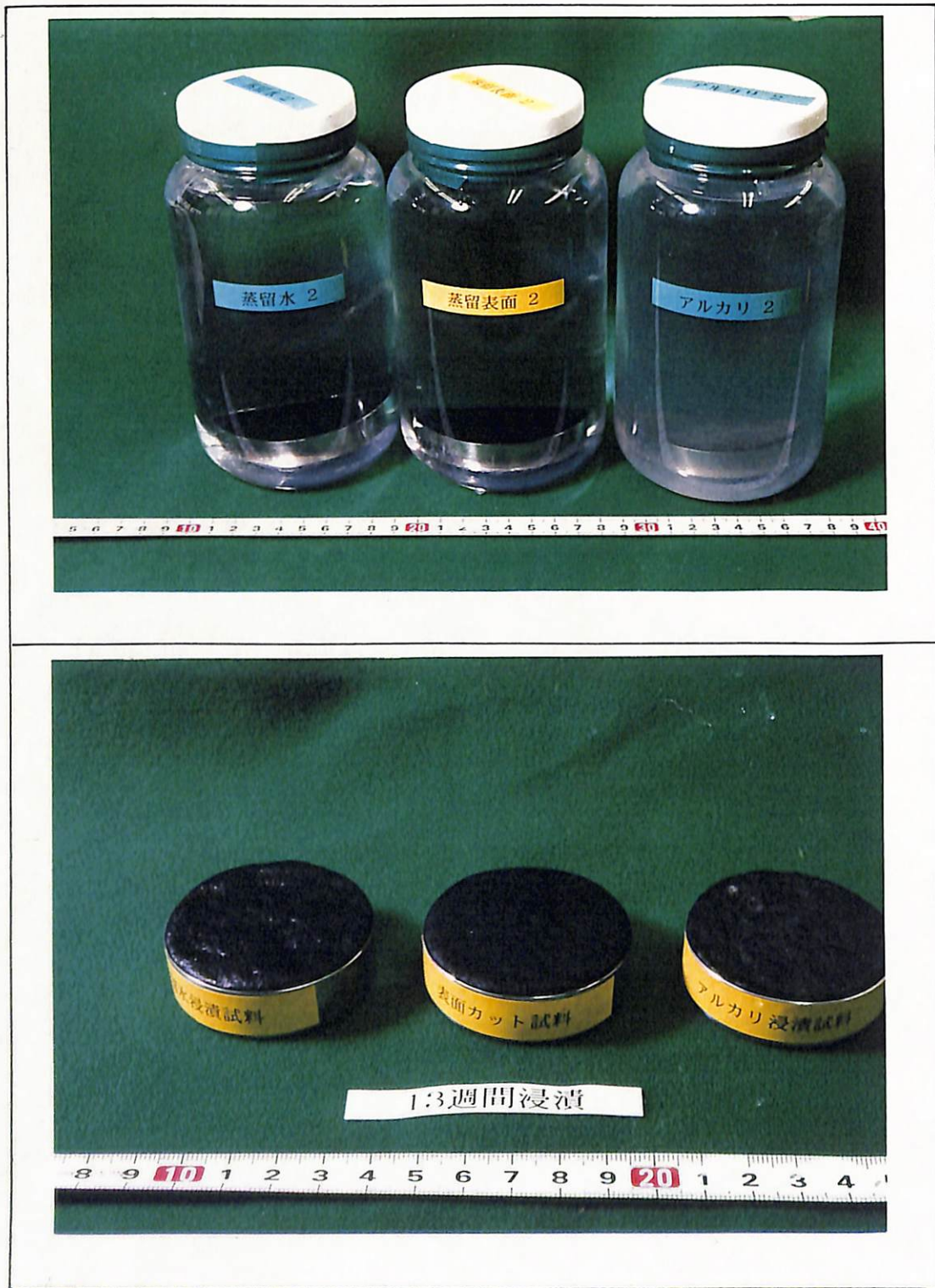


写真2.3.1 浸漬状況と浸漬後試料外観

This is a blank page.



写真2.3.2 13週間浸漬試料側面外観

This is a blank page.

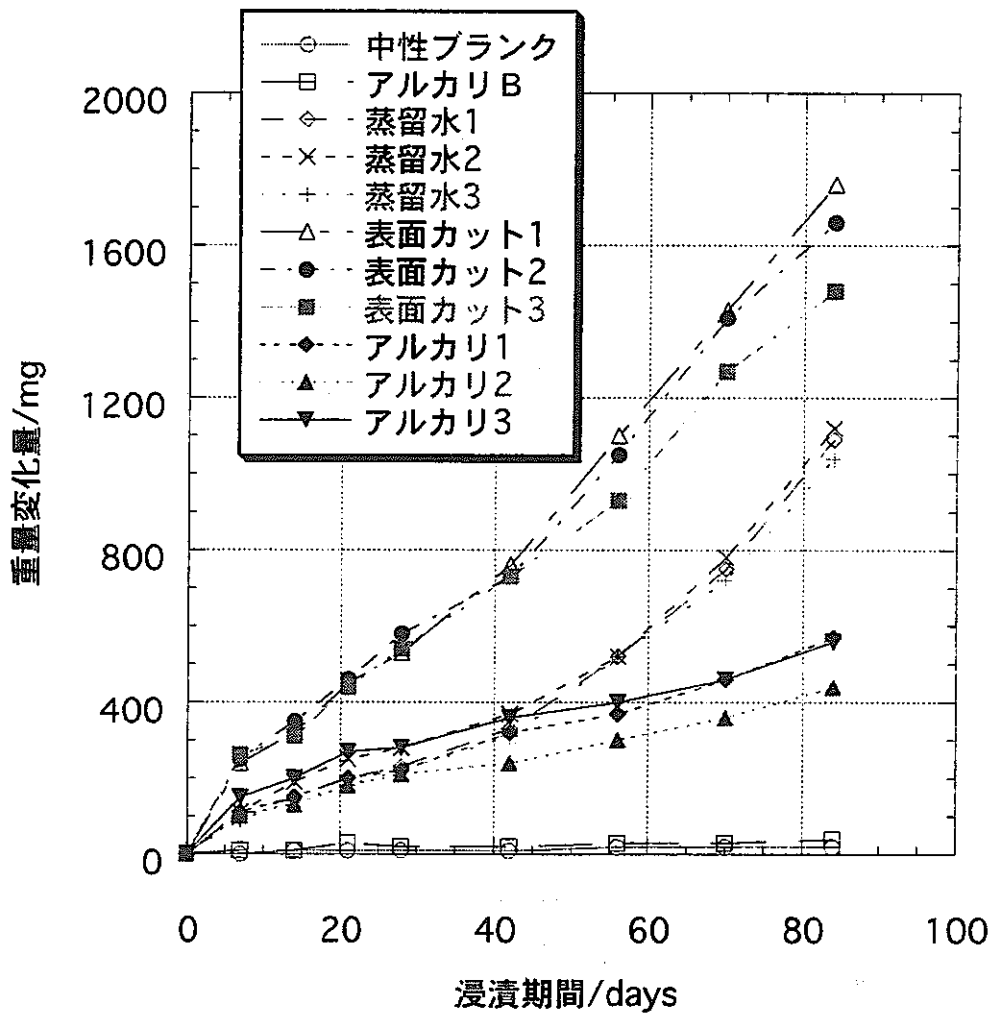


図2.3.21 アスファルト固化体の重量変化

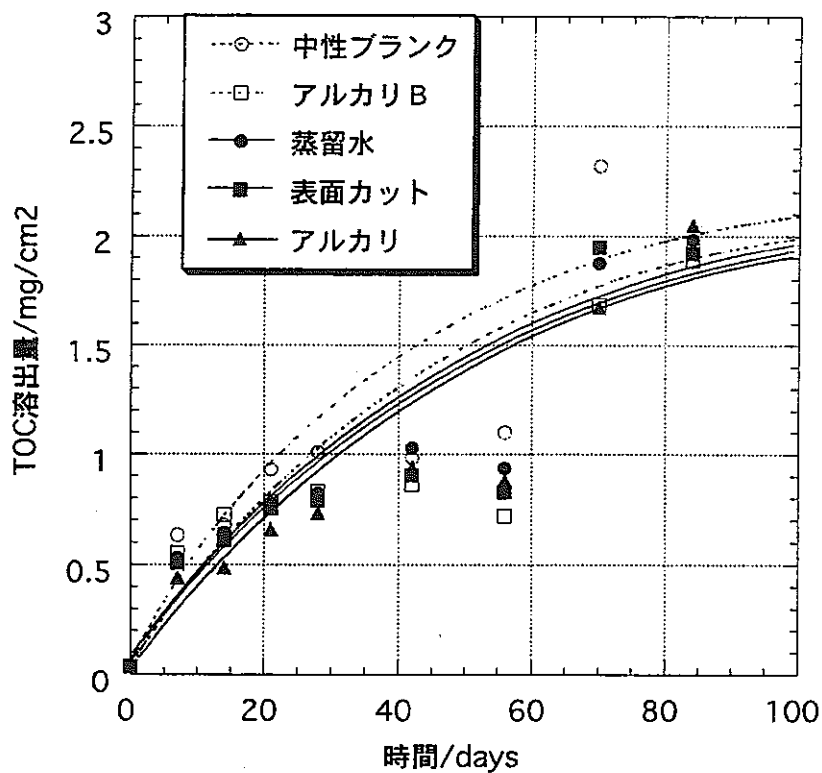
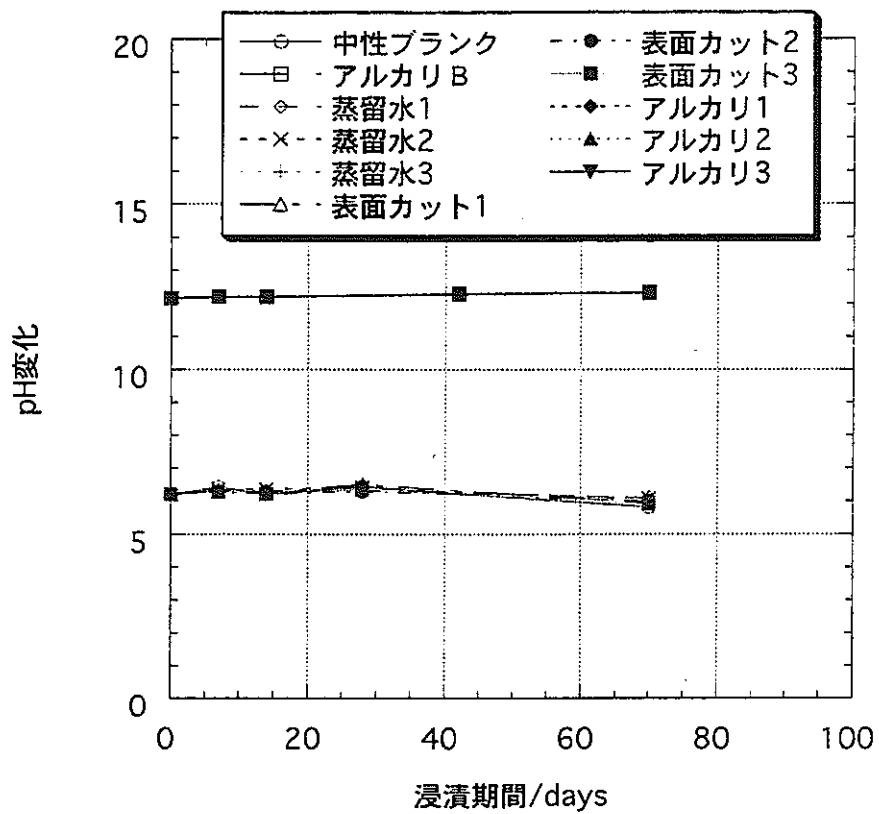


図2.3.22 pH変化とTOC溶出量

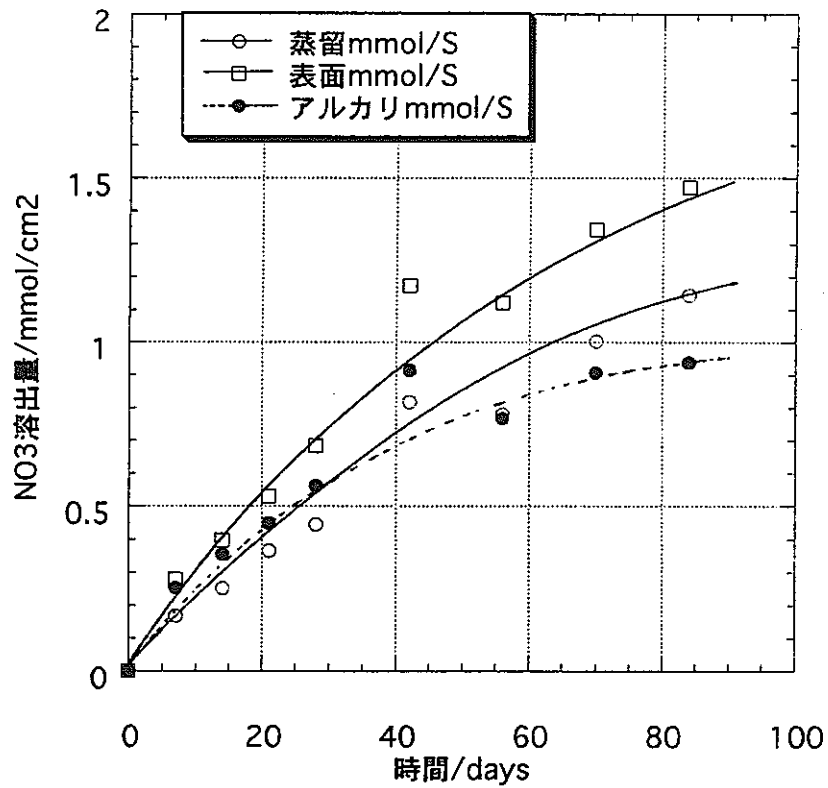
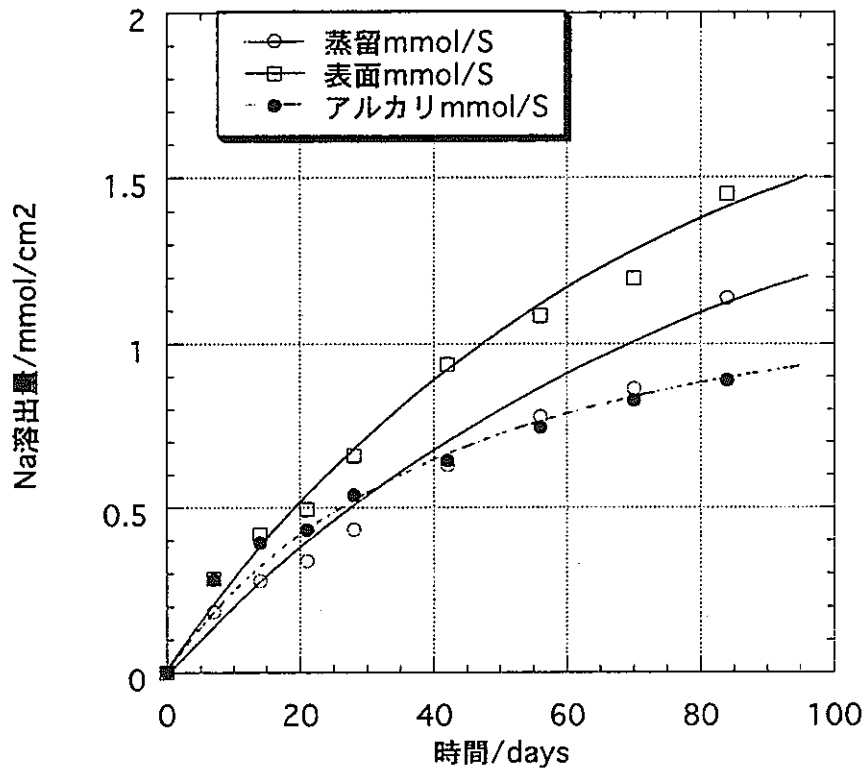


図2. 3. 23 硝酸ナトリウムの平均溶出量

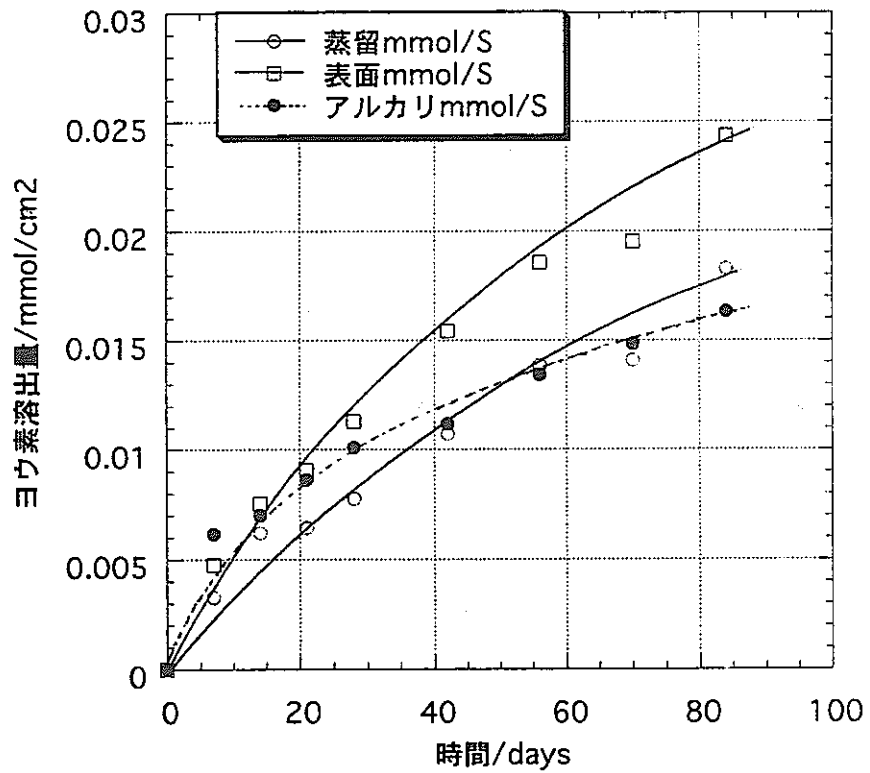
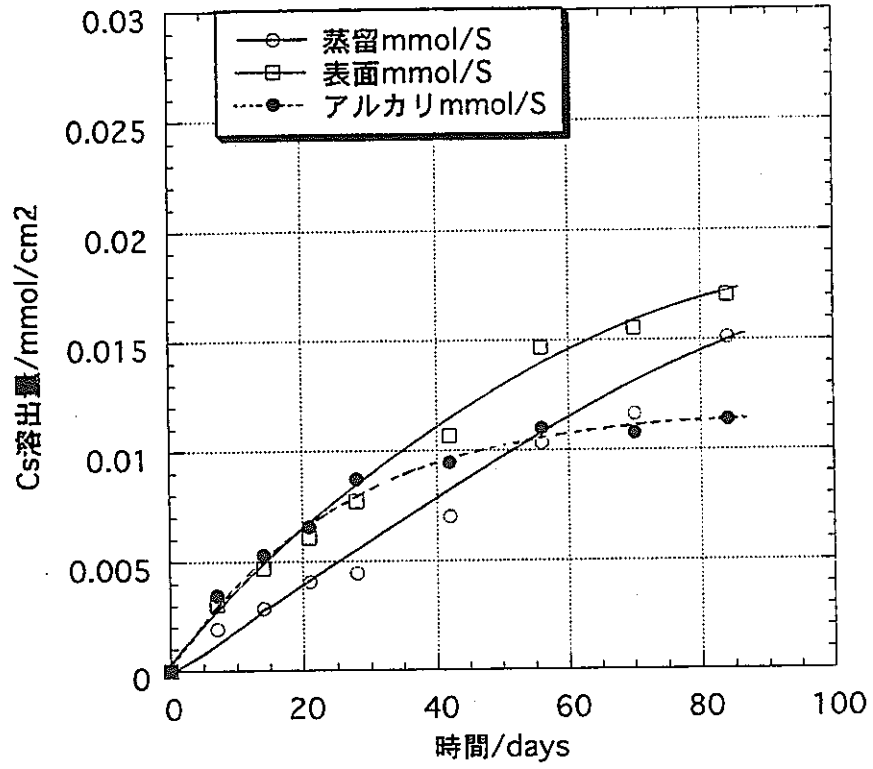


図2.3.24 ヨウ化セシウム の平均溶出量

(5) 核種の浸出率の検討

IAEAが推奨している⁵⁾下記の計算方法を適用して核種の浸出率を算出した。

浸出率 R_n (cm day^{-1}) は、

$$R_n = (C_t / C_0 \cdot V / S) / t$$

で示される。ここで、 $C_t = t$ 時間後の核種浸出量 (mol)

$C_0 =$ 初期固化体中の核種含有量 (mol)

$V =$ 試料の体積 (cm^3)

$S =$ 試料の接液表面積 (cm^2)

$t =$ 浸出期間 (days)

である。

なお、IAEAが推奨しているのは、ホット試験の場合で、放射線強度 A_t 、 A_0 を本試験では C_t 、 C_0 に置き換えて使っている。また、推奨している試料形状は2～5 cmの正立方円柱で、浸漬方法は試料の全面浸漬である。従って、その体積と表面積の比は $V/S = 0.33 \sim 0.83 \text{ cm}$ であるが、本試験では上面のみ浸漬したので $V/S = 1.5 \text{ cm}$ である。

図2.3.25に硝酸ナトリウムの浸出率を、図2.3.26にヨウ化セシウムの浸出率を示す。いずれも同様な傾向で、 10^{-3} cm/day のオーダーで浸出している。これは、IAEA¹⁾の示している一般的なアスファルト固化体からの核種浸出率より大きい値である。原因には、まだ、3ヶ月程度の初期の試験結果であることや固化体自身の性格の相違などが考えられ、浸出機構と併せて今後検討すべき課題である。

(6) ヨウ素浸出機構の検討

前述の浸出速度式は、単に固化体の性能を比較するには便利であるが、浸出機構に基づく数学的な意味のある式ではない。アスファルトからの核種浸出に関する理論式は、水による膨潤等があるために複雑で、未だ提案されていない。本研究においても現時点で明らかにすることは出来ないが、今後の研究の方向を決定する意味においても核種の浸出機構を検討すべきと考えている。

水中に固化体を浸漬して重量が増加するという事は、重量増加分に加えて溶出した塩と等しい重量の水が侵入したことになる。そこで、固化体の重量増加量に NaNO_3 の溶出量を加えたものを水の取り込み量とすると、水の取り込み量は図2.3.27 (下) のようになる。すなわち、取り込み量の多い表面カット試料では80日間の浸漬で単位

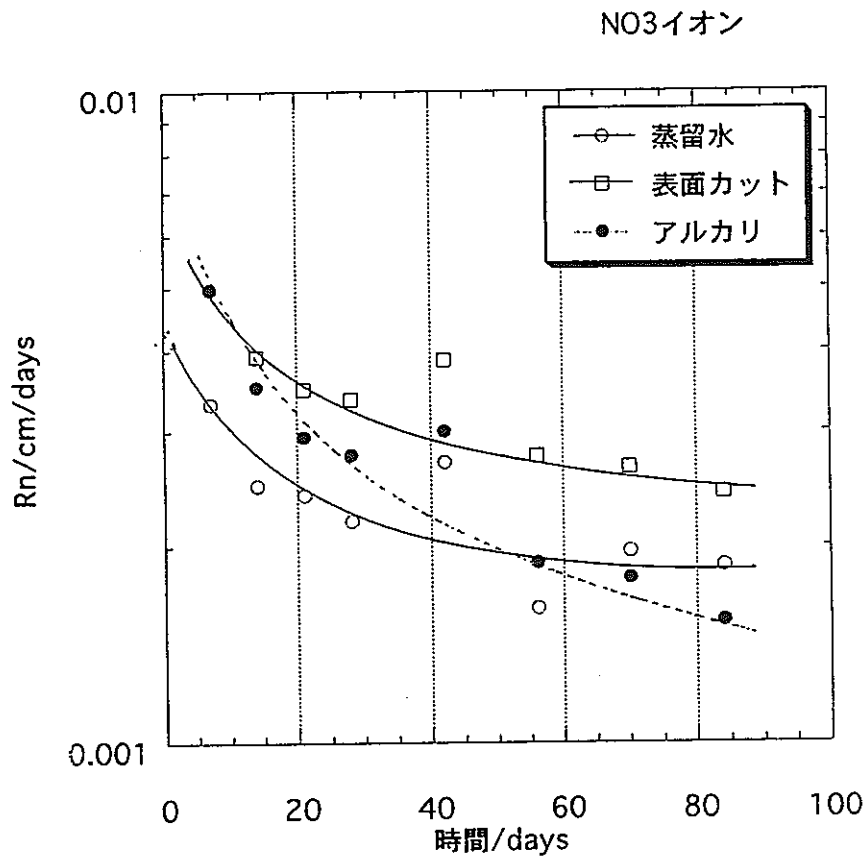
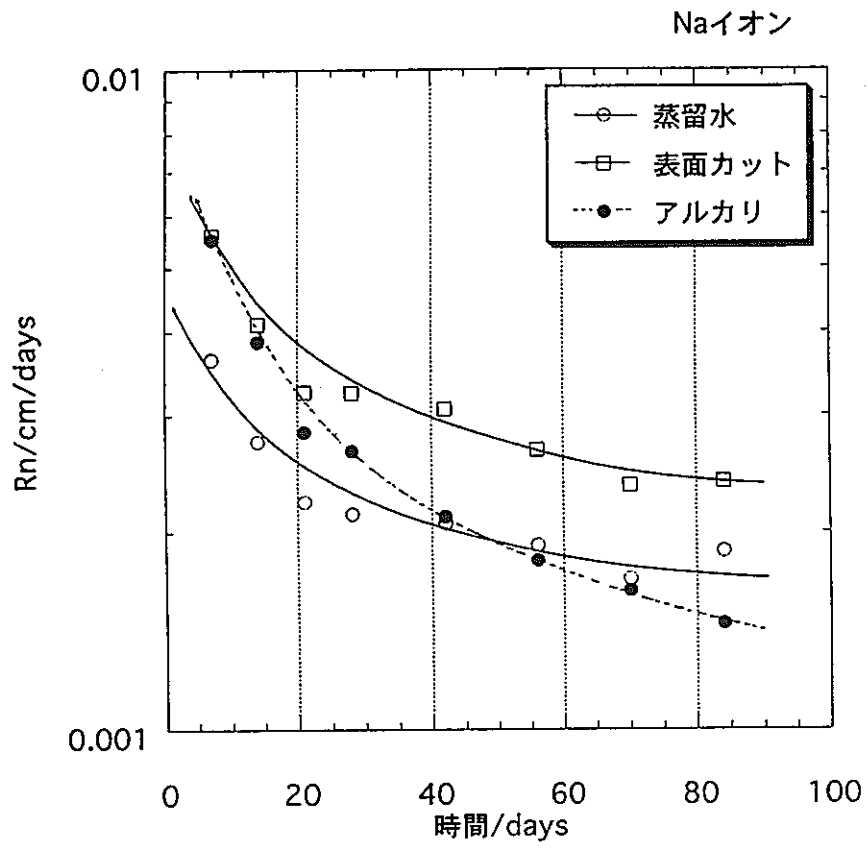


図2.3.25 硝酸ナトリウムの平均溶出率

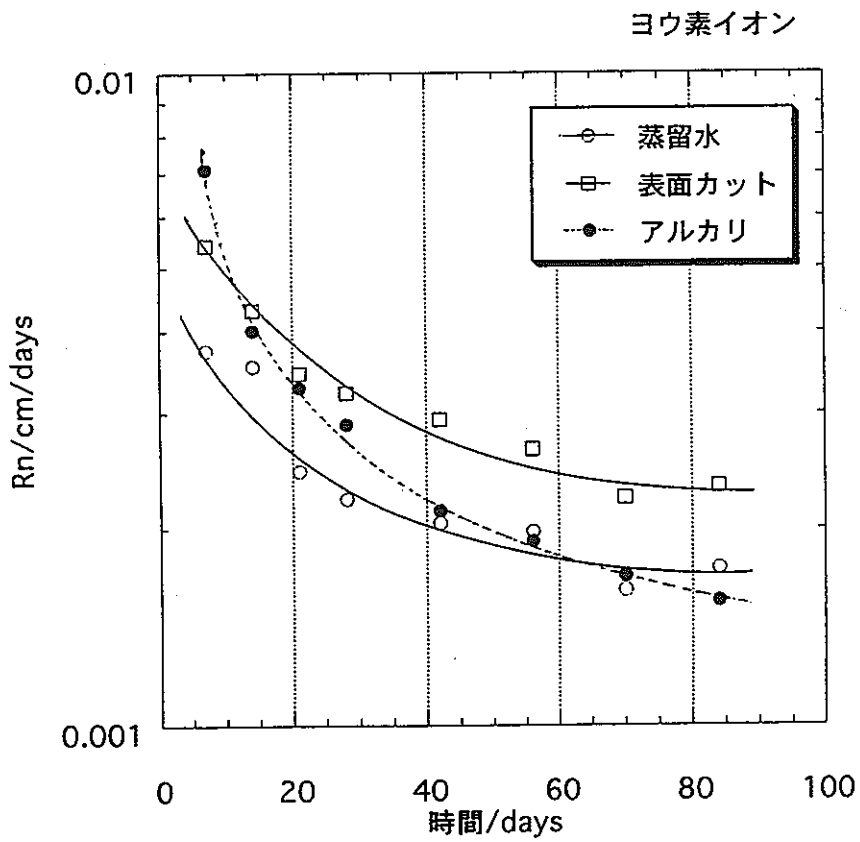
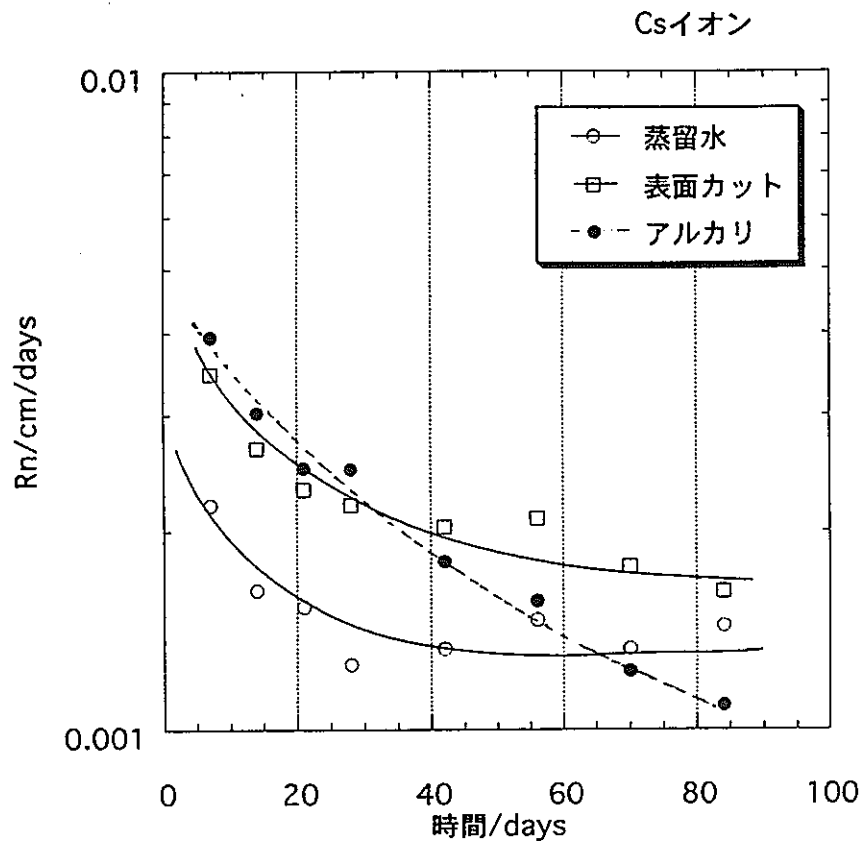


図2.3.26 ヨウ化セシウムの平均溶出率

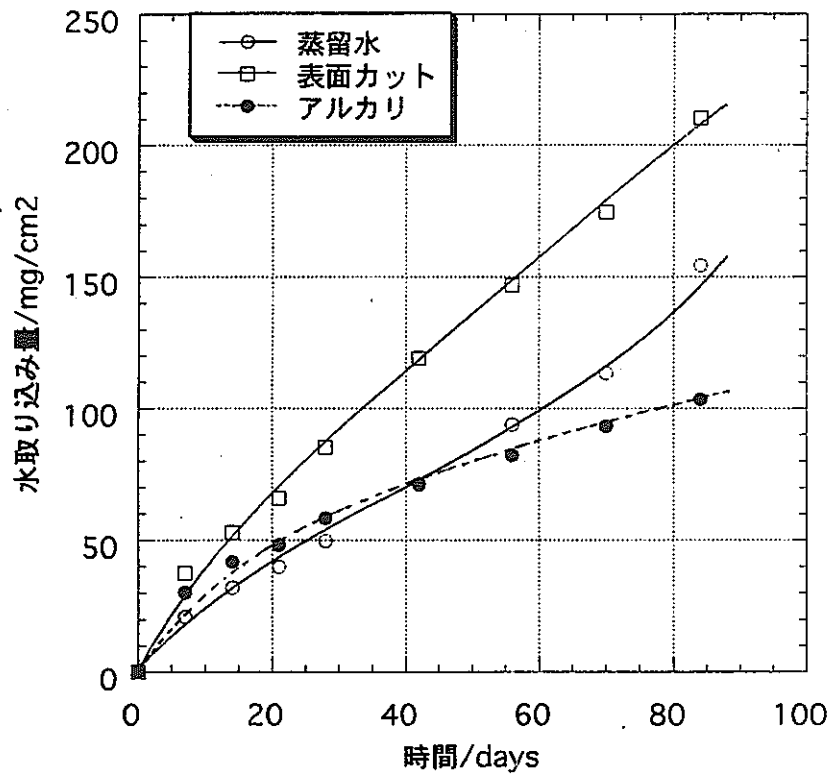
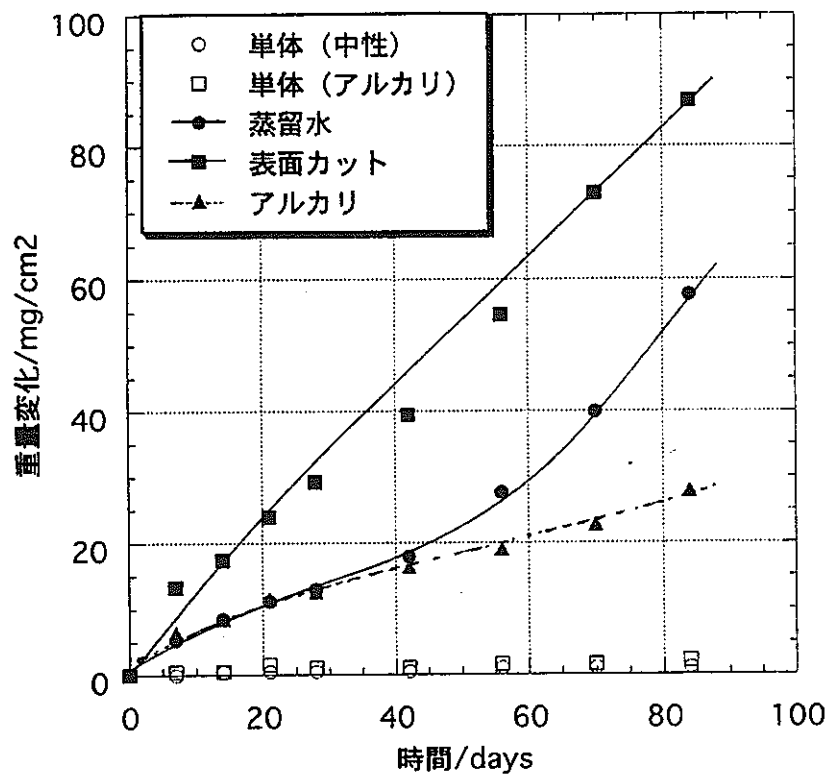


図2.3.27 アスファルト固化体の重量変化

*水取り込み量 = 重量増加量 + NaNO₃ 溶出量

表面積当たり0.2gの水が取り込まれることがわかる。また、この水取り込み量を固化体の初期重量比で表すと図2.3.28(上)のようになり、80日間の浸漬では固化体の重量の5~10%が水であることが分かる。一方、可溶性塩の一例としてヨウ素溶出量を初期含有量の比で表すと図2.3.28(下)のようになり、約10%程度溶出しており、水の侵入量とほぼ一致する。このように水の取り込み量に比例して核種が溶出していることから、アスファルト固化体からの核種の溶出は、Brordersen K.ら²⁾も提案しているが、図2.3.29に示すように、アスファルトに侵入した水が順次塩を溶解して外部に拡散していくものと考えられる。ここで、問題となるのはそのモデル化である。現時点で結論は出ないが、核種放出のシナリオを考えてみる。

- ① 水がアスファルトの薄膜内を浸透現象または欠陥細孔等を通して拡散する。
- ② 小粒子で分散している表面近傍の可溶性の塩に水が取り込まれ、アスファルトが膨張する。
- ③ アスファルトの欠陥細孔等が拡大し、更に水が侵入し易くなると共に更に内部の可溶性塩にも水が侵入する。
- ④ 表面近傍の可溶性の塩が欠陥細孔を通してバルクに放出され、最終的にはバルクと平衡濃度に到達する。
- ⑤ 内部の塩も順次表面近傍の空隙孔や欠陥細孔を等してバルクに放出される。

(7) 針入度試験

アスファルト固化体の健全性の指標に針入度がある。本試験は一定の加重で針を固化体表面に刺し、その貫入深さを固化体の堅さの指標とするものである。

前述の浸出試験において同一条件で3個の試料を用いて個体差の検討を行ったが、それぞれ有為な差は認められなかったので、各一個を浸漬三ヶ月後に取り出し、針入度試験を実施した(残りの2個で浸出試験を継続)。併せて試験前の固化体やブランクとしてアスファルト単体についても試験を実施した。

試験はJIS K 2207に準じて行い、表2.3.5の結果を得た。浸出試験を実施する前の固化体は堅いが、浸出試験を実施した試料はアスファルト単体よりも柔らかくなることが分かる。しかもその柔らかさは、核種の浸出量と相関しており、針入度が核種の浸出率の指標となることも明らかである。

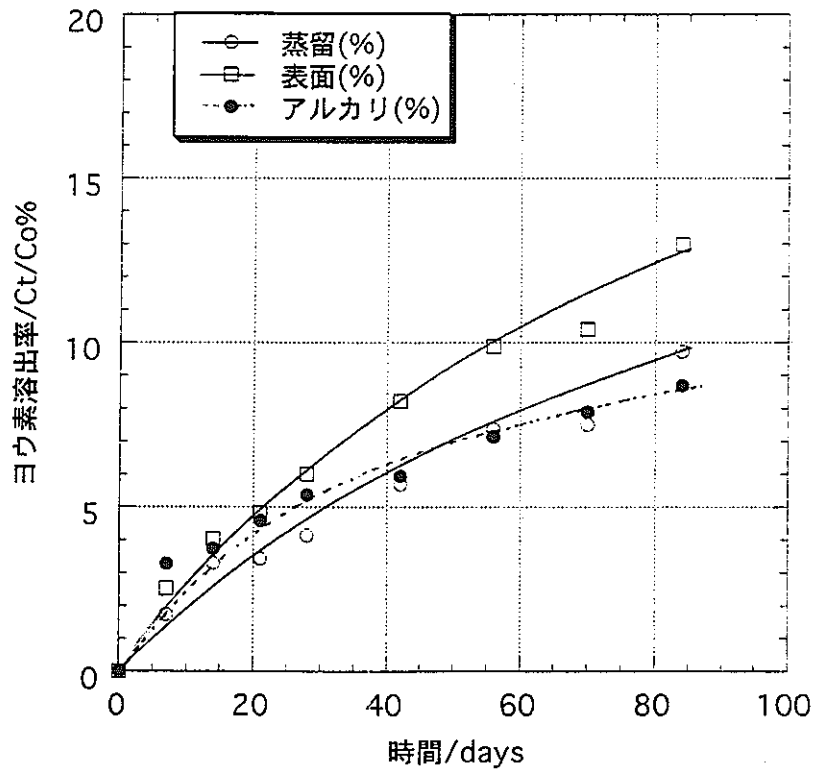
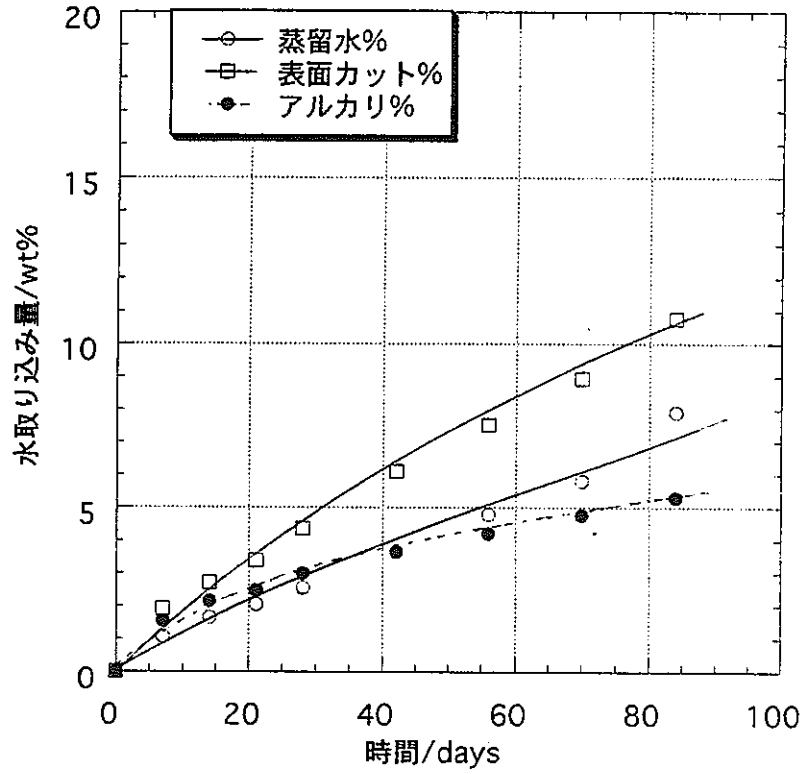


図2. 3. 28 ヨウ素の初期充填量に対する溶出比と水取り込み量の関係

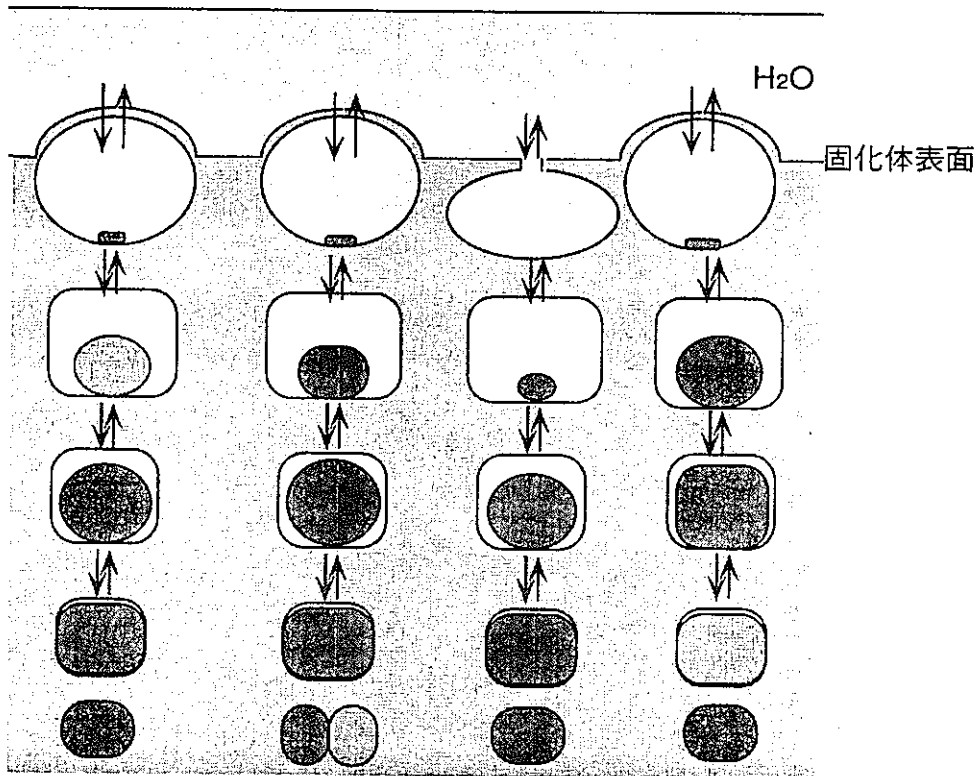


図2.3.29 アスファルト固化体からの核種浸出機構

● : NaNO₃ ● : CsI

表2.3.5 溶出試験試料の針入度試験結果

No	固化体調製条件	試験条件	針入度			
			1	2	3	平均
1	アスファルト単体	試験前	27	23	34	28
2	50wt%硝酸塩含有固化体	〃	9	9	9	9
3	〃	蒸留水3ヶ月浸漬	47	41	44	44
4	〃 (表面カット)	〃	52	53	49	51
5	〃	アルカリ溶液3ヶ月浸漬	40	36	37	38

(8) ヨウ素浸出速度の見積もり

ヨウ素の浸出量 ($C_t/C_0 \cdot V/S$) に対して時間 ($\sqrt{\text{day}}$) でプロットすると図2.3.30に示すような直線性のあることが分かる。この直線を外挿すれば、ヨウ素が全量放出される時間が推定出来る。すなわち、固化体からの全量放出は $C_t/C_0 = 1$ を意味し、本試料は $V/S = 1.5$ であるから、縦軸のヨウ素放出量 ($C_t/C_0 \cdot V/S$) = 1.5の時の ($\sqrt{\text{day}}$) が全量放出時間となる。図2.3.30に示した式より計算すると以下のようなになる。

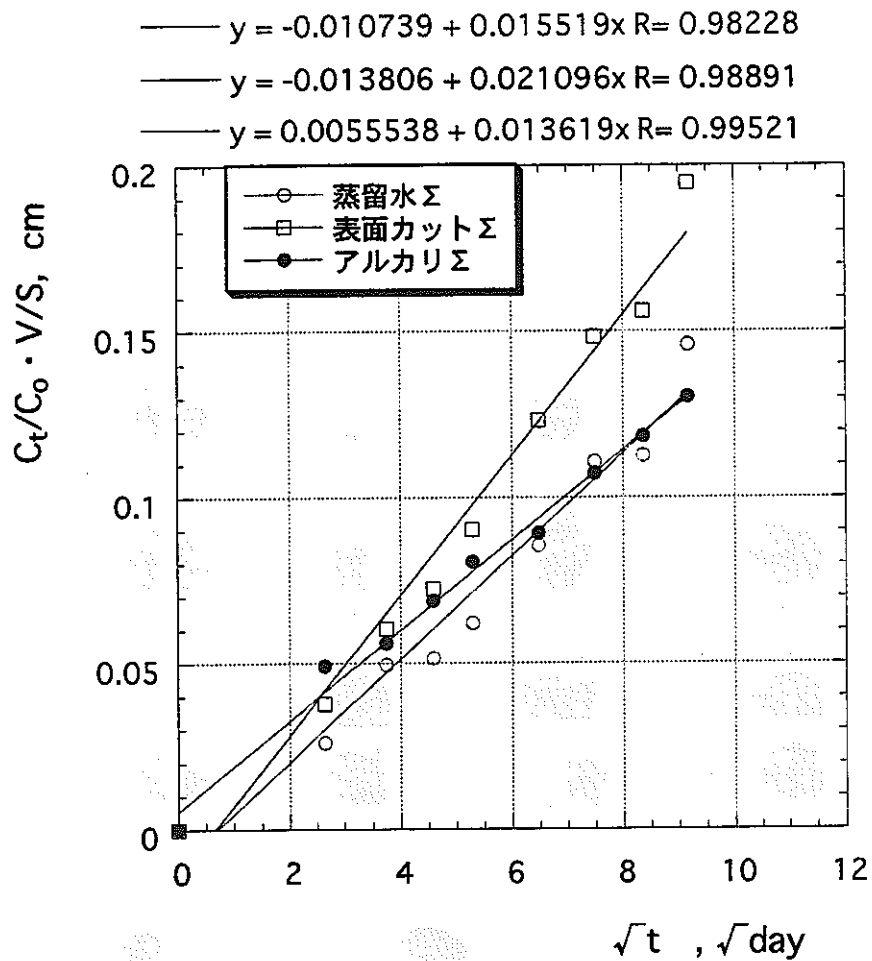


図2.3.30 アスファルト固化体からのヨウ素浸出速度

ヨウ素全量放出時間：蒸留水浸漬の場合 25.6年

表面カット試料 13.8年

アルカリ浸漬 33.2年

同様に、200リットルドラム缶（56cm ϕ × 82cm^H）の固化体について試算すると、 $V/S=10.5$ となるから、

ヨウ素全量放出時間：蒸留水浸漬の場合 1260年

表面カット試料 679年

アルカリ浸漬 1630年

となる。

以上のように、地層処分と言う観点では非常に早いと言わざるを得ない。しかしながら、この値は浸漬初期データからの算出であり、実際にはもう少し遅くなると予想される。

2.3.6 まとめ

- 簡便なアスファルト固化体調製装置を用いて均一な固化体を調製する事ができた。
- アスファルト単体は膨潤しないが、固化体は浸漬期間を通じて重量が増大しつづけ、80日の浸漬により最大10%程度重量が増加した。
- 模擬廃棄物含有量50wt%の場合、可溶性核種の浸出は含有比率や種類の影響を受けずに溶出する事が明らかになり、初期の溶出率は 10^{-8} cm/dayのオーダーであった。
- アルカリ溶液の方が蒸留水より若干溶出率が低いが、固化体からのヨウ素の全量放出時間を初期溶出率から見積もると本固化体では約30年となった。

3. 微生物によるアスファルトの分解挙動に関する研究

3.1 本研究の目的

TRU廃棄物にはアスファルトで固化されるものもあり、最終的にそれらは地層処分される。その処分にあって、処分環境でのアスファルトの挙動を評価する必要がある。とくに、アスファルトは炭素数の多い炭化水素の混合物であるので、長期間にわたって微生物はアスファルトを炭素源として利用し、アスファルトを分解する可能性がある。

本研究は、微生物によるアスファルト各画分及びアスファルトそのものに対する分解挙動の検討を行った。

3.2 本研究の概要

本研究では以下の2項目の検討を行う。

(1) アスファルトを最も劣化させ易い微生物の選定

昨年度に引き続き既存株や環境中微生物を対象に、好気と嫌気の条件下でアスファルトを栄養源として最も活動しそうな微生物を実験により検討する。さらにアスファルトのモデル炭化水素のみとモデル炭化水素と硝酸塩等が共存する場合、微生物分解に伴う微量ガスの検出、定量のための実験手法を検討する。また、微生物による劣化生成物の定性定量についても検討を行う。

(2) アスファルトの微生物分解のシナリオの検討

現在想定されるアスファルト固化体の処分場条件において、微生物の生育環境、必要な栄養分及び各バリアに対する影響を総合的に考察し、地層処分に起こりうる生物学的なプロセスを追究する。これらの知見に基づいてアスファルトの微生物分解に関するシナリオを作成する。

3.3 アスファルトを最も劣化させ易い微生物の検討

3.3.1 環境からアスファルト分解微生物の分離

川崎、横浜両市の汚染のありそうな淡水域と海水域より試料を採取し、その中から目的の微生物の単離を試みた。試料の採取場所は表3.1と図3.1に示した。

表3.1 試料採取場所と水質

番号	場所	水質
1	川崎市 白石運河 大川橋	海水
2	川崎市 田辺新田	海水
3	横浜市 東京ガス前	海水
4	横浜市 臨港鶴見川橋	汽水
5	横浜市 末吉橋	淡水
6	横浜市 大綱橋	淡水

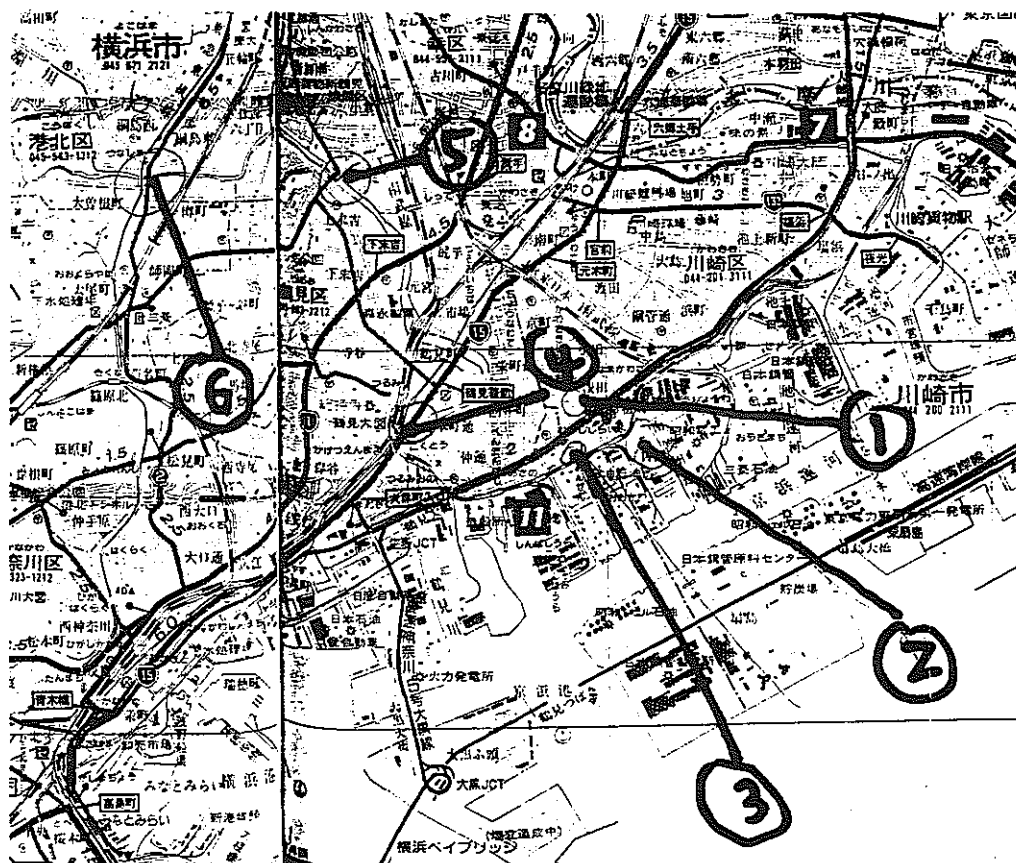


図3.1 試料採取場所

(実験方法)

6ヶ所の表面水より採取した各試料は、滅菌した200mlのプラスチックボトルに入れ、持ち帰った後直ちに30℃で培養した。好氣的培養の詳しい手順は図3.2に示した。容量30mlのネジ口試験管に10ml程度の試料をとり、それに10倍濃度のM56培地（表3.2）により必要な無機栄養塩を補給し、さらに、モデルの炭化水素として、テトラデカン、ナ

フタレン、ビフェニルをどれか一つ加えて、培養を行った。約12日間振とう培養した後、培養液の濁ってきた試料は炭化水素を分解する能力があると見なした。濁ってきた培養液の中に炭化水素の分解菌が集積しているので、この培養液の一部をM56培地に植え継ぎ、さらに集積培養を行った。また、適時に炭化水素を炭素源とするM56寒天培地に培養液をまいて、単一菌の分離を試みた。得られた菌株をM56培地で培養してストックを作成した。

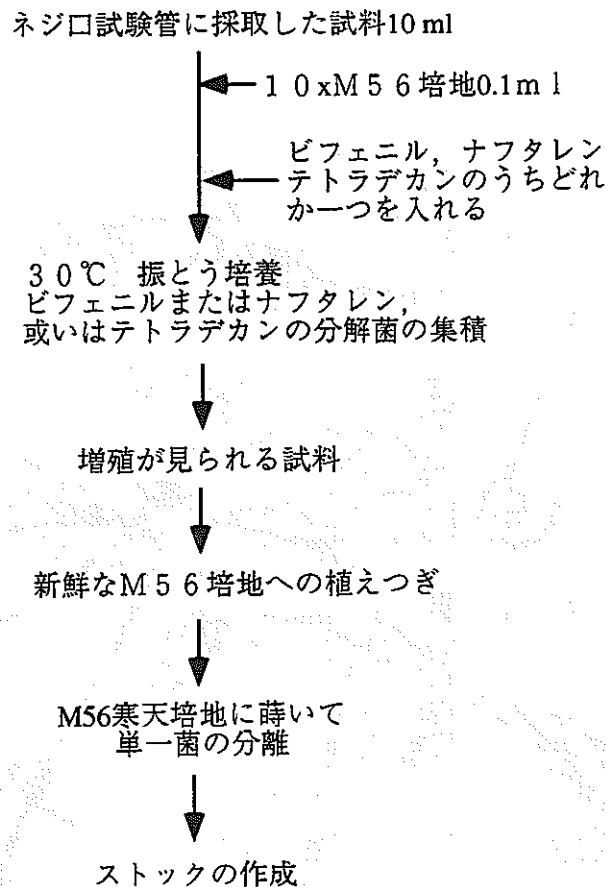


図3.2 好気条件下での炭化水素分解微生物の分離手順

表3.2 M56培地の組成*

$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	10.95 g
KH_2PO_4	2.7 g
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	1.0 g
$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0.1 g
$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0.457 mg
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	7.19 mg
Per liter	pH 7.2

嫌氣的培養の手順は図3.3に示した。滅菌した容量50mlのスクリー口試験管に試料45ml程度をとり、それに10倍濃度のM56培地0.5mlを補給し、さらに電子受容体として250g/lのKNO₃を0.5ml添加した。炭化水素としてテトラデカン、ナフタレン、ビフェニルの混合物を用いた。各試験管を窒素で10分間バブリングして溶存酸素を除去した後、密栓して30℃で静置培養した。増殖の見られた培養液を炭化水素を炭素源とするM56寒天培地にまいて、単一菌の分離を試みた。得られた菌株をM56培地で培養してストックを作成した。

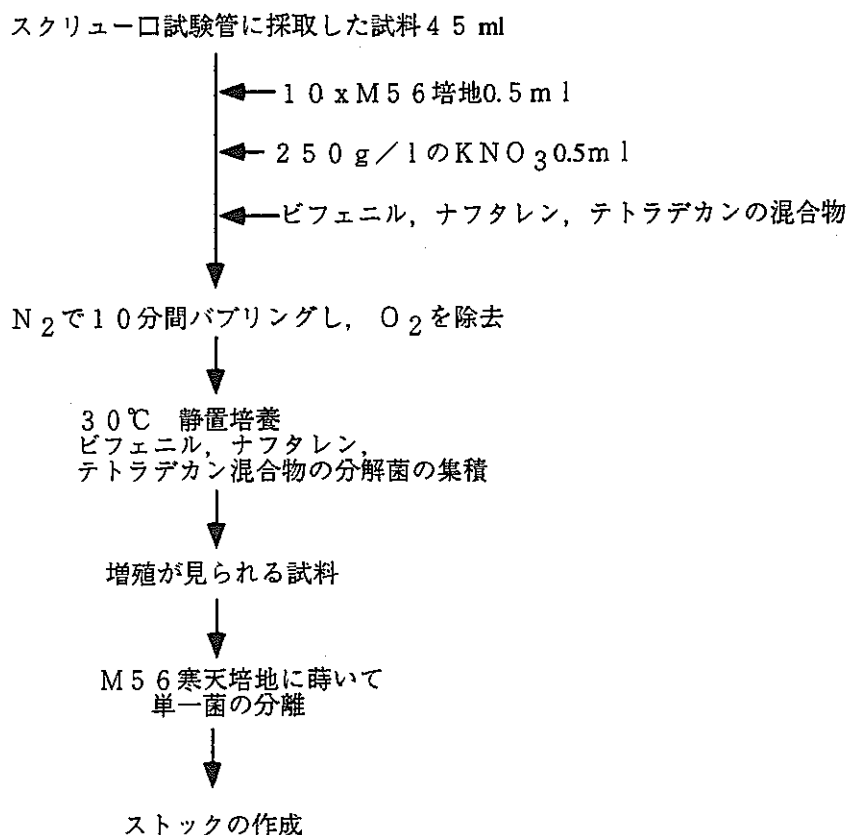


図3.3 脱窒条件下での炭化水素分解微生物の分離手順

また、本実験では無機塩をベースとしたM56培地（表3.2）と酵母エキスなど有機栄養源をベースとしたLB培地（表3.3）を用いた。

表3.3 LB培地の組成*

NaCL	5 g
Yeast extract	5 g
Polypepton	10 g
Per liter	pH 7.0

* 寒天培地の場合、さらに2%寒天を添加する

炭化水素であるナフタレン、ビフェニルはオートクレーブによる滅菌ができないので、UV灯による殺菌を行った。テトラデカンもオートクレーブで滅菌をした。

(結果)

表3.4に示したように好氣的培養ではテトラデカンの分解菌T6株、ビフェニルの分解菌B4、B6株、ナフタレンの分解菌N1、N3、N6株を分離した。今回採取した試料は場所によって海水と汽水のものがあった。しかし、2回目の植え継ぎの時にすべての菌株の培地を淡水の培地(M56培地)にしても、菌の増殖が可能であった。これは東京湾内の水の中に、塩分が低くなくても生育できる微生物が存在していることを示唆している。

また、炭化水素を炭素源としたM56寒天培地に培養液をまいて、単一菌の分離した結果を写真3.1~3.5に示した。

表3.4 分離した炭化水素分解菌

菌の番号	好気/嫌気	分解するハイドロカーボン	脱窒能	運動性
B 4	好気	ビフェニル (B)	N.T	+
B 4 C #	好気	ビフェニル	N.T	+
B 6	好気	ビフェニル	N.T	+
B 6 C	好気	ビフェニル	N.T	+
N 1	好気	ナフタレン (N)	N.T	+
N 1 C	好気	ナフタレン	N.T	+
N 3	好気	ナフタレン	N.T	+
N 3 C	好気	ナフタレン	N.T	+
N 6	好気	ナフタレン	N.T	+
N 6 C	好気	ナフタレン	N.T	+
T 6	好気	テトラデカン (T)	N.T	+
T 6 C	好気	テトラデカン	N.T	+
S 2 C	嫌気	BNT*	+	+
S 3 C	嫌気	BNT*	+	+
S 5 C	嫌気	BNT*	+	+
S 6 C	嫌気	BNT*	+	+

* : ビフェニル, ナフタレン及びテトラデカンの混合物

: 数字は試料の採取場所, CはColonyの頭文字で単一菌を意味する



写真3.1 ビフェニルを炭素源としたM56寒天培地上のB4のコロニー

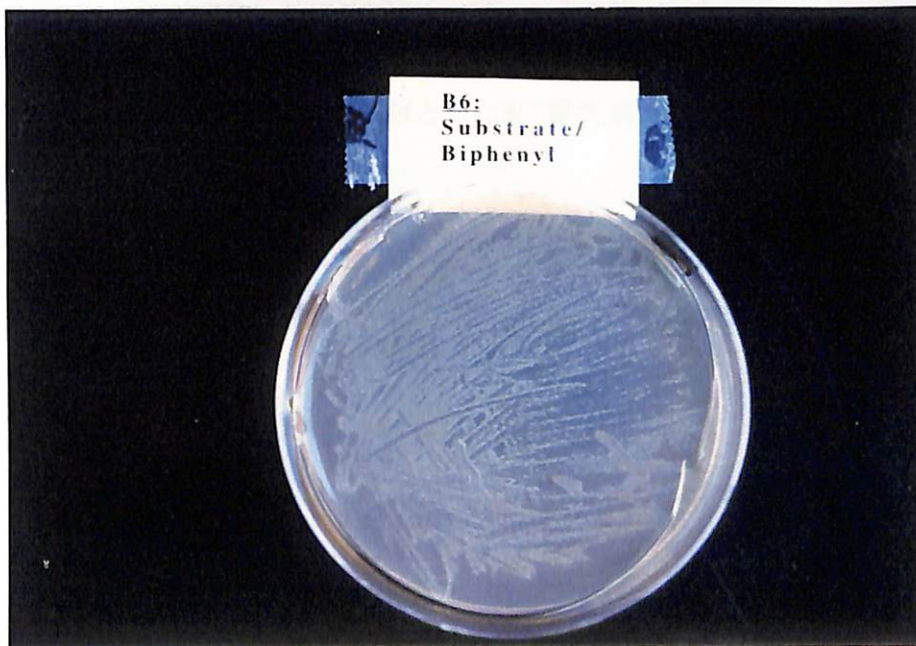


写真3.2 ビフェニルを炭素源としたM56寒天培地上のB6のコロニー

This is a blank page.

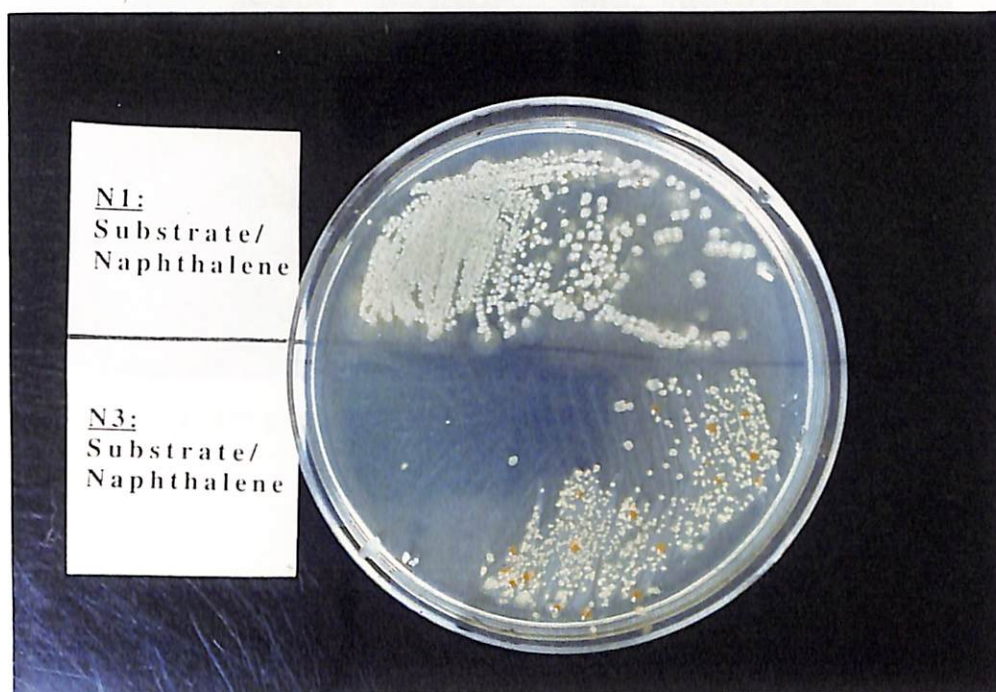


写真3.3 ナフタレンを炭素源としたM56寒天培地上のN1とN3のコロニー

This is a blank page.



写真3.4 ナフタレンを炭素源としたM56寒天培地上のN6のコロニー



写真3.5 テトラデカンを炭素源としたM56寒天培地上のT6のコロニー

This is a blank page.



写真3.6 脱窒条件下でモデル hidrocarbon 分解菌の分離

This is a blank page.

一方テトラデカン、ナフタレン、ビフェニルの混合物を炭素源とした嫌気培養では約110日間後に、増殖が見られた。試料によって培養液が黄色になった場合もあった（写真3.6）。これはビフェニルが開環して生成した中間代謝物質によるものであった。好氣的培養と同じように嫌気培養の培養液をテトラデカン、ナフタレン、ビフェニルの混合物を炭素源とする寒天培地にまいて、生えてきたコロニーをピックアップして液体培養を行った。その結果、表3.4に示した菌株が分離できた。培地に電子受容体として KNO_3 を加えたので、生えてきた菌は KNO_3 を利用して脱窒能を有するものと思われる。従って、これらの菌株は炭化水素の分解能と脱窒能*を両方同時に有する微生物である可能性が高い。地層処分の環境を考えれば、このような菌は正しく本研究の目的に合致したものであった。

*脱窒能：無酸素状態で微生物が NO_3^- を N_2 に還元する能力。

3.3.2 アスファルトの成分分画

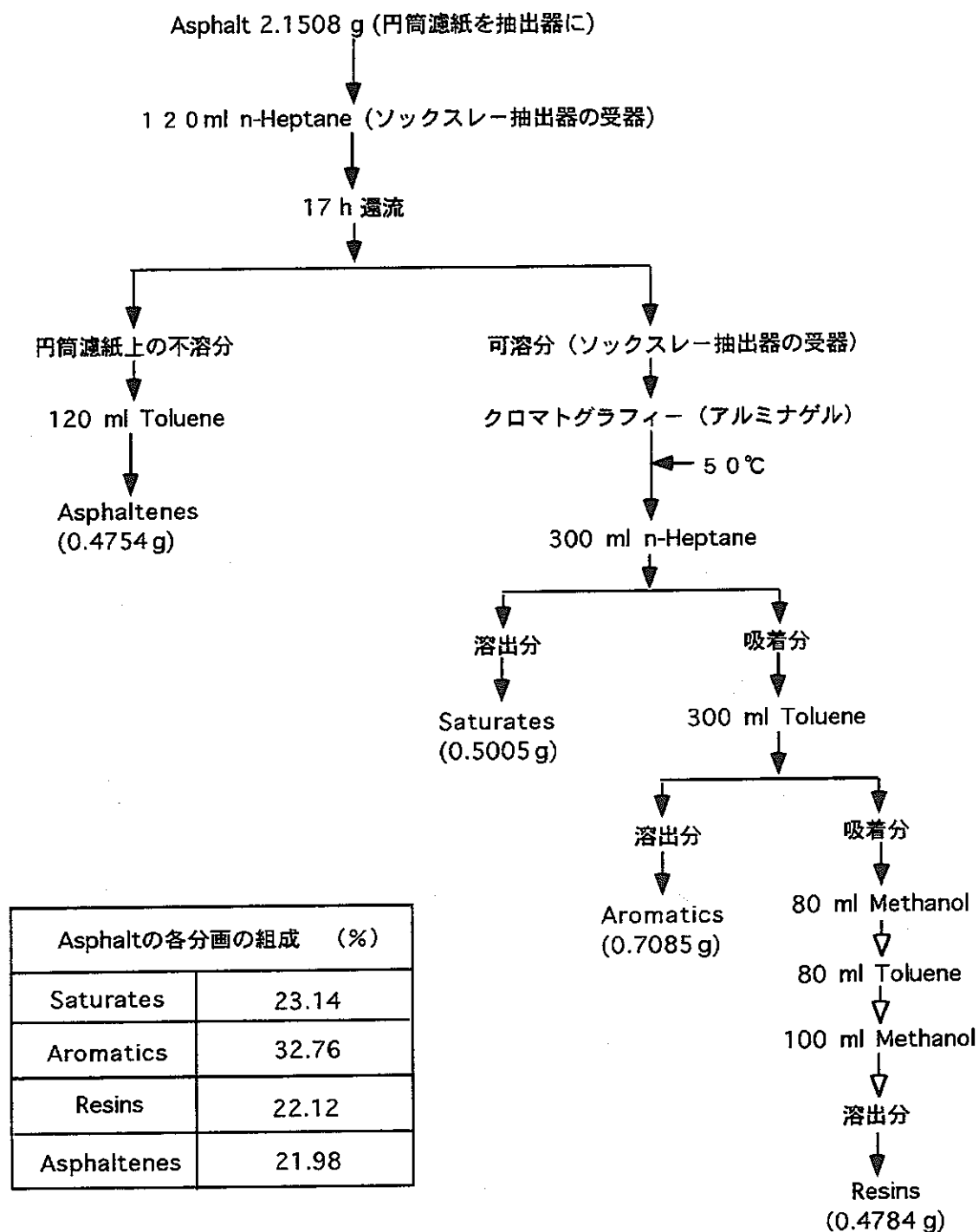
本実験に用いたアスファルトは動力炉・核燃料開発事業団、東海事業所・環境技術開発部地層処分開発室より供給されたものであった。その仕様を表3.5に示した。

表3.5 使用したアスファルトの仕様

商品名	ADコンパウンド
製造者	昭和シェル石油（株）
タイプ	ブローンアスファルト
軟化点	358±5K
針入度	40±5x10 ⁻⁴ m (298K)
引火点	>533K
伸 度	>3cm
比 重	1.025±0.025x10 ³ kg/m ³

(分画方法)

図3.4に示したカラムクロマトグラフィーの方法によりアスファルトの分画を行った。この方法は基本的に石油学会規格JPI-5S-22-83の方法と同じである。異なった点はアスファルトを直接ソックスレー抽出器にセットした円筒濾紙に入れるところである。これによって、アスファルトのn-ヘプタンへの溶解及びアスファルテンの分離・洗浄はone stepでできる。実験の装置概略図は写真3.7に示した。



Asphaltの各分画の組成 (%)	
Saturates	23.14
Aromatics	32.76
Resins	22.12
Asphaltenes	21.98

図3.4 アスファルトの分画方法

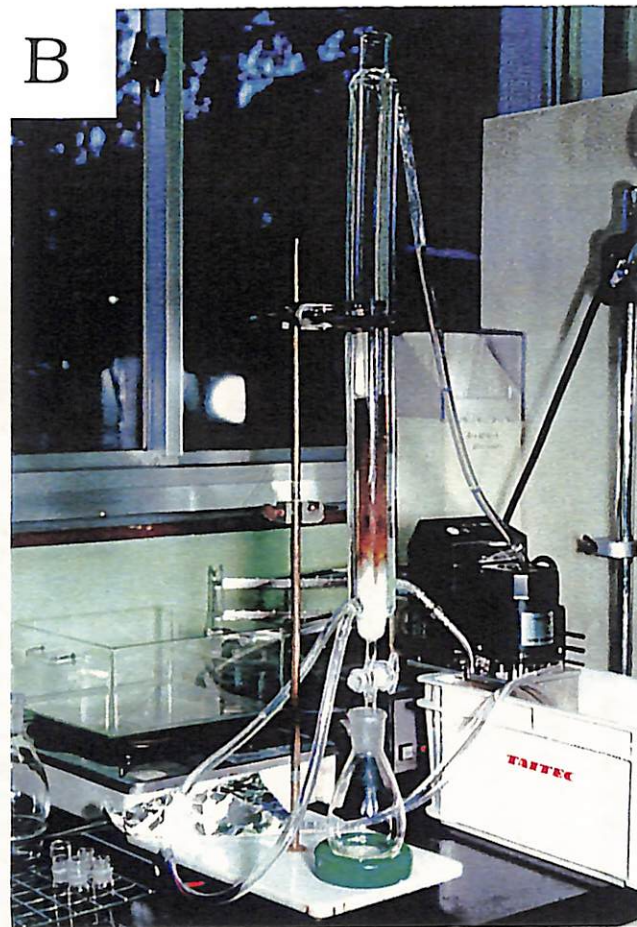
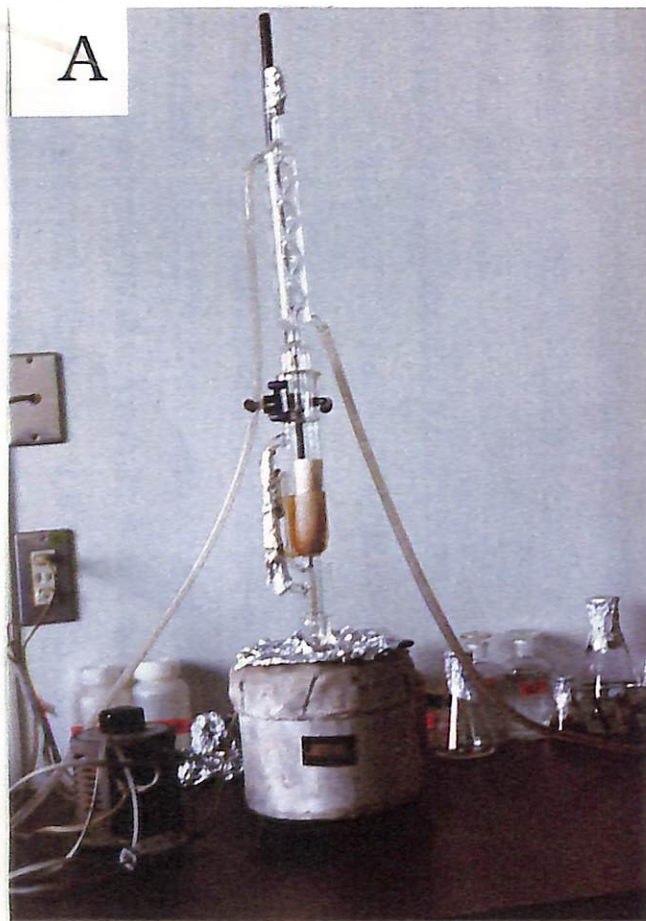


写真3.7 アスファルト分画実験装置図

(A)アスファルトをマルテンとアスファルテンに分離用還流冷却装置
(B)マルテン成分の分画用カラム

This is a blank page.

1) アスファルトのn-ヘプタンへの溶解及びアスファルテンの分離・洗浄

細かくカットしたアスファルト2.1508 gを計って、円筒濾紙に入れ、ソックスレー抽出器にセットした。ソックスレー抽出器の受器に120mlのn-ヘプタンを加えた。これに還流冷却器をセットしてマントルヒーターで加熱し、抽出器の底から流下するn-ヘプタンがほぼ無色になるまで還流した。

この操作でn-ヘプタンに完全に溶けている成分はマルテンであった。n-ヘプタンに溶けずに円筒濾紙に残った成分はアスファルテンであった。

2) アスファルテンの抽出

円筒濾紙に入ったアスファルテンをソックスレー抽出器に入れ、これを120mlトルエンの入った受器にセットしてマントルヒーターで加熱し、抽出器の底から流下するトルエンがほぼ無色になるまで還流した。

3) クロマトグラフィーカラムの用意

200メッシュの活性アルミナ（和光純薬）約100 gをガラスシャーレに入れ、高温乾燥機中で180℃で3時間活性化した。終了後シリカゲルの入ったデシケーター中で放冷し、保存した。この活性化したアルミナ約75 gをビーカーに採り、ジャケット付きのガラスカラム内に移し、70ml n-ヘプタンをカラム上部から内壁にづたいにカラムに流し込み、ゲルを湿潤させた。カラムのジャケットには50℃の恒温水をポンプで循環させてカラムの温度を50℃に保った。

4) マルテン成分の分画

1)で得たマルテン溶液をロータリーエバポレーターで30ml前後に濃縮した。濃縮されたマルテン成分をアルミナのカラムを用いて分画をした。濃縮したマルテン溶液をカラムに注いで、マルテン成分をカラムに吸着させた。これに300ml n-ヘプタンを流し入れると、カラム出口に飽和成分が溶出された。これを集めて飽和画分とした。

次に300mlトルエンをカラム内に流し入れ、芳香族成分を溶出させた。最後にメタノール80mlをカラム内に流し入れた後、80mlトルエン、100mlメタノールを流し入れ、カラムから溶剤が完全に流出しなくなるまで採取し、この留分をレジジン画分とした。

5) 各画分のドライアップと秤量

分離した各画分の溶液を予め秤量したナスフラスコに移し、ロータリーエバポレーターで溶剤をなくなるまで濃縮した。各画分の付いたナスフラスコをデシケーターに入れ、そのデシケーターを活性炭カラムを通して真空ポンプで減圧乾燥して残存の溶剤を完全に除去し、秤量した。このような操作を恒量化するまで繰り返した。

(結果)

今回分析したアスファルトの組成は図3.4に示した。飽和画分は白色の粘稠物質で、芳香族画分とレジン画分は褐色の粘稠物質で、アスファルテンは黒色の粉末であった。得られた各画分を100mg/mlになるようにトルエンに溶かしてストックを作った。

3.3.3 微生物によるアスファルトの各画分の分解実験と評価

この実験では微生物のアスファルト各画分での増殖、微生物分解による各画分の組成変化、または劣化成分の同定などについて検討した。

(菌株)

今年度新たに分離した菌株：B4, B6, N1, N3, N6, T6；

既存の菌株：Pseudomonas putida F1, Pseudomonas pseudoalkaligenes KF707, Pseudomonas mendocina G4, Pseudomonas aeruginosa J1104

長期混合培養菌：BNT/Long（ビフェニル、ナフタレン、テトラデカンの混合物を炭素源とした長期培養の混合菌）、Asp/Long（アスファルトを炭素源とした長期培養の混合菌）、詳細は3.3.5を参照。

(実験方法)

3.3.2で用意したアスファルト各画分のストック100 μ lを滅菌したネジ口試験管に入れ、溶媒が完全になくなるまで乾燥してから表3.2のM56培地を5mlを加えた。各試験管の各画分の最終濃度は2g/lであった。それにLB培地（表3.3）でovernight培養した前培養液を50 μ lずつ植菌して30℃で振とう培養した。菌の増殖（菌体濃度）は分光光度計（Shimazu, UV-1600）より波長600nmの吸光度（OD600）で評価した（図3.5～3.7）。

培養終了後、各試験管に3mlクロロホルムを加え、ボルテックスでよく攪拌して静置した後、溶液は二層に分かれた。微生物が分解した後のアスファルト各画分はクロロホルム層（下層）に入っているのを抽出して、FT-IR（フーリエ変換赤外線分光法、バイオラット）の拡散反射測定法で分析を行った。拡散反射測定法は粉末試料の測定においてKBr錠剤をつくらず、粉末のまま測定できる方法である。拡散反射測定法用の試料は次のようにして用意した。各画分約3mgをめのう乳鉢に入れ、これにKBr400mgを加えて十分に粉碎・練りまぜて拡散反射測定用の試料ホルダーに載せた。試料の上面がホルダーの端面より飛び出さずかつ、比較的平らになるようにした（図3.9～3.12）。

図3.8の実験では、アスファルテン中の水溶性成分を除去するため、100 μ l アスファルテンのストックを試験管にいれ、溶媒が完全になくなるまで乾燥した。これに5 ml M56培地を加え、アスファルテンを浸した。時々攪拌し、5時間ぐらい処理した。そのアスファルテン溶液を滅菌した遠心管に移し、14000rpmで10分間遠心分離した。得られた上澄はアスファルテンの水溶性成分とした。一方、遠心管に沈殿していたペレットは水溶性成分を含まないアスファルテンとした。

(結果)

アスファルト各画分での微生物増殖の結果を図3.5~3.7に示した。図3.5は今年度新たに分離した菌株の結果で、図3.6は他の研究機関からもらった既存の菌株の結果で、図3.7は長期培養混合菌株の結果である。図3.5~3.7から分かるように、殆どの菌株はすべてのアスファルトの各画分での増殖が見られた。この結果から、自然界にアスファルトの各画分分解微生物が普遍的に存在していることが示唆された。また、全体的に飽和画分に対して高い増殖能を示した。とくに、今年度分離したB6は飽和画分で非常によく生育し、高い増殖能を示した。しかし、面白いことに、図3.6に示したようにP1とG4株は飽和画分よりもむしろレジジン画分の方が高い増殖能を示した。また、JI104株は飽和画分よりもむしろ芳香族画分とアスファルテン画分の方が高い増殖能を示した。

アスファルテンはもろい性質をもった分子量の1000~6000程度の芳香族性の大きな成分である。分子同士が縮合して大きな芳香族環を形成していたため、水への溶解はほかの画分よりも難しいと考えられる。従って、微生物はアスファルテンを基質として利用することがとても困難と思われる。図3.5~3.7に示したアスファルテン画分での微生物の増殖はアスファルテンを炭素源としたのではなく、アスファルテンに含まれる水溶性の成分を炭素源として利用し、増殖した可能性がある。その可能性があるかどうかを確かめるために、アスファルテン中の水溶性成分を除去し、水溶性成分での微生物の増殖の可能性を検討した。

図3.8に示したように、アスファルテン中の水溶性成分を除去しても、処理しないアスファルテンとほぼ同様な増殖が見られた。一方、水溶性成分での微生物の増殖が若干見られたが、これは前培養LB培地の持ち込みの有機栄養源によるものであって、水溶性成分によるものではないと思われる。従って、微生物によるアスファルテンそのものの分解の可能性が高い。今後、微生物はどのようにしてアスファルテンのような難溶の高分子を分解するかを酵素面も含めて詳しく検討する必要がある。

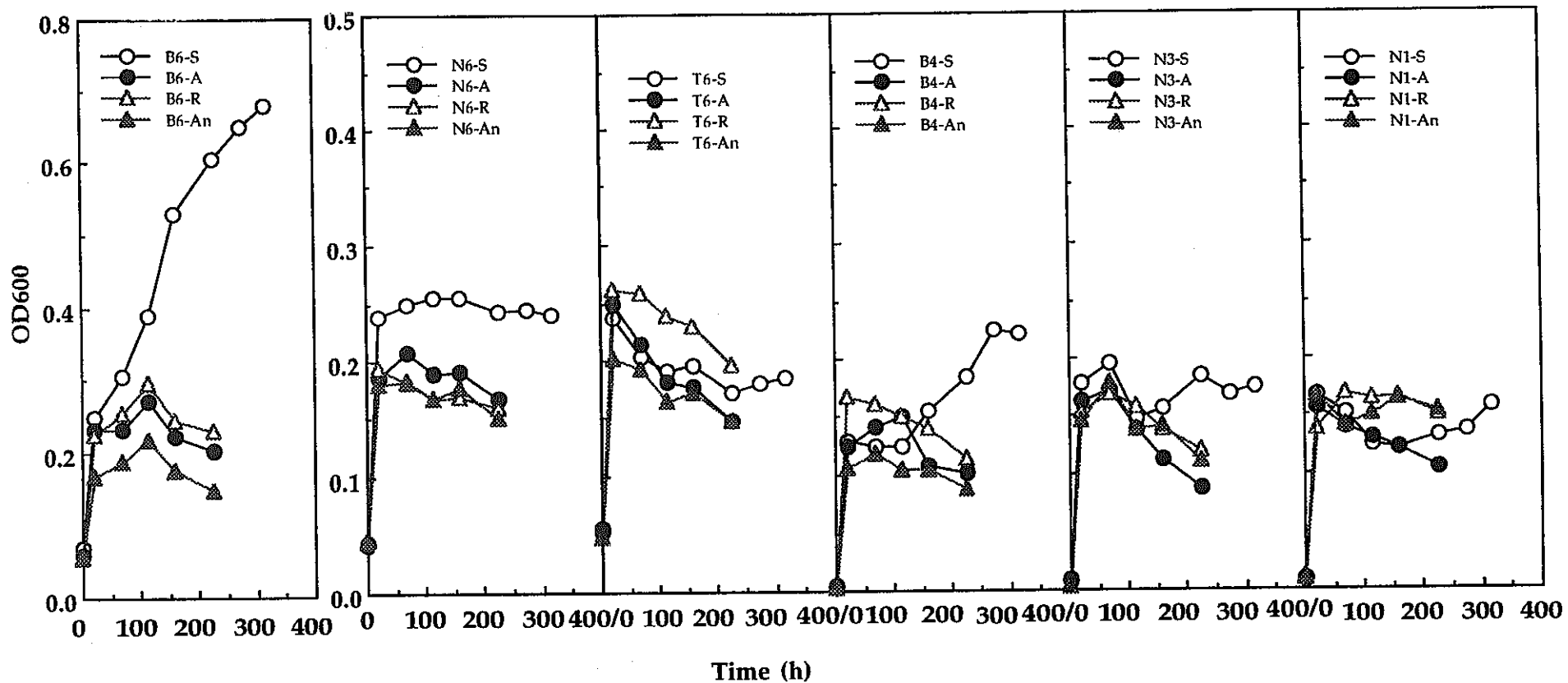


図3.5 今年度分離した微生物のアスファルト各画分での増殖

(S : 飽和画分, A : 芳香族画分, R : レジン画分, An : アスファルテン画分)

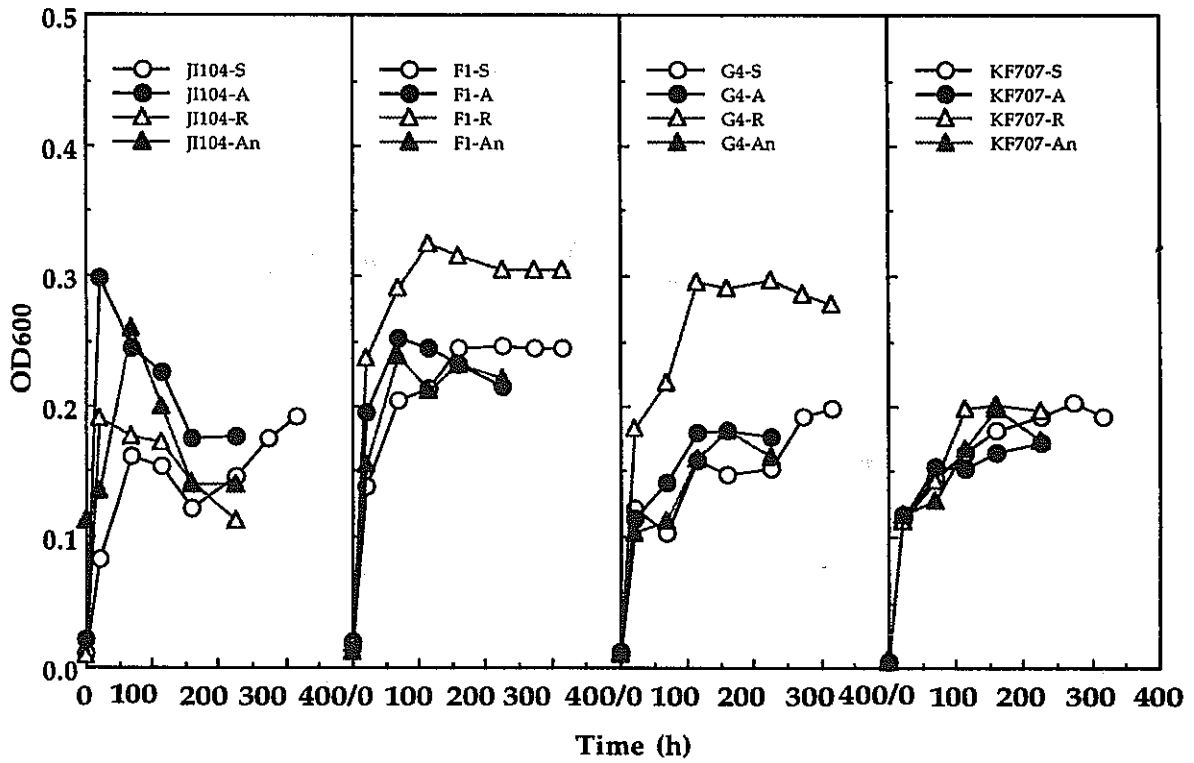


図3.6 既存微生物のアスファルト各画分での増殖

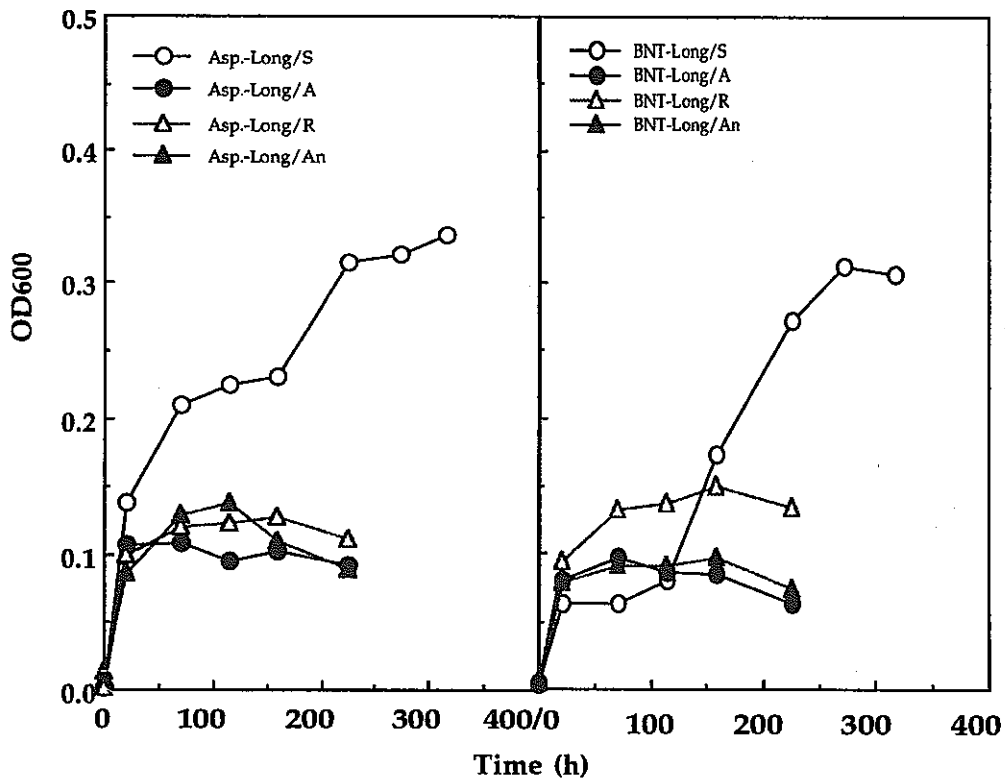


図3.7 長期培養混合菌のアスファルト各画分での増殖

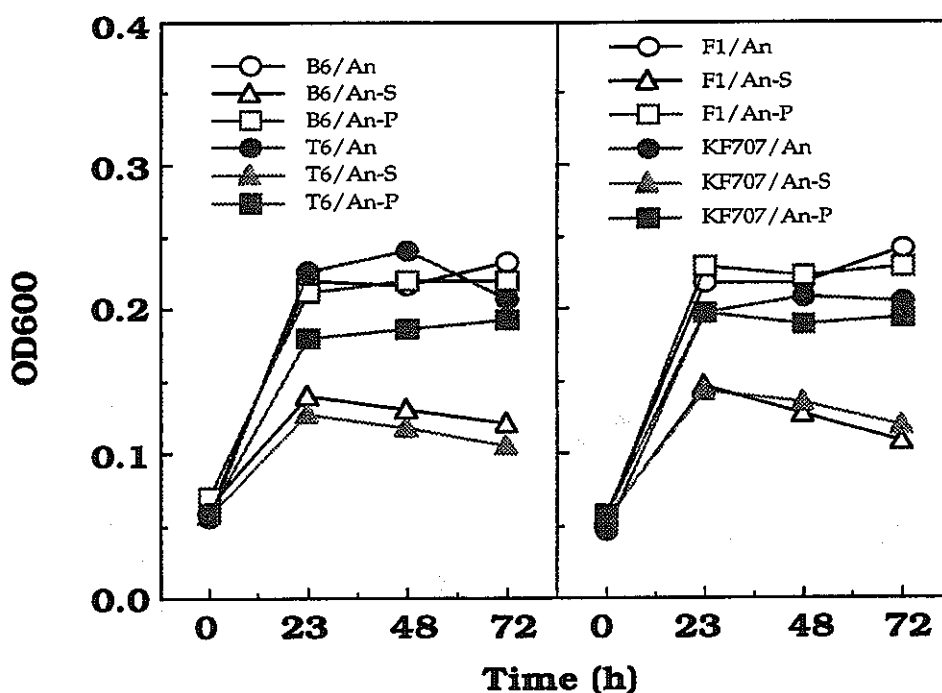


図3.8 アスファルテン中の可溶性成分の菌の増殖への影響

(An-S : アスファルテン中の水に可溶性成分,

An-P : アスファルテン中の水に不溶性成分, An : アスファルテン)

以上の結果から、従来微生物の分解しやすいと思われる飽和画分、芳香族画分だけではなく、レジン画分またはアスファルテン画分も微生物により分解されることが明らかになった。

次に微生物分解によるアスファルトの各画分の組成変化及び劣化成分を調べるために、図3.5～3.7の中から高い増殖性を示した培養から各画分の抽出を行った。代表としてB6菌株により分解した飽和画分と芳香族画分、G4菌株により分解したレジン画分、及びF1菌株により分解したアスファルテン画分を選んだ。これらの画分を抽出した後、FT-IRの拡散反射測定法で分析を行った。その結果を図3.9～3.12に示した。

図3.9の飽和族画分のチャートでは、分解後に2500～3300の間に幅広いO-Hの伸縮が見られ、COOHまたはOH基が生成したと推定した。1640～1750の間C=Oの伸縮が見られ、900～1100の間にC-Oの伸縮振動が見られた。これらはアルコールが生成したもう一つの証拠であった。以上の結果より、飽和画分は微生物分解によって酸化されCOOHまたはOH基ができたのではないかと考えられる。

図3.10の芳香族画分のチャートでは、分解後に2500～3300の間にO-Hの伸縮が増え、1750～2000の間にC=Oが現れた。1000～1100の間にC-Oの対称伸縮振動が見られた。こ

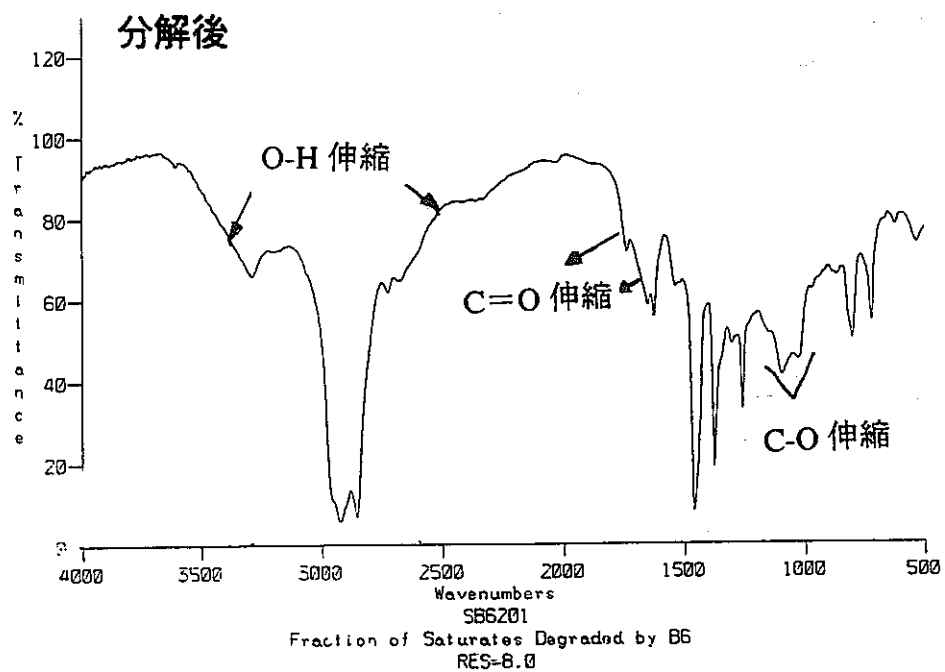
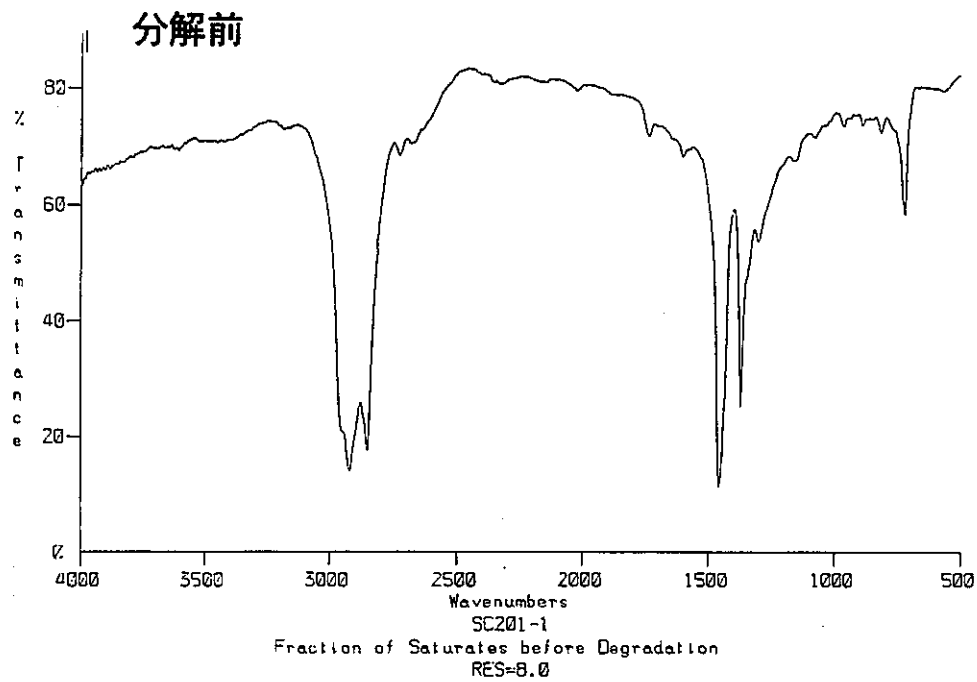


図3.9 B6による分解前後のアスファルトの飽和画分の分析 (IR)

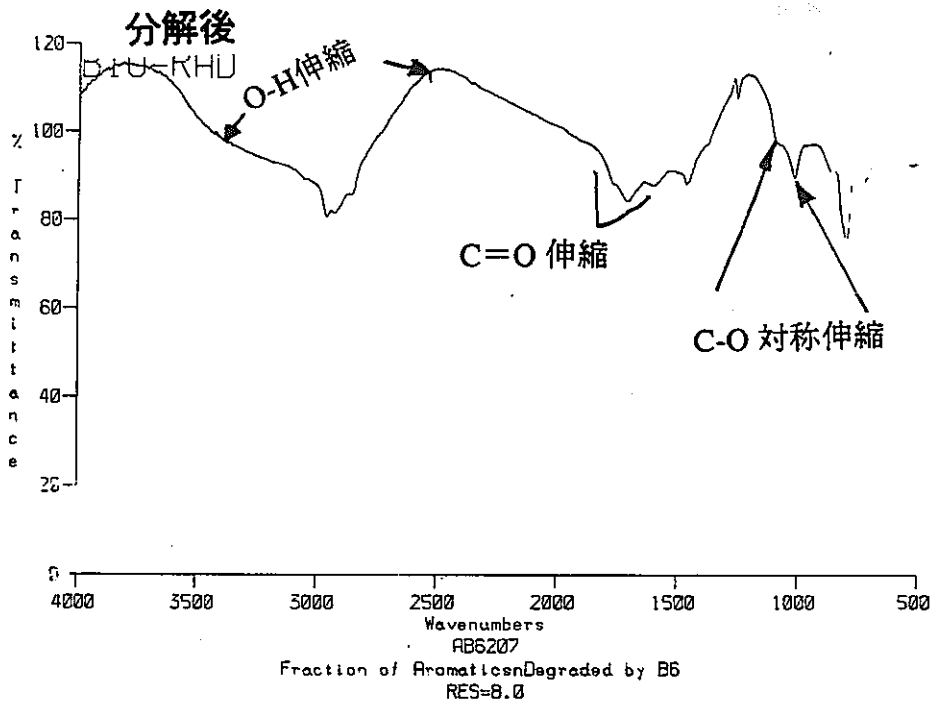
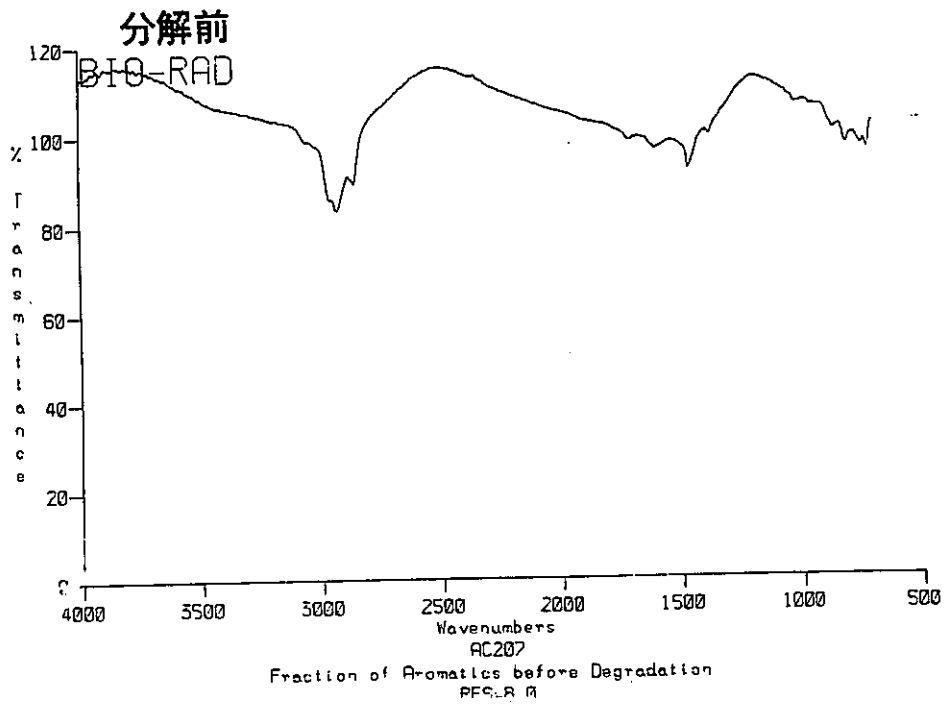


図3.10 B6による分解前後のアスファルトの芳香族画分の分析 (IR)

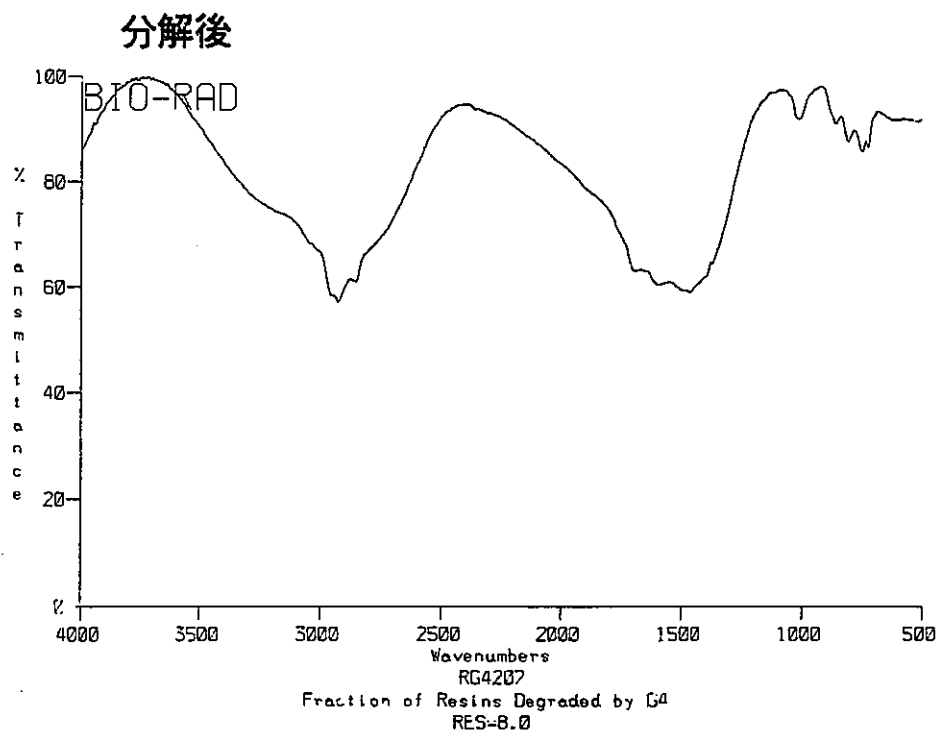
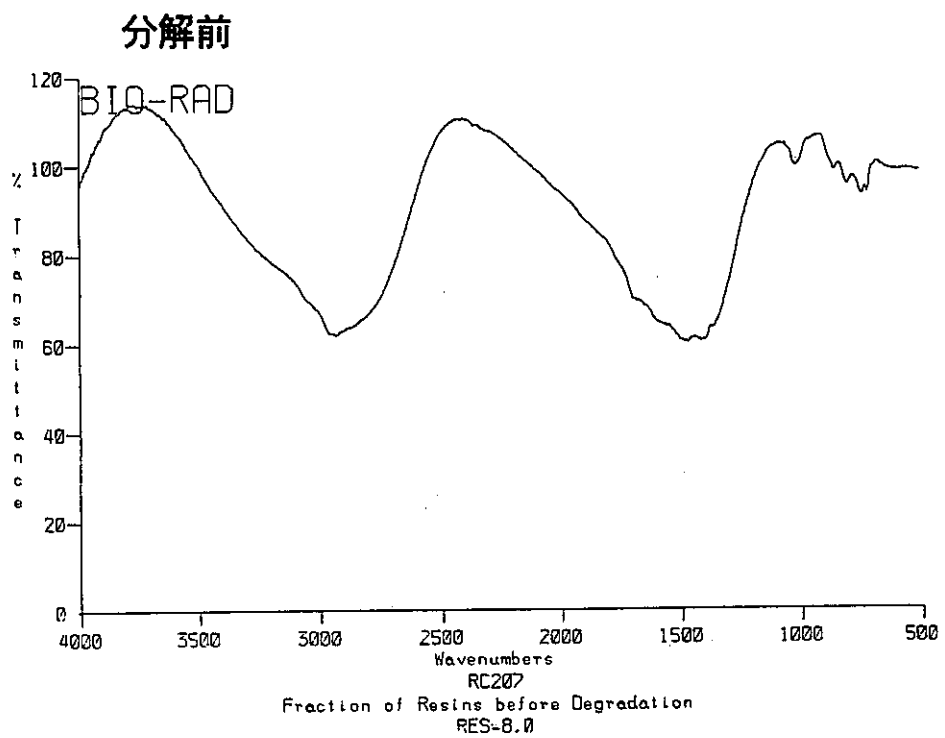


図3.11 G4による分解前後のアスファルトのレジ画面分の分析 (IR)

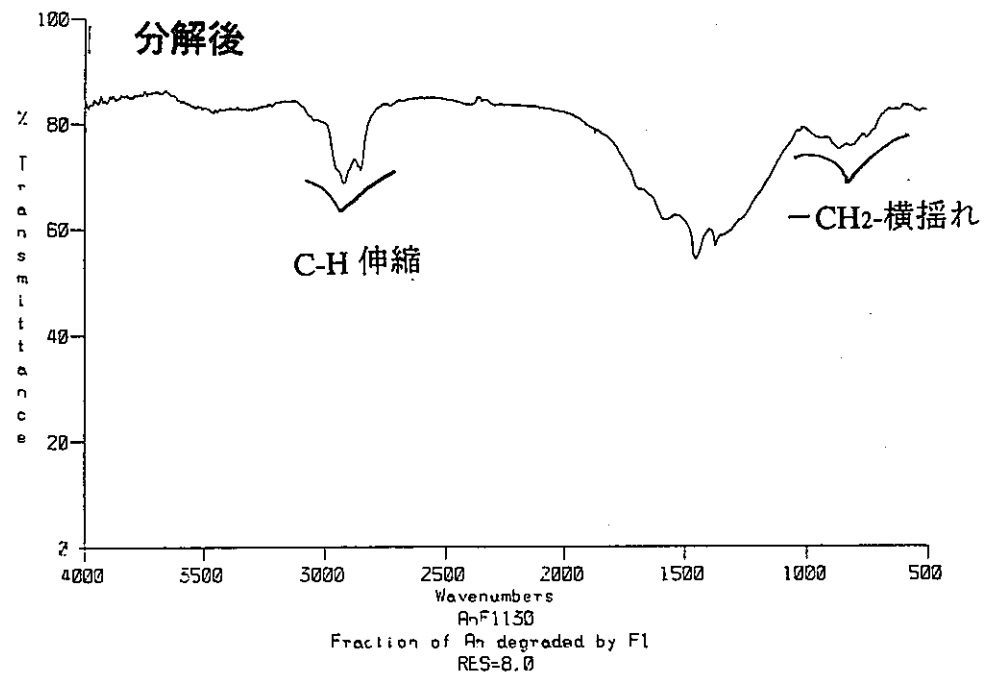
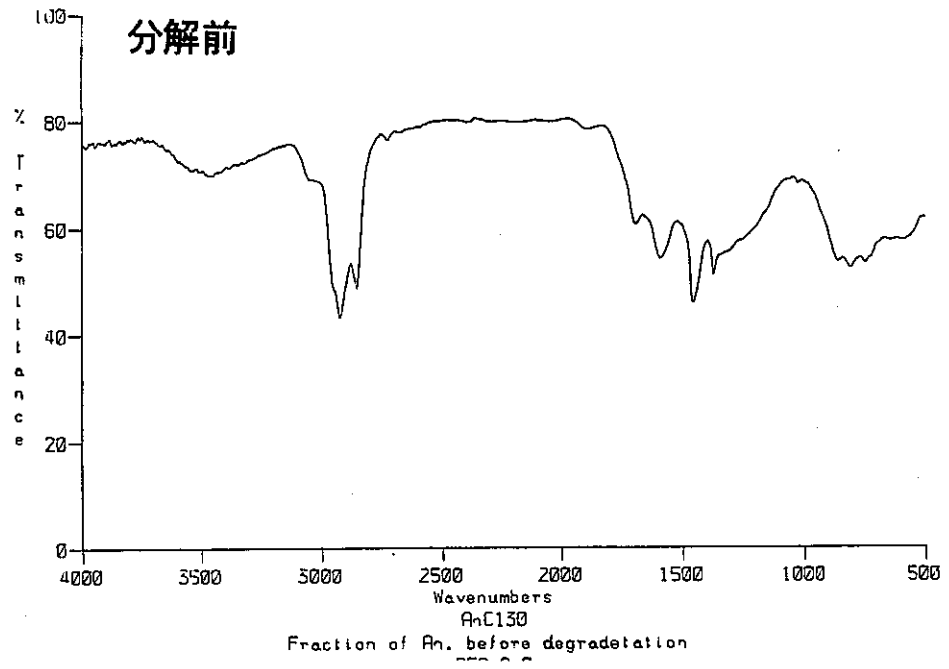


図3.12 F1による分解前後のアスファルトのアスファルテン画分の分析 (IR)

これらの結果より、一級アルコールの存在の可能性があると推定した。従って、微生物が芳香族画分を酸化することが示唆された。

図3.11のレジジン画分のチャートでは、分解前後であまり変化が見られなかった。さらに、測定方法を検討する必要がある。

図3.12のアスファルテンの画分のチャートでは、分解後に3000前後の脂肪酸 (C-H) 伸縮振動と1000前後の-CH₂-横揺れ振動ははっきり減少した。微生物による酸化の可能性が高い。

3.3.4 微生物によるアスファルトの分解実験とアスファルトの表面変化の分析

3.3.3の実験ではアスファルトの各画分について微生物の分解挙動を調べた。この実験はアスファルトそのものに対する微生物の分解挙動の理解に大変役に立った。しかし、地層処分に使われるのはアスファルトそのものであるので、アスファルトについて微生物の分解挙動も検討しなければいけない。

(菌株)

今年度新たに分離した菌株 : B4, B6, N1, N3, N6, T6 ;

既存の菌株 : *Pseudomonas putida*F1, *Pseudomonas pseudoalkaligenes* KF707, *Pseudomonas mendocina* G4, *Pseudomonas aeruginosa* JI104, *Pseudomona cepacia*KR1 (これらは他の研究機関からもらったもの)

昨年度分離した菌株 : G511, Y61, G61, N52, P3

これらの菌を個々に培養してアスファルトの分解実験に用いた。

(方法)

アスファルトは細かく切ってUVで滅菌した。滅菌した0.2gのアスファルトを5mlのM56培地の入ったネジ口試験管に入れた。それにLB培地でovernight前培養した培養液を50μlずつ植菌して30℃で振とう培養した。菌の増殖は分光光度計 (Shimazu, UV-1600) よりOD600で評価した (図3.13~3.15)。

微生物によるアスファルトの分解のメカニズムを調べるために、アスファルト表面に微生物が存在しているかどうかを走査型顕微鏡 (SEM) により観察した。B6により分解したアスファルトを4%グルタルアルデヒドで30分間固定した後、凍結乾燥して、SEM観察用の試料を用意した。用意した試料を白金でスパッタリングした後、SEM観察を行った (写真3.8)。

アスファルトの微生物の分解による培地中のTOC (Total Organic Carbon、アスファルトから溶出したものも含んでいる) の変化を検討した。100ml M56培地の入った三角フラスコに今年度分離したB4, B6, N1, N3, N6, T6の混合菌を植菌した。これに粒径1mm以下に細かく潰されたアスファルト0.2gを入れた。培養過程において経時的にサンプリングしてCFU (Colony forming units、1ml培養液がプレート上に生えてきたコロニーの数) とTOCを分析した。CFUの分析のため、サンプルを0.9%生理食塩水で適度に希釈してLB寒天プレートに蒔いて、生えてきたコロニーを数えた。TOCの分析はTOCアナライザー (TOC-5000, Shimadzu) で行った (図3.16)。

さらに、微生物によるアスファルトの表面変化を表面粗さ計 (Surftest 501 Series 178, Mitutoyo) で分析した (図3.17)。

アスファルトは柔らかいものなので、そのままでは表面粗さ計による分析は不可能であった。そのため、以下の方法で測定用のサンプルを用意した。まず、アスファルト (1gぐらい) をアルミカップにいっぱいに入れ、120°Cインキュベーター中にアスファルトの表面がスムーズになるまで放置した。次に、インキュベーターからアスファルトのサンプルを取り出し、室温で放冷した。最後に、アスファルトのサンプルをビニールで包んで-80°Cの冷凍庫に入れ、4時間以上冷凍し、表面粗さ計用のアスファルトのサンプルを作製した。このようにしてできたアスファルトのサンプルは表面が強く、表面粗さ計の分析に適していた。

微生物による表面変化の実験では、上記の方法で用意したアスファルトサンプルを表面粗さ計で、まず微生物の分解を受ける前の表面を分析した。その後、アスファルトサンプルをM56培地の入った三角フラスコに入れ、B6菌株によるアスファルトの表面変化の実験を行った。35日間培養した後、アスファルトのサンプルを培養液から取り出して、上記のような方法で処理して表面分析をした。

また、アスファルトの表面変化はEPMA (Electron Probe Microanalyzer, EPMA-8705, Shimadzu) より観察も行った (写真3.9)。その方法として、培養液から取り出したアスファルトのサンプルを室温で乾燥した後、白金でスパッタリングし、EPMAの観察に用いた。

微生物による分解前後のアスファルト各画分の割合変化を調べるため、2gアスファルトを含む100ml M56培地にB6菌株を植菌して20日間培養した後、50mlクロロホルムを加えてB6菌株により分解したアスファルトの抽出を行った。抽出したアスファルトを図3.4の方法に従ってアスファルトを各画分に分画した (図3.19)。

(結果)

図3.13~3.15にアスファルトでの微生物増殖の結果を示した。図3.13は今年度新たに分離した菌株の結果で、図3.14は他の研究機関からもらった既存の菌株の結果で、図3.15は昨年度分離した菌株の結果であった。図3.13~3.15から分かるように、殆どの菌株はアスファルトでの増殖が見られた。この結果から、アスファルトの分解微生物は自然界に普遍的に存在していることが示唆された。この結果は3.3.3のアスファルトの各画分の実験結果を改めて支持した。図3.13と図3.14と図3.15を比較してみると、今年度はB6、N6のような高いアスファルト分解能力を持つ菌株が分離できた。また、既存の菌株の中でF1株は比較的高いアスファルトの分解能を示した。一方、昨年度分離した菌株はアスファルトの分解能がそれほど高くなかった。

図3.13に示したように、アスファルトでの培養は20日間ぐらいたつと、微生物の増殖が減少し始めた。これはおそらく微生物がアスファルトの表面部分しか利用できないからだと考えられる。また、培養途中に新たにアスファルトを加えると、微生物の増殖は再び始まった(図3.13)。このことから、微生物がアスファルトのほんの一部しか利用できず、しかし、新たなアスファルトが存在する限り、微生物は増殖し続ける可能性のあることが示唆された。

アスファルトを薄い切片にしてB6により20日間分解させた後、アスファルト切片を培養液から取り出して上記の方法でSEMの試料を作成し、SEM観察を行った。写真3.8にアスファルトの表面に付着していた微生物の様子を走査電子顕微鏡(SEM)で観察した結果を示した。この結果は微生物がアスファルトの表面に付着してアスファルトを分解するという我々の推測を支持した。また、写真に示したようにB6の中に形態の異なった微生物が何種類も存在していた。

図3.16にアスファルトを基質とした培養におけるTOCとCFUの経時変化を示した。図3.16は好氣的培養の典型的なパターンであった。初め微生物はアスファルト由来の有機物質を炭素源として利用し急速な増殖を遂げた。その後、アスファルト由来の利用できる有機物質の減少と共に微生物の生育も落ちてきた。つまり、微生物はアスファルト由来の有機栄養物に依存して増殖していた。しかし、菌が入っていないコントロールのTOCのデータがなかったので、本当にこのようなメカニズムで分解するかどうかはさらに実験で実証する必要がある。

図3.17に微生物によるアスファルトの表面変化を表面粗さ計で分析したの結果を示した。微生物の入っていないコントロールのアスファルトに比べて、B6により35日間分解したアスファルトの方は表面が著しく凸凹の形を呈した。肉眼でも、微生物による分解したアスファルトの表面がざらざらになったことが分かった。また、EPMAで表面を観察しても、両方の差が明らかであった(写真3.9)。

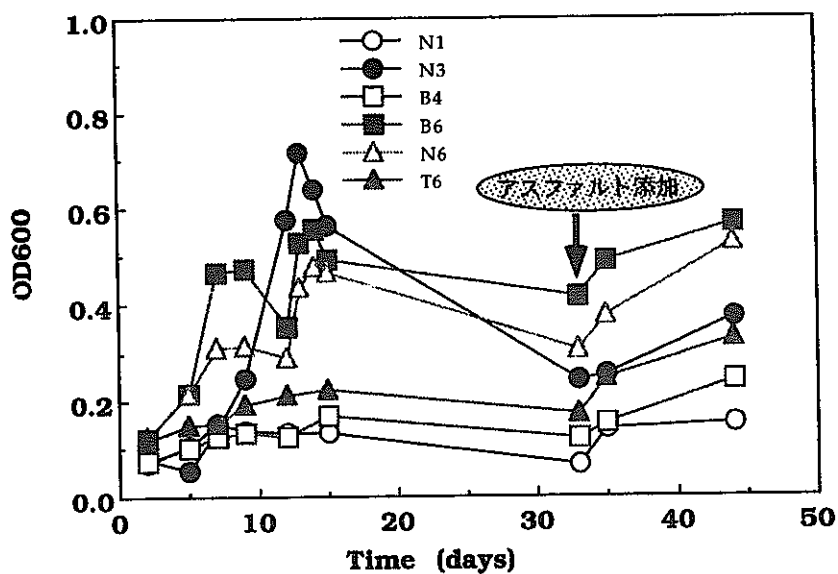


図3.13 今年度分離した微生物のアスファルトでの増殖

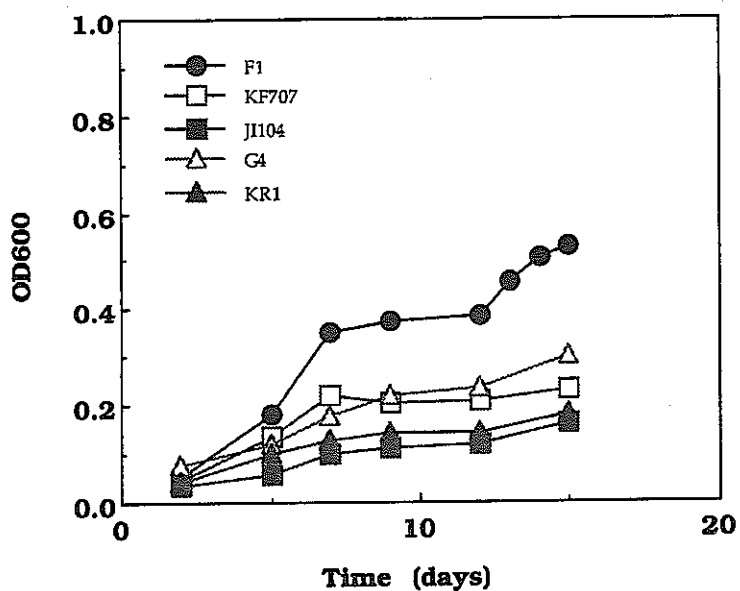


図3.14 既存微生物のアスファルトでの増殖

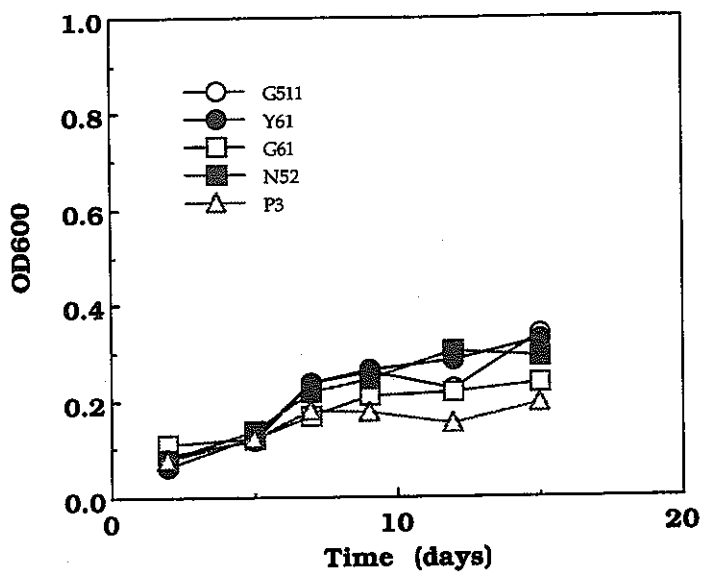


図3.15 昨年度分離した微生物のアスファルトでの増殖

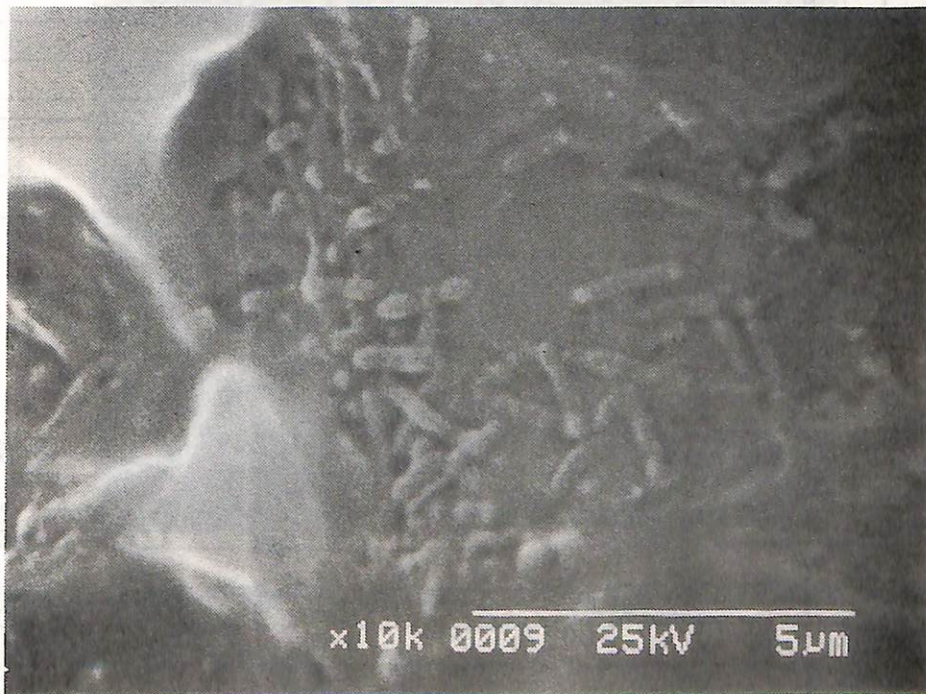


写真3.8 アスファルト表面に付着していた微生物のSEM写真

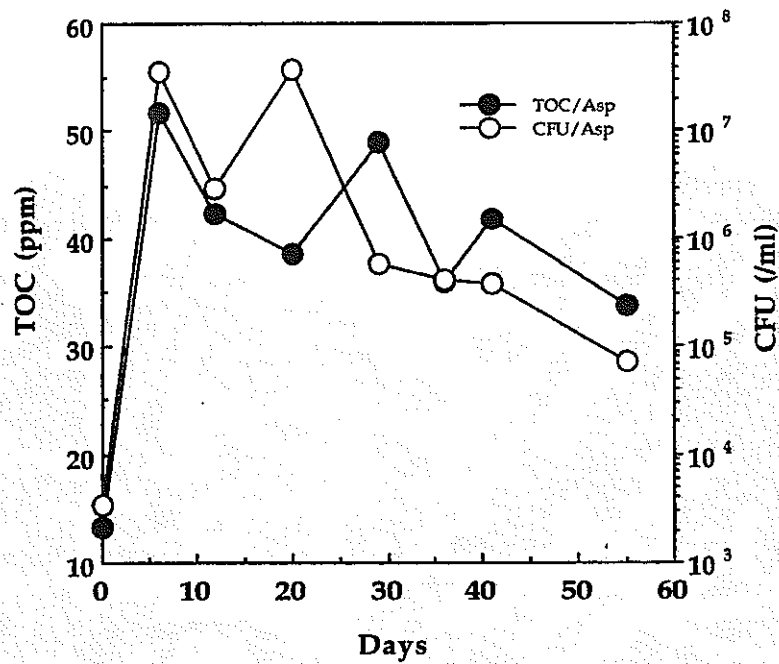


図3.16 アスファルトを炭素源とした培養におけるTOCとCFUの経時変化

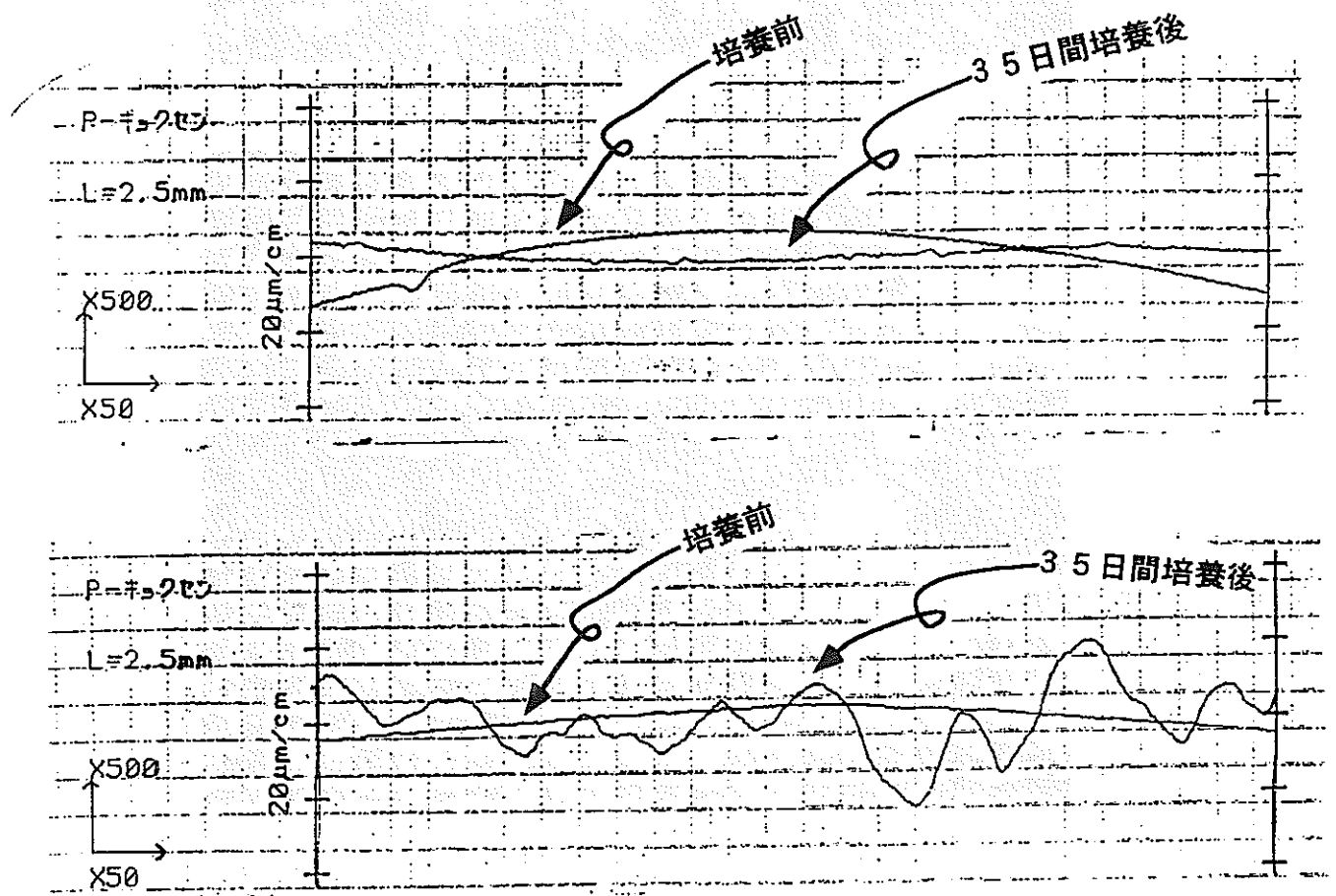


図3.17 微生物によるアスファルトの表面変化の分析 (表面粗さ計の結果)

上図：微生物非存在下で培養前後のアスファルトの表面変化

下図：B6微生物による分解前後のアスファルトの表面変化

コントロール



B 6

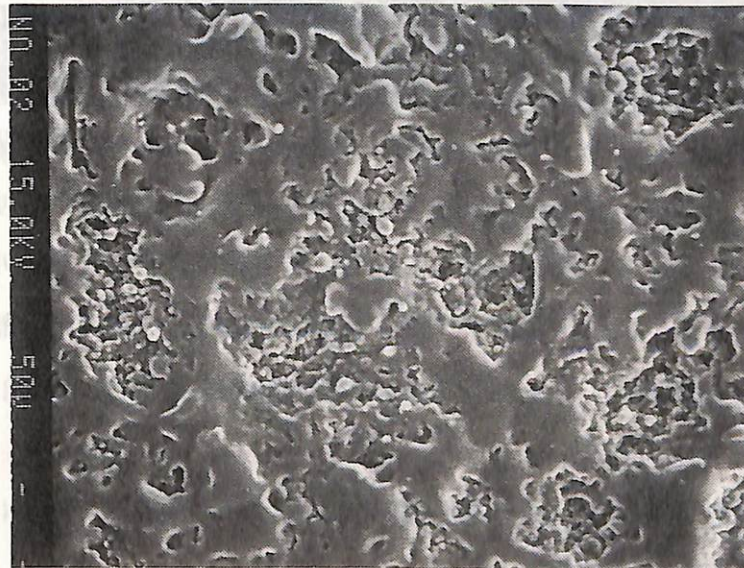


写真3.9 B6によるアスファルトの表面変化のEPMA観察

さらに、微生物の入っていた培養では、培養液に黒い粉末状のアスファルトのようなものが沈殿しているのが見られた（写真3.10、コントロールに比べて、B6の培養液は黒く見える）。これはおそらく微生物がアスファルトの表面に作用してアスファルトより外れたものと思われる。

この粉末状のアスファルト様なものはアスファルトそのものかあるいはアスファルトのある画分かを調べるために、培養液に溶出してきた粉末状のアスファルトをクロロホルムで回収してFT-IRによる分析を行った（3.3.3の実験方法を参照）。その結果を図3.18に示した。図に示したように、培養液に溶出してきた粉末状のアスファルトのFT-IRのパターンは微生物による分解前のアスファルトのものとよく似ていた。従って、培養液中に溶出してきた黒い粉末状のものはアスファルトそのものと判断した。このようなものは一種の劣化生成物といえる。

この黒い粉末状のアスファルトが外れてくるメカニズムは次のように考えられる。

3.3.2のアスファルトの分画実験ではアスファルトは飽和成分、芳香族成分、レジン成分及びアスファルテン成分から構成されていることが明らかになった。しかし、アスファルトは単にこれら各成分が溶解・混合しているものではなく、むしろこれら成分によるコロイド構造を形成しているものと考えられる。高融点で吸着力の強いアスファルテンの粒子を中心にしてレジン分子中の分子量の大きいものがそれに吸着し、中心から遠ざかるに従って、分子量の小さいレジンがとりまき、ミセルを形成する。飽和分と芳香族分はミセルとミセルの間に存在している。微生物によりアスファルトを分解する時、微生物はアスファルトに作用してアスファルトのある成分（例えば、飽和成分または芳香族成分）を分解すると、ミセルとミセルの繋がりが弱くなり、培地にアスファルトが分離してくると考えられる。

培地中に粉末状のアスファルトを分離してくるという現象は今までに報告された例がなく、我々が今回初めて観察した。従って、微生物によるアスファルトの分解について、二つのプロセスを考慮する必要がある。一つは微生物がアスファルトのある成分を分解するプロセスで、もう一つは微生物がある成分を分解することによってもたらされた粉末状のアスファルトが培養液中に分離するプロセスであった。アスファルトの減少速度の面から見れば、後者は前者より早いかもしれない。地層処分のことを考えると、後者の方は真剣に検討しなければいけない課題である。なぜなら、アスファルト固化体は後者のプロセスによってアスファルトの表面が少しずつ侵されると、放射性核種の地下水への溶出が加速される可能性が出てくるからである。

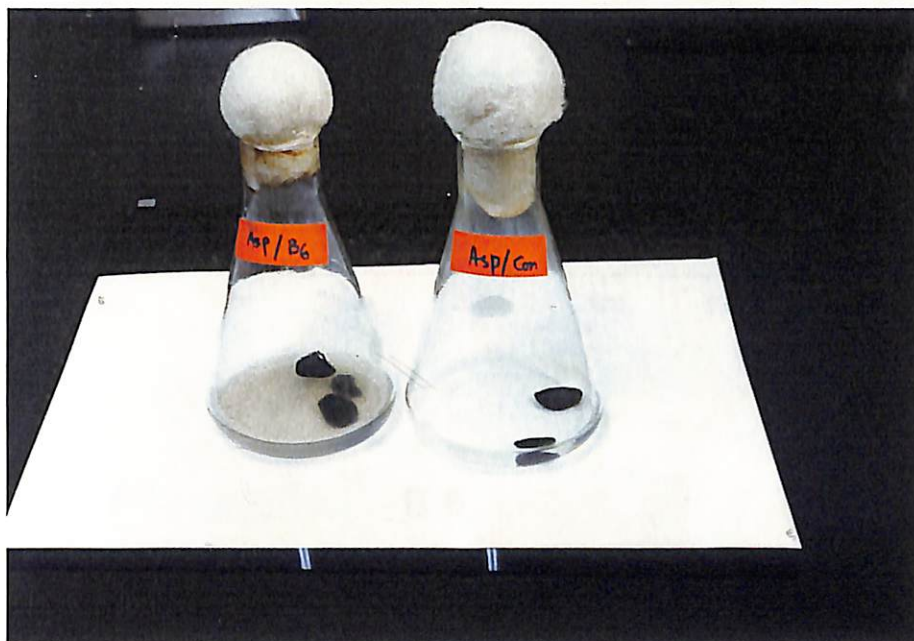


写真3.10 B6分解による培地中への粉末状のアスファルトの溶出
(Asp. の三角フラスコの培養液は黒く見えた)

This is a blank page.

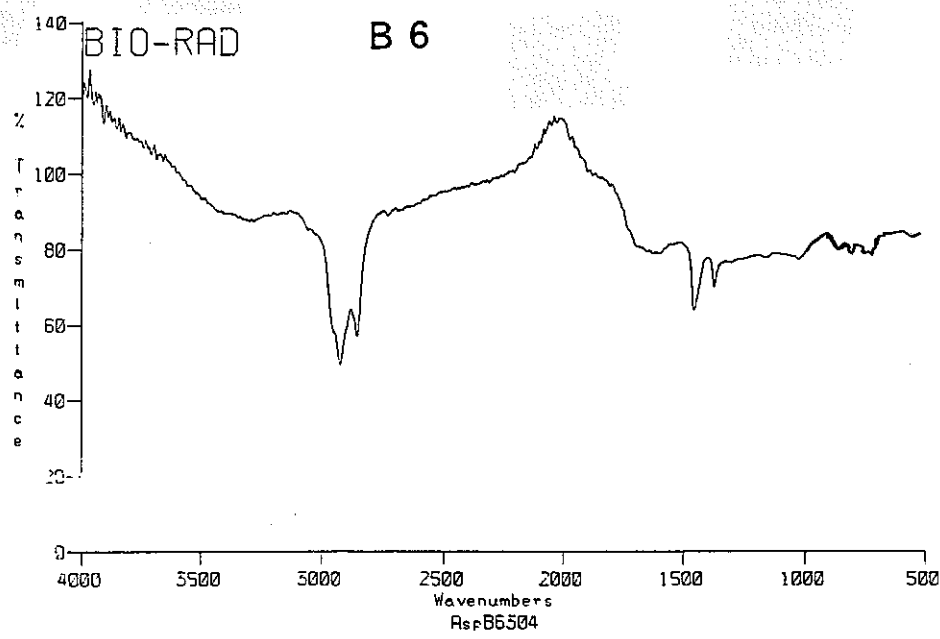
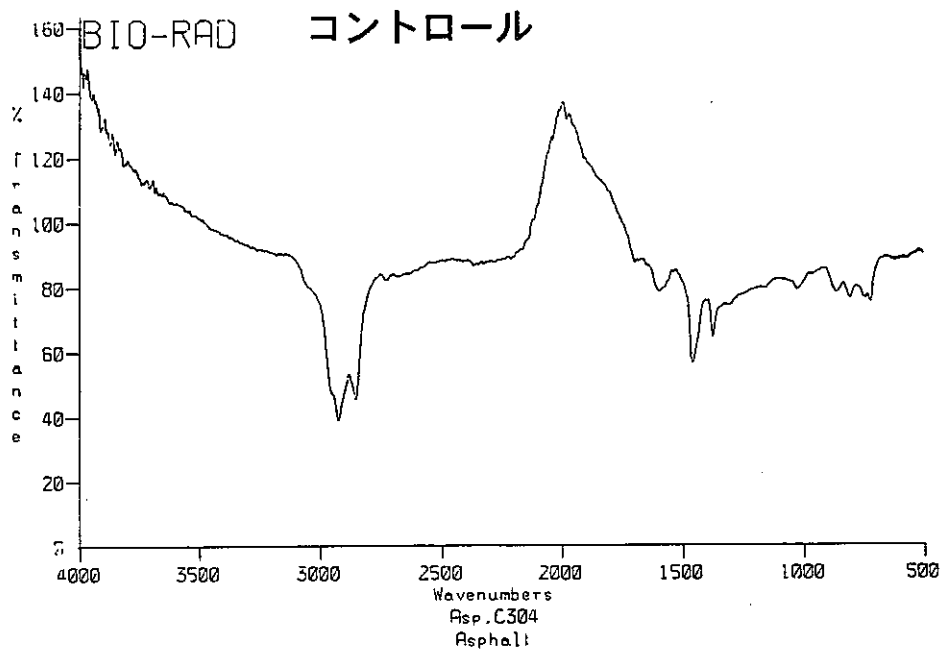


図3.18 IRによる培地に溶出した粉末状アスファルトの分析

アスファルトの物性はそのコロイド構造に依存し、それはまたアスファルト中の飽和成分、芳香族成分、レジン成分及びアスファルテン成分の割合と関係していた。アスファルトのコロイド構造の発達にはアスファルテンと飽和成分によって促進されるので、微生物分解によるアスファルトの組成変化はアスファルトの物性変化をもたらすことを意味する。従って、微生物分解によるアスファルトの組成変化を調べる必要性があった。

図3.19に微生物による分解前後アスファルト組成の変化を示した。B6により20日間分解させ後、飽和成分と芳香族成分の割合は減少し、逆にレジン成分とアスファルテンの割合は増加した。従って、微生物分解によって組成の変化をもたらし、これによってアスファルトの針入度といった物性が変わる可能性があるかと予測した。

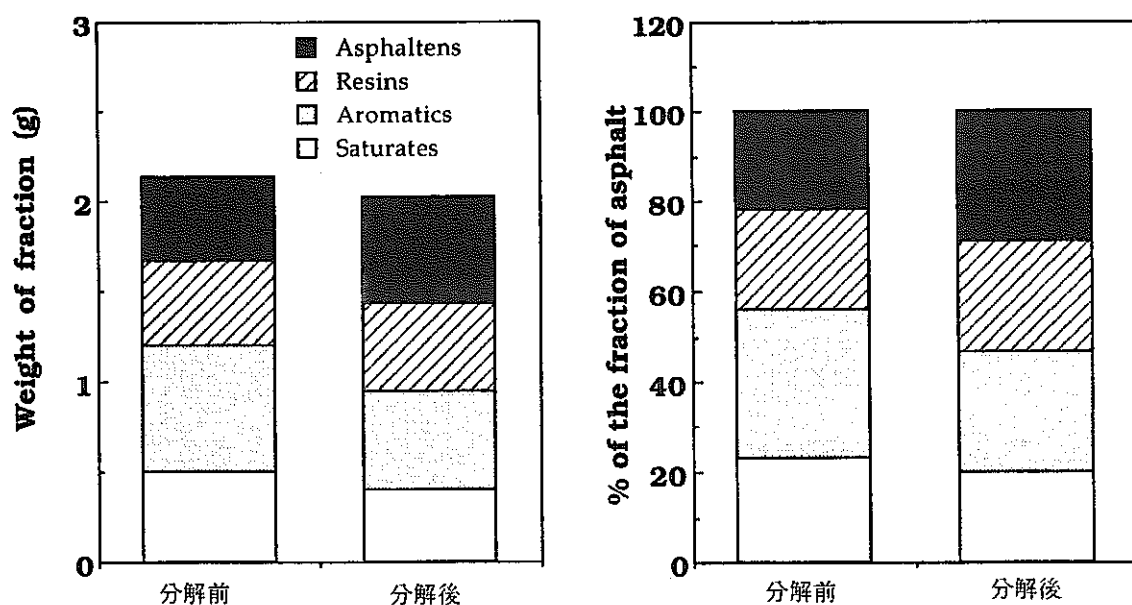


図3.19 B6分解によるアスファルトの各画分の割合の変化

3.3.5 Consortiumを作り出すための長期培養と代謝産物

炭化水素を炭素源としての混合培養では、adaptationまたはenrichmentによって多くの微生物に炭化水素の分解能力をもたせることができる可能性がある。このような培養中に1)細菌中の特定の酵素が誘導される；2)細菌間の遺伝子、プラスミド、オペロン、などのやりとりで遺伝的变化によって新たな代謝能力を獲得する；3)炭化水素分解能を持つ微生物が選択的に集積される；など様々な現象が起こりうる。このような現象を利用してアスファルトのような炭化水素を分解する混合菌（Consortium）を創出するとともに、長期地層処分のような条件においてadaptationとenrichmentによって、微生物のアスファルトの劣化を加速させる可能性を探る。

（菌株）

今年度新たに分離した菌株：B4, B6, N1, N3, N6, T6；

既存の菌株：Pseudomonas putidaF1, Pseudomonas pseudoalkaligenes KF707, Pseudomonas mendocina G4, Pseudomonas aeruginosa JI104, Pseudomona cepaciaKR1
（これらは他の研究機関から分譲されたもの）

昨年度分離した菌株：G511, Y61, G61, N52, P3

(1) 目的

テトラデカン、ナフタレン、ビフェニルの混合物またはアスファルトそのものを炭化水素として、上記の菌株を混合して長期培養を行い、炭化水素の分解能の高い混合菌（Consortium）の創出を目指すことを目的とする。

(2) 方法

培養はM56培地で行った。培養中に経時的にサンプリングして、微生物の増殖（OD600）及びpHを測定した。また、菌の増殖の具合を見て、新鮮な培地に植え継ぎを行った。

(3) 結果

(長期培養)

図3.20～図3.22に長期培養におけるOD600とpHの変化を示した。一般的に微生物は炭化水素での増殖は遅いので、菌の接触頻度を高めて細菌間の様々なやり取りを促進するために、培養途中にコハク酸ナトリウムを添加した。また、図3.22にpHの変化は微生物が炭化水素を利用して有機酸またはCO₂を生成したことを示唆している。また、

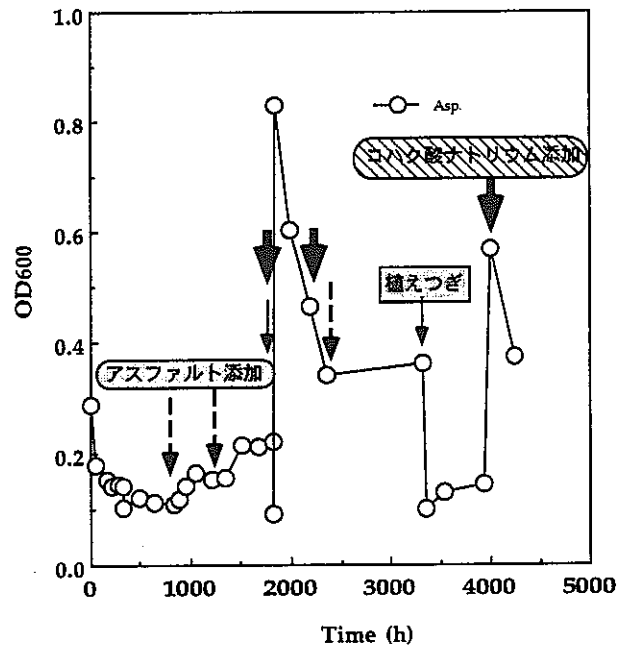


図3.20 アスファルトを炭素源とした長期混合培養における微生物の増殖

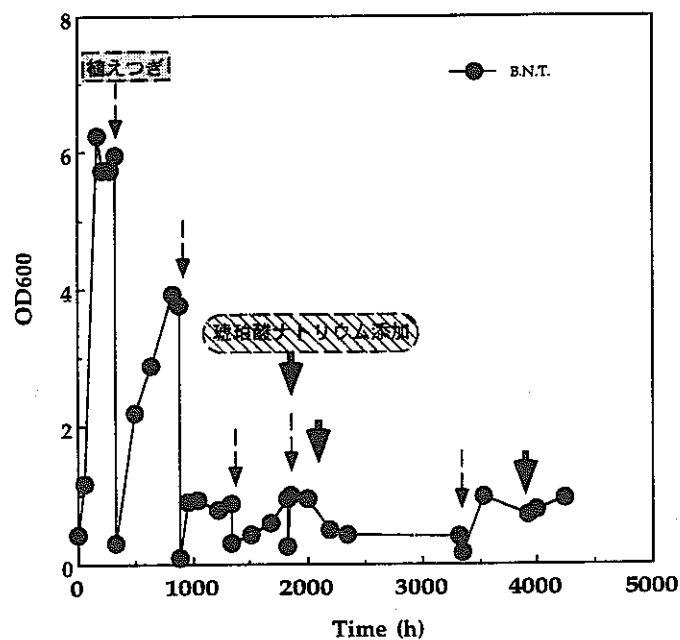


図3.21 ビフェニル、ナフタレン及びテトラデカンの混合物を炭素源とした長期混合培養における微生物の増殖

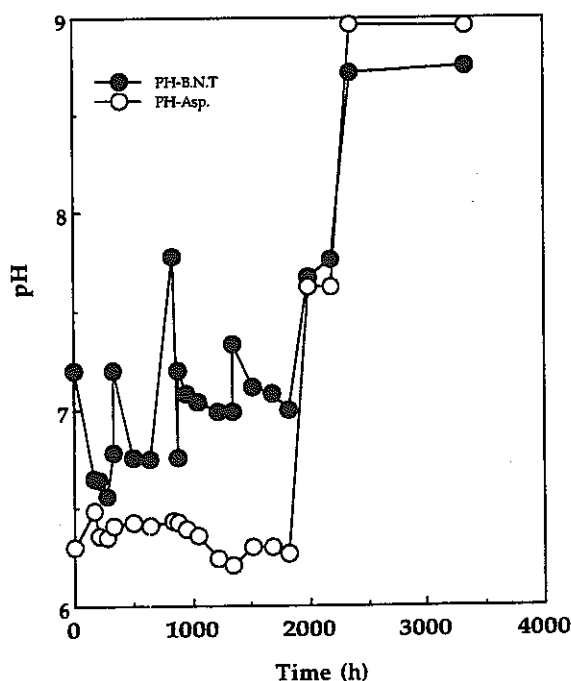


図3.22 長期混合培養におけるpHの経時変化

コハク酸ナトリウムを添加した後、培地中のpHを上昇したのは微生物がコハク酸を消費したため残ったアルカリによるものである。

また、図3.7に示したように、培養途中に菌をとり、アスファルトの各画分での混合菌の増殖を調べ、期待している菌が出現しているかどうかもチェックした。

この長期培養実験はすでに半年以上を経過した。これからも継続していく予定である。今後、さらに微生物の変化の検出系の確立などを検討する必要がある。

(代謝産物)

さらに、混合微生物がアスファルトを代謝して何らかの代謝産物を蓄積したかどうかを調べるために、液体クロマトグラフィー (HPLC) で培養液を分析した。HPLCは島津製作所のLCA6シリーズを用い、カラムはODS、溶液は水：メタノール系であった。液クロ用のサンプルは次のように用意した。培養液を10,000rpm、10分間遠心分離して細菌と上澄に分けた後に、その上澄に最終濃度を40%になるように特級メタノールを加え、よく混ぜた後に有機溶媒濾過用のfilter (Whatman, Puradisc 25TF, Pore size 0.45 μm) で濾過して蛋白質等の高分子化合物を除去した。サンプルは100mlをインジェクションし、波長270nmで芳香族化合物類の代謝産物の吸収を測定した。図3.23に示したように、retention time 3minと15min前後のところのピークは培養時間と共に大きくなった。現時点ではこれらのピークはどのような物質であるか分からないが、微生物のアスファルトの分解によって培養液中に何らかの代謝産物が蓄積することは間違いがないだろう。

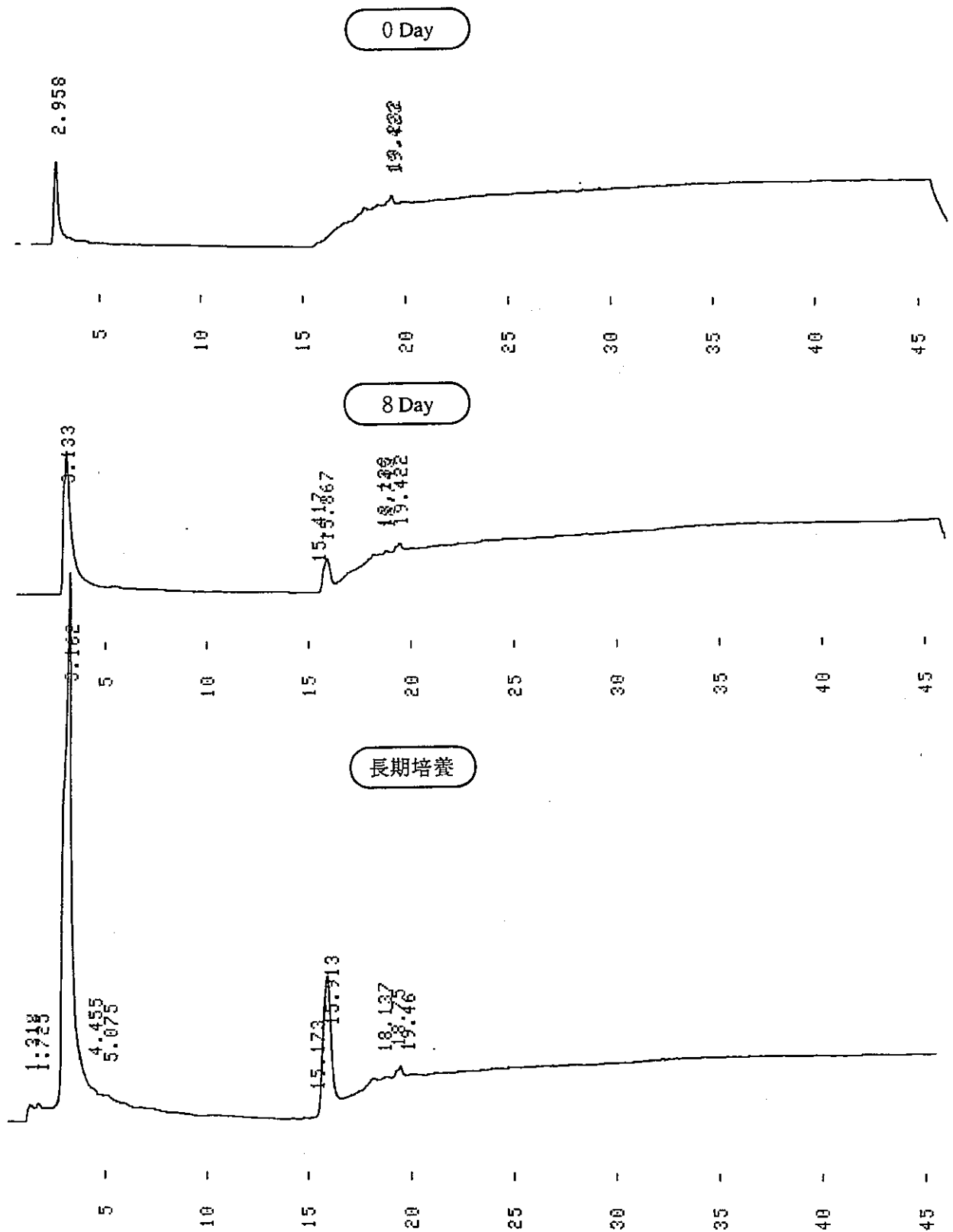


図3.23 アスファルトを炭素源とした培養の培養液の液体クロマトグラム

(検出波長：270nm, 溶出液：水：メタノール, 溶媒グラディエントモード：
メタノール40%/10min→100%/11min→100%/40min→40%/45min)

3.3.6 嫌氣的微生物によるモデル炭化水素の分解

以上は好氣的条件下で微生物によるアスファルトの分解について検討してきた。しかし、地層処分の環境を考えれば、嫌氣的条件下で微生物によるアスファルトの分解について調べる必要性がある。特に、アスファルト固化体の中には約50%の硝酸塩も含まれているので、酸素が存在しなければ、微生物は酸素のかわりに硝酸塩を電子受容体として利用しアスファルトを分解する可能性が高い。本節では嫌氣的条件下で微生物の生成した微量ガスの検出・定量方法などについて検討を行う。

(菌株)

今年度新たに分離した菌株：B4, B6, N1, N3, N6, T6

既存の菌株：Pseudomonas putida F1, Pseudomonas pseudoalkaligenes KF707, Pseudomonas mendocina G4, Pseudomonas aeruginosa J1104, Pseudomonas cepacia KR1 (これらは他の研究機関からもらったもの)

昨年度分離した菌株：G511, Y61, G61, N52, P3

(方法)

従来の嫌氣的条件下での微生物による炭化水素分解の研究方法は主に次の二つの方法が使われていた。一つは放射性ラベルされた炭化水素を用いて生成した放射性CO₂を検出する方法である。もう一つは非放射性炭化水素の減少をガスクロマトグラフィまたは液体クロマトグラフィなどで測定する方法である。しかし、アスファルトは飽和成分、芳香族成分、レジン成分、及びアスファルテン成分からなる混合物なので、以上の二つ方法はアスファルトの分解実験に用いることができない。そのため、モデルの炭化水素（テトラデカン、ジフェニル、ナフタレン）のみならずアスファルトの各画分及びアスファルトそのものの分解実験にも適用できる方法を検討する必要がある。そこで、本研究ではモデルの炭化水素の方法がそのままアスファルトの研究に移行できる¹⁵N₂の方法を検討した。この方法は、¹⁵Nで標識された¹⁵NO₃⁻を嫌気培養の電子受容体として使用し、生成した¹⁵N₂をマススペクトメトリーで検出・測定する方法である。また、比較するために、ガスクロマトグラフィにより脱窒反応による生成した窒素ガスの定量も行った。

培養は3.3.5の培養途中の長期培養混合菌を種菌として、30ml M56培地入りの100ml 血清瓶に植菌し、それに酸素の代わりに電子受容体としてKNO₃を1 g/lになるように添加した。溶存酸素を除去するため、瓶の蓋に注射針を差し込んで、デシケーターで脱

気してアルゴンガスを注入した。このような操作を2、3回繰り返した後、30°Cで静置培養した。

(結果)

(1) マススペクトメトリーによる微量ガス (N_2) の検出・定量の実験方法の検討

以上の理由で、我々は ^{15}N で標識された $^{15}NO_3^-$ を NO_3^- の代わりに用いて ($C_6H_6+6^{15}NO_3^-=6CO_2+3^{15}N_2+6OH^-$)、微生物の脱窒による生成した窒素ガス同位体 $^{15}N_2$ をマススペクトメトリーで検出・定量する方法について検討した。この方法はモデルの炭化水素の研究だけではなく、アスファルトの研究にも適用できるというメリットがある。

(検量線の作成)

(方法)

$^{15}N_2$ (Nitrogen- ^{15}N , 98 atom % ^{15}N , Aldrich, USA) をアルゴンガスで適度に (60ppm~1000ppm) 希釈した後、ガスシリンジで0.5mlをとり、GC-MSに injectionし、マススペクトルの $^{15}N_2$ ピークの面積と $^{15}N_2$ 濃度の相関関係より検量線を作成する。

(結果)

20% (2×10^7 ppm) $^{15}N_2$ を injectionした場合、 $^{15}N_2$ がきちんと分離され、きれいなピークが見られた (図3.24)。しかし、1000ppm $^{15}N_2$ を injectionした場合、 $^{15}N_2$ のピークがほとんど検出できなかった (図3.25)。



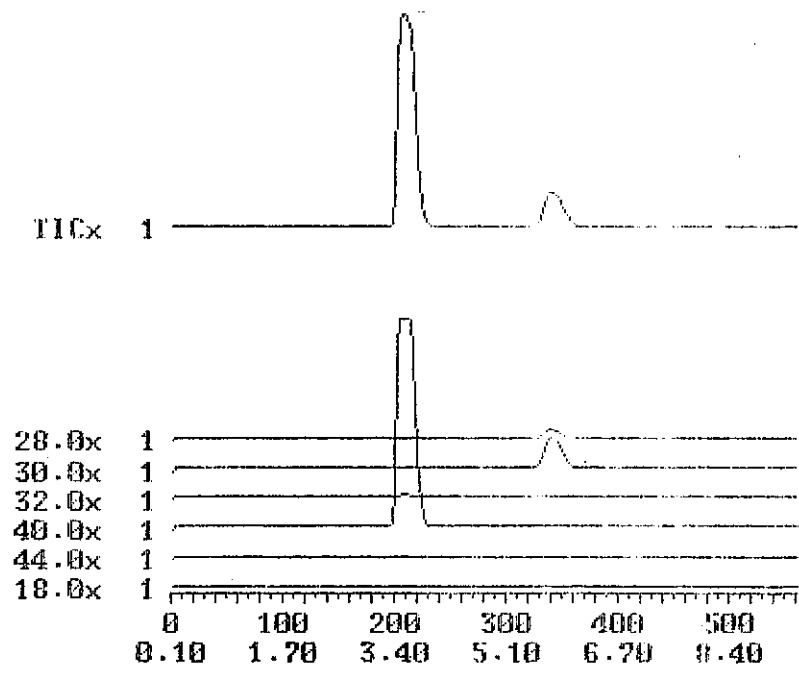


図3.24 20%¹⁵N₂のクロマトグラム

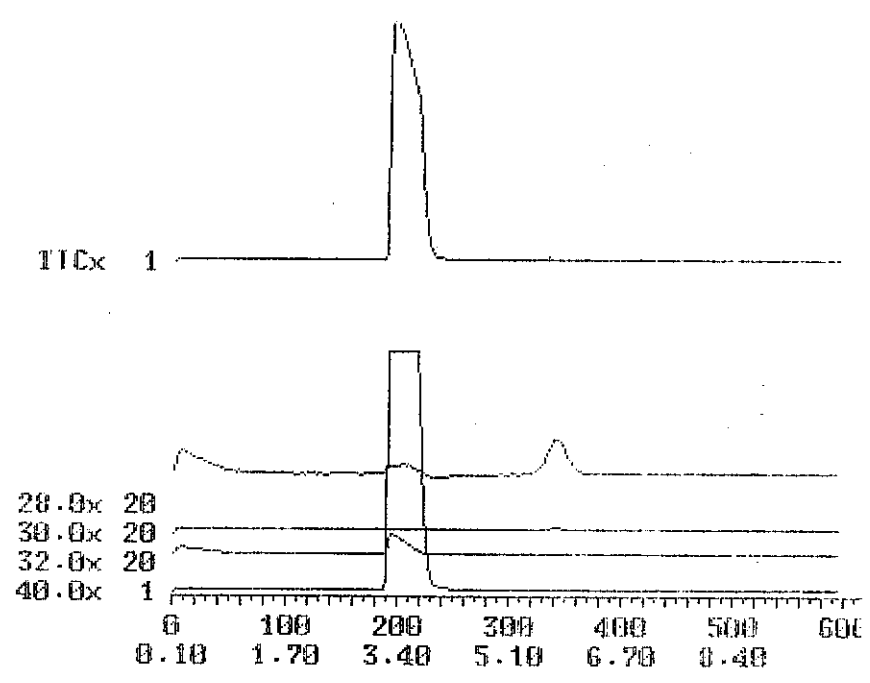


図3.25 1000ppm¹⁵N₂のクロマトグラム

今のところ、我々の目標とした100ppm前後の $^{15}\text{N}_2$ の検出・測定はまだできなかった。様々な原因を調べた結果、キャリアガスヘリウム中の不純物である窒素ガス (N_2) がバックグラウンドを高めて、 $^{15}\text{N}_2$ の測定に影響を及ぼす可能性があった(図3.26)。今後、より高純度のヘリウムを使って、検討する予定である。

キャリアガス on (40 ml/min)

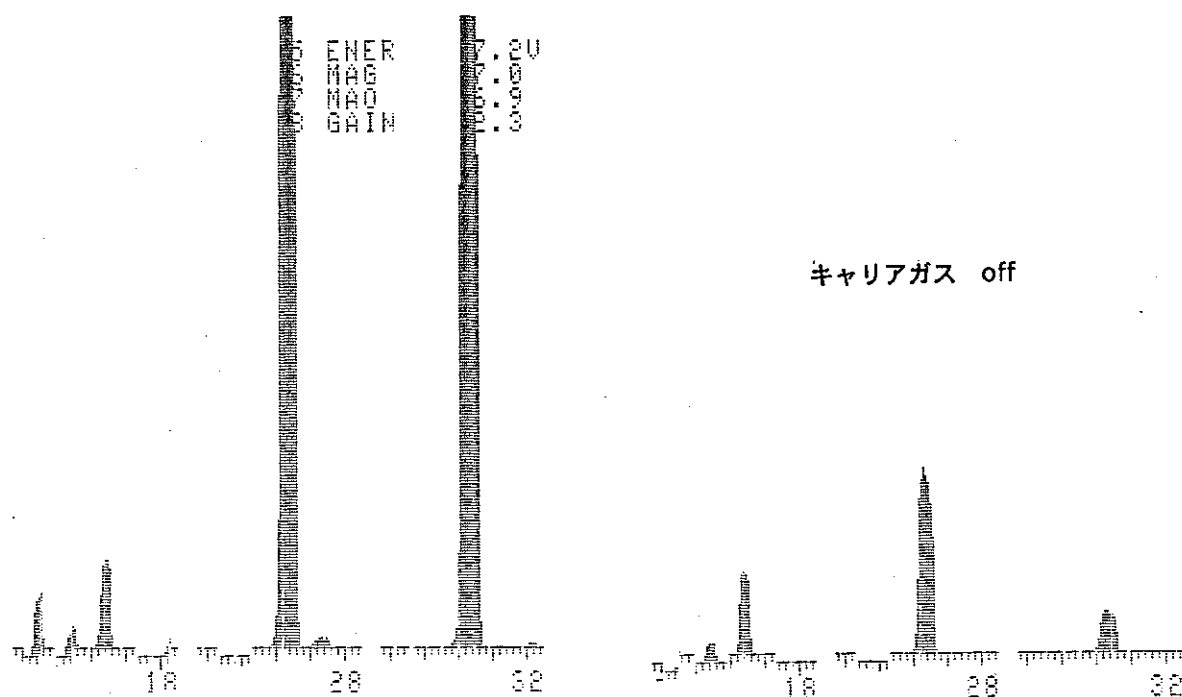


図3.26 キャリアガスのバックグラウンドへの影響

(現状)

- ① 培養過程で生成した $^{15}\text{N}_2$ をマススペクトメトリーで検出・定量する方法は今までに報告がほとんどないので今後も追求する。
 - ② 培養： $^{15}\text{NO}_3^-$ を電子受容体とした培養は用意できた。
 - ③ GC-MS (QP1000)：測定途中にGC-MSが壊れた。CPUボードを取り替えたが、データ転送ができなかった、その原因を現在島津の方で究明している。機器が直り次第、直ちに分析に取り込む。
- (2) 増殖による脱窒反応の検討
- 増殖で NO_3^- を電子受容体として嫌氣的条件下での微生物によるモデル炭化水素の

分解の可能性について検討した。その結果を表3.6及び写真3.11に示した。混合培養（今年度分離した菌、昨年度分離した菌、既存菌株のmixture）では NO_3^- の入った培養は菌が2カ月間も増殖した。また、 Fe^{3+} を電子受容体とした場合、菌の増殖も見られた。一方、 NO_3^- の入っていないコントロールは菌が殆ど増殖しなかった。また、培養液をLB寒天培地に蒔いてCFUの分析も行った（写真3.12）。2カ月間培養した後、 NO_3^- の入った培養のCFUは $499 \times 10^3/\text{ml}$ であり、 NO_3^- の入っていないコントロールの $41 \times 10^3/\text{ml}$ の10倍以上であった。従って、この混合菌は脱窒によるモデル炭化水素を分解する可能性が非常に高いことが分かった。また、既存菌株のみの混合培養も同様な結果が得られた（表3.6）。

表3.6 増殖 (OD600) で混合培養菌の脱窒能の検討

混合培養			既存株の混合培養	
培養時間 (d)	Control	NO_3^-	培養時間 (d)	NO_3^-
43	0.065	0.115	0	0.024
63	0.087	0.229	20	0.128

今後、嫌氣的に微生物によるアスファルト各分画及びアスファルトそのものの分解の可能性について検討していく予定である。

This is a blank page.



写真3.11 KNO_3 の存在下でモデル hidroカーボンを炭素源とした培養

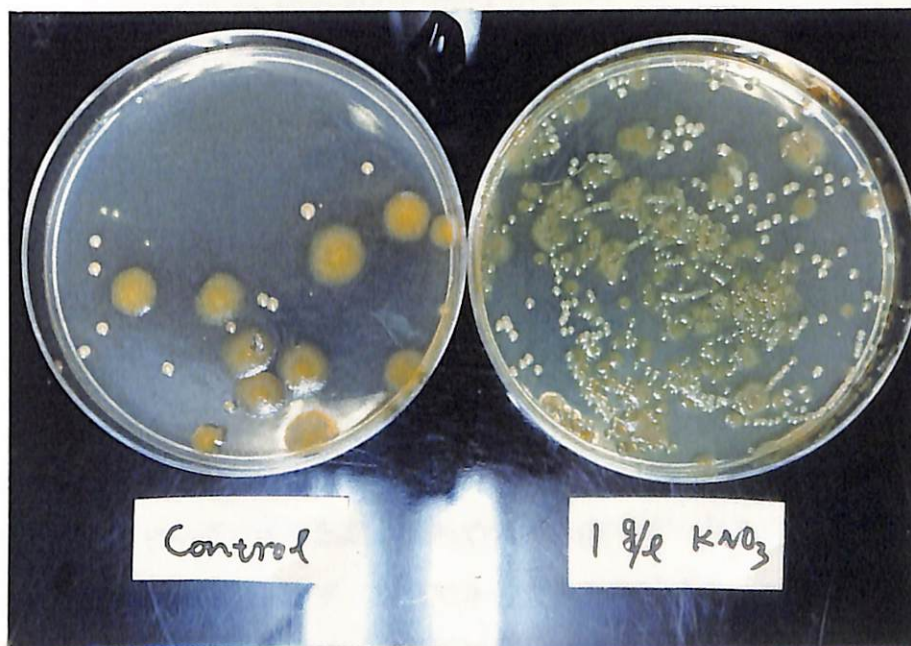


写真3.12 KNO_3 の存在と非存在下でモデル hidroカーボンでの培養の生菌数の比較

This is a blank page.

3.4 アスファルトの微生物分解に関するシナリオの検討

この節では地層処分環境中のアスファルト固化体の取りまかれる環境において、微生物の生育環境、必要な栄養分及び各バリアに対する影響を総合的に考察し、地層処分中に起こりうる生物学的なプロセスを追究した。これらの知見に基づいてアスファルトの微生物分解に関するシナリオを作成した。

3.4.1 処分環境下での微生物の活動を規定する環境条件

地表から侵入する微生物の中には必ずアスファルト分解微生物がいると考えられる。これらが処分環境に侵入した場合、そこでの環境条件により微生物活動が規定される。第一にあげられる最も大きな条件は温度である。

(1) 温度^(註)

- ① 低温域 (20℃以下) : 微生物は死滅することはないがその程度により活性は著しく低下する。
- ② 中温域 (20~40℃) : 通常の地表面の温度であり、活性も高く、その種類も最も多い。
- ③ 高温域 (40℃以上) : 微生物の種類は減少する。温度が高くなると一般には化学反応速度は速くなり、事実最も増殖の速い細菌は好熱性細菌であるが、遅いものもいる。これまで報告された生育上限は110℃ (海底のthermal vent周辺に生育している好熱菌Pyrococcusなど) 程度である。50℃以上で増殖する炭化水素資化微生物については報告はない。

(註) 上記の温度範囲は研究者間での常識程度の区分けであり、authorizeされたものではない。例えば海洋微生物学では低温細菌といえは5℃以下での微生物という人もあり得る。海洋学では10℃は中温域である。

(2) 呼吸における電子受容体の種類

呼吸における電子受容体の種類、即ち酸素や硫酸イオンなどの存在の有無は、その活動速度を規定するのみならず、利用できる炭素源の範囲をも決めてしまう可能性のある重要な条件である。既に1994年の報告で一部触れたが、ここで更に広く考察する。

① 酸素の有無

酸素が存在すること、即ち好気条件は電子受容体に関しては地表面での条件と同一であり、一般に最も能率的な炭化水素分解条件である。炭化水素としてベンゼンを例にとると、好気条件での無機化の反応は



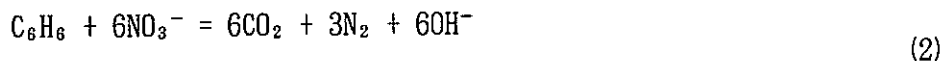
この反応の自由エネルギー変化は $\Delta G = -3202\text{kJ/mol}$ と自由エネルギーの放出をもたらし、ここから微生物は増殖に必要なエネルギーを得ている。

但し、酸素量が乏しく易分解性の炭素源が存在すると、酸素は直ちに消費されて無酸素となり好気条件は解消してしまう。酸素の有無の評価は、炭素源の種類、地下水の溶存酸素濃度、流動条件及び拡散係数、微生物の酸素消費速度などの動的バランスにより決まる。

好気性微生物は地上環境では水圏、土壌中に広く分布している。

② 硝酸、亜硝酸イオン

酸素が存在しない条件下でも硝酸もしくは亜硝酸イオンが存在すると、ある種の微生物は異化的脱窒反応（硝酸呼吸、亜硝酸呼吸）により、増殖することが出来る。これらの微生物は酸素が存在すると酸素を電子受容体として（酸素呼吸）増殖するが、酸素がなくなると硝酸もしくは亜硝酸イオンを電子受容体として増殖する。硝酸呼吸の反応は同じくベンゼンを例に取り、



この反応の自由エネルギー変化は $\Delta G = -2766.7\text{kJ/mol}$ で大きなエネルギーの低下があり、ベンゼンの分解は進み得る反応である。事実、脱窒での炭化水素の分解の報告は多い。

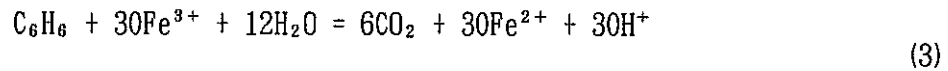
硝酸呼吸をおこなう微生物は細菌類では極めて一般的である。通常の好氣的微生物の持つ呼吸酵素につながる酵素系があれば硝酸呼吸が可能となる。そのため脱窒能は通常、発酵でも増殖しない「絶対好気性細菌」が備えていることが多い

（註）。

（註）酸素呼吸をおこなう生物は、カルビンサイクル（TCA回路）で発生した多くのNADHをNAD⁺に脱水素する際に生じる電子を次々に酸素にまで伝達し、その過程で3分子のATPを生産する。これを電子伝達系と称するが、これまでに明らかにされている脱窒酵素系での脱窒反応も、硝酸を亜硝酸、一酸化窒素、亜酸化窒素と還元していく電子伝達系によっておこなわれており、ここで生じた電子は酸素呼吸での電子伝達系に渡される。酸素呼吸の電子伝達系の存在を前提として脱窒酵素系が成り立っている点が異化脱窒反応の特徴である。

③ 第二鉄イオン

第二鉄イオンは酸性条件下では強力な酸化剤として作用する。無酸素下で第二鉄イオンが電子受容体として機能するとすると



この反応の自由エネルギー変化は $\Delta G = -2832.3\text{kJ/mol}$ で大きなエネルギーの低下があり、ベンゼンの分解は進み得る反応である。しかし、水中での第二鉄イオンの形態である水酸化第二鉄は酸性領域でのみ水に可溶であって、その溶解度はpHの3乗に逆比例して減少し、中性領域では殆ど溶解していない。そのためこの反応は一部の好酸性細菌（ThiobacillusやSulfolobusなどpH 3以下が至適pHであるような細菌）等の他には事実上利用できない。

④ 硫酸イオンの有無

硫酸イオンが存在すると、酸素、硝酸イオンがなくとも硫酸イオンを電子受容体とした呼吸が可能である。これまでに明らかにされている硫酸還元反応の直接の基質はピルビン酸、乳酸などであり、これらを酢酸に分解する過程で電子を硫酸に伝達する。TCA回路で生じるNADHを脱水素して電子を硫酸に渡すことは、酸化還元電位上出来ないためTCA回路そのものが回らず、反応は酢酸より先には進まない。そのため得られるエネルギーは小さい。

ベンゼンを例にとると



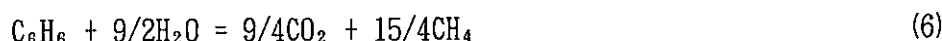
この反応の自由エネルギー変化は $\Delta G = -208.11\text{kJ/mol}$ で、ベンゼンの分解は進み得る反応である。しかし脱窒に比べるとエネルギーの減少は極端に少なく有意に進み得る反応かどうか疑わしい反応である。しかし、硫酸還元とリンクした炭化水素の分解の報告もされている。

⑤ 硫酸イオンも存在しない還元的嫌気状態

硫酸イオンも存在しない嫌気状態ではメタン発酵による炭化水素分解のみが許された可能な反応である。メタン発酵では上記3つの反応とは異なり、酸素がないだけでなく、それに代わる電子受容体もない完全な嫌気状態で起こる反応である。例えば通常メタン発酵で起こっていると考えられるグルコース（ぶどう糖）のメタン発酵では形式的に



となり、出発物質から見ると一部をより還元的な物質へ、一部をより酸化的な物質へと変換し、全体として得られる自由エネルギーの低下を生化学的なエネルギーとして取り出す酵素反応である。(5)式での自由エネルギーの変化は $\Delta G = -525.2\text{kJ/mol}$ である。このメタン発酵がベンゼンで起こり得るかどうか計算してみる。反応式はやはり形式的に



となる。この反応の自由エネルギーの変化は $\Delta G = -135.09\text{kJ/mol}$ であり、これまでの反応に比べると辛うじてエネルギーの低下がある程度で、果してこの位の反応の推進力で反応が進むのかわからない。しかし、メタン発酵で炭化水素が分解していることを示唆しているような研究結果も報告されている。

(3) pH

通常の微生物はpHが中性域を至適としているが、特殊な微生物では極端なpHを好むものも少なくない。酸性硫黄泉等に棲息している酸性硫黄細菌ではpHの上限が3.5程度であり、これより高いpHでは殆ど増殖しない。カビ類などでは低いpHではpH0まで増殖を示すものがある。一方高いpHでは80年代にわが国の堀越らが好アルカリ性細菌の存在を明らかにしたが、それでも至適pHは10程度でpH12~13というような高アルカリは微生物にとって不適な環境のようであり、事実環境としては酸性環境が火山や温泉域でしばしば見られるのに対し、アルカリ側は緩いもので海水(pH8)や一部の温泉が存在するに止まる。アスファルト固化体を固定するセメントに接触した地下水は通常的环境中では見られないかなり高いpHを示すと考えられる。しかし、最近ではpH12の環境で炭化水素の分解菌株が報告された¹⁾。

(4) 有機炭素源

アスファルトを含む有機炭素源は微生物の増殖、活動を支える可能性の最も高いものである。固化体を固定するベントナイトは表面積の大きな微粒子であり、吸着性が高いため微生物の炭素源となる有機物を保持している可能性がある。セメント、ドラム缶の鋼板はそれに比べると有機物量ははるかに少ないと考えられる。

(5) 無機栄養素

アンモニア、硝酸塩、リン酸塩などの無機栄養塩は微生物の生育に必要な窒素、磷源

となる。燐や硫黄、カリウムなどは岩石や土壌に含まれる上、微生物の生育に必要な量が窒素に比べ桁少ないのに対し、窒素は微生物の生育に制限因子となる可能性がある。

3.4.2 微生物活動により変化し得る環境因子

微生物の活動は3.4.1で示したような環境条件によりその活動が規定されるが、一方、微生物の活動により環境条件も変化し得る。

(1) ガス発生

微生物活動の結果、生ずる気体は処分環境が閉鎖的空間であるのでそこに蓄積され、固化体に新たなストレスを与えてコンクリートにクラックを入れるなどの影響を与える可能性がある。ガス発生の可能性は、脱窒反応での窒素ガスの生成、メタン発酵によるメタンガスの生成などが上げられる。二酸化炭素や硫酸還元における硫化水素ガスは水への溶解度が高いので、上記二つのガスに比べると問題とならない。

(2) pH変化

処分環境中のpH変化は、酸性にシフトするとコンクリートや鋼板の溶解、放射性核種の化学種変化などの化学的影響を及ぼす。pH変化をもたらす最大の要因は好気条件下でのアスファルトの分解による二酸化炭素の発生である。その他第二鉄イオンの酸化では多量のプロトンが生成してpHを低下させるが、これははじめから酸性条件下でのみ起こりうる反応であるので、低いpHを更に低下させることになる。脱窒反応では硝酸を消費していくので反応が進行するとアルカリ側にシフトする。

(3) 代謝物

微生物の増殖、活動によって二酸化炭素や水のみならず、様々な有機化合物が生産され周囲の環境に放出される。これらの有機物の中には再度別種の微生物の炭素源となったり、固体の物質に作用して不溶性のものを可溶性にすることにより固体を溶解する可能性もある（キレート作用）。放射性核種との組み合わせによっては、固定されている核種と結びついて核種の移動を促進したり、微生物の細胞内への取り込みを促進したりする可能性をもたらす。

3.4.3 微生物によるアスファルト分解に至る過程

図3.27に微生物によるアスファルト分解に至る過程の模式図である。次に述べられる(1)~(7)の過程は図の数字①~⑦と対応している。

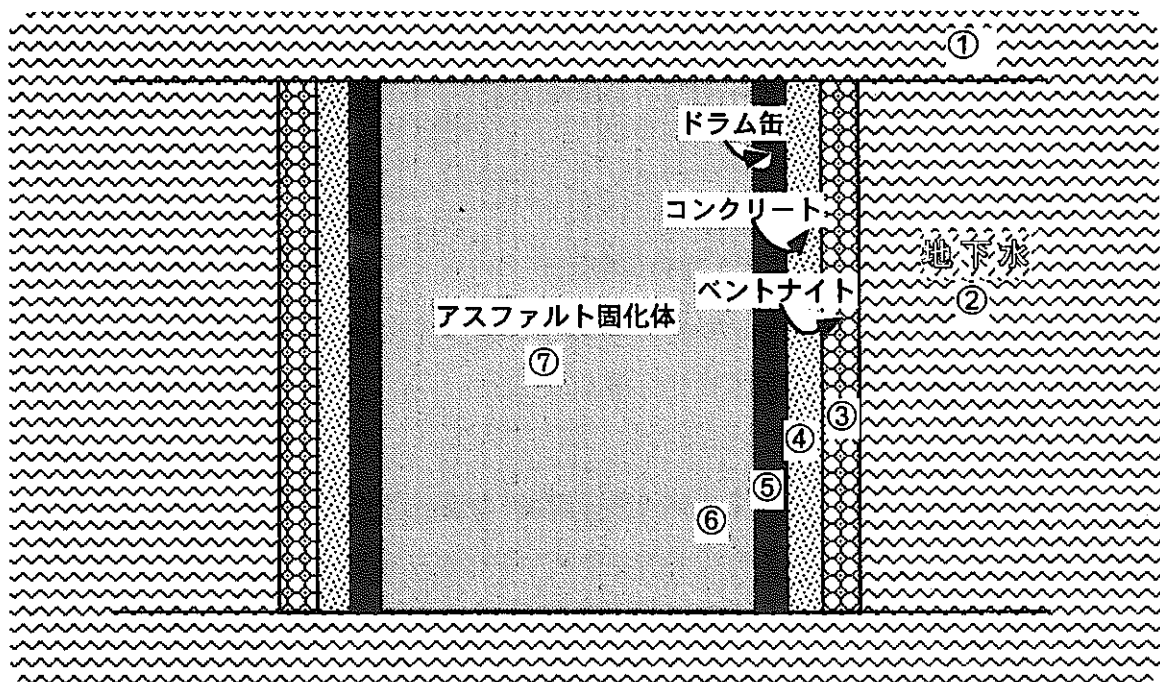


図3.27 アスファルト固化体の地層処分の模式図

(1) 埋設の過程

- ① アスファルト固化体の埋設の時に地上の環境から様々な微生物が持ち込まれる可能性がある。土壌に生息微生物の密度は $10^4 \sim 10^8$ Cells/ g-soilである²⁾。
- ② 埋設の時に好気微生物に必要な（溶存）酸素が相当量持ち込まれる可能性がある。
- ③ 固化体の埋設以前の処分地のピットを掘削する際に、既に地上もしくは地上近くの土壌などが地中の処分地に落下し、相当量の微生物が処分地に移入している可能性がある。
- ④ 同様に掘削時に有機物、窒素、磷などの栄養の豊富な表層土壌がまとまって処分地に移入する可能性がある。

(2) 地下水

- ① 処分地地下水、地層中にも土着微生物が存在する可能性がある。
- ② 処分地地下水に好気性微生物に必要な溶存酸素が存在する可能性がある。
- ③ 処分地地下水に硝酸、亜硝酸、硫酸などの電子受容体となり得るイオンが含まれている可能性がある。
- ④ 処分地地下水に微生物の活動に必要な栄養が含まれている可能性がある。
- ⑤ 処分地地下水そのものは事前の検査時には微生物の活動を支える要素に乏しくても、掘削による酸素の侵入により処分地環境が一時的にしる酸化状態となり、それ

により検査時とは異なる状態となって、例えば相当量の微生物の生育を支える条件を作り出すおそれがある。一つの例として多量の第一鉄イオンが存在して、それが大気の侵入により酸化して第二鉄イオンとなるとそれは殆ど好気状態に近い微生物活動を支える条件となりうる。

⑥ ⑤と相まって、掘削による微生物の侵入により処分地環境が変化し、その後埋め戻されても新たな微生物活動の条件が整う可能性がある。

(3) ベントナイト

① 微生物の生育に必要な栄養分がベントナイト中に存在する。

② 中性の水環境では問題がなくても、pHの変動や酸素の有無に伴い、ベントナイト中に含まれる物質が地下水中に溶出する。例えば磷などは好気条件では土壌に強く吸着して溶け出してこないが、還元性の雰囲気になると溶出してくることが知られている。

③ ベントナイトは微粒であるので表面積が大きい。そのため持ち込まれた有機物や微生物が生産した有機物などが、ベントナイトに吸着し保持される可能性がある。有機物濃度が減少した時、ここに蓄積された有機物が脱着して微生物の炭素源として微生物活動を支える可能性がある。このようにベントナイトは一時的な変化を蓄積して長くその後に影響を与える貯蔵物質の役割を果たす可能性がある。

(4) コンクリート

① 地下水によってコンクリートが溶かされ、地下水のpHを上昇させる。

② 単体硫黄、硫化水素、硫化物などの還元的硫黄化合物と酸素が存在すると硫黄化合物を利用する微生物の活動により硫酸が生成し、コンクリートを腐食する。これによってコンクリートの溶解が加速され、pHを低下させる。

③ 微生物活動から発生するCO₂や脱窒反応による窒素ガス、メタン発酵によるメタンなどのガス発生によりコンクリートが不均一な応力を受けて亀裂が生じたり、ひいては破壊される可能性がある。

(5) 鉄板

① 酸素があると腐食によって、Fe²⁺が溶出し、更に酸化されてFe³⁺が生成する。これによってFe³⁺を利用する微生物がエネルギー源を獲得し、増殖する。

② 微生物活動によりCO₂が生成してpHが低下すると、酸素がなくても鉄板は発生した水素ガスによって侵されてFe²⁺となる。

- ③ 酸化により生成した Fe^{2+} 、 Fe^{3+} は酸化還元状態により相互に変化し、移動することによって一カ所に生じた酸化還元状態を拡散により他所へ伝播する役割を持っている。

(6) アスファルト

- ① 溶存酸素が存在する場合、好氣的にアスファルトが分解され、 CO_2 を発生する。アスファルトの分解速度は CO_2 の発生量から推定して、 $25\sim 50 \text{ g/m}^2 \cdot \text{y}$ と報告された¹⁾。しかし、この速度に我々の今回見いだした微生物によるアスファルトの脱着というファクターを考慮していなかった。それを考慮すると、微生物によるアスファルトの劣化速度がさらに高くなる可能性がある。また、 CO_2 の発生によって水のpHが低下する。例えばコンクリートの溶出によりアルカリ性に傾いて微生物の生育に好ましくないpHとなっていた処分環境が、pHの低下により好ましい環境となる可能性がある
- ② 溶存酸素が存在しない場合、アスファルト固化体から溶出する硝酸塩で硝酸脱窒が起こり嫌氣的にアスファルトを分解する。
- ③ 溶存酸素が存在しない場合、 Fe^{3+} を電子受容体として微生物によるアスファルトの分解がおこる可能性がある。
- ④ 溶存酸素が存在しない場合、地下水やコンクリートに含まれる SO_4^{2-} を電子受容体として微生物によるアスファルトの分解がおこる可能性がある。
- ⑤ 溶存酸素が存在しない場合、メタン発酵によるアスファルトの分解の可能性がある。脱窒反応、 Fe^{3+} と SO_4^{2-} の還元及びメタン発酵の過程でアスファルトの分解速度は $0.2\sim 0.6 \text{ g/m}^2 \cdot \text{y}$ と報告された¹⁾。
- ⑥ 廃棄放射性物質の放射線によってアスファルトの分解能の高い変異微生物が創出される可能性がある。
- ⑦ 微生物の生産する表面活性物質によるアスファルト分解の加速の可能性がある。
- ⑧ AdaptationとEnrichmentによってアスファルトの高分解能微生物の出現の可能性がある。
- ⑨ アスファルトとベントナイトがエマルジョンとなって、微生物のアスファルト分解が加速される。

(7) 放射性核種への影響

- ① ウランなど放射性核種を蓄積する微生物による放射能の拡散が加速される。

- ② 微生物のアスファルト表面への攻撃によって廃棄物の放出が加速される。
- ③ 微生物に放射性核種が吸着し微生物の移動に伴い拡散が加速される。報告では微生物に吸着される金属の量は500mg/g cellにも達した³⁾。また、微生物自身の移動速度50 μm/Secと報告された。
- ④ 微生物の代謝物または分解物の中には放射性核種と錯体を形成し、放射性核種の可溶化、移動度の増加をもたらす可能性がある。
- ⑤ 放射線のレベルが高いと微生物活動を抑える、もしくは死滅させる可能性もある。

以上検討した結果に基づいて図3.28と表3.7のようなシナリオを作成した。

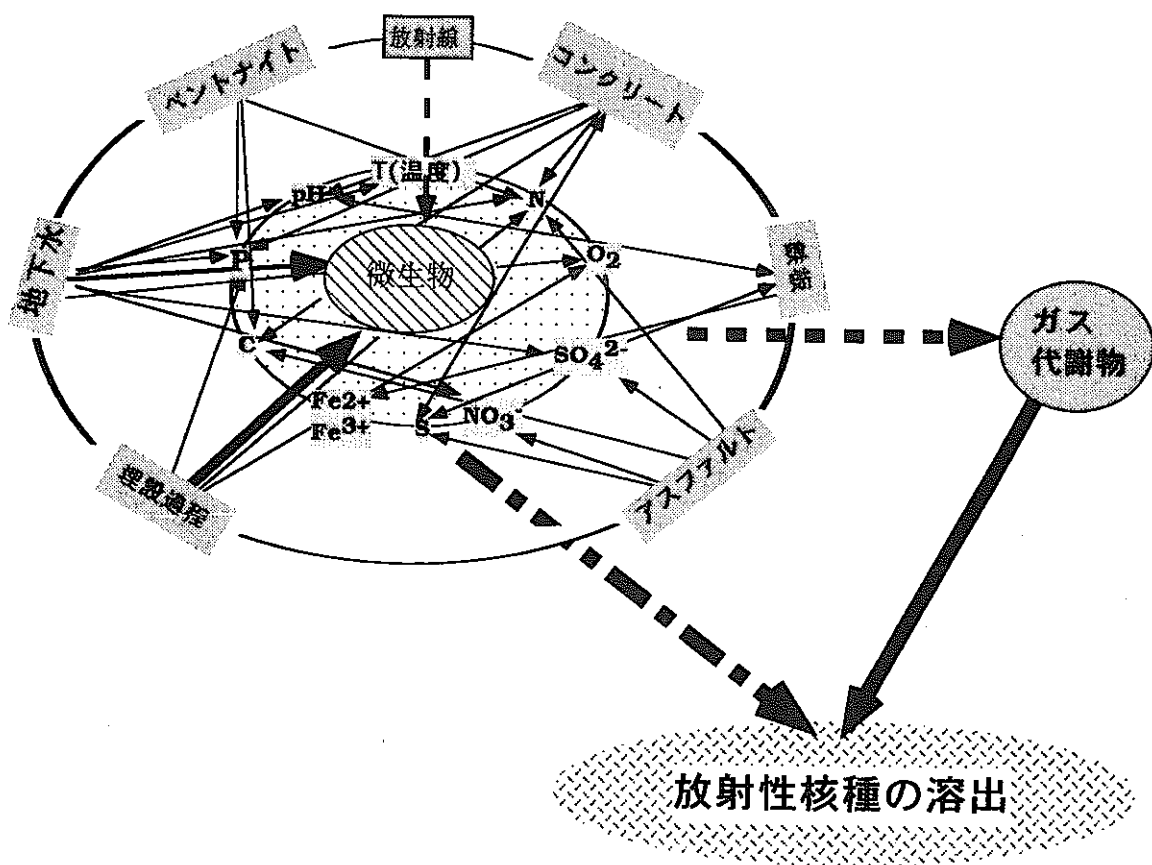


図3.28 微生物によるアスファルト分解のシナリオ

表3.7 アスファルト固化体処分場において想定される微生物活動のプロセス

時間		0 year	~50 y	~100 y	~1,000 y	~1,000,000 y	
		建設・操業時	閉鎖時				
		T0	T1	T2	T3	T4	T5
環境条件	溶存酸素	+	+	+	-	-	-
	pH	→	≤10~13 →	→	→	→	≤6~9
	Eh	→	→	→	→	→	→
	NaNO ₃	+	+	+	+	-	-
微生物活動プロセス種類		好気	好気	好気	脱窒	Fe ³⁺ , SO ₄ ²⁻ 還元	メタン発酵
アスファルト固化体中に起こりうる生物学的プロセス		<ul style="list-style-type: none"> HCの存在 微生物の持ち込み, 10⁴~10⁸ cells/g-soil 微生物の栄養源P, N有機物、及び好気性微生物に必要な酸素の持ち込み 	<ul style="list-style-type: none"> 微生物によるアスファルトの分解, 速度25~50 g/m²・y 微生物によるアスファルトの脱落 TOC(Total organic carbon), CO₂の生成, 	<ul style="list-style-type: none"> 同左 同左 同左 U, Cs, Srの微生物への吸着, 微生物と共に移動 放射線による微生物の死滅 変異微生物の出現 	<ul style="list-style-type: none"> 脱窒菌によるアスファルトの分解, 速度0.2~0.6 g/m²・y CO₂, N₂の生成 同左 	<ul style="list-style-type: none"> Fe³⁺, SO₄²⁻を利用する微生物によるアスファルトの分解 CO₂の生成 同左 	<ul style="list-style-type: none"> メタン発酵によるアスファルトの分解 CH₄, CO₂の生成 同左
注		アスファルト分解 微生物:Pseudomonas, Arthrobacter, Saccharomyces, Torulopsis, Alcatigenes, Flavobacterium, Branhamella, Bacillus	<ul style="list-style-type: none"> 260 g/l 塩濃度で微生物の生育可能 pH 12程度でHC分解できる微生物が存在 	<ul style="list-style-type: none"> 微生物へ吸着金属の量: 500mg/g cell 微生物の移動速度: 50µm/sec 	<ul style="list-style-type: none"> 速度0.2~0.6 g/m²・yは脱窒, Fe³⁺及びSO₄²⁻還元, メタン発酵, 三つプロセスで起きるアスファルト分解のtotalの速度 		

3.5 まとめ

本研究の結果を次のようにまとめた。

3.5.1 アスファルトを最も劣化させやすい微生物の検討について

- (1) 環境から炭化水素の分解菌の分離を行い、新たにビフェニル、ナフタレン、テトラデカンなどのアスファルトのモデル炭化水素の分解菌を単離した。
- (2) アスファルトの分画を行い、(3)の実験に必要な飽和画分、芳香族画分、レジン画分、アスファルテン画分を用意した。
- (3) 好氣的な条件下で、昨年度分離した菌、他の研究機関から分譲した菌と今年度分離した菌を用いて、アスファルトの各画分及びアスファルトそのものに対する分解実験を行った。菌の増殖、微生物の分解による組成変化、微生物による表面変化、培養中のTOC変化、などについて検討し、以下の結果が得られた。
 - (a) アスファルトの各画分及びアスファルトそのものの分解微生物が普遍的に存在している。
 - (b) 微生物は飽和画分のみならず、アスファルテンのような他の画分も分解した。また、飽和画分よりもレジンのような他の画分を好んで食べる微生物が存在していた。
 - (c) FT-IRで分析した結果、アスファルトの各画分は微生物の酸化によって分解された。
 - (d) 微生物の作用によってアスファルトの表面が侵され、培地中に粉末状のアスファルトを分離した。
 - (e) 微生物の分解によってアスファルトの各成分（飽和、芳香族、レジン及びアスファルテン）の割合が変わってきた。これによってアスファルトの物性の変化をもたす可能性がある。
 - (f) アスファルトの微生物分解によって何らかの代謝産物が生成する可能性がある。
- (4) 長期混合培養において適応と集積によって、高い分解能を持つ微生物の創出を試みた。また、長期地下処分では適応と集積によるアスファルトの分解を加速する可能性を探ってみた。
- (5) 嫌氣的な条件下で、微生物によるアスファルトのモデル炭化水素の分解に伴って生ずる微量ガスの定性定量のための実験手法を検討した。また、増殖の実験の結果から、嫌氣的条件下で微生物は酸素の代わりに、硝酸を電子受容体として利用し、炭化水素を分解することが示唆された。

3.5.2 アスファルトの微生物分解に関するシナリオの検討

地層処分環境中のアスファルト固化体を取り巻く環境において、微生物の生育環境、必要な栄養分及び各バリアに対する影響を総合的に考察し、地層処分環境中に起こりうる生物学的なプロセスを追究した。これらの知見に基づいてアスファルトの微生物分解に関するシナリオを作成した。

4. 放射性ヨウ素及び炭素の処理・処分研究委員会

放射性ヨウ素及び炭素を含有するTRU廃棄物を処分した場合の処分システムの性能評価を行うためのヨウ素及び炭素の移行パラメータを調査する。その結果を評価検討して頂く機関として下記の委員会を設置した。

4.1 委員構成（順不同、敬称略）

委員長	石樽 顕吉	東京大学 工学部システム量子工学科	教授
委員	辻 正道	東京工業大学 炭素循環素材センター	助教授
	松本 幹治	横浜国立大学 工学部 物質工学科	教授
	関 李紀	筑波大学 化学系	講師
	佐伯 正克	日本原子力研究所	主任研究員

4.2 第1回委員会議事録

日時：平成7年12月27日（月）午後2:00～5:30

場所：(財)産業創造研究所 本部5F会議室

出席者：

委員長	石樽 顕吉	東京大学 工学部システム量子工学科	教授
委員	佐伯 正克	日本原子力研究所 先端基礎研究センター	アクチノイドメスバウア分光研究グループリーダー
	辻 正道	東京工業大学 炭素循環素材研究センター	助教授
	松本 幹治	横浜国立大学 工学部 物質工学科	教授
	関 李紀	筑波大学 化学系	講師

オブザーバー

油井 三和	動力炉・核燃料開発事業団
	環境技術開発部 地層処分開発室 担当役
三原 守弘	動力炉・核燃料開発事業団
	環境技術開発部 地層処分開発室

IRI

高島 洋一、 熊谷 幹郎、 池田 泰久、 九石 正美

議事概要：

1. 挨拶

1) 委員長ご挨拶

本年度2回委員会を実施したいので、宜しくお願ひしたいとのご挨拶がなされた。

2) 動燃ご挨拶

これまでの研究ではヨウ素のよい吸着材は見つかっていないが、動燃のスケジュールとしては、TRU廃棄物の処分概念を1998年までに提案する必要がある。収着が難しいならば、固化体の浸出率や人工バリアによる隔離機能を検討して安全な処分シナリオを提案しなければならない。残り時間が少ないが、十分に審議して頂きたいとの挨拶がなされた。

2. 本年度の研究計画

事務局の九石が本年度の研究計画について、資料1-2に基づき説明し、承認された。

主な質疑応答は次の通りである。(Q:質問、A:答え、C:コメント)

Q:ヨウ素の浸出試験を計画し、一部実行しているが、ヨウ素の放射線分解なども考慮すると、必ずしもI⁻イオンのみでは不十分ではないか。特に、アスファルト固化体中では有機ヨウ素も生成し易いのでは。

A:地下水環境ではI⁻イオンが主体と考えられるが、実廃棄体の放射線レベルの調査や文献調査等によりヨウ素の化学形態を調査し、異なる化学形態のヨウ素が存在するならば、今後の実験に反映したい。

C:ヨウ素の化学形態に及ぼす放射線の影響は、ヨウ素濃度に大きく依存するので、注意したほうがよい。

Q:ヨウ素吸着試験において、水酸化カルシウムによるpH調整は、共存イオン効果が含まれてしまうので、その評価が困難にならないか。

A:水酸化カルシウムをpH調整に用いたのは、廃棄物の処分シナリオ上、コンクリートサイロを用いるので、その間隙水を想定したものである。ヨウ素吸着能に及ぼす共存イオン効果については、Cl⁻イオンを用いた別途の試験を計画している。

C:実固化体では、TRU核種も含まれるので、 α 線の影響も考慮したほうがよい。

3. 進捗状況報告

事務局の九石・池田が、本年度の研究進捗状況について、資料1-3に基づき説明を行った。主な質疑応答は次の通りである。

Q：ヨウ素吸着試験においてヨウ素以外のイオンを測定しているのか。

A：現在、ヨウ素イオンのみを対象としている。

C：吸着機構を検討する上でも、亜ニチオン酸イオン濃度を測定しておくといよい。
亜ニチオン酸の分析はICPでイオウを分析すると容易である。

Q：ハイドロタルサイトは長期間安定に存在できるものか。

A：天然鉱物としても存在するので安定なものと考えられる。詳細は今後検討したい。

Q：ヨウ素吸着材をどのように使うのか。

A：確定してはいないが、緩衝材中に混入して漏洩して来たヨウ素イオンを吸着するような施工方法を想定している。

Q：現時点で、どのような吸着機構を考えているのか。

A：今後検討すべき課題であるが、一般論として、ハイドロタルサイトのアニオン吸着は、Mg-Alで構成された層状構造の+電位の吸着サイトにアニオンが吸着するものと考えられる。

C：このような吸着機構を想定すると、水中に分散して平衡になったハイドロタルサイトが、その後浸出してくるヨウ素を吸着できるかという問題がある。これを検討するにはカラム吸着試験が容易である。

C：吸着試験時にpHが上昇するのは加水分解のためである。ヨウ素が吸着するのは、亜ニチオン酸のようにイオン半径の大きな分子が層間を広げている可能性がある。

C：吸着機構を検討するには吸着後の試料を分析するとよい。試料の合成法を検討すれば粒子サイズを調整することも可能である。

Q：アスファルト固化体の塩廃棄物の充填率や種類が、ヨウ素の浸出性に影響しないか。

A：影響はあると考えているが、とりあえず実固化体の塩廃棄物充填量が約50%なので、それに準じて浸出試験を開始した。ヨウ素充填量は、実固化体に較べて過剰であるが、浸出液の測定限界を考慮して添加している。順次低下させる予定である。

- Q：溶出しているカチオンとアニオンの物質収支は、とれているのか。
- A：概算では、約1割程度の誤差では一致している。水を多く吸収して重量増加が著しいにも係わらず、イオンの溶出量がそれほど多くない等の現象もあり、溶出試験を継続して検討する予定である。
- Q：アスファルト固化体の表面カットの方法とその意味は何か。
- A：カッターで表面を削り取る方法を用いた。また、アスファルトの表面膜が核種の溶出を抑える保護膜になっている可能性があるため比較のために実施した。長期の浸出試験では有為差が無くなるかもしれない。
- Q：固化体の膨潤率は測定できないか。
- A：まだ浸出期間が1ヶ月と短いので測定可能か明確ではない。長期の浸出試験では可能かもしれない。
- C：浸出機構を検討する上では、表面から切片を採取し、その含水率を測定することも有効と考えられる。
- C：実固化体では放射線により、TOC溶出量の増大が考えられる。
- Q：文献値と比較して浸出率が高いが、その原因として何が考えられるか。
- A：一般に、初期1年間は浸出率が高いと言われている。含有量が多いことも影響しているかもしれない。いずれにしても、長期の試験によって判断したい。
- Q：ヨウ素のKd値の文献調査において、実験条件などで不明な箇所のあるものは除いたほうがよいのか。
- A：基本的には除いたほうが良いと思う。しかし、採用できるデータがあまりに少ない場合は推定することもやむを得ないとする。なぜなら、データがなくては安全評価ができないし、たとえ、吸着しないと言うデータでも、コンサーバティブな評価の観点から重要である。
- C：安全評価計算コードで重要なのは、真のKd値であり、不溶性化合物の溶解度による見かけ上のKdと区別して調査してほしい。
- C：2～3年後を目途に、本委員会でオーソライズしたKd値を公表してほしい。

4. 講演

本年度の研究に関連する話題を2つ提供して頂いた。

1) TRU廃棄物処分の現状と動向

動燃事業団 三原守弘 氏

2) ハイドロタルサイトについて

東京工業大学 辻 正道 助教授

4.3 第2回委員会議事録

日時：平成8年3月19日（火）午後3:30～5:30

場所：東京ガーデンパレス 桂の間

出席者（敬称略、順不同）：

委員長	石樽 顕吉	東京大学 工学部システム量子工学科 教授
委員	佐伯 正克	日本原子力研究所 先端基礎研究センター アクチノイドメスバウア分光研究グループリーダー
	松本 幹治	横浜国立大学 工学部 物質工学科 教授
	関 李紀	筑波大学 化学系 講師

オブザーバー

間野 正	動力炉・核燃料開発事業団 環境技術開発推進本部 担当役
三原 守弘	動力炉・核燃料開発事業団 環境技術開発部 地層処分開発室
嶺 達也	動力炉・核燃料開発事業団 環境技術開発部 地層処分開発室

IRI

熊谷 幹郎、池田 泰久、九石 正美

配布資料：資料2-1 前回議事録（案）

資料2-2 成果報告書

資料2-3 TRU廃棄物処分の収着データベース化の目的と方針（案）

議事概要：

1. 本年度の研究成果報告

事務局の九石が本年度の研究成果について、資料2-2に基づき説明し、承認された。

主な質疑応答は次の通りである。（Q：質問、A：答え、C：コメント）

Q：焼成ハイドロタルサイトを再分散したときの炭酸イオン濃度はどのくらいか。

- A : 0.05M (0.1N)、液固比100で分散している。この量は、ハイドロタルサイトのアニオン飽和吸着量を上回っている量である。
- Q : ハイドロタルサイトに吸着したヨウ素は炭酸イオンによって追い出されるのか。
- A : 直接そのような実験をしていないが、吸着機構から推定するとその可能性が高い。ハイドロタルサイトの実用化の可能性があれば、今後検討する。
- C : 吸着材の設置方法により、炭酸イオンに洗浄されない方法を検討することも、ひとつの手段である。
- Q : OECD-NBAのデータベースにヘマタイトがヨウ素を良く吸着するとあるが、ヘマタイトは本研究で検討しないのか。
- A : ヘマタイトが吸着するのはヨウ素酸イオンと考えられる。このように、ヨウ素の吸着は化学形態に左右される場合が多いので、注意が必要である。
- C : 活性炭は水中のヨウ素イオンを吸着することができる。また、処分場は還元性で温度もあまり高くないので、ヨウ素吸着材として検討した方がよい。
- Q : アスファルト固化体中の塩含有量は浸出速度に依存しないのか。
- A : 今回の試験では塩の含有量が一定であるので、厳密な議論はできないが、推定される浸出機構からすれば、含有量が増大すれば浸出速度も増大すると考えられる。反面、含有量が一定であれば、塩の種類には依存しない。
- C : アスファルト固化体の膨潤は、塩の水和により起こるのではないか。その時の拡散が塩の溶出速度に影響していると考えられる。また、溶出速度の関係式はイオン交換の場合と同じである。
- Q : アスファルト固化体の形状は核種の浸出率に影響しないのか。
- A : 当然、影響すると考えられる。IAEAの推奨している方法には、形状因子として体積と表面積の比が含まれているおり、その比が極端なものは除外されているので、特に考慮はしていない。
- Q : 本実験により、算出した全量放出30年をそのまま実固化体に適用してよいのか。浸出機構について理論的な裏付けが必要ではないか。
- A : 初期の溶出試験の結果の外挿値なので、過大に見積もっている可能性は高い。長期試験により、再検討して行きたい。時間的に許されるならば、数学的な意味のある浸出速度式にすべきであると考えている。
- C : 今後は、吸着材については活性炭等についても検討を加える。アスファルトの

浸出については、動燃としての基準をどこに置くかにもよるが、とりあえず、長期間の浸出試験を行うと共に、地下水環境を模擬して加圧下の試験を行う。

2. TRU廃棄物処分の収着データベース化の目的と方針

動燃事業団の嶺達也氏が表題について資料2-3に基づき説明を行い、分配係数に与える因子について議論した。議論の概要は以下の通りである。

- ① 文献にはバッチ法で得られたデータとカラム法で得られたデータがあるが、データベースはバッチ法が基準となる。しかし、カラム法も有用なデータであり、データベースに何らかの方法で反映した方がよい。例えば、バッチ法データの検証データとしての取り扱いが可能ではないか。
- ② ヨウ素や炭素はその化学形態によって分配係数に大きな差が出てくるので、化学形態を明らかにしておく必要がある。
- ③ 吸着機構によっては共存イオンの影響が大きいので、分配係数を比較するに当たっては実験前後において溶液中化学種同定の有無が重要な因子となりうる。
- ④ 結論として、分配係数を支配する因子を見直した上で、データベースのフォーマットを決定し、調査を開始して行くこととなった。

以上

5. あとがき

本年度実施した以下の5項目の研究内容について、まとめや今後の課題について述べる。

(1) 処分環境（強還元及び高pH）での天然鉱物や無機イオン交換体への核種吸着実験

TRU廃棄物処分を想定した環境下において天然鉱物や無機イオン交換体のヨウ素吸着実験を行ったが、ヨウ素を吸着する材料はすくなくかった。ヨウ素吸着能のすぐれていたのは焼成したハイドロタルサイト（HT）であったが、その吸着機構を検討した結果、予め地下水に含まれる炭酸イオンにより、吸着能が低下する事が明らかになり、実際の使用には問題がありそうである。

過去数年間、地下水環境下で機能する吸着材について検討を行って来ているが、難題が多く良好な吸着材が見つからない。ヨウ素の放出を遅らせる対策に方向を転回すべきか検討を要するところである。

(2) 性能評価に用いるべきヨウ素及び炭素の移行パラメータの検討

放射性ヨウ素及び炭素を含有するTRU廃棄物を処分した場合の処分システムの性能評価を行うためのヨウ素及び炭素の移行パラメータを調査した。ヨウ素を吸着するというデータは少ない。今後、動燃の作ろうとしているTRU廃棄物処分の吸着データベース化の方向で検討したい。

(3) アスファルト固化体からのヨウ素の浸出挙動の検討

既存のアスファルト固化体の地下水環境下で溶出速度を見積もると言う観点で、硝酸塩47.5%、CsI 2.5%を含む模擬アスファルト固化体を作製し、浸出試験を実施した。浸出液には、蒸留水系及び処分環境を模擬したpHが12程度の液を使用した。可溶性の塩は塩の種類に関係なく溶出し、本固化体は約30年で全量溶出する推定された。

以上のように、アスファルト固化体は、地層処分の観点では非常に早く溶出する。しかし、本実験は常圧下の実験であり、地下環境を模擬した加圧下での実験ではより低下する可能性もある。また、本試験は初期の3ヶ月からの外挿値であり、長期の試験ではより低下する可能性もある。

(4) アスファルトを最も劣化させ易い微生物の検討

分離した菌株と既存の菌株を用いて、好気条件下で微生物によるアスファルトの各画分とアスファルトそのものの分離実験を行い、菌の増殖、微生物の分解による組成変化、微生物による表面変化、培養中のTOC変化、微生物のアスファルト分解に伴う

代謝産物の生成などを検討した。今後、さらに、嫌気性条件も考慮して各画分及びアスファルトそのものに対する分解を考慮した上で、定量的にアスファルトの微生物分解を明らかにし、アスファルトの微生物分解のメカニズムを解明する。

(5) アスファルトの微生物分解に関するシナリオの検討

微生物の生育環境、増殖に必要な栄養分、及び各バリアに対する影響を総合的に考察し、地層処分中に起こりうる生物学的なプロセスを追究した。これらの知見に基づいて、微生物によるアスファルト分解の可能性についてそのシナリオを検討した。今後、さらに文献調査と実験をおこなって、より確実なシナリオを作って行きたい。

6. 参考文献

2. 1 節

- 1) S. Miyata, Clays Clay Miner., 28, 50 (1980).
- 2) T. Sato, T. Wakabayashi, and M. Shimada, Ind. Eng. Chem. Prod. Dev., 25, 89 (1986).
- 3) W.T. Reichle, Solid States Ionics, 22, 135 (1986).
- 4) K. Chibwe and W. Jones, J. Chem. Soc. Chem. Commun., 926 (1989).
- 5) 宮田茂男, ゼオライト, 8, 7 (1991).
- 6) 成田栄一, 山岸俊秀, 鈴木和子, 日本化学会誌, 676 (1992).

2. 2 節

- 1) The NEA Sorption Databases (SDB), Radionuclide from the Safety Evaluation Perspective, Proceedings of an NEA Workshop, pp.57, OECD/NEA, Paris (1992)
- 2) B. Allard, B. Torstenfelt, K. Andersson, "Sorption Studies of $H^{14}CO_3^-$ on Some Geologic Media and Concrete", Mat. Res. Soc. Symp. Proc., vol 3, p.465-472 (1980)
- 3) Raija Heitanen, Timo Jaakkola and Jorma k. Miettinen, "Sorption of Cesium, Strontium, Iodine and Carbon in Concrete and Sand", Mat. Res. Soc. Symp. Proc., vol 44, p.891-898 (1985)
- 4) Michael J. Stenhouse and Jurgen Pottinger, "Comparison of Sorption Databases Used in Recent Performance Assesments Involving Crystalline Host Rock", Intera Information Technologies and NAGRA, Switzerland

2. 3 節

- 1) IAEA, "Bitumization processes to condition radioactive wastes", Technical reports series, ISSN 0074-1914 ; 352 (1993)
- 2) 小野達雄, 他, 放射性固化体からの放射性核種浸出性 (I), 電力中央研究所報告, No 279034 (1980)
- 3) Brordersen K., Pedersen B.M., Vinther A., "Comparative Stuy of Test Methods for Bituminized and Other Low - and Medium - Level Solidified Waste Materials", RISO-M-2415 (1983)

- 4) Brordersen K., Berghman K., Glasser F., Longomazino M., Nomine J.C., Wang J.,
“Chemical and Thermal Stability of Waste Products”, Radioact Waste Manag
Dispos p242 (1991)
- 5) Johoson D.I., Phillips D.C., “The Use of Organic Materials for the
Immobilisation of Intermediate Level Radioactive Wastes”, AERE-R-10639 (1983)
- 6) Fuhrmann M., Pietrzak R.F., Heiser J., Franz E.M., Colombo P., “Development
of an Accelerated Leach Test”, Waste Manage Vol 2 P 305 - 309 (1989)
- 7) Dougherty D.R., Fuhrmann M., Colombo P., “Development of an Accelerated
Leach Test(s) for Low-level Waste Forms”, US DOE Rep CONF-8509121, P 213 - 225
(1986)
- 8) Kalinin N.N, Elizarova A.N, et al, “Leaching of Iodine from Cement and
Bitumen Compositions Containing Various Iodine Compounds”, Radiokhimiya V 25,
No 4, p 537 (1983)
- 9) Timulak J. “Effect of Solidified Salts on ¹³⁷Cs Leaching from Bituminized
Products”, J Radioanal Nucl Chem V 129, No 2, P 273 - 278 (1989)

3. 4 節

- 1) Wolf M. and Bachofen V., “Microbial degradation of bitumen”, *Experientia* 47
: 542 - 548 (1991)
- 2) Kudo T., “Microbial adaptaion to extreme envioronments”, *International Bio-
symposium '95 Nagoya*, p89-98
- 3) 富岡典子, “バイオソープション”, *発酵工学会誌*, 第2号, p 129