

中性子小角散乱による天然有機物の凝集構造評価

Aggregation structures of natural organic matters studied by
small-angle neutron scattering

斉藤 拓巳¹⁾ 戸田賀奈子¹⁾ 室田健人¹⁾ 田中琢郎¹⁾

元川 竜平²⁾ 熊田 高之²⁾

Takumi SAITO Kanako TODA Kento MUROTA Takuro TANAKA

Ryuhei MOTOKAWA Takayuki KUMADA

¹⁾ 東京大学 ²⁾ 原子力機構

(概要)

本研究は、環境中において、放射性核種や重金属イオンの移行キャリアになりうる天然有機物の凝集構造を、中性子小角散乱を用いて明らかにする。起源の異なる複数の天然有機物に異なる多価金属イオンを添加した試料の小角散乱プロファイルの比較から、金属イオンの結合や高 pH(D)、高イオン強度といった極端な溶液条件が天然有機物の凝集構造へ与える影響を評価した。

キーワード：天然有機物質，腐植物質，凝集，錯生成

(1行あける)

1. 目的

天然有機物 (NOM) は、動植物、微生物の遺骸が分解縮合する過程で生成する安定な有機物の総称であり、その炭素骨格上に複数の活性な官能基を有していることから、環境中において、放射性核種や重金属イオンのキャリアになることが知られている[1]。近年、NOMが比較的分子量の有機物や生体高分子を含む多様な有機物の集合体からなっていることが指摘されているが[2]、その凝集構造は不明である。特に、放射性廃棄物の地層処分の対象となる深部地下環境中の NOM については、その物理・化学的性質を含め、未解明の点が多い。

本研究では、中性子小角散乱を用いて、深部地下環境を含む、多様な環境から抽出された NOM の凝集構造を調べ、元素組成や分光学的データとの相関から、NOM の凝集構造のメカニズムを明らかにすることを目的とする。NOM の凝集構造は、金属イオンに対する活性な官能基の利用しやすさを決めるとともに、NOM の自体のキャリアとしての移行特性を決める。したがって、NOM の凝集メカニズムを明らかにすることで、放射性核種等の有害元素の環境動態の解明、及び、放射性廃棄物処分の安全評価の信頼性向上に貢献することが出来る。特に、2021年度は、海水や高 pH といった極端な環境を対象にすると共に、放射性廃棄物処分場で建設材料、あるいは、バリア材料として多用されるセメントと NOM の相互作用によるナノ～メソスケール構造の変化を評価した。後者は、近年、セメント系材料への有機物影響として着目されており[3]、SANS の適用は世界的に見ても画期的なものである。

NOM は、水溶液中で、サブ nm から μm に渡る階層的な凝集構造を示すことが想定され、また、その多分散性からも、中性子小角散乱 (SANS) の利用が不可欠である。また、本研究では、試料の濃度を大きくとれないため、非干渉性散乱の影響を低減させた低バックグラウンドの測定が必要であり、偏極中性子の利用が不可欠である。

2. 方法

SANS 測定は、JRR3 集光型偏極中性子超小角散乱装置 SANS-J-II において、室温で、2 mm 厚さの液体用石英セルを用いて行った。NOM 濃度は 2 g/L とし、試料の調整には D_2O 溶媒を用い、異なる pH、支持電解質濃度の試料を作成することで、NOM の電荷量の変化が凝集構造に与える影響を調べた。試料の pH 調整は DC1 と NaOH 溶液を用いて行い、支持電解質としては、5 mM NaCl 溶液 (D_2O)

を用いた。NOM として精製したアルドリッチフミン酸 (PAHA) 2 g/L を用いて、異なる金属イオン (Ca^{2+} , Fe^{3+} , Zr^{4+}) 共存下での凝集構造の変化を調べた。試料の pH は 6 とし、金属イオン濃度は、 Ca^{2+} では、0.2, 2, 10 mM, Fe^{3+} では、0.1, 0.5, 1 mM, Zr^{4+} では、0.01, 0.05, 0.1 mM とした。

3. 結果及び考察

pH 6, 0.5 mM NaCl 条件における PAHA の SANS プロファイルを、それぞれ、図 1, 2, 3 に示す。散乱は、 $q = 0.1 \text{ \AA}^{-1}$ から、 q の減少にともなって、両対数グラフ上で、一様に増加した。 $q = 0.01 \text{ \AA}^{-1}$ 近傍に、変曲点が存在し、それより高 q 域では、 $q^{-2.7}$ に、低 q 域では、 $q^{-2.3}$ のスケーリングが確認できた。このような散乱プロファイルは、3 種類の金属イオンそれぞれについて、金属イオンの濃度変化によって、変化しなかった。また、3 種類の金属イオンの散乱プロファイルを比較した結果 (図 4) から、SANS プロファイルは、金属イオンの種類にも依存しないことが分かった。一方、別途測定した小角 X 線散乱 (SAXS) の結果から、SAXS の散乱プロファイルは、金属イオンの種類、および、濃度によって、変化した。このことは、先行研究によって明らかになった高濃度の PAHA が炭素や酸素、窒素に富み、水和の程度の小さなコアと、主に脂肪鎖からなり、大きく水和しているシェルからなり、後者 (シェル) の凝集体の内部で、前者のコアが pH に依存した凝集を示すという結果と対応したものであった。つまり、 Ca^{2+} のような、腐植物質に静電的に結合するイオンに加え、電荷が大きく、腐植物質に特異的に結合する Fe^{3+} , Zr^{4+} のような金属イオンの場合でも、中性子に対するコントラストの大きなシェル部分の凝集構造は影響を受けないことが、本実験を通して明らかになった。

これらの結果は、シェル部分に対する金属イオンの配位能が小さいことを示す結果であり、今後、モデルフィッティングによる定量的な評価やシェルの凝集構造を乱すことが想定される有機溶媒を添加した系での同様の小角散乱実験を行うことで、PAHA のような腐植物質の凝集構造の新知見がえられることが期待される。

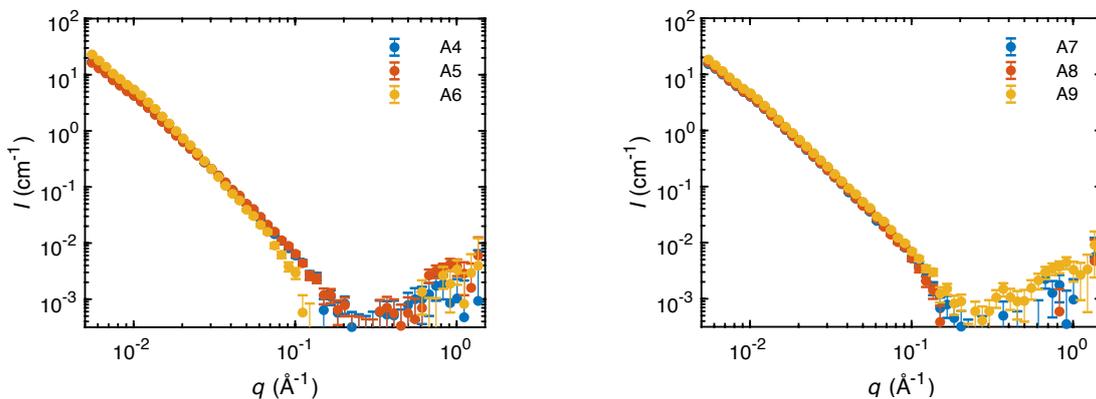


図 1. Ca^{2+} 存在下での PAHA の SANS プロファイル。

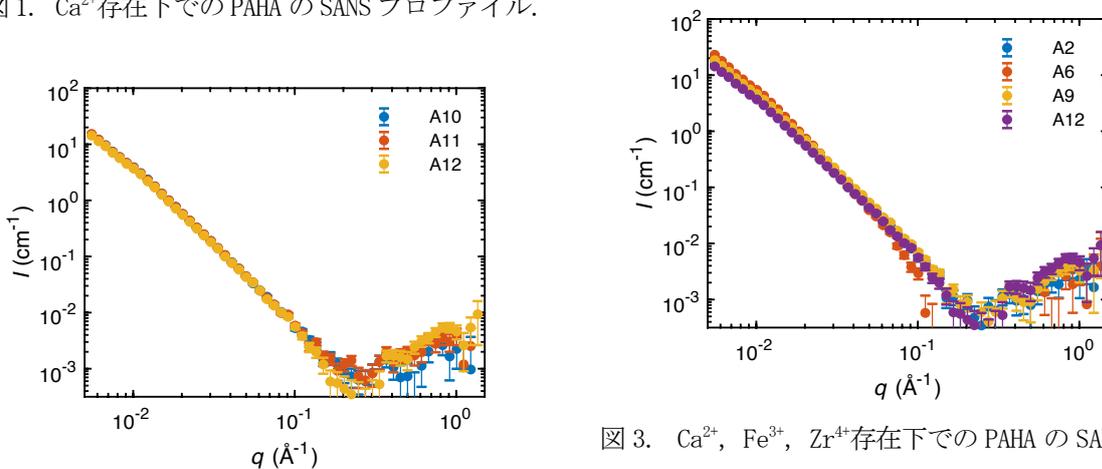


図 3. Zr^{4+} 存在下での PAHA の SANS プロファイル。

A10: 0.01, A11: 0.05, A12: 0.1 mM.

図 3. Ca^{2+} , Fe^{3+} , Zr^{4+} 存在下での PAHA の SANS プロファイル。A2: 金属イオン無し, A6: Ca^{2+} 10 mM, A9: Fe^{3+} 1 mM, A12: Zr^{4+} 0.1 mM.

4. 引用(参照)文献等

- [1] J.F. Mccarthy, J.M. Zachara, Subsurface Transport of Contaminants - Mobile Colloids in the Subsurface Environment May Alter the Transport of Contaminants, Environ. Sci. Technol. 23(5) (1989) 496-502.
- [2] R. Sutton, G. Sposito, Molecular Structure in Soil Humic Substances: The New View, Environ. Sci. Technol. 39(23) (2005) 9009-9015.
- [3] L. Bouzouaid, B. Lothenbach, A. Fernandez-Martinez, C. Labbez, Portlandite solubility and Ca²⁺ activity in presence of gluconate and hexitols, Cem. Concr. Res. 149 (2021).