

## けい光染料トレーサの土壤吸着損失

Tracer Loss of Fluorescent Dye on Soil

田部井 健\*・佐藤 乙丸\*・吉田 章一郎\*・石田 洋一\*

Ken TABEL, Otomaru SATO, Shoichiro YOSHIDA and Yoichi ISHIDA

## 1. はじめに

工場廃液、河川水および地下水などの流れの測定に用いる追跡子（トレーサ）の条件のひとつとして、検出感度が高くかつ被測定流系内で沈殿や吸着などによる損失が少ないことがあげられる。その検出の手法として、放射性同位体法<sup>1)</sup>、安定元素を原子炉で放射化する方法<sup>2),3)</sup>（アクチバブルトレーサ法）およびけい光染料法<sup>4)</sup>などがある。

放射性同位体法は野外での調査が困難な情勢となっており、またアクチバブルトレーサ法は試料の採取から結果の解析に時間を要することや、採取試料数が多くなり放射化分析に関わる手間や経費がかかることなどの欠点をもっている。それに対してけい光染料法は、トレーサの検出感度が比較的高く、試料水中の懸濁物質をろ過または遠心分離処理後水中のトレーサのけい光強度を分光けい光光度計で測定すれば迅速に分析することができる。したがって、流れの測定に感度の高いアクチバブルトレーサと、迅速に分析することができるけい光染料トレーサをダブルトレーサとして用いることができれば、解析効果があがるばかりでなく経費の節減にもつながると考えられる。

そこで、著者らはけい光染料トレーサの予備実験として土壤への吸着損失を調べた。けい光染料トレーサとしてウラン（フルオレセインナトリウム： $C_{20}H_{10}Na_2O_5$ ）を選んだ。ウランは、pH 5 以上で化学形が陰イオン形で存在し pH 7 でけい光強度が最大であることがわかっている<sup>5)</sup>ので、吸着損失の割合が少ないと考えられたからである。本研究では、実際の地下水と土壤を用いてけい光染料トレーサの低濃度領域での土壤への吸着損失を温度条件を変えて調べ、有意な知見が得られたので報告する。

## 2. 実 験

2.1 地下水と土壤<sup>6)</sup>

用いた地下水と土壤は秋田県河辺郡雄和町の新エネルギー総合開発機構の深層熱水供給システム試験場で深度約 1000 m から採取されたものである。採取した地下水を数時間内で孔径 0.45  $\mu\text{m}$  ミリポアフィルタで減圧ろ過を行い、pH 1 となるようにろ液に硝酸を添加しポリエチレン製容器に保存した。実験時には地下水に少量のアンモニア水を加え pH 7 に調整したものを用いた。また、土壤試料はコア試料の粒子を破損しない程度に粉碎し、5~6 日風乾後タイラーふるいを用いてふるいを行った。35~60 メッシュの土壤試料を水でよく洗浄し乾燥器（110°C）で 4~5 時間乾燥した。さらに四分法で縮分を繰り返し必要な重量を秤って実験に用いた。

## 2.2 ウラン溶液

ウラン 50.2 mg（和光純薬（株）製、試薬特級）を秤量し、50 ml の地下水またはイオン交換水で溶解し、1000 ppm ( $f=1.00$ ) の濃度に調整した。これを適宜に地下水またはイオン交換水で希釈して  $1.0 \times (10^{-6} \sim 10^{-3})$  g/l の濃度にして用いた。

## 2.3 土壤吸着損失の実験方法

実験はバッチ法とカラム法で行った。

バッチ法；500 ml 三角フラスコに土壤 5 g と一定濃度のウランの地下水溶液 70 ml を加え、恒温振とう器（東京理化工業（株）製、SS-82 D 型）中で一定温度に設定して振とうさせた。時間経過ごとに試料を採取し、遠心機（国産（株）製、H-11 形）を用いて、4000 rpm 回転で 1 分間遠心分離を行った。そして、上澄液 4 ml を分取しけい光強度を測定した。つづいて、残存液を三角フラスコにもどし、ひき続き振とうした。なお、試料採取のためにおこるウラン溶液の容量変化による吸着損失率の補正は、有意な吸着損失が得られなかったので無視した。吸着損失率 (%) は、（一定時間経過時のウラン濃度/初期ウラン濃度） $\times 100$  で求めた。

\* 東京大学生産技術研究所 第 4 部

## 研究速報

**カラム法:** 硬質ガラス製カラム (8 mm×200 mm) に土壌 10 g (土壌柱 170 mm) を充填した。さらにこのカラムにガラス製外とう管をつけ、管内の水を恒温槽と連結し循環させることにより一定温度に保持できるようにした。カラム内の土壌にイオン交換水につづいて地下水を流し飽和させた後、一定流速 (0.7 ml/分) でウランの地下水溶液 36 ml を通水した。つづいて、ウランが流出しなくなるまで地下水を通水した。流出液を 6 ml ずつとり、遠心分離 (4000 rpm, 1 分間) を行い、その上澄液のけい光強度を測定した。そして、吸着損失変化を流出曲線で表した。

## 2.3 けい光強度の測定

装置は、(株) 日立製作所製分光けい光光度計 650-10 S 型を用いた。この装置は、モニタ光量補正機構があり、光源の光強度に変動があった場合補正される。また分光器の分散方向が鉛直でスリットの方向が水平方向であるため、試料量が少なくすむという特長をもっている。主な仕様は次のとおりである。

**分光器:** F: 3.0 の大口径無収差凹面回折格子 (600 / mm), 波長範囲: 220~730 nm および 0 次, バンドパス: 1.5~20 nm 連続可変, 試料室光学系: 試料位置における光束サイズ-バンドパス 10 nm において水平方向約 5 mm 鉛直方向約 1.2 mm, 光源: 150 W キセノンランプ。

セルに 10 mm 石英セルを用い、低濃度のウランがもっとも感度よく示す測定条件でけい光強度を測定した。すなわち、励起波長 490 nm に一定とした時のけい光波長 510 nm (スリット幅 3 nm) で測定した。そして、もっともけい光強度の高い  $1.0 \times 10^{-3}$  g/l のウラン溶液を標準溶液とし、このけい光強度値を 100 としたときの試料の強度を相対値で表した。

## 3. 実験結果と考察

## 3.1 検量線の作成と検出感度

ウランの検出感度に対して水流系に含む有機物質の影響を受けるという報告<sup>9)</sup>があるので、あらかじめ地下水に含む TOC (有機体炭素量) と COD (化学的酸素消費量) を定量した。TOC は (株) 島津製作所 TOC-10 A 全有機炭素計を用いて測定し、COD は JIS K 0102 の 17 に従って分析した。その結果、TOC が 502 mg/l, COD が 76 mg/l であった。国内一般河川水の COD 平均値<sup>7)</sup> 0.70 mg/l と比較すると、この地下水には極めて多量の有機物質を含んでいることがわかった。

ウランの検量線を図 1 に示す。イオン交換水溶液、地下水溶液いずれにおいても  $1.0 \times (10^{-6} \sim 10^{-3})$  g/l の濃度範囲で直線性を示した。また地下水溶液はイオン交換水溶液と比較してけい光強度が高い値を示した。これ

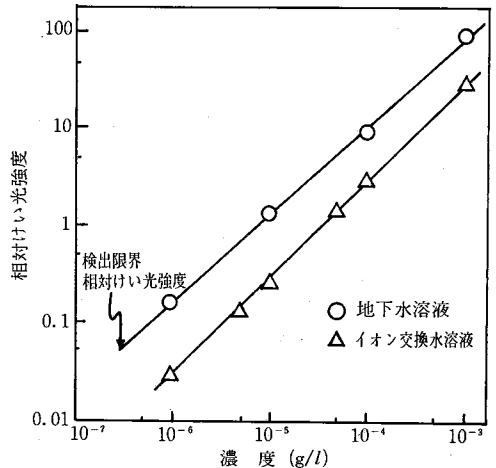


図1 ウランの検量線

はウランのけい光に対して地下水の溶存物質がなんらかの影響を与えているものと考えられる。またこの測定条件下においてウランの検出限界となるけい光強度 (地下水のバックグラウンドけい光強度の 3 倍の値) が約 0.055 となるので、ウランの検出感度は  $3.0 \times 10^{-7}$  g/l 程度であることがわかった。

## 3.2 土壌吸着損失

**3.2.1 バッチ実験** 温度条件を 25°C と地下水と同一温度である 70°C について、またウランの濃度条件を  $1.0 \times 10^{-6}$  g/l と  $1.0 \times 10^{-5}$  g/l について実験を行った。温度 25°C の条件については振とう時間 10 分, 30 分, 60 分, 120 分に試料を採取し、また温度 70°C の条件については振とう時間 10 分, 20 分, 50 分, 110 分に試料を採取した。その結果を図 2 に示す。いずれの実験条件においても吸着損失率が 0% で、ウランの土壌への吸着損失に対して温度の影響、濃度の影響は認められなかった。

**3.2.2 カラム実験** バッチ実験と同様な実験条件で行った。すなわち、温度条件を 25°C と 70°C に、また濃度条件を  $1.0 \times 10^{-6}$  g/l と  $1.0 \times 10^{-5}$  g/l において行った。その流出曲線を図 3 に示す。また、各実験条件において吸着損失率をウランの全添加量に対するカラムからの全流出量の百分率で求め、表に示す。いずれのウラン濃度においても吸着損失率が 0~3% 程度であり、温度の影響もほとんどなくウランの土壌への有意な吸着損失が認められないことがわかった。

以上のバッチ実験とカラム実験の結果からウランが土壌に対して有意な吸着損失のないことを示している。このことは、地下水中のウランの化学形が陰イオン形で存在していることに起因していると思われる。<sup>9)</sup> すなわち、ケイ酸塩鉱物で構成されている土壌微粒子の表面

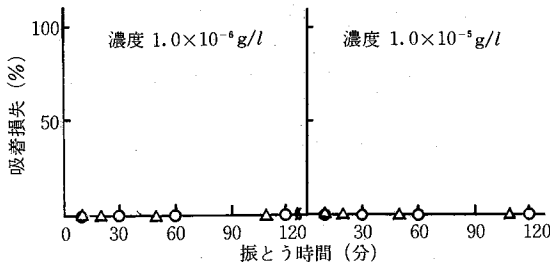


図2 パッチ法によるウランの吸着損失  
(○: 25°C, △: 70°C)

表 カラム実験条件と吸着損失率

濃度 (g/l)	温度 (°C)	吸着損失率 (%)
1.0 × 10 <sup>-6</sup>	25	3
	70	0
1.0 × 10 <sup>-5</sup>	25	0
	70	0

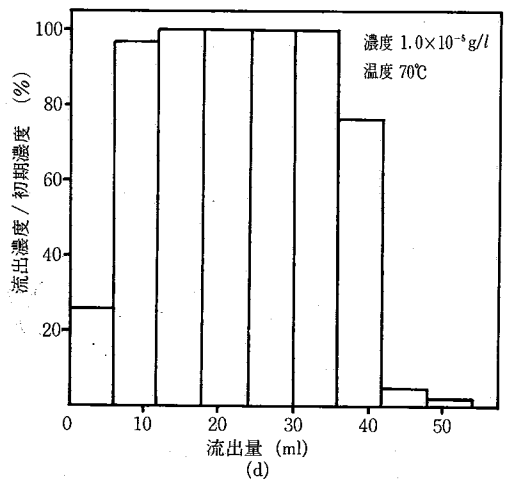
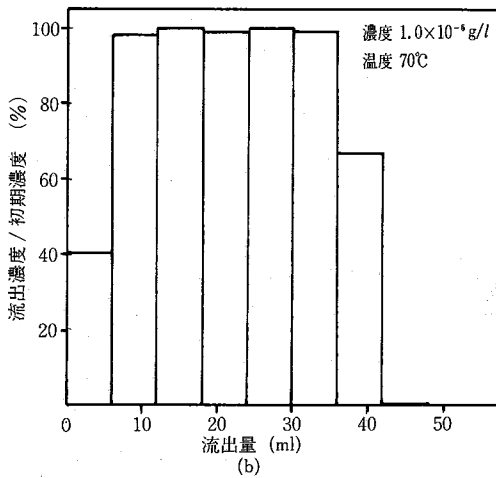
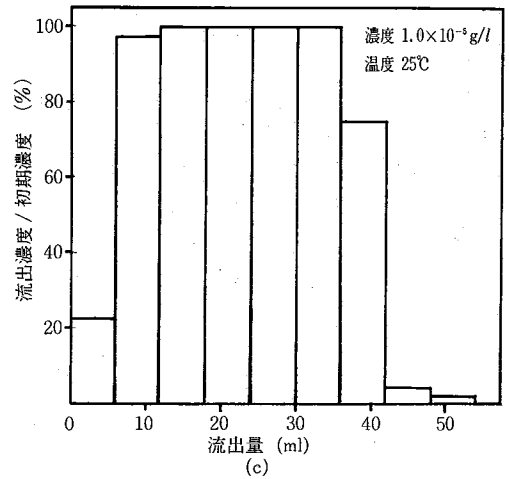
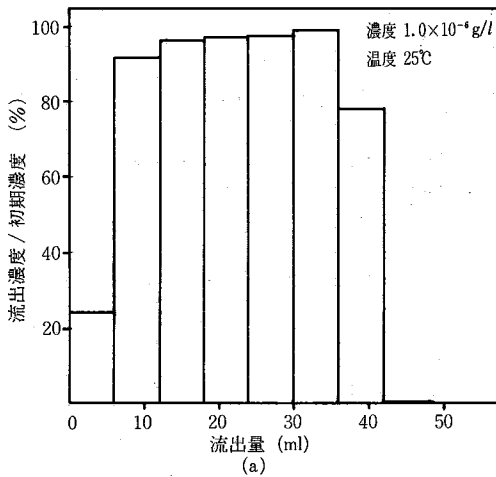


図3 ウランの流出曲線

が電氣的に負になっているため、静電氣的に反発力が働きウランの土壤への吸着が阻害されるものと考えられる。また、温度の影響がなかったことはウランが70°Cの条件下で実験に要した時間(2~3時間)内で安定であることを示している。

#### 4. ま と め

以上の結果から、次のようにまとめられる。

けい光染料トレーサであるウランは、

- (1) 検出限界がこの地下水において 0.3 μg/l で、非

## 研 究 速 報

常に検出感度が高い。

(2) 希釈された時の濃度 ( $10^{-6} \sim 10^{-5}$  g/l) の領域で吸着損失がない。

(3) 土壌への吸着損失に対して、温度 (25~70°C) の影響がほとんどない。

したがって、ウラニンをトレーサとして使用できることが明らかとなったが、被測定流系において水の流れの移動時間が長期 (日または月オーダー) にわたる場合、さらに次の点について検討が必要であると思われる。すなわち、長期間保存した時のウラニンの安定性について、

(1) 太陽光線の影響

(2) バクテリアによる分解の影響である。

最後に本研究に際し、東京都立アイソトープ総合研究所の堀口泰裕氏、永塚澄子氏、下川利成氏、山崎正夫氏、谷崎良之氏にご指導、ご助言を賜ったことに対し、厚く感謝の意を表します。また、試料を提供して下さった石油資源開発株式会社の杉浦勉氏、研究の遂行にご協力を賜った石田研究室の斉藤秀雄技官、東京ニュークリ

ア・サービス株式会社の渡辺環氏、前田文彦氏、畔柳誠氏に厚く感謝の意を表します。

なお、本研究は新エネルギー総合開発機構の昭和 56 年度「深層熱水の供給システム開発」の調査の一環で行われたことを付記いたします。

(1982 年 11 月 25 日受理)

## 参 考 文 献

- 1) AERE Report No. 131 T/CGC/GVE (1968)
- 2) R.E. Greene; *Isotopes and Radiation Technology* 5 (No. 4), 269-277 (1968)
- 3) R.E. Greene; *ibid.*, 6 (No. 1), 70-76 (1968)
- 4) 井上頼輝, 寺島泰; 第 7 回アイソトープ会議報文集, 361-363, 日本原子力産業会議 (1974)
- 5) D. Težak, B. Težak; *Croatica Chemica Acta*, 36, 59-66 (1964)
- 6) Z. Balenovic, H. Iveković, V. Stojanović; *ibid.*, 38, 127-130 (1966)
- 7) 半谷高久; 水質調査法, p. 53, 丸善 (1960)
- 8) 田部井, 前田, 畔柳, 杉浦; 第 19 回理工学における同位元素研究発表会要旨集, 59-III-1, p. 36 (1982)

