

特集／廃棄物研究（Ⅱ）

処分場跡地利用研究のための

希土類トレーサの調製およびその分析法検討*

岡本 拓**・渡部 緑**
冠地 敏栄**・藤間 裕二**

キーワード ①トレーサ ②希土類元素 ③最終処分場 ④跡地利用 ⑤遮水構造

要 旨

海面埋立廃棄物処分場跡地の高度有効利用研究に用いるトレーサとして、希土類元素であるホルミウム(Ho)およびテルビウム(Tb)のシクロヘキサンジアミン四酢酸(CyDTA)キレート調製し、結合誘導プラズマ質量分析計(ICP-MS)で検出する方法について検討した。その結果、感度、非吸着性などの追跡能や、安全性、経済性などの点でトレーサが具備すべき条件を満足しており、処分場跡地の有効利用を研究するうえで有効な研究手段になることを確認した。

1. はじめに

廃棄物最終処分場跡地の利用形態は、運動場や緑地などとされているところが多く、建築用地等の高度利用はほとんどなされていない。しかし、処分場のなかでも海面埋立処分場は内陸埋立処分場に比較して、1施設当たりの規模が大きく、都市部に近い利便性のよい場所に立地していることが多いことから、その跡地に構造物などを建設することができれば有効利用の可能性は大きく広がる。高度利用が進まない主な理由は、建物を建てる際の基礎杭の打設などが、堆積粘性土層により保たれている底面の遮水構造へ及ぼす影響が十分に確認されていないためである。われわれは、処分場跡地利用時の各種問題点とその対策についての基礎的な研究を実施しており、室内実験によるシルト遮水性の検討や処分場ポーリングコアによる安定化や物質移動の検討を行うこととしている。今回これらの実験に用いるトレーサとして高

感度な希土類元素キレートを調製し、ICP-MSで分析する系について検討し、満足な結果が得られたので報告する。

2. トレーサ物質の選定

地下水・土壌汚染の評価において、地下水の流動挙動を把握するために使用するトレーサが満たすべき条件としては、以下の事項が挙げられる。

- ①地下水と同一挙動をとり、移動過程での吸着、沈殿、異化等による減衰が少ない。
- ②極低濃度までの検出できる分析法がある。
- ③天然の存在量が少ない。
- ④毒性が小さく、かつ安全である。
- ⑤価格が低廉で入手が容易である。

これまでに用いられているトレーサをその性能とともに表1にとりまとめた^{1,4)}。従来からのトレーサとしてはフルオレセインのような蛍光染料、塩化物イオンや臭化物イオンのような塩類、

*Synthesis and Determination of Rare Earth Chelate Tracers for Studies on Land Use of Waste Disposal Sites

**Taku OKAMOTO, Midori WATANABE, Toshie KANCHI, Yuji TOUMA (広島県保健環境センター) Hiroshima Prefectural Institute of Public Health and Environment

表 1 地下水調査におけるトレーサの分類

要素/種別	塩類	染料	放射性同位体	希土類キレート
追跡性	△	×	◎	◎
分析感度	△	×	◎	◎
取扱の容易性	◎	○	×	○
安全性	◎	○	×	◎
環境インパクト	△	△	×	○
経済性	◎	○	△	○

◎○：優れている，△：普通，×：問題あり

トリチウム (^3H) などの放射性元素を用いるものがある。しかし、染料や塩類を使用する場合にはその検出感度に限界があり、トレーサを大量に投入する必要がある。また、塩化物イオン、臭化物イオンをトレーサとして使った場合、今回調査対象としている海面埋め立ての処分場の場合には感潮作用による地下水中の塩分濃度が高いため、バックグラウンドが高く追跡能に支障が予想される。

一方、近年は放射能をもたないルビジウム (Rb) や希土類元素のキレートを用いたトレーサとして少量投入し、採取した試料に中性子を照射して照射後の生成放射能を測定する、アクチバブルトレーサ法が利用されている²⁻⁴⁾。この方法は従来のトレーサに比べて分析感度が数オーダー高いという利点があるが、分析時に試料を原子炉施設などへ送っ

て放射化する必要があるなど、室内実験などで手軽に用いるには不便である。

そこで、測定方法として、汎用の結合誘導プラズマ質量分析計 (ICP-MS) を用いて希土類のキレートを分析することにより、少量の試料で 10^{-9} g/L 程度とほぼ放射化分析に匹敵する高感度で検出できるようにすることをねらって、元素の種類、キレート調製法などの条件について検討した。

3. ICP-MS による希土類元素の分析

ランタン (La) からルテシウム (Lu) までの希土類 14 元素の等量混合標準液の ICP-MS スペクトルを図 1 に示した。スペクトルは m/z 139~176 の範囲に分布するが、いずれの元素もイオン化効率が高く、また、この領域は装置のバックグラウンドレベルも低いため高感度分析が期待できる。

希土類のアクチバブルトレーサとしてはユーロピウム (Eu) やディスプロシウム (Dy) が放射化断面積が大きく中性子放射化分析の感度が良好なため有用であるという報告がある。しかし、質量分析計を検出器として使用する場合には、図 1 に示すように、Eu や Dy は同位体の数が多く、他の元素と質量数が重複するものもあるため不适当である。表 2 に希土類元素のクラーク数や質量数、感度、安定化定数の一覧を掲げたが、同位体が少なく、天然存在量の少ないテルビウム (Tb)、

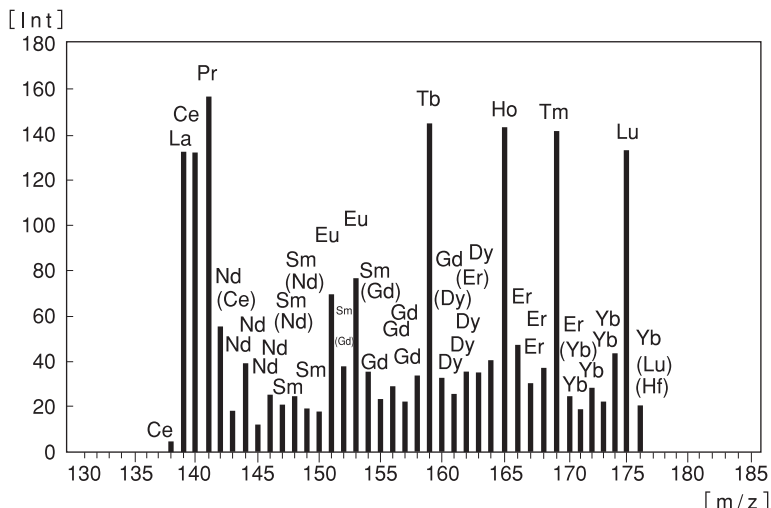


図 1 希土類 14 種混合液の ICP-MS スペクトル (それぞれ $10\mu\text{g/l}$)

表2 希土類元素のクラーク数, 質量数, ICP-MS 感度およびキレート安定化定数

原子番号	元素名	元素記号	クラーク数 %	質量数 ()は同位体の割合, %	ICP-MS 感度 ng/L	安定化定数	
						CyDTA	EDTA
21	スカンジウム	Sc	5×10^{-4}	45	3.810	25.40	23.10
39	イットリウム	Y	3×10^{-3}	89	0.021	19.41	18.09
57	ランタン	La	1.8×10^{-3}	139	0.023	16.75	15.50
58	セリウム	Ce	4.5×10^{-3}	140(88), 142(11), 138(0.25) 136(0.19)	0.030	16.76	15.98
59	プラセオジウム	Pr	5×10^{-4}	141	0.025	17.23	16.40
60	ネオジウム	Nd	2.2×10^{-5}	142(27), 144(24), 146(17), 143(12) 145(8), 148(6), 150(6)	0.054	17.69	16.61
61	プロメシウム	Pm	—			18.71	16.75
62	サマリウム	Sm	6×10^{-4}	152(26), 154(23), 147(15), 149(14) 148(11)	0.015	18.63	16.70
63	ユウロピウム	Eu	1×10^{-4}	153(52.2), 151(47.8)	0.013	18.77	17.35
64	ガドリニウム	Gd	6×10^{-4}	158(25), 160(22), 156(20), 157(16) 155(15), 154(2), 152(0.2)	0.053	18.80	17.00
65	テルビウム	Tb	8×10^{-5}	159	0.018	19.30	17.81
66	ディスプロシウム	Dy	4×10^{-4}	164(28), 162(26), 163(25), 161(19) 160(2.3), 158(0.1)	0.020	19.69	18.30
67	ホルミウム	Ho	1×10^{-4}	165	0.009	19.89	18.05
68	エルビウム	Er	2×10^{-4}	166(34), 168(27), 167(23), 170(15) 164(1.6), 162(0.14)	0.024	20.20	18.38
69	ツリウム	Tm	2×10^{-5}	169	0.007	20.46	18.62
70	イッテルビウム	Yb	2.5×10^{-4}	174(32), 172(22), 173(16), 171(14) 176(13), 170(3), 168(0.13)	0.033	20.80	18.88
71	ルテシウム	Lu	7×10^{-5}	175(97), 176(2.6)	0.012	20.91	19.65

安定化定数単位 logKML

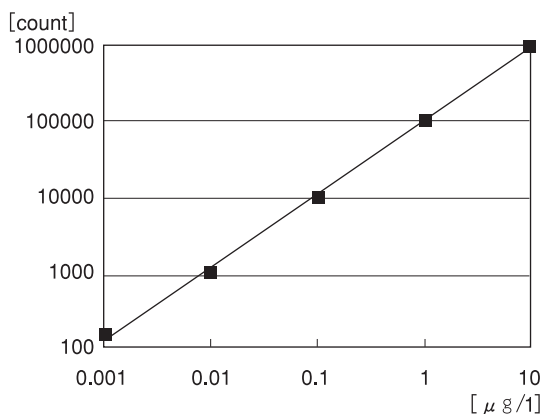


図2 Ho-CyDTA の検量線例

ホルミウム(Ho), ツリウム(Tm), ルテシウム(Lu)を用いるのがMS分析には有利である。今回は比較的安価に試薬が入手できるHoとTbを選択して検討することにした。Hoの検量線の例を図2に示したが, 0.001~10 μ g/L以上と広いダイ

表3 ICP-MS 分析条件

装置	: 横河アナリティカルシステムズ HP4500 標準トーチ バビントン型ネブライザ
高周波出力	: 1400W
プラズマガス流量	: 15L/min
キャリアガス流量	: 1.24L/min
サンプル吸引量	: 0.13rps
測定ポイント	: 3points/peak
積分時間	: 0.1sec/point 5cycle
マルチプライア電圧	: -1770V
測定質量数	: テルビウム(Tb), 159 ホルミウム(Ho), 165 内標準ランタン(La), 139

ナミックレンジをもって定量可能である。また, これら2元素の分析においてICP-MS測定に必要な試料の量は1mL程度と少量でよい。なお, 用いたICP-MS装置と分析条件は表3に示すとおりである。

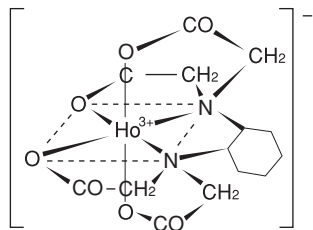


図3 CyDTA キレート構造の模式図

4. 希土類-CyDTA キレート

希土類元素は、3価のカチオンなのでトレーサとして利用するにはキレート化し、負に帯電しているシルトに吸着しない形態にする必要がある。よく用いられるキレート剤であるアミノポリ酢酸塩との錯体は、3価の希土類イオンがアミノポリ酢酸に取り囲まれるような構造をとる。今回はアミノポリ酢酸のうちキレートの安定化定数が大きいシクロヘキサンジアミン四酢酸(CyDTA)を用いて検討した。図3に模式的に示したようにCyDTAは解離してマイナス4価になり、そのイオンと三価の希土類イオンが錯体を形成するので、錯イオン全体の価数はマイナス1価となる。

4.1 ホルミウム(Ho)、テルビウム(Tb)キレートの調製法

N₂N型キレート錯体を結晶として得るための合成において、原料となる塩は無水物でなければならず、それを乾燥アセトニトリル中などで合成する必要がある。しかし、今回は結晶を得る必要がないため、塩化物を用いて水溶液で反応させてキレートを調製した。

キレート剤のCyDTA・H₂O(同仁化学)2gを0.5Nの水酸化ナトリウム溶液40mLに溶解し、ホルミウム(HoCl₃・6H₂O, シグマアルドリッチ)あるいはテルビウム(TbCl₃・6H₂O, キシダ化学)1gを0.5Nの塩酸溶液40mLに溶解させた。アンモニア水を少量加え、メタクレゾールパープル(MCP)を指示薬として、pHが8.5付近の薄紫色を維持するように、キレート剤と希土類溶液を少量ずつ攪拌しながら混合した。反応の進行とともにH⁺イオンが生成し、pHが低下するので水酸化ナトリウム溶液による調整が必要である。本条件ではキレート剤を当量の約2倍加えたことになる。反応後、100mLにメスアップしてHo, 4350mg/L,

Tb, 4260mg/Lの原液を得、これを適宜希釈して実験に供する。キレートが陰イオンとして形成されているかどうかは、同液の一部を希釈してイオン交換樹脂カートリッジBond Elut(3cc/500mg)への吸着試験を行い、カチオン交換体SCXには吸着せず、アニオン交換体SAXに吸着することにより確認した。

4.2 シルトへの吸着試験

トレーサの吸着特性についてカラム試験によって評価した。内径1cmのカラムに廃棄物処分場底面のシルトを3cm充填し、上部に間隙水と同じ塩濃度に調整した人工海水にHo-CyDTAトレーサを10mg/Lになるように加えた400mLのリザーバをセットして加圧した。また、この溶液には同時に臭化カリウム(KBr)も1000mg/Lになるように添加してある。カラム下端からの流出水を経時的に採取し測定した。Ho-CyDTAは50μLを5mLに希釈してICP-MSにより測定し、臭化物イオンは同一希釈液をイオンクロマトグラフにて測定した。実験期間中の平均流出速度は3.9×10⁻⁶cm/secであった。

結果は図4に示すように、Ho-CyDTA, Br⁻ともほぼ添加した濃度で流出した。しかし、Br⁻に比べHo-CyDTAは少し遅れて溶出しており、若干の吸着が考えられた。ただ、間隙容量は約1.4mLと見られることから、Br⁻の場合流出が早すぎ、高濃度の塩類トレーサを用いた実験で指摘されているトレーサの沈降が影響していることも想定されるが、この点についてはさらに検討を要する。

また、別にキレート化していないHCl型のホルミウム(Ho)を用いて同様にカラム試験を行ったところ、Hoはシルトに吸着し、流出はほとんど認められなかった。

5. 安全性および環境への影響

希土類が強い毒性を持つことを指摘した報告は見いだせなかった。塩化ホルミウムの腹腔-マウスのLD₅₀値は312mg/kg, 同様に塩化テルビウムのLD₅₀値は332mg/kgという報告があり、いずれも、毒物劇物には該当していない^{5,6)}。また、これらの元素のCyDTAキレートの毒性を評価した報告は見あたらないが、キレート化することによ

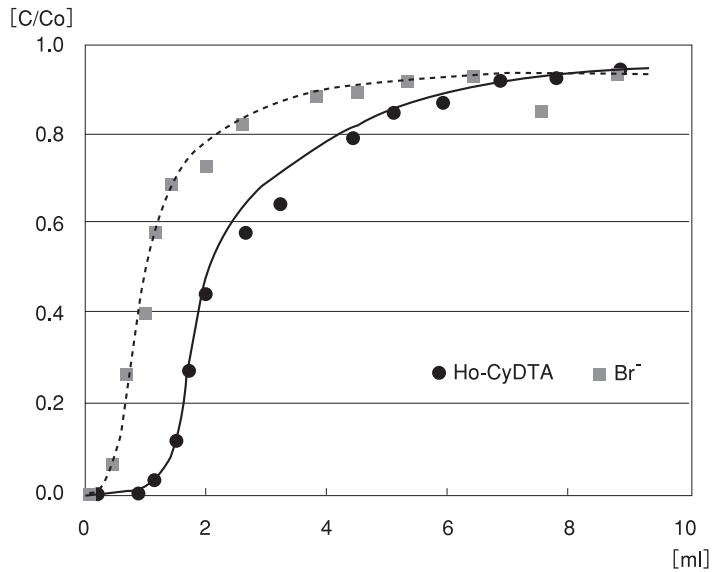
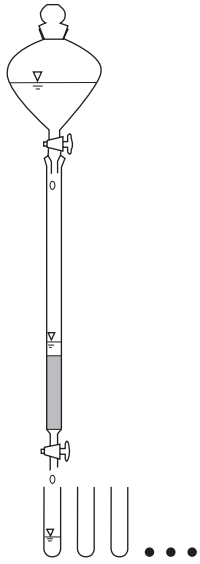


図4 カラム実験によるトレーサ流出状況

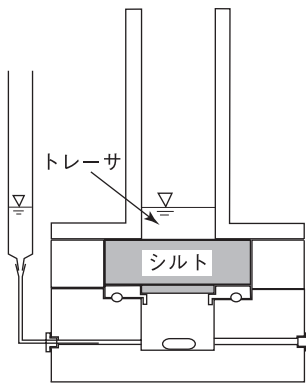


図5 室内拡散実験装置

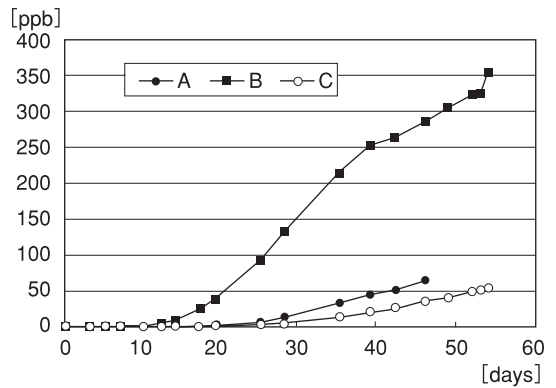


図6 トレーサの拡散状況

り生物への吸収は一層阻害されるものと考えられる。

ホルミウムの地殻全体の天然存在量は1.2ppm, テルビウムでは0.8ppmと少なく, ICP-MSの高い分析感度から, 数gから数10gの少量の投入でトレーサとしての機能が期待できる。また, 水中での化学的安定性も高いと思われ, 環境に与えるインパクトは小さいと考えられる。

6. 室内実験への適用例

本トレーサを用いたシルトにおける室内拡散実験の例を示す。図5のようなアクリル製の容器

を製作し, 処分場下部のシルトを遠心により圧密して充てんし, 上部に10mg/Lのトレーサ溶液を入れ, 下部に人工海水を満たして20℃の恒温室内に静置し, 拡散してくるトレーサの濃度変化を測定した。試料は経日的にマイクロシリンジで50μLずつ採取し, 0.1Nの硝酸で3mLに希釈してICP-MSで分析した。実験については種々の条件を変えながら継続中であるが, たとえば図6に示すように, 時間をおってトレーサが拡散してくる状況を把握することができる。トレーサの超高感度分析が可能であることから, 低濃度のトレーサを用いることができ, また, サンプルングする試

料の量も少量ですむ利点があり、広い応用が可能である。

ほかにも廃棄物処分場においてシンウォールサンプラ(75mm径)により不攪乱採取したシルトコアをそのまま用いた拡散実験や模型杭打設実験にも、本トレーサを用いている。

7. 現場実験への適用例

実際の最終処分場における基礎杭打設による遮水構造に与える影響の実験はかなり大がかりな土木工事となり、多大な経費を要することから周知な計画を基に進める必要がある。ここではガスの発生や廃棄物の安定化状況調査のためにボーリングした観測用の井戸を利用して実施している簡易な確認試験に本トレーサを用いた例を紹介する。

図7のように処分場内に1mの間隔で2本の観測井をボーリングした。研1は深さ10m以上で最下部2mのシルト層内に有孔管を設けている。研1Gは廃棄物層に有孔管を設けた浅い井戸である。この研1G井戸にホルミウムキレート

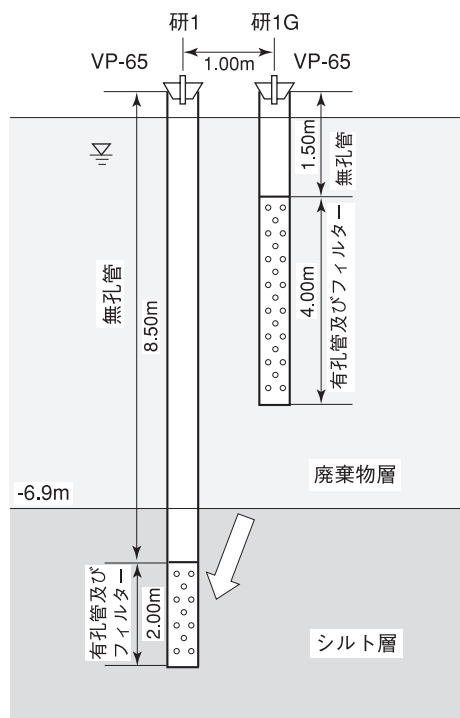


図7 廃棄物処分場内における現場実験

トレーサをホルミウム量で11g投入した。廃棄物層の下端から研1の有孔管までは最短約1.1mであるが、研1の井戸水を観測することによって、矢印に示すような、廃棄物層からシルト層への拡散や観測井パイプとシルトの境界面を通じてのトレーサの移動を検知できることを想定した。

廃棄物層内の透水性は比較的大きく、地下水位は降雨や余水処理によって変化し、投入した研1Gのトレーサ濃度は徐々に希釈され3カ月後には1/1100程度に低下した。一方研1のシルト層の観測井水からはトレーサを投入後、3カ月以上経過した時点では全く検出されていない。

8. おわりに

希土類元素であるホルミウム(Ho)、テルビウム(Tb)のCyDTAキレートトレーサとし、結合誘導プラズマ質量分析計(ICP-MS)で検出する方法について検討し、感度、非吸着性などの追跡能や、安全性、経済性などの点でトレーサが具備すべき条件を満足しており、処分場跡地の有効利用を研究するうえで有利な研究手段になることを確認した。

本法では、数種類の希土類キレートトレーサを別々の地点から投入することにより、処分場内の地下水の動きをかなり正確に追跡することが可能であると思われるが、他の元素や汚染物質の動きとの比較を行うなど、実処分場での適用方法については、今後、さらに検討する必要がある。

—参考文献—

- 1) 地下水問題研究会編著：地下水資源・環境論，共立出版株式会社，P208，1991
- 2) 堀口泰裕・永塚澄子・鈴木浜治・中島澄・岡野安宏・田伏勝義：希土類キレート化合物のアクチバブルトレーサーとしての感潮汚濁河川への利用—その2—，東京都公害研究所年報，2，146-147，1971
- 3) 田部井健，杉浦勉，佐藤乙丸，前田文彦，畔柳誠：アクチバブルトレーサ法による深層地下水の流動調査．RADIOISOTOPES，34，No. 9，1985
- 4) 小前隆美：Sc-CyDTAトレーサによる地下水流動調査法に関する研究，農業工学研究所報告，第35号，39-110，1996
- 5) 後藤穉，池田正之，原一朗：産業中毒便覧(増補版)，医歯薬出版(株)，p1397，1981
- 6) 米国国立職業安全衛生研究所編：化学物質毒性データ総覧，日本メディカルセンター，p611，1976