

海水中における放射性核種の物理化学的挙動

木村 雄一郎*, 小川 喜弘*
 本田 嘉秀*, 桂山 幸典**

Physico-chemical Behavior of Radionuclides in Seawater

Yuichiro KIMURA*, Yoshihiro OGAWA*
 Yoshihide HONDA* and Kosuke KATSURAYAMA**

(Received November 12, 1980)

To elucidate the physico-chemical states of radionuclides in seawater in relation to uptake by the marine biosphere, the physicochemical behavior of radiocobalt, radioruthenium and radiocerium in seawater was investigated by electro dialysis, high-voltage paper electrophoresis, and also by paper chromatography for nitrosylruthenium complexes.

Most of the radiocobalt in seawater behaved as dialytic cations. However, these cationic species were not necessarily simple divalent, because their electrophoretic bands were rather diffuse and showed two peaks temporarily. The electroneutral form also increased with aging in seawater. The radioruthenium in seawater showed relatively a number of well-defined species which could be readily classified into anionic, cationic, electroneutral, colloidal or particulate, non-dialytic and more or less adsorbable species. The radioruthenium in the chloro and nitratonitrosylruthenium complexes occurred mainly electroneutral and anionic species, while nitro and binuclear oxygen-bridged nitratonitrosylruthenium complexes showed dominant anionic species. The hydrolysis of higher nitro and nitratonitrosylruthenium complexes to lower ones was demonstrated with aging in seawater by paper chromatography. The radiocerium in seawater showed initially cationic species. However, the electroneutral and anionic species were revealed with aging by electro dialysis. The radiocerium were strongly adsorbed on filter paper at the starting band in paper electrophoresis, presumably because of the formation of strongly adsorbable or insoluble hydrolytic species or particle formation.

KEYWORDS

Marine Radioecology, Physico-chemical Behavior of Radionuclides, Radiocobalt, Radioruthenium, Radiocerium, Nitrosylruthenium Complexes, Electro dialysis, High-Voltage Paper Electrophoresis, Paper Chromatography.

I 緒 言

海水の成分組成は水を除いて、便宜的に主要成分、

栄養元素、微量成分の3つに分けて取り扱われることが多いが、微量成分あるいは微量元素は一般に海水中に1 ppm以下存在するものと定義され、その数は極めて多い¹⁾。そして多くの微量元素は非保存元素として、その濃度は潮汐の混合、輸送のほかは生物学的な過程が関係し、日変化、季節変化をうけると共に海水での化学形が影響する²⁾。

* 理工学部原子炉工学科

** 京都大学原子炉実験所

海水中の微量元素は従来、もっぱら地球化学の立場から分析が行われてきたが、放射性降下物や原子力施設からの放射性廃棄物による海洋環境の放射能汚染が大きな関心事となつてからその汚染状況を明らかにするうえにおいて、海水中における微量放射性核種の存在状態あるいは物理化学的挙動が重要な因子として改めて注目されている。

放射性降下物として、あるいは放射性廃液の沿岸放出の結果として、海洋に導入される放射性核種のうち、放射性ストロンチウムや放射性セシウムなどのように保存性放射性核種といわれるものは、既存の天然安定同位元素とほとんど同様な物理化学的挙動をしめすため、生物移行においても、その物理化学形をとくに問題とする必要はないと考えられている⁹⁾。

これに反して、⁵⁴Mn, ⁵⁵Fe, ⁶⁰Co, ⁶⁵Zn, ¹⁰⁶Ru および ¹⁴⁴Ce などのように、非保存性放射性核種といわれるものは、海水中の対応する安定同位元素とは見かけ上、容易に物理化学的平衡状態にならないと考えられるため、生物への移行過程においてもそれらの安定同位元素の挙動とは必ずしも同じではなく、その物理化学形が大きく影響すると言われている⁹⁾。

¹⁰⁶Ru について物理、化学的存在形態が異なるクロロ錯塩とニトロ錯塩を比べると前者のほうが取り込みが大きく、また電気化学的に挙動の異なる分画を電気泳動、電気透析法、連続二次元濾紙電気泳動法で分けて陰イオン、陽イオン、中性の各部分の生物による取り込みに明らかな差のあることが報告されている⁴⁻⁶⁾。

トレーサーレベルにおける物理、化学種の同定法としては、電気泳動法による安定な物理化学形の数、荷電の符号の判定などから存在する化学種の特性を知ることとも可能である。さらに薄層クロマトグラフ法も適用可能と思われるが、特にニトロシルルテニウム錯体の分離に対してペーパークロマトグラフ法がすぐれており、いろいろな錯体の分布はその硝酸化の程度により異なることによって、高次および低次のニトラト錯体およびニトロ錯体の分離が報告されている^{7,9)}。

そこで、海水中の微量放射性核種の存在状態を解明する手段として、電気透析法、濾紙電気泳動法ならびにペーパークロマトグラフ法等の方法を用いることによって、海水中での放射性コバルト、放射性ルテニウム(クロロ錯体、ニトロシルニトロ錯体、ニトロシルニトラト錯体およびニトロシル複核錯体)および放射性セリウムの物理化学的形態の変化の過程を追究した。

II 実験方法

1 実験材料

(1) 海水

海水は大阪湾みさき沖の自然表層海水を採取したもので、ミリポアフィルター HAWP (孔径 0.45 μm) で濾過した。全ナトリウム量、塩素量および pH はそれぞれ $10 \pm 1\%$, $18 \pm 1\%$ および 8.0 ± 0.2 であり、また電気伝導度は $4.6 \times 10^4 \mu\text{mho/cm}$ であった。

(2) 放射性核種

放射性コバルト (⁶⁰Co) : CoCl_2 塩酸溶液、放射能濃度 23.5 mCi/ml, 比放射能 53.4 mCi/mg で米国 O.R.N.L. 製。

放射性ルテニウム (¹⁰⁶Ru) : クロロ錯体の塩酸溶液、放射能濃度 1.8 mCi/ml, 比放射能 6.2 mCi/mg で英国 R.C.C. 製。

ルテニウムクロロ錯体 (Ru-Chloro) として使用する場合には、あらかじめ濃塩酸を加えて2回蒸発乾固を行ない、0.1N塩酸に溶解した。

¹⁰⁶Ru-ニトロシル錯体(ニトロシルニトロ、ニトロシルニトラトおよびニトロシル複核の各錯体)の溶液は Fletcher⁷⁾らの方法に準じて第1図に示す方法に従って調製した。

放射性セリウム (¹⁴⁴Ce) : CeCl_3 の塩酸溶液、放射能濃度 59 mCi/ml, キャリアーフリーで英国 R. C. C. 製。

(3) 試料溶液(試験海水)の調整および保存

それぞれの放射性核種は濾過海水にその放射能濃度が約 $10^{-2} \mu\text{Ci/ml}$ から $10 \mu\text{Ci/ml}$ になるように添加した。放射性核種を加えた海水の pH は必要がある場合には少量の0.1N-水酸化ナトリウムあるいはホウ酸ナトリウムの溶液を加えて自然海水の pH に調整し、試験海水とした。

各々の試験海水は静置あるいは空気流量率約 100ml/min で通気を行ない約 $10 \pm 5^\circ\text{C}$ の室温、あるいは恒温器中で保存した。これら保存試料溶液を経時的に採取し使用した。

2 実験装置および方法

(1) 電気透析法^{9,10)}

本実験に使用した電気透析装置の概略は第2図に示すとおりである。中央槽 500ml, 両電極槽は循環槽と合わせて、それぞれ 2000 ml 容量の3室型である。

中央槽には各々の放射性核種を加えた試験海水を入

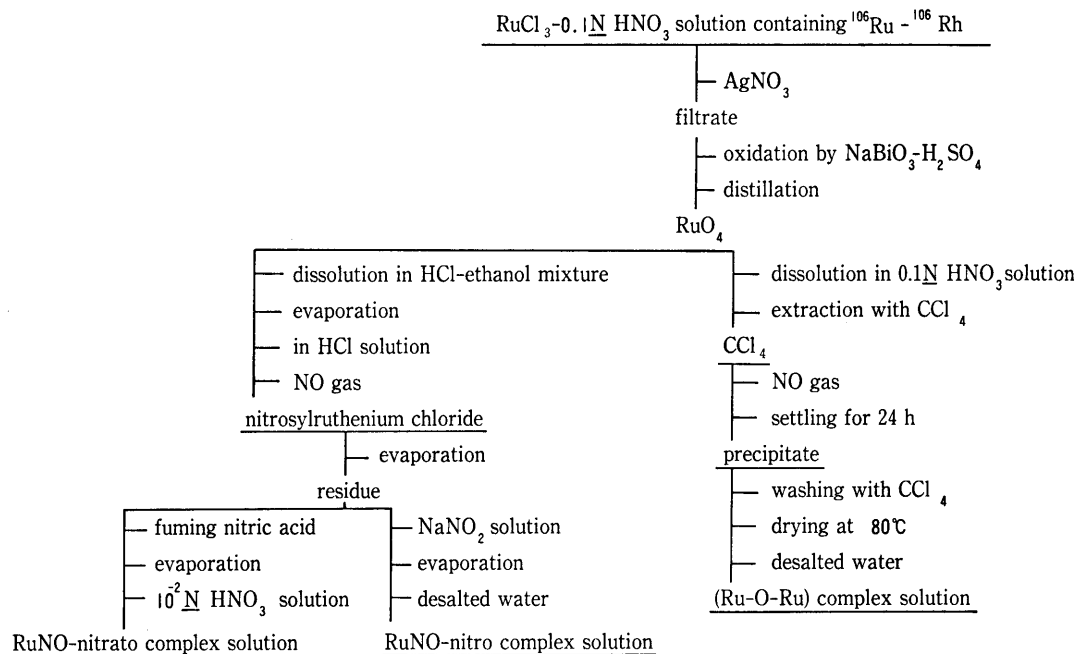
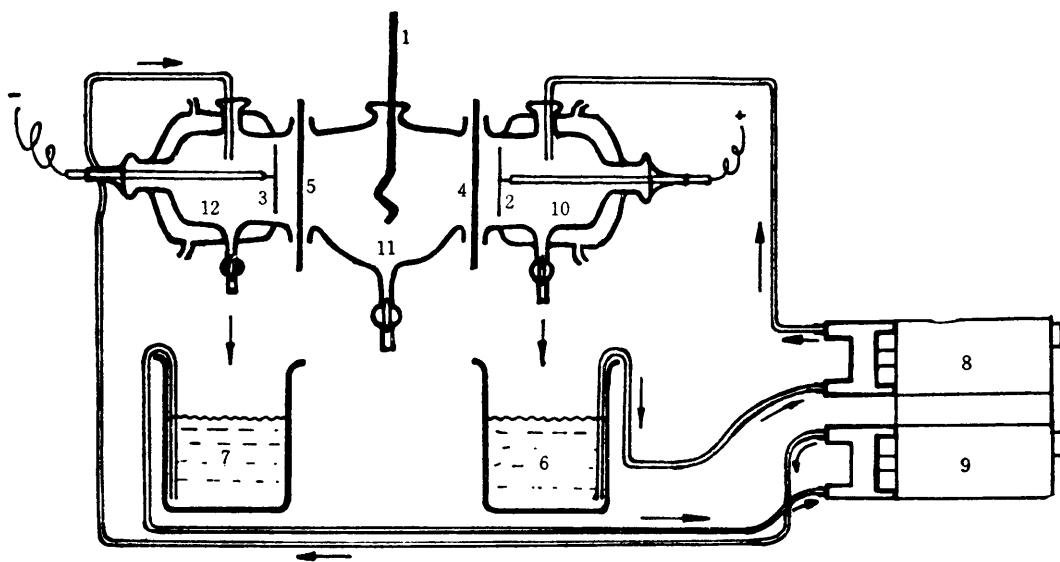


Fig. 1 Preparation methods of nitrosylruthenium complexes.



- | | |
|-----------------------------------|--------------------------------|
| 1. Stirrer | 7. Cathodic circulatory vessel |
| 2,3. Platinum electrode | 8,9. Peristaltic pump |
| 4. Anionic ion-exchange membrane | 10. Anode comp. |
| 5. Cationic ion-exchange membrane | 11. Middle comp. |
| 6. Anodic circulatory vessel | 12. Cathode comp. |

Fig. 2 Schema of three-compartment electrodiolysis.

木村他：海水中における放射性核種の物理化学的挙動

れ、両電極槽に汚過海水を満した。中央槽の両端には第1表に示すような諸特性の陰イオン交換膜、陽イオン交換膜をはさみ、両電極槽に白金電極（表面積約15.9cm²）を対向させ、直流電圧30V（電圧勾配1.9V/cm）で8時間透析を行った。

なお、中央槽は攪拌子により約400rpmで攪拌し、両電極槽は独立した蠕動ポンプによって約55ml/minの流速で循環するとともに、電極区画中の溶液のpHを一定（≒pH8.0）に保つために塩酸あるいは水酸化ナトリウム溶液を加えた。

透析の進行状態を知るために経時的に各槽から一定溶液を試料皿に採り、その放射能をLow back ground計数装置を用いて測定し、透析終了後、両イオン交換膜への放射能の吸着状況を調べるため、医療用X線フィルムによるオートラジオグラフィを行ない、さらに一定面積を切り取りその放射能をGM計数装置を用いて測定した。

Table 1 Electrochemical and physical properties of ion-exchange membranes

Item	Kind	Cation exchange	Anion exchange
		(CMV*) Na ⁺ -form	(AMV*) Cl ⁻ -form
Thickness (mm)		0.12~0.15	0.18~0.20
Strength (kg/cm ²)		6~8	4~7
Electric specific resistance (Ω-cm)		190~230	280~320
Electric effective resistance (Ω-cm ²)		2.5~3.5	3.0~4.5
Water content (%)		32.2	37.6
Transport number	T-Na ⁺	0.91~0.93	0.94~0.96
	T-Cl ⁻	—	

* Pore size: 1~10 mμ

(2) 高電圧汚紙電気泳動法¹¹⁻¹³⁾

一次元高電圧汚紙泳動装置は市販の水平型装置を使用した。汚紙は東洋汚紙 No. 50 (2×40 cm) を用い、汚紙帯の中心部に試験海水の約10μlを塗布した。

支持電解液 0.1M NaClO₄、泳動電圧1150V、泳動電流~20 mA、泳動槽は四塩化炭素で冷却、泳動温度11±1°C、泳動時間20分の条件で、同一試料につき3本宛の汚紙を同様に泳動を行った。

泳動後は医療用X線フィルムによるオートラジオグラムおよび原点を中心にして(+)極ならびに(-)極側に各々1cmずつに区切った各分面の放射能の測

定値から、分画成分の電気泳動度 (mobility: mm · V⁻¹ · h⁻¹ · cm) を算定した。なお見かけの泳動度は次式で算出した⁴⁾。

$$u' = \frac{s \cdot b}{t \cdot H}$$

u' : 泳動度 (mm · V⁻¹ · h⁻¹ · cm)
s : 泳動距離 (mm)
b : 電極間の距離 (cm)
t : 泳動時間 (hour)
H : 泳動電圧 (volt)

(3) ペーパークロマトグラフ法¹⁴⁾

ニトロシルテニウムの各錯体については Wainら⁸⁾の方法に準じて行なったが、汚紙は東洋汚紙 No. 5 A (1×15cm) を用い、汚紙の下端より2cmのところに帯状に試験海水を約5μl塗布した。

展開剤として3N硝酸で平衡にしたメチルイソプロピルケトン (MIPK) を使用し、上昇法により室温(約15°C)で約20分間展開した。展開した汚紙はすみやかに乾燥の後、オートラジオグラフィを行ない、また1cm毎に細分した後、その放射能をLow back ground計数装置を用いて測定し、移動率 (Rate of flow, Rf) を次式で算定した¹⁴⁾。

$$Rf = \frac{\text{原点から各物質のスポットの中心までの距離}}{\text{原点から溶媒の透過までの距離}}$$

III 実験結果

1 電気透析法による検討¹⁵⁾

⁶⁰Co, ¹⁰⁶Ru (クロロ錯体) および ¹⁴⁴Ce などの放射性核種について、それぞれの保存試験海水を経時的に採取し透析に使用した。

第3図はそれぞれの放射性核種を海水に投入1時間後の試験海水について、透析中の各槽における放射能分布の変化をしめしたものである。⁶⁰Coの場合、中央槽における分布率はほぼ直線的な減少をしめし、陰極槽においては徐々に増加して7~8時間ではほぼ平衡値となった。これに対して¹⁴⁴Ce および ¹⁰⁶Rnの場合、中央槽における分布率は徐々に減少して6~8時間でほぼ平衡値となったが、両電極槽への透析は非常に少なかった。

(1) ⁶⁰Co のエイジングによる透析挙動の変化

海水中における⁶⁰Co, ¹⁰⁶Ru および ¹⁴⁴Ce の存在形態がエイジングによってどのように変化するかを調べた結果は第4図に示した。

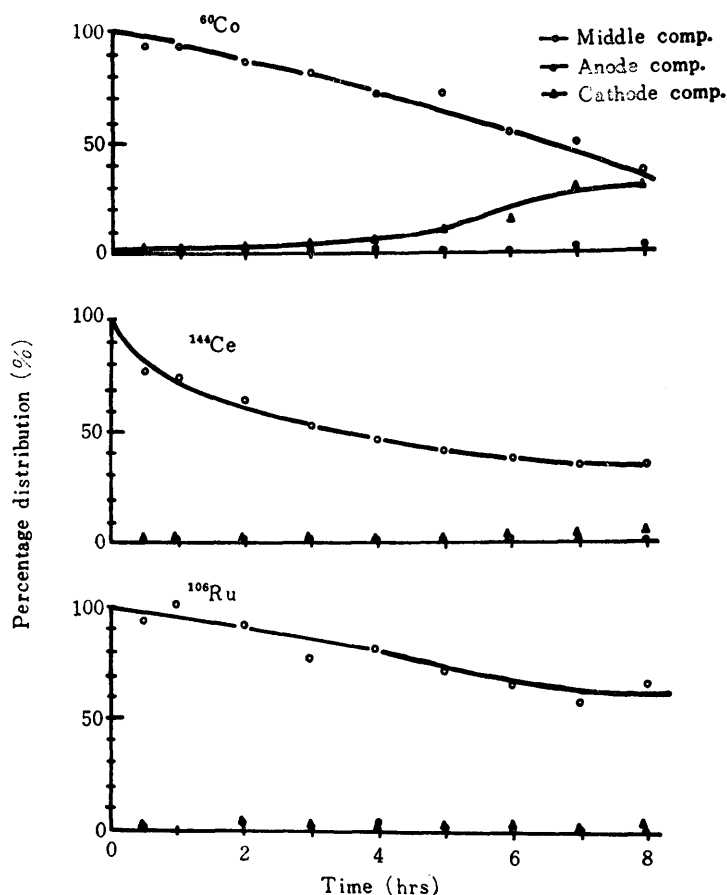


Fig. 3 Percentage distribution of radionuclide (freshly introduced into sea water) in each compartment during electro dialysis.

^{60}Co の0日目(1時間後)では陽イオン種と考えられるのは49%で27%が透析性であったが、3日目には85%が透析された。しかしその後は徐々に減少し、25日目では64%となった。そして電荷をもたずに中央槽に残留したのは3日目で最少であったが、それ以後は再び増加した。

(2) ^{106}Ru のエイジングによる透析挙動の変化

^{106}Ru (クロロ錯体)の場合、エイジングによる変化は比較的少なく、電荷をもたずに中央槽に残留したものは49~65%、陽イオン種と考えられるものは5~10%、陰イオン種と考えられるものは22~30%であったが両電極槽への透析率はともに4%以下であった。これらの結果から塩化物を主とするルテニウムのクロロ錯体は海水中で電荷をもたない中性の錯体が多く、電荷をもっているものも非透析性のコロイド状あるいは粒子状で存在するものが多かった。

(3) ^{144}Ce のエイジングによる透析挙動の変化

^{144}Ce については、0日目(1時間後)では陽イオン種と考えられるものは58%であったが、エイジングとともに減少し、25日目では16%となった。陰イオン種と考えられるものは3日目までは4~9%であったが、その後は増加し、25日目においては26%となった。しかし両電極槽への透析率は1日目に7%が陰極槽へ透析された他は1~2%で非常に少なかった。そして電荷をもたずに中央槽に残留したのは3日目までは増加したが、その後は少し減少する傾向が認められた。またセリウムはルテニウムのクロロ錯体と同様に電荷をもっている非透析性のコロイド状あるいは粒子状で存在するものが多いことが認められた。

(4) イオン交換膜のオートラジオグラム

写真1は各放射性核種の25日間エイジング後の電気透析におけるイオン交換膜のオートラジオグラムである。

上列は陽イオン交換膜でそれぞれ ^{60}Co , ^{106}Ru , ^{144}Ce

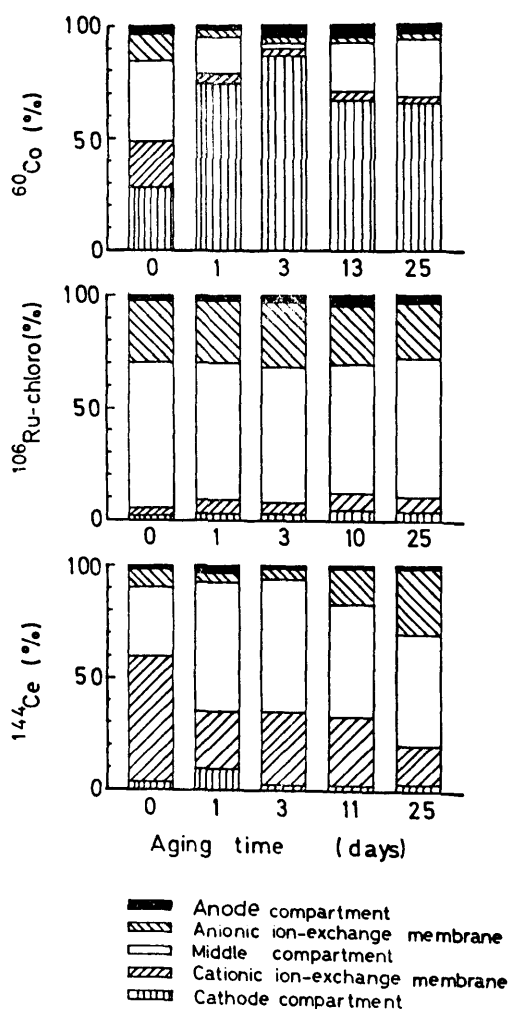


Fig. 4 Electrodialytic patterns of ^{60}Co , ^{106}Ru and ^{138}Ce in seawater medium

を、下列は陰イオン交換膜である。 ^{106}Ru および ^{144}Ce においては両イオン交換膜とも ^{60}Co にくらべて不均一な小斑状の陰影が認められる。

(5) 各放射性核種の存在割合 (物質収支)

エイジング中におけるガラス容器壁への放射性核種の吸着を補正し、海水中におけるそれぞれの分面の存在割合の変化を第2表に示した。

海水中に投入した総放射能をCとすれば、

$$C = C_{\text{イオン状}} + C_{\text{コロイド状, 荷電}} + C_{\text{電気的中性 (コロイド状を含む)}} + C_{\text{容器壁吸着}}$$

である。

ここで、Cイオン状は透析性、イオン形分面の放射能。

Cコロイド状、荷電は荷電しているが非透析性の分面放射能。

C電気的中性はコロイド形あるいは粒子形を含めて電気的中性分面の放射能。

C容器壁吸着は放射性核種の電気透析分離の前に容器壁に吸着した分面の放射能。

第2表に示されるように ^{60}Co においては25日間のエイジング期間中にガラス器壁への吸着は3%以下であり大部分が陽イオン種であるが、エイジングとともに電荷をもたない電気的中性分面が増加した。

これに対して ^{106}Ru は16%, ^{144}Ce は20%が25日間のエイジング期間中にガラス器壁に吸着された。これらの放射性核種はともに電荷をもったコロイド状あるいは粒子状の分面が大部分である。 ^{106}Ru の塩化物を主とするクロロ錯体ではエイジングによる変化が比較的少なかったのに対して、 ^{144}Ce はエイジングとともに陽荷電のものが減少して陰荷電と考えられるものの増加が認められた。

2 高圧紙電気泳動法による検討⁽⁶⁾

^{60}Co , ^{106}Ru (クロロ錯体) および ^{144}Ce などの放射性核種について調製原液および静置条件で保存した各試験海水を経時的に採取し、その泳動挙動を調べた結果は第3表および第5~7図に示すとおりである。

(1) ^{60}Co のエイジングによる泳動挙動の変化

第5図は ^{60}Co の泳動結果を示したものである。

横軸は原点を中心にして⊕極及び⊖極側への見かけの電気泳動度 (mm, $\text{V}^{-1} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{cm}$) を、縦軸は伊紙に塗布した放射能を100%としてそれぞれの分面の放射能%を表わしたものである。 ^{60}Co は希薄塩酸溶液 (0.1 NHCl) の調製原液中では96%が陽イオン種で、しかも比較的幅のせまいはっきりした分布を示した。

海水投入直後 (1時間後) では88%が陽イオン種であったが、原液にくらべて幅の広がった分布を示すとともに、原点に残留する中性種の割合が多くなっていた。3日目では中性種の割合がふたたび減っており、それに比して陽イオン種の泳動帯は2つのピークをしめた。

しかし経過日数とともに徐々に陽イオン種は減少し、中性種の存在割合が増加する傾向を示した。第5図及び第3表からもわかるように59日目において陽イオン種は68%で、中性種は29%、さらに陽極側に泳動される陰イオン種は3%であった。

(2) ^{106}Ru -クロロ錯体のエイジングによる泳動挙動の変化

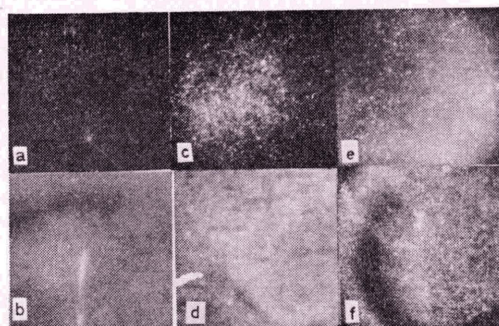


Plate	Nuclide	Ion exchange-membrane	Exposure (hr)
a	^{60}Co	Cation	75
b		Anion	
c	^{106}Ru	Cation	25
d		Anion	
e	^{144}Ce	Cation	25
f		Anion	

Plate 1 Autoradiograms of radionuclides on the ion-exchange membranes after 25 days aging

Table 2 Fractions of different forms of radionuclides in sea water (Electrodialytic separation)

Time	Form RI	Charged				Electro-neutral	Vessel wall adsorbed
		Ionic		Colloidal			
		Cationic	Anionic	Positive	Negative		
1 hr	^{60}Co	0.27	0.03	0.22	0.14	0.35	0
	^{106}Ru	0.01	0.02	0.04	0.28	0.65	0
	^{144}Ce	0.02	0.01	0.56	0.08	0.34	0
1 d	^{60}Co	0.75	0.01	0.04	0.02	0.18	0.01
	^{106}Ru	0.01	0.02	0.07	0.27	0.60	0.04
	^{144}Ce	0.07	0.02	0.27	0.05	0.52	0.07
3 d	^{60}Co	0.85	0.04	0.03	0.03	0.03	0.03
	^{106}Ru	0.01	0.02	0.04	0.27	0.54	0.11
	^{144}Ce	0.01	0.01	0.28	0.03	0.48	0.20
10~13 d	^{60}Co	0.70	0.04	0.03	0.02	0.19	0.03
	^{106}Ru	0.03	0.04	0.07	0.22	0.49	0.16
	^{144}Ce	0.01	0.02	0.25	0.14	0.42	0.16
25 d	^{60}Co	0.64	0.02	0.03	0.03	0.25	0.03
	^{106}Ru	0.02	0.02	0.07	0.20	0.54	0.16
	^{144}Ce	0.01	0.01	0.15	0.25	0.40	0.20

C=Cion, +Ccol, char, +Cneu, +Cw, ads.

Table 3 Fractions of different forms of radionuclides (Paper electrophoretic separation) in seawater

Time	Form	Charged		Electroneutral (Remaining at starting zone)
		Cationic	Anionic	
0 hour (original)	⁶⁰ Co	0.96	0.00	0.04
	¹⁰⁶ Ru-nitro	0.01	0.97	0.02
	¹⁰⁶ Ru-nitrato	0.44	0.12	0.44
	¹⁰⁶ Ru-binuclear	0.81	0.04	0.15
	¹⁰⁶ Ru-chloro	0.06	0.72	0.22
	¹⁴⁴ Ce	0.46	0.02	0.52
1 hour	⁶⁰ Co	0.88	0.01	0.11
	¹⁰⁶ Ru-nitro	0.01	0.93	0.06
	¹⁰⁶ Ru-nitrato	0.04	0.16	0.80
	¹⁰⁶ Ru-binuclear	0.18	0.40	0.42
	¹⁰⁶ Ru-chloro	0.01	0.11	0.88
	¹⁴⁴ Ce	0.01	0.00	0.99
3 days	⁶⁰ Co	0.94	0.02	0.04
	¹⁰⁶ Ru-nitro	0.00	0.94	0.06
	¹⁰⁶ Ru-nitrato	0.05	0.20	0.75
	¹⁰⁶ Ru-binuclear	0.04	0.64	0.32
	¹⁰⁶ Ru-chloro	0.02	0.16	0.82
	¹⁴⁴ Ce	0.02	0.01	0.97
38-59 days	⁶⁰ Co	0.68	0.03	0.29
	¹⁰⁶ Ru-nitro	0.02	0.94	0.04
	¹⁰⁶ Ru-nitrato	0.09	0.26	0.65
	¹⁰⁶ Ru-binuclear	0.15	0.48	0.37
	¹⁰⁶ Ru-chloro	0.14	0.38	0.48
	¹⁴⁴ Ce	0.02	0.02	0.96

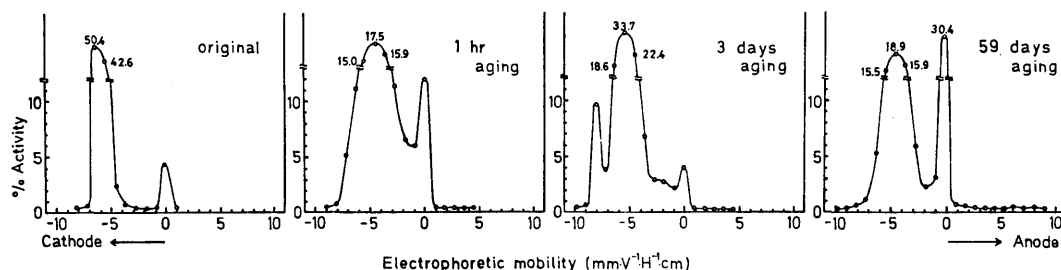


Fig. 5 Electrophoretic patterns of ⁶⁰Co in seawater medium (static condition)

第6図は ¹⁰⁶Ru の泳動結果である。クロロ錯体の調製原液は陰イオン種が72%，原点に残留する中性種が22%，陽イオン種が6%であったが、海水投入後では陰イオン種の割合が減少し、中性種が増加したが、3日目を過ぎる頃から逆に中性種は減少し、陰イオン

種は増加する傾向がみられた。しかしながらこれらの陰イオン種はいずれも原液にくらべて幅の広がった泳動帯を示した。59日目におけるそれぞれの存在割合は、陰イオン種38%，中性種約48%，陽イオン種14%であった。

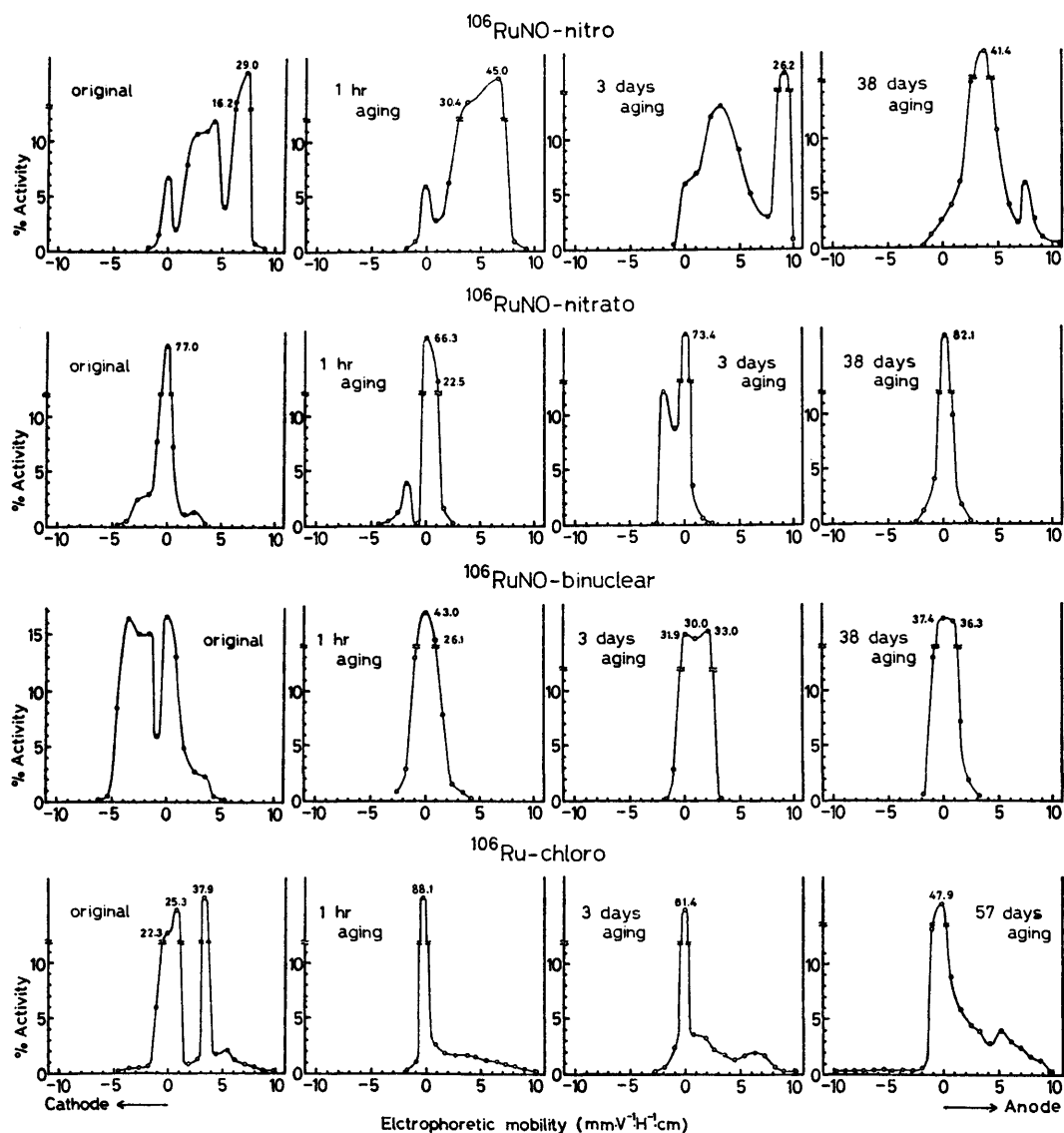


Fig. 6 Electrophoretic patterns of ^{106}Ru complexes in seawater medium

(3) 化学形の異なる ^{106}Ru -ニトロシル錯体のエイジングによる泳動挙動の変化

つぎに、約 100ml/min の空気流量率による連続通気条件下で保存した ^{106}Ru -ニトロシル錯体（ニトロシルニトロ、ニトロシルニトラト、およびニトロシル複核の各錯体）の各海水試料溶液の泳動結果を第 6 図および第 3 表に示した。

ニトロ錯体は調製原液中および海水中投入後もともに 93~97% が陰イオン種であり、泳動度の異なる 2 つのピークが認められたが、経過日数にともなって 1 つ

の比較的幅のせまい、はっきりしたピークとなる傾向が認められた。

ニトラト錯体は調製原液中でみとめられた陽イオン種は海水中で減少し、さらに陽イオン種ならびに陰イオン種の増減をとまないながら中性種の増加がみられた。

複核錯体は原液中で 81% をしめた陽イオン種が海水中では速やかに減少し、陰イオン種ならびに中性種の増加がみられたが、第 6 図からわかるように海水中でのエイジングによる泳動電気泳動パターンはニトラト

錯体と比較的よく似ていた。

(4) ^{144}Ce のエイジングによる泳動挙動の変化

第7図は ^{144}Ce の泳動結果を示したものである。希薄塩酸溶液 (0.1 N HCl) の調製原液中では、46%が陰極側に少し泳動する陽イオン種を示したが、52%は原点に残留した。海水投入後においては96~99%が原点に強く残留し、吸着性の大きいことを示した。しかし、59日目には陽極側および陰極側に幅広く泳動する各2%の陰イオン種および陽イオン種の存在も認められた。

3 ペーパークロマトグラフ法による検討¹⁷⁾

(1) 化学形の異なる ^{106}Ru -ニトロシル錯体のエイジングによるペーパークロマトグラフ挙動の変化

新鮮調製した ^{106}Ru -ニトロシル錯体 (ニトロシルニトロ、ニトロシルニトラトおよびニトロシル複核の各錯体) について、海水中におけるその物理化学的挙動の変化をペーパークロマトグラフ法によって検討した^{8,14)}。そして得られた各分画は第4表に示す Rf の文献値によって分類した。

第8図および第5表は ^{106}Ru -ニトロシル錯体の各化学種のペーパークロマトグラフ法による分画の結果である。第8図および第5表からもわかるようにニトロ

錯体は原液中では Rf 値が 0.2~0.8 のトリニトロ以上の高次ニトロ錯体が 61.9%、Rf 値が 0.8 以上のジニトロ錯体は約29%をしめしているが、モノニトラトおよび非錯体種 (RuNO^{3+}) に相当する Rf ≤ 0.2 の分画は 9.1%であった。海水投入直後 (1時間目) においては、これら分類による比率の変化は比較的少な

Table 4 Behavior of nitrosylruthenium complexes in paper partition chromatography

Complex	Rf in MIPK	Rf in DBC
Tetra and pentanitrate	0.9-1.0	0.2-0.7
Trinitrate	0.4-0.9	} <0.5
Dinitrate	~0.25	
Mononitrate	<0.1	
Dinitro	1.0	
Higher nitro:		
NO ₂ : Ru=3:1	~0.5	
NO ₂ : Ru>3:1	0.2	
Chloro		
Trichloro-RuNO (RuNOCl ₃)	~0.2	

From A. G. Wain, P. G. M. Brown and J. M. Fletcher (1959)⁸⁾

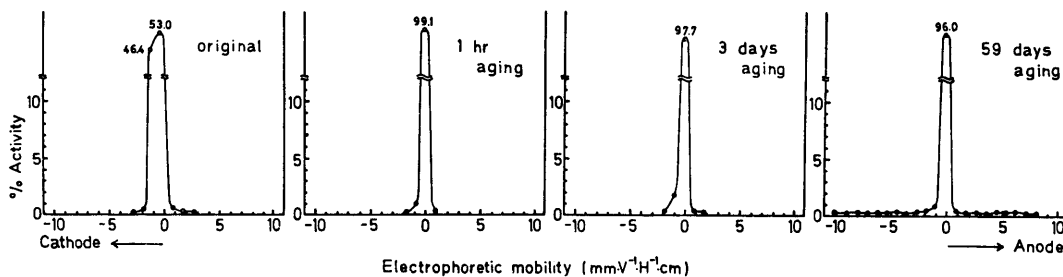


Fig. 7 Electrophoretic patterns of ^{144}Ce in seawater medium (static condition)

Table 5 Effect of aging on the distribution of RuNO complexes in seawater (Paper chromatographic separation in MIPK equilibrated with 3N-HNO₃)

Time of Aging	RuNO-nitro			RuNO-nitrate		RuNO-binuclear	
	% Ru with Rf			% Ru with Rf		% Ru with Rf	
	Rf 0~0.2	0.2~0.8	0.8~1.0	Rf 0~0.2	0.2~1.0	Rf 0~0.2	0.2~1.0
0 hour (original)	9.1	61.9	29.0	76.8	23.2	61.9	38.1
1 hour	10.2	70.1	19.7	84.2	15.8	87.7	12.3
3 days	8.8	33.2	58.0	99.3	0.7	92.5	7.5
38 days	5.8	28.2	66.0	99.1	0.9	96.6	3.4

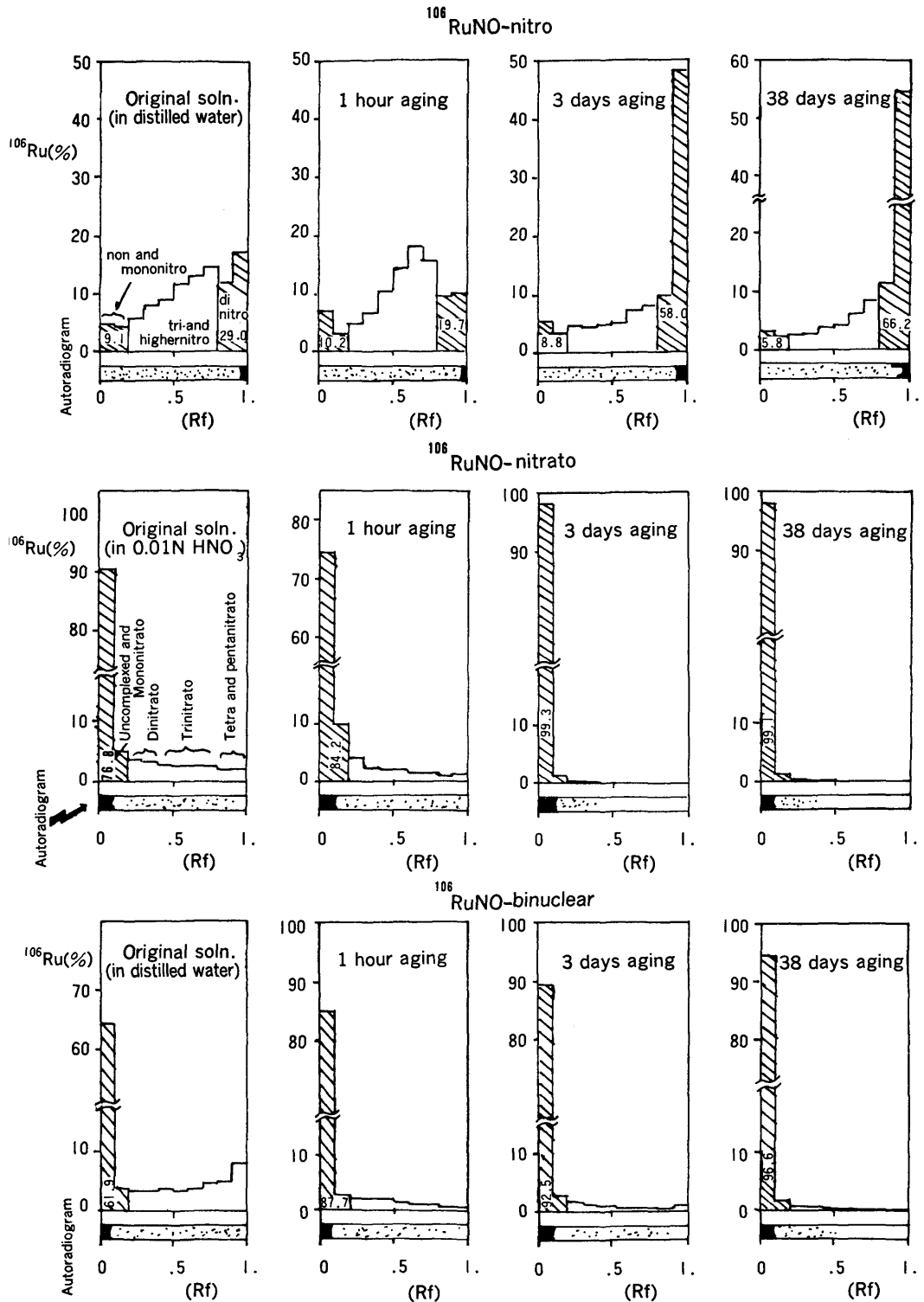


Fig. 8 Distribution of ^{106}Ru complexes species in seawater medium (continuous aeration) (Chromatographic separation in MIPK elution)

かったが、3日目には高次ニトロ錯体は33.2%に減少し、ジニトロ錯体が58%まで増加した。その後、海水中での高次ニトロ錯体はわずかに減少しつつ、ジニトロ錯体が増加する傾向がみられた。

しかし Rf 値が0.2以下の分画は調製原液および海水投入後においてもあまり大きな変化はみられなかった。

ニトラト錯体の場合、調製原液中では Rf 値が0.2以下のモノニトラト錯体、あるいは非錯体種 (RuNO³⁺) が76.8%、Rf 値が0.2以上の高次ニトラト錯体 (ジ、トリならびにテトラ、ペンタニトラトの各錯体) が23.2%であったが、海水中ではこれら高次のニトラト錯体が比較的すみやかに減少し、1日目以後は84.2~99.1%が Rf 値0.2以下の分画であった。複核錯体の場合には、調製原液中の ¹⁰⁶Ru の61.9%は Rf 値が0.2以下の分画中に存在していたが、海水中でのエイジングによる変化も含めてペーパークロマトグラムにおける分布のパターンはニトラト錯体と似ていた。

IV 考 察

1 一般的考察

一般に水溶液相中における放射性核種の物理化学的存在状態の研究方法には多くの方法¹⁹⁻²⁰⁾ が用いられているが、放射性トレーサーを利用した電気泳動法 (Electromigration techniques) は大変便利な方法であると考えられ、次のような情報が得られる²¹⁾。(1)いろいろな条件の下で、水中に存在する特定の微量成分の安定な物理化学形の数、(2)電荷の符号の判定など、存在する化学種の特性、(3)多孔性吸着体へのいろいろな物理化学形の吸着性などである。

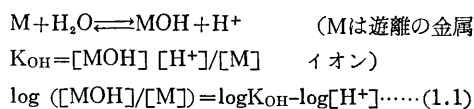
なお使用される電気泳動法としては、(1)低電圧沔紙電気泳動法、(2)高電圧沔紙電気泳動法あるいは沔紙電気クロマトグラフ法、(3)2次元沔紙電気泳動法、(4)イオン交換膜を通した電気透析法などがある²²⁾。

しかし、これらの方法によって環境水圏中に導入した放射性核種存在状態を分析するには、物理化学平衡状態にとくに注意する必要がある。また、存在するイオン種の種類や数のみならずその化学形を直接同定することは必ずしも容易ではないが、各種溶液中における化学形に関する情報や錯化合物を形成する場合には、ある特定の配位子たとえば Cl⁻ または OH⁻ の濃度の関数としてそれらの錯体種の相対量を求めることにより組成の決定がなされる²³⁾。

特に最近では沔紙電気泳動法の利用による錯形成反応の研究^{12,13)}が進展されているが、自然水のようにその成分組成が必ずしも十分に分析できない場合には錯体の分子量やその組成などを明確に解析することは困難である。しかしどのような化学種が平衡状態で存在し得るかということ推論することは可能であると思われる^{18,24)}。

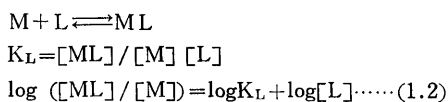
すなわち、海水中の微量金属イオンの錯体形成は反応する主な配位子の錯安定度定数 (logK) とこれらの濃度からその卓越種を想定することができると思われる。また錯形成反応は逐次反応であるが、一般には第一錯体生成反応だけを考慮すればその概要を十分知ることができる^{18,25,26)}。

一般に水中の金属イオンは水分子を配位した水和イオンとして存在しているので、まづ初めに水中の微量金属イオンの水和反応とそれに関連してヒドロキシ錯体の生成反応を考える。この反応は電荷を省略して次のように書くことができる¹⁸⁾。



(1.1) 式から $-\log [H^+]$ は水溶液の pH であるから pH 値と $\log K_{OH}$ がわかれば第一段目のヒドロキシ錯体 MOH と遊離の金属イオン M の量的関係を知り得る。

次に他の配位子 (陰イオン, L でしめす) についても同様にして次のように書くことができる。



(1.1) 式と (1.2) 式から第一段錯体である ML と MOH の濃度について比較すると、

$$\begin{aligned} \log [ML] - \log [MOH] &= \log K_L + \log [L] \\ &\quad - \log K_{OH} - (-\log [H^+]) \cdots \cdots (1.3) \end{aligned}$$

(1.3) 式の右辺の値が

$$\begin{aligned} > 0 \text{ とすれば } [ML] > [MOH], \\ < 0 \text{ とすれば } [ML] < [MOH] \end{aligned}$$

であるから、ヒドロキシ錯体とその他の錯体のいずれが卓越種であるか知ることができる。

2 ⁶⁰Co の存在形態

原子力施設、特に原子力発電所からの冷却排水に含

まれ放出される放射性コバルトは主として無機イオン形であるとされているが^{27,28) Robertson²⁸⁾}, はその総説において, 外洋海水中におけるコバルトの主要な溶存物理化学形としては Co^{2+} , CoSO_4 であるとし, また Sillen¹⁸⁾ は固相として CoOOH で存在するものがあるとしている。Fukai ら²⁹⁾ は沝過法によって海水中における ^{60}Co の挙動について調べた結果, イオン形の ^{60}Co は海水と混合後 3 日間程度の短期間内では溶存性で存在し, 沈殿ないし容器への吸着はほとんど起こらないことを示した。また Marazovic ら^{30,31)} は電気泳動やイオン交換膜を用いた電気透析法による検討によって, 上記の程度の期間内では海水中でそのかなりの部分が単一の陽イオン種として存在することを報告している。

本実験結果からも放射性コバルトは海水中に投入 3 日後では Marazovic ら^{30,31)} も指摘しているように, 電気透析法ならびに沝紙電気泳動法においても明確な陽イオン形をしめしていた。しかしながらその後, エイジングとともにこれら陽イオン形の減少を伴いながら徐々に中性種が増加する傾向が見られた。

既に一般的考察で記述したように pH 8.0 の実験海水中における Co^{2+} 水和イオンの加水分解反応からハイドロキシ錯体の生成を考えると, (1.1) 式から

$$\begin{aligned} \log \left(\frac{[\text{Co}(\text{OH})^+]}{[\text{Co}^{2+}]} \right) &= \log K_{\text{OH}} - \log [\text{H}^+] = -1.86 < 0 \\ (\log K_{1, \text{OH}} = -9.96^{43)}) \\ \therefore [\text{Co}(\text{OH})^+] &< [\text{Co}^{2+}] \end{aligned}$$

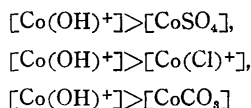
また同様にして

$$\begin{aligned} \log \left(\frac{[\text{Co}(\text{OH})_2]}{[\text{Co}(\text{OH})^+]} \right) &= \\ \log K_{2, \text{OH}} + \log [\text{OH}^-] & \end{aligned}$$

水酸イオン濃度 $[\text{OH}^-]$ は 20°C で $[\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}$ であるから, $\log [\text{OH}^-] = -\log [\text{H}^+] - 14$, 従って pH 8.0 では

$$\begin{aligned} \log \left(\frac{[\text{Co}(\text{OH})_2]}{[\text{Co}(\text{OH})^+]} \right) &= \\ \log K_{2, \text{OH}} + \log [\text{OH}^-] &= 2.1 < 0 \\ (\log K_{2, \text{OH}} \approx \log K_{1, \text{OH}}) & \\ \therefore [\text{Co}(\text{OH})_2] &< [\text{Co}(\text{OH})^+] < [\text{Co}^{2+}] \text{ at pH 8.0} \end{aligned}$$

一方海水中には Cl^- , SO_4^{2-} などの陰イオンが存在するので, これらの配位子との反応を同様に錯安定度定数 ($\log K_1: \text{OH}-\text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{Cl}^- \rightarrow \text{Co}_s^{2-}$)²⁴⁾ とそれらの濃度²⁴⁾から (1.3) 式を用いて計算すると



従って pH 8.0 の海水中では陽イオン種としては Co^{2+} , $\text{Co}(\text{OH})^+$, CoCl^+ などであり溶存の中性種としては CoSO_4 が卓越種であると思われ, このことは高電圧沝紙電気泳動分離とその中性分画の溶出物の赤外分析からも CoSO_4 の生成が確認されている³²⁾。

さらに電気泳動において, 泳動帯が陰極側に広がりをしめしていたのが, エイジング経過中に見かけの泳動度の異なる 2 つの陽イオン種のピークがみとめられたことは, その陽イオン種の荷電状態は必ずしも Co^{2+} の単一状態ではなく, 上記に示したように海水中における 2 価コバルトの加水分解生成種も含めて不安定な錯体の存在によるものと考えられる。

エイジングの間に実験容器壁へ吸着した放射性核種の割合を補正することはその系における放射性核種の収支を照合するのに必要である。

一つのイオン交換吸着体とみなされるガラス表面への吸着はイオン形の放射性核種の一つのしるしである。しかしながら容器表面の荷電状態と反対の電荷を持ったコロイドの吸着もあるという可能性は除外することはできない。従って容器へ吸着した放射性核種の分画が溶液体中で, もともとどのような物理形で存在したものに属するかはわからないが, 海水中で ^{60}Co はそのほとんどが溶存性で存在し, 容器壁への吸着は数%以下であったことは上述した Fukai ら²⁹⁾ の報告と同様であった。

3 ^{106}Ru の存在形態

放射性ルテニウムについては, その化学的挙動の複雑性と核燃料再処理廃液中での存在比が大きいこと, また海藻, 魚貝類などの海産生物による濃縮が高いことなどから廃液の沿岸放出において問題となる放射性核種としてその物理化学的挙動については多くの研究がなされている^{4~6,33~35)}。

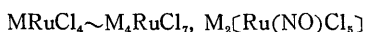
ルテニウム元素は 0 から 8 価までの全ての原子価をとりうるので化学的に極めて複雑な化合物をつくり, 水溶液系において数多くの化学種が常に共存していると言われている³⁵⁾。

下記はクロロ錯体ならびにニトロシル錯体の代表的な化学種である³⁶⁾。

Types of chloro complexes

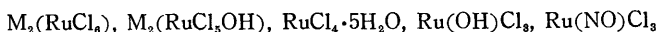
Ru(III) :

General formula



Ru(IV) :

Formula



Chlorides



Types of nitrosyl complexes

Nitrosylruthenium radical : RuNO(III)

Ligand : nitrate($-NO_3^-$)

nitro($-NO_2^-$), nitrito($-ONO^-$)

hydroxyo($-OH^-$)

aquo($-H_2O$)

chloro($-Cl^-$)

Nitrato nitrosylruthenium complexes : General formula $RuNO(NO_3)_X(OH)_Y(H_2O)_Z$
 $X+Y+Z=5$

Nitro nitrosylruthenium complexes : General formula $RuNO(NO_2)_X(NO_3)_Y(OH)_{3-X-Y}(H_2O)$
 $X \geq 1, X+Y=3$

Chloro nitrosylruthenium complexes : Trichloro nitrosylruthenium $[RuNOCl_3(OH)H_2O]^-$
 Tetrachloro nitrosylruthenium $[RuNOCl_4OH]^-$
 Pentachloro nitrosylruthenium $[RuNOCl_5]^-$

Polynuclear species : $RuNO \cdot NO_3 \cdot OH \cdot H_2O < \begin{smallmatrix} OH \\ | \\ OH \end{smallmatrix} > RuNO(OH)_2H_2O$
 from hydrolysis of nitrato complexes

一方、海水中の非放射性ルテニウムは、 $7 \times 10^{-4} \mu g/l$ のオーダーと報告⁸⁷⁾されているが、その化学形態についての知見は得られていない。

英国のウィンズケール原子力施設からの放出廃液中の¹⁰⁶Ruの物理化学的状態は、固形物として $55 \pm 10\%$ 、コロイド状として $7 \pm 3\%$ 、溶解しているものが $38 \pm 10\%$ で、溶解している¹⁰⁶Ruのうち陰イオンが $51.2 \pm 5.1\%$ 、陽イオンが $13.0 \pm 1.4\%$ 、中性のものが $45.8 \pm 5.3\%$ と報告されている⁸⁸⁾。粒子状の¹⁰⁶Ruは共存する水酸化鉄とほとんど不可逆的に結合しており、一方、溶解している化学種はニトロシルルテニウムの各種錯体でかなり安定に存在するものと推察されている⁸⁹⁾。

本実験結果からも電気透析法によって、もとの形がクロロ錯体である¹⁰⁶Ruは海水中において主として陰イオンおよび電気的中性種から成り、陽イオン種はむしろ少なかった。そして海水中でのエイジングによる変化は比較的少なく、イオン形あるいはコロイド形を

含めて、25日目におけるそれらの割合は陰イオン種が22%、陽イオン種が9%、中性のものが54%、さらにガラス器壁に吸着されたものは16%であった。

濾紙電気泳動法においてもクロロ錯体の場合、海水中でかなり経過した時の結果では陰イオン種約38%、陽イオン種約14%そして中性のものは約50%であり、電気透析法の結果とはほぼ同様な傾向を示した。

これら結果は前記の原子力施設からの放出廃液中で、溶解している¹⁰⁶Ruの存在割合と類似した値である。

核燃料再処理廃液ではニトロシルルテニウムのニトラトおよびニトロ錯体などがルテニウムの主な化学種であるが、Jones⁸⁰⁾はニトロシルルテニウムニトラト錯体は海水中でニトロシルルテニウムクロロ錯体に変化して行くと報告している。これらニトロシルルテニウム錯体は海水中で最終的には同様な挙動を示すと言われるが、Belotら⁴⁰⁾の報告ではニトロシルルテニウムのニトラト錯体およびニトロ錯体の両方が存在する

溶液を海水中に入れた場合、ニトラト錯体はかなり急速にコロイド状態のものになりやすく、海底沈積物に比較的すみやかに捕捉される。

一方、ニトロ錯体、特にジニトロ錯体は可溶性ルテニウムとして存在し、またこれは共存物質に吸着されにくいと報告⁴¹⁾されている。

さらに、酸素橋により連結された複核錯体は核燃料再処理過程で RuO_4 と NO との反応によっても作られると言われ、その組成式および化学式はそれぞれ $\text{Ru}_2\text{N}_6\text{O}_{13}$ および $[\text{RuO}_2(\text{NO})_2\text{NO}_3]_2\text{O}$ で与えられる^{38),42)}。この複核錯体はきわめて不安であるが、中性溶液中での分解生成物の単離等については石山らに⁴³⁾ よって報告されている。

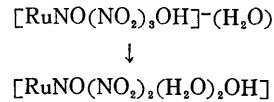
本実験におけるニトロシルルテニウムのニトロ、ニトラトおよび複核の各錯体の調製原液を沓紙電気泳動法によって調べた結果、各錯体の化学形によってその存在状態に特長がみられ、ニトロシルルテニウムニトロ錯体ではほとんどが陰イオン種 (97%) として存在し、ニトラト錯体は原点に残留する中性種および陽イオン種はそれぞれ約45%、陰イオン種は約10%であった。複核錯体では陽イオン種81%、陰イオン種4%そして中性種が15%であった。海水投入後 (38日目) においてこれらの存在割合はニトロ錯体の場合、そのほとんどが溶存性で陰イオンに荷電されており、ニトラト錯体は原点への残留傾向から沓紙への吸着性がみられたが、陰・陽イオン種でも存在し、複核錯体においては上述したニトラト錯体とほぼ同様な傾向であった。

ニトロシルルテニウムニトラト錯体あるいはニトロシルルテニウムニトロ錯体にしても実際の核燃料再処理廃液中では単一なものではなく共存物質や時間経過によりそれぞれ挙動の異なるトリニトラト、ジニトラト、モノニトラトあるいはジニトロ、モノニトロ錯体がいりいろな割合で混合しているし、この他にも錯塩でない RuNO^{3+} イオンや $(\text{Ru}-\text{O}-\text{Ru})$ のような複核錯体の存在も知られているが、これら個々の化学種の環境水中での化学的挙動について未だほとんど知られていないのが実情である。

ペーパークロマトグラフ法はニトロシルルテニウム錯体の水溶液中における化学種を比較的簡便に推定することのできる有用な方法として利用されている。

そこで Fletcher ら⁷⁾ の方法で調製したニトロ錯体、ニトラト錯体さらに複核錯体の調製原液をペーパークロマトグラフ法によって調べ、Wain ら⁸⁾ の示す文献値によって分類するとともに、これら錯体の海水

中投入後のエイジングによってどのような物理化学的挙動を示すか検討した結果、ニトロ錯体では調製原液中にかなりの割合で存在していたトリニトロなどの高次ニトロ錯体がエイジングとともに減少し、ジニトロ錯体が増加した。このことは次式に示されるように海水中で加水分解を受けたものと思われる。

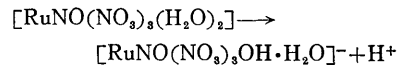


モノニトラトおよび非錯体種は調製原液中での割合は少なかったが、また海水投入後でもほとんど変化はみられなかった。しかし海水中では $\text{RuNO}(\text{OH})_2^{2+}$ 、 $[\text{RuNO}(\text{OH})_3]$ などの水酸化ニトロシルルテニウムと平衡状態で存在している可能性もあるものと思われる。

ニトラト錯体および複核錯体の場合、調製原液中で $\text{Rf} \leq 0.2$ 以下の分面の割合が多く、 $\text{Rf} 0.2 \sim 1.0$ の分面はそれぞれ約23%および約38%であった。

これら高次のニトラト錯体および複核錯体はいずれも海水中で加水分解され低次の錯体、あるいは錯体を形成しない化学種 (RuNO^{3+}) で存在することがみとめられた。

海水中のエイジングによって高次ニトラト錯体は減少し、上述した沓紙泳動結果において吸着性に富んだニトラト錯体が陰イオン種の増加を示したのは、まず高次ニトラト錯体のプロトンが移動して、陰イオン錯体が次式により生成され、さらに加水分解が進行して、低次ニトラト錯体になるものと思われる。



そしてこのような陰イオン種の生成にもかかわらず、ペーパークロマトグラフ法で $\text{Rf} < 0.2$ の分面が多かったのは展開液 (MIPK) 中に含まれる HNO_3 によって沓紙の陰荷電がおさえられたことによるものではないかと思われる。

4 ^{144}Ce の存在形態

放射性のセリウムは核燃料再処理廃液に含まれ、いろいろな水棲生物中、特に海藻や魚貝類の内臓に高濃縮で見出される主な放射性汚染源であり、重要な放射性核種の一つとして知られている。海水中の ^{144}Ce の物理化学的状態はいろいろな方法によって研究されている^{39),40),44)}。これらの研究結果から海水中の ^{144}Ce

は加水分解種あるいは粒子形成をしめすことが示唆されている。

セリウムはランタノイド元素の一つで3価と4価の原子価をとるが、水溶液中では3価のセリウムはpH6付近から、4価のものはpH3付近から加水分解を起こすと言われており⁴⁴⁾、通常pH8前後の海水中では当然Ce³⁺イオンもCe⁴⁺イオンも加水分解していると考えられている⁴⁴⁾。

平野ら⁴⁴⁾はCe³⁺として海水中に導入されたセリウムは加水分解され、Ce(OH)³⁻ⁿ (n≤3) で表わされる化学種として存在するが、懸濁物のない海水中ではかなり長時間溶存性のイオンとして存在することをしめしている。

電気透析法による実験結果から海水中において、はじめ陽荷電の¹⁴⁴Ceは減少し、エイジングとともに電気的中性種が増加し、3日間のエイジングの後には時間とともに陰荷電種が増加した。このことはエイジングとともに加水分解と錯体形成（例えば錯体安定度定数⁴⁵⁾からはサルファート錯体）によって電気的中性種および陰荷電種が形成されたものと思われる。

しかし、存在する加水分解種は吸着性が大きく、透析に用いたイオン交換膜のオートラジオグラムの観察結果から荷電種もイオン交換膜に吸着され、大部分が非透析性のものでコロイド状および粒子状種であった。

沱紙電気泳動法の結果では¹⁴⁴Ceは0.01N HClの原液中では約50%が陽イオン種を示したが、海水中では95%以上が原点に強く残留し、吸着性の大きいことをしめしていた。

以上のように本実験では電気透析法および沱紙電気泳動法によって海水中での放射性核種の物理化学的状態を追究してきたが、これら両法には一長一短があり、セリウムのように吸着性のある放射性核種の荷電の符号の判定には沱紙電気泳動法よりもイオン交換膜を用いた電気透析法による分画の方が適していた。

さらに電気透析法の利点は中性分画をかなり効率よく回収できる点にあるが、またその欠点は交換容量が大きい分だけ実験時の海水pH変動が大きいことである。

なお、沱紙電気泳動法においては泳動帯の相異により、ある程度の物理化学形の数および化学種の特性を知ることが可能であった。

V 要 約

原子力発電所の冷却廃水あるいは核燃料再処理廃液中に含まれ環境水圏、特に海水中に導入されて、放射生態学上の見地から重要視されている放射性コバルト、放射性ルテニウムおよび放射性セリウムなどの放射性核種の挙動を物理化学的な面から追求するため、⁶⁰Co、¹⁰⁶Ru（ニトロシルニトロ錯体、ニトロシルニトラ錯体、ニトロシル複核錯体ならびにクロロ錯体）および¹⁴⁴Ceなどの放射性核種について、海水中における時間経過（エイジング）による物理化学形の変化をイオン交換膜を通した電気透析法、あるいは一次元高電圧沱紙電気泳動法により検討するとともにニトロシルルテニウム錯体についてはペーパークロマトグラフ法によっても研究し次の結果を得た。

1. ⁶⁰Coは海水中において、当初はそのほとんどが陽イオン種をしめしていたが、時間経過とともに電気的中性種の存在もまたみとめられた。このことはエイジングとともに海水中のコバルトの加水分解によるハイドロオキシ錯体の生成とともにまた海水中に存在する陰イオン、特にSO₄²⁻と結合した電気的中性のイオン対(CoSO₄)の生成によるものと思われる。

2. もとの形がクロロ錯体である¹⁰⁶Ruは海水中において主として陰イオンおよび電気的中性種から成り、陽イオン種はむしろ少なかった。しかし、電荷をもっているものもコロイド状あるいは粒子状で存在するものが多かった。

イオン形あるいはコロイド形などを含めて、25日目におけるそれらの割合は、陰イオン種が22%、陽イオン種が9%、中性のものが54%さらにガラス器壁に吸着されたものは16%であった。沱紙電気泳動法においても海水中でかなり経過した時（57日目）の結果では電気透析法による結果とほぼ同様な傾向を示した。

ニトロシルルテニウムのニトロ、ニトラトおよび複核の各錯体の調製原液を沱紙電気泳動法によって調べた結果、各錯体の化学形によってその存在状態に特長がみられたが、海水投入後においてもそれぞれ異った挙動をしめした。すなわち海水中38日目においてニトラ錯体はそのほとんどが溶存性で陰イオン種として存在しており、ニトラト錯体は沱紙への吸着性がみられたが、陰・陽イオン種でも存在し、複核錯体体においては上述したニトラト錯体とほぼ同様な傾向であった。

さらにこれらの錯体をペーパークロマトグラフ法に

よって検討した結果、ニトロ錯体では調製原液中にかなりの割合で存在していたトリニトロなどの高次ニトロ錯体がエイジングとともに減少し、ジニトロ錯体が増加した。

しかし、モノニトラトおよび非錯体種の分画は調製原液中での割合は少なかったが、また海水投入後でもあまり変化はみられなかった。

ニトラト錯体および複核錯体の場合、調製原液中で存在した高次のニトラト錯体および複核錯体はいずれも海水中で加水分解され低次の錯体、あるいは非錯体種で存在することが認められた。

3. ^{144}Ce について電気透析法によって調べた結果、海水中においても当初陽イオン種をしめしていたが時間経過とともに電気的中性種および陰荷電種がつくられ、またコロイド状あるいは粒子状で非透析性、吸着性をしめすものが多かった。

このことはエイジングとともに加水分解と錯体形成によって電気的中性種、次いで陰荷電種（例えばサルファト錯体）が形成されたものと思われる。

しかし、存在する加水分解種は吸着性が大きく、沓紙電気泳動法の結果においては沓紙の原点に強く残留し、セリウムのような吸着性のある放射性核種の電荷の符号の判定には、沓紙電気泳動法よりもイオン交換膜を用いた電気透析法による分画の方が適していた。

参 考 文 献

- 1) 重松恒信：生産と技術，**21**，3 (1968)
- 2) 重松恒信：日本海水学会誌，**21**，221 (1968)
- 3) Robertson, D. E.: Marine Radioecology (Proc. of the Second ENEA Seminar, Hamburg.), 21 (1971)
- 4) Ishikawa, M., Sumiya, M., et al.: In "Radioactive Contamination of the Marine Environment", 359, IAEA-SM-158/22, IAEA, (1973)
- 5) Ishikawa, M., Pučar, Z.: J. Radionucl. Chem., **14**, 53 (1973)
- 6) Kečkeš, S., Pučar, Z. et al.: Int. J. Oceanol. and Limnol., **1**, 246 (1967)
- 7) Fletcher, J. M., Jenkins, I. M., et al.: J. Inorg. Nucl. Chem., **1**, 378 (1955)
- 8) Wain, A. G., Brown, P. G. M., Fletcher, J. M.: J. Inorg. Nucl. Chem., **12**, 346 (1959)
- 9) 田島 栄：電気化学通論，共立出版KK，165，(1970)
- 10) 小坂勇次郎，清水 博：イオン交換膜，共立出版KK，(1963)
- 11) 木曾義之：ゾーン電気泳動，南江堂，(1972)
- 12) 木曾義之：化学の領域，**23**，No. 2, 45 (1969)
- 13) 木曾義之：化学の領域，**23**，No. 3, 51 (1969)
- 14) 柴田村治：ペーパークロマトグラフ法の実際，共立出版KK，(1963)
- 15) Honda, Y., Kimura, Y., et al.: RADIOISOTOPES, **21**, 269 (1972)
- 16) 木村雄一郎，本田嘉秀他：日本原子力学会，昭和49年年会要旨集，第Ⅱ分冊，20 (1974)
- 17) 本田嘉秀，木村雄一郎他：日本放射線影響学会，第17回大会講演要旨集，2C1 (1974)
- 18) Sillén, L. G., (脇博彦訳)，：化学の領域，増刊号84，71~84 (1968)
- 19) Starke, L. E.: 放射化学の基礎，市川富士夫他訳，南江堂，14~118 (1962)
- 20) Riley, J. P., Skirrow, G. (eds), Chemical Oceanography 2 nd Edition, Ch. 3. 183~189 (1975)
- 21) 本田嘉秀：Isotope news, 11, 12~13 (1974)
- 22) 本田嘉秀：海のラジオエコロジー（第一回）報文集，NIRS-M-10，放射線医学総合研究所，27~35 (1975)
- 23) 木曾義之：化学の領域，**28**，48 (1974)
- 24) Stumm, W., Brauner, P. A.: Chemical Oceanography (Riley, J. P. and Skirrow, G. eds) 2 nd Edition, Vol. 1, Ch. 3 173~239 (1975)
- 25) 堀部純男：海洋化学基礎講座10，東海大学出版会 (1970)
- 26) 青山 勲：生態系における放射性物質の挙動に関する基礎的研究，京都大学工学部学位論文(1976)
- 27) Lowman, F. G., Ting, R. Y.: Radioactive Contamination of the Marine Environment, 369 (IAEA-SM-158/23), IAEA, Vienna (1973)
- 28) Robertson, D. E.: Marine Radioecology, 21, OECD, ENEA, Paris (1971)
- 29) Fukai, R., Huynh-ngoc, L.: Radioactivity in the Sea, IAEA, Publication No. 22 (1966)
- 30) Marazovič, Lj., Pučar, Z.: J. Chromatogr. **27**, 450 (1967)
- 31) Marazovič, Lj., Pučar, Z.: Croatica Chemica Acta, **38**, 183 (1966)
- 32) Honda, Y., Kimura, Y.: J. Faculty of Science and Technology, Kinki Univ., **13**, 171~175 (1978)
- 33) 甲田善生，星野忠也，渡利一夫，岩島 清，寺田

木村他：海水中における放射性核種の物理化学的挙動

- 喜久雄, 山根 登, 石川昌史, 敦賀花人, 木曾義之, 三木瑛一, 石森達二郎：化学の領域, Vol. 28, No. 3~6, (1974)
- 34) 渡利一夫, 星野忠也, 木下 睦, 岩島 清, 本田嘉秀：日本原子力学会誌, Vol. 18, No. 6, 336~345 (1976)
- 35) 石川昌史：放射線科学(放射線医学総合研究所), **18** (10), 187~192 (1975)
- 36) Story, A. H., Gloyna, E. F.: ORO-620, Health and Safety (TID-4500, 32nd, Ed.), USAEC (1963)
- 37) Dixon, B. W., Slowey, J. F., Hood, D. W.: TID-23295, Sec. 3: Nucl. Sci. Abst., 20, 43086 (1966)
- 38) Wilson, P. D.: PG-Rep.-819(w), (1968)
- 39) Jones, R. E.: *Limmol. Oceanogr.*, **5**, 312 (1963)
- 40) Belot, Y., Pignon, N.: *Health Phys.*, **15**, 443 (1968)
- 41) 岩島 清：第3回原子力安全研究総合発表会(原子力安全研究協会)一講演・研究発表予稿集一, 53~54 (1970)
- 42) Martin, F. S., et al.: *J. Chem. Soc.* 76 (1959)
- 43) 石山稔雄, 松村 隆：RADIOISOTOPES, **20**, No. 8, 367 (1971)
- 44) 平野茂樹：海洋放射能調査報告書, NIRS-R-3, 23. 放射線医学総合研究所 (1974)
- 45) Sillen, L. G.: *Stability Constants of Metal-Ion Complexes*, Supplement No. 1, Part 1, The Chemical Society, Burlington House (1971)