

## 淡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 Fresh Water

Yuichiro KIMURA\* Yoshihiro OGAWA\*

Yoshihide HONDA\* and Kosuke KATSURAYAMA\*\*

(Received November 14, 1980)

In order to elucidate the physico-chemical behavior of the radionuclides such as  $^{60}\text{Co}$ ,  $^{106}\text{Ru}$  and  $^{144}\text{Ce}$  in fresh water, the effects of aging of the radionuclides in fresh water on their physico-chemical states were studied by high-voltage paper electrophoresis, and were also investigated by paper chromatography for nitrosylruthenium complexes.

$^{60}\text{Co}$  showed not only cationic species, but also electroneutral species with aging in fresh water.  $^{106}\text{Ru}$  in the original form of chloro complexes showed relatively a large number of well-defined species, with aging in fresh water, the negatively charged forms decreased slowly with changing of electroneutral forms.  $^{106}\text{Ru}$  in the binuclear complexes of nitrosylruthenium was separated into four anionic, one neutral and one cationic species. The cationic fraction decreased with increasing anionic and with changing neutral. By paper chromatographic separation, about 90% of Ru appeared with  $R_f \leq 0.2$  corresponding to lower nitrate, nitro and uncomplexed species.  $^{106}\text{Ru}$  in the nitrate complexes was separated into two anionic, one neutral and one cationic species. The cationic fraction decreased with changing both neutral and anionic. More than 95% of Ru appeared with  $R_f \leq 0.2$ .  $^{106}\text{Ru}$  in the nitro complexes was separated into more than several anionic, one neutral and cationic species. The dinitro species with  $R_f \geq 0.8$  decreased with increasing mono- and nonnitro species with  $R_f \leq 0.2$ .  $^{144}\text{Ce}$  in the original dilute HCl solution showed initially cationic species. However, the electroneutral species was formed with aging in fresh water. Colloidal or particulate and more or less adsorbable species of  $^{144}\text{Ce}$  were also found.

### KEYWORDS

Fresh Water Radioecology, Physico-chemical States of Radionuclides, Radlocobalt, Radioruthenium, Nitrosylruthenium Complexes, High-Voltage Paper Electrophoresis, Paper Chromatography.

### I 緒 言

わが国における原子力施設（原子力発電所，核燃料

再処理施設など）は海岸近くに設置あるいは計画されていることが多く，海洋の放射能汚染と海産生物による放射性核種の濃縮について活発な研究が行われているが，淡水域の放射性核種の挙動および生物濃縮についての研究報告は少ない。しかし諸外国では原子力施設が内陸に設置されている場合がかなりあり，大型の河川を利用して原子炉の冷却水などを取廃水するもの

\* 理工学部原子炉工学科

\*\* 京都大学原子炉実験所

が多数ある。

一例としてアメリカのハンフォード原子力施設からの廃液はコロンビア河へ放出されており、この河川中の生物には多量の放射性核種が蓄積されていることはよく知られている<sup>19)</sup>。またイギリスのテムズ川はロンドン地域の水源地であるが、この流域には種々な原子力施設があり、そこからの廃液によって他の河川水中の放射能濃度よりも高いことが調べられている<sup>20)</sup>。

核爆発実験に由来するフォールアウトは海水域におけると同様に、河川、湖沼の淡水域中にも存在し、海洋ほど莫大な水量がなく希釈効果が少ないためその放射能濃度は海水中より高いことが報告されている<sup>21)</sup>。

海洋の場合、その化学組成は比較的一定しているため生体濃縮を論ずる場合、同種の高産生物では、世界各地の外洋で測った濃縮係数にあまり大きな差は見られないが、河口域や特別な水域で塩分濃度が低いところなどでは濃縮係数に差が見られると言われている<sup>22)</sup>。

淡水域の場合は、河川により湖沼によって pH、化学組成、水の循環速度など非常に広い幅の差異があり、濃縮係数はこれらの条件で左右されるため淡水生物の濃縮係数を論じる場合には注意が必要である<sup>23)</sup>。

すなわち、淡水域は海洋域と異なり時と場所によりその陸水化学的諸性状が大きく変化することから、淡水中での放射性核種の存在状態もまた海水中と異なるものがあると推測される。

そこで本報においては水圏中における放射性核種の物理化学的挙動と生体濃縮に関する研究の一環として、河川水中に導入された放射性コバルト、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河川水中における経過時間（エイジング）による物理化学的形態の変化を主として、ろ紙電気泳動法あるいはペーパークロマトグラフ法などによって検討し、前論文で述べた海水中での挙動と比較考察した。

## II 実験方法

### 1 実験材料

#### (1) 河川水

河川水は滋賀県鹿が井養鱒場で採取したものを使用し、その陸水学的諸性状を第1表に示した。pHは7.8で、アルカリ度、Na、K、Ca、Cl値は表に示すとおりであるが、全溶存固形分は114.7 ppmでその内訳は無機成分が約70%、有機成分が約30%であり、電気伝導度は30℃で241  $\mu\text{mho/cm}$ であった。

**Table 1** Limnological characteristics of the fresh water

Tested item	Mean value
Temperature	11±1°C
pH	7.8
Alkalinity	30.3 ppm
Na	2.6 ppm
K	0.2 ppm
Ca	25 ppm
Cl <sup>-</sup>	9.6 ppm
Total dissolved solids	114.7 ppm
Residue after ignition (inorganic)	79.9 ppm
Dissolved organic matter (loss on ashing)	34.8 ppm
Total suspended matter	1.8 ppm
Electrical conductivity	241 $\mu\text{mho/cm}$

#### (2) 放射性核種および試料溶液（試験淡水）の調整保存

使用した放射性核種は前論文と同様に<sup>60</sup>Co( $\text{CoCl}_2$ )、<sup>106</sup>Ru( $\text{RuCl}_3$ ) および <sup>144</sup>Ce( $\text{CeCl}_3$ ) で、ニトロシルルテニウムの各錯体は <sup>106</sup>Ru-クロロ錯体から Fletcherら<sup>24)</sup>の方法に準じて調整した。これらの調整原液をそれぞれミリポアフィルター HAWP（孔径0.45  $\mu\text{m}$ ）で濾過した河川水中に添加し、静置あるいは空気流量率約100 ml/min. で連続通気を行ない、一定温度（約10±5℃）の恒温器中で保存した。

これら保存試験溶液（試験淡水）を経時的に採取し、一次元高圧ろ紙電気泳動法あるいはペーパークロマトグラフ法によって、それらの物理化学的挙動を検討した。

## 2 実験装置および方法

### (1) 高電圧ろ紙電気泳動法

一次元高電圧ろ紙電気泳動装置ならびに泳動条件等は前論文に記載のとおりである。

### (2) ペーパークロマトグラフ法

前論文と同様の方法で行ない、得られた Rf 値から Wainら<sup>25)</sup>の報告に従って分類した。

## III 実験結果

### 1 高電圧ろ紙電気泳動法による検討<sup>19)</sup>

<sup>60</sup>Co、<sup>106</sup>Ru（クロロ錯体）および <sup>144</sup>Ce などの放射

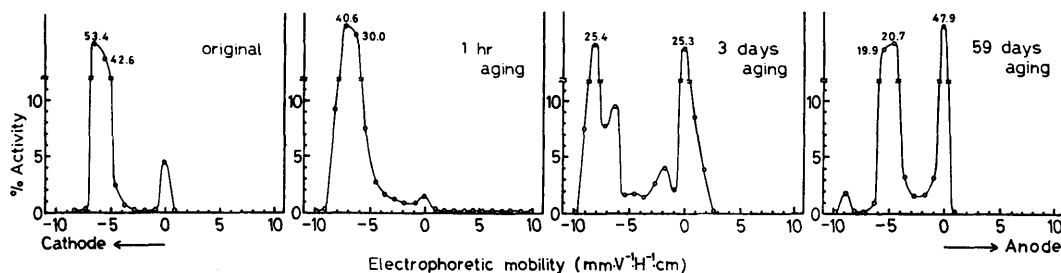
性核種について、淡水中でのエイジングによる存在状態の変化を一次元高電圧汚紙電気泳動法によって検討するため、各放射性核種の調整原液および静置条件下で保存した各試験淡水を経時的に採取し、その泳動挙動を調べた結果は第2表および第1～4図に示すとおりである。

(1)  $^{60}\text{Co}$  のエイジングによる泳動挙動の変化

第1図は  $^{60}\text{Co}$  の希薄塩酸溶液の調整原液および淡水中における泳動挙動の変化を示したもので、横軸は原点を中心にして⊕極及び⊖極側への見かけの電気移動度を、縦軸はそれぞれの分面の放射能%を汚紙に塗布した放射能を100%にして表わしたものである。

**Table 2** Fractions of different forms of radionuclides in fresh-water  
(Paper electrophoretic separation)

Time	Form RI	Charged		Electroneutral (Remaining at starting zone)
		Cationic	Anionic	
0 hour (original)	$^{60}\text{Co}$	0.96	0.00	0.04
	$^{106}\text{Ru-nitro}$	0.02	0.91	0.07
	$^{106}\text{Ru-nitrato}$	0.14	0.09	0.77
	$^{106}\text{Ru-binuclear}$	0.69	0.24	0.17
	$^{106}\text{Ru-chloro}$	0.06	0.72	0.22
	$^{144}\text{Ce}$	0.46	0.01	0.53
1 hour	$^{60}\text{Co}$	0.96	0.02	0.02
	$^{106}\text{Ru-nitro}$	0.04	0.88	0.08
	$^{106}\text{Ru-nitrato}$	0.04	0.13	0.83
	$^{106}\text{Ru-binuclear}$	0.08	0.50	0.42
	$^{106}\text{Ru-chloro}$	0.08	0.18	0.74
	$^{144}\text{Ce}$	0.00	0.01	0.99
3 days	$^{60}\text{Co}$	0.63	0.12	0.25
	$^{106}\text{Ru-nitro}$	0.03	0.91	0.06
	$^{106}\text{Ru-nitrato}$	0.02	0.12	0.86
	$^{106}\text{Ru-binuclear}$	0.05	0.60	0.35
	$^{106}\text{Ru-chloro}$	0.02	0.11	0.87
	$^{144}\text{Ce}$	0.00	0.02	0.98
25-59 days	$^{60}\text{Co}$	0.52	0.00	0.48
	$^{106}\text{Ru-nitro}$	0.04	0.88	0.08
	$^{106}\text{Ru-nitrato}$	0.03	0.22	0.75
	$^{106}\text{Ru-binuclear}$	0.06	0.73	0.21
	$^{106}\text{Ru-chloro}$	0.03	0.33	0.64
	$^{144}\text{Ce}$	0.04	0.02	0.94



**Fig. 1** Electrophoretic patterns of  $^{60}\text{Co}$  in fresh water medium (static condition)

$^{60}\text{Co}$  の調整原液では 95 % 以上が陽イオン種でしかも比較的はっきりした分布を示し、原点にはわずか数 % が残留したにすぎなかった。淡水投入直後（1 時間後）では、やはり約 90% 以上が陽イオン種であったが、調整原液にくらべて幅の広い泳動帯であり、さらに陽極側に泳動される少量の陰イオン種の存在も見られた。3 日目には陰極側に泳動する陽イオン種は泳動度の異なる 3 つのピークとして認められるとともに原点に残留する中性種の割合が多くなっていった。これらの中性種はエイジングとともにさらに増加する傾向を示し、59 日目には約 50% を占めるにいたった。

(2)  $^{106}\text{Ru}$ -クロロ錯体のエイジングによる泳動挙動の変化

$^{106}\text{Ru}$ -クロロ錯体の泳動結果は第 2 図に示すとおり、調整原液は陰イオン種が 70% でしかも比較的はっきりした分布を示している。さらに原点に残留する中性種が約 20%、陽イオン種は約 6% であったが、淡水投入直後（1 時間後）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再び陰イオン種の割合の増加がみられた。しかしながらこれらの陰イオン種はいずれも調整原液にくらべて幅の広い泳動帯を示した。

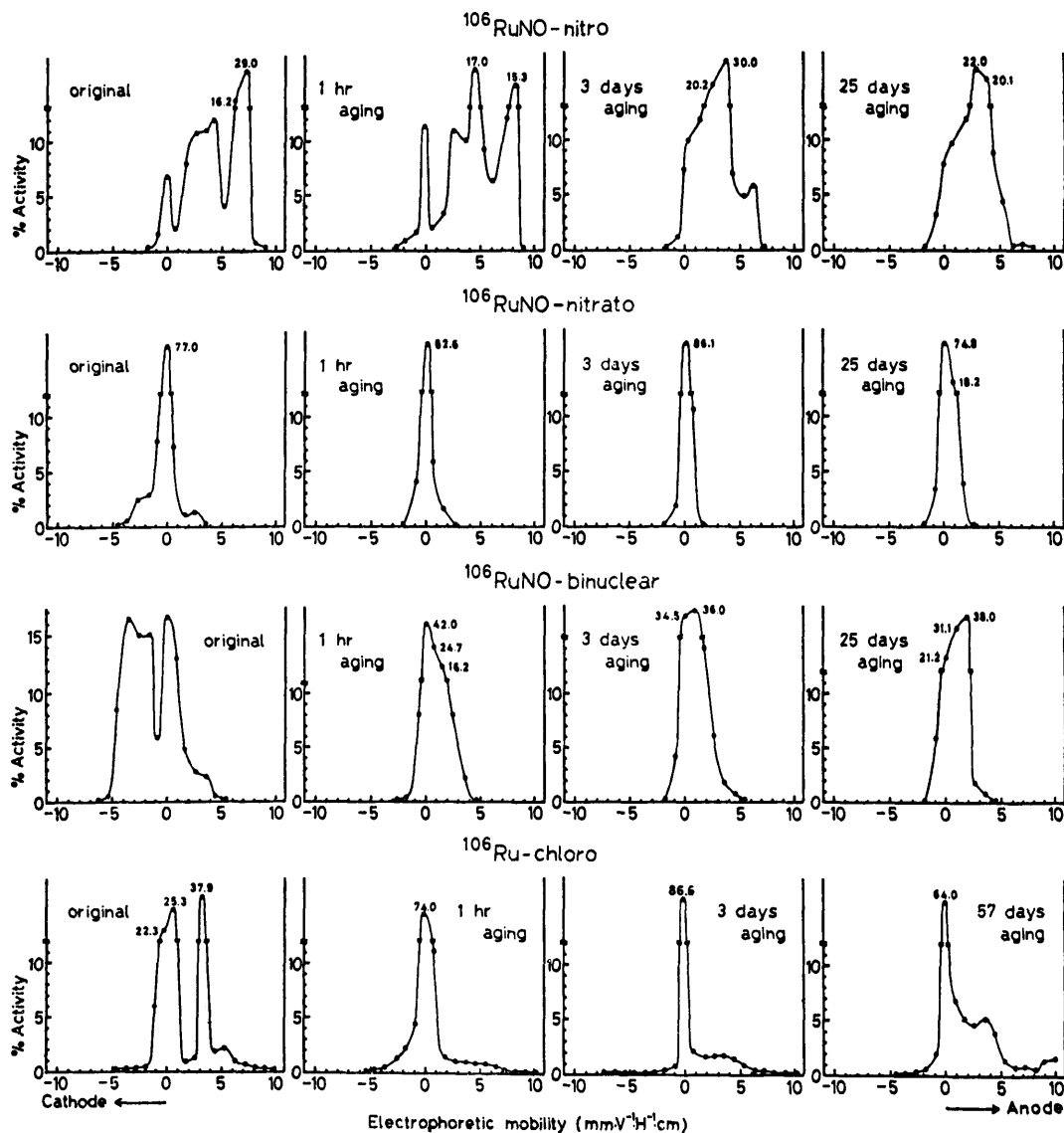


Fig. 2 Electrophoretic patterns of  $^{106}\text{Ru}$  complexes in fresh water medium

(3) 化学形の異なる  $^{106}\text{Ru}$ -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 100 ml/min の空気流量率による連続通気条件で保存したニトロシルルテニウム ( $\text{RuNO}$ ) のニトロ、ニトラトおよび複核の各錯体の淡水試料溶液の泳動挙動における経時的变化を第 2 図および第 2 表に示した。

なお、写真 1 はそのオートラジオグラムである。

ニトロ錯体の電気泳動パターンでは調整原液中で約 90% が陰イオン種であり、見かけの泳動度が  $5 \text{ mm} \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{cm}$  以上のところに比較的はっきりした泳動帯を示している。淡水投入直後ではその泳動パターンはほとんど変らなかったが、3 日目以後では泳動度が

$5 \text{ mm} \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{cm}$  以上の分画は減少して泳動度の小さい陰イオン種が増加した。

ニトラト錯体の場合、希硝酸溶液の調整原液中では約 77% が中性種であったが、陰イオン種および陽イオン種にもそれぞれ 9% および 14% の割合で存在していた。

淡水中でもそのほとんどは中性種であったが、陽イオン種は経時的に減少しそれとともに陰イオン種が増加する傾向が見られた。そして淡水中で存在する陰イオン種および陽イオン種はともに調整原液中にくらべてそれらの泳動度は小さい分画であった。

複核錯体においては、調整原液中に存在した陽イオン種は淡水中で 1 時間後にすでに減少し、中性種と

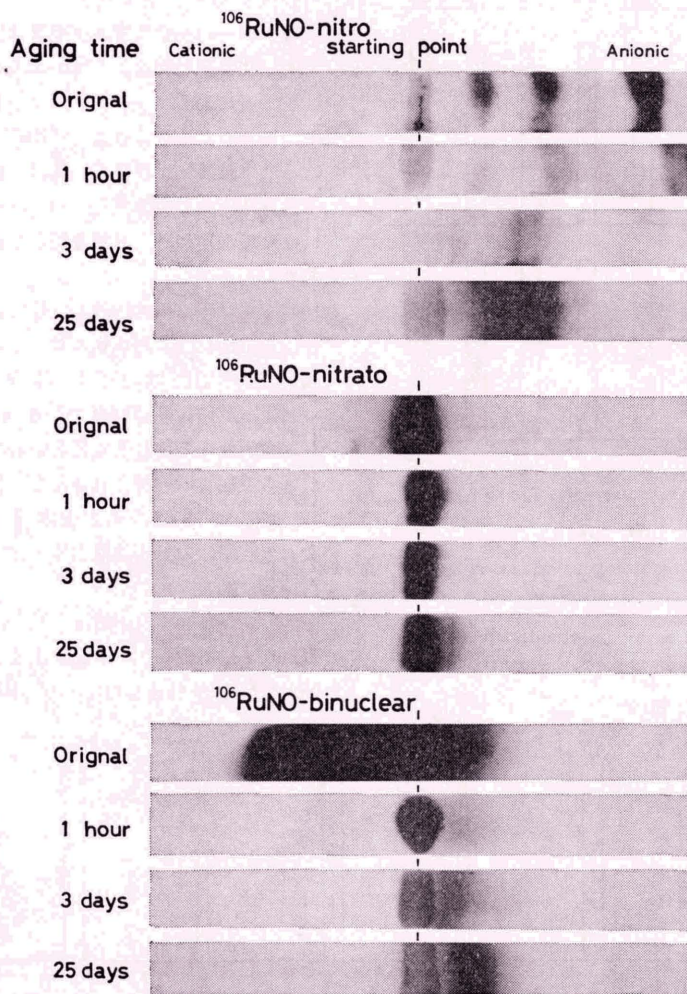


Plate 1 Autoradiograms of paper electrophoretic patterns of Ru-complexes in fresh water

もに陰イオン種が増加した。しかしエイジング経過日数にともなって中性種も減少し、さらに陰イオン種が増加した。これら陰イオン種の増加は主として泳動度の小さい ( $u' < 3 \text{ mm} \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{cm}$ ) 分面によるものであった。

第3図は3種類のニトロシルルテニウム錯体の淡水中における陰イオン種、陽イオン種および中性種の割合の変化をまとめたものである。すなわち淡水中での

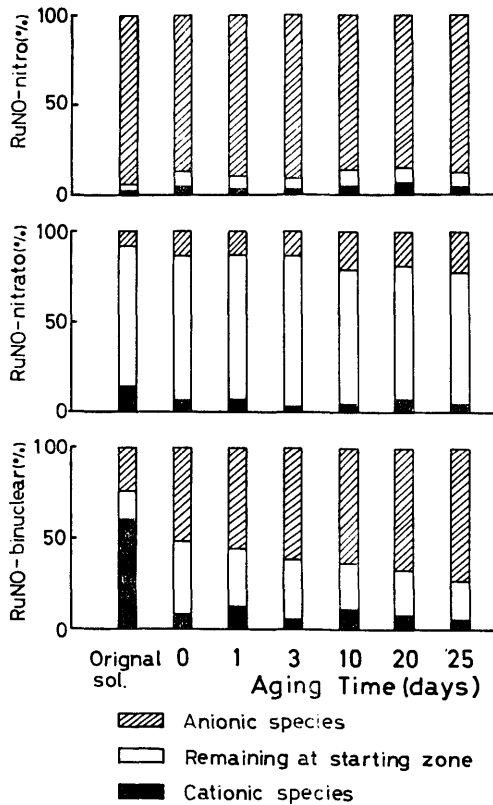


Fig. 3 Effect of aging on the distribution of  $^{106}\text{RuNO}$ -complexes in fresh water medium

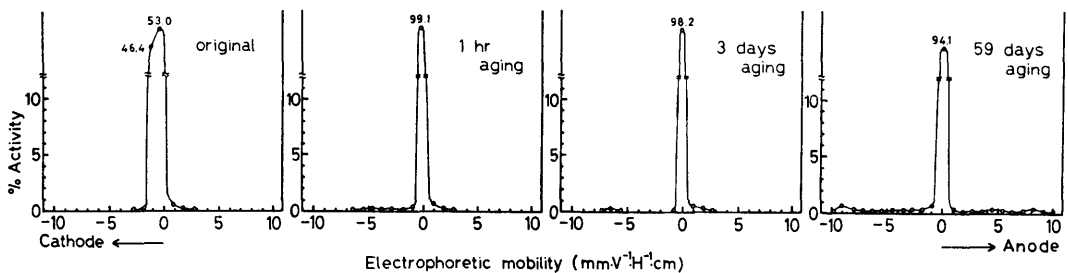


Fig. 4 Electrophoretic patterns of  $^{144}\text{Ce}$  in fresh water medium (static condition)

ニトロ錯体は陰イオン種が主である。また複核錯体においても長期間のエイジングの後では陰イオン種が増加する傾向にあるのに対して、ニトラト錯体では陰イオン種の増加も見られたが中性種が優性であることを示している。

(4)  $^{144}\text{Ce}$  のエイジングによる泳動挙動の変化

第4図は  $^{144}\text{Ce}$  の泳動結果を示すものである。希薄塩酸溶液の調整原液中では約45%強が陰極側に少し泳動する陽イオン種を示したが、約50%は原点に残留した。しかしながら淡水中に投入直後から59日目までその大部分が原点に強く残留したが、淡水中でのエイジングにともなって陽極側および陰極側に幅広く泳動する少量の陰イオンおよび陽イオン種の存在も認められた。

## 2 ペーパークロマトグラフ法による検討<sup>9)</sup>

(1) 化学形の異なる  $^{106}\text{Ru}$ -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

ニトロシルルテニウム ( $^{106}\text{RuNO}$ ) のニトロ錯体、ニトラト錯体および複核錯体について、淡水中における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調べた結果は第5図ならびに第3表に示すとおりである。

ニトロシルニトロ錯体の変化では、原液中に約41%存在していた  $R_f \geq 0.8$  のジニトロ錯体に相当する分面が淡水中で徐々に減少して、 $R_f \leq 0.2$  のモノニトロおよび非錯体種に相当する分面が増加した。すなわち、水溶液中で比較的安定といわれるジニトロ錯体も淡水中で徐々に分解されることをしめしている。

しかし、 $R_f$  値が  $0.2 \sim 0.8$  のトリニトロおよび高次ニトロ錯体の分面は淡水投入後においても変化は少なかった。

ニトロシルニトラト錯体の場合、調整原液中で  $R_f$  値が  $0.2$  以下のモノニトラトあるいは錯体でない  $\text{RuNO}^{3+}$  が約94%をしめており、 $R_f$  値が  $0.2$  以上の高

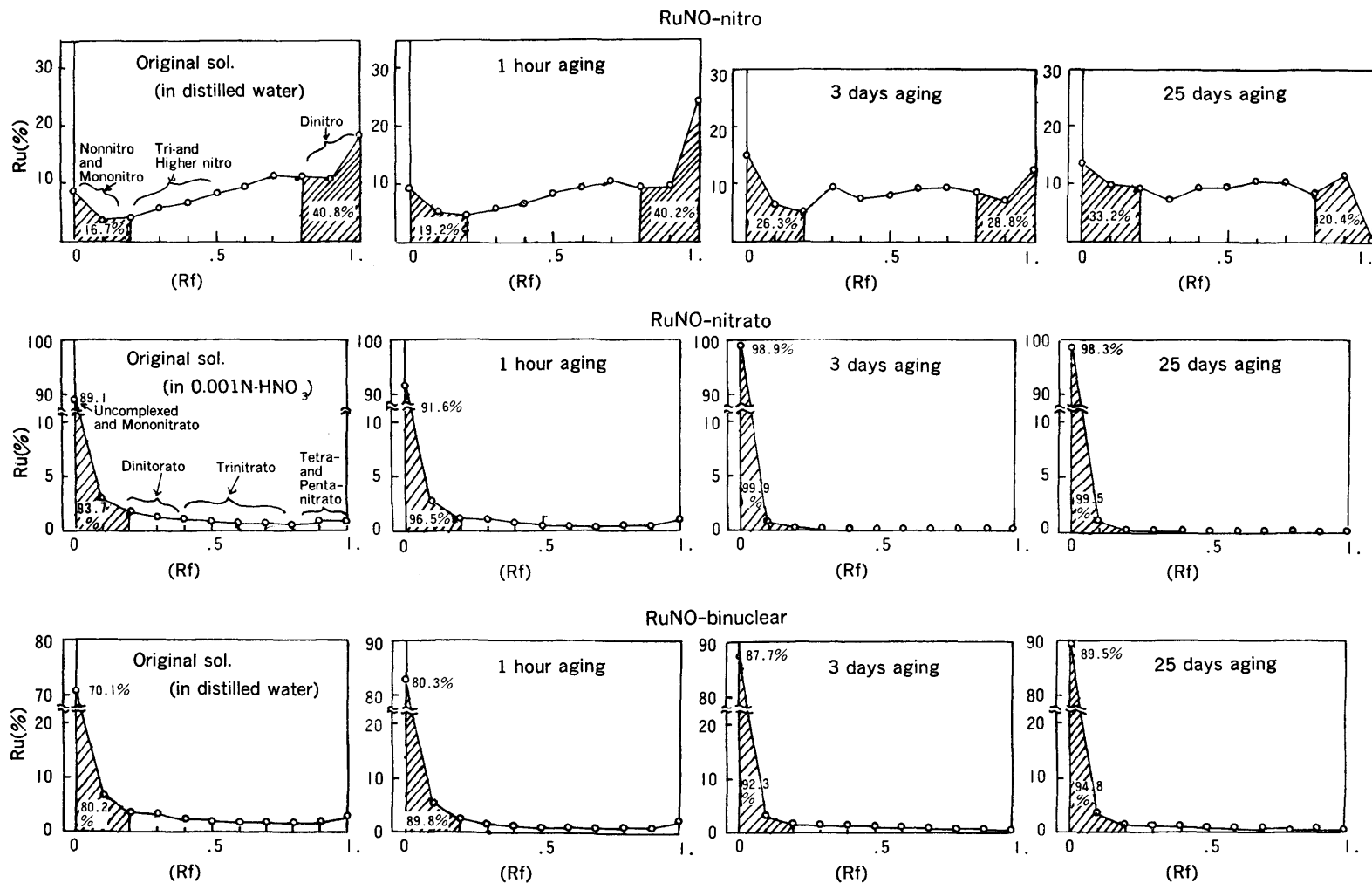


Fig. 5 Distribution of  $^{106}\text{Ru}$  complexes species in fresh water medium (Chromatographic separation in MIPK)



**Table 3** Effect of aging on the distribution of RuNO complexes in fresh water  
(Paper chromatographic separation in MIPK equilibrated with 3N-HNO<sub>3</sub>)

Time of Aging	RuNO-nitro			RuNO-nitrato		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)	16.7	42.5	40.8	93.7	6.3	80.2	19.8
1 hour	19.2	40.6	49.2	96.5	3.5	89.8	10.2
3 days	26.3	44.9	28.8	99.9	0.1	92.3	7.7
25 days	31.2	48.4	20.4	99.5	0.5	94.8	5.2

次ニトラト錯体（ジ、トリならびにテトラ、ペンタニトラト錯体）はわずかに約6%にすぎなかった。これら高次のニトラト錯体は淡水中ではすみやかに減少し、1日目以後は約100%近くが Rf 値 0.2 以下の分画で存在した。

ニトロシル複核錯体の場合には、調整原液中でモノニトラト、モノニトロおよび非錯体種に相当する Rf  $\leq 0.2$  の分画が約80%であったが、淡水中ではすみやかに増加して1時間以後では90%以上をしめるようになった。一方、ジニトラト、ジニトロおよびさらに高次のニトラト、ニトロ錯体に相当する Rf 0.2~1.0 の分画は減少した。そして3日目以後では、これら (Rf 0.2~1.0) の各分画の割合に大きな変化は認められなかった。

## IV 考 察

### 1 河川水の性状

自然環境水の水質は、水中に溶存または懸濁している各種無機成分と有機成分および微生物、堆積物などの物理化学的性質によって規定されている。

海水水の主要成分は Na, Mg, Ca, K, Cl をはじめとした9成分イオンであって海水中に溶存する塩分の約99.6%を占め、微量成分（元素）の存在量は 1 ppm 以下のものであるが、その数は極めて多い<sup>9)</sup>。

これら海水中の主要成分組成は比較的一定しているが微量元素に関してはその化学的性質、生物学的挙動などに影響される。しかし特定な海域をのぞいて海洋全般にわたってその化学的組成はあまり変動しないものといわれている<sup>9)</sup>。

しかし、淡水域の場合は、河川により湖沼によって pH, 化学組成、水の循環速度など非常に広い幅が差

異があると思われる。河川水中に見いだされる主要成分 (Na, Mg, Ca, K, Cl, SO<sub>4</sub>, SiO<sub>2</sub>, HCO<sub>3</sub>, 等) も海水中の含有量に比してきわめて少なく、これらの無機成分の濃度は大局的には降水量と地質に支配されるため、地域的にかなり異なるものである。

またその水質は固定されたものでなく、自然的ならびに人工的要因によって溶存成分の種類とその濃度は変化することがあるため、それらの水質を動的なものとして考えなければならない。しかし、水域近傍の環境条件の変動が少なく、かつその流量も一時的な降雨時を除いては比較的に一定しているような湧水河川においては、その水質の変動もあまり大きくないものと思われ、このような条件と生物濃縮に関する実験との関連から滋賀県醒が井養鱒場の河川水を使用した。

本実験で使用した河川水の諸性状は第1表に示すとおりであるが、化学的成分は海水中のそれに比して非常に低いことがわかる。また溶液中の電気伝導度は溶存イオンの性質を直接反映する量であることから、使用河川水中の含有イオン量が少ないことが推定される。

前論文においては海水中の微量放射性核種の存在状態を解明する手段の一つとして、イオン交換膜を用いた電気透析法によっても検討したが、上記したように淡水中の含有イオン量が少ないため自然水のままで電気透析法を適用することは不可能であった。

そこで本論文においては放射性核種の存在形態を河紙泳動法あるいはペーパークロマトグラフ法によって検討した。

### 2 <sup>60</sup>Co の存在形態

<sup>60</sup>Co の希薄塩酸溶液の調整原液を河紙電気泳動法で調べた結果、95%以上が陽イオン種で、しかも比較的はっきりした分布を示していた。淡水投入直後（1時



間後)及び1日目においては調整原液にくらべて幅の広い泳動帯を示していたが、やはり約90%以上が陽イオン種であった。3日目を過ぎる頃から泳動帯は3つのピークとして認められるとともに、海水中においてもみられたように原点に残留する中性種の割合が多くなっていった。

これら中性種はエイジングとともにさらに増加する傾向を示し、59日目には海水中でのその存在割合(約30%)よりも多く約50%をしめるにいたった。しかし陽イオン種の泳動帯は第6図に示すように海水中とほぼ同様なパターンであった。

このことは前論文の海水中での挙動のところで考察したように、 $^{60}\text{Co}$ はpH 7.8の淡水中ではエイジングによって加水分解をうけるが、電気的中性種としては淡水中の $\text{SO}_4^{2-}$ が海水に比べて決して少なくないことから $^{60}\text{CoSO}_4$ の生成が考えられる。

さらに電気泳動において、エイジング経過中に見かけの泳動度の異なる3つのピークがみとめられたことなどから、その陽イオン種の荷電状態は必ずしも2価コバルトの単一な水和イオンではなく、加水分解あるいは共存する配位子との不安定な錯体の生成(荷電あ

るいは分子量の異なる)も考えられる。

### 3 $^{106}\text{Ru}$ の存在形態

Marazović ら<sup>11,12)</sup>, Kećkeš ら<sup>13)</sup>, および石川ら<sup>14,15,16)</sup>はイオン交換膜を用いた電気透析法あるいは二次元電気クロマトグラフ法、高電圧沓紙電気泳動法などによって海水中での放射性ルテニウムの存在状態を調べ陰イオンのもの、陽イオンのもの、電気的に中性なもの、粒子状のもの、また沓紙などへ吸着しないものと多少吸着性のあるものなど多くの物理化学形が存在し、これらの海水中に導入される前の化学形によって異なることを報告している。

既に前論文で記述したように一般にルテニウム錯体のように数多くの陰、陽および中性の錯イオン種が共存するような場合に、その分離が簡便でしかも迅速である沓紙電気泳動法は極めて有用な方法であるが、それによって調べた結果クロロ錯体の調製原液は陰イオン種が約70%、原点に残留する中性種が約20%、陽イオン種が約10%であった。淡水投入直後及び1日目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再び陰イオン種の割合の増加がみ

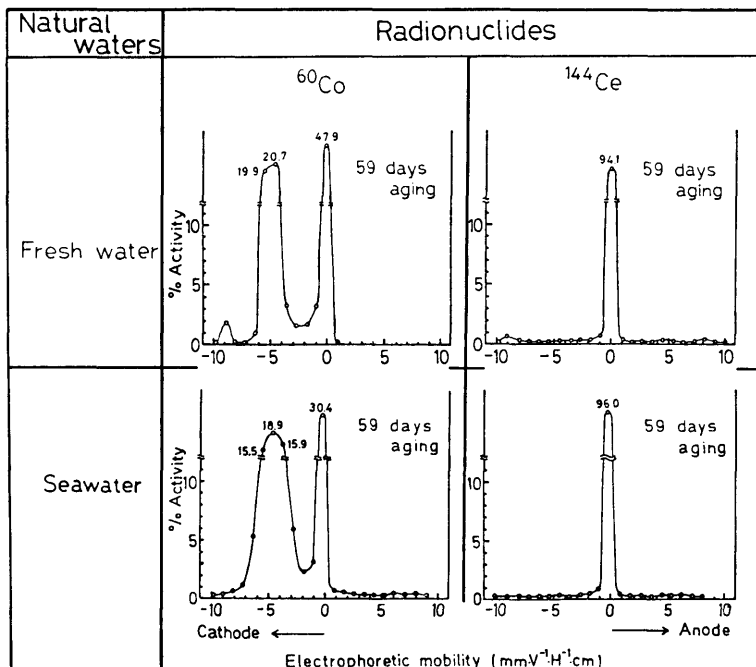
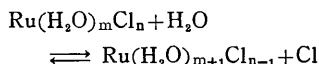


Fig. 6 Electrophoretic patterns of  $^{60}\text{Co}$  and  $^{144}\text{Ce}$  in natural waters

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い泳動帯を示していた。

これらの変化からルテニウム錯体の配位子  $\text{Cl}^-$  が  $\text{H}_2\text{O}$  と置換するいわゆるアコ化が考えられ、これは一般に次のように示される。



淡水投入1時間後では初期のアコ化段階で陰イオン種 ( $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_5]^-$  あるいは  $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4]^-$ ) の減少が著しく、一方中性種 ( $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_6\text{Cl}_0]^0$ ) の成長が急増し3日目では中性種は最高になるがそれを過ぎると次第に減少し、再び陰イオン種の成長がみられ、第7図からもわかるように淡水、海水ともに幅の広い泳動帯を示し、これは陰イオン種の重合化によるものと考えられる。

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整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ニトロではほとんどが陰イオン種 (91%) として存在し、ニトラト錯体は原点に残留する中性種は約77%、陰イオン種および陽イオン種はそれぞれ約10%であった。複核錯体では陽イオン種69%、陰イオン種24%そして中性種が17%であった。

前論文で使用したこれらルテニウム錯体の調整原液と比較すると、ニトロ錯体の場合は類似していたがニ

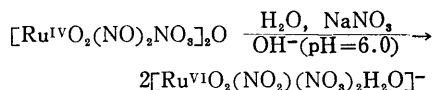
トラト、複核錯体においてはその存在割合に多少の相異が認められた。

このことは木曾<sup>17)</sup>、石川ら<sup>18)</sup>も指摘しているように同一化学形でも調整してからの時間や保存状態が異なるとその電気泳動挙動が変化することを示している。

第4表、第6、7図はこれらルテニウム錯体ならびに  $^{60}\text{Co}$ 、 $^{144}\text{Ce}$  を淡水中および海水中で長時間放置し、十分化学平衡に達したあとの沓紙電気泳動挙動を比較検討したものである。

すなわちニトロシルニトロ錯体はそのほとんどが溶解性で陰イオンに荷電されており、ニトラト錯体は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淡水中の方が海水中にくらべて陰イオン種が優性であることをしめしている。

石山ら<sup>19)</sup>は酸素橋により連結されたニトラトニトロシルルテニウム複核錯体の硝酸ナトリウムを含む中性水溶液中での化学的変化を下記のようにまとめており、複核錯体の分解により陰イオン種が生成されることがわかる。



本実験では Fletcher ら<sup>9)</sup> の調製方法で分離したニトロ錯体、ニトラト錯体さらに複核錯体の調整原液をペーパークロマトグラフ法によって調べ、Waim<sup>9)</sup> らの示す文献値によって分類するとともに、これら錯体

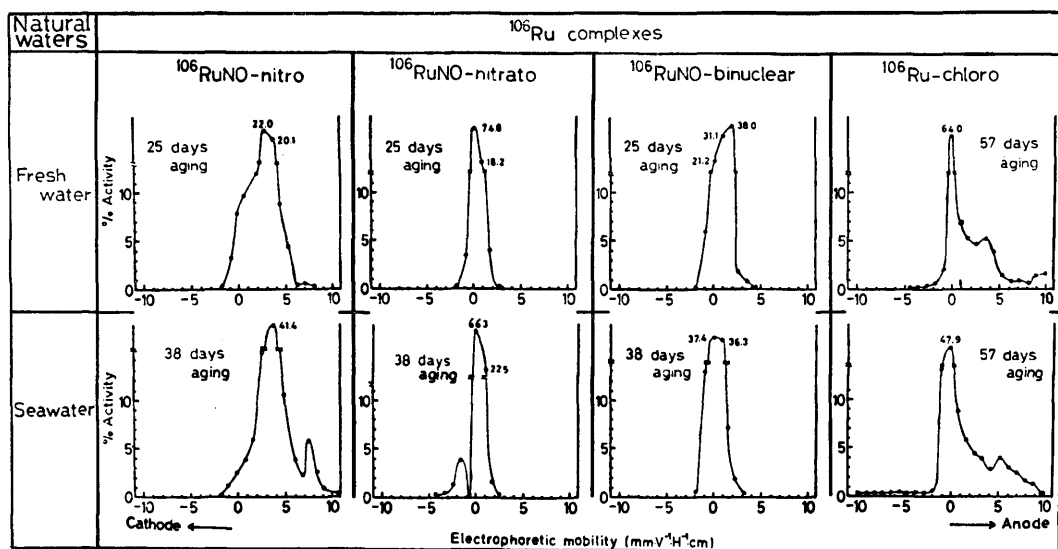


Fig. 7 Electrophoretic patterns of Ru complexes in natural waters

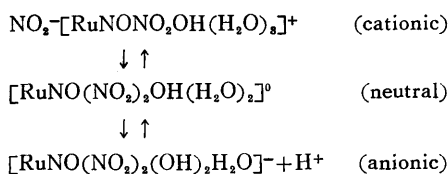
**Table 4** Fractions of different physico-chemical forms of some radionuclides in natural waters

Aging time	Radionuclides	Methods	Natural waters	Charged*		Electro-neutral	Vessel wall absorbed
				Cationic	Anionic		
25~59 days	<sup>60</sup> Co	paper electrophoresis	Fresh water	0.52	0.00	0.48	
		paper electrophoresis electrodialysis	Sea water	0.68 0.67	0.03 0.05	0.29 0.25	0.03
	<sup>106</sup> Ru-nitro	paper electrophoresis	Fresh water	0.04	0.88	0.08	
			Sea water	0.02	0.94	0.04	
	<sup>106</sup> Ru-nitrato	paper electrophoresis	Fresh water	0.03	0.22	0.75	
			Sea water	0.09	0.26	0.65	
	<sup>106</sup> Ru-binuclear	paper electrophoresis	Fresh water	0.06	0.73	0.21	
			Sea water	0.15	0.48	0.37	
	<sup>106</sup> Ru-chloro	paper electrophoresis	Fresh water	0.03	0.33	0.64	
		paper electrophoresis electrodialysis	Sea water	0.14 0.09	0.38 0.22	0.48 0.54	0.16
	<sup>144</sup> Ce	paper electrophoresis	Fresh water	0.04	0.02	0.94	
		paper electrophoresis electrodialysis	Sea water	0.02 0.16	0.02 0.26	0.96 0.40	0.20

\* : Including charged colloids

が淡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变化を示すか検討した結果、ニトロ錯体では調製原液中に約41%存在していた  $Rf \geq 0.8$  以上のジニトロ錯体  $[\text{RuNO}(\text{NO}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{OH}]^0$  が淡水中でのエイジングにともなって徐々に減少して  $Rf \leq 0.2$  のモノニトロおよび非錯体種が増加した。これらの結果は水溶液中で比較的安定といわれているジニトロ錯体も淡水中で徐々に分解されることをしめしている。

Bahget ら<sup>20)</sup> は中性水溶液中でのニトロ錯体の化学的挙動を下記のようにまとめており、 $\text{NO}_2^-$  配位子の置換および加水分解が生ずることが示されている。



ニトラト錯体については調整原液中に存在したジニトラト以上の高次ニトラト錯体は淡水中で減少し、3

日目以後では  $Rf \leq 0.2$  のモノニトラトおよび非錯体種が約97%以上をしめたが、これは  $\text{NO}_2^-$  配位子の  $\text{OH}^-$  や  $\text{H}_2\text{O}$  配位子への置換によるためと考えられ、第8図のように変化するものと言われている<sup>21,22)</sup>。

また複溶錯体においても調整原液中では  $Rf \leq 0.2$  の分画すなわちモノニトロ、モノニトラトおよび非錯体種に相当する分画が約80%であったものが、淡水中で時間とともに増加して、3日目以後は90%以上をしめるようになった。

これらの結果から高次のニトラト錯体およびニトラト複核錯体はいずれも淡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みとめられた。

以上、ニトロシルルテニウム錯体の淡水中における物理化学的变化を高電圧戸紙電気泳動法およびペーパークロマトグラフ法で検討したが、いずれの錯体も加水分解され陰荷電の恐らくハイドロオキシ、アコ錯体が形成されるとともに電気的中性の水酸化ニトロシルルテニウム  $[\text{RuNO}(\text{OH})_2]^0$ 、および重合した多核錯体が生成するものと思われる。

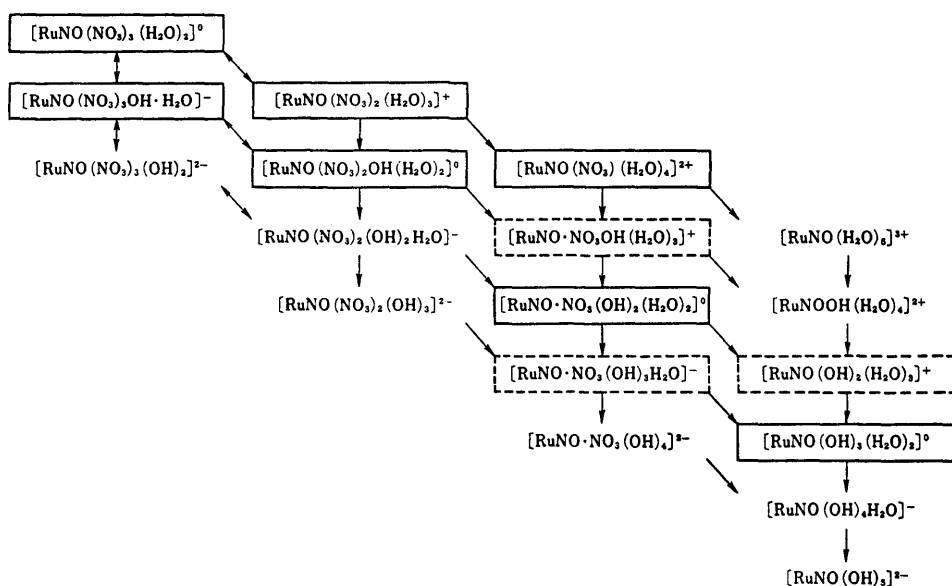


Fig. 8 Transformation of RuNO complexes

#### 4 $^{144}\text{Ce}$ の存在形態

セリウムは前論文で記述したように水溶液中では3価のセリウムは pH 6 付近から、4価のものは pH 3 付近から加水分解を起こすと言われており<sup>22)</sup>、これより高い pH では当然更に加水分解が進むものと思われる。またその著しい吸着性のため水中懸濁物や堆積物に吸着し、いわゆる吸着粒子となって存在するものと報告<sup>22)</sup>されている。

$^{144}\text{Ce}$  の淡水中における挙動について沓紙電気泳動法によって調べた結果、希薄塩酸溶液の調製原液では約45%が陰極側に少し泳動する陽イオン種を示したが、約50%は原点に残留した。淡水投入後においては95%以上が原点に強く残留していた。

このことは上にも記述したように、pH 7.8 の淡水中では当然セリウムの加水分解が起こり吸着性の大きい加水分解生成物が沓紙へ吸着したことを示しており、また淡水中のセリウム加水分解種の電荷が少なくなったことを示している。

以上本実験の結果から、水圏中の放射性コバルト、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は溶存している各種の配位子との錯体形成も否定はできないが、むしろ結合している配位子が解離する加水分解反応が放射性コバルトにおける  $\text{CoSO}_4$  の生成を除いて本実験で使用した河川水および海水の pH 領域 (7.8~8.2) では有意であったものと思われる。

このことはいずれの放射性核種においても淡水およ

び海水中で長期間のエイジング後ではそれらの物理化学形が最終的には両水域ではほぼ同じになる傾向からも理解される。

## V 要 約

本報においては環境水圏、特に河川水中に導入された放射性核種の経過時間による物理化学的挙動の変化を沓紙電気泳動法ならびにペーパークロマトグラフ法等によって検討し、前論文で述べた海水中での挙動と比較考察した。

$^{60}\text{Co}$  は淡水投入直後 (1 時間後) 及び 1 日目において、調製原液の泳動帯にくらべて幅の広い泳動帯を示していたが約90%以上は陽イオン種であった。3 日目を過ぎる頃から泳動帯は3つのピークとして認められるとともに、海水中においてみられたように原点に残留する中性種の割合が多くなっていった。これら中性種はエイジングとともにさらに増加する傾向を示し、59日目には約50%をしめるにいたった。また陽イオン種の泳動帯は海水中とはほぼ同様なパターンであった。

このことは  $^{60}\text{Co}$  が淡水中でのエイジングによって加水分解をうけるとともにまた主として  $\text{SO}_4^{2-}$  とのイオン対  $\text{CoSO}_4$  を生成することによるものと思われる。

さらにエイジング経過中に見かけの泳動度の異なる

3つのピークがみとめられたことなどから、その陽イオン種の荷電状態は必ずしも2価コバルトの単一な水和イオンではなく、加水分解とともに不安定な錯体の存在（荷電あるいは分子量の異なる）が考えられる。

ルテニウムクロロ錯体の場合、淡水投入1時間後では初期のアコ化段階で陰イオン種の減少が著しく、一方中性種の成長が急増し3日目で中性種は最高になるがそれを過ぎると次第に減少し、再び陰イオン種の成長がみられたが幅の広い泳動帯を示し、陰イオン種の重合化が推察された。

また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を淡水中で長時間放置し、十分化学平衡に達したあとで汚紙電気泳動挙動を比較検討した結果、ニトロ錯体はそのほとんどが溶解性で陰イオンに荷電されており、ニトラ錯体は汚紙への吸着性がみられたが陰イオン種でも存在し、複核錯体においては淡水中の方が海水中にくらべて陰イオン種が優性であることをしめしていた。

これらの結果からいずれのニトロシルルテニウム錯体も淡水中で加水分解され、陰荷電の恐らくヒドロオキシ・アコ錯体が形成されるとともに電気的中性の水酸化ニトロシルルテニウムおよび重合した多核錯体が生成されるものと思われる。

ペーパークロマトグラフ法によってニトロシルルテニウム錯体の各化学種が淡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变化を示すか検討した結果、ニトロ錯体では調製原液中に約41%存在していたジニトロ錯体が淡水中でのエイジングにともなって徐々に減少してモノニトロおよび非錯体種が増加した。

高次のニトラト錯体および複核錯体はいずれも淡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。

$^{144}\text{Ce}$ の淡水中における挙動について汚紙電気泳動法によって調べた結果、希薄酸溶液の調製原液では約45%が陰極側に少し泳動する陽イオン種を示したが約50%は原点に残留した。淡水投入後においては95%以上が原点に強く残留していた。

このことは、淡水中のセリウムの加水分解による電荷の減少と加水分解種の汚紙への吸着性が大きいことを示しているものと思われる。

以上の結果から本実験で使用した河川水のpH領域(pH 7.8)では、放射性コバルトの場合を除いて結合している配位子が解離する加水分解反応が有意であったものと思われる。

このことは、いずれの放射性核種においても淡水お

よび海水中での長時間のエイジングの後では、それらの物理化学形が最終的には両水圏ではほぼ同じになる傾向からも理解される。

#### 参 考 文 献

- 1) 宇井 純, 清水誠他: 科学, **38**, No. 12, 636~643 (1968)
- 2) Morgan, A., Arkell, G. M.: The fate of radioactive effluent discharged from A.E.R.E Harwell into the river Thames. AERE-R, 3555 (1961)
- 3) 市川龍資: 放射能と魚類 (江上信雄編), 恒星社厚生閣版, 24~27 (1973)
- 4) 清水 誠: RADIOISOTOPES, **22**, No. 11, 662~672 (1973)
- 5) Fletcher, J. M., Jenkins, I. M., et al.: J. Inorg. Nucl. Chem., **1**, 378 (1955)
- 6) Wain, A. G., Brown, P. G. M., et al.: J. Inorg. Nucl. Chem., **12**, 346 (1959)
- 7) 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)
- 8) 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, 2CI (1974)
- 9) 重松恒信: 生産と技術, **21**, 3 (1968)
- 10) 平山光衛: 陸水, 山本荘毅編, 地球科学講座9巻, 共立出版KK (1968)
- 11) Marazović, Lj., Pućar, Z.: J. Chromatogr., **27**, 450 (1967)
- 12) Marazović, Lj., Pućar, Z.: Croatica Chemica Acta, **38**, 183 (1966)
- 13) Kečkeš., Pućar, Z. et al.: Int. J. Oceanol. and Limnol., **1**, 246 (1967)
- 14) Ishikawa, M., Sumiya, M. et al.: In "Radioactive Cotamination of the Marine Environment", 395, IAEA-SM-158/22, IAEA, (1973)
- 15) Ishikawa, M., Pućar, Z.: J. Radioanal. Chem., **14**, 53 (1973)
- 16) Ishikawa, M., Pućar, Z. J. Radioanal. Chem., **11**, 197 (1972)
- 17) 木曾義之: 化学の領域, **28**, No. 6, 48~55 (1974)
- 18) 石川昌史: 化学の領域, **28**, No. 5, 40~46 (1974)
- 19) 石山稔雄, 松村 隆: RADIOISOTOPES, **20**, No. 8, 367 (1971)

木村他：淡水中における放射性核種の物理化学的挙動

- 20) Bhagat, S. K., Gloyna, E. F. : Journal WPCF, **39**, No. 3, 334~345 (1967)
- 21) 石川昌史：放射線化学，放射線医学総合研究所編集，**18**, No. 10, 187~192 (1975)
- 22) 平野茂樹：海洋放射能調査報告書，NIRSR-3, **23**，放射線医学総合研究所（1974）
- 23) Wyatt, E. I., Rickard, R. R. : The Radiochemistry of Rnthenium, Subcommittee on Radiochemistry, National Academy of Sciences (1961)