

本資料は 年 月 日付で登録区分、
変更する。

01.10.-4 [技術情報室]

テクネチウム-99の環境移行に 関する調査研究(I)

(動力炉・核燃料開発事業団 委託研究成果報告書)

1995年3月

金沢大学理学部附属低レベル放射能実験施設

本資料の全部または一部を複写・複製・転載する場合は、下記にお問い合わせください。

〒319-1184 茨城県那珂郡東海村大字村松4番地49
核燃料サイクル開発機構
技術展開部 技術協力課

Inquiries about copyright and reproduction should be addressed to:
Technical Cooperation Section,
Technology Management Division,
Japan Nuclear Cycle Development Institute
4-49 Muramatsu, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki, 319-1184
Japan

© 核燃料サイクル開発機構 (Japan Nuclear Cycle Development Institute)

この資料は、動燃事業団社内における検討を目的とする社内資料です。については、複製、
転載、引用等を行わないよう、また第三者への開示又は内容漏洩がないよう管理して下さい。
また今回の開示目的以外のことには使用しないよう注意して下さい。

本資料についての問い合わせは下記に願います。

〒107 東京都港区赤坂1-9-13

動力炉・核燃料開発事業団
技術協力部 技術協力室



社内資料
PNC-~~T~~J1621 95-001
1995年3月

テクネチウム-99の環境移行 に関する調査研究（Ⅰ）

山本 政儀, 小村 和久, 上野 韶*

要 旨

テクネチウム-99は、核分裂収率が高く、半減期も21万年と極めて長いため、核燃料サイクルに係る環境影響評価上重要な核種である。環境中でのテクネチウム-99は、多様な化学形をとるために、土壤及び海洋環境中における振る舞いが複雑であり、バックグラウンドレベルの確認及び移行挙動の解明を行う必要がある。このため、本研究では、日本国内のバックグラウンドレベルの調査及び移行挙動係る研究を総合的に実施する。

この報告書には、Tcの発見の歴史、物理化学的性質、環境試料中の⁹⁹Tcの分析・測定法、大気圏、陸圏および水圏における⁹⁹Tc濃度レベルと挙動などに関して、すでに発表されている文献を調査評価した結果を記した。高レベル放射性廃棄物の処理・処分問題に伴う地中での地下水との相互作用の基礎研究が、多くの研究者の関心を集め報告件数が増大しているのが最近の特徴と言える。

本報告書は、金沢大学が動力炉・核燃料開発事業団の委託により実施した研究の成果である。

契約番号：060D0131

事業団担当部課室および担当者：東海事業所安全管理部環境安全課 清水武彦

※：金沢大学理学部附属低レベル放射能実験施設

目 次

I. はじめに	-----	1
II. 放出源		
II.1 Tc-99の環境への放出	-----	8
II.2 核燃料サイクル施設からのTc-99の放出	-----	14
III. 分析・測定法		
III.1 分析・測定法の概要	-----	30
III.2 分析・測定法の問題点	-----	36
IV 環境への適用（トピックス的論文の紹介）		
IV.1 大気圏関係		
：降下物中のTc-99/Cs-137放射能比	-----	41
IV.2 テクネチウムの食物連鎖	-----	
：ちい類、トナカイを通じての人間への移行	-----	53
IV.3 海洋関係		
：海洋中でのTcの生物・地球化学的挙動	-----	68
：海洋の輸送・循環過程のトレーサとしてのTc	-----	85
V. 環境Tc研究の現状と課題	-----	109
VI. 付録（総説、解説など）		
VI.1 Tcと東北大学（小川正孝教授）	-----	0.01
VI.2 自然界におけるテクネチウム	-----	0.05
VI.3 テクネチウムの化学	-----	0.18
VI.4 テクネチウムの挙動	-----	0.28
VI.5 環境テクネチウムの定量とその分布	-----	0.38
VI.6 テクネチウムのラジオエコロジー	-----	0.45
VI.7 土壤中におけるテクネチウムの物理化学的形態	-----	0.59
VI.8 地層中の移行に関するテクネチウムの溶液化学	-----	0.71

I. はじめに

テクネチウムは原子番号43、天然に安定同位体が存在しない元素である。本年はTc-99が発見（1937年、C. Perrier & E. Segre）されてから58年、後2年（1997年）で60年を向かえようとしている。

テクネチウムは、（1）放射性医薬品やイメージングなどの核医学的治療・診断面からのみならず、（2）原子力平和利用に伴う放射性廃棄物の処理・処分の工学的かつ環境保全面からも注目され、その関心は世界的に高まりつつある。

環境放射能研究の立場から、このテクネチウムをながめてみると、大気圏核実験によつてすでに270 kg (170 TBq)のTc-99 ($T_{1/2} = 2.14 \times 10^5$ 年、 β^-)が一般環境に放出されてきた。その量（重量）は、長寿命放射性核種として重要視されている超ウラン元素Pu-239 (3400 kg (7700 TBq)), Np-237 (2000 kg (52 TBq)), Pu-240 (680 kg (5700 TBq))につぐレベルである。長寿命放射性核種I-129 (57 kg (0.4 TBq))と比べると重量で約5倍多い。また一方では、核燃料サイクルの関連施設、とくにウラン濃縮工場などから大気圏内での核爆発により生成したTc-99量をはるかに上回る量が放出されてきた。このように、環境中でのTc-99負荷量が増加しつつあるが、Tc-99の環境放射能研究は、分析・測定の困難性もあって遅れていると言わざるをえない。

ここでは、すでに報告されている論文、とくに放出源、分析・測定法に主眼をおきながら大気、陸圏、水圏におけるTc-99の挙動をトピックス的にレビューした結果を報告する。

General Introduction

1. Short historical review

(1. 簡単なTcの歴史)

原子番号43の元素の確認は困難であった。今世紀のはじめにそれを発見したとする2つの主張があったが、いずれも誤りであった(Yoshihara, 1980)。最初の発見の報告は1908年にM. Ogawaが行い、Nipponiumと呼んだ。次の報告は1925年にW. Noddack, J. Tacke, O. Bergが行い、Masuriumと命名した。この元素の真の発見は、1937年にC. PerrierとE. Segreが重水素で照射したMoから化学分離して行った。彼らはこの元素をTechnetiumと呼んだが、この語はその元素が合成により生まれたことに注目し、ギリシア語の”人工の”という言葉からきている。

Tcは安定同位体を持たず、地球上には原初からのTcは存在しないと思われる。しかし1950年代に、あるタイプの星にTcが存在することが報告されている。地球上の天然Tc-99の最初の単離と同定は、1961年にKennaとKurodaが行った。彼らはアフリカ産のピッチブレンド中に主としてU-238の自発核分裂によってTc-99が存在することを示した。2つの雨水試料のTc-99も1962年Attrepにより検出された。そしてその起源は核爆発のフォールアウトである、とした。

1960年までのTcに関する放射化学的研究は、1960年にAndersにより確立された。表1に、Tcの同位体、半減期、壊変様式、主な生成反応を示す。

Tcには21の同位体、7の核異性体が知られている。安定なものはない。3の長寿命同位体がある:Tc-97(半減期 2.6×10^6 年)、Tc-98(半減期 4.2×10^6 年)、Tc-99(半減期 2.14×10^5 年)。これらの放射性核種のうち、Tc-99だけが核分裂生成物である。

現在、Tc-99の準安定状態Tc-99mが核医学で広く使われている。それは、6.01時間と半減期が短いこと、140.5keVの固有のγ線を放出すること、1962年にHartper等による薬品への導入以来分子標識の知識が蓄積されてきた為である。

1970年代以前、Tc-99に関連した放射生態学の知識は非常に限られていた。Bea

TABLE 1. Isotopes of technetium

<u>Isotope</u>	<u>Half-life</u>	<u>Type of decay</u>	<u>Means of production</u>
Tc-90	49.2 s	β^+ , γ (0.948, 1.054)	Mo-92 (p, 3n)
Tc-90	8.3 s	β^+ (7.9, 7.0), γ (0.948)	Mo-92 (p, 3n)
Tc-91	3.14 m	β^+ (5.2) + EC, γ	Mo-92 (p, 2n)
Tc-91	3.3 m	β^+ + EC, γ	Mo-92 (p, 2n)
Tc-92	4.4 m	β^+ + EC, γ	Mo-92 (d, 2n)
Tc-93	2.75 h	EC, β^+ , γ	Mo-92 (d, n)
Tc-93m	43.5 m	IT, EC, γ , e^-	Mo-92 (d, n)
Tc-94	293 m	EC, β^+ , γ	Nb-93 (α , 3n)
Tc-94m	52 m	β^+ , EC, no IT, γ	Nb-93 (α , 3n)
Tc-95	20.0 h	EC, γ	Mo-95 (p, n)
Tc-95m	61 d	EC, β^+ , IT, γ , e^-	Mo-95 (p, n)
Tc-96	4.28 d	EC, γ , e^-	Nb-93 (α , n)
Tc-96m	51.5 m	IT, EC, β^+ , γ , e^-	Nb-93 (α , n)
Tc-97	2.6×10^6 a	EC	daughter Ru-97
Tc-97m	90.5 d	IT, γ (0.096), e^-	Mo-96 (d, n)
Tc-98	4.2×10^6 a	β^- (0.397), γ (0.652)	Mo-98 (p, n)
Tc-99	2.14×10^5 a	β^- (0.292)	fission
Tc-99m	6.01 h	IT, γ (0.141), e^-	daughter Mo-99
Tc-100	15.8 s	β^- , γ	Tc-99 (n, γ)
Tc-101	14.2 m	β^- , γ	daughter Mo-101

TABLE 1. Isotopes of technetium (continued)

<u>Isotope</u>	<u>Half-life</u>	<u>Type of decay</u>	<u>Means of production</u>
Tc-102	5.28 s	β^- , γ	daughter Mo-102
Tc-102m	4.35 m	β^- , IT?, γ	Ru-102(n, p), fission
Tc-103	54.2 s	β^- , γ	fission
Tc-104	18.3 m	β^- , γ	fission
Tc-105	7.7 m	β^- , γ	fission
Tc-106	36 s	β^- , γ	fission
Tc-107	21.2 s	β^- , γ	fission
Tc-108	5.17 s	β^- , γ	fission
Tc-109	1.4 s	β^-	fission
Tc-110	830 ms	β^- , γ	fission

Numbers in parenthesis give γ (β) energy in MeV. In the column "Type of decay" some relevant particle emissions are also included.

sleyとLorzは1986年に評論中で、このことがTc-99のデータ（海水の放射能や生物の濃縮計数）が少ないとことによるとした。海洋環境中の放射能は、1971年にUSAのNational Academy of Sciencesが発表した。

1969年にGolchertとSedletは、環境水試料中のTc-99の放射化学的定量法を開発した。1965年秋以来分析された150の試料のうち、約80%は検出限界以下であった検出できたものの範囲は、 $0.019\sim1.8$ Bq/lであり、平均は0.17 Bq/lであった。1971年にAttrep等は1967年に集めた13の雨水試料中のTc-99濃度を測定し、 $5.2\times10^{-5}\sim6.3\times10^{-4}$ Bq/lの値を得た。1979年EhrhardtとAttrepは1975年春に集めた雨水を全部合わせた1015 lの試料を分析し、 7.5×10^{-5} Bq/lのTc-99濃度を測定した。

Tcの化学的性質が複雑で余りよく分ってないこと、Tc-99のβ線のエネルギーが低い($E_{max}=292\text{keV}$)こと、環境中の放射能レベルが低いと予期されることから特に1970年代のはじめにおいてはTc-99の定量は非常な問題を持っていた。北緯40~60度の海洋の表面混合層のTc-99の濃度は、約 0.5×10^{-5} Bq/lの低い値であると考えられていた(BeasleyとLorz, 1986)。この見積はフォールアウトの値が最大であった時期(1964~67年)に、Tc-99がSr-90と類似の挙動をすると仮定して算出した。

1972年Foti等は、環境試料中のpg量のTcの定量のための中性子放射化分析を報告した。その後、1980年にPatti等はこの方法の一部を発展させた。ここでFoti等は、25gの植物試料を700°C以上で灰化するとTc-99が少量(約1%)損失する事を報告した。

1970年代中頃にTc-99の放射生態学的研究が始まったといわれている。1973年にDuttonとIbbettは、カンバーランド州のBritish Nuclear Fuels Limited Windscale Plantからの放射性廃棄物の放出の結果、海草*Fucus vesiculosus*中のTc-99の濃度(約16 kBq/kg wet weight)が高いことを報告した。高レベル放射性廃棄物の地層への永久処分も結局は環境への放出になるかも知れない。酸化状態では、 TcO_4^- は川へと移動し、農業や飲料水として汚染した水を使用する事で潜在的な曝露のソースとなる。1979年BondiettiとFrancisは2つの長寿命放射性核種、Tc-99とNp-237の地質学的移動の可能性について議論した。彼らは TcO_4^- と NpO_2^+ が火成岩の存在と多くの表面水中のFe(II)の存在により、化学的により不溶性の酸化状

態に還元されることを報告した。植物の吸収と動物の食物連鎖を通した危険は、この核種の環境的な重要性を増やしている。(Wildung et al., 1979; Bittel, 1980; van Bruwaene et al., 1980; MousnyとMyttenaere, 1981; Jones, 1979, 1983)

文献の検索によれば、Tl-111等は1979年に、一般的に使われているウラン濃縮施設からの大気への放出37GBq/yから人の被曝を評価するための値0.25のかわりに、土壤から植物へのTc-99の濃縮計数50 (Bq/kg fresh weight tissue / Bq/kg dry weight soil) を用いることを定めた。食物連鎖のTc-99の移動は胃腸と甲状腺でそれぞれ180と800μSvであり、成人の一生で施設から1600mSv被曝する。Tl-111等はICRPの基礎代謝情報 (ICRP59) と1966年にBeasley等が出した（人のTc-95mとTc-96を用いた臨床学的研究から）代謝モデルを使った。後に1986年にHoffman等はTl-111等の線量評価を検討した。これにより、1979年以来の情報から、胃腸と甲状腺の最大線量はそれぞれ8と13μSvと推定された。

1984年にフランスのカダラッヘで環境中Tcの挙動を議論する特別国際セミナーが催された。セミナーの結論は明らかに、多くの調査がまだ必要であるということであり、それは今日でもまだ正しい。

2. Sources of environmental Tc

(2. 環境中のTc)

大気中核実験からのフォールアウト、核燃料サイクルからの放出、核医学での使用後の廃棄が環境中のTcの主なソースである。自然界での生成の寄与：天然のU鉱石中のU-238の自発核分裂や宇宙線中性子によるMo鉱石からの生成は無視できる。

1945～1965年の大気中核実験の見積は193.7Mtであり、1945～1980年では217.1 Mtである；1980年までの全地球的な成層圏への放出は168.5Mtと見積もられている。1 Mtの核分裂エネルギーは 1.45×10^{26} 回の核分裂に相当し、Cs-137が5.57%の核分裂収率 (UNSCEAR, 1982) で生成すると仮定する。

Tc-99とCs-137が同じ核分裂収率で生成すると仮定すると、1980年までの成層圏へのTc-99の放出は140TBqと推定される。成層圏フォールアウトが全世界的な汚染の主要な部分を成している。局部的フォールアウトも考慮すると、1945～1980年

までのTc-99の環境への放出は180TBqとなる。1986年Beasley等は、1945～1963年の環境へのTc-99の放出を160TBqと推定した。

核燃料サイクルからの放出には原子炉の操作、核燃料再処理、UF₆転換、U濃縮、U燃料製作、高レベル廃棄物の固化、高レベル廃棄物の廃棄、低レベル廃棄物の廃棄が含まれる。1986年Ti11は濃縮過程が大きく寄与していると推定した。Uの拡散濃縮過程での水へのTc-99の年間放出量は約0.4TBqであり、大気への放出は大体40分の1の量である。Luykx (1980, 1986) は主に核燃料再処理施設からの廃液がTc-99を放出していると推定した。英国のシースケイルのセラフィールド施設はTc-99を1978年には178TBq、1979年には43.5TBq、1980年には56.8TBq、1981年には5.8TBq、1982年には3.6TBq、1983年には4.4TBq放出した。フランスのカプデラハーグ再処理施設は1983年に海に11.7TBq放出した。英国のカーペンハースト濃縮施設は1978～1983年の期間で廃液中にセラフィールドの約1000分の1のTc-99を放出した。原子炉の運転による放出は廃液として数kBq/yと非常に低く、大気への放出はさらに10～100分の1の量である。しかし放出の測定は非常に限られている。1983年終わりまでの全世界の原発でのTc-99の生成量は15000TBq（これは24000kgのTc-99に相当する）と推定されている。最後に、Luykxは核燃料サイクルから環境への放出は1000TBqのオーダーと見積もった。比較すると、医療でのTcの利用からの寄与は無視できる。

II. 放出源

II.1 Tc-99の環境への放出

1. TECHNETIUM ISOTOPES

テクネチウムには Tc-92 から Tc-107 まで 15 の同位体が知られている。これら同位体に安定同位体は存在しないが、そのうち 3つ、Tc-97 ($T_{1/2} : 2.6 \times 10^6$ y)、Tc-98 ($T_{1/2} : 1.5 \times 10^6$ y)、Tc-99 ($T_{1/2} : 2.1 \times 10^5$ y) は非常に長寿命である。天然ではウラン-238 の自発核分裂から生成するが、長寿命同位体の主な源は核兵器及び原子炉での核分裂に由来している。医療におけるテクネチウム使用の寄与は相対的に小さい。

2. TECHNETIUM INVENTORY IN IRRADIATED NUCLEAR FUEL

典型的な PWR 及び AGR 燃料中の長寿命テクネチウム同位体の量の計算値を Table I [!] に示す。それら燃焼度は 33 及び 18 GWd/t、U-235 の初期濃縮度は 3.2 及び 2.16 % である。この表から、核燃料サイクルで生成する長寿命テクネチウム同位体において、Tc-99 が圧倒的に支配的であることがわかる。

Table I

Isotope	Fuel inventory			
	PWR		AGR	
	Bq/GW(th)y	Bq/t	Bq/GW(th)y	Bq/t
Tc-97	18.5	1.7	48.1	2.4
Tc-98	8.9×10^5	8.1×10^4	1.4×10^6	7.0×10^4
Tc-99	5.8×10^{12}	5.2×10^{11}	5.9×10^{12}	3.0×10^{11}

3. TECHNETIUM RELEASES FROM THE NUCLEAR FUEL CYCLE

テクネチウムの放出は核燃料サイクルの次の段階で発生する。

- 原子炉の運転
- 核燃料の再処理
- リサイクルウランの UF_6 への転換
- リサイクルウランの濃縮
- 燃料の加工
- 廃棄物の処理

3.1 原子力発電所

3.1.1 理論的推定

Holtschmidt と Bonka [2] は LWR 燃料からのテクネチウム同位体の漏出について評価した。1300 MWe の PWRs 及び BWRs において、燃料にそれぞれ平均 10、25 のピンホールがあると仮定して、漏出及び冷却水（一次循環）のテクネチウム-99m 及びテクネチウム-99 の濃度を計算した結果を Table II に示す。燃料の元素に平均してそれぞれ 10 及び 25 の元素に不足を認めた。この評価は燃料からのストロンチウムの漏出と同じフラクションの漏出を想定している。

Table II

Isotope	Release rate from fuel (Bq/s)		Primary coolant concentration (Bq/t)	
	PWR	BWR	PWR	BWR
Tc-99m	$6 \cdot 0 \times 10^6$	$3 \cdot 3 \times 10^6$	$3 \cdot 2 \times 10^8$	$1 \cdot 3 \times 10^8$
Tc-99	$9 \cdot 2 \times 10^{-1}$	$4 \cdot 8 \times 10^{-1}$	$1 \cdot 1 \times 10^2$	$4 \cdot 2 \times 10^1$

一次冷却水中のセシウム-137 濃度（ドイツの LWRs での測定値）と比較した大気中へのセシウム-137 の放出を基礎として、テクネチウムの大気中への放出速度（Table III）を推定した [2]。

Table III

Isotope	Release rate to atmosphere (Bq/y)	
	PWR	BWR
Tc-99m	$3 \cdot 8 \times 10^7$	$8 \cdot 3 \times 10^7$
Tc-99	$3 \cdot 7 \times 10^1$	$1 \cdot 9 \times 10^2$

液体廃棄物中 (liquid effluent) のテクネチウム放出も同様に推定できる。1300 MWe の PWR では $3 \cdot 7 \times 10^9$ Bq、1300 MWe の BWR に対しても $1 \cdot 9 \times 10^9$ Bq のセシウム-137 が年間に液体廃棄物中に放出されているとすると、テクネチウムの放出量については Table IV のように与えられる。

Table IV

Isotope	Release rate in liquid effluent (Bq/y)	
	PWR	BWR
Tc-99m	$4 \cdot 7 \times 10^9$	$2 \cdot 4 \times 10^8$
Tc-99	$1 \cdot 6 \times 10^3$	$8 \cdot 1 \times 10^2$

しかしながら、このようにして得られたテクネチウム-99m の漏出速度は一次循環水として置いてあった後の二次的な壊変については補正していない。テクネチウム-99m の壊

変によりテクネチウム-99が生成するが、テクネチウム-99の半減期が非常に長いことと関連して、比放射能はファクターで 3×10^8 低く、液体廃棄物中で後から成長するものの寄与は無視できる。

3.1.2 放出の測定

大気中への放出についての利用可能なデータは非常に限られている。Luxenburgerら[4]は数ヶ所のドイツの発電所からのテクネチウム-99の放出の測定を試みたが、そのレベルが検出限界(c. 10^3 Bq/h)を越えるものは非常にまれであることがわかった。1977年、2つのアメリカの発電所からのテクネチウム-99m放出の結果はそれぞれ 5.4×10^8 Bq及び 8.0×10^9 Bqと公表されている[5]。

Luxenburgerは液体廃棄物についてテクネチウム-99の濃度は 20 Bq/m³(検出限界)を決して越えていないことを見い出した[4]。しかし、テクネチウム-99mの放出データはヨーロッパとアメリカの多くの発電所について公表されている。ヨーロッパのデータはPWRsのものであり、Table V[6]にまとめてある。

Table V

Site	Year	<i>Technechium-99m discharges in liquid effluent (Bq/y)</i>
Tihange 1	1982	9×10^7
Chooz	1978	1.5×10^8
Bugey 2 + 3	1978	2.0×10^8
Fessenheim	1978	2.0×10^7

アメリカのデータ[7]はほとんどの軽水炉の液体廃棄物中のテクネチウム-99mが検出されたことを示している。1979年のPWRsからの年間放出量は 4×10^4 から 1.2×10^9 Bqの範囲であった。BWRsでは 1×10^5 から 3.7×10^9 Bqの範囲であった。

これらの広い範囲は放出前の時間に強く依存しているためであろう。

3.2 核燃料再処理施設

核燃料サイクルにおいては環境へのテクネチウム-99の主な放出は核燃料再処理施設から起きている。

イギリス Seascale の Sellafield 工場から過去 6 年間にわたる液体廃棄物にともなう放出を Table VI に示す。その値は、1981年以来大幅に減少を示している。これはそれまでの年は貯蔵タンクからの遅れての漏出を反映していたことによる[9]。

1981年から 1983年までテクネチウム-99の放出は工場での燃料の処理量に関係あると仮定すると、規格化した放出量は 0.44 TBq/GW(th)y と計算できる。約 6 TBq/GW(th)y という理論値と比較した場合、燃料中で生成したテクネチウム-99 の約 7 % が液体廃棄物とともに放出されたことを意味している。

Table VI

Year	<i>Technetium-99 discharges in liquid effluents from Sellafield (TBq/y)</i>
1978	178
1979	43.5
1980	56.8
1981	5.8
1982	3.6
1983	4.4

フランスの Cap de la Hague の再処理工場では、1983年に 11.7 TBq が海へ放出されている。

大気へのテクネチウム放出のデータは、これらのいずれの再処理工場においても全く無い。

Karlsruhe (西ドイツ) では、気体及び液体廃棄物 (effluent) 双方でテクネチウムが測定されている [4]。6ヶ月のサンプリング期間 (1983年 9月から 1984年 3月まで) にわたり、(WAK 再処理工場からの液体廃棄物を受ける) LAW-蒸気発生器から放出された水蒸気中のテクネチウム-99 の量は 2.5×10^5 Bq に達した。WAK の流出ガスでは 0.3 Bq/m^3 の濃度が検出されていた。

3.3 核燃料サイクルにおける他のステップ

燃料再処理プロセスではテクネチウムは部分的にウランとともに分離される。リサイクルウランを UF_6 に転換するとき、テクネチウムはフッ化物と反応し揮発性の化学形になる。 UF_6 の転換、U-235 の濃縮、燃料の加工の行程で少量が放出される。

唯一の利用可能なデータは、イギリス Capenhurst 濃縮工場からのもので、Table VII に示してある。廃棄物処理 (ガラス化 (vitrification)、瀝青化 (bitumenisation) 等) に関連したテクネチウム-99 放出については利用可能なデータは無い。

Table VII

Year	<i>Technetium-99 discharges in liquid effluent from Capenhurst plant (GBq/y)</i>
1978	2.6
1979	12.2
1980	11.5
1981	6.3
1982	20.4
1983	3.4

3.4 核燃料サイクルから環境中への総テクネチウム放出量

1983年までの原子力発電所で造られた総電力は全世界で 762 CW(e)y [11] あるいは 2500CW(th)y であった。6 TBq/GW(th)y の生成率ならば、対応するテクネチウム-99 の生

成量は 15000 TBq となる。

発電後の燃料の約10% が再処理され [12]、そして、1980年末以前は全てのテクネチウムが放出されその後は 10% のみが放出されたと仮定すると、総放出量はおよそ 1000 TBq となるであろう。 (1980年末までの総原子力発電量は 419 GW(e)y)

4. TECHNETIUM RELEASED INTO THE ENVIRONMENT FROM NUCLEAR DETONATIONS

現在までに大気圏内での核兵器の爆発により生成したテクネチウム-99 の量は約 140 TBq と推定されている [13]。

5. TECHNETIUM USED IN MEDICINE

テクネチウム-99 それ自体が使用されているのではなく、テクネチウム-99m が、甲状腺の取り込み、そして肝臓、脾臓、肺、腎臓及び骨髄を含めた多くの臓器と組織のシンチグラフィー(scintigraphy) のチェックに広く使用されている。テクネチウム-99m はモリブデン-99 (2×10^{10} Bq まで) の入ったジェネレータから得られる。

テクネチウム-99m とテクネチウム-99 の半減期の関係から、結果的に生じた環境中のテクネチウム-99 は無視できる量でしかない。

6. CONCLUSION

テクネチウム-99 は、その長い寿命と相対的に高い核分裂収率のため、環境中に放出されるテクネチウム同位体のなかで最も重要な同位体である。現在までの放出は、主として核燃料再処理によるものであり、その量はおよそ 1000 TBq と推定されている。核実験による量はこの値の約 10-15% でしかないであろう。

REFERENCES

1. Data from a study made by Associated Nuclear Services, Epsom, Surrey, UK, for the Commission of the European Communities, September 1979.
2. HOLTSCHEIDT, H. and BONKA, H. Strahlenexposition durch aerosolgebundene Radionuklide mit Halbwertzeiten kleiner als 8 Tagen. (Report in preparation, RWTH, Aachen, 1984.)
3. BONKA, M. (1982). Strahlenexposition durch radioaktive Emissionen aus kern-technischen Anlagen in Normalbetrieb. Verlag TÜV, Rheinland.
4. LUXENBURGER, H. J., SCHÜTTELKOPF, H. and BOHN, B. (1984). Die Emission von Tc-99 aus kerntechnischen Anlagen, KfK 3795.
5. DECKER, T. R. (1977). Radioactive materials released from nuclear power plants. Annual Report, NUREG-0521, USNRC.
6. LUYKX, F. and FRASER, G. Radioactive effluents from nuclear power stations and nuclear fuel reprocessing plants in the European Community; Discharge data 1978-1982; radiological aspects. C.E.C. report, to be published.
7. UNSCEAR (1982). *Ionising Radiation: Sources and Biological Effects*, New York, United Nations.

8. BRITISH NUCLEAR FUELS LIMITED. Annual report on radioactive discharges and monitoring of the environment, 1978, 1979, 1980, 1981, 1982, 1983.
9. ATHERTON, R. Personal communication, BNFL.
10. PATTI, F., MASSON, M., VERGNAUD, G. and JEANNAIRE, L. Data on released activities, dispersion and transfer of Tc-99 in the Channel. Scientific Seminar of the Behaviour of Technetium in the Environment, Oct. 1984, Cadarache, France.
11. Nuclear power reactors in the world. Reference Data series, Vienna, IAEA, April 1984.
12. LUYKX, F. and FRASER, G. (1982). The environmental tritium inventory. European Seminar on the Risks from Tritium Exposure, Mol, Report EUR-9065.
13. AARKROG, A. *et al.* Time trend of Tc-99 in seaweed from Greenland waters (this volume, pp. 69-78).
14. The Radiochemical Centre, Amersham, Medical Products, 1976/7.

II.2 核燃料サイクル施設からのTc-99の放出

1. INTRODUCTION

1.1 Tc-99 放出の計算の基礎

合衆国における核燃料サイクル施設からの主な放射性核種の漏洩については 10 CFR, Part 51 [1] の Table S-3 中で報告されている。この Table は、施設建設の許可あるいは運転のライセンスを適用する際に各々の環境への影響評価レポートの中に含める必要があり、軽水炉燃料サイクルの環境影響の評価のために信頼できる基礎を構築する必要がある。結果的には、ウラン燃料サイクルの環境への影響の大部分は個々の原子炉の許認可の際の訴訟に問題とされなかった。

Table S-3 に報告されている値は、1000-MW(e) の炉芯が許容限度の 0.8 つまり 800 MW/year で運転することを想定して定義された ‘平均化された’ 軽水炉に基づいている。サイクルのフロントエンドはモデル炉の年間の燃料供給を確保しており、そしてそれは燃料の燃焼のレベルによって左右される(普通はメートルトン(1000kg)あたりのメガワット日の熱量、MWd(t)/MT (あるいは MWd/MT) として表わされる。サイクルでは炉芯から取り除かれ、新しい燃料に再配置される。燃料サイクルのバックエンドはウランとプルトニウムの回収、加工、廃棄物の処理と関連した段階を含んでいる；これも同様に燃料の燃焼のレベルに影響される。Table S-3 では燃料は 33000MWd/MT 燃焼させると想定してある。

核燃料サイクル施設から環境中へのテクネチウム-99 (^{99}Tc) の放出は Table S-3 には含まれていない。燃料サイクル審問委員会はもともと、 ^{129}I が全て放出されるという控えめな仮定が ^{99}Tc が放出されないとということを相殺すると結論付けたことによる。 ^{99}Tc の放出はその環境への影響の評価とともにそれぞれのライセンス取得の手続きで考慮されることが以前から定められてきていた。

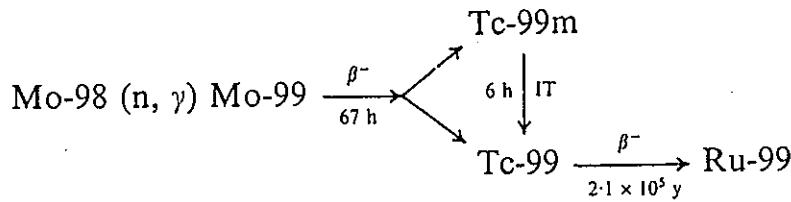
この論文の目的は核燃料サイクルによる ^{99}Tc の環境への放出源を明らかにするための調査についての報告である。この論文で報告するデータは Till ら[2] によるテクネチウムの生成及び環境中での挙動に関する非常に包括的な研究の結果をまとめたものである。

1.2 テクネチウムの物理的特性

テクネチウムには、6つの異性体とともに質量数 92 から 107 まで 16 の同位体が知られている。安定同位体は存在しない。短寿命の同位体、 ^{95m}Tc (61 days)、 ^{97m}Tc (90.5 days)、

^{99m}Tc (6 hours) が実際に最も使用されている。これらは全てモリブデンの核反応から得られる。長寿命の同位体には ^{97}Tc (2.6×10^6 years)、 ^{98}Tc (1.5×10^6 years)、 ^{99}Tc (2.1×10^5 years) がある。

唯一、環境中で注目すべきテクネチウム同位体テクネチウム-99 は核分裂炉内で生成し、最大エネルギー 0.292 MeV の β^- 線を放出して壊変し、比放射能は 1.7×10^2 Ci/g である。 ^{235}U の熱中性子による核分裂収率は ^{99}Tc で 6.06% と報告されており、核分裂生成物中では ^{99}Tc は相対的に存在率が高い。 ^{99}Tc を製造するには核分裂以外にいくつかの経路がある。 ^{98}Mo の (n, γ) 反応によるものを以下に示す。



更に、 ^{235}U よりも重い金属の核分裂によっても少量の ^{99}Tc が生成する。

1.3 テクネチウムの化学的特性

テクネチウムの化学に関するいくつかの総説が有用である。McFadden [3], Paquette ら [4] 及び Turcotte [5] により総説がレビューされている。

水溶液中のテクネチウムの最も安定な形態は、過テクネチウム酸イオン, TcO_4^- 、及び非常に不溶性の水和酸化物, TcO_2 である。pH 3 - 10 で有機物を含有するような水中でのテクネチウムの価数についての報告は VII、IV、V 及び III 価に限られている。環境中におけるテクネチウムの移行性に関する研究の多くは、大きく 2 つのカテゴリーにわけられる。水溶性イオンである TcO_4^- は移行性が高く、 $\text{TcO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ は不溶性であり水中での移行性は低い。

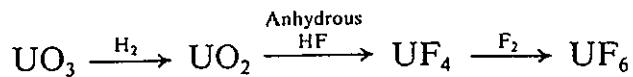
過テクネチウム酸イオン (TcO_4^-) は、還元性物質がなければ、広い pH 範囲の水中で安定である。ホウ化水素、あるいはスズ (II) イオン、ヒドラジン、アスコルビン酸、及び亜鉛は TcO_4^- の還元を完全にさせるために使用される。逆にいえば、臭素水、セリウム (IV) イオン、過酸化アルカリ、あるいは過硫酸のような強力な酸化剤は TcO_2 の VII への急速な酸化に使用される。

不溶性化合物や錯イオンの形成といった他の反応により生成する化学種の存在を過小評価することはできない。しかし、不溶性の IV 価の水和酸化物あるいは TcO_4^- を除いた環境中の化学種についてはほとんど知られていない。しかしながら、酸性溶液中で還元された TcO_4^- は pH 3 あるいは 4 以上で沈殿として溶液から除かれる $\text{Tc}(\text{IV})$ を生ずる [6]。

テクネチウム (IV) のハロゲン化物は TcX_6^{2-} 形の錯イオンを形成する。 TcCl_6^{2-} の安定性は 5M 以上の HCl 溶液中での TcO_4^- の還元により示される [7]。Tc と低い価数の錯体を形成する証拠を持つ環境中で見い出される錯体は無機物質の中でハロゲンに加え炭酸及び

リン酸を含む[4]。糖類、多塩基酸イオン、及びクエン酸、コハク酸、マレイン酸、酒石酸、マンニトールといった多価アルコールもまた Tc(IV) と錯形成すると報告されている[4]。環境関係の論文の多くは硫黄を含んだ物質、特に有機物との反応を示唆している。システイン及びその誘導体は IV 値及び V 値状態の可溶性錯体を形成する、その特性については [8] に示す。pH7 のクエン酸緩衝溶液中での SnCl_2 による TcO_4^- の還元により、可溶性の IV 値及び V 値のクエン酸錯体を形成する、その特性については [9] に示す。

揮発性の化合物、六フッ化テクネチウム、 TcF_6 、及びフッ素酸テクネチウム、 TcO_3F (VII)、の調製について [10,11] に述べられている。テクネチウムは UF_6 として回収されるウランと関連しているため、これらの化合物は核燃料サイクルにおいて特に重要である。気体の UF_6 はガス拡散プラント中で U-235 の濃縮を行うための化学形である。回収されたウランからテクネチウムを生み出す最大の源は固体の MgF_2 でもっての UF_6 のガス流中での Tc 分離である。Tc は硝酸により MgF_2 から流出する [12]。 UF_6 への転換のステップを次に示す。



純粋な TcF_6 は金属と F_2 から調整され、 TcO_3F は F_2 と TcO_2 から生ずる。どちらの場合も生成物は水の存在下で加水分解すると考えられる。 ReF_6 との類似性により TcF_6 もまた水により TcO_4^- と TcO_2 あるいは Tc(IV) の水和酸化物の幾種類かに不均化する。

まとめると、錯形成していない水溶液中で、VII 値は酸化的雰囲気下では最も安定である。適度な還元的雰囲気下では IV 値が最も安定である。テクネチウムの V 値と VI 値は一般に他の価数に不均化する。テクネチウム(III) は知られてはいるが直ちに IV 値に酸化される。

2. DESCRIPTION OF THE NUCLEAR FUEL CYCLE AND THE TECHNETIUM IN PRODUCTION OF NUCLEAR REACTIONS

2.1 モデル炉とテクネチウムの総量

核燃料サイクルの説明は、要となる施設である原子炉から始める。モデル炉は 1000 MW(e) 発電するよう設計された軽水炉 (LWR) である WASH-1248 [13] として定義されている。想定されたキャパシティーファクターは 0.8 であり、モデル炉は年間 800 MW years 発電する。原子炉の使用可能な寿命は 30 年と考えられる。WASH-1248 では通常の出力レベルの運転を維持するのに必要な燃料は、最初につめたコアと 29 年の間の毎年の再充填の合計として記される。これは当初 ‘life time average annual fuel requirement’ (AFR) と呼ばれたが、後に ‘reference reactor year’ (RRY) に変わった。頭文字を並べた AFR としては ‘away-from-reactor storage of spent fuel’ の方がより一般的だったためであ

る。

アメリカで今日使用されている2種類の軽水炉は加圧水型(PWR)と沸騰水型(BWR)である。PWRでは冷却水の圧力を上げることで沸騰しないようにしてある。加熱された高圧の水は蒸気発生器の金属管を通して二次系に熱を伝え、そこで蒸気を発生させ発電機のタービンを回転させる。BWRでは冷却水は原子炉容器内部で蒸気になり、発電機タービンへと送られる。どちらの炉でも熱エネルギーは燃料中の²³⁵Uの核分裂による生成が主である。²³⁸U及び炉の運転によって得られる2つの重金属²³⁹Pu、²⁴¹Puの分裂によっても熱エネルギーの一部が得られる。核分裂性同位体の減少、及び核分裂生成物による中性子‘poisons’が生成することにより、経済的な発電レベルでの核分裂連鎖反応が長くは維持できなくなる、燃料の‘spent’が考慮される。しかしながら、このときでも燃料中にはウラン1kgあたりおよそ8gの²³⁵Uが含まれており、当初充填した²³⁸Uの98%が残っている。2つの原子炉で、性能と燃料サイクルの操業で若干の違いはあるが、BWRsとPWRsでは、燃料の消費で生成する⁹⁹Tcの量にほとんど違いは見られない。それゆえに環境への放出では核燃料サイクルの他のステップでのものが主であろう。

この研究のために、あるRRYでの年間の燃料供給量をウランで3.2wt%(UO_2 で40MT)と仮定した。RRY用の新しい燃料は²³⁵U濃度3.2wt%に濃縮してある。燃料はいったん33000MWd/MTで燃焼させ、²³⁵U濃度0.84wt%にまで消費される[13]。これらのパラメーターは⁹⁹Tcの生成及び放出を計算するための基礎となる。

重金属の速中性子及び熱中性子核分裂に対する収率曲線でのほとんどのテクネチウム同位体の位置は、他の核分裂生成物と比較してテクネチウムが高い比率で生成することを示す。Katcoff[14]が報告した²³⁵Uの熱中性子核分裂での比生成率をTable Iに示す。⁹⁹Tcよりも大きな質量数を持つテクネチウム同位体の半減期は18分よりも短いため、それらは核分裂生成物としては、はっきりと確認できるほどの量は存在しない。テクネチウムは²³³U(4.8%)、²³⁹Pu(5.9%)の熱中性子核分裂、及び²³⁹Pu(5.9%)、²³⁸U(6.3%)、²³²Th(2.7%)の速中性子核分裂からも高い収率で生成する。原子炉中ではこれら全ての源が⁹⁹Tc蓄積に寄与する。

Table I
Yield of technetium isotopes for thermal neutron fission of ²³⁵U

Isotope	⁹⁹ Tc	¹⁰¹ Tc	¹⁰² Tc	¹⁰³ Tc	¹⁰⁴ Tc	¹⁰⁵ Tc	¹⁰⁷ Tc
Yield (%)	6.06	5.6	4.3	3.0	1.8	0.9	0.19

Keeら[15]の報告データに基づいた、6種類の原子炉での燃料MTあたりの⁹⁹Tc濃度をTable IIに示す。2列目に示す燃焼度は計算をするときのレベルである。システムにかかわらず33000MWd/MTに対して完全な直線性があるものとしてノーマライズした燃料中の⁹⁹Tc濃度を右の列に示す。

Table II
Concentration of ^{99}Tc in nuclear fuel for several types of reactor systems

Type of reactor	Assumed burn-up (MWd/MT)	^{99}Tc (Ci/MT)	^{99}Tc normalised to 33 000 MWd/MT (Ci/MT)
PWR-U	33 000	14.4	14.4
PWR-MOX*	33 000	14.5	14.5
BWR-U	27 500	12.1	14.5
BWR-MOX	27 500	12.1	14.5
HTGR	93 972	33.9	11.9
LMFBR	37 137	16.0	14.2

*MOX = mixed U-Pu oxide fuel.

これらの生成のレベルは、核燃料サイクル施設から環境中への放出量の定量の基礎となる。比較として、33000 MWd/MT の燃焼度のウラン燃料の入った PWR には、原子炉から取り出した直後の燃料 MTあたり ^{90}Sr がおよそ 7.6×10^4 Ci (0.54 kg/MT)、 ^{137}Cs がおよそ 1.1×10^5 Ci (1.2 kg/MT) 含まれると書かれていることは興味深い。

2.2 核燃料サイクル

この論文では、核燃料の再処理及び原子炉で燃焼しなかったウランの再使用のための核燃料サイクルについて計算される source terms についてまとめてある。原子炉中のこの燃料サイクルオプションはアメリカでは利用できず、現時点ではその実行には不確定さがあるが、他の国々によって ‘closed’ なウラン燃料サイクルが今なお考慮されており、 ^{99}Tc の放出は慎重に考慮すべきである。再処理のある燃料サイクルでは再処理のないものより ^{99}Tc の source terms が大きいため、本報告ではリサイクルオプションからの source terms のみを扱う。環境中のそれぞれのステージへの ^{99}Tc の放出量の予測のためのデータとして重要な核燃料サイクルのそれぞれの段階の簡単な説明を載せた書籍を次に示す。

2.2.1 鉱山及び碎石場

テクネチウムはウラン鉱石中に極微量しか存在しないため、ウラン鉱石の鉱山及び碎石場からの ^{99}Tc の放出は無視してよいものと考える。それゆえにこれら施設については書かない。

2.2.2 六フッ化ウランの製造

濃縮に先立って、 U_3O_8 は揮発性の化学形である 6 フッ化物に転換される。この行程は、製造する総 UF_6 とほぼ等量を加える方法と行程の前段 (front end) でのみ相違させる方法の 2 つの方法でなされる。一つは湿式法として知られ、最初に化学溶媒抽出を用いてウランを濃縮し、これを三酸化ウラン (UO_3) へと転換し、二酸化ウラン (UO_2) に還元し、

フッ化水素酸化させる [16]。他の方法はフッ化水素法(あるいは乾式法)として知られ、連続的な逐次還元から成り、鉱石のフッ化水素酸化及びフッ素化から分留へと続く。転換の過程でウランは 0.1% だけロスする。モデル UF_6 プラントへのインプットは天然の同位体比のウラン 182 MT を UF_6 270 MT に転換するものと想定されている。270 MT の UF_6 の 13.2% はシステム中へとリサイクルされたウランである(再処理の項を参照)。

2.2.3 同位体濃縮

UF_6 への転換に続いて、核分裂性の ^{235}U が天然の鉱石中に見られる約 0.7% から、原子炉内での核分裂連鎖反応が維持できる 3~4% になるようウランを濃縮する。この研究でのモデル炉での濃縮度は 3.2% である。

一般に濃縮はガス拡散法で行われている。これは次のような概念に基づいている。与えられた温度における気体分子の速度はその質量に基づいており、 UF_6 が多孔性の隔壁を通ることで質量の軽いウランの同位体の流れが増え、このようにして最終的には初めよりも ^{235}U の濃度を高めることを実現している。1段階での理論的な最大濃縮度はファクターで 1.0043 であり、そのため 4% の ^{235}U 濃縮度を得るためににはおよそ 1200 段階が必要である。固形残渣あるいはこの行程で劣化したウランは ‘tails’ として知られ、 ^{235}U をあまり含有していない。tails 中に残った ^{235}U のレベルは、RRYあたりに必要とする 3.2% 燃料 35 MT を与えるためにプラントにインプットとして必要な UF_6 の量に影響を与える。それは、送り込まれた原料の有効性及びプラントの容量を含めいくつかのファクターによって左右される。この研究では tails 中の ^{235}U 含有率は WASH-1248 [13] の値 0.25% と等しいと仮定した。

プラント中の送り込まれる 270 MT の ^{235}U のうちの 218 MT は劣化ウラン tails 中に戻される。製造された 52 MT の濃縮ウランは燃料加工プラントへと送られる。このウランでも 13.2% (6.7 MT) はシステム中へとリサイクルされたものである。

2.2.4 燃料加工

^{235}U 濃度 3.2% に濃縮した UF_6 はモデル燃料加工プラントへと送られる。この行程は、 UF_6 から UO_2 への転換、ペレットへの機械的形成及び金属管内への挿入、破片及び加工できなかったものの回収の 3 段階から成る。

燃料加工プラントへと送られた濃縮 UF_6 52 MT/RRY はモデル炉用の燃料として 40 MT の UO_2 に転換される。

2.2.5 再処理

容認されている使用済み燃料からのウランの回収法は Purex 法として知られている化学的手法である。この方法では、ウランを核分裂生成物及び照射で生成した重金属から

分離する。燃料成分は、原子炉から取り出した後、短寿命の核種を壊変させるために150日間保管しておき、そしてウラン及び生成物が硝酸に溶けるように小片に切斷する。燃料が溶けた溶液を溶媒抽出及びイオン交換システムの組み合わせに通し、 UF_6 へ転換するための硝酸ウラニル溶液に精製する [17]。

この研究の基礎として、再処理プラントは 35 MT/RRY (34 MT のウラン及び 1 MT の生成物が含まれる) を処理する。これは総プラント容量よりもかなり少ない量であり、一般には年間 200 MT を想定している。もしもウランが 100% 回収されるならば、 ^{235}U を 0.84% 含むウラン 35 MT が燃料サイクルに戻されることになる。

2.2.6 高レベル廃棄物の固化と処分

再処理では、核分裂生成物と照射により生じた他の生成物はウランから分離され、高レベル廃棄物としての処分に先立ち、固化のための液体用のタンクに保管される。2種類の典型的な固化法、焼成法とガラス固化法、が用いられている。機械的及び化学的技術についての詳細は NUREG-0116 [17] にあり、ここでは書かない。プラントからの放出物には放射化及び核分裂生成物そして超ウラン元素を構成する放射性核種が含まれる。一番の非放射性の放出物は窒素酸化物であり、それは液体放出物ではない。

固化した後、テクネチウムを含んだ高レベル廃棄物は地質的な貯蔵場所へ輸送される。1つの RRY は $2 m^3$ の固化された高レベル廃棄物を産み出すと考えられる [13]。処理施設から大気中への放出物には少量の放射性ガス、粒子及び化学物質が含まれる。廃棄物貯蔵所についてのより徹底的な議論については NUREG-0002 Vol.3 [19] で見ることができる。

2.2.7 低レベル廃棄物の浅部埋設

核燃料サイクル施設からは比較的短寿命の同位体(たいていは 30 年未満)で汚染された固体の放射性廃棄物が生じる。廃棄物は最終処分の前にしばしば減容化や固化される。一般に浅い地層に埋設される、そして、いくつかのことについては警戒する必要があるとしても放射性核種の用地の境界を越えた混合は限られたものとなっている。これには次のことが含まれる、(1) 表面水が永久に在るわけではないこと；(2) 表層の排水設備を良くすることで腐食の可能性が低くなること；(3) ほとんどの地下水表面は地表から 50 ft 未満であること；(4) 土壤の透水性が低いこと。表層土壤は腐食に対する防護壁と放射能の遮蔽物の双方として働く [19]。

2.3 ^{99}Tc の source terms の計算

2.3.1 再処理

核分裂により生成したテクネチウムは単体であり、燃料を溶解するときに過テクネチ

ウム酸 (HTcO_4) に変わると想定される。テクネチウムの一部は抽出のプロセスを通して HTcO_4 として硝酸ウラニルについてきて、脱窒あるいは焼成の段階で七酸化物 (Tc_2O_7) に変わる。

Purett [20] はリン酸トリプチル (TBP) による硝酸溶液あるいは塩酸溶液からの V 値のテクネチウムの溶媒抽出の実験を広い範囲の濃度及び温度で行った。TBP、 HNO_3 、 HCl 及び $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ の温度及び濃度の関数としての分配係数が測定された。永久処分を助けるためにこの同位体を濃縮及び隔離する再処理における廃液からの ^{99}Tc の効果的な抽出を調べることがこの仕事の目的である。これらのデータ及び Pruett [21] による後の報告から、燃料再処理でのテクネチウムの挙動についてのデータとなる最も包括的研究が照らしだされた、そしてこれらは、工程の固有の作業条件があるそれぞれの経路を通して運ばれるテクネチウムのフラクションの計算に利用が可能である。

一般の Purex プロセスでは、燃料成分中で生成した ^{99}Tc の 20% が分離されたウランフラクションに残留し、残り 80% が核分裂生成物廃棄物あるいはプルトニウムのフラクションへと行く [22,23]。モデル炉で照射された燃料が最初に取り出した後に燃料 MT あたり ^{99}Tc を 14.5 Ci (0.84 kg) 含み、RRY あたりに燃料が 35 MT あるとすれば、再処理施設は燃料プロセスの RRY あたり ^{99}Tc をおよそ 510 Ci (30 kg) 処理することになる。20% が燃料サイクルに戻されるとして、約 100 Ci (6 kg) あるいは約 176 ppm の ^{99}Tc を含んだ 34 MT のウランが再び濃縮にまわされる。

220 ppm 近くの ^{99}Tc を含むウランを燃料サイクルに戻すというウラン処理についての限界を考慮することが重要である。再濃縮のための UF_6 の特性は Federal Register [24] に記されている、核分裂生成物の β 線の最大放射能は古い天然ウランの β 線放射能の 10% よりも大きくはならない。 $6.8 \times 10^{-7} \text{ Ci/g}$ の古い天然ウランの比放射能と $1.7 \times 10^{-2} \text{ Ci/g}$ の ^{99}Tc の比放射能の比 2.5×10^4 は、 ^{99}Tc 濃度が約 40 ppm あれば、放射能についてウランの娘核種の比放射能と同等の寄与があることを示唆している。もしもこの物質がウラン濃縮にまわされたとすれば、この値の 10% はリサイクルウラン中の最大 ^{99}Tc 濃度 4 ppm を示すであろう。Levin [25] もまた、 β 線標準に従いリサイクルウラン中の ^{99}Tc の値を最大値として 4 ppm と計算した。しかし、彼は 10 のファクターによる 0.4 ppm への引き下げを申し出た。この低い値は今だ認められてはいないため、この研究での ^{99}Tc 放出の基礎には 4 ppm を使用している。 ^{99}Tc 濃度の引き下げは UF_6 への転換前の硝酸ウラニルの溶媒抽出 [21]、 UF_6 への転換後の化学分離 [12] あるいは ^{99}Tc を含んだ回収ウランがサイクルに入れられた新しいウランで希釈されることによって起こる。

リサイクルウランの不純物が制限されるため、燃料サイクルに再導入される前に ^{99}Tc 濃度は 4 ppm にまで減少するものと考えられている。この仮定から毎年リサイクルが始まった後、34 MT のウランが回収され、 2.3 Ci (0.14 kg) の ^{99}Tc が燃料中へと戻されることが示唆される。およそ $508 \text{ Ci}/\text{RRY}$ の残留物が高レベル廃棄物中に残る。

再処理施設からの⁹⁹Tcの放出の定量がこのときの手法である。先に述べたように、液体廃棄物はないであろう。RRY燃料中の再処理された⁹⁹Tcの量に分ける時に、プラントから大気へと逃げた量を求める‘confinement factor’を用いて、テクネチウムの大気中への放出を推定する。テクネチウムの化学的分析及び他の化学的に性質が類似した核種の比較からconfinement factorを導くことができる。

もしも溶解の段階で⁹⁹Tcが放出されるならば、Tc₂O₇あるいはHTcO₄のような揮発性の化学形は、ヨウ素とともに生ずる安定なアルキル反応生成物の構造のために、見られなかった上に実際生じそうにもない[26]。酸化剤存在下での水とテクネチウム化合物との反応で不揮発性の過テクネチウム酸が生成するため、煙突に設置された集塵器によって、放出物中の⁹⁹Tcの大部分が取り除かれると考えられる。それゆえに、プラント中を循環するテクネチウムの大部分はプロセスの中に残り、漏れ出すことはないと予想される。この研究の目的のために⁹⁹Tcのconfinement factor 1×10^8 を仮定した。テクネチウムとルテニウムの化学的性質及び揮発性の類似からこの値が選ばれ、更に再処理での¹⁰⁶Ruのconfinement factorとして用いられた[17]。このファクターを用いると、RRYあたり⁹⁹Tcが510 pCiの再処理における大気へのテクネチウム放出は 5.1×10^{-6} Ci/RRYと得られる。

2.3.2 六フッ化ウランの製造

前述のように、モデル転換プラントでのUF₆生成量は270 MT/RRYである。2.3 Ci/RRYの⁹⁹Tcがリサイクルされた燃料とともに系内に戻されることを、先に明らかにした。転換のためにプラントにもたらされた⁹⁹Tcはフッ素と反応しTcF₆及びTcO₃Fを生ずるが、主として存在するのはTcF₆である。全ての⁹⁹Tcはプラント内でTcF₆として存在し、そしてそれが、プロセス内で使用されるトータルFへの放出物中に見い出されるFの同じフラクション内のそれぞれの経路へ放出される、と考えることで、大気及び水中に放出される⁹⁹Tcを推定できる。

プロセスで使用されるF⁻総量は、UF₆として濃縮プラントに運び込まれた量(F⁻ 87 MT)、プラス、施設からの液体あるいは気体の放出物及び固形残渣中のロスの合計によって計算できる。液体放出物としてはF⁻は0.22 MT/RRY、気体では0.11 MT/RRY放出される。固体廃棄物についてはF⁻の分解はないとWASH-1248[13]に報告されているのでこのロスは無視できる。UF₆転換に必要とされるF⁻の総量はおよそ87 MT/RRYと予想される。液体中に放出されるF⁻のフラクションは0.22/87であり、大気中への放出は約0.11/RRYである。2.3 Ciの⁹⁹Tcが全てTcF₆であると予想すると、放出の 1.0×10^{-3} Ci/RRYは液体中へのものであり 5.1×10^{-4} Ci/RRYは大気へのものとなる。これらの放出が、UF₆転換施設での⁹⁹Tc放出について、やや推定的なものであることが重要である。再処理燃料を取り扱うUF₆転換施設の⁹⁹Tcについてのモニタリングデータは、

confinement factor 確立のためのより現実的な基礎とするには利用できない。

2.3.3 同位体濃縮

濃縮プロセスでの⁹⁹Tcの挙動は未だに調査中である。カスケード中にかなりの量の⁹⁹Tcが蓄積しており、この一部が環境中に放出されていることが知られている。液体への主な放出源が機械での除染操作であるのに対し、それはバージカスケードから漏れ出したものの中に入り、空気を経て排出される。いくつかの重要な仮定からガス拡散プラントにおける⁹⁹Tcの性質を導くことができる[27]：

1. ⁹⁹Tcは拡散カスケードの生成端(登頂部)へと移動する。
2. ⁹⁹Tcは、フッ化マグネシウムトラップを使用することで UF₆の流れから選択的に除去され得る。しかし、除去効果はテクネチウム濃度によってかなり大きく変動する。
3. 多くのテクネチウム化合物は溶解性が高いため、reduction-precipitationあるいはイオン交換法により除染用の溶液から除去することができる。

濃縮プロセスでの⁹⁹Tcの環境への放出量測定の鍵は、最終的に漏れ出すプラントカスケードを経ての⁹⁹Tcフラクションを測定するための confinement factor を確立することにある。残念ながらこのファクターの基礎とし得るデータは十分にはそろっていない、それゆえに仮定には現実的な推定が不可欠である。

今日の手法において各々のガス拡散プラントから地表の水流及び大気への⁹⁹Tc放出を報告するモニタリングデータが利用可能である。これらのデータを Table III にまとめる。

Table III
Release of ⁹⁹Tc to water and air during gaseous diffusion enrichment of uranium

Plant location	Year	Annual release (Ci)		Ratio (water/air)	Reference
		Water	Air		
Oak Ridge	1975	6·4	0·3	21	28
Paducah	1975	6·4	0·8	8	29
Oak Ridge	1976	24	6·8	3·5	30
Paducah	1976	16	0·1	161	31
Oak Ridge	1977	15	2×10^{-6}	$7·5 \times 10^6$	32
Paducah	1977	10	0·1	103	33
Portsmouth	1977	31	4·5	6·9	34
Oak Ridge	1978	4	0·3	13	35
Paducah	1978	9·2	0·6	15	36
Oak Ridge	1980	5·1	0·9	5·7	37
Oak Ridge	1981	3·5	0·04	87	38
Oak Ridge	1982	1·7	0·03	57	39

Oak Ridge での水と大気の双方への ^{99}Tc 放出を示す Table III の値は近年減少している。しかしながら、この減少はもはやりサイクルウランを含まない UF_6 の供給、及びカスケードに蓄積される ^{99}Tc に由来する放出源として何が与えられているかに依存しているようである [27]。これらのデータの適用での困難はプラントにもたらされる ^{99}Tc の量が報告されていないことである。従って、confinement factor を計算するためにこれらの放出速度を使用することはできない。

Table III には空気に対する水中への放出の比も示してある。水への放出が空気よりもはるかに大きいことが明白である。1977年の Oak Ridge データを無視できるならば(この年の放出がなぜ例外的に小さかったのかは説明できない)、水/空気の放出比はおよそ 40 である。およそ 97.5% の ^{99}Tc が液体の経路から流出し 2.5% が気体廃棄物へと放出された。この情報は ^{99}Tc を 2.3 Ci (0.14 kg) 含むウラン 1 RRY に対するモデル濃縮プラントからの放出の予測を補助するのに使用できる。

あいにく、それぞれの廃棄物へともたらされる、あるいは平衡になったリサイクルの場での濃縮の間最終生成物へと運ばれる ^{99}Tc のフラクションを注意深く研究した文献で利用可能な研究はない。リサイクル開始時のカスケードにかなりの集積が認められており、それはついには、環境中への放出と UF_6 中の残留となるか、あるいはトラップを利用して選択的に除去され [40] 廃棄物成分として処理される ^{99}Tc に定常状態が成立する。

^{99}Tc の confinement factor が計算できるような定量的データは簡単には用いられないため、今いくつかの仮定を立てる。第一に、プラントにもたらされた ^{99}Tc の 50% は UF_6 生成物(約 1.15 Ci あるいは 0.071 kg)に残ると仮定する。この仮定は、より軽い TcF_6 がカスケードの底部(tails end)よりも頭頂部(product end)へと移動することを説明している。第二に、 ^{99}Tc の 40% (0.92 Ci あるいは 0.054 kg) は末端部(tail)に残るか又は選択的に除かれると仮定する。第三に、 ^{99}Tc の 10% (0.23 Ci あるいは 0.013 kg) は環境中へ放出されると仮定し、全体での confinement factor には 10 を用いる。この仮定は高いかもしれないが、 ^{99}Tc の放出を最小としておく用心による。放出を顕著にさせるほど十分な重量は未だ得られていない。

環境への放出の 97.5% (0.22 Ci/RRY) は液体の経路へともたらされ、0.0058 Ci/RRY は大気へと放出される。公開されている文献にこれらの仮定の基となる実験データがないことを強調しておく。

2.3.4 燃料加工

運び込まれた濃縮 UF_6 には、まだおよそ 1.15 Ci (0.07 kg) の ^{99}Tc が含まれている。 UO_3 への転換は UF_6 の蒸発及び沈殿の形成から始まる。沈殿を UO_3 に焼成し、 UO_2 の粉末に還元する。蒸気圧が高いため、 Tc_2O_7 はこの時点で揮発し、転換プロセスを通して運ばれると考えられる。

操作上の経験に基づいた平衡なりサイクルにおける燃料を処理する加工プロセスでの confinement factor の計算を可能にするデータは存在しない。フッ化物としての同一のフラクションにおいて TcF_6 が水あるいは空气中へと放出されていることから放出量を推定することができる。WASH-1248 [13] では、年間 900 MT のウランを扱うプラントについて、0.1 MT のフッ化物が大気中へと放出され 106 MT のフッ化物が地表の水流へと放出されると示している。 ^{99}Tc 放出の上限を計算するためにいくつかの仮定を立てる。まず、もう一度、 ^{99}Tc の 50% がプロセスを通じて運ばれ UO_2 とともに残り、次に残っている 50% のうちの 9.4×10^4 のフラクションが大気中への廃棄物に放出され残り (99.9%) が液体廃棄物へと放出されると仮定する。さらに、大気への廃棄物は除染されないと仮定して、放出量は 5.4×10^4 Ci と得られる。Storto [41] は燃料加工施設の液相放出からの ^{99}Tc の除去を調査した。彼は、強塩基性イオン交換樹脂を使用して、液体廃棄物中の ^{99}Tc 濃度は 200 pCi/ml 以下に下げられるとの仮定に基づいた実験を基礎としている。このプロセスの confinement factor は 200 と求められている。その経路についてイオン交換による精製が行われており、妥当なコストで 200 という confinement factor が達成できると仮定すれば、放出は 2.9×10^{-3} Ci/RRY という結果になる。

2.3.5 高レベル廃棄物の固化と処理

高レベル廃棄物固化の環境へのインパクトの記述は [42] に報告されており、[43] では焼成時の ^{99}Tc の挙動が評価されている。

工程で液体放射性廃棄物が出ず、放射性核種の confinement factor が再処理でのものと全く等しいと仮定すると [17]、confinement factor は再び 1×10^8 が使用される。高レベル廃棄物残渣に約 510 Ci の ^{99}Tc が含まれるとすると、大気への放出は 5.0×10^{-6} Ci/RRY と計算される。

RRYあたりの廃棄物容器に含まれる ^{99}Tc の量はそれぞれの燃料サイクルオプションで大体同じくらいである。唯一の相違は貯蔵キャニスター内の廃棄物の物理的形態である。リサイクルしないものではその形態は使用済み燃料成分であり、するものではガラスペレットに固化する。NUREG-0002 [19] では、廃棄物の貯蔵の間に汚染物質が漏れ出ることはなく、放射性核種の放出は施設での作業によってのみ起こると想定している。廃棄物中の重金属 MTあたりの放射性核種含有量のデータに基づいて、モデル施設での放出は、全体での confinement factor として ^{106}Ru で 6×10^7 が得られる。燃料中に 14.5 Ci/MTHM の ^{99}Tc が含まれるとして、廃棄物処理施設からは年間の操業で 2.4×10^{-7} Ci の ^{99}Tc が放出されると考えられる。これは年間 $2060 m^3$ での完全な施設での操業でのものであり、1 RRY からの高レベル廃棄物はおよそ $2 m^3$ であるため、高レベル廃棄物処理についての放出として 2.4×10^{-10} Ci/RRY が得られる。施設が 100 年操業した後閉鎖された場合、 ^{99}Tc のこの放出速度はゼロになると予想される。

2.3.6 低レベル廃棄物の浅部埋設

原子力発電所からの廃棄物の体積と量の調査からは、核燃料サイクルの運転によって⁹⁰Tcは全く埋設されないことが示されたが[45]、リサイクルが平衡に達したとき、いくらかの⁹⁰Tcが低レベル廃棄物中に得られるであろう。⁹⁰TcのほとんどはUF₆転換、燃料再濃縮、燃料加工の施設よりもたらされ、鉱石あるいは汚染した装置の洗浄によるものは限定される。

RRYあたり生成されるもともとの510 Ciのうち、2.3 Ci以外は全て再処理施設敷地内(高レベル廃棄物としての処理に備えての場所)に残ると予想される。ウランとともに戻される2.3 Ci/RRYについて、RRYあたりの0.1%あるいは0.002 Ci以上が最終処分のための低レベル廃棄物処分地へ送られるとは考えにくい。⁹⁰Tcの残留が低レベル廃棄物処分地に限られる時間の長さは、コンテナーの信頼性と現場での挙動の特性(characteristics)に依存する。かつて収容した容器が破損したが、放出速度は未だに時間の関数であり、年にあるフラクションが大気あるいは水中へ漏洩している。明らかに、この量は非常に小さくその量の定量化が必要であるが複雑であり、水文学的モデルを用いる必要がある。U.S. Environmental Protection Agencyが現在開発中の総合評価モデルを使用することで放出の近似が可能である。このモデルはサウスカロライナ Barnwellのような場所に対して、⁹⁰Tc 1 Ciを100年間埋設した場合を予測し、結果として 1.6×10^3 Ciは処分地の境界近くの井戸内にある。これは、最初の処理の後100年でのconfinement factorは625ということを意味している。100年間での大気への放出は無視できる。

我々の0.002 Ci/RRYについてこのconfinement factorを適用すると、井戸水への放出は 3.2×10^{-6} Ci/RRYと得られる。場所によっては放出はゼロになると予想される。

3. CONCLUSIONS

この論文の目的は、使用済み燃料再処理の際の施設から環境への⁹⁰Tc放出の計算についてレビューすることである。これらの放出をTable IVにまとめる。この研究により、再処理、UF₆製造、濃縮、燃料加工、高レベル廃棄物の固化及び低レベル廃棄物の処分の時に環境中へ⁹⁰Tcが放出されていることの証拠が示される。放出が予想される量を1 reference reactor year (RRY)あたりとして計算し表にしてある。これらの放出源で、最も量的に大きいと予想されるのはウラン濃縮施設からの液体放出物としてのものである。ここからの放出の推定量(0.22 Ci/RRY)は、同施設からの大気中への放出よりも桁で大きい。ここからの放出は燃料加工プラント及びUF₆転換施設からの推定放出量よりもおよそ2桁高い。

ウラン濃縮施設における定量的な⁹⁰Tcの行く先の公式なデータが存在しないという下で得られた計算であることは重要である。これらの推定を改善するには、これらの施設

Table IV
A summary of ^{99}Tc source terms for nuclear fuel cycle facilities

<i>Fuel cycle facility</i>	<i>Release (Ci/RRY)</i>	
	<i>Air</i>	<i>Liquid</i>
Mining/milling	0	0
Reprocessing	5.1×10^{-6}	0
UF_6 conversion	5.1×10^{-4}	1.0×10^{-3}
Enrichment	5.8×10^{-3}	2.2×10^{-1}
U-fuel fabrication	5.4×10^{-4}	2.9×10^{-4}
High-level waste solidification	5.1×10^{-6}	0
High-level waste disposal	2.4×10^{-10}	0
Low-level waste disposal	0	3.2×10^{-6}

に運び込まれ、劣化ウラン、濃縮生成物、液体及び気体流出物へと行き着く ^{99}Tc 総量のフラクションが必要である。加えて、平衡なりサイクルにおける濃縮時のカスケード中で、どの程度テクネチウムが集積するのかが未だに問題である。そのうえ、 UF_6 への転換前の硝酸ウラニルからテクネチウムを除くための技術の進歩についても考慮すべきである。もしも ^{99}Tc の環境への放出の残留が受容できるくらい低いのならば、転換前の再処理プラントでの特別な段階としてこれが必要であろう。

テクネチウムは独特の化学的性質と環境中での挙動性を持つため、ウラン燃料のリサイクルがある場合の核燃料サイクルの評価での ^{99}Tc には特別な考慮がなされるべきである。一般に、 ^{99}Tc の生成、リサイクル燃料での濃度、及び環境への最終的な放出に関した公式データは容易には利用できない。今後の調査は、我々の ^{99}Tc の理解におけるこのギャップを埋める方向へと向けるべきである。

REFERENCES

1. CODE OF FEDERAL REGULATIONS (1980). Licensing and regulatory policy and procedures for environmental protection. 10 CFR, Part 51.
2. TILL, J. E., SHOR, R. W. and HOFFMAN, F. O. (1984). Environmental effects of the uranium fuel cycle. ORNL/TM-9150 (NUREG-3738).
3. MCFADDEN, K. M. (1980). The chemistry of technetium in the environment. PNL-2579, Pacific Northwest Laboratory, Richland, Washington. Available for purchase from National Technical Information Service, Springfield, Virginia 22161.
4. PAQUETTE, J., REID, J. A. K. and ROSINGER, E. L. J. (1980). Review of technetium behavior in relation to nuclear waste disposal. TR-25, Atomic Energy of Canada Ltd., Chalk River, Ontario, Canada.
5. TURCOTTE, M. D. S. (1982). Environmental behavior of technetium-99. DP-1644, E. I. Du Pont de Nemours and Co., Savannah River Plant and Laboratory, Aiken, South Carolina.

6. RARD, J. A. (1983). Critical review of the chemistry and thermodynamics of technetium and some of its inorganic compounds and aqueous species. UCRL-53440, Lawrence Livermore Laboratory, Livermore, California.
7. BOYD, G. E. (1959). Technetium and prometheum. *J. Chem. Educ.*, **36**(1), 3-14.
8. JOHANSEN, B., SYHRE, R., SPIES, H. and MUNZE, R. (1978). Chemical and biological characterization of different Tc complexes of cysteine and cysteine derivatives. *J. Nucl. Med.*, **19**, 816-24.
9. MUNZE, R. (1977). The formation of technetium citrate complexes. *Radiochem. Radioanal. Letters*, **30**, 61-4.
10. SELIG, H., CHERNICK, C. L. and MALM, J. G. (1961). The preparation and properties of TcF_6 . *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **19**, 377.
11. SELIG, H. and MALM, J. G. (1963). The preparation and properties of pertechnetyl fluoride, TcO_3F . *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **25**, 349.
12. GOLLIHER, W. R., LE DOUX, R. A., BERNSTEIN, S. and SMITH, V. A. (1963). Separation of ^{99}Tc from uranium hexafluoride. TIC-18290, USAEC report, Paducah Gaseous Diffusion Plant, Paducah, Kentucky (available NTIS).
13. US ATOMIC ENERGY COMMISSION (1974). Environmental survey of the uranium fuel cycle. WASH-1248.
14. KATCOFF, S. (1958). *Nucleonics*, **16**(78).
15. KEE, C. W., CROFF, A. G. and BLOMEKE, J. O. (1976). Updated projections of radioactive wastes to be generated by the U.S. nuclear power industry, Oak Ridge National Laboratory report ORNL/TM-5427.
16. PAGE, H. (1980). United Kingdom experience of production of uranium fluorides. In: *Production of Yellow Cake and Uranium Fluorides*, IAEA, Vienna.
17. US NUCLEAR REGULATORY COMMISSION (1976). Environmental survey of the reprocessing and waste management portions of the LWR fuel cycle. NUREG-0116.
18. US ENERGY RESEARCH AND DEVELOPMENT ADMINISTRATION (1976). Alternatives for managing wastes from reactors and post fission operations in the LWR fuel cycle, Vol. 4. ERDA-76-43.
19. US NUCLEAR REGULATORY COMMISSION (1976). Final generic environmental statement on the use of recycle plutonium in mixed oxide fuel in light water cooled reactors. NUREG-0002.
20. PRUETT, D. J. (1981). The solvent extraction of heptavalent technetium by tributyl phosphate. *Separation Science and Technology*, **16**(19), 1157-79.
21. PRUETT, D. J. (1984). The solvent extraction of heptavalent technetium and rhenium by tributyl phosphate. Oak Ridge National Laboratory report ORNL/TM-8668, Oak Ridge, Tennessee.
22. ROBERTS, F. P. (1971). Summary of research on Tc, Rh, and Pd by Battelle Northwest. BNWL-B-49, Battelle Northwest Laboratory report. Available for purchase from National Technical Information Service, Springfield, Virginia 22161.
23. CAMPBELL, M. H. (1961). Extraction of pertechnetate in a purex process. HW-69712, USAEC report. Available from Technical Information Center, Oak Ridge, Tennessee 37830.
24. FEDERAL REGISTER (1966). Uranium hexafluoride charges and specifications. 31 F.R. 16584.
25. LEVIN, R. W. (compiler) (1981). UF_6 specifications for feed for gaseous diffusion plants. K/TL-1092 Rev. 1, Union Carbide Corporation, Nuclear Division, Oak Ridge, Tennessee.

26. WILDUNG, R. E., MCFADDEN, K. M. and GARLAND, T. R. (1979). Technetium sources and behavior in the environment. *J. Environ. Qual.*, 8, 156-61.
27. U.S. DEPARTMENT OF ENERGY (1979). Environmental assessment of the Oak Ridge gaseous diffusion plant site. DOE/EA-0106.
28. UNION CARBIDE CORPORATION (1976). Environmental monitoring report. Oak Ridge Facilities for Calendar Year 1975, Y/UB-4.
29. UNION CARBIDE CORPORATION (1976). Environmental monitoring report. Paducah Gaseous Diffusion Plant for Calendar Year 1975, Y/UB-5.
30. UNION CARBIDE CORPORATION (1977). Environmental monitoring report. Oak Ridge Facilities for Calendar Year 1976, Y/UB-6.
31. UNION CARBIDE CORPORATION (1977). Environmental monitoring report. Paducah Gaseous Diffusion Plant for Calendar Year 1976, Y/UB-7.
32. UNION CARBIDE CORPORATION (1978). Environmental monitoring report. Oak Ridge Facilities for Calendar Year 1977, Y/UB-8.
33. UNION CARBIDE CORPORATION (1978). Environmental monitoring report. Paducah Gaseous Diffusion Plant for Calendar Year 1977, Y/UB-9.
34. GOODYEAR ATOMIC CORPORATION (1978). Portsmouth Gaseous Diffusion Plant Environmental Monitoring Report for Calendar Year 1977, GAT-955.
35. UNION CARBIDE CORPORATION (1979). Environmental monitoring report. Oak Ridge Facilities for Calendar Year 1978, Y/UB-10.
36. UNION CARBIDE CORPORATION (1979). Environmental monitoring report. Paducah Gaseous Diffusion Plant for Calendar Year 1978, Y/UB-11.
37. UNION CARBIDE CORPORATION (1981). Environmental monitoring report. Oak Ridge Facilities for Calendar Year 1980, Y/UB-15.
38. UNION CARBIDE CORPORATION (1982). Environmental monitoring report. Oak Ridge Facilities for Calendar Year 1981, Y/UB-16.
39. UNION CARBIDE CORPORATION (1983). Environmental monitoring report. Oak Ridge Facilities for Calendar Year 1982, Y/UB-18.
40. SARACENO, A. J. (1980). Technetium removal from plant vent streams. *Proc. Waste Management Seminar*, CONF-800416.
41. STORTON, J. M. (1977). Ion exchange as a technique to remove technetium. In: *Management of Low-Level Radioactive Waste, Vol. I* (Eds. M. W. Carter, A. A. Moghissi and B. Kahn), New York, Pergamon Press, pp. 413-18.
42. U.S. DEPARTMENT OF ENERGY (1982). Defense waste processing facility, final environmental impact statement. DOE/EIS-0082.
43. KNOX, C. A. and FARNSWORTH, R. K. (1981). Behavior of radioactive iodine and technetium in the spray calcination of high-level waste. PNL-3741, Pacific Northwest Laboratory, Richland, Washington.
44. NUS CORPORATION (1980). Preliminary state-by-state assessment of low-level radioactive wastes shipped to commercial burial grounds. Report NUS-3440, NUS Corporation, Rockville, Maryland.
45. US ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (1985). PRESTO-EPA-POP: A low-level radioactive waste environmental transport and risk assessment code—Methodology manual, EPA 520/1-85-001.

III. 分析・測定法

III.1 分析・測定法の概要

(放射線測定：ガス・フローカウンター，液シン，中性子放射化分析)

1989: Q.-J. Chen, et al. (J. Radioanal Nucl Chem. 131, 171-187(1989))

海水

チェルノブイリ事故後，Tc-99 fractionへのRu-103, Ru-106 のコンタミ

海水50 l -K₂S₂O₈-Fe共沈。H₂SO₄-NaClO heating, CCl₄抽出，シクロヘキサン，TOA抽出，電着，β counting.

1991: Harvey, et al., (MAFF)

海水，生物，土壤

海水：Re yield tracer-陰イオン交換，

生物，土壤など：Re spike, アンモニア添加550°Cで1時間灰化，6M HCl/H₂O₂ leaching
その後，Fe(OH)₃共沈，陰イオン交換，(C₆H₅)₄AsReO₄共沈，β counting

1982: J. H. Kaye et al. (Anal. Chem., 54, 1158-1163(1982))

生物，土壤

分析法は，Foti ら方法のModification (Na₂O₂ Fusion)

1992: E. Steinbruggen, et al. (J. Radioanal. Nucl. Chem., 158, 367-382(1992)))

Volatile and semivolatile long-lived radionuclidesをDistillation Method で逐次分離。

Se-79, Tc-99, Ru-106, Sb-125, Te-125m, Te-127m, Cs-137, Cs-134.

1972: S. Foti et al. (Anal. Chim. Acta, 60, 261-268(1972))

1972 S. Foti et al. (Anal. Chim. Acta, 60, 269-276(1972))

Filter Paperや農作物

Ashing操作中でのTcの飛散を押さえるためにアンモニア水の添加をはじめて実施。

Na₂O₂Fusion, 陰イオン交換, 陽イオン交換, シクロヘキサン抽出, 中性子放射化分析(Tc-99(n, r)Tc-100)

1978: J.H.Kaye et al.(Anal. Chem., 50, 2076-2078(1978))

Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry

1988: N. Ikeda et al. (Radioisotopes, 37, 414-415(1988))

1989: N. Ikeda , et al. (J. Radioanal. Nucl. Chem., 131, 65-71(1989))

Tc-99 (n, n') Tc-99m

1989: T. Sekine et al., (J. Radioanal. Nucl. Chem., 130, 269-278(1989))
Tc-99 (r, r') Tc-99m

1987: Otuji et al. (Radioisotopes, 36, 473-374(1987))

土壤

HNO₃ Leaching, Fe(OH)₃ 共沈, 陰イオン交換, シクロヘキサン抽出, 液体シンチレーションカウンター

1969: N. W. Golchert et al. (Anal. Chem., 41, 661-671(1969))

水試料

Ru沈殿(除去), CuS共沈, 5% TOA/キシレン抽出, NaOH逆抽出, 電着,
 β counting

1984: N. Y. Chen: (Talanta, 31, 809-813(1984))

生物試料

HNO₃ Leaching, CaCO₃共沈(アクチニド, Ra, Srなどの除去), 陰イオン交換,
電着, β counting

1990: Matsuoka et al. (J. Radioanal. Nucl. Chem., 140, 57-73(1990))

海水, 土壤, 農作物

海水 300 l : CuS(Tc₂S₇, Re₂S₇)共沈, MEK抽出, 陰イオン交換, 電着, β counting
土壤, 農作物: 450°C (24 hours), Re tracer, 6M HNO₃抽出, CuS(Tc₂S₇, Re₂S₇)共沈, MEK抽出, 陰イオン交換, 電着, β counting

1990: M. Garcia-Leon, et al. (J. Radioanal. Nucl. Chem., 138, 171-179(1990))

研究室のTc分析・測定法のReview

土壤, 堆積物, フィルター, 海藻

紙料 600°Cで1時間灰化(海藻 oxalic acidを加えて600°Cで1時間), 3MH₂SO₄ +
(HN)₂S₂O₈ + H₂O₂ Leaching, TBP抽出, 2M NaOH逆抽出, 電着, β counting

1987: S. Ballestra, et al. (J. Radioanal. Nucl. Chem., 115, 51-58(1987))

海水

海水 (50-150 l): HClでpH=4, K₂S₂O₈, Fe(III)-Fe共沈, 10%HCl-K₂S₂O₈-H₂O₂,
Fe(III)共沈, CaCO₃共沈, 3M H₂SO₄-HF-TBP抽出, 2M NaOH逆抽出, 電着,
 β counting

1982: J.P. Riley, et al. (Anal. Chim. Acta, 139, 167-176(1982))

海水, 海藻

少量のHBrを添加, Duolite A1OID陰イオン交換, MEK抽出

- 1994: C.-J. Chen, et al. (Anal. Chim. Acta, 285, 177-180(1994))
 1988: C.-J. Chen, et al
 海水
 海水500 l, 隣イオン交換, TOA抽出
- 1990: C.-J. Chen, et al 海水
 海水, 海藻
 海水 200-400 l l, pH=1($H_2SO_4 + H_2O_2$), 隣イオン交換, $H_2SO_4-NaOCl$ (Ru除去), 5%TOA/キシレン抽出, 2M NaOH 逆抽出, 電着, β counting
- 1985: S. Cattarin , et al. (Health Phys., 49, 795-804(1985))
 尿中のTc-99分析,
 尿, $Asph_4Cl$ で沈殿, アセトニトリルに溶解, 液シン
- 1994 : Nevissi, et al. (J. Radioanal. Nucl. Chem., 177, 91-99(1994))
 水試料
 1 l, Fe共沈, 上澄み液 pH=1, 隣イオン交換, 液シン
- 1987: M. Garcia-Leon, et al. (J. Radioanal. Nucl. Chem., 115, 377-388(1987))
 大気
 M. Attrep, et al. (1971) : 雨水 1967, 0.2E-2 - 1.7E-2 pCi/l
 Ehrhardt: 1015L 雨水 1975, Tc-99 source は Fission 以外の汚染源があることを指摘
 Holm et al. : Mo-98の放射化を指摘 1960-1967 年採取 Lichen
 雨水
 50 l : $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ で還元, Fe(III,II)共沈,
 フィルター, ピート : 600°Cで1 h 灰化, $3MH_2SO_4 + (HN_4)_2S_2O_8 + H_2O_2$ Leaching
 TBP 抽出, 2M NaOH 逆抽出, 電着, β counting
- 1984: M. Garcia-Leon, et al. (Int. J. Appl. Isot., 35, 957-960(1984))
 水処理プラントからのFlocs : $(Al_2(SO_4)_3 \cdot 14H_2O$ を水に加えて凝集沈殿したもの)
 200 g flocs $3MH_2SO_4 + (HN_4)_2S_2O_8 + H_2O_2$ Leaching TBP 抽出 ($3M H_2SO_4 + HF$),
 2M NaOH 逆抽出, 電着, β counting
- 1980: L.C. Bate (Radioelement and Analysis - Progress and Problems, 1980)
 Mixed Fission product中のTc-99分析
 1M K_2CO_3 -シクロヘキサノン抽出を採用

1989: S. Hirano, (Radioisotopes, 38, 186-189(1989))

1993: S. Hirano, (Radiochim. Acta, 63, 79-82(1993))

海水, 海藻

500 l : 陰イオン交換, 30%TOA抽出, MEK抽出, CuS共沈, ピコ・ベータ

海藻: c.HNO₃抽出, 30%TOA抽出, MEK抽出, CuS共沈, ピコ・ベータ

1986 : A. Martinez-Loba, et al. (Appl. J. Radiat. Res., 37, 437-440(1986))

生物試料の灰化に伴うTcの飛散

電気炉の真ん中, 入り口で600°Cで1時間灰化, Tc-99分析の結果不一致?

添加したTc-99mの方が試料に入っているTc-99よりも多く飛散(炉内のO₂濃度と温度勾配に起因), 10 min毎に場所を変えかき混ぜると比較的良く一致。

1988 : Holm, et al. (J. Radioanal. Nucl. Chem., 123, 167-179(1988))

水, 土壌, 堆積物, 農作物, 海藻

水: K₂S₂O₈-Fe共沈, 10%HCl- K₂S₂O₈-H₂O₂, Fe(III)共沈, Ruの除去(5mgRu+1%CH₃OH, RuO₄),

生物, 土壌の固体試料: アンモニア水添加 550°Cで30 min-1 h Ashing, もし炭素が残るならば, (NH₄)NO₃を数g混せて10 min程度 ashing, 1.2M HCl-H₂O₂ Leaching

その後, 3MH₂SO₄+(HN₄)₂S₂O₈+H₂O₂ Leaching, TBP抽出, 2M NaOH逆抽出, 電着, β counting

1980: Walker et al., (Radioelement and Analysis - Progress and Problems, 1980)

水, 土壌, 堆積物, 農作物

土壌, 堆積物: 500°Cで30 min ashing, 6MH₂SO₄+(HN₄)₂S₂O₈ Leaching

尿: 25 ml, 6MH₂SO₄+(HN₄)₂S₂O₈ Leaching

乾燥農作物: c. NH₄OH添加, 乾燥, 550°C時間灰化 6M H₂SO₄+(HN₄)₂S₂O₈溶出,

その後, 5M H₂SO₄-HF(シリカをマスクするため)-TBP抽出, Insta-Gel液シン

(ICP-MSによる原子数測定)

1992: D.M.Beals (WSRC-MS-92-141(1992))

Isotope Dilution ICP-MS (ID/ICP-MS)

サバンナリバー・プラント周辺の水試料: 1 l, H₂O₂ 添加, Tc-97 トレーサー,
TEVA-Spec. Resin, 4M HNO₃ 溶離, ICP-MS

1980 : Anderson, et al. (Radioelement and Analysis - Progress and Problems, 1980)

Tc-97 をトレーサーとして使用, TIMS測定

1989: C.K. Kim., et al.(Radioisotopes, 46,531-534(1991))

ICP-MSによるTc-99の測定の可能性を示唆

1991: Morita et al.(Appl. Radiat. Isot.,46,531-534(1991))

VG社製の四重極型ICP-MS,

土壤試料: 450 °Cで8 時間灰化, 8M HNO₃ + H₂O₂ Leaching, Fe共沈, 上澄みを
pH=7, 陰イオン交換 pH=9, 5M K₂CO₃+H₂O₂-シクロヘキサン抽出, 水で逆抽出,
ICP-MS

1990: Y. Igarashi,et al. (Anal. Sci.,6,157-164(1990))

四重極型ICP-MSによるNp-237,Pu-239,240,U-238,Tc-99のReview

1991: Ihsanullah, et al. (Application of Plasma Source Mass Spectrometry,1991)

海水, 土壤, 生物

海水: 5-30 l, pH=7, 陰イオン交換, Fe(OH)₃共沈,

土壤0-20g: 600°C 24 時間灰化, 2M H₂SO₄+H₂O₂抽出,

生物10-20g dry, 9MHNO₃ Leaching, 蒸発

その後, H₂SO₄-NaOCl-CCl₄抽出 (Ru除去), シクロヘキサン抽出, 0.5M NaOH 逆
抽出, 5%TOA/キシレン抽出, 1M NaOH 逆抽出,

陰イオン交換, ICP-MS

1993: S. Morita, et al. (Radiochim. Acta, 63,63-67(1993))

1994: SH.Sumiya, et al. (J. Radioanal. Nucl. Chem.,177,149-159(1994))

土壤

土壤 450°C20時間灰化, HNO₃ Leaching, Fe(OH)₃共沈 (大部分のマトリックス成
分除去), 5M H₂SO₄-HF (シリカをマスクするため) -TBP 抽出, 陰イオン交換,
シクロヘキサン抽出, ICP-MS

1993: K. Tagami, et al. (Radiochim. Acta, 63, 69-72(1993))

土壤

土壤(450°Cで灰化)のTcを揮発させる950°Cで3時間(100% yieldは不可能), K_2CO_3 溶液でトラップ, シクロヘキサン抽出, 水で逆抽出, ICP-MS

1993: N. Momoshima, et al. (Radiochim. Acta, 63, 73-78(1993))

海水

海水 1000L: $K_2S_2O_5$ -Fe共沈 繰り返し共沈, 沈殿をHCl-H₂O₂に溶解, Fe(OH)₃沈殿(大部分のマトリックスの除去), 5M NaOH-MEK抽出, 1M HNO₃-陰イオン交換-8M HNO₃溶離, 1M HNO₃-陽イオン交換, ICP-MS

1995: M. Yamamoto et al. (J. Radioanal. Nucl. Chem., 1995)

土壤, 堆積物

数10g, c.HNO₃-H₂O₂還流 Leaching, 蒸発, 2M HNO₃-30% TOA/キシレン抽出, 5M NaOH-MEK抽出, 1M K_2CO_3 -H₂O₂ーシクロヘキサン抽出, 1M HNO₃-陰イオン交換-8M HNO₃, HR-ICP-MS

III.2 分析・測定法の問題点

海水：

一般海水レベル：1.1-1.7 mBq/1000 l (Momoshima et al.)

Irish 海：数10-数100倍高濃度

最も良く用いられている濃縮法：(1) Reduction-coprecipitation method
(2) Anion exchange column method

(1)の代表的な例

Holm et al.(1988), S. Ballestra et al.(1987), Q.-J. Chen et al.(1984),

海水 数100 l, pH=4-5 (HCl), K₂S₂O₈ 添加, Fe(II,III)水酸化物共沈, HClに沈殿を溶解後 K₂S₂O₈+H₂O₂ 添加, 上澄み液を用いてTc分析へ。

Momoshima et al.(1993),

K₂S₂O₈ 添加, Fe(II,III)水酸化物共沈-----繰り返し 1000l を処理。

(2)の代表的な例

Q.-J. Chen et al.(1994,1990)

デンマークのRiso研究所---200 l 海水+Tc-99m+H₂O₂+H₂SO₄でpH=1, AG 1-X4 (100-200 mesh), 10M HNO₃ でTc溶離。その後改良を加え, H₂O₂+H₂SO₄でpH=1にしなくともそまでAG 1-X4に吸着することを確認。

Hirano et al. (1993),

500lの海水を直接AG1-X8 (Cl-, 50-100 mesh, 内径70mm, 高さ6.5 cm, 400 ml/m)に流す。バッチ法で30% TOA/キシレン-HNO₃ で有機層にTcを抽出。

おおまかに言って、2種類の方法があるがいずれの方法も問題点はないように思われる。

固体試料 (soil, sediment, filter, alga, vegetation samples):

特に問題なのは、灰化処理をした際のTcの飛散。

Tc₂O₇ : 融点 119.5°C, 沸点 310.6°C,

TcO₂ : 700-800°CでNH₄TcO₄の熱分解。900°Cで昇華し1100°C以上でTcとTc₂O₇に不均化,

KTcO₄のようなアルカリ塩 : 融点 450°C, 1000°Cで分解することなしに沸騰。

- (1) 乾燥試料から出発-----N.Y.Chu et al.(1984) 生物試料
- (2) 灰化試料から出発（トレーサーを添加の有無）
 - (a) Foti et al.(1972) : Tc-95m+アンモニア水で湿潤, 乾燥, 炭化, 灰化
(725-775°Cで 1.5-4 h)
Holm et al.(1988): Tc-95m+アンモニア水(またはHCl)で湿潤, 乾燥, 灰化
(550°Cで30 - 60 min.)
 - (b) Galcia-Leon et al.(1987, 1990): Tc-95mを添加, 600°Cで1時間以内（灰化しにくい海藻：oxalic acidをさらに添加して600°Cで1時間程度（2回）
Insanullah et al.(1991): 土壌, 堆積物, Tc-95mを添加, 600°Cで24時間
Walker et al.: 土壌---500°Cで30min, 生物---アンモニア水で 湿潤, 乾燥, 炭化
灰化 (550°Cで1時間)
 - (c) Morita et al.: 土壌---450°Cで8 時間 (Tcトレーサーを添加せず)
Matsuoka et al.: 450°Cで1 - 24 時間 (Tcトレーサーを添加せず)

固体試料については、上記したように種々の前処理法がある。土壌や堆積物については、大部分のTc-99が粒子の外側に付着・吸着していると考えられるので、灰化処理せずに乾燥試料から直接 leachingするほうが飛散を考慮しなくても良いが、多量の試料を用いる場合や有機物を多く含む試料の場合には後の分析操作が煩雑になる。450 °C前後で半日または1日灰化処理した際にTcが飛散しなければ最良なのだが、はっきりしたことは不明である（Tagami et al.は450°Cで灰化してもTcはほとんど飛散しないと報告しているが）。一方、生物試料などについては、大部分体内にTcが取り込まれていると考えられるので、完全に近い方法で無機化することが要求される。乾燥試料から出発した場合、良く用いられるHNO₃+H₂O₂加熱（煮沸）でTcが100%溶出するかどうかが問題である。これまでの報告では、一応問題は無いと考えられている。Yamamoto et al. は、5g の乾燥海藻にTc-95mを添加しHNO₃+H₂O₂で還流処理してTcを溶出（2回）してTc-99を分析・測定した結果、得た値は報告値と良く一致したことを報告している。Aarklogらは、乾燥試料と灰化試料についてTc-99を測定して飛散率を前もつて求めておき、その後灰化試料を用いて分析を行い飛散率の補正を行ってTc-99濃度を評価している。多量の試料を用いる場合には、灰化した方が分析操作が簡便なのだが、添加したTc-95m(Tc-99m)と試料中のTc-99の飛散について十分考慮することが重要である。このTcの飛散については、アンモニア水(またはHCl)で湿潤、乾燥、短時間での灰化操作も含めてさらに検討する必要がある。

Nuclear Instruments and Methods in Physics Research 223 (1984) 204-207

DETERMINATION OF 99m Tc IN ENVIRONMENTAL SAMPLES

E. HOLM * and J. RIOSECO

Department of Radiation Physics, Lund University, Sweden

M. GARCIA-LEÓN

Department of Atomic and Nuclear Physics, University of Sevilla, Spain

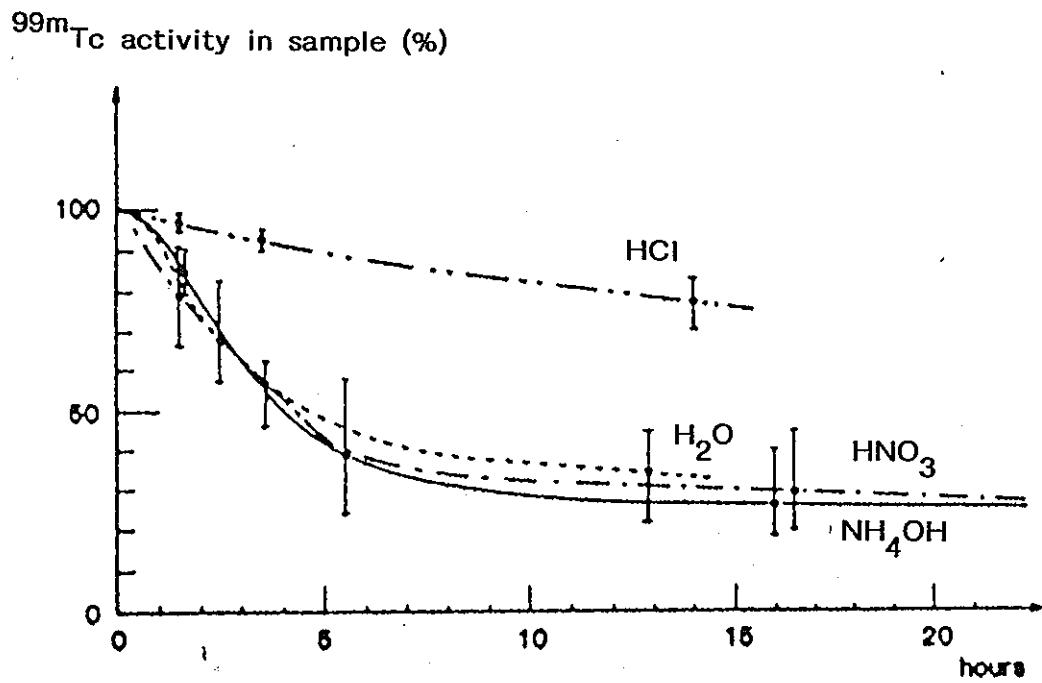


Fig. 1. Losses of technetium during ashing (600°C) after different sample pre-treatment.

Separation Procedure for the Determination of Technetium-99 in Soil by ICP-MS

By K. Tagami and S. Uchida

Division of Radioecology, National Institute of Radiological Sciences, 3609 Isozaki, Nakaminato-shi, Ibaraki,

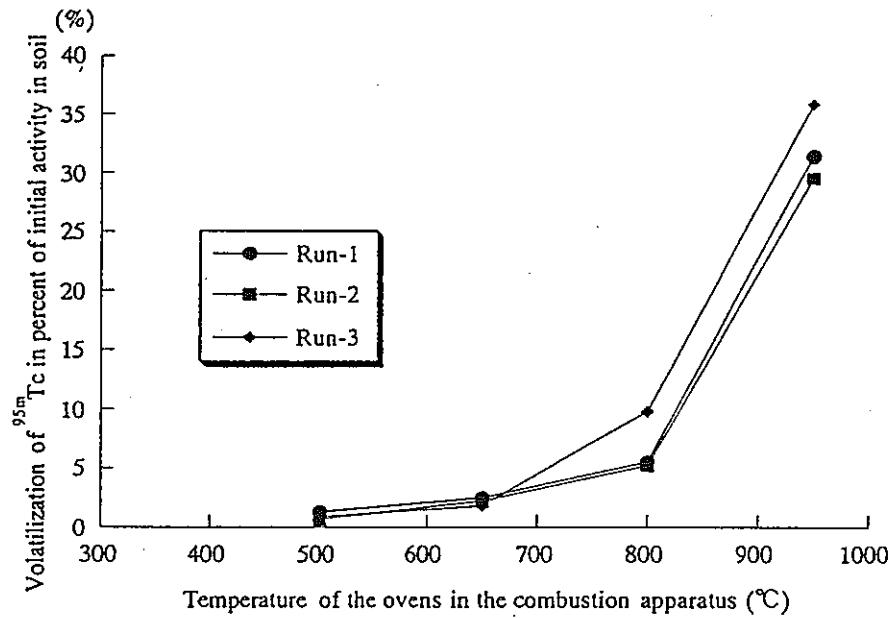


Fig. 1. Temperature at which Tc in soil begins to evaporate when heated in the combustion apparatus

A preliminary experiment was performed to check the threshold temperature of evaporation of Tc in soil after 1 hour heating at 500°C. The result is shown in Fig. 1. Tc was not evaporated from the soil after 1 hour heating at 500°C. This experiment was replicated three times. The activity of ^{95m}Tc in the trap solution, however, increased with higher heating temperatures. These observations suggested that no Tc in soil evaporated below 500°C. Accordingly, the soil samples were incinerated at 450°C to decompose organic matter.

—Ruの除去—

Tcの化学分離のKey Point

- (1) マトリックス元素（成分）の除去
- (2) 測定上妨害となる元素（核種）
 - (a) 放射能測定 : Ru-103, Ru-106, Ag-110m など,
 - (b) ICP-MS による原子数測定 : 同重体----Ru

Tc-99の測定に関しては、これまで β -counting, 液シン等による測定法が良く用いられてきたが、最近はICP-MS による原子数測定に移行しつつある。この場合、最も問題となるのは同重体であるRu(Ru-99)の除去である。

Ru除去にたいしては以下の方法が良く用いられている。それらの方法は、TcとRuの原子価を H_2O_2 あるいはNaOClで異なる酸化状態にすることに基礎をおく。

- (1) 1M H_2SO_4 - NaOCl (100°C)
 RuO_4^- はvolatile, TcO_4^- はno volatile
- (2) pH=4, CCl_4 抽出
 RuO_4^- は抽出, TcO_4^- は抽出されない
- (3) 1M H_2SO_4 - 5% TOA/キシレン抽出,
 RuO_4^- , TcO_4^- 共に抽出される
- (4) H_2O_2 を含む希 H_2SO_4
 RuO_4^- : 低酸化状態になる
 TcO_4^- : TcO_4^-
5%(30%) TOA/キシレン, あるいはシクロヘキサンで選択的に TcO_4^- 抽出
- (5) 1M $K_2CO_3 + H_2O_2$
 RuO_4^- : 低酸化状態になる
 TcO_4^- : TcO_4^-
シクロヘキサンで選択的に TcO_4^- 抽出 (Ruに対して約 10^{4-5} の高いD.F.)

現在、(5)の方法がRu除去に対して最良であろう。

IV 環境への適用（トピックス的論文の紹介）

IV.1 大気圏関係

：降下物中のTc-99/Cs-137放射能比

M. Garcia-Leon, G. Manjon, C.I. Sanchez-Angulo : Tc-99/Cs-137 Activity Ratios in Rainwater Samples collected in the South of Spain , J. Environ. Radioactivity, 20, 49-61(1993).

ABSTRACT

これはスペイン南部で1984年から1987年までに採取された雨水サンプル中に存在する⁹⁹Tcと¹³⁷Csについて研究したものである。単純モデルによって⁹⁹Tc/¹³⁷Csの放射能比についての時間経過に対する記述を可能にした。⁹⁹Tcの計算された成層圏での滞留時間は、 1.62 ± 0.21 年であり、これは、大気圏中での⁹⁹Tcのような放射性核種の挙動が、他の核分裂生成物とよく似ていることを示している。しかしながら、そのことは、大気圏中での同時期の⁹⁹Tc/¹³⁷Csの放射能比の異常な値について、説明することができた。反対に、スペイン南部での Chernobyl に由来する¹³⁷Csの放射能の出現が示されている。

INTRODUCTION

20年、いや30年の間には、大気中に存在する人工放射性核種についての多くの研究がなされてきた。実際、主として1960年代に行われていた多くの核爆発実験が、環境中に多くの人工放射性核種を放出してきた。このことが、自然界にある多くの放射性物質の分布、挙動、そして拡散についての研究を可能にした。はじめからあった自然界の¹³⁷Cs（半減期=30.17年）の測定、特に大気サンプルに対しての測定は、多くの注目を集めた。しかしながら、他の半減期の長い人工放射性核種については、それほど研究がされていない。これには、最大エネルギー292keVのβ放出体であり、 2.11×10^5 の長い半減期の⁹⁹Tcがある。実際に、私が知る限り、大気中に存在する⁹⁹Tcについて考察した文献はほとんどない。このようなわけで、Attrep (1971) とEhrhardt & Attrep (1978) が雨水中の⁹⁹Tcの放射能について報告したものが唯一のものである。（最初の報告で13個のサンプルについて報告し、その次はさらに多くのサンプルについて報告した）より近年になって、Garcia-Leon (1984a) が大気エアフィルタ中の⁹⁹Tcの分析結果を報告したのに對し、HolmとRioseco (1983) が地衣と土壤中の⁹⁹Tcの分析を行った。結果的に、大気

中での⁹⁹Tcの挙動についての知識が少なかつたので、もし、⁹⁹Tcが核分裂のみの理由で大気圏中に放出されたとすれば、大気圏中での⁹⁹Tc/¹³⁷Csの得られた放射能比が、理論的予想値よりも非常に高いということを説明することはできなかつたのである。このようなデータ不足は、おそらく⁹⁹Tcの定量が困難であったからで、このことは、⁹⁹Tcの環境中の重要性が広く認められることによるものである。実際、⁹⁹Tcは、²³⁵Uまたは²³⁹Puの核分裂により得られる¹³⁷Csの核分裂収率（約6%）とよく似た収率で得られるものである。そして現在までに核兵器の爆発によって放出された⁹⁹Tcはおおよそ0.14PBqであると推定されている。（Luykx, 1986）この放出量は、同じ期間における¹³⁷Csの全放出量の推定よりも少ないものである。しかし、⁹⁹Tcの長い半減期のおかげで、長い期間にわたり、自然界に残るものと考えられる。この研究の中で、信頼できる放射化学的手法を用いて、同じ雨水サンプルに対し、⁹⁹Tcと¹³⁷Csの逐次抽出方法を適用して、スペイン南部の大気環境中の存在する⁹⁹Tcと¹³⁷Csの両方の核種の存在や濃度について述べたものである。これらの分析データは、大気圏中での⁹⁹Tcの挙動や、人工放射性核種の存在などについてのより多くの情報を与えたものである。

METHODS

雨水試料はSeville大学物理学部（37.5° N, 6° W, スペイン南西部）の屋上で採取されたものである。ステンレススチール製の収集器は1.0m²の面積を持ったロート状のものである。水は直接25lのポリエチレン製のボトルに入る。サンプルは保管されている間に微生物の繁殖を防ぐため、そしてボトル壁との相互作用を防ぐために硝酸をもちいて、pHを2から3程度に酸性化した。Seville地方は乾燥していたので、サンプルの分析は異なる雨水を共同利用した。

Radiochemical method

同じ雨水試料に対して、⁹⁹Tcと¹³⁷Csの逐次抽出方法を適用した。分析法の詳細はすでに報告してあるので、ここでは簡潔にその方法を述べる。約50lの酸性化された雨水に、¹³⁷Csの収率を求めるために、既知の放射能を持った¹³⁴Csを添加した。このとき、試料にリン酸モリブデンアンモニウム(AMP)を加えた。セシウムはAMPに吸着され、そして水層にTcを残すものである。試料は測定幾何効率をあわせたろ紙を通してろ過し

た。これを直接、内側を2mmの厚さの銅で覆った厚さ10cmの鉛でシールドし、外部からの放射線を防いだ、 HPGe- γ スペクトロメーター（1.88keVの分解能で、14%の相対効率をもつもの）で測定した。 γ -スペクトルは ^{134}Cs と ^{137}Cs の放射能の両方のを得た。残った水はこのときTc抽出収率を推定するために、既知の量の $^{99\text{m}}\text{Tc}$ を添加した。このあと、 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ を加えてTcを還元した。続いて、 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を水に溶かし、 NH_4OH を酸化鉄の沈殿が得られるまで加えた。Tcは、溶媒試薬 (Holm 1984) としてリン酸トリプチル (TBP) を用いた溶媒抽出法で沈殿から分離した。次に、Tcを2MのNaOH溶液で逆抽出し、これを直接電着 (0.35Aで2時間) した。分離収率は、残っている、 $^{99\text{m}}\text{Tc}$ の放射能 (140keVの γ 線) を3インチ×3インチのNaI(Tl)スペクトロメーターにより測定した値から計算した。この方法で、45から65%のTc収率を得た。 $^{99\text{m}}\text{Tc}$ がすべて崩壊したとされる、5日から6日後に、 ^{99}Tc からの β 線を、低バックグラウンド (0.2cpm) のガスフローGMカウンタ (5つの連続したカウントチャンネルを装備) で測定した。

Activity measurements

次の公式を用いて、 ^{137}Cs の放射能濃度A (^{137}Cs) を計算した。

$$A(^{137}\text{Cs}) = \frac{\sum (^{137}\text{Cs})}{Y\varepsilon ITV} \quad \dots \quad (1)$$

YはCsに対する放射化学的収率で、I=0.8512は、 ^{137}Cs の娘核種である $^{137\text{m}}\text{Ba}$ から放出された661.6keVの γ 線強度である。Vはサンプル体積であり、Tはカウント時間 (秒) である。シグマ (^{137}Cs) は $^{137\text{m}}\text{Ba}$ の光電ピーク下でのネットエリアである。よく似た式 (2) を ^{99}Tc の放射能強度A (^{99}Tc) の測定に用いた。

$$A(^{99}\text{Tc}) = \frac{N - B}{Y\varepsilon V 60} \quad \dots \quad (2)$$

NとBはそれぞれサンプルとバックグラウンドのカウント数 (cpm) であり、YはTcの放射化学的収率で、Vは分析した水の量である。マルチGMカウンタの計数効率 (ε) は平均で37%程度である。最後に係数60で除して結果をBqにした。これら2つの核種に対して

の詳細な測定法と校正法はC.I.Sanchez-Anguloと, Garcia-Leon (1988) により報告されている。

RESULTS AND DISCUSSION

表1で, この研究 (カラム1) でのサンプルの同定について, その記述と共に記し (カラム2), そしてサンプリング期間 (カラム3) の雨水データ (ℓ / m^2) を示した。付け加えて, その方法を行ったとの処理したサンプルの得られた結果は、同じ表中のカラム4, 5, 6に示した。この範囲では, 相対的に乾燥し, ゆえにサンプルは異なる雨水の混合である。たとえば, サンプル2は1984年の11月5日から8日までのものである。サンプル4は1984年の11月21日から1985年7月7日までのものである。

^{137}Cs atmospheric pattern

表1のカラム4では雨水中の ^{137}Cs の放射能濃度 (mBq / ℓ) を示した。おおざっぱに言えば, あとに述べるサンプル15を除いて, ^{137}Cs の放射能濃度は $1 \sim 10 \text{ mBq} / \ell$ の範囲にある。得られた大気中でのパターンは, いくつかの事実を含んでいる。実際, 春の期間に得られた ^{137}Cs の放射能濃度の季節的な変化について, 明らかな放射能ピークを得た。この結果は、Fig. 1に詳しく記した。ここでは、各季節における ^{137}Cs の平均放射能濃度は測定期間にに対してプロットしてある。この挙動は, 成層圏と対流圏の間の空気の交換により統制されている。もちろん, これは得られた放射能パターンを説明できる唯一の事実と言うことではない。たとえばサンプル10に現れた1985年の放射能ピークはおそらく長期間の暑さによるものである。実際は1985年の5月から9月の期間の $20 \ell / \text{m}^2$ の雨水だけが, このサンプルに対応するものである。このようなわけでこの結果を説明する時に、再懸濁による効果を無視することはできないものである。。それどころか, 大雨が降ると雨水中の放射能濃度は減少するのである。このようなケースは, 1985年の1月から3月 ($150 \ell / \text{m}^2$) と11月から12月 ($180 \ell / \text{m}^2$) が当てはまる。サンプル15は, 1986年の4月末から11月中旬に収集されたものである。この期間はとても乾燥し, 雨は本質的には1986年の10月から11月までの $160 \ell / \text{m}^2$ であった。得られた ^{137}Cs の放射能濃度は前データに比べ2桁ほど高いものであった。このような放射能の上昇は, 再懸濁効果を説明することはできない。そしてこれがチェルノブイリ事故からの寄与であることを示している。表1から得られるサンプル15の ^{137}Cs の放射能は, チェルノブイリからの ^{134}Cs の寄与を ^{137}Cs の測

定値に考慮しなくてはならず、これはCsの収率への影響を考え、適度な補正をした。

^{99}Tc atmospheric pattern

表1のカラム5で、Tcの雨水サンプル放射能濃度の並べた。濃度範囲は0.009から0.18mBq/lである。前述のセクションでのコメントと同じようなことがいえる。従つて、 ^{137}Cs に対する ^{99}Tc の同じような季節的な挙動を観測することは容易である。けれどもこれは例外的なもので実験的に得られたものではないということは言うまでもない。さらに、核分裂によって生成した他のものとよく似た大気中の ^{99}Tc の挙動が現れた。しかしながら ^{137}Cs で見られた、サンプル15のチェルノブイリからの寄与は、Tcでは見られなかつた。実際には春の間のもの（サンプル14, 15）の通常の季節変化はチェルノブイリのせいで ^{99}Tc の上昇を除いた分配の可能性は低い。しかしながら、これは驚くに足らない。実際は、もしチェルノブイリからの核分裂のみから ^{99}Tc が得られたとすると、 $^{99}\text{Tc}/^{137}\text{Cs}$ の放射能比 1.43×10^{-4} は違つてくるはずである。おおまかに言えば、すでにある雨水中のチェルノブイリからの ^{99}Tc の寄与が 10^{-2}mBq/l あったということになる。このような寄与は春の間（表1）で見いだされる典型的なレベルからは正確に分類はできないのである。反対に、ある研究者（Attrep & Holm）のように、チェルノブイリからの ^{99}Tc はそれほど重要でないという人もいる。

$^{99}\text{Tc}/^{137}\text{Cs}$ activity ratio

表1の最後のカラムでは、 $^{99}\text{Tc}/^{137}\text{Cs}$ の放射能比を表した。もし天然に存在する ^{99}Tc が核分裂のみからなるものであれば、この比は理論的な値である 1.43×10^{-4} となる。这样ではない今回の場合、放射能比として 10^{-2} という値を得た。このような測定は新しいものではなく、E & AとHによって得られている。実際に、はじめの著者はテキサスにおいて、雨水サンプル中の $^{99}\text{Tc}/^{90}\text{Sr}$ 放射能比が時間的に連続して上昇することがわかつた。反対に、Holmによって報告されたモナコとスウェーデンの $^{99}\text{Tc}/^{137}\text{Cs}$ 放射能比は、今回のデータに矛盾しないものだった。このことは、利用可能なデータがほとんどないけれど、世界的に言われているものである。見いだされる放射能比が予想よりも放射能比が1桁、あるいは2桁程度も高いことは、Attrepにより言わされたものであり、放射化のような分裂よりも大気中の ^{99}Tc の放出源があるとされる。しかし、 ^{137}Cs とは違つた ^{99}Tc の大

気中での挙動の可能性が、このような放射能比の上昇により説明することができる。従つて、 $^{99}\text{Tc}/^{137}\text{Cs}$ 放射能比の時間的経過について、今回のデータについては、1974年までのAttrepによるデータを含んでいるものである。そしてこのことは、表1のカラム6から見いだされるものである。それらの比 $R(t)$ を片対数表に時間と対比させてプロットすると、 Chernobyl 事故以前は直線的なデータが得られる。これは、時間に対して $R(t)$ は単に滞留時間的なものであることがいえる。成層圏での放射性核種の放射能の時間的な変化 $A(t)$ は、1979年にPから得たもので、下式になる。

$$A(t) = A(0) e^{-(\lambda+k)t} \dots \quad (3)$$

$A(0)$ は放射能注入時間、 λ は崩壊定数、 $1/k$ は放射性核種に対する成層圏での滞留時間である。その結果、

$$R(t) = \frac{A_{\text{Tc}}(t)}{A_{\text{Cs}}(t)} = \frac{A_{\text{Tc}}(0) e^{-(\lambda_{\text{Tc}}+k_{\text{Tc}})t}}{A_{\text{Cs}}(0) e^{-(\lambda_{\text{Cs}}+k_{\text{Cs}})t}} \dots \quad (4)$$

となり、書き換えると、

$$R(t) = R(0) e^{(\lambda+k)t} \dots \quad (5)$$

従つて、(5)式は数値的にすると、

$$R(t) = R(0) e^{(0.77-k_{\text{Tc}})t} \dots \quad (6)$$

となる。この式(6)はFig. 2のデータ k_{Tc} を得たデータと一致する。明らかに我々が成層圏に放出された单一放射源の放射能の仮説を用いて計算したものである。けれども実際の場合、これとは異なっているのである。1961年と1962年に行われた成層圏中の核爆発実験はよく知られているが、1962年の実験では、成層圏中の全放射能には、本質的に寄与していないものとされている。このようなわけで、得られた滞留時間は、時間と共に表した ^{99}Tc の成層圏中の平均的な挙動を表した実質的な時間である。これにより、 $k_{\text{Tc}}=0.62 \pm 0.08/\text{y}$ で $\gamma=0.96$ となり、その結果、 ^{99}Tc の成層圏での滞留時間は、 1.62 ± 0.21 年となる。大気圏中の ^{99}Tc のデータ不足で、より正確な計算をすることができない。しかしながら、我々の観点からはこれまでに得られた異常な $R(t)$ 値を説明することとし、放射化の仕組みについては除いた結果となった。実際に、式(6)を用いた計算結果は、はじめの30年間くらいまでは 10^{-4} オーダーであったが、 10^{-2} オーダーくらいになった。けれども、 ^{137}Cs と ^{99}Tc の滞留時間の違いは高いものではなく、見かけの $R(t)$ の異常

な値を説明するには十分であると考えられる。付け加えて、今回の結果は、1978年のAttrepの仮説からの単純な分析から得たものである。彼らは、⁹⁸Moの同位体存在比が24.13%と高い値であることから、反応：⁹⁸Mo (n, γ) ⁹⁹Mo → ⁹⁹Tcが、核実験中に起こるものであるとした。このようなわけで、放射化による⁹⁹Tcの生成がR(t)値に寄与しているものである。しかしながら、核兵器に存在するすべての⁹⁸Moが放射化され、⁹⁹Moになると想ることにより、⁹⁹Tcが生成したことになる。理論的放射能比 1.43×10^{-4} から変化して得た異常値（彼らが1961年から1962年に得たもの）R=10⁻³になるためには、放射化により生成した⁹⁹Moの質量をmとして、

$$m = \frac{(R_{exp} - R_{th}) \times A}{\lambda_{Tc} \times r \times N_A} \times A_{Cs} \quad \dots \quad (7)$$

とならなくてはならない。ここで、 λ_{Tc} は⁹⁹Tcの崩壊定数、γは異性体存在比、N_Aはアボガドロ数、AはMoの原子量である。最後に、A_{Cs}はそのような期間に核実験で放出された¹³⁷Csの全放射能である。最後のパラメータは、10³PBqと見積もることができる。式(7)にすべての値を代入すると、mは約 6×10^3 kgとなる。このような値は、すべてにおいて合理的ではない。その結果、放射化は大気中での高いR(t)値から説明することはできない。⁹⁹Tc/¹³⁷Cs放射能比を推定することは、直接 Chernobylとの関係で興味深いものである。我々の結果と、式(6)からの計算による推定からのR値は、 3×10^{-4} と計算された。この値は、予想した理論値よりも2桁も高いものであった。もちろんこの推定からの定義的な結果を除くことは困難である。しかし、理論値と一致すると言うことは、環境下での測定が実験誤差を含んでいることを考慮して、比較的受け入れができる。しかしながら、ヨーロッパの異なる地域での大気中の⁹⁹Tcの Chernobyl事故以降の濃度データは非常に有用なものである。

CONCLUSIONS

この報告で、大気圏中に存在する¹³⁷Csと⁹⁹Tcのいくつかの新たなデータを記載した。同じ雨水サンプルからの逐次的抽出をすることができるような核種に、そのような放射化学的な手法を適用することにより、得たものである。¹³⁷Csと⁹⁹Tcの両方の核種も、春の間不鮮明なピークと共に典型的な大気圏中でのパターンを持っていたものである。⁹⁹Tc/¹³⁷Csの放射能比の時間的経過の研究は、成層圏における⁹⁹Tcの滞留時間を計算することにつながった。そのような値は、大気圏中の異常な⁹⁹Tc/¹³⁷Csの放射能比を説明になっていたようである。最後に、1986年の間の¹³⁷Csの放射能ピークは、スペイン南部において Chernobyl 由来のものであることを示している。

TABLE 1
 ^{99}Tc and ^{137}Cs Activity found in Rainwater Samples Collected at Seville (South of Spain)
from 1984 to 1988

Sample	Collection date	Rainfall (litres m^{-2})	^{137}Cs (mBq litre^{-1})	$^{99}\text{Tc}/^{137}\text{Cs}$ (mBq litre^{-1})	$^{99}\text{Tc}/^{137}\text{Cs}$ ($\times 10^{-2}$)
1	31 Apr. 1984 21 May–19 June 1984	76	7.9 ± 1.3	0.19 ± 0.01	2.4 ± 0.4
2	5–8 Nov. 1984	91	3.6 ± 1.1	0.17 ± 0.07	4.7 ± 2.4
3	8–21 Nov. 1984	39	0.7 ± 0.2	0.09 ± 0.01	12.3 ± 3.8
4	21 Nov. 1984–7 Jan. 1985	58	1.0 ± 0.5	0.04 ± 0.01	3.9 ± 2.1
5	18–22 Jan. 1985	80	2.1 ± 1.3		
6	22 Jan.–9 Feb. 1985	75	1.5 ± 0.5	0.18 ± 0.17	12 ± 12
7	9–18 Feb. 1985	28	4.8 ± 1.4	0.10 ± 0.17	2 ± 3
8	18 Feb.–23 Apr. 1985	68	10.0 ± 2.3		
9	23 Apr.–9 May 1985	63	1.7 ± 0.5	0.12 ± 0.05	7.1 ± 3.7
10	9 May–13 June 1985 4–11 Sept 1985	20	6.0 ± 2.3	0.19 ± 0.04	3.1 ± 1.4
11	6–26 Nov. 1985	35	1.7 ± 0.5	0.06 ± 0.01	3.5 ± 1.2
12	5–28 Dec. 1985	119	1.0 ± 0.4	0.08 ± 0.01	8.4 ± 3.9
13	28 Dec.–17 Feb. 1986	78	1.5 ± 0.6	0.03 ± 0.02	1.9 ± 1.6
14	18 Mar.–28 Apr. 1986	64	1.4 ± 0.7	0.15 ± 0.01	10.9 ± 6.0
15	28 Apr.–26 June 1986 26 June–16 Nov. 1986	166	125 ± 3	0.15 ± 0.01	0.120 ± 0.009
16	16–26 Nov. 1986	61	1.7 ± 0.5	0.06 ± 0.01	3.6 ± 1.2
17	10–29 Jan. 1987	136	7.1 ± 1.1	0.02 ± 0.01	0.3 ± 0.1
18	24 Feb.–5 Apr. 1987	59	6.6 ± 0.7	0.11 ± 0.01	1.7 ± 0.3
19	8–24 Oct. 1987	54	3.9 ± 0.6	0.07 ± 0.01	1.8 ± 0.4
20	28 Oct.–8 Dec. 1987	99	3.7 ± 1.2	0.009 ± 0.006	0.3 ± 0.2
21	11–14 Oct. 1988		7.4 ± 1.4	0.66 ± 0.04	8.9 ± 1.7

As described in the text some samples are compounded of different rainfall periods which are recorded in the dates of collection.

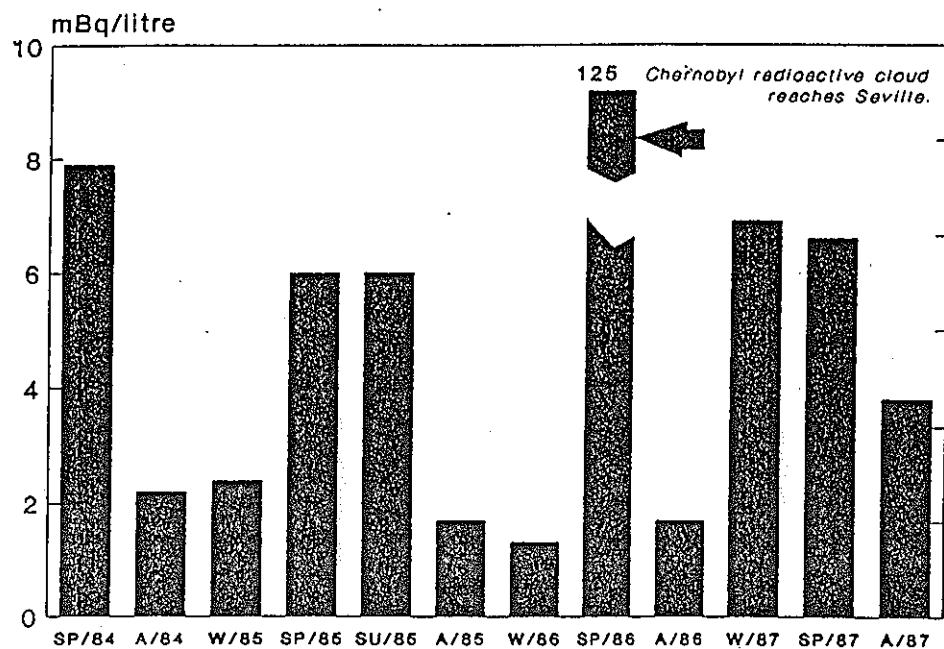
TABLE 2
Mean Annual $^{99}\text{Tc}/^{137}\text{Cs}$ Activity Ratios in Rainwater Samples
Collected at Texas (U.S.A.) and Seville (Spain).

Year	$^{99}\text{Tc}/^{137}\text{Cs}$ ratio	Reference
1961	$(1.1 \pm 0.7) \times 10^{-3}$	Ehrhardt & Attrep (1978)
1962	$(1.5 \pm 0.4) \times 10^{-3}$	Ehrhardt & Attrep (1978)
1967	$(3.8 \pm 1.3) \times 10^{-3}$	Ehrhardt & Attrep (1978)
1974	$(2.5 \pm 0.9) \times 10^{-2}$	Ehrhardt & Attrep (1978)
1984	$(2.4 \pm 0.4) \times 10^{-2}$	This work
1985	$(5.2 \pm 2.4) \times 10^{-2}$	This work
1986	$(6.4 \pm 3.1) \times 10^{-2}$	This work ^a
1986	$(0.120 \pm 0.009) \times 10^{-2}$	This work ^a
1987	$(1.8 \pm 0.4) \times 10^{-2}$	This work
1988	$(9.8 \pm 1.8) \times 10^{-2}$	This work

^aBefore Chernobyl.

^bAfter Chernobyl.

^{137}Cs levels in rainwater samples
collected at Seville (1984-1987).



^{99}Tc levels in rainwater samples
collected at Seville (1984-1987).

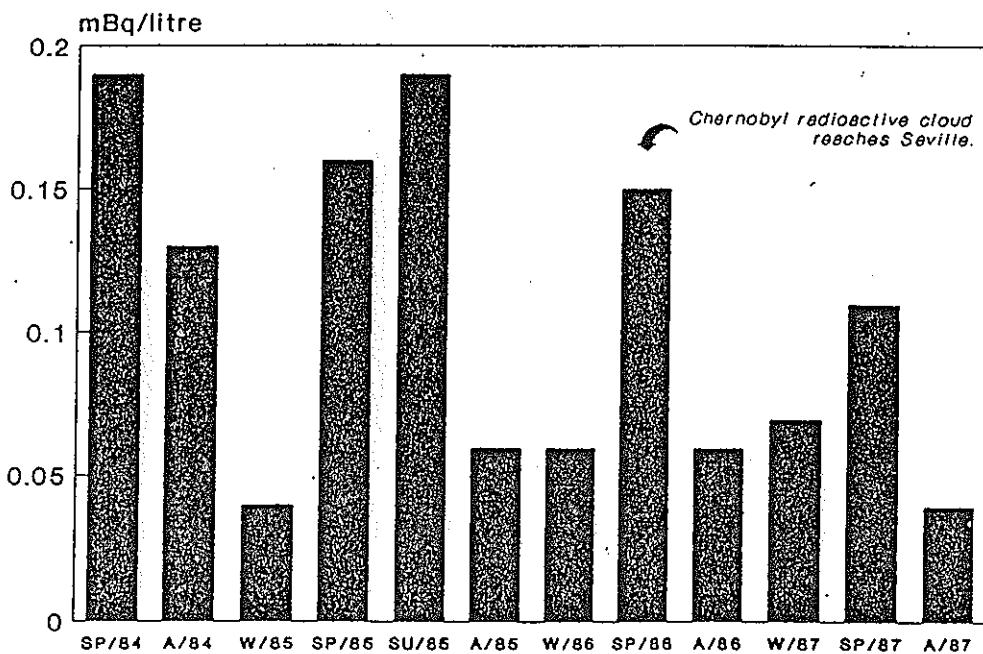


Fig. 1. ^{137}Cs and ^{99}Tc average activity concentrations (mBq litre^{-1}) for each season of the years studied. SP, SU, A and W; spring, summer, autumn and winter, respectively.

51

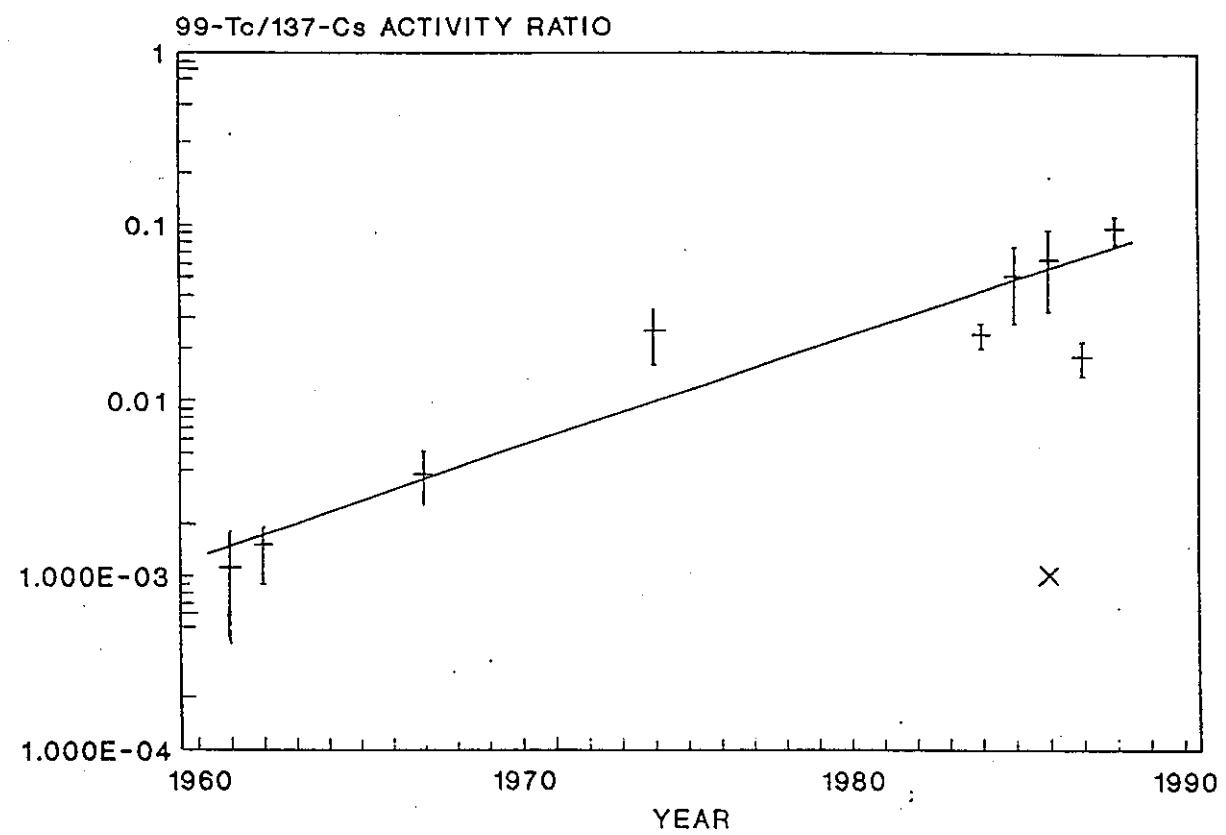


Fig. 2. Changes in $^{99}\text{Tc}/^{137}\text{Cs}$ activity ratios with time. Data are taken from Table 2. For the year 1986 we present two values corresponding to before and after the Chernobyl accident (see Table 2). The continuous line represents the fit of eqn (6) to data obtained from 1961 to 1986 (before Chernobyl).

REFERENCES

- Aarkrog, A., Carlson, L., Chen, Q. J., Dahlgaard, H., Holm, E., Huynh-Ngou, L., Jensen, L. H., Nielsen, S. P. & Nils, H. (1988). Origin of ^{99}Tc and its use as a marine tracer. *Nature*, **235**, 338–40.
- Attrep, M., Enochs, J. A. & Broz, L. D. (1971). Atmospheric Technetium-99. *Environ. Sci. Technol.*, **5**, 344–5.
- Carlson, L. & Holm, E. (1992). Radioactivity in *Fucus vesiculosus* L. from the Baltic Sea following the Chernobyl accident. *J. Environ. Radioactivity*, **15**, 231–48.
- Ehrhardt, K. C. & Attrep, M. (1978). Technetium-99 in the atmosphere. *Environ. Sci. Technol.*, **12**, 55–7.
- Ferrero, J. L., Jordá, M. L., Milió, J., Monforte, L., Moreno, A., Navarro, E., Senent, F., Soriano, A., Baeza, A., del Río, M. & Miró, C. (1987). Atmospheric radioactivity in Valencia, Spain, due to Chernobyl reactor accident. *Health Phys.*, **53**, 519–24.
- García-León, M., Piazza, C. & Madurga, G. (1984a). ^{99}Tc in surface air samples during the years 1965–1967. *Int. J. Appl. Radiat. Isot.*, **35**, 961–3.
- García-León, M., García-Montaña, E. & Madurga, G. (1984b). Characterization of ^{99}Tc by the shape of its plateau with a gas-flow proportional counter. *Int. J. Appl. Radiat. Isot.*, **35**, 195–200.
- Holm, E. (1988). Radioanalysis, sources and environmental levels of ^{99}Tc . In *Low-Level Measurements and their Applications to Environmental Radioactivity*, ed. M. García-León & G. Madurga. World Sci. Pub. Co., Singapore, pp. 443–58.
- Holm, E. & Rioseco, J. (1983). ^{99}Tc in carpets of lichen and soil. In *Seminar on the Transfer of Radioactive Materials in the Terrestrial Environment Subsequent to an Accidental Release to the Atmosphere*. Dublin.
- Holm, E., Rioseco, J. & García-León, M. (1984). Determination of ^{99}Tc in environmental samples. *Nucl. Instrum. Meth.*, **223**, 204–7.
- Luykx, F. (1986). Technetium discharges into the environment. In *Technetium in the Environment*, ed. G. Desmet & C. Myttenaere. Elsevier Applied Science, London, pp. 21–7.
- Pourchet, M. & Pinglot, F. (1979). Determination of the stratospheric residence time from the total β activity of Antarctic and Greenland snows. *Geophys. Res. Letters*, **6**, 365–7.
- Reiter, E. R. (1974). Dispersion of radioactive material on small, meso- and global scales. In *Physical Behaviour of Radioactive Contaminants in the Atmosphere*. IAEA Proceedings Series, Vienna, pp. 35–64.
- Sánchez-Angulo, C. I. & García-León, M. (1988). A method for the measurement of ^{137}Cs and ^{99}Tc from the same rainwater sample. *Nucl. Geophys.*, **2**, 69–73.

IV.2 テクネチウムの食物連鎖 ：ちい類、トナカイを通じての人間への移行

E. Holm, J. Rioseco : Tc-99 in the Sub-artic Food Chain
Lichen-Reindeer-Man, J. Environ. Radioactivity, 5, 343-357(1987).

ABSTRACT

1956から1981年の期間に、地衣中のフォールアウト⁹⁹Tcの析出、移動、そして経年変化について調査した。また、⁹⁹Tcのトナカイや、人間への移行過程についてもまた研究した。テクネチウムは地衣中で¹³⁷Csよりも短い滞留時間を示す。比放射能⁹⁹Tc/¹³⁷Csは理論値 1.43×10^{-4} よりも一般的に低いものである。地衣中の⁹⁹Tcの最大濃度は1967年に得られたが、1975年にはフォールアウトから予想された値よりも高い値が得られた。1972年に62.3N, 12.4Eで測定した⁹⁹Tcの濃度から計算した総積量は $540 \pm 100 \text{ mBq m}^{-2}$ であった。トナカイの組織の研究では、テクネチウムは筋肉組織中で滞留時間が短く、そして¹³⁷Csの⁹⁹Tcからの預託実効線量当量は無視できるくらい少ないものである。

INTRODUCTION

ゆっくりと成長しているCladonia属の地衣類は、大気圏中のフォールアウトからあらゆる放射性核種を著しく保持するという傾向を示すことはよく知られたことである。ある地衣類は、冬の間のトナカイの主たる食物である。トナカイの飼育に従事したラップ人は、かなりの量のトナカイ肉を消費するので、トナカイの地衣上に沈着した放射性核種はトナカイと人間の両方に移行することができる。特にこのつながりの中で¹³⁷Cs, ⁹⁰Sr, ²³⁹⁺²⁴⁰Puを含んだ放射性核種の保持、分布、移動などについては、この20年間で広く研究されている。テクネチウムは異なる核施設、核兵器のテスト、そして医療での^{99m}Tcの使用により、生物圏に放出されたものである。しかし、今日までの最重要的世界的放出源は核兵器の爆発によるものである。海洋環境では、核燃料再処理工場が主たる放出源である。⁹⁹Tcは純β⁻放出体であり、⁹⁹Moの娘核種にあたる。また、核分裂や放射化のいずれからも生成するものである。⁹⁹Tcの核分裂収率は¹³⁷Csのそれにほぼ等しく、理論的放射

能比が計算できる。1972年までの⁹⁹Tcのフォールアウト総量は140TBqと計算され、その核種の220kg分に相当する。これまで世界全体のフォールアウトからの⁹⁹Tcの汚染を受けたものの中で、雨水中の濃度はAttrep (1971) (0.05~0.1mBq/L) や、EhrhardtとAttrep (1978) らにより報告され、またGarcia (1984) らは地表の空気サンプルについても、ある値を報告している。海洋環境での、かつ藻中のフォールアウトレベルをHolm (1985) が定量している。海洋環境中でのテクネチウムの生物学的、そして地球化学的な挙動については、Lonz (1986) らにより報告されている。⁹⁹Tcに関する関心は、²³⁷Npと共に高まっている。これは、核廃棄物に長期間残る放射線影響面から重要な核種の一つだからである。自然環境下での食物のつながりで、濃度レベルや移動に関して研究はこれらの核種の低い放射能のために極めて困難である。亜北極圏での食物のつながりは、このような研究の独特な可能性を与えるものである。地衣とトナカイ中の⁹⁹Tcについての本研究レポートは、スウェーデンの中心地区のRogen湖地域からのものである。

SAMPLE COLLECTION

1961~1975年の間に、Rogen湖地区で0.25m²の範囲の枠から採取したCladonia試料は、地衣-トナカイ-人の食物連鎖による放射性核種の沈着、蓄積、そして移動を研究するために、¹³⁷Cs, ⁹⁰Sr, ²³⁹⁺²⁴⁰Puのような放射性核種の定量に元来使用されてきたものである。地衣は次のような異なる層に分けられた。

- ・ フラクションA:上3cm
- ・ フラクションB:中3cm
- ・ フラクションC:下部の地衣で、およそ6cm
- ・ musilage:植物が分解したゼラチン質の層
- ・ humus:発酵した部分とその層
- ・ 土壌:有機物と鉱物層の2層

1956~1960, 1961~1975, 1977~1980年のサンプルは表1にまとめてある。

トナカイやオオカミの組織は地衣試料の一般的な範囲、すなわちRogen湖地区と同じところから1963~1981年に集められた。サンプルは約150°Cで乾燥し、約100gの乾燥試料を分析に用いた。放射化学的な手法についてはほかに記載がある。単にこの方法は硫酸を媒体としてTBP (tributyl phosphate) と共に抽出する方法や、NaOHaqからの逆抽出によるテクネチウムの抽出にもとづくものである。テクネチウムは最終的にステンレススチールの円板上に電着される。放射化学的収率は^{99m}Tcを遮へいしたマルチGMカウンタ

(バックグラウンドは $2.3 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ で、カウント効率は40%) で求められた。すべてのサンプルは α , β , γ 線スペクトロメトリーにより、存在する妨害放射性核種をチェックした。

RESULTS AND DISCUSSION

1956~1981年までのすべての地衣中の ^{99}Tc の定量値はmBq/kgで与えた。1951~1980年に行われた核実験の核分裂収率はとの章に表した。これらのテストの結果（特に1961年から1962年）では、1967年までに2つのファクターによって ^{99}Tc の地衣中濃度は上昇した。1967年以降1972年までに特筆的に放射能濃度は減少した。このパターンは同じサンプル中の ^{137}Cs , $^{239+240}\text{Pu}$ の1961年と1965年の間に濃度ファクターが3~4も増加している結果とは異なるものである。 ^{99}Tc と ^{137}Cs の放射能比 ($^{99}\text{Tc}/^{137}\text{Cs}$) と理論的核分裂比 (1.43×10^{-4}) をFig. 2に示した。 ^{137}Cs の物理的崩壊により、1972年の放射能比は 2×10^{-4} と見積もられ、1986年には 2.2×10^{-4} となった。一般的に、試料は理論的な値よりも低い放射能比を示し、特に1961年から1975年に顕著に現れている。この間のサンプルはコントロールされた環境下で同じ部位から収集されたものである。1961年以前と1975年以降に収集されたサンプルは環境条件や採取地域の違いから慎重に取り扱われた。核兵器のテストによりもたらされた小さな放射能増加と $^{99}\text{Tc}/^{137}\text{Cs}$ の低い放射能比は相対的な地衣中でのテクネチウムの生物学的平均残留時間の短さを示したものである。これとは対称的に1965年から1967年までの空気フィルターと1967年の雨水サンプルは理論的核分裂収率の値よりも $^{99}\text{Tc}/^{137}\text{Cs}$ の放射能比が10倍も高い値を示している。地衣中の単位あたりの ^{99}Tc 深度濃度と共に1961年から1975年までの ^{99}Tc 蓄積量をFig. 3に示しておく。 ^{99}Tc の蓄積曲線は $^{99}\text{Tc}/^{137}\text{Cs}=1.43 \times 10^{-4}$ を用いて得られるもので、DeGeer (1978) によりスウェーデンのあらゆる地域の ^{137}Cs の蓄積データが与えられ、またサンプリング地点での ^{137}Cs , $^{239+240}\text{Pu}$ の平均蓄積データの測定が早い時期からできた。単純な区画モデルから得られた ^{99}Tc の蓄積データから地衣中の ^{99}Tc の平均残留時間は 1.7 ± 0.5 年と見積もられた。これは同じサンプル中の ^{137}Cs , $^{239+240}\text{Pu}$ の測定値より短い値であり、それぞれ11.5年、6.1年となっている。 ^{99}Tc の全蓄積量は1972年において $500 \pm 50 \text{ mBq/m}^2$ であった。蓄積した ^{99}Tc のうち、地衣中では16%が見いだされ、 ^{137}Cs は57%, $^{239+240}\text{Pu}$ は36%が見いだ

された。1972年には地衣中の放射能レベルと深度別濃度が得られたが、1975年のデータについては説明が困難であった。その年に得られたサンプルは、1961年から1970年に収集されたが、その他のものについては異なった近くの地域で採取されたものだった。この地域から収集されたサンプルは、¹³⁷Csの残留時間の11.5年に比べ20年という長いものであった。1970年と比べて高い値の1972年を評価することで、1975年の⁹⁹Tcの高い値を説明することはできない。興味深いのは1961年から1970年までに採取したはじめの地点よりも15%ほど高い蓄積量を示していることである。この場合では核実験以外の原因で放出された可能性のあるかなりの量の⁹⁹Tcを除くことはできないのである。1976年から1975年の間のフォールアウト中での短寿命核種の異常な混入がDeGeerによって報告され、これによると前述の核実験からの放射能はこれよりも低いものであった。報告された多くの放射能は、²³⁹Npと⁹⁹Moによるものであった。1978年にEhrhardtとAttrepは1961年から1974年の間に⁹⁹Tc/⁹⁰Srの放射能が安定して増加しているのは、核分裂由来以外の⁹⁹Tcの発生源があることに由来すると報告している。この計算では、土壤粒子の再分配は考えられず、これは長い間、北の大地は凍り、雪で覆われているので再懸濁はとるに足らないものであるという。ウランに対しての地衣植物土壤のウランの放射能比を基盤として、土壤に由来する地衣中の⁹⁹Tcのフラクションは約8%と見積もられた。

Vertical Distribution

トナカイは地衣の上層部分の新鮮なところしか食べないので、地衣とその下層部分に対してのテクネチウムの垂直分布を調べることは重要である。Mattsonは1975年にこの垂直分布を、

$$C(z) = \alpha \exp(-\beta z^{3/4}) \quad (1)$$

であるとした。ここでC(z)は、乾燥状態での深度であり α 、 β は定数である。地衣中の深度はさまざまな核種について以下のように並べることができる。（ β 値はカッコ内に示しておく）

この順序はもちろん垂直方向だけでなく、降下や物理的崩壊からの時間によるものもある。⁹⁹Tcの垂直分布は深度と共にその放射能濃度が明らかに減少していることがFig. 4に示してある。垂直軸は平均からの誤差であり、水平軸は分析されたことなるサンプルの深度限界の最大、最小を示している。テクネチウムが相対的に大きなフラクションは、植物が分解したものや、腐食した部分の上部にあるものである。このデータからテクネチウ

ムは、たとえば¹³⁷Csよりも早く地衣中に浸透していくものであるとみなされる。1972年に対して我々の測定では、Z<19.6で $540 \pm 10 \text{ mBq/m}^2$ となった。これ以下の深度での測定は大いに不確実なもので、その値は大きく違うものとされる。しかしながら、⁹⁹Tcの濃度は土壤中よりも地衣中で深度と共にゆっくりと減少していくものである。地衣や土壤、その他に対する⁹⁹Tcの測定から得られた全析出量はフォールアウトのデータともよく一致し、特に分析の困難さやフォールアウトの⁹⁹Tc源とは違ったものが存在するものと考えられる。現世の地衣中の⁹⁹Tcの異なる層ごとの濃度をFig. 5に示した。それらは、1972年から1975年をのぞいてかなり均一な分布になっている。1972年と1975年には、上層部分で最大濃度になり、後の年に他の⁹⁹Tc源が加わったものと考えられた。また、¹³⁷Csの最大濃度は上層部分で観測された。 Cs^+ や K^+ のような一価の陽イオンは生命体の細胞に蓄積され、そして地衣中を水により移動するものである。そのような元素は、より短い垂直方向の移動を示し、地衣の上層部分で最大濃度となり、そして長い生物学的残留時間となる。おそらく TcO_4^- のような形で存在するテクネチウムは、生命体の細胞中には蓄積されないので（相対的に地衣中で早く取り除かれる）、短い生物学的残留時間となる。

Transfer of ⁹⁹Tc to reindeer

異なる年でのトナカイの組織中の⁹⁹Tc放射能濃度を、限られた頭数のオオカミや牛についての結果と共にFig. 6に示す。トナカイは一般的には2歳のものを用いた。このトナカイは典型的に肉中よりも肝臓や腎臓中の放射能濃度の方が高いように見えた。異なる組織に対する平均濃度を表2に要約した。以下の単に分けた計算では、この食物のつながりの中のテクネチウムの移動を制御する重要なファクターを記述するのに用いられた。このモデルの中では食物からのテクネチウム摂取は吸入からのものよりも、より重要であると仮定してある。トナカイの吸入速度は人間に比べて多く、⁹⁹Tc濃度を約 10^{-3} mBq/m^3 として、 $7300 \text{ m}^3/\text{year}$ となり、 7.3 mBq/year となる。地衣の経口摂取量は、⁹⁹Tc濃度を約 66 mBq/kg として180日間で 3 kg/d と見積もられる。すなわち、地衣を食べている期間は 35.6 Bq/year または 200 mBq/day となる。維持された放射能フラクションは、経口、そして吸引の両方で0.8の割合である。一日あたりの投与の割合を f_a とすれば、特に組織に残る量は、 $f_a \times I(t)$ となり、もしYが器官内における放射能の総量とすれば、この組織から除去される速度は、 $k \times Y(t)$ となる。さまざまな器官での放射能の時間的変動は、以下の

(2) 式で与えられる。

$$\frac{\Delta Y_a}{\Delta t} = I f_a - k_a Y_a = (R_i C_i f_a) - (k_a M_a C_a) \quad \dots \dots \quad (2)$$

ここで、 R_i は食物連鎖の中である特定の段階に入っていく物質の移動速度である。 C_i は摂取された物質の放射能濃度である。また f_a はこの段階で摂取されたフラクションである。 M_a はすべての段階での全質量、 Y は全放射能、そして k は段階あたりの除去速度の定数である。この式は、 $\Delta Y / \Delta t = 0$ （短い時間を想定した場合の定常状態）では、(3) 式となる。

$$0 = (R_i C_i f_a) - (k_a M_a C_a) \quad \dots \dots \quad (3)$$

故に

$$\frac{M_a C_a}{R_i C_i} = \frac{Y}{T} = \frac{f_a}{k_a} = \tau \quad \dots \dots \quad (4)$$

故に

$$\frac{M_a C_a}{R_i C_i} = \frac{Y}{T} = \frac{f_a}{k_a} = \tau \quad \dots \dots \quad (5)$$

ここで、 τ は平均残留時間である。残留時間の割合は200mBq/dayという与えられた摂取量から計算されたものであり、平均的な⁹⁹Tcの全放射能は表2のデータをもとに与えられたものである。異なる組織から出る放射能は、60kgの人を想定し、一様な分布であると仮定すれば、その4%が甲状腺、10%が胃壁、そして3%が肝臓からのものとなる。同じように胃腸に関しては80%となる。体の流動部分（移動区画）は排泄ルートや組織の区画の両方からフィードバックされるもので、これは無視できるものである。これら、計算結果を表2に示す。同じサンプル内の¹³⁷Csの測定から1963年から1981年までの肉、肝臓、腎臓、そして血液中の⁹⁹Tc/¹³⁷Csの放射能比は、摂取された食物中の放射能比の 0.5×10^{-4} にくらべ、それぞれ、 0.07×10^{-4} 、 0.7×10^{-4} 、 0.7×10^{-4} 、 4×10^{-4} となる。

Dosimetry and transfer to man

1Bq/kgの濃度の⁹⁹Tcによる線量率は $0.5 \mu \text{Gy/year}$ である。1963年から1981年までのトナカイに対する⁹⁹Tcの平均線量率は肝臓で約 $0.02 \mu \text{Gy/year}$ 、骨中で $0.06 \mu \text{Gy/year}$ 、そして筋肉中で $0.006 \mu \text{Gy/year}$ である。これは天然の²¹⁰Poからのトナカイに対する線量

率0.7mGy/yearに比べるとに足らないものである。 (Persson, 1972)

ラップ人の年間に食べるトナカイ肉の量は75~100kgとみなされ、肝臓は3kg、血液で3kgとされる。この食品から摂取される⁹⁹Tcの年間総量は1.4Bqと見積もられる。存在時間の割合の概念（式4）と、表2から得られる値を使うことで、この食物連鎖の結果として、ラップ人中の⁹⁹Tc放射能濃度は、肝臓で0.65mBq/kg、筋肉中で0.19mBq/kg、そして骨中で3.5mBq/kgとなる。経口摂取によるもっとも高い線量当量は甲状腺と胃壁で、すなわち 1.6×10^{-9} 、 3.4×10^{-9} Sv/Bqである。食物連鎖を通しての⁹⁹Tcの実効線量当量はとるに足らないことは明白である。

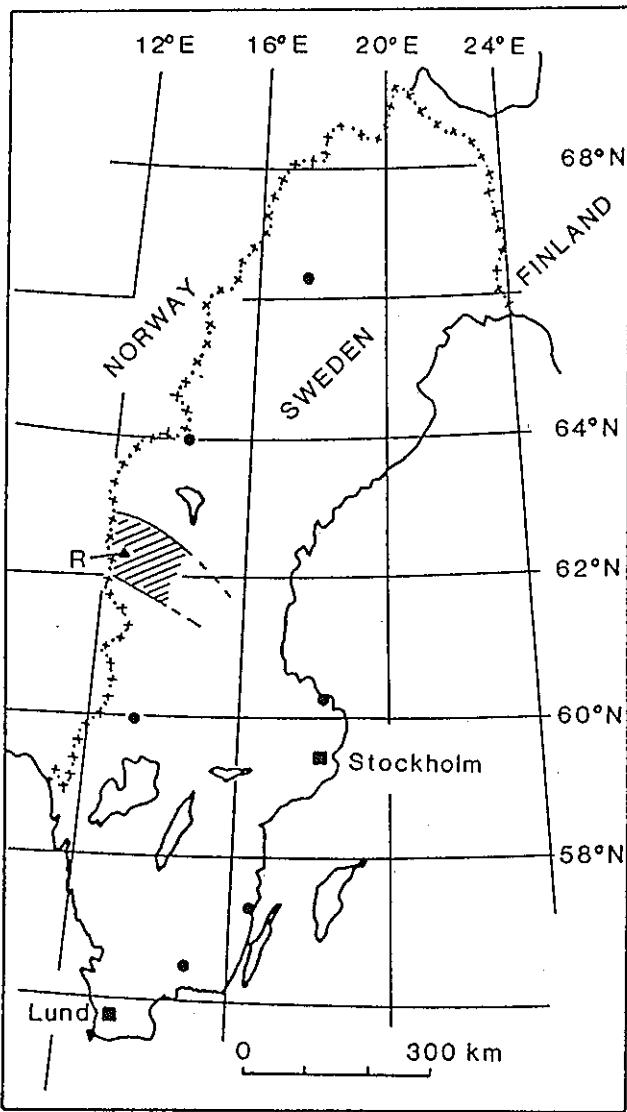


Fig. 1. Map of Sweden showing the Lake Rogen district (R), where the lichen samples were collected during 1961–1975. The other sampling sites in Sweden are also indicated (●). See also Table 1.

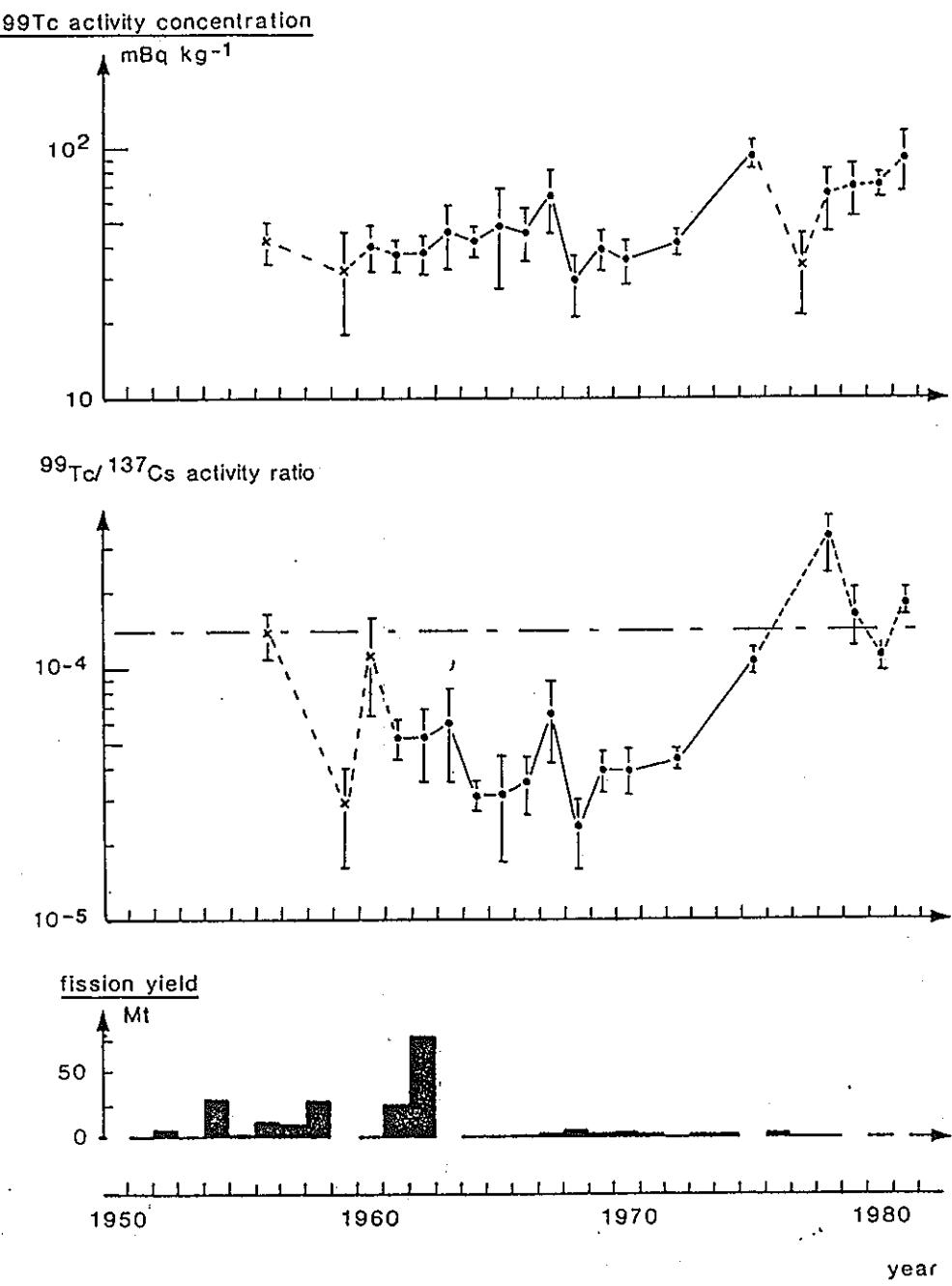


Fig. 2. The activity concentration of ^{99}Tc (mBq kg^{-1} dry weight) in dry lichen during 1956–1981. Values for single results are marked as x. Samples from the same well-defined sampling site (62.3°N , 12.4°E) during 1960–1975 are connected with a solid line, the others with a dotted line. The $^{99}\text{Tc}/^{137}\text{Cs}$ activity ratios in the samples during the same period are shown in the central part of the figure. The horizontal line indicates the $^{99}\text{Tc}/^{137}\text{Cs}$ activity ratio after fission. In the lower part of the figure, the fission yields of atmospheric nuclear weapons tests are shown. The uncertainty limits indicate 1 S.E.

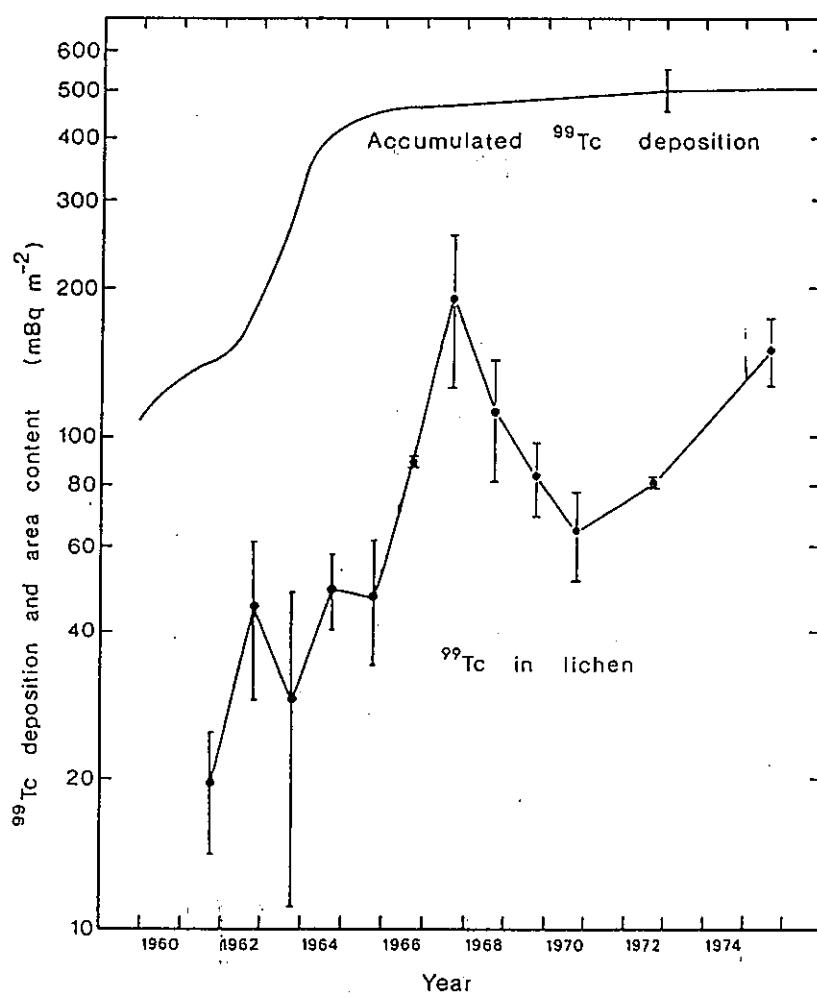


Fig. 3. Inventory of ⁹⁹Tc in the lichen carpet. The upper curve indicates the total accumulated deposition (mBq m^{-2}) estimated for the sampling site ($62.3^\circ\text{N}, 12.4^\circ\text{E}$). The uncertainty limits indicate 1 S.E.

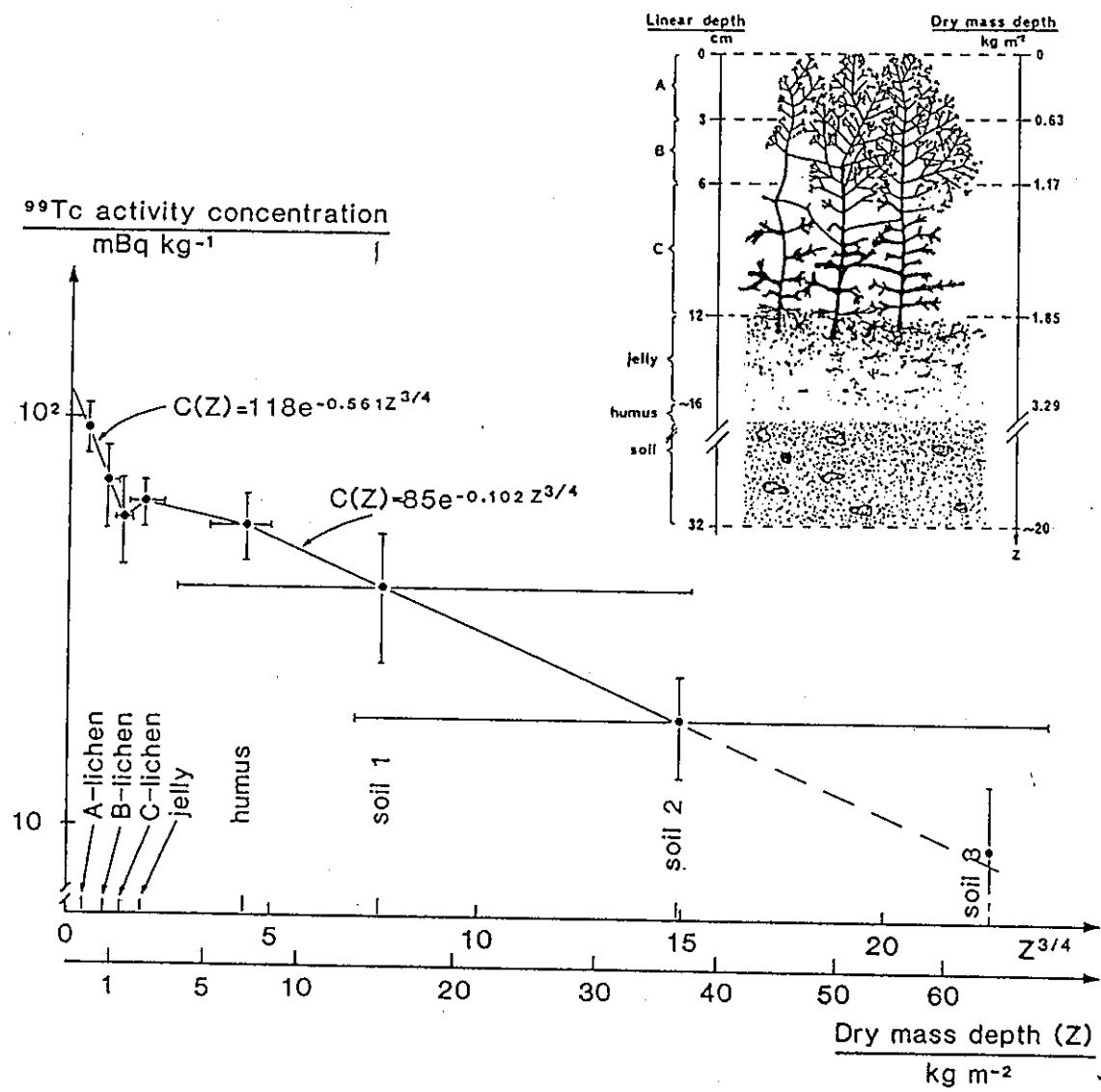


Fig. 4. Vertical distribution of ^{99}Tc in carpets of *Cladonia alpestris*, underlying musilaginous matter and soil from the sampling site (62.3°N , 12.4°E) in September 1972 and September 1975. The mean value for different fractions has been taken. The vertical bars indicate 1 S.E. of the mean. The horizontal bars indicate the maximum and minimum mass depths for each layer.

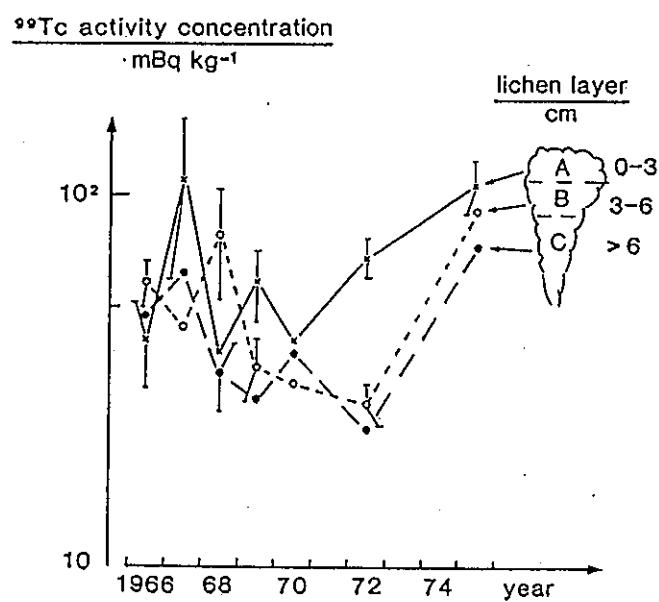


Fig. 5. ^{99}Tc activity concentrations in the different layers A (0–3 cm), B (3–6 cm) and C (6–12 cm) of the *Cladonia alpestris* carpet at the sampling site (62.3°N , 12.4°E) during the period 1966–1975. The uncertainty limits indicate 1 S.E.

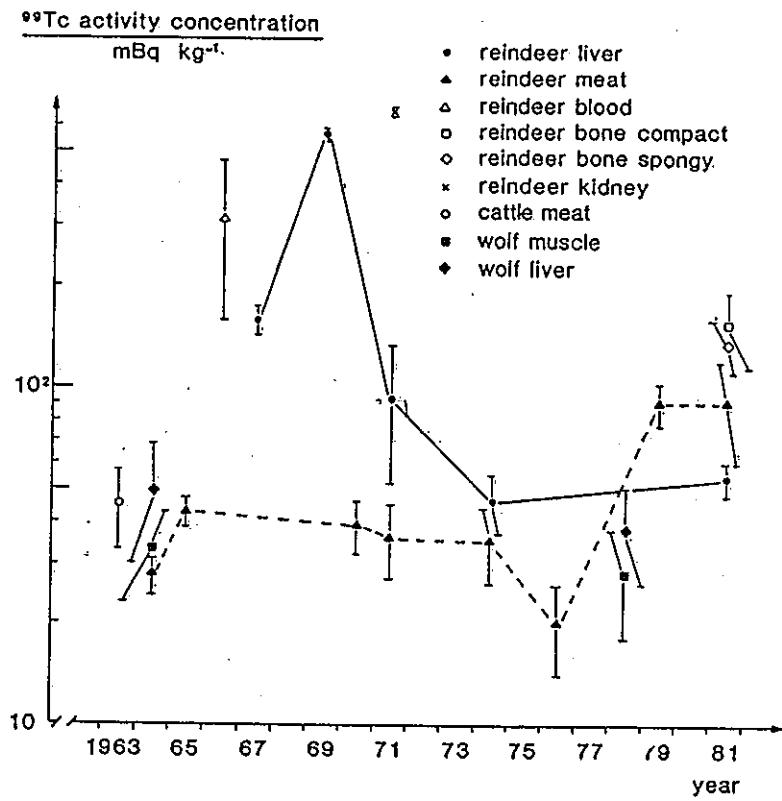


Fig. 6. The ^{99}Tc activity concentrations (mBq kg^{-1} dry weight) in various reindeer tissues and also in wolf and cattle during the period 1963–1981.

TABLE 1
Samples of Lichen Analyzed

Year	Species	Country	Latitude	n
1956	<i>Cladonia mitis</i> , <i>C. silvatica</i> , <i>C. uncialis</i> , <i>C. rangiferina</i> , <i>C. alpestris</i> , <i>Cetraria islandica</i>	Finland	66.5°N, 25.7°E	1
1959	<i>Cetraria islandica</i>	Yugoslavia	—	1
1960	<i>Cladonia alpestris</i> , <i>Cetraria islandica</i>	Sweden	62.5°N, 12.7°E	1
1961–1975	<i>Cladonia alpestris</i>	Iceland	—	2
1977	<i>Cladonia</i> sp.	Sweden	62.3°N, 12.4°E	66
1977	<i>Cladonia</i> sp.	Sweden	60.0°N, 13.2°E	2
1978	<i>Cladonia</i> sp.	Sweden	56.5°N, 15.0°E	1
1979	<i>Cladonia alpestris</i>	Sweden	57.3°N, 16.5°E	2
1980	<i>Cladonia</i> sp.	Norway, Spitsbergen	64.0°N, 14.1°E	3
1980	<i>Cladonia alpestris</i>	Sweden	78.3°N, 16.0°E	3
1981	<i>Cladonia</i> sp.	Iceland	60.4°N, 18.2°E	2
1981	<i>Cladonia</i> sp.	Iceland	66.1°N, 23.1°W	1
			66.3°N, 17.6°E	1

TABLE 2
Calculation of Fraction Retained, f_a , Fractional Residence Time, τ' , and Mean Residence Time, τ , for Reindeer Tissues

Tissue	Total mass, M_a (kg)	^{99}Tc conc., C_a (mBq kg $^{-1}$ wet weight)	Fraction retained, f_a	Fractional residence time (d) ^a	Mean residence time (d) ^b
Bone	8	124 ± 10	0.09	5.0	55
Liver	1.3	49 ± 24	0.03	0.31	11
Flesh	24	12 ± 4	0.27	1.4	5.2

^a $\tau' = M_a C_a I^{-1}$ where $I = 200 \text{ mBq d}^{-1}$.

^b $\tau = \tau' f_a^{-1}$.

REFERENCES

- Aarkrog, A. (1984). Long-lived radionuclides important in marine waste disposal. In *Behaviour of Long-lived Radionuclides Associated with Deep Sea Disposal of Radioactive Wastes*, TECDOC-368, 149–54, International Atomic Energy Agency, Vienna.
- Attrep, M., Enochs, J. A. & Broz, L. D. (1971). Atmospheric technetium-99. *Envir. Sci. Technol.*, 5, 344–5.
- Beasley, T. M. & Lorz, H. V. (1986). A review of the biological and geochemical behaviour of technetium in the marine environment, *J. Environ. Radioact.*, 3, 1–22.
- De Geer, L. E., Arntsing, R., Vintersved, I., Sisefsky, J., Jakobsson, S. & Engstrom, J. A. (1978). *Particulate Radioactivity, Mainly from Nuclear Explosions, in Air and Precipitation in Sweden Mid-year 1975 to Mid-year 1977*, FOA Report C40089-T2(A1), The Research Institute of National Defense, Stockholm.
- Ehrhardt, K. C. & Attrep, Jr. M. (1978). Technetium-99 in the atmosphere. *Am. Chem. Soc.*, 12(1), 55–7.
- Garcia-Leon, M., Piazza, C. & Madurga, G. (1984). ⁹⁹Tc in surface air samples during the years 1965–1967. *Int. J. Appl. Radiat. Isot.*, 35, 961–3.
- Golchert, N. W. & Sedlet, J. (1969). Radiochemical determination of technetium-99 in environmental waters. *Anal. Chem.*, 41, 669–71.
- Hansson, W. C. (1980). Transuranic elements in Arctic tundra ecosystems. In *Transuranic Elements in the Environment*, ed. by W. C. Hanson, 441–58, Technical Information Center/US Department of Energy, Springfield, Virginia.
- Holm, E. & Persson, R. B. R. (1975). Fall-out plutonium in Swedish reindeer lichens. *Health Physics*, 29, 43–51.
- Holm, E., Samuelsson, C. & Persson, R. B. R. (1982). Natural radioactivity around a prospected uranium mining site in a subarctic environment. In *Natural Radiation Environment*, ed. by K. G. Vohra, U. C. Mishra, K. C. Pillai & S. Sadashivan, 85–92, Wiley Eastern Ltd, New Delhi.

- Holm, E., Rioseco, J. & Garcia-Leon, M. (1984). Determination of ^{99}Tc in environmental samples. *Nucl. Instr. Phys. Res.*, **223**, 204–7.
- Holm, E., Rioseco, J. & Mattsson, L. J. S. (1985). Technetium-99 in the Baltic sea. In *Technetium in the Environment*, ed. by G. Desmet & C. Myttenaere, 61–8, Elsevier Applied Science Publishers Ltd, Barking, Essex.
- ICRP (1980). International Commission on Radiological Protection, Publication 30, *Annals of the ICRP*, supplement to part 2, ed. by F. D. Sowby, 194–5, Pergamon Press, Oxford.
- Liden, K. & Gustafsson, M. (1967). Relationship and seasonal variation of ^{137}Cs in lichen, reindeer and man in northern Sweden 1961–65. In *Radioecological Concentration Processes*, ed. by B. Aberg & F. P. Hungate, 193–208, Pergamon Press, Oxford.
- Luick, J. R. (1973–74). *Nutrition and Metabolism of Reindeer and Caribou in Alaska*. Report AEC, contract AT(45-1)-2229.
- Luxenburger, H. J. & Schuttelkopf, H. (1984). *Vorkommen und Verhalten von Tc in der Umwelt (Litteraturstudie)*, Report kfk 3418, 35–6, Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe, FRG.
- Luykx, F. (1986). Technetium discharges into the environment. In *Technetium in the Environment*, ed. by G. Desmet & C. Myttenaere, 21–7. Elsevier Applied Science Publishers Ltd, Barking, Essex.
- Mattsson, L. J. S. (1972). Radionuclides in lichen, reindeer and man, Ph.D. thesis, Lund University.
- Mattsson, L. J. S. (1975). ^{137}Cs in the reindeer lichen *Cladonia alpestris*: deposition, retention and internal distribution, 1961–70. *Health Physics*, **28**, 233–8.
- Miettinen, J. K. (1967). Concentration of ^{137}Cs and ^{55}Fe through food chains in arctic and subarctic regions. In *Radioecological Concentration Processes*, ed. by B. Aberg & F. P. Hungate, 267–74, Pergamon Press, Oxford.
- Persson, R. B. R. (1971). ^{90}Sr in northern Sweden: Relationship and annual variation from 1956 until 1967 in lichen and reindeer as well as uptake and metabolism in man. *Health Physics*, **20**, 393–402.
- Persson, R. B. R. (1972). Lead-210, polonium-210 and stable lead in the food-chain lichen, reindeer and man. In *The Natural Radiation Environment. II. Houston Texas*, ed. by J. A. S. Adams, N. M. Lowder & T. F. Gesell, 347–67. National Technical Information Service, Springfield, Virginia.
- UNSCEAR (1982). *United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation Ionizing Radiation: Sources and Biological Effects*, Annex E, 220–4, New York.

IV.3 海洋関係 ：海洋中のTcの生物・地球化学的挙動

T. M. Beasley, H. V. Lorz : A Review of the Biological and Geochemical Behavior of Technetium in the Marine Environment.

ABSTRACT

現在判明している、海洋環境中におけるTcの挙動についてまとめた。一般的に酸化雰囲気下の海水中ではTcの原子価は+7であり、過テクネチウム酸イオン(TcO_4^-)の形態をとっている。放射ラベルした過テクネチウム酸イオンを用いた室内実験によって異なる層の海洋堆積物とこの陰イオンはほとんど結合していないことが示されている。現在、大多数の海洋生物では濃縮係数が小さいことが知られているが、特筆すべき例外として、褐藻類・多毛類・甲殻類の特定の種があげられる。貝殻や外骨格・内臓に含まれるTcの多くは急速に出入りしている。ヨウ素のような類似した安定元素を海洋環境中における⁹⁹Tc(過テクネチウム酸イオンとして)の長期的挙動の予測に用いることが可能かどうかについてのデータはまだない。

Introduction

1971年に、National Academy of Scienceが海洋における放射性核種の挙動についての総説 Radioactivity in the Marine Environment (1)を発表した。

⁹⁹Tcの生体に対する濃縮係数や海水中の放射能レベルをまとめるにはあまりに論文の数が少ない。データが不十分である原因としては、原子力施設から海洋へ放出される総量が少ないとすることがあげられる。たとえば、Beasleyら(2)は1945~1963年の間に行われた194メガトン当量の核分裂によって160TBq(~4300Ci)の⁹⁹Tcが放出されたと推定している。それに対し、⁹⁰Srは 78×10^4 TBq(21MCi)が、^{239, 240}Puは 1.1×10^4 TBq(0.3MCi)が同じ時期に放出されている。

†これは、1986年10月23~26日にフランス Cadaracheで行われたEEC科学セミナー 'Behaviour of Technetium in the Environment'において変更審査された。本セミナーの議事録がElsevier Applied Science Publishersより出版されている。

‡Present address: Environmental Research Division, Argonne National Laboratory, 9700 S.Cass Avenue, Argonne, Illinois 60439, USA

降下量は 1964 ~ 67 年の間が最大であり、北緯 40 ~ 60° の海洋の混合表層水中にある ^{90}Sr は最大 1.7 ~ 3.4 Bq / 100 kg seawater ($\sim 100 - 200 \text{ dpm} / 100 \text{ kg seawater}$) の値を示した。(3) ここで ^{99}Tc が ^{90}Sr と同じ様な挙動をとると仮定すると同じ海水中に存在する ^{99}Tc は、0.35 ~ 0.70 mBq / 100 kg seawater ($0.02 - 0.04 \text{ dpm} / 100 \text{ kg seawater}$) となる。さらに、 ^{99}Tc は β 線エネルギーが低い ($E_{\beta\max} = 0.292 \text{ MeV}$) ために、その精密測定は困難をきわめる。

しかしながら、1970年代の半ばからいくつかの技術発展とともに環境中のテクネチウムに対する関心が高まってきた。最初に、Denham らは(4) 単純な格納庫を想定し、そこから漏出する高レベル放射性廃棄物中による人体に対する潜在的線量を見積もった。 ^{99}Tc , ^3H , ^{129}I , ^{237}Np , ^{97}Se の五つの核種について特に注目している。テクネチウムが酸化雰囲気下では土壤にほとんど吸着しないと仮定しているが、このことは Routsen らによって確認され(5)、Bondietti と Francis によってより詳細な議論がなされた(6)。このように Tc は酸化雰囲気下にある土壤では迅速に地下や河川へと流出してしまう。これらの水が農業用水等の水源となり、Tc は簡易水道や作物中の水と一緒に最終的に人体へ取り込まれる。ついで、Wildung らは(7)、植物によって Tc が効率よく濃縮されることを示した。

第二に核燃料サイクルの一貫として、海洋生態圈に ^{99}Tc が放出され広く分布していることが二つの論文によって示されている。Irish 海で採集された海洋サンプルについて全 β 線測定の結果と、既知の β 線放出核種についてそれぞれ定量し加算した結果が異なっていたことから、Dutton と Ibbett はこれらの物質中に ^{99}Tc が存在することを証明した(8)。この同位体は、藻類の *Fucus vesiculosus* (褐藻類) 中に驚くほど濃縮されているのがわかった ($16 \text{ kBq kg}^{-1} \text{ wet wt.}$)。くわえて、Blaylock と Witherspoon は(9) ^{99}Tc が使用済核燃料から未使用の ^{235}U を核分裂生成物から分離するウラン濃縮工場から放出されたと報告している。これによって、核分裂生成物除去はガス拡散過程において分離された ^{99}Tc に対してはあまり効果がなく、廃棄物処理場や排水中に現れる。

3番目に、Spies は赤アワビ (*Haliotis rufescens*) 中の ^{95m}Tc の吸い上げと保持、分布、損失について報告している(10)。その中で、平衡状態における濃縮係数は 135 ~ 205 の間にあり、吸い上げ曲線から求めた生物学的除去半減期は 60 日であると報告している。その少し後に、Gromov は植物プランクトンの Tc に対する生物学的利用能 (bioavailability) を初めて報告(11)し、その濃縮係数は $7 \pm 3 \times 10^4$ であった。これらのデータや、Irish 海での測定結果から海洋生物相における Tc の吸い上げは事実上海洋中における Tc の垂直輸送に影響を与える可能性があり、また海洋から人体へ戻ってくる輸送経路となる可能性もある。

最後に、1970 年代半ばから今日まで、海底が高レベル廃棄物処分場として利用できるか否かの研究がなされてきた。このような廃棄物中に含まれる非常に半減期の長い核種の生物地球化学的挙動が明らかになるにつれ、堆積物中に埋設されたキャニスターからの拡散や、堆積物 - 水境界面での逆浸透が起こることが予想された。テクネチウム

—99 は早くから、廃棄物中の重要な成分として認められた（12）。そのため、ここ5年間に発表された環境中における Tc の挙動についての情報が、それ以前の20年間に発表されたものよりも多くても不思議はない。ここで、我々はこれまでに得られた海洋環境における Tc の生物地球化学的見地をまとめた。しかしながらこのレビューは完璧なものではない。むしろ個々の調査について掘り下げるなどをせず、第一段階の「結論を指摘するつもりである。詳細は、引用文献を参考にされたい。

GEOCHEMICAL BEHAVIOR OF Tc IN MARINE SYSTEMS

化学形態

Fig.1 は Tc の種々の化学形態に対して異なった E_h 及び pH 環境における安定度をプロットしたものである。ここで、酸化雰囲気下の海水の E_h 及び pH (0.40 V, 8.0) を当てはめると、(13) もっとも安定な形態は過テクネチウム酸イオンすなわち負に帯電した oxianion である。 E_h が減少するに従って、還元された形である $TcO_{2(s)}$ の形態をとるようになる。海水中では、 $TcO(OH)$ や $TcCl_6^{2-}$ の様な中間種が存在しうる（14）。ただしここで強調しておかなければならぬことは、Fig.1 の様な安定度ダイアグラムは熱力学的データを与えるものであって、それぞれの種への移行率を示すものではないということだ。

幸運なことに、簡単な分析操作によって TcO_4^- を他の還元型と区別したり、酸化還元反応の生じる割合を求めることができる。この操作は、アルカリ溶液中で Tc の還元型は $Fe(OH)_3$ と共沈するのに対し TcO_4^- は共沈しないことに基づいている（14）。Fig.2 に塩酸ヒドロキシルアミンで還元した過テクネチウム酸が、元の海水中常温（24 °C）で再酸化される速度を示した。24 時間の内に還元型の 90 % が過テクネチウム酸に戻った。同様の結果が、硫化ヒドラジンで還元した際にも示されている（15）。還元型の一部（～10%）が測定期間内（～14日；15）では低い酸化数のままであったが、元の海水中における Tc の形態は TcO_4^- であることを確認している。核燃料再処理工場から放出される低レベル廃液中の Tc の化学形態は TcO_4^- であると予想され（16）、間接的な証拠すなわち Tc が Cs と比べてウォーターカラム中から除去しにくいという証拠が Irish 海の測定からあげられている（12）。

無機粒子に対する Tc の吸着

分配の時間的变化を知るために Tc の無機化学的な化学形態の違いによる相互作用を利用した実験的研究のほとんどは分配係数、 K_D 、すなわちこれらの形態が固相、液相のどちらに移行するかを決定するという古典的な方法を用いている。そして、この分配係数は $K_D = \text{activity g}^{-1} \text{ solid} / \text{activity g}^{-1} \text{ solution}$ で与えられる。 TcO_4^- はアルカリ性溶液

中では Fe(OH)_3 と同様の挙動を示すため、海洋堆積物の鉱物相にはあまり吸着していない。Masson らは（18）過テクネチウム酸として ^{99}Tc と $^{95\text{m}}\text{Tc}$ の双方を用いて、石油系炭化水素残渣を含む種々の濃度の有機物からなる海洋堆積物についての実験方法を改善してきた。有機物含量の少ない堆積物に対する分配係数は正確に測定することができない。そのような堆積物では、 TcO_4^- に対する K_D 値は滅多に 1 ~ 4 を越えないということを、Fowler ら（18）と非公式のデータではあるが我々の研究室において確認した。酸化雰囲気の海水中に置かれたこれらの堆積物に対し修正された $^{95\text{m}}\text{Tc}$ の還元型では急速な Tc の損失がみられる。これは、還元型が再び効果的に酸化され TcO_4^- になっていることを示す。

一方、有機物含量の高い堆積物においては、 TcO_4^- に対する K_D 値は精度良く求めることができる。Masson らは（18）海水中で50日間静置し平衡に達した 7 % の有機物を含む堆積物に対し 1500 という高い K_D 値を記録した。興味深いことに、最初の 8 日間を越えて、 K_D 値はきわめて低いが時間の経過とともに急速に上昇する傾向にある。著者は、有機物の基質としてバクテリアが存在していることが、 TcO_4^- を堆積物に吸着しやすいより低い原子価に還元する原因となっていると提案した。

有機物含有量の低い（0.3 %）北東大西洋深海の堆積物において、当初低い K_D （~1）だったものが時間とともに上昇したと Fowler らは報告している。増加の最初の段階では（~10日）Masson ら（18）によって観察されたものと近く、平行に増加した。しかしここで特筆すべきことは、この挙動が TcO_4^- の状態で堆積物中にあろうと、還元型 (+4) であろうとみられたということである。いづれの型にしても、酸化雰囲気の海水では急速にかつ定量的にほとんど同じように Tc の損失が起こる。すなわち堆積物中から有機物中への移行係数が互いに矛盾するのである。脱着速度が、時間とともに有機物が継続作用を受けることに依存するかどうかを決定するために、過テクネチウム酸でラベルした有機物含量の多い堆積物中における Tc の損失速度を求めることは非常に建設的である。

堆積物カラム内における Tc の拡散

いまだに、低レベル放射性廃棄物放出サイト沿岸部や大洋からとった堆積物コア中において Tc が脱着後どの様な挙動を示すかについて報告したデータはない。このことは、上で議論したように堆積物一水分配係数が低いことから予想される放射能レベルの低さから考えれば不思議ではない。しかしながら、smectic-rich な深海堆積物（有機物含有量は少ない）を用いた室内実験（19）によれば、大気中の酸素との接触における拡散係数は $3 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ であり、硫酸イオンに匹敵する。（温度範囲 = 0 ~ 25°C）（20）これらの堆積物について無酸素雰囲気下では、 TcO_4^- は拡散係数が $1 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ 近くに減少するのにともなって少しづつゆっくりと還元されていく。これらのデータは硫酸還元が生じる水面下で堆積物中の Tc が相対的に固定されることを示唆している。これ

らの発見が、堆積物一水境界面から数10メーターの深さの海底中に高レベル廃棄物を処分することと関係があることは明らかである。酸化雰囲気の海水中において無機物と過テクネチウム酸が結合しているとする証拠はほとんどない。有機物の多い堆積物中の堆積物一水境界面と、特に無酸素の水たまりにおいては、激しい懸濁層を生じるほど下部の水の移動が起これば堆積物の下にある TcO_4^- の除去が起こりうる。この除去過程の定性的概略は普及せず、ウォーターカラムの総蓄積量を減らすために site-specific な研究が要求されるだろう。

BIOLOGICAL BEHAVIOR OF Tc IN MARINE ORGANISMS

植物プランクトン

Gromov (11) は Tc の植物プランクトンへの取り込みについて最初に報告した。Gromov は Peru 海岸沖で湧昇した混合母集団と過テクネチウム酸を添加した海水を用いて、wet weight における濃縮係数 (C.F. = activity g^{-1} biota / activity g^{-1} seawater) を $7 \pm 3 \times 10^4$ と報告している。しかしながら、緑藻類である *Platymonas viridis* をこの混合母集団と同じ方法で単独培養したところ $^{99}TcO_4^-$ の取り込みは事実上みられなかった。その後、他の研究者が植物プランクトンにおける TcO_4^- とその還元型について類似した結果を確かめようとしたがいずれも失敗に終わっている。これらの研究の中でもっともわかりやすいのは Fisher による最近の報告 (21) がある。これは、海洋植物プランクトンの内 7 種を選びそれを +7 倍及び +4 倍の Tc 中で 4 日間単独培養したものである。唯一種のみ、濃縮係数が 20 近くなつたが (*Heterocapsa pygmaea*; C.F. = 17) 残りのものの濃縮係数はいずれも 10 未満であった。Fowler らは (15) 地中海で得た鞭毛虫の混合母集団を用いて、 TcO_4^- の取り込みが事実上ないことを確認し、Beasley らは (2) 植物鞭毛類である *Pseudoisochrysis paradoxa* を対数期の成長を含む 2 日間のラベリングでは TcO_4^- の取り込みが事実上ないことを示した。これらのことから植物プランクトンは Tc の取り込みに関してあまり重要でないというものが大勢を占めている。

大型藻類

植物プランクトンに対して、いくつかの海洋大型藻類は Tc を効果的に濃縮することが認められている。(8:12:22:17:23:30:24) しかしながら、この生体間蓄積は室内実験によって濃縮係数が 250 から 2500 と求められている褐藻類を用いた実験のほとんどで観測されている。この一般性に対する唯一の例外が、Topcuoglu と Fowler が報告した (24) 褐藻類 *Colpomenia sinuosa* においては濃縮係数が低いと (C.F. = 14) したものである。赤及び緑藻類は全ての種で +7 および +4 のいずれに対してもほとんど類似性を示さない。

Tc の褐藻類による固定は、受動的な吸着のみではなくむしろ能動的過程によって生

じる。(24) 取り込みは単位重量あたりの活動が最大となる成長点と同様で、温度依存性と光依存性がある。ラベル化された藻類からの Tc の除去は、種による違いはあるものの概して、一つもしくはそれ以上の初期の急速な損失成分 ($T_{1/2(B)} = 1 \sim 3$ 日) と、より長い期間持続する ($T_{1/2(B)} = 16 \sim 196$ 日) よりゆっくりとした損失成分とに分類できる。しかしながら、一般的にいえばこれらの除去動態は以下で述べるようにほとんどの生物種でみられるようなものとは異なっている。

動物プランクトン

小型及び大型の動物プランクトンについて生物運動学的挙動を報告したデータはまだほとんど存在しない。しかしながら、手元にある情報では生きている動物プランクトンでは +7 及び +4 いずれの Tc に対しても目立った類似性は見あたらないのではないかと考えられる。Schulte らは (25) 海洋性の海老 *Artemia salina* による $^{95m}\text{TcO}_4^-$ の取り込みにおいては、2週間の育成期間を経た後の濃縮係数はわずかに 2.7 にすぎないと報告しており、Fowler らは (26) オキアミ類の *Meganyctiphanes norvegica* を TcO_4^- を含む培地で 6 日間培養した際の濃縮係数は 1 に近いと報告している。しかしながら Fowler らは死んだオキアミを 7 日間 TcO_4^- 培地中においておくと取り込みの増加 (C.F. = 50) を観測した。これは、死骸の表面に付着したバクテリアが直接 TcO_4^- を濃縮したか、外骨格に付着した高い酸化数の Tc を還元したかのどちらかではないかと考えている。バクテリアの媒介は、死んだオキアミとアジ化ナトリウムを含む $^{95m}\text{TcO}_4^-$ を含む不活性化した海水を用いて海水から死骸へと移動することが確認された。しかしながら、この実験で得られた濃縮係数の大きさは、殻と死骸が表層水から深海へと Tc が移動する主要な経路を構成するというには充分とはいえない。それでも関わらず、この地域において、Tc が保持されている有機物の存在比すなわち脱皮速度、殻の沈降速度及び角度に基づいて計算した除去速度に近い値が得られた。

その他の甲殻類

海老やカニ、等脚類、端脚類、ロブスターなどの甲殻類においてはこれまでのものとは違った生物運動学的挙動を示すことがわかった。ロブスターを除く全ての種では、全体の濃縮係数は 2 から 12 の範囲にある (2) がロブスターだけは 1000 から 1400 の間にあった。しかしながらこのグループでは Tc は全て肝臓と内臓に濃縮されていた。特に高い濃縮係数を示したのがロブスターの肝臓 (C.F. = $\sim 10^4$; 17; 27) であった。

Pentreath は (23) ロブスター (*Homarus gammarus*) を用いて水の取り込みによってラベルした場合とラベルした海老を補食した場合の ^{95m}Tc の生物学的除去速度の違いを述べた。ロブスターの肝臓で特に高い濃縮係数が得られた (C.F. = $\sim 10^4$; 17; 27)。はじめのケースでは生物学的半減期は長い (2 個体について 211 及び 339 日) が、摂取実験から排泄はかなり速い ($T_{1/2(b)} = 66 \pm 8$ 日; 5 個体の平均)。Water-labeling 実験では

Pentreath (27) がロブスターの殻の濃縮係数が高い ($C.F. = \sim 10^3$) と報告していることから保持時間がより長く、ターンオーバー速度が遅いと考えられる。もしこのことが正しければ、これらの個体の脱皮は水から摂取した Tc による自分自身に対する負荷を減少させる効果的な機構であるといえる。Fowler らは (15) 海洋底の等脚類 *Aniroclia mediterranea* についての研究を行い、 TcO_4^- として取り込んだ ^{95m}Tc は二段階で失われ、最初の24時間で初期状態のおよそ20%が失われると報告している。その後、ターンオーバーは遅くなり、生物学的除去半減期は300日と示されている。本実験中個体の脱皮はなく、 ^{95m}Tc の組織分布を解剖して調べた。その後 地中海の gammarid? 端脚類を用いた実験により (26) 海水中で平衡状態における+7 値と+4 値の原子価状態は補正され、これら2つの化学形態における取り込みに際してはっきりとした違いが現れていることが報告された。 Tc (IV) に対する濃縮係数は30近い値を示したが、 Tc (VII) では ~4 であった (これは *A.mediterranea* で報告された値に近い)。しかしながら本実験中いくつかの個体は脱皮した。 Tc (VII) 溶液中で育成した等脚類の内の二つでは、 ^{95m}Tc の負荷の約 30 % が脱皮した殻の方に伴わっていた。 Tc (IV) 溶液中で育成した等脚類の内一つは、殻の中にはわずか 8 % しかみつけられなかった。

ラベルした海水 (TcO_4^-) から小エビ (*Palaemon elegans*) に取り込まれた ^{95m}Tc の損失は、急速でかつ温度依存性がある (28)。10 °C 及び 20 °C の双方において測定された浄化作用は2段階構造を示した。より高い方の温度では、速い損失成分と遅い損失成分はそれぞれ 2.6 日及び 5.9 日の生物学的半減期を持っていると算出された。21 日後には 97 % 以上が損失していた。10 °Cにおいては、同様にそれぞれ 8 日及び 25 日であった。興味深いことに、殻には痕跡程度の ^{95m}Tc しか存在せず、除去速度に対して重要なファクターとはならない。 Tc (VII) と Tc (IV) によってラベルした小エビ (*Lysmata seticaudata*) による ^{95m}Tc の排泄が Fowler らによって報告されている (15)。どちらのケースにおいても除去は2段階で起こった。 Tc (VII) の場合、摂取したラベルの 85% は最初の 6 日間で除去され、残りは 40 日近くの生物学的半減期で失われた。 Tc (IV) の場合は、最初の 6 日間で除去されたのは 30% にすぎなかつたが、遅い成分の生物学的半減期は短かった ($T_{1/2(b)} = 20$ 日)。

甲殻類においては、ラベル化した食料から取り込まれる Tc を良く吸収する。ロブスター (*Homarus gammarus*) とカニ (*Cancer pagurus*) の場合、餌として与えたラベルしたエビの当初の放射能の約 80 % を保持する (27)。小エビ自身の場合は (15) 食料のラベルに利用した Tc の原子価状態に強く依存する。小エビ (*L.seticaudata*) では $^{95m}TcO_4^-$ でラベル化した塩水小エビの摂取によっておよそ 26 % の吸収がみられた。還元型の Tc でラベルした小エビを与えた場合には吸収は 80 % に達した。しかしながら、オキアミに対して Tc (IV)、 Tc (VII) で放射ラベルした小エビを餌として与えたところ吸収と除去が事実上一致 (40%) した (15)。このような小エビとオキアミの間にみられるはっきりとした相違はこれらの実験からは未だ不明である。

軟体動物

海洋有機体における Tc の生物学的挙動についてより興味深いことがある。それは、二枚貝による過テクネチウム酸の取り込みが非常に低いということである。3種の異なるイガイ (*Mytilus edulis*, *M.galloprovincialis* および *M.californianus*) について $^{95m}\text{TcO}_4^-$ でラベルした水の取り込みから定常状態の濃縮係数を求めるとき 2 を越えなかった (15: 17: 2)。また、同一の実験によってカキ (*Crassostrea gigas*) でも同じ様に低い値が得られている (2)。イガイ、カキいずれの場合でもテクネチウムの蓄積量のもっとも多いのは内臓であり、反対にもっとも低いのは外套膜と閉殻筋であった。殻の濃縮係数は全身の濃縮係数に匹敵するものであり、死んだイガイが蓄積した $^{95m}\text{TcO}_4^-$ は生体のものに匹敵するものであった。(2)

イガイとカキによる Tc の除去は 2 段階で起こる。どちらにしても蓄積された Tc のうち 50 % は、最初の 5 日間で除去される (15: 2)。残りの 50 % はもっとゆっくりと除かれ、生物学的半減期は共通して 100 から 150 日であった。室内実験と現場において浄化速度の有意の差は見受けられなかった。

二枚貝による過テクネチウム酸の取り込みは小さいので、これら無脊椎動物の Tc 含有量の調節とは関係がない。Figure.3 に *M.californianus* と海水中の Tc 濃度との関係を示した (29)。イガイの軟成分におけるテクネチウムの蓄積は、Tc 濃度と比例関係をなし、10 倍の変化をした。もしも能動的調節 w を軟体動物で観測された Tc の取り込みが小さいということから説明するならば、Tc 濃度のより高い領域では直線性は観測されない。ここで強調しておきたいことは、本実験で使用した Tc 濃度の幅はラベルに用いたエレクトロンキャプチャー核種 ^{95m}Tc の濃度を超えるということである。

他の軟体動物の濃縮係数はイガイやカキのように低い値を示さず、実際のところは Spies (10) と Barsley (2) で示されている。このときの定常状態の濃縮係数は 10^2 を超えていた。平衡状態において、放射能がもっとも高かったのは内臓で、個体の全放射能は殻と軟組織にほぼ等しく分かれている。

初生のアワビにおいては水から取り込まれた Tc の浄化作用は 2 段階であり、その第一成分は $T_{1/2(b)} = 7$ 日、遅い成分が $T_{1/2(b)} = 58$ 日である。(30)

食物を介した過テクネチウム酸の取り込みと除去の研究が、若い *H.rufescens* を用いて行われたが、これは $^{95m}\text{TcO}_4^-$ で褐藻 *Nereocystis luetkeana* をラベルし、アワビに対する摂取を調べるというものであった (30)。これによると、テクネチウムの同化は高く (~45%) 直接水の取り込みで得られた生物学的除去半減期に匹敵する値が得られた。

腹足類 (*Aporrhais pespelicanii*) では、軟体動物類と類似した性質を示した (31) 水から直接取り込んだ場合どちらの原子価においても定常状態での濃縮係数は 3 を越えなかった。除去は 2 段階で行われ、6 日間で最初の 30 % が除去され、残りの $T_{1/2(b)}$ はいずれの原子価に対しても 70 から 75 日であった。

このように節足動物門と軟体動物門とでは Tc の生物学的挙動についてはっきりとした違いが現れた。しかしながら、軟体動物を用いたこの実験からあるはっきりとした結

論が導き出される。それは、海水で広い範囲（35）を示す二枚貝を海洋環境における⁹⁹Tcの指標として用いることは、得策ではないということである。

環形動物

環形動物門では多毛類におけるTcの挙動が軟体動物門や節足動物門と異なる結果となった。たとえば、Massonらは（17）3種類の多毛類を40日間^{95m}TcO₄⁻を含む海水中で育成した。最終的な濃縮係数は10（*Arenicola marina*）から1100（*Perinereis cultrifera*）の間であった。*Nereis diversicolor*はその中間で～100であった。Pentreath（23）^{95m}TcO₄⁻を含む海水中で*Nereis sp.*をわずか26日間育成しただけで500を越える濃縮係数をえた。Fowlerらは（15）*N. diversicolor*をTc(VII)とTc(IV)の双方で14日間育成し、Tc(VII)がTc(IV)よりも優先的に取り込まれることを発見した（C.F.=343 vs 131）。Tc(VII)でラベルした環形動物の自浄作用によって、5日間で最初の約40%が失われ、その後の生物学的除去半減期は245日であった。Tc(IV)でラベルした場合にはその60%が最初の5日間で失われ、除去速度もTc(VII)の約2倍であった（ $T_{1/2(b)}=138\text{ d}$ ）。これらの実験によって、取り込み過程においてTcが種々の原子価状態にある場合、真の機構的な堆積について論ずることができないことを示している。

魚類

現在までのところ、海洋の魚類についてTcの取り込みと除去を扱った論文はほとんどない。Pentreath（23）はツノガレイ *Pleuronectes platessa* が海水から取り込んだ^{95m}TcO₄⁻の平衡状態における濃縮係数を測定した。平均値として9を得た。^{95m}Tcの排出（除去の遅い方の成分）の生物学的半減期は46日であった。過テクネチウム酸を含む海水でラベルした多毛類（*Nereis sp.*）を餌として与えると、同化は起こらず（3～10%）速やかに排出される。3～5日後に残っている^{95m}Tcはわずか20%にすぎなかった。^{95m}Tcの長期的成分の生物学的半減期は36日であった。同様の実験構想に基づいて（27）、イボガング *Raja clavata* を用いた水からの取り込みについての実験を行った結果、平衡状態における濃縮係数は約8であり、遅い排出成分の生物学的半減期は約30日であった。食物のラベルによる^{95m}Tcの同化はツノガレイで得られた値よりも大きく（10～30%）、除去速度はゆっくりであった。

2種類の魚類を用いた臓器／組織レベルの^{95m}Tcの分布は、水から取り込んだものも、食物から取り込んだものも似たような結果となつた。放射能のもっとも高かったのは腎臓、胃、腸であり、もっとも低かったのは筋肉組織であった。

これらのデータはMassonらがイソギンポを^{95m}TcO₄⁻を含む海水中で約40日間育成した結果得た濃縮係数～2に匹敵する。これらの個体中でもっとも放射能が高かったのは肝臓、消化管、エラであった。もっとも低かったのは、これも筋肉組織であった。Schulteらは（32）海水中で^{95m}TcO₄⁻ラベルした多毛類 *Marphysa belli* を餌としてス

ズキ *Dicentrarchus labrax* を 18 日間育成した。5 個体の平均保持量は $22 \pm 3\%$ であった。 95m Tc の損失は、2 段階的であり、速い成分は 1.1 日であった。混合した同位体の約 48 % がこの速い方の除去によって除かれた。114 日経過後残留していた放射能の大半は再び胃や、肝臓、腎臓、消化管で見つかった。

海洋有機体の組織中における 95m Tc の亜細胞的遍在

近年、Goudard らは (33) ヒトデ *Marthasterias glacialis* における 95m Tc の結合と亜細胞分布を報告した。 95m Tc でラベルした餌 (Tc(VII) または Tc(IV) のいずれかを取り込ませたイガイ) を与えたところ、事実上その全てが残留し (96 ~ 98 %) 、盲腸の幽門部に蓄積されていた。標準的な遠心分離法と化学分離操作を行って、著者は 95m Tc が盲腸の細胞のリソソームとシトソールと関連があることを明らかにした。シトソールにおける分布においては原子価による依存性があり、分子量の大きい成分 ($\sim 150,000$) に Tc(IV) の 56 % と Tc(VII) の 34 % が、分子量の小さい成分 ($\sim 10,000$) に Tc(IV) の 24 % と Tc(VII) の 60 % が見つかった。この研究は重要であり、淡水中の有機体におけるテクネチウムの亜細胞的分布と海洋中のものの比較に発展していくだろう。

SUMMARY OF Tc CONCENTRATION FACTORS IN MARINE ORGANISMS

Fig.4 にここまで述べた、現在までに知られている異なる海洋生物に対する濃縮係数を表示した。価の幅は特殊な価を取った個体によるもので、ここでは最大値のみをプロットした。Fig.4 は、全て水から直接取り込んだ場合であり、その化学形態は過テクネチウム酸である。くわえて、これら全てのデータは室内実験によるものである。どの濃縮係数の見積もりに際しても、海洋生物を採取した地点における Tc の汚染についての測定を同時に行った。

海水中の Tc のレベル変化をモニタリングする指標としては、大型褐藻類やある種の多毛類、そしておそらくロブスターも使えないということが明らかになった。これら 3 つの指標として、大型褐藻類がもっとも論理的な候補者だろう。

EXTRAPOLATION OF LABORATORY DATA TO CONTAMINATED FIELD CONDITIONS

先に述べたように、海洋への 99 Tc の降下量はその環境挙動を研究するにはあまりにも低い。そこで、現地測定を行うために室内実験で得た 'ground-truthing' は 99 Tc を含む低レベル放射性廃棄物の放出を行っている地域の測定に役立つ。この点から アイリッシュ海と 大西洋北東部のアーグ岬近海が選ばれた。この見解の基礎となつたのが、

1978年における⁹⁹Tcの全世界的年間降下量が約4300 Ciであるのに対し、セラフィールドからアイリッシュ海に放出された量は5000 Ciであった(12)というものである。このような放出が繰り返されている間は、15年を越えるこれまでの間全世界の海洋に対して降下した量をセラフィールドからの⁹⁹Tcの流入の方が上回るという仮定は賢明ではない。

そのような'ground-truthing'が行われ、研究室での実験と現地での測定が一般的に一致した。褐藻類やある種の多毛類、ロブスターのように海水ラベリング実験において^{95m}TcO₄⁻に対する類似性を示した生物種は簡単に⁹⁹Tc濃度が測定できる濃度を示した。ところが一方水からの濃縮能力の低いもの(赤及び緑藻類、二枚貝など)では、一貫して⁹⁹Tc濃度は低かった。実際、室内と現地での実験とは良く一致した。次の段階として、セラフィールドやアーグ岬の施設から放出された液体状の廃棄物に含まれる⁹⁹Tcの化学形態を決め、放出した施設からの移動経路においてどのように化学形態が変化したかを知ることが重要となる。さらに、これらの地域で回収された生物における⁹⁹Tcのターンオーバー速度についての情報を現存する実験データと比較することも重要である。

CONCLUSION

過去5年間で海洋系におけるTcの挙動に関する理解が本質的に身のある発展を遂げた。室内における実験から、ウォータカラムから移動可能なTcに対する大きな水たまりがあると仮定する。過テクネチウム酸は無機物質の堆積とは類似性を示さず、栄養に関するレベルIかIIの生物層による取り込みが効果的である。海水中でのTcO₄⁻の挙動を述べる際にこれが安定な陰イオンに分類されるとまず仮定できる。これが正しければ、海水中に過テクネチウム酸として存在する⁹⁹Tcの分布は海水の水平または垂直混合の速度によって決定されるだろう。たとえOrganic-richなセジメントがTcを隔離したとしても(>7%)海洋全体を考えたときには大して重要でない。第一近似として、海洋への⁹⁹Tcのインベントリーは定常状態に達するまで直線的に増加するとした。これには⁹⁹Tcの物理的半減期よりも長い対照となる時間が必要である。(34)

海洋生物が、Tcを能動的に濃縮しかつ類似性がないということを明らかにすることができる。海洋生物が取り込んだ⁹⁹Tcを能動的に濃縮し高いレベルの濃度にまで蓄積していることが明らかになった。一方で、沿岸海洋生態系に対するTcの放出について人体に対する放射線医学的影響の事前評価が示されるようになってきた。

最後に、室内や現地においてTcと類似の安定元素を用いてその海洋における挙動の予想を行うことが未だ必要である。Spiesは(10)彼がアワビを用いて観察したTcの濃縮係数は同族元素であるMnよりも低いと報告している。彼は、むしろヨウ素酸塩の方が過テクネチウム酸に近いとしている。しかしながら、Beasleyらは(2)ラベルした海水で育成した軟体動物について、過テクネチウム酸の濃縮係数はIやIO₃⁻に影響されないと報告している。安定なレニウムが、テクネチウムの対照として選択されるが、海

洋におけるレニウムの生物地球化学的挙動は Tc について知られているものよりも少ない。このような類似した性質を持つ安定元素について、深海の生物と海水における測定が行われれば、これらの深海環境に Tc が漏洩した際の挙動をよりよく予想できるようになる。このように、テクネチウムの挙動についての情報を得ることが非常に困難である理由はこのような環境によるものである。

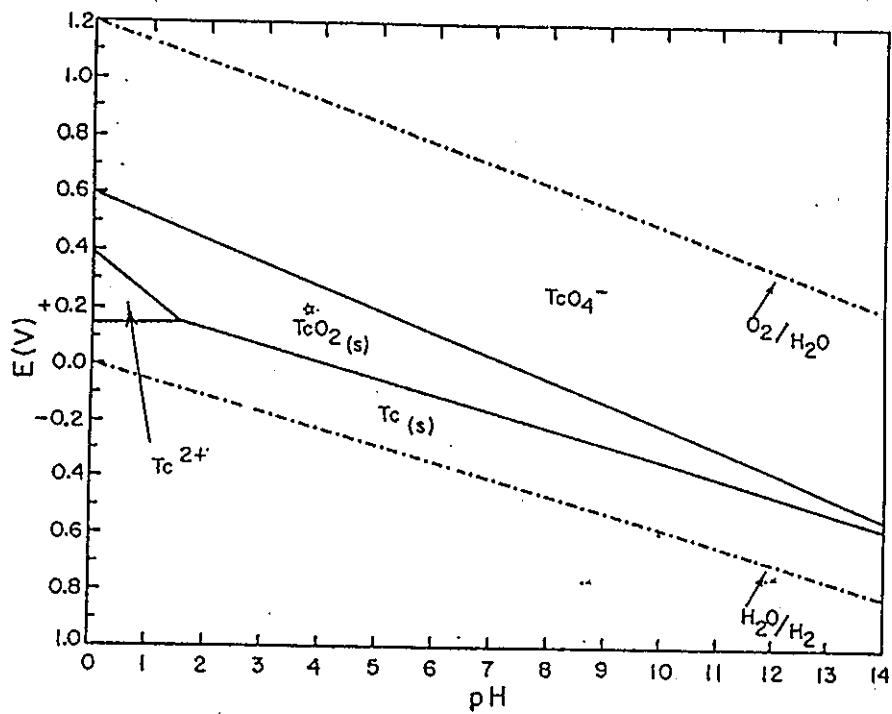


Fig. 1. Stability diagram of the various chemical forms of Tc under different environmental conditions of E_h and pH. For well-oxygenated seawater ($E_h = 0.4$ V and pH = 8) predicted form of Tc is TcO_4^- .

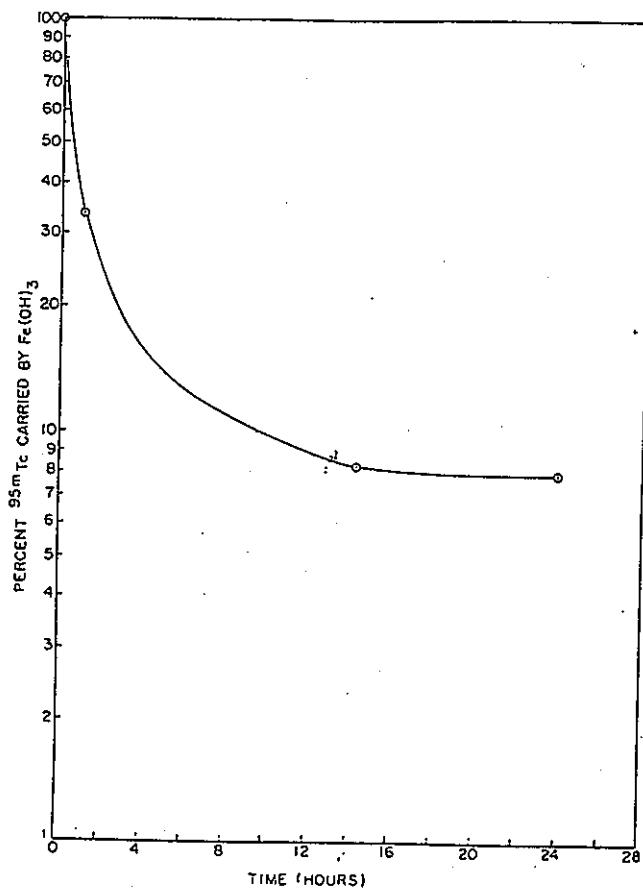


Fig. 2. Percent of reduced ^{95m}Tc remaining in oxygenated seawater as a function of time. Reduced ^{95m}Tc added to seawater following reduction with hydroxylamine hydrochloride. As reduced forms become oxidized to $^{95m}\text{TcO}_4^-$, less of the isotope is carried by ferric hydroxide precipitate.

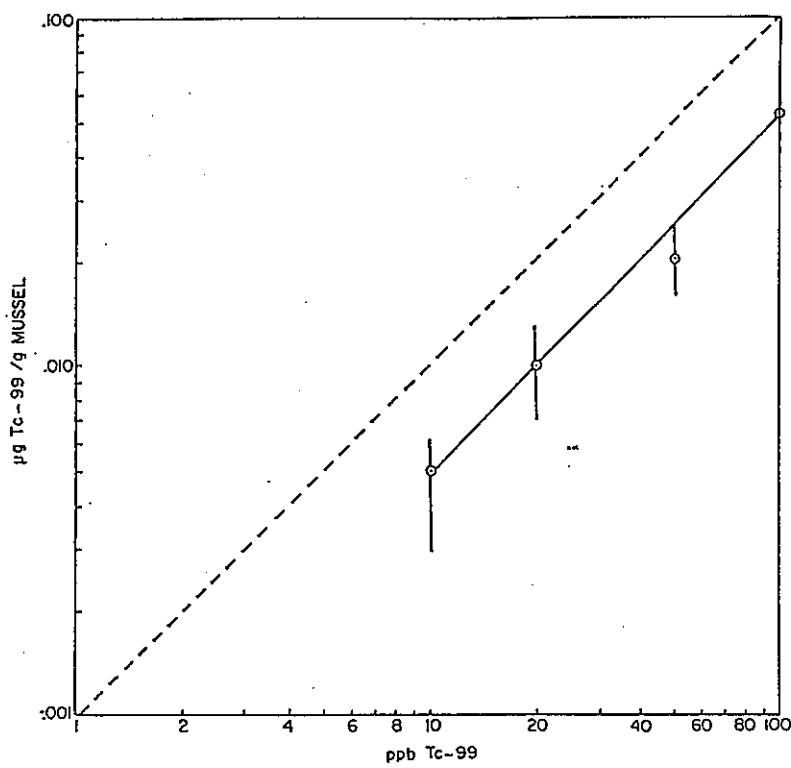


Fig. 3. Uptake of ^{99}Tc by the soft parts of *Mytilus californianus*. Dashed line represents the theoretical slope of soft tissue concentrations vs seawater concentrations if mussels do not regulate their ^{99}Tc intake. Circles represent measured concentrations of ^{99}Tc in mussels as a function of ^{99}Tc in seawater. Exposure period: 8 d.

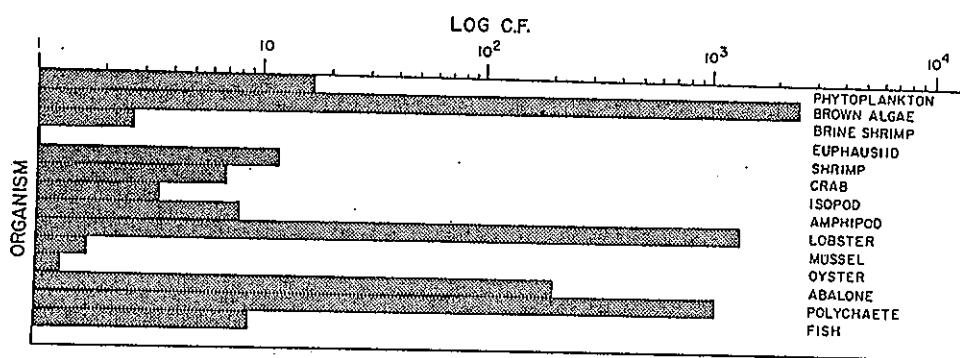


Fig. 4. Concentration factors for TcO_4^- in marine organisms as determined in laboratory experiments using $^{95\text{m}}\text{TcO}_4^-$. Only maximum values are shown where a range of values have been reported.

REFERENCES

- (1) NAS (1971). *Radioactivity in the marine environment*, Washington, DC, National Academy of Sciences.
- (2) Beasley, T. M., Gonor, J. J. & Lorz, H. V. (1982a). Uptake, organ distribution and loss in the mussel *Mytilus californianus* (Conrad) and the oyster *Crassostrea gigas* (Thunberg). *Mar. Env. Res.*, **7**, 103–16.
- (3) Volchok, H. L., Bowen, V. T., Folsom, T. R., Broecker, W. S. & Bien, G. S. (1971). Oceanic distributions of radionuclides from nuclear explosions. In *Radioactivity in the marine environment*, 42–89, Washington, DC, National Academy of Sciences.
- (4) Denham, D. H., Baker, D. A., Soldat, J. K. & Corley, J. P. (1973). *Radiological evaluations for advanced waste management studies*. Pacific Northwest Laboratory Report BNWL-1764, Richland, WA.
- (5) Routsen, R. C., Jansen, G. & Robinson, A. V. (1977). Technetium-99, ^{237}Np and ^{241}Am sorption on two United States subsoils from differing weathering intensity areas. *Health Phys.*, **33**, 311–17.
- (6) Bondietti, E. A. & Francis, C. W. (1979). Geological migration potentials of technetium-99 and neptunium-237. *Science*, **203**, 1337–40.
- (7) Wildung, R. E., Garland, R. T. & Cataldo, D. A. (1977). Accumulation of technetium by plants. *Health Phys.*, **32**, 314–17.
- (8) Dutton, J. W. R. & Ibbett, R. D. (1973). The determination of technetium-99 in marine biological materials. In *Symposium on the determination of radio-nuclides in environmental and biological materials*, London, Central Electricity Generating Board.
- (9) Blaylock, B. G. & Witherspoon, J. P. (1975). Dose estimation and prediction of radiation effects on aquatic biota resulting from radioactive releases from the nuclear fuel cycle. In *Impacts of nuclear releases into the aquatic environment*, 377–93, Vienna, International Atomic Energy Agency.
- (10) Spies, R. B. (1975). Uptake of technetium from seawater by red abalone, *Haliotis rufescens*. *Health Phys.*, **29**, 695–9.
- (11) Gromov, G. G. (1976). Uptake of plutonium and other nuclear wastes by plankton. *Mar. Sci. Comm.*, **2**, 227–47.
- (12) Pentreath, R. J., Jefferies, D. F., Lovett, M. D. & Nelson, D. M. (1980). The behaviour of transuranic and other long-lived radionuclides in the Irish Sea and its relevance to the deep sea disposal of radioactive wastes. In *Marine radioecology*, 3rd NEA seminar, 203–21, Paris, Organization for Economic Cooperation and Development.
- (13) Bass Becking, L. G. M., Kaplan, I. R. & Moore, D. (1960). Limits of the natural environment in terms of pH and oxidation-reduction potentials. *J. Geol.*, **68**, 243–84.
- (14) Anders, E. (1960). *The radiochemistry of technetium*. Nuclear Science Series Document NAS-NS-3021, Washington, DC, US Department of Commerce.
- (15) Fowler, S. W., Benayoun, G., Parsi, P., Essa, M. W. A. & Schulte, E. H. (1981). Experimental studies on the bioavailability of technetium in selected marine organisms. In *Impacts of radionuclide releases into the marine environment*, 319–39, Vienna, International Atomic Energy Agency.

- (16) Till, J. C., Hoffman, O. & Dunning, D. E. (1979). A new look at ^{99}Tc releases to the atmosphere. *Health Phys.*, **36**, 21–30.
- (17) Masson, M., Aprosi, G., Laniece, A., Guegueniat, P. & Belot, Y. (1981). Approches expérimentales de l'étude des transferts du technetium à des sédiments et à des espèces marine benthiques. In *Impacts of radionuclide releases into the marine environment*, 341–59, Vienna, International Atomic Energy Agency.
- (18) Fowler, S. W., Aston, S. R., Benayoun, G. & Parsi, P. (1983b). Bioavailability of technetium from artificially labeled northeast Atlantic deep-sea sediments. *Mar. Env. Res.*, **8**, 87–100.
- (19) Schreiner, F., Fried, S. & Friedman, A. (1981). Diffusion of neptunyl (V) and pertechnetate ions in marine sediments. In *The scientific basis for nuclear waste management*, ed. by S. Topp, 273–7, Amsterdam, Elsevier Pub. Co.
- (20) Li, Y. H. & Gregory, S. (1974). Diffusion of ions in seawater and in deep sea sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **38**, 703–14.
- (21) Fisher, N. (1982). Bioaccumulation of technetium by marine phytoplankton. *Env. Sci. Tech.*, **16**, 579–81.
- (22) Jeanmarie, L., Masson, M., Patti, F., Germain, P. & Cappellini, L. (1981). Technetium-99 content in some marine organisms collected near La Hague, France. *Mar. Poll. Bull.*, **12**, 29–32.
- (23) Pentreath, R. J. (1981b). Biological availability to marine organisms of transuranium and other long-lived nuclides. In *Impacts of radionuclide releases into the marine environment*, 241–72, Vienna, International Atomic Energy Agency.
- (24) Topcuoglu, S. & Fowler, S. W. (1984). Factors affecting the biokinetics of technetium ($^{95\text{m}}\text{Tc}$) in marine macroalgae. *Mar. Env. Res.*, **12**, 25–43.
- (25) Schulte, E. H., Secondini, A. & Scoppa, P. (1983). Trasferimento del tecnezio attraverso le catene alimentari marine. In *Atti del XXII congresso dell'associazione italiana di protezione contro le radiazioni*, ed. by S. Belletti, 563–70, Frascati, Poligrafica laziale, S.R.L.
- (26) Fowler, S. W., Heussner, S., Larosa, J. & Topcuoglu, S. (1983a). The biokinetic behaviour of technetium in marine organisms. In *Biennial report, 1981–1982*, 45–9, IAEA TECDOC-297, Vienna, International Atomic Energy Agency.
- (27) Pentreath, R. J. (1981a). In *Biogeochemical studies of technetium in marine and estuarine ecosystems*. Report DOE/EV-10251-3, Washington, DC, US Department of Energy.
- (28) Schulte, E. H., Scoppa, P. & Secondini, A. (1982a). Accumulo e rilascio del tecnezio da parte di alcuni organismi marini: 1) *Palaemon elegans*. *Boll. Soc. Ital. Biol. Sperim.*, **LVIII**, 1361–7.
- (29) Beasley, T. M. (1981). In *Biogeochemical studies of technetium in marine and estuarine ecosystems*. Report DOE/EV-10251-3, Washington, DC, US Department of Energy.
- (30) Beasley, T. M., Lorz, H. V. & Gonor, J. J. (1982b). Biokinetic behavior of Tc in the red abalone *Haliotis rufescens*; a reassessment. *Health Phys.*, **43**, 501–7.
- (31) Fowler, S. W. (1981). In *Biogeochemical studies of technetium in marine and estuarine ecosystems*. Report DOE/EV-10251-3, Washington, DC, US Department of Energy.

- (32) Schulte, E. H., Scoppa, P. & Secondini, A. (1982b). Comportamento del tecnezio nell'ambiente marino: mobilità dell'anione pertecnetato. In *IV convegno nazionale sulla attività di ricerca nei settori della radiochimica e della chimica nucleare, delle radiazioni e dei radioelementi*, ed. by U. Casellato and P. A. Vigato, 185-94, Padova, Litografia La Photograph.
- (33) Goudard, F., Galey, J., Pieri, J., Fowler, S. W., Heussner, S. & Larosa, J. (1985). Intracellular localization and binding of technetium-95 in the seastar *Marthasterias glacialis*. *Mar. Biol.*, **85**, 43-50.
- (34) Aprosi, G. & Masson, M. (1984). Bilan des études expérimentales de transferts de technetium à des sédiments et à des espèces marines benthiques et comparaison à des résultats *in situ*. *Radioprotection*, **19**, 89-103.
- (35) International Mussel Watch (1980). Report of workshop sponsored by the Environmental Studies Board, Commission on Natural Resources, National Research Council, Washington, DC, National Academy of Sciences.

IV.3 海洋関係

：海洋の輸送・循環過程のトレーサとしての Tc

A. Aarkrog, L. Carlsson, Q. J. Chn, H. Dahlgaard, E. Holm, L. Huynh-Ngoc, L. H. Jenson, S. P. Nielsen, H. Nies : Origin of Technetium-99 and Its Use as a Marine Tracer, Nature, 335, 338-340(1988).

チェルノブイリ事故により様々な放射性核種が放出された。長半減期核種で最も多く存在する放射性核種はセシウム同位体の半減期30年のCs-137と2.06年のCs-134である[1]。長年[2-5]、これらの核種は、北東大西洋において海洋学のトレーサーとして利用してきた。これらの源は西ヨーロッパの核燃料再処理施設である。しかし、チェルノブイリより放出された放射性セシウムがかなり不均一に降下した[6]ので、トレーサーとしてセシウムを用いることが、難しくなった。そこで、チェルノブイリからの放出によって乱されず、かつ同じ源を持つほかのトレーサーを見つける必要が生じた。Tc-99は堆積物にそれほど多く移行していないので、保存的な(チェルノブイリの影響を受けていない)トレーサーとして、候補に挙がる[7]。最近の研究で、北海(グリーンランド周辺における沿岸水)における濃度比較によりTcと放射性Csとの間に同じ希釈効果を発見した。この事は、Tcを放射性Csの代替トレーサーとして使用できることを意味する。ここではチェルノブイリからのTc-99降下量の寄与の研究を報告する。他の地域よりチェルノブイリからの寄与濃度が高いと考えられるバルト海を研究対象にした。それにより、Tc-99がトレーサーとして使用可能であることがわかった。

バルト海のTc-99には、3つの可能な供給経路がある。つまり、1950年代から1960年代に行われた核実験によるフォールアウト、核再処理からの放射性廃液の放出とチェルノブイリ事故である。我々の仮説を検証するために、FS Gauss航海(1986年10-11月 German Hydrographic Institute)により採取した海水を用いた。その後、Tc-99、Cs-137とCs-134を分析した。

以前の海藻測定[8]から、極微量のTc-99がバルト海に存在することがわかっている。それゆえチェルノブイリからのTc-99の寄与を測定するときには、低いバックグラウンドが期待される。そのようにもしチェルノブイリによつてもたらされたTc-99が海洋環境に実際に存在するのであれば、バルト海はそれを検出するのに適した場所である。その上バルト海は、チェルノブイリのフルアウトによって最

もひどく汚染された海のひとつである「9,10」。

分析には、2001の海水を用いた。採取後、船上で Tc-99m (Tc-99 のメタステイブル) を収率補正用のトレーサーとして、添加した。還元雰囲気下での水酸化鉄沈殿で Tc を 100% 近い収率で回収した。Tc の分析は、水酸化物沈殿から放射化学的溶媒抽出を行った「11」。

電着した Tc 同位体の γ 線スペクトルは、Tc-99 以外の放射性核種主、に Ru-106, Ru-103, Ag-110m の存在を示した。今まで用いてきた放射化学的手法はこのような核種の除去には重点を置いていないので、これら 3 つの元素を効果的に除去する新しい方法の開発が必要であった。この方法では、Tc と Ru は、NaClO によって TcO_4^- と RuO_4^- に酸化され、pH=4 の条件下で CCl_4 での抽出により他の放射性核種は、除去される。ルテニウムは低原子価に還元される。Tc は H_2O_2 より TcO_4^- になっている。このように分離した後、Tc, Ru やほかの放射性核種は、シクロヘキサンと 5%TOA/キシレンによる溶媒抽出で単離した。Tc はステンレス板に電着した。放射化学収率は、低レベル β 計測器より先に Tc-99m を γ 計測器で測定した「11」。この方法での汚染除去定数は、Ru で 10^5 , Ag で 2×10^5 である。2001 の海水の検出限界は、 $0.014 \text{Bq}/\text{m}^3$ である「13」。Fig. 1 にバルト海の Tc-99 の分布を示す。Cattegat での試料は、初期の研究で約 1-2Bq $Tc-99 \text{ m}^{-3}$ であった。バルト海では $0.1 \text{Bq}/\text{m}^3$ のレベルである。もし Tc が チェルノブイリ由来であれば、Cs-137 から考えるとように表層水でもっと高いレベルで検出されるべきである。その代わりにバルト海の中心部やボスニア海の Tc 濃度は、上層よりも塩分躍層 (-50m) 以下で一般に高かった。もしバルト海の Tc-99 の主な源が西ヨーロッパの再処理行程からの廃液だとすれば、これは、期待どうりである。海底流にのってデンマーク海峡を通りバルト海に流入する塩分濃度の高い北海の水と混合する結果であろう。

もし チェルノブイリ事故がバルト海における Tc の存在量に大きく寄与しているのであれば、海水サンプル中の放射性セシウムと Tc-99 の存在量間に相関が期待される。しかし、Cs-137 濃度がもっとも高い ($500-1000 \text{Bq}/\text{m}^3$) 試料でさえ放射性セシウムと Tc-99 には、相関が見られなかた。沿岸水における Tc-99 の K_d 値が、Cs のそれより 30 倍も低い「7」ので、Tc が Cs と挙動をともにして沈殿しているとは考えられず、そのようなことが、チェルノブイリ起源の放射性セシウムを過小評価していることになる。ボスニア湾の最北端での試料は、 0.18Bq の Tc-99 を含んでいた。この

値は他の地点の表層試料で見られる値より大きい。これについては説明ができない。

U-235のthermal fissionによるTc-99(半減期=2.1*10⁵yr)の核分裂収率は、61400atoms/10⁶fissionsである。この値はセシウム(半減期=20yr)の59400atoms/10⁶fissionsと類似している。それゆえ、reactor debrisでのTc-99/Cs-137放射能比の理論値は、~1.5*10⁻⁴になる。もし この比が Chernobylからの粒子に適用できるのであれば、もっとも濃縮されている試料中で Tc-99の海水濃度は観測された値よりも2-3倍高くなるはずである。

TcとRuの化学的性質や揮発性の類似性のため、ChernobylからのTcの放出率は Ruに似ている。USSR発表「16」によると Ruはコア蓄積量の2.9%が、放出された。Cs-137は13%であるが、この放出は2-3倍低すぎるのでないかという調査結果「17, 18」もある。それゆえ、Tc-99の放出率は、Chernobyl粒子におけるTc-99/Cs-137比が1.5*10⁻⁵であるなら、Cs-137のそれよりかなり低いオーダーであると考える。Chernobyl起源の Cs-137蓄積量は、バルト海地域において、総降下量を3.7PBqとすると平均10kBq/m²と見積もれる。ChernobylからのTcの降下量は、0.05TBqと見積もられる。

Chernobyl粒子中のTc-99を直接測定するために、高濃縮試料を分析した。これは、1986年4月27-28日にBornholmの西バルト海で Chernobylの雲が通過したときに釣り船で motor-filterによって採取した。この試料は Tc-99/Cs-137比が、(1.01±0.13)*10⁻⁵(4回の測定からの1σ標準誤差1)であった。この測定値は、上記の見積もりにあっている。1986年9月に Kievで採取した grass-turfも分析した。それからは、Tc-99は検出されなかた。検出限界は、Tc-99/Cs-137比で 5*10⁻⁴以下である。これも又、上記と矛盾しない。

Salo等「19」は、バルト海のSr-90とCs-137の全フォールアウト蓄積量を計算した。かつて計算された蓄積量は、海面表層への直接的な降下(沈降)、放出(河川)や、デンマーク海峡からの流入を加え、海峡への流出や放射壊変を引くことで求めた「20」。もし 壊変による減少分が省略できるのであれば、Sr-90またはCs-137と Tc-99が同じ挙動をするとして、Tc-99の総量を求めることができる。Tc-99の堆積や流出は Cs-137より Sr-90に近い「2,21」ので、Sr-90のデーターを用いた。1981年に Salo等は、Sr-90の蓄積量を 552TBqと見積もった。これは、壊変していない Sr-90の 811TBqに相

当する。UNSCEARによると、全フォールアウトにおけるCs-137/Sr-90比は、1.6である。それゆえ、壊変していない全フォールアウト中でのTc-99/Sr-90比は、Tc-99/Cs-137比の1.6倍である。そこで、バルト海でのフォールアウト起源の全Tc-99を0.2TBqと見積った。

バルトにおけるTcの総蓄積量は、次のように計算した。BothniaのGulf(Bothnia湾とBothnian海からなる)で濃度勾配がないとした。そのように、すべて11回の測定の平均値(0.40TBqに水の体積6700km³をかけた)0.060Bq/m³を用いた。Baltic ProperやGulf of Finlandでは、深さ50mまでに勾配があった。勾配の上と下との水の体積は、それぞれ11100km³と3500km³であった。Table 1より50m以下であるBaltic Properからの11の試料の平均と50m以上の8つの試料の平均値が計算できる。これらの平均は、それぞれ0.050と0.076Bq/m³、それぞれの総量をかけたものである。濃度勾配上層では0.55TBq 下層では0.27TBq、そして全蓄積量は、1.22TBqとなる。後者は、全30試料(Cattegatを含む)の平均値(1.28TBqをかけた)に類似している。蓄積量のbestな値は、1.3TBqである。そして、再処理工場からの放出は、1.05TBqである。SellafieldからBaltic Properへ流入するまでに5-6年かかるので、Tc-99が示すこの量は、1980年までに流入したものである。1970年から1980年までの間にSellafieldから放出されたTc-99の0.6PBq[3,23]と比較すると再処理工場からのバルト海へ流入した総量は、全体の0.18%以下である。

切尔ノブイリ事故後にバルト海で高い濃度が検出される可能性があったが、全く検出されないので、北東大西洋においては、切尔ノブイリ事故からのTc-99寄与重要でないと考える。西ヨーロッパからの核再処理工場からの流入が、この核種の主な源として残る。

70 A. Aarkrog, H. Dahlgaard, L. Hallstadius, E. Holm, S. Mattsson and J. Rioseco

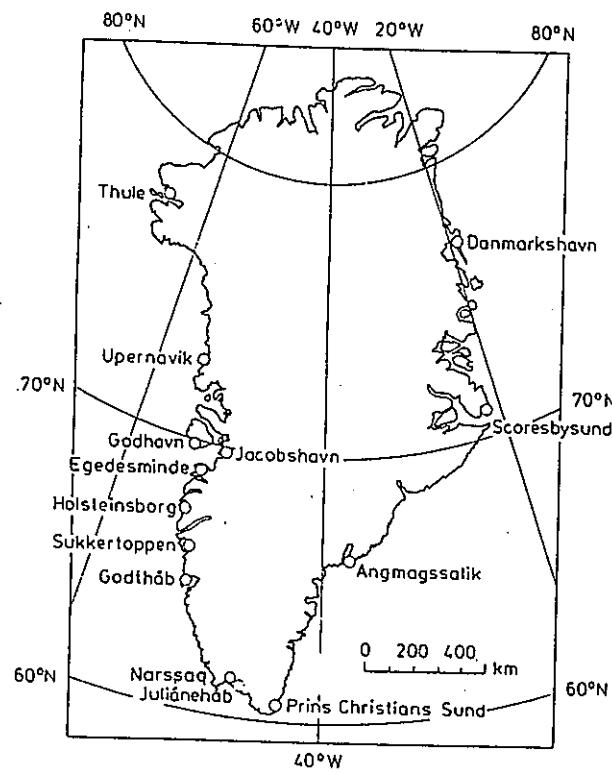


FIG. 1. Sampling locations in Greenland.

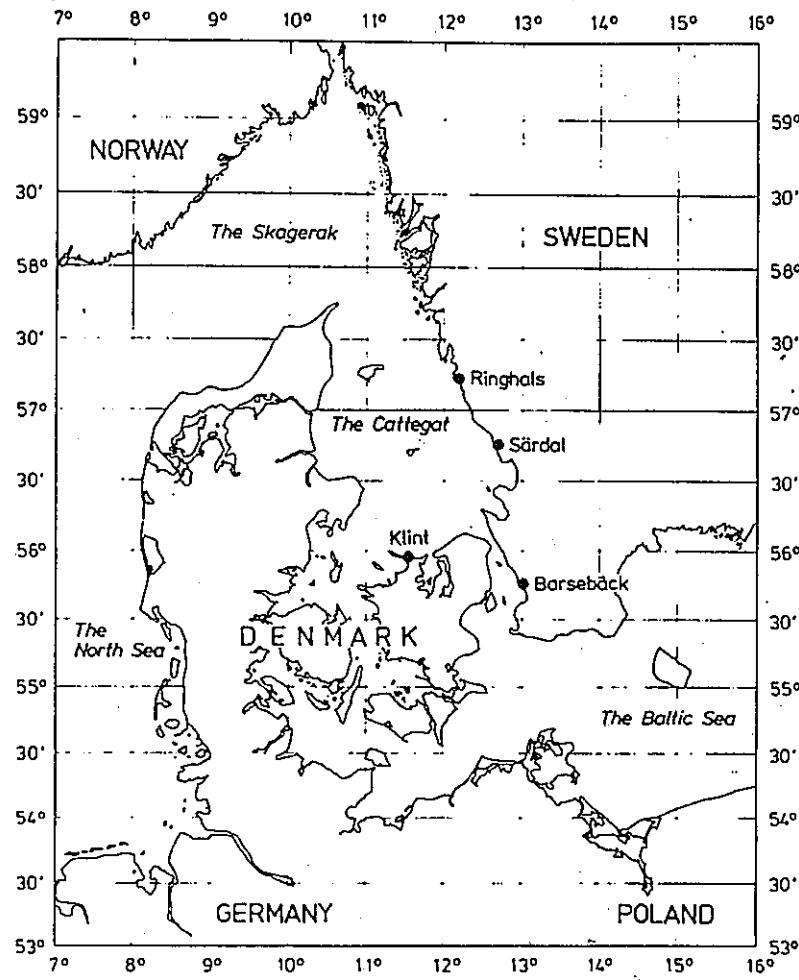


FIG. 2. Sampling locations in the Danish Straits.

Table I

Technetium-99 in *Fucus vesiculosus/disticus* collected in Greenland and Swedish coastal waters 1963-83 (summer period)
 (Unit: Bq ^{99}Tc kg $^{-1}$ dry weight; \pm ISD due to counting statistics)

Year	Danmarkshavn	East Greenland coastal waters			West Greenland coastal waters			The Cattegat	
		Scoresby Sund	Angmaggsalik	Prins Chr. Sund	Narssaq- Godthåb	Godhavn- Upernivik	Thule	Ringhals	Särdal
1963				4.73 ± 0.23					
64							2.72 ± 0.04		
65					2.82 ± 0.14				
66				2.79 ± 0.05	3.16 ± 0.07				
67					3.82 ± 0.08				5.64
68	2.55 ± 0.06			2.93 ± 0.06					
69	1.75 ± 0.15	2.06 ± 0.16		2.40 ± 0.06					
		1.93 ± 0.13		1.75 ± 0.18					
70	3.13 ± 0.47			2.06 ± 0.05					$4.05; 3.91;$ $3.92; 1.29$
71	2.68 ± 0.21								
72	1.40 ± 0.13 ; 2.15 ± 0.17		2.91 ± 0.14						3.02
73	3.65 ± 0.09 ; 2.44 ± 0.13			2.83 ± 0.12					6.94
74				2.98 ± 0.16					29.8
75				3.24 ± 0.31					36.7
76									
77							77.7 ± 0.8	$40.4; 54.7$	
78		8.06 ± 0.31		6.81 ± 0.20			80.8 ± 1.0	72.0	
		4.71 ± 0.35 ; 4.07 ± 0.20					40.9 ± 0.4	33.8	
79		8.96 ± 0.29		10.51 ± 0.40	1.86 ± 0.10				
80				7.31 ± 0.19			0.96 ± 0.38 ; 0.65 ± 0.18	59.4 ± 0.7	$29.7; 16$
81									
82	6.42 ± 0.26	7.29 ± 0.28 ; 12.61 ± 0.18	7.43 ± 0.37 ; 9.37 ± 0.56 ;			2.25 ± 0.13		77.8 ± 1.4	$90.3; 35.3$
				8.66 ± 0.52					$39.2; 42.8$
83						3.65 ± 0.14			$152; 49.6;$ 59.9

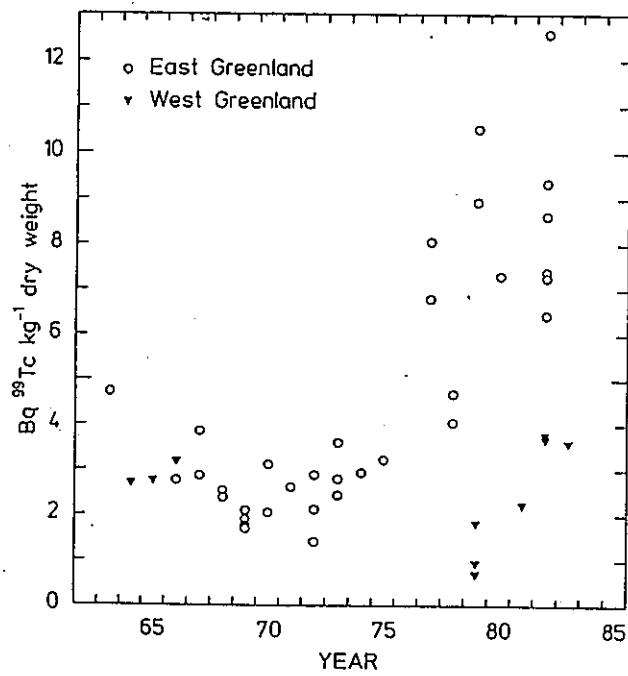


FIG. 3. Technetium-99 in *Fucus vesiculosus/disticus* collected in Greenland 1963–83.

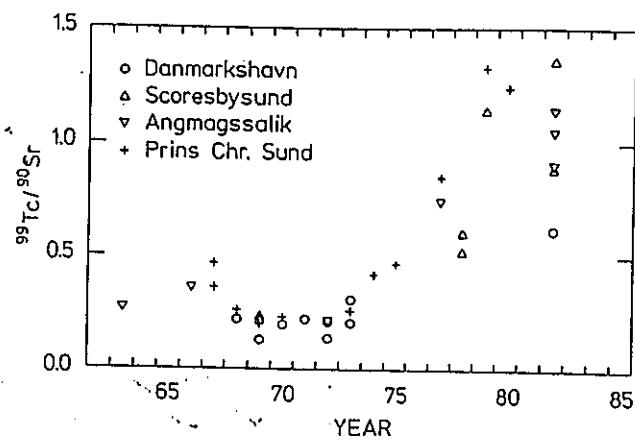


FIG. 4. $[^{99}\text{Tc}$ in *Fucus* (Bq kg $^{-1}$ dry weight) / ^{90}Sr in seawater (Bq m $^{-3}$)]. Collected at four locations in East Greenland 1963–82. The ^{90}Sr concentrations have been corrected for decay, i.e. we have assumed no decay of the activities considered.

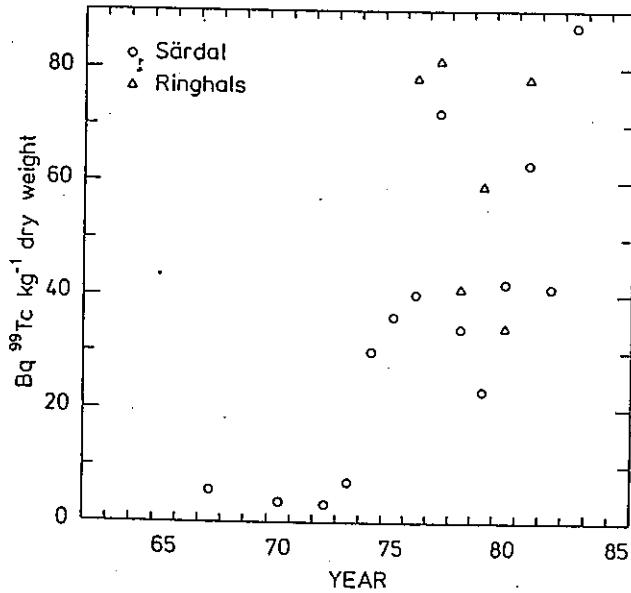


FIG. 5. Technetium in *Fucus vesiculosus* collected at two locations at the Swedish West coast (cf. Fig. 2) 1967–83.

Table II
Annual discharge rates of ^{99}Tc
from Sellafield [8]

Year	TBq ^{99}Tc a $^{-1}$
1978	179
1979	44
1980	57
1981	5.8
1982	3.6

REFERENCES

1. HOLM, E., RIOSECO, J. and GARCIA-LEÓN, M. (1984). Determination of ^{99}Tc in environmental samples. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research* (in press).
2. HOLM, E. and RIOSECO, J. (1983). Tc-99 in carpets of lichen and soil. Seminar on the Transfer of Radioactive Materials in the Terrestrial Environment Subsequent to an Accidental Release to the Atmosphere. Dublin, 11-15 April, 1983.
3. HOLM, E., RIOSECO, J. and CHRISTENSEN, G. C. (1983). Technetium-99 in *Fucus* from Norwegian waters. International Symposium on the Behaviour of Longlived Radionuclides in the Marine Environment. Forte St. Teresa, 28-30 Sept., 1983.
4. DAHLGAARD, H., AARKROG, A., HALLSTADIUS, L., HOLM, E. and RIOSECO, J. (1984). Radiocesium transport from the Irish Sea via the North Sea and the Norwegian Coastal Current to East Greenland. Symposium on Contaminant Fluxes through the Coastal Zone. Nantes, France, 14-16 May, 1984.
5. HARLEY, J. H. (Ed.) (1972). HASL procedures manual, HASL-300, 602 pp.
6. UNSCEAR (1982). *Ionizing Radiation: Sources and Biological Effects*, New York, United Nations, 773 pp.
7. IAEA (1984). Reference Data Series No. 2. Nuclear Power Reactors in the World.
8. BNFL (1978-82). Annual report on radioactive discharges and monitoring of the environment. Risley, Warrington, Cheshire, UK, British Nuclear Fuels Limited.
9. AARKROG, A. et al. Environmental Radioactivity in Denmark/the Faroes/Greenland in 1962-82. Risø-R-Nos. 63, 64, 65, 85, 86, 87, 107, 108, 109, 130, 131, 132, 154, 155, 156, 180, 181, 182, 201, 202, 203, 220, 221, 222, 245, 246, 247, 265, 266, 267, 291, 292, 293, 305, 306, 307, 323, 324, 325, 345, 346, 347, 361, 362, 363, 386, 387, 388, 403, 404, 405, 421, 422, 423, 447, 448, 449, 469, 470, 471, 487, 488 and 489. Annual reports from Risø National Laboratory.

78 A. Aarkrog, H. Dahlgaard, L. Hallstadius, E. Holm, S. Mattsson and J. Rioseco

10. AARKROG, A., DAHLGAARD, H. and BOELSKIFTE, S. (1984). Transfer of radiocesium and ^{90}Sr from Sellafield to the Danish Straits. Cooperative Programme on the Study of Radioactive Materials in the Baltic Sea. IAEA, Vienna.
11. AARKROG, A., DAHLGAARD, H., HALLSTADIUS, L., HANSEN, H. and HOLM, E. (1983). Radiocesium from Sellafield effluent in Greenland waters. *Nature*, 304, 49-51.

：海洋の輸送・循環過程のトレーサとしての Tc

A. Aarkrog, S. Boelskifte, H. Dahlgaard, S. Duniec, L. Hallstadius, J. N. Smith : Technetium-99 and Cesium-134 as Long Distance Tracers in Arctic Waters, Estuarine Coastal and Shelf Science, 24,637-647(1987).

1984年8月に、イギリス Sellafield の再処理工場起源の Cs-134 が、Canada と Greenland 間の海水で見つかった。Sellafield から Baffin 湾への移動時間は、約 8 年である。Baffin 湾南東域表層水中の北海由来の汚染物濃度は、北海の汚染物濃度の約 1% である。Cs-134 の観測により得た結論は、Greenland の海藻中 Tc-99 の定量により支持される。Tc-99 の大量放出は、Cs のそれより 4 年早い 1970 年に明らかに始まった。報告されていないが、1970 年から 1978 年までの 1 年間の Tc-99 放出量平均は、約 40 TBq (1kCi) と見積もられる。

Introduction

BNFL Sellafield (元 Windscale) からの放射性セシウムの放出は、北大西洋におけるトレーサー研究に用いられてきた。Casson と Livingston (1984 年) は、1981-1982 年に得られたほとんどのデータをまとめた。そのような研究は移動経路や移動時間そして、水中汚染物の希釈係数に関する情報を提供するため、環境研究に有効である。Cs-137 をトレーサーとして用いるときには、この核種のフォールアウトバックグラウンドが問題となる。

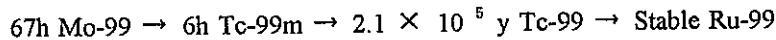
この問題は、北極海ではより深刻になる。なぜなら Cs-137 のフォールアウト濃度が北大西洋に比べ北極海の方が高い (Livingston et al., 1984) のと、ヨーロッパ再処理工場の影響がフォールアウトに比べ距離が遠くなるに従い減少するためである。Cs-134 や Tc-99 などの核種を用いることでこの問題は解決できる。

1982 年に東 Greenland 海流 (Fig.1 の E と F) で Sellafield 起源の Cs-134 が発見された (Livingston et al., 1983)。Sellafield からの Tc-99 の放出も報告 (BNFL 1978-83) され、この核種が北大西洋の様々な場所で採取された褐色藻類 (Fucoids) 中で最近高レベルで検出された (Holm et al., 1983)。

Cs-134 は、原子炉と同様核兵器中において安定な Cs-133 の中性子捕獲により生成する放射性物質である。Cs-134 は、その短半減期 (2.06 年) (Lederer et al., 1967) と現在大気圏核実験がほとんど行われていないため世界的にフォールアウト中には、も

はや検出されない。しかし、各施設や特に再処理工場からは、この核種が放出される。主な起源は Sellafield であるが最近フランスの Cap de la Hague の再処理工場からの Cs-134 が北海の Cs-134 にかなりの量寄与している (Aarkrog et al., 1984)。

Tc-99 は、純 β 放射体で ($E_{\beta \max} = 292\text{keV}$) (Lederer et al., 1967)、核分裂及び放射化生成物である Mo-99 の娘核種である。親核種である Mo-99 は、短半減期のメタステイブル Tc-99m を経て次のように壊変する。:



核兵器の核分裂収率は、thermal fission のそれに近い約 6 % であるか Cs-137 のそれに類似している (Harley, 1972)。フォールアウト中の Tc-99 / Cs-137 放射能比の理論値は、 1.45×10^{-4} である。1970 年代の Sellafield から放出される Tc-99 / Cs-137 比が、グローバルフォールアウトの蓄積量に対しての比よりも 2 衡大きくなつて以来、Tc-99 は Sellafield 廃液についての好都合な代替トレーサーとなつた (BNFL, 1978-83; Cambray, 1982)。しかし、Tc-99 の水中濃度は、放出地点から遠くなるにつれてと検出限界以下になる。それ故、海水中の放射能の生物指標として褐色藻類である Fucus vesiculosus や他の fucoids を用いる必要があった。この事は好都合である。と言うのは Tc-99 の fucus vesiculosus (dry wt) への濃縮係数 CF は、大きくその 2 つの濃度は平衡に達していると考えられるからである：

$$CF = \frac{\text{conc.in seaweed [Bq/kg dry]}}{\text{conc.in seawater[Bq/l]}}$$

Danish 海峡で CF は、(1.1 ± 0.2) $\times 10^{-5}$ (1SE n = 10) であった (Aarkrog et al., 1985)。この 10^{-5} の CF 値は、海水から Tc-99 が Fucus vesiculosus / disticus へ取り込まれていることを示している。

海水中の Tc-99 は、おそらく溶液中の存在形態である TcO_4^- として存在している。K_a が 10 より小さいので (Beasley, 1981)、堆積物に Tc-99 はほとんど移行しない。換言すれば、Tc-99 は保存的に (水に溶けている元素のように) 挙動し、水塊のよいトレーサーになる。

Sampling, measurement and calculation procedures

5 回の航海によって Greenland の海水を広域で採取した。1982 年には、東海岸に沿って 69° から 75° の間で Danish M/S Nella Dan より試料を採取した。1983, 1984, 1985 年

には、Svalbard と北東 Greenland 間の Fram 海峡へ航海する German icebreaker F/S Polarstern に乗船した。最後に 1984 年に、北西 Greenland の Thule を経由して Newfoundland から Ellesmere 東海岸の Grise Fjord へ行く Canadian-danish 合同遠征の Canadian CSS Baffin に乗船した。

放射性セシウムは、船上の特別なタンクに 1.8 m^3 の水から 100 g の AMP (ammonium molybdophosphate) で沈殿させた。収率は 60-70 % で、Cs-134 の定量はすでに述べたように (Aarkrog et al., 1983) 安定 Cs をキャリヤーとして添加した後 Cs_2PtCl_6 の沈殿を Ge(Li) スペクトロメトリーにより測定した。測定時間はレベルが最も低い試料で 1 週間であった。 1.8 m^3 の試料での検出限界は $0.01 \text{ Bq} / \text{m}^3$ であった。

Tc-99 の研究のための試料は Greenland と Danish 海峡 (Cattegat) で採取した古いのと新しい *Fucus vesiculosus* と *Fucus disticus* である。古い試料 (核兵器由来のフォールアウトの研究のために 1960 年代初頭に採取した) は、灰又は乾燥物として Riso にある。我々の環境試料保存所に保管していたものである。灰化された試料の Tc-99 放射能 ($\text{Bq} / \text{kg dry wt.}$) は乾燥試料の 0.92 ± 0.02 ($1\text{SE}, n = 4$) 倍であり、灰化物 / 乾燥物の重量比は、 0.26 ± 0.01 ($1\text{SE}, n = 29$) であった。詳細なデーターを Table.2,3 に示した (Aarkrog et al., 1984 a, b)。

使用した環境試料中の Tc-99 定量法は、Holm et. al (1984) が開発したものである。Tc は TBP により硫酸溶液から抽出し水酸化ナトリウム溶液から逆抽出した。Tc-99m は、放射化学収率を求めるために使用した。逆同時計数法で GM gas-flow counter Back Ground $0.1\text{-}0.2 \text{ cpm}$ を用いた測定を行う前に、Tc はステンレス板に電着させた。放射化学収率はほとんどが 70 % で、計数効率は 40 % であった。Fucus 試料の検出限界は、 $0.1\text{Bq} / \text{kg dry wt.}$ であった。我々は、Fucus 中の Tc-99 定量についての国際的なクロスチェックに参加した。我々の結果は、他の研究所のものと一致した (Holm et al., 1983)。

放出源から試料採取場所までの放射性核種の移動は、俗に言う移行係数で表される。この係数は、この核種の源からの総放出量に対する試料中の放射性核種の無限期間の積算濃度の比である。換言すれば、もし源が $A \text{ Bq}$ 放出しある場所の海水に積算濃度が $B \text{ Bq} / \text{m}^3$ ならば、移行係数は、 $(B / A) / \text{m}^3 \text{ a}$ になる。定常状態では、年間放出量を $\alpha \text{ Bq} / \text{a}$ 、その場所での平衡濃度を $\beta \text{ Bq} / \text{m}^3$ と仮定すると移行係数は $(\beta / \alpha) / \text{m}^3 \text{ a}$ となる。これらを考えるに当たってほかに放射性核種の源が

ないということが必要不可欠である。

実際に移行係数を計算するときには年間流出量を 1 PBq ($=10^{15}$ Bq) として計算した。つまり海水からの移行係数の単位は、(Bq / m³) / (PBq / a) となる。Fucus 中の Tc-99 の場合、年間放出量を 1TBq としたそれ故移行係数の単位は、(Bq / kg dry wt.) / (TBq / a) となる。計算ですべてのデータは、放射壊変補正を 1983 年にした。そのため移行係数の計算値は安定元素のそれと一致する。移行係数は、拡散時の作用だけでなく途中での海流も係数に影響を及ぼしているということを記さなければならない。

Results and discussion

Cs-134

Cs-134 は北極海から東 Greenland 海岸に沿って南方に流れそれから西 Greenland 海岸に沿って直接北へ流れる西 Greenland 海流になる東 Greenland polar 海流に存在する。
(Stein & Buch, 1985) (cf. Table 1 and Fig 1)

Fram 海峡西側の海流の出発点での Cs-134 濃度は、下流での濃度よりも低いということは注目に値する。Greenland 海における極と北極地域の間の水の strong fronts のために (Swift & Aagaard, 1981)、Fram 海峡南の東 Greenland 海流には Sellafield 廃液は移行しないだろうと考える。しかしながら、下方で見られる Cs-134 のより高いレベルは、約 75° N ぐらいの低緯度で東 Greenland 海流への Sellafield からの汚染水の移行を示唆している (Paquette et al., 1985)。

1984 年 Greenland 西海岸沿いの Cs-134 レベルが比較的高かった。この事は次のようなことを示している。東 Greenland 海流が、Greenland の東から西海岸に沿って Kap Fravel 周辺にほとんど拡散されずに来たことを示す。普通 Irminger 海流は、西 Greenland 海流水に入る前に東 Greenland 海流の極水と混合する (Hermann & Thomsen, 1946 ; Stein & buch, 1985)。Irminger 海流は、東 Greenland 海流に比べ低い放射能濃度を示すので (Aarkrog & Lippert, 1967)、Greenland の東海岸よりも西海岸の方が Cs-134 濃度は低いと考えた。しかし最近、西 Greenland 海流が例外的に低い水温であった。この比は冷たい東 Greenland 海流が、暖かい Irminger 海流によってほとんど希釈されていないことを示す (Stein & Buch, 1985)。この希釈されない冷たい東 Greenland 海流によって説明できるかもしれない。

Sellafield からの毎年の Cs-134 放出量 (1983 年に decay 補正) は、1974-81 年の間ほぼ 0.0725 PBq / a (n=8 , Relative SD = 18 %) である (Cambray , 1982 ; BNFL , 1978-83)。定常状態を仮定すると、Sellafield から東 Greenland 海流への放射性セシウムの移行係数を Table.1 のデーターから見積もることができる。

北極海と東 Greenland 海流における移行係数は、0.1 から 1 (Bq / m³) / (PBq / a) の間である。Fram 海峡東側の太平洋 (B) において移行係数は 2 - 3 であり、中間地域 (C) における移行係数は 1 と 2 の間であった。Greenland 西海岸における移行係数は、65° N (G, H) で約 1 から 70° N (I) で 0.4 に減った。

北海で、以前放射性セシウムの移行係数を 20 - 60 (Bq / m³) / (PBq / a) と見積もった (Aarkrog et al , 1984a)。これ故北海と東 Greenland 海流間の観測された希釈係数は、10² オーダーである。Sellafield から東 Greenland 海流への移動時間は、約 7 年と見積もられている (Aarkrog et al., 1983)。この見積もりは、1970 年代におけるいわゆる北部北大西洋における塩分異常についての研究で得られた移動時間により支持される (Diockson & Blendheim, 1983 ; Ellett & MacDougall, 1983)。東、西 Greenland 海流の海流速度は、約 0.1 m / s である (Hermann & Thomsen, 1946 ; Buch , 1982)。この値から、東 Greenland から Baffin 湾への移動時間が約 1 年つまり、Sellafield から Baffin 湾への移動時間が 8 年になる。

Tc-99

Fig.2,3 は、それぞれ Greenland と Cattegat で採取した Fucus 中の Tc-99 のデーターを示す。東 Greenland の Tc-99 レベルは、1977 年に増加している。前の年と比較すると 1977-82 年の濃度は、約 3 倍高くなっている。西海岸での Tc-99 濃度は、一般に低いがその増加が 1980-82 年に初めて観測できたのだが東海岸ほどではないが認められる。Danish 海峡の Fusus 中 Tc-99 濃度は (Fig.3) 、1974 年に増加した。

Tc-99 の増加を説明するために Greenland の Fucus 中 Tc-99 / Sr-90 比での考察を行った。もしこの増加が北極海のフォールアウト Tc-99 の流入によるものであれば増加は約 11 年たってから東 Greenland 海流でまず起こる (Ostlund , 1982)、Tc-99 の増加に対応し Sr-90 が増加することが期待される。1963-1975 年の間に東 Greenland で採取された Fucus の平均 Tc-90 / Sr-90 比は、0.93 ± 0.12 (1SE , n = 3) であり、1977-82 年は、5.06 0.94 (1SE , n = 11) であった (Table.2)。これらの計算に用いた Sr-90 のデーターは、

1983年に decay 補正してある。Tc-99の増加は、1977年来の東 Greenland 海流でのフォールアウトレベルの増加によるとは断定できないと結論づけた。

西海岸で平均 Tc-90 / Sr-90 比が 1965-79 年の 1.08 ± 0.30 (1SE , n = 3) から 1980-83 年の 3.33 ± 0.49 (1SE , n = 8) へと増加している。この事から、Fucoids 中の全 Tc-99 へのフォールアウトの寄与は、Tc-99 / Sr-90 比が増加する前のその比がフォールアウト比であると仮定すると Greenland の東と西海岸でそれぞれ 18% と 32% になる。Greenland の海藻中の残りの Tc-99 は、Sellafield 起源のものであるに違いない。

Greenland 沿岸での海流速度は、0.1 m/s であるそれ故、西海岸の海藻中に高い Tc-99 濃度が東海岸で最初に観測されてから 1年遅れで観測されると思われる。しかしながらずれ(遅れ)は、3-4年であった。この事は、西 Greenland 海藻に対する試料採取場所の保護のためであろう。さらなる遅れは、西 Greenland 海流からの Tc-99 の取り込みに関係しているであろう。注目すべき点は、高い Tc-99 レベルが 1979 年ではなかったことであるが 1984 年の Thule の海藻で見られることである。1984 年の Thule の海藻の平均 Tc-99 / Sr-90 比は、 6.0 ± 1.6 (1SE , n = 2) であった。Grise Fjord (カナダ海岸の Thule の北部) における Fucus 中 Tc-99 濃度は Thule の 2.4 倍低く、Tc-99 / Sr-90 比は、11 倍低かった。

このようにフォールアウト起源でない Tc-99 が Thule に 1979 年から 1984 年の間に到達している。しかしその汚染は Nares 海峡のカナダ側で見られるほどではない。この事は放射能が北方というより南方からきているという事を示している。もし後者がこのケースに当てはまるのであれば、北極海からきているその海流がアメリカ東海岸に流れる (cf Fig.1) ために、Nares 海峡のカナダ側が高いレベルのはずである。出そろったデーターから次のことがいえる。Newfoundland の St Johns で採取した Fucus vesiculosus 中の Tc-99 濃度は、ほぼ 30° 北の Grise Fjord と同じ $0.96 \text{ Bq} / \text{kg dry wt}$ であった。

残念なことに 1978 年以前の Sellafield からの Tc-99 放出量のデーターがない (BNFL, 1978-83)。しかしながら、Danish 海峡で 1967 年来採取してきた一連の Fucus (fig.3) の測定から、総放出量を見積もった。1972 年来の Danish 海峡における放射性セシウムの研究から Sellafield から Danish 海峡まで汚染物が水で流されるのに 4 年かかることがわかっている (Aarkrog et al., 1978-83)。定常状態を仮定すると、1978-80 年に放出された Tc-99 が 1982-84 年の Fucus 中のレベルに表れ、Sellafield から Fucus へ

の移行係数は 1.6 ± 0.8 (1SE , n = 3) (Bq / kg) / (TBq / a) であった。1978 年以前の Sellafield からの放出は、この移行係数と 1982 年以前の Danish 海峡での Fucus の測定から見積もることができる。それから次のことがわかった。1970-73 年の毎年の放出量は 52 TBq であり、1974-76 年は 32 TBq 、1977 年は、65 TBq である。移行係数の誤差より、これら放出量の誤差は、およそ 50% である。1974 年以前の Danish 海峡の Fucus がかなり低いレベルであることから 1970 年以前の放出量は、かなり少ないと考えられる。

1967-69 年からと 1971-73 年の期間 (つまり 1970 年前後) の Sellafield からの Cs-137 の平均放出量は 3.5 倍に、Pu-239,240 は 3 倍に、Sr-90 は 6 倍に増加している (Cambray, 1982)。他の放射性核種の放出量から定量的に見積もった訳ではないが、このように Tc-99 放出量も 1970 年あたりから増加する事が理想的に考えられる。

Tc-99 の大量放出が 1970 年から始まったとすると、東 Greenland 海流では Tc-99 は移行時間が 7 年より 1977 年前後に増加すると考えられる。この事は実際に観測されている。もし東 Greenland で高レベルであった期間全体を採取したなら、つまり、1977-82 年の平均濃度は、 6.7 ± 0.6 (1SE , n = 13) Bq / kg dry wt であった。Sellafield からの寄与の見積もりは、 $6.7 \times .82 = 5.5$ Bq / kg で、1970-75 年の間の平均放出量は、37 TBq / a であった。Sellafield 起源の東 Greenland 海流中の Fucus への Tc-99 の移行係数は、($1.5 \text{ Bq} / \text{m}^3$) / (TBq / a) になる。もし海水から Fucus への濃縮係数が、Danish 海峡で観測される 10^5 であったなら、海水への移行係数は、($1.5 \text{ Bq} / \text{m}^3$) / (PBq / a) になる。東海岸での平均 Tc-99 濃度は、1980-83 年においては、 2.5 ± 0.4 (1SE , n = 8) Bq / kg であった。Sellafield からの寄与は $0.68 \times 2.5 = 1.7$ Bq / kg になる。1972-75 年の間の平均放出量 (8 年間の移行時間を仮定すると) は、42 TBq / a であった。この事から、西 Greenland 水への Tc-99 移行係数を $0.4 (\text{Bq} / \text{m}^3) / (\text{PBq} / \text{a})$ と見積もった。

これら移行係数の誤差は、3 つの主な原因により生じる。(1) Sellafield からの放出の見積もり ($\pm 50\%$) (2) Fucus 試料中の変化 ($\pm 15\%$) (3) 濃縮係数の変化 ($\pm 20\%$)。これらの合計が相対誤差を 55% にする。しかしながらその誤差は、濃縮係数によるものよりも大きい。これは Danish 海峡の塩分 18% の適度な海水で決めたものである。Greenland 周辺の北極海の水について移行係数 10^5 が確かであるかや、その平均塩分濃度が 33-44% であるかは、わからない。しかし 1985 年の 7 月に Fram 海峡の 78° と 80° N の間と 10° E と 14° W の間で 4 つの 100l の水試料を採取した。これらの

試料は表層水中に $0.025, 0.037, 0.21 \text{ Bq} / \text{m}^3$ の Tc-99 を含んでいた。その平均は、 $0.068 \text{ Bq} / \text{kg dry wt}$ (1SE) である。濃縮係数を 10^5 と仮定すると、Fucus 中の濃度は、Fram 海峡で $6.8 \text{ Bq} / \text{kg dry wt}$ になる。この結果は、1977-82 年に東 Greenland 沿岸で観測された平均レベルと一致する。これゆえ、Tc-99 から得られた移行係数が Cs-134 のそれと一致すれば、先の仮定は正しいことになる。これら 2 つの核種の研究から、Greenland 海流における Sellafield 廃液について移行係数が $0.1-1 (\text{Bq} / \text{m}^3) / (\text{PBq} / \text{a})$ のオーダーであることが、わかった。

Summary

最近環境試料中の Tc-99 の簡便な定量分析法の発展により、Tc-99 が海洋学における便利なトレーサーの 1 つになった。西ヨーロッパの核燃料再処理施設からの廃液が東 Greenland 水へまたはここから西 Greenland 沿岸北部の北 Greenland へつまり海流にのって約 10000km 以上の距離を Tc-99 を用いてどのようにトレイスするかを示すことができる。

その上、U.K の Sellafield から Greenland 周辺の沿岸水への移行係数が $0.1-1 (\text{Bq} / \text{m}^3) / (\text{PBq} / \text{a})$ のオーダーであることを示すことができる。この係数は、表層海水中の Cs-134 の測定から得たのと同様に Fucus vesiculosus / disticus の Tc-99 を定量する事で求まる。

1960 年代来 Greenland や Danish 海峡で採取してきた海藻中に高い Tc-99 濃度が見つかったことで、Sellafield から西 Greenland への移行時間が、約 7 年とわかったこの値は、我々の海水中の Cs-134 や Cs-137 を用いた初期の見積もりに一致する。

最後に、報告されていない 1970-77 年間の Sellafield からの Tc-99 の年間放出量を約 40 TBq と見積もった。

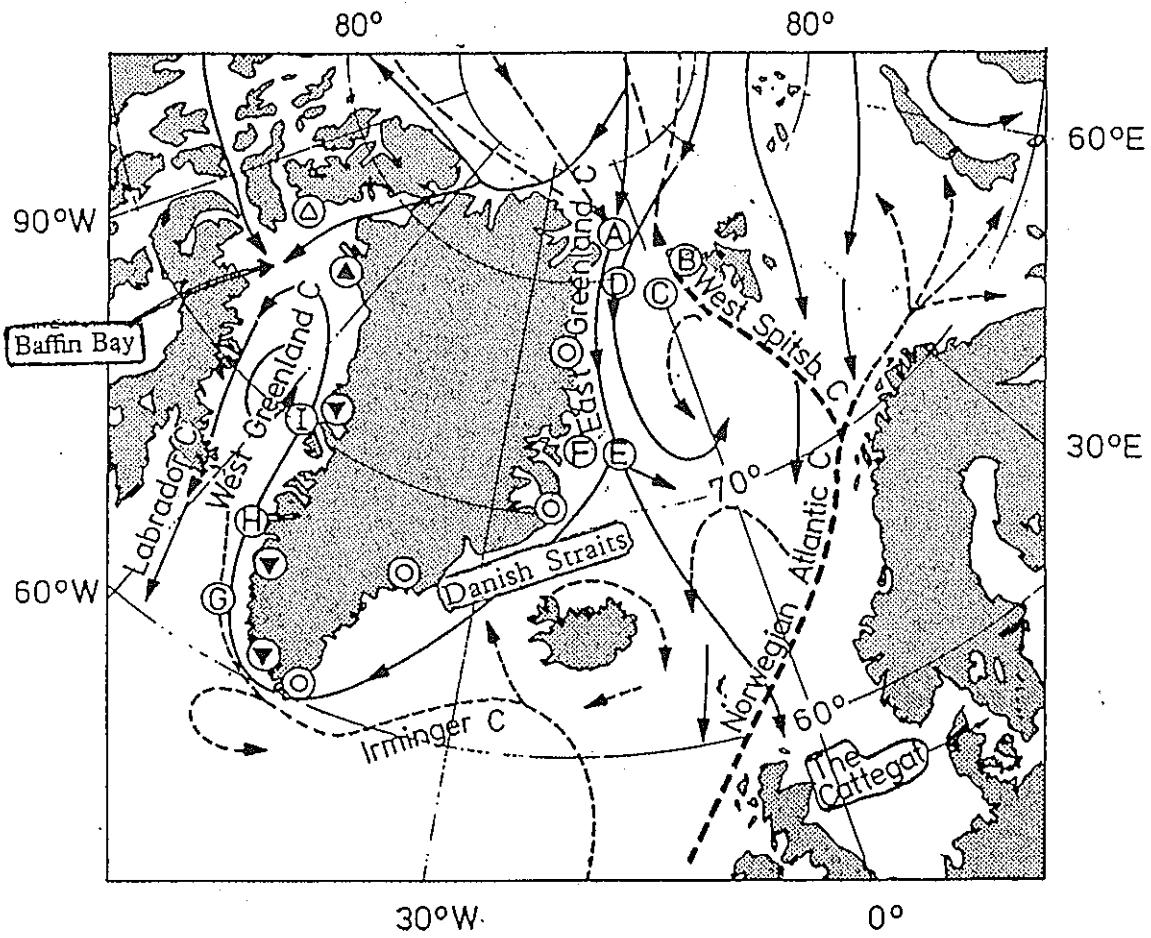


Figure 1. Main sea currents in the North Atlantic and Arctic Oceans: ---, warm; —, cold. A-I, sampling areas for seawater (cf. Table 1) (Rey, 1982). O and ▽, Locations for *Fucus vesiculosus/disticus* in East and West Greenland, respectively. ▲ is Thule and △ Grise Fjord at Ellesmere Island (cf. Figure 2).

TABLE 1. Cesium-134 in surface seawater at Greenland in 1982-85 (all concentrations are decay-corrected to July 1983)*

Sampling location on Fig. 1	Latitude range N	Longitude range	Bq m ⁻³ ± 1 SD	Salinity range (‰)	Sampling date	No. of samples/ determinations
A Arctic Ocean	81-82°	2-10°W	0.022 \pm 0.005	31-33	July 84	3/1
B Fram Strait 'East'	79-82°	3-10°E	0.20 \pm 0.01	33-34	July 83	4/4
	80-81°	4-15°E	0.18 \pm 0.01	28-32	July 84	4/1
	80°	3-7°E	0.23 \pm 0.04	33-34	July 85	2/1
C Fram Strait 'Mid'	79°46'	0°05'E	0.061 \pm 0.009	32.1	July 83	1/1
	77°40'	2°30'W	0.104 \pm 0.016	31.9	August 84	1/1
	78-80°	1°W-2°E	0.114 \pm 0.019	32-33	July 85	3/1
D Fram Strait 'West'	79-80°	4-12°W	0.004 \pm 0.002	31-32	July 83	3/1
	77°40'	4°56'W	0.02 \pm 0.01	31.4	August 84	1/1
	79-80°	10-15°W	0.02-0.01	31-32	July 85	3/1
	78-79°	3-8°W	0.08 \pm 0.02	31-32	July 85	4/1
	80°	4-7°W	0.035 \pm 0.01	31-32	July 85	2/1
E Greenland Sea 'East'	69-75°	20-13°W	0.032 \pm 0.004	29-30	August 82	5/1
F Greenland Sea 'West'	70-75°	21-18°W	0.009 \pm 0.004	28-30	August 82	5/1
G Labrador Sea 'East'	61-64°	54-55°W	0.063 \pm 0.021	31-33	August 84	2/2
H Davis Strait 'East'	65°56'	54°31'W	0.073 \pm 0.010	33.3	August 84	1/1
I Baffin Bay	68-72°	57-59°W	0.03 \pm 0.01	31-33	August 84	3/3

*In cases with only one determination, the error terms are those due to counting statistics. The samples from 1982 were 0.2 m³ each, those from 1983, 1984 and 1985 were 1.8 m³. A sample collected on 31 July 1984 off Newfoundland at 54°12'N, 55°13'W did not contain ¹³⁴Cs. Another sample collected on 6 August 1984 in northern Baffin Bay at 74°31'N, 66°25'W contained no detectable ¹³⁴Cs (< 0.01 Bq m⁻³).

TABLE 2. Technetium-99 in *Fucus vesiculosus/disticus* collected in Greenland and Canada in 1963-84^a

Area	Location	Position		Sampling year	Bq ^{99}Tc kg $^{-1}$ dry weight ± 1 SD	$^{99}\text{Tc}/^{90}\text{Sr}$ (1983)	Remarks
		N	W				
West Greenland	Godthåb	64°11'	51°44'	1964	2.1±0.7	0.7	
	Godthåb	64°11'	51°44'	1965	2.2±0.1	1.7	
	Godthåb	64°11'	51°44'	1966	2.4±0.1	—	
	Godthåb	64°11'	51°44'	1967	2.9±0.1	—	
	Narsaq	60°43'	46°01'	1979	1.9±0.1	0.9	
	Godthåb	64°11'	51°44'	1980	1.3±0.1	2.2	6 samples
	Godthåb	64°11'	51°44'	1981	1.6±0.0	2.1	2 samples
	Upernivik	72°50'	56°00'	1981	1.7±0.1	2.9	
	Godthåb	64°11'	51°44'	1982	1.8±0.1	4.1	
	Narsaq	60°43'	46°01'	1982	3.7±0.1	2.8	
	Godthåb	64°11'	51°44'	1982	3.8±0.1	3.0	
	Upernivik	72°50'	56°00'	1983	3.7±0.1	6.4	
East Greenland	Angmagssalik	65°36'	37°41'	1963	3.6±0.2	1.1	
	Angmagssalik	65°36'	37°41'	1966	2.1±0.1	—	
	Prins Chr. Sund	60°00'	43°16'	1967	2.6±0.4	—	2 samples
	Danmarkshavn	76°50'	18°29'	1968	2.0±0.1	—	
	Prins Chr. Sund	60°00'	43°16'	1968	1.8±0.1	1.5	
	Danmarkshavn	76°50'	18°29'	1969	1.3±0.1	0.9	
	Scoresby Sund	70°30'	22°00'	1969	2.0±0.1	0.7	2 samples
	Prins Chr. Sund	60°00'	43°16'	1969	1.3±0.1	1.3	
	Danmarkshavn	76°50'	18°29'	1970	2.4±0.4	1.1	
	Prins Chr. Sund	60°00'	43°16'	1970	1.6±0.1	1.0	
	Danmarkshavn	76°50'	18°29'	1971	2.1±0.2	0.9	
	Danmarkshavn	76°50'	18°29'	1972	1.4±0.3	0.4	2 samples
	Angmagssalik	65°36'	37°41'	1972	2.2±0.1	0.5	
	Danmarkshavn	76°50'	18°29'	1973	2.4±0.4	1.0	2 samples
	Prins Chr. Sund	60°00'	43°16'	1973	2.2±0.1	—	
	Prins Chr. Sund	60°00'	43°16'	1974	2.3±0.1	1.9	
	Prins Chr. Sund	60°00'	43°16'	1975	2.5±0.1	0.8	
	Angmagssalik	65°36'	37°41'	1977	6.2±0.2	2.6	
	Prins Chr. Sund	60°00'	43°16'	1977	5.2±0.2	4.0	
	Scoresby Sund	70°30'	22°00'	1978	3.4±0.3	0.8	2 samples
	Scoresby Sund	70°30'	22°00'	1979	6.9±0.2	5.2	
	Prins Chr. Sund	60°00'	43°16'	1979	8.0±0.3	9.8	
	Prins Chr. Sund	60°00'	43°16'	1980	5.6±0.2	6.3	
	Danmarkshavn	76°50'	18°29'	1982	6.4±0.3	—	
	Scoresby Sund	70°30'	22°00'	1982	8.5±1.2	9.0	2 samples
	Angmagssalik	65°36'	37°41'	1982	8.5±1.0	5.7	3 samples
North Greenland	Thule	76°34'	68°48'	1964	2.0±0.1	—	
	Thule	76°34'	68°48'	1979	0.6±0.1	—	2 samples
	Thule	76°34'	68°48'	1984	2.5±0.1	6.0	2 samples
Canada	St Johns	48°00'	53°00'	1984	1.0±0.1	1.9	
	Grise Fjord	76°11'	82°50'	1984	1.0±0.1	0.6	

^aIn cases with only one determination the error terms are those due to counting statistics.

TABLE 3. Technetium-99 in *Fucus vesiculosus* collected at three locations in the Cattegat in 1967-84*

Year	Location	Position	Bq kg ⁻¹ ± 1 SD dry weight	Remarks
1967	Särdal	56°45'	12°41'	5.6 ± 0.2
1970	Särdal			3.3 ± 1.3
1972	Särdal			3.0 ± 0.2
1973	Särdal			6.9 ± 0.2
1974	Särdal			30 ± 1
1975	Särdal			37 ± 1
1976	Särdal			48 ± 11
1976	Ringhals	57°14'	12°10'	78 ± 2
1977	Särdal			72 ± 2
1977	Ringhals			81 ± 2
1978	Särdal			41 ± 10
1978	Ringhals			41 ± 1
1979	Särdal			30 ± 14
1979	Ringhals			59 ± 1
1980	Särdal			46 ± 14
1980	Ringhals			34 ± 1
1981	Särdal			77 ± 29
1981	Ringhals			78 ± 2
1982	Särdal			66 ± 44
1982	Ringhals			78 ± 31
1983	Särdal			87 ± 56
1983	Ringhals			161 ± 44
1983	Klint	55°58'	11°33'	156 ± 30
1984	Ringhals			204 ± 4
1984	Klint			172 ± 57
				8 samples

*In cases with only one determination the error terms are those due to counting statistics.

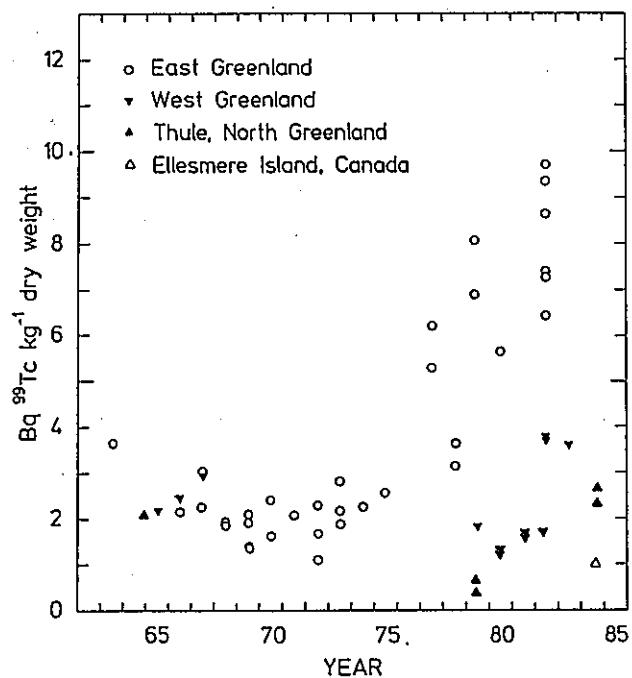


Figure 2. Technetium-99 in *Fucus vesiculosus/disticus* collected in Greenland 1963–83 (cf. Figure 1 and Table 2 for sample locations).

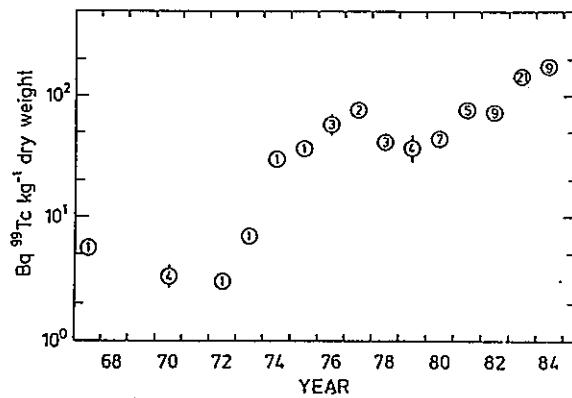


Figure 3. Annual mean values of ⁹⁹Tc in *Fucus vesiculosus* collected in the Kattegat 1967–84. The number of samples and ± 1 SE are indicated. The exact data are given in Table 3.

References

- Aarkrog, A. & Lippert, J. 1967 *Environmental Radioactivity in Greenland in 1966*. Rep. Risø-R-156, Risø Nat. Lab. Roskilde, Denmark.
- Aarkrog, A., Dahlgaard, H., Hallstadius, L., Hansen, H. & Holm, E. 1983 Radiocaesium from Sellafield effluents in Greenland waters. *Nature* 304, 49–51.
- Aarkrog, A., Boelskifte, S., Bøtter-Jensen, L., Dahlgaard, H., Hansen, H. & Nielsen, S. P. 1984a *Environmental Radioactivity in Denmark in 1983*. Rep. Risø-R-509, Risø Nat. Lab. Roskilde, Denmark.
- Aarkrog, A., Boelskifte, S., Buch, E., Christensen, G. C., Dahlgaard, H., Hallstadius, L., Hansen, H., Holm, E., Mattsson, S. & Meide, A. 1984b *Environmental Radioactivity in the North Atlantic Region. The Faroe Islands and Greenland included*, 1983. Rep. Risø-R-510, Risø Nat. Lab. Roskilde, Denmark.
- Aarkrog, A., Boelskifte, S., Bøtter-Jensen, L., Dahlgaard, H., Hansen, H. & Nielsen, S. P. 1985 *Environmental Radioactivity in Denmark in 1984*. Rep. Risø-R-527, Risø Nat. Lab. Roskilde, Denmark.
- Beasley, T. M. 1981 *Biogeochemical Studies of Technetium in Marine and Estuarine Ecosystems*, Progress Report, U.S. Dept. Energy, DOE/EV/10251-3, Dept. Energy, Washington DC.
- BNFL 1978–83 *Annual Report on Radioactive Discharges and Monitoring of the Environment*. British Nuclear Fuels Ltd, Risley, Warrington, Cheshire, U.K.
- Buch, E. 1982 Review of oceanographic conditions in subareas 0 and 1 during 1970–79 Decade. *NAFO Sci. Coun. Studies* 5, 43–50.
- Cambray, R. S. 1982 *Annual Discharges of Certain Longlived Radionuclides to the Sea and to the Atmosphere from Sellafield Works, Cumbria 1957–1981*. Rep. AERE-M 3269, AERE Harwell, Oxfordshire, U.K.
- Cassio, S. A. & Livingston, H. D. 1984 *Radiocaesium and other Nuclides in the Norwegian–Greenland Seas 1981–1982*. Rep. WHOI-84-40. Woods Hole Ocean. Inst., Mass., U.S.A.
- Dickson, R. & Blendheim, J. 1983 On the abnormal hydrographic conditions in the European Arctic during the 1970s, in preparation.
- Ellett, D. J. & MacDougall, N. 1983 *Some Monitoring Results From West of Britain. Time Series of Ocean Measurements*, Vol. 1, 1983. Intergovernmental Oceanographic Com. Tech. Ser. Rep. 24, UNESCO, Paris.
- Harley, J. (editor) 1972 *HASL Procedures Manual*, Rep. HASL-300. Environmental Measurements Laboratory, New York.
- Hermann, F. & Thomsen, H. 1946 *Drift-bottle Experiments in Northern North Atlantic*. C. A. Reitzels, Forlag, Copenhagen.
- Holm, E., Riisecø, J. & Christensen, G. C. 1983 ^{99}Tc in *Fucus* from Norwegian waters. International Symposium on the behaviour of longlived radionuclides in the marine environment, La Spezia, Italy, 28–30 September, pp. 347–356. Commission of the European Com., Brussels.
- Holm, E., Riisecø, J. & Garcia-Leo, M. 1984 Determination of ^{99}Tc in environmental samples. *Nuclear Instrumentation and Methods in Physics Research* 223, 204–207.
- Lederer, C. M., Hollander, J. M. & Pearlman, I. 1967 *Table and Isotopes*, sixth edition. Wiley, New York.
- Livingston, H. D., Kupferman, S. L., Bowen, V. T. & Moore, R. M. 1984 Vertical profile of artificial radionuclide concentrations in the central Arctic Ocean. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 48, 2195–2203.
- Östlund, H. G. 1982 The residence time of the fresh water component in the Arctic Ocean. *Journal of Geophysical Research* 87, 2035–2043.
- Paquette, R. G., Bourke, R. H., Newton, J. F. & Perdue, W. F. 1985 The East Greenland Polar Front in Autumn. *Journal of Geophysical Research* 90, 4866–4882.
- Rey, L. 1982 *The Arctic Ocean*. Comité Arctique International, Monaco.
- Stein, M. & Buch, E. 1985 1983: an unusual year off West Greenland? *Arch. Fisch. Wiss.* 36, 81–85.
- Swift, J. H. & Aagaard, K. 1981 Seasonal transitions and water mass formation in the Iceland and Greenland Seas. *Deep-Sea Research* 28A, 1107–1129.

V. 環境Tc 研究の現状と課題

1984年、今から11年前にフランスの Caderashe で「環境中テクネシウム」と題してのセミナーが開催され、その内容が本として1986年に出版された。各研究者のペーパーからなる約400ページの本であるが、最後にこのセミナーのまとめと、各分野毎のトピック、さらに今後の必要研究項目などが掲載されている。今日の Tc 研究に参考になる面が多いと考え、当時の研究課題や必要研究が何であったのかを振り返ってみる。

口頭発表の全体のまとめ

核燃料サイクルの様々な行程の中で、U 濃縮と再処理行程が Tc の主な放出源である。中でも U 濃縮工場からの放射性廃液が ^{99}Tc の最大の放出源であると考えられる。しかしながら、どの程度放出されているかについては十分なデータはない。

ヨーロッパにおいては、少量の ^{99}Tc の放出があるが、それらはほとんど再処理に由来している。イギリス海峡や北極海で採取した貝類 (patella) やカッ藻 (Fucus) に ^{99}Tc が検出されてきた。Tc の挙動と移行のセクションでは、土壤への Tc 吸着は (1) 有機 C 量、全 N、可吸態 Fe や Al、粒径、pH などの様々なパラメーターに依存すること、(2) 酸化雰囲気下での Tc 吸着は一般に低いこと、(3) 還元雰囲気下では逆に高くなることがわかった。そのような還元状態は、酸化雰囲気の土壤中であっても土壤の微細構造の中に存在し、微生物が重要な役割を演じている。 TcO_4^- が Tc(IV) に還元されると土壤フミン酸との錯形成によってより安定化する。有機物の多い堆積物表層境界で、還元雰囲気になると Tc が堆積物に移行する。一方、酸化雰囲気では Tc の移行は僅かである。食物連鎖のセクションでは、Tc が緑色や赤色海藻にくらべてカッ藻に多く取り込まれることがわかった。このことは、海洋における Tc の分布を明らかにするための bioindicator としてカッ藻を使用できることを意味する。植物にとりこまれた TcO_4^- は、特にクロロフィル組織で還元されることもわかった。クロマトグラフィーで植物中の多くの有機物がこの還元に関与していることがわかった（定量的なことは不明）。

Tc と S や Se のような元素との比較研究も多くなされた。しかし、植物中でこれら元素の挙動が同じである証拠は得られなかった。環境移行予測モデルのセクションでは、長期的な Tc の挙動と可食部への Tc 移行に関してのより詳細な情報が必要である。

各セクションのワークショップまとめ

1. ^{99}Tc 発生源、分布・放射線影響の面から

[トピックス]

- (1) 初期の廃液やガラス固化処理からの Tc 放出と東欧圏からの Tc 放出について全くデータがない
- (2) モデルに関しては、有機物と Tc の結合、一方海洋においては海底土との結合を考慮していない
- (3) 健康評価の幅は、環境で一般に生じる真の変動よりもむしろ判断（規制）に基づいている
- (4) 淡水中での Tc 挙動の研究の欠如

[必要研究]

- (1) フォールアウト ^{99}Tc を用いた長期的観点からの植物への Tc 取り込み研究の必要性
- (2) 灌溉による野菜や果物への Tc 取り込み実験
- (3) 淡水及び海水魚への Tc 濃縮ファクターの収集
- (4) 施設などから放出される Tc の化学形の研究
- (5) 個人や集団の実効線量当量の評価

[結論]

- (1) 不確実性は主として放出源（大きさと化学形）にある。
- (2) さらなるフィールド研究の必要性
- (3) 低レベル ^{99}Tc の簡便な測定法の開発
- (4) 分析の信頼性を高めるためのクロスチェックの必要性
- (5) 人間への食物連鎖の中で野菜と卵の重要性を指摘
- (6) 海洋環境の長期動態のトレーサとしての有用性

2. Tc の化学形の面から

[基礎的事実]

- (1) Tc と土壤（堆積物）の相互作用：pH、Eh、有機物、酸素、イオウさらに微生物の存在に依存
- (2) 土壤中での Tc 還元は緩やか
- (3) 還元錯体の再酸化は一次式の集合であらわせる
- (4) 土壤中の Tc は時間の経過とともに非置換性による
(有機結合、酸化物、硫化物となる)

[必要性]

- (1) 土壌の aging との関連での Tc サイクル (リサイクル)
- (2) 現実の土壌中での Tc の再酸化割合
- (3) 還元形 Tc の化合物とその Tc の化学形
- (4) 錯形成変換率

[結論]

- (1) Tc に対しての土壌化学はよく分かっていないので、以下のことを行うことが重要である。
 - (a) Tc 分析のための土壌と植物の調製法と土壌からの Tc 抽出法の標準的な方法の確立
 - (b) ^{99}Tc 分析の際の妨害元素の除去
 - (c) REDOX システムの必要性

これらの項目に加えて、室内実験でフィールドの aging 効果や Tc の長期的な pool を決定することができるかどうかの検討の必要性を述べている。

- (2) Tc 挙動に関しての "soil aging" 研究の必要性

3. Tc と生物化学的反応の面から

[必要研究]

- (1) 様々な発生源から生ずる Tc についての海洋生態系での分布、フィールド研究と室内トレーサ実験の両者の必要性
- (2) TcO_4^- 、 Tc(IV) 、 TcO_2 などの異なった化学形の環境中での挙動
- (3) 堆積物-水面境界での微生物の役割
- (4) 河口や沿岸水中における Tc の挙動
- (5) Tc 毒性をモデルに組み入れることの可能性

このグループは環境中の様々な試料に適用可能な ^{99}Tc 分析法の確立を強く主張している。

4. 全体からのまとめ

- (1) 最近 U 濃縮工場や再処理工場からの ^{99}Tc 放出についての情報が利用できるようになった。将来、放射性廃棄物貯蔵所（処分場）からの ^{99}Tc 放出データ収集が重要
- (2) 簡単な ^{99}Tc 分析法の確立と、陸上生態系での ^{99}Tc データが必要
- (3) Tc サイクルのモデル化の必要性

(4) 放射線影響の面からは

- (a) 決定グループに対しての実効線量当量の評価
- (b) 一般人に対しては預託線量当量の評価
- (c) 被曝線量の評価法の確立

(5) 特に今後必要な研究

- (a) 高感度分析法による生態形コンパート間の研究
- (b) 生体濃縮のメカニズムに関する研究
- (c) 生物圏の Tc 蓄積に関する気候の影響
- (d) 環境中で重要な Tc リザーバの探査

VI. 付録（総説、解説など）

テクネチウムと東北大学と日本の無機化学の黎明

理学部 教授 吉 原 賢 二



第4代総長小川正孝

明治の昔に日本人として後にも先にもただ一人新元素の発見に取組んだ人がいる。のちに東北大学の総長にまでなった小川正孝教授である。

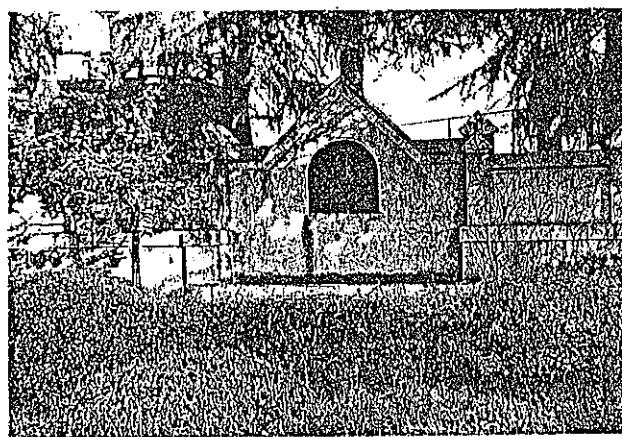
元素探しというのは大変な仕事だ。

1992年現在までに知られた元素は109個あり、そのうちの28個までが放射性元素である。放射性元素は周期表の尻尾の方に多いのだが、周期表のド真中の43番元素がまさか放射性元素であろうとは20世紀初頭誰も考える人はいなかった。小川教授が1908年43番元素を古典的な化学的手法で発見したと考えたのは、ある意味では不運なことであった。しかし小川

教授の仕事が誤りであったといっても、彼の仕事をそれだけで片付けてよいものか。私は最近ますます小川教授の仕事の意味を正当に評価する必要性を感じている。

小川教授がかつてニッポニウムと名付けた43番元素の「発見」に至るまでの経緯を簡単に述べておこう。かれは東京帝國大学理科大学化学科を卒業し、一時外人教師 Divers の副手を勤めた後、1904年英國に留学し、希ガスの発見で有名な Ramsay のもとで学んだ。Ramsay はロンドンのインペリアル・カレッジの教授で当時セイロン産の方トリウム鉱の分析に興味を持っていた。この鉱物はインド政府がロンドンのインペリアル・インスティチュートの Dunstan 教授に送り、研究を依頼したところ、トリウムを主体としウラン等を含む新鉱物と判明した。Ramsay はこの鉱物中に新元素が入っているのではないかと考えて種々の研究をおこなっているところだった。かれはこの鉱物の分析を小川正孝に依頼したのである。

小川正孝はきわめて熱心な研究者で、この



昭和7年に建立された小川記念園（片平構内）

鉱物の分析に日夜没頭した。かれの研究熱心は非常に有名で、のちに東北帝国大学総長となつてからも時間を惜しんで研究に従事したいわれている。Ramsay の研究室にあって命ぜられた分析は困難をきわめたが、かれは遂に未知の成分を検出した。しかしその量は非常にわずかで、1キログラムの鉱石から數十ミリグラム得るのがやっとであった。これを集めて新元素の化学的性質を調べ、とくに元素の原子量測定の決め手となる化学当量を求めることができた。その値は48~50で未知元素を2価とすれば原子量は96~100となり、モリブデンとルテニウムの間の空位の元素にあてはまるのであった。さらにそのスペクトル線は4882オングストロームを示し、従来の物質には認められないものであった。

Ramsay は小川正孝のこの発見を高く評価した。小川正孝はこの元素にニッポニウムという名を付けた。結果は英文で J. Coll. Sci., Imp. Univ., Tokyo 25 Art. 15, 16(1908) および東京化学会誌 30, 1277 (1909) に日本文で発表した。1910年第1回桜井褒賞がこの研究に対して授けられた。また1909年に出版された Loring の周期表にはマンガンの同族体としてニッポニウムが Np の化学記号で記載されている。

しかし1925になってドイツの Noddack 夫妻らが、マダガスカル産のコロンバイト鉱石を分析し、その中に43番元素と75番元素を発見したことを報告した。この時には Moseley によって開発された特性X線を利用する元素同定法が適用された。かれらは43番元素をマスリウム Ma, 75番元素をレニウム Re と名付けた。第一次世界大戦で若き俊才 Moseley は亡くなつたが、特性X線と原子番号に関する Moseley の法則は生き残った。以後元素の発見に特性X線法は欠かせないものとなり、それを使用しない古典的な分析法によつた小川の仕事は疑いの目をもつて見られ

たのであった。

ところがこの Noddack らのマスリウムもその後の研究では追試ができなかつた。1932年 Cockcroft と Walton および Lawrence らによって加速器による核反応実験が開始され、1934年には Irene と Joliot Curie が人工放射能を作つて以来、放射性同位体の知識の発展は目覚ましいものがあつた。ひょっとして43番元素も放射性同位体ではなかろうかという推測がおこなわれるようになった。

1937年になってイタリーの物理学者 Perrier と Segre はカリフォルニア大学に建設されていたサイクロトロンを使ってモリブデンを重陽子照射した。モリブデンから人工的元素変換によって原子番号のひとつ大きな元素を作ろうというもくろみだった。その元素は43番に當る。かれらはこの元素の放射能を調べ、また化学的挙動を研究し、それが化学的にマンガンに似たものであることを確めた。それにはテクネチウムという名がつけられた。人工的に作られた元素だからこの名前になつたのである。その後テクネチウムのいろいろの放射性同位体が研究されたが、もっとも半減期の長いものでも数百万年を超えず、天然にはこの元素は存在し得ないという結論になつた。このようにして小川の仕事も、Noddack 達の仕事も否定されたのである。

では小川があれだけの熱情を注いで発見したと思ったものは何だったのだろう。何か別の不純物を43番元素と思い違えたのだろうか。しかし小川自身は Ramsay が目をかけたように、いい加減な仕事をする人ではなかつた。では一体それは何だったのだろうか。筆者は東北大学の無機化学研究室の出身者であり、また現在は放射化学講座の担当者としてこの問題に深い関心を持つた。小川教授は外遊から帰つたのちもニッポニウムの研究を続け、1909年の論文にはニッポニウムが北海道産のタンゲステン鉱（ライン鉱 FeWO_4 ）の中に

もまた硫化モリブデン鉱にも検出されるむね述べている。小川教授が使用したこれらの鉱物の少量でも残っておれば、現在の放射化学的手法によってそれが何であるかを知ることはそれほど難しいことではない。そのように考えて学内でも何ヵ所かに聞いてみたが誰も知らなかった。先輩の同窓生に聞いてみたが手がかりはなかった。

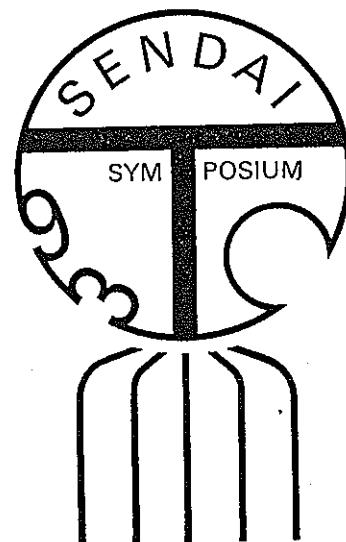
2年前の日本化学会発行の「化学と工業」誌に筑波大学化学系の大西寛教授がニッポニウムについて寄稿している。表題は「ニッポニウムはレニウムか」で、小川教授が取扱った元素はレニウムらしいが断定できないと言っている。

筆者は1973年ドイツに渡り、2カ月間客員教授としてカールスルーエの原子核研究センターでレニウムとテクネチウムの化学の研究をおこなったことがある。また1982年以来研究室では本格的にテクネチウムの仕事に取組んでおり、今までに数多くの新しいテクネチウム化合物の合成をおこなって来た。テクネチウムとレニウムは化学的な性質が近く、類似した振舞をする。小川教授がマンガン同族体として新元素を発見したと考えたのは、それ自体意味のないことではなかったようと思われる。かれの論文を再検討すると古典的な系統的分離分析法を採用しており、微量物質は共沈によって失われたり、また微量の沈殿に主成分の一部が混ったりして精製はなかなかに困難であったに違いない。そのことを勘定に入れると原子量に数%の誤差が入るのはやむを得ないことだったろう。かれの得た塩化物あるいは酸化物がこの元素の4価の化合物であったとすると、原子量は約200で、現在のレニウムの原子量(186.23)に遠くない。またスペクトルもレニウムのスペクトルと考えてよいだろう。モリブデンやタンゲステン鉱にレニウムが微量存在することも化学の常識として不当なものではない。

このように考えてみると小川が「発見」したニッポニウムは43番元素ではなく75番元素、すなわち現在のレニウムであった可能性が高い。当時レニウムはまだ未知の元素であった。十数年後に Noddack らがそれを発見するまで周期表は空いたままの状態だった。小川教授はまさに長蛇を逸したといってよいのではないだろうか。

それにしても明治時代の黎明期の日本の無機化学はこのような先達を持った。東北大学で学び、東北大学で研究をおこなっているわれわれとして、その軌跡はしっかりと心に刻まなければなるまい。

ひるがえって現在に立ち戻ると、43番元素すなわちテクネチウムは放射薬品などの用途が大発展し、診断にはなくてはならぬものとなっている。また科学のいろいろな方面でひろく研究されている。この国際化時代を迎えて、私たちは小川の仕事をもう一度振り返り、世界におけるテクネチウムの科学をプロモー



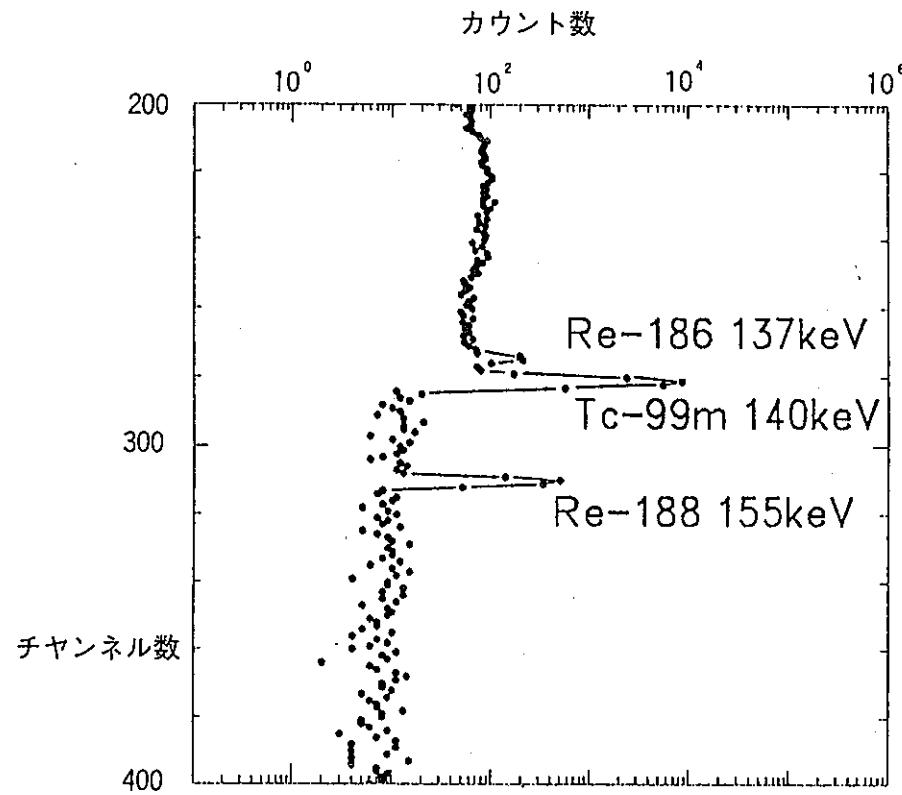
(写真) シンポジウムのロゴマーク

トしたいものと考えた。仙台で来年（1993年）3月18～20日、「テクネチウムの挙動と利用に関する国際シンポジウム」（Topical Symposium on the Behavior and Utilization of Technetium '93）が開催される。写真はこのシンポジウムのロゴマークだが仙台七夕のくす玉飾りを示している。この中にテクネチウムの化学記号のTcが入っているし、宮城県の地図が入っている。93のところには宮城県ゆかりの萩の葉と薄と月が見える。工夫をこらしたマークで、ドイツのミュンヘン工科大学 Baumgartner 教授には大変芸術的だと賞められた。これには在米の黒田和夫教授も参

加する。同教授は人工元素のテクネチウムを天然のピッチブレンド鉱石中にはじめて発見した人である。

ついでにもうひとつ。テクネチウムとレニウムは性質が大変似ている。だから私たちが最近原子炉で照射した放射性のテクネチウム中には、純品だと思っていたのに、何とレニウムが10万分の1程度含まれていた。そのスペクトルを図に示す。それにつけても小川教授のことを思い起して何か因縁めいたものを感じた。テクネチウムには妙にレニウムがつきまとっていると。

（図）



（編集部注）

第4代総長の小川正孝先生に関しては、「広報」第138号（1990年3月）にも『小川記念園』と題する、故加藤多喜雄本学名誉教授の記事が掲載しております。

VI.2 自然界におけるテクネチウム

金沢大学理学部 坂本 浩

1. 簡単な Tc 発見の歴史

1925 年に Walter Noddack と Ida Noddack が Otto Berg と共に天然元素の最後にあたる Dvi-Mn ($Dm: {}_{75}^{180}\text{Re}$) を Platinierz から発見し¹⁾、 ${}_{92}^{\infty}\text{U}$ までの周期表にはあと 4 つ ($Z=43, 61, 85, 87$) が空白となつた。このうち $Z=43$ は Re と同じ Mn 族の Eka-Mn (Em) で、 Re の報告と同じ論文で発見 (columbite ore) が報告され、 Masurium (Ma) と命名されていた (図1)。しかし、 Re が数年内に彼ら自身で確認された²⁾ のと異なり、 Ma の確認は成功しなかつた (1954)³⁾。周知のように、これらの 4 元素のうち 3 つ、 ${}_{43}^{93}\text{Tc}$ (1937)、 ${}_{85}^{180}\text{At}$ (1940)、 ${}_{61}^{143}\text{Pm}$ (1945)、は人工的生成によって見い出され、すべて放射性であり、初生核種としては地球上では半減期から見て "missing" である。人工生成の最初は、この $Z=43$ で、 1936 年夏に E.O. Laurence が d-照射した Mo 試料をもらって、 C. Perrier と E. Segre が分離に成功し、 ${}^{94}\text{Mo}(d, n){}^{95}43, T_{1/2}=60\text{ d}$ によるものとした⁴⁾。その後、原子炉で E.P. として大量に作られるようになり、物理的及び化学的性質が明らかになってきたが、 1947 年 E.P. Paneth が催促する⁵⁾まで命名が遅れた⁶⁾。

ところで最近 (1988)、 H.M. Van Assche⁷⁾ が「Noddack らの Ma は、 columbite (sperryllith, gadolinit, fergusonite) 中の U の自発核分裂に由来の ${}^{99}43$ を見たものであり、 $Z=43$ の発見は彼らに帰して Ma と呼ぶべき」ことを発表して、 Segré 先生の最晩年を困惑させ⁸⁾、これを P.K. Kuroda が助ける⁹⁾ というハプニング (?) があった。

2. さらに古い歴史

西暦紀元の始まりの頃に知られていた元素は C, S, Fe, Cu, Ag, Sn, Au, Hg, Pb の 9 つと言われているが、 1800 年頃でも 30 余であったのが、 1869 年 Mendeleev の周期律の発見までの間にはこれが倍増し、 20 世紀の始めに "missing" であったのは、前節の 5 元素と Eu (1901), Lu (1907), Pa (1917), Hf (1923) を残す程であった¹⁰⁾。つまり 19 世紀は元素の探索の花盛りと言える。これらは、 He (1868) を例外とすれば、地球天然物質中の探索であり、その中で $Z=43$ も当然探索の対象であり得て、結果としてすべて否定されてきたが多くの結果がある (表1、 ref. 総1)。

3. $Z=43$ の nuclear stability

I. Noddack の "Über die Allegegenwart der Chemischen Elemente" (1936)¹¹⁾ は「十分な時間と労力をかければ、どのような天然試料中にもあらゆる元素が見つかる」という信念を与えるものであった。この時期以降、同位体データーも集積されるにつれて存在度

・安全度に関するシステムチックスの探索の試みが盛んとなってきたが、Z=43に属する同位体の（不）安定性は仲々確立されなかった。

H. Brown (1938)¹²⁾は、Harkins の (A-2Z) vs Z プロットの連續性を、当時既知の約 275 の安定同位体を基に検討し、⁹⁷₄₃Ma と ⁹⁹₄₃Ma が安定でありうることを指摘したが。、「△Z=1 の共に安定な isobar pairs は存在しない」と言う J. Mattauch の rule (1934)¹³⁾ は Z=43 が不安定であることを予言した。H. Jensen (1938)¹⁴⁾ は J. Mattauch の rule を支持し、「1 つの安定な odd-A に (p+n) または 2n を加えたとき次の安定な odd-A 核ができるが、例外的に 2p に加えて安定な odd-A を作ることがあり、これは Mo の場合であって、従って Z=43 は不安定となる」とした。L. Kowarski (1951)¹⁵⁾ 及び H. E. Suess (1951)¹⁶⁾ は isotopic number I=N-Z vs A プロットを用いて、Z=43, 61 の不安定性指摘し、shell model に基盤をおく説明が行われた¹⁷⁾。この頃、Z=43(Tc) の同位体の知識は蓄積が進み、1956 年の nuclide table では ⁹²Tc-¹⁰³Tc の 17 個(内 5 個は isomers)が知られた¹⁸⁾。ベータ安定曲線は A=98 を通る。因みに、当時、⁹⁹Tc は $T_{1/2} = \log(1956 \text{ 年の G.E. Chart})^{20}$ では $\sim 10^5 \text{ y}$)、⁹⁷Tc で $\sim 10^5 \text{ y}$ 、⁹⁹Tc は 10^5 y (C.E. Chart は $2.1 \times 10^5 \text{ y}$) が与えられている。⁹⁸Tc については純粋な試料は得がたく、1948 年には $T_{1/2} = 2.8 \text{ d} (\beta^-; {}^{94m}\text{Tc} ? \text{ の誤り})$ 、1952 年 42 m ($\beta^+; {}^{94m}\text{Tc}$ の誤り) が assign されたこともある¹⁹⁾ 程である。SI の Mo を使って d- あるいは p- 照射を行い、cooling を長くしても長寿命核種^{95m}Tc (61 d)、^{97m}Tc (90.5 d)、^{97s}Tc ($2.64 \times 105 \text{ y}$: 1958 年値²¹⁾)、^{99s}Tc ($2.13 \times 10^5 \text{ y}$: 1951 年値²²⁾) が付随して測定が難しい。実際、⁹⁸Tc は 0' Kelley らにより 1957 年 $1.5 \times 10^6 \text{ y}$ ²³⁾、1974 年に $4.23 \times 10^6 \text{ y}$ ²⁴⁾ が与えられた。

4. 地球外 Tc

1952 年 Merrill²⁵⁾ が R. Andromedae での S-型星 (1956 年には N 型でも²⁶⁾) で、人工 Tc で W. Megger (1950) が確認した Tc(I) 線 (4031.03 Å, 4238.19 Å, 4262.26 Å, 4297.06 Å)²⁷⁾ を発見した (図 1)。これは当時の天体物理学 (星の進化論) に新しい問題を提起した。一方、C.E. Moore²⁸⁾ は太陽スペクトルにも Tc line が存在することを指摘したが、後に誤りであることがわかった²⁹⁾。Merrill の発見は P. Jordan³⁰⁾をして「星内 Tc は the touch-stone of cosmological theories」と言わしめ、a) これが“安定” Tc 同位体なら Mattauch の rule に反するし、地球物質に見つからないのは何故か、b) ⁹⁹Tc が星内で作られているとすれば如何にして作りうるか? (当時は、星内では重元素は⁸B problem でつくれないとされていた) c) "ylem" 理論を改めるべきか? との問題提起を行なった。

N. Nashimas (1954)³¹⁾ は b) の可能性として、v による closed cycle で ⁹⁹Ru + v = ⁹⁹Tc + β^+ 、⁹⁹Tc = ⁹⁹Ru + $\beta^- + v$ のような v による closed cycle で不安定同位体の生成を考えた。一方、同位体 “存在度” が充実する中でその規則性が核構造との関連で説明されるようになり、星の進化の過程での元素合成が論じられうこととなって³²⁾、Jordan

の c) の方向で解が得られた。Merrill の Tc は B² FH の s-process 生成核として有効な根拠の 1 つとなった。

5. 地球上での Tc

5.1 Tc in Molybdenite, Columbite 他

1950 年頃には Tc の化学的性質や核的性質が明らかになってきたが、3 節でのべたように、⁹⁸Tc には $T_{1/2}$ が very long といわれているだけであったため、初生核種として extant の可能性があった。

W.Herr ら (1953-54)³³⁻³⁵ は Norway 及び South Africa 産の Re に富む多様な鉱物を調べた。ref 33) では 0.3 % の Re を含む 370 g の Mo 硫化鉱を人工 Tc tracer と共に発煙硝酸に溶解し、(perrhenate + pertechnetate) の HC1O₄ 蒸留を繰り返した後、(Re+Tc)-TPA を沈殿させ、9M HCl 性下で 1 mg の Cu(II) と sulfide の共沈させ Re から分離した。これについて⁹⁸Tc(n, γ)^{99m}Tc による放射化 ($1.2 \times 10^{12} \text{ n/cm}^2 \cdot \text{sec}$ で 9 hrs) を試み、 $T_{1/2} = 6 \text{ h}$ と 3.6 d(¹⁸⁶Re) を見い出した(図 2)。このことから、Mo-ore には極微量⁹⁸Tc は存在しうることを結論した。さらに、この試料には多量の Os(¹⁸⁷Os) と少量の Ru が含まれ、これらは地球化学的には Mo と似ていなければならないはずであるから、¹⁸⁷Re $\xrightarrow{\beta^-}$ ¹⁸⁷Os、⁹⁸Tc $\xrightarrow{\beta^-}$ ⁹⁸Ru による壊変生成物として理解されたとした。なお、この研究は Re-rich 硫化 Mo 鉱中の Os 同位体異常 (¹⁸⁷Re \rightarrow ¹⁸⁷Os) の発見が動機のようである^{34, 35}。

E.A.Alperovitch と J.M.Miller (1954)³⁶ は多種の columbite, yttriotantalite 他(表 2) 中の⁹⁸Tc を調べて、12 試料中、6 は +。2 は -、4 は ? を結論した。彼らは、⁹⁸Tc の放射化に際し、⁹⁸Mo(n, γ β^-)、⁹⁹Tc(n, n') 及び⁹⁹Ru(n, p) による^{99m}Tc の生成を避けるために、Mo $\sim 4 \times 10^{10}$ 、Re $\sim 10^{10}$ 、Ru $\sim 10^6$ 及び他の 59 元素 $10^3 \sim 10^{11}$ の除去率を必要とするとして、陰イオン交換、蒸留法の組み合わせを工夫し、BNL の $(2.4-3.6) \times 10^{12} \text{ n/cm}^2 \cdot \text{sec}$ で 12-70 hrs の照射を行なって、図 3 の結果 (140 keV-6 hr, ^{99m}Tc) を得た。しかし、この^{99m}Tc が⁹⁸T(n, γ) のみによるかどうかについては慎重であった。なお、140 keV - γ の (25 ± 3) hr の成分は試薬または樹脂中不純物からの⁶⁹Zn または⁷⁶As で、すべての場合に現われたというが、⁶⁹Zn, ⁷⁶As の現在の値には該当しない。E.A.Alperovitch (=E.Anders) は、この仕事で学位 (Colombia U.) を得た後に U.of ill. (すぐ U.of Chicago) へ移っても検索を続け³⁷、さらに 12 の試料から Tc-fraction を分離して Argonne CP-5 ($1 \sim 1.5 \times 10^{13} \text{ n/cm}^2 \cdot \text{sec}$) で照射した。Mo の妨害除去 (⁹⁹Mo \rightarrow ^{99m}Tc の生長) に注意を払った結果、10 試料、特に 7 試料について十の結果を得た。そして、最終結論とは言えないが、これらの試料中には S.Katcoff (1955) の $\sim 10^4 \text{ y}$ よりは長い A=98 Tc isomer が存在するとしたほうがよいと、述べている(表 3)。

最も徹底的な初生 Tc の探索は 1951-1956 年、ORNL の G.E.Body と Q.V.Larson であ

ろう^{38, 18)}。⁹⁷Tc と ⁹⁹Tc は $T_{1/2} \leq 10^6$ y であるから、²³⁸U の sp.fission や ²³⁶U や Mo の n-capture、あるいは他の元素の宇宙線による核反応の生成物としては存在し得ても初生では存在しない。従って、⁹⁸Tc のみが、もし $T_{1/2} > 10^8$ y なら、初生核種として見込みがあるとした。彼らは molybdenite, yttriotantalite を含む 18 試料について、化学分離法(図 4)、検出法(初めは発光法、UV 吸収法、ポーラロ、後に放射化と IDMS : 表 4)を良く検討し、最終的には、すべて検出限界以下(表 5)と言う結果に至った。この論文の執筆の頃、 $T_{1/2} \sim 1 \times 10^5$ y が ORNL で予備的に出され(翌年 1.5×10^6 y と発表²³⁾)、Boyd-Larson の結論を支持した。

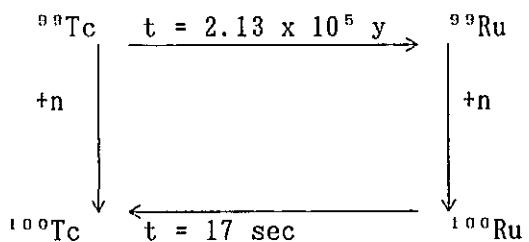
5.2 Tc in pitchblende

Boyd-Larson が指摘した様な $10^5 \sim 10^6$ y の短寿命 Tc の天然存在は実証されていた訳ではなかった。P.K.Kuroda は 1952 年 U.of Arkansas に着任してから、R.R.Edwards と共に温泉水中の、やがて pitchblende 中の一連の F.P. の測定を始めた(総 4)。先ず 1956 年 P.L.Parker と Kuroda³⁹⁾ は、3420 g - $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の非照射試料から $(1.26 \pm 0.12) \times 10^{-14}$ Ci-⁹⁹Mo/g-U を得て、 $T_{1/2}(\text{sp.f.}) = (8.4 \times 0.8) \times 10^{15}$ y を計算し、50 % - U の pitchblende の 1 kg 中に約 2.5×10^{-10} g (10.5 dpm) の ⁹⁹Tc が期待できることを示した。²³⁶U の n-fission は非照射試料では無視できるが、Katanga pitchblende では 19-33 %、平均 25 % (2.6 dpm) 程度の寄与が考えられた。1958 年 Parker の Tc 分離は失敗⁴⁰⁾したが、1961-64 年、B.T.Kenna と Kuroda は 3 つ(2, 1.3, 2 kg)の Belgian Congopitchblende から表 6 に示すように $(2.5-3.1) \times 10^{-10}$ g/kg-ore 計 5.3 kg-ore から ~1 $\mu\text{g}^{-99}\text{Tc}$ の単離に成功した⁴¹⁻⁴³⁾。この値は、Parker と Kuroda の非照射天然及び depleted U 塩からの ⁹⁹Mo と良い一致を示した(表 7)図 5 は 3 試料の測定結果である。Rain は M.Attrep, Jr. と K.Kurada⁴⁴⁾による 232/雨水からの Tc で、fall-out Tc の check にしている。

因みに、この後(1968)、Kurada と Attrep⁴⁴⁾は同じ試料から ¹⁴⁷Pm の分離を行ない、 $(4 \pm 1) \times 10^{-15}$ g/kg-ore、を得た。この値は 1964 年 Menon Kuroda⁴⁵⁾ の非照射 U 塩(2 kg)からの ¹⁴⁷Pm と良い一致を示した。図 6 はこれらの試料から得た mass yield curve である。

5.3 Tc-99 in Oklo Reactor

1956 年に K.Kuroda が予言した pre-Fermi Reactor⁴⁶⁾ は、1972 年 Oklo phenomenon として発見された⁴⁷⁾。数多くの isotopic signatures (総 4 参照)の 1 つに ⁹⁹Tc の存在を示すものも知られている。C.Frejacques らは⁴⁸⁾、Oklo deposit 中の Ru 同位体測定を行ない、^{99, 101, 102, 104}Ru は 93 % - ²³⁸U, 3 % - ²³⁵U, 4 % - ²³⁹Pu の混合物からの FP として説明できるが、¹⁰⁰Ru には僅かな excess が認められる。この excess は



の過程で説明できて、⁹⁹Ruと共に、⁹⁹Tcのかつての存在を示す。R. Hagemann ら⁴⁸⁾は、⁹⁹Tc → ¹⁰⁰Ru の 2 つ paths を基に、Oklo 現象の持続時間の計算も試みているが、²³⁰Pu 法(0.6 m.y.)より × 2 程長くなる。現象中の Tc と Ru の相対的移動の問題、σ(n, γ)の問題等がある。いずれにしろ、現在の U-ore 中に見いだされた Tc よりははるかに大量の Tc が存在したことの証拠であろう。

6. いま再び Molybdenum Ore

P. Davis, Jr. による太陽ニュートリノ検出(³⁷Cl + ν → ³⁷Ar, 34.8 d; EC)の結果は、“太陽ニュートリノの謎”として 20 余年来の問題である⁴⁹⁾。つまり、³⁷Cl の νc 捕獲速度は 1970-85 年で (2.07 ± 0.25) SNU (1σ error) で、太陽及び弱い相互作用の標準モデルの値 7.9 ± 0.33 or ± 1.33 SNU の半分以下しかない (SNU : solar neutrino unit = 10⁻³ atoms/target atom/sec)。この問題は、弱い相互作用の新しい物理を開くものであり、天文的にも極めて重要である。理論的には大統一理論 (GUT) が問題の解をもっていそうとの話もあるが、一層の実験的 approach も考えられている (表 8)⁵⁰⁾。Kamiokande 型の物理的測定 (ν_e-e⁻ の Cherenkov) の他は放射化学的方法が数多く、そのうちで、Los Alamos Natl. Lab. (LANL) の Cowen^{51, 52)} は ⁹⁸Mo + ν_e → ⁹⁸Tc + e⁻ 及び ⁹⁷Mo + ν_e → ⁹⁷Tc + e⁻ を考えている⁴⁸⁾。前者は E_{th} = 1.68 MeV、後者は E_{th} = 0.54 Mev (g → 7/2⁺ : g → g は 0.32 Mev で log ft = 13) で、それぞれ ⁸B-ν_e と ⁷B-ν_e + ⁸B-ν_e が対象となる。ν_e 捕獲率は各々 5.0 及び 5.9 SNU が期待できる。LANL では、Henderson MoS₂ Ore (地下 1500 - 1800 m : Age ~ 25 my) の 13 tons MoS₂ (原鉱 2600 tons) からの roaster からでてくる煙媒を使って 10⁷ atoms の ^{97, 98}Tc をあつめて AMS 測定⁵³⁾を行なっている。この結果は、もうでている筈であるが、筆者はまだ知らない。因みに、U 含量 2 ppm とすればこの試料量から ⁹⁹Tc は ~ 2 × 10¹¹ atoms が期待できる。1965-6 年頃、筆者もこの手の実験を試みたことがあるが、志は頓挫したままである。

GUT が予想する超重粒子 X⁻ は、宇宙初期に作られた 10 GeV-100 TeV の粒子で Ru と合体して安定な RuX⁻ 核を作っている可能性がある⁵⁴⁾ (表 9)。RuX⁻ は Tc と原子番号が同じであるから Re-rich の Mo-ore に取り込まれていて、Tc と共に単離できる。この試料の Re は 100 g、従って、純料に単離した “Tc” 中に RuX⁻ が 10⁷ 個あれば RuX⁻/Re = 10⁻¹⁷ に相当し、地殻中の RuX⁻ 濃度にして 1 part per 10²⁶ の感度をもつことになる。以上、天然の Tc として positive であったのは、R. Andromeda 中の S-&N-stars^{25, 26)}

と pitchblende 中の $^{99}\text{Tc}^{41-43)}$ となる。Boyd-Larson の結果にもかかわらず、Anders³⁷⁾ の「当時～104 y (後に 1.5×10^5 y, 1.5×10^6 y, 2.6×10^6 y, 4.2×10^6 y となった) の ^{98}Tc の外に、彼の照射試料の ^{99m}Tc を作った長寿命 ^{98}Tc isomer は存在しないだろうか?」の問は残されているかもしれない。なお、最近極微量 Tc の検出法としてRIMS(Resonance Ionization Mass Spectrometry)⁵⁵⁾が有望で、 ^{99s}Tc の検出限界として 10^7 atoms が実証されている⁵⁶⁾。AMS と共に有力な検出法として期待できる。

文 献

緒 説 :

- 1) B. T. Kenna, J. Chem. Ed., 39(9), 436 (1962).
- 2) E. Anders, Ann. Rev. Nucl. Sci., 9, 203 (1959).
- 3) V. V. Cherdyncev, "Abundance of Chemical Elements", translated by W. Nichiporuk (U. Chicago Press, 1961).
- 4) P. K. Kuroda, The Origin of the Chemical Elements and the Oklo Phenomenon (Springer, 1982).

一 般 :

- 1) W. Noddack and I. Tacke, Naturwiss., 13, 567 ; O. Berg and I. Tacke, ibid., 13, 571 (1925).
- 2) I. Noddack and W. Noddack, Z. Phys. Chem., 125, 264 (1927).
- 3) W. Noddack and I. Noddack, Angew. Chem., 66, 752 (1954).
- 4) C. Perrier and E. Segre, J. Chem. Phys., 5, 712 (1937) ; ibid., 7, 155 (1939) ; Nature, 140, 193 (1937).
- 5) F. A. Paneth, Nature, 159, 8 (1947).
- 6) C. Perrier and E. Segre, ibid., 159, 24 (1947).
- 7) H. M. Van Assche, Nucl. Phys., A480, 205 (1988).
- 8) 黒田先生よりの私信 (1989).
- 9) P. K. Kuroda, Nucl. Phys., A503, 173 (1989).
- 10) M. E. Weeks and H. M. Leicester, Discovery of the Elements, 7th Ed., (J. Chem. Educ., 1968) ; G. T. Seaborg and E. G. Valens, Elements of the Universe (1966). 市場泰男訳「元素とは何か」(社会思想社、現代教養文庫728 (1971)).
- 11) I. Noddack, Angew. Chem., 47, 835 (1936).
- 12) H. Brown, Phys. Rev., 53, 846 (1938).
- 13) J. Mattauch, Z. Phys., 91, 361 (1934).
- 14) J. H. D. Jensen, Naturwiss., 26, 381 (1938).
- 15) L. Kowarski, Phys. Rev., 78, 477 (1951).
- 16) H. E. Suess, ibid., 81, 1071 (1951).
- 17) M. G. Mayer and J. H. D. Jensen, "Elementary Theory of Nuclear Shell Structure", (J. Wiley & Sons, 1955).
- 18) G. E. Boyd and Q. V. Larson, J. Phys. Chem., 60, 707 (1956).
- 19) J. K. Lerohl et al., Phys. Rev., 92, 934 (1953) ; Nucleonics, 13, 68 (1955).
- 20) G. Friedlander and M. Perlman, revised by J.R. Stehn and E.F. Clancy, "Chart of the Nuclides", 5th Ed., (General Electric, Knolls Atomic Power Lab., 1956).
- 21) S. Katcoff, Phys. Rev., 111, 575 (1958).
- 22) S. M. Fried et al., ibid., 81, 741 (1951).
- 23) G. D. O'Kelley, et al., ibid., 101, 1059 (1956).
- 24) G. D. O'Kelley et al., Private Comm. to NDG (Aug. 1973) ; ND, 11, 157 (1974).
- 25) P. W. Merrill, Astrophys. J., 116, 21 (1952) ; Science, 115, 484 (1952).
- 26) P. W. Merrill, J. Roy. Astron. Soc. Can., 46, 335 (1952).
- 27) W. F. Meggers and B. F. Scribner, J. Res. NBS, 45, 476 (1950).
- 28) C. E. Moore, Science, 114, 59 (1951) ; ibid., 119, 449 (1954).
- 29) A. Nikitin, Astron. Zhur., 35, 18 (1958) ; J. Greenstein, J. Bull. Astron. Inst. Neth., 13, 1 (1952).
- 30) P. Jordan, Naturwiss., 40, 407 (1953).
- 31) M. Nahimas, Compt. Rend., 239, 1595 (1954).
- 32) E. M. Burbidge, G. R. Burbidge, W. A. Fowler and F. Hoyle, Rev. Mod. Phys., 29, 547 (1957), photoplate 3 on p. 613 by P. Merrill.
- 33) W. Herr, Z. Naturforsch., 9a, 907 (1954).
- 34) W. Herr, H. Hintonberger and H. Voshage, Phys. Rev., 95, 1691 (1954).
- 35) H. Hintonberger, W. Herr and H. Voshage, ibid., 95, 1690 (1954).

- 36) E. A. Alperovitch and J. M. Miller, *Nature*, 176, 299 (1955).
- 37) E. Anders, R. N. Sen Sarma and P. H. Kato, *J. Chem. Phys.*, 24, 622 (1956).
- 38) G. E. Boyd, *Record Chem. Progr. (Kresge-Hooker Sci. Libr.)*, 12, 67 (1951).
- 39) P. L. Parker and P. K. Kuroda, *J. Chem. Phys.*, 25, 1084 (1956); *JINC*, 5, 153 (1958).
- 40) P. L. Parker, *Ann. Prog. Rept. AEC Contract AT(40-1)-1313* (1958).
- 41) B. T. Kenna and P. K. Kuroda, *JINC*, 16, 1 (1960).
- 42) B. T. Kenna and P. K. Kuroda, *ibid.*, 23, 142 (1961).
- 43) B. T. Kenna and P. K. Kuroda, *ibid.*, 26, 493 (1964).
- 44) M. Attrep, Jr. and P. K. Kuroda, *ibid.*, 30, 699 (1968).
- 45) M. P. Monon and P. K. Kuroda, *JINC*, 26, 401 (1964).
- 46) P. K. Kuroda, *J. Chem. Phys.*, 25, 781 (1956); *ibid.*, 25, 1295 (1956).
- 47) H. Bouzigues et al., *The Oklo Phenomenon*, IAEA, Vienna (1975) p.237.
- 48) C. Frejacques et al., *ibid.*, p.509; R. Hagomann et al., *ibid.*, p.415.
- 49) 例えば、櫻井邦明著、『太陽エネルギーの謎』、ブルーパックスB-321 (講談社、昭52)。
- 50) J. N. Bahcall, R. Davis, Jr. and L. Wolfenstein, *Nature*, 334, 487 (1988).
- 51) G. A. Cowan and W. C. Haxton, *Science*, 216, 51 (1982).
- 52) K. Wolfsberg et al., in *Solar Neutrinos and Neutrino Astronomy* (eds. M. L. Cherry, W. A. Fowler and K. Lande) p.196 (AIP, NY, 1985).
- 53) W. Kutschera, *NIM*, 233(B5), 420 (1984).
- 54) R. N. Cahn and S. L. Glashow, *Science*, 213, 607 (1981).
- 55) Y. P. Young, R. W. Shaw and D. H. Smith, *Anal. Chem.*, 61, 1271A (1989).
- 56) P. Sattelberger et al., *Radiochim. Acta*, 48, 165 (1989).

表1(続より)

発見 (?)				否定		
年	提案元素名	試料	発見者	年	否定者	根拠
1828	Polinium	Pt-ore	Osan	1829	Osan	"Ir"
1846-76 (1876) (1867-95)	Ilmonium Neptunium for Z=75	various (Nb, Ta) minerals "	Hermann	1865	Marignac	"Ti+Nb+Ta"
1847	Pelopium	tantalite	Rose	1847-8	Rose	"impure Nb"
1877-8	Davyum(Da) (A=124)	Pt-ore	Kern	1867-95	Hermann	"impure Nb"
1895	support for Da		Rang	1898	Mallet	"Ir,Rh,Fe"
1896	Lucium	monazitesand (patent for incande)	Barriore	1896	Crookes	"Y+didymium +Er+Yb"(Pm)
1897	Z=43	boilerdust, cast and pigiron	Boucher	1897	Jones	"Mo"
1908-9	Nipponium	thorianite, reinite molybdenite	Ogawa Evans	1936	Druce	not substantiated
1913	space for Z=43 is real		Moseley			
1917	neo-Mo for Z=43, not E (neo-W for Z=75, not Dm)		Geber			
1924	Moseleyum	Mn-ore(not positive)	Bojanquet and Keeley			
1925-52	Masurium (Rhenium)	Pt-ores & Columbite → 1927 mg-Re : OK — no report for Ma since 1925	Noddack Berg	1926	Prandtl et al.	no confirmation
1931	support for Ma	Mn-salt	Dolejsek & Heyrovsky	1927	Avjaginstew	Avjaginstew
1928	support for Ma	Zn (HCl-insol. α -emitter	Flynn et al.	1927	Herszinkael	

表2(ref. 36)

SUMMARY OF NEUTRON ACTIVATION RESULTS

No.	Mineral and locality	Total activity in 140-keV. channel (counts/min.)	Technetium-99m observed (counts/min.)	Chemical procedure*	Growth from molybdenum-99	Comments
300	Columbite, Kal. Digrin, Somaliland	40	(< 4)	A	No	⊕
301	Columbite, British Guiana	56	10 ± 2	A	No	⊕
306	Columbite, Mtoko Dist., S. Rhodesia	7	5	B	Yes	⊕
307	Columbite, Galoch, Illewozna, Somaliland Prot.	12.9	10	B	No	⊕
402	Ytrotantalite, McCready's Tin Mine, Swaziland	60	7 ± 1	A	No	⊕
403	Ytrotantalite, Kelly's Tin Mine, Swaziland	77	21 ± 2	A	No	⊕
409	" " "	62	33	B	No	⊕
425	" " "	204	(22)	C	No	⊕
430	" " "	122	(< 20)	C	No	⊕
440	Thorite, Norway	240	48	C	No	⊕
442	Ytrotantalite, Swaziland	122	78	C	†	⊕
443	Chromite, Gold Coast	71	33	C	†	⊕
410	Blank	8.9	2.2	B	Yes	⊕

* Chemical procedures used after irradiation: (A) no separation of molybdenum and technetium carried out after irradiation; (B) molybdenum and technetium separated by anion exchange after irradiation; molybdenum recovered by copper sulphide precipitation; (C) molybdenum and technetium separated by anion exchange after irradiation; molybdenum recovered by molybdenum sulphide precipitation.

IV 1 (ref. 32)

STARS SHOWING RESULTS OF s-PROCESS

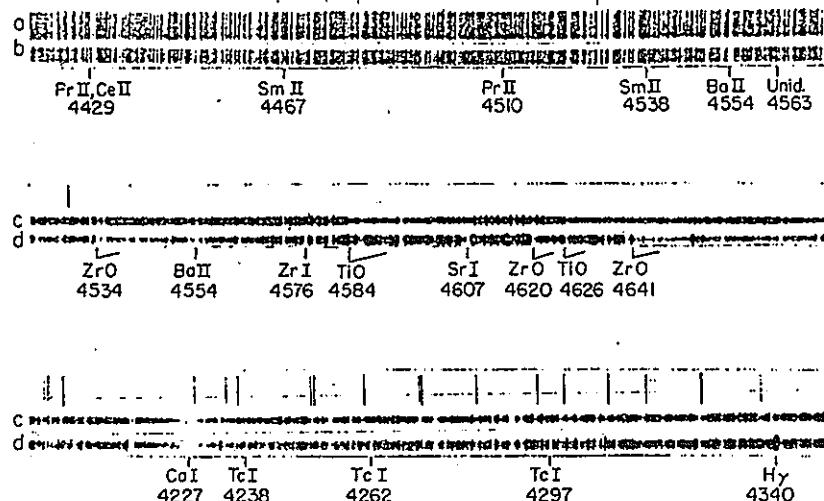
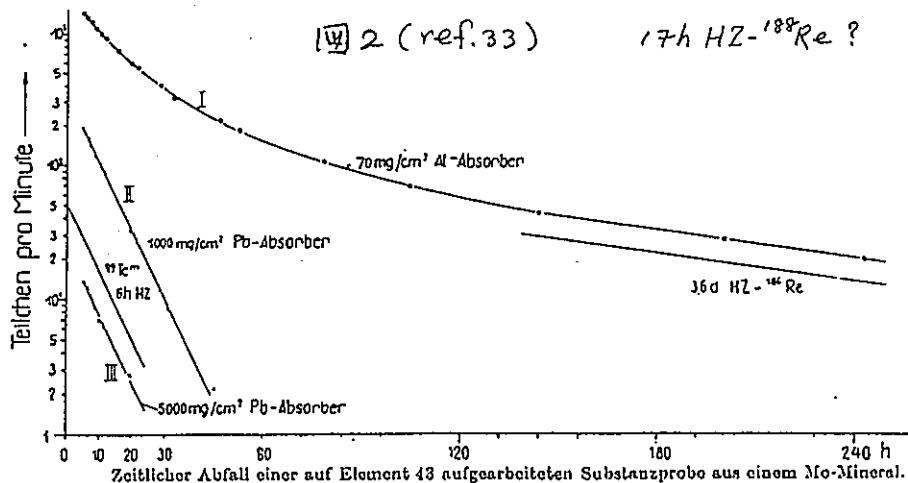


PLATE 3. Portions of the spectra of stars showing the results of the *s* process. Upper: (a) Normal G-type star, α Geminorum. (b) Ba II star, HD 46407, showing the strengthening of the lines due to the *s*-process elements barium and some rare earths. Middle: (c) M-type star, 56 Leonis, showing TiO bands at $\lambda\lambda$ 4584 and 4626. (d) S-type star, R Andromedae, showing ZrO bands which replace the TiO bands. Lines due to Sr I, Zr I, and Ba II are all strengthened. Lower: (c) Another spectral region of the M-type star, 56 Leonis; note that Tc I lines are weak or absent. (d) R Andromedae; note the strong lines of Tc I. The spectrum of R Andromedae was obtained by P. W. Merrill, and the upper two spectra by E. M. and G. R. Burbidge.

IV 2 (ref. 33)

17 h Hz - ^{188}Re ?



IV 3
(ref. 36)

Fig. 1
x 403
DECAY CURVE IN
140-KeV. CHANNEL

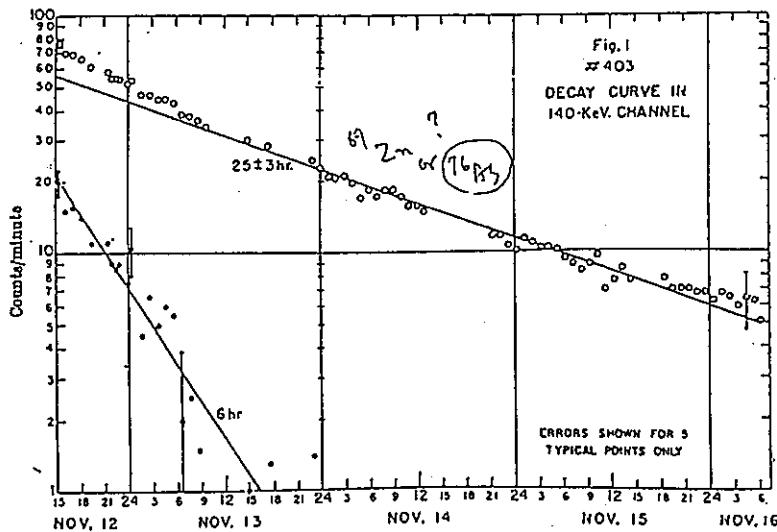


表3 (ref. 37)

TABLE I. Summary of neutron activation results.

Sample number	Mineral	Locality	Tc ⁹⁰ c/m (t) ^a	Tc corr. for yield	Mo ⁹⁰ c/m (t) ^b corr. ^c	Tc/Mo ratio	Conclu- sions
449	Blank		100		195	0.51	
468	Blank		510	921	940	0.98	
469	Blank		13.6		22.3	0.61	
451	Chromite	Montana	46.5		16.3	2.85	+
452	Chromite	Gold Coast	42		28.3	1.48	+
453	Chromite	Kenya	18.4		14.7	1.25	+
454	Chromite	S. Rhodesia and Sierra Leone	19.6		13.2	1.49	+
460	Merumite	British Guiana	25		25.3	0.99	(+)
461	Thort-veitite	Norway	23	44.3	27.9	1.59	+
462	Columbite	Bedong, Malaya	6.4		11.9	0.54	-
463	Columbite	Nigeria	16.1	22.7	16.2	1.40	+
466	Thort-veitite	Norway	11.4		14.3	0.80	(+)
467	Chromite	Montana	16.4		16.6	0.99	(+)
609	Columbite	Thal Nyen, Malaya	(6.2) ^d	14.4	20.1	0.72	-
610	Columbite	Sierra Leone	11.1	24.7	14.4	1.72	+

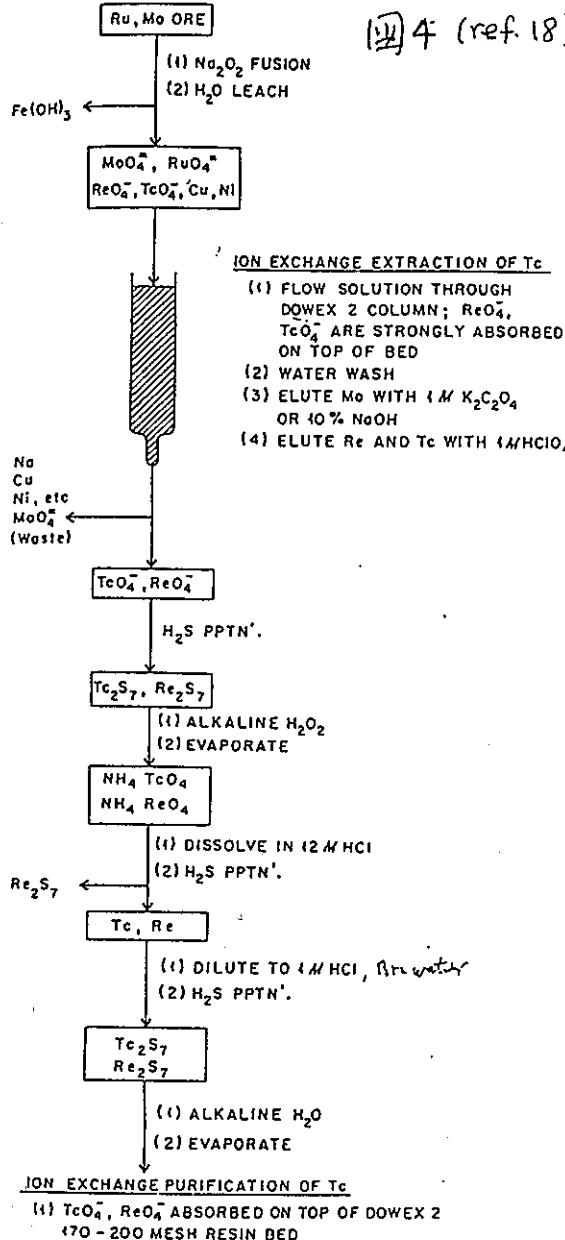
^a Counting rates given are extrapolated to time of separation (t).^b Counting rates listed under "Mo⁹⁰ c/m" actually refer to counting rate of Tc⁹⁰ daughter grown from Mo⁹⁰ up to time of separation, and include a correction for the chemical yield of Mo.^c Decay curve of No. 609 could not be satisfactorily resolved.

Fig. 5.—Outline of steps in the chemical extraction and concentration of technetium.

METHODS FOR THE DETECTION OF SMALL QUANTITIES OF TECHNETIUM

	Sensitivity, g.	Applicability
Spectrophotometric (u.v. ab-sorption)	10^{-4}	All Tc isotopes
Spectrochemical (Cu spark, Tc-I)	10^{-7}	All Tc isotopes
Polarographic	5×10^{-8}	All Tc isotopes
Mass spectrometric (isotope diln. using Tc ⁹⁸)	5×10^{-9}	Tc ^{97,98}
Neutron activation analysis	3×10^{-10}	Tc ⁹⁸
	2×10^{-11}	Tc ⁹⁸

表 5 (ref. 18) SEARCH FOR TECHNETIUM IN VARIOUS TERRESTRIAL MATERIALS

No.	Type of material	Wt. processed (g.)	% Tc recovered	Method of analysis for Tc	Technetium content of final concentrate	Technetium concentration in starting material	Rhenium concen. in starting material (p.p.m.)
16	MoS ₂ concentrate (Colorado)	1000	25	Spectrochemical	<10 ⁻⁷ g.	<1 × 10 ⁻¹⁰	20
..	Pure KReO ₄ (U.S.A.)	30	~40	Spectrochemical	<10 ⁻⁷	<8 × 10 ⁻⁹	..
..	Pure KReO ₄ ("")	25	50	Spectrochemical	<10 ⁻⁷	<8 × 10 ⁻⁹	..
4	MoS ₂ concentrate (Nevada)	100	67.5	Spectrochemical	<10 ⁻⁷	<1.5 × 10 ⁻⁹	1030
21	MoS ₂ concentrate (Arizona)	100	27.5	Spectrophotometric	<5 × 10 ⁻⁸	<1.8 × 10 ⁻⁹	152
21	MoS ₂ concentrate	250	No tracer	Spectrochemical	<10 ⁻⁷	152
21	MoS ₂ concentrate	250	55.9	Spectrochemical	<10 ⁻⁷	<7.6 × 10 ⁻¹⁰	152
..	Osmiridium concentrate	10	63.4	Spectrochemical	<10 ⁻⁷	<1.6 × 10 ⁻⁸	..
21	MoS ₂ concentrate	100	74.9	Spectrochemical	~6 × 10 ⁻⁶	6 × 10 ⁻¹⁰ Content	152
17	Flue dust (Arizona/Motorcycle)	10	79.3	Spectrochemical	<10 ⁻⁷	<1.3 × 10 ⁻⁸	3130
17	Flue dust	100	69	Spectrochemical	<10 ⁻⁷	<1.5 × 10 ⁻⁹	3130
23	MoS ₂ concentrate (Arizona)	18.1	No tracer	Activation	<10 ⁻⁷	150
4	MoS ₂ concentrate	100	76	Activation	~10 ⁻⁸	~1.3 × 10 ⁻¹⁰	1030
22	MoS ₂ concentrate (Arizona)	100	60.5	Spectrochemical	<10 ⁻⁷	<1.7 × 10 ⁻⁹ Re	297
..	Iron-nickel magnetite	1000	22.4	Spectrochemical	<10 ⁻⁷	<1.5 × 10 ⁻¹⁰	~2
8	MoS ₂ concentrate (Arizona)	1000	86	Mass spectrometric	<1 × 10 ⁻⁸	<4.6 × 10 ⁻¹¹	688
4	MoS ₂ concentrate	885	92	Activation	<10 ⁻⁷	<1.2 × 10 ⁻¹¹	1030
25	Ultratantalite (Swaziland)	100	68	Mass spectrometric	<5 × 10 ⁻⁸	<6.1 × 10 ⁻¹¹	
	(Alpenwitz)				<3.7 × 10 ⁻⁸	<5.4 × 10 ⁻¹¹	

表 6 (ref. 43)

^{99m}Tc IN PITCHBLENDEN

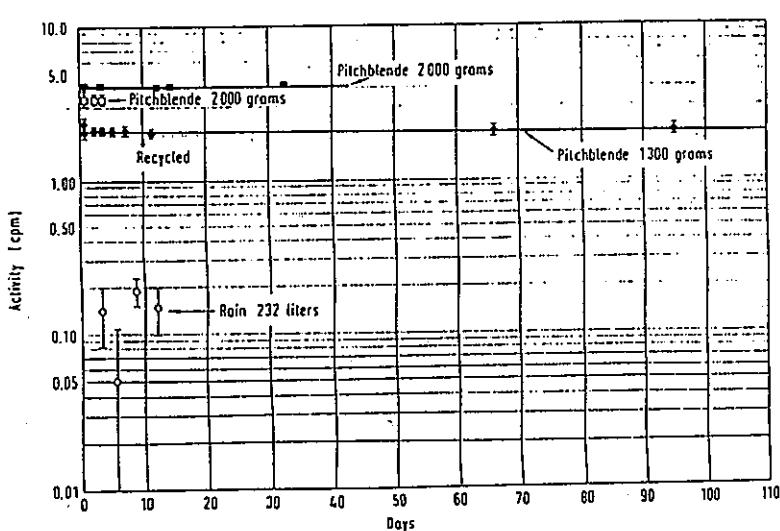
Sample no.	Observed activity (counts/min per kg ore)	^{99m} Tc content (10 ⁻¹² Curies per kg ore)	^{99m} Tc content (10 ⁻¹⁰ g ^{99m} Tc per kg ore)
1	1.8	4.4	2.5
2	1.7	4.3	2.5
3	2.1	5.4	3.1

表 7 (ref. 43)

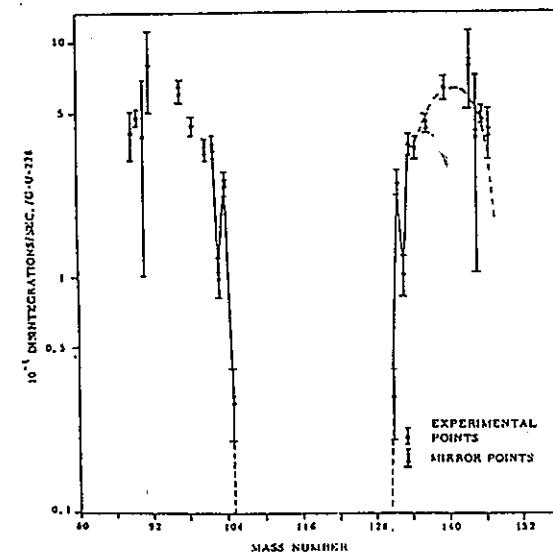
^{99m}Mo IN NONIRRADIATED URANIUM AND ^{99m}Tc IN PITCHBLINDE

Nuclide	Uranium sample	10 ⁻⁴ (Disintegrations per sec per g uranium)
^{99m} Mo	In nonirradiated natural uranium	4.4 ± 0.4
^{99m} Mo	In nonirradiated depleted uranium	4.4 ± 0.3
^{99m} Tc	In pitchblende	4 ± 1

图 6 (ref. 43)



Technetium activities isolated from pitchblende. (B.T. Kenna and P.K. Kuroda, J. Inorg. Nucl. Chem. 26:493 (1964))



Equilibrium ratios of the fission products/U-238 in non-irradiated natural and depleted uranium salts. (A value of 2 for the number of spontaneous fission neutrons emitted was used to plot the mirror points.)

表8-a
(ref. 50)

Solar neutrino experiments			
Target	Threshold (MeV)	Source(s)	Group(s)
^{37}Cl $\nu_e - e^-$	0.8 5-10	^8B , ^7Be , ^4B	Pennsylvania Kamiokande II LVD University of Sydney Canada/USA/England
^{97}Mo	$\times(0.4)$	$(\gamma\gamma)$, $^{7\text{Be}}$	Icarus
^{98}Mo	>2	^8B	LANL
^2H	~5	^8B	Canada/USA
^{40}Ar	~5	^8B	Icarus
^{81}Br	0.5	^8B , ^7Be	Pennsylvania and Tennessee
^{71}Ga	0.2	pp, ^7Be	GALLEX; USSR
^{115}In	0.1	pp	British; French
$^{11} \text{B}$	≤ 2	^8B	Bell Laboratories
^4He	< 0.1	pp	Brown University

表8-b
(ref. 51)

Reaction	E_ν^{\max} (MeV)	Flux (10^{10} $\text{cm}^{-2} \text{ sec}^{-1}$)
(1) $p + p \rightarrow ^2\text{H} + e^+ + \nu$	0.420	6.1
(2) $^1\text{N} \rightarrow ^1\text{C} + e^+ + \nu$	1.199	4.6×10^{-2}
(3) $^{15}\text{O} \rightarrow ^{15}\text{N} + e^+ + \nu$	1.732	3.7×10^{-2}
(4) $^8\text{B} \rightarrow ^8\text{Be} + e^+ + \nu$	14.02	5.85×10^{-4}
(5) $^7\text{Be} + e^- \rightarrow ^7\text{Li} + \nu$	0.862 (89.6 percent) 0.384 (10.4 percent)	4.1 $\times 10^{-1}$
(6) $p + e^- + p \rightarrow ^2\text{H} + \nu$	1.442	1.5×10^{-2}

表9 (ref. 54)

Suggested chemical searches for superheavy matter.

Superheavy material	Chemical behavior	Motivation for search
1. X^+e^- , ($^4\text{He}X^-$) e^-	H	Site of all X^+ ; large ^4He abundance
② $\text{Ru}X^-$	Tc	No stable Tc isotope
3. $\text{Sm}X^-$	Pm	No stable Pm isotope
4. $^{232}\text{Th}X^-$	Ac	No stable Ac isotope
5. $^{235,236,238}\text{U}X^-$	Pa	No stable Pa isotope
6. $^{244}\text{Pu}X^-$	Np	No stable Np isotope
7. $^{247}\text{Cm}X^-$	Am	No stable Am isotope
8. CX^-	B	B much scarcer than C
9. $\text{Ne}X^-$	F	F much scarcer than Ne in cosmic abundance
10. $\text{Fe}X^-$	Mn	Mn much scarcer than Fe
11. BX^-	Be	Be much scarcer than B
12. $\text{Ti}X^-$	Sc	Sc much scarcer than Ti
13. $\text{Pb}X^-$	Tl	Tl much scarcer than Pb
14. $\text{Cr}X^-$	V	V much scarcer than Cr
15. $\text{Be}X^-$	Li	$\text{Be}X^-$ copiously produced in $^4\text{He}X^- + ^4\text{He} \rightarrow ^8\text{Be}X^-$
16. $\text{Na}X^-$	Ne	Initial Ne lost from atmosphere

VI.3 テクネチウムの化学

RADIOISOTOPES, 33, 569~578 (1984)

総 説

テクネチウムの化学[†]

吉原賢二, 大森 健, 関根 勉

東北大学理学部化学科

980 仙台市荒巻字青葉

Key Words: technetium chemistry, preparation of technetium isotopes, syntheses of technetium complexes, recoil techniques for technetium chemistry, hot atom chemistry, recoil implantation

1. はしがき

テクネチウムは原子番号43、天然に安定同位体が存在しない元素である。周期表上マンガンやレニウムの同族体で、化学性が複雑であり発見に大変てまどった。1937年に Segre らによってモリブデンから重陽子衝撃によって人工的に作られ、確認されるまでにはいくつかの誤報があった。1908年東北大学の小川が43番元素を発見したと信じてニッポニウムという命名を行ったが追試がきかず、1925年有名な Noddack らがこの元素を発見したと報告し、マスリウムという名前を与えたがやはり誤りであった。

Segre らはカリフォルニア大学バークレーのサイクロトロンで $^{96}\text{Mo}(d, n) ^{97m}\text{Tc} \rightarrow ^{97}\text{Tc}$ の核反応により、半減期90.5日の ^{97m}Tc を作り、その化学的挙動を調べて新しい元素の生成を結論したのであった。

現在ではテクネチウムは ^{235}U の核分裂生成物の分離のさいに大量に得られる ^{99}Tc を用い、可秤量の実験も行われている。

放射薬品として現在最も多量に使われているのは ^{99m}Tc である。日本における使用量は年間 111 TBq (3000 Ci) を超え、放射薬品の王座を占めている。

テクネチウムは化学性が複雑で生体系にも親和性があるが、化学反応をコントロールしたり、生成物を同定したりすることがかなり困難な場合がある。放射薬品としての利用が先走り、基礎化学的研究が遅れているといわざるを得ない。テクネチウムの化学が難しいという言葉はしばしば耳にするが、だからといってテ

クネチウムの化学的基礎研究を放置してはならない。
本稿ではテクネチウム化学の現状を記すこととする。

2. 存在と核的性質

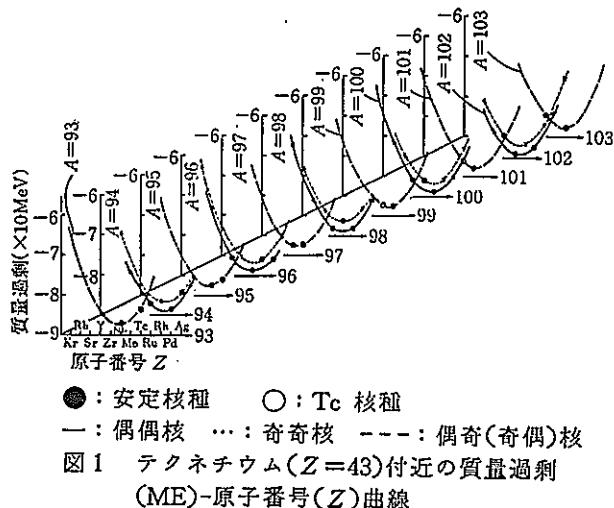
テクネチウムの同位体で最も半減期の長いものは ^{98}Tc (4.2×10^6 年) で、 ^{97}Tc (2.6×10^6 年) がこれについている。いずれも地球の年代 (4.6×10^9 年) よりもずっと短く、太古に存在していたとしても現在は消滅てしまっている。しかし、 ^{238}U の自発核分裂と ^{235}U の中性子捕獲による核分裂によって地球上にもウラン鉱のあるところにはわずかながら存在する。黒田らは 5.3 kg のピッチブレンドから $10^{-3} \mu\text{g}$ の ^{99}Tc を分離した。星のスペクトルを分析してテクネチウムの存在を確かめ、元素合成が比較的近頃でも行われているという報告もある。

テクネチウムが天然に存在しない理由はよく Mattauch の法則によって説明されている。これについてのより近代的で合理的な説明は図 1 に示す同重体の原子番号-質量過剰の関係から与えられる。テクネチウムのように原子番号が奇数の元素では偶数の質量の核種は奇奇核 (Z 奇 N 奇) であり、図に示すように奇奇核 (点線) は偶偶核 (実線) より不安定である。したがって、テクネチウムの奇奇核 (偶質量) が安定になることはまずないと考えられる。ところで奇の質量の曲線は奇偶核 (Z 奇 N 偶) にしても偶奇核 (Z 偶 N 奇) にしても 1 本の放物線であり、谷底に近い 1 つの核種しか安定になり得ない。天然同位体比をもつ核種はいずれもこの条件を満たしている。テクネチウムがエネルギー的に最も安定になる領域は質量数 97~101 であるが、この場合には隣に安定な ^{97}Mo , ^{99}Ru , ^{101}Ru があり、テクネチウムが安定になることは不可能である。このような次第でテクネチウムは天然に存在しない。

[†] Chemistry of Technetium. Kenji YOSHIHARA, Takashi OMORI and Tsutomu SEKINE: Department of Chemistry, Faculty of Science, Tohoku University, Aoba, Aramaki, Sendai-shi 980.

略号表

Hacac	アセチルアセトン
bpy	2, 2'-ジピリジン
Hbta	ベンゾイルトリフルオロアセトン
$n\text{-Bu}_4\text{N}^+$	テトラ- n -ブチルアンモニウムイオン
cyclam	1, 4, 8, 11-テトラアゾシクロテトラデカン
DMF	N, N -ジメチルホルムアミド
DMSO	ジメチルスルホキシド
DTPA:	ジエチレントリアミン五酢酸
H_2edt	1, 2-エタンジオール
H_4edta	N, N, N', N' -エチレンジアミン四酢酸
en	エチレンジアミン
H_3hedta	N -ヒドロキシエチルエチレンジアミン- N, N, N' -三酢酸
H_2Pc	フタロシアニン
phen	1, 10-フェナントロリン
PM_{2}Ph	ジメチルフェニルホスフィン
PEt_2Ph	ジエチルフェニルホスフィン
PPh_4^+	テトラフェニルホスホニウムイオン



在しないと結論づけられる。

3. 化学的性質・原子価

テクネチウムはマンガンおよびレニウムの同族体であるが、レニウムの方により多く類似性がある。原子価は-1価から7価まで存在し、化学性としてかなり複雑な様相を示す。7価が最も安定で過テクネチウム酸の形でしばしばお目にかかる。しかし、4価もこれについて安定に存在する。3価以下は酸化されやすく、5価や6価の化合物は不均化したり酸化されたりする。

表1にはテクネチウムの原子価と電子構造、代表的な化合物などを示しておく。テクネチウムの化学性の複雑さも、この元素の発見の遅れた重要な理由の一つ

表1 テクネチウムの原子価と化合物

原子価	電子構造	化合物
-1	d^8	$\text{NaTc}(\text{CO})_5$, $\text{HTc}(\text{CO})_5$
0	d^7	$\text{Tc}_2(\text{CO})_{10}$
1	d^6	$\text{K}_5\text{Tc}(\text{CN})_6$, $\text{Tc}(\text{CO})_4\text{X}_2$ $\text{Tc}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, $(\text{TcCO})_5\text{C}_5\text{H}_5$
2	d^5	$\text{Tc}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$
3	d^4	TcPO_4 , Tc-DTPA
4	d^3	TcO_2 , TcS_2 , TcO^{3+} , $\text{TcO}(\text{OH})^+$ K_2TcX_6 , $\text{Tc}\cdot\text{edta}$, $\text{Tc}(\text{SCN})^{2-}$
5	d^2	TcOX_3 , $n\text{-Bu}_4\text{NTcO}(\text{C}_2\text{O}_4\text{S}_2)_2$
6	d^1	TcF_6 , TcO_3 , $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2\text{TcO}_4$
7	d^0	Tc_2O_7 , Tc_2S_7 , KTcO_4 , $\text{K}_2[\text{TcH}_9]$

X^- : ハロゲン化物イオン

にあげられる。

4. テクネチウムの製造・分離

4.1 テクネチウムの製造

数多くのテクネチウム核種のうちで、ある程度の半減期をもちトレーサとして利用できる核種は表2にまとめたように限られている。製造する場合には、目的の核種により原子炉、利用できる加速器を、さらにそれに適したターゲット（ニオブ、モリブデン、ルテニウム）を選択しなければならない。

これらのなかで最もよく使用されているのは ^{99m}Tc であり、原子炉を利用して $^{98}\text{Mo}(n, \gamma)^{99}\text{Mo} \xrightarrow{\beta^-} {}^{99m}\text{Tc}$ 反応により得られる。しかも ^{99}Mo を製造すれば、放射平衡を待ってミルキングすることにより繰り返し使用できる利点がある。しかしその半減期は6時間で、トレーサ実験に使用するためにはやや短すぎる。一方錯塩化学の分野では、マクロ量の ^{99}Tc を用いての研究が1970年代後半より急速に発展してきた。これはテクネチウムの錯塩化学的興味の他に、とくにアメリカでは ^{99}Tc が安価(\$55/g Tc)に入手できるようになったことも一因となっている³⁾。37MBq(1mCi)の ^{99}Tc は約59mgに相当し、また β 放射体で γ 線を放出しないから、多量に取り扱う場合に発生する制動放射線に注意すれば、特別な装置を用いなくても十分安全に取り扱うことができる。

^{99m}Tc はトレーサとして使いやすい核的性質を持っているが、荷電粒子との核反応断面積がそれほど大きくないことおよび半減期が長いことから、トレーサとして必要な量の放射能を得ることはかなり困難である。伊藤ら⁴⁾はモリブデン金属はく(10×10×1mm)をターゲットとして $^{98}\text{Mo}(d, 2n)$ 反応により ^{99m}Tc を製造した。24MeV重陽子を20μAで3時間照射した

表2 テクネチウムの製造

核種	壊変形式	半減期	核反応	断面積*	文献
^{95m} Tc	EC, β^+ , IT	61 d	⁹⁶ Mo($p, 2n$)	0.396(20)	1
			⁹⁵ Mo($d, 2n$)**	0.154(12.7)	2
			⁹³ Nb($\alpha, 2n$)	0.127(27)	1
⁹⁵ Tc	EC	20.0 h	⁹⁶ Mo($p, 2n$)	1.11(21)	1
			⁹⁵ Mo($d, 2n$)**	0.66(12.7)	2
			⁹³ Nb($\alpha, 2n$)	1.48(27)	1
⁹⁶ Tc	EC	4.35 d	⁹⁶ Ru(γ, n) ⁹⁵ Ru $\xrightarrow{EC, \beta^+}$		
			⁹⁶ Ru(γ, p)		
			⁹⁵ Mo($d, 2n$)	0.67(12.7)	2
^{99m} Tc	IT	6.00 h	⁹³ Nb(α, n)	0.495(18)	1
			⁹⁸ Mo(n, γ) ⁹⁹ Mo $\xrightarrow{\beta^-}$		
			¹⁰⁰ Ru(γ, p)		
⁹⁹ Tc	β^-	2.14×10^5 y	fission		

* ()内の数字は断面積を与えるときの粒子エネルギー(MeV)

** (d, n) 反応も含む

表3 照射終了時における収率

元素	ターゲット		収率/MBq*			
	厚さ mg·cm ⁻²	E_α MeV	¹¹¹ In	⁹⁶ Tc**	⁹⁵ Tc	^{95m} Tc
Al	2.7	32.6	—	—	—	—
Ag	105.4	25.9	73.3	—	—	—
Al	2.7	19.2	—	—	—	—
Nb	8.6	18.2	—	2.7	7.8	0.041
Nb	8.6	16.7	—	2.7	2.1	<0.025
Nb	8.6	15.2	—	2.4	0.16	<0.012
Al	2.7	13.8	—	—	—	—

* 35 MeV α 粒子を 4.74 μ A で 123 分照射** ^{95m}Tc を完全に壊変させた後 ⁹⁵Tc の収率を求め、その値を照射終了時に外挿した値

後、短寿命核種を壊変させるために 3か月放置してからターゲットのモリブデンから分離してトレーサとして使用している。

無担体放射性同位体製造にサイクロトロンが用いられているが、マシンタイムおよび照射できるターゲット数が限られることが多い。われわれ⁶は、35 MeV α 粒子の照射により、¹⁰⁹Ag($\alpha, 2n$)¹¹¹In および⁹³Nb(α, n)⁹⁵Tc 反応を利用して、¹¹¹In と ⁹⁵Tc を同時に製造し、この問題を解決した。ターゲットの構成および収量を表3に示す。

4.2 テクネチウムの分離

テクネチウムの化学は本格的に始まってから日も浅く、系統的な分析化学的知見は乏しい。しかし他元素からの分離に限定すれば、化学形を最も整えやすく安

定な過テクネチウム酸としてから分離を行うのが常法であり、種々の方法が提案されている。ここではおもに過テクネチウム酸イオンの分離について記述する。

4.2.1 蒸留法
 TcO_4^- の蒸気圧は高いので酸溶液から蒸留できる⁸。過塩素酸、硫酸十重クロム酸系からは完全に回収できるが、塩酸、臭化水素酸、ヨウ化水素酸からは蒸留できない。過塩素酸溶液からの蒸留によりレニウムから分離できるが、ルテニウムも RuO_4 として蒸留される。硫酸溶液からはテクネチウムのみが蒸留されるが、その収率は60%である。酸化剤(Ce^{4+} , $Cr_2O_7^{2-}$ など)を加えると収率は高くなるが、同時に RuO_4 も蒸留されるようになる。

4.2.2 クロマトグラフィ

陰イオン交換法により ReO_4^- と TcO_4^- を分離することができる⁹。 TcO_4^- の分布係数は大きいので、溶離剤としては過塩素酸、チオシアン酸イオンが有効である。たとえば 0.25M 過塩素酸によります ReO_4^- が溶離され、引き続き TcO_4^- が溶離される。

MoO_4^{2-} との分離には、アルミナカラムが用いられている¹⁰。実際 ⁹⁵Mo/^{99m}Tc ジェネレータに用いられており、0.15M 塩化ナトリウム水溶液を流すだけで TcO_4^- は溶離できる。したがって、^{99m}Tc のミルキン

グに有効な方法である。また、この操作により TcO_4^- 以外のテクネチウム化学種はカラムに残り、 TcO_4^- に化学形をそろえることができる。このことはシリカゲル薄層クロマトグラフィでも同様である。展開剤としてアセトンを用いた場合、 $^{99m}\text{TcO}_4^-$ の R_f 値は 0.95～1.0 であるのに対し、 ^{99m}Tc のコロイドおよび還元種の R_f 値は 0 である⁸⁾。

4・2・3 溶媒抽出法

最も単純な系は、アルカリ性水溶液からメチルエチルケトンによる TcO_4^- の抽出である⁹⁾。硫酸リチウムを塩析剤として加えると分配比はさらに高くなる。この抽出法はかなり選択的であり、 ReO_4^- は妨害するが OH^- 、 CO_3^{2-} 、 MoO_4^{2-} 、 SeO_3^{2-} などの陰イオンの分配比は 0.001 以下と報告されている。

テトラフェニルアルソニウム (TPA) 塩としてクロロホルムに抽出する方法もよく用いられている^{10)～12)}。マクロ量の TcO_4^- は TPA・ TcO_4 の沈殿をつくる¹³⁾が、無担体状態ではクロロホルムに抽出される。抽出機構は次式のように表される。



X^- は Cl^- 、 NO_3^- などの陰イオンであり、下線は有機相を示す。これらの酸の分配比は $\text{HNO}_3 > \text{HBr} > \text{HCl} > \text{H}_2\text{SO}_4$ の順に小さくなっている¹¹⁾、したがって TcO_4^- は硝酸系より塩酸系から抽出されやすい。 TcO_4^- の分配比は TPA 濃度に比例するが、図 2 に見られるように硝酸イオンおよび塩化物イオンの濃度が高くなると減少する¹⁴⁾。塩酸系の場合には、TPA・ Cl^- が有機相中で重合する¹⁵⁾ために、 TcO_4^- の分配機構の解析は複雑になる。

過塩素酸イオンも TPA 沈殿をつくる¹⁶⁾。沈殿はクロロホルムには溶解しないから、過塩素酸塩を含む系では TcO_4^- を TPA によって溶媒抽出できない。しかし、無担体 TcO_4^- は TPA・ ClO_4^- に共沈することが見出された¹⁷⁾。この場合にも式(1)が成立する。ただし $\text{X}^- = \text{ClO}_4^-$ であり、下線は沈殿を意味する。したがって、 TcO_4^- の沈殿収率は、大過剰に存在する ClO_4^- と TPA の濃度比によって支配されることになる。

4・2・4 テクネチウム還元種の分離

過テクネチウム酸の塩酸還元挙動の研究に、ペーパークロマトグラフィが用いられた^{18), 19)}。 TcO_4^- に濃塩酸を加えると Tc(V) および Tc(IV) が生成する。これらの還元化学種を含む溶液を Whatman 3MM にスポットし、0.6M 塩酸で展開したときの R_f 値は、0.18(Tc(V))、0.68(Tc(IV)) および 0.87(Tc(IV)) と得られた。

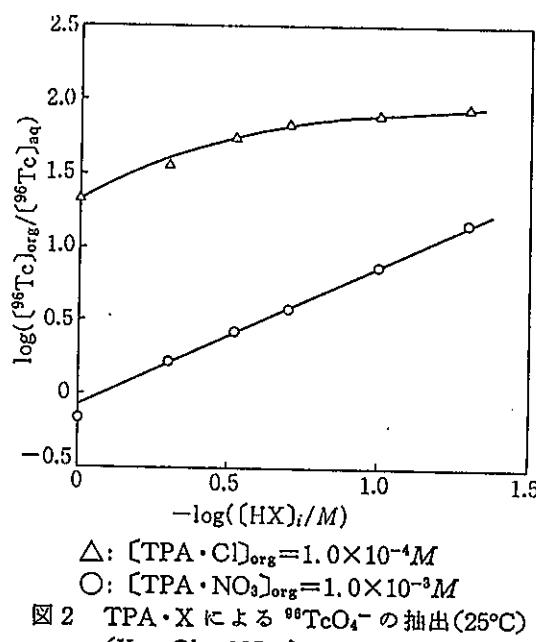


図 2 TPA・X による $^{99m}\text{TcO}_4^-$ の抽出 (25°C)
(X⁻=Cl⁻, NO₃⁻)

ヘキサクロロテクネチウム(IV)酸イオンは加水分解して、種々のクロロアクリアテクネチウム(IV)酸イオン ($\text{TCl}_n(\text{H}_2\text{O})_{6-n}^{(n-4)-}$) を生成するが、これらは陽イオン交換法により分離された²⁰⁾。

4・2・5 ターゲットからの分離と TcO_4^- の調製

テクネチウム化学を研究するにあたって、とくに無担体の状態ではまず過テクネチウム酸に化学形を整えてから目的化合物を合成する必要がある。ここでは α 粒子照射したニオブ金属はくから無担体 $^{99}\text{TcO}_4^-$ の調製法の例⁵⁾を述べる。

照射したニオブを 46% フッ化水素酸、濃硝酸に溶かした後、水酸化ナトリウムを加えてニオブを水酸化物として沈殿させる。この操作で ^{99}Tc は 85% 以上 TcO_4^- の形で存在している。水酸化ニオブを遠心分離、ろ別した後、ろ液を陰イオン交換樹脂柱 (Dowex 1-X8, 100～200 メッシュ, 8 mmφ×30 mm, OH⁻形) に通し TcO_4^- を吸着させる。0.1M 水酸化ナトリウム 10 ml でカラムを洗浄し、フッ化物イオンおよび TcO_4^- 以外の化学種を溶離する。硝酸イオンの存在が好ましくないときには、4M 水酸化ナトリウム 10 ml を流す必要がある。0.1M 過塩素酸で洗浄した後、2M 過塩素酸 6 ml で $^{99}\text{TcO}_4^-$ を溶離する。

5. テクネチウム錯体の合成と構造

核医学の分野では ^{99m}Tc 標識化合物がよく用いられており、これらは過テクネチウム酸を錯化剤共存下で SnCl_2 で還元して合成される²¹⁾。しかしこれらは無担体であり、すべて単離されその組成・構造が明らかに

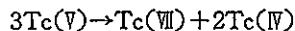
なっているとは限らない。ここでは^{99m}Tcを用いて合成・単離された錯体を中心に考察する。なおテクネチウム錯化合物についての詳細な知見は、最近発表された総説^{21, 22)}が参考になる。

テクネチウム錯体は、酸化数0～7すべてのものについて合成・単離されているが、酸化数7の錯体を除いて、過テクネチウム酸の還元過程が必然的に入ってくる。したがって合成法としては、^{99m}Tc標識薬品合成のときのように錯化剤共存下で還元・置換反応を同時に進行させる方法のほか、まずテクネチウムを還元してTc(IV)またはTc(V)錯体を合成し、これを出発物質として置換反応により目的錯体を合成する方法に大別できる。

5・1 置換反応による合成

まず過テクネチウム酸を還元して得られるTc(V)またはTc(IV)錯体を出発物質として合成する方法を述べる。TcO₄⁻の還元剤としては濃ハロゲン化水素酸がよく用いられる。この還元はきわめて速い、Tc(V)までの還元と引き続く、Tc(IV)への遅い還元の2段階で進行する。還元速度は、ハロゲン化水素酸の濃度、温度に著しく影響を受けるが、HI>HBr>HClの順に遅くなる。濃塩酸を用いた場合、0°CでもただちにTc(V)まで還元されるが、10M塩酸になると室温においても完全にTc(V)になるまで5日を要する²³⁾。7M塩酸では120日室温に放置しても、Tc(V)の収率は21.5%である¹⁹⁾。

Tc(V)からTc(IV)への還元は、濃塩酸中室温で75日放置しても59.3%のTc(V)が残っている。Tc(IV)の収率は29%でTc(III)の生成も認められた。これは



のような不均化反応が起こっているとして説明される¹⁸⁾。

このような2段階還元過程を利用して、Tc(V)およびTc(IV)化合物を合成し、それぞれテクネチウム錯体合成の出発物質として利用している。

5・1・1 (*n*-Bu₄N)[TcOX₄] (X⁻=Cl⁻, Br⁻, I⁻) の合成

濃塩酸12mlに0.64 mmolのNH₄TcO₄を含む水溶液(2ml)を加え10分攪拌する。75重量%の*n*-Bu₄NCl 4 mlを滴下すると緑色の沈殿(*n*-Bu₄N)[TcOCl₄]を生ずる。濃塩酸およびイソプロパノールで洗浄後真空乾燥する。ジクロロメタン-ヘキサンから再結晶できる(収率: 98%)²⁴⁾。

同様にして(*n*-Bu₄N)[TcOBr₄]および(*n*-Bu₄N)-

[TcOI₄]も合成できる²⁵⁾が、TcO₄⁻は48%臭化水素酸と反応して室温ではTc(IV)まで還元されてしまう。したがって還元操作は0°Cで行う必要がある。さらにヨウ化水素酸の場合には、イソプロパノール/ドライアイス浴中で還元しなければならない。

Tc(V)はd²構造で置換反応に対してはかなり活性であるから、TcOX₄⁻を用いれば比較的おだやかな条件でX⁻を置換することができる。このとき Tc=O結合は保存される。TcOX₄⁻はジクロロメタンおよびアセトンには溶解するが、DMF、アセトニトリルなどの溶媒とは反応する。また水が存在すると加水分解、不均化反応により分解し、TcO₂·xH₂OおよびTcO₄⁻になる。

5・1・2 TcOX₄⁻を出発物質として合成される錯体

(*n*-Bu₄N)[TcOX₄] (X⁻=Cl⁻, Br⁻)のエタノール溶液に塩酸を加え、さらに2,2'-ビピリジン-エタノール溶液を滴下すると5分以内にオレンジ色の沈殿TcOX₃(bpy)が生成する²⁶⁾。ここで塩酸を加えないと[TcOCl₂(OE)(bpy)]が沈殿する。TcOCl₃(phen)·H₂Oも合成されている²⁶⁾が、この場合にはTcO₄⁻を出発物質としており、TcOCl₄⁻からの合成は不成功に終っている。

(*n*-Bu₄N)[TcOCl₄]のメタノール溶液に水酸化ナトリウムを加えてpH 7.5にした後、エタンジオール水溶液、さらにTPA塩を加えると赤褐色のPh₄AsTcO₄(SCH₂CH₂S)₂が生成する。アセトン/水から再結晶する²⁷⁾。

テトラヒドロフラン中でTcOCl₄⁻とエチレンジアミンを反応させて[TcO₂(en)₂]Clが合成された²⁸⁾。この錯体はトランス-TcO₂⁺骨格を持っており、4原子の窒素が配位した八面体構造をとっている。Tc=O結合距離は174.6 pm(1.746 Å)であり、TcO³⁺骨格におけるTc=Oの結合距離165 pm(1.65 Å)²⁹⁾と比べるとかなり長くなっている。

TcOCl₄⁻からTcO³⁺ではなくトランス-TcO₂⁺骨格を有する錯体が合成される理由はまだよく分かっていないが、中心金属Tcの電荷中和が重要な役割を果たしているようである。陰イオン性の配位子、たとえばCl⁻または1,2-エタンジオールはTcO³⁺骨格を保つが、中性配位子であるエチレジアミンの場合には2つのオキソ配位子により中和が行われる。

TcOCl₄⁻を出発物質として合成された錯体のうちで興味あるものの一つとしてEDTA錯体がある³⁰⁾。無水DMSO中でTcOCl₄⁻とH₄edtaと反応させ、Ba塩として単離された。その組成式はBa[Tc(O)edta]₂と

表され、EDTAは6座配位子として7配位Tcに結合し、ひずんだ五角双錐型構造をとる。Tc=OはEDTAのN-C-C-Nの中点に対してトランスに位置している。

このようにTc(V)錯体は置換活性なd²構造を反映して、配位子により5, 6および7配位錯体を形成する²⁹⁾。

5・1・3 TcX₆²⁻を出発物質として合成された錯体

ヘキサクロロテクネチウム(IV)酸イオンはTcO₄⁻を加温しながら濃塩酸で還元すると得られ³⁰⁾、K₂TcCl₆³¹⁾、(NH₄)₂TcCl₆³²⁾およびH₂TcCl₆·9H₂O³³⁾の構造解析が行われている。いずれも八面体構造である。この錯体はTcO₄⁻を塩酸溶液中Zn, SnCl₂またはKIを還元剤として用いて生成する³⁴⁾。塩化物の色は黄色であるが、臭化物では暗赤色、ヨウ化物では黒色に変化する。

八面体Tc(IV)錯体はd³構造であり、置換不活性である。したがってTcX₆²⁻を出発物質として錯体合成を行う場合には、加熱・還流などの操作が要求される。またTcI₆²⁻を用いれば反応は速く進行するが、TcCl₆²⁻の場合には遅い。

(NH₄)₂TcCl₆をアセチルアセトン中で8時間還流した後、混合物を冷却すれば褐色のTcCl₂(acac)₂が得られる³⁵⁾。アセチルアセトンを大過剰に加えてもTc(acac)₄の生成は認められない。IRスペクトルからCl-Tc-Clはシスの位置に配位していることが分かった。同様の錯体はレニウムについて報告されており、トランス-およびシス-ReCl₂(acac)₂がそれぞれ合成されている³⁶⁾。しかしテクネチウム錯体に関しては、まだトランスクレードは単離されていない。TcX₂(acac)₂(X⁻=Cl⁻, Br⁻)はクロロホルム、ジクロロメタンには少し溶ける。固体、溶液ともに安定である。実際TcCl₂(acac)₂のクロロホルム溶液を4M過塩素酸または塩酸と40時間振りまぜても分解は認められない。しかし、水酸化ナトリウム水溶液と振りまぜると分解する³⁷⁾。図3に示すように、分解速度は水酸化物イオン濃度に依存している。

同じ合成法を用いても、PPh₄Cl⁻を加えると赤色のPPh₄[TcCl₄(acac)]の結晶が得られる³⁸⁾。出発物質を(PPh₄)₂TcCl₆としても同じ結果である。

ハロゲン化物イオンすべてを置換した錯体の例として[Tc(NCS)₆]³⁻が挙げられる³⁹⁾。(NH₄)₂TcBr₆とNH₄SCNをメタノール中で24時間還流した後、Sephadex LH-20カラムに通す。溶離液としてメタノールを流すと、黄色、つづいて紫色のバンドが現れる。紫色

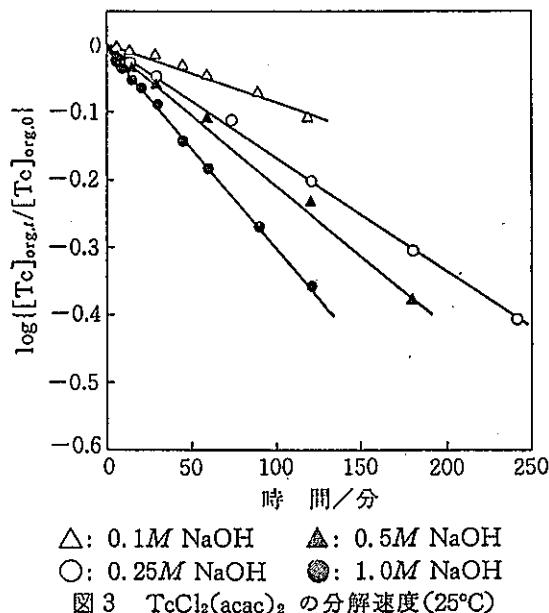


図3 TcCl₂(acac)₂の分解速度(25°C)

のバンドのフラクションを集めて濃縮すると(NH₄)₂[Tc(NCS)₆]が得られる。(NH₄)₂TcCl₆を用いると36時間還流しなければならない。収率は約70%である。

還流操作を窒素気流中で行った後、ヒドラジンを加えると溶液の色は紫色から黄色に変化する。混合物を窒素気流中でろ過し、ろ液にn-Bu₄NClO₄を加えると(n-Bu₄N)₂[Tc(NCS)₆]が析出する。

チオシアソ酸イオンでTcO₄⁻を還元して得られる赤色錯体は、513 nmの吸光度を測定してテクネチウムの定量に用いられ³⁹⁾、Tc(NCS)₆²⁻と考えられていた。しかし同様にNH₄TcO₄を硫酸溶液中で還元しイソチオシアソ酸錯体をつくり、さらにセリウム(IV)で処理するとTc(NCS)₆²⁻が得されることから500 nmに吸収極大をもつ錯体はTc(IV)であり



のように可逆的一電子酸化還元対が提案されている³⁸⁾。いずれの錯体とも、イソチオシアソ酸イオンは八面体構造をとるようにテクネチウムに配位している。

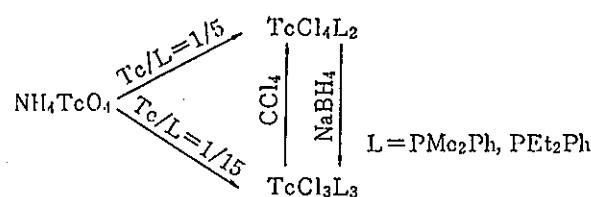
5・2 還元/置換反応による合成

テクネチウム錯体の合成において、TcO₄⁻を用いる方法は1980年に始められたばかりであり、また、TcX₆²⁻からはその置換不活性のために限界がある。したがって、これまでに合成されたテクネチウム錯体の大半は、TcO₄⁻から錯化剤、還元剤共存下で合成されたものである。とくに酸化数3以下の錯体は、その酸化数をもつ適当な出発物質が見出されていないため、直接還元するか、一度Tc(IV)錯体を合成した後、還元するか、または還元/置換反応によって目的錯体が合

成されている。後者の例としては $Tc(acac)_3$ の合成³⁵⁾ が挙げられる。

還元剤としては、上述した濃ハロゲン化水素酸、塩化第一スズの他にアスコルビン酸⁴⁰⁾、ヒドラジン⁴¹⁾、ホスフィン酸⁴²⁾、亜ジチオノ酸²⁷⁾、テトラヒドロホウ酸(1-)塩¹³⁾などが用いられている。

還元して直接合成する場合には、いくつかの酸化状態のテクネチウム錯体が同時に合成されたり、反応条件によって異なる錯体が生成することがある。テクネチウムと配位子の濃度を変えることによって生成物が異なる例⁴³⁾が次式で示されている。



最近還元剤として亜ジチオノ酸塩が注目されている。これを用いて $Tc(V)$ 錯体として $[trans-TcO_2-(cyclam)_2]^{+44)}$ および $[TcO(edta)_2]^{-40}$, $Tc(III)$ 錯体は $Tc(acac)_3$ ³³⁾, さらに $Tc(I)$ 錯体として $[Tc(CNC(CH_3)_6]PF_6$, $[Tc(CNC_6H_{11})_6]PF_6$, $[Tc(CNCH_3)_6]PF_6$ などが合成されている⁴⁷⁾。しかし過レニウム酸は亜ジチオノ酸塩により還元されない。

5・3 興味ある構造の錯体

上述した合成過程以外にもいくつかの興味ある錯体が合成されている。 $K_2[TcH_6]$ ⁴⁸⁾ は 3 つの水素平面および残りの 6 個の水素からなる三角柱のそれぞれの中心にテクネチウムが位置する特異的な構造をもつている⁴⁹⁾。また、ベンゼンとの π 錯体として $[Tc(C_6H_6)_2]^+$ は Baumgärtner らにより $[^{99m}Mo(C_6H_6)_2]$ の β^- 壊変を利用してつくられ⁵⁰⁾、その後 $[Tc(C_6H_6)_2]PF_6$ が合成された⁵¹⁾。

複核錯体としては、 $Tc-Tc$ 結合を有するものとして $(NH_4)_3[Tc_2Cl_8] \cdot 2H_2O$ ⁵²⁾ が合成されている。また、 $HTcO_4$ を $NaHSO_3$ で還元して $(H_2edta) Tc^{\text{V}}(\mu-O)_2 Tc^{\text{V}} \cdot (H_2edta) \cdot 5H_2O$ の合成⁵³⁾ に成功しているが、その構造、結合様式に興味が持たれている。

テクネチウム錯体化学の研究は近年発展してきたばかりであり、主目的が合成およびその構造解析におかれている。しかし各酸化状態における錯体の反応性についても、その電子構造との関連から周期表中でもテクネチウムは重要な位置にあり、今後はこの方面的研究も必要になるであろう。また、このような研究は

^{99m}Tc 標識薬品合成法を発展させるうえでも不可欠と考えられる。

6. Tc のホットアトム化学と化合物合成

ホットアトム効果を利用して新化合物を合成した例がテクネチウムの場合にはいくつか知られている。たとえば前述の Baumgärtner らは、 $^{99m}Tc(C_6H_6)_2^+$ を以下のような放射化学的合成法により合成した⁵⁰⁾。

$Mo(C_6H_6)_2 \xrightarrow{n,\gamma} ^{99}Mo(C_6H_6)_2 \xrightarrow{\beta^-} ^{99m}Tc(C_6H_6)_2^+$ すなわち、 $Mo(C_6H_6)_2$ を原子炉で熱中性子照射し、 $^{99}Mo(C_6H_6)_2$ を昇華により得、 ^{99m}Tc を成長させ、ベンゼンに溶解後、抽出操作を行い水相に移った $^{99m}Tc(C_6H_6)_2^+$ を同定している。これは、回りの状態を変えることなく中心金属だけを壊変によって変化させるという方法に基づいた合成である。また、彼らは $C_5H_5^{99m}Tc(CO)_3$ の合成にも同じ壊変を利用した⁵⁴⁾。

著者らは、テクネチウムが種々の酸化数をもつことに着目し、いくつかのアセチルアセトン錯体を合成、性質の比較を行った。まず、 $Ru(acac)_3$ の (γ, p) 反応を利用して、中心金属置換反応、および熱による再結合反応により、 $^{99m}Tc(acac)_3$ を合成した⁵⁵⁾。また比較のため、 $MoO_2(acac)_2$ を熱中性子照射後、 $^{99}Mo \xrightarrow{\beta^-} ^{99m}Tc$ の壊変系で $^{99m}TcO_2(acac)_2$ を得た⁵⁶⁾。この 2 つの錯体の昇華挙動を比較すると、前者がほとんど定量的な昇華収率を与えるのに対し、後者ではほぼ半分の錯体しか同条件下においては昇華せず、熱的な安定性がまったく異なるという結果を得た。なお、後者の場合には親核種の ^{99}Mo が存在し、 ^{99m}Tc が逐次生成てくるため、その量を無視できるような繰り返し昇華により収率を決定している。温度勾配のかかった電気炉中での昇華挙動を図 4 に示すが、(a) では $^{99m}TcO_2(acac)_2$ の分解の傾向が見られ、(b) では $Tc(acac)_3$ は熱的に安定である。(c) は、 $Mo(d, xn)Tc$ 反応で $Co(acac)_2 \cdot 2H_2O$ 中に Tc をインプランテーションした場合の結果を示してある。 $^{99}MoO_2(acac)_2$ の場合、 $^{99}Mo-^{99m}Tc$ の平衡が成立している系で昇華を行うと 20~30% の昇華収率しか与えず、繰り返し昇華による収率を考え合わせると、壊変により約 50% の分子が壊れているということが分かった。

$^{99}Mo-^{99m}Tc$ の壊変系では、de Jong と Wiles が、 $Mo(CO)_6$, $[C_6H_5Mo(CO)_5]_2$ を用いてその壊変生成物の分布について詳しく検討している^{57), 58)}。 $Mo(CO)_6$ を用いた実験では、 $^{99}Mo(CO)_6$ を精製後、放射平衡を達成させ、IMn(CO)₅ を含む石油エーテル溶液、あるいはテトラヒドロフラン溶液に溶かし、つぎのような

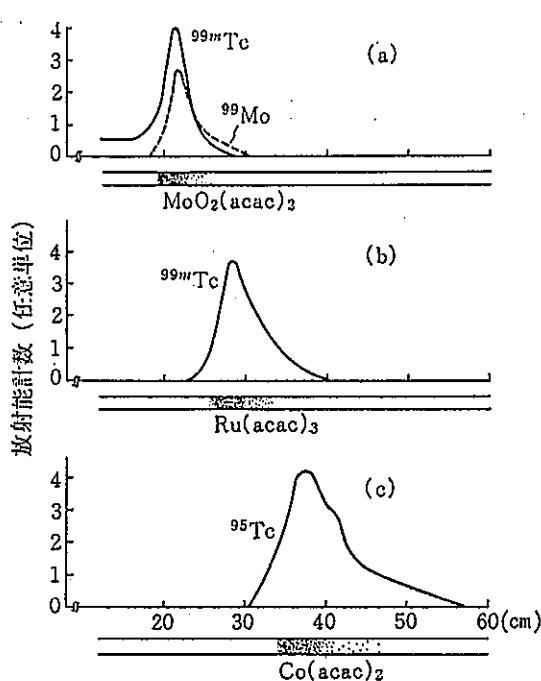


図4 温度勾配付電気炉中でのTcアセチルアセトン錯体の昇華クロマトグラム (a) $TcO_2 \cdot (acac)_2$, (b) $Tc(acac)_3$, (c) $Tc(acac)_2$ の生成

反応

$\cdot Tc(CO)_5 + IMn(CO)_5 \rightleftharpoons ITc(CO)_5 + \cdot Mn(CO)_5$ を利用してベンタカルボニルテクネチウムラジカルの生成を認めた。また、試料を溶媒に溶解した後、時間を遅らせて $IMn(CO)_5$ を加えると、 $ITc(CO)_5$ の量の減少が見出され、ラジカルが比較的安定に存在していることも確認された。 $Tc(CO)_5$ は Nefedov らによって合成された⁵⁹⁾が、 $^{99}Mo(CO)_5$ β^- 壊変効果は武藤らによっても調べられており、やはり、 $Tc(CO)_5$ ラジカルの存在が確認されている⁶⁰⁾。

$[C_5H_5Mo(CO)_5]_2$ を用いた系でも同ラジカルの生成は認められたが、その量は 2.8% と少なく、74.4% が親と同形の $C_5H_5Tc(CO)_5$ として認められた。de Jong らは ^{99}Mo の β^- 壊変による反跳エネルギー分布と比較し、壊変後も親化合物と同じ化学形をとるために、その反跳エネルギーが 10 eV 以内でなければならぬと結論した。

また、 $^{99}MoOPc$ を用いての壊変効果も研究されており、この場合にはほとんどの ^{99m}Tc がフタロシアニン錯体中に見出されている⁶¹⁾。

同壊変系を用いた実験で液相を取り扱ったものも報告されている。Ferradini ら⁶²⁾は、2N H_2SO_4 溶液に ^{99}Mo で標識したモリブデン酸アンモニウムを溶解し、時間を追ってテトラフェニルアルソニウムクロロホ

ルム溶液に TcO_4^- を抽出した。時間の経過とともに抽出される ^{99m}Tc は増加し、溶液中で ^{99}Mo から生成する ^{99m}Tc はほとんど $^{99m}TcO_4^-$ の形をとっているとした。

Cifka ら⁶³⁾は、 ^{99}Mo を吸着させたアルミナをアンプルに封入し、脱ガスしたサンプルとそうでないものの比較を行っているが、溶離される ^{99m}Tc の量はどちらの場合も 90% 程度を与える。TcO₄⁻への酸化は β^- 壊変に伴って放出された電離放射線による二次的な反応の影響ではないとしている。

$^{99}Mo-^{99m}Tc$ 壊変系以外では、 $^{95m}Tc(61d) \xrightarrow{IT} ^{95}Tc(20h)$ を取り扱った Ianovici らの報告がある^{64)~67)}。 ^{95m}Tc は、その IT 壊変のさいの内部転換係数の値が非常に大きく、壊変効果がかなり期待できる系である。彼らの扱っている化合物は過テクネチウム酸塩、ヘキサハロゲノテクネチウム化合物であるが、 ^{95m}Tc をマクロ量の ^{99}Tc に混入させ化合物を合成することで後の化学操作における収率をチェックしている。

$(NH_4)_2TcCl_6$, K_2TcCl_6 の固相系においては、リテンション値が 80% 程度を与えるのに対し、液相系においてはリテンション値が激減し、ほとんどの壊変原子が「中性の化学種」、「陽イオン種」、「 $TcCl_6(H_2O)^-$ 」「 TcO_4^- 」に分布することを電気泳動によって明らかにした。 K_2TcF_6 においても同様の傾向を与える結果が得られたが、この場合、溶液系で与えられる主たる化学種は $TcF_6(H_2O)^-$ で、ほぼ 80% の収率を示した。溶液系における結果から、壊変時に放出されるオージェ電子により誘発される二次的な反応の存在が示唆されている。

7. テクネチウムの反跳インプランテーション反応

吉原ら⁶⁸⁾はモリブデン金属粉末と CuPc を機械的に混合し、重陽子照射を行い、 $Mo(d, xn)Tc$ 反応で生成するテクネチウムを反跳インプランテーションして、テクネチウムフタロシアニン錯体を得た。

3 個のテクネチウムの β^- ジケトン錯体についての合成も記しておく価値があろう。 $Tc(bta)_3$ 錯体は、反跳インプランテーションによってはじめて合成された⁶⁹⁾。すなわち、ルテニウム金属と $Fe(bta)_3$ の混合物を制動放射線で照射し、 $^{100}Ru(\gamma, p)^{99m}Tc$ 反応で ^{99m}Tc を $Fe(bta)_3$ 中にインプランテーションする。昇華クロマトグラフ、および薄層クロマトグラフでテクネチウム錯体の生成を確認した。

モリブデン金属粉末とインジウムの heda 錯体を混

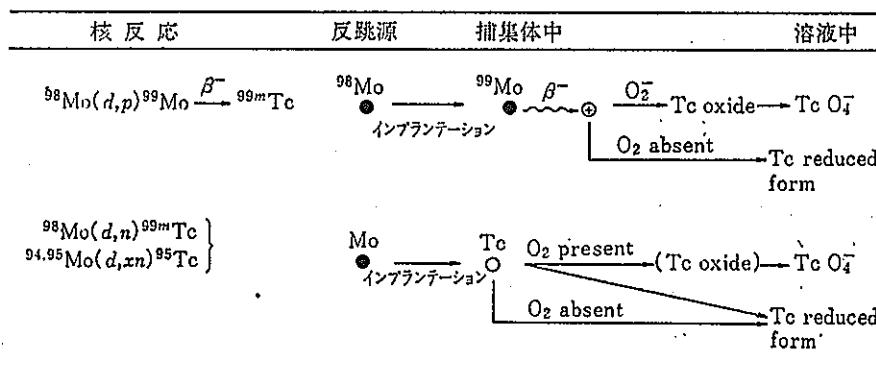


図 5 反跳インプランテーション後の Tc の反応スキム

合し、これに重陽子照射すると、 $\text{Mo}(d, xn)$ 反応により生成する ^{99m}Tc , ^{96}Tc , ^{95}Tc 等の核種がインプランテーションされる。中心金属の In が置換されれば水溶性の中性錯体の生成が認められるはずである。照射試料を溶解した後、陽イオン交換と陰イオン交換カラムを通して、通過液をさらに薄層クロマトグラフィにかけ In·hedta 錯体とテクネチウムの放射能の挙動の類似性により、Tc·hedta 錯体の生成を確かめた⁷⁰。

さて今まででは、中心金属を反跳原子が置換して生成した化学種について並べたが、実際、インプランテーションされた反跳原子がよい収率で中心金属を置換することは少なく、それらはおもに格子間に存在していると思われる。これらは、化学操作を行うさいには水溶性のイオンとして検出される可能性がある。これらについての実験として^{71,72}、モリブデン金属粉末と $\text{Cr}(\text{acac})_3$ を混ぜ、重陽子照射を行い、 ^{99m}Tc , ^{95}Tc , ^{96}Tc 等を $\text{Cr}(\text{acac})_3$ 中にインプランテーションした。照射した試料をベンゼンに溶解後、金属粉末を除去し、pH 3 HClO_4 水溶液と抽出操作を行い、水相を Sephadex C-25 陽イオン交換カラムにかけ、異なる陽イオン濃度の溶離液で順次溶離を行った。その結果、水相には 2 種の成分が存在していることが分かった。1 つは TcO_4^- でもう 1 つは +1 のチャージをもっており、多分 $\text{Tc}(\text{IV})\text{O(OH)}^+$ ではないかと思われる。これらは固体に打ち込まれた直後の状態では少し違った化学形であろう。 β^- 壊変により生成した Tc は著しく TcO_4^- になる割合が高いことが分かった。

図 5 には、この系において考えられる反応機構を示した。 ^{98}Mo から β^- 壊変した ^{99m}Tc は正電荷を帯び、酸素（固体中では負電荷）と引き合い、酸化が進むと考えられる。

また、テトラフェニルボルフィリンに Mo 金属粉末を混ぜ、重陽子照射を行った場合においても、 ^{99m}Tc の挙動に異常が見出されている⁷³。

文 献

- 1) 村上悠紀雄, 他: 「放射線データブック」, 地人書館 (1982)
- 2) Randa, Z. and Svoboda, K.: *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 38, 2289 (1976)
- 3) Deutsch, E., et al.: *Progress in Inorg. Chem.*, 30, 75 (1983)
- 4) Ito, K. and Kanno, T.: *CYRIC Ann. Report*, 115 (1981)
- 5) Omori, T., et al.: *J. Radioanal. Chem.*, 82, 61 (1984)
- 6) Boyd, G.E., et al.: *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 809 (1960)
- 7) Boyd, G.E. and Larson, Q.V.: *J. Phys. Chem.*, 60, 707 (1956)
- 8) Ikeda, I., et al.: *Int. J. Appl. Radiat. Isotopes*, 27, 681 (1976)
- 9) Kotegov, K.V., et al.: *Adv. Inorg. Radiochem.*, 11, 2 (1968)
- 10) Tribalat, S. and Beydon, J.: *Anal. Chim. Acta*, 8, 22 (1953)
- 11) Souka, N. and Ali, A.S.: *J. Radioanal. Chem.*, 26, 271 (1975)
- 12) Singh, R.N., et al.: *Radiochim. Acta*, 26, 197 (1979)
- 13) Tribalat, S. and Beydon, J.: *Anal. Chim. Acta*, 6, 96 (1952)
- 14) Omori, T., et al.: *CYRIC Ann. Report*, 119 (1981)
- 15) Fok, J.S., et al.: *Anal. Chim. Acta*, 48, 243 (1969)
- 16) 大久保悌二, 他: 日化, 89, 106 (1968)
- 17) Omori, T., et al.: *J. Radioanal. Chem.*, 82, 71 (1984)
- 18) Shukla, S.K.: *Ric. Sci.*, 36, 725 (1966)
- 19) Shukla, S.K.: *Chromatographia*, 4, 337 (1971)
- 20) Kanchiku, Y.: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 42, 2831 (1969)
- 21) Eckelman, W.C. and Levenson, S.M.: *Int. J. Appl. Radiat. Isotopes*, 28, 67 (1977)
- 22) Schwochau, K.: *Radiochim. Acta*, 32, 139

- (1983)
- 23) Ossicini, L. and Baglano, G.: *Ric. Sci.*, 36, 348 (1966)
- 24) Cotton, F.A., et al.: *Inorg. Chem.*, 18, 3024 (1979)
- 25) Thomas, W., et al.: *ibid.*, 19, 2840 (1980)
- 26) Davison, A., et al.: *ibid.*, 20, 4300 (1981)
- 27) Davison, A., et al.: *ibid.*, 19, 1988 (1980)
- 28) Kastner, M.E., et al.: *ibid.*, 21, 2037 (1982)
- 29) Bandoli, G., et al.: *Coord. Chem. Rev.*, 44, 191 (1982)
- 30) Preetz, W. and Peters, G.: *Z. Naturforsch.*, 35B, 1355 (1980)
- 31) Elder, M. et al.: *J. Chem. Soc.*, 1423 (1967)
- 32) Elder, R.C., et al.: *Acta Cryst.*, B35, 136 (1979)
- 33) Koz'min, P.A. and Novitskaya, G.N.: *Koord. Chim.*, 1, 473 (1975)
- 34) Dalziel, J., et al.: *J. Chem. Soc.*, 4012 (1958)
- 35) Mazzi, U., et al.: *Trans. Met. Chem.*, 4, 151 (1979)
- 36) Courier, W.D., et al.: *Can. J. Chem.*, 50, 1798 (1972)
- 37) 山田容子, 他: 未発表データ
- 38) Trop, H.S., et al.: *Inorg. Chem.*, 19, 1105 (1980)
- 39) Crouthamel, C.E.: *Anal. Chem.*, 29, 1756 (1957)
- 40) Yokoyama, A., et al.: *Int. J. Appl. Radiat. Isotopes*, 26, 291 (1975)
- 41) Gorski, B. and Koch, H.: *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 32, 3831 (1970)
- 42) Schwochau, K., et al.: *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, 13, 77 (1977)
- 43) Okamoto, T., et al.: *Radiochem. Radioanal. Lett.*, 85, 245 (1984)
- 44) Mazzi, U., et al.: *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 20, 2386 (1981)
- 45) Zuckman, S.A., et al.: *Inorg. Chem.*, 20, 2386 (1981)
- 46) Jones, A.G., et al.: *J. Nucl. Med.*, 21, 279 (1980)
- 47) Abrams, M.J., et al.: *Inorg. Chem.*, 22, 2798 (1983)
- 48) Ginsberg, A.P.: *ibid.*, 3, 567 (1964)
- 49) Basch, H. and Ginsberg, A.P.: *J. Phys. Chem.*, 73, 854 (1969)
- 50) Baumgärtner, F., et al.: *Chem. Ber.*, 94, 2198 (1961)
- 51) Palm, C., et al.: *Tetrahedron Lett.*, 6, 253 (1962)
- 52) Cotton, F.A. and Pedersen, E.: *Inorg. Chem.*, 14, 383 (1975)
- 53) Burgi, H.B., et al.: *ibid.*, 20, 3829 (1981)
- 54) Baumgärtner, F., et al.: *Naturwiss.*, 49, 156 (1962)
- 55) Yoshihara, K., et al.: *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 43, 639 (1981)
- 56) Sekine, T. and Yoshihara, K.: *Radiochim. Acta*, 29, 139 (1981)
- 57) de Jong, I.G. and Wiles, D.R.: *Inorg. Chem.*, 12, 2519 (1973)
- 58) de Jong, I.G. and Wiles, D.R.: *ibid.*, 15, 2588 (1976)
- 59) Nefedov, V.D. and Toropova, M.A.: *Zhur. Neorg. Khim.*, 3, 231 (1958)
- 60) Muto, T. and Ebihara, H.: *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 43, 2617 (1981)
- 61) Yoshihara, K., et al.: *Radiochem. Radioanal. Lett.*, 56, 349 (1983)
- 62) Ferradini, C., et al.: *Radiochim. Acta*, 12, 1 (1969)
- 63) Cifka, J. and Vesely, P.: *ibid.*, 16, 30 (1971)
- 64) Ianovici, E., et al.: *ibid.*, 26, 141 (1979)
- 65) Ianovici, E., et al.: *ibid.*, 28, 23 (1981)
- 66) Ianovici, E., et al.: *ibid.*, 29, 79 (1981)
- 67) Ianovici, E., et al.: *ibid.*, 31, 79 (1982)
- 68) Yoshihara, K., et al.: *ibid.*, 21, 96 (1974)
- 69) Yoshihara, K., et al.: *ibid.*, 30, 25 (1982)
- 70) Yoshihara, K., et al.: *ibid.*, 29, 131 (1981)
- 71) Sekine, T. and Yoshihara, K.: *Radiochem. Radioanal. Lett.*, 52, 349 (1982)
- 72) Sekine, T. and Yoshihara, K.: *Radiochim. Acta*, 33, 87 (1983)
- 73) Arakawa, M., et al.: *Radiochem. Radioanal. Lett.*, 52, 359 (1982)

VI.4 テクネチウムの挙動

総 説

テクネチウムの挙動 —その今日的意義と基礎的物性と化学性—†

吉原賢二, 大森 勲

東北大学理学部化学科 980 仙台市荒巻字青葉

Key Words: up-to-date technetium research, technetium physicochemical properties, technetium-99 coordination chemistry

1. はしがき

テクネチウムに対する関心は世界的に高まりつつある。本年はテクネチウムが発見されて52年、⁹⁹Tcが発見されてから50年に当たる。この9月にはテクネチウムの化学と放射薬品学に関する第3回の国際シンポジウムがイタリーで開催される。また12月には環太平洋化学会議の第3回目がホノルルで開催され、そこでテクネチウムが重要な話題のひとつとして取上げられる。

なぜテクネチウムがこのように関心を持たれるのか。その理由のおもな点はつぎのようなものであろう。

(1) テクネチウムはその生体親和性のため放射薬品として大量に用いられている。^{99m}Tcはイメージングなどのためにすぐれた特性を持っている。

(2) ⁹⁹Tc(半減期21万年)は原子炉中でウランの核分裂性成物として生成し、核廃棄物の中では存在量が多い。半減期が長いのでその処理法が問題である。

(3) ⁹⁹Tcは沢山できるので廃棄物としてのみ扱うのではあまりにももったいない。これを積極的に活用する方向が求められている。

(4) 環境中に⁹⁹Tcが広く分布していることが分かってきた。⁹⁹Tcの挙動をよく知っておくことが必要であるが、その実態把握はまだきわめて不充分である。

(5) 基礎となる化学——とくに錯体化学が大いに発

展し、種々の新しい錯体の構造や性質が分かってきた。

以上のようなことでテクネチウムに関する研究論文や研究者数は急激に増加する傾向にある。テクネチウム研究のルネッサンスともいべき時期である。それは一面ではテクネチウム自体の物性や化学性が複雑であるため、いろいろの問題をかかえていることの表れでもある。問題の解決には小手先の対応ではあまり意味がない、基礎からの積み上げを必要とする部分が多い。

筆者ら¹⁾は以前にもテクネチウムの化学に関する解説を書いたことがあるが、それ以来今日までテクネチウム研究の発展は目覚ましいものがある。1988年7月には理工学における同位元素研究発表会で「テクネチウムの挙動」のパネル討論会が開催され、専門家による発表と討論が行われ、種々の問題点を洗い出すきっかけとなった。

本稿ではテクネチウム研究の最近の発展に関連してテクネチウムの基本的な物理的・化学的性質を記し、とくにテクネチウムの錯体化学について述べる。

2. テクネチウムの基本的な物性・化学性

2.1 テクネチウムの物性

最近は高温超伝導体の研究が盛んであるが、それ以前からテクネチウム金属の超伝導性は注目されていた。その臨界超伝導温度は7.73 Kで、同族体のマンガンの0.15 Kやレニウムの2.4 Kよりずっと高い。間崎ら^{2),3)}はこの温度が試料の作り方によって違った値になることに注意をうながした。還元不充分な状態では低い温度になる傾向がある。

テクネチウムを他の金属と合金した場合、たとえば少量のニオブ⁴⁾またはモリブデン⁵⁾と合金を作ると、

† Behavior of Technetium—Up-to-date Importance of Technetium Research and Its Physical and Chemical Properties. Kenji YOSHIHARA and Takashi OMORI: Department of Chemistry, Faculty of Science, Tohoku University, Aoba, Aramaki, Sendai 980.

その臨界温度は急激に上昇することが知られている。

テクネチウムとⅢ族の金属 Sc, Y, Lu とで作られる ScTc_2 , YTc_2 , LuTc_2 等のいわゆる C-14 Laves 相でも超伝導現象が見られ、とくに ScTc_2 に対しての臨界温度は 10.9 K でかなり高い。Gorgi ら⁹ は低温比熱を測って ScTc_2 と ScRe_2 の比較を行った。 ScTc_2 の臨界温度に比べ ScRe_2 のそれは 0.93 K で著しく低い。状態密度 $N(0)$ が ScTc_2 においては ScRe_2 におけるよりも 2 衍も高いことと相関があると思われる。しかし HfV_2 (臨界温度 8.4 K) では $N(0)$ は ScTc_2 の場合の 3 倍もあるが、臨界温度は低いので、電子・フォノン・カップリング強度も関係しているものと考えられる。

このような電子・フォノン相互作用については他の人々によっても考察され、興味ある結果が得られている。Smith ら¹⁰ は hcp 型金属の Tc, Re, Ru についてフォノン分散曲線をとった。Tc, Re には著しい異常が見られるが、Ru には見られない(図 1)。このような異常が Tc, Re の臨界温度の高いことと関連がある。

ソ連の研究者たち¹¹ は Tc-C 膜を使って臨界温度と状態密度の研究を行った。これには、①C が Tc 中に過飽和の固溶体を作っている hcp 相、②立方相、③無定形相の 3 種を用いた。膜はスパッタリングによって作り、400–550 Å である。立方相では臨界温度が約 14 K

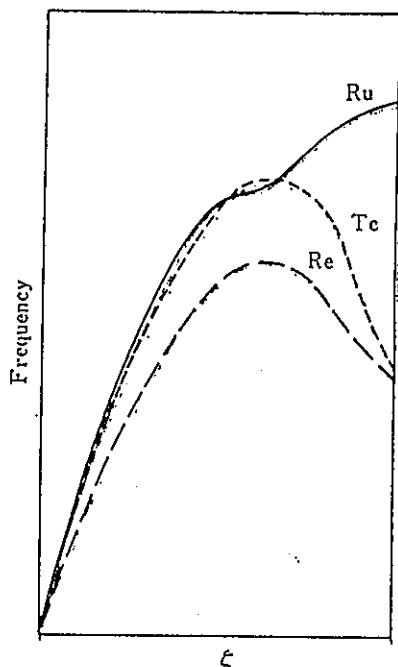


図 1 Tc, Re および Ru におけるフォノン分散曲線(室温, LO モード)

にも達する。立方相および無定形相は hcp 相より強い電子・フォノン相互作用があることが結論された。

臨界温度 T_c と電子・フォノン相互作用にはつぎのような McMillan の式¹² が適用される。

$$T_c = \frac{\theta_D}{1.45} \exp \left\{ -\frac{1.04(1+\lambda)}{\lambda - \mu^*(1+0.62\lambda)} \right\} \quad (1)$$

ここで θ_D はデバイ温度、 λ は電子・フォノン結合定数、 μ^* は電子・電子相互作用パラメータである。のちには多重散乱理論を使って λ を求めるような改良が行われた^{13), 14)}。

$$\lambda = \eta / M \langle \omega^2 \rangle \quad (2)$$

$$\eta = m(E_F) \langle I^2 \rangle$$

$$= \frac{2 E_F}{\pi^2 m(E_F)} \sum_l (l+1) |\sin(\delta_l - \delta_{l+1})|^2 \\ \times \frac{m_l(E_F) m_{l+1}(E_F)}{m_l^{(1)}(E_F) m_{l+1}^{(1)}(E_F)} \quad (3)$$

ここで $\langle I^2 \rangle$ は電子・フォノン・マトリクス要素の 2 乗のフェルミ面上の平均、 $\langle \omega^2 \rangle$ はフォノン周波数の 2 乗の平均でデバイ温度の 2 乗の半分に近似できる。 M は濃度の重みをつけた原子質量、 $m(E_F)$ 、 $m_l(E_F)$ 、 $m_l^{(1)}(E_F)$ はフェルミエネルギーにおける電子状態密度とその成分および 1 回散乱成分である。 δ_l は合金成分の有効ポテンシャルによる相シフトである。

この改良理論を使って Tc 金属や TcZr 合金系の超伝導性に関する λ や臨界温度が説明できる^{12), 13)}。

テクネチウム中にうすい濃度の鉄を混入したときのメスバウラー効果の測定が行われた¹⁴⁾。それによると外部磁場 H_{ext} をかけた場合の超微細磁場 H_{hf} の飽和値は外部磁場強度に比例するが、値としては普通の Kondo 系のそれよりもずっと小さい。

2.2 テクネチウムの物理化学的性質

^{99m}Tc の半減期が化学的環境によってわずかながら変化すること¹⁵⁾ は古くから知られていたが、最近の仕事としては東独のグループ¹⁶⁾ が Tc(V) 錫体と過テクネチウム酸 Tc(IV) との間に 0.2% ほどの半減期変化を観察した。この半減期変化の理論的根拠は X_a-SW 法により電子の電荷の非局在化の程度を計算して与えられた¹⁷⁾。

^{99}Tc に対して角度積分 UV 光放出と反射電子エネルギー損失スペクトル測定が行われた¹⁸⁾。光放出エネルギー分布曲線は計算された状態密度と半定量的に一致した。この物質の仕事関数は $5.0 \pm 0.5 \text{ eV}$ であった。

Grashimov ら¹⁹⁾ の内部転換電子スペクトル測定の結果について一言する。 $^{99m}\text{Tc} \rightarrow ^{99}\text{Tc}$ 核異性体転移のさ

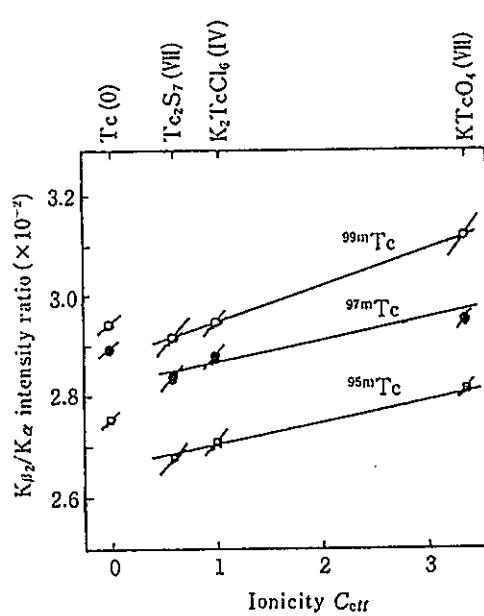


図2 $K_{\beta 2}/K_{\alpha}$ X線強度比とテクネチウム化合物中 Tc の ionicity との関係

いに 2.12 keV の遷移があるが、このときの内部転換電子は NH_4TcO_4 試料と金属 Tc 試料中では分布が異なる。4 p 軌道電子(N殻)の放出は Tc より NH_4TcO_4 の場合が 3 % 少ない。また転換電子エネルギーもわずかにシフトしていることが示された。

このような現象は $K_{\beta 2}/K_{\alpha}$ X線強度比についても観測された。八本ら²⁰⁾は種々のテクネチウム核種の遷移にさいして、化合物によって強度比が異なることを見出した。Tc と結合している原子との間の ionicity と X 線強度比はほぼ直線的に変化する(図2)。ただし金属に関しては例外となる。2段壊変をする ^{99m}Tc の勾配は1段壊変の ^{97m}Tc のほぼ2倍となることが分かった。向山ら²¹⁾はこれに対して理論的な説明を与え、実験の傾向が理論から導かれるものと一致することを示した。

Tc とその化合物の電子スピン共鳴 ESR による研究は種々の系で行われている。工藤ら²²⁾はⅤ価の過テクネチウム酸アンモニウムをアスコルビン酸で還元すると常磁性の Tc(II) 錯体が生成することを述べている。

また Abram, Kirmse ら²³⁾の EPR 分光法による常磁性 Tc(II) と Tc(V) 化合物に関する最近の興味ある研究がある。彼らが $TcOCl_5^-$, $TcNCl_4^-$ について得たパラメータは表1に示すとおりである。

EPR を使って化学反応のモニタリングができる。たとえば TcO_4^- の Cl^- による還元では条件によって Tc(V) または Tc(IV) ができる。また非水溶液中で Tc(V) の錯体ができる。このときは $TcOCl_5^-$ が主成分で

表1 EPR法によるTc(V)化合物のパラメータ

	g_0	g_{11}	g_{\perp}	a_0^{Tc}	a_x^{Tc}	a_{\perp}^{Tc}
$Tc^V OCl_5^-$	1.978	2.057	1.938	140.6	230.1	95.8
$Tc^V NCl_4^-$	2.006	2.016	2.003	188.0	295.0	136.8

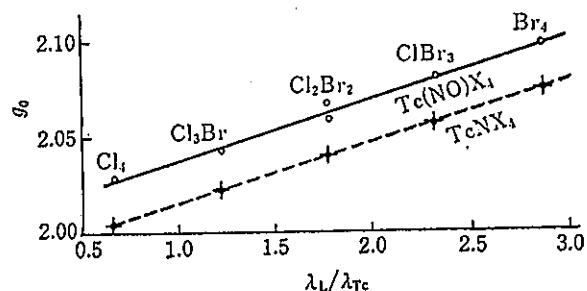


図3 $Tc^V(No)X_4$ および Tc^VNX_4 混合配位子錯体における g_0 と配位子組成: X はハロゲン

ある。これを EPR によって調べることが可能である。また、 $[Tc(No)Br_{4-p}Cl_p]^-$ や $[TcNb_{4-p}Cl_p]^-$ のような負イオンに対して $\lambda_L/\lambda_{Tc} = \{(1/4)p\lambda_{O1} + (4-p)\lambda_{Br}\}/\lambda_{Tc}$ なる関係が成立する。 λ はスピン軌道カップリング定数である。図3に示すように λ_L/λ_{Tc} (L はリガンド) と g との間には直線性がある。Cl と Br に関して加成性が成立しているから λ の値が分かり、構成が同定できることになる。

2・3 テクネチウムの基本的な化学性

テクネチウムの化学性の基本については分かっているようすでまだ不明の部分が沢山ある。このような事情を示す最近の知見としては水溶液中の過テクネチウム酸イオンの部分分子容やイオン半径の測定を行ったレポート²⁴⁾がある。 $NaTcO_4$ の水溶液については TcO_4^- の部分分子容は $45.9 \pm 1.0 \text{ cm}^3/\text{mol}$ であった。また TcO_4^- のイオン半径は $CsTcO_4$ の結晶構造解析から与えられたものとして 2.41 \AA 、水溶液の部分分子容から計算されたものとして 2.36 \AA であり、著者らは結局 $2.40 \pm 0.04 \text{ \AA}$ を採用した。これらの値は他のハロゲンなどのマイナス 1 値のイオンの値との間に規則的な相関があり、正当性が確かめられた。

またテクネチウムの水圏や地中における挙動を知るための研究も盛んに行われるようになった。それに関する総説もいくつかある^{25)~27)}。これは環境テクネチウムの研究や、廃棄物処理や管理との関連で重要なになってきている。

テクネチウムの溶液中の存在状態は pH 酸化還元電位 (E_h) によってきまるといわれている(図4)。

酸素の存否はもちろんテクネチウムの挙動に重大な

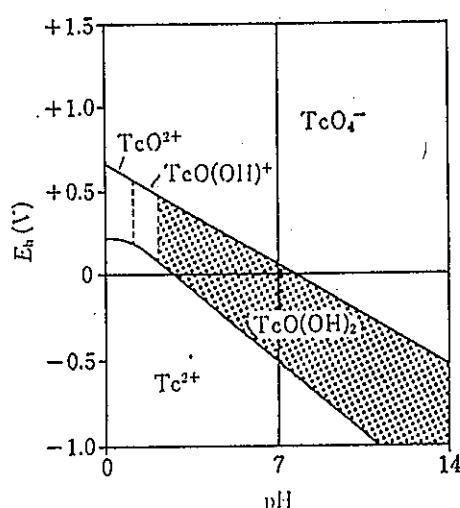
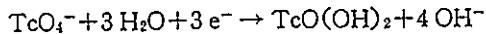
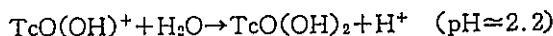
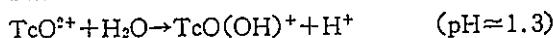


図4 テクネチウム系の酸化還元電位
 E_h と pH との関係

影響を及ぼす。酸素の充分あるところで水溶液中ではテクネチウムは TcO_4^- として存在する。しかしこの反応がテクネチウムの挙動を変化させる。ひとつは還元であり、もうひとつは硫化物イオンとの反応である。還元反応はつぎのように進む。



の酸化還元電位は $E_h = -0.50$ V である。地中では $Fe(II)$ の存在によって影響される。 $E_h(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = -0.77$ V なので、過テクネチウム酸が還元される。pH の高い領域では TcO^{2+} , $TcO(OH)^+$ も存在する(図4)。中性では $TcO(OH)_2$ または $TcO_2 \cdot 2 H_2O$ になる。これらは水溶液にはほとんど溶けない。 TcO^{2+} は段階的に加水分解する。



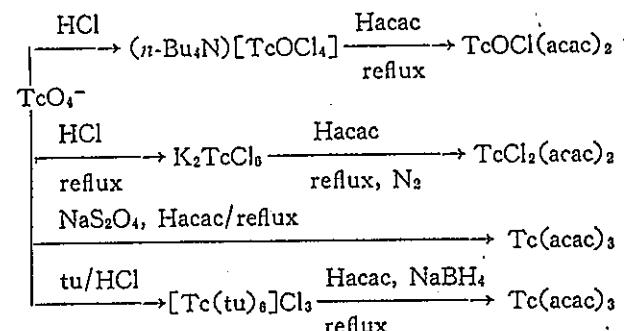
H_2S あるいは S^{2-} イオンが存在すると $Tc(VI)$ は Tc_2S_7 として沈殿する。これも水溶液に対し不溶性である。

TcO_2 の溶解度は非常に小さいので、その溶解に関する詳しい知見はほとんどなかった。最近西ドイツの Lieser ら²⁸⁾がかなり詳細な報告を出している。それによると 100 ml の 0.1 M $NaNO_3$ 水溶液を用い、pH 5.7, E_h 475 mV の条件で酸素存在下で溶解量は 150 日まで直線的に増加し、溶解速度は 20°C で 2.4 ppm/日であった。同じ条件で酸素が存在しない場合はほとんど溶解しない。溶解したテクネチウムは TcO_4^- の形である。ところが飽和 $NaCl$ 溶液の場合には溶解量が増大し、酸素存在下で溶解が進行するのはもちろんのこと、酸素が存在しない場合でも溶解することが観察された。これには ^{99m}Tc の放出する β 線による放射線分解の作用の関与が考えられる。

種々の物質に対するテクネチウムの吸着も検討されている。 Tc の吸着は大別して 2 種ある。すなわち高い E_h 領域での TcO_4^- の物質表面での吸着(可逆的)と、低い E_h 領域での $TcO(OH)_2$ または $TcO_2 \cdot 2 H_2O$ の不可逆的吸着である。テクネチウムの地層移行については後者がきわめて重要であることが論じられている²⁷⁾。

3. テクネチウム錯体化学の発展

核医学の分野において ^{99m}Tc 標識化合物の利用は増加の一途をたどっている²⁹⁾。これとともに錯体化学の分野においても、マクロ量の ^{99}Tc を用いて数多くの $Tc(III)$, $Tc(IV)$ および $Tc(V)$ 錯体が 1980 年代に入つてから合成された。これらはいずれも出発物質である過テクネチウム酸を還元して合成されるが、各酸化数の錯体合成の過程もほぼ確立された。すなわち、①過テクネチウム酸をハロゲン化水素酸で還元して目的の酸化数のハロ錯体を合成し、ハロゲン化物イオンを配位子との置換反応により目的の錯体を合成する。② ^{99m}Tc 標識薬品合成の時、よく用いられる方法であるが、配位子と還元剤を共存させて直接目的錯体を合成する方法に大別できる。これらの過程をアセチルアセトン錯体を例にまとめるとつぎのようになる。



ここでは当研究室において研究してきた種々のテクネチウム β -シゲトン錯体の合成およびこれまで蓄積されたテクネチウム錯体の分子構造についてまとめる。さらにテクネチウム β -シゲトン錯体の反応性についての最近の研究例を紹介する。

3.1 テクネチウム錯体の合成

3.1.1 クロロビス(アセチルアセトナト)オキソテクネチウム(V)錯体の合成

過テクネチウム酸を濃塩酸で還元し、テトラブチルアンモニウム塩を加えると、 $(n\text{-Bu}_4N)[TcOCl_4]$ の緑色沈殿が得られる。収率も 90% 以上あり、ジクロロメタン-ヘキサンから再結晶できる³⁰⁾。塩酸の代わりに

臭化水素酸を用いても対応するハロゲン化物を得ることができるが、この場合には還元操作を0℃で行わないと、Tc(IV)まで還元されてしまう。TcOX₄₋(X=Cl, Br)のXは比較的おだやかな条件で置換できることから、これをテクネチウム(V)錯体の出発物質として用いる。

(n-Bu₄N)[TcOCl₄]のメタノール溶液12.5 ml(3.1×10⁻⁴ mol)にアセチルアセトンのメタノール溶液6 ml(1.9×10⁻³ mol)をかくはんしながら徐々に滴下する。溶液の色はすぐにオレンジ色に変わるが、沈殿は生じない。この溶液を24時間還流し、その後溶媒を繰り返し蒸発させると黒色結晶が得られた。これをクロロホルム/メタノールから再結晶させた後、ジクロロメタンに溶かしシリカゲルカラムに通し精製した。このさいcis-およびtrans-[TcOCl(acac)₂]を分離することに成功した。4%ジエチルエーテル-ジクロロメタンを溶離剤として用いると、最も効果的に異性体の分離ができるが、ジエチルエーテルが付加した錯体が単離され、クロロホルムを用いるとシス体のみが純粋に得られた³¹⁾。

同様にしてジベンゾイルメタンおよびベンゾイルアセトン錯体も合成したが、トランスクロロメタンの収率は低く、シス体のみを結晶として取り出すことができた。

アセチルアセトンの代わりに8-キノリノールのメタノール溶液を滴下すると、赤血色の沈殿を生じ、メタノールから再結晶するとcis-[TcOCl(Ox)₂]の濃赤紫色粉末結晶が容易に得られる^{32), 33)}。

3・1・2 ジハロビス(アセチルアセトナト)テクネチウム(IV)の合成

過テクネチウム酸溶液に塩化カリウムおよび濃塩酸を加えて、15時間還流する。生成した黄色結晶をろ別し、この中に含まれている未反応の塩化カリウムを酸性メタノールで時間をかけて洗った後、ろ液を蒸発乾固させてテクネチウム(IV)錯体合成の出発物質としてK₂TcCl₆を得た(収率80%)³⁴⁾。

TcCl₂(acac)₂はK₂TcCl₆ 150 mg(4.72×10⁻⁴ mol)にアセチルアセトン10 ml(9.7×10⁻³ mol)を加え、窒素気流中で15時間還流して得た。錯体はさらにシリカゲルカラムで溶離液としてジクロロメタンを用いて精製した^{35), 36)}。TcBr₂(acac)₂はK₂TcCl₆を濃臭化水素酸で処理して、赤色結晶のK₂TcBr₆にした後、同様の操作によって得ることができる³⁸⁾。

3・1・3 トリス(β-ジケトナト)テクネチウム(III)の合成

Tc(acac)₃は、Tc^{IV}Cl₄(p-(C₆H₅)₃)₂とアセチルアセ

トンを窒素気流中で長時間還流することによって最初にMazziら³⁵⁾が合成した。その後 Abramsら³⁷⁾は還元剤として亜ジチオン酸ナトリウムを用いることで、過テクネチウム酸より直接合成する方法を開発した。

エタノール15 ml, 1%水酸化ナトリウム水溶液13 mlおよびアセチルアセトン8 mlの混合溶液に、過テクネチウム酸溶液(約20 MBq)を加え、加熱かくはんする。そこへ使用直前に新たに調製した亜ジチオン酸ナトリウム(0.11 g)の1%水酸化ナトリウム水溶液2.5 mlを滴下する。これを45分還流した後、さらに亜ジチオン酸ナトリウム(0.01 g)の1%水酸化ナトリウム水溶液2.5 mlを加え、45分還流する。溶液をおだやかに加熱し、その量を10 ml程度まで減らし、冷水を加えると、結晶が析出する³⁸⁾。

Tc(bzac)₃およびTc(tta)₃も同様にして合成できる³⁸⁾。これら非対称βジケトンを配位子を持つ錯体は、fac-およびmer-の幾何異性体が存在する。これらの異性体の分離は、シリカゲルカラム(11 mmφ×150 mm; 流速0.24 ml/min)を用いて、1%ジエチルエーテルを含むベンゼン溶液を溶離液として行った。Tc(bzac)₃では、mer-錯体が最初に溶離され、引き続きfac-錯体が出て来るが、Tc(tta)₃ではこの条件下で異性体を分離することができなかった^{39), 39)}。

このように直接合成法によってTc(III)を合成することができるようになつたが、問題点がないわけではない。Tc(acac)₃の収率は28%であるが、Tc(tta)₃およびTc(bzac)₃の収率はそれぞれ4%および3%と低く、実用的には問題がある。このような傾向はTc(hfa)₃(収率7%)およびTc(dpm)₃(0%)でも見られる⁴⁰⁾。また亜ジチオン酸ナトリウムを還元剤として用いる場合、配位子が異なると酸化数3以外の錯体が合成されてしまうことがある⁴¹⁾。

このようにTc(III)錯体の合成に直接合成法が採用されるのは、出発物質として適しているTc(III)錯体がないことに原因がある。そこでTc(III)錯体を合成するための3価のテクネチウムの出発錯体としてチオ尿素錯体を考えた。これまでにもTc(tu)₃³⁺を用いていくつかの錯体を合成する試みがなされている⁴²⁾⁻⁴⁵⁾。たとえば[TcCl₂(DPPE)₂]Cl₂·2H₂OやTc(NCS)₃⁻などの3価錯体が合成・単離されている。

エタノール、濃塩酸の混合溶液にチオ尿素および過テクネチウム酸を加え、かくはんを続けると、赤橙色の沈殿を生ずる。沈殿を吸引ろ過し、冷エタノールで洗浄後、減圧乾燥すると収率80%で[Tc(tu)₃]Cl₃の結晶を得ることができる⁴⁶⁾。なお反応の条件によって

は $[TcCl(tu)_5]Cl_2$ が析出する⁴⁷⁾。

$[TcCl(tu)_5]Cl_2$ を出発物質として、メタノール中で β -ジケトン、チオ尿素および還元剤（水素化ホウ素ナトリウムなど）の共存下で 2-5 時間還流し、生成物をさらにシリカゲルカラムで精製した。 $Tc(bzac)_3$ では 9% とわずかしか改良されなかったが、 $Tc(acac)_3$ および $Tc(tta)_3$ では、それぞれ 36% より 16% の収率を得ることができた³¹⁾。

マクロ量のテクネチウム（Ⅲ、Ⅳ、Ⅴ）錯体の合成法は、基本的に確立されたといってよい。しかし ^{99m}Tc 記識錯体の合成にそのまま適用できない点にまだ解決すべき問題がある⁴⁸⁾。

3・2 テクネチウム錯体の分子構造

$Tc(Ⅲ)$ および $Tc(Ⅳ)$ は通常八面体構造をとる。 $Tc(Ⅴ)$ 錯体は正方錐構造をとるものと八面体構造をとるものに分かれるが、基本骨格として TcO^{3+} を持っている。 $Tc=O$ に対して *trans* 位に配位子が配位するかどうかは *cis* 位の配位子の電子的性質に依存し、これが硬い配位子や π 結合性配位子のような場合にはこの 6 番目の位置は置換活性になる。強酸が存在しないと加水分解を起こしたり、アルコール中では加溶媒分解をひき起こし、*trans*- TcO_2^+ または *trans*- $TcO(OR)^{2+}$ を容易に生ずる。したがって $Tc=O$ に対して *trans* 位に配位した単座配位子は STE (structural *trans* effect)

表 2 テクネチウム錯体における Tc -配位子間の結合距離

錯 体	結 合 距 離 / Å						文献
	$Tc=O$	$Tc-O$	$Tc-S$	$Tc-N$	$Tc-P$	$Tc-Cl$	
$K[TcO_4]$	1.71						50
$NH_4[TcO_4]$	1.70						51
$[TcOCl_4]^-$	1.610					2.31	52
$[TcNCl_4]^-$				1.581*		2.322	53
$[TcO(2,4,6-Me_3C_6H_2S)_4]^-$	1.659		2.38				54
<i>cis</i> - $TcOCl(meOx)_2$	1.649	1.971		2.197		2.360	32
<i>cis</i> - $TcOCl(PhSal)_2$	1.67	1.96		2.16		2.38	55
<i>cis</i> - $TcOCl(hbt)_2$	1.63	1.97		2.14		2.368	56
<i>cis</i> - $TcOCl((sal)_{2en})$	1.626	1.990		2.022		2.527	57
<i>trans</i> - $[TcO(H_2O)((acac)_{2en})]^-$	1.648	2.016		2.002		2.282**	57
$[TcOCl(ed)(phen)]$	1.661	1.913		2.173		2.418	58
$TcO(Glusal)(sal)$	1.656	1.987					59
$[TcO(SH_2COS)_2]^-$	1.672		2.32				60
$[TcO(SCH_2CH_2O)_2]^-$	1.662	1.950	2.290				61
$[TcO(SCH_2CH_2S)_2]^-$	1.64		2.30				62
$[TcO(O_2C_6H_4)_2]^-$	1.648	1.957					63
$(AsPh_4)[TcO(SCOCOS)_2]$	1.646		2.329				64
$(AsPh_4)[TcN(SCOCOS)_2]$			2.390	1.613*			64
$(n-Bu_4N)[TcO(adt)_2]$	1.73		2.30	2.09			65
<i>trans</i> - $[TcO_2(cyclam)]^-$	1.752			2.125			66
<i>trans</i> - $[TcO_2(en)_2]^-$	1.747			2.158			67
<i>trans</i> - $[TcO_2(Im)_4]^-$	1.71			2.15			68
$(H_2EDTA)Tc(\mu-O_2)Tc(H_2EDTA)$		2.011		2.207			69
			1.913 ($Tc=O-Tc$ における $Tc=O$)				
$TcCl(acac)_2(PPh_3)$		2.02					70
$Tc(acac)_3$		2.025					71
$Tc(SC(Ph)CHC(Ph)O)_3$		2.05	2.33				45
<i>trans</i> - $[TcCl_2(DPPE)_2]NO_3 \cdot HNO_3$				2.428	2.424		72
<i>trans</i> - $[TcBr_2(DPPE)_2]BF_4$				2.50	2.440***		73
<i>trans</i> - $[TcCl_2(DEPP)_2]ClO_4$				2.41	2.41		74
$[Tc(tu)_5]Cl_3 \cdot 4H_2O$			2.428				42
$[Tc(NCS)]_6^-$				2.04			75
$(n-Bu_4N)_2[Tc_2Cl_8]$		2.147 ($Tc-Tc$)			2.320		76

* $Tc \equiv N$ ** $Tc-O(H_2O)$ *** $Tc-Br$

表3 トリス(アセチルアセトナト)金属(Ⅲ)の
金属-酸素間結合距離および結合角

金属	イオン半径/ \AA	M-O/ \AA	$\angle \text{OMO}/^\circ$	文献
Al	0.530	1.892	91.8	77
Cr	0.615	1.951	91.1	78
Mn	0.65	1.985	89.6	79
Fe	0.645	1.992	87.1	80
Co	0.525	1.898	97.3	77
Tc	0.68	2.025	90.2	71
Ru	0.68	1.997	93.7	81
Rh	0.665	1.992	95.3	82

のために、反応性に富むことが知られている⁴⁹⁾。最近多座配位子や混合配位子を持つ錯体合成にも関心が持たれている⁴⁸⁾。

これまで構造の解明された錯体のうち代表的なものを表2にまとめた。

TcO³⁺骨格を持つ錯体の Tc-O 間距離は~1.65 \AA であるが、trans-TcO₂⁺になると 1.75 \AA と長くなっている。二座配位子が結合した Tc-O では、1.91~2.05 \AA である。同様の傾向が Tc-N 間の距離でも見られる。

Tc(acac)₃では、Tc-O 間の距離は 2.025 \AA であり、同じアセチルアセトンが配位した TcCl(acac)₂(PPh₃)における Tc-O 2.02 \AA とほぼ等しい。またキレート環の C-C 結合距離は 1.39 \AA で単結合 (1.54 \AA) と二重結合 (1.33 \AA) の中間の値である。これはキレート環の π 電子の非局在化によって予想されるところである。種々のトリス(アセチルアセトナト)金属(Ⅲ)について比較すると、表3のようになる。M-O 結合距離は、イオン半径⁵³⁾とほぼ対応している。 $\angle \text{OMO}$ をみると、Tc(acac)₃では 90.2° と歪のない正八面体構造をとっていることが分かる。

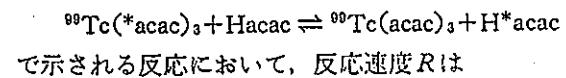
3・3 テクネチウム錯体の反応性

テクネチウム錯体が本格的に研究されるようになったのは1980年代に入ってからであり、その目的も錯体合成および構造解析に重点がおかれていたために、速度論の立場からの系統的な研究はほとんどない。しかし断片的ながら Tc(Ⅲ) および Tc(Ⅶ) 錯体は置換不活性であることが認められている。一方 Tc(V) 錯体は、錯体合成の出発物質である TcOCl₄⁻のハロゲン化物イオンは容易に置換されて、目的の錯体が合成できる。しかしキレート化合物がいったんできると安定であり、空気中でも不均化反応を起こすことはまれであ

る。

3・3・1 トリス(アセチルアセトナト)テクネチウム(Ⅲ)における配位子置換反応機構⁵⁴⁾

アセチルアセトナトを ¹⁴C で標識した Tc(acac)₃ を合成し、アセチルアセトナト溶液中でつぎのような配位子置換反応機構を研究した例が報告されている。



$$R = k_1 [\text{complex}]$$

と表わされる。アセチルアセトナトをアセトニトリルで希釈すると、速度は [Hacac] の減少とともに遅くなる。置換反応機構としては、①遊離の配位子がキレートの一つの結合と置換して单座配位子として配位した中間体を生成する過程、②分子内プロトン移動および③配位子の解離が存在し、①が律速と考えられる。

トリス(アセチルアセトナト)金属(Ⅲ)における配位子置換反応速度定数 (k_1/s^{-1}) は 298 K において

$$\text{Cr } 4 \times 10^{-10} > \text{Co} = \text{Tc } 2 \times 10^{-10} > \\ \text{Ru} > \text{Rh } 8 \times 10^{-13}$$

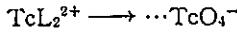
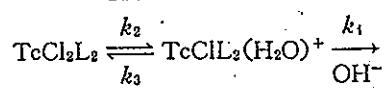
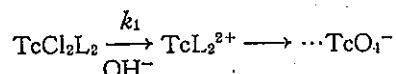
となっている。

3・3・2 テクネチウム β -ジケトン錯体の塩基加水分解反応機構^{55), 56), 85)}

TcX₂(acac)₂ (X=Cl, Br) および TcOCl(β -dik)₂ (β -dik=acac, bzac, dbm) のクロロホルム溶液を水酸化ナトリウム水溶液とふりませて、塩基加水分解反応速度定数を求めた。いずれの場合も水酸化物イオンの攻撃により先ずハロゲン化物イオンが解離し、その後 β -ジケトンイオンが離れることが吸収スペクトルの変化を解析することにより認められた。またキレートは分解して、最後には過テクネチウム酸イオンになる。キレートの塩基加水分解速度 R は、[TcCl₂(acac)₂] を例にとると

$$R = \left(k_1 [\text{OH}^-] + \frac{k_2 k_4 [\text{OH}^-]}{k_3 [\text{Cl}^-] + k_4 [\text{OH}^-]} \right) \\ \times [\text{TcCl}_2\text{L}_2]$$

のように表される。ここで L は acac を意味する。したがって分解反応機構はつぎのように表される。



Tc(V) β -ジケトナト錯体および 8-キノリノラト錯体でも同様に塩基加水分解は進行することが分かった。得られた速度定数をまとめて表4に示す。これらの結

表4 テクネチウム錯体の塩基加水分解速度定数(25°C)

錯体	$k_1/M^{-1}s^{-1}$	k_2/s^{-1}	$k_3/M^{-1}s^{-1}$	$k_4/M^{-1}s^{-1}$
cis-TcCl ₂ (acac) ₂	(1.5±0.2)×10 ⁻⁴	(1.5±0.2)×10 ⁻⁵	(2.6±0.7)×10 ⁻³	(4.9±1.3)×10 ⁻¹
cis-TcBr ₂ (acac) ₂	(1.0±0.1)×10 ⁻⁴	(2.4±0.2)×10 ⁻⁵	(3.0±1.0)×10 ⁻³	(5.6±1.9)×10 ⁻¹
cis-TcOCl(Ox) ₂	(4.4±0.4)×10 ⁻⁶	(3.0±0.3)×10 ⁻⁵	(2.8±0.7)×10 ⁻³	(5.8±0.6)×10 ⁻²
cis-TcOBr(Ox) ₂	(2.4±0.3)×10 ⁻⁶	(1.2±0.1)×10 ⁻⁵	(1.2±0.4)×10 ⁻³	(6.8±0.7)×10 ⁻²
cis-TcOCl(acac) ₂	(1.0±0.1)×10 ⁻⁵	—	—	—
cis-TcOCl(bzac) ₂	(1.3±0.1)×10 ⁻⁵	—	—	—
cis-TcOCl(dbm) ₂	(3.3±0.3)×10 ⁻⁷	(4.7±0.5)×10 ⁻⁷	(4.0±1.0)×10 ⁻⁵	(2.1±0.6)×10 ⁻⁴

果から、従来比較的置換活性と考えられていた Tc(V) 錯体の方が Tc(IV) よりも置換反応に対して不活性であるという興味ある結果が得られた。

これらの錯体の酸加水分解はきわめて困難であるのに対して、塩基加水分解反応によって室温でも容易に錯体は分解する。しかも最終生成物として過テクネチウム酸イオンを与えることから、RIの廃液からTcを選択的に回収することが可能である。実際 Tc 廃液から、陰イオン交換法による回収方法を検討中である。

ここで用いた配位子の略号

adt:	2-amidobenzenethiol
cyclam:	1,4,8,11-tetra-azacyclotetradecane
DEPP:	diethylphenylphosphonite
DPPE:	(1,2-diphenylphosphino)ethane
ed:	1,2-ethanediol
en:	ethylenediamine
Hacac:	acetylacetone
H ₂ (acac) ₂ en:	N,N'-ethylenebis(acetylacetoneimine)
hbt:	2-(2-hydroxyphenyl)benzothiazol
Hbzac:	benzoylacetone
Hdbm:	dibenzoylmethane
Hdpm:	dipivaloylmethane
H ₂ Glusal:	N-salicylidene-D-glucosamine
Hhfa:	hexafluoroacetylacetone
HmeOx:	2-methyl-8-quinolinol
Hox:	8-quinolinol
HPhSal:	N-phenylsalicylideneimine
Hsal:	salicylaldehyde
H ₂ (sal) ₂ en:	N,N'-ethylenebis(salicylidene-amine)
Htta:	2-thienyltrifluoroacetone
Im:	imidazole
MDP:	methylenediphosphonate
phen:	1,10-phenanthroline

tu: thiourea

文 献

- 吉原賢二、大森 雄、関根 勉: *Radioisotopes*, 33, 569 (1984)
- Kurakado, M., Takabatake, T. and Mazaki, H.: *Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ.*, 55, 38 (1977)
- Ishida, T. and Mazaki, H.: *Phys. Rev. B*, 20, 131 (1979)
- Giorgi, A.L. and Szkłarz, E.G.: *J. Less Common Metals*, 20, 173 (1970)
- Giorgi, A.L. and Matthias, B.T.: *Phys. Rev. B*, 17, 2160 (1978)
- Stewart, G.R., Cort, B., Szkłarz, E.G. and Giorgi, A.L.: *J. Low Temp. Phys.*, 46, 529 (1982)
- Smith, H. G. and Wakabayashi, N.: *Solid State Commun.*, 39, 371 (1981)
- Teplov, A. A. and Mikheeva, M. N.: *Sov. Phys. JETP*, 58, 379 (1983)
- McMillan, W.L.: *Phys. Rev.*, 167, 331 (1968)
- Gaspari, G.D. and Gyorffy, B.L.: *Phys. Rev. Lett.*, 28, 801 (1972)
- Gomersall, I.R. and Gyorffy, B.L.: *J. Phys. F* 4, 1204 (1974)
- Asokamani, R. and Iyakutti, K.: *ibid.*, F 10, 1157 (1980)
- Chatterjee, P.: *Phys. Stat. Sol. (b)*, 124, 773 (1984)
- Takabatake, T., Mazaki, H. and Shinjo, T.: *Phys. Rev. B*, 21, 2706 (1980)
- Bainbridge, K.T., Goldhaber, M. and Wilson, E.: *Phys. Rev.*, 84, 1260 (1951)
- Johannsson, B., Münze, R., Dostal, K.P. and

- Nagel, M.: *Radiochem. Radioanal. Lett.*, 47, 57 (1981)
- 17) Hartmann, E., Der, R. and Nagel, M.: *Z. Phys.*, A 290, 349 (1979)
- 18) Chen, T. P., Wolf, E. L. and Giorgi, A. L.: *Phys. Rev.*, B 29, 6036 (1984)
- 19) Grashimov, V. N., Zelenkov, A.G., Kulakov, V.M. et al.: *Zh. Eksp. Teor. Fiz.*, 82, 362 (1982)
- 20) Yamoto, I., Kaji, H. and Yoshihara, K.: *J. Chem. Phys.*, 84, 522 (1986)
- 21) Mukoyama, T., Kaji, H. and Yoshihara, K.: *Phys. Lett. A*, 118, 44 (1986)
- 22) Kudo, T., Tsuchihashi, N. and Ogata, T.: *J. Radioanal. Nucl. Chem. Lett.*, 118, 169 (1987)
- 23) Abram, U. and Kirmse, R.: *J. Radioanal. Nucl. Chem., Articles*, 122, 311 (1988)
- 24) Neck, V. and Kanellakopulos, B.: *Radiochim. Acta*, 42, 135 (1987)
- 25) Rard, J.A.: UCRL-53440 (1983)
- 26) Lieser, K.H. and Rauscher, C.: *Radiochim. Acta*, 42, 205 (1987)
- 27) 普野卓治, 日本原子力学会誌, 30, 313 (1988)
- 28) Lieser, K.H., Rauscher, C. and Nakashima, T.: *Radiochim. Acta*, 42, 19 (1987)
- 29) *Isotope News*, No. 408, 41 (1988)
- 30) Davison, A., Trop, H. S., DePamphilis, B. V. and Jones, A.G.: *Inorg. Synth.*, 21, 160 (1982)
- 31) Hashimoto, K., Yamada, Y., Omori, T. and Yoshihara, K.: *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, to be published
- 32) Wilcox, B. E., Heeg, M. J. and Deutsch, E.: *Inorg. Chem.*, 23, 2962 (1984)
- 33) Omori, T., Yamada, Y., Iino, S. and Yoshihara, K.: *J. Radioanal. Nucl. Chem. Lett.*, 119, 223 (1987)
- 34) Thomas, R. W., Davison, A., Day, V. W. et al.: *Inorg. Chem.*, 19, 2840 (1980)
- 35) Mazzi, U., Roncari, E., Bandoli, G. and Magan, L.: *Transit. Met. Chem.*, 4, 151 (1979)
- 36) Omori, T., Yamada, Y. and Yoshihara, K.: *Inorg. Chim. Acta*, 130, 99 (1987)
- 37) Abrams, M. J., Davison, A., Jones, A.G. and Costello, C.E.: *ibid.*, 77, L 235 (1983)
- 38) Hashimoto, K., Sekine, T., Omori, T. and Yoshihara, K.: *J. Radioanal. Nucl. Chem. Lett.*, 103, 19 (1986)
- 39) Hashimoto, K., Sekine, T., Omori, T. and Yoshihara, K.: *J. Chromatog.*, 438, 401 (1988)
- 40) Patterson, G.S., Davison, A., Jones, A.G. et al.: *Inorg. Chim. Acta*, 114, 141 (1986)
- 41) Abrams, M.J., Davison, A., Jones, A.G. et al.: *Inorg. Chem.*, 22, 2798 (1983)
- 42) Abrams, M. J., Davison, A., Faggiani, R. et al.: *ibid.*, 23, 3284 (1984)
- 43) Münze, R., Seifert, S., Klotzer, D. et al.: *Int. J. Appl. Radiat. Isot.*, 35, 831 (1984)
- 44) Spies, H., Abrams, U., Uhlemann, E. and Ludwig, E.: *Inorg. Chim. Acta*, 109, L 3 (1985)
- 45) Bandoli, G., Mazzi, U., Spies, H. et al.: *ibid.*, 132, 177 (1987)
- 46) Abrams, M. J., Davison, A., Broadack, J. W. et al.: *J. Label. Compd. Radiopharm.*, 14, 1596 (1982)
- 47) Münze, R., Dreyer, I., Grossmann, B. and Dreyer, R.: *J. Radioanal. Nucl. Chem. Lett.*, 86, 79 (1984)
- 48) Bandoli, G., Mazzi, U., Moresco, A. et al. (Ed. by Nicolini, M., Bandoli, G. and Mazzi, U.): "Technetium in Chemistry and Nuclear Medicine, 2", p. 73, Cortina International, Verona (1986)
- 49) Davison, A. (Ed. by Deutsch, E., Nicolini, M. and Wagner, H.N., Jr.): "Technetium in Chemistry and Nuclear Medicine", p. 3, Cortina International, Verona (1983)
- 50) Krebs, B. and Hasse, K.D.: *Acta Crystallogr.*, B 32, 1334 (1976)
- 51) McDonald, B.J. and Tyson, G. J.: *ibid.*, 15, 87 (1962)
- 52) Cotton, F.A., Davison, A., Day, V.W. et al.: *Inorg. Chem.*, 18, 3024 (1979)
- 53) Baldas, J., Boas, J.F., Bonnyman, J. and Williams, G.A.: *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 2395 (1984)
- 54) Hamor, T.A., Hussain, W., Jones, C.J. et al.: *Inorg. Chim. Acta*, 146, 181 (1988)
- 55) Bandoli, G., Mazzi, U., Clemente, D.A. and Roncari, E.: *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*,

- 2455 (1982)
- 56) Wilcox, B., Cooper, J.N., Elder, R.C. and Deutsch, E.: *Inorg. Chim. Acta*, 142, 55 (1988)
- 57) Jurisson, S., Lindoy, L.F., Dancey, K.P. et al.: *Inorg. Chem.*, 23, 227 (1984)
- 58) Pearstein, R.M., Lock, C.J.L., Faggiani, R. et al.: *ibid.*, 27, 2409 (1988)
- 59) Duatti, A., Marchi, A., Magon, L. et al.: *ibid.*, 26, 2182 (1987)
- 60) DePamphilis, B.V., Jones, A.G., Davis, M.A. and Davison, A.: *J. Amer. Chem. Soc.*, 100, 5570 (1978)
- 61) Jones, A.G., Depamphilis, B.V. and Davison, A.: *Inorg. Chem.*, 20, 1617 (1981)
- 62) Smith, J.E., Byrne, E.F., Cotton, F.A. and Sekutowski, J.C.: *J. Amer. Chem. Soc.*, 100, 5571 (1978)
- 63) Davison, A., DePamphilis, B.D., Jones, A.G. et al.: *Inorg. Chim. Acta*, 128, 161 (1987)
- 64) Colmanet, S.F. and McKay, M.F.: *ibid.*, 147, 173 (1988)
- 65) Bandoli, G. and Gerber, T.I.A.: *ibid.*, 126, 205 (1987)
- 66) Zuckman, S. A., Freeman, G. M., Troutner, D.E. et al.: *Inorg. Chem.*, 20, 2386 (1981)
- 67) Kastner, M.E., Lindsay, M.J. and Clarke, M. J.: *ibid.*, 21, 2037 (1982)
- 68) Fackler, P. H., Lindsay, M. J., Clarke, M. J. and Kastner, M. E.: *Inorg. Chim. Acta*, 109, 39 (1985)
- 69) Burgi, H.B., Anderegg, G. and Blauenstein, P.: *Inorg. Chem.*, 20, 3829 (1981)
- 70) Bandoli, G. and Mazzi, U.: *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1837 (1977)
- 71) Hashimoto, K., Kabuto, C., Omori, T. and Yoshihara, K.: *Chem. Lett.*, 1379 (1988)
- 72) Libson, K., Doyle, M.N., Thomas, R.W. et al.: *Inorg. Chem.*, 27, 3614 (1988)
- 73) Libson, K., Barnett, B.L. and Deutsch, E.: *ibid.*, 22, 1695 (1983)
- 74) Mazzi, U., Clemente, D. A., Bandoli, G. et al.: *ibid.*, 16, 1042 (1977)
- 75) Trop, H.S., Davison, A., Jones, A.G. et al.: *ibid.*, 19, 1105 (1980)
- 76) Cotton, F. A., Daniels, L., Davison, A. and Orvig, C.: *ibid.*, 20, 3051 (1981)
- 77) Hon, P.K. and Pfluger, C.E.: *J. Coord. Chem.*, 3, 67 (1973)
- 78) Morosin, B.: *Acta Crystallogr.*, 19, 131 (1965)
- 79) Fackler, Jr., J.P. and Avdeef, A.: *Inorg. Chem.*, 13, 1864 (1974)
- 80) Iball, J. and Morgan, C.H.: *Acta Crystallogr.*, 23, 239 (1967)
- 81) Chao, G.K.-J., Sime, R.L. and Sime, R.J.: *ibid.*, B 29, 2845 (1973)
- 82) Morrow, J.C. and Parker, Jr., E.B.: *ibid.*, B 29, 1145 (1973)
- 83) Shannon, R. D. and Prewitt, C. T.: *ibid.*, B 25, 925 (1969)
- 84) Kido, H. and Hatakeyama, Y.: *Inorg. Chem.*, 27, 3623 (1988)
- 85) 山田容子, 東北大学修士学位論文 (1985)

VI.5 環境テクネチウムの定量とその分布

総 説

環境テクネチウムの定量とその分布[†]

関 李紀

筑波大学化学系

305 茨城県つくば市天王台1-1-1

Key Words: technetium, technetium-99, environmental samples, radiochemical analysis

はじめに

テクネチウムは周期表の43番目に位置し、天然に存在しない欠員元素のうちで最も軽い元素であることは、すでによく知られているが、最近は、放射性廃棄物の処理処分問題をめぐって¹²⁰I, ²³⁷Npとともに、環境中の挙動が注目されるようになる一方、核医学の診断には^{99m}Tcが最も多く使われること、また錯体化学の面でも目ざましい発展を見せているなど非常に多様な側面を持っている。

テクネチウムの化学については、Kotegovらの総説¹⁾、吉原ら²⁾の総説があり、環境中の挙動に関しては、渡部らの総説^{3), 4)}、Wildungらのreview⁵⁾、地層中の移行に関連した溶液化学については菅野の解説⁶⁾を参照していただくものとして、本稿では、テクネチウム、とくに環境レベルの⁹⁹Tcの検出方法と、現在の分布について報告された例について述べることにする。

テクネチウムには、16の同位体が知られているが、その中でも⁹⁹Tcは²³⁵Uの熱中性子による核分裂収率が高い(6.2%)ので環境中に存在することが早くから予想された。しかし、⁹⁹Tcは半減期が長く(2.14×10^5 y)、その衰変に伴って最大エネルギー0.292 MeVのβ線だけしか放出しないので、その検出・分析は非常に困難であった。テクネチウムは、PerrierとSegreによってサイクロotronで人工的に製造された⁹⁷Tc(90.5 d)によって初めてその存在が確認された⁷⁾が、天然に存在するものとしては星のスペクトル中に確認されたものが最初である⁸⁾。地球上のものでは天然に

存在する⁹⁹Tcの検出に成功したのはアーカンソー大学のKennaら^{9), 10)}であった。

その後、核時代を迎えて、核爆発実験に起因する環境放射能の増大に伴って、⁹⁹Tcの量も増加したが、未だ簡単に測定できるレベルにないので、環境中の分布や挙動については不明の点が多い。そこで、環境中の⁹⁹Tcの主な放出源と分析・検出法および現在のレベルについて紹介する。

1. テクネチウムの放出源

⁹⁹Tcの半減期が 2.19×10^5 yで、地球の年齢(4.5×10^9 y)より充分短いので、原始起源のものは存在しない。したがって、天然には主に²³⁸Uの自発核分裂によって生成するとして、ウランが土壤中に1 ppm含まれているとすれば、Kennaら^{9), 10)}のピッチブレンド中の⁹⁹Tcの分析結果の 4.7×10^{-12} Ci/kg oreのデータを用いて、土壤に 10^{-13} ppm(4×10^{-7} Bq/kg soil)の⁹⁹Tcが存在することになる。

現在、環境に存在する⁹⁹Tcの大半は1945年以後の核爆発実験に由来するものである。1980年までの大気圏内の核爆発量は核分裂にして217.2 Mtと言われている¹¹⁾。すると、⁹⁹Tcの生成量は284 kg(177 TBq)で表層(0-25 cm)にすべて存在するとして0.01 pg/g soil(6.3×10^{-9} Bq/kg soil)のフォールアウト起源の⁹⁹Tcが存在することになる。核分裂収率を⁹⁹Tc(6.1%), ¹³⁷Cs(6.2%)と仮定すると、現在の⁹⁹Tc/¹³⁷Csの放射能比は約 1.4×10^{-4} となるはずである。

この他に考えられる放出源として原子力利用によるテクネチウムの生成があり、たとえば1966年のKotegovらの試算¹²⁾によると、世界全体で1980年までに⁹⁹Tcの蓄積量は10 000 kgに達するとしている。しかし、稼働中の原子力施設から環境への放出量は少ないものとされている。また、核燃料の再処理過程で

[†] Determination and Distribution of Technetium in the Environment. Riki SEKI: Department of Chemistry, University of Tsukuba, Tsukuba-shi, Ibaraki-Pref. 305, Japan.

揮発性の TcF_6 が発生する可能性もあるが、この化合物は選択的に MgF_6 等に吸着されるので、この工程に由来する環境中のテクネチウムのレベルは充分低いものと考えられる。

しかし、ヨーロッパの再処理施設では、一時的に高い濃度の放射性廃液として ^{90}Tc が海水中に放出されており、Sellafield では1978年に最高 178 TBq、その後減少し1982年には 3.6 TBq が環境に放出されたことが知られている¹²⁾。France の La Hague でも1982年に 12 TBq の放出があった。このため、北海、バルト海沿岸で海水、海藻に ^{90}Tc が検出されている。アメリカにおいても高レベル廃棄物の処分場および再処理施設周辺で比較的高レベルの ^{90}Tc が検出されている。日本ではこのような放出例は報告されていない。

核医学の分野における診断および治療に用いられる ^{99m}Tc の量は年々増加しており、日本における最近の使用量は年間約 4-5 kCi に達する¹³⁾。その結果、最近 7 年間では ^{90}Tc として約 40 000 Bq になる。この量が環境に与える影響は少ないが、病院周辺など局所的汚染の可能性があり、今後は充分な注意が必要である。

2. テクネチウムの分析・検出法

テクネチウムは非破壊で分析できないので、まず、試料を前処理し、化学分離などによって、測定の妨害となるものを分離除去した後、測定に最も適した形の測定試料を作製するのが一般的な方法である。前処理法は、水試料では水酸化物などへの共沈法が多く用いられ、他の試料では乾式灰化することが多い。この他、 ClO_4^- や IO_4^- を担体として用いる TPAC (tetraphenyl arsonium chloride) 共沈法は TcO_4^- の良い前処理法であるが、沈殿の溶解を考慮すると、 IO_4^- を担体用いて、アルカリ性で溶解するのがよいと考えられる。

検出法の選定と同時に、それに適した分離法を用いることも重要である。分析法の基礎となる溶媒抽出やイオン交換などのデータについては、Kotegov の総説¹⁴⁾ に詳しい。テクネチウムの分離法としてよく用いられているのは、水酸化鉄または硫化銅への共沈、硫酸系での TBP (tri-n-butyl phosphate) 抽出または MEK (methyl ethyl ketone) 抽出、陰イオン交換等の方法である。テクネチウムは硝酸系では弱酸性から、アルカリ性側で陰イオン交換樹脂によく吸着し、強酸性では吸着しないので、他の妨害核種からの分離に便利である。トルエン系の溶媒抽出 TBP または TIOA (tri-

iso-octyl amine) でトルエン層にテクネチウムを抽出すれば、そのままシンチレータカクテルを加えて、液体シンチレーションカウンタで測定することができる。

環境試料の分析法については 1984 年に Chu¹⁴⁾, Holm¹⁵⁾ らの報告がある。前者は植物試料に濃硝酸溶液を加え、湿式灰化し、蒸発濃縮後、炭酸カルシウムの沈殿の生成で他の放射性核種を除去し、陰イオン交換で分離する。収率は ^{99m}Tc を加えて求めたもので、平均 68% であった。これを電着し、プラスチックシンチレータで測定した。この方法の検出限界は 0.1 pCi (3.7 mBq) であった。この分離法では、硝酸溶液の加熱が含まれているが、揮散による損失については触れられていない。これに対し、Holm らは水試料は還元して、水酸化鉄に共沈濃縮し、生物、土壤などの固体試料は、アンモニアまたは塩酸を少量加えて乾式灰化する。こうして得た前処理済みの試料を硫酸に溶解し、完全に酸化した後、フッ化水素酸を少量加えて、TBP 抽出し、アルカリ溶液で逆抽出する。これを電着し、GM カウンタで測定した。収率は ^{99m}Tc を用いて測定し 50-80% であり、検出できた最小の放射能は 9 mBq であった。この報告の中で、灰化のさい、硝酸を加えると収率が減少することが述べられている。

一般に、担体として使える安定同位体がないので、担体が必要な場合はルテニウムやレニウムを用いることもよく行われる。収率トレーサとして上記の例のように ^{95m}Tc (61 d), ^{97m}Tc (87 d) を用いることもあるが、 ^{99m}Tc を加え分離し、 ^{99m}Tc が壊変した後、 ^{99}Tc の測定を行うことが多い。

検出法としては β 線の検出（ガスフローカウンタ、液体シンチレーションカウンタ、プラスチックシンチレータ）、質量分析法、放射化分析法がある。その他に原子吸光法や発光分光法などがあるが、いずれも環境試料の分析には適さない。

^{97}Tc などを用いた同位体希釈質量分析法は検出限界が 0.1 pg (63 μ Bq) 程度と非常に低いが、質量分析計がまだ非常に高価なので一般的な検出法とは言い難い。最近注目されている ICP-MS はこの場合も、良い分析法であることは疑問の余地はないが、非常に高価である。

環境試料の分析にこれまでよく用いられた low background β -counter (2 π ガスフロータイプ、GM 領域または比例計数管領域で使用、anti-coincidence detector 使用) で 10^{-8} から 10^{-9} g の検出限界で測定することができる。とくに β 線しか放出しない ^{99}Tc の検出には現在でも威力を發揮するものである。しかし、

この方法では核種の同定ができないので、アルミニウムの吸収板を挿入し、その吸収曲線から β 線のエネルギーを求めるのが一般的である。Garcia らは比例計数管領域で複数のシングルチャンネルを用いることにより、 ^{99}Tc 以外の核種と弁別している¹⁸⁾。しかし、GM 領域、比例計数領域のどちらの場合でも、測定試料として吸収のない電着線源を作製する必要があり、また計数効率も小さい難点がある。また、放射線医学総合研究所の平野ら¹⁷⁾のグループが用いているのは β 線スペクトロメータで、通常の β 線測定では核種の同定ができない欠点を補うものである。

環境レベルより高い放射能を持つ試料、たとえば施設内の作業者の尿、医療用シェネレータの廃液の測定に液体シンチレーションカウンタが使われていた¹⁸⁾が、大辻らは環境試料用の低バックグラウンド液体シンチレーションカウンタを用いて検出限界を 100 mBq 程度に下げるに成功した¹⁹⁾。100 ml バイアルを用いることも可能で、計数効率を 80% とすることができるので、環境試料の測定に適用することが充分期待できるものである。テクネチウムは陰イオン交換樹脂に硝酸系では中性または弱酸性で強く吸着し、強酸性で吸着されないことを利用して、大辻らは、土壤の分析に陰イオン交換を 2 回行うことによって、他の核種から分離し、TBP 抽出後、有機層にシンチレータ溶液(Scintisol EX-H)を加えて、そのまま測定試料とした。このように、液体シンチレーションカウンタを用いる場合には、測定試料の調製が比較的容易である。

^{99}Tc の分析に熱中性子捕獲反応を利用した放射化分析法は断面積が約 20 b と大きいので、環境試料の分析へ適用することが期待されるが、生成する ^{100}Tc の半減期が 15.8 s と非常に短く、 γ 線の放出割合も 7 % と低いので、分析例は非常に少なく、核分裂生成物の溶液に応用した例があるにすぎない。放出の割合の高い β 線を測定する試みが 1971 年に Foti ら^{20), 21)}によってなされたが、照射前後に化学分離が必要で、とくに照射後は β 線測定では核種の同定ができないため短時間で完全に分離しなくてはならない。彼らは $5 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ の熱中性子束を用いると $4 \times 10^{-12} \text{ g}$ が検出可能であると述べているが、環境試料の分析では上限値を得たにとどまった。筆者らは使用可能な条件を検討した。日本原子力研究所 JRR-4 の気相管(熱中性子束 $4.5 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$)で 48 s 照射し、 γ 線を測定する場合の検出限界は 1.4 Bq 程度であった。現在の条件では、照射後測定までに 35 - 40 s 程度かかるのも、難点の一つである。

最近、吉原らは東北大学の電子加速器を用いる $^{99}\text{Tc}(\gamma, \gamma')^{99m}\text{Tc}$ 反応による放射化分析法を提案している²²⁾。1 μg (635 Bq) の ^{99}Tc に対して ^{99m}Tc (半減期 6.02 h) の生成放射能は 4 - 5 Bq と小さいが妨害核種の生成は少ないことが予想され、つぎに紹介する反応とともに新しい試みとして注目されている。

池田ら²³⁾は $^{99}\text{Tc}(n, n')$ ^{99m}Tc 反応で生成する ^{99m}Tc を測定することによって ^{99}Tc を検出する放射化分析法を報告している。この方法では ^{99m}Tc の放射能はもとの ^{99}Tc の約 7 倍になり、140 keV の γ 線(放出率 89.6 %)の測定も容易で、半減期も充分長い(6.05 h)ので環境試料の分析にも応用できるものと期待される。日本原子力研究所 JRR-4 の S バイブ(熱中性子束 5.5×10^{13} 、速中性子束 $5.5 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$)で 6 時間照射すると検出限界は 2 Bq であった。原子炉の速中性子に対して反応断面積を試算すると約 0.24 b であった。この方法を、環境試料に準ずるものとして医療用の $^{99}\text{Mo}-^{99m}\text{Tc}$ シェネレータの溶離液に適用したところ 10 - 700 Bq の ^{99}Tc を検出できた。

3. テクネチウムの分析・検出例

環境試料中の ^{99}Tc の分析例はまだ非常に少ない。ここにその例を示して、現在の環境中のレベルを推定してみたい。

- (1) 鉱石の分析^{20), 18)}: コンゴ産ピッチャンド 2.0, 1.3, 2.0 kg から硫化物への共沈と陰イオン交換法を丹念に繰り返すことによって $2.5 - 3.1 \times 10^{-10} \text{ g/kg}$ の ^{99}Tc を検出した。測定には low-background β counter を用いた。
- (2) 地表水の分析²⁴⁾: 水酸化物沈殿で妨害核種を除き、TIOA 抽出を組み合わせることにより 150 種の試料各 1 l を分析し low β counter で測定した。80% が 0.5 pCi/l の検出限界以下で、検出されたものの平均値は 4.65 pCi/l であった。
- (3) 雨水²⁵⁾: 1974 年に採取した雨水 1015 l を蒸発し、硫化物沈殿、MEK 抽出、イオン交換を組み合わせて分析し、low level gas flow proportional counter で測定し $(4.65 \pm 1.5) \times 10^{-3} \text{ dpm/l}$ ($7.5 \times 10^{-5} \text{ Bq/l}$) であることを示した。この時の化学収率はレニウムを用いて求め 7.7% であった。また同じ試料の ^{90}Sr も測定した。同じ著者の以前に求めた 1961, 1962, 1967 年のデータとあわせて論じ、1974 年の $^{99}\text{Tc}/^{90}\text{Sr}$ の放射能比が 4×10^{-2} (1961, 1962, 1967 年の雨水は、それぞれ 1.8, 2.4, 6.0×10^{-3}) で、 $^{235}\text{U}, ^{239}\text{Pu}$ の核分裂収率から予想されるより大き

いので、⁹⁰Tcは核分裂だけでなく、他の要因からも生成するとした。そして、核爆弾の材質中の⁹⁸Moの放射化と核燃料工場からの放出を挙げている。

- (4) 施設周辺の試料²⁶⁾: Savanna River Plant 周辺で採取した水試料をイオン交換とイオン会合系の溶媒抽出を組み合わせて化学分離し、⁹⁷Tcをスペイクした同位体希釈質量分析法で測定した。その結果、広い範囲の $0.4 - 10^3$ pg/l の値が得られた。
- (5) 海水および海藻の分析²⁷⁾: 陰イオン交換とアルカリ性からのMEK抽出を主とした分析法でアイリッシュ海で採取した海水および、ひばまた科の褐藻を分析し、low background β counter で測定した。海水で 4.2 pCi/l、海藻で 17.9 pCi/l の値が得られた。ここで、彼らは微量の臭素水を加えた海水を陰イオン交換樹脂に吸着させて濃縮する方法をとっている。
- (6) 通常の地域の試料の分析²⁸⁾: 灰化、溶融、イオン交換、溶媒抽出で精製した試料を low background β counter で測定した結果、土壤 9 試料のうち、1 試料で 7 mBq/g の値が得られた。この時、収率トレーサーとして^{97m}Tcを用い、化学収率は 50% 、検出限界は 44 mBq であった。
- (7) 再処理施設周辺の試料²⁹⁾: 同位体希釈質量分析法を用いた測定の結果、土壤で 3 pg/g、植物で $6 - 700$ pg/g の値が得られ、同時に fall-out のみでは土壤で 0.01 pg/g 程度であることが示された。
- (8) スペインの大気、環境水の分析^{30) - 32)}: 還元して水酸化物に共沈濃縮し、硫酸系で TBP 抽出を主とした分離後、low background gas flow proportional counter で測定した。1965 - 1967 年の大気は平均 $0.8 \mu\text{Bq}/\text{m}^3$ 程度であった。その他に環境水として浄水場の floc (凝聚沈殿物) を分析し、 $0.5 - 1.5$ mBq/g の値が得られた。floc には各種の放射性元素も濃縮するので、有用な試料と言うことができる。しかし、水から floc への定量的移行等が不明であるので、現在のところ有効な情報源にはなっていない。彼らは同じように放射性元素を濃縮すると言われるピートも分析したが³³⁾、⁹⁰Tc の濃度は $10^{-3} - 10^{-2}$ Bq/g であった。
- (8) 褐藻³⁴⁾: Calmet らはイギリス海峡のフランス海岸で採取した褐藻(ひばまた科)中の⁹⁰Tc濃度の採取場所と採取した時期による変動を研究した。分析はアルカリ溶融、水酸化物への共沈、陰イオン交換分離により、化学収率の測定には^{95m}Tcを

加えた。⁹⁰Tc の測定には 10-channel low level planchet counting system を用いた。褐藻中のレベルは最高 4500 Bq/kg dry に達し、核燃料再処理施設 La Hague からの放出と相関があることが示された。彼らは褐藻は⁹⁰Tc の良い指標で、現在の⁹⁰Tc レベルは人体に影響を与えるものではないが、海流の動きの良い標識になっていると述べている。

- (10) スエーデンのフォールアウト³⁵⁾: Holm らは 1956 - 1981 年に採取した lichen (一種の苔) を分析し、1972 年までの 62.3°N , 12.4°E でのフォールアウトによる蓄積量が 540 ± 100 mBq/m² であることを求めた。lichen の中の滞留時間は⁹⁰Tc は¹³⁷Cs より短く、⁹⁰Tc/¹³⁷Cs の放射能比は核分裂収率から計算した値 1.43×10^{-4} よりも小さいことを示した。また、彼らは lichen を食料とするトナカイの肉や臓器などを分析し、トナカイの肉を通しての人体の被曝線量は充分小さいことを示した。
- (11) ヨーロッパの大気、雨水、海水、海藻³⁶⁾: Holm らはスウェーデンおよびモナコで採取した試料の分析結果をまとめた。固体試料は灰化し、水試料は水酸化物に共沈させた後、硫酸系で TBP へ溶媒抽出して low background β counter で測定した。大気は 0.48 , $3.6 \mu\text{Bq}/\text{m}^3$ 、雨水は 20 , 90 mBq/l であったが、1986 年 5 月には 20 Bq/l の値を示した。海水は $0.4 - 4.5$ mBq/l であったが、1972 年にアイリッシュ海で 108 mBq/l の値を示した。海藻として褐藻の一種であるひばまた科のものを分析した結果、フォールアウトレベルとしてアイスランド周辺で 1981 年に 1.1 Bq/kg dry の値を得た。

また、⁹⁰Tc/¹³⁷Cs の放射能比は大気と雨水で $10^{-3} - 10^{-2}$ 、海水で 3.3×10^{-3} といずれも計算値より大きい。

- (12) 日本の土壤の分析¹⁹⁾: 高フォールアウト地帯として知られる福井県の奥越高原牧場で採取した土壤を灰化、陰イオン交換、TBP 抽出を主とした方法で分析し、低バックグラウンド液体シンチレーションカウンタで測定した。長崎、奥越高原牧場でそれぞれ 7 , 38 mBq/g ash であった。

これまでとくに局所的汚染でないと考えられる地帯でのデータを採録したが、1988 年の秋の学会に日本の⁹⁰Tc のデータについて報告があるので追加しておくこととする。

まず、馬田ら九州環境管理協会と九州大学のグルー

⁹⁰Tc¹³⁷Csは福井県と九州で採水した海水と海藻（ホンダワラ、褐藻の一種）を分析した結果、海水で 1×10^{-3} pCi/l (40 μBq/l), 海藻で 19 - 60 μBq/kg wet で、いずれも ⁹⁰Tc/¹³⁷Cs の放射能比はおよそ 10^{-2} であった。

放射線医学総合研究所の平野らは茨城県の海水および海藻を分析³⁸⁾した。海水中の ⁹⁰Tc は 20 - 200 μBq/l, ヒジキなどの海藻は 70 - 200 μBq/kg wet であるとし、採取場所、時期による変動、海藻の種類による差異などにつき検討した。

また、筑波大学の大辻ら³⁹⁾は上記、福井県の奥越高原牧場で福井県の衛生研究所の協力で採取した層別土壤を分析し、表 1 に示すような結果を得た。その結果、同じフォールアウト起源の ¹³⁷Cs と比較して、⁹⁰Tc はより下層へ移動していることが示された。0 cm から 30 cm までの全体で放射能比 ⁹⁰Tc/¹³⁷Cs は 1.1×10^{-3} となり、この値も計算値より高いことに注意されたい。

また、この時の検出限界は 27 mBq であった。

図 1 に上記の ⁹⁰Tc の分析値をまとめてみた。大気の値は 1965 - 1967 年のスペインおよび 1986 年 6 月のモナコのものでおよそ 10^{-6} Bq/m³ であった。雨水の値は

表 1 福井県奥越牧場で採取した土壤中の ⁹⁰Tc と ¹³⁷Cs の放射能濃度とその比³⁹⁾

深さ (cm)	⁹⁰ Tc (mBq/g)	¹³⁷ Cs (mBq/g)	⁹⁰ Tc/ ¹³⁷ Cs
0 - 5	0.14±0.04	237±3	5.9×10^{-4}
5 - 10	0.18±0.07	40±2	4.5×10^{-3}
10 - 15	N.D.	7.5±1.5	—
15 - 20	N.D.	8.3±1.3	—
20 - 25	N.D.	6.6±1.5	—
25 - 30	N.D.	3.5±1.3	—
0 - 30	0.064±0.02	61±2	1.1×10^{-3}

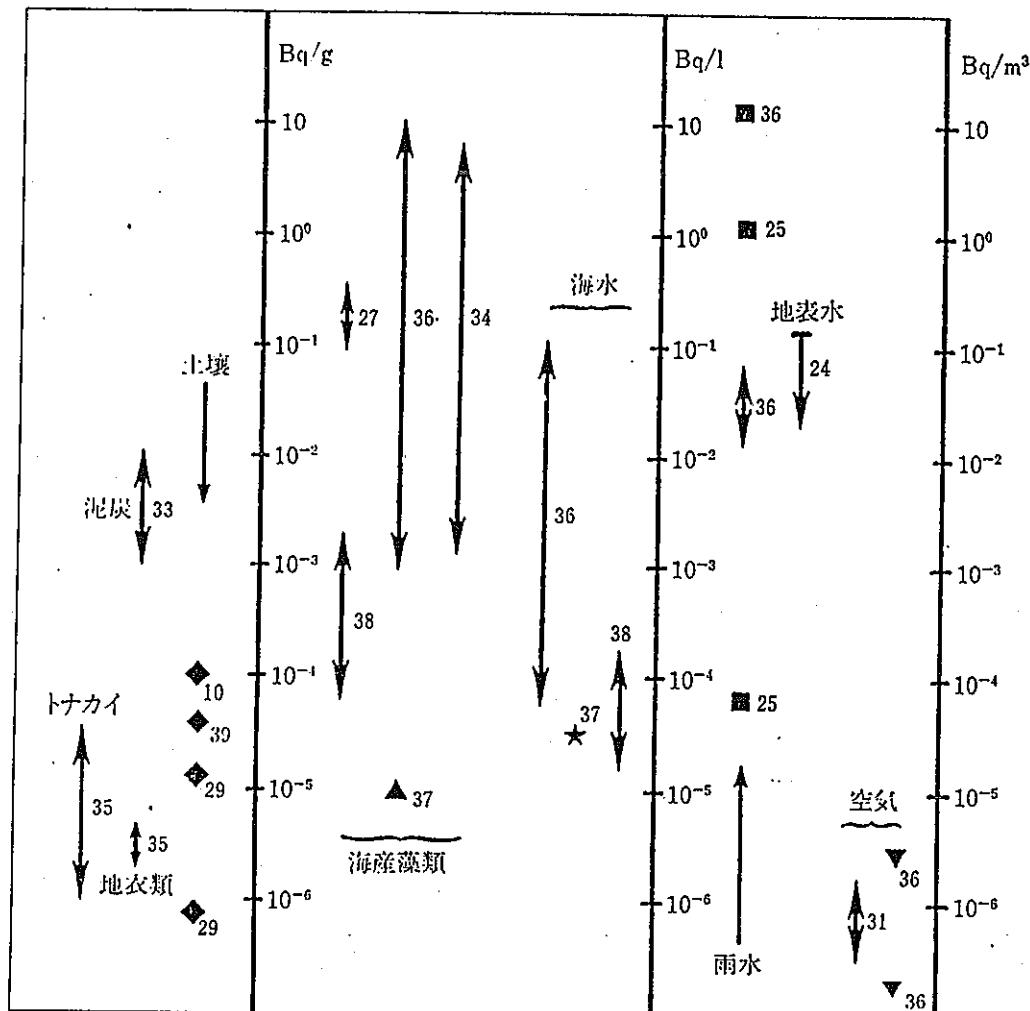


図 1 環境試料中の ⁹⁰Tc の濃度
図中の数字は文献番号を示した

非常に広い範囲にわたっており、雨水中の⁹⁰Tcの濃度はいろいろな原因で変動することが予想される。とくに高いのは1986年5月のモナコのものである。

ヨーロッパの海水は 10^{-4} ~ 10^{-1} Bq/lの幅があり、これはとくに Sellafield からの放出の影響を反映するもので、日本付近の海水は 10^{-5} ~ 10^{-4} Bq/g であった。海藻の場合も同じように、ヨーロッパと日本では分布の範囲が異なる。ただし、ヨーロッパのものは乾燥重量当たりの放射能で日本のは生重量で、褐藻の種類も異なる。海藻はその種類による濃縮の差異も考慮する必要があり、今後この関係の研究の発展が望まれる。

陸上の試料は、過去の核実験のフォールアウトの蓄積によるものが大半を占めていると考えられるので、核実験の核分裂により生成した⁹⁰Tcが地球上に平均して降下したと仮定すると、表層土壤には約 10^{-6} Bq/g 程度降下したことになるが、実際にはかなり高い値が得られている。また、環境試料のうち、lichen を除いて雨水や海水中の⁹⁰Tc/⁹⁰Sr および⁹⁰Tc/¹³⁷Cs 放射能比は核実験の全核分裂量から核分裂収率を用いて計算した値 1.4×10^{-4} より大きい。このことはテクネチウムとストロンチウムまたはセシウムの環境中の挙動の違いを示すものか、Ehrhardt ら²⁵⁾の論じたように、生成量の違いを反映しているのかは今後の課題の一つであろう。

4. 環境テクネチウム研究の問題点

これまで述べたように、環境中のテクネチウムの分布と挙動は非常に興味深い問題を含んでいる。しかし、検出例はまだあまりないので、これから研究の成果を待たなければならぬ。ここに、環境テクネチウムの問題点を少し検討してみよう。まず、分析データが少ないと理由の一つに、まだ簡便で確実な分析法がないことが挙げられる。担体がなくても、充分精度の高い分析をするために、有効な分析法の開発が望まれるところである。とくに分析の困難な点は、⁹⁰Tcの放射能レベルが低いので、大量の試料を分析しなくてはならないことで、したがって妨害放射能の除去ばかりでなく、大量のイオンや塩の共存といった問題も克服しなくてはならないことになる。また、分析法が決まってしまえば、実試料の分析にはなるべくトレーサーを使わない方が良いのは当然であるが、収率が必要な場合には短半減期の^{90m}Tcを用いればよいが、分析法の開発などの研究のために、^{90m}Tcより半減期の長い^{95m}Tc、^{97m}Tcなどの安定供給が望ましい。もちろん、測定にも新たな方法の出現を期待したいものである。

一方、分析の対象となる試料の選定に関して言うと、比較的データの多いのは、ヨーロッパの海洋環境試料である。これまで公表されたデータを見ると確かに海藻のうち、ひばまた科 (*Fucus*) の褐藻が良い指標になると考えられる。日本の場合は、その食習慣から言っても海産物の分析は必要であろう。そして、その海洋環境試料中から何を対象にするかを決定するには、種の間の生態や濃縮の違いなどの研究も不可欠である。

同時に、陸上の試料については高レベル放射性廃棄物の処理の問題と関連して関心が寄せられているが、この問題を抜きにしても、われわれの生活をとりまく陸上の系も重要で、⁹⁰Tcがどのように分布しているか、また陸上の土壤から動・植物への濃縮、移行といった挙動についても当然解明されねばならない。

またそれらの試料の分析のさい、他の核種たとえば¹³⁷Csなどの放射能を同時に測定することによって、⁹⁰Tcとの相関のデータが得られ、テクネチウムの環境中での挙動についてより理解を深めることであろう。

文 献

- 1) Kotegov, K.V., Pavlov, O.N. and Shvedor, V.P.: "Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry", Vol. II, pp. 1-90, Academic Press, New York (1968)
- 2) 吉原賢二, 大森 健, 関根 力: *Radioisotopes*, 33, 569-578 (1984); 吉原賢二, 大森 健: *ibid.*, 33, 80-89 (1989)
- 3) 渡部輝久, 鰐田 博: 保健物理, 20, 227-240 (1985)
- 4) 渡部輝久: 放射線科学, 30, 139-143 (1987)
- 5) Wiludung, R.E., McFadden, K.M. and Garland, T.R.: *J. Environ. Qual.*, 8, 156-161 (1979)
- 6) 菅野卓治: 日本原子力学会誌, 30, 313-318 (1988)
- 7) Perrier, C. and Segre, E.: *Nature*, 140, 194 (1937)
- 8) Merrill, P.W.: *Science*, 115, 484 (1952)
- 9) Kenna, B.T. and Kuroda, P.K.: *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 23, 142-144 (1961)
- 10) Kenna, B.T. and Kuroda, P.K.: *ibid.*, 26, 493-499 (1964)
- 11) "Ionizing Radiation: Sources and Biological Effects", United Nations Scientific Committee

- (1982)
- 12) Luykx, F.: "Technetium in the Environment", pp. 21-27, Elsevier Applied Science Publishers, London (1986)
 - 13) 放射線利用統計(科学技術庁原子力安全局編集)
 - 14) Chu, N.Y. and Feldstein, J.: *Talanta*, 31, 809-813 (1984)
 - 15) Holm, E., Rioseco, J. and Garcia-Leon, M.: *Nucl. Instr. Methods*, 223, 204-207 (1984)
 - 16) Garcia-Leon, M., Garcia-Montano, E. and Madurga, G.: *Int. J. Radiat. Isot.*, 35, 201-207 (1984)
 - 17) 平野茂樹 (私信)
 - 18) Cattarin, S., Doretti, L. and Mazzi, U.: *Health Phys.*, 49, 795-804 (1985)
 - 19) Otsuji, M., Seki, R. and Ikeda, N.: *Radioisotopes*, 36, 473-474 (1987)
 - 20) Foti, S., Delucchi, E. and Akamian, V.: *Anal. Chim. Acta*, 60, 261-268 (1972)
 - 21) Foti, S., Delucchi, E. and Akamian, V.: *ibid.*, 60, 269-276 (1972)
 - 22) 関根 勉, 吉原賢二: 日本放射線影響学会第30回大会要旨集 (1987)
 - 23) Ikeda, N., Seki, R., Kamemoto, M. and Otsuji, M.: *Radioisotopes*, 37, 42-43 (1988)
 - 24) Golchert, N.W. and Sedlet, J.: *Anal. Chem.*, 41, 669-671 (1969)
 - 25) Ehrhardt, K.C. and Attrep, Jr., M.: *Environ. Sci. Tech.*, 12, 55-57 (1978)
 - 26) Anderson, T.J. and Walker, R.L.: *Anal. Chem.*, 52, 709-713 (1980)
 - 27) Riley, J.P. and Siddiqui, S.A.: *Anal. Chim. Acta*, 139, 167-176 (1982)
 - 28) Kaye, J.H., Merrill, J.A., Kinnison, R.R. et al.: *Anal. Chem.*, 54, 1158-1163 (1982)
 - 29) Garland, T.R., Cataldo, D.A., McFadden, K.M. et al.: *Health Phys.*, 44, 658-662 (1983)
 - 30) Garcia-Leon, M., Piazza, C. and Madurga, G.: *Int. J. Appl. Radiat. Isot.*, 35, 957-960 (1984)
 - 31) Garcia-Leon, M., Piazza, C. and Madurga, G.: *ibid.*, 35, 961-963 (1984)
 - 32) Martinez-Lobo, A., Garcia-Leon, M. and Madurga, G.: *Appl. Radiat. Isot.*, 37, 438-440 (1986)
 - 33) Garcia-Leon, M. and Sanches-Augulo, C.L.: *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 115, 377-388 (1987)
 - 34) Calmet, D., Patti, F. and Charmasson, S.: *J. Environ. Radioact.*, 5, 57-69 (1987)
 - 35) Holm, E. and Rioseco, J.: *ibid.*, 5, 343-357 (1987)
 - 36) Holm, E., Rioseco, J., Ballestra, S. and Walton, A.: *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 123, 167-179 (1988)
 - 37) 馬田敏幸, 松岡信明, 白石直典, 百島則幸: 第32回放射化学討論会, 東海村 (1988)
 - 38) 平野茂樹, 松葉満江, 鎌田 博: 日本放射線影響学会第31回大会, 広島 (1988)
 - 39) 大辻真紀子, 関 李紀, 池田長生: 日本放射線影響学会第31回大会, 広島 (1988); 大辻真紀子: 筑波大学修士学位論文 (1989)

VI.6 テクネチウムのラジオエコロジー

227

保健物理, 20, 227~240 (1985)

総 説

テクネチウムのラジオエコロジー

渡部 輝久, 鎌田 博^{*1}

(1985年6月5日受理)

A Literature Study on Radioecology of Technetium-99

Teruhisa WATABE and Hiroshi KAMADA^{*1}

A literature study on the sources and behavior of ⁹⁹Tc in the environment was made with 88 references. Special attention was directed to the description about the solubility of ⁹⁹Tc in soil and its bioaccumulation in the terrestrial and aquatic environment. The description also includes a review of the data on such parameters as the distribution coefficient (K_d) and bioaccumulation factors, which are commonly used for radiological assessments of the environmental impact of the nuclear fuel cycle. Further efforts are expected to be made in order to complete understandings of ⁹⁹Tc radioecology.

KEY WORDS: ⁹⁹Tc, literature study, sources, behavior, environment, solubility, bioaccumulation, terrestrial, aquatic, review, radiological assessment, nuclear fuel cycle, radioecology

I はじめに

原子番号 43 のテクネチウム (Tc) は、質量数 90 から 110 までの核種が知られており、そのすべてが放射性核種である。原子番号がビスマスより小さいもので同位体がすべて放射性の元素は、プロメシウムと Tc の二つだけである。Tc の同位体で最も長い半減期を有する核種は、半減期 4.2×10^6 年の ⁹⁸Tc である。これは、地球の年代 4.6×10^9 年よりは短く、太古に由来する Tc を地球上に確認することは困難である。Tc は、1937 年、バーカーのサイクロトロンで重陽子照射されたモリブデン試料から PERRIER と SEGRÈ によって化学的に分離された¹⁾。Tc は人工的に作り出された最初の元素である。

Tc の同位体で質量数の大きなものは、ウラン、ブル

トニウムの核分裂によって生成される。この中で核分裂収率が最も高い核種は、半減期 2.14×10^5 年の ⁹⁹Tc である。核分裂炉によって多量の ⁹⁹Tc が生成され、また、環境への放出が起こると、環境中での長期間の滞留・蓄積が懸念される。⁹⁹Tc は、核燃料サイクルから環境放出の可能性がある放射性核種の中で最も重要な核種の一つであり、その環境挙動についてはわが国でも早急に知見を収集する必要がある。本稿では文献によって得られた知見をもとに、Tc の放出源、環境試料の分析例、陸圏、水圏の環境挙動について概括する。Tc の物理・化学、分析化学については、KOTEGOV ら²⁾、ANDERS³⁾ の総説を、核医学で利用される ^{99m}Tc の化学については Int. J. Appl. Radiat. Isot. の特集号⁴⁾、吉原ら⁵⁾ の総説を参照されたい。また、Tc のラジオエコロジーに関しては、COUGHTREY ら⁶⁾、LUXENBURGER ら⁷⁾ の総説があることを付記しておく。

II テクネチウムの放出源

現在、環境中に検出される Tc は、おもに人工的な放出源に由来しているが、自然界における生成の可能性も

*1 放射線医学総合研究所那珂湊支所環境放射生態学研究部；(〒311-12) 茨城県那珂湊市霞崎 3609

Division of Radioecology, Laboratory for Radio-ecology, NAKAMINATO, NIRS; Isozaki 3609, Nakaminato, Ibaraki 311-12.

あるとされている。 ^{238}U の自発核分裂, ^{235}U の中性子捕獲による核分裂, モリブデン鉱石の宇宙線による核反応によるものなどである⁹⁾。後述するように, ^{238}U の自発核分裂による ^{99}Tc の生成は, KENNA らによって確認された^{9, 10)}。

大気圏の核爆発実験によって環境中には多量の ^{99}Tc の放出がもたらされた。1980 年までに行われた大気圏核実験の核爆発量総量は, 217.2 Mt である¹¹⁾。核爆発による質量数 99 の核種の生成率を 5.68%¹²⁾, 1 Mt あたりの核分裂数を 1.4×10^{26} fissions/Mt とすれば, 284 kg, 177 TBq の ^{99}Tc が生成されたことになる。WILDUNG らは, 核実験による ^{99}Tc の土壤汚染を HARDY の ^{90}Sr , ^{137}Cs の値¹³⁾ から 0.01 pg/g ($1.7 \times 10^{-4} \text{ pCi/g}$) と推定している¹⁴⁾。 ^{238}U の自発核分裂に起因する土壤の ^{99}Tc 濃度は, NG らによって $1 \times 10^{-13} \text{ ppm}$ と推定されており¹⁵⁾, 核実験によって ^{99}Tc のバックグラウンドレベルは, 5 衍上昇したことになる。

熱中性子による ^{235}U の核分裂で, ^{99}Tc の核分裂収率は 6.14% である。 ^{99}Tc は, ^{137}Cs (5.94%), ^{90}Sr (5.9%) などとともに最も生成率の高い核種の一つであり, 原子力の平和利用によって多量の ^{99}Tc が生成される。KOTEGOV らによれば, 1980 年までの ^{99}Tc の生成量は, 全世界で 10,000 kg に及ぶと見積もられている²⁾。軽水炉の液体廃棄物中の ^{99}Mo の放出量は, PWR で平均 $0.0034 \text{ mCi/MW(e)y}$, BWR で 0.16 mCi/MW(e)y が報告されている¹⁶⁾。これらの値から算出される娘核種の ^{99}Tc の生成量は, 極めて微量である。一般に, 原子力発電所からの ^{99}Tc の放出量は小さい。しかし, わが国において, ^{99}Tc はモニタリング対象核種として重要なものの一つとされている¹⁷⁾。

使用済核燃料中の ^{99}Tc は, 再処理によって再利用可能なウラン, ブルトニウムと分離される。現在多くの再処理工場で採用されている Purex 法では, 使用済核燃料中の ^{99}Tc は約 20% がウラン分画に, 1% 以下がブルトニウム分画に混入し, 70~80% が廃液中に分離されるといわれている¹⁸⁾。使用済核燃料中の大部分の ^{99}Tc は, 処分・保管されるが, ウラン分画の脱硝酸・焼結処理をはじめとして再処理過程で一部は環境中に管理放出される可能性が考えられている。再処理燃料は, 濃縮処理が施される。ウラン分画に混入した Tc は, ガス拡散法を用いる濃縮工場から, 抑発性の高い TcF_6^- として一部環境に放出される。米国の濃縮工場から放出される ^{99}Tc は年間 $0.54 \sim 5.9 \text{ Ci}$ と見積もられている¹⁸⁾。

核燃料サイクルからの ^{99}Tc の環境放出には, 放射性廃棄物の保管・処分場からの漏洩によるものを考えること

ができる。DENHAM らは, 放射性廃棄物保管場に由来する放射性核種によって受ける個人および集団の被曝線量を試算した¹⁹⁾。米国で西暦 2000 年までに使用される 167,000 t の核燃料により生成される放射性廃棄物の地中保管を仮想したもので, ^{99}Tc の保管量は, 保管 100 年後に 280,000 Ci と見積もられている。計算は, 放射性核種の土壤吸着を無視した場合と考慮した場合の二つのケースについて行われた。被曝線量とそれに寄与する核種構成は, 保管の時間経過とともに変化し, 前者の計算例では, 保管期間 100 年で ^{90}Sr , ^{137}Cs が, $10^3 \sim 10^4$ 年ではアメリシウム, ブルトニウムが, それ以降ではウランの娘核種の寄与が重要とされている。後者では, 前者より被曝線量は 5 ~ 6 衍減少し, ^{99}Tc の寄与が ^{129}I , ^{79}Se , ^{237}Np などとともに最も重要なものになっている。これらの核種は, 土壤の分配係数 (K_d) が小さく, 土壤中での易動性 (mobility) が高い核種である。一般に, ^{99}Tc のラジオエコロジーでは, ^{99}Tc の環境中での高い易動性, 溶存性 (solubility) を考慮することが必要である。

^{99m}Tc は, 半減期 6.02 時間で ^{99}Tc に崩壊する。 ^{99m}Tc の医学利用は, 環境中への ^{99}Tc 放出源の一つである。米国ペンシルバニア州 Allegheny 地区では, 1969 年から 1971 年に至る間, 21 の病院で放射性同位元素が使用された。病院からの下水は処理後オハイオ川に放流されるが, 放流水中の放射性核種は, 95% が ^{131}I , ^{99m}Tc で, 放射能濃度は $13 \sim 15 \text{ pCi/l}$ が得られている²⁰⁾。また, シンシナチ (オハイオ州) のハミルトン市下水処理場では, 10 カ所の病院から排出される 1 日あたり $50 \sim 70 \text{ mCi}$ の ^{99m}Tc を含む下水を処理し, オハイオ川に放出している。この地区では, 一週間あたり $1,900 \text{ mCi}$ が患者に投与されるといわれており, 投与量の 10~30% がオハイオ川に放出されていると見積もられている²¹⁾。 ^{99m}Tc から生成される ^{99}Tc は, 放射能比で 3×10^{-9} に減少する。 ^{99m}Tc 利用に起因する ^{99}Tc の放出量は微量であるということができるが, 核医学で使用された放射性核種 (^{131}I) が海藻中に検出された例もあり²²⁾, 使用量の増加を加味すれば, 局地的な ^{99}Tc 汚染に少なからぬ寄与があるものと考えられる。ちなみに, わが国では昭和 58 年に $4,039.77 \text{ Ci}$ の ^{99m}Tc が医療用に使用されている²³⁾。

Tc 同位体は, モリブデン, ニオブ, ルテニウムの中性子照射によっても生成され, 核融合炉のブランケット構造体中にも生成される可能性がある²⁴⁾。Tc は, 核分裂炉の利用にとどまらず, 将来にわたって, 生成と環境放出が考えられる核種であるといふことができよう。

III 環境試料中のテクネチウム

1937年にTcが発見されて後、Tcは地球化学試料より先に宇宙空間に存在が確認された。これは、S型恒星のスペクトル解析によつたものである²⁵⁾。地球上に存在するTcの検出の試みは、当初、地球化学的関心から行われた。

BOYDとLARSONは、10~1,000gの隕石、濃化モリブデン鉱を用いてTcの分析を試みた²⁶⁾。当時、半減期が確認されていなかった⁹⁹Tcを対象として、地球創成に由来するTc(primordial Tc)を検出しようとしたものである。放射化学分析後、Tcは、発光分光分析法、質量分析法、中性子放射化分析法によって測定が行われた。しかし、Tcの存在は確認されなかつた。PARKERとKURODAは、3,240gの硝酸ウラニルを溶解した溶液中で⁹⁹Moを生成させ、平衡に達した⁹⁹Moの放射能から²³⁸Uの自発核分裂の半減期を求めた^{26,27)}。これに引き続いて、KENNAとKURODAは、ピッチブレンド中の⁹⁹Tcの検出を試みた^{9,10)}。試料中の⁹⁹Tcを²³⁸Uの自発核分裂による理論値と比較し、²³⁸Uの自発核分裂と中性子捕獲による²³⁵Uの核分裂の生起割合を推定しようとしたものである。1.3~2kgのピッチブレンドから得られた⁹⁹Tcは、2μg以下であり、⁹⁹Tcは、低バックグラウンドβ線カウンターによる放射能測定で確認され、アルミニウムに対する吸収(半価層、7.2mg/cm²)²⁸⁾で同定が行われた。1kgの鉱石あたり4.3~5.4pCiの⁹⁹Tcが検出されたが、この値は、²³⁸Uの自発核分裂による生成量に相当するものであった。

大気圏で核爆発実験が行われるようになり、環境試料中の⁹⁹Tcについても注意が向けられるようになった。GOLCHERTとSEDLETは、1965年から集められた150の表流水について⁹⁹Tcの分析を行つた²⁹⁾。11の試料が放射化学分析に用いられ、低バックグラウンドβ線カウンターによる放射能測定後、アルミニウムの吸収からエネルギーが決定された。彼らの方法は、1,000分の計測で0.5pCi/lの試料に適用できるとされている。150試料のうち80%は検出限界以下であり、残余について0.5~49.4pCi/l、平均4.65pCi/lが得られた。ATTREPとENOCHSは、53.5~233lの雨水試料の⁹⁹Tc分析を行い、 0.14×10^{-2} ~ 1.7×10^{-2} pCi/l、平均 0.65×10^{-2} pCi/l(2.3×10^9 atoms/l)を与えている³⁰⁾。

⁹⁹Tcの放射能測定による検出感度は、およそ 2×10^{-11} gである。これよりさらに有効な方法として、放射化分析法、質量分析法が考えられている。放射化分析法による⁹⁹Tc分析は、FOTIらによって検討された^{31,32)}。

⁹⁹Tc(n,γ)¹⁰⁰Tcの中性子捕獲断面積は、19.2バーンであり、生成する¹⁰⁰Tcは半減期15.8秒で¹⁰⁰Ruにβ崩壊する。彼らは、60秒間照射した液体試料から放射性夾雑物を取り除き、測定試料を得た。MCAを接続した低バックグラウンドβ線カウンターで放射能を測定し、照射終了時の放射能を外挿によって求めた。灰化濾紙試料、25gの植物試料にこの方法を適用した場合、中性子フラックスが、 5×10^{13} cm⁻²・秒⁻¹で、検出限界は、それぞれ、 5×10^{-12} , 9×10^{-12} gとされている。ANDERSONらは、表面電離型質量分析計を用い、同位体希釈法によって⁹⁹Tcの分析を試みた³³⁾。⁹⁷Tcをスペイクした試料は、放射化学分析後Tc分画をイオン交換樹脂に吸着し測定試料とした。樹脂粒子を質量分析計フィラメントに装着し、 5×10^{-7} Torr, 1,000°Cで樹脂を分解し、1,900°CでTc同位体を測定した。917pgの⁹⁷Tcのスペイクによって1pgの⁹⁹Tcが10%の誤差で定量されている。この方法は、サバンナリバーの原子力施設の放射性廃液貯留池の貯留水、河川水、植物試料の⁹⁹Tc分析に適用された。貯留水では 10^3 ~ 10^5 pg/l、施設下流の河川水は0.4~0.5pg/l、植物では8~16pg/m²の⁹⁹Tcが検出された。これらの分析値と河川流量データから、施設からの⁹⁹Tc流亡量は、0.05Ci/年と推定されている。

ラジオエコロジーでの⁹⁹Tcの重要性が指摘され、分析例も増加し、重要な知見が得られるようになった。HOFFMANらは、米国の三ヵ所のウラン濃縮工場近傍で採取した土壤、植物試料の⁹⁹Tc分析を行つた³⁴⁾。これらの試料の⁹⁹Tc濃度は対数正規分布を示し、オーフリッジ、パドウカ、ポーツマスの表層土、下層土で、それぞれ、 19 ± 2.3 , 7.3 ± 2.0 Bq/kg, 54 ± 2.1 , 40 ± 1.9 Bq/kg, 3.2 ± 3.3 , 2.5 ± 3.5 Bq/kgが得られた。植物(fescue grass)は、三ヵ所で、それぞれ、 74 ± 1.8 Bq/kg, 670 ± 2.2 Bq/kg, 29 ± 3.0 Bq/kgであった。これら値のから土壤-植物移行比は、 9.5 ± 2.4 が導かれている。HOLMとRIOSECOは、スウェーデンで1960年から1975年までに得られた苔(lichen)の⁹⁹Tc、¹³⁷Cs分析を行つた³⁵⁾。⁹⁹Tcレベルは、1960年には約150mBq/kg乾であったものが1965年には400mBq/kg乾に上昇した。これらの試料の⁹⁹Tc/¹³⁷Cs放射能比は、理論値 1.45×10^{-4} より約60%高く、植物中での両核種の滞留の差異、あるいは、核爆発でモリブデンから中性子放射化された⁹⁹Tc生成の可能性が示唆されている。彼らは、苔を餌とするラインディアについても分析を行い、器官分布を調べ、30~600mBq/kgの値を得た。また、苔→ラインディア→人という食物連鎖での⁹⁹Tcの人体

Table 1 Concentration factor of ^{99}Tc in plant.

Plant	Plant organ	Concentration factor	Remarks	Reference
Soybean	aerial part	1(d)*, 0.25(w)**	default value	15)
	aerial part	256 -478 (d) 181 -249 (d)	Ritzville soil (0.73 $\mu\text{Ci/g}$), 10-25 days' uptake Ritzville soil (5.1 $\mu\text{Ci/g}$), 10-25 days' uptake	
Soybean	aerial part	17-95(w); 67-380(d)	0.001-5.0 $\mu\text{g-Tc/g-soil}$, 30 days' uptake	62, 64)
	aerial part	38-85(w); 145-340(d)	0.001-5.0 $\mu\text{g-Tc/g-soil}$, 30 days' uptake	
Wheat	aerial part	91 -185 (d)	Rupert soil, 1-100 days' incubation, 60 days' uptake	18, 63, 64, 73)
	aerial part	309 -493 (d)	Rupert subsoil, 1-100 days' incubation, 60 days' uptake	
Cheatgrass	aerial part	82 -148 (d)	Rupert soil, 1-100 days' incubation, 60 days' uptake	58)
	aerial part	173 -881 (d)	Rupert subsoil, 1-100 days' incubation, 60 days' uptake	
Tumbleweed	shoots	315 -357 (d)	Rupert soil, 1-3 months' uptake	58)
	shoots	213 -232 (d)	Burbank soil, ditto	
Tumbleweed	shoots	314 -390 (d)	Ritzville soil, ditto	58)
	shoots	155 -183 (d)	Warden soil, ditto	
Cheatgrass	shoots	76 -127 (d)	Lickskillet soil, ditto	58)
	shoots	357 -421 (d)	Rupert soil, ditto	
Wheat	shoots	104 -112 (d)	Burbank soil, ditto	74)
	roots	158 -192 (d)	Ritzville soil, ditto	
Barley	shoots	130 -220 (d)	Warden soil, ditto	74)
	roots	54 -114 (d)	Lickskillet soil, ditto	
Oat	shoots	294 -362 (d)	Rupert soil ($1.1 \times 10^{-2} \mu\text{Ci/l}$), 1-3 months' uptake	74)
	roots	178 -248 (d)	Burbank soil, ditto	
Radish	shoots	52 - 72 (d)	solution culture, 48 hours' uptake	
	roots	6.5 - 8 (d)	ditto	
Soybean	shoots	27 - 50 (d)	ditto	
	roots	4 - 6.5 (d)	ditto	
Soybean	shoots	25.5- 28.5(d)	ditto	
	roots	4 - 6 (d)	ditto	
Radish	shoots	42.5- 55.5(d)	ditto	
	roots	42.5- 56 (d)	ditto	
Soybean	shoots	83.5-106 (d)	ditto	
	roots	42 - 45.5(d)	ditto	

Plant	Plant organ	Concentration factor	Remarks	Reference
Corn	shoots	28.5- 30.5 (d)	ditto	44, 72)
	roots	5 - 7		
Wheat	shoots	108 -245 (d)	solution culture (0.03-11.6 $\mu\text{g-Tc/ml}$), 10 days' uptake	
Barley	shoots	53 -265 (d)	ditto	
Oat	shoots	69 -285 (d)	ditto	
Radish	shoots	230 -392 (d)	ditto	
Soybean	shoots	27 - 60 (d)	ditto	
Corn	shoots	36 -132 (d)	ditto	
Wheat	aerial part	166(w ^a): 83(w ^b): 165(w) ^c : 18(w) ^d	Bearden soil, 17-19 days' uptake	44)
		213(w) : 137(w) : 128(w) : 32(w)	Hegne soil, ditto	
		185(w) : 129(w) : 253(w) : 56(w)	Hibbing soil, ditto	
		228(w) : 158(w) : 268(w) : 127(w)	Nicollet surface soil, ditto	
		213(w) : 209(w) : 249(w) : 326(w)	Nicollet subsurface soil, ditto	
		124(w) : 76(w) : 53(w) : 40(w)	Omega soil, ditto	
		191(w) : 144(w) : 130(w) : 86(w)	Bergland soil, ditto	
		130(w) : 48(w) : 89(w) : 91(w)	Arveson soil, ditto	
		209(w) : 158(w) : 269(w) : 189(w)	Wankegan soil, ditto	
		200(w) : 149(w) : 153(w) : 107(w)	Zimmerman soil, ditto	
		106(w) : 112(w) : 143(w) : 54(w)	peat, ditto	
Pea	roots	8 - 20 (w)	solution culture (0.017-17 $\mu\text{Ci/l}$), 5 weeks' uptake	44)
	shoots	12 - 40 (w)		
	leaves	78 -103 (w)		
	pods	2 - 14 (w)		
	seeds	0.2- 29 (w)		
Fescue grass	aerial part	3.3- 16.0 (d)	Oak Ridge gaseous diffusion plant, $7.0 \pm 1.7^{***}$	61)
		5.1- 27 (d)	Paducah gaseous diffusion plant, $16 \pm 2.0^{***}$	
		1.4- 26 (d)	Portsmouth gaseous diffusion plant, $7.4 \pm 2.3^{***}$	
		$9.5 \pm 2.4^{***}$	overall mean	
			field experiment	
Fescue grass	aerial part	6.7		34)
		22		
Salad	leaves	2 - 30 (d)		
Radis	roots	1 - 5 (d)		

Table 1 (Continued).

Plant	Plant organ	Concentration factor	Remarks	Reference
Haricot	seeds	0.3- 20 (d)		75)
Red clover	aerial part	31 -153 (d)	Lysimeter experiment	
Spring wheat	grain	6.5 × 10 ⁻³ -0.14		76)
	straw	1.08 × 10 ⁻¹ -4.0 (d)		71)
		20	default value	

* : dry weight basis.
** : wet weight basis.
*** : geometric mean±geometric S.D.

a : soils unfertilized and watered with solution containing with ⁹⁹Tc.
b : soils fertilized and watered with solution containing with ⁹⁹Tc.
c : soils unfertilized and moist incubated with ⁹⁹Tc.
d : soils fertilized and moist incubated with ⁹⁹Tc.

への移行量を年間 1 Bq と推定している。PENTREATH らは、ワインズケールの BNFL 付近のアイルランド海海域で海産生物を採取し、⁹⁹Tc など長半減期核種の分析を行った³⁶⁾。ワインズケールの再処理工場からは、1978 年に 5,000 Ci の ⁹⁹Tc が放出されたといわれている。海藻 (*Fucus vesiculosus*) 中には、123±5~575±121 pCi/g の ⁹⁹Tc が検出された。SODD と JACOBS は、人体の甲状腺中の ⁹⁹Tc の分析を試みた³⁷⁾。22 試料中 3 試料に有意な放射能が検出されたが、放射性夾雑物による可能性も残されている。

一般に、⁹⁹Tc の放射化学分析は煩雑で、多大の時間・労力を必要とする。担体としての安定同位体の使用は不可能であり、化学収率は概して低い。また、現在の環境レベル（フォールアウトレベル）は非常に低く、分析例も少ない。これらの事情が、実測による ⁹⁹Tc の環境挙動に関する情報を少ないものとしている。分析測定法の改良・開発が望まれるところである。

IV 土壤におけるテクネチウムの挙動

米国ハンフォード再処理施設では中低レベル液体廃液が 20 年にわたって地中処分され、その間モニタリングによって放射性核種の土壤中の移動が調べられた³⁸⁾。処分場の周囲 500 本の観測井では地下水の放射性核種濃度が調べられ、⁹⁰Sr, ¹³⁷Cs, ³H、そして、⁹⁹Tc などが処分場下方の地下水中に検出された。この地下水の ⁹⁹Tc 濃度は、10 pCi/cm³ であり、その 0.1% の等濃度線を観測井のデータから求めると、³H と同様な汚染域の広がりがみられた。⁹⁹Tc の土壤中の移動は、地下水の移動と等しいことが示されている。1952 年から 4 年間、3,000 Ci の ⁹⁰Sr と 2,000 Ci の ¹³⁷Cs を含む 1.5×10^8 l の廃液を処分した地点では、処分計画終了時には 99.9 % 以上の ⁹⁰Sr, ¹³⁷Cs が直下の 5 m 以内の土壤中に留まっていた。放射性核種の土壤中での易動性は、土壤の吸着作用に依存すると考えられている。

一般に、土壤と放射性核種を含む溶液からなる系で、放射性核種の土壤吸着が平衡に達している場合、次式で表される分配係数 (K_d) が定義される。

$$K_d = \frac{\text{土壤の単位重量当たりに吸着した放射能 (Ci/g)}}{\text{溶液の単位体積当たりの放射能 (Ci/ml)}}$$

井上らは、土壤空隙率、土壤密度、そして、分配係数を用いて、地下水の移動速度と核種の移動速度の比、遅延係数 (retardation factor) を定義し、土壤中での放射性核種の移動を表した³⁹⁾。DENHAM らの前述の評価でもこの移動モデルが採用され、また、Tc に対して K_d 値に 0 が与えられている¹⁹⁾。

放射性核種の経根吸収による農作物への移行量を推定する場合、表層土壌中での放射性核種の滞留を考慮することが必要である。USNRC の Regulatory Guide 1・109 では、土壌に沈着した放射性核種は 15 年間土壌中に滞留すると仮定されている⁴⁰⁾。これは、放射性核種の摂取量を計算する際、食物連鎖の寄与を過大に評価していることになる。BAES は、放射性核種の植物根圈域から土壌深部への溶脱を考慮すべきであるとして分配係数、土壌水分の垂直浸透速度などから溶脱率を表した⁴¹⁾。Tc に対しては、WILDUNG らの K_d 値、0.007~2.8 ml/g を用いて、 2.61×10^{-1} を与えている。この値は、ヨウ素より 2 枝、セシウム、ストロンチウム、ブルトニウムに比べ 4~5 枝大きなものとなっており、Tc は根圈域より速やかに失われることが示されている。これらのように放射性核種の土壌中での挙動は、被曝線量評価上、分配係数を用いて考察することが便利である。

WILDUNG らは、オレゴン、ミネソタ、ワシントン州で得られた 22 種類の土壌について、Tc (TcO_4^-)、ヨウ素などの分配係数を測定した⁴²⁾。これらの試料は土壌パラメータも調べられ、 K_d 値との相関関係から Tc、ヨウ素の土壌吸着特性にも検討が加えられた。 K_d 値は、Tc、ヨウ素で、それぞれ、0.007~2.8、0.8~52.6 ml/g が得られた。Tc の K_d 値は、土壌有機物含量と正の相関、土壌 pH と負の相関がみられ、 TcO_4^- の土壌吸着は有機コロイドの荷電状態に関係していることが示唆されている。一方、ヨウ素についてはシルト含量との相関が示され、非晶質の鉄、アルミニウムがシルト表面で正に帯電し、吸着に関与している可能性が考えられている。BALOGH らは、ミネソタ州で得られた 41 土壌について K_d 値 $0 \sim 2.83 \times 10^{-1}$ ml/g を与え、また、CLC 法 (column layer chromatography) で Tc の易動性を調べた^{43, 44)}。スラリー状の土壌をガラス板上に塗付し点状に添加した TcO_4^- を水で展開し、 TcO_4^- の移動距離と水のそれとの比を求めたものである。41 試料中 8 試料はこの値が 0.68~0.84 で水の移動に対して遅延がみられたが、他は 1 であり、水の移動速度に等しいことが示された。ROUTSON らは、サウスカロライナ州で得られた下層土について 0.002~0.2 M の $NaHCO_3$ 溶液中の K_d 値を測定し、 K_d 値に及ぼす重炭酸イオンの影響を調べた⁴⁵⁾。Tc (TcO_4^-) の土壌吸着には重炭酸イオンの影響はみられず、また、Tc は土壌に吸着されなかった。

Tc の原子価は、+7 価から -1 価までとることが知られている。このうち安定なものは、+7、+4、0 価である。 TcO_7 は水によく溶け、水和物、あるいは、過

テクネチウム酸を生ずる。水溶液中では、pH が -0.12 以上で解離して TcO_4^- が安定である。 TcO_4^- は各種の還元剤で還元され、不溶性の TcO_2 、または、その水和物を生成する。溶液中での Tc 存在形態は、pH と酸化還元電位に依存している。 $TcO_2 + 2H_2O \rightleftharpoons TcO_4^- + 4H^+ + 3e^-$ の Tc (VII) と Tc (IV) が平衡に達している系では、極電位は次式で表される⁴⁶⁾。

$$E = 0.738 - 0.0788 \text{ pH} + 0.0197 \log [TcO_4^-]$$

この式から示されるように、通常、大気と接している環境においては、 TcO_4^- が安定である。しかし、還元状態が発達した土壌・堆積物中では Tc (IV) が、そして、 S^{2-} の存在で難溶性の TcS_2 が生成される。化学形の変化が Tc の土壌中の易動性に大きな影響を及ぼすと考えられている。

GAST らは、ミネソタの 11 種類の土壌を用いて Tc の土壌吸着を調べた⁴⁷⁾。彼等の実験では、2 g の風乾土壌を 10 ml の水とともに透析膜内に封入し、⁹⁹Tc を添加した 25 ml の水溶液に浸し、外部水溶液中の ⁹⁹Tc の減少を調べるという方法が用いられている。11 試料のうち 8 試料は、3~5 週間で 98% 以上の ⁹⁹Tc が透析膜を介して土壌に吸着された。Tc の土壌吸着は、KCl, KH_2PO_4 の存在下で低減はみられず、土壌のアニオン吸着能によるものではないことが示されている。Tc の吸着を示さなかった土壌は、有機物含量が少ない土壌であり、土壌有機物が、そして、実験は密閉容器中で行われたことから、実験系内での還元状態の発達が Tc 吸着に関与しているものと考えられている。通気条件下での吸着も比較されたが、必ずしもすべての土壌に対して吸着を抑制し得るものではなかった。Tc の土壌吸着を効果的に低減する方法は、蒸気による滅菌操作であり、土壌微生物の直接・間接的な還元作用がこれに関与していることが明らかにされた。土壌微生物の関与は、吸着を示さなかった土壌に他の土壌と糖を添加した場合、頭著な吸着がみられたことによっても確かめられている。

BONDIETTI らは、高レベル放射性廃棄物の地中深層処分で重要とされている ⁹⁹Tc, ²³⁷Np を対象として処分環境（酸化還元電位）とそれらの易動性について検討した⁴⁷⁾。6 種類の岩石の粉碎試料に脱酸素水を加えたスラリー状試料で酸化還元電位と ⁹⁹Tc の吸着が調べられた。6 種の岩石試料のうち、火成岩スラリー中では、Tc(VII) → Tc(IV) の還元が起こりうることが示唆され、また、添加量の 99% の Tc が 3 日以内に土壌に吸着されることが確かめられた。放射性廃棄物が大気と隔離された地中深層に処分された場合、 TcO_4^- の易動性は TcO_2 の生成によって低減される可能性がある。土壌中

の ^{99}Tc の易動性に対しては, K_d のみではなく土壤の酸化還元状態にも着目する必要性が指摘されている⁴⁸⁾。

V テクネチウムの植物への移行

Tc のラジオエコロジーでは, 土壤-植物の移行比 (concentration factor, transfer factor, concentration ratio, accumulation ratio などが用いられているが, ここでは移行比と記す) を決定することが重要な課題の一つとなっている。NG らは, VINOGRADOV による土壤安定元素の分析値⁴⁹⁾, BOWEN の植物に関する分析値^{50,51)}から放射性核種の土壤-植物の移行を表した¹⁵⁾。 Tc については, 土壤の U 濃度と ^{238}U の自発核分裂の半減期から土壤の Tc 濃度が推定された。また, Tc の挙動は, ヨウ素, マンガンに相似するとし MENZEL の分類⁵²⁾に準拠して, 移行比に乾燥重量ベースで 1, 湿重量ベースで 0.25 が与えられ, 植物の Tc 濃度が推定された。ちなみに, マンガンは 1~100 (slightly concentrated), ヨウ素は 0.1~10 (not concentrated) の元素とされている。この NG らの値は, その後も種々の線量評価に用いられてきた^{40,53,54)}。1974 年に GAST らにより Tc の土壤中挙動・植物吸収に関する研究が始まられ⁵⁵⁾, Tc の移行比は NG らの値より 2~3 倍高いことが示された。TILL らは, 再処理燃料を処理するウラン濃縮工場から年間 1 Ci の ^{99}Tc 大気放出を仮想し, 1,600 m 地点に居住する人の被曝評価を行い, 移行比に 0.25, 50 を用いた場合の線量の比較を行った¹⁸⁾。 ^{99}Tc の経口摂取量は, 移行比を 0.25 とした場合には年間 4.1×10^4 pCi が, 50 の場合には 5.7×10^6 pCi が得られた。後者の場合, 甲状腺, 消化管の預託線量は, それぞれ, 80 mrem, 18 mrem となっている。米国環境庁は, 甲状腺を除く臓器・全身に対する許容線量を 25 mrem/年, 甲状腺に対して 75 mrem/年を与えており⁵⁶⁾, 計算で得られた値は, これらとほぼ同等か若干大きなものとなっている。 ^{99}Tc の線量評価では土壤-植物の移行比の寄与が重要であることが示されている。

NISHITA らによれば, 放射性核種の移行比に影響を及ぼす要因は, 土壤要因と植物要因に分類され, 土壤要因のうち最も重要なとして放射性核種の土壤中の溶存性 (solubility) が挙げられている⁵⁷⁾。前述のように Tc は表層土壤中で溶存性の高い TcO_4^- として存在すると考えられるが, 土壤有機物への吸着, 還元状態での不溶性の TcO_2 の生成など, 移行比に及ぼす土壤要因の影響は大きい。一方, 後述するように, 化学量の Tc は植物に生長阻害をもたらし, また, 吸収された Tc は植物地上部からの溶出 (リーチング) 作用を受けやすい。

Tc の移行比を求め, あるいは, これを適用する場合には栽培環境の土壤要因・植物要因を十分に考慮することが必要である。

土壤要因の一つとして土壤中の放射性核種の「エイシング効果」を挙げることができる。CATALDO らは, Tc とヨウ素の植物への移行を調べ, また, それに及ぼす土壤の「エイシング効果」を検討した⁵⁸⁾。 Tc とヨウ素は植物栽培 1~100 日前に土壤に添加され, ^{95m}Tc , ^{125}I の放射能から cheatgrass, tumbleweed による Tc , ヨウ素の吸収量が求められた。 Tc の移行比は二つの植物で, それぞれ, 91~185, 82~148, ヨウ素は, 0.26~0.95, 0.24~0.96 であり, 両核種とも栽培前のインキュベーション期間が長いほど植物への移行量は小さくなり, 特に, Tc に顕著であった。土壤微生物作用による Tc (VII)→ Tc (IV) の還元が Tc の土壤中での溶存性を低減している可能性が考えられている。一方, GAST らは, 植物栽培前の Tc 添加が植物への移行量に顕著な低減をもたらさなかったことを報告している⁴⁴⁾。彼等の実験では, Tc の添加法として灌水中への添加, 栽培 2 カ月前に土壤に添加するという二条件でミネソタの 11 種類の土壤から小麦による Tc 吸収が調べられた。植物地上部の移行比は, 二つの添加法に大きな相違はみられず, 灌水中への添加では 11 土壤で移行比, 250~1,200 (乾燥重量ベース), 栽培前土壤に添加した場合には 95~1,490 が得られている。

CATALDO, GAST らによって得られた Tc の移行比は, ヨウ素より極めて大きく, MENZEL の分類では植物の必須元素の移行比と同等である。CATALDO らは, ^{99}Tc 濃度を 0.01~10 μM (1 ppb~10 ppm) に調製した水耕液で大豆による吸収実験を行い, 植物の ^{99}Tc 吸収の濃度依存性を調べ, ^{99}Tc の吸収機構について検討を加えた^{59,60)}。植物の ^{99}Tc 吸収量は, 水耕液の濃度増加に伴い増加し, 等温吸収曲線は, 約 0.1~0.7 μM , 0.7~1.3 μM , 1.3 μM ~で多相的 (multiphasic) なラングミア型の増加傾向を示した。このような吸収傾向は必須イオンに特徴的であり, Tc の経根吸収は, それらと同様に透過膜におけるキャリアーの介在する能動輸送によるものと考えられている。また, TcO_4^- 吸収に対する SO_4^{2-} , H_2PO_4^- など 13 種の陰イオン, Mn^{2+} の拮抗作用も調べられ, SO_4^{2-} , SeO_4^{2-} , H_2PO_4^- (有意水準 95%) と Mn^{2+} , MoO_4^{2-} (有意水準 80%) が Tc (TcO_4^-) の吸収を抑制することが示されている。この吸収抑制機構として透過膜におけるキャリアー物質の交替, キャリアーの結合部位での競合などの可能性が考えられている。吸収された Tc の化学形は, 滲出液の薄層電気泳動によ

って調べられた。溢泌液中の Tc の化学形は TcO_4^- であり、そのレベルは水耕液より 4~17 倍高く Tc の能動的な経根吸収が確かめられた。

放射性核種の植物体中の分布、可食部移行は、被曝評価上考慮すべき重要な植物要因の一つである。CATALDO らの大豆による Tc 吸収実験では、植物中の Tc 分布も調べられている^{59,60)}。一群の植物については吸収直後の分布が、他の一群については吸収後さらに Tc 無添加水耕液で 3 週間生長させた後の分布が調べられた。前者では約 96% が根・茎葉部に分布し、後者では約 92% が根・茎葉部に留まり、種子への再移行はほとんどみられなかった。すなわち、植物中での Tc 輸送は導管により、篩管によるものではないと考えられる。Tc の葉への移行が顕著である理由として MOUSNY らは、導管壁の荷電状態（マイナスに帯電）をあげており、また、豆類の可食部の Tc 移行率を豆鞘に 2.41~7.23%，種子に 0.03~10.42% を与えている⁶¹⁾。

植物の Tc 吸収に影響をおよぼす最も重要な植物要因は、Tc の植物に対する化学毒性である。GAST らは、小麦など 6 種類の種類を用い、Tc 濃度 0.03~11.6 $\mu\text{g}/\text{ml}$ の水耕液で栽培したときの収量変化を調べた⁴⁴⁾。小麦、大麦、燕麦、二十日大根では、0~2.8 $\mu\text{g}/\text{ml}$ で顕著な収量減少がみられ、大豆、トウモロコシでは 3 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 以上で収量減少が観察された。また、土壤に Tc を添加したときの小麦の収量変化も調べられ、1 kg 土壤に 20 μCi の Tc が添加された場合には穂の不形成、顕著な収量減少が起こることが観察された。この Tc 毒性は生長初期段階に添加された場合に、また、Tc の吸着が少ない土壤で顕著に発現することが明らかにされている。WILDUNG らは、Tc 濃度 0.001~5.0 $\mu\text{g}/\text{g}$ の土壤で大豆、小麦を栽培し、Tc の毒性と吸収量を調べた^{62~64)}。0.001~0.01 $\mu\text{g}/\text{g}$ の濃度範囲では正常な生長が、0.1 $\mu\text{g}/\text{g}$ で葉緑部の白化、頂芽の褐色化などの障害と収量減少がみられ、1~5 $\mu\text{g}/\text{g}$ では生長はまったくみられなかつた。植物の Tc 濃度は、土壤中濃度の増加に伴い顕著に増加する。これは、土壤の Tc 濃度が低い場合には植物は正常に生長するとともに吸収によって土壤中の Tc レベルを低減し、土壤 Tc 濃度が高い場合には植物の生長が阻害され生長による希釈が起こらないという二つの効果によって助長されると考えられている。MOUSNY らのエンドウによる水耕液上の吸収実験では、0.1 ppb~1 ppm の濃度範囲で収量減少は観察されなかつた。一般に、植物に収量減少をもたらす土壤の ^{99}Tc 濃度は、0.1 $\mu\text{g}/\text{g}$ である。ちなみに、この濃度はフォールアウトレベルより 6 衍ほど高い。

被曝評価では放射性核種の食物連鎖移行は定常状態が想定されており、用いられる移行比もこれに適用し得ることが必要である。ポット実験で移行比を求めるに際しては、Tc は植物吸収が顕著である点に留意しなければならない。HOFFMAN らは、実環境で ^{99}Tc 移行比を求めることを試み、オークリッジ、パドゥカー、ポートマスのウラン濃縮工場近傍で、植物、土壤を採取し、 ^{99}Tc の分析を行った³⁴⁾（III章参照）。移行比は、三地点で、それぞれ、3.3~16.0, 5.1~44, 1.4~26 が得られた。これらの値は、対数正規分布し、平均値は、それぞれ、 7.0 ± 1.7 , 16 ± 2.0 , 7.4 ± 2.8 , 全試料では、 9.5 ± 2.4 であり、ポット実験より 1~2 衍低い値となっている。この理由としては次の三点が考えられている。第一には、ポット実験では（根/土壤）比が野外環境より高く、ポット土壤中の Tc は効果的に植物に吸収される。第二には、ポット実験では土壤調製時に風乾処理が施され、土壤は酸化状態が発達し、不溶性 Tc の生成が抑制される。第三には、実環境では気象現象によるウェザリング作用によって Tc の植物中滞留が低減されるというものである。彼らは、さらに、 ^{95m}Tc を用いて野外で植物吸収実験を試みた⁶⁵⁾。予め植物地上部を刈り取った試験区と植物を残存させた試験区で ^{95m}Tc を散布し、経時的に植物と土壤を採取し ^{95m}Tc 濃度を測定した。土壤、植物の ^{95m}Tc 濃度は、時間経過とともに指数関数的に減少するが、植物の濃度減少は土壤のそれよりも速やかであった。植物地上部を刈り取った試験区の ^{95m}Tc 濃度減少率は、半減期で表すと、植物で 43.3 日、土壤は 190 日であった。植物を残存させた試験区の植物は 16.3 日が得られている。土壤は水、 H_2O_2 などで ^{95m}Tc の抽出が試みられたが、土壤中では、Tc (VII) → Tc (VI, V, IV) の還元が起こっていることが考えられ、この溶存性の低下が時間経過とともに植物への移行量の減少をもたらしていると推定された。植物と土壤の濃度積分から計算される定常状態における Tc の移行比は、二つの試験区で、それぞれ、6.7, 22 であった。後者は、沈着、ウェザリングの効果も含まれた見かけ上の移行比ということができる。

ウラン濃縮工場が Tc 放出源である場合などでは、大気-植物経路での Tc 移行、ウェザリング効果にも留意する必要がある。USNRC は、大気-植物の放射性核種の移行を植物による遮蔽係数 r と栽培密度 Y_v で表し、放射性エアロゾルに対して r に 0.2、牧草に対して Y_v に 0.7 $\text{kg-生}/\text{m}^2$ を与えている⁴⁰⁾。 r は Y_v の関数であるが個々に評価するより r/Y_v (mass interception factor) として用いると便利であり、また、値は対数正規分布す

ことが経験的に知られている⁶⁶⁾。USNRC の値からは乾燥植物に対して $1.1 \text{ m}^2/\text{kg}$ が導かれる。前述の HOFFMAN らの実験値から Tc の r/Y_v 値は、0.652~ $1.1 \text{ m}^2/\text{kg}$ が得られ、この値は、MILLER によってまとめられた値⁶⁶⁾と比較すると、やや小さいが、USNRC の値とはよい一致を示している。USNRC は、植物に沈着した放射性核種は、14 日の半減期でウェザリングにより植物から除去されるとしている⁴⁰⁾。HOFFMAN らは Tc のウェザリングによる半減期に 15.9~18.7 日を導き、これも USNRC の値とよい一致が得られている。彼らの実験では植物中の Tc 滞留が土壤中の滞留より短く、生長による希釈効果も顕著でなかったことから、植物地上部からのリーチング作用もまた Tc の植物中滞留の低減に寄与したとしている。植物地上部からの物質の排出については、様々な機構が報告されている。BEAUFORD は、蒸散能の高い生長の盛んな植物から風の作用によって微小な粒子が放出されることを報告している⁶⁸⁾。TUKEY は、降雨のリーチング効果で無機物質が植物から排出されることを示している⁶⁹⁾。MYTTENAERE らは、模擬降雨によって、トマトに吸収された Tc のリーチング作用を調べた⁷⁰⁾。植物によって吸収された Tc は、容易にリーチングされ、降雨時間の増加に伴ってリーチングされる Tc の量は減少した。茎葉部の Tc 総量に対する溶出量の割合は、Tc 濃度の高い水耕液で栽培した植物に高く、36 時間後の排出量は、1.8 から 10% 以上となっている。低レベル Tc の水耕液の植物では、Tc の親和性の高い分画への分布が相対的に大きいことが示唆されている。植物中の Tc を各種の抽出剤で生化学的に分画したところ Tc は植物中で大部分 (76.9%) が TcO_4^- として存在していた。しかし、構造蛋白、多糖類分画の Tc も認められ (16.3%)、植物により Tc は生化学的な代謝を受けている可能性も示唆されている。

別表に、Tc の移行比を表した。表からも明らかのように、1968 年の NG らの値は、移行比が過小に評価されている。彼らは、その後、HOFFMAN らの値から Tc の移行比に 20 を採用している⁷¹⁾。表に示された値は、すべて、畑作物、乾燥地の植物に対するものである。わが国の食品消費実態を考慮すれば、水稻に対する移行比が重要なことは自明であるが、これに関する知見は得られていない。この課題への早急な取り組みが望まれるところである。

VI テクネチウムの水圈での挙動

英國ウィンズケールでは、放射性廃液が管理放出さ

れ、1978 年には 5 kCi の ^{99}Tc がアイルランド海に放出されたといわれている。その年の 11 月には沿岸 5 地点で褐藻類 (*Fucus vesiculosus*) など海産生物が採取され、 ^{99}Tc を含む長半減期核種の分析が行われた⁷²⁾。褐藻の ^{99}Tc の放射能濃度は、123~575 pCi/g-生が得られている。これらの試料の ^{137}Cs は放出源から離れるに従い濃度減少がみられ、 $^{99}\text{Tc}/^{137}\text{Cs}$ 放射能比は、5 地点で 3.81~35.1 の変動を示し、最も離れた地点で最大となっている。各地点での放射性核種の生物濃縮効果には差異はないと考えられ、海水中において ^{99}Tc は ^{137}Cs よりも溶存性が高く、汚染域は広いことが示されている。

水圈に放出された放射性核種は、懸濁粒子や堆積物に吸着し、水中の濃度減少がもたらされる。溶存性の高い Tc はこの効果が小さい。MASSON らは、3 種の海底土を用い、海水-海底土の Tc の分配、吸着機構を検討した⁷³⁾。3 種類の海底土は有機物含量に相違があり、有機物含量の少ない海底土は、Tc 吸着を示さなかった。一方、有機物含量の高い海底土は時間経過とともに K_d 値の増加がみられ、海底土の Tc 吸着は、Tc (VII)→Tc (IV) の還元による不溶化によることが示唆されている。 K_d 値は、最も高いもので 50 時間後、 10^3 が得られている。彼らは Tc の還元に対する微生物作用の機序に検討を加えた。海水-海底土系を通気、静置条件下で、あるいは、LANDA らによる滅菌処理⁷⁴⁾、処理後に硫酸還元菌を接種するなどの処理を加え、海水中に溶存する ^{99}Tc を経時的に測定した。通気、静置条件下でみられた ^{99}Tc の海底土吸着は、滅菌処理によってみられなくなり、また、滅菌した海底土に硫酸還元菌を接種した場合には再び吸着が発現することが示された。硫酸還元菌による Tc (VII)→Tc (IV) の還元は、電気泳動によって確かめられ、Tc の海底土吸着には微生物作用が大きな影響を及ぼすことが明らかにされている。

液体廃棄物中の放射性核種に起因する人体の被曝線量評価には、水棲生物による生物濃縮が重要であり線量計算には濃縮係数が広く利用されている。THOMPSON らは、原子番号 100 に至る元素の濃縮係数を表しているが、Tc に対しては、生体中での挙動のヨウ素との相似性から、ヨウ素と等しい値を与えていた⁷⁵⁾。海産の植物、無脊椎動物、魚類に対して、それぞれ、4,000, 50, 10, 淡水産の植物、無脊椎動物、魚類に対して、40, 5, 15 である。これらを検証する調査・実験は必ずしも多くはない。SPIES は、アワビ (*Halibut rufescens*) による ^{95m}Tc の取り込みと器官分布を調べた⁸⁰⁾。Tc の取り込みは、60~70 日で平衡に達し、濃縮係数として 135~205 を与えている。また放射能濃度は、消化管、鰓で高

く、筋肉で低い値を得た。BLAYLOCK らは、屋外の水量 7.7 m³ の池で、魚類（鯉、ブルーギル、タップミノー）と、そこに棲息する巻貝の一種 (*Helisoma sp.*) について ^{95m}Tc の取り込み実験を行った²⁴⁾。これらの生物は、 7.06×10^8 dpm の ^{95m}Tc が添加された池水に 37 日間飼育され、その間、池水、生物中の放射能が測定された。また、7 日間池水に曝露した生物について、^{95m}Tc の排出が調べられた。池水を 0.4 μm の Nucleopore で処理したところ、95% 以上の ^{95m}Tc は濾過水中に存在し、添加した ^{95m}Tc は池水に溶存していることが示されている。^{95m}Tc の吸収はタップミノー、巻貝で高く、ブルーギルで低い。また、消化管、鰓に ^{95m}Tc の高い分布がみられている。Tc の生物学的半減期は、鯉、タップミノー、巻貝で、それぞれ、2.6, 5.0, 38.8 日が得られた。この実験系では、水中の ^{95m}Tc 濃度は時間経過に伴う減少がみられており、定常状態での濃縮係数を求めるために、池水-生物消化管-体組織からなる 3 コンパートメントモデルによって Tc の動態が解析された。濃縮係数は、鯉、タップミノー、巻貝で、それぞれ、11, 75, 121 が得られている。これらの値は、前述の THOMPSON らの値に比較し、鯉はほぼ同等であるが、他は、実験値が 5~25 倍高いものとなっている。生物種間での濃縮係数の相違は、食性的相違等によてもたらされると考えられ、また、消化管での高い Tc 分布から、Tc の生物移行には食物連鎖が重要な役割を果たしているものと考えられている。食物連鎖の重要性は、PENTREATH らによって、アイルランド海で採取されたカニ、イガイの ¹³⁷Cs, ⁹⁹Tc の分析結果からも示されている³⁵⁾。¹³⁷Cs の分析値は、カニの鉗脚の筋肉、消化管、イガイの軟組織で、ファクター 3 以内でほぼ等しい結果が得られている。これらの組織の ⁹⁹Tc/¹³⁷Cs 放射能比を放出水のそれと比較すると、カニの鉗脚の筋肉には、¹³⁷Cs は ⁹⁹Tc より約 10 倍高く移行し、カニの消化管、イガイ軟組織へは ⁹⁹Tc が ¹³⁷Cs より 3 倍程高く分布することが示された。この海域では褐藻に高い ⁹⁹Tc 濃縮がみられたことから、この事実を食物連鎖に起因するものとしている。MASSON らの研究では、多種の生物について Tc の移行が調べられている³⁶⁾。海藻は、3 種の緑藻、4 種の紅藻、4 種の褐藻が、そして、環形動物 3 種、軟体動物 1 種、甲殻類 6 種、魚類 1 種が対象とされた。海藻は 48 時間の ^{95m}Tc の吸収が調べられた。Tc 吸収は緑藻類、紅藻類ではなく、褐藻類で顕著であり、*Fucus serratus* では濃縮係数 1,500 が得られた。環形動物については海水からの移行と海底土からの移行が調べられた。海水からの移行は、種による相違が

みられ、40 時間後の濃縮係数は、*Arenicola marina* で 10, *Nereis diversicolor* で約 100, *Perinereis cultrifera* で 1,100 が得られた。海底土からの Tc の生物移行は、あらかじめ密閉容器中で ^{95m}Tc を吸着させた海底土に、*Nereis*, *Arenicola* を 35 時間曝露して調べられた。濃縮係数(単位重量あたりの生物中の放射能/単位重量あたりの海底土中の放射能)は、2 種でほぼ等しく 0.5 が得られた。甲殻類は ^{95m}Tc 吸収とともに 2 種について器官分布が調べられた。4 種で濃縮係数、1~10 が得られ、*Homarus vulgaris* では 40 時間後に、1,000 が得られている。器官分布が調べられた 2 種とも肝脾臓 (hepatopancrea) に ^{95m}Tc の高い分布がみられ、次いで、鰓、消化管、筋肉、外骨格となっている。魚類は、*Blennius pholis* の ^{95m}Tc 吸収と器官分布が調べられた。濃縮係数は、32 時間後も平衡に達せず、この時点で約 1.7 が得られた。各器官の Tc 移行を濃縮係数で表すと、肝臓、消化管、鰓、表皮、骨、筋肉で、それぞれ、3, 2, 1.6, 0.6, 0.54, 0.14 であった。一方、ラ・アーチ再処理工場近傍の海域では海産生物が採取され ⁹⁹Tc が分析されており、これらの実験結果は実測値との比較が行われた。実測値は、褐藻、紅藻、緑藻で、それぞれ、0.445~3.4 pCi/g 生、0.02~0.08 pCi/g 生、0.02~0.05 pCi/g 生が得られており、褐藻に顕著な Tc 濃縮がみられた実験結果とよい一致が示された。環形動物では 0.015~0.275 pCi/g 生、軟体動物では 0.064~1.2 pCi/g 生、甲殻類は 0.01~4.2 pCi/g 生、魚類は 0.025~0.04 pCi/g 生であった。これらのうち高い分析値は、環形動物では *Perinereis cultrifera* に、甲殻類では *Homarus vulgaris* に得られており、^{95m}Tc を用いた実験とよい一致が示された。

陸上植物にみられたケミカル量の Tc の生物影響は、水棲生物について詳細に調べられている。GEARING らは藍藻類、緑藻類、硅藻類、紅藻類、細菌類、原生動物を用いて増殖に対する Tc の効果を調べた^{31, 32)}。Tc 添加によって発現する効果には、二つの類型があることが示されている。一つは、Tc 添加は細胞死と増殖率減少をもたらすが、生物は Tc 培地に順応し、ある時間の後には正常な増殖率に復帰するものである。この生物を Tc 無添加培地に引き続き再び Tc 添加培地に移植すると、同様な増殖傾向が観察され、Tc 耐性は、突然変異株の発現によるものではないことが示されている。第一の類型には、藍藻の *Agmenellum quadruplicatum*、硅藻の *Thalassiosira pseudonana* や細菌の *Bacillus subtilis* が含まれる。第二の型は、Tc 添加によって増殖率の減少と同時に最終到達細胞密度の減少も引き起こされ

るものである。この類型には原生動物の *Tetrahymena pyriformis*, 細菌の *Escherichia coli* が含まれる。Tcに対する感受性は、生物により異なり、藍藻類、硅藻類、原生動物、細菌類では *Rhodospirillum rubrum* などが感受性が高く、緑藻類、紅藻類、従属栄養細菌などで低い。*R. rubrum* は $1 \mu\text{g-Tc}/\text{ml}$ で顕著な増殖阻害がみられ、逆に、緑藻では $600 \mu\text{g-Tc}/\text{ml}$ でも正常な増殖が観察された。Tcの毒性は、藍藻類では明条件下で顕著で、Tc処理によってc-フィコシアニン分画の吸光度減少とともに色素の退色現象が観察されている。また、Tc吸収は明条件下で起こり、Tc吸収によって光合成の阻害による毒性の発現がもたらされることが示されている。*A. quadroruplicatum* では Tc濃度 1.5 mM で $3 \mu\text{g/mg}$ 乾が、*Chlorella sorokiniana* では 2.5 mM 培地で $1 \mu\text{g/mg}$ 乾の Tc吸収が得られている。

Tcの水棲生物による濃縮の知見は少ないが、褐藻類によって顕著なTc濃縮が起こる可能性がある。わが国では多種の褐藻類を食品として利用し、その消費量も多い。住谷らは、茨城県原子力施設周辺の漁業世帯の海藻摂取量を $19\sim42 \text{ g 生/日/人}$ と報告している^{83~85}。1日の海藻摂取量を 42 g 生/日/人 とし、ワインズケール、ラ・アーグで得られた分析値に相当する海藻を摂取する場合を想定すると、前者の分析値の場合には年間最大 $8.8 \times 10^6 \text{ pCi}$ 、後者の場合には、 $5.2 \times 10^4 \text{ pCi}$ の Tc摂取量となる。ICRPは、⁹⁹Tcの単位放射能を摂取した場合の預託線量当量を甲状腺、胃壁、大腸上部、下部で、それぞれ、 1.6×10^{-9} 、 3.4×10^{-9} 、 4.1×10^{-10} 、 1.1×10^{-9} Sv/Bqを与えており⁸⁶。 $8.8 \times 10^6 \text{ pCi}$ の摂取によるそれぞれの器官の預託線量は、52, 110, 13, 36 mrem が、 $5.2 \times 10^4 \text{ pCi}$ の摂取で 0.3, 0.7, 0.07, 0.2 mrem が得られる。海藻の消費による Tc摂取は内部被曝に大きな寄与を占めることが予想される。

VII む す び

人体に取り込まれた Tcは、甲状腺、消化管（胃、大腸下部）に高く分布する。Tcの甲状腺取り込みは、共存するヨウ素と競合するが、Tcは甲状腺ホルモン合成には利用されず、排出は速やかである。人体中の通過コンパートメントに導入された Tcは、4% が甲状腺に移行し、甲状腺中に 0.5 日の生物学的半減期で残留する⁸⁷。また、Tcの全身残留は、次式で表されている⁸⁸。

$$R(t) = 0.76 \exp(-0.42t) + 0.19 \exp(-0.19t) \\ + 0.043 \exp(-0.0315t)$$

この式から明らかのように、人体に取り込まれた Tcは

速やかに排出される。しかし、この残留関数は短半減期核種の ^{95m}Tc, ⁹⁶Tc を用いた実験結果に基づいており、⁹⁹Tcの被曝評価に適用するにあたっては、長期間残留する ⁹⁹Tcを精密に評価する必要性が指摘されている⁷⁸。本稿では、Tcの生体内代謝には言及しなかったが、畜産物・牛乳を通じての Tc摂取量評価、乳幼児に対する評価法の確立など今後の研究に俟たれている課題が多い。これらを含め、Tcのラジオエコロジーの確立がのぞまれるところである。

参 考 文 献

- 1) C. PERRIER et al.; *J. Chem. Phys.*, 5, 712 (1968).
- 2) K.V. KOTEGOV et al.; "Advances in Inorganic and Radiochemistry," Vol. 11, p. 1 (1968), Academic Press, New York and London.
- 3) E. ANDERS; NAS-NS-3021 (1960).
- 4) W.C. ECKELMAN et al.; *Int. J. Appl. Radiat. Isot.*, 33, 793 (1982).
- 5) 吉原賢二他; *Radioisotopes*, 33, 569 (1984).
- 6) P.J. COUGHTREY et al.; "Radionuclide Distribution and Transport in Terrestrial and Aquatic Ecosystems: A Critical Review of Data," Vol. 3, p. 210 (1983), A.A. Balkema, Rotterdam.
- 7) H.J. LUXENBURGER et al.; KFK 3418, Kernforschungszentrum, Karlsruhe, August (1984).
- 8) G.E. BOYD et al.; *J. Phys. Chem.*, 60, 707 (1956).
- 9) B.T. KENNA et al.; *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 23, 142 (1961).
- 10) B.T. KENNA et al.; *ibid.*, 26, 493 (1964).
- 11) UNSCEAR; "Ionizing Radiation: Sources and Biological Effects" (1982), UN.
- 12) N. HARLEY et al.; HASL-164, 251 (1965).
- 13) E.P. HARDY, Jr.; HASL-259 (1972).
- 14) R.E. WILDUNG et al.; *J. Environ. Qual.*, 8, 156 (1979).
- 15) Y.C. NG et al.; UCRL-50163, Part IV (1968).
- 16) UNSCEAR; "Sources and Effects of Ionizing Radiation" (1977), UN.
- 17) M. TOYOTA et al.; A/CONF 49/P/253, in "Peaceful Uses of Atomic Energy," Vol. 11, p. 547 (1972), IAEA, Vienna.
- 18) J.E. TILL et al.; *Health Phys.*, 36, 21 (1979).
- 19) D.H. DENHAM et al.; BNWL-1764 (1973).
- 20) C.E. MOSS; *Health Phys.*, 25, 197 (1973).

- 21) V.J. SODD *et al.*; *Health Phys.*, 28, 355 (1975).
- 22) J.L. BIRKS; *Nature*, 255, 621 (1975).
- 23) 科学技術庁原子力安全局編; 放射線利用統計, p. 5 (1983), 丸善, 東京。
- 24) B.G. BLAYLOCK *et al.*; *Health Phys.*, 42, 257 (1982).
- 25) P.W. MERRIL; *Science*, 115, 484 (1952).
- 26) P.L. PARKER *et al.*; *J. Chem. Phys.*, 25, 1084 (1956)..
- 27) P.L. PARKER *et al.*; *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 5, 153 (1958).
- 28) G.E. BOYD *et al.*; *J. Am. Chem. Soc.*, 82, 809 (1960).
- 29) N.W. GOLCHERT *et al.*; *Anal. Chem.*, 41, 669 (1969).
- 30) M. ATTREP *et al.*; *Environ. Sci. Technol.*, 5, 344 (1971).
- 31) S. FOTI *et al.*; *Anal. Chim. Acta*, 60, 261 (1972).
- 32) S. FOTI *et al.*; *ibid.*, 60, 269 (1972).
- 33) T.J. ANDERSON *et al.*; *Anal. Chem.*, 52, 709 (1983).
- 34) F.O. HOFFMAN *et al.*; ORNL/TM-7386 (1980).
- 35) E. HOLM *et al.*; "The Transfer of Radioactive Materials in the Terrestrial Environment Subsequent to an Accidental Release to Atmosphere," Vol. 1, p. 193 (1983), CEC, Luxembourg.
- 36) R.J. PENTREATH *et al.*; "Marineradioecology," p. 203 (1979), NEA-OECD, Tokyo.
- 37) V.J. SODD *et al.*; *Health Phys.*, 14, 593 (1968).
- 38) D.J. BROWN; SM-93/16 in "Disposal of Radioactive Wastes into the Ground," p. 215 (1967), IAEA, Vienna.
- 39) Y. INOUE *et al.*; TID-7628 (1962).
- 40) USNRC; Regulatory Guide 1, 109 (1977).
- 41) C.F. BAES, III; NUREG/CR-1004, 85 (1979).
- 42) R.E. WILDUNG *et al.*; BNWL-1950 Pt2, p. 37-40 (1975).
- 43) J.C. BALOGH *et al.*; *Soil Sci.*, 130, 278 (1980).
- 44) R.G. GAST *et al.*; COO-2447-6 (1979).
- 45) R.C. ROUTSON *et al.*; *Health Phys.*, 33, 311 (1977).
- 46) M. POURBAIX; "Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions," p. 294 (1966), Pergamon Press, Oxford.
- 47) E.A. BONDIETTI *et al.*; *Science*, 203, 1337 (1979).
- 48) E.A. BONDIETTI; IAEA-SM-257/42 in "Environmental Migration of Long-lived Radionuclides," p. 81 (1982), IAEA, Vienna.
- 49) A.P. VINOGRADOV; "The Geochemistry of Rare and Dispersed Chemical Elements in Soils" (1959), Consultants Bureau, New York.
- 50) H.J.M. BOWEN; "Trace Elements in Biochemistry" (1966), Academic Press, London and New York.
- 51) H.J.M. BOWEN; AERE-R-4309 (1963).
- 52) R.G. MENZEL; *Health Phys.*, 11, 1325 (1965).
- 53) D.A. BAKER *et al.*; BNWL-SA-5523 (1976).
- 54) G.G. KILLOUGH *et al.*; ORNL-4992 (1976).
- 55) R.G. GAST; COO-2447-1 (1975).
- 56) USEPA; EPA 520/4-76-016 (1976).
- 57) H. NISHITA *et al.*; NUREG/CR-0336 (1978).
- 58) D.A. CATALDO; PNL-2740 (1979).
- 59) D.A. CATALDO *et al.*; BNWL-2000 Pt2, p. 40-42 (1976).
- 60) D.A. CATALDO *et al.*; "Environmental Chemistry and Cycling Processes," CONF-760429, p. 207 (1978).
- 61) J.M. MOUSNY *et al.*; *Environ. Exp. Bot.*, 19, 263 (1979).
- 62) R.E. WILDUNG *et al.*; BNWL-1950 Pt2, p. 41 (1975).
- 63) R.E. WILDUNG *et al.*; BNWL-2000 Pt2, p. 37 (1976).
- 64) R.E. WILDUNG *et al.*; BNWL-SA-5393 (1975).
- 65) F.O. HOFFMAN *et al.*; *Environ. Sci. Technol.*, 16, 214 (1982).
- 66) C.W. MILLER; *Health Phys.*, 38, 705 (1980).
- 67) F.O. HOFFMAN *et al.*; *J. Environ. Qual.*, 11, 134 (1982).
- 68) W. BEAUFORD *et al.*; *Science*, 195, 571 (1977).
- 69) H.B. TUKEY, Jr.; *Ann. Rev. Plant Physiol.*, 21, 305 (1970).
- 70) C. MYTTENAERE *et al.*; *Environ. Exp. Bot.*, 20, 415 (1980).
- 71) Y.C. NG *et al.*; NUREG/CR-2975 (1982).
- 72) E.R. LANDA *et al.*; "Biological Implications of Heavy Metals in the Environment," ERDA-

- TIC-CONF-750929, p. 390 (1975).
- 73) R.E. WILDUNG *et al.*; *Health Phys.*, 32, 314 (1977).
- 74) R.C. ROUTSON *et al.*; *ibid.*, 34, 685 (1978).
- 75) A. SAAS *et al.*; IAEA-SM-257/28 in "International Symposium on Migration in the Terrestrial Environment of Long-lived Radionuclides from the Nuclear Fuel Cycle," Knoxville, Tenn., USA, 27-31 July (1981).
- 76) A. ERICKSSON; "The Transfer of Radioactive Materials in the Terrestrial Environment Subsequent to an Accidental Release to Atmosphere," Vol. 1, p. 353 (1983), CEC, Luxembourg.
- 77) M. MASSON *et al.*; IAEA-SM-248/124 in "Impacts of Radionuclide Releases into the Marine Environment," p. 341 (1980), IAEA, Vienna.
- 78) E.R. LANDA *et al.*; *J. Environ. Qual.*, 6, p. 181 (1977).
- 79) S.E. THOMPSON *et al.*; UCRL-50564 Rev. 1 (1972).
- 80) R.B. SPIES; *Health Phys.*, 29, 696 (1975).
- 81) P.J. GEARING *et al.*; "Radionuclides in Ecosystems," CONF-710501 Pt2, p. 857 (1971).
- 82) P.J. GEARING *et al.*; *Plant Physiol.*, 55, 240 (1975).
- 83) M. SUMIYA *et al.*; *Hoken Butsuri*, 11, 57 (1976).
- 84) M. SUMIYA *et al.*; *ibid.*, 11, 115 (1976).
- 85) M. SUMIYA *et al.*; *ibid.*, 12, 265 (1977).
- 86) ICRP; ICRP Publication 30 Supplement to Part 2, p. 194 (1978).
- 87) ICRP; Annals of ICRP, 4(3/4), p. 32-34 (1980).
- 88) T.M. BEASLEY *et al.*; *Health Phys.*, 12, 1425 (1966).

VI.7 土壤中におけるテクネチウムの物理化学的形態

資料

土壤中におけるテクネチウムの物理化学的形態に関する考察[†]

田上恵子, 羽鳥真紀子*, 五十嵐康人*, 内田滋夫

放射線医学総合研究所環境放射生態学研究部

311-12 茨城県那珂湊市磯崎 3609

*気象研究所地球化学研究部

305 茨城県つくば市長峰 1-1

Key Words: soil, technetium-99, physico-chemical form, soil-plant system, redox potential, soil solution, soil organic matter

1. はじめに

テクネチウムには質量数 92 から 110 までの同位体が確認されており、そのすべてが放射性である。これらの同位体のうち ⁹⁹Tc は、²³⁵U や ²³⁹Pu からの核分裂収率が約 6% と ⁹⁰Sr や ¹³⁷Cs と同様に高いこと、また物理学的半減期が 21 万年と非常に長いことから、放射線影響や環境安全の観点からその環境中での挙動が注目されている。

一般に、元素の環境挙動に最も影響を与えるものは、実際に環境中に存在する元素の物理化学的形態である。近年は、これまで行われてきた環境試料中の元素の濃度分析に加えて、物理化学的形態 (speciation) へのアプローチが注目されている。Tc も環境中での挙動は物理化学的形態により大きく異なる元素の一つであるが、実際にどのような形態をとっているのかについては不明な点が多い。なぜなら、⁹⁹Tc の環境中の放射能濃度レベルはきわめて低く、

その検出すら困難な現状では、環境物質そのものに含まれる核種のスペシエーションが困難であるのは明白である。また、スペシエーションについての画期的手法自体は現在の技術をもってしてもなく、ちょうど19世紀の科学者が赤外線分光法 (infrared spectrometry) や核磁気共鳴法 (nuclear magnetic resonance spectrometry) の技術なしに種々の有機化合物の構造を推定していたのと同じ状態にある。とはいえ、実験室内でのトレーサ実験で得られた知見や物理化学的な知見により、ある程度のことは推測可能である。

本稿では、人体への移行経路として重要と思われる土壤-植物系を念頭におき、Tc の土壤中での形態につき知見の整理をはかることを主眼に置く。環境中での Tc の挙動や分析法に関しては、総説¹⁾⁻⁵⁾ が出てるのでそちらを参照されたい。また、いわゆる深地処分について考えるには、今回取り上げた地殻の表層部分である土壤よりもさらに深い地層を包括したテクネチウムの物理化学的な知見が要求される。これについては、菅野 (1988) の総説⁶⁾ がある。

土壤から植物への移行を考えた場合、注目すべき点は土壤溶液中の化学形であり、また土壤に吸着している Tc のうち交換可能フラクションにおける存在形態である。図 1 に土壤中の Tc の物理化学的形態を単純化して示した。Tc の存在形態が複雑と考えられる理由は、

[†]Some Considerations on Physico-chemical Form of Technetium in Soil. Keiko TAGAMI, Makiko OTSUJI-HATORI*, Yasuhito IGARASHI* and Shigeo UCHIDA: Division of Radioecology, National Institute of Radiological Sciences, 3609, Isezaki, Nakaminato-shi, Ibaraki-Pref. 311-12, Japan, *Geochemical Research Department, Meteorological Research Institute, 1-1, Nagamine, Tsukuba-shi, Ibaraki-Pref. 305, Japan.

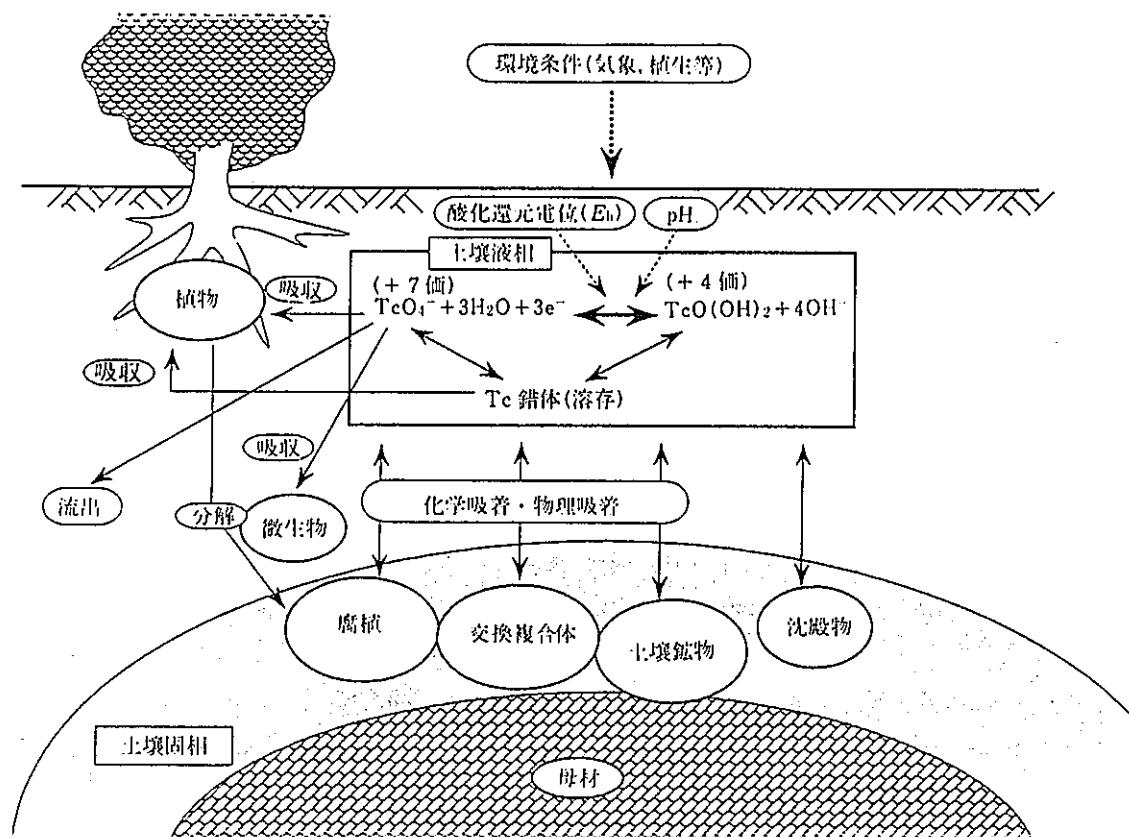


図 1 土壤中におけるテクネチウムの物理化学的形態

他の金属元素に比べて、複数の酸化状態（-1価から+7価）をとる点にある。一般に元素の酸化還元には、土壤溶液の酸化還元電位 (E_h) や水素イオン濃度 (pH) が関与する。 E_h ひとつだけに注目しても、微生物活動も反映してダイナミックに変動し、Tc の土壤-溶液間分配という単純な系においても、物理吸着、化学吸着、さらには土壤有機物との錯形成といった複雑な因子が絡み合っている。そこで、最初に土壤から植物へ移行する Tc の化学形について述べ、次に土壤中で Tc の化学形に重要な影響を及ぼす酸化還元電位について記述する。最後にスペシエーションについて方法論も合わせて考察し、さらに土壤微生物との関係について放射線医学総合研究所での研究成果を含め述べる。

2. 土壤・植物中のテクネチウムについて

テクネチウムは酸化的雰囲気 (aerobic condition) の水溶液中では可溶性が非常に高い7価の過テクネチウム酸イオン (TcO_4^-) で存在

する（詳細に関しては後述）。土壤-植物系の発達する環境を考えた場合、Tc は TcO_4^- の化学形で存在することが予想される。土壤粒子の表面がマイナスにチャージしていることから、陰イオンの化学形をとる Tc は土壤に吸着されにくいと考えられる。土壤中の核種の移動性の実際的な指標としてよく用いられている K_d (土壤-溶液分配係数) で表現すると、上記のことから、限りなく 0 に近くなると予想される。

Wildung ら (1976)⁷⁾ は、バッヂ法によりアメリカ合衆国で代表的な土壤を用いて Tc の K_d を求めた。このとき得られた K_d は 0.007 から 2.8 と、同じく陰イオンであるヨウ素と同様に低いことから、Tc は土壤中に TcO_4^- として存在していると考察した。また K_d は土壤の種類により異なっており、土壤有機物との相関が高く、pH とは逆相間にあったことが報告されている。数種の作物中への Tc の吸収実験⁸⁾ では、土壤に灌溉を行ったり、播種前の土壤を湿

潤に保つと, 植物が Tc を非常に吸収することから, Tc は土壤にほとんど吸着されないことが示唆された。このほか土壤-植物系の初期の実験では土壤中の Tc の易動性が指摘されていた^{9), 10)}。しかし, その後の ^{95m}Tc あるいは ⁹⁹Tc を TcO_4^- の化学形で添加して行った室内・屋外実験では, いわゆる aging 効果により移行係数が小さくなることが報告されている¹¹⁾⁻¹⁶⁾。Garten ら¹¹⁾は, Tc が土壤に添加されてからある程度時間が経過しても, 一部の Tc は土壤の下方に溶脱されずに地表近くに留まること, さらにこの土壤からは 0.01 M の塩化カルシウム溶液により Tc がほとんど脱離できなかったことを報告している。すなわち, 土壤中の Tc が, 可溶性, 交換性の物理化学形態から不溶性または非交換性の形態に変化したことを示唆している。では, 土壤中のどのような成分がこのような Tc の不溶化, 非交換化に影響しているのであろうか。これまでに, 薄層クロマトグラフィ (thin layer chromatography) や連続抽出法 (sequential extraction) などの手法を用いた実験から, その成分として土壤有機物, 酸化物や炭酸塩などが考えられている¹⁷⁾⁻²⁸⁾。Tc が植物に利用されない形態となる主な原因是, 土壤有機物 (土壤微生物を含む) の関与であるという報告^{20), 21)}があったり, 土壤有機物はほとんど関係がなく, むしろ Tc が酸化鉄などに含まれることによるとする報告もある¹⁹⁾。このような結果が得られるのは土壤の種類や状態にかなり依存しているためと考えられる。土壤の種類の違いは母岩や環境などの発生状態による²⁹⁾。さらに, Tc の土壤への吸着は, この元素の E_h -pH ダイアグラムを参考にすると, それぞれの土壤の持つ酸化還元電位によるところが大きいと考えられる。これによると, Tc は土壤中において還元状態になると不溶性の化学形に変化することが示唆されている。還元状態の発達は表層土壤では通常考えにくいが, 水田のように耕作期間に土壤表面に水を張り大気と遮断された状態になる土壤や, 排水が悪い低地土は, 還元状態がきわめて発達しやすい環境であるといえる。いずれにしろ, 植物への移行

量の減少は, 土壤中において Tc が還元作用によりその電荷が変化することでその化学形態が可溶性のものから不溶性のものとなり, 結果として土壤溶液中の Tc の濃度が減少したために生じたと説明されている。

土壤から植物への元素の移行は, 土壤中, 特に土壤溶液中からどのような化学形で植物に吸収されていくのかが重要な点となる。植物が吸収する Tc の化学形や, 植物体内部中の化学形についての実験が報告されている³⁰⁾⁻³³⁾。Van Loon ら³⁰⁾はホウレンソウを ⁹⁹Tc (化学形は TcO_4^-) を含む養液で水耕栽培し, その移行を調べた。それによると, 植物中の ⁹⁹Tc 濃度は養液中の ⁹⁹Tc 濃度と比例関係にあり, また, TcO_4^- の代りに Tc-システィン錯体として添加した場合, ⁹⁹Tc の移行量は低下する。Tc-システィン錯体は養液中で酸化を受け, 生成した TcO_4^- のみが植物体に吸収されるため, この低下が生じたと説明されている。さらに, イオン交換により TcO_4^- を養液中から除きながら Tc-tetren 錯体として ⁹⁹Tc を与えた場合, TcO_4^- として与えた場合での移行係数より 2 衡小さい値しか得られなかった。ゲル濾過法により得られた植物体中での ⁹⁹Tc の分子量分布では, TcO_4^- で与えた場合では 60% が有機錯体, 40% が TcO_4^- で Tc-tetren 錯体の場合では有機錯体の割合が増大した。

Catalado ら³²⁾は大豆を用いて Tc の吸収を調べた。一連の実験の中で, 彼らは Tc (化学形は TcO_4^-) の 10 μM 溶液より Tc を吸収させ, 茎を切断してキャピラリにより輸液を採取し, これを薄層電気泳動法により分離して化学形を調べた。その結果, Tc の化学形は TcO_4^- であった。このことより, TcO_4^- が水と同じように植物によって経根吸収されていることが明らかとなった。

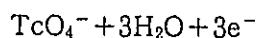
植物により, 吸収後の化学形が異なることは, 当然, 植物種の違いがあるため考えられることであるが, 上に述べた二つの実験結果から, Tc の植物体への移行にとって重要な化学形は TcO_4^- であり, 有機錯体の吸収はあっても TcO_4^- より小さな移行係数しか持たないと

いうことが結論できる。すなわち、ほとんどの場合、土壤中において過テクネチウム酸イオンとして存在する Tc が、植物に吸収されていることになる。すでに述べたが、Tc の土壤中における化学形態が TcO_4^- であるなら、これは可溶性が非常に高いことから、土壤溶液中にはほとんど存在すると考えられる。さらに、ここでは詳しく取り上げないが、Tc を TcO_4^- の化学形で植物に供給した場合毒性が現れ、その程度は濃度依存性があったことも報告^{34), 35)} されていることから、植物は TcO_4^- をなんのコントロールもなしに吸収しているように思える。

では、土壤溶液中では、どのような化学形の Tc が優先的に存在するのであろうか。土壤溶液中はさまざまな元素がさまざまな濃度で存在し、さらに有機・無機の化学形が混在している。これらを決定する因子は図 1 に示したように、実際複雑である。しかし、上述の土壤-植物間の移行については、特に Tc の原子価、端的に言えば酸化還元電位の影響がひとつの鍵であることを意味している。そこで次に、土壤溶液中の Tc の化学形を考察するのに重要な Tc の E_h -pH ダイアグラムについて述べる。

3. E_h -pH ダイアグラム

平衡に達した水溶液中での Tc の原子価および化学形は主として系の酸化還元電位 (E_h) と水素イオン濃度 (pH) に依存する。このようすを表したのがいわゆる E_h -pH ダイアグラムである。図 2 および図 3 に Tc の E_h -pH ダイアグラムを示す。Tc は水溶液中で 7 価または 4 価としてのみ安定に存在しうる。7 価では過テクネチウム酸イオン (TcO_4^-) の形態をとり、空気に曝露された好気的な条件下では E_h が大きいので、 TcO_4^- が主要な化学形となる。この TcO_4^- は、系が還元状態となって E_h が低下すると 4 価に還元され、pH に応じて加水分解をおこして水酸化物コロイドを生成すると考えられている。これは TcO_4^- よりも土壤サイトに吸着され易い。また、7 価と 4 価の Tc の酸化還元反応、

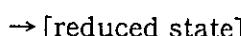


の電位 E_0 は標準状態で -0.50 V である。Tc は弱い還元剤と思われる。

水溶液中でもっとも安定に存在する Tc の 4 価と 7 価について、地下水と堆積物および鉱物を用いてシンプルな吸着実験が行われている³⁶⁾⁻³⁹⁾。 E_h が高い条件下では TcO_4^- の堆積物への吸着は物理的かつ可逆的であった³⁶⁾。一方、地下 240 m の条件下では、 TcO_4^- として加えた Tc は穏やかな還元条件下でも鉱物に付着した³⁷⁾。4 価の Tc に関してはいくつかの化学形が考えられ、上述した $TcO(OH)_2$ の他に、 TcO_2 、 $Tc(OH)(CO_3)_2^-$ などが挙げられる^{37), 39)}。そのひとつ TcO_2 は、水溶液中では TcO_2 から TcO_4^- に徐々に変化していくが、 E_h が高い条件下 (約 475 mV) の方が、これより E_h が低い条件下 (約 300 mV) よりも反応速度が速いことが確認されている³⁹⁾。 E_h が 300 mV と低い条件では、水溶液中の濃度条件によっては TcO_2 から TcO_4^- への変化も確認できなかった。

環境中の Tc の挙動を推測するのに、ここで示したダイアグラムがよく使用されている。これら二つのダイアグラム^{36), 40)}(図 2, 3) は、似てはいるものの細部については異なっている。 E_h -pH ダイアグラムは溶液中の化学形について基礎的な情報を与えるものであるから、平衡定数を始めとするパラメータの整備とともに、より正確なダイアグラムが求められることが望ましい。

ところで上に述べた E_h 自身はどのようなファクターにより決定されるのであろうか。酸化還元電位の正負の符号とその大きさは、その溶液系の酸化力あるいは還元力の尺度を示している。いま、単一の酸化還元系が溶液内に存在するとして、



であれば、酸化還元電位はその系の標準電位 E_0 と酸化型と還元型の比で決定される。すなわち、

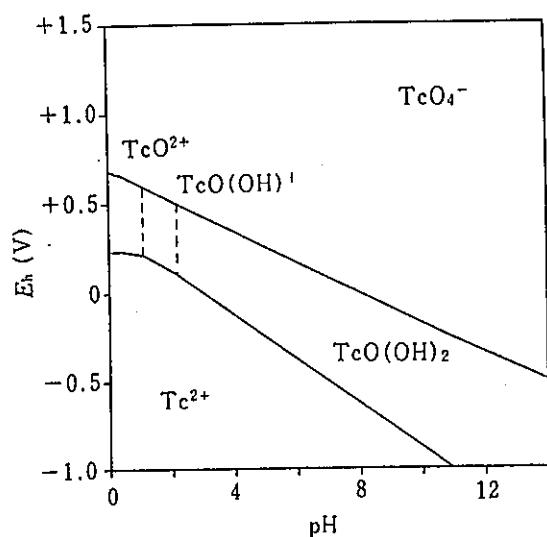


図 2 テクネチウムの E_h -pH ダイアグラム
(その 1)³⁶⁾

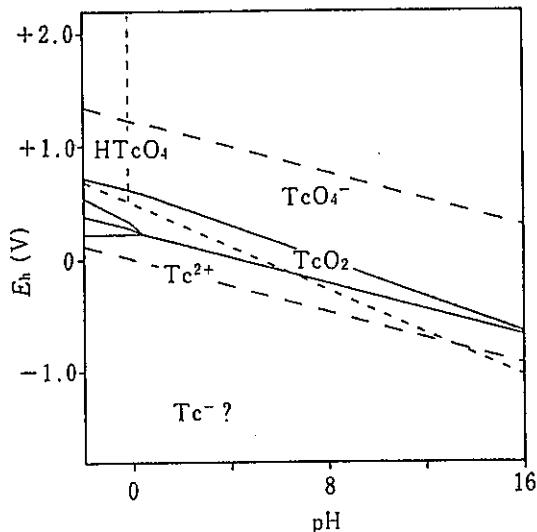


図 3 テクネチウムの E_h -pH ダイアグラム
(その 2)⁴⁰⁾

$$E_h = E_0 + RT/nF \ln([Ox]/[Red])$$

で表される。ここで R は気体定数, F はファラデー定数である。

土壤中では多くの酸化還元系が存在するので、土壤溶液中の E_h は河川水等よりもはるかに複雑に決定される。農学の分野では一般に、土壤溶液の E_h が 300 mV 以上を酸化状態、300 mV 以下を還元 (300 - 200 mV : 弱還元, 200 mV 以下 : 強還元) 状態と呼ぶ。畠地などでは、通常、土壤間隙内の空気は大気との接触

があり酸素の供給があるので、 E_h は 600 - 700 mV の範囲にある。また、乾田でも、 E_h は畠地と同じく好気条件にあり、 E_h が高い状態にある。したがって、このような条件下では Tc は TcO_4^- であることが予想される。しかし、日本に特徴的な水田では事情が異なる。いったん水田に施肥が行われて、湛水を受けると、土壤間隙はほとんど水で満たされ、大気からの酸素の供給が断たれる。さらに、水分の多い状態は、土壤微生物の活動の活性化を促し、土壤溶液中の溶存酸素の消費が行われる。溶存酸素がつきてしまうと化合物中の酸素の利用が開始され、 E_h は $600 \rightarrow 500 \rightarrow 300$ mV と徐々に還元状態へ進んでいく。この E_h 変化は、その土壤中に含有される有機物の量、土壤温度、pH、土層の透水性などによりその速度や程度が異なる。促進要因が重なると E_h は一層低下する。 $300 \rightarrow 0 \rightarrow -200$ mV というような強い還元状態になると水田の作土中の金属元素 (Fe, Mg, Al) はその溶解度を増し溶脱し始める。そして、これらの金属元素は水とともに下層に移動し、作土はその肥沃性を失う。また、この状態では硫酸も還元されて硫化水素 (H_2S) となり、微生物も嫌気性菌に代りメタンを生じるようになる。何回も述べたように、Tc は aerobicな状態にある水溶液中では、可溶性が非常に高い TcO_4^- で存在する。しかし、このような低い E_h の条件では、土壤中の Tc はどちらの E_h -pH ダイアグラムでも明らかなように、可溶性の低い化学形に変化することが予想できる。すなわち、低い E_h 条件下では、植物体への移行量が減ることを意味する。この現象はトレーサ実験により確認されているが、実際の環境中での Tc の挙動を知るために、スペシエーションにより化学種を含めその形態を同定していく必要がある。

4. 土壤中のテクネチウムのスペシエーション

4.1 抽出法によるスペシエーション

冒頭に述べたようにスペシエーションの画期的手法というものはないが、種々の溶媒を用い

て土壤や堆積物より対象微量元素の連続抽出を行い、微量元素のキャラクタリゼーションをはかることが広く行われてきた。たとえば、Bondietti と Garten²³⁾ は、オークリッジの汚染土を試料として ^{99}Tc に連続抽出法を適用した。0.01 M CaCl_2 溶液 (pH 6.8) で可溶性の TcO_4^- を、0.1 M NaOH でフミン質と結びついた Tc を、0.25% NaOCl (pH 10.4) で還元状態の Tc を、過硫酸カリウムと硫酸の混液で残った化学形を酸化して Tc を抽出した。この結果、 CaCl_2 溶液にはほんの一部の Tc しか抽出されず (10 - 20%)、トレーサ実験でも示されているように、 TcO_4^- の形態で存在する ^{99}Tc は少ないことがわかった。しかし、易動性の低い画分は NaOCl 溶液によって効果的に抽出された。水酸化ナトリウムによって有機物は溶解するが、 NaOCl 溶液による抽出はもっとも効果的であった (図 4)。彼らはこの他、キレート樹脂による捕集、透析、限外濾過、超遠心分離などを用いて、 ^{99}Tc の一部が高分子の有機物と随伴していることを確かめた。

このような連続抽出法としては、現在のところ Tessier ら⁴¹⁾ による方法か、これを修飾した方法が一般的である。彼らは微量元素をその抽出特性にしたがって五つの画分に分類した。

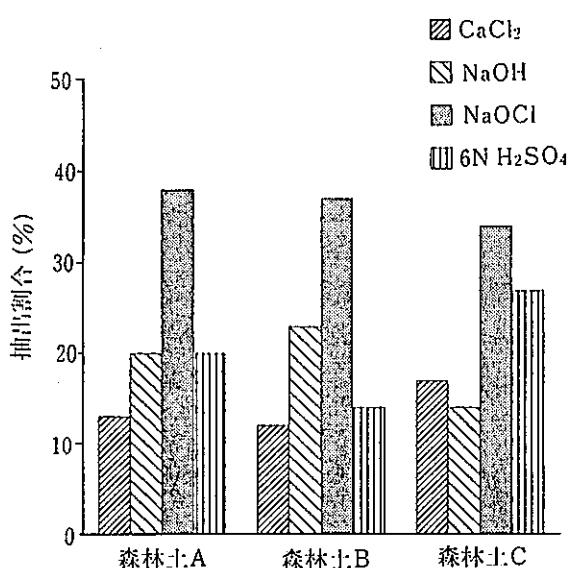


図 4 汚染した森林土を用いた連続抽出による ^{99}Tc の抽出割合

すなわち、①交換可能画分、②炭酸塩画分、③鉄またはマンガン酸化物画分、④有機物画分、⑤残渣（鉱物画分）の五つである。しかし、このような手順で得られる結果というものは必ずしも試料中の真の状態を表しているとは考えにくい。ちなみに、Nirel ら⁴²⁾ は陽イオンを対象としてではあるが、いくつかの連続抽出法で用いられている溶媒が、実際に対象としている画分を抽出し得るかどうか、について検討を行っている。その結果、土壤中の主要元素の影響や最初のフラクション（土壤溶液および交換可能部分）での過小評価があり、ほとんどの陽イオン元素で予想に反するものであった。Stalmans ら²⁴⁾ は、Tessier らの結語を引用してこのことを強調している。つまり、ある金属のさまざまな画分への分配は特定の物質相による捕捉作用を反映しているものではなく、むしろ抽出方法によりオペレーションに規定されているものと考えるべきだというのである。たとえば、有機物画分を抽出する前に、酸性条件 (pH 2 - 3) 下で塩酸ヒドロキシルアミンにより還元可能な酸化物の画分の抽出が行われる。このような pH 条件下では金属-有機物の錯形成が影響を受けるので、'in situ' では有機物画分に存在している金属も酸化物画分として抽出されてしまう。あるいは、'in situ' では、酸化物画分に随伴している金属は塩酸ヒドロキシルアミンによる処理で有機物画分に移行してしまう可能性もある。したがって、より穏やかな条件下で化学形の分離が行われる必要があるといふことができる。

4・2 金属錯化容量 (complexing capacity) によるスペシエーション

上述したような抽出法によるスペシエーションにより、もちろん正確ではないが、大まかには Tc の存在画分を知ることができた。いま取り上げている土壤-植物系を考えた場合、植物に吸われ易い形態（可給態）が重要であり、この形態のほとんどは土壤溶液を含む交換可能部分のフラクションにあることはほぼ間違いない。交換可能部分の Tc の存在形態は、土壤の

固相がもつキャラクター（陰イオン交換容量、粘土鉱物の割合等）が関係していて、これまで述べてきたような土壌溶液中の化学形態と同様、複雑であることが予想される。しかし、交換可能部分を対象とした研究がこれまでのところ見当たらない。

土壌溶液中に Tc が溶存するとすれば、やはり、可溶性の高い TcO_4^- が主たる存在形態と考えられるが、ほかにも、可溶性の錯体（ここでは有機錯体を考えている）を形成している可能性は大きい。抽出法では、Tc の錯形成等に関して十分な知識を得ることはできないので、土壌溶液中の Tc についてこのような情報を知る新たな手段が必要となる。特に、Tc が植物に吸収されやすいのは TcO_4^- であり、有機物との錯体では吸収されにくいことはすでに述べた。このように錯形成が活発に行われることにより、Tc の植物への移行が減じることが考えられる。Tc と錯体形成能を有する配位子の存在と量を測定することにより、土壌溶液中の Tc の錯形成の程度を推察できる可能性がある。そこで、土壌溶液中の錯形成量を知るひとつの手段として、金属錯化容量 (complexing capacity, CC) の測定を利用することが考えられる。環境水中での測定法が報告されており⁴³⁾⁻⁴⁵⁾、土壌溶液への適用が示唆される。CC は試料水に金属イオンが添加されたとき、その金属イオンを錯化し得る試料水の能力を表すもので、試料水中の配位子濃度に依存する。土壌溶液中には、配位子を多く有する有機物が、土壌の固相より常に供給されていると考えられるため、Tc ばかりでなく、どの金属に対しても CC の測定を行うのには困難を伴うことが予想される。また、後述するように高分子電解質であるフミン酸が錯形成において重要とも考えられる。単純な適用は難しいかもしれないが、土壌溶液中の元素の錯形成についての情報を得る手段としては、有効であると思われる所以、今後その適用を期待したい。

4・3 その他の方法によるスペシエーション 土壌中の Tc の酸化状態、たとえば 4 値と 7

価の別や、有機物（高分子、低分子）との錯体形成、無機化合物などの情報を得る手段として、化学分離と結び付けた光音響分光法 (photo acoustic spectroscopy), 分光法、ゲル濾過法等を挙げることができる。これらの方法の中には、Tc に対する検出限界が求められていないものもあるが、最も検出限界の低いと考えられる PAS でも、環境試料中の Tc を測定するのに充分な感度はもちえていない。したがって現在のところでは、上述した方法も含めて専らトレーサ実験に頼らざるを得ない状況にはある。しかしながら、直接にその化学種を同定できる方法論の可能性は、できるかぎり追及されてしかるべきである。環境試料中の Tc のスペシエーションに最も今後の発展が期待できそうな方法論である PAS について、簡単に述べる。

光音響分光法 (PAS) は分析対象に光を吸収させ、吸収されたエネルギーが脱励起過程を経由して最終的に熱一すなわち音として放出されるのを捉えて測定を行う方法である。最近は検出器にマイクロフォンに代ってピエゾ素子を、光源に波長可変型レーザー光を使用することにより、その感度を著しく高めている。ある特定の化学種に特異的な励起波長を選択できるので、PAS はスペシエーションに有効に用いることができる方法である。Tc を対象として行われた実験^{46), 47)}によると、4 値の Tc をチオウレア錯体として分離することで、7 値の Tc と 4 値とを区別して測定できる可能性が示されている。

5. 土壌有機物と Tc の相互作用

土壌の固相や一部液相中には土壌有機物が認められる。土壌有機物は直接・間接的に土壌中の元素の化学形に影響している。たとえば、有機物の分解作用等の土壌微生物による活動で、土壌溶液中の pH や E_h の変化にともない、金属元素の酸化状態が変化する。また、高分子や低分子の有機物の配位子と金属イオンは錯体を生じる。すでに述べたが、土壌有機物のなかには、Tc の保持体的役割をしているものもあり、土壌溶液中の Tc が徐々に不溶化する原因

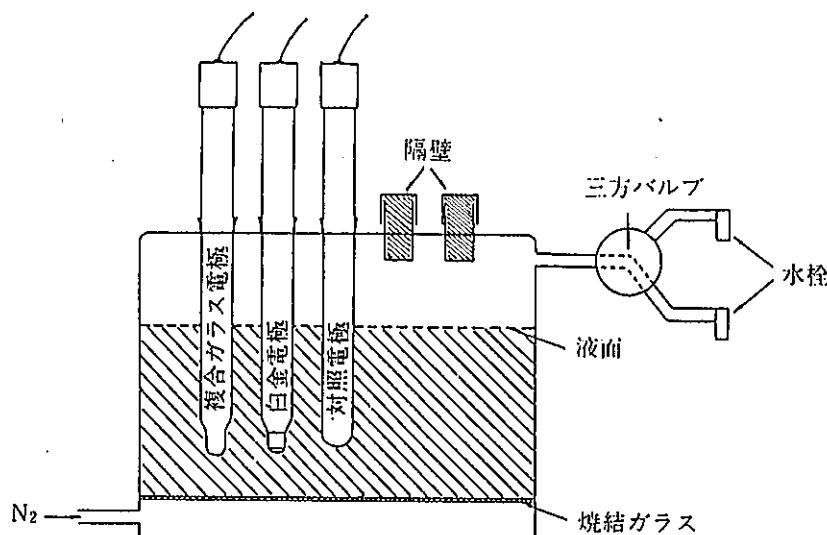


図 5 微生物活動によるテクネチウムの還元を調べるために考案された実験装置

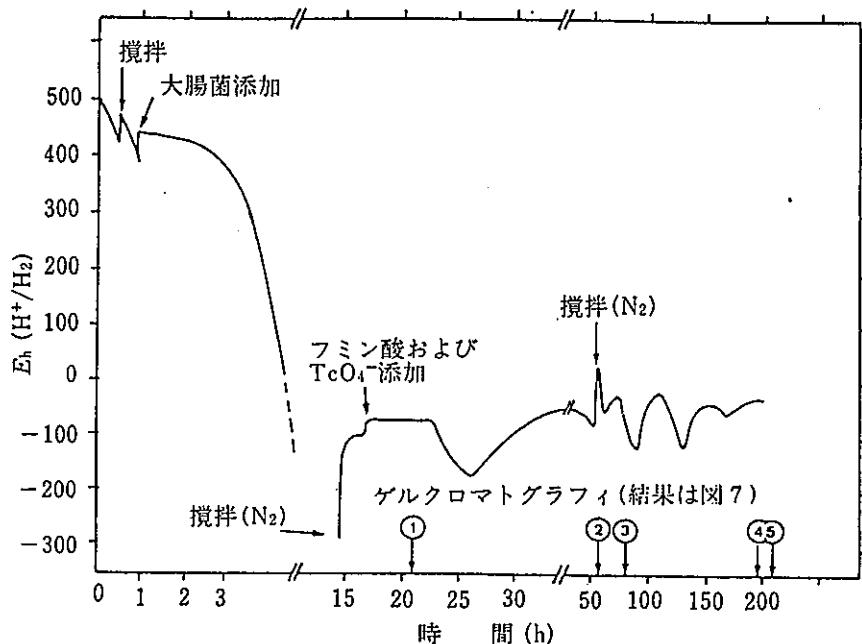


図 6 反応容器中の酸化還元電位の変化

の一つと考えられている。土壤有機物は Tc の不溶化にどのような影響を与えているのだろうか。

Stalmans ら²⁴⁾ は図 5 に示すような装置をもついて、Tc と有機物との関係を調べた。グルコース、 KH_2PO_4 、イースト抽出液、Tryptone からなる培養液を N_2 で飽和させ、大腸菌を植え付け、培養液中に挿入した電極により pH と E_h をモニターしながら、 TcO_4^- をフミン酸と

ともにこの系に導入した。一定時間ごとに溶液を採取してゲルクロマトグラフィで分離し、 γ 線計測を行ってどの画分に Tc が存在するかを調べた。図 6 にその酸化還元電位の変動を、図 7 に結果を示す。フミン酸のピークは $V_e = 10 \text{ ml}$ 付近にあり、培養液中の他の有機物と充分に分離されている。したがって、時系列をとって分析することで、Tc の化学形の時間変化が見て取れる。 TcO_4^- 添加 5 時間後ではわずかな部

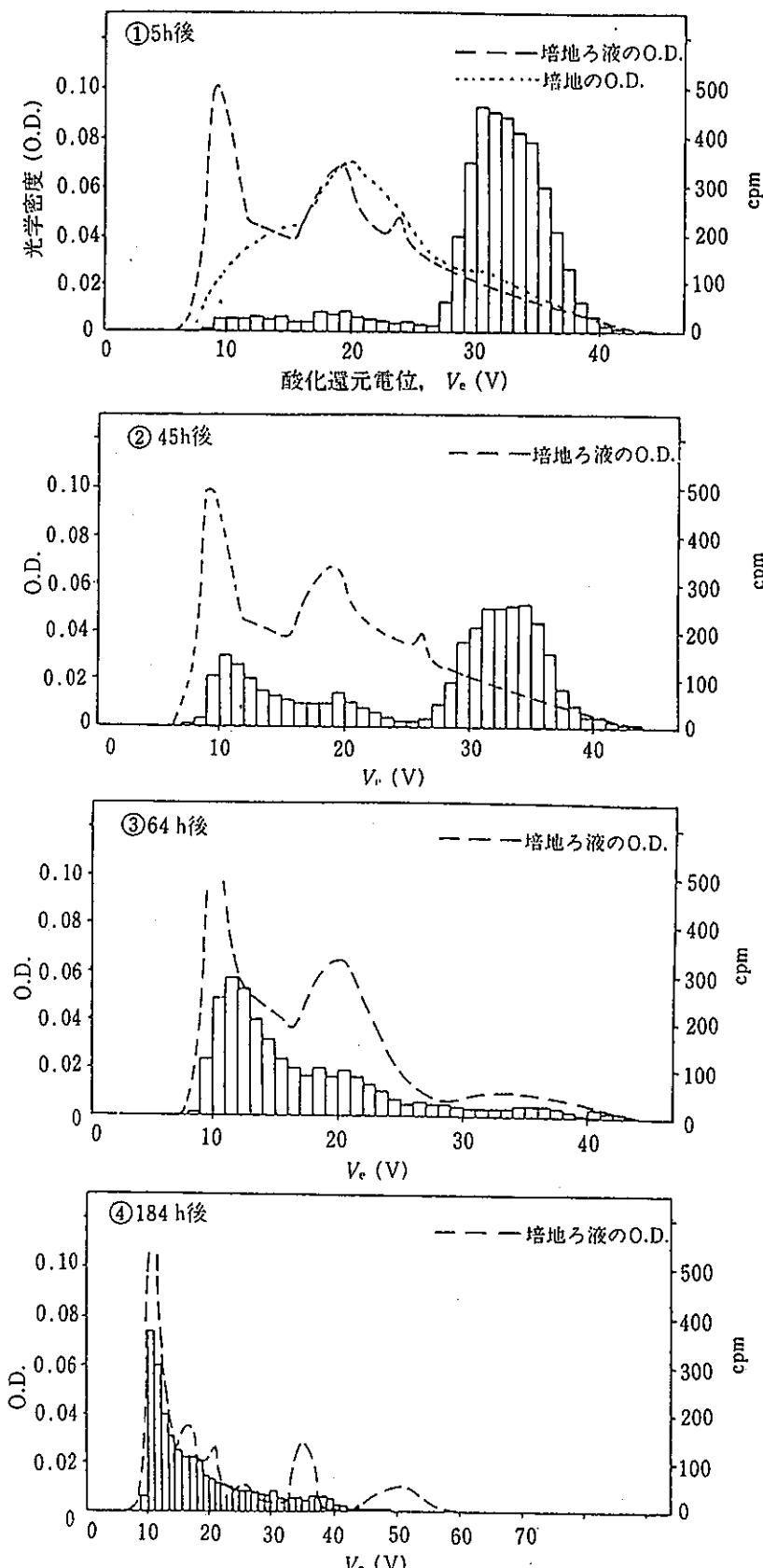


図 7 フミン酸添加後(図 6 中①, ②, ③, ④)の培地ろ液のゲルクロマトグラフィ(Sephadex G-25)と各フラクションにおけるTcの濃度の変化

分がフミン酸錯体であるだけだが、徐々にその割合は増大し、184時間後にはおよそ50-60%のTcがフミン酸錯体として存在することがわかる。残りの部分は培養液有機物と結びついているようである。フミン酸の占める割合は重量にして全有機物の0.2-0.3%であるにもかかわらず、このように高い存在割合をTc-フミン酸錯体が示すということは、その安定性がきわめて高いことを意味している。また、0.2 μmのポアサイズのフィルタによる濾過の結果より、80%のTcが溶存している有機物画分に属することが推測された。このようにある酸化還元状態が整えば、Tcとフミン酸の錯形成は非常に重要であることがわかる。さらに彼らは、Tc-フミン酸錯体には高分子量と低分子量の2種類があり、高分子量から低分子量へのリガンド交換の速度はかなり遅いという実験結果なども示している。彼らの研究グループは上記の研究に関連して、Tc-フミン酸錯体を、TcO₄⁻を添加した土壤(ポドゾル)をインキュベートする、あるいはTcO₄⁻とフミン酸を混合してSn²⁺により還元するなどして合成した。この錯体の酸化分解について調べ、そのdecay curveが2種類の半減期の組合せで説明できることを示した。このことから、Tc-フミン酸錯体は少なくとも2種類のTcとの結合サイトあるいは構造を持つと推測している。また同時にこのことは、空気に曝露されることにより実際の土壤中の構造が比較的簡単に壊れることも意味している。ここにもスペシエーション

の困難さが見られる。

6. 土壌微生物活動と Tc

土壌有機物と合わせて、土壌中での Tc の挙動をわかりにくくしているものの一つに土壌微生物がある。近年、微量元素の環境挙動においても、微生物の関与が注目されている。微生物活動による土壌の物理化学的な変化は、気象条件による風化、浸食、溶脱等によるそれと同様に重要なファクターであろう。土壌微生物といつてもその種類はきわめて豊富で、またその生物相も土壌の諸条件でさまざまに変化する。Tc の挙動に関して、これまでに特に実験が行われているのは、細菌の活動との関連である^{48), 49)}。特に細菌に注目している理由は、細菌の活動で E_h が大幅に変化することが指摘されていて、Tc の酸化状態が溶液中の E_h -pH にかなり依存していることから、土壌中の Tc の挙動に少なからず影響を与えることが考えられるためである。pH に関しては、土壌にはかなりの緩衝能があり、その pH の範囲はせいぜい 5 から 8 程度である。したがって、 E_h の変化が土壌中の Tc の存在形を左右することになる。

さて、細菌の種類は、かなりラフな表現であるが、酸素の存在下での生育可能／不可能により、好気性菌と嫌気性菌の二つに分類することができる。Henrot⁴⁸⁾によれば、嫌気性菌に分類できるある種の硫化細菌は水溶液中 (TcO_4^-) から能動的に Tc を除去したが、好気性菌にはそのような作用が観察されなかった。畑土壌のように、通常、湿润でない条件下では、好気性菌が非常に多い。また、湛水時の水田のように湿润である条件下、すなわち、土壌が大気と遮断され、嫌気的になっている条件下では、やはり好気性菌が多いが、嫌気性菌がかなり増加する。

われわれは、土壌微生物の活動が実際に土壌溶液中の Tc の除去に影響しているのかを調べるために、風乾土壌と、そ

れをオートクレーブにかけて滅菌したものの 2 種類の土壌を湛水条件下において、Tc の挙動に関する実験を行った⁵⁰⁾。それぞれの土壌には土壌微生物の活動を活性化するために、ブドウ糖を加えたものも使用した。Tc を TcO_4^- で純水に添加した溶液で湛水し、サンプリングごとに pH, E_h を測定し、表層から溶液を採取して ^{99}Tc の変化をみた。これらの結果から、図 8 にブドウ糖を加えたものの結果を示す。滅菌した土壌では、 E_h に変化はなく、表層溶液中の Tc の濃度は、ほとんど減少しなかったが、風乾しただけの土壌では、ブドウ糖を加えたものは、 E_h が下がり、また、実験期間中は溶液中の濃度が減少し続けた。この実験では、土壌溶液からの Tc の除去に微生物が直接影響したのか、または間接的に影響したのかは把握できないが、滅菌土壌の結果と明らかに違うことから、たしかに Tc の挙動に関与するといえる。

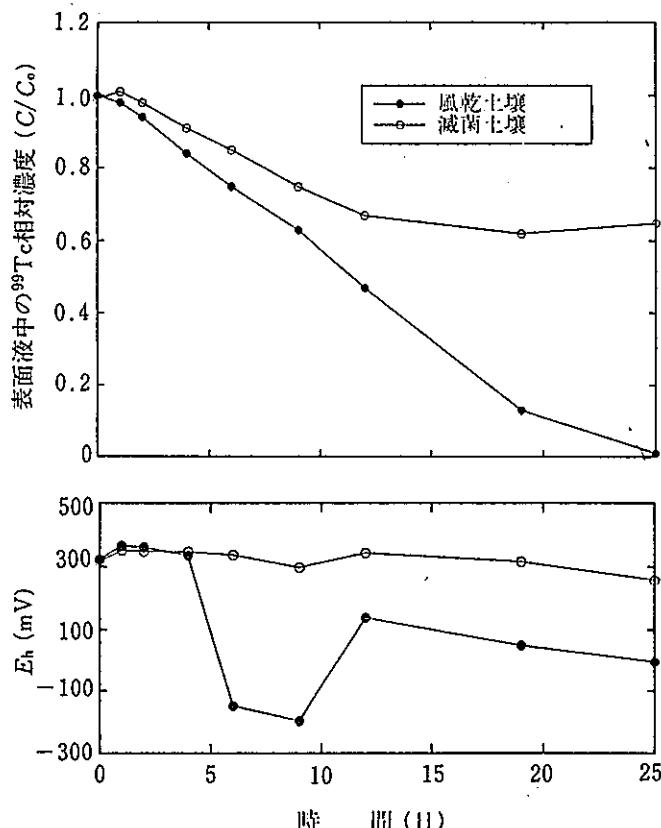


図 8 ブドウ糖を 0.5% 添加した風乾土および滅菌土を湛水条件下において場合の表層水中の ^{99}Tc の濃度 (C/C_0) および E_h の時間変化

7. まとめ

以上、ごく簡単に土壌-植物系の移行を念頭に置きつつ、土壌中の Tc の物理化学的形態についての研究の現状を概観した。Tc の挙動はこれまで環境安全研究において注目を浴びてきた金属元素と異なるユニークな面をもっている。すなわち、酸化的雰囲気の条件の土壌中では、 TcO_4^- の化学形で主に土壌溶液中に存在する。この化学形は可溶性が高いため水とともに植物へ移行しやすい。しかし、ある条件下の土壌中において、Tc は植物に移行しにくい物理化学的形態に変化する。その条件には、土壌の酸化還元電位の低下や土壌微生物活動の活性化等を挙げることができる。これらが実際にどのように Tc の土壌中の挙動に影響を及ぼしているのかについて、現在のところ実際の環境試料を分析して求めることは難しい。近年、トーレーサ実験等を利用して物理的、化学的手法による Tc のスペシエーションが試みられている。

わが国の原子力利用の現状からすれば、浅地、深地のいずれの方法が採用されるとしても、高レベル廃棄物処理、処分は遠からず現実のものとなる。将来にわたっても一般公衆による被曝の可能性を合理的かつできるかぎり低く保つためには、環境安全研究のさらなる充実をはからなければならない。 ^{90}Tc はこの点で重要な核種であり、そのスペシエーションの必要性は今後ますます大きくなるであろう。一層の研究の進展が望まれる。

文 献

- 1) 吉原賢二, 大森 雄 : *Radioisotopes*, 38, 80-89 (1989)
- 2) 関 李紀 : 同上, 38, 155-161 (1989)
- 3) Vandecasteele, C. M., Garten Jr., C. T., Van Bruwaene, R., Janssens, J., Kirchmann, R. and Myttenaere, C. : "Speciation of Fission and Activation Products in the Environment" (Bulman, R. A. and Cooper, J. R. eds.), pp. 368-381, Elsevier Appl. Sci. Pub., London-New York (1985)
- 4) 渡部輝久, 鎌田 博 : 保健物理, 20, 227-240 (1985)
- 5) Holm, E. : "Low-level Measurements and Their Applications to Environmental Radioactivity" (Garcia-Leon, M. and Madurga, G. eds.), pp. 443-458, World Scientific, Singapore (1987)
- 6) 菅野卓治 : 日本原子力学会誌, 30, 313-318 (1988)
- 7) Wildung, R. E., Routson, R. C., Serne, R. J. and Garland, T. R. : BNWL-1950 PT2, CONF-741121-3, pp. 37-40 (1976)
- 8) Landa, E. R., Hart Thorvig, L. J. and Gast, R. G. : CONF-750929, pp. 390-401 (1977)
- 9) Wildung, R. E., Garland, T. R. and Cataldo, D. A. : BNWL-1950 PT2, CONF-741121-3, pp. 41-43 (1976)
- 10) Routson, R. C., Jansen, G. and Robinson, A. V. : *Health Phys.*, 33, 311-317 (1977)
- 11) Garten Jr., C. T., Hoffman, F. O. and Bondietti, E. A. : *ibid.*, 46, 647-656 (1984)
- 12) Garten Jr., C. T., Tucker, C. S. and Walton, B. T. : *J. Environ. Radioact.*, 3, 163-188 (1986)
- 13) Hoffman, F. O., Garten Jr., C. T., Huckabee, J. W. and Lucas, D. M. : *J. Environ. Qual.*, 11, 134-141 (1982)
- 14) Mousny, J. M. and Myttenaere, C. : *Plant and Soil*, 61, 403-412 (1981)
- 15) Sheppard, M. I., Vandergraaf, T. T., Thibault, D. H. and Keith Reid, J. A. : *Health Phys.*, 44, 635-643 (1983)
- 16) Vandecasteele, C. M., Dehut, J. P., Van Laer, S., Deprins, D. and Myttenaere, C. : *ibid.*, 57, 247-254 (1989)
- 17) Wolfrum, C. and Bunzl, K. : *J. Radioanal. Nucl. Chem. Artic.*, 99, 315-323 (1986)
- 18) Sheppard, S. C. and Evenden, W. G. : *J. Environ. Qual.*, 20, 738-744 (1991)
- 19) Sheppard, M. I. and Thibault, D. H. : *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 56, 415-423 (1992)
- 20) Bunzl, K. and Schimmack, W. : *Radiat. Environ. Biophys.*, 27, 165-176 (1988)
- 21) Sheppard, S. C., Sheppard, M. I. and Evanden, W. G. : *J. Environ. Radioact.*, 11, 215-233 (1990)
- 22) Bunzl, K. and Schimmack, W. : *Chemosphere*, 18, 2109-2120 (1989)
- 23) Bondietti, E. A. and Garten, C. T. : "Speciation of Fission and Activation Products in the Environment" (Bulman, R. A. and

- Cooper, J. R. eds.), pp. 79-92, Elsevier Appl. Sci. Pub., London-New York (1985)
- 24) Stalmans, M., Maes, A. and Cremers, A. : "Technetium in the Environment" (Desmet, G. and Myttenaere, C. eds.), pp. 91-113, Elsevier Appl. Sci. Pub., London-New York (1986)
- 25) Wildung, R. W., Garland, T. R., McFadden, K. M. and Cowen, C. E. : "Technetium in the Environment" (Desmet, G. and Myttenaere, C. eds.), pp. 115-129, Elsevier Appl. Sci. Pub., London-New York (1986)
- 26) Sheppard, M. I. and Sheppard, S. C. : "Technetium in the Environment" (Desmet, G. and Myttenaere, C. eds.), pp. 131-141, Elsevier Appl. Sci. Pub., London-New York (1986)
- 27) Van Loon, L., Stalmans, M., Maes, A., Cremers, A. and Cogneau, M. : "Technetium in the Environment" (Desmet, G. and Myttenaere, C. eds.), pp. 143-153, Elsevier Appl. Sci. Pub., London-New York (1986)
- 28) Balogh, J. C. and Grigal, D. F. : *Soil. Sci.*, 130, 278-282 (1980)
- 29) 松井 健 : *J. Geography*, 102, 723-744 (1993)
- 30) Van Loon, L. R., Desmet, G. M. and Cremers, A. : "Speciation of Fission and Activation Products in the Environment" (Bulman, R. A. and Cooper, J. R. eds.), pp. 352-360, Elsevier Appl. Sci. Pub., London-New York (1985)
- 31) Cataldo, D. A., Wildung, R. E. and Garland, T. R. : DOE Symposium Series, Vol. 45, pp. 538-549 (1978)
- 32) Cataldo, D. A., Garland, T. R., Wildung, R. E. and Fellows, R. J. : *Health Phys.*, 57, 281-287 (1989)
- 33) Dehut, J. P., Fonsny, K., Myttenaere, C., Deprins, D. and Vandecasteele, C. M. : *ibid.*, 57, 263-267 (1989)
- 34) Gast, R. G., Hart Throvg, L., Landa, E. R. and Gallagher, K. J. : DOE Symposium Series, Vol. 45, pp. 550-567 (1978)
- 35) Wildung, R. E., Garland, T. R., Cataldo, D. A. : *Health Phys.*, 32, 317-318 (1977)
- 36) Lieser, K. H. and Bauscher, Ch. : *Radiochim. Acta*, 42, 205-213 (1987)
- 37) Kumata, M. and Vandergraaf, T. T. : "The 3rd International Symposium on Advanced Nuclear Energy Research—Global Environment and Nuclear Energy—", pp. 414-419 (1991)
- 38) Sawatsky, N. G. and Oscarson, D. W. : *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 55, 1261-1267 (1991)
- 39) Lieser, K. H., Bauscher, Ch. and Nakashima, T. : *Radiochim. Acta*, 42, 191-200 (1987)
- 40) Pourbaix, M. : "Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions", 294 pp., Pergamon Press (1966)
- 41) Tessier, A., Campbell, P. and Bisson, M. : *Anal. Chem.*, 51, 844-851 (1979)
- 42) Nirel, P., Thomas, A. J. and Martin, J. M. : "Speciation of Fission and Activation Products in the Environment" (Bulman, R. A. and Cooper, J. R. eds.), pp. 19-26, Elsevier Appl. Sci. Pub., London-New York (1985)
- 43) 西村雅吉 : 化学の領域, 33-7, 535-540 (1979)
- 44) 広瀬勝巳 : 海の研究, 2, 75-92 (1993)
- 45) Teshima, N., Itabashi, H. and Kawashima, T. : *Talanta*, 40, 101-106 (1993)
- 46) Fujita, T., Sekine, T., Hiraga, H., Yoshihara, K., Mutualib, A., Alberto, R. and Kim, J. I. : *Radiochim. Acta*, 63, 45-47 (1993)
- 47) Sekine, T., Hiraga, M., Fujita, T., Mutualib, A. and Yoshihara, K. : *J. Nucl. Sci. Tech.*, 30, 1131-1135 (1993)
- 48) Henrot, J. : *Health Phys.*, 57, 239-245 (1989)
- 49) Lembrechts, J. F. and Desmet, G. : *ibid.*, 57, 255-262 (1989)
- 50) Tagami, K. and Uchida, S. : "The 18th International Symposium on the Scientific Basis for Nuclear Waste Management" (1994) (in press)

VI.8 地層中の移行に関するテクネチウムの溶液化学

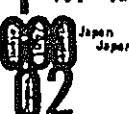
Vol. 30, No. 4 (1988)

地層中の移行に関する Tc の溶液化学

313



1 解説



地層中の移行に関する テクネチウムの溶液化学

(東北大学名誉教授) 菅野 卓治

高レベル放射性廃棄物を深地層に処分した時の地層中での Tc の移行に関する溶液化学についてまとめた。深地層では地下水は還元性であると考えられる。この条件では Tc は Tc(Ⅶ)ではなく Tc(Ⅳ)として存在する。Tc(Ⅶ)は鉱物などにはほとんど吸着されないが、還元されて Tc(Ⅳ)になるとよく吸着される。TcO₄⁻は活性炭によく吸着されるがその機構は明確でない。Tc の溶液化学はまだ十分明らかではなく、今後の研究が重要である。



I. はじめに

高レベル放射性廃棄物を深地層中に処分する場合に、それが社会的に可能であるためには、処分された廃棄物が必要な期間生物圈から隔離され、その中の放射性核種が地下水によって運ばれて生物圈に到達するまでに、その放射能強度が生物に対して安全な範囲まで低下することが必要とされている。このような安全性を種々の工学および天然バリアを組み合わせることによって確保しようという考え方に基づいて、そのシステムの開発が行われている。最も重要な工学バリアの1つである容器(キャニスターおよびオーパック)は少なくとも1,000年以上保つものを作ることが考えられている。これが壊れた場合には、高レベル放射性廃棄物中の核種は地下水での拡散あるいは地下水の移動によって緩衝材および地層中を移動する。

このような核種の移動速度は、核種と緩衝材や地層を構成する鉱物などとのイオン交換その他の化学反応によって地下水の移動速度より遅くなる。この遅延係数(地下水と核種の移動速度の比)が大きければ大きいほど生物圈に核種が出現する時期が遅れ、その間に放射能が減衰することになる。このような遅延係数は厳密にはイオン交換などの可逆反応に基づくものだけに適用されるが、核種の移動を遅らせる要因には、このほかに核種の加水分解や難溶性化合物の生成あるいは鉱物種の構造内への取込みなど、不可逆反応を含む多くの化学反応が関与している。そのためこれらの化学種の溶液化学がどのようなものであるかを明確にしておくことは極めて重要である。

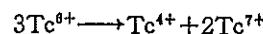
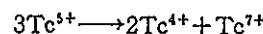
処分後1,000年以上経過した高レベル廃棄物では⁹⁰Sr や¹³⁷Cs を含んだほとんどの核分裂生成物(FP)は崩壊してなくなるため、このような深地層処分を行なった場合に重要と考えられる核種は、長寿命の超ウラ

ン元素、FP 中の長寿命核種である⁹⁹Tc(半減期2.17×10³ yr),⁷⁵Se(半減期～6.5×10⁴ yr)や、超ウラン元素の崩壊によって生成する²²⁸Ra(半減期1.60×10³ yr)などである。このうち²³⁷Np,⁹⁹Tc,⁷⁵Se,²²⁸Ra は種々の意味で最も重要な核種であると考えられる。本稿では、緩衝材および母岩中の Tc の移動に関する溶液化学について、現在どの程度明らかになっているかをまとめてみる。

II. 溶液中で存在する Tc の化学種

Tc は+7価から-1価までの原子価をとることができ、Mn や Re と類似した化学的挙動をとることが知られているが、水溶液中では Tc(Ⅶ)と Tc(Ⅳ)だけが安定に存在する。酸化条件では Tc(Ⅶ)が最も安定であり、これは TcO₄⁻陰イオンとして存在するため、一般には、岩石などの種々の物質に吸着し難いことが知られている。還元条件では Tc(Ⅳ)として存在し、その化学形としては TcO₂, TcO₂·nH₂O あるいは Tc(OH)₄などが考えられている。Tc(Ⅶ)や Tc(Ⅳ)以外の原子価は錯化合物の形でのみ存在可能である。

5価と6価の Tc は、次のように不均化反応を起こす。



Tc(Ⅶ)のイオン半径は0.56 Å (1 Å = 10⁻¹⁰ m)⁽¹⁾と報告されており、また TcO₄⁻中の Tc-O 結合の長さは1.75 Å で、TcO₄⁻の水和半径は4.6 Å とされている。

Tc(Ⅶ)および Tc(Ⅳ)は S²⁻イオンの存在でそれぞれ Tc₂S₇ と TcS₂ を作り、Tc₂S₇ は強い酸化剤が存在しない酸やアルカリ溶液には溶けない⁽²⁾。

Solution Chemistry of Technetium on Migration in Deep Geologic Media, Takuji KANNO.

(1988年 1月27日 受理)

溶液中の Tc の存在状態は pH と酸化還元電位(Eh)によって決まる。 $TcO_2 + 2H_2O = TcO_4^- + 4H^+ + 3e$ 反応で Tc(IV) と Tc(VI) が平衡に達している系では、単極電位は次式で表わされる⁽³⁾⁽⁴⁾。

$E = 0.738 - 0.0788 \text{ pH} + 0.0197 \log [TcO_4^-]$
また Liebscher らは種々の pH における TcO_4^- / TcO_2 対の標準電位を次のように求めている⁽⁵⁾。

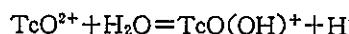
pH	1.05	1.85	2.90	3.85	4.5
TcO_4^- / TcO_2 の標準電位(V)	0.769	0.766	0.769	0.745	0.728

Tc の Eh-pH ダイヤグラムを第1図⁽⁴⁾と第2図⁽⁶⁾に示す。深地層中では溶存酸素がほとんどないこと、および火成岩を含む深地層中の地下水の pH が 7 ~ 9 で、Fe(II) イオンはほとんど地下水中に存在せず Fe(II) イオンだけが溶解していることから、この地下水は還元条件にあると考えられる。そのため、これらのダイヤグラムから Tc は 4 値の状態で存在すると考えられ

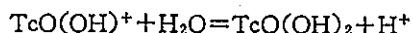
る。深地層中の地下水の酸化還元電位を測定したデータはほとんどないが、スウェーデンで測定した結果として -0.140 ~ -0.320 V が報告されている⁽⁷⁾。

従来、岩石などへの Tc の吸着は極めて小さいと報告されているが、これは実験に TcO_4^- を用いることからくる結果であり、深地層中の地球化学的条件では ^{237}Np の場合とともに、その移動性が過大評価されていると考えられる。この地球化学的条件で存在する Tc の化学形を十分に把握して、より正確な遅延係数や遅延機構などを明確にしておくことが必要である。

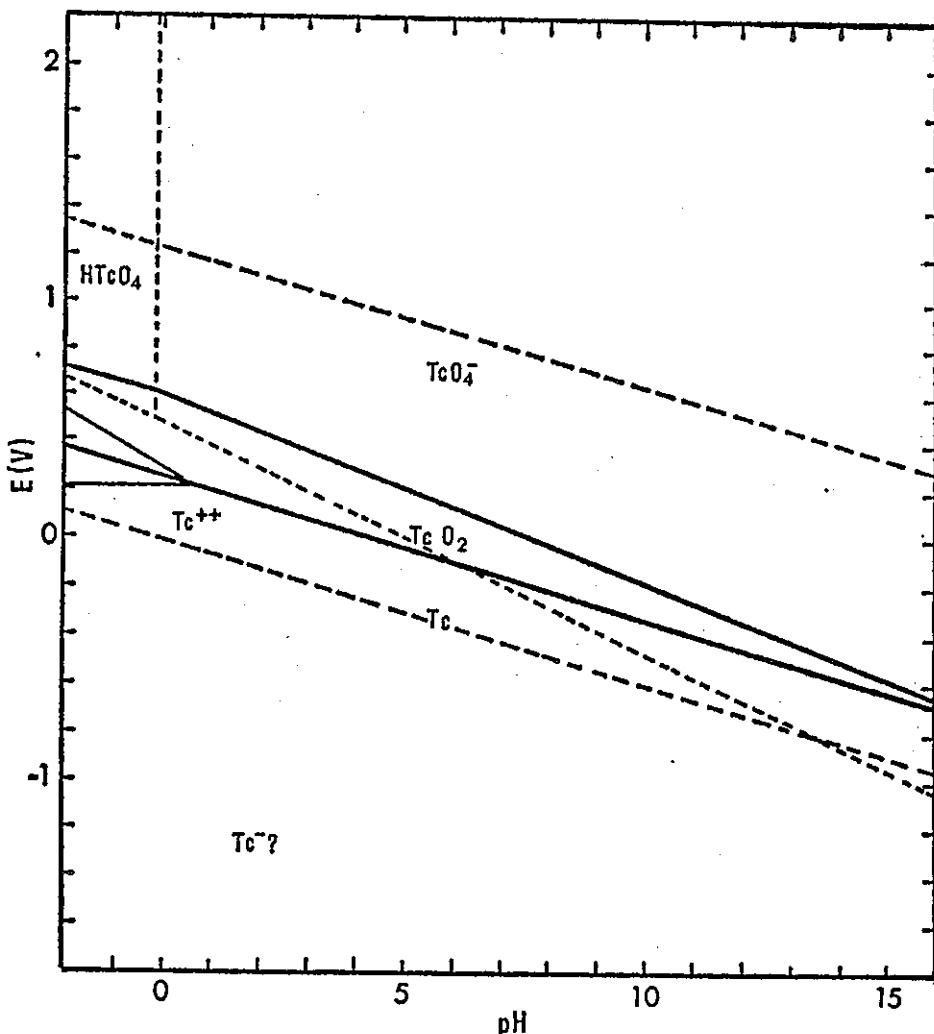
Gorski ら⁽⁸⁾は次のような加水分解定数を求めてい



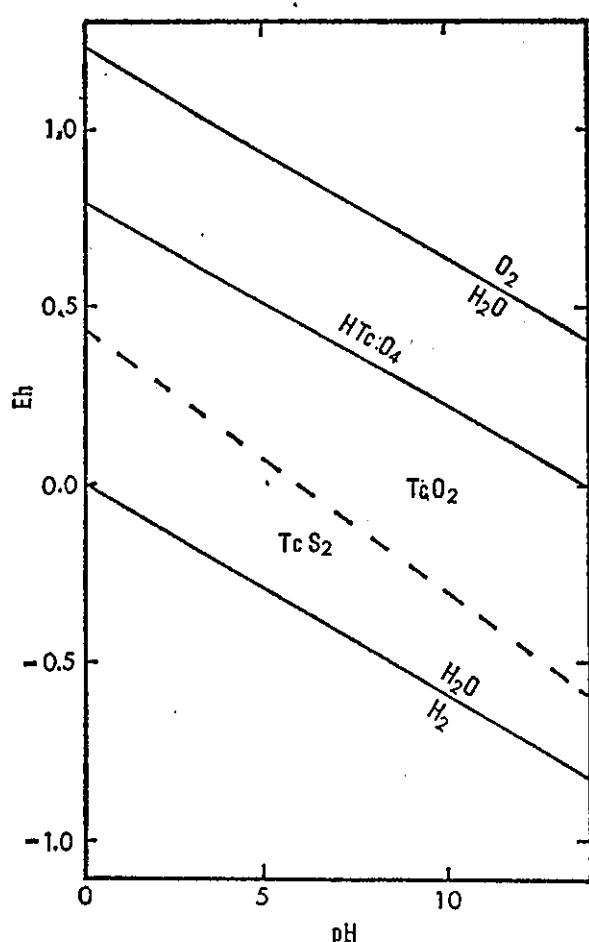
$$K_{h1} = (4.3 \pm 0.4) \times 10^{-2}$$



$$K_{h2} = (3.7 \pm 0.4) \times 10^{-3}$$



第1図 Tc-H₂O 系の Eh-pH ダイヤグラム⁽⁴⁾ (Tc の活量 10^{-6} , 25°C)



第2図 Tc-S-O-H 系の Eh-pH ダイヤグラム⁽⁶⁾
(Tc の活量 10^{-6} , S の活量 10^{-3})

III. Tc の溶解度

Tc(IV)酸化物の溶解度は極めて小さく、深地層中の Tc の移行を考える場合に極めて重要である。Meyer ら⁽⁹⁾は、Tc(IV)酸化物の溶解度は pH 4~10 ではほぼ一定で、 10^{-8} と $2 \times 10^{-8} \text{ mol}/\text{dm}^3$ の範囲にあると述べている。塩基性では水和酸化物が熟成して溶解度は低くなる。また製造法や履歴によって構造や組成が変化するが、大部分のものの溶解度積は 10^{-32} と 10^{-33} との間にある。Rard⁽¹⁰⁾は無限希釈における $\text{TcO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の溶解度積として $\log K_{sp} = -33.45 \pm 1.0$ を報告している。深地層にある処分場の環境での Eh を仮定して、 TcO_2 の最小溶解度として 10^{-12} ~ $10^{-14} \text{ mol}/\text{dm}^3$ が得られている⁽⁹⁾⁽¹¹⁾⁽¹²⁾。

もし Tc(IV)酸化物の溶解度として $10^{-8} \text{ mol}/\text{dm}^3$ を仮定すると、この酸化物と平衡にある液相中の ^{90}Tc の放射能濃度は $1.7 \times 10^{-5} \mu\text{Ci}/\text{cm}^3$ ($1 \mu\text{Ci} = 3.7 \times 10^4 \text{ Bq}$) となる。これは水中の最大許容濃度 $2 \times 10^{-3} \mu\text{Ci}/\text{cm}^3$ より 2 衡小さく、この酸化物の生成によって ^{90}Tc に

対する安全性が確保されることになる。

IV. 種々の物質への Tc の吸着

Tc(IV)は TcO_4^- として存在するため、岩石や鉱物への吸着は極めて少ないとされている。そのために TcO_4^- を用いて行われた初期の実験結果では、地層中の Tc の移動速度はほぼ地下水と同じであるといわれてきた。しかしながら、深地層中の地下水は地球化学的には一般に還元雰囲気にあると考えられ、この条件下では Tc は Tc(IV)として存在するよりは Tc(II)として存在する可能性が高い。もし Tc(IV)として存在するならば、Tc は岩石や鉱物など種々の物質にかなり吸着すると考えられるので、それらのデータをここに取りまとめてみる。

Walton ら⁽¹³⁾はオキシ水酸化鉄類に対する Tc の吸着を調べ、酸素の存在する条件では Tc(IV)はこれらにはほとんど吸着しないが、Tc(II)は酸素の存在しない条件下でこれらに速やかに吸着されることを報告している。少量の Tc(IV)は短時間のうちに Fe_2O_3 の結晶格子中に取り込まれる。

Strickert ら⁽¹⁴⁾は天然鉱物に対する Tc の吸着について研究を行い、 TcO_4^- は硬石膏(anhydrite)、玄武岩、花崗岩、凝灰岩などには吸着されない($Kd < 1$)が、車骨鉱(bournonite)、四面銅鉱(tetrahedrite)のような低原子価の Fe(II)や Cu(I)を含む硫化鉱物にはよく吸着されることを報告している(第1表)。

第1表 種々の岩石および鉱物に対する分配係数(Kd 値)⁽¹⁴⁾

鉱物	主な組成	TcO_4^- の Kd 値
Bornite (with molybdenite)	Cu_3FeS_4 (MoS_2)	$\lesssim 3$
Bournonite	CuPbSbS_3	200~2,000
Chalcopyrite	CuFeS_2	<1
Chrysocolla	$\text{CuSiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	10~20
Enargite	Cu_3AsS_4	$\lesssim 1$
Galena	PbS	1~10
Pyrite	FeS_2	$\lesssim 3$
Tennantite	$(\text{Cu}, \text{Fe})_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$	$\lesssim 3$
Tetrahedrite	$(\text{Cu}, \text{Fe})_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$	2~16
		300~2,000
Tetrahedrite (argentiferous)	$(\text{Cu}, \text{Ag}, \text{Fe})_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$	<3 17†

† 1回だけの測定。

また $\text{Fe}, \text{Cu}_2\text{S}, \text{Pb}$ など還元性を持った化合物も同様な結果を示すが(第2表)、この吸着過程には Tc の還元反応が含まれると考えられ、金属 Fe や Pb も有

効であった。Fe や Cu の硫化物でもそれが高い原子価を持っている場合には TcO_4^- の収着は起こらない。

Bondietti ら⁽¹⁵⁾は、玄武岩や花崗岩はそれらの持つ還元力から考えて NpO_2^+ と TcO_4^- を還元して収着す

第2表 種々の化合物への Tc の収着率⁽¹³⁾

化 合 物	TcO_4^-
CuCl	0.04
$CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$ †	<0.04
CuO	0.2
Cu_2S	0.99+
CuS	0.04±0.02
Fe	0.99+
$FeCl_2 \cdot 4H_2O$	0.30
Fe_2O_3 ††	0.08
$FeSO_4$	0.65
FeS	0.99+
Pb	0.80
PbO_2	0.01
Ag powder	0.02

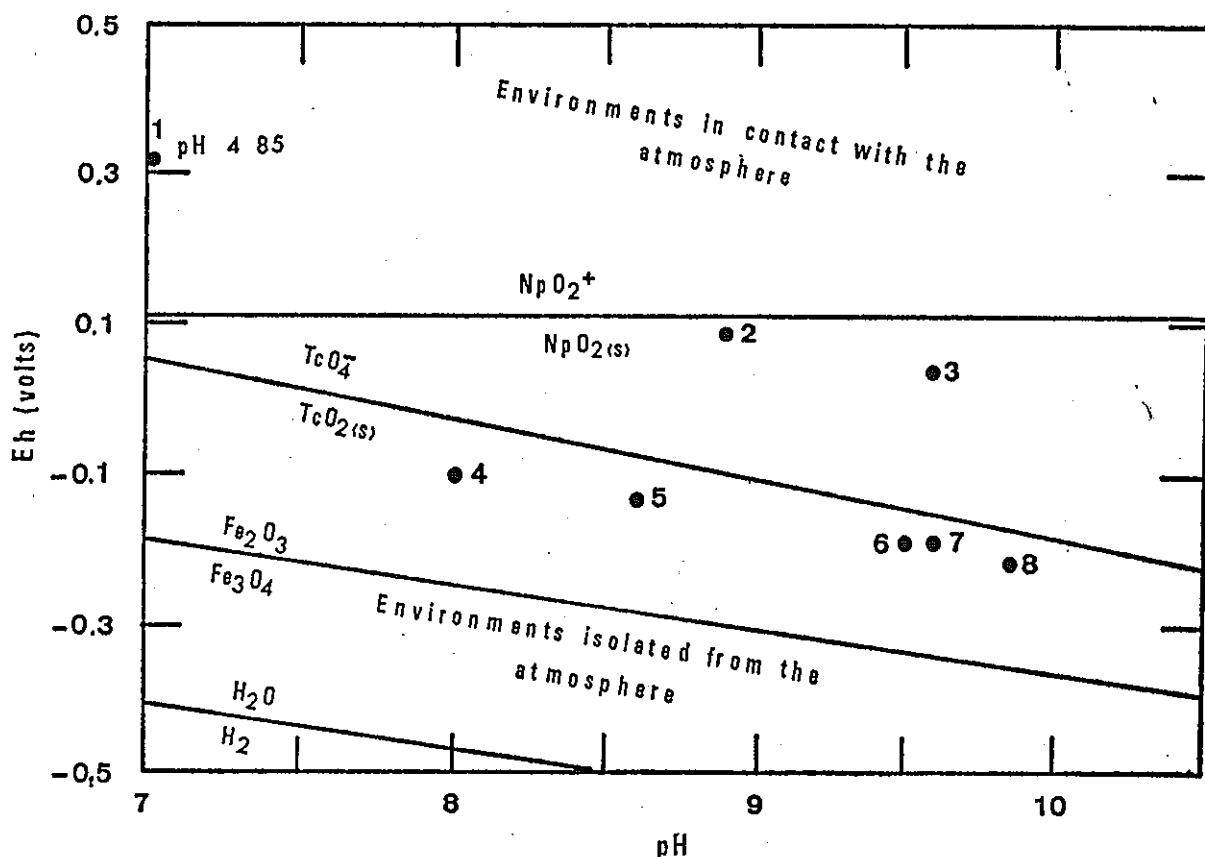
† 短時間(2,3 h)の実験でより大きな Tc の収着を示す。

†† 50°C, 1 h でのパッチ法による実験。

るが、頁岩は TcO_4^- を還元しないために収着しないと考え、これを実験によって確かめている(第3図)。また火成岩を予め NaOCl で処理すると、 TcO_4^- は還元されなくなり、収着も起こらないことを認めている。また収着された Tc を酸化条件の水相(0.1 mol/dm³ BrO₃)に接触させると 30 min 間で、25°C では 6%，100°C では 22% が水相中に放出されることも認めている。

伊藤ら⁽¹⁶⁾は、種々の原料から作った活性炭に TcO_4^- を吸着させ、石炭、石油、椰子殻を原料としたものにはよく収着されたが、骨炭や鋸屑を原料とした活性炭への収着率は小さいことを述べている(第3表)。

Westsik ら⁽¹⁷⁾はココナツ炭および鉄粉に Tc が収着されると報告している。Torstenfelt ら⁽¹⁸⁾は圧縮ベントナイト中での核種の拡散を研究し、Tc の場合には鉄粉を加えることによって拡散率が $5.3 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ から $3.0 \times 10^{-13} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ に減少するが、黄鉄鉱やカンラン石ではあまり変わらないと報告している。これは Tc(IV) が Fe によって還元されるためと考えられる。



1: 表層の風化した Conasauga 頁岩, 2: 地下の Conasauga 頁岩, 3: 粘土質頁岩, 4: pH を調整した Westerly 花崗岩, 5: Sentinel Gap 玄武岩, 6: Climax Stock 花崗岩, 7: Westerly 花崗岩, 8: pH を調整した Sentinel Gap 玄武岩

第3図 岩石-水系の Eh 測定値⁽¹⁴⁾

第3表 酸素の存在する場合の活性炭への Tc の吸着における
原料物質の影響⁽¹⁶⁾(活性炭 2 g, NO₃⁻, H₂O₂ 不在)

原料物質	pH	吸着率(%)
Coal (Thurumi, GL-30)	8.7	94.5
Coal (Diahope-006, acid)	8.0	89.3
Coal (Diahope-006, acid), wash	8.1	87.3
Coal (Diahope-006)	11.2	91.6
Coal (Diahope-006), wash	10.5	90.2
Petroleum (ABAC-MP)	10.5	94.2
Petroleum (ABAC-MP), wash	10.5	94.7
Charcoal bone	8.2	28.1
Sawdust (PS-D)	8.8	63.2
Coconut husk (Diasorb, W10-30)	10.1	93.7
Coconut husk (Diasorb, W10-30), wash	9.8	93.5
Coconut husk (Diasorb, F-100)	8.7	88.3

伊藤ら⁽¹⁹⁾⁽²⁰⁾は Tc(Ⅶ)を NaBH₄ で還元した場合 Zr(OH)₄ でよく共沈し、また種々の物質、特に活性炭への吸着が大きいことを報告しているが、活性炭に対する吸着機構はまだ明らかではない(第4表)。

以上のような結果によって、TcO₄⁻は多くの物質にほとんど吸着されないが、還元されて Tc(Ⅳ)になると吸着あるいは共沈するようになり、地層中の移行速度を大きく減少させうることが示されている。

第4表 緩衝材構成物質、鉱物および岩石への還元 Tc の吸着⁽²⁰⁾(溶液、0.1 mol/dm³ NaBH₄ + 0.16 mol/dm³ NaNO₃ 50 dm³; 吸着時間 20 h, 温度 10°C; 吸着剤 1 g; pH 8~9)

吸着剤	Kd (cm ³ ·g ⁻¹)	吸着剤	Kd (cm ³ ·g ⁻¹)
Quartz granule	32.6	Augite andesite	25.3 ± 8.0
Bentonite	47.2	Epidote	23.6 ± 7.0
Chromatographic activated carbon	140	Chlorite	26.5 ± 10.1
Forsterite	12.7 ± 2.6	Granite	45.6 ± 4.2
Hedenbergite	23.5 ± 2.9	Limestone	17.2 ± 4.5
Hornblende	17.1 ± 1.4	Plagioclase	17.7 ± 6.4
Muscovite	56.1 ± 11.0	Pumice tuff	31.9 ± 4.1
Biotite	70.5 ± 7.5	Olivine basalt	13.7 ± 3.3
Albite	20.7 ± 7.5	Shale	19.9 ± 6.1
Microlime	17.1 ± 7.3	Medium grained sandstone	24.3 ± 10.1
Grossularite	18.8 ± 5.4	Vitric massive tuff	24.7 ± 7.7

Kd 表示中の ± は標準偏差を示す。

V. Tc に対する有機物の作用

地層中の放射性核種の移動を考える場合に、地層中あるいは地下水中に含まれる有機化合物の影響を無視することができないが、その影響については一般に核種が有機錯体を作ると移動を促進すると単純に考えられていることが多い。しかし、地層中に含まれる主な有機物である腐食酸(フミン酸およびフルビン酸)は高分子化合物であるため、これが金属イオンと有機錯体を作る場合には多分不溶性錯体として挙動すると考えるのが妥当であろう。しかし、深地層の岩石あるいは地下水中の有機物の種類と濃度についての情報はほと

んどないので、まずこれらのデータを明らかにすることが重要である。

ちなみに、Tc と錯体を作ると報告されている有機化合物としては、 α -picolinic acid, sulfosalicylic acid, α -furyldioxime, p -thiocresol, thioglycolic acid, thiourea, dimethylglyoxime, K-xanthate などが知られている⁽²¹⁾。

VI. まとめ

以上述べたことをまとめると次のようになる。

- (1) 密閉された深地層中では溶存酸素はほとんどなく、pH 条件(pH 7~9)を考えると、溶存する

FeはほとんどがFe(II)と考えられることから、地下水でのEhはかなり還元性であると考えられる。そのためEh-pHダイヤグラムから見られるように、この条件ではTcはTcO₂·nH₂O(nは1あるいは2)の還元状態にあると考えられる。

(2) Tc(IV)酸化物の溶解度は極めて小さく、そのため深地層中での移動を考える場合に極めて重要である。この溶解度はpH 4~10でほぼ一定であって、10⁻⁸~2×10⁻⁸ mol/dm³にあると報告されている。塩基性では酸化物が熟成することによって溶解度はさらに小さくなる。また製造法や履歴によって構造や組成が変化するが、それらの溶解度積は10⁻³²~10⁻³³の間にある。

Rardは無限希釈でのTcO₂·H₂Oの溶解度積としてlog K_{sp}=-33.45±1.0を与えている。また処分場の環境条件でのTcO₂の最小溶解度として10⁻¹²~10⁻¹⁴ mol/dm³が与えられている。

(3) TcO₄⁻は多くの物質にほとんど吸着しないが、Tcの還元状態であるTcO₂·nH₂Oは多くの物質にかなり吸着する。TcO₄⁻は低い酸化状態の金属(Fe²⁺, Cu⁺)を含む硫化物によく吸着されるが、これはTc(IV)に還元された後に吸着されたものと考えられている。

(4) 玄武岩や花崗岩は、含まれているFe(II)の還元性によってTcを吸着するが、これらをNaOClで酸化処理するとTcを吸着しなくなる。また吸着したTcはBrO₃⁻のような強い酸化剤を含む溶液で一部溶離される。

(5) 活性炭は一般にTcO₄⁻をよく吸着するが、その原料物質によって性能が異なる。多くのものは90%以上の吸着率を示すが、その吸着機構は明らかでない。

(6) 地層処分での緩衝材の研究で、圧縮ペントナイト中のTcの拡散率は鉄粉を加えると約2桁減少する。

(7) 深地層あるいは地下水に含まれている有機物の情報はほとんどないが、その有機物が可溶性錯体を作つて地層中の移動を促進するか、あるいは不溶性錯体を作つて移動を遅らせるかは、その性質によると考えられる。そのため地層中に存在する有機物の種類と濃度について速やかに検討することが必要である。

(8) これまで報告されているTcに対するEh-pHダイヤグラムはそれぞれにかなり異なつており、今後さらに正確なダイヤグラムを確定することが極めて重要である。このためには必要な熱力学的データの精度を高めるための研究を行うことが必要になる。

いずれにしてもTcの地層移行に関する溶液化学の情報はまだ十分ではないので、今後の研究が望まれる。

—参考文献—

- (1) AHRENS, J.H.: *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2, 155 (1952).
- (2) LEE, S.Y., BONDIETTI, E.A.: "Scientific Basis for Nuclear Waste Management VII", 315 (1983).
- (3) 渡辺輝久, 錦田博: 保健物理, 20, 227~240 (1985).
- (4) POURBAIX, M.: "Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions", 294 (1966), Pergamon Press, Oxford.
- (5) LIEBSCHER, I., MÜNZE, R.: "Bestimmung des Standard Potentials der Halbketten TcO₄⁻/TcO₂·H₂O," Zentralinstut Kernforschung Rossendorf (Dresden), ZFK-294, 140 (1975).
- (6) BROOKINS, D.G.: *Chem. Geol.*, 23, 325 (1978).
- (7) KARLSSON, F.: "Scientific Basis for Nuclear Waste Management VII", 209 (1984), North-Holland, Amsterdam.
- (8) ICRP: *Health Phys.*, 3, 1 (June 1960).
- (9) MEYER, R.E., et al.: NUREG/CR-4309, ORNL-0199, (1986).
- (10) RARD, J.A.: UCRL-53440, (1982).
- (11) EARLY, T.O., et al.: RHO-BW-ST-39P, (1982).
- (12) SALTER, P.F., JACOBS, G.K.: "Scientific Basis for Nuclear Waste Management VII", 801 (1982), North-Holland, Amsterdam.
- (13) WALTON, F.B., et al.: *Nucl. Chem. Waste Management*, 6, 121 (1986).
- (14) STRICKERT, R.G., et al.: *Nucl. Technol.*, 49, 253 (1980).
- (15) BONDIETTI, E.A., FRANCIS, C.W.: *Science*, 203, 1337 (1979).
- (16) 伊藤勝雄, 谷地館晃, 秋葉健一: 原子力学会「昭62年会」要旨集, J 44 (1987).
- (17) WESTSTIK, J. H. Jr., et al.: "Scientific Basis for Nuclear Waste Management VII", 329 (1982), North-Holland, Amsterdam.
- (18) TORSTENFELT, B., et al.: *ibid.*, 295.
- (19) ITO, K., KANNO, T.: *J. Nucl. Sci. Technol.*, 22[12], 1023 (1985).
- (20) idem.: Submitted to *J. Nucl. Sci. Technol.*
- (21) KOTEGOV, K. V., et al.: "Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry", Vol. 11, 1 (1968), Academic Press, New York.