

論文内容要旨

ルテニウム-106 (Ru-106) は核燃料再処理工場から沿岸海洋に放出される低レベル液体放射性廃棄物中で最も存在率の高いとみなされる物質である。そこで食物連鎖 (Food Chain) を通じて海産物より人体の受ける線量を評価する際には最も注目しなければならない対象となる。しかしそれ自体が自然界では存在の稀な、又化学挙動の非常に複雑な元素であるので、従来その研究例も少なく、報告される結果も信頼性に欠け、その大部分が現在もなお不明の状態である。

本研究はまず、Ru-106の海水中における存在状態を化学的および物理化学的に検討し、Ru-106の化学形によって海水中の錯イオン種組成が異なることを明らかにした。つぎにアイソトープトレーサー法による海産物のRu-106濃縮実験を行い、化学形および錯イオン種の相違により生物濃縮に大きな差のあることを確かめた。即ち陽錯イオン種の生物濃縮値が最大であり、海水中でその存在比率の高い化学形程濃縮値は大きくなる。これら本研究の結果は、海洋へのRu-106放出によりFood Chain等を通じて人体が受けるであろう被曝線量を推定する為の基礎的な資料の一つとなるものである。以下に研究の概略を記す。

I Ru-106の海水中における化学挙動

海水添加時のRu-106の化学挙動を(高圧)濾紙電気泳動法で検討した。核燃料再処理工場から海洋中に放出される化学形はニトロシル・ルテニウム・ニトラ錯体 [$^{106}\text{Ru NO}(\text{NO}_3)_x$] およびニトロシル・ルテニウム・ニトロ錯体 [$^{106}\text{Ru NO}(\text{NO}_2)_x$] である。このうちニトラ錯体調製後、直ちに海水に入れると、その殆んどが陽錯イオン種となった。しかし調製した試料を長期間保存後海水に添加する時、錯イオン種組成は変化し陰錯イオン種を生じた。又この間に初期添加Ru-106の87.9%が凝集し沈澱した〔図1〕。

ニトロ錯体は海水中で陰錯イオン種と中性錯イオン種となり、非常に安定した化学平衡状態にあることを示した。又海水中で他の化学形から形成されと考えられるニトロシル・ルテニウム・クロロ錯体 [$^{106}\text{Ru NO Cl}_x$] は海水中で陰・中・陽のいずれの錯イオン種をも形成し、それら錯イオン種は非常に安定した化学平衡状態を示した。調整直後のルテニウム・クロロ錯体 [$^{106}\text{Ru Cl}_x$] は海水中で陰・中・陽錯イオン種を形成した。しかし添加初期はその殆んどが陰錯イオン種であり、時間の経過と共に陽錯イオン種の存在率は増し、ついには陽錯イオン種の存在が優勢となった。この間に初期添加Ru-106は98.6%が凝集し沈澱した〔図2〕。

市販 $^{106}\text{Ru Cl}_x$ および市販 $^{106}\text{Ru NO}(\text{NO}_3)_x$ の電気泳動結果(一極へ最大移動度を示す分画は0.662 Me Vにピークを有するCs-137であった。

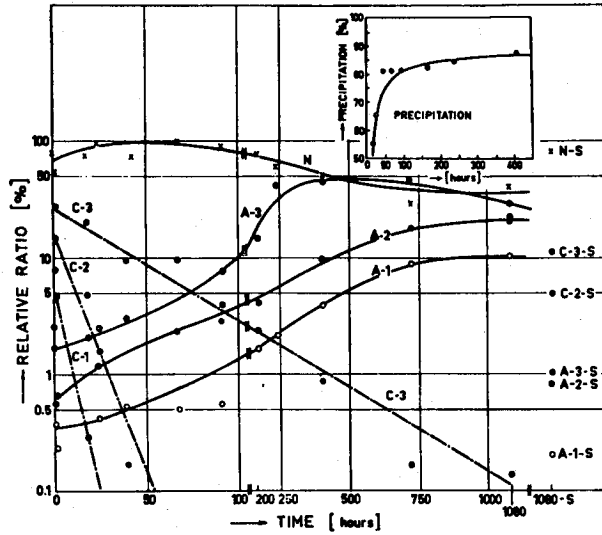


図1 crude-¹⁰⁶Ru NO (NO₂)_x の海水中における錯イオン種挙動
 ※ 海水との aging 各時点における全放射能を 100 とするときの各錯イオン種の存在率(%)

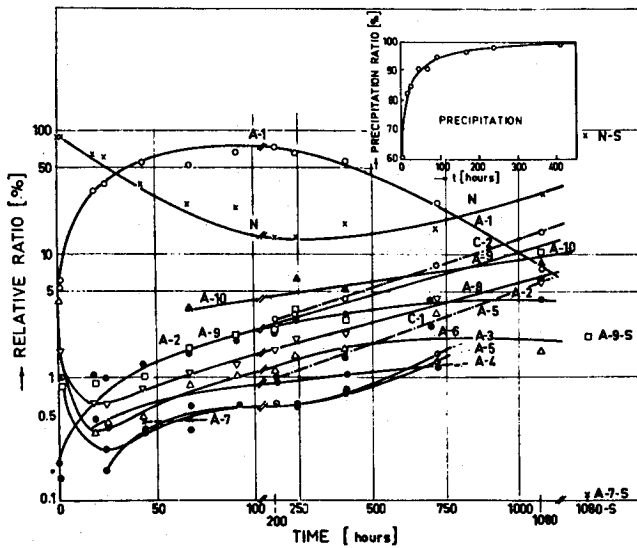


図2 crude-¹⁰⁶Ru Cl_x の海水中における錯イオン種挙動
 ※ 海水との aging 各時点における全放射能を 100 とするときの各錯イオン種の存在率(%)

II Ru-106の生物濃縮及び排出

a Ru-106の物質あるいは生物への濃縮は溶質即ちRu-106の海水中における濃度に比例し Freundlich の吸着式に適合した。

ハマグリ *Meretrix meretrix* の可食軟体部が示す濃縮値は市販ルテニウム・クロロ錯体 [crude-¹⁰⁶Ru Cl_x] で 3.7, 又市販ニトロシル・ルテニウム・ニトラト錯体 [crude-¹⁰⁶Ru NO(NO₃)_x] では 3.9 であった。一方これらから調製したルテニウム・クロロ錯体 [prep'd-¹⁰⁶Ru Cl_x] の場合は 4.9, 調製ニトロシル・ルテニウム・ニトラト錯体 [prep'd-¹⁰⁶Ru NO(NO₃)_x] は 5.3 であった [表 1]。

表 1 Ru-106 錯イオン種の海産生物濃縮値一覧

ORGANISM	SAMPLING	CHEMICAL FORM	A. R.	EXPERIMENTAL CONDITION				
				LENGTH(cm)	WEIGHT(g)	TEMP.(°C)	PERIOD(day)	
Fish	<i>Girella punctata</i>	Nov.	prep. RuNO(Cl) _x -A ₁	0.1	8-10	8-15	17	25
			N	0.08				
			C ₁	0.15				
		prep. RuNO(NO ₃) _x -A ₂	0.07	8-10	8-15	17	25	
			N					0.06
			C ₁					0.07
Shellfish	<i>Meretrix meretrix</i>	Aug.	crude RuCl ₃	3.68	6-7	30-40	17	18
		Oct.	crude RuNO(NO ₃) _x	3.88	6-7	30-40	17	20
		July	prep. RuCl ₃	4.91	6-7	30-40	17	18
		July	prep. RuNO(NO ₃) _x	5.31	6-7	30-40	17	18
		Feb.	prep. RuNO(Cl) _x -A ₁	1.03	7-8	30-40	17	14
	<i>Meretrix lamarckii</i>	Feb.	N	1.05	7-8	30-40	17	14
			C ₁	5.0				
			prep. RuNO(NO ₃) _x -A ₂	0.6				
		Feb.	N	0.7	7-8	20-30	17	14
			C ₁	0.7				
Algae	<i>Fucus virsoides</i> (Don) J. Ag	Feb.	crude RuCl ₃ -A ₁	12.0	2.5	0.15	10	18
			N	25.0				
			C ₁	100				
		Feb.	crude RuNO(NO ₃) _x -A ₁	2.4	2.5	0.15	10	18
			N	3.5				
			C ₂	4.8				
	Aug.	prep. RuNO(Cl) _x -A ₁	126	5	-	17	30	
N		166						
C ₁		176						

ORGANISM	SAMPLING	CHEMICAL FORM	A. R.	EXPERIMENTAL CONDITION					
				LENGTH(cm)	WEIGHT(g)	TEMP.(°C)	PERIOD(day)		
Algae	Feb.	prep. RuNO(Cl) _x -A ₁	100	15	0.2	12	14		
			N					140	
			C ₁					110	
		Dec.	prep. RuNO(Cl) _x -A ₁	48.0	25	-	15	30	
				N					60.0
				C ₁					260
	Dec.	prep. RuNO(NO ₃) _x -A ₂	110	25	-	15	30		
			N					160	
			C ₁					160	

Ru-106のこれら濃縮現象の差は〔I〕に述べた如く aging により錯イオン種が変化したことによると思われる。Ru-106のハマグリ各部位における濃縮傾向は次の順であり、化学形をかえてもその順位に差は生じなかった。

鰓 > 内臓 > 外套膜 > 閉殻筋 > 殻

又、一般に重金属等の解毒機能を有すると考えられている中腸腺はRu-106の濃縮率が高く、軟体部中重量では7%弱にすぎないが、蓄積放射能では35%に達した〔表2〕。

表2 ハマグリ軟体部に占める各部位・器官の重量比および放射能分配比

Chemical forms	prep'd- ¹⁰⁶ Ru·Cl _x			prep'd- ¹⁰⁶ RuNO·Cl _x		
	Percentage		Ratio	Percentage		Ratio
	radio-activity (A)	weight of tissues (B)	(A)/(B)	Radio-activity (A)	Weight of tissues (B)	(A)/(B)
Tissues and Organs						
Mantle	14.6	24.2	0.60	17.5	25.4	0.69
Gill	31.7	11.7	2.72	34.3	12.1	2.84
Foot (Muscle)	8.7	25.2	0.35	9.2	23.1	0.40
Gonad	5.6	28.7	0.19	9.1	29.5	0.31
Mid gut gland	37.1	7.7	4.83	27.1	6.6	4.11
Digestive tracts	2.3	3.3	0.70	2.8	3.3	0.85
	100.0	100.0	1.00	100.0	100.0	1.00

b ハマグリ軟体部からの調製ルテニウム・クロロ錯体 [prep'd-¹⁰⁶Ru Cl_x] および調製ニトロシル・ルテニウム・クロロ錯体 [prep'd-¹⁰⁶Ru NOCl_x] の40日後における排出率は前者が61%、後者は56%であった。

生物学的半減期 (T_b 1/2) を計算すると前者が、short component (T₁) 7.7日, Middle component (T₂) 26.8日, Long component (T₃) 269.4日であり、後者では (T₁); (T₂), (T₃) はそれぞれ5.1日, 25.1日, 197.1日であった。ハマグリ各部位器官よりのRu-106の排出率は、大きな濃縮値を示す中腸腺あるいは鰓部で高く75日間に濃縮Ru-106の60~70%を排出し、一方比較的小さな濃縮値を示す外套膜、閉殻筋等の部位からのRu-106排出は殆んど認める事が出来なかった。しかし同じく海水と直接接触し、濃縮値の小さな殻部は75日間に約50%のRu-106を排出した。Whole Body, 軟体部, および殻よりのRu-106排出についての化学形による差は僅かであった。

III Ru-106 錯イオン種の分画と海水中における再挙動

Ru-106の各化学形が海水中で形成する錯イオン種は二次元連続濾紙電気泳動法により分

離可能であった。prep'd-¹⁰⁶RuNOCl_xは海水中で2陰錯イオン種(A₁, A₂), 中性錯イオン種(N), 1陽錯イオン種(C₁)の荷電状態の異なる4錯イオン種の形成を示した。[図3-1, 2, 3]。これから錯イオン種の海水中における存在率は,

A₁: A₂: N: C₁ = 1: 6: 4: 2: 1: 4であった。海水に添加された単離錯イオン種は常にそれよりも(一極側に泳動する錯イオン種を形成した。

即ち陰錯イオン種A₁はprep'd-¹⁰⁶RuNO-Cl_xのA₂, N, C₁に相当する錯イオン種を形成した。又陽錯イオン種C₁にはシス型, トランス型の形成が認められた。

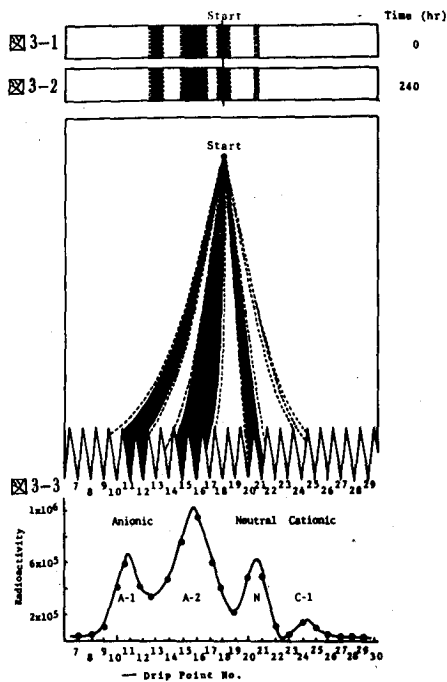


図3-1, 2, 3 prep'd-¹⁰⁶RuNOCl_xの二次元泳動図(3-2), および同化学形の水平濾紙電気泳動図(3-1), と各試験管中の放射能濃度(3-3)

IV Ru-106 錯イオン種の生物濃縮

物質あるいは生物によるRu-106の濃縮はその化学形およびagingの程度で異なり, 又このとき, それらRu-106が海水中で形成する錯イオン種の組成は異なった。その結果, 濃縮はRu-106の錯イオン種と重要な関連を有することが示唆された。そこで, 錯イオン種と生物濃縮について検討した。チョウセンハマグリ *Meretrix lamarkii* によるprep'd-¹⁰⁶RuNOCl_x 4錯体の濃縮値は, 陽錯イオン種が最大であり, 陰錯イオン種は最も小さい値を示した[図4]。又, ヒバマタ属の一種 *Fucus virsoides* (Don) J. Ag.を用いての同一個体連続測定の結果でも, crude-¹⁰⁶RuCl_x 6錯イオン種(A₁, A₂, A₃, N, C₂, C₁)の濃縮値は, ほぼ錯イオン種の荷電状態に対応し, 以下に示す様に, 陰錯イオン種より陽錯イオン種へと順次濃縮値が増大する結果を得た[図5]。

$$C_1 > C_2 > N > A_3 > A_2 > A_1$$

このとき, C₁とA₁の濃縮値の差は約10倍であった。この傾向は他の化学形即ち, crude-¹⁰⁶RuNO(NO₃)_x, あるいはこれら化学形とはaging状態の全く異なる, prep'd-¹⁰⁶RuCl_x prep'd-¹⁰⁶RuNO(NO₃)_xそしてprep'd-¹⁰⁶RuNOCl_x, prep'd-¹⁰⁶RuNO(NO₂)_x等を分離して得られる錯イオン種についても同様であった。以上の結果から陽錯イオン種の存在率の

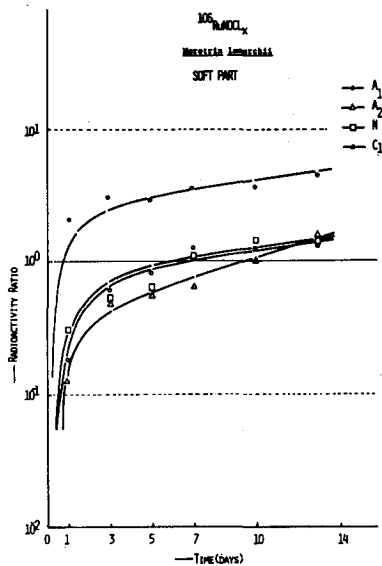


図4 チョウセンハマグリ *Meretrix lamarckii* 軟体部における prep'd- $^{106}\text{Ru NOCl}_x$ 錯イオン種の濃縮

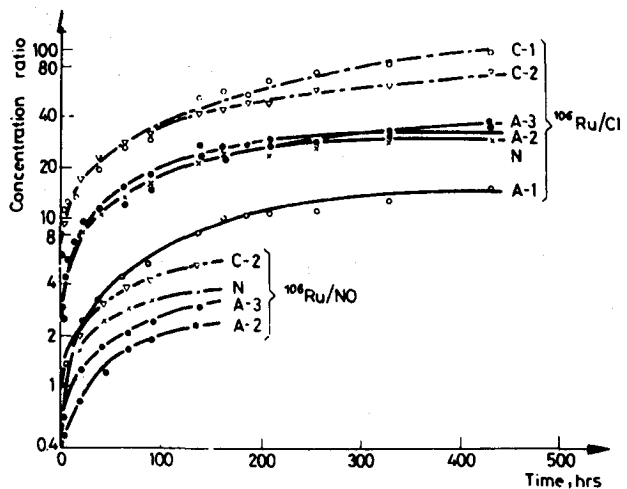
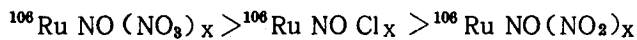


図5 褐藻ヒバマタ属の一種 *Fucus virsoides* (Don) J. Ag. による crude- $^{106}\text{Ru Cl}_x$, crude- $^{106}\text{Ru NO}(\text{NO}_3)_x$ 錯イオン種の濃縮

高い化学形程，高い濃縮値となることが予想された。即ち再処理工場から沿岸海洋に放出される $^{106}\text{Ru NO}(\text{NO}_3)_x$ ， $^{106}\text{Ru NO}(\text{NO}_2)_x$ ，そして海洋中で形成されると考えられる $^{106}\text{Ru NO-Cl}_x$ の錯イオン種組成は [I] に述べる通りであり，その結果 3 化学形の濃縮値は次の通りと推定された。



この推定は実験により証明された [図 6]。これらの結果は海水中で形成される錯イオン種を知る事により，未知化学形 Ru-106 の生物濃縮値の予測が可能であることを示唆している。

V 海産生物の Ru-106 濃縮傾向

海藻は魚貝等他の海産生物よりも比較的高い濃縮値を示した [表 1]。又海藻の Ru-106 濃縮値は緑藻，紅藻，褐藻で異なるが，それらの差違は海藻表面積よりもむしろ海藻表面の構成成分によるものであろうと推定された。

本研究の結果から，あらゆる海産生物に対して最も大きい濃縮値を与えられられる prep'd- $^{106}\text{Ru NOCl}_x$ 陽錯イオン種の値を用いて，放出口から 5 Km 地点で採集あるいは漁獲した海

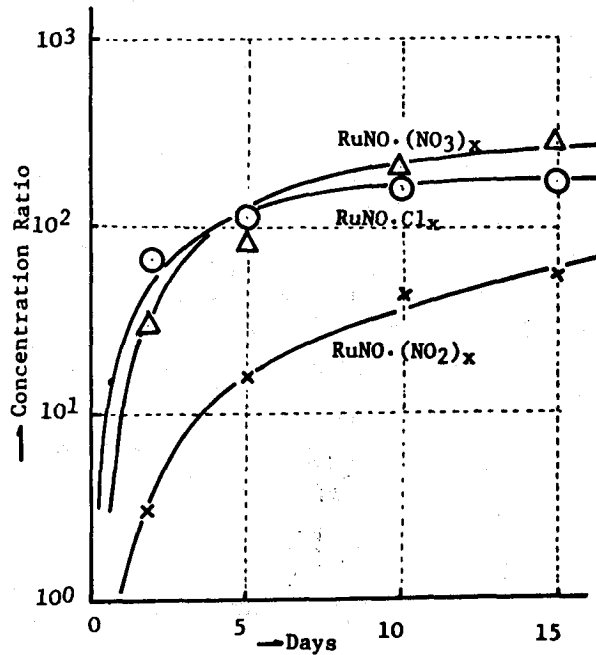


図6 褐藻ヒジキ *Hizikia fusiforme* による $\text{prep'd-}^{106}\text{Ru NO (NO}_3)_x$, $\text{prep'd-}^{106}\text{Ru NO Cl}_x$ および $\text{prep'd-}^{106}\text{Ru NO (NO}_2)_x$ の濃縮

産物を日常食として摂取する場合、それにより受ける人体消化管の年間被曝線量を試算したところ、その値は $9.73 \times 10^{-4} \text{ rem/year}$ であった。

VI 再処理廃液の海洋放出に際しての提言

海洋放出時の3化学形中、 $^{106}\text{Ru NO(NO}_2)_x$ の生物濃縮値は最も低い。しかし海水中で可溶性錯体として挙動する比率が他の2化学形に比べ高いことから、同一量を放出した場合海水中の濃度も高くなり又広域拡散する。この点から放出時の化学形としては、海洋に放出する際全量の99%に及ぶ沈澱を生ずる $^{106}\text{Ru Cl}_x$ を考えるべきであり、その最終工程に曝気槽を設け海底土などと共に攪拌し、沈澱を吸着させ除去して後に放出する事が適切な方法と考えられる。

VII 要 約

1. Ru-106 は海水中でそれぞれの化学形に固有の錯イオン種を形成する。
2. Ru-106 の各化学形が海水中で形成する錯イオン種の組成は aging により変化する。
3. 物質への吸着あるいは生物濃縮が化学形で異なり、又同一化学形でも差違の生ずる原因は

aging による Ru-106 錯イオン種組成の変化にある。

4. Ru-106 が海水中で形成する各錯イオン種は、単離後海水への再添加により他の錯イオン種を形成する。
5. 錯イオン種の生物濃縮傾向は；
陽錯イオン種 > 中性錯イオン種 > 陰錯イオン種
の順である。
6. Ru-106 の海洋中での存在形である 3 化学形の生物濃縮傾向は、
 $^{106}\text{Ru NO}(\text{NO}_3)_x > ^{106}\text{Ru NO Cl}_x > ^{106}\text{Ru NO}(\text{NO}_2)_x$
の順である。
7. 海水中における錯イオン種組成を知る事により、未知化学形 Ru-106 の生物濃縮値の予測が可能である。
8. 核燃料再処理工場における Ru-106 の海洋放出に当っては、放出化学形を $^{106}\text{Ru Cl}_x$ とし、その最終工程に曝気槽を設置して沈澱を除去して後放出することが環境維持上最適であると考えられる。

審 査 結 果 の 要 旨

ルテニウム106 (Ru-106) は核燃料再処理工場から沿岸海洋に放出される液体放射性廃棄物で最も存在率の高いとみなされる物質であり、食物連鎖を経て海産物を通じて人体の受ける線量を評価する際に最も注目を要する対象である。Ruは自然界には存在が稀であり、又化学挙動の非常に複雑な元素であるので生物濃縮については研究例が少なく、報告された結果もまちまちで不明の点が多い。

本論文はまず Ru-106 の海水中における存在状態を化学的および物理化学的に検討し、化学形により海水中でそれぞれ固有の錯イオン種を形成し、その錯イオン種の組成は aging により変化することを明らかにした。従来同じ化学形について非常にことなつた生物濃縮値が報告されていたのはこのためと考えられる。ついで各化学形が海水中で形成する各錯イオン種を二次元連続濾紙電気泳動法により分取し、海藻、二枚貝、魚類について海水よりの生物濃縮の実験を行ない、錯イオン種によって濃縮傾向には大きな差があり、陽錯イオン種>中性錯イオン種>陰錯イオン種であることを明らかにした。さらに海洋中での Ru-106 の存在形と考えられる3化学形の生物濃縮傾向はそのおのが海水中で形成する錯イオン種の組成から判定すれば $^{106}\text{RuNO}(\text{NO}_3)_x > ^{106}\text{RuNOCl}_x > ^{106}\text{RuNO}(\text{NO}_2)$ となる筈であるが、これを実際の飼育実験により確認した。以上の結果から Ru-106 の海洋放出にあたっては、凝固沈澱性、海水中で形成する各錯イオン種の生物濃縮値等を考慮して、放出化学形を $^{106}\text{RuNOCl}_x$ とし、廃液処理の最終工程に曝気槽を設置して海底土等の吸着剤と共に曝気攪拌し生ずる沈澱を除去して放出することが最良であることを提言した。

以上、本論文は従来不明であつたルテニウム106の海水中の化学挙動を明らかにするとともに、それともなう生物濃縮の変化を人間の食用とする水産生物について実験して多くの新知見を得、核燃料再処理工場より海洋へ放出される放射性廃棄物の水産物を通じての人体への影響を評価するのに貴重な基礎知識を提供し、さらに放出の方法について有益な提言を行なつたものであり、審査員一同農学博士の学位を与えるに十分な価値を有すると判定した。