

放射性核種の挙動とその化学形

薬袋 佳孝

Minai Yoshitaka

1. はじめに

放射性核種がある条件でどのような挙動をとるかは、放射線被ばくのリスクを低くする上で重要な情報である。例えば、実験室で非密封の放射性核種を扱う時、その核種が揮発しやすい化合物の状態ならば、揮発による吸入リスクへの対処が必要となる。核種が放出する線質や核種の数量によってはフードやグローブボックスの使用も求められる。また、環境に放出された核種（以下、「環境放射能」という）についてみると、核種が環境条件でどのような化学形（化学的形態）をとっているかは、環境動態を予測する上で最も重要な情報の1つとなっている。過酷な事故であった東京電力(株)福島第一原子力発電所（以下、FDNPP（Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant））の事故は記憶に新しいが、核種の化学形によって揮発する温度が異なるために、大気を介しての環境放出に影響したことが知られている。また、この事故に関連して原子力発電に伴う放射性廃棄物の処分も関心を持たれることとなったが、この安全性評価でも廃棄物中の放射性核種が処分条件でどのような化学形をとるかは常に注目されてきた。

本稿ではこうした様々なシチュエーションで登場する化学形と放射性核種の挙動との関係について解説する。

2. 物理的形態と化学的形態（化学形）

放射性核種の挙動は核種の物理的形態や化学形に依存する。実験室で使用する放射性核種については核種名、数量と共に物理的形態並びに化学的形態が記録されている。いずれも実験室での放射性核種の挙動に強く影響するためである。物理的形態は固体・液体・気体の他に粉体についてはこれを明示するこ

とが普通である。固体・液体・気体についてみるとこの順でより移動しやすい状態となっている。水を典型例としての状態変化と三態の特徴は理科教育の良い教材である。しかし、粉体はこれらの範疇外である。これは、粉体は固体であるが微粉末では空気と混合しやすく、気体中に固体が分散したコロイド分散系を形成する可能性があるためである¹⁾。

一般環境での物質移動としては、スギ花粉の拡散やPM2.5等の大気中浮遊粒子状物質の移動等がコロイド分散系の例と言えよう（図1）。放射性核種がコロイドの場合には、移動相である気体と共に移動する可能性には注意を払う必要がある。

化学的形態による放射性核種の挙動の相違は、固体・液体・気体・コロイドが関係する物理的形態の違いにその原因を求めることができる。例えばトリチウム水の吸入による被ばくリスクについて考える。吸入にはトリチウム水が置かれている実験台から実験者の鼻孔への³H（以下、「T」という）の移

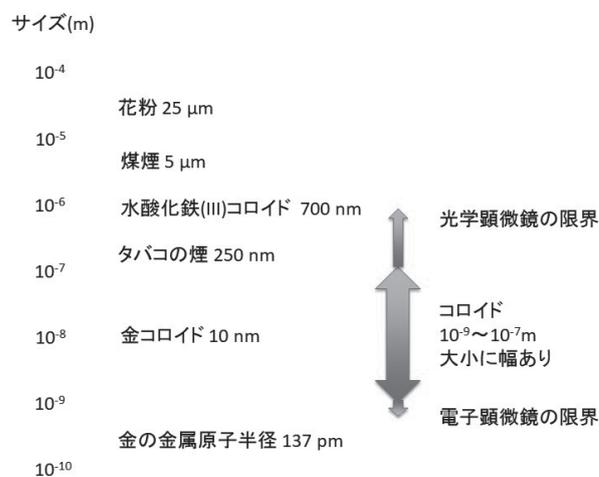


図1 コロイドのサイズ, 例, 可視性

動が必要である。少なくとも2つの道筋が想定できる。1つは気体となったHTO分子自体の移動である。蒸気圧の温度変化が空気中HTO濃度に対応するのでその指標となる。物質の三態変化の条件を表す融点及び沸点も相対的なHTO濃度の目安である。もう1つは超音波振動等の飛沫生成で発生するHTOミストである。空気と混和して液体が気体に分散したコロイド分散系を形成しての吸入の可能性がある。

蒸気圧、融点、沸点、(場合によっては昇華点)はいずれも化合物によって特有の値をとる。分子構造の相違がこれらの熱化学パラメーターに反映されている。例えば、常温常圧下のHTとHTOでは前者は気体で後者は液体が大部分で蒸気圧に対応して一部が気体として存在している。同じ量のトリチウムを取り扱うならば吸入される確率はHTの方が高いこととなる。

しかし、生体組織に取り込まれる可能性についてみると、化学的性質としての水に対する溶解度が重要となる。HTOは水に無限に溶解されるが、HTは気体の溶解度で定まった量しか溶け込まない。全体としてのリスクはむしろHTOが大となる。放射性核種で標識された化合物自体の様々な化学的性質が実験室での放射性核種の挙動に影響している。

3. 放射性Iと化学形

化学形は、化合物の概念を内包しているが、分析化学者がよく用いる化学種概念に近い。水溶液中の放射性核種¹³¹Iの溶存状態を考えてみよう。I単体I₂は常温で暗紫色の固体である。I分子I₂が分子間結合により弱く結合して固体を形成しているため、揮発性が高いとされる。水に難溶であるが、I⁻が存在するとI₃⁻を形成して溶解することが知られている²⁾。すなわち、水溶液中では



の化学反応が常に進行しており、少なくともI₂、I⁻、I₃⁻が共存している。それぞれのIの化学種は水分子により取り囲まれた状態で水和しており、一般的な化合物に比べてより高次の構造を有している。また、I⁻はH⁺と結合してHIを形成するので、I⁻濃度はpHにより変化する。このため、I₂、I⁻、I₃⁻の割合もpHに依存して変化することになる。低pHすなわち酸性域ではHIが生成するのに伴いI⁻が減少してしまう。I⁻の減少でI₂がI₃⁻に変化する確率が下が

るので、I₂として存在する割合が多くなる。古典的な化合物・混合物概念ではI、ヨウ化カリウム、水の混合溶液だが、I₂、I⁻、I₃⁻をそれぞれIの溶存化学種と捉えることで、水溶液内の現象をより明瞭に考察することができる。¹³¹Iの取扱いならば、放射性Iを含む水溶液に酸を加えることは揮発しやすい¹³¹I₂を発生させる可能性を増すので、溶液内の化学種ないしは化学形について十分に注意すべきということになる。

放射性Iに例をとったが、化学形や化学種概念は水溶液等の混合物系での現象の理解に有用であった。界面や固体表面での吸着等の現象の解明にも有効に活用される。放射化学の基礎技術である溶媒抽出やイオン交換等の放射化学分離の手法は、界面や表面に存在する化学種としての放射性核種の挙動を利用してのものである。

4. 放射性CsとFDNPP

放射性核種の化学形とそれに伴う化学的性質はその環境挙動にも大きな影響を及ぼしている。放射性Csを中心にFDNPP起源の環境放射能については極めて多数の分析例がある^{3,5)}。その多くは放射線計測による濃度分布の測定である。しかし、古典的な溶出処理を組み合わせることで、土壌や堆積物を対象に可溶性Csと不溶性Csに分画し、存在状態(化学形)が異なる放射性Csが存在していることを示した研究例もみられる⁶⁾。生態系への移行は主に植物の根からの吸収に依るとすると、不溶性Csは膜で吸収が遮られてしまうので移行しにくいと考えられる。化学形の相違が化学的性質(この場合は膜透過性)に反映された結果、生態系への移行という環境挙動に影響を及ぼす可能性が指摘される。

土壌の溶出実験による分画や大気粉塵の粒度別分画は、環境放射能に限らず、環境分析で化学形についての情報が必要となると適用される常法である。近年、イメージングプレート、走査型電子顕微鏡、X線マイクロプローブXMA等の位置情報を提供する局所分析の手法が普及しており、これらの方法で得られる画像化された物質分布に関する情報も化学形を明らかにする上で有力となってきた。これらの手法を適用することで、FDNPP起源とみられる放射性Csを高濃度で含む粒状物質が様々な試料から検出されている⁷⁾。水には不溶性で不燃性の酸化物

とみられる。

さて、古典的な化学形を知る手法である溶出法などの分画手法を用いても、先進的な画像化処理を含む局所分析法を用いても、FDNPPからの放射性Csは、環境中で可溶性Csと不溶性Csの複数の化学形をとって存在していることが分かる。環境の物質移動は、大気中の移動では空気の動き、地上、土壌中、浅い地層中では水の動きが他の成分の移動を司っている。放射性Csに見られた溶解性の違いは、水が物質の運び手となる地上や地層中での放射性Csの動きを考える上で重要である。一次的には、可溶性成分は溶存Cs若しくは鉱物等の表面に弱く吸着したCsで溶出しやすく、不溶性成分は粘土鉱物の格子中に取り込まれてしまい溶出条件下では溶け出さないCsと考えられる。可溶性成分は水と共に移動するが、不溶性成分は吸着した鉱物粒子が水中を懸濁物として移動する速度となってしまうため、著しく遅くなる。環境挙動は異なることが予想される。

しかし、注意しなければならないのはコロイド粒子の存在である。放射性Csを強く吸着した粘土鉱物がコロイド粒子となっているとする。この場合、放射性Csは鉱物に強く結合しているため溶出実験では不溶性Csと判定される。しかし、粘土鉱物の微粒子が環境水中に分散したコロイド分散系を形成した場合には、媒質の水と同じように移動してしまう。可溶性Csと同じ挙動を示すことになる。放射性Csを含むコロイド粒子を検出することが環境挙動のより正確な把握に必要となってくる。しかし、先進的な画像化技術と局所分析技術を併用しても難しい計測である。走査型電子顕微鏡やXMAの解像度はコロイド粒子のサイズ(図1)に十分に到達しているが、マイクロチャンネルプレートなどによるラジオグラフィ(β - γ 線対象)の精度はコロイドには到達していない。当面は限外ろ過や超遠心分離等のコロイド粒子の分画を採取する方法を適用しての研究が必要となろう。

大気を介しての放射性Csの広がりについては、コロイド分散系であるエアロゾルを形成しての放射性Csの移行が重要とされてきた。この場合、空気を媒体として放射性核種は移動し、降水の発生と共に地上に降下するという移動プロセスが成立する。放射性Csを高濃度で含む粒子状物質については、

サイズがある程度大きいとすると、エアロゾルと同じような易動度は期待しにくい。

5. 放射性SrとFDNPP

チェルノブイリ等の過去の事例と比較すると、FDNPPでは環境試料中の放射性Srが放射性Csに比べて著しく少ない⁸⁾。⁹⁰Srと¹³⁷Csの環境分布についてみてみよう。いずれも²³⁵Uの核分裂生成核種であり、物理的に予測される生成量及び核種の半減期に大きな違いは無いので、原子炉内に存在した量としては同程度であることが予想される。しかし、実際の環境試料の分析例についてみると、福島第一原子力発電所事故直後の土壌(飯館村, 3月16日採取)の場合、⁹⁰Sr(32 Bq/kg湿土)は¹³⁷Cs(51,000 Bq/kg湿土)の数桁以下の放射能濃度であった⁹⁾。放射化学的分離を伴うので分析操作が難しいこともあるが、大気経由で拡散した環境放射能としてみると放射性Csに比べて極めて僅かである。両者の環境分布を見る限り地域によって放射能の比に相違はないので、元々FDNPPから大気中に放出された時点から放射性Srは放射性Csに比べて僅かであったということになる。原子炉内の放射性核種の化学形を考慮して、放射性Srの放出量が少ない理由を検討してみよう。

原子炉内で生成した放射性核種は脱励起すると、元素間の化学的親和性と量関係からみて、燃料中に多量に存在する酸素原子と結合して存在するとみられる。例外は希ガスやハロゲン等で単原子分子あるいは二原子分子として、核分裂に伴う核燃料の局所的損傷と共にクラックや粒界に蓄積する¹⁰⁾。

冷却水水位の低下等でメルトダウンに至る場合には、燃料集合体と炉内ガスが直接接触することとなった箇所でも局所的に温度が上昇する。希ガスや放射性I等のクラックに存在して気化しやすい成分はこのような箇所から炉内ガスに放出されたとみられる(図2)。金属元素の放射性核種は酸素原子と結合しているとする、酸化物の融点は揮発性の指標となる。CsとSrについてみると、酸化物の融点は大きく異なっている(図2)。冷却水喪失のプロセスの中で、両者の揮発性の違いが原因となって、揮発しやすいCsは炉内ガスを經由してエアロゾルとして大気中に放出されたが、Srは燃料内あるいは炉内に止まったと考えられる。

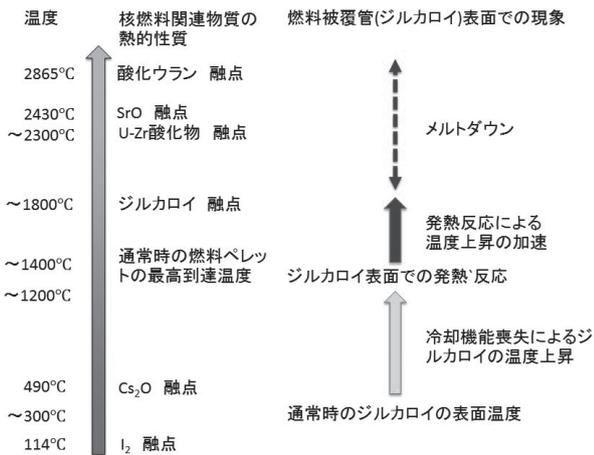


図2 原子炉材料に関する温度

このように原子炉内の放射性核種の化学形は核種の炉内での挙動を予測する上で基本となる情報である。核種という核的性質がどうしても関心の中心となるが、化学的性質はその挙動を考える上ではむしろ重要である。

FDNPP直後、放射性Srの分析値が極めて低いことが話題となった、大気圏内核実験が盛んに行われた1950-60年代のフォールアウトでは放射性Srが放射性Cs以上に関心が持たれたためである。核実験では生成した放射性核種が全て大気環境に放出されたはずであり、FDNPPとは異なる状況であった。環境で起こった現象は物理的・化学的に解釈できるはずであり、核種の化学形は重要な役割を常に演じている

6. 地層処分と化学形

放射性核種の挙動の予測は原子力発電で発生する使用済み核燃料の処理処分でも、安全性評価等の見地から重要視されている。高レベル放射性廃棄物はPu等のアクチノイド元素を含むため、特に安全性の高い処理処分が求められている。長半減期のα放射体で放射線毒性が高い上に、Puでは化学的毒性も高いためである。最終処分法としては、数百m以深の安定な地層にガラス固化体として埋設する地層処分が提案され、多くの国々で実施に向けての準備が進められている¹¹⁾。リスク評価では地下水による放射性核種の溶出の可能性の評価が重要とされてきた。核種の化学形はこの場合も重要な役割を演じている。地下水環境を想定して、その中で起こりえる化学反応をピックアップし、必要ならば反応の平

衡定数などの値を求める等、地味なデータ取得の連続の中から、信頼できる化学形の予測が可能となる。

アクチノイド元素の中でもPuは表層水や地下水で多様な酸化状態(III, IV, V, VI価)をとることが知られている¹⁰⁾。III価やIV価、特にIV価は加水分解を起こしやすいので鉱物表面に沈着しやすいのに対して、V価やVI価では酸素イオン2個と結合して全体としてI価やII価のジオキソイオンを形成するので、むしろ溶液中に残りやすい。このように酸化状態によって化学的性質は大きく異なるので、酸化状態が水のpHやEh(酸化還元電位)にどのように依存するのか、詳しく調べられた。

酸化状態に続いて重要な化学形を決定する要因は、環境水中に存在するイオン等のアクチノイドと結合しやすい成分である。ハロゲン、炭酸イオン、硫酸イオン等の無機成分の他にカルボン酸等の有機物について、アクチノイドの酸化状態別に親和性や反応性が詳しく調べられた。中には、植物の遺骸が分解されて生成するフミン酸(腐植酸)のような分子構造自体も確定しないような物質も対象として、アクチノイドとの親和性や反応性が研究された^{12,13)}。環境中のアクチノイドの化学形がその挙動を決定するからこそ、詳細かつ信頼できるデータに基づいて、酸化状態や共存成分との化学反応についての研究が進められている。

7. 教育の場

以上、化学形と放射性核種の挙動との関係について述べてきたが、いずれも高校化学で学ぶ概念の延長上にある。若い世代に放射能について学ぶ良いトピックになればと思う。

参考文献

- 1) 例えば、日本化学会編, コロイド科学 I, 436, 東京化学同人 (1995)
- 2) 例えば、斎藤信房編, 大学実習分析化学, 402, 裳華房 (1988)
- 3) T. Nakanishi, *et al.*, (eds.), *Agricultural Implications of the Fukushima Nuclear Accident*, 204, Springer (2013)
- 4) T. Nakanishi, *et al.*, (eds.), *Agricultural Implications of the Fukushima Nuclear Accident: The First Three Years*, 283, Springer (2016)
- 5) 「環境放射能」研究会, 東京電力福島第一原子力発電所事故以降の5年間における環境放射能研究のとりまとめ—「環境放射能」研究会における発表



- を中心に—, KKK Report 2016-3, 134 (2017)
- 6) M. Mori, *et al.*, Fractionation of radiocesium in soil, sediment, and aquatic environment in Lake Onuma of Mt. Akagi, Gunma Prefecture using sequential extraction, *Sci. Total Env.*, **575**, 1247-54 (2017)
 - 7) K. Adachi, *et al.*, Emission of spherical cesium-bearing particles from an early stage of the Fukushima nuclear accident, *Sci. Rept.*, **3**, 2554 (2013)
 - 8) 薬袋佳孝, 放射性「化学種」の環境への放出と挙動, *化学と工業*, **65** (9), 696-7, (2012)
 - 9) 文部科学省発表 (4月15日, 2011)
 - 10) ショパン, 他, 柴田誠一監訳, *放射化学*, 804, 丸善(2005)
 - 11) 島崎英彦, 他, *放射性廃棄物と地球科学—地層処分の現状と課題*, 389, 東京大学出版会 (1996)
 - 12) 薬袋佳孝, 実験的アプローチによるアクチノイドの環境挙動解析: フミン酸錯体の生成をめぐる, *月刊地球 (号外)*, (18), **150-8** (1997)
- (武蔵大学基礎教育センター・根津化学研究所)