



表層土壌中の ^{99}Tc の分布と挙動

植頭 康裕 渡辺 均 武石 稔 篠原 邦彦

東海事業所 放射線安全部

Distribution and Migration of ^{99}Tc in Surface Soil

Yasuhiro UEZU Hitoshi WATANABE Minoru TAKEISHI Kunihiro SHINOHARA

Radiation Protection Division, Tokai Works

^{99}Tc は、 ^{235}U や ^{239}Pu 等の核分裂により生成され、その生成率は6 %と高い。また、半減期が21万年と長く、土壌中での化学形も複雑であるため、核燃料施設周辺の環境モニタリングにおいては重要な核種であると位置付けられる。

これまで、国内外の研究機関で土壌にトレーサを添加する方法により ^{99}Tc の土壌から植物への移行係数が見積もられていた。しかし、本研究において実フィールドから得られたデータを基に算出した結果、移行係数は報告値の100分の1程度であった。また、カラム試験の結果、7価の TcO_4^- は4価の TcO_2 に比べ鉛直移行が早いことが確認できた。さらに、エージング効果と土壌吸着に関する解析を実施した結果、 ^{99}Tc は、添加直後には雨水等により溶出しやすいことが分かり、その後、エージング効果により、水溶態のものから鉄・マンガン酸化物結合態や結晶態に変化することが分かった。

このことから、汚染地域における移行評価を行う際や低レベル廃棄物の処分等長期的な観点で移行を捉える必要のある場合には、実フィールド試料から取得された移行係数を用いることが適切であると判断できる。

^{99}Tc is produced in a high yield of 6% upon nuclear fission of ^{235}U , ^{239}Pu and so on. It is one of the important nuclides in existence around nuclear facilities because it has an extremely long half-life of 214,000 years and various chemical forms in soils.

Based on the results of tracer experiments that have been conducted by research organizations in various laboratories, it was thought that the transfer velocity of ^{99}Tc in soils would be high.

However, it was found from the results of analysis of actual soil samples that the transfer factor of ^{99}Tc from soil to plants was about 100 times smaller than that of the reported value. The vertical transfer of TcO_4^- (7 valences) is faster than that of TcO_2 (4 valences).

These results suggest that an environmental assessment on a long-term scale in connection with the environmental assessment of low-level waste from nuclear facilities and an environmental assessment of contaminated areas should be based on parameters from field data.

キーワード

ICP-質量分析装置、鉛直移行、エージング、結合形態、 ^{99}Tc 、土壌試料

Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, Vertical Migration, Aging Effect, Combination Form, ^{99}Tc , Soil Samples



植頭 康裕

環境監視課放出管理チーム
所属
副主任研究員
施設周辺環境モニタリング
及び環境試料中の放射性物質の分析・測定法の開発業務に従事



渡辺 均

環境監視課環境管理チーム
所属
副主任研究員
施設周辺環境モニタリング業務に従事



武石 稔

環境監視課長代理
施設周辺環境モニタリング業務に従事



篠原 邦彦

放射線安全部長
東海事業所内放射線安全管理業務に従事

1. はじめに

テクネチウム（以下，Tc）は，安定同位体の存在しない人工元素であり，質量数92から107に放射性同位体が存在する。この中でもテクネチウム - 99（以下， ^{99}Tc ）はウラン - 235（以下， ^{235}U ）やプルトニウム - 239（以下， ^{239}Pu ）の核分裂によって生成され，その生成率は約6%と高い¹⁾。また， ^{99}Tc は，物理的半減期が約21万年と長く，土壤中においては様々な化学形をとるため，移行挙動の解析が困難であり，核燃料施設周辺の環境モニタリングには重要な核種の一つである。

また，Tcの放出源は大気圏内核爆発実験，核燃料サイクル施設，放射性診断薬剤を用いる核医学施設等と多岐に渡り，現在までに1,500TBq以上が環境中に放出されたものと推測されており，1000MWのBWRやPWRでは，毎年およそ1MBqの ^{99}Tc が環境中へ放出されている²⁾。

酸化雰囲気においては7価の過テクネチウム酸イオン TcO_4^- の形で存在している³⁾といわれている。これは水溶性であるため，容易に植物へ経根吸収される。一方，土壤中などの還元雰囲気では，4価の TcO_2 ， $\text{TcO}(\text{OH})$ 及び $\text{Tc}(\text{OH})(\text{CO}_3)^-$ となり，これは，一般的に不溶性であるため移行しにくいとされている。

土壤中のTcの移行挙動に及ぼす因子等のこれまで発表されたデータが少ないため，筆者らは，この点について研究してきた。この結果について報告する。

本報告では，日本における表層土壤中の ^{99}Tc の濃度及び，植物への移行係数を実環境データをもとに算出した。移行係数は，従来，土壤中に ^{99}Tc トレーサを添加する方法により求められたが，近年，誘導結合プラズマ質量分析装置（以下，ICP-MS）を用いた高感度定量法^{4)~7)}が開発されたため，表層土壤中に含まれている ^{99}Tc の濃度をこの方法により直接求めた。

また， TcO_4^- 及び TcO_2 を用いた化学形の違いによるカラム内鉛直移行，Tcトレーサを用いたエージング期間の違いと溶出率の関係及び抽出方法⁸⁾の違いによる実土壤からのTcの抽出率について記載した。

2. 実験

2.1 表層試料の採取方法

我が国の表土中の ^{99}Tc 濃度を把握するため，図

1で示すように青森県六ヶ所村，茨城県水戸市，ひたちなか市及び福井県奥越高原から表土試料を採取した。各地点においては，150mm×150mm×50mmの金枠を用いておよそ2kgの表土を各々2試料採取した。採取した土壌は，石や植物の根を除去するため，2mmメッシュのふるい分けを行い，105℃で3日間乾燥させた。一方，カラム試験に用いる土壌については，ふるい分けの後，乾燥を行わずにバイアル瓶にて密封した。

さらに，植物への移行係数を評価するため東海村内の畑土及びほうれん草を同時に同地点で採取した。

2.2 分析方法

Tcの測定は，その半減期に注目して，横河アナリティカルシステムズのICP-MS PMS-2000を用いた。フローを図2に示す。分析回収率を求めるために，半減期61日の ^{95m}Tc 標準溶液（Dupont W8146）を用いた。本法では，硝酸により土壌中のTcを浸出した後，TBP-キシレン，陰イオン交換法及びシクロヘキサノンを用いてTcを精製した。また， ^{99}Tc をICP-MSにより定量するためには，同重体であるルテニウム - 99（以下， ^{99}Ru ）が測定上妨害となるため， ^{99}Ru の同位体であり， γ 線放出核種であるルテニウム - 106（以下， ^{106}Ru ）（LMRI ST2507 1mol/L HCl溶液）を用いて本法における除染係数を求めた。これらの試験の結果，Tcの分析回収率は65%であり，Ruの除染係数は 1×10^6 であった。これらは，Ge半導体検出器ORTEC 25200GMX-30190-P-S（以下，Ge半導体検出器）によって定量した。



図1 土壌試料採取地点

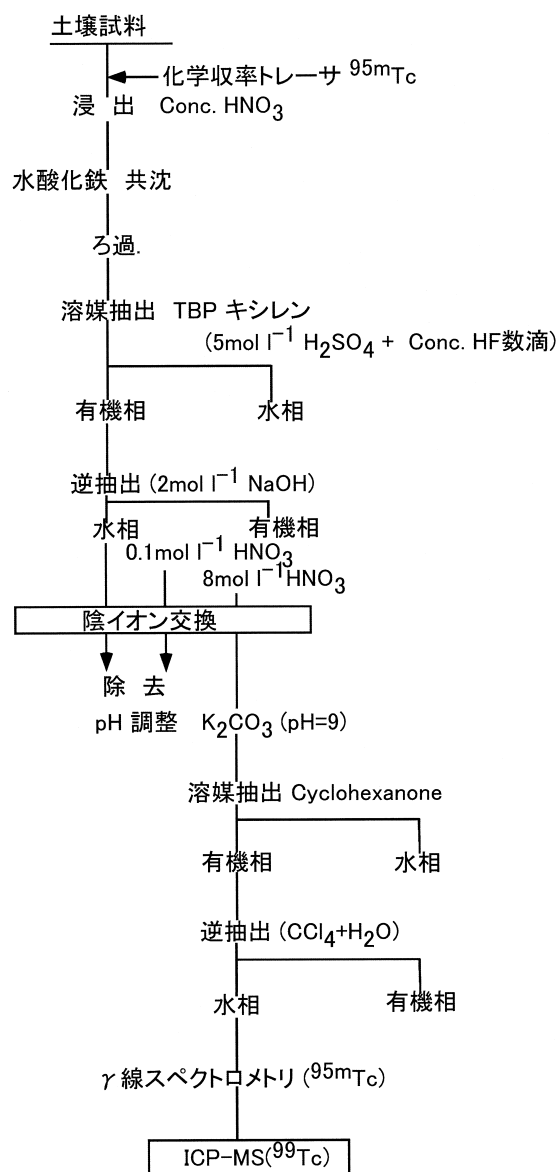


図2 土壌試料中のTc-99分析フロー

2.3 トレーサを用いたカラム試験

Tcの鉛直移行を調査するため、トレーサを用いたカラム試験を実施した。東海村で採取した褐色森林土を図3に示すような50mmφ×280mmのカラムに充てんし、外気温の影響を受けないようにインキュベータの中に設置した。この土壌に12Bqの $^{95m}\text{TcO}_4^-$ (7価) 及び $^{95m}\text{TcO}_2$ (4価) を添加し、毎分20mlの蒸留水をカラム上部から滴下した。添加量は水戸市の年間降水量から算出した。これを60日間実施し、Tcの鉛直移行を確認した。本試験では ^{95m}Tc 標準溶液 (Dupont W8146) を希釈して用いた。この際、4価の $^{95m}\text{TcO}_2$ は、7価の $^{95m}\text{TcO}_4^-$ を塩酸ヒドロキシルアミンを用いて還元させた。カラム展開後60日目に、この土壌を七つ

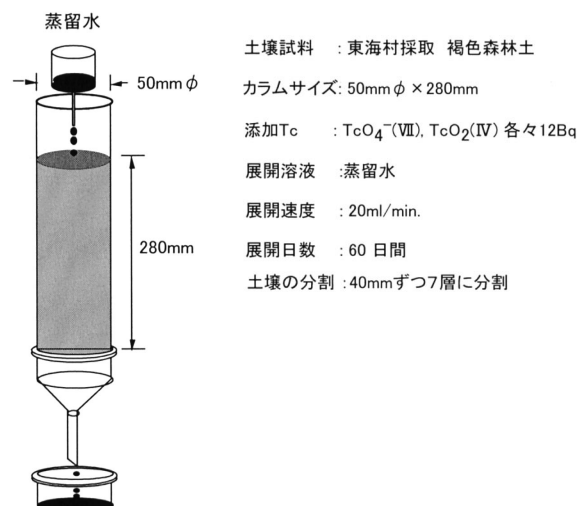


図3 カラム試験内容

の層に分けた。各層の ^{95m}Tc 濃度は、Ge半導体検出器により120分間直接測定を実施した。

2.4 エージング試験

エージング期間とは土壌と放射性核種の接触している期間を指すが、このエージング期間と浸出率の関係を調査するため、図4に示すように ^{95m}Tc 標準溶液 (Dupont W8146) を用いたパッチ法による土壌からのTcの浸出試験を行った。20mlのバイアル瓶に東海村で採取した5gの褐色森林土を入れ、標準溶液を添加し、10日間室温にて静置した。静置後に東海村で採取した雨水 (pH=5.5) 及び硝酸模擬雨水 (pH=4) をバイアル瓶に加え、エージング期間を1日から90日までに変化させた。エージングの後、8μmメッシュのミリポアフィルターを用いて吸引ろ過し、ろ液を100mlに定容し

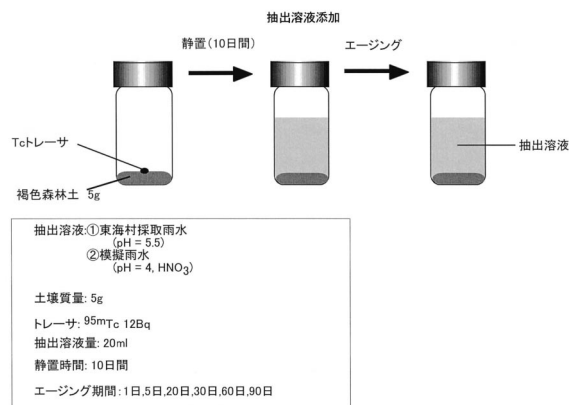


図4 エージング試験概念図

てGe半導体検出器によりTcを定量し、水への浸出率(Kd)を求めた。

2.5 結合形態試験

土壤中のTcの結合形態の変化を調査するため、図5に示すような方法でTcを抽出した。本法では、東海村で採取した50gの褐色森林土に^{95m}Tc標準溶液(Dupont W8146)を添加し、展開時間を変化させ、Tessierの方法³⁾を参考に6段階の抽出方法により結合形態に関する解析を行った。結合形態は以下のように仮定した。

水溶態(蒸留水により溶出される土壤中のTc)、吸着態(塩化マグネシウム溶液により溶出される土壤中のTc)、特異吸着態(酢酸緩衝液により溶出される土壤中のTc)、鉄・マンガン酸化物結合態(塩酸ヒドロキシルアミン及び酢酸緩衝液により溶出される土壤中のTc)、有機体(過酸化水素水及び酢酸緩衝液により溶出される土壤中のTc)、結晶結合態(フッ化水素酸による全分解により溶出される土壤中のTc)と仮定した。溶出した^{95m}Tcは100mlに定容してGe半導体検出器により、濃度を求めた。

3. 結果と考察

3.1 表層土壌中の⁹⁹Tc濃度

日本各地で採取した表土を図2の方法にて分析・測定した結果、表1のような結果を得た。この結果、表土中の⁹⁹Tc濃度は 10^{-1} Bq/kg・dry程度であることが明らかとなった。また、青森県六ヶ所村及び茨城県東海村の表土中の⁹⁹Tc濃度は、ほぼ同程度であったが、福井県奥越高原で採取した試料中の⁹⁹Tc濃度は、他の2地点と比べて数倍高

表1 日本国内の表土中⁹⁹Tc濃度

試料採取地点	濃度 (Bq/Kg・dry)
茨城県水戸市	$(1.8 \pm 0.06) \times 10^{-1}$
茨城県ひたちなか市	$(1.0 \pm 0.03) \times 10^{-1}$
茨城県東海村	$(1.3 \pm 0.03) \times 10^{-1}$
青森県六ヶ所村	$(1.3 \pm 0.04) \times 10^{-1}$
青森県六ヶ所村	$(1.0 \pm 0.04) \times 10^{-1}$
青森県六ヶ所村	$(8.1 \pm 0.02) \times 10^{-2}$
福井県奥越高原	$(5.8 \pm 0.09) \times 10^{-1}$
福井県奥越高原	$(4.2 \pm 0.05) \times 10^{-1}$
福井県福井市	$(1.9 \pm 0.09) \times 10^{-1}$

い値を示した。これらは各地点とも過去の大気圏内核実験によるフォールアウトによるものであると考えられる。特に奥越高原は、日本海側で偏西風の影響を受けやすいため、土壤中の⁹⁹Tc濃度も高いことが考えられる。他のフォールアウト核種の濃度も高いことが報告されており、⁹⁹Tcについても同様の傾向が確認できた。

また、東海村内で採取した畑土中の⁹⁹Tc濃度は 1.5×10^{-1} Bq/kg・dryであり、同地点で同時に採取した、ほうれん草中の⁹⁹Tc濃度は検出下限値未満であったため、測定の検出下限値である 3.6×10^{-5} Bq/kg・dryを用いて移行係数を求めたところ、 2.4×10^{-4} を得た。この値は、現在のところ、1地点の畑土の試料から得られたものではあるが、トレーサ実験で得られる移行係数⁹⁾に比べ2桁以上も小さいことが分かった。なお、本測定に関する相対標準偏差は5%であった。

3.3 カラム試験

カラムに土壌を詰め、7価のTcO₄⁻と4価のTcO₂を添加し、蒸留水によってこれらを移行させた結果、図6に示すように、7価のTcO₄⁻は、表層から8cmの間に約40%が保持されているのに対し、4価のTcO₂の場合には、約80%が保持されていた。この結果から、地中において7価のTcO₄⁻は水分とともに移行するため、4価のTcO₂に比べ鉛直移行が早いことが実際に確認できた。また、表層から28cmまでに保持されなかった添加液は、蒸留水とともに流出した。

3.4 エージング試験

バイアル瓶内に土壌を入れ、^{95m}Tcを添加し、土壌とのエージング期間を変化させ、雨水及び模擬雨水を添加し、土壌への残存率を調べた結果、図7に示すようにエージング期間が短いものほど、

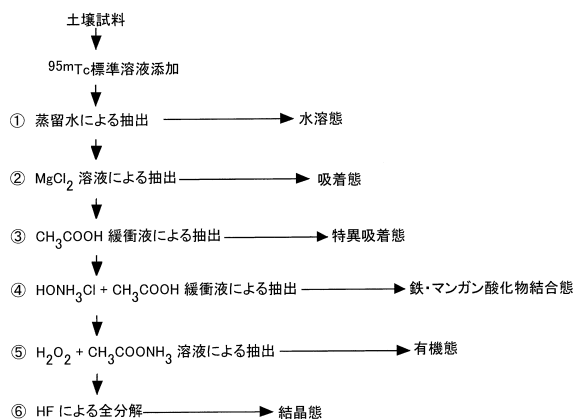


図5 結合形態試験概念図

土壌への残存率が少なく、雨水や模擬雨水とともに流出することが分かった。更に雨水と模擬雨水を比較した結果、20%ほど模擬雨水の浸出率が高いことがこの実験から分かった。

このことから、土壌に添着されたTcは、添加後、

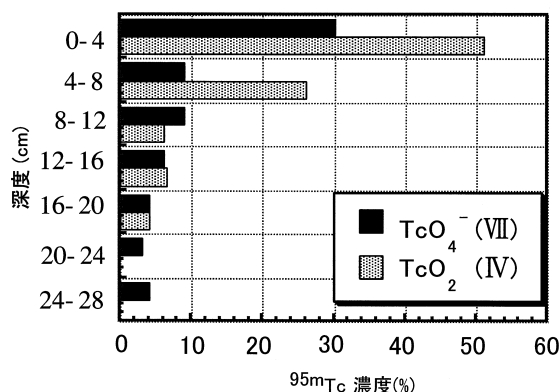


図6 カラム試験でのTcの鉛直移行

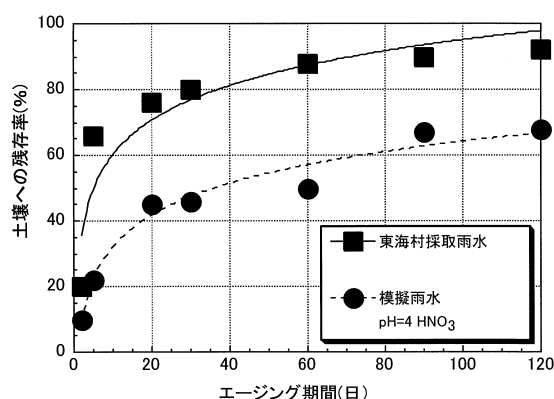


図7 雨水と模擬雨水によるエージング試験結果

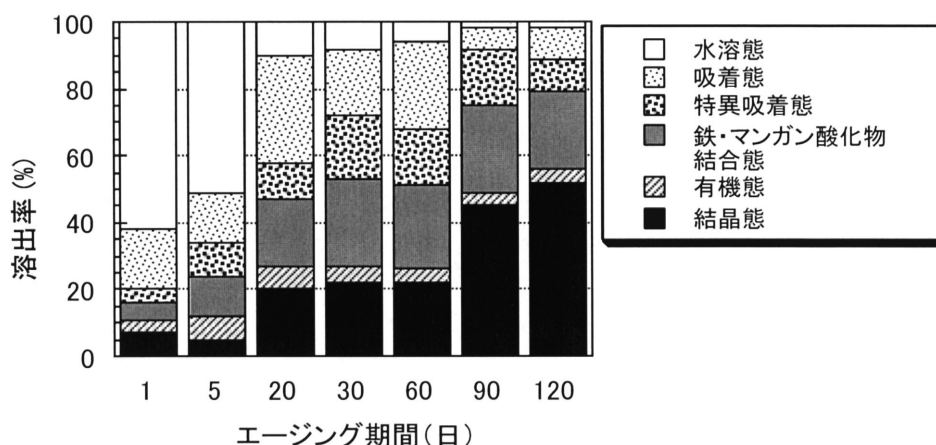


図8 結合形態解析試験結果

短時間のうちに降雨等があった場合、雨水とともに流出するが、添着から降雨までに時間がある場合にはエージング効果が現れ、土壌吸着する割合が高くなった。この理由の一つとしてTcの化学形が変化したことが予想される。また、Tcの土壌への残存率及び浸出率には、雨水のpHによる影響が大きいことが分かった。

3.5 結合形態試験

褐色森林土を六つの結合形態に分け、エージング期間との相関を求めた結合形態解析の結果、図8に示すようにTcを添加した直後は、土壌から移行しやすい水溶態が多く溶出するが、エージング期間が長くなるに従い、溶出液中に占める鉄・マンガン酸化物結合態や結晶態のような移行しにくい成分の割合が増加することが分かった。このことは、土壌中のTcの大部分が、添着直後には、水溶態である TcO_4^- が浸出し、雨水等とともに浸出するが、エージング効果により、土壌中での結合形態が変化し、雨水等とともに浸出しにくい鉄・マンガン酸化物結合態や結晶態に変化していくことが示された。

このことから、Tcの添着からと降雨までの期間が土壌中のTcの移行パラメータを求める上で重要なファクターになることが分かった。

4. おわりに

ICP-MSを用いた質量分析法の開発により、これまで取得できなかった、フィールドデータから土壌中の ^{99}Tc の濃度を把握することが可能となり、国内の表土中 ^{99}Tc の濃度は $10^{-1} Bq/kg \cdot dry$ 程度であることが明らかとなった。また、実フィー

ルドデータを用いた土壌から植物（ほうれん草）への ^{99}Tc の移行係数は1地点のデータではあるが、 2.4×10^{-4} と算出され、これまで様々な研究機関で実施されてきたトレーサ試験により得られた移行係数に比べ2桁以上も小さく、東海村における実環境での移行係数は 10^{-4} 程度であった。小さな移行係数が得られたことは、 Tc がフォールアウトにより土壌に添着してから移行係数を評価するまでに水溶性から難溶性に変化した結果、移行係数が小さく見積もられたと思われる。

また、カラム試験の結果からは、これまでの報告と同様、7価の TcO_4^- が4価の TcO_2 に比べやすいことが実際に確認できた。

エージング効果に関しては、エージング期間が長いほど、土壌 Tc との保持率が高くなり、雨水等による浸出が生じにくいことが確認された。この理由は、 Tc の結合形態解析試験結果からも明らかであり、 Tc は土壌に添加した直後には、水に移行しやすい水溶態が多いが、エージング効果によって鉄・マンガン酸化物結合態や結晶態という水とともに移行しにくい成分へと変化するためである。このことは、 Tc に関する環境評価を行う際には、降雨までの期間及び降雨量を考慮して移行解析を行うことが重要であることを示唆している。

以上の理由から、汚染地域の環境修復等長期にわたる汚染の評価及びクリアランスレベルの算定には、実フィールドデータから得られた移行パラメータを用いることが適切であることが推察できる。

参考文献

- 1) Holm Elis: Radioanalytical Studies of Tc in the Environment: Progress and Problems Radiochimica Acta, 63, 57-62(1993)
- 2) Holm, E., Rjoseco, J., Ballestra, S., Walton, A., J. Radioanal Nucl. Chem. 123, 167(1988)
- 3) Keiko Tagami, Makiko Otsuji-Hatori, Yasuhito Igarashi and Shigeo Uchida: Some Considerations on Physico-chemical form of Technetium in soil: RADIOISOTOPES 43, 623-634(1994)
- 4) S. Morita, K. Tobita and M. Kurabayashi: Determination of Technetium-99 in Environmental Samples by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, Radiochimica Acta 63, 63-67(1993)
- 5) S. SUMIYA, S. MORITA, K. TOBITA, M. KURABAYASHI: Determination of Technetium-99 and Neptunium-237 in environmental samples by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, J. Radioanal Nucl. Chem. 177, No.1(1994)149-159
- 6) S. Nicholson, T. W. Sanders and L. M. Blaine: The determination of low levels of ^{99}Tc in environmental Samples by Inductively coupled plasma-mass spectrometry; The Science of the Total Environment, 130-131(1993)275-284
- 7) Y. Uezu, S. Morita, H. Watanabe, N. Miyagawa, H. Katagiri, Y. Akatsu: Behavior of Technetium-99 in Soil Samples, 32th Japan Health Physics Society Proceedings 85(1997)
- 8) A. Tessier, P. G. C. Campbell and M. Bisson: Sequential Extraction Procedure for the Speciation Particulate Trace Metals, Anal. Chem., 51, 844-851(1979)
- 9) NCRP: Radiological Assessment; Predicting the Transport, Bioaccumulation and Uptake by man of Radionuclides Released to the Environment, NCRP Report, 76, 75(1984)