

ヨウ素の微量分析法の開発と環境・地球化学への応用

(学習院大学) 村松 康行 (eMail: yasuyuki.muramatsu@gakushuin.ac.jp)

ヨウ素は1811年にフランスで、海藻を焼いた灰の中から発見された。生物の中から新元素が発見された希な例である。高等動物においてヨウ素は甲状腺ホルモンの構成成分として重要な役割を担っているが、他の生物（微生物も含める）にとってヨウ素がどのような機能を果たしているのか不明である。地球化学的に見るとヨウ素の循環には謎が多い。ガス田や石油鹹水中に高濃度のヨウ素が含まれており、また、チリ硝石中のヨウ素濃度も高く、これらはヨウ素の生産に利用されている。しかし、どのようなメカニズムでヨウ素が濃縮したかについては十分に理解されていない。一方、環境科学の視点から見ると、核実験や原子力施設の稼働に伴い、放射性ヨウ素 (^{129}I や ^{131}I) が放出されており、環境中での挙動を調べることは重要である。しかし、微量なヨウ素を定量するのは概して難しく、これらの研究を行うためには、ヨウ素の精度良い分析法を検討する必要がある。ここでは、ヨウ素の微量分析法の開発とその環境・地球化学分野への応用に関する我々の研究の概要を紹介する。

分析法の開発

我々がヨウ素関連の研究を開始した1970年代終わり頃は、ヨウ素（安定同位体： ^{127}I ）の分析を行う上で感度的に優れていた放射化分析法を用いたが、特殊な施設が必要であり、また共存元素の影響などの問題もあった。1980年代後半になると、ICP-MS法（誘導結合プラズマ質量分析法）が徐々に普及し始め、金属元素の分析に使用されるようになった。そこで、我々はその方法をヨウ素の微量分析に応用した。試料からのヨウ素の分離法およびICP-MSによる測定条件を検討し、今まで難しかった固体試料中のppb (ng/g) レベルのヨウ素を定量することに成功した^{1, 2}。

一方、放射性ヨウ素である ^{129}I は半減期が1600万年と非常に長く、また、環境中における濃度も低い。そのため定量が難しく、世界的に見てもデータは非常に少なかった。我々は、土壌など固体試料からヨウ素を加熱分離した後、 ^{129}I を放射化し生じた ^{130}I を測定する方法を開発した^{3, 4}。また、最近では、加速器質量分析法（AMS）による分析を検討し、自然界レベルの極微量の ^{129}I の定量できるようになった⁵。

その他、ヨウ素の化学形態分析法について検討した。ヨウ素の原子価は-1から+5まであり、環境中では様々な化学形態で存在すると考えられるが、データが少ない。そこで、放射性同位体を用いた方法およびイオンクロマトとICP-MSを組み合わせた方法で検討し、 I^- , IO_3^- , I_2 , CH_3I などの測定を行った⁶。

これら本研究で開発または検討したヨウ素の分析法を応用し、環境科学、生物地球化学、地質学などの分野の研究を行ってきた。主な、研究成果を以下にまとめる。

地殻におけるヨウ素の分布

地殻を構成する様々な試料（火成岩、変成岩、堆積岩、マントル物質、土壌、生物等）についてICP-MS法による精度の高い分析を行い、ヨウ素の地殻における分布を推定した²。その結果、平均的な火成岩中のヨウ素濃度は約0.01ppmと非常に低く、従来いわれていた値の1/10以下であった。一方、海洋堆積物や堆積岩ではヨウ素濃度は高く、また、種類により大きな差があった。地殻（海水も含む）におけるヨウ素の存在量を試算したところ、7割近くが海底堆積物中に含まれていることが分かった。一方、地殻の多くを占める火成岩や変成岩中のヨウ素は合計しても4%に満たない。また、海水中や海洋生物中に含まれるヨウ素は地殻全体に比べると1%未満である。

火成岩などに含まれるヨウ素は微量なため、以前の分析法では検出限界以下の場合が

多く、それらの濃度は過大評価されていた。本研究で分析の感度と精度を改善できたため、地殻におけるヨウ素の分布をより正確に把握することができた。

高濃度のヨウ素を含んだ鹹水の起源

千葉県の下地から大量のヨウ素が産出することに興味を持ち、その起源を調べるため $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ 比を測定し、ヨウ素が蓄積した年代を推定した⁷。その結果、千葉のヨウ素の平均年代は約 5000 万年前であり、地層の年代（約 200 万年前）と比べ遙かに古いことが分かった。このことから、地層に溜まった海藻が分解してヨウ素が濃縮したという今までの説では説明できないことが分かった。つまり、ヨウ素は他の場所から移動してきたことを意味する。そこで、海洋堆積物中に長年溜まったヨウ素が酸化還元などの作用により間隙水中に濃縮し、それがプレート沈み込みによって絞り出され、千葉の鹹水の起源になったと考えた⁷。このようなプレートの動きとの関係で見ると、宮崎、沖縄の太平洋側だけでなく、他のプレートの沈み込み帯に関連してもヨウ素濃度に富んだ鹹水が産出しており（例えば、インドネシア、ニュージーランド、コスタリカなど）、地球規模でのヨウ素の循環を考えることが必要である。

また、メタンハイドレートが存在する南海トラフや日本海の堆積物中の間隙水を分析し、そこに溶存しているヨウ素濃度が数 10ppm と高いことも分かった⁸。それらについても、 ^{129}I の測定を行いヨウ素の起源について考察した⁹。ヨウ素とメタンが同時に産出することは興味深い。

環境試料中の放射性ヨウ素の分析と安全評価

^{129}I は少量ではあるが再処理施設から放出されており、半減期が長いこと環境への蓄積が懸念されている。我々は、我が国における ^{129}I の最初のまとまった分析データを出し、東海村の再処理施設周辺やその他の地域の環境試料（土壌など）に含まれる ^{129}I のレベルをまとめた^{4,5}。最高値（ 0.18 Bq/kg^{-1} ）は東海村の森林表層土壌であった。森林は樹冠に大気からヨウ素が沈着しそれが降雨などに流され土壌に加わるため、同じ地域では森林土壌の方が畑地などに比べ ^{129}I 濃度が高い。また、深度分布を調べたところ、表層 10cm 以内にほとんどの ^{129}I が蓄積していた。

チェルノブイリ事故で大量に放出された ^{131}I （半減期：8 日）が飛来した時、わが国における濃度分析を行い、環境での分布を把握し安全性を評価した¹⁰。また、チェルノブイリ地域で採取した土壌中の ^{129}I を分析し、事故により放出されたが半減期が短いこと測定データが少なかった ^{131}I の濃度推定を行い、被曝線量再構築の可能性を検討した¹¹。さらに、JCO 事故で放出された ^{131}I 等を分析し安全性の評価も行った。

ヨウ素の環境中での分布と移行

陸上環境中では土壌にヨウ素が蓄積する傾向にある。例えば、我が国の代表的な土壌である黒ボク土では、その母材である火山灰（玄武岩など）のヨウ素濃度は 0.03ppm 程度と低いことが分かった。これは、海洋からヨウ素が選択的に揮発し、降雨に溶け土壌に加わったものである。土壌へのヨウ素の吸着メカニズムについてはまだ詳しく解明されていないが、我々の研究から微生物が重要な役割を果たしている可能性が示唆された。

環境中に放出された放射性ヨウ素の植物（農作物を含む）への移行を予測するため、様々なパラメータ値（土壌-植物移行係数、大気から植物への沈着速度など）を実験的に求めた^{12,13}。放射性ヨウ素をトレーサとした植物の栽培実験で、土壌-水稻系（水田）からヨウ素が揮発することが分かった。その化学形態を調べたところヨウ化メチルであった¹⁴。ヨウ素のメチル化のメカニズムを知るため千葉大学の天知博士と共同研究を行った結果、土壌のバクテリアが作用していることが突き止められた¹⁵。その後、海洋のバクテリアのなかにもヨウ素の化学形を変えるものがあることが分かり¹⁶、海洋からのヨウ素の揮発にもこれらが関与していると推定した。

生物や食品中のヨウ素

海藻中のヨウ素濃度については既に多くの分析結果が出されているが、その他の食品中のヨウ素濃度についてはデータが少なかった。そこで、様々な食品の分析を行い、ヨウ素濃度を求めた。得られた分析値と食品消費データを用い、日本人のヨウ素摂取量を推定したところ、1日約1mgという値が得られた。この中で海藻（特に、昆布）の寄与が大きく、平均9割近くを占めていた。また、個々の食品ではなく、日常食（1日に食べた食品を混ぜたもの）を集め、それを分析したところ、平均値は1日約1mgと前述の方法で得られた値と同程度であったが、範囲は0.1mg以下から10mg以上と大きな差があった。日本人の平均的なヨウ素摂取量は高いが、海藻を食べない人は基準値（1日0.2mg）よりも低い量しか摂取していない人もいると思われる。また、海藻から水に溶け出るヨウ素の割合を調べたところ、昆布（乾燥）では8割以上と高かったが、ヒジキなどでは一部しか溶け出ず、海藻によって存在形態が異なり、また、体内での吸収割合も海藻の種類によって違うと推定される¹⁷。

種々の海藻中のヨウ素濃度の測定も現在行っているところであるが、全体的に高い値であり、特に、ワタトリカイメンやザラカイメンでは1000ppmを超える高いヨウ素濃度（乾燥重量）を示した。しかし、海藻中のヨウ素についてはあまり研究されておらず海藻以上に不明な点が多い。

その他

地球の歴史を考えるとヨウ素は地球内部からの脱ガスのプロセスで出て、塩素や臭素と同様に海洋に移行したと考えられる。しかし、ヨウ素の場合は生物に取り込まれたり化学形態が変化したため、海洋堆積物に蓄積したと推定される。海洋の酸化・還元状態の変化で海水中や堆積物中のヨウ素の濃度や分布も変化してきたであろう。今後は、地球の誕生時からヨウ素が今日までの様な挙動をとってきたかを解明してみたい。また、マントルやマグマにおけるヨウ素の分布と挙動、ヨウ素濃度が高いチリ硝石の成因、メタンとヨウ素と一緒に産出する理由、生物とヨウ素のかかわり、などについてはまだまだ謎が多く、興味が尽きない。

（ヨウ素の環境及び地球化学的サイクルを Fig.1 にまとめる。また、文献は英文要旨の後に記す。）

謝辞：ヨウ素の分析が様々な分野に応用できたのは共同研究者や試料を提供下さった皆様のお陰であり、心より感謝申し上げます。

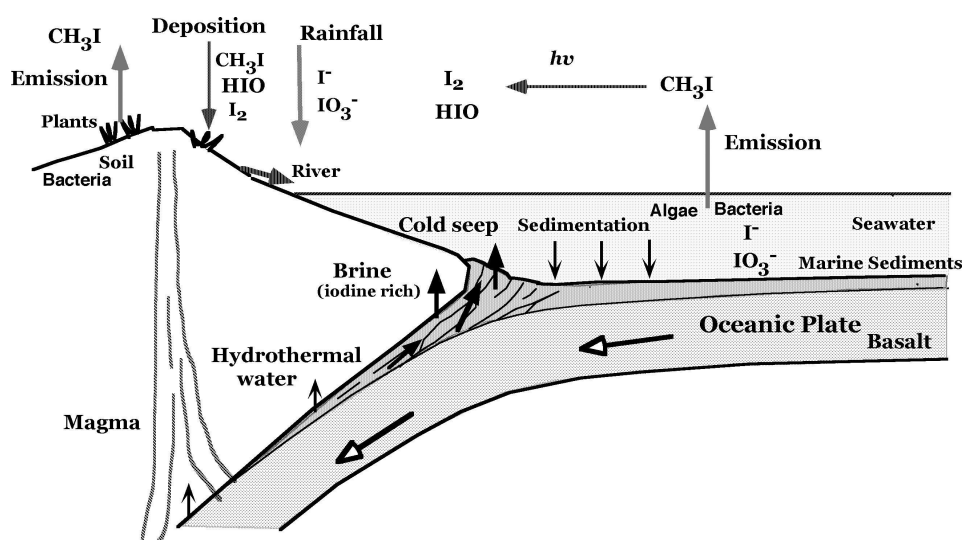


Fig.1 Environmental and geochemical cycle of iodine

Development of iodine analysis and its application to environmental sciences and geochemistry

Yasuyuki Muramatsu (Gakushuin University)

Analytical methods for the determination of stable iodine (^{127}I) and long-lived ^{129}I (half life: 1.6×10^6 y) were studied. Concentration of ^{127}I was determined by ICP-MS. For the analysis of ^{129}I , activation analysis or accelerator mass spectrometry (AMS) was used. The developed methods were applied for the analyses of environmental, biological and geochemical materials (e.g. soils, rocks, plants, waters, marine organisms). Some of the results obtained are described below.

Concentrations of iodine were determined in a suite of samples, representative of the make-up of the Earth's crust. Oceanic sediments represent the largest reservoir of crustal iodine (close to 70%), followed by continental sedimentary rocks (about 28%). Because abundances of iodine in igneous and metamorphic rocks are very low, their contribution to the crustal iodine budget is small in spite of their large mass in the Earth's crust. This inventory pattern is quite different from that of chlorine.

Levels of ^{129}I and ratios of $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ in several environmental samples collected in Tokai-mura (Ibaraki Prefecture), where a nuclear fuel reprocessing plant is located, were determined. The concentrations of ^{129}I in soil samples from Tokai-mura were much higher than that from other places in Japan. The highest value was observed in a forest soil sample (0.18 Bq/kg^{-1}). This suggested that the nuclide released into the atmosphere may be trapped by leaves (or needles) and transferred to the ground through wash-out by rain and/or falling leaves and accumulated in the surface soil. Vertical distributions of ^{129}I in soil showed that most of the ^{129}I was retained in the first 10 cm of the surface soil, suggesting high accumulation characteristics of iodine in soil. Concentrations of ^{129}I were also analyzed in Chernobyl soil for reconstructing the radiation dose due to ^{131}I released from the accident.

In order to obtain information on the genesis of iodine-rich underground brine in Chiba Prefecture, $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ ratios were determined by AMS. The results obtained showed that the $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ ratios for the 13 samples are on average 173×10^{-15} , corresponding to ages of about 49 Ma. Since these ages are not compatible with the age of the current reservoir formations (ca. 2 Ma), the iodine enrichment in the brines was suggested to be caused by remobilization from subducting marine sediments associated with the release of pore waters in the fore-arc area.

Behavior of iodine in soil-plants-atmosphere systems was studied. Soil-plant transfer factors and deposition velocities to plant leaves were obtained from laboratory experiments for use in the environmental assessment of radioiodine. Iodine was observed to be evaporated from soil-rice plants system as CH_3I . We found iodine methylating bacteria in soil and also in seawater. We also studied iodine adsorption on soil and found that the sorption is dependent on the chemical species of iodine and is influenced by the activity of microorganisms.

文献 (References for Japanese abstract) : 1. Schnetger B. & Muramatsu Y.: *Analyst* 121, 1627-1631 (1996); 2. Muramatsu Y. & Wedepohl K.H.: *Chemical Geology* 147, 201-216 (1998); 3. Muramatsu Y. et al.: *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 83, 353-361 (1984); 4. Muramatsu Y. and Ohmomo Y.: *Science Total Environ.* 48, 33-43, (1986); 5. Muramatsu Y. et al.: *Quaternary Geochronology* 3, 291-297 (2008); 6. Muramatsu Y. & Ohmomo Y.: *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 124, 123-134 (1988); 7. Muramatsu Y., et al.: *Earth and Planetary Science Letters* 192, 583-593 (2001); 8. Muramatsu Y. et al. *Applied Geochemistry* 22, 534-556 (2007); 9. Fehn U. et al.: *Geology* 31, 521-524 (2003); 10. Muramatsu, Y. et al.: *Science Total Environ.* 67, 149-158 (1987); 11. Sahoo K.S., Muramatsu Y. et al.: *J. Radiation Research*, in press (2009); 12. Muramatsu Y. et al.: *Water, Air and Soil Pollution* 45, 157-171 (1989); 13. Muramatsu Y. et al.: *J. Radiation Research* 34, 214-220 (1993); 14. Muramatsu Y. & Yoshida S.: *Atmospheric Environ.* 29, 21-25 (1995); 15. Amachi S., Muramatsu Y. et al.: *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 246, 337-342 (2000); 16. Amachi S. et al.: *Appl. Environ. Microbiol.* 71, 741-745 (2005). 17. Muramatsu Y. et al.: *Hokenbuturi* 18, 113-117 (1983)