

展 望

ヨウ素を通して見た地球・環境・生物



村 松 康 行

1 はじめに

元素としてのヨウ素は1811年にフランスにおいて海藻を焼いた灰の抽出液から発見された。それ以来、海藻中にヨウ素が多いことはよく知られているが、何のために海藻はヨウ素を濃縮しているかについてはいまだに良く分かっていない。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。しかし、下等動物や微生物などがヨウ素を必要とするか否かは不明である。一方、植物ではヨウ素は害になることが知られている。

地球化学的に見ると、ヨウ素の循環には謎が多い。海底堆積物中に多くのヨウ素が分布していると考えられるが、そこでのヨウ素の動きについてはあまり分かっていない。世界のヨウ素の産出量を見ると、5割がチリ、4割が日本である。チリではチリ硝石、日本では地下の鹹水（かんすい：塩分濃度が高い水）から産出される。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不明な点が多い。

一方、環境科学の視点から見ると、核実験や原子力施設に起因して、放射性ヨウ素が環境中に放出された。例えば、チェルノブイリ事故で

は大量の放射性ヨウ素が大気中に漏れだし、それが原因と考えられる幼児の甲状腺腫が周辺地域で生じた。また、使用済み核燃料の再処理に際して、少量であるが長半減期核種である¹²⁹Iが大気中に放出されつつあり、環境中での長期的な挙動を調べる必要がある。

本稿では「ヨウ素」に注目し、「地球」「環境」「生物」のそれぞれの系でどのような分布や挙動をしているかを見る。そのことにより、ヨウ素を通してそれぞれの系における物質循環の一端を理解する助けにもなると考える。

2 地球とヨウ素

2.1 初期の地球におけるヨウ素の分布

地球の歴史の初期においてヨウ素はどこに分布していたのか？ 誕生当初の地球は高温であったため、塩素などと同様に、ヨウ素も地球内部（マントル）から脱ガスにより多くが大気に出てきたと考えられる。40数億年前に海が誕生したときには、ヨウ素のほとんどが海水に溶けていたであろう。当時の海洋や大気は還元状態が支配的であり、ヨウ素は海水中でヨウ化物イオン（I⁻）として安定に存在していたであろう

う（現在の海洋では主に IO_3^- ）。その後、27 億年程前にシアノバクテリアによる光合成が始まり酸素が放出され、生物生産も増える则有機物が海底に堆積されることになる。それに伴いヨウ素も海底堆積物に取り込まれ、海水中のヨウ素濃度は大幅に低下したと考える。後で述べるが、地殻におけるヨウ素の分布を調べた結果、9 割以上のヨウ素が海底堆積物や堆積岩に取り込まれている。それが元々海水中に溶けていたと仮定すると、初期の海洋におけるヨウ素濃度は現在の約 100 倍（6 ppm 程度）であり、太古の海洋生物はヨウ素濃度の高い環境で生活していたと思われる。また、海底堆積物中やその間隙水中のヨウ素濃度は更に高い。このような環境に生息する生物（微生物）はヨウ素を何らかの形で利用している（または利用していた）と考える。

2.2 地殻におけるヨウ素の分布

ヨウ素の地殻における分布や存在量を調べるため、地殻を構成する様々な物質（火成岩、堆積岩、変成岩、堆積物など合計約 300 試料）を我々の開発した分析法を用い測定した¹⁾。その結果、地殻に含まれるヨウ素の総量は約 8.7×10^{12} ton であり、そのうち海底堆積物中には 7 割近くが含まれていることが推定された。堆積岩を合わせると、地殻におけるヨウ素の 95% 以上が堆積物や堆積岩中に存在すると推定される。地殻の多くの部分を占める火成岩や変成岩中のヨウ素濃度は約 0.01~0.05 ppm 程度と非常に低く、従来いわれていた値の 1/10 以下であった。地殻の各部分のヨウ素の分布を図 1 にまとめる。また、比較として塩素についても図に示すが、両元素の地殻における分布は大きく異なることが分かる。例えば、塩素の多くが海洋に存在するが、海水中に含まれるヨウ素は地殻中のヨウ素のわずか 0.8% 程度である。

海底堆積物中のヨウ素濃度が高い理由は、海水中のヨウ素がプランクトン、バクテリア、藻類などの生物に取り込まれ、それが沈降し堆積

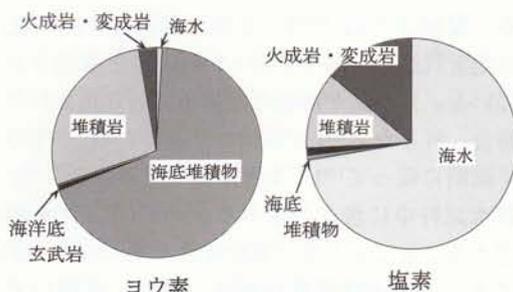


図 1 地殻におけるヨウ素と塩素の分布
(Muramatsu & Wedepohl(1996)より)

したためと考えられる。また、一方ではヨウ素は海水中の微生物の作用でメチル化され、ヨウ化メチル等となって選択的に海水から大気中に放出されている。それでは、海水中のヨウ素の濃度は時間とともにどんどん減ることになるのであろうか。海水中の元素組成はこの数億年の間は大きく変化していないと考えられているので、海洋へのヨウ素の供給源を見つけなければならない。

そこで、海洋プレートが沈み込むときに、ヨウ素を多く含んだ海洋堆積物も一緒に沈み込むと考えた。そして、房総半島の地下から産出する高濃度のヨウ素を含んだ鹹水がヒントを与えてくれるのではないかと思い、それに注目し研究を進めた。

2.3 房総半島のヨウ素の謎

千葉県房総半島の地下 1,000~2,000 m から高濃度のヨウ素とメタンを含んだ鹹水が産出し、この地域だけで世界のヨウ素の約 3 割を生産している。ヨウ素が産出する地層（上総層群）は海洋堆積物から成っており、ヨウ素の起源は堆積当時そこに貯まった海藻などが分解してきたと一般的には考えられている。しかし、その妥当性について調べた研究は無かった。

そこで、 ^{129}I を用いて千葉におけるヨウ素の年代と起源を調べた²⁾。天然におけるこの核種の生成は、宇宙線と大気中のキセノンとの反応や地殻中のウランの自発核分裂によるものであ

る。安定ヨウ素 (^{127}I) との比である $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ 比は定常状態の海洋中で約 1.5×10^{-12} と推定されている。ヨウ素が海底堆積物中に取り込まれた場合、外界から ^{129}I が供給されないため、 ^{129}I の半減期に従って $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ 比は減少する。そこで、鹹水試料中に含まれるヨウ素の $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ 比を測定することによりヨウ素の年代を調べることができる。加速器質量分析法 (AMS) を用いて精密測定を行った結果、千葉産のヨウ素の平均的な年代は 4900 万年という値が得られた²⁾。これは、ヨウ素が産出する上総層群の地層の年代 (100~200 万年) に比べ遙かに古く、ヨウ素は当時繁茂していた海藻がその地層に溜まりそれが分解したという既存の説では説明できない。つまり、ヨウ素(またはヨウ素を含む鹹水)は他から移動してきたことを意味する。

化学分析の結果と合わせて考えると、太平洋の海底堆積物中に何千万年という長い年月をかけ蓄積したヨウ素が、プレートの沈み込みに伴い堆積物中の間隙水とともに絞り出され、最終的に上総層群中に移動し蓄積されたと推定される。また、千葉県以外にも日本列島の太平洋側及びニュージーランド、インドネシア、中米などにおいてもヨウ素濃度が高くメタンを伴った鹹水が産出しており、これらも沈み込み帯でのヨウ素のリサイクルに関係している可能性が考えられる。

今回得られた結果から、千葉の上総層群に産するヨウ素の年代とその起源に関する情報が得られた。また、このようなヨウ素のリサイクルは千葉県だけの地域的な現象ではなく、地球におけるヨウ素の長期的な循環を理解する上で重要と考える。また、メタン (メタンハイドレートも含む) とヨウ素は共存することが多く、興味深い。メタンの成因や地下深くにおける水の動きを知る上でもヨウ素が1つの手がかりになる可能性がある。

3 環境とヨウ素

3.1 環境中の放射性ヨウ素

放射性ヨウ素の同位体としては 23 種類が知られている。その中で特に注目されている核種は、 ^{131}I (半減期 8 日) と前述した ^{129}I (同 1570 万年) である。例えば ^{131}I は、チェルノブイリ事故時に大量に漏れだし、それが原因と考えられる幼児の甲状腺腫がウクライナやベラルーシにおいて見いだされた。一方、 ^{129}I は使用済み核燃料の再処理に際し放出される核種である。放出量は少ないが、半減期が長いため環境安全の面から注目されている。また、大気圏核実験によっても ^{129}I は放出され、フォールアウトとして広域に降下している。そして、環境中の $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ 比は上昇しており、例えば日本の表層土壌においては 10^{-9} 程度である。そのため、環境試料中での ^{129}I の濃度分析と環境中での移行について調べる必要がある。ここでは、筆者らが行った ^{129}I の濃度分析と環境中での移行パラメータに関する研究を簡単に紹介する。

図 2 に再処理施設がある東海村及びその周辺で採取した環境試料 (土壌、雨水、松葉、海藻等) の分析結果を $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ 比としてまとめる^{3,4)}。その結果、松葉と降水物 (雨水) で $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ 比は特に高い傾向にあった。 ^{129}I は大気中に放出されるが、そこでの安定ヨウ素 (^{127}I) 濃度が低

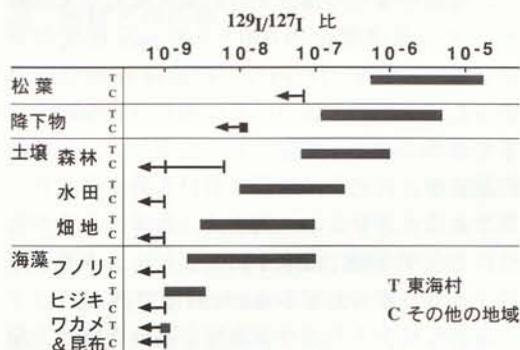


図 2 東海村 (T) とその他の地域 (C) における各種試料中の $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ 比

いことが反映され、 $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ 比は高くなると考える。東海村とその他の地域を比べると、東海村で採取した試料の $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ 比が高い傾向にあった。次に、 ^{129}I の濃度を見ると、森林土（松林や杉林の土壌）のほうが水田土や畑土に比べ高い値であった。これは、森林のフィルター効果のため、大気中に放出された ^{129}I が樹冠（葉や枝）に沈着し、それが雨水で洗われたり、また落葉することにより森林土壌に加わり、濃度が農耕地などよりも高くなったと考える。 ^{129}I 濃度の最大値は、東海村周辺で採取した森林の表層土で約0.2 Bq/kg（乾土）であった。この値は安全面からみて問題はないが、 ^{129}I の半減期は長いため、環境中での長期的な分布や挙動を把握しておくことが必要である。

3.2 土壌-植物-大気系でのヨウ素の挙動

土壌中のヨウ素濃度が高いことは以前から知られている。日本各地で採取した種々の土壌を分析したところ、特に黒ボク土（畑地や森林）中のヨウ素濃度が平均で約30 ppmと高いことが分かった。この値は、後で述べるが、黒ボク土の母材である玄武岩や安山岩中のヨウ素濃度（<10~30 ppb程度）と比べ、千倍以上ヨウ素が濃縮したことになる。それでは土壌中のヨウ素はどこからきたかという点、海洋から揮発したヨウ素が雨水などに取り込まれて土壌に加わったと考えられる。土壌はヨウ素に対する吸着力が大きいので、土壌中のヨウ素濃度は高くなるといえる。土壌-溶液分配係数（ K_d ）をバッチ実験法により調べた結果、畑土（黒ボク土）は、 I^- 及び IO_3^- ともに K_d 値が最高で約7,000と特に高く、ヨウ素に対する吸着力が大きいことが分かった^{5,6)}。

次に水田土壌のヨウ素濃度であるが、隣接する畑地や森林土壌に比べ低い。同じ黒ボク土でも水田で採取したものは、ヨウ素濃度が畑土壌の10分の1以下である。その原因は次のように説明できる。湛水状態（水田）で稲を植えることで微生物の根圏域での活動が盛んになり、

土壌の還元状態が発達する⁷⁾。酸化還元電位が低い状態ではヨウ素の土壌への吸着は低下する。その結果、土壌にもともと吸着していたヨウ素は溶出し、水田土壌中のヨウ素濃度が下がる。栽培期間中の水田土壌からのヨウ素の溶脱と酸化還元電位（Eh）との関係を図3に示す。

またトレーサ実験から、土壌に添加した放射性ヨウ素が植物を通じて大気中に揮散することが認められた⁸⁾。土壌に添加した化学形は無機形（ I^- ）であったが、揮散した形態は主として CH_3I （ヨウ化メチル）であることが明らかになった。揮散量を水稲とオート麦で比べた結果を図4に示す。図から分かるように湛水状態で栽培した水稲からの揮散のほうが畑状態で栽培したオート麦に比べ1桁以上高かった。揮散量は開花期の少し前が特に高い傾向にあった。また、無作付の土壌からの揮散も認められたが、植物を植えたほうが顕著に高いことが分かった。

CH_3I の水田における生成過程は次のように考える。稲を湛水状態で栽培すると土壌中の還元状態が発達する。そうすると前述したように、土壌に吸着していたヨウ素が溶け出す⁷⁾。

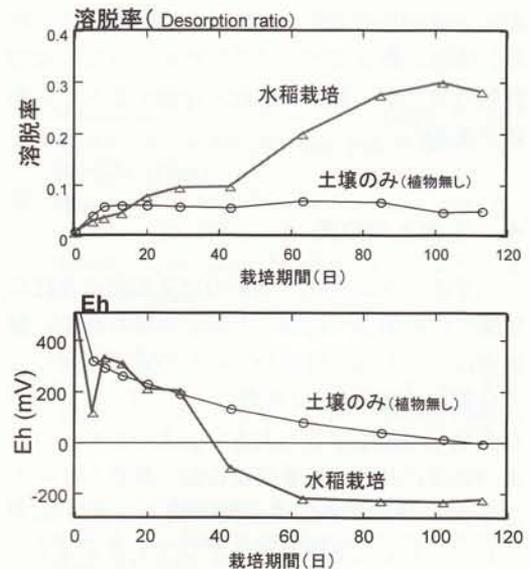


図3 湛水した土壌からのヨウ素の溶脱と酸化還元との関係（ ^{129}I を用いたトレーサ実験より）

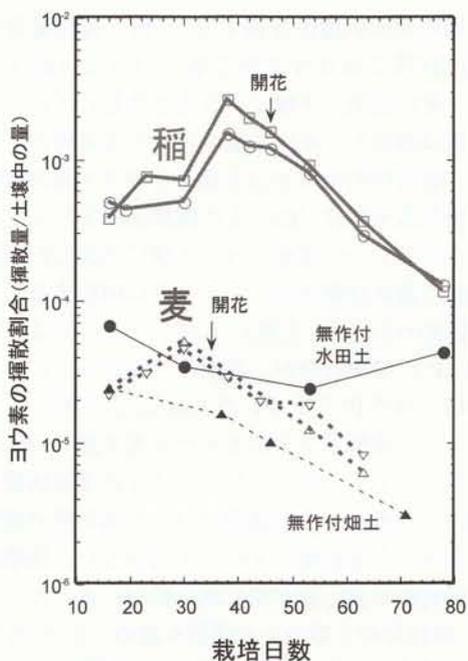


図4 土壤-植物系からのヨウ素の揮散

それが土壤微生物の作用により CH_3I に変換されたと考える。生じた CH_3I は、水稻の根で吸収され茎を通じて大気中に出ていく経路と、田面水を経由し大気中へ揮散する経路が考えられる。揮散経路は水田や湿地帯における長半減期放射性ヨウ素の移行を解析・評価する上でも重要である⁸⁾。

4 生物とヨウ素

上で述べたようにヨウ素の化学形態の変化には微生物が大きく関係していると思われる。微生物は土壤や海洋堆積物をはじめ地球環境に広く分布しており、特に細菌(バクテリア)は種類も多様でバイオマスも大きい。そのため、ヨウ素の循環においても重要な役割を果たしていると考えられる。そこで、放射性ヨウ素(^{125}I)をトレーサとした実験やガスクロマトグラフィー質量分析法(GC-MS)を用い、ヨウ素の化学形態変化に及ぼす微生物の影響を調べた⁹⁻¹¹⁾。

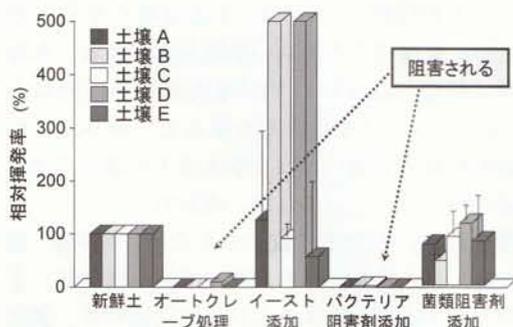


図5 土壤からのヨウ素の揮発(RIトレーサ実験)¹⁰⁾

多くの細菌が好んでエネルギー源とするグルコースを土壤に添加すると、いくつかのサンプルでヨウ化メチルの生成量が飛躍的に上昇した。また、土壤をオートクレーブで滅菌するかバクテリア阻害剤を加えると、ヨウ化メチルの生産が止まった(図5)。これらの結果から、細菌がヨウ化メチルの生成に関与していることが分かった。また、種々の細菌を用い培養実験を行った結果、ヨウ化物イオン(I^-)からヨウ化メチルを生成する細菌が見出された。そしてヨウ素をメチル化する細菌は土壤や海水などに広く分布していることが分かった。また、ヨウ化物イオン($-\text{I}$ 価)から0価の分子状ヨウ素(I_2)へと酸化する細菌が鹹水の中から見つかった。この細菌は、従属栄養細菌で、16S rDNAに基づく系統解析の結果、大きく2つのグループに分類された。興味深いことに、このようなヨウ素酸化細菌は海水や陸地土壤などからは単離できなかったが、天然ガス鹹水からは高い頻度で単離することができた。これらの細菌のいくつかはジヨウドメタンも生成することが分かった。また、ヨウ素酸イオンをヨウ化物イオンに還元する細菌も見つかった。さらに、ヨウ素を高濃度に濃縮する細菌が海底土から見つかった。

ヨウ素を様々な化学形に変化させる細菌がいることは注目値する。何のためにこのような作用を持っているのか? エネルギー代謝や細

菌の生理作用に何らかの関係があるのか？ また、ヨウ素の地球化学的循環を理解する上でも、微生物の活動が重要な意味をもっていると考えられる。

生物の進化の過程でヨウ素と生物がどのような関わりをもってきたのか、また、生物が甲状腺をどのように獲得してきたのか…、などは興味深い問題である。それは、過去の地球環境とも大きく関係しているであろう。

5 おわりに

ここではヨウ素に注目し、その地球規模での動き、環境における挙動、生物との関わりについて筆者らの研究を中心に紹介した。紙面の関係で、植物への移行や食品中のヨウ素については省いた。ご興味がある方は関連文献を参照願いたい。図6にヨウ素のグローバルな挙動についてまとめる。この図からもヨウ素が「地球」「環境」「生物」のそれぞれの系で繋がりをもち様々な動きをしていることが分かる。また、ヨウ素という1つの元素を通してその環境での動きを追うだけでも、自然界における様々なプロセスが見えてくる。

ヨウ素に関する研究は未解決な問題も多く奥も深い。今後、様々な分野における横断的な研究がますます重要になってくると考える。

参考文献

1) Muramatsu, Y. and Wedepohl, K.H. : *Chemical Geology*, **147**, 201-216 (1998)

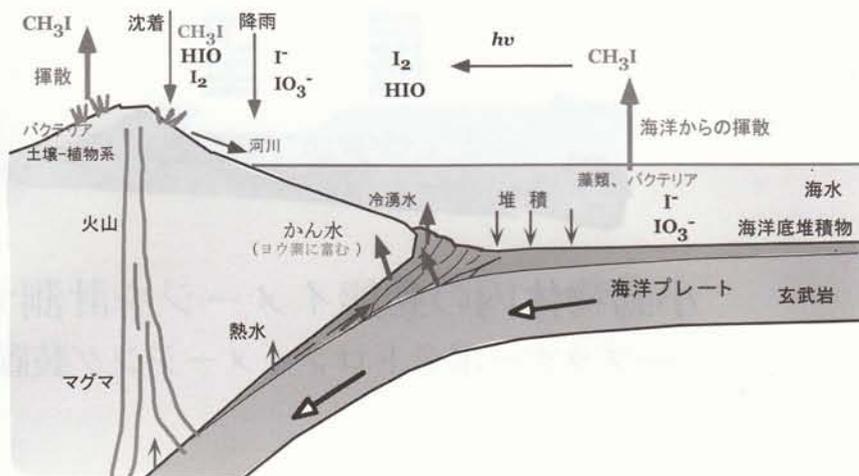


図6 地球におけるヨウ素のサイクル

2) Muramatsu, Y., Fehn, U. and Yoshida, S. : *Earth and Planetary Science Letters*, **192**, 583-593 (2001)

3) Muramatsu, Y. and Ohmomo, Y. : *The Science of the Total Environment*, **48**, 33-43 (1986)

4) Muramatsu, Y. and Yoshida, S. : *J. Radioanal. Nuclear Chemistry*, **197**, 149-159 (1995)

5) Muramatsu, Y., Uchida, S., Sriyotha, P. and Sriyotha, K. : *Water, Air and Soil Pollution*, **49**, 125-138 (1990)

6) Yoshida, S., Muramatsu, Y. and Uchida, S. : *Water, Air and Soil Pollution*, **63**, 321-329 (1992)

7) Muramatsu, Y., Yoshida, S., Uchida, S. and Hasebe, A. : *Water, Air and Soil Pollution*, **86**, 359-371 (1996)

8) Muramatsu, Y. and Yoshida, S. : *Atmospheric Environment*, **29**, 21-25 (1995)

9) Amachi, S., Kasahara, M., Hanada, S., Kamagata, Y., Shinoyama, H., Fujii, T. and Muramatsu, Y. : *Environmental Science and Technology*, **37**, 3885-3890 (2003)

10) Amachi, S., Kasahara, M., Fujii, T. and Muramatsu, Y. : *Proceedings of International Conference on Radioactivity in the Environment*, 471-474 (2002)

11) Amachi, S., Kamagata, Y., Kanagawa, T. and Muramatsu, Y. : *Applied and Environmental microbiology*, **67**, 2718-2722 (2001)

(学習院大学理学部化学科)