

第1回「生物と環境におけるヨウ素」ワークショップ

開催日： 2003年4月11日（金曜日）

10:00～17:50

開催場所： 放射線医学総合研究所 重粒子治療推進棟2階・大会議室

主催： 放射線医学総合研究所・放射線安全研究センター

千葉大学・共同研究推進センター

ヨウ素利用研究会（FIU）

第1回「生物と環境におけるヨウ素」ワークショップ

はじめに

ヨウ素は、私たちの日常生活や生命の維持に密接な関わりを持つ重要な元素ですが、その生体内における機能や、環境中での挙動の多くは謎に包まれたままです。また、千葉県の下から大量のヨウ素が産出されておりますが、その起源については不明な点が多くあります。一方、放射性ヨウ素は原子力の利用に伴い放出される可能性があり、その生物影響や環境挙動を評価することが必要となっております。

例えば、「海藻はなぜヨウ素を蓄積するのか?」「甲状腺ホルモンの起源はなにか?」「植物や微生物はヨウ素とどのように関わっているのか?」「ヨウ素は環境中をどのように循環しているのか?」「千葉県の鹹水(かんすい)にはなぜヨウ素が濃縮しているのか?」「チェルノブイリ事故で小児の甲状腺ガンが増えたのはなぜか?」といった基本的な問題に対する答えはいまだ十分に示されてはいません。

このような背景のもと私たちは、平成14年に「生物圏におけるヨウ素の働きとその循環機構」に関する小さなワーキンググループをヨウ素利用研究会(FIU)の中に作りました。今回はそれを母体とし、「生物とヨウ素」「環境とヨウ素」をキーワードに幅広い分野で研究を行っている研究者に呼びかけ、第1回目のワークショップを計画しました。お陰様で、20の興味深い演題が集まりました。題名を並べてみますと、「生物と環境」といっても幅広い分野にまたがっていることに改めて驚かされます。しかし、その根底に流れるものの中に共通点が多く見られます。

日本は世界のヨウ素の約4割を産出しており、ヨウ素に関する基礎的な研究を更に進め世界に貢献する必要があると思います。工業的な利用や物理・化学的な研究は勿論大切ですが、生物学や環境科学の基礎的な研究を推進することの意義も大きいと考えます。今回のワークショップがこの分野における研究交流の促進と新しい研究の発展に繋がれば幸いです。

最後に、本ワークショップを行うに当たってご理解とご協力を下さった方々にお礼を申し上げます。

2003年4月11日

村松 康行 (放医研 比較環境影響研究グループ)
天知 誠吾 (千葉大学 園芸学部)

第1回「生物と環境におけるヨウ素」ワークショップ

プログラム

ワークショップ開催に当たって

10:00～10:10 村松康行（放医研）
小倉克之（ヨウ素利用研究会会長；千葉大学）

Session-1：ヨウ素の生物への濃縮と影響 座長：小倉克之（千葉大学）

10:10～10:25 岩本浩二（筑波大学 生物科学系）
「微量元素ヨウ素の微細藻類に与える生理作用」

10:25～10:40 中村達夫（横浜国大 環境情報研究院）
「海藻のヨウ素蓄積に関わる遺伝子の探索と応用」

10:40～10:55 石井紀明（放医研 那珂湊支所）
「海洋生物におけるヨウ素の濃縮と in-vivo 化学種分析」

10:55～11:10 三島佑和子、天知誠吾（千葉大 園芸学部）
「ヨウ素濃縮細菌の探索」

11:10～11:25 北河恵美子¹、赤間邦子²、岩橋均¹（¹産総研 生物機能工学研究部門、²千葉大 理学部）
「DNA マイクロアレイを用いたヨウ素の影響評価」

Session-2：ガス状ヨウ素の発生と分布 座長：藤井貴明（千葉大学） / 大桃洋一郎（環境技研）

11:25～12:00 横内陽子（国立環境研 化学環境研究領域）
< 特別講演 > 「自然起源ハロゲン化合物の分布と発生源について」

12:00～12:15 伊勢田雅子¹、松本和彦²、横内陽子³、橋本伸哉¹（¹静岡県立大、²JAMSTEC、³国立環境研）
「太平洋赤道域におけるハロカーボンの分布と植物プランクトン種組成との関係」

12:15～13:15 昼食

13:15～13:30 伊藤伸哉（富山県立大 生物工学研究センター）
「海洋生物由来ハロゲン化合物の生合成メカニズムとその生理作用」

13:30～13:45 天知誠吾（千葉大 園芸学部）
「環境中に広く分布するヨウ素揮発細菌」

13:45～14:00 秋山友香子、天知誠吾（千葉大 園芸学部）
「かん水より単離されたヨウ素酸化細菌」

Session- 3 : 土壌 植物系におけるヨウ素の挙動 座長：内田滋夫（放医研）

14:00～14:15 吉田聡、村松康行（放医研 比較環境影響研究グループ）
「土壌へのヨウ素の濃縮とその機構」

14:15～14:30 結田康一、木方展治、藤原英司（農環技研 放射性同位体分析研究室）
「ヨウ素の土層・地層 土壌水・地下水系における分布と挙動」

14:30～14:45 坂内忠明、村松康行（放医研 比較環境影響研究グループ）
「土壌から農作物へのヨウ素の移行」

14:45～15:00 関本均（宇都宮大 農学部）
「ヨウ素含有肥料の作物へのヨウ素富化効果と問題点」

Session- 4 : 放射性ヨウ素に関連する話題 座長：高橋千太郎（放医研）

15:00～15:15 植頭康裕、渡辺均、武石稔、篠原邦彦（サイクル機構 東海）
「再処理施設周辺のヨウ素-129 モニタリング」

15:15～15:30 鈴木崇史（原研 環境科学研究部・海洋環境グループ）
「ヨウ素-129 測定に向けて-原研むつの取り組み」

15:30～15:45 休憩

15:45～16:20 神谷研二（広島大 原爆放射線医科学研究所）
<特別講演> 「放射性ヨウ素による甲状腺癌の誘発：低ヨウ素摂取量との関連」

16:20～16:35 白石久二雄（放医研 防御体系構築グループ）
「食事中安定ヨウ素の含有量と放射線防護」

Session- 5 : ヨウ素のグローバルな挙動 座長：佐久間昭（関東天然瓦斯）

16:35～16:55 村松康行（放医研 比較環境影響研究グループ）
「ヨウ素の循環：マントルから甲状腺まで」

16:55～17:15 金子信行（産総研 地圏資源環境研究部門）
「水溶性ヨウ素 - 天然ガス鉱床の成因と問題点」

総合討論

17:15～17:50 司会：天知誠吾（千葉大学）

17:50 閉会
その後、懇親会（会費制）

なお、プログラムは以下の URL にも載せてあります。

放医研：<http://www.nirs.go.jp/newinfo/gyouji/gyouji28.htm>

ヨウ素利用研究会：<http://www.isechem.co.jp/iodine/workshop1.htm>

微量元素ヨウ素の微細藻類に与える生理作用

Function of iodine in marine phytoplankton

(¹筑波大学生物科学系, ²筑波大学化学系)

岩本浩二¹, 石原麗子¹, 二木香与¹, 小幡年弘¹, 新家弘也¹, 関 李紀², 白岩善博¹

背景および目的:

ヨウ素は動物の生体必須元素の一つとして健康と生命の維持に必要な不可欠な元素であり, 現在まで, その生理作用は一元的に甲状腺ホルモンとしての作用に帰されていることが知られている. そのためヨウ素の生理作用に関する研究はほぼ高等動物に限られており, 甲状腺を持たない生物, 特に植物を用いた研究はわずかである. ところが近年, 海産下等動物のヨウ素の利用やヨウ素の海洋からの揮発および海底への沈降に微細藻類が深く関与することが示唆されるに従い, ヨウ素と微細藻類に関わる知見が求められるようになってきた. そこで本研究では, 高濃度および低濃度ヨウ素環境における微細藻類の増殖応答を明らかにし, その生理学的知見を得ることを目的とした.

実験方法:

1) ヨウ素の微細藻類の増殖における生理作用

緑藻3種, ラフィド藻1種, 珪藻3種, ハプト藻3種を通常培地(0.4 μM KI 含有)および通常培地に1 mM KI または KIO₃ を添加した培地で培養し, 細胞増殖を比較した. また円石藻 *Emiliania huxleyi* のヨウ素非含有培地における増殖速度も測定した.

2) 細胞内ヨウ素濃度の定量およびヨウ素含有タンパク質の検出

細胞によるヨウ素摂取・蓄積は放射化分析法および¹²⁵I-KI を用いて測定した. また, ¹²⁵I-KI 添加下で培養した細胞を SDS-PAGE により分析することでヨウ素含有タンパク質を検出した.

結果および考察:

ハプト植物門に属する円石藻 *Emiliania huxleyi* および *Gephyrocapsa oceanica* では1 mM KIO₃ 添加により最終細胞密度が約20%上昇した. また, その効果はKI 添加条件下では確認されなかった. 一方, 珪藻 *Chaetoceros sociale* ではKIO₃, 緑藻 *Chlorella kessleri* ではKI 添加により増殖が阻害され, その他の微細藻ではヨウ素添加による影響は認められなかった. これらの結果から高濃度ヨウ素の微細藻増殖に与える効果には「促進」, 「阻害」および「影響なし」の3種類があり, さらにその効果はヨウ素のイオン形態に依存することが明らかとなった. そこで, ヨウ素添加による増殖促進効果の原因を明らかにするために, 高濃度ヨウ素添加下で培養した *Emiliania* 細胞のヨウ素濃度を放射化分析により測定した. その結果, 1 mM KIO₃ 添加条件下で培養された細胞は1 mM KI のそれに比べ約4倍のヨウ素(530 μM)を蓄積することが明らかとなり, 円石藻の増殖促進効果は細胞内に高濃度のヨウ素蓄積によりもたらされる可能性が示された.

一方, *Emiliania* をヨウ素非含有培地で培養したところ, 第二継代培養において増殖が完全に抑制された. この結果は, ヨウ素は本藻の必須微量元素であることを示しており, さらに, 本藻において42 kD のタンパク質に特異的にヨウ素が取り込まれていることが確認された. 本タンパク質は *Emiliania* のヨウ素要求性および細胞増殖活性化に深く関与しているものと考えられる.

海藻のヨウ素蓄積に関わる遺伝子の探索と応用

Screening and application of macroalgal genes involved in iodide accumulation

(横浜国大) 中村 達夫

背景および目的：

海藻がヨウ素を多く含むことはよく知られている。なかでも、コンブ属 (*Laminaria* 属) 植物は、海水のヨウ素 (約 60 ng/g) を約 3 万倍にも細胞内に濃縮し、約 9 mg/g 乾物重ものヨウ素を蓄積するため、自然界で最もヨウ素を蓄積する生物の一つと考えられている¹⁾。しかし、ヨウ素蓄積機構やその生物学的意義についての分子レベルでの知見はほとんどない。本研究では、コンブ属植物のヨウ素蓄積の分子機構に関する知見を得るとともに、コンブ属植物に対する分子生物学的な研究手法の確立を試みる。さらに、得られた知見を以下の二点の応用研究に生かす。

1. 高ヨウ素含量作物の開発：ヒトのヨウ素欠乏は、予防可能な精神発達遅滞や脳障害を引き起こす最も大きな原因であり、途上国を中心に約 7.4 億人に影響を与えている。これを防ぐためのヨウ素添加食塩が世界的に普及した現在も、一部の地域ではさまざまな事情からその供給が困難な状況にあり²⁾、多様な方法でのヨウ素供給が望まれている。その一つとして、遺伝子組換え技術による高ヨウ素含量作物の開発を試みる。これらは、一度、各地域に広まれば安価に、かつ持続的にヨウ素を供給すると考えられる。
2. ガン遺伝子治療法への応用：ヨウ素の細胞内への取込みや蓄積に関わる遺伝子を、ガン組織特異的に発現させ、投与した放射性ヨウ素 (^{131}I) をガン細胞に蓄積させることにより、ガン細胞を死滅させるという遺伝子治療法が研究されている³⁾。コンブ属植物が持つ、高度のヨウ素蓄積能に関する知見が、この技術の効率化に役立つ可能性がある。

研究計画：

現在、以下の二点を中心に取り組んでいる。

1. ヨウ素蓄積を付与する遺伝子の単離：マコンブより抽出したメッセンジャーRNA を用いて、マコンブ遺伝子を酵母で発現させ、ヨウ素を蓄積する酵母を探索する。得られた酵母は、ヨウ素蓄積を引き起こすマコンブ遺伝子を保持していることになる。これらの遺伝子の DNA 配列を決定し、さらなる機能解析を行なう。
2. マコンブへの遺伝子導入法の検討：ある遺伝子の生体内での役割を解明するためには、遺伝子導入法は必須の技術である。そこで、マコンブの遺伝子導入法の検討を行なう。導入効率や発現効率の解析には、発光タンパク質などを利用し、非破壊的に遺伝子発現をモニターする。この技術を用いて、ヨウ素蓄積に関わると予想される遺伝子の発現を制御することが可能になれば、ヨウ素蓄積機構について直接的な証拠を得ることができる。

参考: 1) Hou, X. et al. *Sci Total Environ* 204, 215-221 (1997); 2) Zhu, Y. G. et al. *Environ Int* 29, 33-37 (2003); 3) Riedel, C. et al. *Trends Biochem Sci* 26, 490-496 (2001).

海洋生物におけるヨウ素の濃縮と*in vivo*化学種分析

High accumulation of iodine in marine organisms and *in vivo* speciation of iodine

(放医研・放射線安全研究センター)

石井紀明

背景および目的：

脊椎動物中のヨウ素は主に甲状腺から分泌されるチロキシンやその誘導体に含まれて物質代謝や成長・分化の促進などで生命活動や健康維持に寄与している。しかし、海洋生物におけるヨウ素の生理学的役割については不明な点が多い。今回は、生体におけるヨウ素の生理学的意義を解明するための一環として海洋生物によるヨウ素の高濃縮現象とヨウ素の*in vivo* 化学種分析の重要性について説明する。

実験方法：

試料の採取：日本沿岸に生息している77種の海洋生物を採取した。採取後直ちに凍結乾燥し前処理を行うまで冷蔵庫内で保存した。*In vivo* 分析の場合は生きた状態で測定する必要があるため測定の数日前に採取し、海水入り試料瓶で保存・運搬を行った。

元素分析：ヨウ素濃度の定量は放射化分析で行った。ヨウ素濃度が高い試料については化学分離を行わないで直接 I - 128 の 442 . 9 keV を測定したが、ヨウ素濃度が低い試料では Na-24 などの妨害を除くため溶媒抽出などの化学分離操作を行った。

分布分析：試料を樹脂包埋・研磨したあと EPMA でハロゲン元素の分布を観察した。

化学種分析：HPLC、LC/MS/MS、FT-IR、アミノ酸分析、X線吸収微細構造解析法(XAFS)。特にヨウ素の化学種分析ではマコンブを生きたままの状態、高エネルギー・加速器研究機構のフォトンファクトリや高輝度光科学研究センターの S Pring - 8 の XAFS 専用ラインで測定し、得られたデータをフーリエ変換・カーブフィッティングで解析して結合している元素の種類、原子間距離、結合原子数などを明らかにした。

結果および考察

海洋生物におけるヨウ素濃縮生物としてはコンブ類が一般に知られているが、軟体動物でスイショウガイ科に属すマガキガイ、ラクダガイや、環形動物のゴカイ科に属すアオゴカイ、ジャムシなどでは数千から数万 ppm という高濃度でヨウ素を濃縮していた。ヨウ素濃縮生物中のヨウ素の化学形を上記の種々の化学種分析方法を用いて解析した。その結果、マガキガイのフタ中のヨウ素はタンパク質と結合している可能性が示唆されたが、結合相手のアミノ酸およびアミノ酸配列までは明らかに出来なかった。マコンブのヨウ素は生きた状態では大部分がイオンとして存在しており、その中で I⁻ が最も高い割合を占めていることが分かったが、化学種ごとの存在割合は次の研究課題とする。

ヨウ素蓄積細菌の探索

Isolation of iodine-accumulating bacteria from the environment

三島佑和子 天知誠吾 (千葉大・園芸)

背景及び目的：

生物によるヨウ素の取り込み・蓄積機構としては、これまでに海洋の藻類と高等動物の甲状腺で知られている。藻類では、細胞膜を通過できないヨウ化物イオンを酸化酵素であるハロパーオキシダーゼによって分子状ヨウ素（または亜ヨウ素酸）に変換して細胞内に取り込んでいる。これに対し、甲状腺濾胞細胞の細胞膜にはヨウ素輸送タンパク質が存在し、ナトリウム濃度勾配に依存したヨウ化物イオンの共輸送が行われる。しかしながら、これまで微生物によるヨウ素の蓄積に関する知見は皆無である。上記の生物よりも起源の古い微生物において、ヨウ素がどのように取り込まれ蓄積されていくのかを解明することは、ヨウ素と生物の関わりや進化を論じる上で興味深い。

一方、ヨウ素は土壌に吸着しやすいことが知られている。いくつかの研究から、ヨウ素の土壌への吸着には微生物が関与していることが示唆されており、微生物がヨウ素を直接細胞内に取り込んで蓄積している可能性もある。放射性ヨウ素の土壌環境における挙動を予測する上で、このような微生物のメカニズムを解明することは重要と考えられる。そこで本研究では、ヨウ素を蓄積する微生物を土壌、海洋、および高ヨウ素環境であるかん水などから探索し、最終的にその蓄積メカニズムを解明することを目的としている。

実験方法：

1) ヨウ素蓄積細菌のスクリーニング

環境サンプルからランダムに分離した細菌菌株のコロニーを、放射性ヨウ素同位体 ^{125}I 及び安定ヨウ素 KI (0.1 μM) を添加した固体平板培地上に爪楊枝で植菌した。出現したコロニーをメンブランに付着させた後、イメージアナライザーにて放射活性を測定した。

2) 菌体画分の放射活性の測定

^{125}I と KI (0.1 μM) を添加した液体培地で細菌菌株を培養し、経時的にサンプリングを行った。そのサンプルを、1.5 mL 容プラスチックチューブにあらかじめ分注しておいたシリコンオイルの上に重層し、遠心分離した。遠心後、チューブの底面に沈殿した菌体ペレット、及び培養上清の放射活性を NaI シンチレーションカウンターで測定し、菌体画分へのヨウ素の濃縮度を算出した。

結果及び考察：

土壌細菌 34 株、海洋細菌 59 株、かん水由来細菌 75 株についてスクリーニングをおこなった。その結果、バックグラウンド値に対して 10 倍以上の強い放射活性を示す菌株の数は、それぞれ 1 株、8 株、8 株となり、土壌に比べ海洋やかん水で相対的に高い割合となった。液体培養により菌体画分にどの程度放射活性が存在するのか検討したところ、海洋底泥から分離された C-12 株、U-5 株において、培養上清の約 10,000 倍（体積当たり）のヨウ素の濃縮が見られた。また放射活性から算出すると、これらの菌では培養液中の総ヨウ素の約 80% を菌体に濃縮していたが、安定ヨウ素濃度を上昇させるとその割合は徐々に減少した。16S rDNA 塩基配列を解析した結果、C-12 株、U-5 株はいずれも *Flexibacter aggregans* と近縁な細菌であった。今後、静止菌体を用いたトランスポート実験により、このヨウ素の濃縮が菌体表面への単純な吸着なのか、細胞内への取り込みに由来するのかを明らかにしていく予定である。

DNA マイクロアレイを用いたヨウ素の影響評価

Evaluation of iodine effects using yeast DNA microarray

(¹産総研・ヒューマンストレスシグナル研究センター ストレス応答研究チーム、
²千葉大)

北河恵美子¹、赤間邦子²、岩橋均^{1,2}

背景および目的：

ヨウ素が広範囲の抗菌スペクトルを有する事については古くから知られている。しかしながら、ヨウ素が細胞に与える影響、特に遺伝子の発現に關与する効果についてはあまり知られていない。一方、近年急速にその利用が普及している DNA マイクロアレイ技術では、数千から数万の遺伝子をガラス基盤上に配列させたアレイと cDNA とのハイブリダイゼーションによって遺伝子発現プロファイルを得ることが出来る技術である。酵母 DNA マイクロアレイには酵母の全遺伝子に相当する約 6000 種類のプローブが 1 枚のスライドガラス上に載っている。ヨウ素が生物の遺伝子発現に及ぼす影響を、酵母 DNA マイクロアレイを用いて解析した。

実験方法：

酵母 *Saccharomyces cerevisiae* S288C(SUC2 mal mel gal2 CUP1)を 25 で OD₆₆₀ 1 となるまで培養し、各ヨウ素処理を行った。ホットフェノールを用いて抽出した totalRNA から oligotex-dT30 (Takara)を使用して mRNA を精製し、それぞれの mRNA からオリゴdT プライマーを用いて逆転写反応を行い、ヨウ素処理サンプルは Cy5 で、非処理サンプルは Cy3 で蛍光標識した cDNA を合成した。これらの cDNA 溶液を酵母 DNA マイクロアレイ (DNA チップ研究所)に 65 で 48 時間以上ハイブリダイゼーションした。蛍光の読み取り及び画像解析はそれぞれ ScanArray(GSI Luminonics)、GenePix (Inter Medical)を使用し、この結果を GeneSpring (Silicon Genetics)で解析した。

結果および考察：

OD₆₆₀ 1 の酵母培養液に I₂ 溶液を 0mM、0.5mM、0.75mM、1mM となるように添加して生菌数を調べると、ヨウ素添加直後の生菌数は、用量依存的に減少していたが、いずれの濃度においても 2 時間後には添加直後の生菌数より増加していた。各濃度処理 2 時間後の遺伝子発現の変動は用量依存的に活発になっていた。

また、投与量を 1mM に固定して 0.5、1、1.5、2 時間の処理での遺伝子発現状況を調べたところ、0.5 時間後の遺伝子発現が最も活発でありそれ以降の 1、1.5、2 時間後の遺伝子発現応答は 0.5 時間後に比べて収束していた。

その全遺伝子の発現パターンを基に他の化学物質添加の際の遺伝子発現挙動を比較したところ、いずれの濃度条件においても非常に類似した反応が引き起こされていると判断された。経時的な遺伝子発現挙動についても、同様に全遺伝子の発現パターンをクラスター解析してみた。その結果、0.5 時間後の応答は他の酸化剤の投与の際に観察される応答と類似しており、ヨウ素が強い酸化作用を示している事が示された。0.5、1、1.5、2 時間後の応答は処理時間に関わらずお互いに類似しており、界面活性剤の様な膜に影響を与える化合物の添加で見られる応答に類似していた。

自然起源ハロゲン化合物の分布と発生源について

Natural halogenated compounds in the atmosphere: Distribution and sources

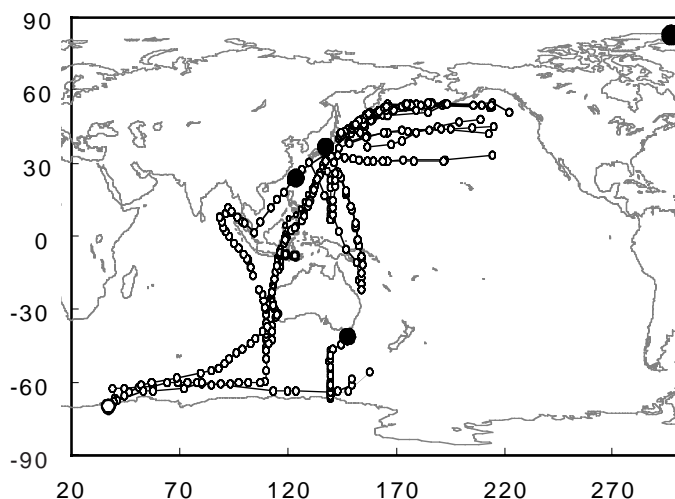
(国立環境研究所 化学環境研究領域)


横内陽子

自然界では生物の関与するメチル化作用によって、多くの元素が揮発性のガスに変えられています。これらのガスは、大気中に放出されると大気圏のさまざまな化学過程に関与するとともに地球規模の元素循環に一役買うこととなります。人体の健康に必須であるヨウ素の場合も、海洋から大量に放出されるヨウ化メチルが陸地への重要な運搬役であると考えられています。しかし、その具体的な発生源となると、この物質が大気中で初めて検出されてから 30 年以上経った現在でも余りよく分かっていないのです。同じような状況が他の自然起源ハロゲン化合物（塩化メチル、臭化メチル等）にも見られます。

そこで我々は、これらのハロゲン化合物の発生源に対して大気観測の側から迫っていくことにしました。大気中濃度の緯度分布や季節変動を調べることでより可能な発生源を推測しようというアプローチです。このため、多くの共同研究者の協力の下に、船舶を利用して広範な地域から大気試料を集めました。北極域（アラート）や亜熱帯域（波照間島）では、定期的な大気採取を行いました(図参照)。更に発生源を絞り込むため、海水や植物からの放出ガスの調査も行いました。

講演では、これらの観測結果と新たに特定された発生源の持つ意味を紹介します。



ハロゲン化合物測定のための主なサンプリング地点
(では月2回の定期観測を実施)

参考文献

- 1) Y. Yokouchi et al., A strong source of methyl chloride to the atmosphere from tropical coastal land, *Nature*, **403**, 295-298 (2000).
- 2) Y. Yokouchi et al., Atmospheric methyl iodide: High correlation with surface seawater temperature and its implications on the sea-to-air flux, *J. Geophys. Res.*, **106**, 12661-12668 (2001).
- 3) Y. Yokouchi et al., Strong emission of methyl chloride from tropical plants, *Nature*, **416**, 163-165 (2002).

太平洋赤道域におけるハロカーボンの分布と植物プランクトン種組成との関係

Relationship between distribution of halocarbon and species composition of phytoplankton in the equatorial Pacific

(¹静岡県立大学、²JAMSTEC、³国立環境研究所)

○伊勢田 雅子¹、松本 和彦²、横内 陽子³、橋本 伸哉¹

【はじめに】

モノハロメタンに含まれる塩素、臭素やヨウ素は効果的なオゾン層破壊物質であり、地球全体の気象に影響を及ぼしている。そのため、人為起源のフロンガスは、モントリオール議定書により規制が進んでいる。一方、自然界におけるこれらの揮発性有機ハロゲン化合物の最も主要な起源のひとつは海洋であり、そこでの発生源としてこれまでに大型藻類が知られている。また近年、沿岸域から外洋に広く生息する植物プランクトンもこれらのハロカーボンを生成することが判ってきた。しかし、海洋におけるこれらハロカーボンの起源に関する知見は、まだ充分ではない。生物起源のハロカーボンの生成量が地球全体で約 5%増加すると、人工フロン全廃の効果が打ち消され、さらにオゾン層破壊が進む可能性が示されている。そのため、自然界でのハロカーボンの起源に関して知見を得ることは、将来の地球環境の予測に必要な不可欠である。

本研究では、これまでほとんどデータが得られていない太平洋赤道域でのハロカーボンの分布・動態に着目し、その東西分布と大気中ハロカーボン濃度を比較した。また、ハロカーボンと植物プランクトンとを比較し、生成に寄与する植物プランクトンの推定を行うことを目的とした。

【実験】

2002年1月から2月に行われた海洋地球研究船「みらい」の航海で、太平洋赤道域の東経145度から西経160度間の12地点で調査を行った。ニスキン採水器を用い各層採水(10-200m)を、バケツ採水によって表層採水を行った。試水は気泡ができないようにセプトム付きの40ml褐色ガラス瓶に採取し、生物活動によるハロカーボンの濃度変化を抑えるために塩化第二水銀溶液(最終濃度約180ppm)を添加後、4℃で測定まで保存した。測定は大学実験室にて、パージアンドトラップ-ガスクロマトグラフ質量分析装置(Agilent 5973)を用いて行った。また、同時にステンレスキャニスターを用いて大気試料(10地点)も採取し、大気中のハロカーボンの測定を国立環境研究所で行った。

【結果と考察】

本海域は西側の貧栄養の暖水域と東側の富栄養の湧昇域とに分けられ、植物プランクトン群集分布も東西の海域により異なる。ハロカーボンの分布を東西で比較すると、植物プランクトン由来である CH_2Br_2 ・ CHBr_2Cl ・ CHBrCl_2 の濃度は東側湧昇域(クロロフィル濃度は比較的高い)で高い傾向が見られた(3-5pM)。また、ハロカーボンは植物プランクトンの分布する表層から100m付近に分布していた。

大気中のハロカーボンの東西分布から、 CHBr_3 ・ CHBr_2Cl ・ CHBrCl_2 等の濃度は東側で高く(0.5-2.5pptv)、海水表層中と大気中のハロカーボン濃度が関係することが示された。一方、大気中の C_2Cl_4 (人為起源化合物)は西側で高濃度となる傾向が見られ、西側の大気試料は陸からの影響を受けていることが示された。大気中の CH_3Cl ・ CH_3Br の分布が東側から西側に徐々に高濃度となる結果から、これらの化合物が陸域にも起源を持つことが示唆された。

植物プランクトン(97種)とハロカーボン(15種)の測定結果に対し重回帰分析を行ったところ、ハロカーボンと植物プランクトンとの間に有意な関係が見られた。ハプト藻綱 *Discosphaera* sp.がこの海域の CH_3Br の生成に寄与する可能性が示唆された。

討した⁵⁻⁶⁾。現在、同酵素のバイオプロセスへの応用について検討している。上記以外にも、新規なハロゲン化酵素を発見し、これらの解析を行っている。

参考文献

1. 伊藤伸哉「生物におけるハロゲン化酵素の多様性とその働き」*蛋白質・核酸・酵素* (1996) Vol. **41**, No.3, 256-266.
2. N. Itoh, Volatile halogenated compounds from marine algae: their formation mechanisms and geochemical aspects, *Recent Res. Devel. in Phytochem.*, (1997) **1**, 309-327.
3. N. Ohsawa, Y. Ogata, N. Okada and N. Itoh, Physiological function of bromoperoxidase in the red marine alga, *Corallina pilulifera*: production of bromoform as an allelochemical and the simultaneous elimination of hydrogen peroxidase, *Phytochemistry*, (2001) **58**, 683-692.
4. N. Ohsawa, M. Tsujita, S. Morikawa and N. Itoh, Purification and characterization of a monohalomethane-producing enzyme S-adenosyl-L-methionine: halide ion methyltransferase from a marine microalga, *Pavlova pinguis*, *Biosci. Biotechnol. Biochem.*, (2001) **65**, 2397-2404.
5. N. Itoh, T. Kawanami, J. Q. Liu, T. Dairi, M. Miyakoshi, C. Nitta and Y. Kimoto, Cloning and biochemical characterization of Co^{2+} -activated bromoperoxidase-esterase (perhydrolase) from *Pseudomonas putida* IF-3 strain, *Biochim. Biophys. Acta*, (2001) **1545**, 53-66.
6. T. Kawanami, M. Miyakoshi, T. Dairi and N. Itoh, Reaction mechanism of the Co^{2+} -activated bromoperoxidase-esterase from *Pseudomonas putida* IF-3, *Arch. Biochem. Biophys.*, (2002) **398**, 94-100.

環境中に広く分布するヨウ素揮発細菌

Widespread occurrence of iodine-volatilizing bacteria in the environment

天知 誠吾 (千葉大・園芸)

背景および目的:

陸圏や海洋に存在するヨウ素は、何らかの機構により有機ヨウ素として大気中へ揮発し、ヨウ素の循環に貢献している。ヨウ素の揮発には生物反応が関与しており、これまでに海洋の藻類、陸圏の高等植物・カビなどが報告されてきた。しかしながら、これら生物だけでは全地球的規模でのヨウ素の揮発を説明することは難しいと考えられる。そこで我々は、陸圏や海洋において無視できないバイオマス量を誇る細菌類（バクテリア）の関与を考え研究をおこなってきた。ヨウ素の揮発は大気圏でのオゾン破壊に関与しているだけでなく、核施設などから微量放出される長寿命放射性ヨウ素 ^{129}I の環境挙動を考える上でも重要である。

結果および考察:

土壌・海水などからランダムに分離した 100 株以上の細菌をヨウ化物イオンとともに培養したところ、そのおよそ 30% にヨウ素の揮発能が見いだされた。GC-ECD、GC-MS 分析により、揮発したヨウ素の化学型は主としてヨウ化メチル (CH_3I) であることが明らかになった。ヨウ素の揮発能は好気的な環境に生育する細菌には広く分布していたが、嫌気細菌からは見いだされなかった。16S rDNA 塩基配列に基づく系統解析の結果、ヨウ素揮発細菌はある特殊なグループの細菌に偏っているわけではなく、系統的に幅広い細菌に普遍的に分布していることがわかった。代表菌株 *Rhizobium* sp. MRC19 株の CH_3I 生産は、細胞内酵素であるメチルトランスフェラーゼによって触媒されており、細胞内におけるメチル基のドナーは S-アデノシルメチオニン (SAM) と考えられた。

海洋からの CH_3I の放出におよぼす細菌類の貢献度を評価するため、静止菌体実験により 10 種類の海洋細菌の平均 CH_3I 生産速度を測定したところ、 $2.5 \text{ pg/day}/10^{10} \text{ cells}$ となった。この値と、表層海水における原核細胞数の概算値から、海洋細菌による CH_3I の年間総生産量は $3.3 \times 10^9 \text{ g}$ と概算された。これは、これまでに報告された巨大藻類の生産量に比べて 1 桁程度大きく、また植物プランクトンの生産量にも匹敵するものであった。しかしながら、細菌も含めたこれら生物の CH_3I 生産量は、地球規模での CH_3I の年間総生産量の 1% 程度である。このことは、 CH_3I の主要な生成源が未だ謎に包まれたままであることを意味している。

一方、陸圏環境における細菌類の貢献度を評価するため、GC-ECD 分析および放射性ヨウ素 ^{125}I を用いたトレーサ実験を行った。土壌をヨウ化物イオンとともに培養したところ、揮発するヨウ素の化学型は主として CH_3I であることがわかった。また嫌気的条件下では CH_3I の生成は見られなかった。各種土壌からのヨウ素の揮発は、土壌を滅菌することで完全に阻害された。また、土壌に微生物の栄養源である酵母エキスを添加すると揮発量は顕著に増大した。さらに、原核生物の特異的阻害剤の添加によってヨウ素の揮発は著しく阻害されたが、真核生物の特異的阻害剤では大きな変化は見られなかった。以上の結果から、土壌からのヨウ素の揮発は微生物、特に好気的な細菌類が重要な役割を演じていると考えられた。

かん水より単離されたヨウ素酸化細菌

Iodide oxidizing bacteria isolated from iodine-rich brine water

秋山夕香子、天知誠吾（千葉大・園芸）

背景および目的：

ヨウ素は環境中で-1価から+5価までさまざまな化学形態をとっており、これらは種々の酸化還元反応を受けることで地球規模でのヨウ素サイクルを形成している。ヨウ素の酸化還元反応には微生物も関与していると考えられ、例えばある種の硝酸還元細菌や硫酸還元細菌にはヨウ素酸イオン (IO_3^-) をヨウ化物イオン (I^-) に還元する能力が存在する。しかしながら、その他の酸化還元反応、特にヨウ素の酸化反応については不明な点が多いのが現状である。そこで本研究では、ヨウ化物イオンを分子状ヨウ素 (I_2 または I_3^-) へ酸化する細菌（ヨウ素酸化細菌）を環境中より分離し、その分布や特質を明らかにすることを目的とした。

実験方法：

ヨウ素酸化細菌の単離には、ヨウ化物イオンとデンプンを含む Marine Agar 平板培地（Difco）を用いた。土壌、海水、海底土、海草、かん水などの環境サンプルを適当に希釈した後、平板培地の表面に塗布した。培地表面にヨウ素酸化細菌が生育すると、ヨウ素デンプン反応により培地が紫色に呈色すると考えられた。単離された菌株については、16S rDNA 塩基配列を決定し、Clustal W にて系統解析をおこなった。

結果および考察：

土壌、海水、海底土、海草サンプルなどからはヨウ素酸化細菌を分離することはできなかった。これに対し、日本各地（千葉県、新潟県、宮崎県、秋田県）の天然ガスかん水からはヨウ素酸化細菌が高い頻度で分離された。このような細菌はニュージーランドのガスかん水からも分離できたことから、ヨウ素酸化細菌はヨウ素濃度の高いかん水環境に広く分布していることが示唆された。系統解析の結果、ヨウ素酸化細菌は大きく2つのグループに分かれることがわかった。1つは南極の塩湖 Ekho Lake から分離された *Roseovarius tolerans* と近縁なグループであったが、もう1つのグループはこれまでに報告のない、新規な細菌群であった。

また、海水にかん水と同程度のヨウ化物イオン（1 mM）を添加して2～3ヶ月培養すると、ヨウ素酸化細菌が分離されてくることがわかった。この現象は、千葉県や三重県の海水など複数のサンプルで再現性があった。海水から分離されたヨウ素酸化細菌は、先にかん水から分離されたヨウ素酸化細菌と系統的に非常に近い位置にあることがわかった。

ヨウ素酸化細菌によるヨウ素酸化反応は分泌性の酵素によって触媒されていることが明らかになった。この酵素には臭素酸化活性、ハロパーオキシダーゼ活性、パーオキシダーゼ活性、ラッカーゼ活性などは検出されなかった。また、KCN、 NaN_3 、EDTA によって活性は強く阻害され、嫌気的な条件下で反応は完全に停止した。これらのことから、ヨウ素酸化酵素はヘム型のオキシダーゼではないかと推察されたが、結論を出すには至っていない。

以上の結果より、ヨウ素酸化細菌はヨウ素濃度の高いガスかん水や、人為的にヨウ素濃度を高くした海水などから分離されてくることがわかった。海水に存在するヨウ素酸化細菌は、通常の状態では何らかの理由により培養することができない（unculturable）が、ヨウ素を添加することにより培養可能（culturable）になると考えられる。

土壌へのヨウ素の濃縮とその機構

Iodine accumulation onto soils and its mechanism

(放医研) 吉田 聡、村松康行

背景および目的：

土壌はヨウ素 (I) を良く吸着する。特に、我が国に多く見られる黒ぼく土の様な有機物に富んだ土壌は、土壌溶液中に存在する I のほとんどを固相に吸着してしまう。一般に土壌の母材となるような岩石中の I 濃度は低く、土壌中に存在する I の大部分は海洋から大気を経由して供給され、土壌の生成過程で蓄積したものである。この濃縮現象には物理化学的な吸着以外に土壌微生物が大きく関与していることが明らかになってきており、I の生物地球化学を考える上で大変興味深い。

一方、土壌中での I の挙動を調べることは、放射線防護の観点からも重要である。大気中核実験や原子力施設から放出される ^{129}I は、半減期が 1600 万年と長いので、一旦放出されると環境中に長期間とどまり、様々な経路を通じて人体に取り込まれる可能性がある。この取り込み経路の一つが農作物を介しての経口摂取であり、農作物中の濃度を決定する重要な因子として土壌中での挙動が研究されている。

土壌中での挙動を左右する因子として I の存在状態が重要である。例えば、土壌中の総量が同じでも、それが土壌に吸着されているか、土壌溶液に溶存しているかによって植物に吸収される割合や土壌中での移動速度が異なる。しかし、I の土壌中での存在状態に関する知見はごく限られており、土壌への吸着機構も明らかでない。そこで著者らは、放射性 I を用いた吸着実験と土壌中の安定 I 濃度の測定の両面からこの問題に取り組んでいる。

実験方法：

実験には日本各地の農耕地、森林および空き地で採取した表層土壌を用いた。放射性 I を用いた吸着実験はバッチ法で行なった。即ち、ポリビンに土壌と蒸留水を入れ、 ^{125}I (I^- もしくは IO_3^-) を添加して一定期間震盪した。震盪後、溶液の一部を採取し、 ^{125}I の濃度を測定して土壌に対する I の吸着率 (%) や分配係数 ($K_d = \text{固相中濃度}/\text{液相中濃度}$) を求めた。微生物等の役割を明らかにするため、土壌の風乾やオ - トクレ - ブ処理の影響を調べた。共存イオンの影響等も検討した。土壌中の安定 I 濃度は、加熱 (1000) により気化した I を溶液に吸収させて、ICP-質量分析装置にて分析した。比較のため岩石試料中の I も定量した。

結果および考察：

I の吸着は土壌の種類によって大きく異なり、黒ぼく土に対する K_d は他の土壌より明らかに大きかった。 K_d は総有機炭素や総窒素量等と相関があり、土壌中の有機物がヨウ素の吸着に関与していると考えられた。溶液中に共存する Br^- と Cl^- はヨウ素の吸着に影響を与えず、 I^- と IO_3^- の吸着が単なるイオン交換反応でないことが示唆された。風乾やオ - トクレ - ブ処理によって吸着は大きく減少し、酵素や微生物の活性が I の吸着に大きく関わっていることが示された。オ - トクレ - ブ処理による吸着率の変化は、 I^- では 97% から 14%、 IO_3^- では 97% から 48% であり、影響は I^- においてより顕著であった。

安定 I 濃度は一般に岩石中で低く ($0.1 \mu\text{g g}^{-1}$ 以下) 土壌中で高かった ($1 \mu\text{g g}^{-1}$ 以上)。黒ぼく土は I 濃度が特に高く ($30 \mu\text{g g}^{-1}$ 程度) この傾向は放射性 I の吸着実験の結果と一致した。しかし、同じ黒ぼく土でも水田では明らかに濃度が低く、土壌を湛水して還元状態にすると I が可溶性となって流出する事が示された。

ヨウ素の土層・地層 - 土壌水・地下水系における分布と挙動

Distribution and Behavior of Iodine in the Soil-Strata System and Soil Water-Groundwater System

- 実験圃場（水田、畑地および林地）における実態 -

- Actual Condition of the Experimental Fields (Paddy field, Upland field and Forest plot)

結田康一¹・木方展治²・藤原英司²

(¹元農環研、²農環研)

Yuita Kouichi・Kihou Nobuharu・Fujiwara Hideshi

洪積台地（つくば市農環研）上の水田、畑地および林地にヨウ素の環境中での動態を解明するための実験圃場を構築し、土壌・地層（深度約 50m まで）および土壌水（20,50,100,150,200,250cm）や地下水（第 1, 2, 3 帯水層）など水系におけるヨウ素の垂直分布を、地下水位、酸化還元電位、土壌・地層の性質（pH、土性など）との関係で解析し、ヨウ素の移行性などの挙動を明らかにした。

土壌・地層中ヨウ素の分析は放射化分析法で、土壌水・地下水中ヨウ素の分析は ICP-MS 法（クロスチェックのため放射化分析法も併用）で分析した。

1. 土壌・地層中のヨウ素含量 (mgkg^{-1} 乾土)

1) 水田土壌中ヨウ素含量は最も還元化する A_{pg} 層 (0~18cm) は 2.8 倍と低く、ヨウ素の溶脱層となっていたが、やや酸化的な B_{g1} 層 (18~36cm) と $2B_w$ 層 (60~89cm) は 5.3 と 12.0 と高く、ヨウ素の集積層となっていた。

非かんがい期も地下水面下になることが多い $2B_{wg}$ 層 (89~120cm) は 4.0 と減少、さらに深度を増すと共に減少していき、第 1 難透水層最下部層 (415~445cm) は 0.09 の極低含量となった。

2) 林地と畑地の土壌中ヨウ素含量は最表層~次表層が最も高含量で、水田表層土に比べて一桁以上高く、林地 0~29cm は 65~71、畑地 0~30cm は 42~44 であった。深度を増すと共に漸減し、地下水面下になることが多い 20cm 以深では急減し、第 1 難透水層最下部はいずれもの 0.1 前後の極低含量となり、水田とも差がなくなった。

3) 第 2 透水層以深になると 3 実験圃場とも常に地下水面下にあって還元的であり、ヨウ素含量は第 1 帯水層の地下水面上の酸化的な通気層より低く、かつ圃場間の差もなかった。

砂~細砂を主体とする第 2 透水層は 0.1 前後の極低含量層であり、その下の粘土~シルトを主体とする第 2 難透水層は 1~5 で、第 2 透水層以深の最大含量層であった。

4) 第 3 透水層から第 3 難透水層にかけては、0.02~1.0 と第 2 透水層より低い最低含量層となっており、透水層と難透水層の差もほとんどなかった。これは、第 2 透水層より還元的かつ pH が高いためにヨウ素が溶脱されたのか、あるいは吸着されないためと推定された。

2. 土壌水、地下水など水系におけるヨウ素濃度 ($\mu\text{g L}^{-1}$)

1) 表層 (深度 20cm) 土壌水中平均ヨウ素濃度 (4年間の平均 $\mu\text{g L}^{-1}$ 、以下同じ) は、水田 (かんがい期) 18.8 > 水田 (非かんがい期) 2.5 > 畑地 2.3 > 林地 0.14 であった。

林地の土壌水は全深度 0.12 ~ 0.31 と低く、降水量の約 2/3 が蒸発散で失われることを考慮すると、降水起源ヨウ素 (加重平均 2.1) のほとんどが表層土壌に吸着されることが示唆された。

畑地では 50cm 以深になると 0.33 ~ 0.57 と低くなり、林地ほどではないがかなり高い割合で土壌に吸着されることが示唆された。

水田 (かんがい期) の表層 20cm と 50cm の土壌水および田面水中ヨウ素濃度は、かんがい水の 10.9 よりも高く、かんがい水や降水から供給されるヨウ素は、表層土壌に吸着されることなく縦・横浸透したり表面流去することが示唆された。

しかし 100cm 以深の土壌水は 7.3 ~ 1.9 と低下し、かつ非かんがい期水田と同レベルであり、縦浸透してきたヨウ素は表層土より酸化的な 50 ~ 100cm の土壌にかなりの割合で吸着されることが示唆された。水田 (非かんがい期) の土壌水は全層 4.8 ~ 1.8 でほぼ降水レベルであり、およそその 2/3 が蒸発散で大気中に戻ることを考慮すると降水起源ヨウ素の約 2/3 が土壌に吸着されると推測された。

2) 地下水中ヨウ素濃度は、第1帯水層は水田 (かんがい期) 4.1 > 水田 (非かんがい期) 3.1 > 畑地 0.5 > 林地 0.39、第2帯水層は水田 (かんがい期) 1.5 > 水田 (非かんがい期) 1.5 > 畑地 0.56 > 林地 0.21、第3帯水層は水田 (かんがい期) 5.9 > 水田 (非かんがい期) 5.3 > 林地 3.8 > 畑地 3.3 であった。第2, 3帯水層では圃場間の差異はほとんどなく、また第3帯水層は畑地、林地とも水田の第1帯水層なみに高かった。

3. 分配係数 (K_d)

K_d (土壌中ヨウ素濃度 / 土壌水中ヨウ素濃度) は、表層土 (20cm) では水田 (かんがい期) 2.8×10^2 < 水田 (非かんがい期) 2.1×10^3 < 畑地 2.1×10^4 < 林地 5.3×10^5 で、畑地や林地は既往の文献値より 1 ~ 2桁高く、野外環境レベルでは表層土壌中での移行性が極めて小さいことを示唆していた。

一方、第2, 3帯水層の K_d (地層中ヨウ素 / 地下水中ヨウ素) は、3圃場が 2.6×10^1 ~ 9.0×10^2 の範囲にあり、既往の文献値と同レベルであった。

土壌から野菜へのヨウ素の移行

Transfer of iodine from soil to vegetables

(放医研 比較環境影響研究グループ) 坂内忠明、村松康行

背景および目的：

放射性同位元素の土壌-植物間移行係数（土壌と植物の放射性核種の濃度比）は原子力関連施設の安全評価を行う上で重要なパラメータの一つである。IAEA は 1994 年に農作物への移行係数をまとめているが、ヨウ素については、牧草と一般作物の 2 種類しか記載されていない。使用済核燃料の再処理に伴い放出される可能性のある ^{129}I は半減期が 1600 万年と長いいため土壌中に蓄積することが予想される。そのため、農作物への経根吸収経路を評価することが重要である。そこで、我々は、日本の代表的土壌である黒ボク土を用いて種々の農作物への移行係数を求めた。

実験方法：

黒ボク土 2 kg に化成肥料 5 g と石灰 2 g、放射性ヨウ素 (^{125}I) を添加し、1/5000a ワグネルポットに充填をした。作物一種類あたり、2 ポットとし、レタス、ハツカダイコン、カブ、タマネギ、コムギは 2 株、ナスは 1 株ずつ植え、収穫まで人工気象室内にて栽培した。ナスは温室で育てたものを移植し、コムギは春化处理を行い、他は種を直に蒔いた。収穫後、植物体の茎、葉、根等に分けてポリエチレン試験管に取り NaI オートウェルにて試料中のヨウ素の放射能を測定した。植物 1 g あたりの放射能を半減期補正後、実験開始時の土壌中の放射能で割り、移行係数を求めた。可食部への移行係数は根菜の場合、根の皮を剥き測定したものの平均を求めた。ナスは 18 個の平均を求めた。葉菜は葉の位置による移行係数を求めてから、荷重平均を求めその値を可食部の移行係数とした。

結果および考察：

実験結果から移行係数を求めた。結果を右の表に示す。葉菜の移行係数は果菜の移行係数より高い傾向にあることがわかる。根菜の移行係数は葉の部分よりも低い傾向にあり、ヨウ素は葉に移行し易いことが言える。また、湛水条件下で育てたセリや稲（葉）の移行係数は他の移行係数と比較してはるかに高かった。これは湛水状態に置かれたことより、ヨウ素が植物に吸収されやすい形になったためと考えられる。

栽培期間を変えた場合の移行係数の変化についても報告する。

	移行係数（湿重量）		移行係数（乾重量）	
セリ	0.24	- 0.03	-	-
レタス	0.00098	- 0.00017	0.0067	- 0.0011
タマネギ	0.0011	- 0.0002	0.0011	- 0.002
ハウレンソウ*	0.0031		0.02	
コマツナ*	0.016		0.080	
キャベツ*	0.0016			-
ハツカダイコン	0.0044	- 0.0011	0.051	- 0.013
カブ	0.0013	- 0.0006	0.013	- 0.006
ニンジン*	0.0009			-
ゴボウ*	0.0005			-
ナス	0.000098	- 0.000024	0.00065	- 0.00020
トマト*	0.00029	- 0.00018	0.0026	- 0.0024
ダイズ			0.0030	- 0.0024
コムギ			0.00015	- 0.00006
玄米*			0.0063	-

*は以前の結果

M uzumatsu, Y. et al (1995) J. Radioanal. Nucl. Chem. Articles 194: 303-310.

M uzumatsu, Y. et al - (2002) Radioprotection 37 C 1: 479-484.

ヨウ素含有肥料の作物へのヨウ素富化効果と問題点

Enrichment of iodine content in edible portion of crops with the fertilizer containing iodine and a few problems

関本 均 (宇都宮大・農)

ヨウ素を富化させた作物を生産し、食料を通じて人間のヨウ素栄養改善に貢献することを目的として、ヨウ素を含む肥料による作物へのヨウ素富化について検討した。

1. KI 施用による玄米のヨウ素富化

1 / 5000 a ポットで水稻を栽培し、(1)分けつ期 (2)幼穂形成期 (3)出穂期に KI (I : 20mg / kg 乾土) を土壤施用した。上位第 1 葉 (止葉) 葉身、第 2 葉葉身、第 3 葉葉身、第 4 葉以下の葉身、葉鞘・稈、モミガラ、玄米、ぬか に分別し、ヨウ素含量を測定した。植物体等のヨウ素含量は、食品分析法に則って、乾物試料を灰化してヘキササン抽出したのち、ECD ガスクロマトグラフで定量した。出穂期にヨウ素 (KI) を施用して、ヨウ素リッチなコメを作出することは可能だった。しかし、玄米のヨウ素含量は著しく低く (0.12 mg / kg 乾物)、収量性が確保できない危険性があった。一方、茎葉部のヨウ素含量は顕著に高くなる (14 ~ 123 mg / kg 乾物) ので、稲わらをヨウ素供給用飼料として利用できる可能性が考えられた。

2. 海藻堆肥による葉菜のヨウ素富化

1) アラメを素材として作成した海藻堆肥 (全窒素 : 2.1%、ヨウ素含量 : 1730 mg / kg 乾物) を、黒ボク土を詰めた 14 L プランターに、N. 20kg / 10a (海藻堆肥で 70% : プランター当たり 95.3g (乾物)、化成肥料で 30%) 相当を施用して、コマツナを 39 日間栽培した。海藻堆肥の施用によって、ヨウ素 1.1 mg / kg 乾物を含有するコマツナができた。しかし、海藻堆肥はヨウ素を高濃度に含むにもかかわらず、施用した全ヨウ素量に対するコマツナに含まれる全ヨウ素量の割合、すなわちコマツナの施用ヨウ素回収率 (吸収効率) は 0.014% にすぎず、ほとんどが土壤中に残留した。また、海藻堆肥の Na 含量は著しく高く (40g / kg 乾物)、コマツナの Na 含量も高くなった (30 g / kg 乾物)。

2) 海藻堆肥を土壤改良材としての施用量、すなわち水分 60% の現物当たり 2 t / 10a (プランター当たり 112g (乾物)) (標準施用) または 4 t / 10a (プランター当たり 224g (乾物)) (2 倍量区) を施用して、コマツナを 35 日間栽培した。ヨウ素 3.2 mg / kg 乾物 (標準施用) または 4.9 mg / kg 乾物 (2 倍量区) を含有するコマツナができた。

3) 海藻堆肥 4 t / 10a を混和して、120 日間および 60 日間、水分を補給しながらガラス室に静置して培養した。その後コマツナを 32 日間栽培した。120 日間および 60 日間前培養土壌で栽培したコマツナのヨウ素含量は、1.7 および 1.3 mg / kg 乾物であり、施用直後に栽培 (前培養なし) したコマツナのヨウ素含量 (4.7 mg / kg 乾物) の 28 ~ 36% であった。また、同量のヨウ素を KI で施用したコマツナのヨウ素含量は、海藻堆肥よりも著しく高かった (46.1 mg / kg 乾物)。海藻堆肥は前培養期間中に分解 (無機化) されると考えられるが、海藻堆肥中のヨウ素はむしろ不可給態化されて、植物吸収は抑制された。

3. ヨウ素鶏糞による玄米および葉菜のヨウ素富化

1) ヨウ素リッチな飼料を与えて得た「ヨウ素鶏糞」(全窒素:3.5%、ヨウ素含量:341 mg/kg)と市販の「普通鶏糞」(全窒素:3.7%、ヨウ素含量:7.4 mg/kg)を、元肥および追肥(出穂22日前)として各N:0.8 g/ポット相当を施用して、水稻を栽培した。玄米のヨウ素含量は、ヨウ素鶏糞:0.035 mg/kg 乾物、普通鶏糞:0.016 mg/kg 乾物であった。稲わらのヨウ素含量は、ヨウ素鶏糞:57.6 mg/kg 乾物、普通鶏糞:20.6 mg/kg 乾物であり、ヨウ素含量はヨウ素鶏糞で2倍以上高くなった。稲わらのヨウ素含量は、幼穂形成期にKI(I:20mg/kg 乾土)を土壤施用した場合とほぼ同等であった。

2) 14Lプランターに黒ボク土をつめ、ヨウ素鶏糞または普通鶏糞を、N:25kg/10a(標準区)および50kg/10a(2倍量区)になるように施用して、コマツナを40日間栽培した。

コマツナのヨウ素含量はそれぞれ、ヨウ素鶏糞(標準区):0.8 mg/kg 乾物、ヨウ素鶏糞(2倍量区):1.4 mg/kg 乾物であり、ヨウ素鶏糞でも、海藻堆肥と同程度のヨウ素を富化させることができた。なお、普通鶏糞はヨウ素を含むが、それを施用したコマツナにヨウ素は検出されなかった(検出限界:0.5 mg/kg 乾物)。

ヨウ素鶏糞の全窒素含量は3.5%であり、海藻堆肥(全窒素:2.1%)よりも、1.7倍高い。有機質肥料の施用量を窒素施用量で規定するならば、ヨウ素鶏糞は海藻堆肥よりも少ない施用量で同等以上のヨウ素をコマツナに富化できることになる。また、ヨウ素吸収効率は、それぞれヨウ素鶏糞標準区で0.091%、2倍量区で0.088%であり、海藻堆肥のその6.4倍高くなり、ヨウ素の吸収効率は向上した。また、ヨウ素鶏糞施用コマツナのNa含量は海藻堆肥を施用したコマツナよりも低くなった。

ヨウ素鶏糞施用ダイズ(種子)(総N施用量:6 kg/10a)のヨウ素含量は検出限界以下であったが、ニンジン(116日間栽培)ではそれぞれ、ヨウ素鶏糞(総窒素施用量(元肥+追肥):N:40kg/10a(標準区))で2.9 mg/kg 乾物、ヨウ素鶏糞(N:80kg/10a(2倍量区))で12.6 mg/kg 乾物であり、ヨウ素含量はコマツナよりも高くなった。

【今後の課題】

植物のヨウ素含量の一層の向上を図るためには、ヨウ素含有肥料の土壤中での分解(無機化)や土壤-植物系におけるヨウ素の化学形態変化と植物吸収を考慮する必要がある。

土壤環境中におけるヨウ素の化学形態は水田土壤では I^- が、畑土壤では IO_3^- が主体であり、植物には IO_3^- よりも I^- が吸収されやすいこと、植物体中では IO_3^- が I^- に還元されることが知られている。一方、肥料成分である窒素も、土壤-植物系の酸化還元反応によって、化学形態変化する。すなわち、土壤中では、有機態窒素 NH_4^+ NO_2^- NO_3^- (無機化・硝酸化成(アンモニア酸化))、 NO_3^- NO_2^- NO N_2O N_2 (硝酸還元・脱窒)という変化をする。また、植物体中では、 NO_3^- NO_2^- NH_4^+ アミノ酸(硝酸還元・アンモニア同化)に変化する。窒素やヨウ素は、土壤(肥料)-植物系の酸化還元環境に反応して、連動して化学形態変化する可能性が考えられる。窒素の化学形態の制御がヨウ素の化学形態変化を制御し、それによって植物のヨウ素吸収が制御されるかもしれない。

謝辞 玄米中のヨウ素の微量分析は、放医研 比較環境影響研究グループの村松康行博士のご厚意により行われたものです。ここに感謝の意を表します。

再処理施設周辺のヨウ素 - 129 モニタリング

(サイクル機構・東海) 植頭康裕、渡辺 均、武石 稔、篠原邦彦

核燃料サイクル開発機構(サイクル機構)東海再処理施設は、昭和52年にホット試験運転を開始して以来、これまでに約1000トンの使用済み燃料からプルトニウム、ウラン及び核分裂生成物を分離、精製してきた。図-1に東海再処理施設の運転実績を示し、図-2に再処理施設から大気中へのヨウ素-129 (^{129}I)の放出実績を示す。

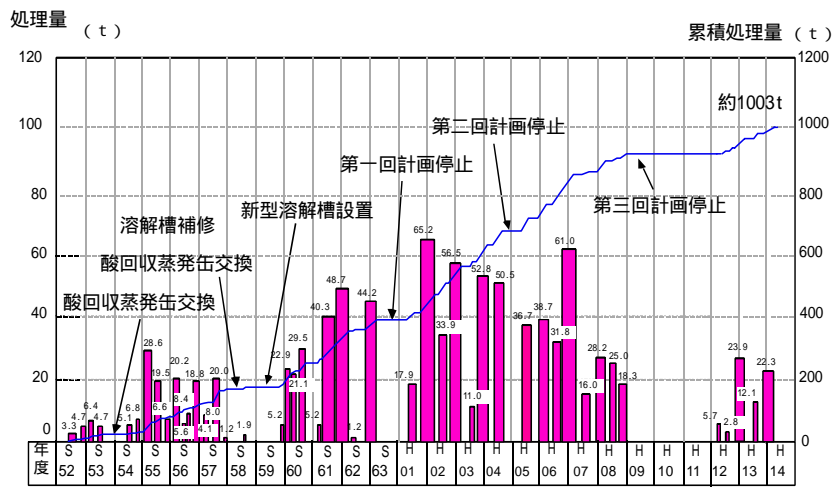


図 - 1 再処理施設の処理実績

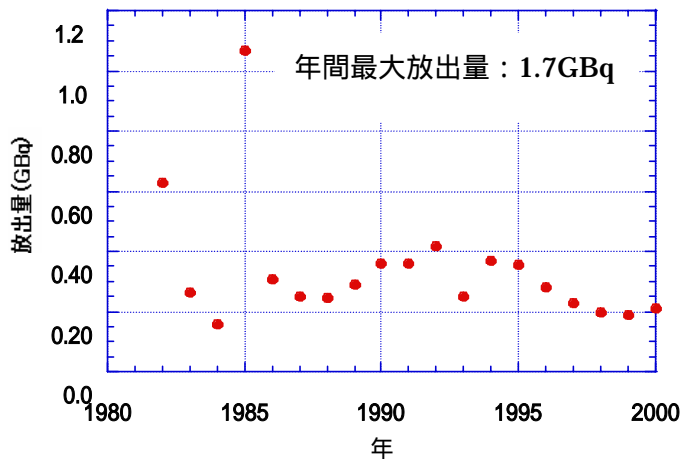


図 - 2 東海再処理施設からの ^{129}I 大気放出

^{129}I は、物理的半減期が約1600万年と他のヨウ素同位体と比べ非常に長く、環境中での挙動が複雑であるため、長期的な環境影響評価の観点から放射線モニタリング上重要な核種の一つである。現在の環境中における ^{129}I 濃度は極めて

低く、通常の放射化学分析法では定量ができないため、中性子放射化分析法 $^{129}\text{I}(n, \gamma)^{130}\text{I}$ により実施している。東海村周辺の畑土中の ^{129}I 濃度を図 - 3 に示す。

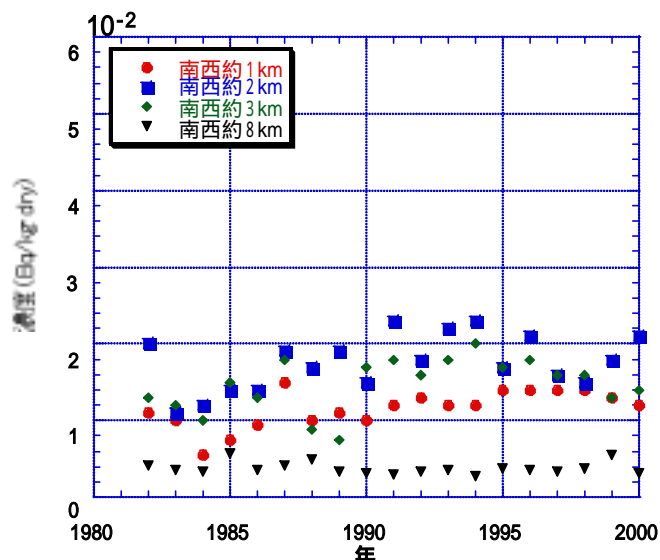


図 - 3 東海村周辺の畑土中ヨウ素-129 濃度 (実測値)

本発表においては、放出源情報及び気象情報（風向・風速及び大気安定度等）を勘案した計算コードにより ^{129}I の大気中濃度を求め、この大気中濃度から計算した土壌中の ^{129}I 濃度とフィールドデータから得られた土壌中の ^{129}I 濃度とを比較・評価した。さらに、見かけ上の ^{129}I の沈着速度 $V_g(\text{cm/s})$ を算出したので報告する。

Monitoring of ^{129}I in the vicinity of Tokai Reprocessing Plant
 (Japan Nuclear Cycle Development Institute Tokai Works)
 Y UEZU, H WATANABE, M TAKEISHI and K SHINOHARA

The reprocessing plant in Japan Nuclear Cycle Development Institute (JNC) Tokai Works is operating from 1977. The monitoring method of ^{129}I using neutron activation analysis, annual discharge of ^{129}I from reprocessing plant, concentrations of ^{129}I in soil, calculated values of ^{129}I in air and soil and the deposition velocity of ^{129}I will be described in this presentation.

ヨウ素 129 の測定に向けて - 原研むつの取り組み

Program for the measurement of iodine-129 at JAERI-Mutsu

(原研むつ) 鈴木 崇史、北村 敏勝、外川 織彦

^{129}I は放射性ヨウ素の中でもっとも長い半減期($1.57 \times 10^7 \text{y}$)を持つ核種である。自然界には主に天然のものとして、 ^{129}Xe との核反応、 ^{235}U からの核分裂生成物が存在している。また近年、核実験や再処理工場といった人為起源の ^{129}I も環境中に存在している。特に再処理工場からの ^{129}I の放出は大きく、英国の Sellafield や仏国の La Hague の再処理工場から放出された ^{129}I は北大西洋や北極海の海水循環等の研究に有用なトレーサーとして使われてきた。原研では日本において大型再処理工場稼動前に海水中の ^{129}I 測定を可能にし、再処理工場稼動前の日本周辺海域における ^{129}I の 3 次元分布を明らかにすることを第一の目的として現在取り組んでいる。

海水中の ^{129}I を高精度に測定するためには加速器質量分析計(AMS)を使うことが有用である。そこで 1997 年に日本原子力研究所むつ事業所には HVEE 製の AMS(model 4130)を設置した。この AMS は 3MV の加速器に ^{14}C と ^{129}I 測定のための専用ビームラインがそれぞれ設置されている。 ^{129}I 測定用ビームラインは負イオン源と二重収束型の負イオン質量分析を備え加速管へ ^{129}I と ^{127}I を逐次入射している。加速管中の荷電変換カナルで正イオンに変換されたヨウ素イオン(I^{5+})は磁場により ^{129}I と ^{127}I に分析され、 ^{127}I は電流値として、 ^{129}I は飛行時間型検出器 (TOF-detector)により検出することによりヨウ素同位体比($^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$)を測定するシステムになっている。精度確認テストは 2000 年 7 月に 2 日間にかけて行われた。初日の精度確認テストの結果を図 1 に示す。得られた結果は初日に $(7.497 \pm 0.119) \times 10^{-11}$ 、二日目に $(7.209 \pm 0.050) \times 10^{-11}$ 、相対標準偏差はそれぞれ 1.6%、0.7%と良好な結果が得られた。

AMS でヨウ素同位対比を測定するためには海水中に存在するヨウ素をヨウ化銀にする必要がある。海水中のヨウ素は主に IO_3^- と I^- が存在する。硫酸酸性下で亜硫酸水素ナトリウムを加えることにより化学型を統一した後、四塩化炭素による溶媒抽出法で抽出した後、硝酸銀でヨウ素を AgI として抽出する。海水サンプルは様々な航海で表面から海底直上まで採水しており(図 2)、日本海で 276sample(日本、ロシアの経済水域含む)、太平洋で 238sample 採水しており、前処理を進めている。

現在、AMS は精度確認テスト以降、様々なトラブルを抱え測定不能な状況が続いたが、現在精度確認にむけて調整が続けられている。今後は再度 AMS の能力を確認し、実試料を測定していく予定である。

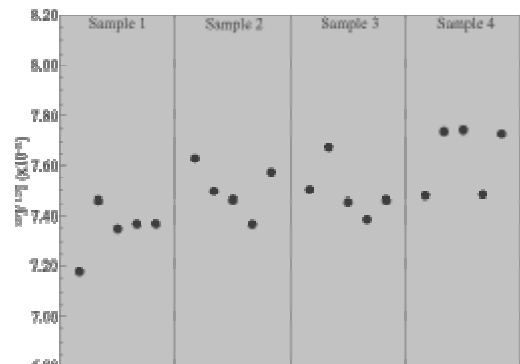


図 1 精度確認テスト

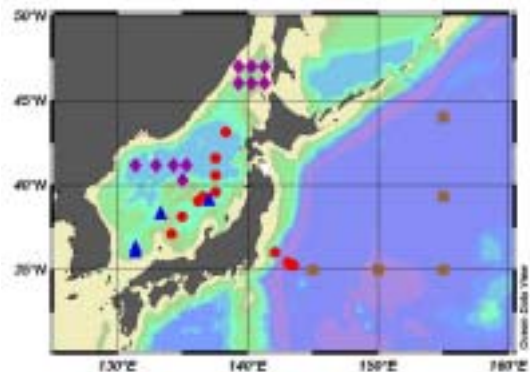


図 2 Sampling Station

放射性ヨウ素による甲状腺癌の誘発：低ヨウ素摂取量との相関

Induction of rat thyroid cancers by radioactive iodine : Correlation between cancer induction and low-iodine uptake

(広島大学 原爆放射線医科学研究所)

神谷 研二, 星 正治

1. 背景および目的

1986年に起きたチェルノブイリ原子力発電所事故後、わずか5年後から周辺汚染地域に小児甲状腺癌の発症増加が認められた。この傾向は、10年以上経過してもベラルーシやゴメリなどの放射性物質による汚染がひどかった地域では認められた。推定された被曝線量の低さと、潜伏期の短さの為に、この甲状腺癌の多発は大きな関心を集めている。チェルノブイリ原子力発電所事故による被曝状況は、原子炉からの外部被曝のみならず、粒子状放射性物質あるいは気体状放射性物質による内部被曝やフォールアウトからの長期にわたる低線量放射線による被曝であると言われている。このような被曝状況の中で甲状腺癌発症の主な原因として放射性ヨウ素¹³¹Iによる内部被曝が疑われている。しかし、診療の為に放射性ヨウ素を投与された患者の追跡調査では、甲状腺癌の発症増加は成人、或いは小児ともに観察されていない事から放射性ヨウ素とヒト甲状腺癌発症の因果関係は必ずしも明確ではない。一方、小児甲状腺癌の多発地域は、ヨウ素欠乏地域でありこの為の甲状腺肥大も認められている。このような甲状腺の病理状態が、甲状腺癌の発症に及ぼす影響も明確ではない。さらに、被曝地域に認められた甲状腺癌の発症増加は小児に限られている点等から、チェルノブイリ原子力発電所事故後認められた甲状腺癌多発の原因は、複雑な環境要因と宿主側の生理的、遺伝的要因、さらには外部被曝と内部被曝の要因等が複雑に絡み合っただけで発症してきたものと推定される。従って、小児甲状腺癌多発の真の原因を解明する為には、これら個々の要因が甲状腺癌発症に及ぼす影響を一つ一つ明らかにする必要がある。

以上の点から、本研究の目的は、この小児甲状腺癌多発の真の原因を解明する一助として、放射性ヨウ素投与によるラット甲状腺癌誘発モデルを用いて、甲状腺癌発症に影響を及ぼす年齢や低ヨウ素状態等の内因性または、外因性因子の解明とその分子機構の解明を行うことである。

2. 実験方法

標準飼料及び低ヨウ素飼料でラットを飼育する実験群を設定し、各実験群で1, 4及び9週齢のFisher 344系雌ラットにg体重当たり0.393, 1.178 および2.357 kBqの¹³¹I活性を腹腔内1回投与し、甲状腺癌の発症を観察した。この放射活性量は、標準飼料で飼育した1週齢時の体重が11.5gのラットの甲状腺に、それぞれ1, 3 および6 Gyの吸収線量を与えると推計できる量である。同時に、1週齢ラットに3Gy線の外部照射を行い、内部照射に対する生物学的効果比を検討した。観察期間は2年間とし観察中に瀕死状態となったラットと観察が終了したラットは、剖検し病理学的解析を行なった。Total T₃, T₄ 及びTSHの測定はラジオイムノアッセイ法で行った。

3. 結果及び考察

低ヨウ素食群のラットに放射性ヨウ素を投与した場合の生存率は、標準食群に比べ有

意な低下を認めた。また、同一群の1週齢ラットでは、放射性ヨウ素投与量の増加に伴い生存率の低下が観察され、生存率の線量依存性を認めた。さらに、投与量が同一の場合での1週齢ラットの生存率は、4及び9週齢ラットのそれより低く、年齢依存性傾向を認めた。また、標準食で飼育したラットを外部照射した場合の生存率は、内部照射群より低い傾向を認めた。しかし、低ヨウ素食群ではその差を認め無い事から、低ヨウ素食は、放射線ヨウ素による内部照射の生物効果を増強するものと考えられる。瀕死状態のラットでは、その原因が80%以上は甲状腺癌によるものである事から、ラットの死亡原因は、大部分は甲状腺癌によるものと推定される。従って、現在進行中の実験での生存率と甲状腺癌の発症頻度は相関するものと考えられる。

以上の事から、放射性ヨウ素 ^{131}I によるラット甲状腺癌の発症には、ラットの低ヨウ素状態と被曝時の年齢が強い影響を与えるものと考えられる。これらの結果は、チェルノブイリ原子力発電所事故後に小児甲状腺癌が多発した原因を考える上での基礎資料となる。

食事中安定ヨウ素の含有量と放射線防護

DIETARY IODINE INTAKE AND RADIATION PROTECTION

白石久二雄（放医研 緊急被ばく医療研究センター 線量評価研究部微量分析研究室）

Kunio SHIRAIISHI : Department of Dose Assessment, Research Center for Radiation Emergency Medicine,
National Institute of Radiological Sciences

背景および目的：核関連施設の事故などの緊急時において、放射性ヨウ素が放出された場合にヨウ素剤(KI)の経口摂取が放射線防護の観点から重要である。大量の安定体ヨウ素を即座に摂取することにより放射性ヨウ素の甲状腺への取り込みと滞留時間を減らす効果がある。又、チェルノブイリ事故から 10 年経過した頃から事故当時に幼児や子供であった人に放射線障害によるとされる甲状腺異常が多発している。この理由として地域住民の安定体ヨウ素の摂取量が低い事が原因の一つに挙げられてはいるが、実際のヨウ素摂取量データが乏しい状況にある。さらに“安定体”ヨウ素は必須元素の一つとしてその重要性が知られているばかりでなく、核施設等からの放射性核種の環境挙動を知る研究にも重要と考えられている。

本発表では日本人のヨウ素摂取量の状態について文献検索を含めた結果について、またチェルノブイリ汚染地域に生活するウクライナ人のヨウ素摂取量の調査経過について、衛生学、栄養学の観点も含めて発表する。

実験方法：ウクライナのチェルノブイリ汚染地域から主に牛乳と陰膳方式による食事試料を収集している。比較のために日本国内においても若干の試料を収集した。生試料は凍結乾燥した後に、1g 以下の試料を酸素気流下の石英管中で熱分解し、揮発してきたヨウ素をアルカリ溶液にトラップする。このトラップ溶液中のヨウ素を誘導結合プラズマ質量分析法(ICP-MS)により定量した。ICP-MS 法によるヨウ素の検出限界は 0.2 ng/ml (ppb)である (村松ら 1998)。

結果および考察：

文献調査から日本人のヨウ素摂取量は 0.2 ~ 20 mg の幅広い範囲にある (桂 1959、片峰 1986、白石 1999)。食品群別の含有量では水産食品、特に海草類 (たとえば昆布のヨウ素濃度、乾物 0.3% 以下) が高い。肉類、豆類、種実類、油脂類も比較的に高い濃度が報告されている。摂取量の範囲が広いために平均値を示している報告は少ないが、1.57mg と 1.77mg が報告されている。1.77mg の場合の最頻値が 1.3mg であること (白石 1999) を考慮して日本人の平均値を 1.5mg と推定した。

化学分析結果からウクライナの牛乳のヨウ素濃度は範囲 17 ~ 220 $\mu\text{g}/\text{kg}$ -生(n=16)、算術平均値と対数平均値はそれぞれ 63 ± 53 と $47 \mu\text{g}/\text{kg}$ -生であった。日本の牛乳の分析数は少ないが $134 \pm 36 \mu\text{g}/\text{kg}$ -生 (n=3) で約 3 倍高い。1人1日当たりの摂取量はウクライナ人の範囲は 4 ~ 332 μg (n=67)、算術平均と対数平均値は 60 μg と 38 μg であった。日本食は 1,440 μg であり 2 桁 (20 ~ 40 倍) の違いがあった。

結論：ウクライナ人のヨウ素摂取量は 40 $\mu\text{g}/\text{人}/\text{日}$ と推定され、所要量 100 ~ 200 $\mu\text{g}/\text{人}/\text{日}$ よりかなり低く、事故の影響を強めた可能性が考えられる。さらに地域別の調査を継続している。日本人の場合は海産物の摂取割合が高いためにヨウ素摂取量はウクライナ人に比べて高く、1.5mg 程度と推定される。

ヨウ素の循環：マントルから甲状腺まで Iodine cycling – from the Earth's mantle to thyroid

(放医研 比較環境影響研究グループ) 村松 康行

生物の進化とヨウ素： 人体中のヨウ素の9割近くが僅か 20g 程度の甲状腺中に存在する。甲状腺ホルモンは哺乳類の成長や代謝にとって重要な働きを担っている。また哺乳類以外でも、例えばオタマジャクシからカエルへの変態など発生に甲状腺ホルモンは大きく関係している。しかし、生物の進化の過程で何時からヨウ素が利用されるようになり、またそれが甲状腺ホルモンの構成元素として使われるようになったかについては殆ど分かっていない。生物が誕生し進化を遂げてきた太古の環境中ではヨウ素濃度が高く、生物はそれを効果的に利用してきたのであろうか？。

地球の進化とヨウ素： 地球が誕生した初期において、ヨウ素は地球内部（マントル）から脱ガスしてきたと考えられている。40 数億年前に海が誕生した時には、ヨウ素の殆どが海水に溶けていたと推定される。当時の海洋や大気は還元状態が支配的であり、ヨウ素はヨウ化物イオン (I^-) として安定に存在していたであろう(現在では主に 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、生物生産も増えると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低下したと考える。

現在の、地殻におけるヨウ素の分布を調べた結果、7割近くが海底堆積物中に存在することが分かった (Muramatsu & Wedepohl 1998)。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 (6ppm 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、酸化・還元作用により海底堆積物中やその間隙水中のヨウ素濃度が増えることが考えられる。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 (又は利用していた) 可能性が高い。

海底堆積物中に濃縮されたヨウ素が、海洋部プレートの沈み込みに伴いどこに行くのかという問題は、ヨウ素の循環を考える上で重要であるが、その経路は Missing-Link となっている。

千葉のかん水中のヨウ素： 上総層群から高濃度のヨウ素とメタンを含んだ鹹水が産出している。ヨウ素の起源はその当時そこにたまった海藻などが分解してできたと一般的には考えられている。そこで、加速器質量分析法を用い ^{129}I (半減期 1570 万年) を分析し、年代測定を試みたところ平均的な年代は「約 5000 万年」であった (Muramatsu et al. 2001)。これは上総層群でヨウ素が産出する地層 (100-200 万年) に比べはるかに古く、その地層に堆積した海藻などからできたという従来の説では説明できない。つまり、ヨウ素は他から移動して来たことを意味する。堆積物をのせたプレートが日本列島の下に沈み込むとき堆積物から水分 (間隙水) が冷湧水などとして絞り出され、その一部が上総層群に移動し高ヨウ素濃度の鹹水の起源になったと推定する。

ヨウ素の生物地球化学的サイクル： ヨウ素の地球における循環を考えると、マントル対流に伴う海洋プレートの動きについてはこれまでほとんど考慮されなかった。本研究で得られた結果は、沈み込み帯の前弧域においてヨウ素が海底堆積物から海洋や陸地へリサイクルしている可能性を示唆している。千葉で見られた例は、単に一地域の現象ではなく、地球的に起こっていると思われる。事実、濃度の差こそあれ、世界の各地でヨウ素に富んだかん水が産出している。また、興味深いことにはヨウ素とメタンが共存することが多い。

生物圏におけるヨウ素のサイクルを考える場合、地球物理的な要因と生物学的な作用の2つに注目することが大切であろう。マントルから脱ガスしたヨウ素が、地球環境の変化に伴い、生物とどのような係わり合いを持ちながら、甲状腺の形成に至ったのか興味深い点である。

Muramatsu, Y., Fehn, U. and S. Yoshida: Recycling of iodine in fore-arc areas: evidence from the iodine brines in Chiba, Japan. *Earth and Planetary Science Letters*, 192, 583-593 (2001)

Muramatsu, Y. and Wedepohl, K.H.: The distribution of iodine in the earth's crust. *Chemical Geology*, 147, 201-216 (1998).

水溶性ヨウ素 - 天然ガス鉱床の成因と問題点

Genesis of hydro pressured natural gas and iodine deposits, and its points of issue

(産総研) 金子信行

はじめに：

我が国には世界的にも稀な水溶性ヨウ素 - 天然ガス鉱床が存在し、世界のヨウ素年間生産量の 1/3 を産出するとともに、地層水中で微生物が生成したメタンを天然ガス資源として生産している。メタンは溶存無機炭酸がアーケアによって還元されて生成したことが同位体比の検討から明らかになっているが、ヨウ素とメタンが共存することの必然性については十分な検討がなされていない。メタンは陸源有機物を多く含む堆積速度の速い海成層中に濃集する傾向がある一方、ヨウ素は海棲藻類に由来するという考えが支配的である。この矛盾に対して、貯留層の有機物組成が高等植物片に富むことから、陸源有機物が海水からヨウ素を吸着しているとする考えもある。地球化学的な議論を行うに当たり、これらを溶存する地層水(間隙水)の堆積盆地内での挙動から鉱床の成因を再検討した。

地層の圧密と間隙水への元素の濃集：

海成層中の間隙水は化石海水である。海底表層では粒子間孔隙、すなわち間隙水の割合は堆積物全体の 70% ほどを占めているが、地層は埋没に従って圧密を受けるために地下深部では孔隙率は減少する。この結果、間隙水は上位層へと移動することから、間隙水の埋没速度は固体粒子に比べて小さくなり、地層が厚く堆積するほど間隙水は沈みにくなる。このことは、間隙水がより多くの堆積物の孔隙を通過できることを意味し、ヨウ素やメタンの原料である CO₂ をより多くの有機物から受け取ることができるようになる。鉱床胚胎層準とはそのような間隙水が存在するところで、ヨウ素の濃集の検討には間隙水が通過したであろう下位層準の有機物からの寄与を考慮する必要がある。

房総地域のデータを基に 1 次元での堆積物/間隙水の挙動のシミュレーションを行ったところ、現在上総層群中部に胚胎する間隙水は、下位の三浦層群堆積時に海水から隔離された水であることが示唆された。また、海洋底の掘削試料に認められる溶存メタンと溶存炭酸の炭素同位体比の変化傾向は、このような半閉鎖系(水に関して input は開放系, output は閉鎖系)でのモデル計算結果と整合的である。

鉱床成因解明への課題と問題点：

以上のような仮説を立証するためには、対象とする鉱床について 1)水が海水から隔離された時代を決定し、2)その時代から現在までの堆積物と有機物組成を調べる必要がある。それと同時に現世堆積物について、3) 有機物組成とヨウ素含有量、その化学状態と遊離反応の活性化エネルギー分布を調べ、4)以上のデータを基にしたモデル計算を行い、ヨウ素濃度の深度分布との整合性を確認することが必要と考える。当面の問題は、1)の時代をいかにして求めるかということであるが、さらに 5)濃度勾配による海底への拡散と酸化/還元層でのリサイクルも考慮すべきであろう。

このような検討結果は、メタンの生成・濃集機構と矛盾しないものでなければならないが、矛盾を解決することで成因論を発展させることができるとともに、一方で得られた結論を相互補完的に活用できるというメリットもある。