

XANESを用いた水田土壤中のヨウ素の非破壊形態分析とその溶脱機構

土壌環境研究領域 山口 紀子

はじめに

放射性ヨウ素は甲状腺に蓄積し、人体に放射線障害をもたらす最も危険な放射性同位元素のひとつです。半減期が約1700万年の放射性ヨウ素(I-129)は、核燃料再処理施設の運転にともない、極微量ではありますが環境中に放出されます。また、原子力関連施設の異常運転や事故などにより、放射性ヨウ素が多量に環境中に放出されるリスクにも備える必要があります。放射性ヨウ素と非放射性ヨウ素は、物理化学的性質や環境における挙動に違いがないことから、放射性ヨウ素の挙動は、非放射性ヨウ素の挙動から予測することができます。

これまで我々は、農業環境中の非放射性ヨウ素(以後単にヨウ素と記します)の挙動を明らかにするための調査をおこない、畑土壌や森林土壌では、表層でヨウ素濃度が高いのに対し、水田土壌ではどの層位でもヨウ素濃度が低いことを明らかにしてきました。水田土壌中のヨウ素濃度は、なぜ低いのでしょうか。本研究では、水田土壌の表層からヨウ素が溶脱する要因を、放射光源X線吸収端近傍構造(X-ray absorption near-edge structure、XANES)による土壌中ヨウ素の非破壊形態分析から明らかにすることを目的としました。

土壌中ヨウ素の形態分析にXANESを適用する利点

土壌中のヨウ素の濃度と形態を調べるためには、土壌からヨウ素を抽出し、溶液に溶け出したヨウ素を分析する手法が一般的です。しかし、土壌からの抽出という化学操作により、ヨウ素が形態変化してしまう可能性があります。この形態変化を避けるためには、土壌からヨウ素を抽出することなく、そのまま、すなわち非破壊で分析するのが理想的です。しかし、土壌中には、ヨウ素以外のさまざまな物質が含まれています。夾雑物が多量にある中で、ヨウ素だけの形態を分析することはこれまで困難とされてきました。この困難は、

XANESを適用することで回避でき、土壌中ヨウ素の非破壊形態分析ができました。XANESでは、従来の光源のX線の約100億倍明るく、まっすぐで、広がらない特徴をもつシンクロトロン放射光源X線を利用します。ヨウ素原子だけを励起させるエネルギー(ヨウ素K吸収端:33.2keV)のX線を、ヨウ素を含む土壌試料に照射すると、そのX線吸収スペクトルにはヨウ素の形態に関する情報が浮かび上がります(図1)。環境中には、図1に示す4つの形態のヨウ素(ヨウ素酸イオン(IO_3^- 、+5価)、ヨウ化物イオン(I^- 、-1価)、分子状ヨウ素(I_2 、0価)、有機態ヨウ素(0価))が存在しているのですが、これらのうちのどの形態が水田土壌中で主体であるかをスペクトルの違いから判別できます。

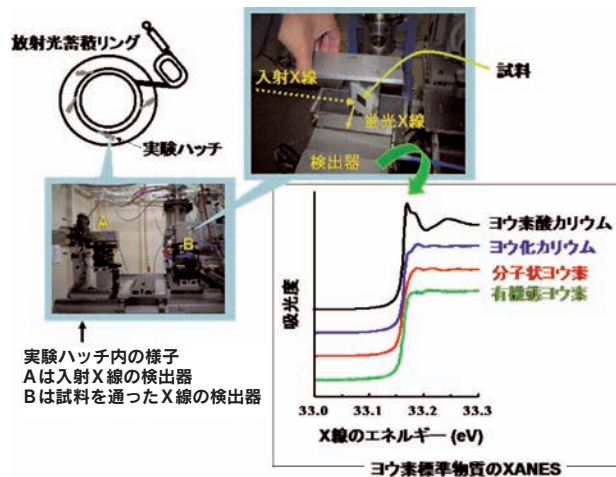


図1 XANESの概要とヨウ素標準物質のXANES

水田土壌中におけるヨウ素の形態変化

雨などを通して土壌に到達するヨウ素の形態は、ヨウ化物イオンとヨウ素酸イオンが主体です。チェルノブイリ事故後に雨水で検出された放射性ヨウ素もこの2つの形態が主体でした。ヨウ化物イオンは、土壌に吸着されにくいいため水系へ溶脱し、

土壌から失われてしまいますが、ヨウ素酸イオンは土壌に吸着して蓄積する傾向にあります。水田土壌では、湛水期に微生物活動によって酸素が消費されることで土壌が還元状態になります。土壌の酸化還元状態の変化によって、ヨウ素が形態変化するか、また、形態変化につづきヨウ素が土壌から水系へ溶脱するかを調べました。

土壌にヨウ素酸を添加し、30日間湛水条件下で培養しました。培養後の土壌中ヨウ素のXANESと、土壌水中のヨウ素濃度を図2(a)に示しました。土壌水中のヨウ素は、イオン交換カラムで分離後、ICP-MSでヨウ素を検出することで、ヨウ化物イオンとヨウ素酸イオンを形態別に分析しました。図2(a)の湛水培養後の土壌中のヨウ素は、図1の標準物質のうち分子状ヨウ素あるいは有機態ヨウ素のスペクトルと類似しています。また、土壌水中には、ヨウ素がヨウ化物イオンとして溶出しました。一方、 γ 線滅菌により土壌微生物の活動を抑えると、土壌に添加したヨウ素酸はヨウ素酸のままであり(図2(b))、土壌水へもヨウ素はほとんど

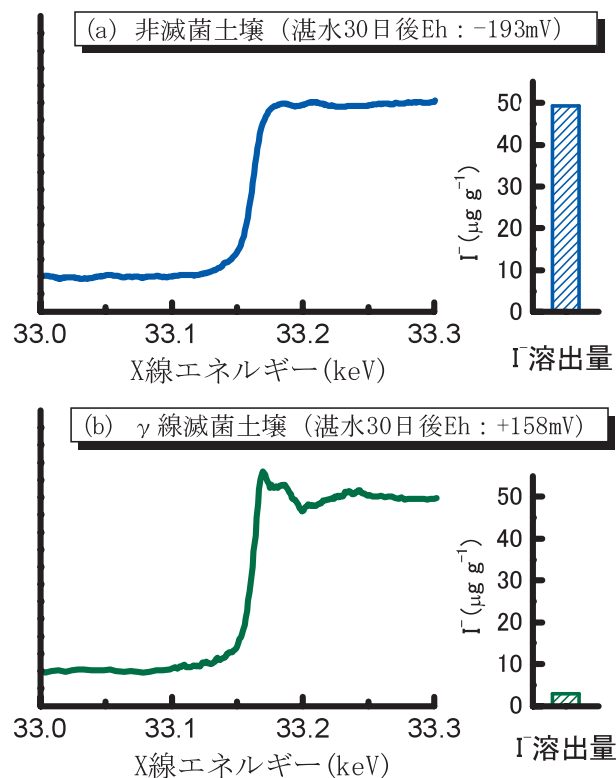


図2 IO_3^- を添加し30日湛水培養後の土壌中ヨウ素のXANESおよび液相へのI⁻溶出量

溶出しませんでした。すなわち微生物の活動を抑制すると、湛水条件下で培養してもヨウ素は形態変化しませんでした。

ヨウ素酸イオンは湛水条件下で微生物活動に伴う酸化還元電位の低下によって、分子状ヨウ素あるいは有機態ヨウ素、さらにヨウ化物イオンにまで還元されます。分子状ヨウ素あるいは有機態ヨウ素は、土壌中に残りますが、ヨウ化物イオンは土壌に保持されにくいいため、土壌水に溶出したと考えられました。このようにヨウ素酸がヨウ化物イオンに還元されることで土壌水に溶出することが、水田土壌ではヨウ素濃度が低い原因であると考えられました(図3)。

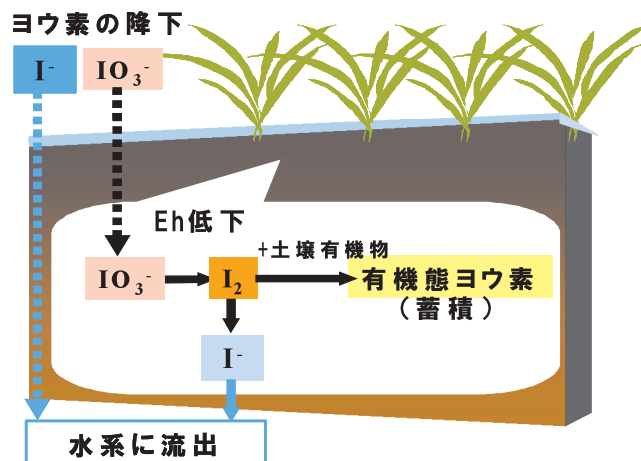


図3 湛水状態の水田土壌におけるヨウ素の形態変化

代わりに

XANESにより、土壌に添加したヨウ素の形態を選択的に非破壊分析することができました。水田土壌でヨウ素濃度が低いのは、湛水期に、微生物活動により酸素が消費されて土壌が還元状態になることが原因でした。土壌に保持されやすいヨウ素酸イオンが分子状ヨウ素を経て土壌に保持されにくいヨウ化物イオンへ還元され、土壌水に溶脱してしまいます。還元により生じた分子状ヨウ素の一部は、有機物との結合態などとして、土壌に保持されます(図3)。なお、本研究は、SPring-8共同利用研究課題2004B0093NXa-npとしておこなったものです。