

数理解物質科学研究科博士論文要旨

専攻名 化学
学籍番号 201430097
学生氏名 本多真紀
学位名 博士(理学)
指導教員 末木啓介

博士論文題目 **The Mobility of Anthropogenic Iodine-129 in the Terrestrial Environment of Fukushima**
(福島県内の陸域環境における人為起源 I-129 の動態)

1章 序論

ヨウ素は質量数 108 から 145 までの 38 の同位体が知られており、そのうち安定な核種は ^{127}I のみである。通常、環境中に存在するヨウ素同位体は、安定な ^{127}I と放射性の ^{129}I (半減期 1570 万年) である。放射性の ^{129}I は、大気中での宇宙線と Xe との核反応、地殻中の ^{238}U の自発核分裂により生成する。天然に存在するヨウ素 ($^{127}, ^{129}\text{I}$) は約 40 億年前の海洋形成時から環境中を循環しており、 $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ が $10^{-13} - 10^{-12}$ ($10^{-13} - 10^{-12} \text{ Bq kg}^{-1}$ 相当) の定常状態に達している。ヨウ素は種々の生物・化学・物理反応過程でイオン性 (I^- , IO_3^-), ガス状 (I_2 , CH_3I), 粒子状 (有機物, 無機物と結合) など様々な化学形態に変化しながら複雑に循環しているため、ヨウ素循環のメカニズムは解明できていない。ヨウ素はハロゲン元素の中でも生物との親和性が高い *biophilic* な元素として知られており、複雑な循環過程で種々の生物に取り込まれて濃縮される。脊椎動物にとってヨウ素は必須元素であり、経口・吸入摂取して甲状腺に濃縮される。また、ヨウ素は土壌中の有機物 (微生物, 腐植物質) との親和性も強く、大気から土壌表層に沈着したヨウ素は下方へ徐々に移動しつつ、分配係数 K_d が最大 10^3 で土壌中に固定される (Working Report 2011-04, POSIVA OY)。そのため土壌中のヨウ素濃度 ($\mu\text{g g}^{-1}$) は水圏より 3 桁程度高い。土壌中のヨウ素が有機物のベンゼン環と共有結合していることはヨウ素の K 吸収端 XANES で確かめられている (Shimamoto et al., 2011)。さらに一部のヨウ素は低結晶の鉄・マンガン鉱物と錯体を形成していることが明らかになっている (Allard et al., 2009; Whitehead et al., 1974)。しかし、一部の固定されたヨウ素は降雨時には何らかの化学形態で陸水中に運ばれ、移動性が高くなる。

1940 年代から人類による核利用 (大気圏内核実験, 核燃料サイクル) が開始し、核燃料 (^{235}U , ^{239}Pu) の核分裂によって生成した ^{129}I が北半球全域に拡散した。その結果、表層環境中の ^{129}I の濃度上昇をもたらし、 ^{129}I 濃度は水圏 (表層海水, 陸水, 雨水) で $10^{-9} - 10^{-7} \text{ Bq L}^{-1}$, 表層土壌で $10^{-6} - 10^{-5} \text{ Bq kg}^{-1}$ となった。一方で核関連施設周辺の ^{129}I の濃度は非常に高い。アメリカの原子力施設周辺の地表水では、EPA が定めた飲料水の基準値 37 Bq L^{-1} よりも ^{129}I 濃度が 10 - 100 倍高い (Zhang et al., 2011)。国内では、2007 年まで稼働していた東海再処理工場付近の陸水の ^{129}I 濃度は遠隔地より 1-2 桁高く (沼で数 $10^{-6} \text{ Bq L}^{-1}$), 核燃料の再処理による ^{129}I の放出があったことが示されている (Muramatsu et al., 1986)。さらに、2011 年 3 月に発生した福島第一原子力発電所 (FDNPP) 事故によって $8 \times 10^9 \text{ Bq}$ の ^{129}I が放出され (Hou et al., 2013), これによって周辺地域の ^{129}I 濃度は急激に上昇した (溜池で $10^{-3} \text{ Bq L}^{-1}$)。2018 年から新たに東海再処理工場が稼働開始予定であり、これによる ^{129}I の放出も危惧される。今後も継続する核活動による放出と、半減期が長いことで放射性の ^{129}I は環境中や生物体内に蓄積し続ける。従って、放出された ^{129}I が環境中でどのように蓄積・移動するのか、そのメカニズム (環境動態) を明らかにする必要がある。これまではヨウ素の環境動態の本質をとらえることが困難であった。そこで、本研究独自の試料の選定、化学処理、解析方法の確立を試みた。最近放出された事故由来の ^{129}I は同位体 ($^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$) 平衡に達しておらず、定常状態へ移行する過渡状態にあると考えられる。この事故由来の ^{129}I の環境動態を明らかにすることで、例えば ^{129}I の下方への移動速度、化学形態の変遷過程が分かる。本研究では、事故由来の ^{129}I の土壌から陸水までの移動メカニズムを明らかにするために、巨視的・微視的な視点 I) - III) で移動メカニズムをとらえた。

- I) 深度分布の経時変化から、見かけの下方への移動速度を求めた.
- II) 表層土壌、陸水中の事故由来の ^{129}I を化学形態別に分離・分析し、化学形態を明らかにした.
- III) 深度分布の経時変化と化学形態別分析の結果から、事故由来の ^{129}I の土壌から水圏への移動メカニズムを明らかにした.

2章 低濃度、高濃度の ^{129}I を対象とした新たな分析手法の開発

今後の更なる研究発展のために慣例的分析手法を改良し、低濃度または高濃度の ^{129}I を対象とした新たな分析方法を開発した.

低濃度試料: 化学形態別分析を行うためには、 ^{129}I 量が極めて少ない試料での AMS を実現する必要がある. 慣例ではハロゲン化銀の沈殿を、2%アンモニア水による AgI の精製後、純粋洗浄している. この AgI の精製・洗浄の段階である程度の沈殿を失いヨウ素の回収率が落ちる. そこで精製・洗浄の必要がない、ヨウ素と選択的に反応するパラジウムで PdI_2 沈殿を作製し AMS を行った. AMS の分析条件を最適化することで $^{129}\text{I}^{+5}$ ($m/q = 25.8$) に近く、強大な妨害となる $^{104,105}\text{PdI}_2^{+4}$ ($m/q = 26.0, 26.3$) の分離に成功し、認証標準物質 (NIST SRM 3230) と天然試料での測定に成功した (図 2).

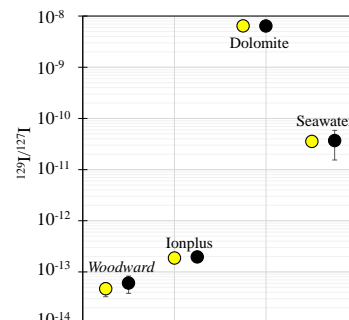


図 2 AgI , PdI_2 との比較

原子力施設近傍の ^{129}I 濃度が高い試料に関しては加速器装置や他の試料を汚染するため AMS 以外の方法が望ましい. 新たな測定方法として、高濃度の ^{129}I ($^{129}\text{I}/^{127}\text{I} > 10^{-8}$) の分析には妨害元素 ($^{129}\text{Xe}^+$) を効率よく除去できる ICP-MS/MS が利用され始めている (Ohno et al., 2013). 現在では $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ が値付けされた認証標準物質の頒布が中止してしまっているため、2種類の ^{129}I 標準溶液 (tRIC-1, 2) を作製した. 信頼のおける測定方法である AMS により tRIC-1, tRIC-2 の値付けをした結果、tRIC-1 は $(6.54 \pm 0.07) \times 10^{-5}$, tRIC-2 は $(3.41 \pm 0.03) \times 10^{-6}$ となった. ICP-MS/MS に最適の信頼のおける標準溶液ができた.

3章 異なる土地利用における事故由来 ^{129}I の見かけの下方への移動速度

FDNPP から 30 km 圏内の計 11 地点で円柱状の土壌試料 (土壌コア) を採取し、分析した (図 3). 全ての地点の ^{129}I の濃度は土壌表層で最も高く、深さと共に減少し、特定の深さからほぼ一定になる. 例えば川内村の畑土では、表層から 14 g cm^{-2} までは事故由来の ^{129}I を示しており、 14 g cm^{-2} 以深は大気圏内核実験および再処理工場由来の ^{129}I を示している (図 4). 11 地点の深度分布より事故由来の ^{129}I の総降下量を求め、 $10.2 \pm 0.5 - 720 \pm 2 \text{ mBq m}^{-2}$ となった. 地点ごとに降下量にばらつきがあるため、事故によって放出された ^{129}I は土壌表層に不均一に分布していることがわかる.

本研究では重量期待深度 $a [\text{g cm}^{-2}]$ と見かけの拡散係数 $D [\text{g}^2 \text{ cm}^{-4} \text{ d}^{-1}]$ を土壌中の物質の下方への移動度を表す指標とした. 慣用的には深度分布が指数関数で近似できる場合は重量緩衝深度 λ (濃度が $1/e$ になる深さ) を用いる (ICRU report 53, 1994). 指数関数で近似できない場合にも適応できるように、式 (1) で表される a を新たに定義した. a_{129} , a_{137} は ^{129}I または ^{137}Cs の平均深さの見込み値であり、深度分布が指数関数で近似できる場合は重量緩衝深度と等しい.

$$\alpha = \frac{\int_0^{\infty} xC(x)dx}{\int_0^{\infty} C(x)dx} \quad (1)$$

$C(x)$: 特定の深さ x での ^{129}I , ^{137}Cs の濃度 [Bq kg^{-1}], x : 重量深度 [g cm^{-2}]

事故由来の ^{129}I の下方への移動速度を求めるため、川内村の畑 (No. 11) で約 3 ヶ月ごとに土壌コアを採取し (計 4 回)、深度分布の経時変化を追った. 事故由来の ^{129}I と比較するため ^{137}Cs も分析した. 各時期の深度分布から求めた a_{129} , a_{137} は経時的に増加する傾向にあり、これは事故由来の ^{129}I 及び ^{137}Cs がより下方へ移動していることを示す (図 5). これら 4 点の a_{129} に対する回帰直線の傾きから、事故由来の ^{129}I の下方への移動速度は $0.81 \pm 0.32 \text{ g cm}^{-2} \text{ yr}^{-1}$ となった. 一方で事故由来の ^{137}Cs の下方への移動速度は $0.19 \pm 0.17 \text{ g cm}^{-2} \text{ yr}^{-1}$ となった. この結果は、川内村の畑土では ^{129}I の方が下方へ移動する速度が速いことを示しており、チェルノブイリ事故での知見 (Stroume et al., 2006) と一致する. しかし、福島の場合は、多地点の分析結果から一部の土壌では ^{137}Cs の方が ^{129}I より移動速度が速いことが明らかになった (図 6). a_{137} 値が a_{129} 値より大きい地点の土地利用 (土

壤分類)は様々である (No. 3 畑 (灰色低地土), 6・10 畑 (褐色森林土), 7 畑 (黒ボク土), 9 空地 (人工造成土), Ohno et al., 2012 果樹園 (分類は不明)). 土壌中のヨウ素の動態 (吸着) を支配する要因の一つとして, ヨウ素と親和性の高い有機物 (全有機炭素: TOC) があるため, 両者の相関をとった (Söderlund et al., 2011). No.7 の黒ボク土を除いて, ^{129}I と TOC との間には負の関係 ($R = -0.517$) があった (図 7).

一方で, 主に鉱物に吸着する ^{137}Cs では弱い関係 ($R = -0.336$) であった. 日本の代表的な土壌である黒ボク土 (No.7) はヨウ素吸着能を支配する微生物が多く存在し, さらに腐植物質に富む土壌であることが知られている. そのため, 突出して TOC 値が高い. また土壌 pH, 微生物量などの条件によってヨウ素吸着能は制限されていることが知られている (Seki et al., 2012). そのため, 土壌のヨウ素吸着量には限界があり, 一定の TOC 量を超えると α_{129} 値との相関がなくなると考えられる.

重量期待深度 α の他に, 見かけの拡散係数 $D [\text{g}^2 \text{cm}^{-4} \text{d}^{-1}]$ を式 (3) に従って求めた. 式 (2) は Fick の第 2 法則に従った単純な次元拡散方程式の解 (初期条件: 時間 $t = 0$ のとき深さ $x = 0$, 境界条件: $x = \infty$ のとき $C(x) = \infty$) である. M は降下量を示す.

$$C(x, t) = \frac{M}{\sqrt{\pi Dt}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right), \alpha = \int_0^\infty xC(x, t)dx = 2\sqrt{Dt/\pi} \quad (2)$$

$$D = \frac{\pi\alpha^2}{4t} \quad (3)$$

例えば, 約 3 ヶ月ごとに土壌コアを採取した川内村の畑 (No. 11) では, 事故由来の ^{129}I の D 値は事故発生から時間の経過とともに減少しており, 49 日後で $7.0 \text{ g}^2 \text{cm}^{-4} \text{d}^{-1}$, 371 日後で $2.5 \text{ g}^2 \text{cm}^{-4} \text{d}^{-1}$ である. 事故由来の ^{137}Cs の D 値も同様に時間の経過とともに減少している. これは事故由来の ^{129}I , ^{137}Cs が, 有機物や粘土鉱物などの土壌構成成分に徐々に吸着されることによって, 下方への拡散が阻害されていることを示している (Honda et al., 2015, 2017).

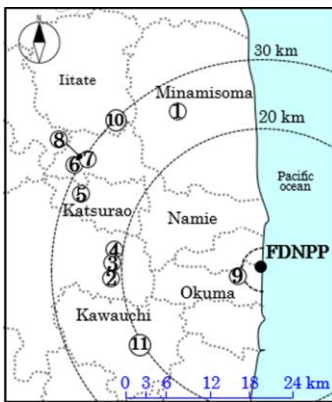


図 3 土壌試料採取地点

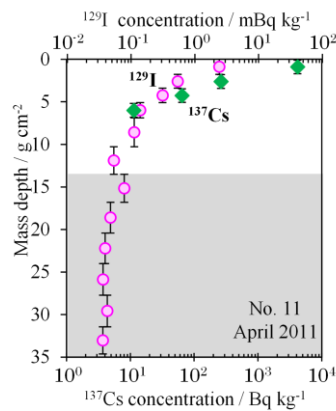


図 4 ^{129}I , ^{137}Cs の深度分布

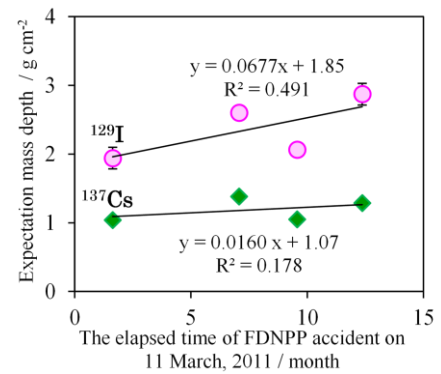


図 5 ^{129}I , ^{137}Cs の深度分布

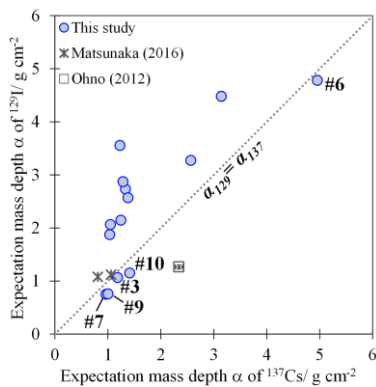


図 6 ^{129}I , ^{137}Cs の α 値

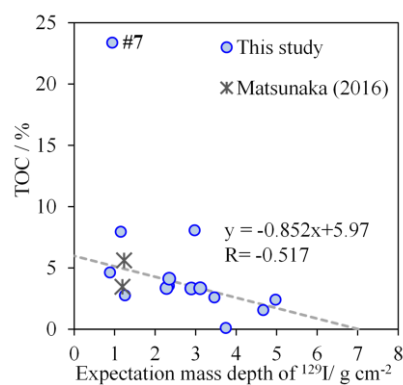


図 7 α_{129} と TOC の関係

4章 土壌, 陸水中での事故由来 ^{129}I の化学形態

第3章では, 事故由来の ^{129}I は徐々に土壌に固定されていき, この挙動を支配している一因は TOC であることを明らかにした. 土壌に吸着されなかった ^{129}I や, 吸着した土壌構成成分と共に降雨によって流出する ^{129}I は何らかの化学形態をとって陸水に移行し, 海洋に流入する. 事故由来の ^{129}I の土壌から陸水までの移動を支配している要因を明らかにするために, 閉鎖系 (事故発生当時の ^{129}I を保存している) である溜池 (No. 12, 13, 14) とその周辺土壌, 開放系である河川 (No. 15, 16) とその周辺土壌を対象に, 主な化学形態別に分離・分析した. 溜池と比較するために, 閉鎖環境でかつ土壌や植物等からの物質の流入がないプール (No. 17) の分析も行った. 試料採取地点は図8に示す.

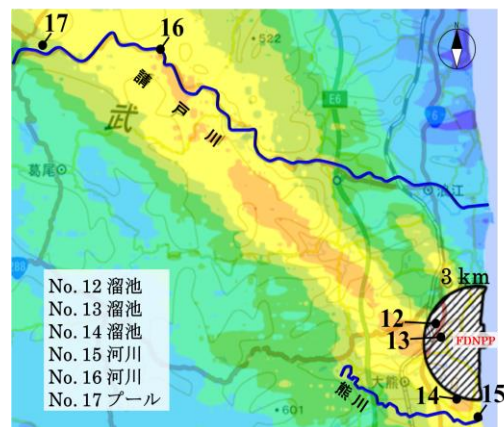


図8 試料採取地点

土壌試料の化学形態分析は, 化学的に・連続的にヨウ素を抽出する逐次抽出法を採用し, 水溶性画分, 酸化物画分 (低結晶の鉄鉱物と錯体を形成), 有機態画分 (有機物と共有結合), 残渣画分に分離した. 一方で採水した水試料のうち約 50 mL は 1000°C まで徐々に温度を上げて蒸発させ, 揮発した全ヨウ素をアルカリ溶液に捕集した (全ヨウ素画分). 約 500 mL は 0.45 μm , 10 kDa, 活性炭で連続的にろ過した (全イオン性ヨウ素画分). 全粒子状ヨウ素画分は, 全ヨウ素画分から全イオン性ヨウ素画分を差し引いて求めた. 残りの水試料は分画サイズの異なるフィルターに連続的に通して, 全粒子状ヨウ素を $M > 0.45\mu\text{m}$, $0.45\mu\text{m} > M > 10\text{ kDa}$, $M < 10\text{ kDa}$ (M は粒子サイズを表す) に分離した. 0.45 μm 以下の成分は腐植物質, 脂肪酸, 炭水化物等から構成されており, 河川を流下する有機物の 2/3 は 0.45 μm 以下の成分が占めている (Wetzel et al., 2002). 0.45 μm 以上は未分解の有機物, 0.45 μm 以下の成分が凝縮した粗大なコロイドで構成される.

溜池の3地点 (No. 12, 13, 14) と河川の2地点 (No. 15, 16) の分画結果は, ほぼ同様の傾向を示したので, それぞれの代表として No. 12, 16 の結果を図9に示す.

・No. 16 河川 (図9, 図10の●, ■, ◆): 河川的全粒子画分と土壌の有機態画分に ^{129}I が約 80% 含まれているが (図9), 全粒子画分の $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ は 2×10^{-8} で有機態画分 (3×10^{-6}) と比較すると2桁程度低い. 一方で, 周辺土壌と比較すると, 河川堆積物 (酸化物画分, 有機態画分) の $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ は $(2-6) \times 10^{-8}$ で河川の $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ に近い. このことから, 平常時の河川の $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ は堆積物の影響を受けていることがわかる. 既述したように河川では 0.45 μm 以下の粒子が 2/3 の割合を占めるが, ^{127}I , ^{129}I 共に 0.45 μm 以上の粒子に約 80% 含まれている結果となった. 河川堆積物中の ^{127}I , ^{129}I はそれぞれ約 40%, 50% が酸化物画分であり, 酸化物画分と河川の $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ が近いことから, 堆積物由来 (舞い上がり) の鉱物, 鉱物-有機物の複合体に吸着しているヨウ素が河川の $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ を支配していることがわかる.

・No. 12 溜池 (図9, 図10の○, ■): 溜池的全粒子画分と土壌の有機態画分に ^{129}I が約 80% 含まれており (図9), 両者の $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ が同じ値を示すことから, 溜池中の粒子状ヨウ素 (全ヨウ素にほぼ等しい) の $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ は土壌由来の有機体が支配していることが解る. 図10の赤線は, 原発周辺で採取した事故後の土壌と事故直後の雨水の ^{129}I , ^{127}I の混合曲線で, 溜池中の全粒子, 全ヨウ素画分がこの混合曲線上にある. これは, 事故直後の雨水と土壌の ^{129}I , ^{127}I が混合して溜池中の $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ を決定していることを示す. 溜池のイオン性画分と周辺土壌の水溶性画分の $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ はほぼ同じ値を示すことから, 降雨時に土壌から流出してきた水分中の水溶性ヨウ素が溜池のイオン性ヨウ素の $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ を支配していることが解る.

・No. 17 プール (図10の●): 土壌や植物等からの物質の流入がないプールでは, 画分ごとの $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ に大きな違いはない. このことから, 溜池の各画分の $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ の違いは周囲の環境 (主に土壌中の有機物) からのヨウ素の流入によって生じていることが解る.

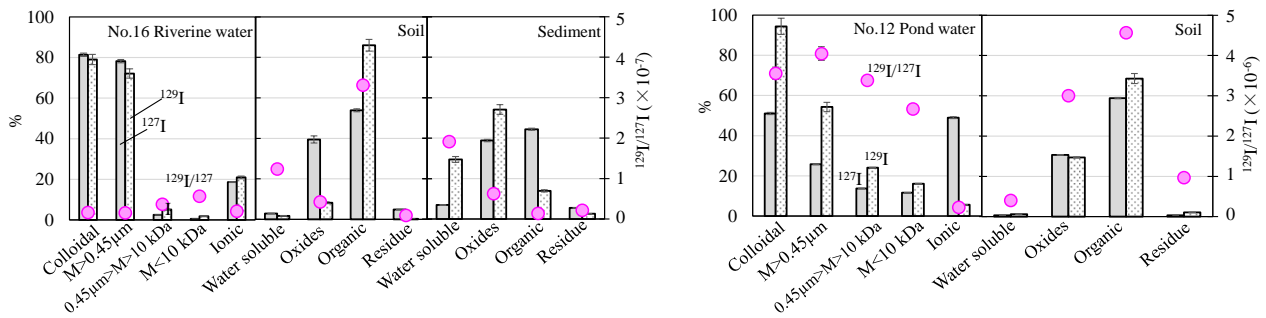


図 9 ^{127}I , ^{129}I の化学形態別の存在割合

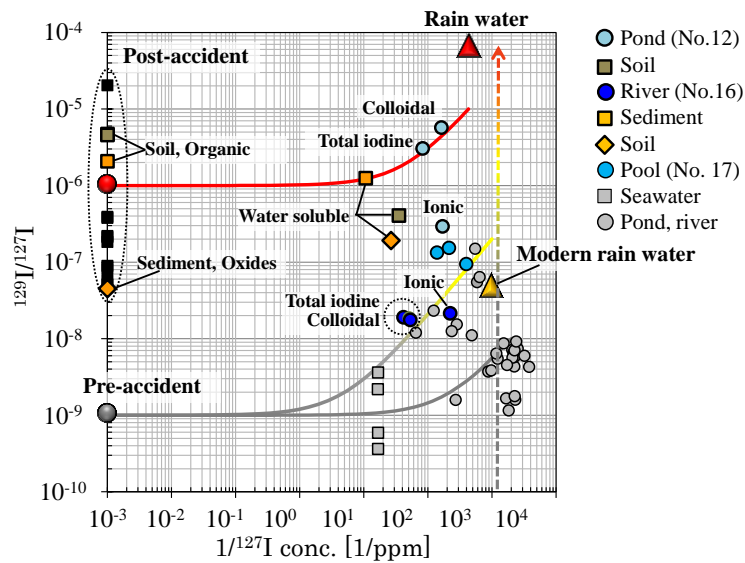


図 10 事故由来の ^{129}I のミキシング

5章 総括

事故由来の ^{129}I の土壌から水圏までの移動メカニズムを明らかにするために、巨視的な視点 (^{129}I の濃度分布) と、微視的な視点 (化学形態別) で分析を行った。多地点の土壌の深度分布の分析結果から、事故由来の ^{129}I の下方への移動速度を支配している一因は土壌有機物であることが明らかになった。溜池と周辺土壌中の ^{129}I は約 80% が有機態であり、大部分の ^{129}I は有機物を含む粒子によって運ばれていることが明らかになった。従って、事故由来の ^{129}I は腐植物質などの有機物によってその動態が支配されており、土壌から水圏を移動していることが明らかになった。溜池の $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ は土壌有機物が支配的であるが、土壌と事故直後の雨水からの ^{129}I (^{127}I) の混合によって決まっている。

List of Publications

1. **Honda, M.**, Takaku, Y., Shikamori, Y., Hiroyuki, M., Sueki, K., (2017). Preparation of Iodine-129 Standard Solutions for Triple Quadrupole ICP-MS. *J. Nucl. Radiochem. Sci.* Accepted.
2. **Honda, M.**, Matsuzaki, H., Nagai, H., Sueki, K., (2017). Depth profiles and mobility of ^{129}I originating from the Fukushima Dai-ichi Nuclear Power Plant disaster under different land uses. *Appl Geochem.*, 85, 169-179.