

土壤中ヨウ素の放射化分析

誌名	日本土壌肥料学雑誌 = Journal of the science of soil and manure, Japan
ISSN	00290610
著者	結田, 康一 渋谷, 政夫
巻/号	51巻2号
掲載ページ	p. 153-156
発行年月	1980年4月

ノ ー ト

土壤中ヨウ素の放射化分析

結田康一*・渋谷政夫*

1. 緒言

ヨウ素は動物の必須要素であり、人間・動物のヨウ素欠乏症としての甲状腺腫が、古くから世界の広範囲の地域に発生しており¹⁾、ヨウ素の大きな給源となる作物やその培地としての土壤中ヨウ素含量レベルが問題にされてきた^{2,3)}。一方、最近わが国で土壤中ヨウ素の過剰吸収による水稻赤枯れ病が発見され⁴⁾、ヨウ素過剰も問題になってきた。

土壤中ヨウ素の定量には、一般に各種の比色法が用いられているが⁵⁾、操作が煩雑であり感度もあまりよくない。そこで、より簡便・迅速かつ正確に定量できる方法として放射化分析法に注目し、その適用性を検討した。現在のところ放射化分析法による土壤中ヨウ素の定量例は少なく⁶⁻¹⁰⁾、森林土壌腐植層の分析例⁷⁾以外はヨウ素過剰吸収による水稻赤枯れ病の研究であり、いずれも対象土壌が限定されている。そこで本報では、多種類の土壌を供試してより一般性のある分析法を検討した結果、ヨウ素含量 20 ppm 以上の土壌は非破壊法、それ以下の土壌は属分離法で定量する方法を確立することができたので報告する。

2. 分析法

1) 装置

(1) 原子炉：非破壊法の場合は、立教大原子炉 (TRIGA-II 型)、(最大熱中性子束密度 $\sim 4.0 \times 10^{12}$ n/cm²·sec)。

分離法の場合は、日本原子力研究所 JRR-2 炉 (最大熱中性子束密度 2×10^{14} n/cm²·sec)。

(2) 放射能測定器：非破壊、分離法とも、機種は異なるが、4096 チャンネル波高分析装置にゲルマニウム(リチウム)半導体検出器を接続したもの。

* 農業技術研究所 (茨城県筑波郡谷田部町観音台)
昭和 54 年 9 月 26 日受理
日本土壌肥科学雑誌 第 51 卷 第 2 号 p. 153~156 (1980)

2) 試料および標準体

各地の未耕地、畑および水田土壌約 100 点を供試した。試料は風乾後 2 mm のふるいを通してさらに乳鉢で粉碎したものから、約 100 mg ずつ精秤しポリエチレン小袋に 2 重に封入した。

標準体は、非破壊、分離法を問わず、ヨウ化アンモニウム標準液を作製し、これより 0.1 ml (15 μ g 含有) を精密マイクロピペットでとり、ポリエチレン小袋入りろ紙¹¹⁾にしみ込ませた後封入した。

3) 原子炉照射

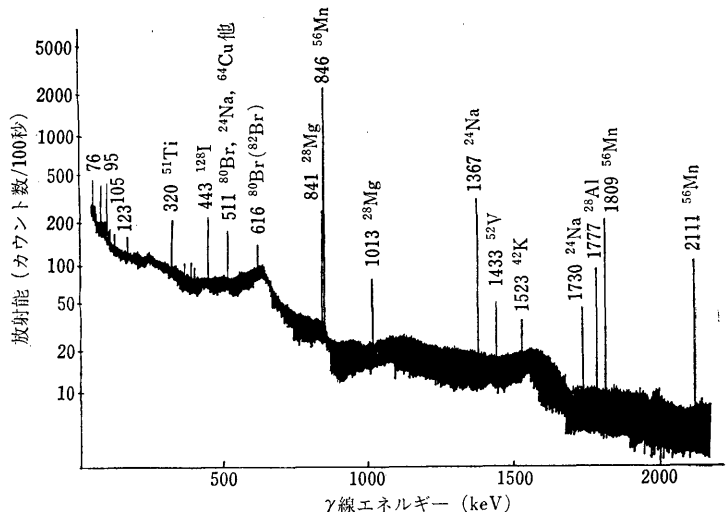
非破壊法の場合は、土壌試料 10 点を標準体とともに同一の照射用カプセルにいれ、原子炉の回転照射棚で 2 分間 (積算熱中性子束 6×10^{13} n/cm²) 照射した。分離法の場合は、土壌試料 7 点を標準体とともに同一の照射用カプセルに入れ、石英アンブル標準体の場合はアンブルが割れないようショックアブソーバーをつめて、原子炉気送管で 2~5 分間 (積算熱中性子束 $6 \times 10^{15} \sim 1.5 \times 10^{16}$ n/cm²) 照射した。

4) 化学分離操作

照射試料は受領後ただちに開封し、還流冷却器をとりつけた 100 ml の蒸留フラスコに移し、担体 (15 mg を含むヨウ化アンモニウム溶液 1 ml) および 1:2 硫酸液 8 ml を加えて加熱分解・通気蒸留を行なった。留

第 1 表 放射化分析に用いた核反応と指標生成核種の性質

元 素	指標生成核種	標的核種および核反応	半減期	主な γ 線エネルギー (keV)
ヨウ素	¹²⁸ I	¹²⁷ I(n, γ) ¹²⁸ I	25.0 分	441



第 1 図 土壌 (非破壊) の γ 線スペクトル
土壌 (富山県南原未耕地) 100 mg, I 45 ppm, 積算熱中性子束 6×10^{13} n, 冷却時間 27.5 分。

第 2 表 ヨウ素添加土壌の非破壊法による ¹²⁹I 光電ピークの経時的連続測定

ヨウ素添加量 (土壌100mgに添加)	冷却時間 (分)	光電ピーク の正味の計 数率* (S)	S/N**	S 平均値 ±S. D.	CV (%)	ヨウ素添加量 (ろ紙に添加)	冷却時間 (分)	光電ピーク の正味の計 数率* (S)	S/N**	S 平均値 ±S. D.	CV (%)
16 μg	25	1644	1.32	1625±69	4.2	16 μg	12	1563	75.5	1600±67	4.2
	28	1519	1.18				15.5	1683	71.4		
	35	1626	1.11				20	1622	61.5		
	38.5	1626	1.11				34	1532	45.0		
	42	1710	1.10								
8 μg	23	824	0.63	864±122	14.1	8 μg	13	746	60.8	788±55	6.9
	27.5	720	0.78				18	855	44.6		
	39.5	1008	0.57				31.5	741	49.6		
	44	905	0.43				45	810	37.2		
4 μg	20.5	411	0.54	416±28	6.6	4 μg	10	410	59.7	422±13	3.0
	27.5	455	0.73				20	414	50.7		
	32.5	408	0.46				30	425	34.6		
	42.5	390	0.40				45	438	24.6		
2 μg	22.5	203	0.33	221±21	9.5	2 μg	18.5	205	48.6	212±8.0	3.9
	31.0	225	0.35				25	212	47.8		
	39.5	207	0.22				35	224	29.2		
	47.0	249	0.17				41.5	208	19.5		
1 μg	20	82.8	0.10	108±48	44.1	1 μg	23	114	28.4	114±14	11.9
	26	64.0	0.076				33	102	21.6		
	30	91.8	0.10				42	107	17.5		
	37	151	0.15				52.5	133	19.0		
	45	74.2	0.075								
49	182	0.14									
0.5 μg	20.5	42.1	0.034	101±54	53.5	0.5 μg	12.5	56.1	30.4	62.1±5.4	8.7
	24.0	81.4	0.12				15	62.4	16.2		
	32.5	187.9	0.15				36	69.2	8.5		
	40.5	110.3	0.073				44.5	60.8	11.5		
	49.5	85.1	0.045								

* 半減期による減衰の補正をし、さらに I 16 μg 添加ろ紙の S 値の平均を 1600 cpm とし、これに応じてそれぞれ補正した値である。
 ** 定量指標光電ピークの正味の計数率 (S)/バックグラウンドの計数率 (N)。

第 3 表 非破壊および分離法による土壌中ヨウ素の定量値比較 (ppm/乾土)

地 点	土 壌		非 破 壊 法		分 離 法
	土 壌	層 位	ヨウ素含量平均値* ±S. D.	CV(%)	ヨウ素含量
新 潟	黒ぼく土(未耕地)	A	39±2.0	5.1	36
	◇ (畑)	作 土	42±6.0	14.3	48
	◇ (〃)	◇	26±5.8	22.3	23
	◇ (〃)	◇	40±3.0	7.5	41
	◇ (〃)	◇	27±2.0	7.4	25
富 山	黄色土(未耕地)	A ₀	11±5.9	53.7	4.4
	◇ (〃)	第 1 層	26±3.9	15.0	28
	◇ (〃)	◇ 2 ◇	43±5.2	12.1	45
	◇ (〃)	◇ 3 ◇	40±3.5	8.8	39
	◇ (〃)	◇ 5 ◇	9.7±4.7	48.5	12
	◇ (〃)	◇ 6 ◇	19±1.0	5.2	23
富 山	黄色土(水 田)	作 土**	20±3.5	17.5	17
	◇ (〃)	◇ **	23±4.0	17.4	19

* 3 連の平均値。 ** ヨウ素過剰吸収による水稻赤枯れ発生田。

第4表 各種土壤中ヨウ素含量* (ppm/乾土)

地点	土 壤	土 層		ヨウ素	地点	土 壤	土 層		ヨウ素
		層位	深さ (cm)				層位	深さ (cm)	
千葉	腐植質 黒ぼく土 (森林)	A ₀₀		6.0	新潟	褐色森林土 (森林)	A ₀₀		0.99
		A ₀		26			A ₀		8.3
		1	0~7	30			1	0~5	52
		2	7~24	43			2	5~23	55
		3	24~40	61			3	23~60	60
同上隣接	多湿黒ぼく土 (水田)	4	40~60	58	同上隣接	黄褐色土(水田)	4	60~80	68
		5	60~85	48			Ap	0~14	2.1
		Ap	0~15	6.1			2	14~35	1.9
		A ₀₀		19			3	35~45	0.81
		1	0~6	88			新潟	砂土[海岸砂丘] (森林)	A ₀₀
2	6~20	136	A ₀		4.0				
3	20~50	45	A	0~10	0.43				
4	50~	43	C	10~25	0.16				
同上隣接	黒ぼく土(茶畑)	Ap	0~10	61	C	25~40			0.36
長野	腐植質 黒ぼく土 (森林)	A ₀₀		8.1	同上隣接	砂土(畑)	Ap	0~15	3.5
		A ₀		11	1	0~10	4.2		
		1	0~15	39	2	10~45	11.1		
		2	15~45	45	3	45~80	6.1		
		3	45~65	39	4	80~150	6.6		
同上隣接	黒ぼく土(桑畑)	4	65~85	26	5	150~200	3.8		
		Ap	0~10	28	ソ連	暗栗色土(草原)	1	0~10	5.3
		A ₀₀		8.1			2	10~50	6.0
		A ₀		11			3	50~100	3.9
		1	0~15	39			4	100~200	2.4
2	15~45	45	5	200~300			0.68		
新潟	泥炭土(水田)	3	25~	4.2	ソ連	チュルノージェム (草原)	1	0~10	5.3
		3	36~45	4.6			2	10~50	6.0
		A ₀₀		0.91			3	50~100	3.9
		1	0~10	18			4	100~200	2.4
		2	10~35	25			5	200~300	0.68
同上隣接	黄色土(森林)	3	36~65	32	ブラジル	ラトソル** (原始林)	A ₀	3~0	2.8
		Ap	0~20	2.3			1	0~5	1.9
		2	20~30	0.40			2	5~13	2.6
		1	0~10	12			3	13~33	4.9
		2	10~20	22			4	33~75	6.0
同上隣接	黄色土(水田)	3	20~30	24	5	75~	4.5		
		Ap	0~20	1.0	ブラジル	腐植質** ラトソル (バナナ畑)	Ap	0~15	15.5
		2	20~35	0.85			2	15~25	17.2
		1	0~10	12			3	25~40	17.8
		2	10~20	22			4	40~90	10.7
3	20~30	24	5	90~150			17.1		
愛知	灰色土(水田)	Ap	0~16	0.63	* すべて分離法による分析値である。 ** 農技研・井碓昭氏採取土壌。	* すべて分離法による分析値である。 ** 農技研・井碓昭氏採取土壌。	* すべて分離法による分析値である。 ** 農技研・井碓昭氏採取土壌。	* すべて分離法による分析値である。 ** 農技研・井碓昭氏採取土壌。	* すべて分離法による分析値である。 ** 農技研・井碓昭氏採取土壌。
		2	16~27	0.49					
		3	27~36	0.36					
		Ap	0~17	1.3					
		2	17~27	1.7					
愛知	灰色土(水田)	3	27~	19.4					

出分は 5 N NaOH 液 20 ml に吸収させたのち 1:2 硝酸でメチルレッドを指示薬として中和した。これに 0.1 M 硝酸銀溶液 5 ml を加えてハロゲン化銀の沈殿を生成させ、ろ過分離した。標準体は開封したのち試料の場

合同同じ分離操作を行なった。化学分離操作過程における試料および標準体中 ¹²⁹I の回収率はいずれも約 90% であった。

5) 放射能測定

非破壊法の場合、照射後約 20 分冷却して照射試料の外側のポリ袋を開封して新しいポリ袋に入れて測定した。分離法の場合、分離操作終了後ただちに測定した。非破壊、分離いずれの場合も、 γ 線スペクトロメトリーで、定量指標に ^{128}I の 441 keV の光電ピークを用い、その正味の計数率を標準体と比較して定量した。

3. 分析法の検討と結果

1) ガンマ線スペクトル図

本法で用いた核反応、定量指標核種の性質を第 1 表に、非破壊法の土壤試料のガンマ線スペクトル例を第 1 図に示した。

2) 非破壊法の最適冷却時間と適用下限ヨウ素含量
ヨウ素含量の比較的低い水田土壤 (I 0.70 ppm/乾土) 100 mg と、対照としてのろ紙 (I 0.0044 μg 含有) に対し、既知濃度のヨウ素 0.5~16 μg をそれぞれ添加し、非破壊法による土壤中ヨウ素の検出下限を最も低くする最適冷却時間と非破壊法適用下限ヨウ素含量を検討した。その結果を第 2 表に示す。まず最適冷却時間は、非破壊法下限に近いヨウ素低レベル添加土壤における定量指標光電ピークの正味の計数率 (S)/バックグラウンドの計数率 (N) 比が最大となるような冷却時間とした¹²⁾。土壤はアルミニウム含量が高く、 ^{28}Al (半減期 2.27 分) を大量に生成し、そのコンプトンピークの妨害をうけるのみならず、 ^{28}Al の生成放射能が強すぎて数え落しが生ずる。約 20 分ほど冷却すると短半減期の ^{28}Al は大きく減衰して妨害も減るので、照射後 20 分ほど冷却してから繰り返し測定を行なった。S/N 比が最大となるのは冷却時間 25~30 分で、その後は ^{56}Mn (半減期 2.58 時間) や ^{24}Na (半減期 15.0 時間) のコンプトンピークの妨害が相対的に大きくなり、S/N 比は漸減した。しかし、冷却時間 40~50 分までは S/N 比もさほど落ちないので、最適冷却時間は 20~50 分とした。

次に、非破壊法適用下限ヨウ素含量は、最適冷却時間内で繰り返し測定した光電ピークの正味の計数率の変動係数 CV(%) の大きさと、計数率平均値の、対応するろ紙標準体のそれとのずれの大きさから決めた。第 2 表からわかるように、土壤 100 mg に対して、I 2.0 μg 添加以上だと CV(%) も比較的小さく、かつ平均値のずれも小さく非破壊法が適用できる。I 1.0 μg 添加以下になると CV(%) が著しく大きくなり、およその含量値が知れる程度である。したがって、非破壊法適用下限ヨウ素含量はおよそ 20 ppm といえる。

次に、非破壊法適用下限近傍のヨウ素含量の土壤 13 点を供試し、非破壊法と分離法によるヨウ素分析結果を第 3 表にまとめたが、やはり 20 ppm 以上のものでは、両者の分析結果がよく一致した。

3) 分析結果

本報の属分離法による土壤中ヨウ素の分析結果の一部を第 4 表に示した。本邦土壤では、水田土壤はほとんど数 ppm 以下であったが、畑土壤と未耕地土壤では、砂土や A_{00} , A_0 層土壤を除きいずれも数 10 ppm 以上と高く、非破壊法が適用できるものが多かった。非破壊法の適用が困難な 20 ppm 以下の土壤については、0.16 ppm のものを含めすべて属分離法で容易に、しかも同じハロゲン属の塩素や臭素も同時に定量することができた。

文 献

- 1) UNDERWOOD, E. J. (日本化学会訳編): ヨウ素, 微量元素一栄養と毒性一, p. 281~321 (1975)
- 2) Chilean Iodine Educational Bureau: Iodine Content of Foods, p. 1~148 (1952)
- 3) Chilean Iodine Educational Bureau: Iodine in Soils, Geochemistry of Iodine, p. 32~86 (1956)
- 4) TENSHO, K. and YEH, K. L.: Radio-Iodine Uptake by Plant from Soil with Special Reference to Lowland Rice. *Soil Sci. Plant Nutr.*, 16, 30~37 (1970)
- 5) HESSE, P. R.: Iodine, a Textbook of Soil Chemical Analysis, p. 406~407, John Murray (1971)
- 6) TENSHO, K. and YEH, K. L.: Study on Iodine and Bromine in Soil-Plant System in Relation to the "Reclamation-Akagare" Disease of Lowland Rice by Means of Radioisotope Techniques. *Radioisotopes*, 19, 574~579 (1970)
- 7) L&C, J. and STEINES, E.: Distribution of Chlorine, Bromine and Iodine in Norwegian Forest Soils Studied by Neutron Activation Analysis, "Isotopes and Radiation in Soil-Plant Relationships Including Forestry," International Atomic Energy Agency, Vienna, p. 383~395 (1972) [IAEA-SM-151/54]
- 8) 白鳥孝治: 日本天然ガス井戸付近に発生した水稲障害について, 農林公害事例集, p. 181~185, 千葉県農林部 (1974)
- 9) 丹野 貢・山森鉄郎・井上又論・結田康一: 水稲赤枯病に関する研究, 第 1 報, 発生の実態について, 富山農試報, 8, 55~66 (1977)
- 10) 福崎紀夫・森山 登・大科達夫: 某ヨウ素製造工場周辺の水稲の赤枯れ原因調査 (第 1 報), 新潟公害研報, No. 2, 1~7 (1977)
- 11) 結田康一・渋谷政夫: 植物中塩素の非破壊放射化分析, 土肥誌, 50, 77~79 (1979)
- 12) 広瀬昭夫・石井大道: 未知試料の Ge(Li) γ 線スペクトル分析における最適冷却時間の選定法とその応用について, *Radioisotopes*, 24, 149~156 (1975)