



## ヨウ素の地球化学と微生物：ヨウ素の揮発、濃縮、酸化、還元、吸着、脱ハロゲン化反応を触媒するバクテリア

天知誠吾\*

### 1. ヨウ素の機能と放射性ヨウ素

ヨウ素は人間を含む多くの脊椎動物にとって必須元素であり、体内では甲状腺に存在して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。ヨウ素の欠乏は発育不全や知能障害、甲状腺肥大などを引き起こす。人間にとて1日に必要なヨウ素の量は0.2 mg程度である。海産物の摂取量が少ない大陸内部では、ヨウ素欠乏のため甲状腺疾患にかかる人の割合が多い。このため、欧米ではその解決策として食塩にヨウ素が添加されている。しかし、アフリカやアジアの開発途上国においてはヨウ素不足が深刻である。両生類や魚類にとってもヨウ素は必須元素であり、例えば、オタマジャクシがカエルに変態するとき甲状腺ホルモンが働いている。一方、陸上植物では過剰なヨウ素は害になることが知られている（赤枯れ病）。

日本は南米のチリに次いで世界第2位のヨウ素生産量を誇る。特に千葉県房総半島の天然ガスを含む地層から湧出する鹹水（かんすい）には、およそ100 mgL<sup>-1</sup>（海水のヨウ素濃度の2,000倍）のヨウ素が含まれ、その埋蔵量は世界最大といわれている（佐久間, 2005）。新潟県や宮崎県でもヨウ素濃度が高い鹹水が産出する。これらの産地も合わせると、わが国におけるヨウ素生産量は世界の約3割を占める。ヨウ素はX線の造影剤や写真の感光剤、殺菌・防黴剤、工業触媒、液晶ディスプレイ用偏光膜など幅広い産業用途を持っている。

<sup>131</sup>I（半減期：8日）や<sup>129</sup>I（半減期：1,570万年）といった放射性ヨウ素が、核燃料の再処理や核実験、原

発事故に伴い環境中に放出されている（村松・遠山, 2011）。例えば、チェルノブイリ事故により大量の<sup>131</sup>Iが環境中に放出され、大気や野菜、牧草、および牛乳が汚染された。このため、ウクライナやベラルーシでは乳幼児の甲状腺腫瘍が増大したと言われている。東日本大震災に伴う福島第一原発事故においても、<sup>131</sup>Iが浄水場から検出され大きな問題となった。<sup>129</sup>Iについては、生成量は少ないが半減期が非常に長いため、環境中に徐々に蓄積する傾向がある。<sup>129</sup>Iは使用済み核燃料の再処理に伴い環境中に放出されており、施設周辺の土壤中のレベルが高いことが知られている。現在のところは濃度的に見て健康への影響は考えられないが、半減期が長いことから長期的な視点で環境移行を予測する必要がある。

### 2. ヨウ素サイクルとバクテリア

地球上の元素は、種々の生物・化学・物理反応を経て環境中を循環している。その中で、環境微生物は必須の役割を演じている場合が多い。窒素や炭素、硫黄、鉄、マンガン、ヒ素といった主要元素の循環についてはすでに多くのことがわかっており、そこで活躍する微生物についても詳細な解析が進んでいる。これに対し、ヨウ素の循環（ヨウ素サイクル）については、ヨウ素が人類の必須元素であること、大気中のヨウ素がオゾン層の破壊に寄与すること（後述）、放射性ヨウ素の安全性評価など多くの重要な問題をはらんでいるにもかかわらず、未だ不明な点が多い。環境中でヨウ素は主として+5価のヨウ素酸イオン（IO<sub>3</sub><sup>-</sup>）、-1価のヨウ化物イオン（I<sup>-</sup>）、または有機態ヨウ素という化学形態で存在している（Wong, 1991; Whitehead, 1984）（Fig. 1）。この他にも、+1価の次亜ヨウ素酸（HIO）、0価の分子状ヨウ素（I<sub>2</sub>）などが

\* 千葉大学大学院園芸学研究科応用生命化学領域  
〒271-8510 千葉県松戸市松戸648  
(2013年11月8日受付, 2013年11月14日受理)

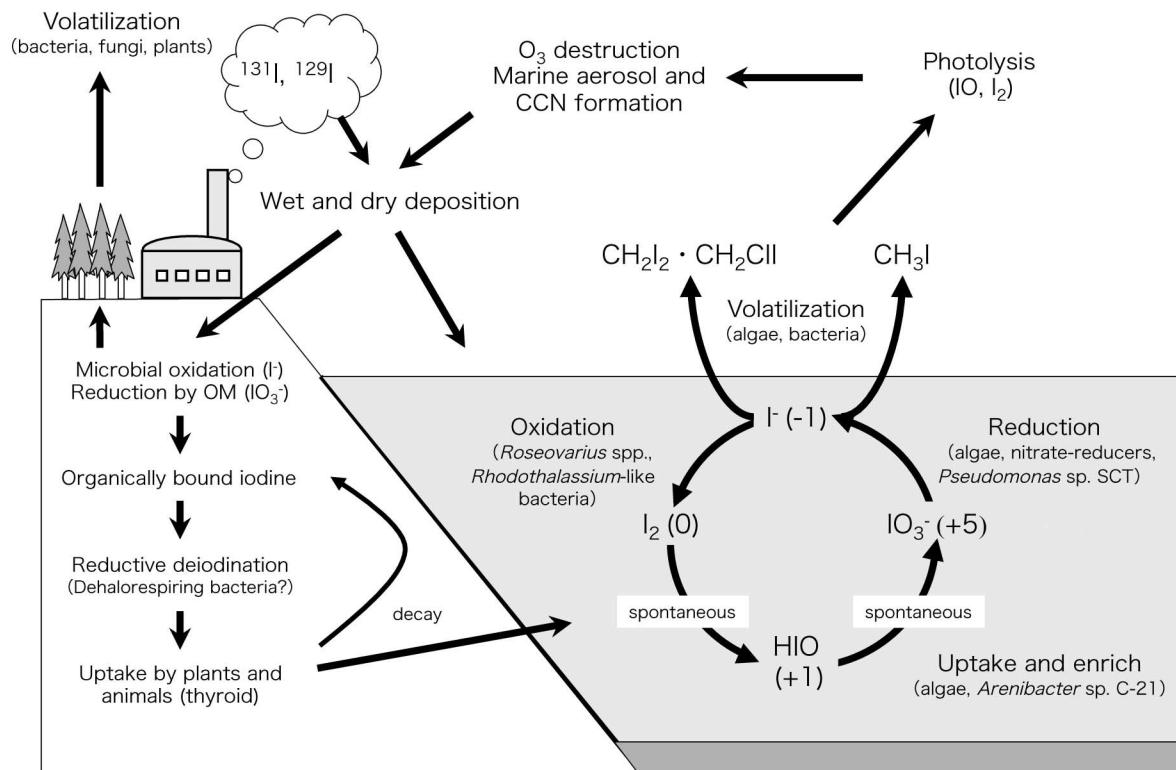


Fig. 1 Microbial contribution to the geochemical cycling of iodine. Oxidation states of iodine are shown in parentheses. Redox changes in inorganic iodine species may also occur in the terrestrial environment, but the microbial effect is still uncertain. CCN, cloud condensation nuclei; OM, organic matter.

存在する。多くの地球化学的なデータより、環境中のヨウ素の動態や化学形態の変化には生物反応が深く関与すると考えられているが、詳しいことはわかつていらない。本総説では、ヨウ素サイクルを構成する主要な反応について解説するとともに、その反応を触媒する生物、特にバクテリア（細菌）について筆者らの研究も含めて紹介する。

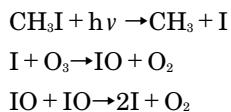
### 3. ヨウ素の揮発反応

ヨウ素サイクルにおいて最も重要な経路は、その大気中への揮発反応である。1970年代に Lovelock は電子捕獲型 (ECD) ガスクロマトグラフィーを用いて、海水や大気中に揮発性有機態ヨウ素であるヨウ化メチル ( $\text{CH}_3\text{I}$ ) が広く分布していることを初めて発見した (Lovelock *et al.*, 1973; Lovelock, 1975)。この事実を受けて、海水中の無機態ヨウ素が何らかの生物反応により有機化（メチル化）し、大気中に揮発することで地球環境中を循環しているというモデルが提唱された (Liss and Slater, 1974)。揮発性有機態ヨウ素の

化学形態としては他にも、ジヨードメタン ( $\text{CH}_2\text{I}_2$ ) やクロロヨードメタン ( $\text{CH}_2\text{ClI}$ )、ヨウ化エチル ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{I}$ ) などが知られている (Class and Ballschmiter, 1988; Klick, 1992; Klick and Abrahamsson, 1992; Moore and Tokarczyk, 1992)。揮発した有機態ヨウ素は光分解を受けて無機化し、その後降雨などと共に陸地へ沈着し、一部は土壤から植物、植物から動物（甲状腺）へと移行し、最終的に再び海洋に戻る (Fig. 1)。すなわちヨウ素の揮発は、陸圏へヨウ素を供給し、人間を含めた陸圏動物が生命を維持するのに不可欠なプロセスと言える。最近になって、水田や泥炭地など陸圏環境からもヨウ素が揮発することがわかり、注目されている (Muramatsu and Yoshida, 1995; Redeker *et al.*, 2000; Dimmer *et al.*, 2001)。

大気中に揮発したヨウ素はオゾン層の破壊にも寄与している。特に有機態ヨウ素が成層圏下部にまで侵入して光分解した場合、オゾン破壊物質としてよく知られる塩素や臭素よりもはるかに効率的にオゾンを破壊

する (Chameides and Davis, 1980; Solomon *et al.*, 1994; Davis *et al.*, 1996)。有機態ヨウ素の分解に伴うオゾンの連鎖的破壊反応の1例を以下に示す。



また最近の研究によると、ヨウ素は雲の凝結核や海洋エーロゾルの形成など、全地球的な気候変動に関するプロセスにも貢献しているらしい (O'Dowd *et al.*, 2002; Saiz-Lopez and Plane, 2004; Saiz-Lopez *et al.*, 2007)。地球規模でのヨウ素の年間総揮発量は300~500 Gg (1 Gg は $10^9\text{g}$ ) 程度と見積もられている (Singh *et al.*, 1983)。

これまで  $\text{CH}_3\text{I}$  の発生源となりうる海洋生物として、コンブをはじめとする大型藻類と微細藻類（植物プランクトン）が特に注目されてきた。大型藻類の中には確かに  $\text{CH}_3\text{I}$  を生産する種が多く (Manley and Dastoor, 1987; Manley *et al.*, 1992; Nightingale *et al.*, 1995; Giese *et al.*, 1999)，大型藻類が群落状に生育する kelpbed と呼ばれる海域では、通常の海水に比べて顕著に高い濃度の  $\text{CH}_3\text{I}$  が検出されている (Lovelock, 1975)。ところが、大型藻類は沿岸海域にしか生息しないことから、そのバイオマスには限りがある。これに対し、微細藻類は外洋を含むあらゆる表層海域に生息することからそのバイオマスは巨大であり、地球規模での様々な物質循環に大きな影響を及ぼしている。しかしながら、微細藻類の中には  $\text{CH}_3\text{I}$  を生産できる種が大型藻類ほど多くないようである (Itoh *et al.*, 1997; Manley and de la Cuesta, 1997)。結果的に、これら藻類の  $\text{CH}_3\text{I}$  年間生産量の概算値はいずれも、先に述べた海洋からのヨウ素の総揮発量 (300~500 Gg) の1%にも満たない。すなわちこの missing link を埋めるためには、未だ知られていない  $\text{CH}_3\text{I}$  の新たな発生源を特定しなければならない。

これまでバクテリアによる揮発性有機態ヨウ素の生産に関する報告がなかったため、筆者らはバクテリアにヨウ素の揮発能が存在するのかどうかを調べた

(Amachi *et al.*, 2001; Amachi *et al.*, 2003)。海洋や土壤環境からランダムに単離した100株以上のバクテリアを培養し、揮発する有機態ヨウ素を ECD ガスクロマトグラフまたは $^{125}\text{I}$  を用いたトレーサ実験により分析した。その結果、試験した菌株のおよそ4割に有

機態ヨウ素の生産能があることがわかった。有機態ヨウ素の化学形態は主として  $\text{CH}_3\text{I}$  であった。16S rRNA 遺伝子に基づく系統解析の結果、 $\text{CH}_3\text{I}$  の生産能はある特殊なバクテリアに偏って分布するのではなく、系統的に幅広いバクテリアに普遍的に分布することがわかった。またバクテリアの平均  $\text{CH}_3\text{I}$  生産速度 (2.5 pg  $\text{CH}_3\text{I}/\text{day}/10^{10}$  細胞) を測定し、この値からバクテリアによる  $\text{CH}_3\text{I}$  の年間生産量を概算したところ、1.6 Gg と算出された。この値は、これまでに概算された大型藻類の生産量 (0.2 Gg) (Manley and Dastoor, 1987) に比べて1桁程度大きく、また微細藻類の生産量 (1.2 Gg) (Manley and de la Cuesta, 1997) にも匹敵するものであった。

次に、土壤や海水試料からの有機態ヨウ素の揮発をより直接的に観察し、その発生にバクテリアがどの程度貢献しているのかを評価した。はじめに各種土壤スラリーを $^{125}\text{I}$  と共に培養し、生成した放射性の有機態ヨウ素を捕集し定量した (Amachi *et al.*, 2003)。その結果、有機態ヨウ素の生成は土壤をあらかじめ滅菌しておくとほぼ完全に抑制され、微生物にとって利用しやすい有機物（酵母エキス）を添加すると顕著に促進された（最大で12倍）。さらに土壤に原核生物の阻害剤（ストレプトマイシンとテトラサイクリン）を添加すると、有機態ヨウ素の生成がほぼ完全に阻害された。これに対し、真核生物の阻害剤（シクロヘキシド）を添加しても有意な阻害作用は認められなかつた。このことから、有機態ヨウ素の生成には糸状菌や酵母といった真核微生物ではなく、原核微生物であるバクテリアが重要であることが示された。同様の実験を、海水サンプルを用いておこなったところ、土壤ほど明確ではなかつたが、やはりバクテリアが貢献していることを示す結果が得られた (Amachi *et al.*, 2004)。

以上の結果から、バクテリアは環境からのヨウ素の揮発に相当の貢献をしていると考えられる。しかしながら、我々が概算したバクテリアの  $\text{CH}_3\text{I}$  生産量も、依然としてヨウ素の総揮発量の1%も満たしておらず、 $\text{CH}_3\text{I}$  の発生源に関する謎はまだ解明されていない。

#### 4. ヨウ素の取り込み・濃縮反応

ヨウ素はハロゲン元素の中でも biophilic な元素として知られており、種々の生物（脊椎動物、海藻、サンゴ、海綿、ゴカイ、マガキガイなど）においてヨウ素

の蓄積が確認されている (Goldberg, 1978; Eskandari *et al.*, 1997; Küpper *et al.*, 1998)。しかしながら脊椎動物の甲状腺を除いて、ほとんどの生物におけるヨウ素の生理機能は不明である。褐藻類のコンブは特にヨウ素蓄積能の高いことで知られ、時に海水の30,000倍ものヨウ素を蓄積する。コンブは海水中のヨウ化物イオンを細胞壁の酵素ハロパーオキシダーゼと過酸化水素によって次亜ヨウ素酸（または分子状ヨウ素）に酸化した後、取り込んでいる (Küpper *et al.*, 1998)。PIXE（粒子線励起X線分析）とSIMS（2次イオン質量分析）解析により、ほとんどのヨウ素はアポプラズムと呼ばれる細胞外空隙に局在することが明らかになっている (Verhaeghe *et al.*, 2008)。最近 Küpperらは、X線吸収スペクトル (XAFS) を用いて、コンブ体内でのヨウ素の化学形態がヨウ化物イオンであること、またヨウ素は活性酸素の除去、すなわち無機的な抗酸化剤として機能することを提唱し、注目されている (Küpper *et al.*, 2008)。

筆者らも放射性ヨウ素を用いたスクリーニング法により、ヨウ素を蓄積するバクテリア *Arenibacter* sp. C-21株を海洋環境から分離した (Amachi *et al.*, 2005a) (Fig. 2A)。本菌は $12.7 \mu\text{g L}^{-1}$ のヨウ化物イオン（海水中のヨウ化物イオン濃度に相当）と共に培

養すると24時間以内にその約9割を細胞に蓄積した。この時の最大ヨウ素含量は $28 \text{ ng mg 乾燥菌体}^{-1}$ 、ヨウ素の最大蓄積係数は5,500倍であった。C-21株のヨウ素蓄積にはグルコースと酸素の存在が必須だが、それ以上に過酸化水素に依存することがわかった（過酸化水素さえあればグルコースと酸素がなくてもヨウ素を蓄積する）(Amachi *et al.*, 2007b)。また、あらかじめヨウ化物イオンを次亜ヨウ素酸または分子状ヨウ素に酸化しておくと、過酸化水素が存在しなくても顕著な蓄積が観察された。さらにヨウ素を蓄積した細胞を破碎・分画してヨウ素の局在性を調べたところ、細胞膜に7割以上が存在することもわかった。以上の結果から、現在 C-21株のヨウ素蓄積機構を以下のように予想している (Fig. 2B)。まず、細胞膜に存在するグルコースオキシダーゼ（活性を検出済み）が、グルコースと酸素から過酸化水素を発生する。次に過酸化水素とおそらくハロパーオキシダーゼ（活性は未だ検出できていない）の触媒作用で、ヨウ化物イオンは次亜ヨウ素酸または分子状ヨウ素に酸化される。これらは有機物と反応しやすいため、膜タンパクあるいは脂質をヨード化し、そこに蓄積していく。ある種の膜タンパクや脂質が選択的にヨード化されるのか、また細胞膜内外のいずれのサイドでヨード化反応が進行する

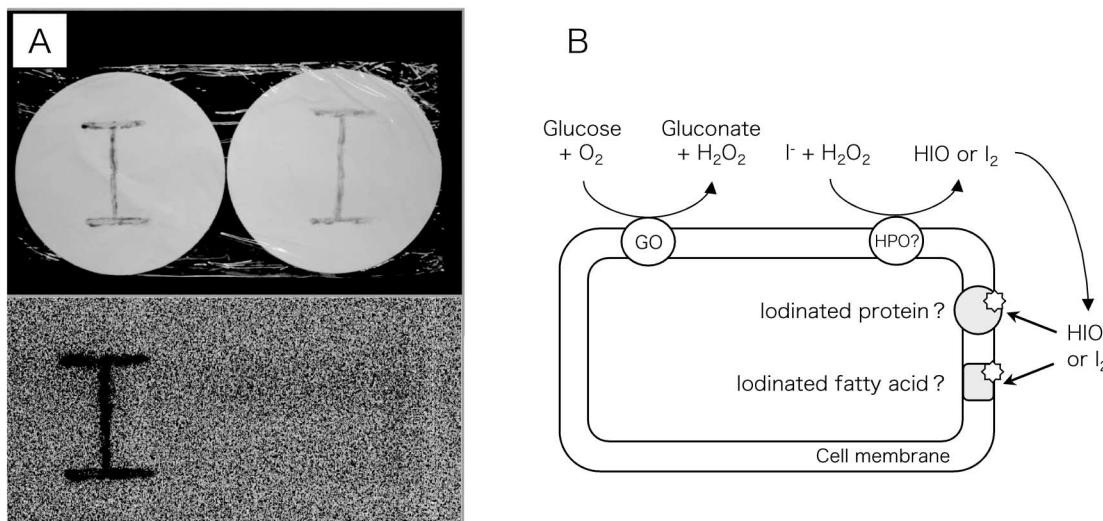


Fig. 2 (A) Iodide accumulation by *Arenibacter* sp. C-21. Strains C-21 (left) and C-6 (a control strain without iodide accumulation) (right) were grown on solid medium containing  $^{125}\text{I}^-$ . After incubation, the cells were removed and streaked on membrane filters in the shape of an "I" (above). The membranes were then exposed in the dark, and the results were visualized with an Imager system (below). (B) Proposed mechanism of iodine uptake by *Arenibacter* sp. C-21. GO, membrane-bound glucose oxidase; HPO, haloperoxidase. For clarity, the periplasmic space and outer membrane are not shown.

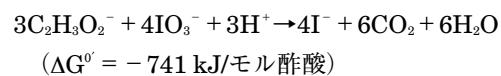
のかは不明である。このようなヨウ素蓄積機構は、過酸化水素に依存したヨウ素の酸化反応を伴うなどの点で、コンブと類似しており興味深い。C-21株においても、ヨウ素の蓄積は過酸化水素の解毒と関連しているのかもしれない。過酸化水素に依存したヨウ素の取り込みは、最近ウニの幼生でも確認されている (Miller and Heyland, 2013)。

### 5. ヨウ素酸イオンの還元反応

熱力学的な考察によると、海水中 (pH 8.1, pE 12.5) のヨウ素酸とヨウ化物イオンの比 ( $\text{IO}_3^-/\text{I}^-$ ) は本来  $3.2 \times 10^{13}$  となるはずで、海水中でヨウ化物イオンは原理的に存在しないとされる (Sillen, 1961)。ところが実際には、表層海水等で時にヨウ素の約半分がヨウ化物イオンとして検出されている (例えば Campos *et al.*, 1996)。これは海洋生物によってヨウ素酸が活発に還元されている証拠と考えられる。Tsunogai and Sase (1969) は硝酸還元能を持ついくつかの海洋細菌にヨウ素酸の還元能があることを見出した。また、硝酸還元酵素を有する大腸菌の無細胞抽出液にヨウ素酸の還元活性があることも報告している。これらの結果から、海水中のヨウ素酸は海洋生物の有する硝酸還元酵素によってヨウ化物イオンに還元されるという考え方方が広く受け入れられるようになった。しかしながら、海水中のヨウ素酸の濃度は硝酸イオンに比べて通常 1~2 衡低いレベルである。従って生化学的な見地からは、硝酸還元酵素が実際の基質ではない低濃度のヨウ素酸を効率的に還元するとは考えにくい。また最近になって、硝酸還元酵素を失活させた植物プランクトンにもヨウ素酸の還元能があることが報告されている (Wait and Truesdale, 2003)。

筆者らは、硝酸還元酵素ではなく、ヨウ素酸に特異的な還元酵素を有するバクテリアも存在するのではないかと考え、海洋環境からの分離を試みた。スクリーニングの結果、相模湾の堆積物から *Pseudomonas* sp. SCT 株を分離した (Amachi *et al.*, 2007a)。本菌は好気条件では酸素を電子受容体として、嫌気条件では硝酸を電子受容体として生育できる硝酸還元細菌 (脱窒細菌) の 1 種であった。ところが興味深いことに、SCT 株のヨウ素酸還元能はヨウ素酸存在下で嫌気的に生育させたときにのみ特異的に誘導されることがわかった。また、SCT 株の硝酸還元酵素活性は、培養時のヨウ素酸の有無にかかわらず一定であったのに対し、ヨウ素酸還元酵素活性は嫌気条件かつヨウ素酸存在下

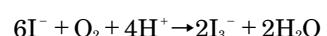
で生育させた菌体にのみ検出された。以上のことから、SCT 株は硝酸還元細菌の 1 種ではあるが、そのヨウ素酸還元能は硝酸還元酵素によるものではなく、嫌気条件かつヨウ素酸存在下で特異的に発現するヨウ素酸還元酵素に由来すると考えられた。さらにその後の研究から、SCT 株はヨウ素酸を唯一の電子受容体として生育できることがわかった。この時の SCT 株の生育は添加したヨウ素酸の濃度に比例し、各種呼吸阻害剤で完全に阻害された。すなわち SCT 株は、ヨウ素酸呼吸能を有する初めての細菌と考えられる。SCT 株を酢酸を電子供与体としてヨウ素酸呼吸条件で生育させた時の物質収支は、以下の熱化学方程式と完全に一致した。



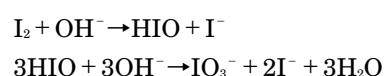
現在、SCT 株によるヨウ素酸呼吸メカニズムの詳細解明に向けて検討を行っている。

### 6. ヨウ化物イオンの酸化反応

海洋全体でのヨウ素のバランスを考えた場合、ヨウ素酸還元の逆反応、すなわちヨウ化物イオンの酸化反応も同様に進行しなければならない。ところが、ヨウ化物イオンの酸化反応はヨウ素サイクルにおいて最も実態の解明が遅れており、不明な点が多いのが現状である。海洋のような弱アルカリ環境では、ヨウ化物イオンの酸化反応は熱力学的に進行しやすく、特に酸化の第 1 ステップであるヨウ化物イオンから分子状ヨウ素への酸化反応が律速となる (Wong, 1991)。



もしこの反応が進行すれば、 $\text{I}_2$  の加水分解により生成する  $\text{HIO}$  を経て、最終的に不均化反応により  $\text{IO}_3^-$  まで自発的に酸化される。



このため、ヨウ化物イオンから分子状ヨウ素への酸化反応には何らかの生物が関与すると推定される。筆者らは種々の環境試料からヨウ化物イオンを酸化するバクテリア (ヨウ素酸化細菌) を分離することを試みた。具体的にはヨウ化物イオンと可溶性デンプンを含んだ培地を調製し、試料を塗布、ヨウ素デンプン反応により紫色に呈色するコロニーを取得した。その結

果、ヨウ化物イオンに富んだ鹹水試料から多数の菌株を得ることができた (Amachi *et al.*, 2005b)。ヨウ素酸化細菌が得られた鹹水は、千葉県、宮崎県、新潟県、秋田県、ニュージーランドなど広範囲におよび、ヨウ素酸化細菌がヨウ化物イオン濃度の高い鹹水中に広く分布することが示唆された。一方、土壤や海水からはヨウ素酸化細菌は全く分離できなかった。16S rRNA 遺伝子に基づく系統解析より、ヨウ素酸化細菌は *Roseovarius tolerans* に近縁な系統と、*Rhodothalassium salexigens* に近縁な系統の2グループから構成されていることがわかった。*Roseovarius* に近縁な系統は Fuse *et al.* (2003) や Zhao *et al.* (2013) によっても分離されている。ヨウ素酸化細菌が鹹水からのみ再現性よく分離された事実は、この細菌が「高ヨウ素環境」を好むという特異な性質を持つことを予想させたが、この時点では詳細は不明であった。

その後、ヨウ素酸化細菌が分離できなかった海水サンプルに、鹹水と同程度のヨウ化物イオン ( $127 \text{ mg L}^{-1}$ ) を添加して数週間から数ヶ月培養すると、ヨウ素酸化細菌が分離できることがわかった (Amachi *et al.*, 2005b; Arakawa *et al.*, 2012)。PCR-DGGE 解析により、ヨウ化物イオンを添加した海水では培養に伴ってヨウ素酸化細菌が高度に集積されること、また定量 PCR によりこれら海水ではヨウ素酸化細菌の存在割合が全バクテリアの6~76%にまで上昇することがわかった (集積前は1%以下)。このヨウ素酸化細菌の特異的な増殖は、ヨウ化物イオンの代わりに低濃度の分子状ヨウ素を添加した海水でも観察された。すなわち、この集積現象の鍵となる化合物はヨウ化物イオンではなく、分子状ヨウ素と考えられた。分子状ヨウ素には強い酸化力があり、種々の細菌、糸状菌、酵母、ウイルスに対し殺菌力を有する。従ってヨウ素酸化細菌は分子状ヨウ素を、競合細菌を駆逐するための化学兵器として利用していると考えられる。ヨウ素酸化細菌自身はおよそ  $5 \text{ mg L}^{-1}$  程度までの低レベルの分子状ヨウ素に耐性を持つことも確認された。一方、高ヨウ素環境におけるヨウ素酸化細菌の優占化には負の側面も存在する。千葉県の水溶性ガス田のヨウ素回収施設において、以前から配管の激しい腐食が問題となっている。これは鹹水処理過程において空気に曝露されたことにより好気性のヨウ素酸化細菌が優占化し、生産された分子状ヨウ素によって配管の炭素鋼が腐食するためと考えられている (Zhao *et al.*, 2013; Sugai *et al.*, 2013)。

ヨウ素酸化細菌の培養上清にはヨウ素酸化酵素活性が見いだされる (Amachi *et al.*, 2005b)。本酵素の活性には過酸化水素ではなく酸素が必要なため、既知のハロパーオキシダーゼではなくオキシダーゼ様酵素と考えられた。筆者らは最近、ヨウ素酸化細菌 Q-1株よりヨウ素酸化酵素を精製しその性質を明らかにした (Suzuki *et al.*, 2012)。本酵素の活性は  $\text{NaN}_3$ ,  $\text{KCN}$ ,  $\text{EDTA}$ , 銅キレーターの *o*-フェナントロリンに阻害された。また銅イオンの存在下で Q-1株の酵素生産量は約20倍上昇し、酵素自身も補因子として銅を含んでいた。精製酵素はヨウ化物イオン以外にも ABTS, *p*-フェニレンジアミン, シリンガルダジン, 2,6-ジメトキシフェノール, ヒドロキノンなどのメトキシフェノール類, *p*-ジフェノール類, 芳香族ジアミン類に酸化活性を示した。また  $320 \text{ nm}$  と  $590 \text{ nm}$  にタイプ3およびタイプ1銅に由来する吸収極大を有していた。以上の結果より、ヨウ素酸化酵素はマルチ銅オキシダーゼ (MCO) と呼ばれるタンパク質の1種であることが強く示唆された。MCO は糸状菌のラッカーゼ、植物のアスコルビン酸オキシダーゼ、哺乳類のセルロプラスミンなどを含む多様な銅タンパクファミリーである。バクテリアの MCO としてはこれまでマンガン酸化 (CumA) (Brouwers *et al.*, 1999), 銅耐性の付与 (CueO, CopA) (Grass and Rensing, 2001; Cha and Cooksey, 1991), 紫外線耐性の付与 (CotA) (Hullo *et al.*, 2001) といった機能を持つものが報告されているが、ヨウ素酸化能を持つものは知られていない。Q-1株のゲノム解析などから、ヨウ素酸化酵素の構造遺伝子と予想される遺伝子の同定に成功した (Suzuki *et al.*, 2012)。分子系統解析の結果、この遺伝子がコードするタンパク IoxA はバクテリア由来の既知 MCO とは系統的に異なることが明らかとなった。IoxA と相同性を示すタンパク質は土壤細菌 *Rhodanobacter denitrificans* や *Stackebrandtia nasauensis* 等のゲノム中にもコードされていたが、これらバクテリアにもヨウ素酸化能が存在した。以上のことから、ヨウ素酸化能を有するバクテリアは海洋環境のみならず陸圏環境にも広く分布することが予想される。

## 7. 土壤へのヨウ素の吸着

土壤はヨウ素を強く吸着する (Whitehead, 1984)。日本の一般的な土壤である黒ボク土中のヨウ素濃度は  $20\text{--}50 \text{ mg kg}^{-1}$  程度であるが、母材の岩石が  $0.01$

mg kg<sup>-1</sup>程度であるのと比べると1,000倍以上ヨウ素を濃縮している (Muramatsu and Yoshida, 1999)。また、再処理施設周辺の表層土壤中の放射性ヨウ素 (<sup>129</sup>I) 濃度が高い事が知られているが (Muramatsu and Ohmomo, 1986), これは大気中に放出された<sup>129</sup>Iが雨水などを経て土壤中に加わったものである。福島第一原発から放出された放射性ヨウ素 (<sup>131</sup>I) のおよそ50%が土壤に吸着したという報告もある (Landis *et al.*, 2012)。ヨウ素の土壤吸着は、放射性ヨウ素の環境挙動を評価する上で重要な現象であるが、その吸着メカニズムの詳細は明らかになっていない。近年、X線吸収微細構造 (XAFS) 解析により、土壤中ヨウ素は腐植などの有機物とC-I結合を形成することが明らかとなっている (Kodama *et al.*, 2006; Schlegel *et al.*, 2006; Schwehr *et al.*, 2009; Yamaguchi *et al.*, 2010; Shimamoto *et al.*, 2011)。一方、土壤試料をオートクレーブ滅菌、乾燥、または燙蒸処理するとヨウ素の吸着が阻害されることから、ヨウ素の吸着には土壤微生物が直接または間接的に寄与すると予想されていた (Bors and Martens, 1992; Muramatsu and Yoshida, 1999)。

筆者らは、ヨウ素の土壤吸着に及ぼす微生物の影響

をさらに理解するために、ヨウ化物イオン (<sup>125</sup>I<sup>-</sup>) を用いたバッチ吸着実験をおこなった (Seki *et al.*, 2013)。その結果、ヨウ素の吸着はオートクレーブ滅菌の他に、嫌気処理、還元剤の添加によっても顕著に阻害された。また、酸化還元酵素の一般的な阻害剤であるNaN<sub>3</sub>やKCNによっても強く阻害された。先に述べたようにバクテリアのヨウ素酸化酵素がMCOの1種であることがわかっているため、土壤中MCO活性とヨウ素の吸着に相関がないかを検証した。ABTSを基質として土壤中MCO活性を測定したところ、滅菌、嫌気、還元剤、阻害剤により顕著に阻害され、土壤のヨウ素分配係数 ( $K_d$ ) とも高い相関があった。さらに、滅菌土壤にバクテリア由来のMCOを添加することによりヨウ素の吸着能が復帰した。XAFS解析より、MCOは土壤中でヨウ化物イオンを有機態ヨウ素へ変換することが直接的に示された (Fig. 3A)。以上の結果より、土壤微生物の生産するMCO (ヨウ素酸化酵素) がヨウ化物イオンを酸化し、生成した分子状ヨウ素または次亜ヨウ素酸が土壤中の有機物と速やかに反応し固定化されると考えられた。原発事故等により放出された放射性ヨウ素の挙動を考えた場合、このようなヨウ素の安定化は、地下水や農作物への放射

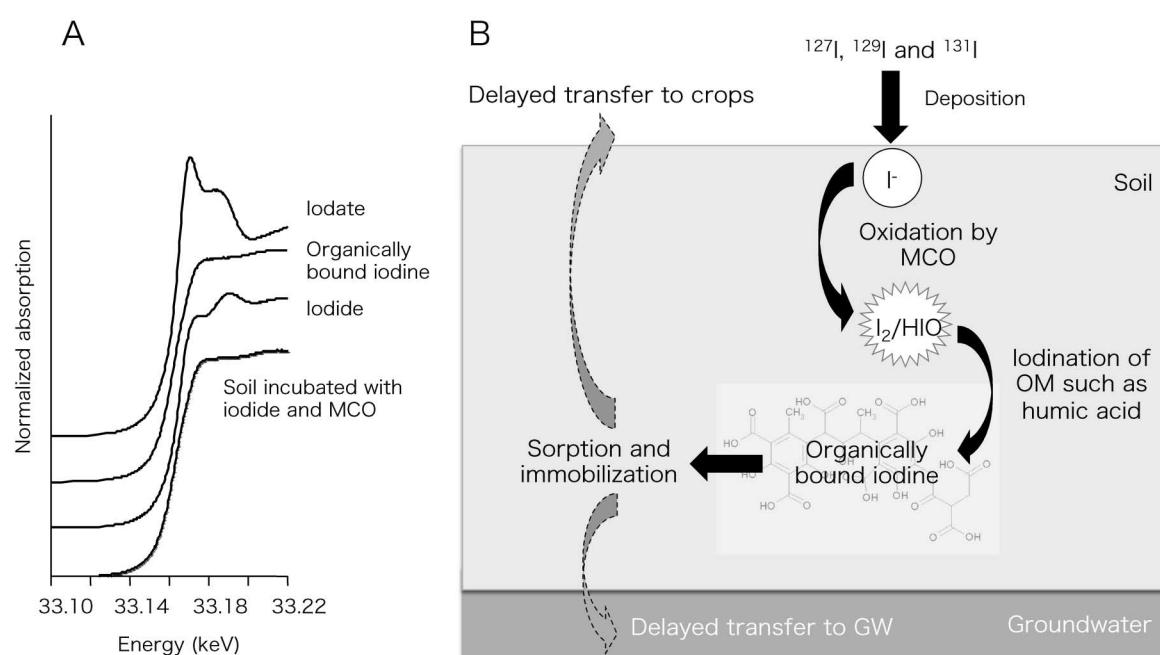


Fig. 3 (A) Iodine K-edge XANES spectra of standard materials (NaIO<sub>3</sub>, NaI and iodoacetic acid) and soil slurry incubated with 100  $\mu$ M of KI and bacterial multicopper oxidase (MCO). (B) Schematic representation of iodide oxidation by MCO and formation of organically bound iodine in soil. OM, organic matter; GW, groundwater.

性ヨウ素の移行を遅らせる働きがあると考えられる (Fig. 3B)。

### 8. 還元的脱ヨード化反応

有機態ヨウ素、特にヨード化芳香物化合物からのヨウ素の脱離反応を触媒する微生物についてはまだ報告例が少ない。Lecouturier *et al.* (2003a, 2003b) は種々の造影剤の合成中間体（かつ分解中間体）である5-アミノ-2,4,6-トリヨードイソフタル酸 (ATIA) を嫌気的に分解できる複合微生物群集の取得に成功している。ATIA はエタノールのような電子供与体を添加した場合に、ジヨード、モノヨード化合物を経て5-アミノイソフタル酸に完全に脱ヨード化された。物質収支などからこの微生物群集は ATIA を電子受容体として増殖し、還元的脱ヨード化反応（脱ヨード呼吸）を触媒することが示された。また微生物群集構造解析の結果、還元的脱塩素化細菌として知られる *Desulfotobacter* 属細菌の関与が示唆された。筆者らも最近、2,4,6-トリヨードフェノール (TIP) を嫌気分解できる微生物群集を取得し、その脱ヨード化反応に未培養の *Anaerolineae* 級細菌が関与することを明らかにした (Oba *et al.*, 2013)。近年、環境汚染物質の微生物処理という観点から、ハロゲン化化合物を唯一の電子受容体として生育できる還元的脱ハロゲン化微生物が注目されている。脱塩素化、脱臭素化微生物についてはある程度研究が進んでいるが、脱ヨード化微生物についての知見はまだほとんどない。このような微生物はX線造影剤の廃液処理や、使用済み造影剤からのヨウ素の回収にも応用できる可能性があるため、さらなる研究の進展が期待される。また、土壤や堆積物中に存在する有機態ヨウ素からのヨウ素の脱離反応に、このような微生物が貢献している可能性がある。

### 9. 終わりに

ヨウ素の地球表層における存在割合はわずか0.00003%であるが、これは同じハロゲン種である塩素の6,300分の1、臭素の20分の1にすぎない。にもかかわらず、脊椎動物にとってヨウ素は甲状腺ホルモンの成分として必須の元素である。生物の進化の過程でなぜヨウ素が必須元素として選択されたのかは興味深い謎である。地殻におけるヨウ素の分布を調べると、9割以上のヨウ素が海底堆積物や堆積岩に存在する (Muramatsu and Wedepohl, 1998)。それら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 mg L<sup>-1</sup>程度) となり、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ことが推察される。このような環境に生息していた生物は、ヨウ素を何らかの形で積極的に利用していた可能性がある。本稿で述べたように、バクテリアの中にはヨウ素を取り込み濃縮するもの、ヨウ素の存在下で優先的に増殖するもの、さらにはヨウ素を呼吸するものまで存在する。これら微生物は、高ヨウ素環境であった過去の地球における生物とヨウ素の密接な関係を今に伝えているのかもしれない。筆者は、バクテリアという最も起源の古い生物について研究を進めることで、最終的に「ヨウ素と生物の謎」を解明したいと考えている。

### 謝 辞

本総説で述べた一連の研究を遂行するにあたり、終始貴重な助言とサポートを頂いた学習院大学理学部の村松康行教授に心より感謝いたします。

### 引用文献

- Amachi, S., Kamagata, Y., Kanagawa, T. and Muramatsu, Y. (2001) Bacteria mediate methylation of iodine in marine and terrestrial environments. *Applied and Environmental Microbiology*, **67**, 2718–2722.
- Amachi, S., Kasahara, M., Hanada, S., Kamagata, Y., Shinoyama, H., Fujii, T. and Muramatsu, Y. (2003) Microbial participation in iodine volatilization from soils. *Environmental Science and Technology*, **37**, 3885–3890.
- Amachi, S., Kasahara, M., Fujii, T., Shinoyama, H., Hanada, S., Kamagata, Y., Ban-nai, T. and Muramatsu, Y. (2004) Radiotracer experiments on biological volatilization of organic iodine from coastal seawaters. *Geomicrobiology Journal*, **21**, 481–488.
- Amachi, S., Mishima, Y., Shinoyama, H., Muramatsu, Y. and Fujii, T. (2005a) Active transport and accumulation of iodide by newly isolated marine bacteria. *Applied and Environmental Microbiology*, **71**, 741–745.
- Amachi, S., Muramatsu, Y., Akiyama, Y., Miyazaki, K., Yoshiki, S., Hanada, S., Kamagata, Y., Ban-nai, T., Shinoyama, H. and Fujii, T. (2005b) Isolation of iodide-oxidizing bacteria from iodide-rich natural gas brines and seawaters. *Microbial Ecology*, **49**, 547–557.
- Amachi, S., Kawaguchi, N., Muramatsu, Y., Tsuchiya, S., Watanabe, Y., Shinoyama, H. and Fujii, T. (2007a) Dissimilatory iodate reduction by marine *Pseudomonas* sp. strain SCT. *Applied and Environmental Microbiology*, **73**, 5725–5730.
- Amachi, S., Kimura, K., Muramatsu, Y., Shinoyama, H. and Fujii, T. (2007b) Hydrogen peroxide-dependent uptake of iodine by marine *Flavobacteriaceae* bacterium strain C-

21. *Applied and Environmental Microbiology*, **73**, 7536–7541.
- Arakawa, Y., Akiyama, Y., Furukawa, H., Suda, W. and Amachi, S. (2012) Growth stimulation of iodide-oxidizing  $\alpha$ -Proteobacteria in iodide-rich environments. *Microbial Ecology*, **63**, 522–531.
- Bors, J. and Martens, R. (1992) The contribution of microbial biomass to the adsorption of radioiodide in soils. *Journal of Environmental Radioactivity*, **15**, 35–49.
- Brouwers, G. -J., de Vrind, J. P. M., Corstjens, P. L. A. M., Cornelis, P., Baysse, C. and de Vrind-de Jong, E. W. (1999) *cumA*, a gene encoding a multicopper oxidase, is involved in  $Mn^{2+}$  oxidation in *Pseudomonas putida* GB-1. *Applied and Environmental Microbiology*, **65**, 1762–1768.
- Campos, M. L. A. M., Farrenkopf, A. M., Jickells, T. D. and Luther III, G. W. (1996) A comparison of dissolved iodine cycling at the Bermuda Atlantic Time-series Station and Hawaii Ocean Time-series Station. *Deep-Sea Research Part II*, **43**, 455–466.
- Cha, J. -S. and Cooksey, D. A. (1991) Copper resistance in *Pseudomonas syringae* mediated by periplasmic and outer membrane proteins. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, **88**, 8915–8919.
- Chameides, W. L. and Davis, D. D. (1980) Iodine: its possible role in tropospheric photochemistry. *Journal of Geophysical Research*, **85**, 7383–7398.
- Class, T. H. and Ballschmiter, K. (1988) Chemistry of organic traces in air. *Journal of Atmospheric Chemistry*, **6**, 35–46.
- Davis, D., Crawford, J., Liu, S., McKeen, S., Brandy, A., Thornton, D., Rowland, F. and Blake, D. (1996) Potential impact of iodine on tropospheric levels of ozone and other critical oxidants. *Journal of Geophysical Research*, **101**, 2135–2147.
- Dimmer, C. H., Simmonds, P. G., Nickless, G. and Bassford, M. R. (2001) Biogenic fluxes of halomethanes from Irish peatland ecosystems. *Atmospheric Environment*, **35**, 321–330.
- Eskandari, S., Loo, D. D. F., Dai, G., Levy, O., Wright, E. M. and Carrasco, N. (1997) Thyroid  $Na^+/I^-$  symporter: mechanism, stoichiometry, and specificity. *Journal of Biological Chemistry*, **272**, 27230–27238.
- Fuse, H., Inoue, H., Murakami, K., Takimura, O. and Yamaoka, Y. (2003) Production of free and organic iodine by *Roseovarius* spp. *FEMS Microbiology Letters*, **229**, 189–194.
- Giese, B., Latus, F., Adams, F. C. and Wiencke, C. (1999) Release of volatile iodinated C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> hydrocarbons by marine macroalgae from various climate zones. *Environmental Science and Technology*, **33**, 2432–2439.
- Goldberg, W. M. (1978) Chemical changes accompanying maturation of the connective tissue skeletons of gorgonian and antipatharian corals. *Marine Biology*, **49**, 203–210.
- Grass, G. and Rensing, C. (2001) CueO is a multi-copper oxidase that confers copper tolerance in *Escherichia coli*. *Biochemical and Biophysical Research Communications*, **286**, 902–908.
- Hullo, M. -F., Moszer, I., Danchin, A. and Martin-Verstraete, I. (2001) CotA of *Bacillus subtilis* is a copper-dependent laccase. *Journal of Bacteriology*, **183**, 5426–5430.
- Itoh, N., Tsujita, M., Ando, T., Hisatomi, G. and Higashi, T. (1997) Formation and emission of monohalomethanes from marine algae. *Phytochemistry*, **45**, 67–73.
- Klick, S. (1992) Seasonal variations of biogenic and anthropogenic halocarbons in seawater from a coastal site. *Limnology and Oceanography*, **37**, 1579–1585.
- Klick, S. and Abrahamsson, K. (1992) Biogenic volatile iodinated hydrocarbons in the ocean. *Journal of Geophysical Research*, **97**, 12683–12687.
- Kodama, S., Takahashi, Y., Okumura, K. and Uruga, T. (2006) Speciation of iodine in solid environmental samples by iodine K-edge XANES: Application to soils and ferromanganese oxides. *Science of the Total Environment*, **363**, 275–284.
- Küpper, F. C., Schweigert, N., Ar Gall, E., Legendre, J. -M., Vilte, H. and Kloareg, B. (1998) Iodine uptake in *Laminariales* involves extracellular, haloperoxidase-mediated oxidation of iodide. *Planta*, **207**, 163–171.
- Küpper, F. C., Carpenter, L. J., McFiggans, G. B., Palmer, C. J., Waite, T. J., Boneberg, E. -M., Woitsch, S., Weiller, M., Abela, R., Grolimund, D., Potin, P., Butler, A., Luther III, G. W., Kroneck, P. M., Meyer-Klaucke, W. and Feiters, M. C. (2008) Iodide accumulation provides kelp with an inorganic antioxidant impacting atmospheric chemistry. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, **105**, 6954–6958.
- Landis, J. D., Hamm, N. T., Renshaw, C. E., Dade, W. B., Magilligan, F. J. and Gartner, J. D. (2012) Surficial redistribution of fallout <sup>131</sup>Iodine in a small temperate catchment. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, **109**, 4064–4069.
- Lecouturier, D., Godon, J. -J. and Lebeault, J. -M. (2003a) Phylogenetic analysis of an anaerobic microbial consortium deiodinating 5-amino-2,4,6-triiodoisophthalic acid. *Applied Microbiology and Biotechnology*, **62**, 400–406.
- Lecouturier, D., Rochex, A. and Lebeault, J. -M. (2003b) Enrichment and properties of an anaerobic mixed culture that reductively deiodinates 5-amino-2,4,6-triiodoisophthalic acid, an X-ray contrast agent precursor. *Applied Microbiology and Biotechnology*, **62**, 550–556.
- Liss, P. S. and Slater, P. G. (1974) Flux of gases across the air–sea interface. *Nature*, **247**, 181–184.
- Lovelock, J. E. (1975) Natural halocarbons in the air and in the sea. *Nature*, **256**, 193–194.
- Lovelock, J. E., Maggs, R. J. and Wade, R. J. (1973) Halogen-

- ated hydrocarbons in and over the Atlantic. *Nature*, **241**, 194–196.
- Manley, S. L. and Dastoor, M. N. (1987) Methyl halide ( $\text{CH}_3\text{X}$ ) production from the giant kelp, *Macrocystis*, and estimates of global  $\text{CH}_3\text{X}$  production by kelp. *Limnology and Oceanography*, **32**, 709–715.
- Manley, S. L. and de la Cuesta, J. L. (1997) Methyl iodide production from marine phytoplankton cultures. *Limnology and Oceanography*, **42**, 142–147.
- Manley, S. L., Goodwin, K. and North, W. J. (1992) Laboratory production of bromoform, methylene bromide, and methyl iodide by macroalgae and distribution in near-shore southern California waters. *Limnology and Oceanography*, **37**, 1652–1659.
- Miller, E. M. and Heyland, A. (2013) Iodine accumulation in sea urchin larvae is dependent on peroxide. *Journal of Experimental Biology*, **216**, 915–926.
- Moore, R. M. and Tokarczyk, R. (1992) Chloro-iodomethane in N. Atlantic waters: a potentially significant source of atmospheric iodine. *Geophysical Research Letters*, **19**, 1779–1782.
- Muramatsu, Y. and Ohmomo, Y. (1986) Iodine-129 and iodine-127 in environmental samples collected from Tokaimura/Ibaraki, Japan. *Science of the Total Environment*, **48**, 33–43.
- 村松康行・遠山知亜紀 (2011) 放射性ヨウ素と地球・環境化学. 横山正孝編, ヨウ素の化学と最新応用技術. シーエムシー出版, pp.1–9.
- Muramatsu, Y. and Wedepohl, K. H. (1998) The distribution of iodine in the earth's crust. *Chemical Geology*, **147**, 201–216.
- Muramatsu, Y. and Yoshida, S. (1995) Volatilization of methyl iodide from the soil-plant system. *Atmospheric Environment*, **29**, 21–25.
- Muramatsu, Y. and Yoshida, S. (1999) Effects of microorganisms on the fate of iodine in the soil environment. *Geomicrobiology Journal*, **16**, 85–93.
- Nightingale, P. D., Malin, G. and Liss, P. S. (1995) Production of chloroform and other low-molecular-weight halocarbons by some species of macroalgae. *Limnology and Oceanography*, **40**, 680–689.
- Oba, Y., Futagami, T. and Amachi, S. (2013) Enrichment of a microbial consortium capable of reductive deiodination of 2,4,6-triiodophenol. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, doi: 10.1016/j.jbiosc.2013.08.011.
- O'Dowd, C. D., Jimenez, J. L., Bahreini, R., Flagan, R. C., Seinfeld, J. H., Hämeri, K., Pirjola, L., Kulmala, M., Jennings, S. G. and Hoffmann, T. (2002) Marine aerosol formation from biogenic iodine emissions. *Nature*, **417**, 632–636.
- Redeker, K. R., Wang, N. -Y., Low, J. C., McMillan, A., Tyler, S. C. and Cicerone, R. J. (2000) Emission of methyl halides and methane from rice paddies. *Science*, **290**, 966–969.
- Saiz-Lopez, A. and Plane, J. M. C. (2004) Novel iodine chemistry in the marine boundary layer. *Geophysical Research Letters*, **31**, L04112.
- Saiz-Lopez, A., Mahajan, A. S., Salmon, R. A., Bauguitte, S. J. -B., Jones, A. E., Roscoe, H. K. and Plane, J. M. C. (2007) Boundary layer halogens in coastal Antarctica. *Science*, **317**, 348–351.
- 佐久間昭 (2005) ヨウ素の製造と回収・リサイクル. 横山正孝編, ヨウ素化合物の機能と応用. シーエムシー出版, pp.15–27.
- Schlegel, M. L., Reiller, P., Mercier-Bion, F., Barré, N. and Moulin, V. (2006) Molecular environment of iodine in naturally iodinated humic substances: Insight from X-ray absorption spectroscopy. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **70**, 5536–5551.
- Schwehr, K. A., Santschi, P. H., Kaplan, D. I., Yeager, C. M. and Brinkmeyer, R. (2009) Organo-iodine formation in soils and aquifer sediments at ambient concentrations. *Environmental Science and Technology*, **43**, 7258–7264.
- Seki, M., Oikawa, J., Taguchi, T., Ohnuki, T., Muramatsu, Y., Sakamoto, K. and Amachi, S. (2013) Laccase-catalyzed oxidation of iodide and formation of organically bound iodine in soils. *Environmental Science and Technology*, **47**, 390–397.
- Shimamoto, Y. S., Takahashi, Y. and Terada, Y. (2011) Formation of organic iodine supplied as iodide in a soil-water system in Chiba, Japan. *Environmental Science and Technology*, **45**, 2086–2092.
- Sillen, L. G. (1961) The physical chemistry of seawater. In: *Oceanography* (ed. M. Sears), American Association for the Advancement of Science, pp. 549–581.
- Singh, H. B., Salas, L. J. and Stiles, R. E. (1983) Methyl halides in and over the eastern Pacific (40°N–32°S). *Journal of Geophysical Research*, **88**, 3684–3690.
- Solomon, S., Garcia, R. R. and Ravishankara, A. R. (1994) On the role of iodine in ozone depletion. *Journal of Geophysical Research*, **99**, 20491–20499.
- Sugai, Y., Sasaki, K., Wakizono, R., Higuchi, Y. and Muraoka, N. (2013) Considerations on the possibility of microbial clogging of re-injection wells of the wastewater generated in a water-dissolved natural gas field. *International Biodeterioration & Biodegradation*, **81**, 35–43.
- Suzuki, M., Eda, Y., Ohsawa, S., Kaneko, Y., Yoshikawa, H., Tanaka, K., Muramatsu, Y., Yoshikawa, J., Sato, I., Fujii, T. and Amachi, S. (2012) Iodide oxidation by a novel multicopper oxidase from the *Alphaproteobacterium* strain Q-1. *Applied and Environmental Microbiology*, **78**, 3941–3949.
- Tsunogai, S. and Sase, T. (1969) Formation of iodide-iodine in the ocean. *Deep-Sea Research*, **16**, 489–496.
- Verhaeghe, E. F., Fraysse, A., Guerquin-Kern, J. L., Wu, T. D., Devés, G., Miokowski, C., Leblanc, C., Ortega, R., Ambroise, Y. and Potin, P. (2008) Microchemical imaging of iodine distribution in the brown alga *Laminaria digitata*.

- tata suggests a new mechanism for its accumulation. *Journal of Biological Inorganic Chemistry*, **13**, 257–269.
- Waite, T. J. and Truesdale, V. W. (2003) Iodate reduction by *Isochrysis galbana* is relatively insensitive to deactivation of nitrate reductase activity - are phytoplankton really responsible for iodate reduction in seawater? *Marine Chemistry*, **81**, 137–148.
- Whitehead, D. C. (1984) The distribution and transformations of iodine in the environment. *Environment International*, **10**, 321–339.
- Wong, G. T. F. (1991) The marine geochemistry of iodine. *Reviews in Aquatic Sciences*, **4**, 45–73.
- Yamaguchi, N., Nakano, M., Takamatsu, R. and Tanida, H. (2010) Inorganic iodine incorporation into soil organic matter: evidence from iodine K-edge X-ray absorption near-edge structure. *Journal of Environmental Radioactivity*, **101**, 451–457.
- Zhao, D., Lim, C.-P., Miyanaga, K. and Tanji, Y. (2013) Iodine from bacterial iodide oxidization by *Roseovarius* spp. inhibits the growth of other bacteria. *Applied Microbiology and Biotechnology*, **97**, 2173–2182.

## Iodine geochemistry and microbes: Bacterial volatilization, accumulation, oxidation, reduction, sorption and dehalogenation of iodine

Seigo AMACHI\*

\* Department of Applied Bioscience, Graduate School of Horticulture, Chiba University, 648 Matsudo, Matsudo, Chiba 271-8510, Japan

Iodine is one of essential trace elements for humans and animals, and is a constituent of thyroid hormones thyroxine and triiodothyronine. Insufficient iodine in the diet can cause iodine deficiency disorders such as endemic goiter and cretinism. Iodine has one stable isotope,  $^{127}\text{I}$ , and several radioisotopes, including  $^{129}\text{I}$  and  $^{131}\text{I}$ . From a radioecological viewpoint, long-lived  $^{129}\text{I}$  is of great concern because it is one of the most persistent radionuclides released into the environment from nuclear facilities and nuclear weapon testing. Given its long half-life (15.7 million years),  $^{129}\text{I}$  is expected to behave like a stable isotope over long time periods and it may accumulate in the human thyroid gland. Therefore, it is important to understand geochemistry of iodine for accurate safety assessments of  $^{129}\text{I}$ . The predominant chemical forms of iodine in the environment are iodate ( $\text{IO}_3^-$ ; oxidation state, +5), iodide ( $\text{I}^-$ ; oxidation state, -1), and organically bound iodine. Recent studies have demonstrated that chemical forms of iodine are influenced or regulated by environmental organisms, especially bacteria. In this review, bacterially catalyzed iodine chemistries, including volatilization, accumulation, oxidation, reduction, sorption, and reductive dehalogenation of iodine, are summarized.

**Key words:** Iodine, Bacteria, Radioactive iodine, Volatilization, Oxidation, Reduction, Sorption