

### ヨウ素資源

#### 1 はじめに

日本は鉱物資源の乏しい国と考えられるが、実は例外がある<sup>1)</sup>。ヨウ素は日本が輸出する貴重な元素であり、世界のヨウ素の約30%（世界第2位）を生産している。千葉県は、そのうち75%を担っている。この貴重なヨウ素資源を活用し高付加価値なヨウ素製品を開発・製造するため、2018年に文部科学省予算事業の採択を受けて、千葉県と千葉大学は西千葉キャンパスに「千葉ヨウ素資源イノベーションセンター（通称CIRIC）」を設置した。千葉大学と連携企業4社の計5者による産学協定を締結し、クローズドな環境を保持しつつ、非競争領域では相互に協力し、産官学連携のもとヨウ素製品の高付加価値化に向けた研究を展開している。

#### 2 千葉県の天然資源ヨウ素と天然ガス

千葉県の天然ガスは水溶性天然ガス（主にメタン）と呼ばれ、かん水という太古の海水に溶け込んでいる。そして、かん水には通常の海水の約2000倍の約100 mg/Lという高濃度のヨウ化物イオンが含まれていること、硫酸イオンが少ないことなどに大きな特徴がある<sup>2)</sup>。ヨウ素の起源は、古代に海底に堆積した動植物の遺骸あるいはヨウ素を蓄積した藻類と考えている。

#### 3 ヨウ素の機能と放射性ヨウ素

ヨウ素は人間にとって必須元素であり、体内では甲状腺線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、甲状腺肥大など引き起こす。人間にとって1日に必要なヨウ素の量は0.2 mg程度とされる。わが国では海藻類を豊富に取れるので問題はないが、大陸内部ではヨウ素欠乏のため甲状腺疾病にかかるヒトの割合が多い。

一方、ヨウ素には放射性ヨウ素（<sup>131</sup>Iおよび<sup>129</sup>I）が存在し、例えば、チェルノブイリ事故では半減期の永い大量<sup>131</sup>Iが環境中に放出され、大気や野菜、牧草及び牛乳が汚染された。このため周辺では乳幼児の甲状腺腫瘍が増大したと云われている。東日本大震災に伴う福島原発事故においても生成量は少ないものの<sup>131</sup>Iが検出されたことから、長期的な視点で調査が行われている<sup>3)</sup>。

#### 4 ヨウ素の管理分析

以前は接触法と称される反応速度を利用した吸光光度法が、多量の塩化物共存下でも高感度にヨウ化物イオン

を検出・定量できるとして用いてきた。最近の公定法など管理分析には、精度と簡便性に優れたイオンクロマト法（IC）<sup>4)</sup>あるいはイオン対試薬を用いた逆相高速液体クロマト法（HPLC）<sup>5)</sup>に移行している。ICの検出には、サプレッサーを通したのち電気伝導度検出器（CD）が汎用され、多種無機陰イオンの同時測定に適している。HPLCでは、ヨウ化物イオンは紫外部に吸収があるので、紫外検出器（UV）で検出することで、吸収を持たない塩化物や硫酸イオンが多量に含まれる試料中のヨウ化物イオンの測定に適している。著者の研究から推奨する検出法<sup>6)</sup>は、ICのサプレッサーのあとにCDとUV：230 nmを直列に接続し、2チャンネルで検出を行う。ヨウ化物イオンの検出感度は、CDに比較しUV検出では5~6倍感度は向上し、ICP-MS法に匹敵するほどの感度と選択性が得られている。

#### 5 千葉県内の温泉水中のヨウ化物イオン濃度

千葉県を中心に南関東の東京・埼玉・茨城県にまたがる広大な水溶性天然ガス田が存在する。生産現場で使用される「かん水」中のヨウ化物イオンの測定を試みたが、企業間のクローズドな環境に属することから断念した。幸い、学生および地元の方々の協力が得られ、南関東ガス田内の温泉水中（深度：500~2000 m）のヨウ化物イオン濃度をIC法より求める機会を得た。結果は表1に示すように<sup>7)</sup>、千葉市稲毛区、佐倉市及び富里市などの地点では40~48 mg/L（ppm）と高い濃度のヨウ化物イオンが検出された。また、同じ南関東ガス田内でも濃度が低いのは深度が浅い地点から温泉を汲み上げているものと考えられる。ヨウ素の製造は、主に茂原市やいすみ市など千葉県南西部の海岸に近い場所で、ブローイングアウト法等により実生産されている。しかし、地下水を汲

表1 千葉県内の温泉水中のヨウ化物イオン濃度

No.	採水地点	濃度 (mg/L)
1	千葉市稲毛区（蘭々湯）	39.7
2	佐倉市染井野（澄流の湯）	47.5
3	柏市箕輪新田（満点の湯）	8.6
4	酒々井町飯積（湯楽の里）	29.7
5	船橋市山手（湯楽の里）	34.7
6	富里市七栄（黄金の里）	47.4
7	八街市小谷流（森の湯）	5.5
8	市原市松ヶ島西（江戸遊）	14.2
9	成田市大竹（大和の湯）	2.5
10	長生郡白子町（白子温泉）	17.0
11	夷隅郡大多喜町（養老温泉）	7.2

み上げて生産するため、海岸周辺の土地では地盤沈下の可能性があり揚水量に制限が駆けられている。コストを要するかもしれないが、ヨウ素の高付加価値化研究が大きく前進したとき、山間部の温泉廃水の利用は地盤沈下の軽減させる一つの手段と考える。

## 6 固体試料中の4種ハロゲン・硫黄の自動燃焼分析システム

前述のように水試料の場合は簡単な前処理ののち直接ICに注入することができるが、固体試料では何らかの前処理が必要である。

著者らはこの20年の間に①有機元素分析用システム(F, Cl, Br, I, Sの5元素)、②JIS対応型環境試料用システム、さらに鉍物にも使用できるようにした③高温燃焼・有機、無機試料兼用型システムの3種類の自動燃焼分析システムを市場に提供した。とりわけ、ヨウ化物イオンは他の塩化物、硫酸イオンに比べてクロマト分析の歴史が浅い。従前の表層機能型カラムではヨウ化物イオンは遙か彼方に溶出(30分以上)したが、最近では多孔性機能型カラムに代わって、ヨウ化物イオンを含めて約10分以内に溶出し、理論段数の高いシャープなピークが得られるようになった(図1)。

2019年には、次世代の有機元素分析を目指した高速型、省スペース型ハロゲン・硫黄の自動燃焼分析システムを開発した(図2)<sup>8)</sup>。ヨウ素を含むハロゲン4元素と硫黄を同時に分析し、加湿洗浄空気を使い、使い捨て試料容器(スズ、アルミ製)の採用で、大幅なコストの削減と効率化を実現した。

## 7 まとめ

千葉地域におけるヨウ素資源の活用は、CIRICを中心に次世代を視野に、多岐の分野で研究が展開されている。一方、利用後の廃ヨウ素を回収し、リサイクルするなど循環型に向けた取り組みも行われている。分析化学は、いろいろな産業における基盤となる技術であり、ヨウ素資源の分野においてもその有用性は年々増している。

## 文 献

- 1) ヨウ素学会編：“日本にたくさんある資源って何だろう？それはヨウ素”，(2020).
- 2) 海宝龍夫著：“ヨウ素の本”，日刊工業新聞社，(2015).
- 3) 天地誠吾：地球化学，**47**，209 (2013).
- 4) 長嶋 潜，出羽 好：分析化学 (*Bunseki Kagaku*)，**66**，81 (2017).
- 5) H. Nagashima, K. Nakamura: *J. Chromatogr.*, **324**，498 (1985).
- 6) 長嶋 潜，堀田哲男：第22回ヨウ素学会シンポジウム，p46 (2019).
- 7) 松戸勝彦，吉川賢治，遠山岳史，長嶋 潜：第36回イオンクロマトグラフィー討論会 講演要旨集，p52 (2019).
- 8) <https://www.nacsic.co.jp/nacsic-ns-11.html> (2021年5月

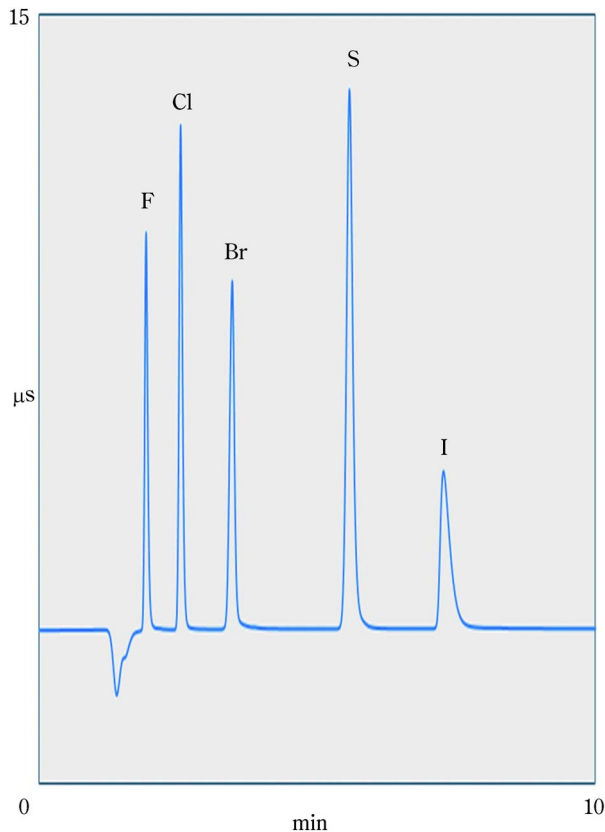


図1 燃焼後のイオンクロマトグラム  
多元素標準試料 ( $C_{12}H_7NO_2FCIBrIS$ ) : 3.0 mg

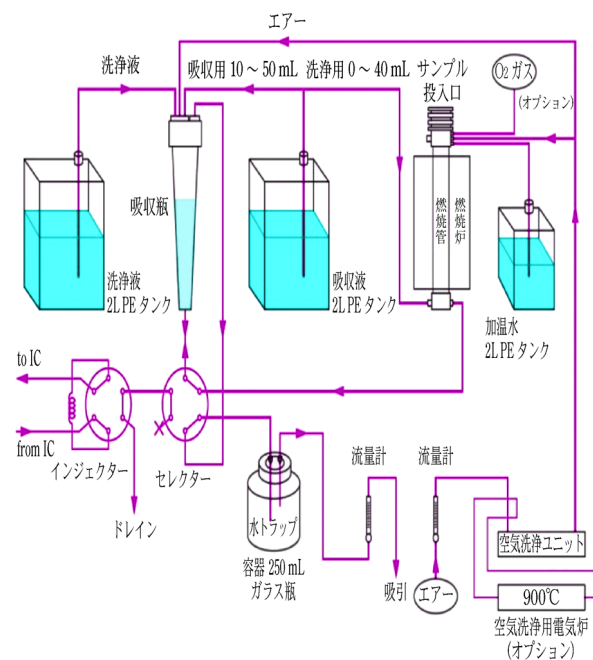


図2 自動燃焼分析システム  
Nacsic NS-11 型

13日，最終確認)。

株式会社ナックテクノサービス 長嶋 潜  
千葉大学大学院理学研究院 荒井孝義