

北海道における低張性泉のヨウ化物イオン濃度

Iodide Ion Concentrations of Hypotonic Spring Waters in Hokkaido

高野 敬志

Keishi TAKANO

Key words : iodide ion concentration (ヨウ化物イオン濃度); hypotonic spring water (低張性泉); contraindication by component (含有成分別禁忌症); ion chromatograph (イオンクロマトグラフ)

緒 言

地球上でヨウ素は、主に地殻中の海底堆積物や堆積岩に含有しており¹⁾、環境中では、微生物の活動に併せて生態系を循環していると考えられている²⁾。ほとんどの動物にとって必須元素であって、その欠乏症は近海部を除いた世界中で認められており、症状として成人においては甲状腺の肥大や甲状腺機能低下が知られ、成長期の乳幼児・子供及び青少年においては知的及び身体的発達遅滞等の健康被害が知られている。一方でヨウ素が足りている人々がヨウ素を過剰摂取すると、甲状腺機能低下の原因となることが知られている^{3,4)}。

温泉にはヨウ化物イオン（以下I⁻）が高い濃度で含まれている例があり、北海道では北部日本海側や石狩平野において掘削揚湯により湧出している塩化物イオン濃度の高い温泉に多いことが報告されている^{5,6)}。著者らは、北海道で行われた温泉分析のI⁻濃度のデータをまとめ、I⁻濃度が高い温泉は北海道日本海沿岸から石狩平野を結ぶ帯状の地域に集まっており、その他の地域では長万部や十勝地方に点在していること、I⁻濃度の最高値は76.2 mg/kgであったことを報告した⁷⁾。

平成26年に「温泉法第18条第1項の規定に基づく禁忌症及び入浴又は飲用上の注意の掲示上の基準」が見直されたことで、療養泉の泉質に含よう素が新たに加えられ、含有成分別禁忌症としてI⁻含有量に基づく飲用量の制限が設けられた⁸⁾。すなわち、I⁻が10 mg/kg以上含有する温泉は含よう素泉に該当し、温泉飲用の際1日に摂取するI⁻が0.1 mgを超える場合、飲用目的の温泉に対する含有成分別禁忌症として甲状腺機能亢進症が定められた。温泉分析法を網羅した鉱泉分析法指針⁹⁾において、I⁻は濃厚な塩化物泉が分析対象となる場合に定量することが推奨されていた。このことから、これまで北海道の登録分析機関が行う温泉分析において、濃厚な塩化物泉以外の試料ではI⁻

を必須測定項目としておらず、平成26年度以前は強塩泉（ナトリウムイオン5.5 g/kg以上かつ塩化物イオン8.5 g/kg以上）のみがI⁻の測定対象とされ、平成26年以降は等張性泉（溶存物質濃度8 g/kg以上10 g/kg未満）及び高張性泉（同10 g/kg以上）が測定対象とされた。低張性泉（同8 g/kg未満）は高濃度のI⁻を含有する可能性が低いと考えられたため、平成26年以降もI⁻は測定対象から外されたが、この中にも含よう素泉の基準を満たしているか、または飲泉の際にI⁻の許容量を超えている可能性が否定できない。そこで温泉分析表に本来掲示すべき泉質名や禁忌症の項目が抜けていることが危惧されたことから、今回、北海道内における低張性泉のI⁻濃度の実態調査を行ったので、その結果を報告する。

方 法

2014-2021年に道内79カ所の温泉施設の湧出地または利用場所において温泉水を採取した。試料は同一の温泉地で複数採取することはせず、図1に示すように地域的に偏在しないよう採水地を設定した。採取した温泉水を実験室に持ち帰り、主要成分及びI⁻濃度を測定した。主要成分は鉱泉分析法指針⁹⁾に準じて分析を行い、79試料すべてが低張性泉であることを確認した。

鉱泉分析法指針⁹⁾では、I⁻の分析法として滴定法¹⁰⁾が提示されている。しかしながら、分析試料の調製に長時間を要し、かつ滴定の終点が判断しにくい等から、本報告ではイオンクロマトグラフ法による測定を選択した。I⁻標準液は試薬特級ヨウ化カリウム（関東化学(株)製）を精製水で溶解して1000 mg/L I⁻溶液を調製し、それを希釈して0.01-0.2 mg/Lの範囲で検量線を作成した。温泉試料は孔径0.45 μmのメンブランフィルターでろ過後、バイアル瓶に注入して分析装置に導入した。

分析装置は(株)島津製作所製CBM-20 A（システムコントローラー）、DGU-20 A_{3R}（脱気装置）、LC-20 ADsp

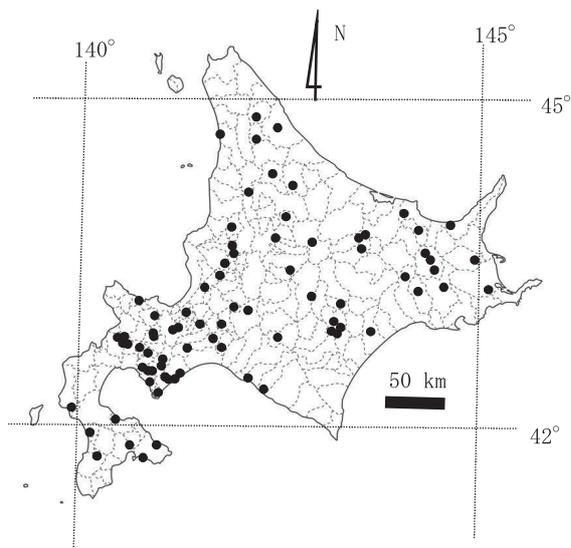


図1 温泉の採水地

(送液装置)、SIL-20 A (オートサンプラー)、CTO-20 ACsp (カラムオープン) 及び SPD-20 A (紫外吸光検出器) である。分析カラムは(株)島津製作所製 Shim-pack IC-SA 2 (4.0 mm×250 mm) を用い、カラム温度 30℃、溶離液は 12 mmol/L 炭酸水素ナトリウム-0.6 mmol/L 炭酸ナトリウム混合溶液、流量は 1.0 mL/min、試料注入量は 50 μ L、検出波長 210 nm の条件で分析を行った。

結果及び考察

イオンクロマトグラフ法による温泉水の I⁻ の分析で得られた典型的なクロマトグラムを図2に示した。紫外線吸収によるピークは複数存在し、I⁻ イオンに相当するピークは約 18 分に現れた。目立ったピークとして、臭化物イオンは約 6 分、硝酸イオンは約 8 分に現れ、I⁻ イオンのピークを妨害する物質は認められなかった。

北海道の低張性泉の I⁻ 濃度のヒストグラムを図3に示した。今回分析時の定量下限値である 0.01 mg/kg 未満の低張性泉は 79 温泉中 33 温泉該当し、全体の 42% を占めた。温泉分析では主要成分の定量下限値は 0.1 mg/kg¹¹⁾ を求められており、それに満たない I⁻ 濃度の低張性泉は 54 温泉で、全体の 68% を占めた。前述したように、温泉飲

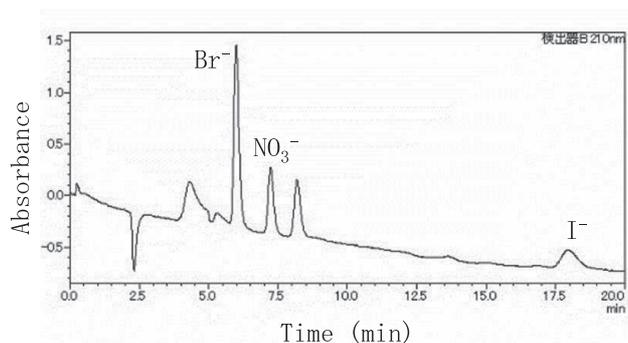


図2 I⁻濃度定量時のクロマトグラム

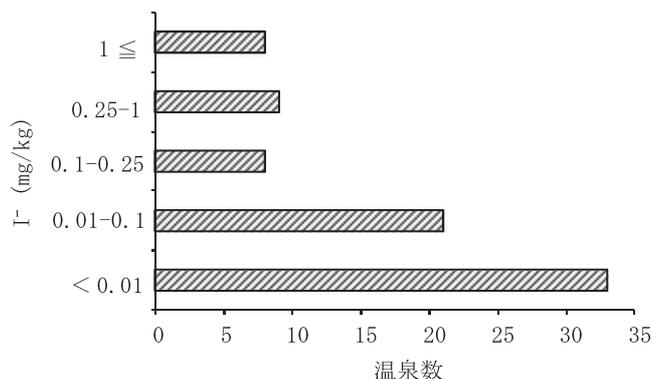


図3 低張性泉の I⁻濃度によるヒストグラム

用の際に I⁻ の摂取量が 0.1 mg を超える場合、含有成分別禁忌症の項目を温泉分析表に記載し、I⁻ 濃度から温泉飲用における許容量を提示しなければならない。一般的な温泉飲用の量が 500 mL までとされていることから¹²⁾、温泉分析表の数値として I⁻ 濃度が 0.3 mg/kg 以上、実測値として 0.25 mg/kg 以上の温泉が禁忌症の提示が必要である。今回、0.25 mg/kg 以上であった低張性泉は 17 温泉で、全低張性泉の 22% が禁忌症の提示を必要とされるものだった。

次に低張性泉の I⁻ 濃度が 0.25 mg/kg 未満、0.25 mg/kg 以上の I⁻ 濃度の平均値、標準偏差、最高値及び最低値を表1に示した。低張性泉全体の平均 I⁻ 濃度は 0.29 mg/kg、最高濃度は 4.06 mg/kg であった。従って、本研究において、含よう素に該当する低張性泉は存在しなかった。

I⁻ 濃度が 0.25 mg/kg 未満と 0.25 mg/kg 以上の低張性泉のそれぞれの泉質の割合を図4に示した。ここでは、陽イオン及び陰イオンのそれぞれ最も高い当量/kg のイオン種を選択して泉質を定めた。0.25 mg/L 以上の低張性泉はすべて Na-Cl 型と Na-HCO₃ 型であり、17 温泉中 15 温泉が Na-Cl 型であった。一方、0.25 mg/L 未満の低張性泉は Na-HCO₃ 型が 61 温泉中 23 温泉で最も多く、次いで Na-Cl 型が 22 温泉存在した。

I⁻ 濃度が 0.25 mg/kg 未満と 0.25 mg/kg 以上の低張性泉の泉温、pH の比較を表2に示した。泉温と pH の平均値は 0.25 mg/kg 以上の低張性泉の方が低かったが、統計的な有意差は認められなかった (Welch 補正による一次元分散分析: $p > 0.05$)。

I⁻ 濃度が 0.25 mg/kg 未満と 0.25 mg/kg 以上の低張性

表1 低張性泉の I⁻濃度の平均値、標準偏差、最大値及び最小値

I ⁻ 濃度 (mg/kg)	<0.25 (n=62)	0.25≤ (n=17)	Total (n=79)
平均	0.04	1.22	0.29
標準偏差	0.07	1.04	0.69
最大	0.23	4.06	
最小	0.00	0.26	

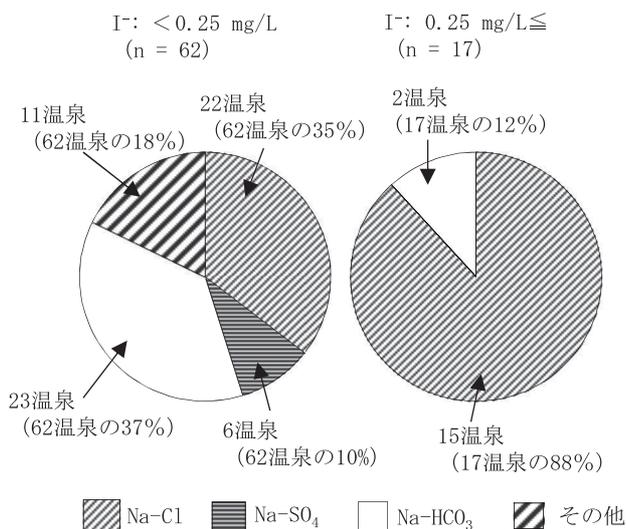


図4 I⁻濃度が ≤ 0.25 mg/kg と 0.25 mg/kg < の泉質の比較

泉の主要陰イオンである塩化物イオン、硫酸イオン及び炭酸水素イオン濃度の比較を表3に示した。炭酸水素イオン濃度は、両者の間に平均値の差は認められなかった ($p > 0.05$)。一方、塩化物イオン濃度及び硫酸イオンは両者の間に有意差が認められた (塩化物イオン： $p < 0.01$ 、硫酸イオン： $p < 0.05$)。I⁻濃度 0.25 mg/kg 以上の塩化物イオンの平均値は 0.25 mg/kg 未満のものより 4.5 倍高く、硫酸イオンでは 2.5 倍低かった。このことは、I⁻濃度が 0.25 mg/kg 以上と 0.25 mg/kg 未満の低張性泉を区別するための指標として塩化物イオン濃度が最も適していることを示している。I⁻濃度が 0.25 mg/kg 以上であった温泉の塩化物イオン濃度の最低値は 51.1 mg/kg であることから、この濃度付近以上の低張性泉は含有成分別禁忌症の掲示が必要となる可能性があると考えられる。

著者らは、北海道の含よう素泉の成分組成を調べ、温泉中のI⁻は化石海水由来であることを示唆した⁷⁾。化石海水の特徴の一つとして、長期間の還元条件化において硫酸イオンが硫化水素等に還元されるため、硫酸イオンがほとんど検出されることが知られており¹³⁾、北海道の大多数の含よう素泉の硫酸イオンも低濃度であった。本報告における低張性泉でも、I⁻濃度が 0.25 mg/kg 未満と 0.25 mg/kg 以上で硫酸イオン濃度の平均値に差があったことは、I⁻の起源として化石海水の影響があることを示唆している。

温泉分析表の医効判定において、含有成分別禁忌症として項目が記載されることとなるI⁻濃度が 0.25 mg/kg 以上の低張性泉の特徴として、泉質がNa-Cl型であることと塩化物イオン濃度が高いことが示された。なお、I⁻濃度が 0.25 mg/kg 以上で最も低い塩化物イオン濃度 (51.1 mg/L) であった低張性泉の泉質はNa-HCO₃型であった。以上のことから、温泉分析の際、分析対象の温泉が以下の2つの条件に当てはまる場合は、低張性泉であってもI⁻の分析を行う必要があると判断される。

表2 低張性泉の泉温及びpHの平均値、標準偏差、最大値及び最小値

I ⁻ 濃度 (mg/kg)	<0.25 (n=62)	0.25 \leq (n=17)	Total (n=79)
泉温 (°C)			
平均	40.4	34.6	39.1
標準偏差	20.3	23.2	21.1
最大	95.3	76.1	
最小	8.3	4.2	
pH			
平均	7.4	7.3	7.4
標準偏差	1.4	1.2	1.4
最大	10.0	9.2	
最小	1.5	3.8	

表3 低張性泉の主要陰イオン濃度の平均値、標準偏差、最大値及び最小値

I ⁻ 濃度 (mg/kg)	<0.25 (n=62)	0.25 \leq (n=17)	Total (n=79)
塩化物イオン濃度 (mg/kg)			
平均	431.0	1947	757.2
標準偏差	636.3	1245	1019
最大	3390	4200	
最小	4.3	51.1	
硫酸イオン濃度 (mg/kg)			
平均	306.8	120.4	266.7
標準偏差	601.9	174.0	544.7
最大	3088	607.7	
最小	0.0	0.0	
炭酸水素イオン濃度 (mg/kg)			
平均	436.6	388.5	426.3
標準偏差	562.1	448.5	540.1
最大	3180	1712	
最小	0.0	0.0	

- ①温泉を飲用利用する。
- ②塩化物イオン濃度が 50 mg/kg 以上である。

今後、分析対象の温泉を増やすことにより、禁忌症に関わる温泉成分の情報が新たに得られることが期待できる。その結果、温泉を適正利用することによって利用者の健康増進に寄与できると考えられる。

文 献

- 1) 村松康行：ヨウ素を通して見た地球・環境・生物。Isotope News, 2005年5月号, 2-7 (2005)
- 2) 天地誠吾：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。地球科学, 47, 209-219 (2013)
- 3) 微量栄養素情報センター：ヨウ素, <https://lpi.oregonstate.edu/jp/mic/%E3%83%9F%E3%83%8D%E3%83%A9%E3%83%AB/%E3%83%A8%E3%82%A6%E7%B4%A0#reference10> (確認：2021年8月25日)
- 4) 布施養善：ヨウ素をめぐる医学的諸問題—日本人のヨウ素栄養の特異性。Biomed. Res. Trace Elements, 24, 117-152

- (2013)
- 5) 松波武雄：北海道中央部新第三系堆積盆の塩水について．地下資源調査書報告，65，55-72（1993）
 - 6) 鈴木隆広，柴田智郎：北海道，日本海側北部の温泉資源．北海道立地質研究所報告，78，15-20（2007）
 - 7) 高野敬志，青柳直樹，内野栄治：北海道の含よう素泉の分布と陰イオン成分の特徴：含よう素泉ではない強塩泉との比較．陸水学雑誌，82，129-137（2021）
 - 8) 環境省自然環境局長：「温泉法 18 条第 1 項の規定に基づく禁忌症及び入浴又は飲用上の注意の掲示等の基準」及び「鉱泉分析法指針（平成 26 年改訂）」について．環自総発第 1407012 号，平成 26 年 7 月 1 日
 - 9) 環境省自然環境局：鉱泉分析法指針（平成 26 年改訂）．環境省自然環境局，平成 26 年 7 月 1 日
 - 10) 内海 諭，奥谷忠雄，田村善蔵，岩崎岩次：次亜塩素酸法による臭素イオン，ヨウ素イオンの容量分析．分析化学，12：951-957（1963）
 - 11) 公益財団法人中央温泉研究所：鉱泉分析法指針改訂点のまとめ．温泉科学，64，325（2014）
 - 12) 前田眞治：新しく改訂された「温泉の禁忌症・適応症および注意事項」について．温泉科学，65，152-163（2015）
 - 13) 吉川恭三：泉質の形成と変化．日温気物医誌，56，13-16（1992）