

平成 26 年 6 月 11 日現在

機関番号：10101

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23580275

研究課題名(和文)競争吸着法による食用海藻のヨウ素低減プロセスの開発

研究課題名(英文)Development of process for reducing iodine in edible seaweeds by competitive adsorption method

研究代表者

関 秀司(seki, hideshow)

北海道大学・大学院水産科学研究院・教授

研究者番号：10179327

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円、(間接経費) 1,050,000円

研究成果の概要(和文)：ヨウ素は必須ミネラルですが、過剰摂取によって甲状腺機能に障害が発生します。コンブには多量のヨウ素が含まれており、乾燥コンブを1日に1g摂取すると、過剰摂取による健康被害がないとみなされる耐容上限量に達します。本研究では、食材としての品質を保ちつつ、コンブからヨウ素を除去する技術を開発しました。本技術により、歩留り90%以上で、乾燥コンブから約90%のヨウ素を除去することに成功しました。

研究成果の概要(英文)：Iodine is an essential mineral for human, however excess intake of iodine results in thyroid disorder. Edible brown algae, Konbu or Laminaria sp., are rich in iodine, and only 1 g of dried konbu contains about 2 mg of iodine, which correspond to the tolerable upper intake level. In this study, a new method for reducing iodine in konbu keeping their quality has been developed. By this method, about 90% of iodine could be removed from konbu with a yield of 90%.

研究分野：農学

科研費の分科・細目：水産学、水産化学

キーワード：ヨウ素低減 食用海藻 競争吸着法

1. 研究開始当初の背景

ヨウ素は必須ミネラルであり、摂取不足によって甲状腺機能に異常が生じるが、摂取過剰によっても甲状腺障害が発生する両刃の剣である。欧米では摂取不足による健康障害が問題となっているが、ヨウ素を豊富に含む海藻を常食する日本では、過剰摂取による健康障害が懸念される。

厚生労働省は2010年4月発表の「食事摂取基準」で成人の「ヨウ素耐容上限量」を3 mg/day から2.2 mg/day に引き下げた。耐容上限量とは「この基準を超えると健康障害へのリスクが高まる」とされる最大摂取量であり、この改正はヨウ素過剰摂取の人体へのリスクがこれまでの想定を上回っていたことを示唆している。

主な食用海藻のヨウ素含有量は、コンブ：1000-2000 mg/kg、ヒジキ：600-1000 mg/kg、ワカメ：200-300 mg/kg である。日本人の日常食であるコンブの場合、1日わずか1-2gの乾燥コンブや、そのだし汁を使った食品を摂取すると「耐容上限量」に達してしまう。

日本内科学会誌によると、日本には本人が自覚していない「潜在的甲状腺疾患患者」が2000万人以上と推定される。甲状腺疾患を抱える人たちにとって、ヨウ素は少量であっても病状悪化を引き起こす深刻な要因であり、耐容上限量よりはるかに低い摂取制限が必要である。

このような背景から、甲状腺疾患患者が安心して食べられる海藻食材の提供と、ヨウ素過剰摂取による甲状腺疾患の発生予防の観点から、食用海藻のヨウ素低減技術の開発は有意義な研究課題と考えられる。

2. 研究の目的

本研究は、当研究室で開発した「競争吸着法」を利用して、食材としての品質を保ちつつ、現在、日本に2000万人以上いると推定される「潜在的甲状腺疾患患者」が食べても安全なヨウ素低減海藻を提供することを目的としている。

3. 研究の方法

競争吸着法を利用したヨウ素低減技術とは、乾燥した海藻を吸着剤（陰イオン交換樹脂）とともに水相で攪拌し、海藻から水相に溶出したヨウ素を直ちに吸着除去することにより、海藻からのヨウ素の溶出を促進する技術である。ヨウ素を除去した海藻は、再度乾燥して製品とする。具体的には、以下の実験を行った。

- (1) 海藻のヨウ素溶出実験を行い、実験結果の解析からプロセス最適化と装置スケールアップに必要なパラメータを抽出・決定する。
- (2) 吸着剤（陰イオン交換樹脂）によるヨウ素吸着実験を行い、実験結果の解析からプロセス最適化に必要なパラメータを決定する。
- (3) ヨウ素以外の有用成分の溶出抑制するために、水相に添加する成分と濃度を決定する。

(4) 競争吸着法によるヨウ素低減実験を行い、最適操作条件を決定する。

(5) 競争吸着法によるヨウ素低減実験をスケールアップし、ラボスケールの実験の成果を検証する。

4. 研究成果

(1) コンブのヨウ素溶出速度

競争吸着法においては、海藻から水相へのヨウ素の溶出が重要な律速過程となる。乾燥コンブ(10g)を蒸留水中(1L)で攪拌(70rpm)し、所定時間ごとに水相のヨウ素濃度を測定した結果を図1に示す。試料として、日本における代表的な食用海藻である、マコンブ(養殖1年物と2年物)、リシリコンブおよびミツイシコンブ(日高コンブ)を用いた。

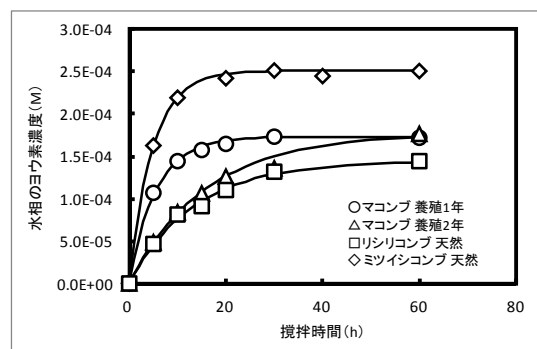


図1. 乾燥コンブのヨウ素溶出速度実験 (コンブ 10g, 水相 1L)

マコンブ養殖1年物とミツイシコンブは約20分でヨウ素の溶出が終了したが、マコンブ養殖2年物とリシリコンブのヨウ素溶出速度は遅く、水相のヨウ素濃度が一定となるまでに約50分を要した。これらの溶出速度を定量的に比較するために、速度モデルによる解析から速度定数を決定した。

$$W_L dC = Avdt \quad (1)$$

ここに、Aはコンブの表面積、Cは時間tにおける水相のヨウ素濃度、vは時間tにおけるコンブ単位面積あたりのヨウ素溶出速度、 W_L は水相の質量である。式(1)から次式が得られる。

$$C = C_F \left[1 - \exp \left(-ak \frac{W_L + W_K}{W_L} t \right) \right] \quad (2)$$

ここに、aはコンブ単位質量あたりの表面積、 C_F は水相のヨウ素の最終濃度、kは溶出速度定数、 W_K はコンブの質量である。

図1に示した実験結果と式(2)による計算結果の誤差が最小となるk値を決定した。得られたk値を大きい順に示す。

ミツイシコンブ	0.206
マコンブ養殖1年物	0.181
リシリコンブ	0.075
マコンブ養殖2年物	0.063

図中の実線は、求めたk値を代入して式(2)により算出した計算値である。実験結果との間に0.99以上の相関係数が得られた。この

結果から、リシリコンブとマコンブ養殖2年物のヨウ素溶出速度はほぼ同等で、ミツイシコンブとマコンブ養殖1年物の溶出速度は、その約3倍であった。また、これらの実験に使用したコンブを再乾燥し、ヨウ素含有量を測定した結果、いずれのコンブについてもヨウ素除去率は90%以上であった。

(2) 吸着剤によるヨウ素吸着実験

競争吸着法に用いる吸着剤（陰イオン交換樹脂, IRA）へのヨウ素吸着実験の結果を図2に示す。ヨウ素水溶液（ 5×10^{-4} M, 0.5L）に吸着剤（0.05 または 0.1g）を添加して攪拌し、所定時間ごとに採取した水相のヨウ素濃度を測定して吸着量を求めた。

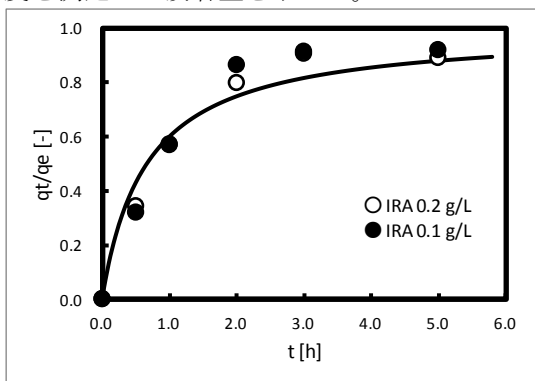


図2. 陰イオン交換樹脂へのヨウ素吸着速度

吸着剤へのヨウ素吸着が平衡に達するまで約2時間を要した。図2に示した実験結果に、次式の擬二次速度式を適用した。

$$q_t = q_e \frac{k_r t}{1 + k_r t} \quad (3)$$

k_r は擬二次速度定数、 q_e はヨウ素の平衡吸着量、 q_t は時間 t におけるヨウ素吸着量である。実験結果と式(3)による計算結果の誤差が最小となる k_r 値は 1.51 であった。図3中の実線は、求めた k_r 値を代入して式(3)により算出した計算値である。

(3) 有用成分の溶出抑制

上記(1)の実験において、ヨウ素除去率は90%以上であったが、再乾燥後の質量が大幅に減少した。各コンブの質量損失率を大きい順に示す。

マコンブ養殖1年物	54%
ミツイシコンブ	43%
リシリコンブ	35%
マコンブ養殖2年物	35%

ヨウ素溶出速度が速いものほど、質量損失率も大きい傾向があり、蒸留水を水相とした場合、マコンブ養殖1年物とミツイシコンブでは約半分の成分が水相に溶出した。

そこで、コンブ質量の約30%を占めるアルギン酸の溶出を抑制するために、アルギン酸のゲル化剤である塩化カルシウムを水相に添加し、ヨウ素溶出速度実験を行った。マコンブ養殖1年物についての結果を図3に示す。ヨウ素溶出率は、上記(1)と同じ方法で測定した。質量損失率は、溶出実験後に再乾燥し

たコンブの質量から求めた。図中の点線は、水相として海水を用いた実験の結果である。塩化カルシウム濃度0.1Mで質量損失率が54%から32%に低下し、0.25Mで24%まで低下した。コンブのアルギン酸含有率が約30%であり、0.25Mで損失率を約30%抑制できたことから、塩化カルシウム濃度は0.25Mで十分であると判断した。一方、ヨウ素溶出率は、塩化カルシウムの添加により95%から85%に低下した。

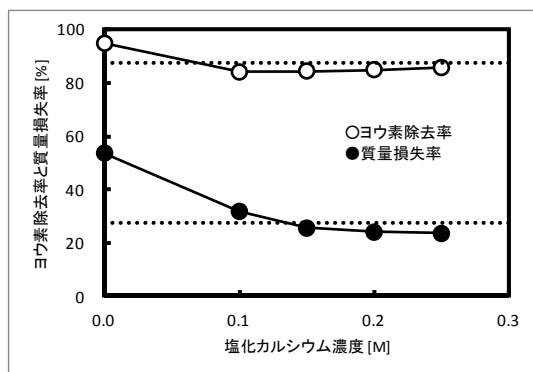


図3. 質量損失率とヨウ素溶出率におよぼす塩化カルシウムの影響(コンブ1g, 水相20mL, 攪拌時間20分)

次に、アルギン酸と同様、コンブ質量の約30%を占めるマンニトールの溶出を抑制するために、水相に塩化カルシウム(0.25M)とマンニトールを添加し、ヨウ素溶出速度実験を行った。マコンブ養殖1年物についての結果を図4に示す。

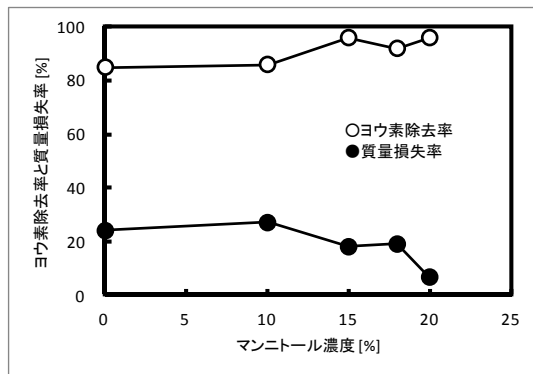


図4. 質量損失率とヨウ素溶出率におよぼすマンニトールの影響(コンブ1g, 水相20mL, 攪拌時間20分)

塩化カルシウムの添加では、質量損失率を24%まで抑制することが限界であったが、マンニトールを20%添加することにより、損失率を10%以下に抑制でき、ヨウ素溶出率も95%に達した。なお、マンニトールは20%が飽和溶液である。

(4) 競争吸着法によるヨウ素低減実験

これまでの結果から、塩化カルシウム(0.25M)とマンニトール(20%)を含む溶液(乾燥コンブの20倍量)中で乾燥コンブを攪拌することにより、質量損失率を10%以下に抑制して90%以上のヨウ素を除去できることがわかった。しかし、水相にはヨウ素が溶

出するため、この溶液の再利用が難しく、水相に添加する薬品のコストが実用化への課題となる。また、質量損失率を約 10%以下に抑制できたが、アルギン酸やマンニトール以外の旨味成分も溶出するため、食品としての品質低下が懸念される。

競争吸着法では、乾燥した海藻を吸着剤とともに水相で攪拌し、海藻から水相に溶出したヨウ素を直ちに吸着除去するため、旨味成分が溶出した水相の再利用が可能となり、食品としての品質低下の抑制が期待できる。また、水相を繰り返し使用することにより、薬品コストも削減できる。

そこで、水相を繰り返し使用した、競争吸着法によるヨウ素除去実験を行った。マコンブ養殖 1 年物についての結果を図 5 に示す。乾燥コンブ (1g) を吸着剤とともに塩化カルシウム (0.25M) とマンニトール (20%) を含む水相 (20mL) で 20 分攪拌した。コンブと吸着剤を回収し、残った水相に新しい乾燥コンブと吸着剤を添加して同様の実験を繰り返した。ヨウ素除去率は、実験後のコンブのヨウ素含有量から求めた。

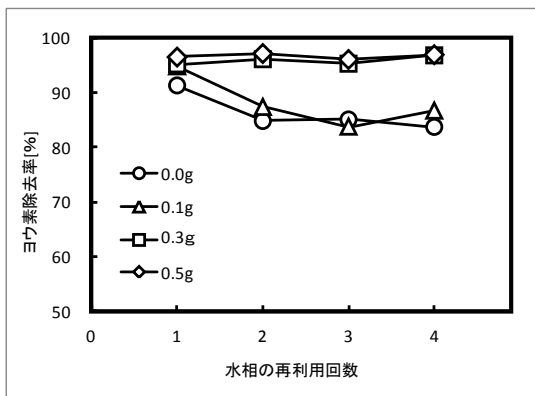


図 5. 水相を繰り返し使用した競争吸着処理におけるヨウ素除去率におよぼす吸着剤添加量の影響

吸着剤の添加量が 0.1g 以下の場合、水相を再利用することでヨウ素除去率が約 80%に低下したが、0.3g 以上の吸着剤を添加することにより、4 回再利用しても約 95%の除去率を維持できた。

図 6 は、マコンブ (養殖 1 年物と 2 年物)、リシリコンブおよびミツイシコンブについて、水相を繰り返し使用した競争吸着法によるヨウ素除去実験を行った結果である。本実験においても、水相の再利用のたびに新しい吸着剤に交換した。

これらの実験では、マコンブ養殖 2 年物とリシリコンブのヨウ素溶出速度が遅いため、攪拌時間を 50 分とした。攪拌時間を長くしたため、質量損失率が図 4 に示した結果と比べて高い値 (10-15%) となったが、ヨウ素除去率については水相を 4 回再利用しても 95%以上を維持できた。

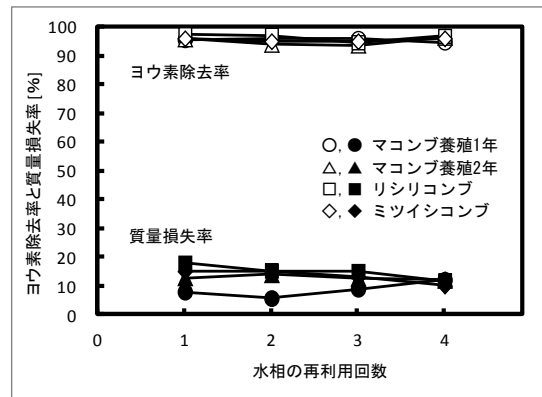


図 6. 水相を繰り返し使用した競争吸着処理におけるヨウ素除去と質量損失

図 5 と 6 に示した実験では、水相の再利用のたびに吸着剤を交換した。吸着剤は、再生処理を行うことにより、約 100 回の再利用が可能であるが、簡便化および再生処理の回数と薬品コストの削減を考慮すると、できるだけ回数多く使用することが望ましい。

そこで、吸着剤を新しいものに交換せず、水相を繰り返し使用した競争吸着法によるヨウ素除去実験を行った。乾燥コンブ (1g) を吸着剤とともに塩化カルシウム (0.25M) とマンニトール (20%) を含む水相 (20mL) で 50 分攪拌した。ここからコンブだけを回収し、新しい乾燥コンブに入れ替えて同様の実験を繰り返した。ヨウ素除去率は、実験後のコンブのヨウ素含有量から求めた。マコンブ 2 年物とリシリコンブについての結果を図 7 と 8 に示す。

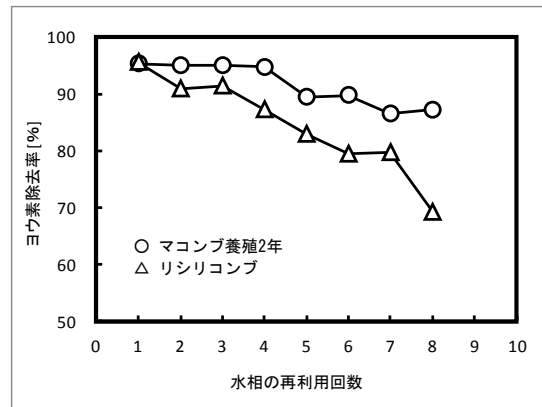


図 7. 吸着剤を交換しない競争吸着処理におけるヨウ素除去率におよぼす水相の再利用回数の影響

図 7 はヨウ素除去率についての結果である。マコンブは吸着剤を交換せずに水相を 4 回再利用しても約 95%のヨウ素除去率が得られたが、5 回目から徐々に低下し、7 回目で 90%を下回った。リシリコンブは、3 回目まで 90%以上の除去率を維持したが、4 回目から徐々に低下し、8 回目には 70%に低下した。

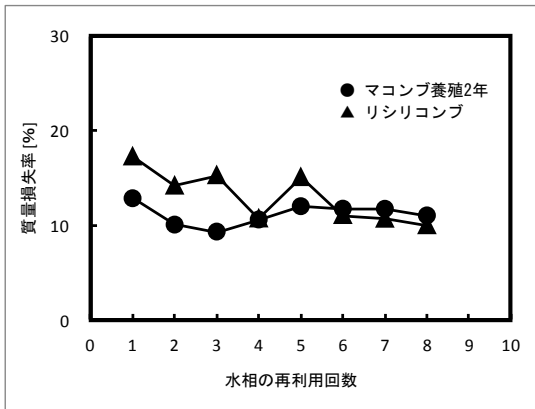


図 8. 吸着剤を交換しない競争吸着処理における質量損失率におよぼす水相の再利用回数の影響

図 8 は質量損失率についての結果である。マコブは 8 回目まで約 10%程度を維持したが、リシリコブは水相の再利用の回数とともに溶出率が低下した。再利用を繰り返すことにより、水相に溶出した成分の濃度が上昇し、その結果、コブからの溶出が抑制されて質量損失率が減少したと考えられる。

(5) 競争吸着処理のスケールアップ

ここまでの成果をもとに、5kg の乾燥コブについて、競争吸着法によるヨウ素除去試験を行った。図 9 に示すように、乾燥コブ 5kg を充填したカラムと吸着剤 20L を充填したカラムを直列に連結し、ここに塩化カルシウム 0.25M とマンニトール 20% を含む水相 100L を、ポンプを用いて 20 分間通水した。水相と吸着剤は交換せずに、コブ 5kg のヨウ素除去操作を 4 回行った。

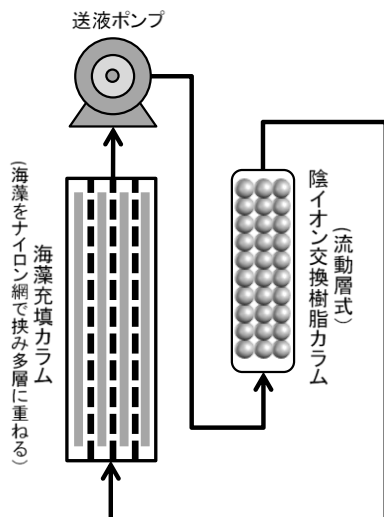


図 9. コブ 5kg を用いた競争吸着法によるヨウ素除去装置

マコブ養殖 1 年物についての実験結果を図 10 に示す。水相と吸着剤を交換せずに、4 回の操作を行った結果、質量損失率を約 10% に保ったまま、90%以上のヨウ素除去率が得られた。また、この実証試験において、合計 20kg のヨウ素低減コブが得られた。

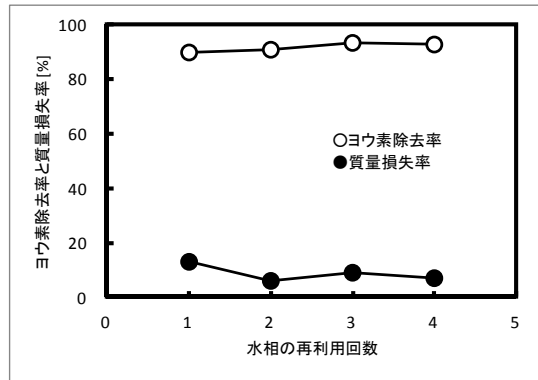


図 10. コブ 5kg を用いた競争吸着法によるヨウ素除去試験

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 0 件)

[学会発表] (計 3 件)

- ① 木下 洋輔, 関 秀司, 丸山 英男, 競争吸着法を利用した昆布のヨウ素低減技術の開発, 第 23 回化学工学・粉体工学研究発表会, 2014 年 1 月 31 日, 北海道札幌市 北海道大学工学部
- ② 木下 洋輔, 関 秀司, なぜ? ヨウ素低減コブをつくる意味とは?, キャンパスコンソーシアム函館・アカデミックリンク 2013, 2013 年 11 月 9 日, 北海道函館市 青年センター
- ③ 木下 洋輔, 関 秀司, 丸山 英男, 競争吸着法によるヨウ素低減コブの調製, 化学工学会盛岡大会 2013, 2013 年 8 月 8 日, 岩手県盛岡市 岩手大学

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

- 出願状況 (計 0 件)
- 取得状況 (計 0 件)

[その他]

- ① 北海道新聞掲載, 甲状腺障害の人も安心・低ヨウ素コブ開発, 2014 年 1 月 10 日
- ② 函館新聞掲載, コブのヨウ素低減技術を開発, 2013 年 11 月 17 日

6. 研究組織

(1) 研究代表者

関 秀司 (SEKI, Hideshi)

北海道大学・大学院水産科学研究院・教授
研究者番号: 10179327

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし