



Title	ヨウ素低減コンブ加工食品の製造技術の開発
Author(s)	伊木, 亜子
Citation	北海道大学. 博士(水産科学) 甲第15587号
Issue Date	2023-09-25
DOI	10.14943/doctoral.k15587
Doc URL	http://hdl.handle.net/2115/90873
Type	theses (doctoral)
File Information	Ako_lgi.pdf



[Instructions for use](#)

ヨウ素低減コンブ加工食品の製造技術の開発
(Development of processing technique for making iodine-
reduced kelp foods)

北海道大学大学院水産科学院
海洋応用生命科学専攻
Division of Marine Life Science
Graduate School of Fisheries Sciences
Hokkaido University

伊木 亜子

Ako Igi

2023 年

目 次

序 論	1
第 1 章 コンプの質量損失抑制とヨウ素溶出速度の検討	10
1-1 緒言	10
1-2 実験方法	11
1-2-1 試薬	11
1-2-2 試料	11
1-2-3 器具・装置	11
1-2-4 ヨウ素の定量方法	12
1-2-5 乾燥コンブから蒸留水へのヨウ素溶出速度実験	13
1-2-6 乾燥コンブからマンニトール水溶液へのヨウ素溶出速度実験	13
1-2-7 水戻しによるコンブの質量損失とマンニトールおよび塩化カルシウムの添加による質量損失抑制実験	13
1-3 結果および考察	14
1-3-1 コンプからのヨウ素溶出時間とコンブの質量損失	14
1-3-2 マンニトール水溶液におけるコンブのヨウ素溶出速度	19
1-4 小括	23
第 2 章 陰イオン交換樹脂のヨウ素吸着特性	25
2-1 緒言	25
2-2 実験方法	28
2-2-1 試薬	28
2-2-2 吸着剤	28
2-2-3 器具・装置	30
2-2-4 ヨウ素の定量方法	30

2-2-5	陰イオン交換樹脂 IRA402 を用いたヨウ素吸着実験	30
2-2-6	マンニトールおよび塩化物イオン共存下でのヨウ素吸着実験	30
2-2-7	模擬戻し汁からのヨウ素吸着実験	31
2-3	結果および考察	32
2-3-1	ヨウ素吸着速度	32
2-3-2	IRA402 のヨウ素吸着に及ぼす塩化物イオンの影響	34
2-3-3	IRA402 のヨウ素吸着に及ぼす塩化物イオンとマンニトールの影響	38
2-3-4	模擬コンブ溶液のヨウ素吸着	42
2-4	小括	45
第3章	水戻しにおける戻し汁と吸着剤 IRA402 の繰り返し使用	48
3-1	緒言	48
3-2	実験方法	49
3-2-1	試薬	49
3-2-2	試料および吸着剤	49
3-2-3	器具・装置	49
3-2-4	ヨウ素の定量方法	49
3-2-5	IRA402 による模擬戻し汁のヨウ素吸着速度実験	49
3-2-6	乾燥コンブの水戻しとヨウ素吸着除去における IRA402 と水戻し 溶媒の繰り返し使用実験	50
3-3	結果および考察	51
3-3-1	IRA402 による模擬戻し汁のヨウ素吸着速度	51
3-3-2	乾燥コンブの水戻しとヨウ素吸着除去における IRA402 と水戻し 溶媒の繰り返し使用	53
3-4	小括	60

第4章 ヨウ素低減操作がグルタミン酸濃度へ及ぼす影響	62
4-1 緒言	62
4-2 実験方法	63
4-2-1 試薬	63
4-2-2 吸着剤	63
4-2-3 器具・装置	63
4-2-4 ヨウ素の定量方法	63
4-2-5 IRA402による塩化物イオン共存下でのグルタミン酸吸着実験	63
4-2-6 IRA402とIRA-Iによるグルタミン酸とヨウ素の吸着実験	64
4-3 結果および考察	65
4-3-1 IRA402のグルタミン酸の吸着挙動	65
4-3-2 IRA402のヨウ素およびグルタミン酸の吸着特性	67
4-3-3 IRA-Iのグルタミン酸吸着特性	72
4-4 小括	78
第5章 ヨウ素低減昆布だしの味の評価	80
5-1 緒言	80
5-2 実験方法	82
5-2-1 試薬	82
5-2-2 試料および吸着剤	82
5-2-3 器具・装置	82
5-2-4 ヨウ素の定量方法	82
5-2-5 ヨウ素低減昆布だしの調製	82
5-2-6 昆布だしの遊離アミノ酸分析	83
5-2-7 昆布だしの官能評価	85
5-3 実験結果	87

5-3-1	ヨウ素低減昆布だしの調製における IRA402 添加量の決定	87
5-3-2	昆布だしの遊離アミノ酸分析	89
5-3-3	昆布だしの官能評価	94
5-4	小括	99
総括		101
参考文献		106
謝辞		110

序 論

わが国において、2020年のコンブ生産量は約4万5千wet-tであり¹⁾、大部分が養殖生産によるものである。2019年から2021年の一世帯のコンブの年間平均購入量は214gであり²⁾、煮物などの調理食品だけでなく、他の食材にうま味を付与するためにも用いられている³⁾。

日本におけるコンブの分布は北海道、青森、岩手、宮城に限られ、養殖生産量は北海道が70%以上を占めている。江戸時代から、北海道産のコンブは上質であることが知られ、北前船によって日本各地に運ばれ、縁起物として昆布巻きなどのハレの食事に欠かせない食材となった。また、天然の軟水が豊富な日本では、乾燥コンブからとった「だし」を使った食文化が定着し、家庭の日常食（ケの食事）に欠かせない食材となっている^{4,5)}。

コンブに含まれる主な栄養素をTable 1に示す。だしや煮物などに用いられるマコンブは321g/kgの食物繊維を含み⁶⁾、「日本人の食事摂取基準（2020）」の目標量（成人男性20g/日以上および成人女性18g/日以上）を摂取しやすい食品の一つである⁷⁾。Table 2に、コンブに含まれる主な遊離アミノ酸量を示す⁶⁾。遊離アミノ酸は呈味成分であり、特にグルタミン酸は「うま味」として知られる成分である⁸⁾。また、コンブには、ビタミン類である葉酸やビタミンK、無機質のカリウムやカルシウム、および、ヨウ素などのヒトの生体機能を調節するために欠かせない栄養素が豊富に含まれている。コンブに含まれる特徴的な成分であるヨウ素は、生体内ではヨウ化物イオンとして存在し、甲状腺ホルモンの構成成分となっており、欠乏すると甲状腺腫を発症させ新陳代謝を低下させるが、過剰でも甲状腺機能を亢進させる両刃の剣である⁹⁻¹¹⁾。

Table 1 日本食品標準成分表 2020 年版（八訂）昆布類と昆布だしの可食部 100 g あたりの成分

食品 番号	食品名	エネルギー		タンパク質 (g)	脂質 (g)	炭水化物 総量 (g)	食物繊維 総量 (g)	カリウム (mg)	カルシウム (mg)	ヨウ素 (μg)	葉酸 (μg)	食塩 相当量 (g)	備考
		(kcal)	(g)										
091015	ながこんぶ 素干し	205	8.3	1.5	58.5	36.8	5,200	430	210,000	38	7.6		
09017	まこんぶ 素干し, 乾	170	5.8	1.3	64.3	32.1	6,100	780	200,000	240	6.6		
09018	みついでしこんぶ 素干し	235	7.7	1.9	64.7	34.8	3,200	560	-	310	7.6		
09019	りしりこんぶ 素干し	211	8.0	2.0	56.5	31.4	5,300	760	-	170	6.9		
17020	昆布だし 水出し	4	0.1	Tr	0.9	-	140	3	5,300	2	0.2	*1	
17132	昆布だし 煮出し	5	0.1	0	1.3	0.1	160	5	11,000	1	0.2	*1	

*1 液状だし, 3%のマコンブでとっただしを示す.

Table 2 日本食品標準成分表 2020 年版（八訂）昆布類と昆布だしの可食部 100 g あたりの遊離アミノ酸量

食品 番号	食品名	シスチン*1										セリン 備考
		トレオニン (mg)	バリン (mg)	アラニン (mg)	アスパラギン酸 (mg)	グルタミン酸 (mg)	グリシン (mg)	プロリン (mg)	セリン (mg)			
09015	ナガコンブ 素干し	(180)	(360)	(400)	(590)	(1,000)	(1,800)	(410)	(430)	(320)	*2	
09017	マコンブ 素干し, 乾	120	260	270	400	1000	1,500	270	290	240		
09018	ミツイシコンブ 素干し	(170)	(330)	(370)	(550)	(950)	(1,600)	(380)	(400)	(300)	*2	
09019	リシリコンブ 素干し	(180)	(340)	(380)	(570)	(980)	(1,700)	(390)	(410)	(310)	*2	
17020	昆布だし 水出し	(1.4)	(1.3)	(0.8)	(3.7)	(58)	(83)	(1.3)	(2.5)	(1.4)	*3	
17132	昆布だし 煮出し	1.7	1.5	1.0	4.5	69	100	1.6	3.0	1.7	*4	

() の値は, 類似食品の収載値から類推や計算により求めた成分値を示す.

*1 日本食品標準成分表におけるシスチンの成分値は, システインとシスチンの合計で 1/2 シスチン量を示す.

*2 09017「マコンブ素干し, 乾」からの推計値を示す.

*3 液状だし, 17132 昆布だし煮出しからの推計値を示す.

*4 液状だし, 3%のマコンブでとっただしを示す.

国民の健康の保持・増進と生活習慣病予防のために参照する栄養素の摂取量の基準として、厚生労働省により「日本人の食事摂取基準 2020」が策定された。摂取不足の回避を目的とする「推定平均必要量」(estimated average requirement : EAR) は対象集団の半数が必要量を満たす量, 「推奨量」(recommended dietary allowance : RDA) は対象集団のほとんどが充足している量である。一方, 過剰摂取の回避を目的とした「耐容上限量」(tolerable upper intake level : UL) も設定されており, 日々の生活において「推定平均必要量」または「推奨量」以上, 「耐容上限量」以下を摂取することが望ましい。なお, 本研究が注目するヨウ素については, 成人の推定平均必要量 95 $\mu\text{g}/\text{day}$, 推奨量 130 $\mu\text{g}/\text{day}$, 耐容上限量 3,000 $\mu\text{g}/\text{day}$ と設定されている。和食にはごく普通に海藻類が用いられている。Table 3 は海藻を使った一般的な和食一人前に使用される海藻の質量とそのヨウ素含有量である^{6,12,13}。また, 海藻類の他にヨウ素を多く含む食品には, まだら (3.5 mg/kg), うなぎ (0.77 mg/kg), 牛乳 (0.16 mg/kg) などがある。これらと比較して海藻はヨウ素を多く含むことが知られているが, なかでもマコンブのヨウ素含有量は突出しており (乾燥コンブ 2,000 mg/kg, 煮出し汁 110 mg/kg), コンブを用いた料理一人前で耐容上限量 (3 mg/day) を超えてしまう。その結果, コンブやコンブだしの摂取頻度が高い日本人は高ヨウ素摂取集団 (平均 1-3 mg/day) となり⁹, 国内の「潜在的甲状腺疾患患者」が約 2,000 万人と推定されている¹⁴。和食は, 2013 年にユネスコ無形文化遺産に登録されたことに加え, 栄養価のバランスもよいことから, 海外からも高く評価されている¹⁵。和食では食材にうま味と風味を与えるコンブだしが欠かせないが, それと同時にヨウ素も付与してしまう¹⁶。また, 近年の健康志向により, 海藻を原材料とした食品やサプリメントの需要が世界規模で拡大しつつあるが, これらの商品の中には 1 回の摂取でヨウ素が耐容上限量を超える商品があることが報告されている¹⁷。海外のヨウ素の摂取基準を Table 4 に示す¹⁸⁻²²。WHO が設定した成人のヨウ素耐容上

限量 (1 mg/day) は日本 (3 mg/day) の 1/3 である¹⁸⁾. このことから, 海外の人々は日本人に比べてヨウ素耐容性が低く, コンブを用いた和食によるヨウ素過剰摂取のリスクが高いと考えられる. わが国では, 1887 年から 1950 年頃まで, 海藻を灰化してヨウ素を回収する技術が実用されていた²³⁾. しかし, 食用を目的として海藻のヨウ素を低減する技術についての報告例はない. 乾燥コンブのヨウ素は水戻しによって水相に溶出するので, コンブ自体のヨウ素を低減させることは比較的容易である. しかし, 同時にうま味成分も溶出するため食材としての利用は難しい²⁴⁾. このような背景から, 本研究では, うま味成分を損なわずにコンブからヨウ素を低減し, 食材として利用する技術の開発を試みる. コンブは, ①乾燥製品 (だし昆布, おぼろ昆布等), ②調理加工品 (昆布巻き, つくだ煮等), および, ③液状製品 (昆布つゆ, 昆布しょうゆ等) として市場に流通している²⁵⁾. そこで本研究では, 乾燥コンブを水戻しすることによりヨウ素を溶出させ, その戻し汁から陰イオン交換樹脂を用いてヨウ素を吸着除去した後に, ①コンブを再乾燥した乾燥製品, ②戻し汁とコンブまたはコンブ以外の食材を用いた調理加工品, および, ③戻し汁を用いた液状製品への利用可能性について検討した.

Table 3 和食一人前に使用される海藻の質量とそのヨウ素含有量

食品番号	食品名	料理例	1人あたりの 使用量 (g)	ヨウ素 (μg)
9004	焼きのり	おにぎり	1	21
9017	まこんぶ, 素干し, 乾	煮物	10	20,000
9044	カットわかめ, 乾	煮物	3	300
9050	ほしひじき, 乾	煮物	4	1,800
17020	昆布だし, 水出し	汁物	150	7,950
17132	昆布だし, 煮出し	汁物	150	16,500

Table 4 世界におけるヨウ素摂取基準

組織または地域	推奨量：RDA ($\mu\text{g/day}$)	耐容上限量：UL ($\mu\text{g/day}$)	年齢区分
WHO ¹⁶⁾	150	1,000	13 歳以上
アメリカ, カナダ ¹⁷⁾	150	1,100	19 - 50 歳
北欧諸国 ¹⁸⁾	150	600	13 歳以上
オーストラリア, ニュージーランド ¹⁹⁾	150	1,100	19 歳以上
中国 ²⁰⁾	120	600	18 - 49 歳
日本 ⁶⁾	130	3,000	18 歳以上

第 1 章では、まず、乾燥コンブの水戻し工程におけるヨウ素の溶出速度と溶出平衡について検討した。次に、水戻しによってコンブの質量が約 50%減少したため、質量損失の抑制が期待できる添加物を水溶媒に加え、その効果を検討した。

第 2 章では、陰イオン交換樹脂による水溶媒からのヨウ素（ヨウ化物イオン）の吸着速度と吸着平衡を検討した。まず、陰イオン交換樹脂によるヨウ化カリウム水溶液からのヨウ素吸着実験をおこない、その結果を Langmuir 等温式に基づいて導いた吸着モデルによって解析することにより、本技術の実用化に不可欠な吸着パラメータ（吸着定数、最大吸着量）を決定した。次に、乾燥コンブからヨウ素とともに溶出する塩化物イオン、質量損失を抑制するために添加するマンニトール、昆布巻きとして調理する際に加える調味料（しょうゆ、酢、上白糖）が陰イオン交換樹脂へのヨウ素吸着に及ぼす影響を検討した。

第 3 章では、関らが開発した競争吸着法²⁶⁾を乾燥コンブの水戻し工程に適用し、コンブと水溶媒からのヨウ素の同時除去を試みた。具体的には、水溶媒に乾燥コンブと陰イオン交換樹脂を入れ、振とう攪拌した後のコンブと水溶媒のヨウ素濃度を測定することにより、ヨウ素除去効率を評価した。コンブから水溶媒へのヨウ素の移動の推進力は、コンブ内部と水溶媒のヨウ素の濃度差である。競争吸着法では、コンブから溶出したヨウ素が速やかに吸着除去されるので、水溶媒のヨウ素濃度が常に低く保たれる。その結果、乾燥コンブの水戻しを単独でおこなうより速やかに、かつ低濃度にコンブのヨウ素を除去することが可能である。また、競争吸着法では、水戻し工程と戻し汁のヨウ素吸着除去工程が同時に終わるので、作業時間の短縮が期待できる。さらに、戻し汁を使わない乾燥製品の製造プロセスでは、戻し汁をそのまま水溶媒として繰り返し使用することにより、コストの削減も期待できる。そこで、マンニトール水溶液を水溶媒としたヨウ素低減操作の終了時に、コンブだけを回収し残ったマンニトール水溶液と

陰イオン交換樹脂を繰り返し使用する製造プロセスの可能性についても検討した。

第4章では、ヨウ素除去工程でヨウ素とともにコンブから溶出するグルタミン酸について、陰イオン交換樹脂による吸着損失の有無について検討した。まず、ヨウ化カリウム濃度を一定、グルタミン酸ナトリウム濃度を実験変数として陰イオン交換樹脂によるヨウ素吸着実験をおこない、ヨウ素の平衡吸着量とグルタミン酸の初濃度の関係から、グルタミン酸の吸着の有無を推定した。次に、塩素型からヨウ素型に置換した陰イオン交換樹脂をグルタミン酸ナトリウム水溶液に入れて攪拌した後、水相のヨウ素濃度を測定することにより、グルタミン酸の吸着の有無を推定した。

第5章では、液状製品として「ヨウ素低減昆布だし」の商品化の可能性の有無を検討した。まず、乾燥コンブの戻し汁から陰イオン交換樹脂を用いてヨウ素を吸着除去し、吸着前後の戻し汁の遊離アミノ酸濃度を比較した。次に、吸着操作前後の戻し汁について、ヒトによる官能評価をおこない、「ヨウ素低減昆布だし」の商品化の可能性の有無について検討した。

第1章 コンブの質量損失抑制とヨウ素溶出速度の検討

1-1 緒言

コンブは主に乾燥品として産地から市場に出荷されるので、調理の前に水戻しする必要がある。一般に、昆布巻きなどの調理加工品には水で戻したコンブとその戻し汁を用い、昆布だしなどの液状製品にはうま味が溶出した戻し汁だけを用いる。水戻しの方法には、常温で水に浸漬する方法と水に浸漬し加熱する方法がある。例えば、日本標準食品成分表 2020（八訂）の「昆布だし（食品番号 17020）」は、常温で水に 60 分間浸漬した戻し汁である⁶⁾。

水戻しにおいて、戻し汁にコンブのうま味成分とともにヨウ素も溶出する。コンブに含まれるヨウ素の約 90%は水に易溶の無機態ヨウ素 (I^- , IO_3^-) であり、残りの約 10%は水に難溶の有機態ヨウ素である²³⁾。以下では、これらを単にヨウ素と称する。市場に流通する昆布製品には、乾燥製品、その戻し汁を用いた液状製品、および水戻しコンブと戻し汁を用いた調理加工品があるが、本章では、ヨウ素を低減したコンブを再乾燥した乾燥製品の商品化の可能性について検討する。

1-2 実験方法

1-2-1 試薬

クロロホルム，亜硝酸ナトリウム，ヨウ化カリウムおよび 1.0 M 塩酸は関東化学（株）製の特級試薬を使用した。その他の試薬は，特記しない限り富士フィルム和光純薬工業（株）製の特級試薬を使用した。すべての実験に蒸留水またはイオン交換水を用いた。

1-2-2 試料

北海道産の乾燥マコンブ (*Saccharina japonica*) を使用し，乾燥機を用い 80℃ で恒量化して実験試料とした。以下，養殖 1 年のマコンブを MK1，養殖 2 年のマコンブを MK2 と表記する。

1-2-3 器具・装置

以下の器具および装置を用いて実験をおこなった。

恒温乾燥機 (DS-44, ヤマト科学 (株))

遠心分離機 (H-103N または H-26F, KOKUSAN)

分光光度計 (U-1800, (株) 日立ハイテクサイエンス)

振とう機 (MMS-300, 東京理化工械 (株) または RM-80, アズワン (株))

マッフル炉 (KDF S70/007Plus, (株) デンケン)

電子天秤 (PL303 および AB204, METTLER TOLEDO)

超音波細胞破碎機 (SONITEC Powersonic MODEL 50, Yamato)

ホットプレート (CHP-170DN, アズワン (株))

フードプロセッサ (TK40, TESCO または SFM-80, ZOJIRUSHI)

1-2-4 ヨウ素の定量方法

水溶媒のヨウ化物イオン濃度は、日本工業規格工場排水試験方法（JIS K0102:2016）のヨウ素抽出吸光光度法に従って定量した。

- (1) 試料液 20 mL, 12 M 塩酸 0.1 mL, 亜硝酸ナトリウム 0.04 g およびクロロホルム 4 mL を分液ロートに入れ, 2 分間激しく攪拌する。
- (2) 分液ロートを静置し, 分離したクロロホルム層を試験管に移す。
- (3) 分液ロートに残った水層にクロロホルム 2 mL を加え, 2 分間激しく攪拌する。
- (4) 分液ロートを静置し, 分離したクロロホルム層を(2)のクロロホルム層と合わせる。
- (5) (4)に, 10 g/L 尿素溶液を 4 mL 加えて 2 分間激しく攪拌する。
- (6) (5)に硫酸ナトリウムを加えて十分に脱水した後, 波長 515 nm における吸光度を測定する。
- (7) ヨウ化カリウム標準水溶液について上記 (1)-(6) の操作を行い, その吸光度から作成した検量線を用いて試料液のヨウ素濃度を決定する。

コンブ中のヨウ素含有量は以下の方法で定量した。

- (1) コンブ試料を 80°C で恒量になるまで乾燥した後に, フードプロセッサで粉砕して粉末とする。
- (2) 乾燥コンブ粉末 0.50 g, 4 M 水酸化ナトリウム 2 mL, エタノール 2 mL をろつぼに入れ, 水平振とう機を用いて 40 分間振とうする。
- (3) これをホットプレート (180°C) で加熱して炭化した後に, マッフル炉 (550°C) で 5 時間加熱して灰化する。
- (4) 灰化した試料に 1 M 塩酸溶液 8 mL と蒸留水 17 mL を加え, 超音波を 30 分間照射した後に ADVANTEC No. 5 定量ろ紙でろ過し, ろ液のヨウ化物イオン濃度を試料液と同じ方法で定量する (以下, ヨウ素と表記する)。

1-2-5 乾燥コンブから蒸留水へのヨウ素溶出速度実験

蒸留水 100 mL に乾燥コンブ (MK1, MK2) 10 g を入れ, 水平振とう機で攪拌 (100 rpm) しながら所定時間ごとに液相から試料 (5 mL) を採取し, そのヨウ素濃度を測定した.

1-2-6 乾燥コンブからマンニトール水溶液へのヨウ素溶出速度実験

乾燥コンブ (MK1, MK2) を 0.9 M マンニトール水溶液に入れ, 水平振とう機で攪拌 (100 rpm) しながら所定時間ごとに液相から試料 (5 mL) を採取し, そのヨウ素濃度を測定した.

1-2-7 水戻しによるコンブの質量損失とマンニトールおよび塩化カルシウムの添加による質量損失抑制実験

乾燥コンブ (MK1, MK2, 1.0 g) を塩化カルシウム水溶液 (0 - 0.25 M, 20 mL) またはマンニトール水溶液 (0 - 1.1 M, 20 mL) に入れ, 水平振とう機で 60 分間攪拌 (100 rpm) し, コンブを回収して液相のヨウ素濃度を測定した. 回収したコンブを 80°C で恒量となるまで乾燥し, 質量を精秤した後に粉碎してヨウ素含有量を測定した.

1-3 結果および考察

1-3-1 乾燥コンブから蒸留水へのヨウ素溶出速度とコンブの質量損失

Figure 1に、乾燥コンブから蒸留水へのヨウ素溶出量の経時変化を示す。MK1とMK2ともに30分でヨウ素の溶出が完了した。最終的なヨウ素溶出量はコンブの全ヨウ素量の約90%であった。それと同時にヨウ素以外の成分も溶出し、再乾燥後にコンブの質量が約50%減少していた。

コンブの質量の約60%を占めるアルギン酸(約30%)とマンニトール(約30%)はともに水溶性なので、これらの成分が蒸留水に溶出することで質量が減少したと考えた。そこで、アルギン酸の溶出を抑制するために塩化カルシウム²⁷⁾、マンニトールの溶出を抑制するためにマンニトールを溶出溶媒に添加し、同様の実験をおこなった。

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として用いられる塩化カルシウムを水溶媒に加えた結果をFigure 2に示す。カルシウム濃度を上げると質量損失率が低下したが、カルシウム濃度0.25 M以上でほぼ一定(MK1約30%、MK2約25%)となり、さらにカルシウム濃度を上げて変化がなかった。一方、ヨウ素の溶出率はカルシウム濃度の影響を受けず約90%を維持した。

次に、マンニトールの溶出抑制について検討した。マンニトールはイオン化しないので、水溶媒を用いる限り効果的な溶出抑制剤はないと考えられる。そこで、マンニトール溶出の推進力がコンブ内外のマンニトール濃度の差であると考え、水溶媒にマンニトールを加えた結果をFigure 3に示す。マンニトール濃度を上げると質量損失率が低下し、マンニトールの飽和濃度である0.9 Mで質量損失率を約10%まで下げることができた。一方、ヨウ素の溶出率はマンニトール濃度の影響を受けず約90%を維持した。

以上の結果から、塩化カルシウムとマンニトールの併用についても検討した。

しかし、後述する陰イオン交換樹脂による戻し汁からのヨウ素の吸着除去において、塩化カルシウムの塩化物イオンがヨウ素吸着を妨害すると考えられるので、乾燥製品を想定した場合の水溶媒は0.9 Mマンニトール水溶液が適していると判断した。

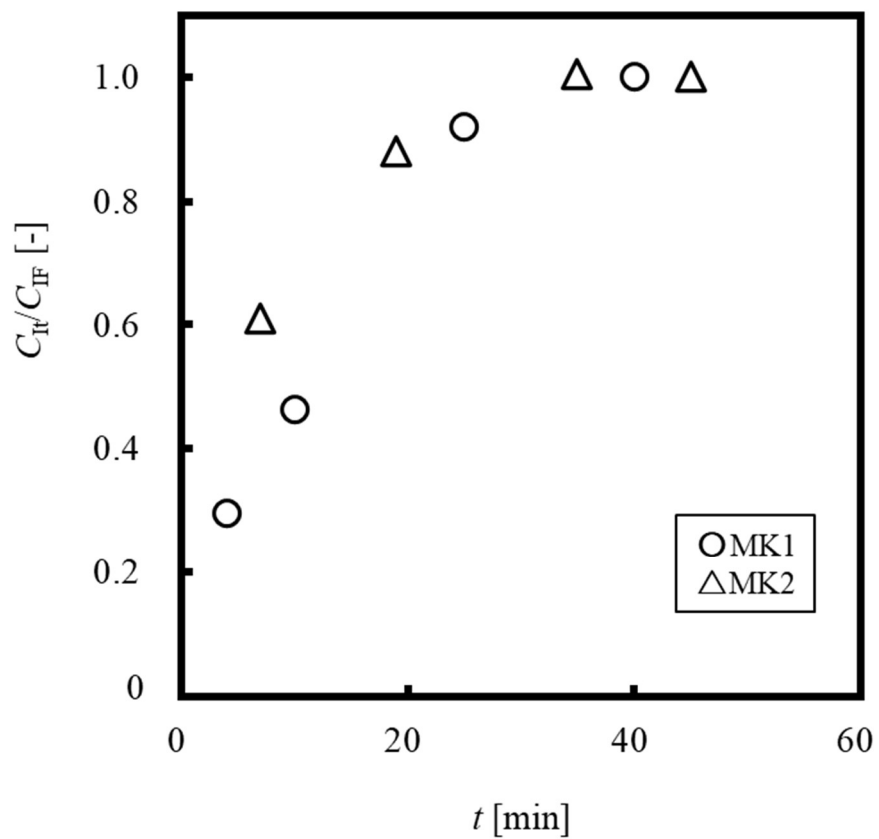


Figure 1 Time course of the iodine removal from MK1 and MK2 in H₂O. Volume of H₂O and the initial mass of the dried kelp were 100 mL and 10 g, respectively.

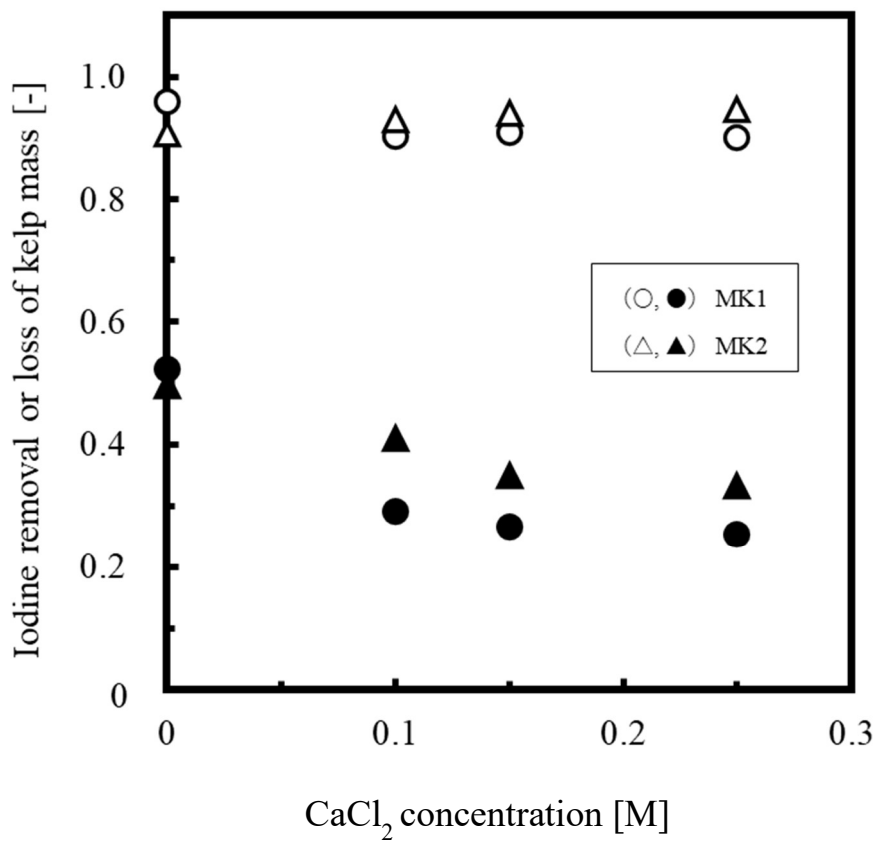


Figure 2 Effect of CaCl₂ concentration on the iodine removal from kelp (open symbols) and the loss of kelp mass (solid symbols). Volume of the CaCl₂ solution and the initial mass of the dried kelp were 20 mL and 1.0 g, respectively.

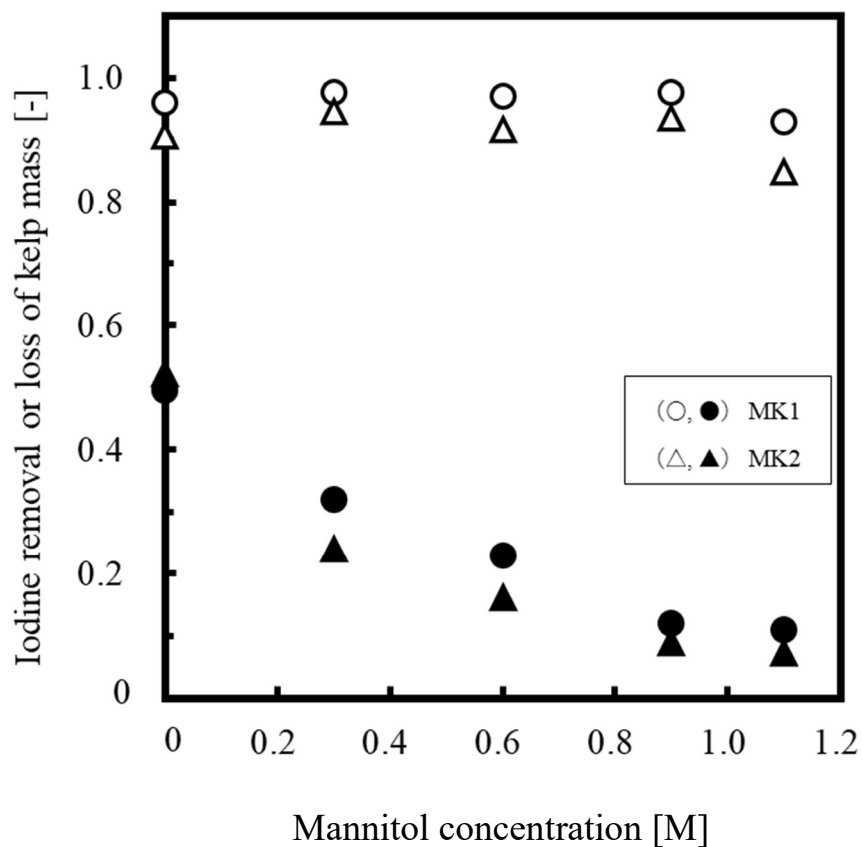


Figure 3 Effect of mannitol concentration on the iodine removal from kelp (open symbols) and the loss of kelp mass (solid symbols). Volume of the mannitol solution and the initial mass of the dried kelp were 20 mL and 1.0 g, respectively.

1-3-2 乾燥コンブからマンニトール水溶液へのヨウ素の溶出速度

乾燥コンブ (MK1, MK2) から0.9 Mマンニトール水溶液へのヨウ素溶出速度験の結果をFigure 4 (a) と (b) に示す. C_{It} [M] は時間 t [s] における液相のヨウ素濃度であり, それが一定となったときの濃度が C_{IF} [M] である. 実験結果に擬一次速度式を適用し, その適合性を検証するために, 図中に示したように乾燥コンブ質量と質量濃度を変えて実験をおこなった. 図中の実線は, 後述する擬一次速度式による計算値である. 実験終了時のMK1とMK2の平均葉厚は, それぞれ0.81 mm, 0.88 mmであり約10%の違いがあったが, いずれも60分以内にヨウ素の溶出が終了した.

コンブ中のヨウ素は乾燥によって細胞膜に生じた亀裂を透過して溶出すると考えられる. 細胞破碎による細胞内物質の抽出操作における物質の溶出速度は, 擬一次速度式によく従うことが知られている²⁸⁾.

$$-\ln\left(1 - \frac{C_{It}}{C_{IF}}\right) = Pt \quad (1)$$

ここで, P [s^{-1}] は透過係数である. 単細胞では物質が細胞膜を透過すれば溶出するが, コンブの場合は葉厚 L [m] の1/2が透過距離となるので, 葉厚の影響を考慮した次式を実験結果に適用した.

$$-\frac{L}{2}\ln\left(1 - \frac{C_{It}}{C_{IF}}\right) = Pt \quad (2)$$

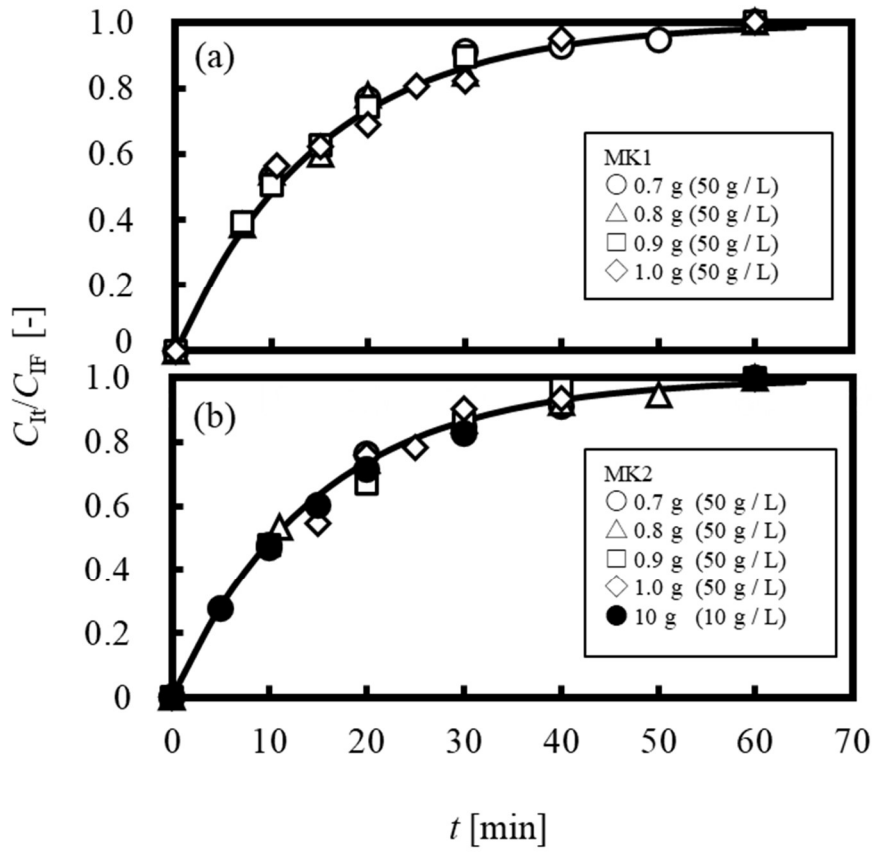


Figure 4 Typical time course of the iodine removal from (a) MK1 and (b) MK2 in 0.9 M mannitol solution. The solid lines correspond to the calculated value using Eq. (3), respectively.

Figure 4に示した実験結果の平均値について、式 (1) のプロット (○, ●) と式 (2) のプロット (△, ▲) を適用した結果をFigure 5に示す. 実験結果は式 (1) と (2) の両方によく従い、原点を通る直線となった. MK1とMK2の葉厚の差が10%程度であったため直線性に差がなく、いずれの決定係数も0.99以上であった. なお、Figure 4の曲線は、Figure 5の直線の傾きから求めた透過係数 P を用いて、式 (1) を変形して得た次式で算出した計算値である. この図からも、コンブからのヨウ素溶出の速度過程が擬一次速度式によく従うことがわかる.

$$\frac{C_{It}}{C_{IF}} = 1 - \exp(-Pt) \quad (3)$$

実際には、同じコンブであっても部位によって葉厚が約8倍異なる (0.28-2.24 mm) ことが知られている²⁹⁾. 本実験においては、MK1とMK2の平均葉厚の差が約10%なので式 (1) にも従ったと考えられるが、葉厚差が大きい場合でも式 (2) によりヨウ素の溶出速度が予測できるであろう.

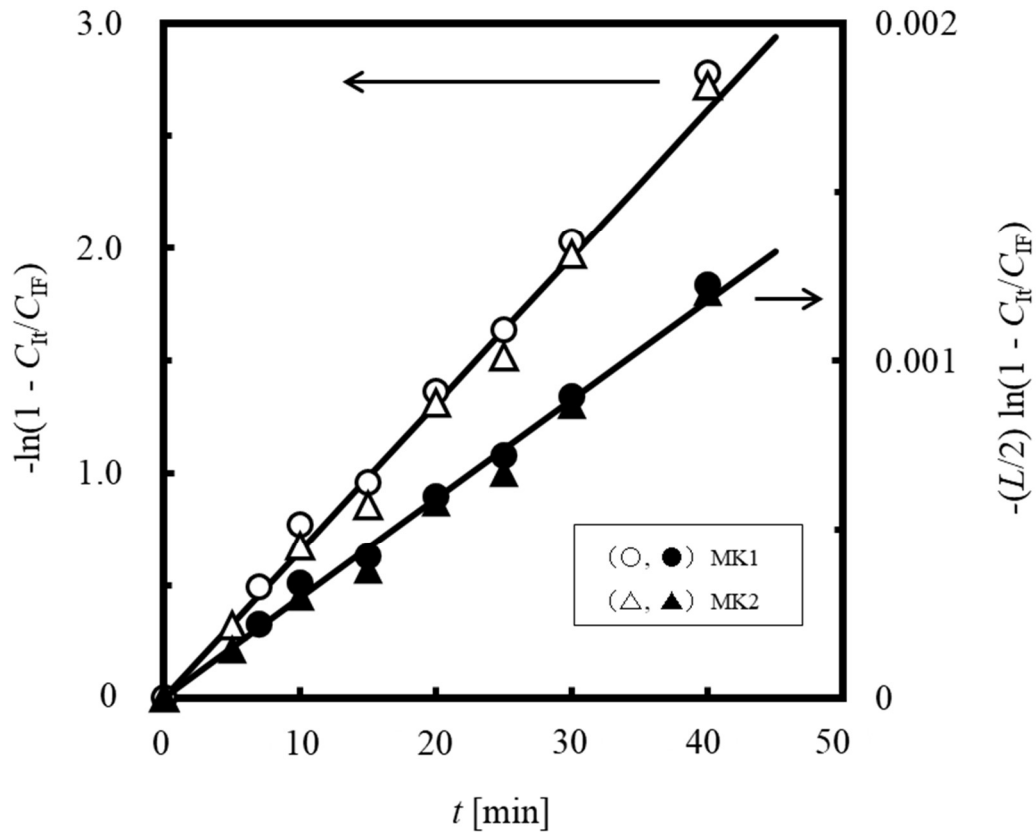


Figure 5 Fitting of the averages shown in Figure 4 to Eqs. (1) and (2). The open symbols and the solid symbols were Eqs. (1) and (2), respectively. The straight lines were calculated by a least squares regression.

1-4 小括

本章では、乾燥コンブの水戻し工程における水溶媒へのヨウ素の溶出速度過程の解析と、コンブ成分の溶出による質量損失の抑制について検討した。その結果、以下のことが明らかとなった。

1. 蒸留水を用いた 60 分間の水戻しによってコンブのヨウ素の約 90%が溶出したが、他成分の溶出によってコンブの質量が約 50%減少した。
2. 水溶媒に塩化カルシウムを添加すると、カルシウム濃度の上昇とともに質量損失率が MK1 で約 30%、MK2 で約 25%まで下がったが、カルシウム濃度が 0.25 M を超えると、それ以上の抑制効果は認められなかった。一方、ヨウ素溶出率はカルシウムの影響を受けず、約 90%を維持した。
3. 水溶媒にマンニトールを添加すると、MK1、MK2 とともに 0.9 M で質量損失率を約 10%まで抑制することができた。一方、ヨウ素溶出率はマンニトールの影響を受けず、約 90%を維持した。
4. コンブからマンニトールを添加した水溶媒へのヨウ素の溶出過程は、擬一次速度式によく従った。

Nomenclature

C_1 = bulk concentration of iodine ion [M]

P = kinetic constant of iodine release from kelp [s^{-1}]

Subscript

F = at final state

第 2 章 陰イオン交換樹脂のヨウ素吸着特性

2-1 緒言

第 2 章では、乾燥コンブの戻し汁のヨウ素除去に用いる陰イオン交換樹脂 (IRA402) のヨウ素吸着特性について、Langmuir 吸着等温式に基づいて構築したモデルを用いて、以下の手順で解析をおこなう。

- (1) 塩素型 IRA402 によるヨウ化カリウム水溶液からのヨウ素吸着実験をおこない、実験結果に Langmuir 型吸着モデルを適用することにより、諸因子の影響を定量的に評価するための基準となる吸着パラメータ（吸着定数、最大吸着量等）を決定する。
- (2) 乾燥コンブには約 7 wt-%の塩化ナトリウムが含まれ、その量をモル比で比較するとヨウ素の約 100 倍である⁶⁾。よって、乾燥コンブの水戻しにおいて、ヨウ素とともに塩化物イオンが戻し汁に溶出することは容易に予測できる。そこで、塩化物イオンが IRA402 へのヨウ素吸着に及ぼす影響を把握するために、ヨウ化カリウム水溶液に塩化ナトリウムを添加したヨウ素吸着実験の結果に、2 成分系 Langmuir 型吸着モデルを適用することにより、塩化物イオンの濃度に応じたヨウ素吸着量を推算できる吸着モデルを構築する。
- (3) 第 1 章の結果から、ヨウ素低減コンブの乾燥製品を製造する場合、コンブの質量損失を抑制するために水戻しに 0.9 M マンニトール水溶液を用いる必要がある。そこで、ヨウ化カリウム水溶液にマンニトールを添加してヨウ素吸着実験を行い、マンニトールが IRA402 へのヨウ素吸着に及ぼす影響について検討した。さらに、ヨウ化カリウム水溶液にマンニトールと塩化ナトリウムを添加したヨウ素吸着実験を行い、マンニトールと塩化物イオンの相乗的な影響について検討する。
- (4) ヨウ素低減コンブの調理加工品を製造する場合は、戻し汁を調理に用いるの

でマンニトールの添加は不要である。そこで、代表的なコンブの調理加工品である「昆布巻き」を想定し、その一般的なレシピ (Table 5)³⁰⁾と乾燥コンブの日本標準食品成分表 2020 (八訂)⁶⁾に基づいて調製した模擬戻し汁 (乾燥コンブ 100/L, ヨウ素 $1.57 \times 10^{-3} \text{M}$, 塩化ナトリウム 0.14M) を用いたヨウ素吸着実験をおこない、上記 (3) で構築した吸着モデルによる推算値と比較検証する。さらに、模擬戻し汁に Table 5 に示した調味料を加えたヨウ素吸着実験を行い、IRA402 のヨウ素吸着への塩化物イオンとの相乗的な影響について検討する。

Table 5 昆布巻きの材料 (4本分)

材 料	分 量
昆布	40 g
身欠きにしん	60 g
かんぴょう	8 本
昆布だし	300 mL
酒	50 mL
酢	15 mL
しょうゆ	10 mL
みりん	15 mL
砂糖	9 g
しょうゆ (仕上げ用)	2.5 mL
砂糖 (仕上げ用)	4.5 mL

2-2 実験方法

2-2-1 試薬

第1章と同じ試薬を使用した。

2-2-2 吸着剤

ヨウ素吸着剤として、強塩基性陰イオン交換樹脂 (IRA402BL C1, オルガノ(株)) を用いた。その物性の詳細を Table 6 に示す^{31, 32)}。以下、IRA402BL C1 を単に IRA402 と略記する。本論文では、IRA402 の質量をすべて湿量基準で示した。なお、IRA402 は食品加工プロセスでの使用が認可されており、実際にアミノ酸、糖、飲料の精製や超純水の製造などに使用されている³³⁾。

Table 6 強塩基性陰イオン交換樹脂 IRA402BL CL

母体構造	スチレン系ゲル
分類	I 型 強塩基性
官能基	$-\text{N}\equiv(\text{CH}_3)_3 \text{X}$
販売時のイオン形	Cl^-
見掛け密度 (g/L-R)	約 715
水分保有能力 (%)	49 - 56
総交換容量 (eq/L-R)	≥ 1.25
調和平均径 (mm)	0.50 - 0.65
均一係数	≤ 1.6
最高操作温度 (°C)	60 (OH^- 形), 80 (Cl^- 形)
有効 pH 範囲	0 - 14
用途例	純水製造

2-2-3 器具・装置

導電率メーター (MC226, METTLER TOLEDO)

上記以外は、第 1 章と同じ器具と装置を使用した。

2-2-4 ヨウ素の定量方法

第 1 章と同じ方法でヨウ素を定量した。

2-2-5 IRA402 によるヨウ素吸着実験

- (1) ヨウ化カリウム水溶液 (0.5 mM, 500 mL) に IRA402 (0.10 g) を加え、回転翼付き攪拌機を用いて攪拌 (100 rpm) した。所定時間ごとに液相から分取した試料液 (20 mL) のヨウ素濃度を測定することにより、液相のヨウ素濃度の経時変化を追跡した。分取した試料のヨウ素濃度と初濃度の差から、ヨウ素吸着量を求めた。
- (2) ヨウ化カリウム水溶液 (0.3 L) に IRA402 (0.10 g) を加え、吸着反応が平衡に達するまで水平振とう機で攪拌 (100 rpm, 12 時間) した後に、液相のヨウ素濃度 (平衡濃度) を測定した。本実験ではヨウ素初濃度を実験変数とした。
- (3) ヨウ化カリウムの初濃度を一定 (0.6 mM), 塩化物イオン濃度を実験変数として、上記 (2) と同様の実験をおこなった。塩化物イオンの濃度は塩化ナトリウムまたは塩酸の添加量によって調整した。

2-2-6 マンニトールおよび塩化物イオン共存下でのヨウ素吸着実験

まず、ヨウ化カリウム初濃度を一定 (1.0 mM), マンニトール濃度を実験変数 (0.0 - 0.9 M) としたヨウ素吸着実験をおこなった。マンニトールを加えたヨウ化カリウム溶液 (0.3 L) に IRA402 (0.10 g) を加え、吸着反応が平衡に達するまで水平振とう機で攪拌 (100 rpm, 12 時間) した後に、液相のヨウ素濃度を測定

した.

次に、ヨウ化カリウムの初濃度 (0.6 mM) とマンニトール濃度 (0.9 M) を一定とし、塩化物イオン濃度を実験変数としたヨウ素吸着実験を行った. マンニトール (0.9 M) と塩化ナトリウム (0.00 - 0.05 M) を加えたヨウ化カリウム水溶液 (0.6 mM, 0.3 L) に IRA402 (0.10 g) を加え、吸着反応が平衡に達するまで水平振とう機で攪拌 (100 rpm, 12 時間) した後に、液相のヨウ素濃度と導電率を測定した. 別途作成した塩化物イオン濃度に対する導電率の検量線を用いて、導電率から塩化物イオンの濃度を求めた.

2-2-7 模擬戻し汁からのヨウ素吸着実験

Table 5 によると、昆布巻き一人分の調理に乾燥コンブ 40 g と昆布だし (戻し汁) 300 mL を使用する. 乾燥コンブは水戻しで 2 - 3 mL/g の水を吸収するので乾燥コンブ 40 g から昆布だし 300 mL を得るには、水戻しには少なくとも 400 mL の水 (乾燥コンブ 100 g/L) が必要である. この条件と、乾燥コンブの一般的なヨウ素と塩化物の含有量を考慮すると、戻し汁のヨウ素濃度は 1.5 mM, 塩化物イオン濃度は 0.15 M となるので、この組成の混合水溶液を模擬戻し汁として実験に用いた.

まず、模擬戻し汁 50 mL と IRA402 (4 - 32 g/L) を PET 製容器 (容量 100 mL) に入れ、水平振とう機で 12 時間攪拌 (100 rpm) した後に、液相のヨウ素濃度を測定して平衡吸着量を求めた. 次に、模擬戻し汁 30 mL, IRA402 (1.0 g/L) および Table 5 に示した調味料 (しょうゆ 1 mL, 酢 1.5 mL, 上白糖 0.9 g) を単独またはすべて加え、水平振とう機で 1 時間攪拌 (100 rpm) した後に液相のヨウ素濃度を測定した.

2-3 結果および考察

2-3-1 ヨウ素吸着速度

IRA402 によるヨウ化カリウム水溶液からのヨウ素吸着量速度実験の結果を Figure 6 に示す. この実験は, ヨウ化カリウム以外の物質を添加せずにおこなった.

IRA402 へのヨウ素吸着は, 樹脂内部へのヨウ素イオンの拡散が律速であると仮定すると, 時間 t [h] における吸着速度 (dq/dt) は次式で表される.

$$-\frac{dq_t}{dt} = k(C_{IE} - C_{It}) \quad (4)$$

C_{IE} [M] はヨウ素の平衡濃度, C_{It} [M] は時間 t [h] におけるヨウ素濃度, k [L/g·h] は拡散係数, q_t [mol/g] は時間 t [h] におけるヨウ素吸着量である. IRA402 の質量を M_R [g], 液相の体積を V [L] とおくと, ヨウ素の物質収支から, C_{IE} と C_{It} について式 (5) と (6) が成立する.

$$C_{IE} = C_{I0} - \frac{M_R}{V} q_{IE} \quad (5)$$

$$C_{It} = C_{I0} - \frac{M_R}{V} q_t \quad (6)$$

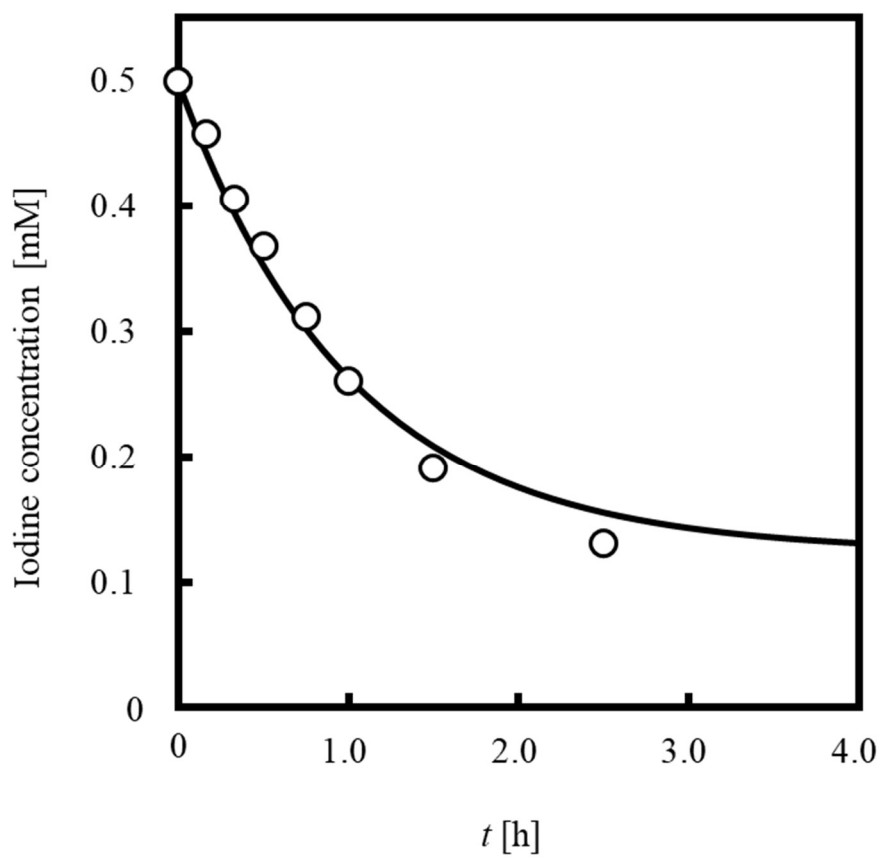


Figure 6 Time course of the iodine removal from aqueous phase by IRA402. The initial concentration of iodine and IRA402 were 0.5 mM and 0.2 g/L, respectively. Solid curve was calculated using Eq. (8).

C_{I0} [M] と q_{IE} [mol/g] は, それぞれヨウ素の初濃度と平衡吸着量である. 式 (5) と (6) を式 (4) に代入すると次式が得られる.

$$\frac{dq_t}{dt} = k \frac{M_R}{V} (q_t - q_{IE}) \quad (7)$$

式 (7) を積分すると式 (8) が得られる.

$$q_t = q_{IE} [1 - \exp(-k \frac{M_R}{V} t)] \quad (8)$$

Figure 6 に示した実験値と式 (8) による計算値の残差平方和が最小となる k 値を決定した結果, $k=4.96$ [L/g·h] が得られた. 図中の実線は式 (8) による計算値である. 計算値と実験値が相関係数 0.99 でよく一致したことから, IRA402 内部へのヨウ素イオンの拡散が吸着の律速であることが示唆された.

2-3-2 IRA402 のヨウ素吸着に及ぼす塩化物イオンの影響

IRA402 のヨウ化カリウム水溶液からのヨウ素吸着等温線を Figure 7 に示す. この実験は, ヨウ化カリウム以外の物質を添加せずにおこなった.

Figure 8 は, ヨウ化カリウム水溶液 (0.60 mM) に塩化ナトリウム (Δ) または塩酸 (\circ) を添加した吸着実験の結果である. 塩化物イオンの影響は著しく, 1.0 mM の添加でヨウ素吸着量が 1/2 に減少した.

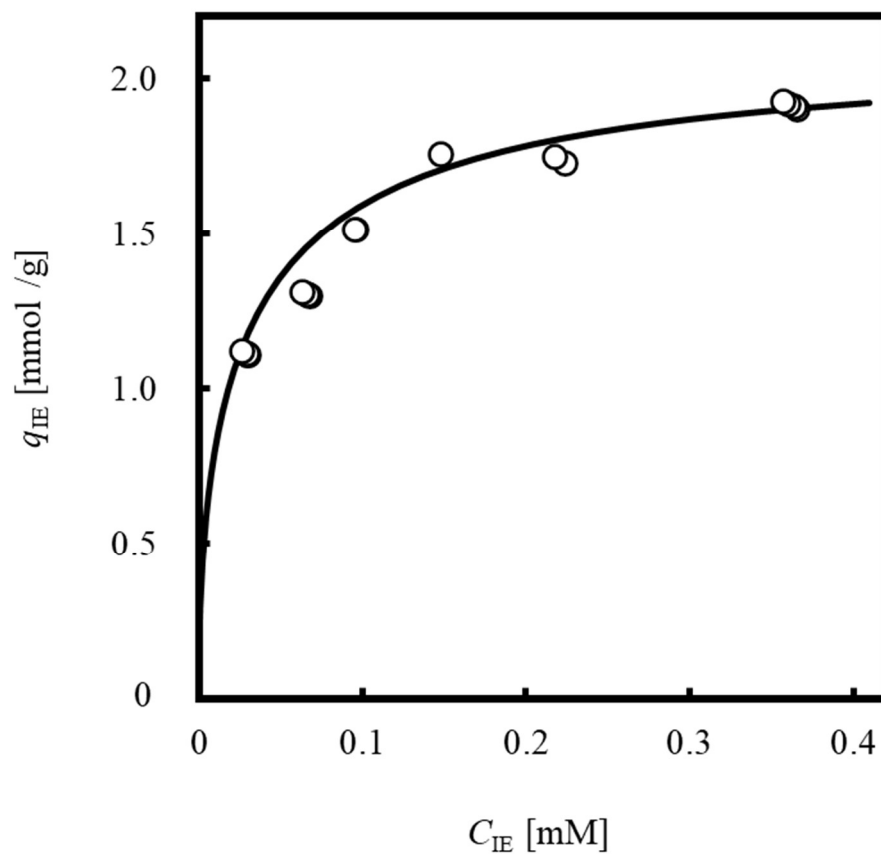


Figure 7 Adsorption isotherm of iodine onto IRA402 at 28°C. Solid line was calculated using Eqs. (10) - (12). $K = 16.6$; $Q = 2.10 \times 10^{-3}$ mol/g.

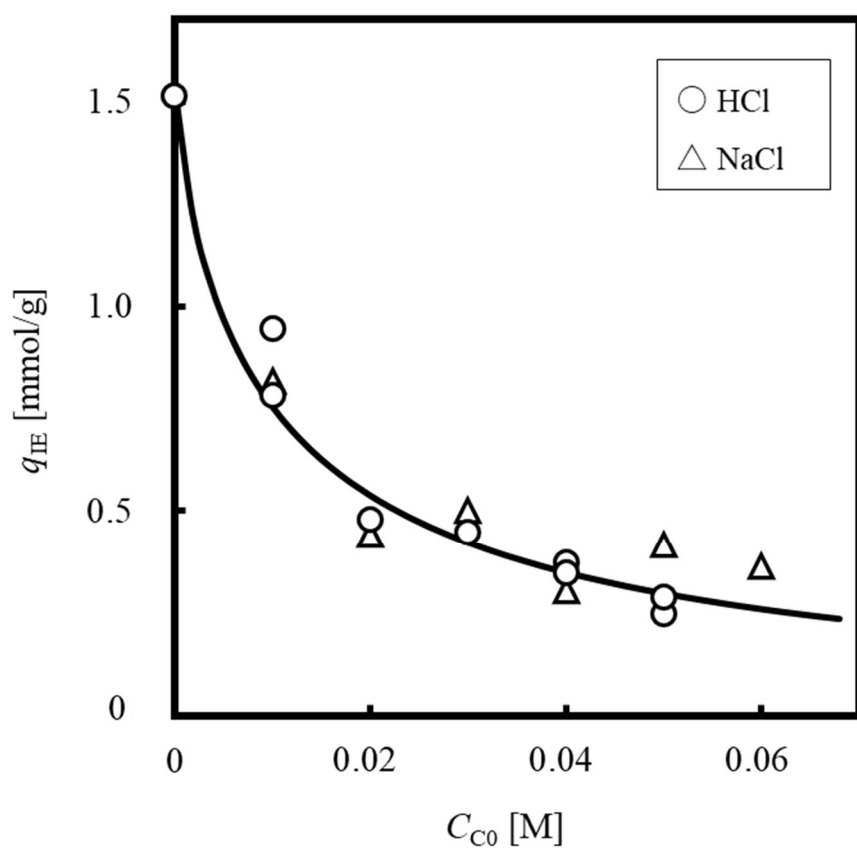


Figure 8 Effect of chloride ion concentration on the adsorption of iodine onto IRA402. Solid curve was calculated using Eqs. (10) - (12). $K = 16.6$; $Q = 2.10 \times 10^{-3}$ mol/g.

IRA402 は塩素型で市販されているので、そのまま用いた場合のヨウ素イオンのイオン交換反応は次式で表される³⁴⁾。



式 (9) のイオン交換反応の平衡定数 $K [-]$ は次式で表される。

$$K = \frac{q_{\text{IE}} C_{\text{CE}}}{(Q - q_{\text{IE}}) C_{\text{IE}}} \quad (10)$$

$C_{\text{CE}} [\text{M}]$ と $Q [\text{mol/g}]$ はそれぞれ塩化物イオン平衡濃度、ヨウ素の平衡吸着量と最大吸着量である。

塩化物イオンについての物質収支から次式が成立する。

$$C_{\text{CE}} = C_{\text{C0}} + \frac{M_{\text{R}} q_{\text{CE}}}{V} \quad (11)$$

$C_{\text{C0}} [\text{M}]$ は塩化物イオンの初濃度、 $q_{\text{CE}} [\text{mol/g}]$ は塩化物イオンの平衡吸着量である。式 (10) に式 (5) と (11) を代入すると次式が得られる。

$$\frac{K-1}{K} \frac{M_{\text{R}}}{V} q_{\text{IE}}^2 - \left(\frac{M_{\text{R}} K Q}{V} + C_{\text{I0}} + \frac{C_{\text{C0}}}{K} \right) q_{\text{IE}} + C_{\text{I0}} Q = 0 \quad (12)$$

実験値と式 (12) による計算値の残差平方和が最小となるパラメータ値を決定した結果、 $Q = 2.10 \text{ mmol/g}$, $K = 16.6$ が得られた。Figures 7 と 8 の実線はこれらのパラメータ値を用いて式 (12) によって算出した計算値であり、実験値との相関係数は 0.99 以上であった。この結果から、塩化物イオンは IRA402 のヨウ

素吸着量を著しく妨害するが (Figure 8), 式 (12) を用いることにより, 塩素イオン共存下におけるヨウ素吸着量の予測が可能であることが立証された。

2-3-3 IRA402 のヨウ素吸着に及ぼす塩化物イオンとマンニトールの影響

Figure 9 は, ヨウ化カリウム初濃度を一定 (1.0 mM) とし, マンニトール濃度 (0-0.9 M) を実験変数としたヨウ素吸着実験の結果である。マンニトール濃度 0.9 M の場合, ヨウ素とのモル比が 900 倍であるが, ヨウ素吸着量はまったく影響を受けなかった。

Figure 10 は, ヨウ化カリウム初濃度 (0.6 mM) マンニトール濃度 (0.9 M) を一定とし, 塩化ナトリウム濃度を実験変数 (0-0.06 M) としておこなったヨウ素吸着実験の結果 (▲) である。比較のために, Figure 7 に示したマンニトール無添加の実験結果 (△) と式 (12) による計算値 (実線) を併記した。

特記すべきは, マンニトールと塩化物イオンが相乗的にヨウ素吸着を妨害すると予想していたが, 逆に, マンニトールの添加がヨウ素吸着の妨害を抑制したことである。この結果について, マンニトールの存在によって塩化物イオンのイオン化率が低下し, IRA402 と塩化物イオンの静電引力が弱まったため, ヨウ素吸着の減少が抑制されたのではないかと考えた。これを立証するために, マンニトール添加 (0.9 M) と無添加の塩化ナトリウム水溶液の導電率を測定した結果を Figure 11 に示す。予想した通り, マンニトールを添加した塩化ナトリウム水溶液の導電率は添加していない水溶液より低く, モル導電率で比較すると, 約 40% も低い結果となった。

この結果を踏まえ, 塩化物イオン濃度を塩化ナトリウム添加量から算出した濃度の 63% とし, 式 (12) を用いて算出した計算値を Figure 10 に破線で示した。計算値と実験値が相関係数 0.99 で一致したことから, 先に述べた仮説が正しいことが示唆された。

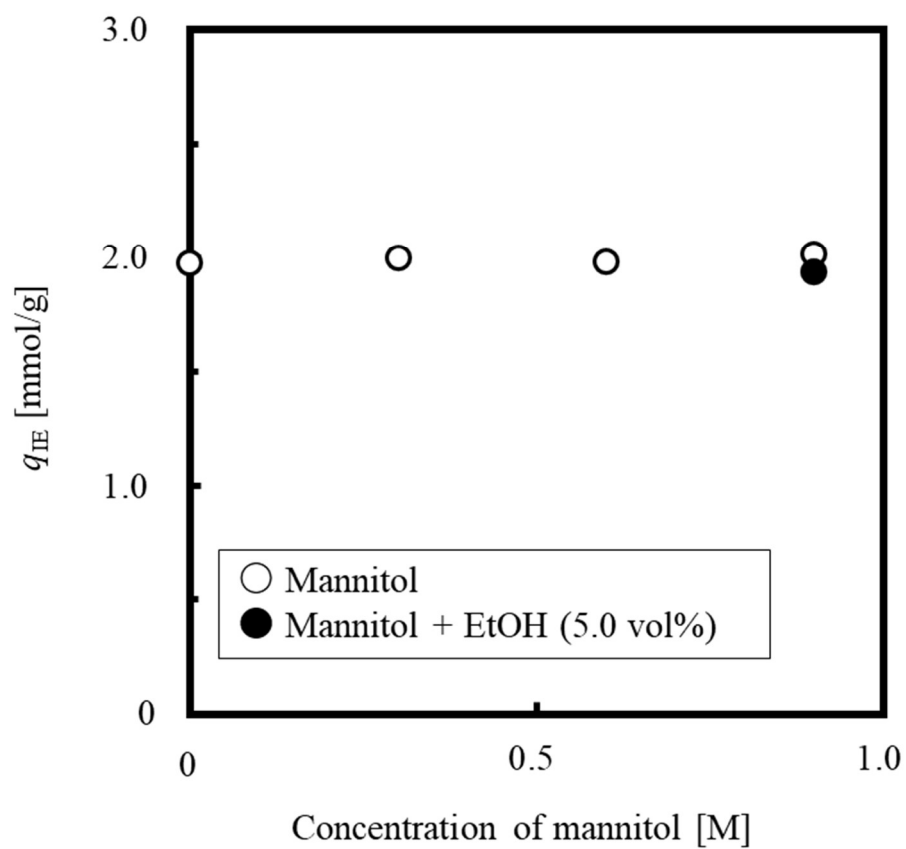


Figure 9 Effect of mannitol concentration on the adsorption of iodine onto IRA402, 0.33 g/L.

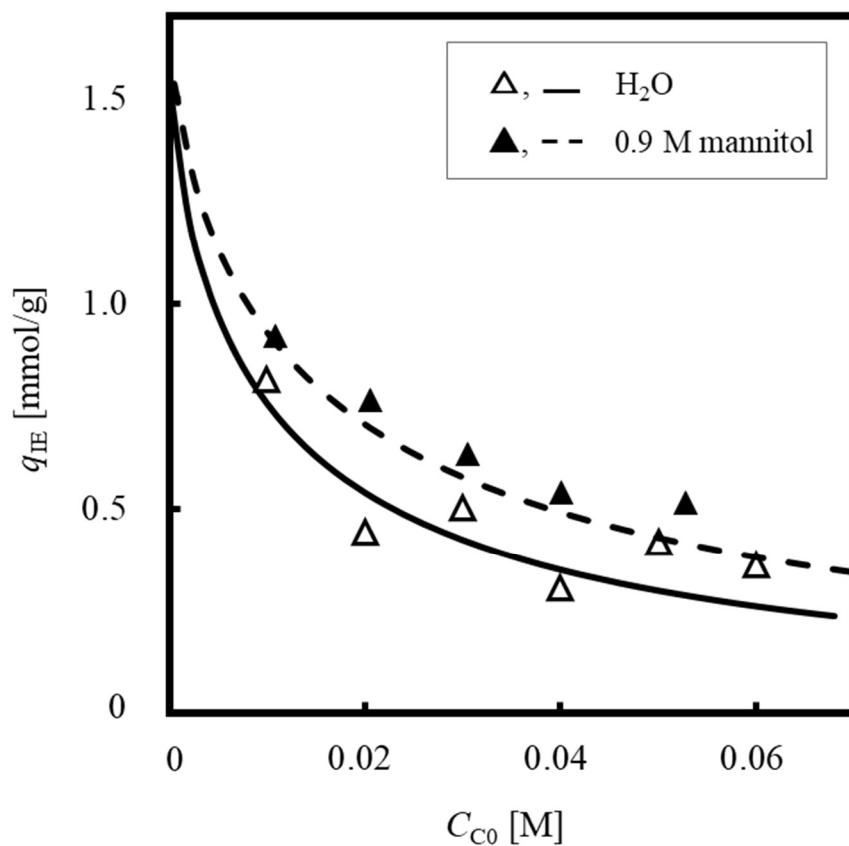


Figure 10 Effect of chloride ion on the adsorption of iodine onto IRA402, 0.33 g/L. Solid and broken lines represent the calculated results using Eqs. (10) - (12). Solid line is in the absence of mannitol, and broken line is in the presence of mannitol (0.9 M). The values $K = 16.6$ and $Q = 2.10 \times 10^{-3}$ mol/g were used in the calculation. The initial concentration of sodium iodide was 0.10 mM.

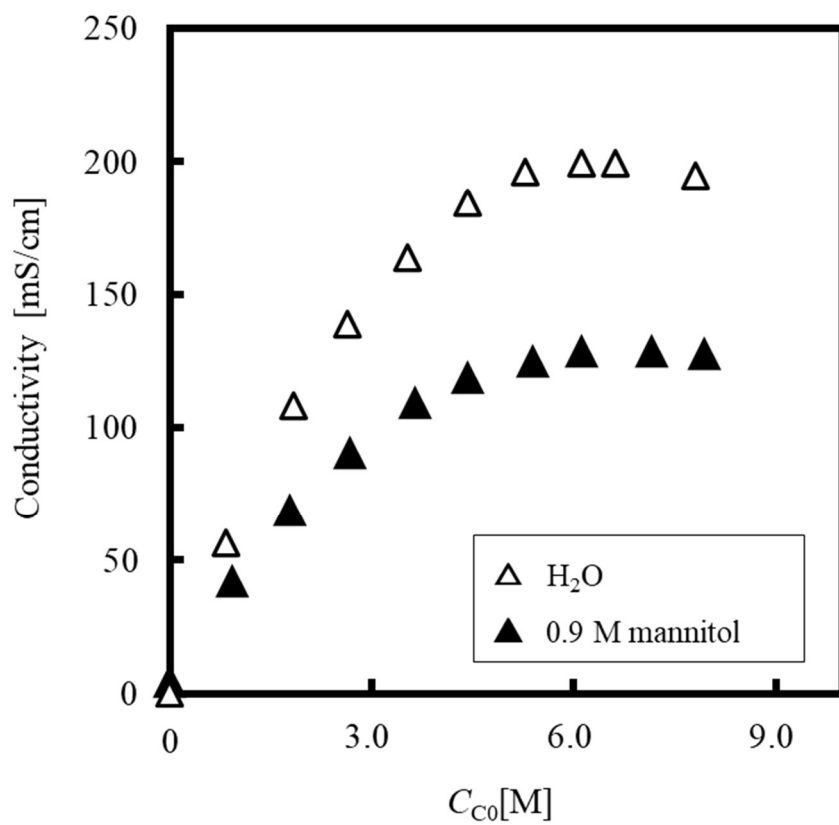


Figure 11 Effect of mannitol on the conductivity of sodium chloride.

2-3-4 模擬コンブ溶液のヨウ素吸着

代表的なコンブの調理加工品である「昆布巻き」を想定し、その一般的なレシピ (Table 5)³¹⁾と乾燥コンブの成分表 (日本標準食品成分表 2020 (八訂))⁶⁾に基づいて調製した模擬戻し汁を用いたヨウ素吸着実験をおこなった。模擬戻し汁として、乾燥コンブ (100 g/L) に含まれるすべてのヨウ素と塩素化合物が戻し汁に溶出すると仮定し、ヨウ素濃度 1.57 mM, 塩化ナトリウム濃度 0.14 M とした水溶液を用いた。

模擬戻し汁のヨウ素除去率と IRA402 添加量の関係を Figure 12 に示す。当然の結果ではあるが、IRA402 添加量を増やすとヨウ素除去率が上昇した。IRA402 添加量 15 g/L まで除去率は急激に約 0.8 まで上昇し、それ以降は緩やかに上昇を続け添加量 32 g/L で除去率が約 0.9 となった。この結果に式 (14) を適用した結果を Figure 12 に実線で示した。計算値と実験値は相関係数 1.00 で非常によく一致した。ここまでの結果を勘案すると、昆布巻きの製造においては、乾燥コンブ 100 g/L に対して 32 g/L の IRA402 を加えて水戻しをすると、ヨウ素を約 90% 低減した製品ができると考えられる。

Figure 13 は、模擬戻し汁に Table 5 の調味料を加えておこなったヨウ素吸着実験の結果である。IRA402 の添加量は 32 g/L とした。いずれの調味料もヨウ素吸着への影響は認められず、すべての調味料を合わせて添加しても、約 90% の除去率を維持した。ここで塩化物イオンに注目すると、しょうゆには食塩相当量で 145 g/kg の塩化物が含まれているので、しょうゆを添加した模擬コンブ溶液の塩化物イオン濃度は約 0.22 M となる。塩化物イオン濃度を 0.22 M として式 (12) を用いて算出したヨウ素除去率は 88% であり、実験値とよく一致した。

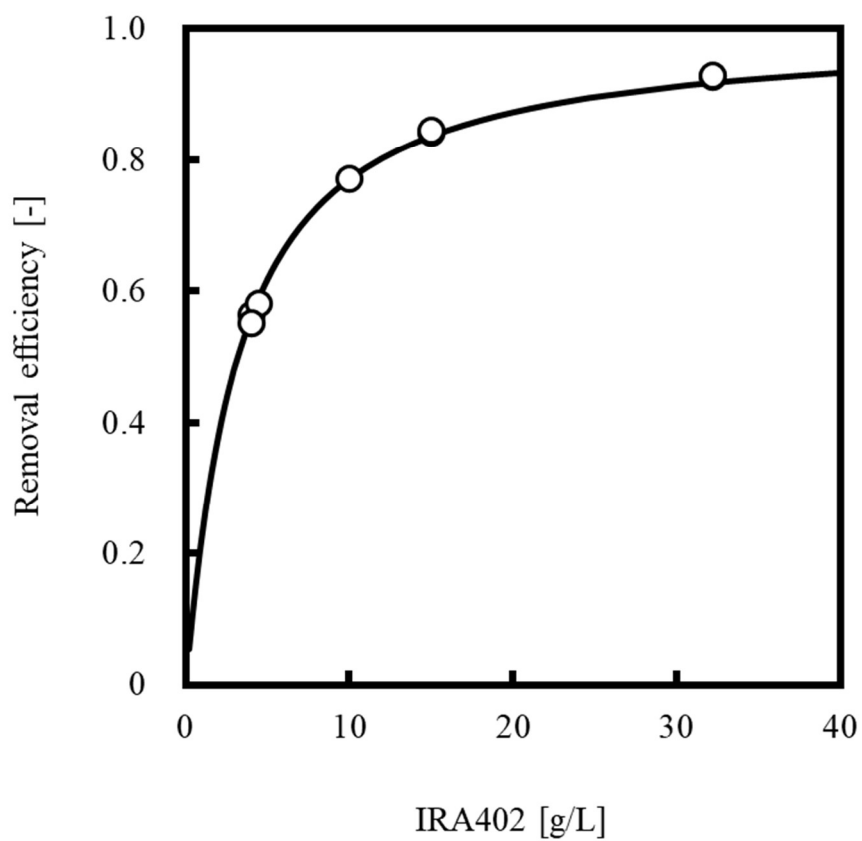


Figure 12 Relation of the removal iodine efficiency and amount of IRA402. The initial concentration of iodine and chloride ion were 1.5 mM and 0.14 M, respectively. Solid curve was calculated using Eqs. (10) - (12). $K = 16.6$; $Q = 2.10 \times 10^{-3}$ mol/g.

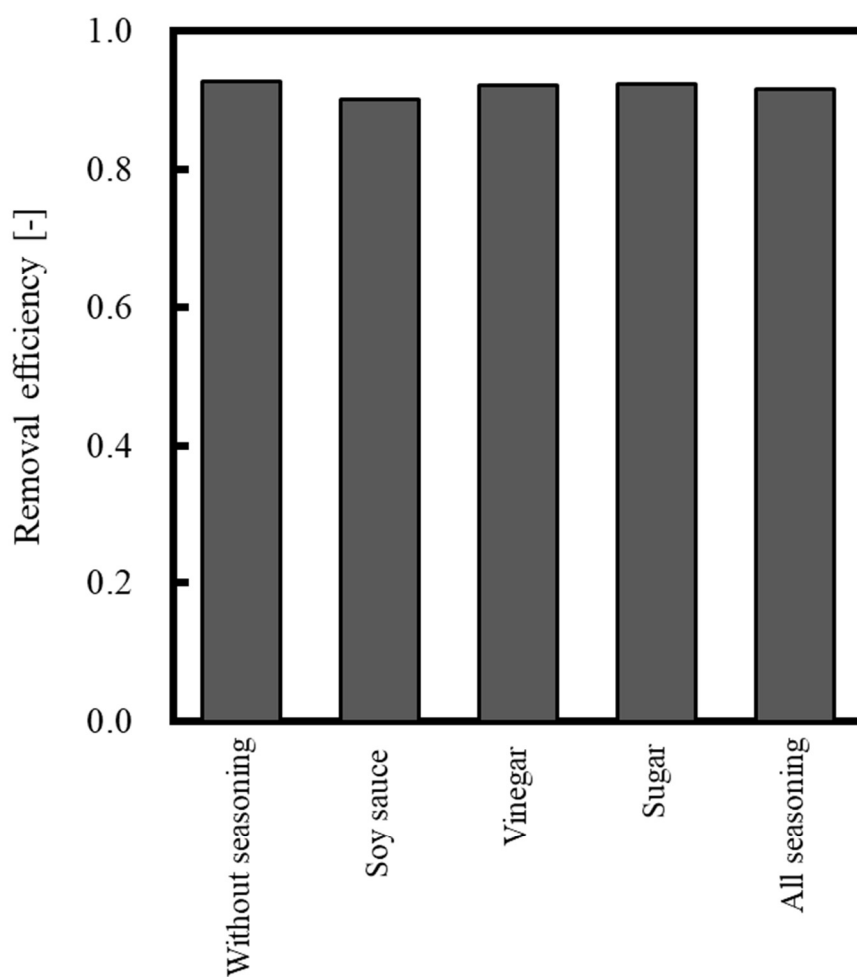


Figure 13 Effect of seasoning for the removal iodine efficiency with IRA402, 32 g/L. The initial concentration of iodine and chloride ion were 1.5 mM and 0.14 M, respectively.

2-4 小括

本章では、戻し汁からヨウ素を除去するために用いた吸着剤，IRA402 のヨウ素吸着特性について詳細に検討した。

1. IRA402 へのヨウ素の吸着速度実験の結果は，擬一次速度式に基づく速度モデルによく従った（相関係数 0.99）。このことから，IRA402 へのヨウ素吸着は粒子内拡散が律速であり，その速度定数は $4.96 \text{ L/g}\cdot\text{h}$ であった。
2. IRA402 のヨウ素の吸着平衡実験の結果は，塩化物イオンとヨウ化物イオンの交換反応に基づくモデルによく従い（相関係数 0.99），その反応の吸着定数 16.6 と最大吸着量 2.10 mmol/g が得られた。
3. IRA402 へのヨウ素吸着は塩化物イオンによって著しく妨害されるが，上記のイオン交換モデルによって，その影響を定量的に予測できることがわかった。
4. ヨウ素低減乾燥コンブの製造では，水戻し工程でのコンブの質量損失を抑制するために， 0.9 M マンニトール水溶液を用いる必要がある。このときのマンニトール濃度はモル比でヨウ素の約 900 倍に相当するが，IRA402 へのヨウ素吸着は無視し得ることがわかった。
5. IRA402 のヨウ素吸着へのマンニトールと塩化物イオンの相乗的な影響について検討した結果，マンニトールを添加すると塩化物イオンによるヨウ素吸着の妨害が抑制された。 0.9 M マンニトール水溶液中と蒸留水中の塩化ナトリウムの導電率を測定した結果，マンニトール水溶液中の塩化物イオンのモル導電率の方が 63%低かった。この結果から，マンニトールの添加によって塩化ナトリウムのイオン化率が低下し，その結果，ヨウ素吸着への妨害が抑制されたと推察した。
6. 昆布巻きの一般的なレシピに従い，IRA402 のヨウ素吸着への調味料（しょうゆ，酢，砂糖）と塩化物イオンの相乗的な影響について検討した結果，

いずれの調味料もヨウ素吸着への影響は認められず，すべての調味料を合わせて添加しても，約 90%の除去率が維持されることがわかった．また，乾燥コンブとしょうゆに含まれる塩化物から算出した塩化物イオン濃度を用い，吸着モデルによって算出したヨウ素除去率の計算値と実験値がよく一致することがわかった．

Nomenclature

C_I = bulk concentration of iodine ion [M]

C_C = bulk concentration of chloride ion [M]

k = diffusivity constant of IRA402 for iodine adsorption [L/gh]

K = equilibrium constant of IRA402 for iodine adsorption [-]

M_R = mass of IRA402 [g]

q_I = adsorption capacity of iodine ion on IRA402 [mol/L]

Q = maximum adsorption capacity of IRA402 [mol/L]

V = volume of solution [L]

Subscript

0 = at initial state

E = at equilibrium state

第3章 水戻しにおける戻し汁と吸着剤 IRA402 の繰り返し使用

3-1 緒言

第1章では、乾燥製品の製造に関して以下の知見を得た。

(1) 乾燥コンブを水戻しするだけで約 90%のヨウ素が戻し汁に溶出するが、

他成分も溶出するため再乾燥後のコンブの質量が半減する。

(2) 0.9 M マンニトール水溶液を用いて水戻しすると、コンブのヨウ素除去率

を 90%に維持したまま質量損失率を 10%以下に抑制できる。

また、第2章では以下の知見を得た。

(3) 乾燥コンブ 100 g/L の戻し汁 (0.9 M マンニトール水溶液) に 32 g/L の

IRA402 を加えると、溶出したヨウ素の約 90%を吸着除去できる。

これらの結果を勘案し、0.9 M マンニトール水溶液で水戻しをしたコンブを再乾燥することにより、ヨウ素低減乾燥コンブの製造が可能であるとの結論に至った。この製造プロセスからは戻し汁が副産物として生じるが、うま味成分が溶出した戻し汁を廃棄することは SDGs の観点からも極力避けたい。コンブ以外の食材の調理加工に利用するという方法も考えられるが、戻し汁には飽和濃度に相当する 0.9 M のマンニトールが含まれているため、甘味が非常に強く味のバランスが悪いので、調味料として利用することが難しい。また、マンニトールの 0.9 M は 164 g/L に相当するので、100 g の乾燥コンブに対して 164 g のマンニトールを使い捨てにすると、コストパフォーマンスが非常に低く、製品が高価なものになってしまう。

そこで本章では、ヨウ素低減乾燥コンブの製造コストの削減と SDGs の観点から、水戻し工程における戻し汁と IRA402 の繰り返し使用の可能性について検討する。なお、第1章と第2章ではマコンブだけを実験対象としたが、本章では、マコンブと同様に食材として汎用されているナガコンブも用いた。

3-2 実験方法

3-2-1 試薬

第1章と同じ試薬を使用した。

3-2-2 試料およびヨウ素吸着剤

第1章と同じマコンブ (MK1, MK2) と, ナガコンブ (*Saccharina longissima*) を用いた。以下, ナガコンブを NK と略記する。これらを 80°C で恒量になるまで乾燥し実験に用いた。ヨウ素吸着剤は第2章と同じ陰イオン交換樹脂 IRA402 を使用した。

3-2-3 器具・装置

第1章と同じ器具と装置を使用した。

3-2-4 ヨウ素の定量方法

第1章と同じ方法でヨウ素を定量した。

3-2-5 IRA402 による模擬戻し汁のヨウ素吸着速度実験

- (a) 模擬戻し汁(ヨウ化カリウム 0.16 mM, 塩化ナトリウム 1.5 mM, 500 mL)に IRA402 (1.0 g/L) を加えて水平振とう機で攪拌 (100 rpm) し, 所定時間後の液相のヨウ素濃度を測定した。
- (b) 模擬戻し汁(ヨウ化カリウム 1.5 mM, 塩化ナトリウム 0.14 M, 100 mL)に IRA402 (32 g/L) を加えて水平振とう機で攪拌 (100 rpm) し, 所定時間後の液相のヨウ素濃度を測定した。

3-2-6 乾燥コンブの水戻しとヨウ素吸着除去における IRA402 と水戻し溶媒の繰り返し使用実験

水戻し溶媒(100 mL, エタノール 5 vol%, マンニトール 0.9 M)に乾燥コンブ(10 g/L)と IRA402(1.0, 3.0, 10 g/L)を加え, 水平振とう機で攪拌(100 rpm)した. 40 分後に攪拌を止めてコンブを回収し, 液相から試料(15 mL)を採取した後に, 新たに乾燥コンブ(10 g/L)と溶媒(15 mL)を加え, 同じ操作を繰り返した. 採取した溶媒試料のヨウ素濃度を定量し, 回収したコンブについては 80°Cで恒量となるまで乾燥した後に質量とヨウ素含有量を測定した. 対照実験として, IRA402 を添加せずに同様の操作をおこなった. なお, エタノールは防腐目的で添加した.

3-3 結果および考察

3-3-1 IRA402 による模擬戻し汁のヨウ素吸着速度

Figure 14 は, (a) 模擬戻し汁 500 mL (ヨウ素 0.16 mM, 塩化ナトリウム 1.5 mM) に IRA402 (1.0 g/L) を添加, (b) 模擬戻し汁 100 mL (ヨウ素 1.5 mM, 塩化ナトリウム 0.12 M) に IRA402 (32 g/L) を添加した速度実験の結果である. 実験 (a) では塩化ナトリウムの濃度がヨウ素のモル比約 10 倍, 実験 (b) では塩化ナトリウムの濃度がヨウ素のモル比約 100 倍である. また, ヨウ素濃度は実験 (b) が実験 (a) のモル比約 10 倍, IRA402 添加量は実験 (b) が実験 (a) の質量比 32 倍である.

図中の実線は, 第 2 章に示した速度式 (8) と速度定数 $4.96 \text{ L/g}\cdot\text{h}$ を用いて算出した計算値である. 実験 (a), (b) とともに反応が平衡に近づくと実験値と計算値がほぼ一致したが, 反応初期においては実験値が計算値を上回り, 特に実験 (b) においてその差が大きかった. この結果について, 実験 (b) の液相の塩化ナトリウム濃度が実験 (a) のモル比 80 倍であることに原因があると考えた. すなわち, 実験 (b) は液相の塩化物イオン濃度が高いため, ヨウ化物イオンとの交換で遊離した塩化物イオンの IRA402 内部から外部への拡散速度が低下する. その結果, IRA402 内部の塩化物イオン濃度が高く保たれるので, ヨウ素の吸着速度が低下したと推察した.

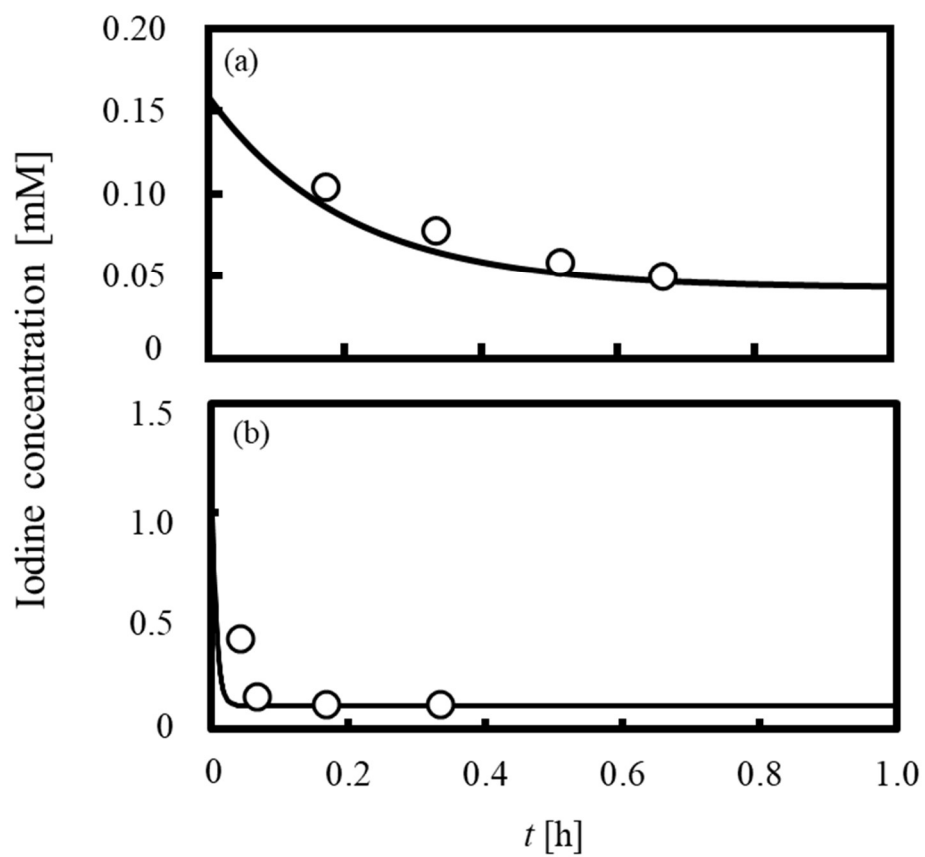


Figure 14 Time course of the iodine adsorption onto IRA402.
 (a) IRA402: 1.0 g/L, iodine: 0.16 mM, chloride: 1.5 mM, (b) IRA402:
 32 g/L, iodine: 1.5 mM, chloride: 0.14 M.

3-3-2 乾燥コンブの水戻しとヨウ素吸着除去における IRA402 と水戻し溶媒の繰り返し使用

IRA402 と水戻し溶媒の繰り返し使用実験 (3-2-6) を (a)MK1, (b)MK2, (c)NK を用いておこなった結果を Figure 15 に示す. IRA402 の添加量は 1.0 g/L (Δ), 3.0 g/L (\square), 10.0 g/L (\diamond) とした. 比較のために, IRA402 を添加していない対照実験の結果 (\circ) も併せて示した.

この操作では, コンブから溶媒に溶出したヨウ素が IRA402 によって速やかに除去されるので, 水戻し溶媒の繰り返し使用が期待できる. その際に, うま味成分などの有用成分が IRA402 によって除去されなければ, これらが溶媒に蓄積するので, 2 回目以降の操作における有用成分の溶出の抑制も期待できる.

IRA402 無添加のヨウ素濃度を基準とすると, 1 回目の操作ではすべてのコンブにおいてヨウ素の除去率が約 90%であった. IRA402 添加量が 10 g/L の場合, MK1 と MK2 については 4 回目まで除去率は 90%以上であったが, 5 回目で 85%に下がった. 一方, NK については 除去率 90%以上を維持したのは 3 回目までで, 4 回目で 88%, 5 回目には 80%まで下がった.

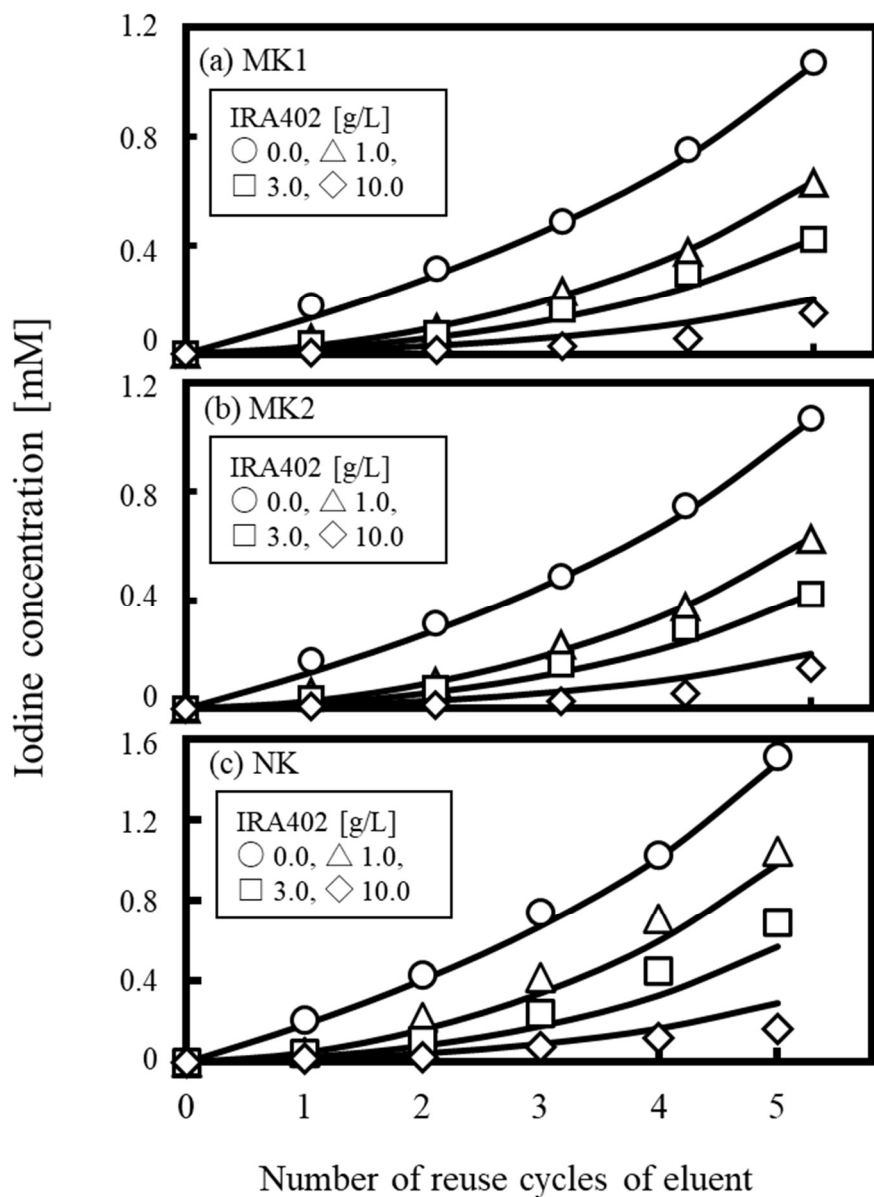


Figure 15 Concentration of iodine in eluent (0.9 M mannitol solution) in the experiment of simultaneous removal of iodine from kelp and eluent. The eluent and IRA402 were used five times. Solid curves were calculated using Eq. (16). (a) MK1, (b) MK2, and (c) NK.

Figure 15 に示した実験結果について、これまでに得た IRA402 のヨウ素吸着特性に関する知見に基づいて以下の解析をおこなった。

乾燥コンブ M_k [g] から溶出するヨウ素量を W_1 [mol/g]、ヨウ素濃度測定のために分取する溶媒量を v [L] とすると、IRA402 を添加しない場合の i 回目の操作における水戻し溶媒のヨウ素濃度 $C_{L,i}$ [M] は次式で表される。

$$C_{L,i} = \frac{M_k W_1}{V - (i-1)v} \quad (13)$$

Figure 15 に示した実験値 (○) と式 (13) による計算値の残差平方和が最小となる W_1 値を求めると、5 回の実験に用いた乾燥コンブの W_1 の平均値が得られる。

この方法で求めた各コンブの W_1 値を以下に示す。

$$\text{MK1} : W_1 = 1.34 \times 10^{-5} \text{ mol/g} = 1,700 \text{ mg/kg}$$

$$\text{MK2} : W_1 = 1.10 \times 10^{-5} \text{ mol/g} = 1,400 \text{ mg/kg}$$

$$\text{NK} : W_1 = 1.85 \times 10^{-5} \text{ mol/g} = 2,350 \text{ mg/kg}$$

Figure 15 に示した実線は、上記の値を用いて式(13)により求めた計算値であり、実験値との相関係数は 0.999 であった。

Figure 15 の実験における各回の操作後のコンブのヨウ素含有量を Figure 16 に示す。ヨウ素含有量はコンブ乾燥質量基準の値である。水戻し溶媒のヨウ素濃度は操作を繰り返すたびに上昇したが、コンブのヨウ素含有量は 5 回の操作を通してほぼ一定であった。操作後の MK1, MK2, NK のヨウ素含有量の平均値は、それぞれ 82.0, 73.3, 82.8 mg/kg であり、これらを W_1 基準の除去率に換算すると、MK1 : 95.2% (SD 1.5%), MK2 : 94.6% (SD 1.1%), NK : 95.7% (SD 1.1%) となる。カッコ内の数値は標準偏差値である。コンブに含まれるヨウ素の 10%

は、水に難溶な有機態のヨウ素であることが報告されている²²⁾。このことから、コンブに残った約 100 mg/kg のヨウ素は有機態ヨウ素であり、無機態ヨウ素のほぼ 100%を水戻し操作によってコンブから除去できると推察した。

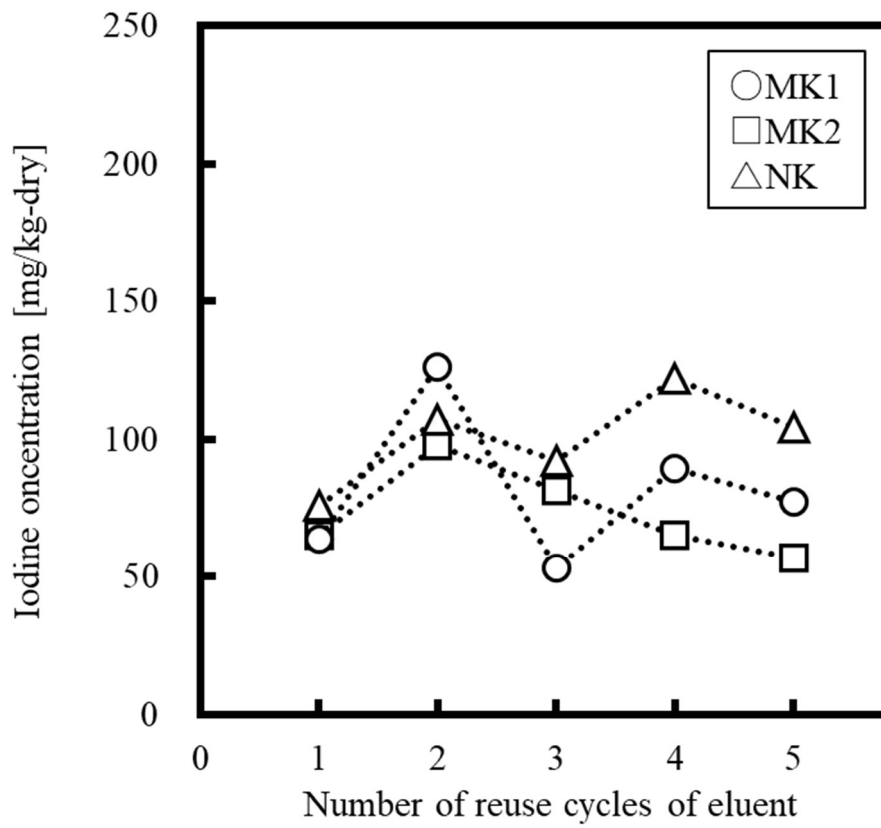


Figure 16 Concentration of iodine in MK1, MK2 and NK after the experiments of simultaneous removal of iodine (Figure 15).

ここまでの結果により，下記の2つの仮定に基づいて Figure 15 に示した実験結果の解析をおこなった．

- (1) 各操作において無機態ヨウ素のすべてが溶出する．
- (2) IRA402 のヨウ素吸着は各操作において速やかに平衡に達する．

第2章に示した式 (12) を用いると， i 回目の操作における系中の全ヨウ素濃度は式 (14) で表される． $C_{I0,i}$ [M] は各操作の開始時のヨウ素濃度である．同様に， i 回目の操作における系中の全塩化物イオン濃度は式 (15) で表される． $C_{C0,i}$ [M] は各操作の開始時のヨウ素濃度である．本実験の場合，式 (14) と (15) の q_{IE} は，ヨウ素の平衡吸着量ではなく残存量となる．

$$C_{I,i} = \frac{M_k W_I + M_R q_{IE,i-1}}{V - (i-1)v} + C_{IE,i-1} \quad (14)$$

$$C_{C0,i} = \frac{M_k W_C + M_R (Q - q_{IE,i-1})}{V - (i-1)v} + C_{C,i-1} \quad (15)$$

式 (12), (14), (15) から求めた $q_{IE,i}$ を次式に代入することにより， i 回目の操作後の溶媒のヨウ素濃度 $C_{IE,i}$ [M] が得られる．なお，IRA402 のヨウ素最大吸着量 Q [mol/g] は，第2章で求めた 2.10 mmol/g とした．

$$C_{IE,i} = C_{I0,i} - \frac{M_R q_{IE,i}}{V - (i-1)v} \quad (16)$$

Figure 15 の実線は，式 (16) より算出した計算値である．すべての実験における実験値と計算値の相関係数は 0.99 以上であった．以上の結果から，式 (14) - (16) を適用することにより，乾燥コンブの水戻し工程に競争吸着法を適用した

コンブと水戻し溶媒のヨウ素同時除去における水戻し溶媒のヨウ素濃度の予測が可能であることが検証されたと考えた。

3-4 小括

本章では、乾燥コンブの水戻し工程に競争吸着法を適用したコンブと水戻し溶媒のヨウ素同時除去における、水戻し溶媒とヨウ素吸着剤 IRA402 の繰り返し使用の可能性について検討した。また、その実験結果をモデル解析することにより、競争吸着法によるヨウ素除去効率の予測を試みた。その結果、以下のことが明らかとなった。

1. 競争吸着操作を想定したコンブの模擬戻し汁を用いて IRA402 によるヨウ素の吸着速度実験をおこない、第 2 章で提案した吸着速度モデルを適用した結果、ヨウ素濃度、塩化物イオン濃度および IRA402 添加量が大きく異なる条件においてもモデルに従うことが検証された。
2. 水戻し溶媒と IRA402 を繰り返し用いる競争吸着操作について、(1) 各操作においてコンブの無機態ヨウ素がすべて溶出する、(2) IRA402 のヨウ素吸着は各操作において速やかに平衡に達する、との仮定に基づくモデルを構築し実験結果に適用した結果、モデルによる計算値と実験結果は相関係数 0.99 の良好な一致を示した。
3. 競争吸着操作後のコンブと水戻し溶媒の MK1, MK2 および NK のヨウ素含有量は、それぞれ 82.0, 73.6 および 83.7 mg/kg であった。これらの値から求めた各コンブのヨウ素除去率は、MK1 : 95.4%, MK2 : 95.1%, NK : 96.4% であった。また、競争吸着操作において水戻し溶媒と IRA402 を 5 回繰り返し使用しても、溶媒のヨウ素濃度は IRA402 無添加の場合の 5% 以下であった。

Nomenclature

C_C = bulk concentration of chloride ion [M]

C_I = bulk concentration of iodine ion [M]

M_R = mass of IRA402 [g]

M_K = mass of kelp [g]

q_I = adsorption capacity of iodine ion on IRA402 [mol/g]

Q = maximum adsorption capacity of IRA402 [mol/g]

V = volume of solution [L]

v = volume of separated solution [L]

W = iodine content from kelp [mol/g]

Subscript

0 = at initial state

E = at equilibrium state

i = number of operations

第4章 ヨウ素低減操作がグルタミン酸濃度へ及ぼす影響

4-1 緒言

Table 2 に示したように、コンブにはヨウ素のほかにも必須ミネラルや呈味成分の遊離アミノ酸が含まれている^{6,25)}。なかでもグルタミン酸はコンブの特徴的なうま味成分であり、コンブの戻し汁はコンブだしとして様々な料理に活用されている⁵⁾。よって、競争吸着操作においてグルタミン酸がヨウ素とともに吸着除去されることなく、戻し汁に保持されることが望ましい。そこで本章では、IRA402 のグルタミン酸イオン吸着挙動について検討した。以下では、グルタミン酸イオンを単にグルタミン酸と称する。

コンブの水戻しには水道水を用いるので、吸着実験はすべて pH 5.5 - 6.0 でおこなった。等電点が 3.22 のグルタミン酸は、pH 5.5 - 6.0 において陰イオンとして存在しているので、陰イオン交換樹脂である IRA402 に吸着する可能性は十分にある。そこで、グルタミン酸の吸着の有無を確認するために、以下の実験をおこなった。

- (1) ヨウ化カリウム濃度を一定とし、グルタミン酸濃度を実験変数とした IRA402 によるヨウ素吸着実験をおこなった。もし、グルタミン酸が IRA402 に吸着するのであればヨウ素の吸着を妨害するので、グルタミン酸濃度を上げるとヨウ素の吸着量が減少するはずである。
- (2) IRA402 の対イオンを塩素型からヨウ素型に置換した IRA-I を用い、グルタミン酸濃度を実験変数とした吸着実験をおこなった。もし、グルタミン酸が IRA-I に吸着すれば、イオン交換反応によって、ヨウ素が液相に溶出するはずである。

これらの実験結果を、2 成分系 Langmuir 吸着等温式を用いて解析することにより、IRA402 へのグルタミン酸の吸着の有無について検討した。

4-2 実験方法

4-2-1 試薬

第1章同じ試薬を使用した。

4-2-2 吸着剤

吸着剤には IRA402 を使用した。ただし，実験 4-2-6 に用いた吸着剤 (IRA-I) は，IRA402 を塩素型からヨウ素型に置換したものであり，第2章で示した吸着モデルにより推算した，IRA402 へのヨウ素吸着量がほぼ最大吸着量に達する条件でヨウ素を吸着させて調製したものである。具体的には，ヨウ化カリウム水溶液 (0.02 M, 300mL) に IRA402 (2.0 g) を加え，水平振とう機 (100 rpm) で5時間攪拌して IRA402 を塩素型からヨウ素型に置換した。以下，これを IRA-I と称する。

4-2-3 器具・装置

第1章と同じ器具と装置を使用した。

4-2-4 ヨウ素の定量方法

第1章と同じ方法でヨウ素を定量した。

4-2-5 IRA402 による塩化物イオン共存下でのグルタミン酸吸着実験

塩化ナトリウム (60 mM) とグルタミン酸ナトリウム (6.0 mM) の混合水溶液 (20 mL) に IRA402 (0.2 g) を加え，水平振とう機 (100 rpm) で5時間攪拌した後の液相のグルタミン酸濃度を測定した。グルタミン酸の濃度は波長 280 nm における吸光度から求めた。本実験の塩化ナトリウムとグルタミン酸の濃度は，乾

燥コンブ 50 g/L の塩化物イオンとグルタミン酸がすべて溶出した戻し汁の濃度に相当する。

4-2-6 IRA402 と IRA-I によるグルタミン酸とヨウ素の吸着実験

a) IRA402 によるグルタミン酸とヨウ素の吸着実験

ヨウ化カリウム水溶液 (0.8 mM) とグルタミン酸ナトリウム (0 - 10 mM) の混合水溶液 (300 mL) に IRA402 (0.10 g) を加え、水平振とう機 (100 rpm) で 5 時間攪拌した後に、液相のヨウ素濃度を測定した。グルタミン酸の添加によって減少したヨウ素平衡吸着量をグルタミン酸の吸着量とした。

b) IRA-I によるグルタミン酸の吸着実験

グルタミン酸水溶液 (0 - 10 mM, 300 mL) に IRA-I (0.2 g) を加え、水平振とう機 (100 rpm) で 5 時間攪拌した後に、液相のヨウ素濃度を測定した。IRA-I 添加前の水溶液にはヨウ素が存在しないので、吸着操作後に液相に溶出したヨウ素量がグルタミン酸の吸着量に等しいと考えた。

4-3 結果および考察

4-3-1 IRA402 のグルタミン酸の吸着挙動

Figure 17 は、塩化ナトリウム (60 mM) とグルタミン酸ナトリウム (6.0 mM) の混合水溶液からの、IRA402 によるグルタミン酸吸着実験 (4-2-4) の結果である。吸着操作によってグルタミン酸濃度は 6.0 mM から 5.8 mM に低下したが、その減少率は初濃度に対して 3%程度であった。吉田らによると、呈味成分としてのグルタミン酸の刺激閾は 0.3 mM、また、グルタミン酸ナトリウムは 2.7 mM である³⁵⁾。この実験のグルタミン酸初濃度 6 mM は、Table 2 に示した乾燥コンブ 50 g に含まれるグルタミン酸量に相当する。よって、閾値と吸着操作後のグルタミン酸濃度 5.8 mM を勘案すると、競争吸着法によるヨウ素除去操作によるグルタミン酸の減少は、コンブのうま味にはほとんど影響しないと考えられる。

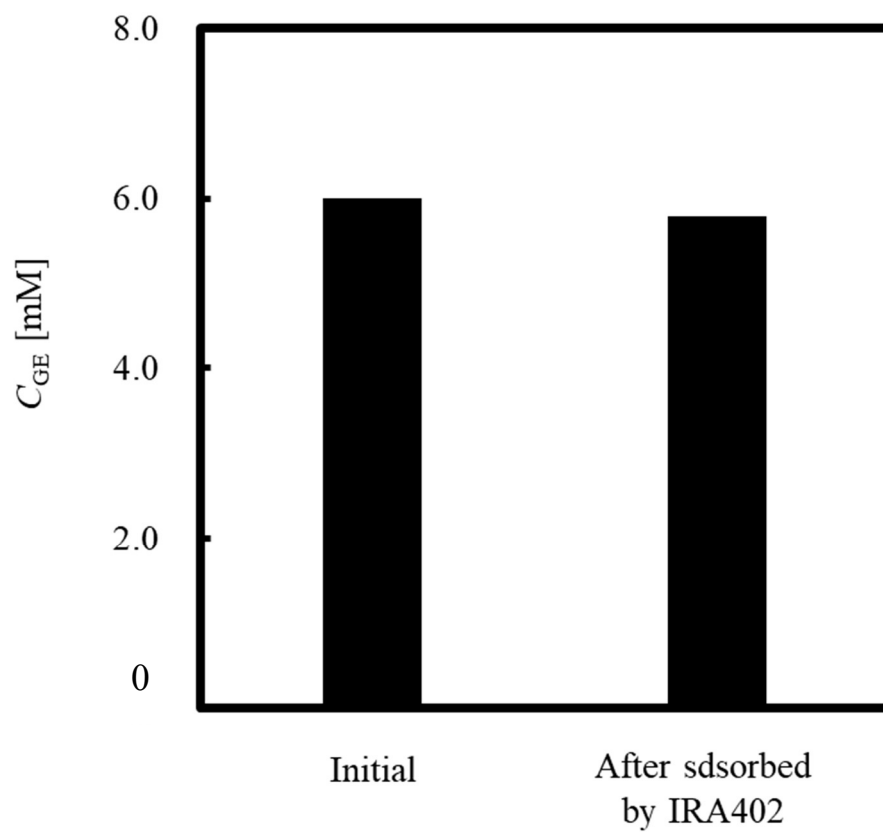


Figure 17 Comparison of glutamate concentration initially and after adsorption on IRA402. The initial concentration of glutamate was 6.0 mM.

4-3-2 IRA402 のヨウ素およびグルタミン酸の吸着特性

乾燥コンブを水戻しすると、ヨウ素とともにグルタミン酸も溶出するので、IRA402 に吸着されて戻し汁のグルタミン酸濃度が低下する可能性がある。このことを確認するために、ヨウ素初濃度を一定とし、グルタミン酸初濃度 (C_{G0} [M]) を実験変数とした IRA402 による 2 成分系吸着実験をおこなった。

グルタミン酸共存下のヨウ素平衡吸着量 ($q_{IE,G}$) とグルタミン酸初濃度 (C_{G0}) の関係を Figure 18, また, このときのグルタミン酸平衡吸着量 ($q_{GE,I}$) とグルタミン酸初濃度の関係を Figure 19 に示す。Figure 19 の $q_{GE,I}$ は, Figure 18 におけるヨウ素吸着量の減少分がグルタミン酸吸着量に相当すると仮定し, 次式によって算出した値である。なお, グルタミン酸無添加時のヨウ素平衡吸着量 (q_{IE}) は式 (5) によって算出した。

$$q_{GE,I} = q_{IE} - q_{IE,G} \quad (17)$$

ここで, Figure 17 に示した結果から, IRA402 の添加によるグルタミン酸濃度の低下が初濃度の 3%程度であったことから, 以降の解析では吸着操作によるグルタミン酸の濃度変化は無視し得る, すなわち $C_{GE} = C_{G0}$ であると仮定した。

Figure 18 において, グルタミン酸無添加時に 1.9 mmol/g であったヨウ素平衡吸着量がグルタミン酸初濃度の上昇とともに減少し, 5 mM を超えると約 1.6 mmol/g でほぼ一定となった。なお, この実験のヨウ素初濃度 (0.8 mM) は, 乾燥コンブ 50 g/L からすべてのヨウ素が戻し汁に溶出することを想定した濃度である。

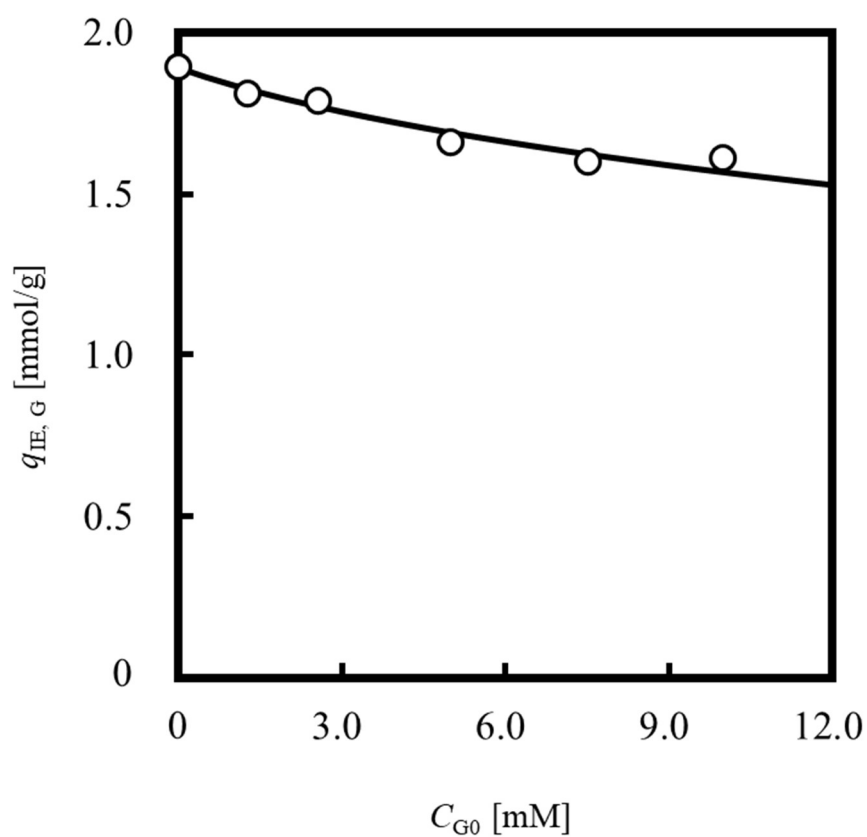


Figure 18 Effect of glutamate concentration (C_{G0}) on the adsorption of iodine onto IRA402, 0.33 g/L. The initial concentration of iodine was 0.8 mM. Solid curve was calculated using Eq. (23). $K_I/K_G = 140$; $Q = 2.10 \times 10^{-3}$ mol/g.

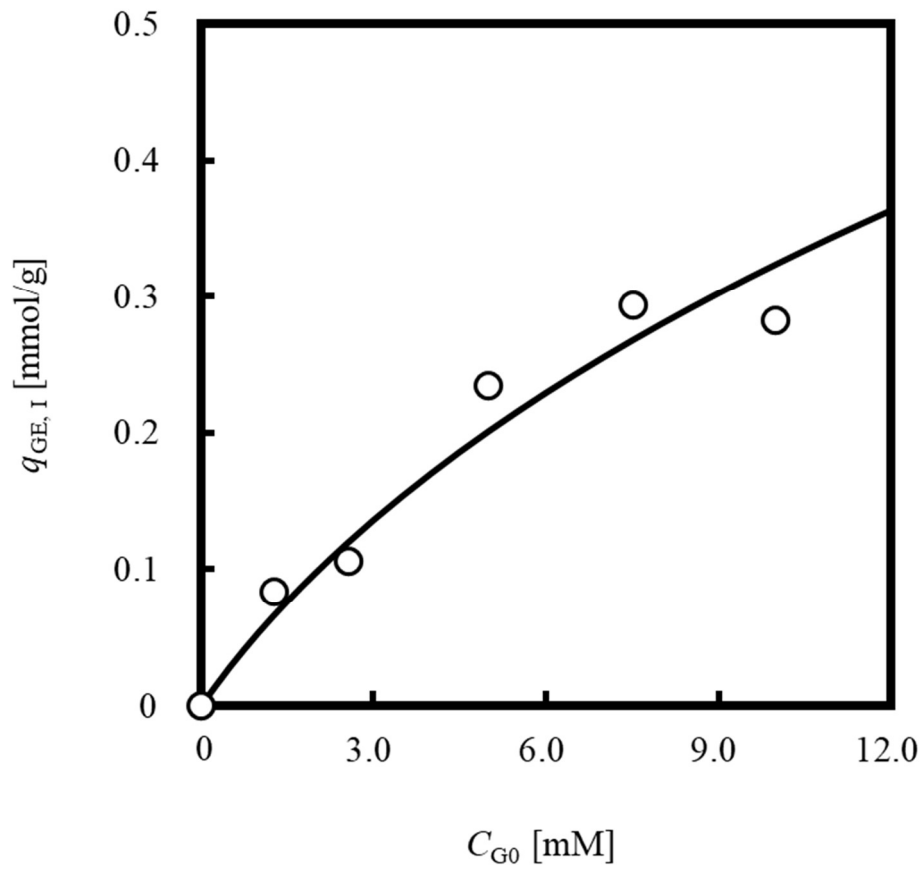


Figure 19 Effect of initial glutamate concentration (C_{G0}) on the adsorption of glutamate ion onto IRA402, 0.33 g/L. Solid curve was calculated using Eqs. (17) and (23). $K_I/K_G = 140$; $Q = 2.10 \times 10^{-3}$ mol/g.

IRA402 は塩素型なので，グルタミン酸の吸着反応は次式で表される．



IRA402 のヨウ素吸着定数 K_I [-]は式(19)，グルタミン酸吸着定数 K_G [-] は式(20)で定義される．

$$K_I = \frac{q_{\text{IE,G}} C_{\text{CE}}}{(Q - q_{\text{IE,G}} - q_{\text{GE,I}}) C_{\text{IE}}} \quad (19)$$

$$K_G = \frac{q_{\text{GE,I}} C_{\text{CE}}}{(Q - q_{\text{IE,G}} - q_{\text{GE,I}}) C_{\text{GE}}} \quad (20)$$

C_{CE} [M] 塩化物イオンの平衡濃度， C_{GE} [M] はグルタミン酸の平衡濃度である．IRA402 の最大吸着量 (Q [mol/g]) には第 2 章で決定した 2.10 mmol/g を用いた．Figure 17 の結果から，吸着操作によるグルタミン酸濃度の低下は無視し得るほど小さいので，グルタミン酸の平衡濃度は初濃度に等しい ($C_{\text{GE}} = C_{\text{G0}}$) と仮定すると，式 (19) と (20) から導いた次式により，IRA402 のヨウ素イオンとグルタミン酸に対する吸着定数の比を求めることができる．

$$\frac{K_I}{K_G} = \frac{q_{\text{IE,G}} C_{\text{G0}}}{q_{\text{GE,I}} C_{\text{IE}}} \quad (21)$$

また，IRA402 のヨウ素による被覆率 ($q_{\text{IE,g}}/Q$) を α とおくと，グルタミン酸の平衡吸着量は次式により得られる．

$$q_{GE} = \frac{q_{IE}}{\alpha} - Q \quad (22)$$

式 (5) と (22) を式 (21) に代入すると式 (23)が導かれる.

$$\frac{M_R}{\alpha V} q_{IE,G}^2 - \left(\frac{M_R}{V} Q + \frac{C_{I0}}{\alpha} + \frac{K_G}{K_I} C_{G0} \right) q_{IE,G} + C_{I0} Q = 0 \quad (23)$$

Figure 18 に示した $q_{IE,G}$ の実験値と式 (23) による計算値の残差平方和が最小となる K_I/K_G 値を求めた結果, $K_I/K_G = 140$ が得られ, IRA402 のヨウ素に対する選択性がグルタミン酸の約 140 倍であることが推察された. Figures 18 と 19 の実線は, この吸着定数比を用いて式 (23) から算出した計算値であり, いずれの結果も実験値とよく一致した. この結果により, 本モデルを導く際に置いた「吸着操作による液相のグルタミン酸濃度の変化は無視し得る」という仮定が正しいことが示された.

4-3-3 IRA-I のグルタミン酸吸着特性

前節 4-3-2 では、塩素型の IRA402 を用いたヨウ素とグルタミン酸の 2 成分系吸着実験をおこない、「グルタミン酸の添加によって減少したヨウ素の吸着量がグルタミン酸吸着量に等しい」との仮定から、IRA402 のグルタミン酸吸着特性について解析をおこなった。

ここでは、さらに、塩素型である IRA402 の対イオンをヨウ化物イオンに置換した IRA-I を用いた IRA402 へのグルタミン酸吸着実験をおこない、「グルタミン酸の添加によって液相に放出されたヨウ素量がグルタミン酸吸着量に等しい」と仮定し、その結果をモデル解析することにより、グルタミン酸の吸着特性を詳細に考察した。

IRA-I にグルタミン酸が吸着すると、次式の反応に従ってヨウ素が放出され、液相のヨウ素濃度が上昇する。



吸着操作後に IRA-I に残ったヨウ素量 ($q_{\text{IE,G}}$) とグルタミン初濃度 (C_{G0}) の関係を Figure 20 に示す。IRA-I に残ったヨウ素量は、IRA-I の最大吸着量から液相に溶出したヨウ素の量を差し引いて求めた。IRA-I の最大吸着量は、IRA402 の吸着サイトがすべてヨウ素によって置換されていると仮定し、第 2 章で求めた IRA402 の最大吸着量と同じ 2.10 mmol/g とした。グルタミン酸初濃度を上げると IRA-I のヨウ素残存量は減少したが、グルタミン酸初濃度が 5 mM を超えると約 1.8 mmol/g でほぼ一定となった。

Figure 20 に示した実験結果を、グルタミン酸初濃度を基準とした液相のグルタミン酸の減少率に換算した結果を Figure 21 に示す。液相のグルタミン酸濃度

の減少率はグルタミン酸初濃度の上昇とともに低下した。グルタミン酸濃度の減少率は初濃度 6 mM で約 4%，初濃度 10 mM ではわずか 2%程度であった。

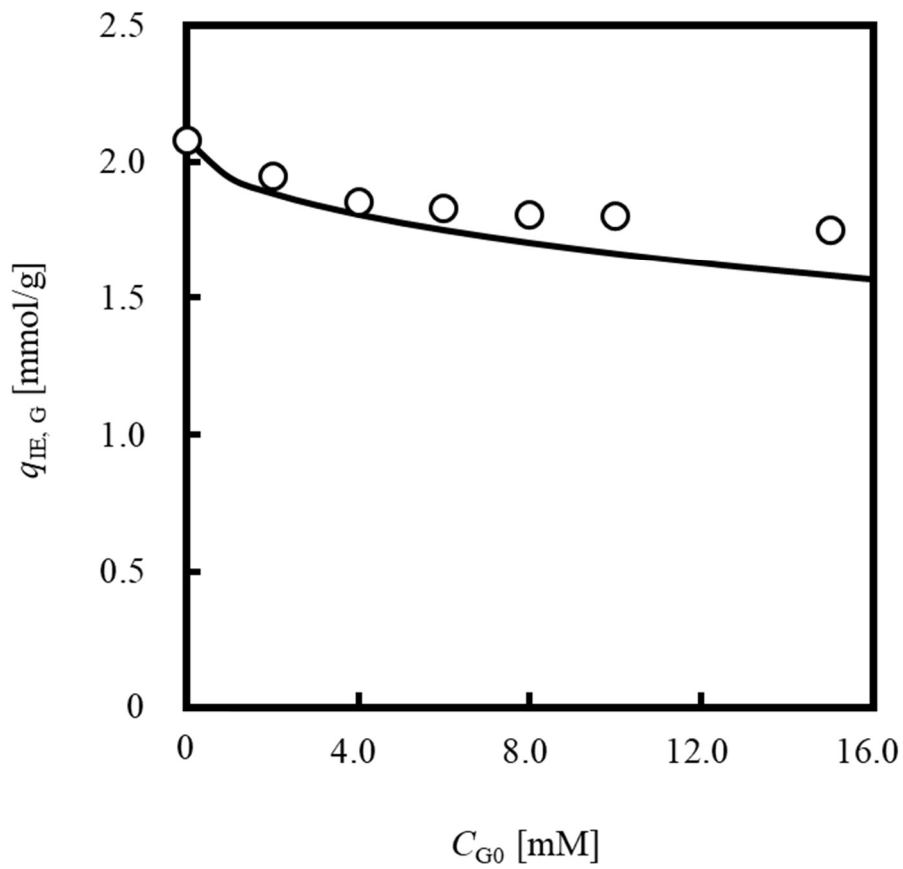


Figure 20 Effect of glutamate concentration (C_{G0}) on the adsorption of iodine onto IRA-I 0.67 g/L. Solid curve was calculated using Eq. (29). $Q = 2.10 \times 10^{-3}$ mol/g.

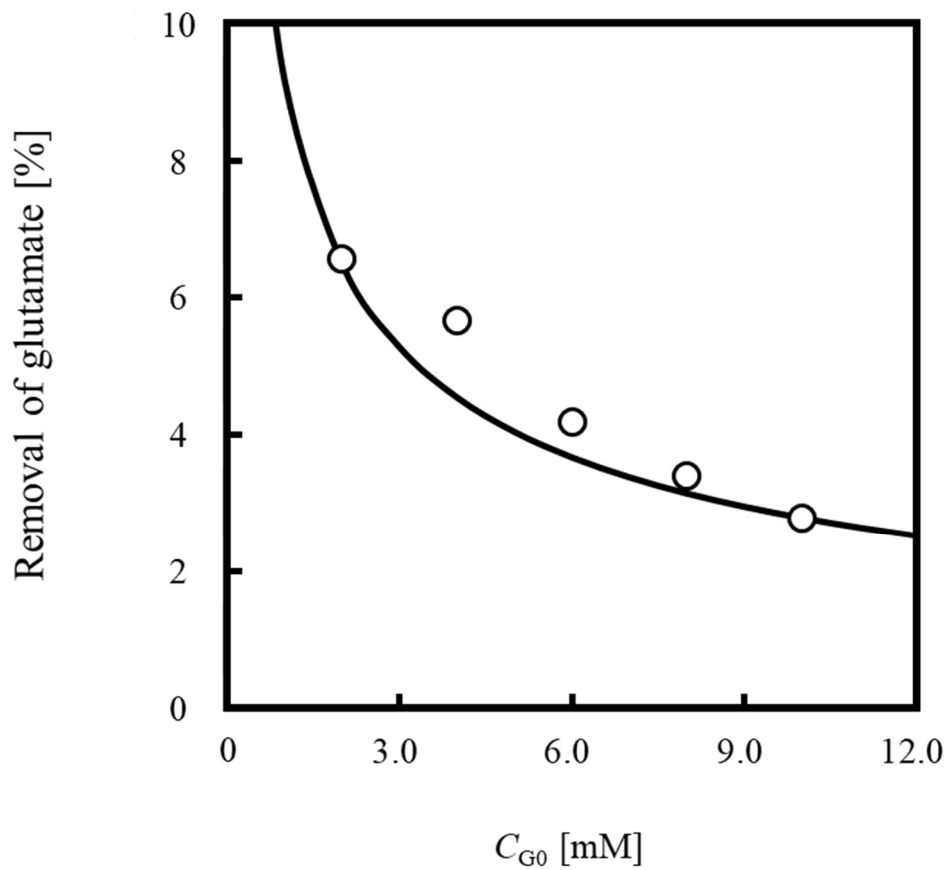


Figure 21 Effect of glutamate concentration (C_{G0}) on the glutamate removal ratio by adsorption onto IRA-I 0.67 g/L. Solid curve was calculated using Eqs. (26) and (29). $Q = 2.10 \times 10^{-3}$ mol/g.

式 (24) で示した反応の平衡定数, すなわち, ヨウ素共存下のグルタミン酸吸着定数 K_{GI} [-] は次式で表される.

$$K_{IG} = \frac{q_{GE,I} C_{IE}}{q_{IE,G} C_{GE}} \quad (25)$$

式 (25) のグルタミン酸平衡吸着量 $q_{GE,I}$, ヨウ素平衡濃度 C_{IE} , グルタミン酸平衡濃度 C_{GE} は, それぞれ以下の式で表される.

$$q_{GE,I} = Q - q_{IE,G} \quad (26)$$

$$C_{IE} = \frac{M_R}{V} (Q - q_{IE,G}) \quad (27)$$

$$C_{GE} = C_{G0} - \frac{M_R}{V} (Q - q_{IE,G}) \quad (28)$$

ここで, 前節 4-3-2 で求めた $K_I/K_G = 140$ を式 (25) の K_{GI} として代入すると次式を得る.

$$q_{IE,G}^2 - \frac{V}{139 M_R} \left(\frac{279 M_R Q}{V} + C_{G0} \right) q_{IE,G} + \frac{140 Q^2}{139} = 0 \quad (29)$$

Figure 20 の実線は, 式 (29) によって算出した $q_{IE,G}$ の計算値である. また, Figure 21 の実線は, 算出した $q_{IE,G}$ を式 (26) に代入して求めた計算値である.

グルタミン酸初濃度が上がると徐々に計算値と実験値の誤差が広がり、グルタミン酸初濃度 15 mM では実験値と計算値の誤差が約 10%となった。しかし、昆布巻きのレシピに準じた乾燥コンブ 100 g/L の戻し汁に相当するグルタミン酸濃度 (10 mM) での誤差が 6%程度であったことから、実際のヨウ素低減コンブ加工食品の製造プロセスの設計や最適操作条件の決定において、本モデルを適用することが可能であると推察された。

4-4 小括

本研究は、コンブの調理加工製品や液状製品の製造プロセスに不可欠な乾燥コンブの水戻し工程において、水戻し溶媒に陰イオン交換樹脂 IRA402 を添加し、コンブから溶出するヨウ素を速やかに戻し汁から吸着除去することにより、コンブの水戻しとコンブと戻し汁のヨウ素低減を同時におこなう技術の確立を目的としている。しかし、乾燥コンブの水戻しにおいて、ヨウ素とともに溶出するグルタミン酸が IRA402 に吸着されて戻し汁のグルタミン酸濃度が低下する可能性がある。

そこで、本章ではこのことを確認するために、IRA402 のヨウ素およびグルタミン酸の 2 成分系吸着挙動について、実験とモデル解析の両面から詳細に検討した。その結果、以下のことが明らかになった。

1. 昆布巻きのレシピより乾燥コンブ 50 g/L に相当する模擬戻し汁を用いた IRA402 によるヨウ素とグルタミン酸の 2 成分系吸着実験をおこなった結果、模擬戻し汁のヨウ素の約 90%を吸着除去できるが、ヨウ素とともに戻し汁に溶出するうま味成分のグルタミン酸は、初濃度のわずか 3%しか減少しないことがわかった。
2. 上記 1 の模擬戻し汁を用いた IRA402 によるヨウ素とグルタミン酸の 2 成分系吸着実験をおこない、その結果について 2 成分系 Langmuir 吸着モデルに基づくモデルを用いて解析した結果、モデルによる計算結果と実験結果がよく一致することがわかった。また、昆布巻きを想定した模擬戻し汁についても、90%以上のヨウ素を吸着除去できるが、グルタミン酸は初濃度のわずか 2%しか減少しないことを、実験とモデル解析によって示した。これらのことから、本研究において提案した競争吸着法によるヨウ素低減法は、うま味成分をほとんど損失させずに、ヨウ素の 90%を除去できることがわかった。

Nomenclature

C_C = bulk concentration of chloride ion [M]

C_G = bulk concentration of glutamate ion [M]

C_I = bulk concentration of iodine ion [M]

K_G = equilibrium constant of IRA402 for glutamate adsorption [-]

K_I = equilibrium constant of IRA402 for iodine adsorption [-]

K_{IG} = equilibrium constant of IRA-I for glutamate adsorption [-]

M_R = mass of IRA402 [g]

q_I = adsorption capacity of iodine ion on IRA402 [mol/g]

q_G = adsorption capacity of glutamate ion on IRA402 [mol/g]

Q = maximum adsorption capacity of IRA402 [mol/g]

V = volume of solution [L]

Subscript

0 = at initial state

E = at equilibrium state

第5章 ヨウ素低減昆布だしの味の評価

5-1 緒言

第1章から第4章では、本研究の目的である「ヨウ素低減コンブ加工食品の製造技術の開発」の根幹となる競争吸着法によるヨウ素除去について、以下の知見を得た。

1. 乾燥コンブの水戻しにおける戻し汁へのヨウ素の溶出速度について、昆布だしや昆布巻きの一般的な水戻し時間である1時間以内に、ヨウ素の溶出が終了する。なお、水戻し条件は一般的なレシピに準じ、昆布だしは乾燥コンブ 30 g/L、昆布巻きは乾燥コンブ 100 g/L である。
2. 競争吸着法では、水戻しの際に陰イオン交換樹脂 IRA402 を添加し、戻し汁からヨウ素を吸着除去する。その反応は2時間で平衡に達し、上記1の水戻し条件では、戻し汁の約90%の吸着除去が可能である。
3. ヨウ素とともに戻し汁に溶出するグルタミン酸の IRA402 への吸着量は少なく、上記1の水戻し条件における戻し汁のグルタミン酸減少率は、IRA402 無添加時の6%以下である。
4. IRA402 と水戻し溶媒は、少なくとも3回、最大で5回は繰り返し使用が可能である。
5. 一般的な昆布巻きのレシピに準じた分量の調味料(しょうゆ、砂糖、酢)の添加は IRA402 によるヨウ素吸着に影響しない。

そこで、本章では、ヨウ素低減コンブ加工品である昆布だしと昆布巻きの商品化の可能性を検討するために、乾燥コンブ 100 g/L の戻し汁を用いたヨウ素吸着操作前後の戻し汁の遊離アミノ酸組成を高速アミノ酸分析によって比較評価した。さらに、2つの識別評価を組み合わせたヒトによる官能評価をおこなうことにより、競争吸着法によってヨウ素を低減したコンブ戻し汁の味を

評価した³⁶⁻³⁸⁾。識別評価は、ヒトの感覚器を通して試料の差を判定する方法であり、対象試料を客観的に評価することができる。ここでは、3点識別法により「ヨウ素低減昆布だし」と通常の「昆布だし」を識別できるか、また、2点識別法によって味に対する感覚特性に差があるかについて調査をおこなった。

5-2 実験方法

5-2-1 試薬

第 1 章と同じ試薬を使用した。

高速アミノ酸分析に使用した試薬については、分析条件とともに Table 7 に示す。

5-2-2 試料および吸着剤

コンブ試料は第 1 章と同じ試料を用いた。

ヨウ素吸着剤は、IRA402 をそのまま使用した。

5-2-3 器具・装置

第 1 章 1-2-3 と同じ器具および装置を使用した。高速アミノ酸分析は、北海道立工業技術センター（函館地域産業振興財団）研究開発部が所有する LA8080 Amino SAAYA（（株）日立ハイテクサイエンス）を用いた。

5-2-4 ヨウ素の定量方法

ヨウ素は第 1 章と同じ方法で定量した。

5-2-5 ヨウ素低減昆布だしの調製

第 2 章から第 4 章では、すべての実験において模擬戻し汁を用いたが、本章では、製品としての「味」について検討をおこなうため、ヨウ素を吸着除去した実際のコンブ戻し汁を用いる必要がある。そこで、Table 1 に示したコンブ製品の中で、最も戻し汁のヨウ素濃度が高い昆布巻きを想定した乾燥マコンブ 100 g/L の戻し汁を用いたヨウ素の吸着除去実験をおこなった。IRA402 添加量を実

験変数(0 - 32 g/L)とした実験をおこない、戻し汁から 90%以上のヨウ素を除去するに十分な IRA402 添加量を決定した。

遊離アミノ酸分析と官能試験に用いる昆布だしは、日本標準食品成分表 2020 (八訂)⁶⁾の「昆布だし(食品番号 17020)」と同じ方法で調製した。蒸留水に乾燥コンブを 30 g/L となるように加え、室温(25 - 28°C)で水平振とう機(100 rpm)を用いて 60 分間攪拌し、ヨウ素除去操作をおこなっていない戻し汁を「試料 S」とした。一方、同じ条件で水戻しする際に IRA402 を加え、ヨウ素を低減した戻し汁を「試料 R」とした。試料 R のヨウ素低減率は試料 S のヨウ素濃度を基準として算出した。また、コンブのヨウ素低減率は水戻し前後のコンブのヨウ素含有量から算出した。

5-2-6 昆布だしの遊離アミノ酸分析

昆布だしの遊離アミノ酸の測定条件を Table 7 に示す。

LA8080 Amino SAAYA は、ニンヒドリン反応を用いるポストカラム誘導体化法によるイオン交換クロマトグラフィー装置である。遊離アミノ酸の各成分をイオン交換クロマトグラフィーにより分離し、分離カラムから溶出された遊離アミノ酸成分に対しニンヒドリン反応液を混合し誘導体化する。これにより遊離アミノ酸が持つアミノ基と反応して呈色した Ruhemann's purple を可視光 570 nm および 440 nm で検出する³⁹⁾。分析にあたり、試料 S と R をそれぞれ 0.02 N 塩酸で 12 倍希釈して測定した。

Table 7 高速アミノ酸分析計 LA8080 Amino SAAYA 測定条件

カラムサイズ	for separation, 4.6 mm I.D. × 60 mm [#2622]
	for ammonia trap, 4.6 mm I.D. × 40 mm [#2650L]
試料注入量	20 μL
緩衝液	MIC BUFFER PF-KIT, 生体液分析用 (三菱ケミカル株式会社) .
緩衝液流量	0.35 mL/min
カラム温度	38 - 70°C
検出器	Wavelength: 570 nm, 440 nm
誘導体化方法	ニンヒドリン反応によるポストカラム誘導体化法
反応液	日立用ニンヒドリン発色溶液キット (富士フイルム和光純薬株式会社)
反応液流量	0.3 mL/min
反応ユニット温度	135°C
標準試料	2 nmol/20 μL
	アミノ酸混合標準液, B 型 (富士フイルム和光純薬株式会社)
	アミノ酸混合標準液, AN-II型 (富士フイルム和光純薬株式会社)

5-2-7 昆布だしの官能評価

官能評価は、函館短期大学研究倫理委員会の承認を得て実施した。官能評価の対象集団であるパネルに対して実験の趣旨および論文のデータとして使用することを口頭で説明し、官能評価票への回答をもって研究協力の同意を得ることとし、協力の意思を示した者のみから回答を得た。なお、官能評価票は無記名として、協力に同意しない場合や得られた記入内容によって一切の不利益が生じないことを事前に説明した。パネルは、日常的にコンブを摂取する頻度が高い栄養士、管理栄養士、および食品分野を専門とする教職員で構成し、基本五味を識別できた者 10 人を評価者に選定した。

a) 3 点識別法による評価試験

ヨウ素低減昆布だしについて、試料 S と R でヒトの味覚差の有無を確認するため、3 点評価試験法 (JIS Z9080:2004) による分析型の官能評価をおこない試料の識別をおこなった。3 点試験法は 3 個の試料を 1 組にして盲目試料として評価者にランダムに呈示し、3 個のうち 2 個は同じ試料で 1 個は異なった試料であり、この異なる 1 個を選択させる試験方法である。試料の温度は室温 (25-28°C) とし、各試料 15 mL を試飲した後、試料を変える毎に水を含んで吐き出し味の相互作用を排除した。本研究では、試料を (S, R, R) または (R, S, S) の組にして評価者にランダムに呈示し、異なる試料を 1 つ選択させる試験を 2 回繰り返す。試料を識別できるか正解数について優位差を検討した。ここで帰無仮説 H_0 を「試料間の区別ができない」、すなわち「試料 S と R の味に差がない」と考える。一方、対立仮説 H_1 を「試料 S と R の味に差がある」と考える。確率の検定方法は有意水準 5% として片側の二項検定をおこなった。この場合、ある試料が他の二つの試料と異なることを正答する確率 1/3 に等しい。

b) 2点識別法による評価試験

昆布だし試料 S と R について味の感覚特性に差が生じるか検討するため、2点識別法 (JIS Z9080:2004) による官能評価をおこなった。2点識別法は、2つの盲目試料を呈示し特性の高い1つを選択させる方法である。

本研究では、試料 S と R について、塩味、甘味、酸味、苦味、および、うま味の基本五味についてより味を強く感じる試料を1つ選択させた。試料 S または R のいずれか判別できない場合や味を感じない場合は未回答とした。試料の温度は室温 (25 - 28°C) とし、各試料 15 mL を試飲した後、試料を変える毎に水を含んで吐き出し味の相互作用を排除した。

ここで帰無仮説 H_0 を「他方より強い強度を示す確率は等しい ($S=R=1/2$)」、すなわち「試料 S と R について味の強度を区別できない」と考える。一方、対立仮説 H_1 を「試料 S と R について味の強度を区別できる」と考える。確率の検定方法は有意水準 5%として χ^2 検定をおこなった。

5-3 実験結果

5-3-1 ヨウ素低減昆布だしの調製における IRA402 添加量の決定

乾燥マコンブ (MK1, 100 g/L) から調製した戻し汁を用い, IRA402 添加量を実験変数としておこなったヨウ素吸着除去実験の結果 (○) を Figure 21 に示す. 比較のために, 第 2 章の Figure 12 に示した, 乾燥コンブ 100 g/L の水戻しを想定した模擬戻し汁 (塩化物イオン 140 mM, グルタミン酸 12 mM, ヨウ素 1.5 mM) を用いたヨウ素吸着除去実験の結果 (●) を合わせて示した.

実際のコンブ戻し汁を用いた結果と模擬戻し汁を用いた結果は非常によく一致し, IRA402 を 32 g/L 以上添加すると, 戻し汁のヨウ素の 90%以上を除去できることがわかった. Figure 21 に示した実線は, 第 2 章の式 (12) によって算出した計算値である. 実験値と計算値はよく一致し, 実際のコンブ戻し汁についても, 式 (12) によって吸着操作による戻し汁のヨウ素除去率を推算できることが示された. IRA402 を 32 g/L 添加した場合, 実際のコンブ戻し汁のヨウ素除去率は 97%, コンブ本体のヨウ素含有量は検出限界以下であり, 十分なヨウ素低減効果が示された.

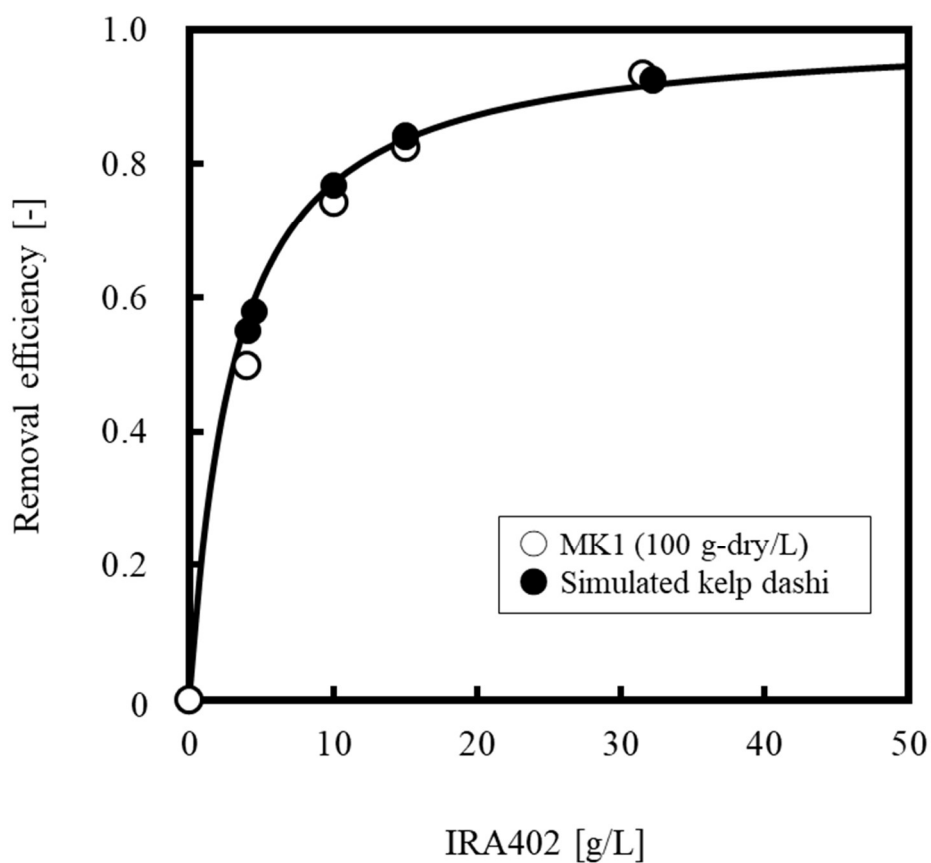


Figure 21 Relation of the removal iodine efficiency and amount of IRA402. The initial concentration of iodine and chloride in simulated kelp dashi were 1.5 mM and 0.14 M, and MK1 content 100 g-dry/L, respectively. Solid curve was calculated using Eqs. (10) - (12). $K = 16.6$; $Q = 2.10 \times 10^{-3}$ mol/g.

5-3-2 昆布だしの遊離アミノ酸分析

高速アミノ酸分析計による実際の昆布だしの遊離アミノ酸の測定結果を Figure 22 と Table 8 に示す。Figure 22 (a) は Table 7 に示す標準試料，(b) は昆布だし試料 S，(c) はヨウ素低減昆布だし試料 R の測定結果である。Figure 22 (b) と (c) に示した遊離アミノ酸の濃度を Table 8 に示す。昆布だし試料 S と R に共通した特徴的な遊離アミノ酸は、アスパラギン酸，グルタミン酸，アラニン，プロリンであった。アスパラギン酸およびグルタミン酸はうま味，アラニンおよびプロリンは甘味を示すアミノ酸であることが知られている⁷⁾。検出された遊離アミノ酸のうちコンブのうま味成分であるグルタミン酸が占める割合は，試料 S では 63%，試料 R では 66%であり，その差はわずか 4.5%であった。

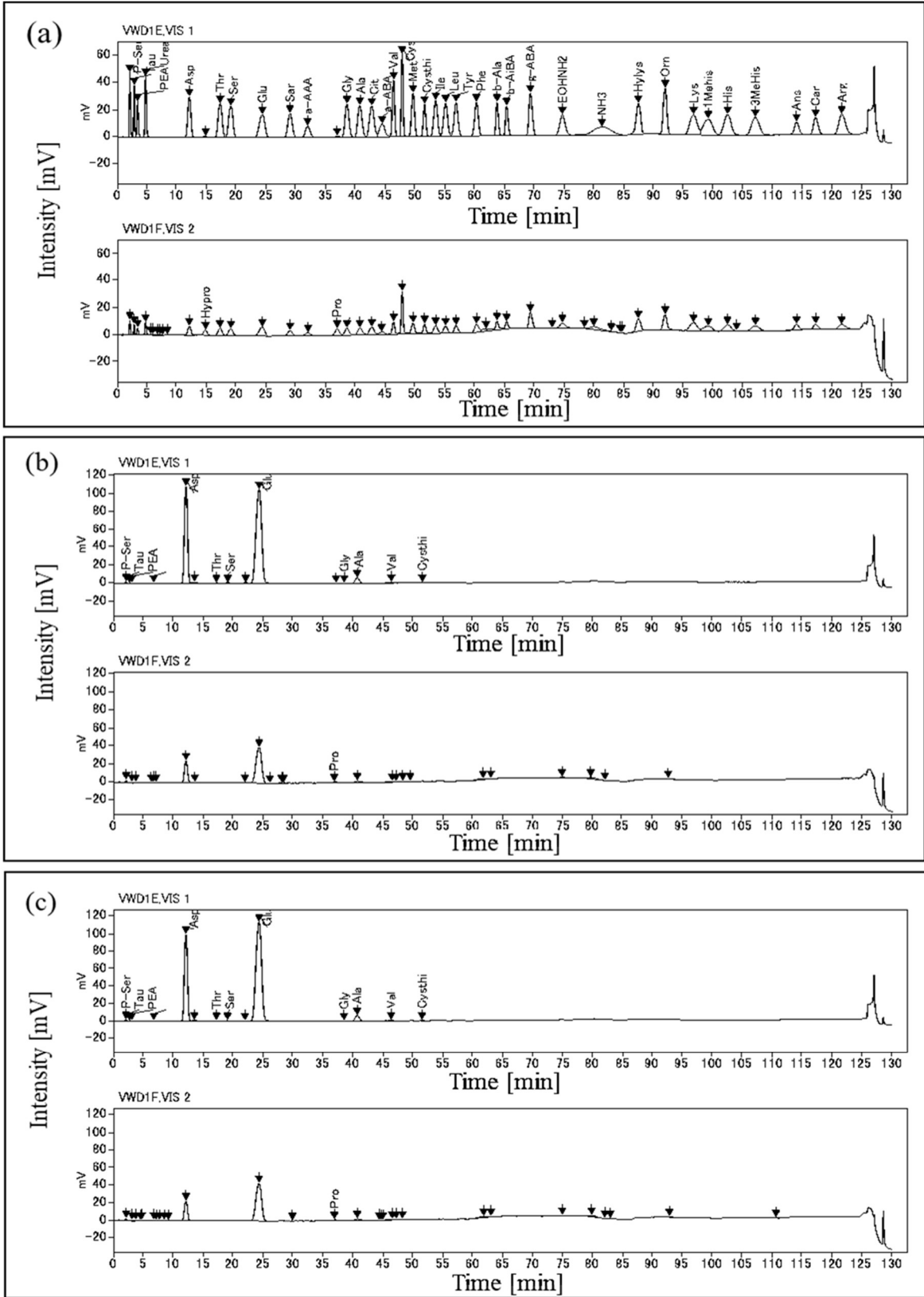


Figure 22 Chromatogram of free amino acids analyzed with high-speed amino acid analyzer LA8080 Amino SAAYA using the analytical conditions shown in Table 7. (a) Standard sample, (b) kelp dashi sample S without IRA402, (c) kelp dashi sample R with IRA402.

Table 8 昆布だし試料 S と R の遊離アミノ酸含有量

遊離アミノ酸	含有量 [mg/100 mL]	
	試料 S	試料 R
Asp	57.75	52.96
Thr	0.33	0.29
Ser	0.44	0.37
Glu	111.16	120.78
Gly	0.11	0.08
Ala	2.67	2.83
Val	0.50	0.50
Pro	2.46	2.23

本実験で使用した昆布だしは、日本食品標準成分表の食品番号 17020「昆布だし」に準じて調製したもので、昆布だし 100 g あたりの遊離アミノ酸組成の代表値は、アスパラギン酸 58 mg, グルタミン酸 83 mg, アラニン 3.7 mg, プロリン 2.5 mg である。調製した昆布だしの比重は 1.0 であり、これらの値と本実験の測定結果を比較し Figure 23 (a) と (b) に示した。図中の黒棒は日本食品標準成分表に示される代表値、斜線棒は試料 S の測定結果、および白棒は試料 R の測定結果をそれぞれ示す。昆布だし試料 S と R の測定結果は日本食品標準成分表の代表値と 10 - 30%の差があったが、これは試料を採取した部位による測定値の差であると考えられる。大石らによると、コンブの個体や部位によって遊離アミノ酸含有量に 10 倍程度の差が生じる⁴⁰⁾。また、奥村らによると、コンブは中央部および根にかけて窒素含有量が高く、部位によって呈味成分である遊離アミノ酸含有量が異なる^{29, 41)}。よって、本実験の結果は、個体差や測定部位の含有量による差の範囲内であり、マコンブの遊離アミノ酸組成として妥当な値であると考えられる。以上を勘案すると、IRA402 を用いた競争吸着法により、呈味成分である遊離アミノ酸を損なうことなくヨウ素を低減することが可能であることが示された。

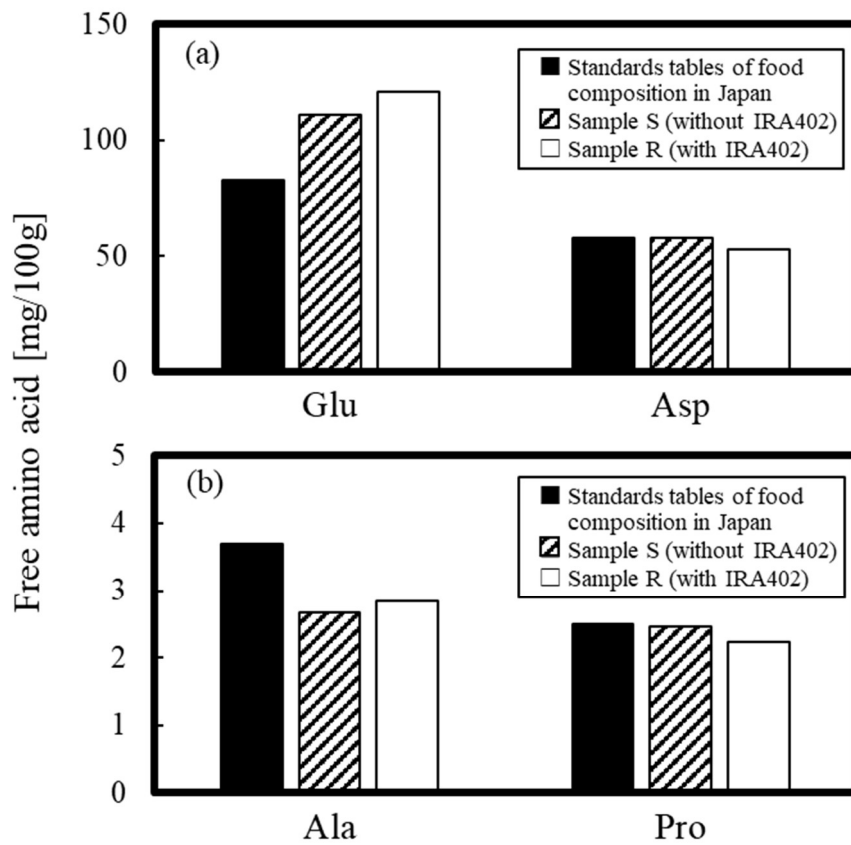


Figure 23 Comparison of free amino acids concentration in kelp dashi,

(a) Glu and Asp, and (b) Ala and Pro.

5-3-3 昆布だしの官能評価

3点識別法による分析型官能評価をおこなった結果を Table 9 に示す。(R, S, S) の組み合わせについて異なる 1 つの R を選択した回答数は 5, (S, R, R) の組み合わせについて異なる 1 つの S を選択した回答数は 4 であった。この結果について、以下の解析をおこなった。

異なる 1 つを選択し正解した場合の確率を p , 選択できず不正解となる確率を $(1-p)$ とする。評価を n 回おこなった場合に、 n 回中 x 回、一方の事象が起こる確率 P は、式 (30) により求められる。

$$P(x) = {}_n C_x (p)^x (1-p)^{n-x} \quad (30)$$

ここで、 ${}_n C_x$ は式 (31) より得られる。

$${}_n C_x = \frac{x!}{x! (n-x)!} \quad (31)$$

n 回の試行で、正解が x 回であった時、式 (30) の二項分布の式から、試料 S と R の 2 つの試料を識別できるか検定した。3点試験法の場合は、正解の確率 p は $1/3$, 不正解の確率は $2/3$ であり、正解する確率 P は式 (32) で算出できる。また、式 (32) より得られた P を有意水準 5% として比較することによって仮説を検証する。

$$P(x) = {}_n C_x \left(\frac{1}{3}\right)^x \left(\frac{2}{3}\right)^{n-x} \quad (32)$$

Table 9 3点識別法による官能評価結果

試料組	試行数	正解数	<i>P</i> -値	
R, S, S	10	5	0.14	(NS)*
S, R, R	10	4	0.23	(NS)*
合計	20	9	0.10	(NS)*

* NS (有意差なし)

試験では、10回の試行数における正解数を求めた。(R, S, S)の組み合わせでは正解数5であり $P=0.14 (>0.05)$ であった。(S, R, R)の組み合わせでは正解数5であり $P=0.23 (>0.05)$ 、また試行数を合計した場合の全体の正解数は9であり $P = 0.1 (>0.05)$ であった。いずれも有意水準5%より大きく、「正解する確率 p と不正解となる確率 $(1-p)$ は等しく、試料RとSの味に差がない」とする帰無仮説 H_0 は棄却されず、対立仮説 H_1 「試料RとSの味に差がある」ことを示すことができなかつた。以上の結果から、試料RとSの味には差がないと判断した。

次に、2点識別法による官能評価から、試料SとRの味の感覚特性を比較した結果をTable 10に示す。試料SまたはRのいずれか強く感じた方を回答数とし、判別できない場合や味を感じない場合は未回答とした。試行数10に対して、基本五味の塩味、甘味、酸味、苦味、うま味について味が強いと選択された試料の回答数である。各基本味についての回答数は、甘味では試料Sが5、試料Rが4、塩味では試料Sが3、試料Rが6、酸味では試料Sが4、試料Rが1、未回答が5、苦味では試料Sが2、試料Rが3、未回答が5、うま味では試料Sが2、試料Rが6、未回答が2であった。

Table 10の結果について有意水準5%として χ^2 検定をおこなった。求めたカイ2乗値4.6は自由度4の有意水準5%境界域9.49よりも小さかつた。したがって、「試料SとRについて味の強度を区別できない」とした帰無仮説は有意水準5%では棄却されず、試料SとRに差があると示すことができない。よって試料SとRの味には感覚特性に差がないと判断した。

Table 10 2点識別法による官能評価結果

試料 *1	味覚				
	甘味	塩味	酸味	苦味	うま味
試料 S	5	3	4	2	2
試料 R	4	6	1	3	6
未回答	1	1	5	5	2

*1 試料 S と R の味を比較し強く感じる試料を選択させた

コンブはアスパラギン酸およびグルタミン酸に特徴づけられるうま味が強く、アラニンおよびプロリンに特徴づけられる甘味が感じられる遊離アミノ酸を含んでいる。2点識別法による官能評価の結果、基本五味については甘味とうま味を感じられたが、塩味と酸味、および苦味については未回答数が多く、試料 S と R の味を明確に感じなかったことが示唆された。これらの結果より、呈味成分である遊離アミノ酸の分析結果とヒトが感じた味は一致すると判断した。

本章では、官能評価によって、試料 S と R について味の差がないことを検証した。3点試験法は試料間の差を示す方法として用いられることが多く、2つの試料が等しいことを保証するには注意が必要である。本試験では評価者が10人と少ないため、事前に基本五味の識別評価を実施して評価者を選定することができたが、有意差がない場合についても、パネル人数が十分でなく正答確率が偶然によるものであるか否かを慎重に判断しなければならない。そこで、さらに2点試験法による感覚特性による基本五味の強度比較をおこない、強度差の有無の観点からも評価したが、その結果も有意差が認められなかった。

これら2種類の官能試験の結果から、競争吸着法によってヨウ素を除去した「ヨウ素低減昆布だし」と通常の「昆布だし」の味は、ヒトの味覚では区別できないことが立証された。

5-4 小括

本章では、乾燥マコンプから調製した昆布だしについて、ヨウ素吸着除去操作の有無による遊離アミノ酸の組成と濃度の差、および、2種類の官能試験に基づく味の差から、ヨウ素低減昆布だしの商品化の可能性について評価をおこなった。その結果、以下のことが明らかとなった。

1. 乾燥マコンプ 100 g/L の水戻しの際に、IRA402 を 32 g/L 添加することにより、戻し汁から 95%以上のヨウ素を吸着除去することができた。また、このときのコンプ本体のヨウ素含有量は、検出限界以下であった。
2. アミノ酸分析により、ヨウ素吸着除去操作の有無による昆布だしの遊離アミノ酸の組成と濃度を比較した結果、昆布だしの特徴的な遊離アミノ酸の組成(アスパラギン酸、グルタミン酸、アラニン、プロリン)と濃度には、ほとんど差が認められなかった。
3. 3点識別法による分析型官能評価により、ヨウ素吸着除去操作の有無による昆布だしの識別評価をおこなった結果、有意差は認められず、ヒトはこれらの味の差を明確に識別できないことが示された。
4. 2点識別法による官能評価により、ヨウ素吸着除去操作の有無による昆布だしの基本五味の感覚特性を評価した結果、回答に有意差は認められず、これらの味の特性に差がないことが示された。また、遊離アミノ酸の分析結果で特徴的な成分が示すうま味と甘味とコンプだしのヒトが感じた味が一致したことから、本研究で提案したヨウ素低減技術により、ヨウ素低減昆布食品の商品化が可能であることが示唆された。

Nomenclature

P = P-value

n = number of trials

x = number of truths

p = probability

H_0 = null hypothesis

H_1 = alternative hypothesis

総括

コンブは和食文化を代表する食材であり、調理加工食品だけでなく、乾燥コンブからとった「だし」に含まれるうま味を他の食材を付与するためにも用いられる。コンブには、ビタミン類や無機質などの、ヒトの生体機能を調節するために欠かせない栄養素が豊富に含まれている。特に、コンブのヨウ素含有量は、他の食材に比べて突出しており、通常の和食1食分で、1日当たりに必要とされるヨウ素の食事摂取基準が満たされる。ヨウ素はヒトの必須元素であり、甲状腺機能の維持に欠かせない栄養素の一つであるが、過剰に摂取すると甲状腺機能障害を招く。日本人はコンブやコンブだしの摂取頻度が高いため、潜在的な甲状腺疾患リスクが懸念される¹³⁾。また、近年の健康志向から、諸外国においても健康増進の観点から和食文化が注目されているが、日本人に比べてヨウ素の耐容上限量は日本人の約1/3であることから、ヨウ素過剰摂取のリスクが高いと考えられる。わが国では、海藻を灰化してヨウ素を回収する技術が実用されていたが、食用を目的として海藻からヨウ素を低減する技術に関する報告例はない。

このような背景から、本研究では、コンブのうま味成分を損なわずにヨウ素を低減し、食材として利用する技術の開発を試みた。コンブに含まれるヨウ素の約90%が水に易溶の無機態ヨウ素であり、乾燥コンブを水戻しする際にそのほとんどが溶出するので、コンブのヨウ素を低減することは比較的容易である。しかし、コンブは、①乾燥製品（だし昆布、おぼろ昆布等）、②調理加工品（昆布巻き、つくだ煮等）、および、③液状製品（昆布つゆ、昆布しょうゆ等）として商品化されており、調理加工品と液状製品には戻し汁を用いるので、コンブに含まれていたヨウ素の全量を摂取することになる。

そこで、戻し汁に溶出したヨウ素を効率よく除去するために、水戻し溶媒に陰イオン交換樹脂 IRA402 を添加して液相に溶出したヨウ素を速やかに吸着除去

する競争吸着法の適用の可能性と、これによって得られたヨウ素低減コンブと戻し汁を用いた、再乾燥製品、液状製品、および、調理加工品の商品化の可能性について検討した。

第 1 章では、ヨウ素低減コンブを再乾燥させた乾燥製品の商品化の可能性について、乾燥コンブ（マコンブ養殖 1 年：MK1 と養殖 2 年：MK2）の水戻し工程における質量損失の抑制と、溶媒へのヨウ素溶出の速度過程について検討した。乾燥コンブを蒸留水で 60 分間水戻しするだけで、コンブが含むヨウ素の約 90%が溶出したが、他成分の溶出によって再乾燥後のコンブの質量が約 50%減少した。コンブの主要成分であるアルギン酸やマンニトールの溶出が質量損失の原因であると考え^{42, 43)}、塩化カルシウム水溶液またはマンニトール水溶液を溶出溶媒に用いた。塩化カルシウム水溶液を用いると、カルシウム濃度の上昇とともに質量損失率が MK1 で約 30%, MK2 で約 25%まで抑制でき、0.9 M マンニトール水溶液を用いると、MK1, MK2 ともに質量損失率を約 10%まで抑制することができた。また、いずれの溶出溶媒についても、コンブからのヨウ素溶出率は約 90%を維持した。0.9 M マンニトール水溶液中でのヨウ素溶出過程は、擬一次速度式によく従った。

第 2 章では、乾燥コンブの戻し汁のヨウ素除去に用いる IRA402 のヨウ素吸着特性について、ヨウ化カリウム水溶液を模擬戻し汁として検討した。IRA402 へのヨウ素の吸着速度実験の結果は、擬一次速度式に基づく速度モデルによく従い（相関係数 0.99）、IRA402 内部へのヨウ素の拡散が吸着の律速となり速度定数は 4.96 L/g・h であった。IRA402 のヨウ素の吸着平衡実験の結果は、塩化物イオンとヨウ化物イオンの交換反応に基づくモデルによく従い（相関係数 0.99）、Langmuir 等温式に基づいて導いた吸着モデルによって解析し、本技術の実用化に不可欠な吸着パラメータである吸着定数 16.6 と最大吸着量 2.10 mmol/g を決定した。

次に、乾燥コンブからヨウ素とともに溶出する塩化物イオンと、質量損失を抑制するために添加するマンニトールが IRA402 へのヨウ素吸着に及ぼす影響を検討した。IRA402 へのヨウ素吸着は塩化物イオンによって著しく妨害され、わずか 1 mM の塩化物イオン濃度でヨウ素除去率は半減するが、上記のイオン交換モデルによって定量的に予測できた。コンブの質量損失を抑制するために 0.9 M マンニトール水溶液を用いた場合、マンニトール濃度はモル比でヨウ素の約 900 倍に相当するが、IRA402 へのヨウ素吸着は無視し得ることがわかった。また、マンニトールを添加すると塩化物イオンによるヨウ素吸着の妨害が抑制された。塩化ナトリウムの導電率を測定した結果、0.9 M マンニトール水溶液中では蒸留水中と比較して塩化物イオンのモル導電率が 63%低く、マンニトールの添加によって塩化ナトリウムのイオン化率が低下するため、ヨウ素吸着への妨害が抑制されたと推察した。また、昆布巻きの調理を想定し乾燥コンブ 100 g/L と同等のヨウ素濃度となる模擬戻し汁 (0.9 M マンニトール水溶液) に 32 g/L の IRA402 を加えると、溶出したヨウ素の約 90%を吸着除去できることがわかった。これに調味料 (しょうゆ、酢、上白糖) と塩化物イオンが IRA402 へのヨウ素吸着に及ぼす影響について検討した結果、いずれの調味料もヨウ素吸着へ影響せず、すべての調味料を合わせて添加しても、約 90%の除去率が維持されることがわかった。また、乾燥コンブとしょうゆに含まれる塩化物から算出した塩化物イオン濃度を用い、吸着モデルによって算出したヨウ素除去率の計算値と実験値がよく一致することがわかった。

第 3 章では、乾燥コンブの水戻し工程に競争吸着法を適用したコンブと水戻し溶媒のヨウ素同時除去を試み、ヨウ素低減乾燥コンブの製造コストの削減と SDGs の観点から、水戻し溶媒とヨウ素吸着剤 IRA402 の繰り返し使用の可能性について検討した。競争吸着操作を想定したコンブの模擬戻し汁を用いて IRA402 によるヨウ素の吸着速度実験をおこない、第 2 章で提案した吸着速度モ

デルを適用した結果、ヨウ素濃度、塩化物イオン濃度および IRA402 添加量が大きく異なる条件においてもモデルに従うことが検証された。また、水戻し溶媒と IRA402 を繰り返し用いる競争吸着操作について、(1) 各操作においてコンブの無機態ヨウ素がすべて溶出する、(2) IRA402 のヨウ素吸着は各操作において速やかに平衡に達する、との仮定に基づくモデルを構築し実験結果に適用した結果、モデルによる計算値と実験結果は相関係数 0.99 の良好な一致を示した。水溶媒に乾燥コンブと陰イオン交換樹脂を入れ、競争吸着操作において水戻し溶媒と IRA402 を 5 回繰り返し使用しても、ヨウ素除去率は 95%を維持した。また、溶媒のヨウ素濃度は IRA402 無添加の場合の 5%以下であった。

これらの結果より、水戻し溶媒とヨウ素吸着剤の IRA402 を繰り返し使用することで、ヨウ素低減乾燥コンブの製造コストを削減した、「ヨウ素低減戻し汁とコンブを用いた調理加工品」の製造プロセスを提案する。また、競争吸着法では、水戻し工程と戻し汁からのヨウ素吸着除去工程を同時に進めるため、作業時間を短縮が可能である。

一方で、競争吸着操作においてグルタミン酸がヨウ素とともに吸着除去されることなく、戻し汁に保持されることが望ましい。そこで第 4 章では、IRA402 のヨウ素およびグルタミン酸の 2 成分系吸着挙動について、実験とモデル解析の両面から詳細に検討し、IRA402 によるグルタミン酸イオンの吸着損失の有無について検討した。昆布巻きに用いる乾燥コンブ 50 g/L に相当する模擬戻し汁を用いた IRA402 によるヨウ素とグルタミン酸の 2 成分系吸着実験をおこなった結果、模擬戻し汁のヨウ素の約 90%を吸着除去できるが、ヨウ素とともに戻し汁に溶出するうま味成分のグルタミン酸は、初濃度のわずか 3%しか減少しないことがわかった。また、IRA402 によるヨウ素とグルタミン酸の 2 成分系 Langmuir 吸着モデルに基づくモデルを用いて解析した結果、モデルによる計算結果と実験結果がよく一致した。また、昆布巻きを想定した模擬戻し汁について

も、90%以上のヨウ素を吸着除去できるが、グルタミン酸は初濃度のわずか2%しか減少しないことを、実験とモデル解析によって示した。これらのことから、本研究において提案した競争吸着法によるヨウ素低減法は、うま味成分をほとんど損失させずに、ヨウ素の90%を除去できることがわかった。

第5章では、ヨウ素低減コンブ加工品である昆布だしと昆布巻きの商品化の可能性を検討するために、乾燥コンブ100 g/Lの戻し汁を用いたヨウ素吸着操作前後の戻し汁の遊離アミノ酸組成を高速アミノ酸分析によって比較評価した。さらに、2つの識別評価を組み合わせたヒトによる官能評価をおこなうことにより、競争吸着法によってヨウ素を低減したコンブ戻し汁の味を評価した。

乾燥マコンブ100 g/Lの水戻しの際に、IRA402を用いた競争吸着法を適用して、戻し汁とコンブ本体から同時にヨウ素を吸着除去することを確認した。ヨウ素吸着除去操作の有無による昆布だしについて、アミノ酸分析により遊離アミノ酸の組成と濃度を比較した結果、昆布だしの特徴的な遊離アミノ酸の組成(アスパラギン酸、グルタミン酸、アラニン、プロリン)と濃度には、ほとんど差が認められなかった。「ヨウ素低減昆布だし」と従来の「昆布だし」の識別評価をおこなった結果、ヒトが明確に識別できないほど遜色のないものであることが示された。

以上より、本研究では「ヨウ素低減コンブ加工食品の製造技術」を提案する。乾燥コンブを水戻しすることによりヨウ素を溶出させ、その戻し汁から陰イオン交換樹脂を用いてうま味成分を損なわずにヨウ素を吸着除去する。また、水戻し工程に競争吸着を適用し、コンブと水溶媒からヨウ素を同時に除去することで操作時間を短縮し、さらに、戻し汁を繰り返し使用することでコストの削減も期待できる。本研究で提案するプロセスによって、ヨウ素を低減した①コンブを再乾燥した乾燥製品、②戻し汁とコンブまたはコンブ以外の食材を用いた調理加工品、および、③戻し汁を用いた液状製品の利用可能性が示唆された。

参考文献

- 1) 農林水産省 (2023/2/24), 令和3年漁業・養殖業生産統計, 海面漁業生産統計調査確報, https://www.e-stat.go.jp/stat-search/files?stat_infid=000040024142
- 2) 総務省統計局 (2022), 家計調査 (二人以上の世帯) 品目別都道府県庁所在市及び政令指定都市ランキング, <https://www.stat.go.jp/data/kakei/5.html>
- 3) K.Nisizawa, H.Noda, R.Kikuchi and T.Watanabe (1987), The main seaweed foods in Japan, *Hydrobiologia*, **151**, 5-29
- 4) 熊倉功夫, 江原絢子 (2014), 「和食と食育」, アイ・ケイコーポレーション, 90 - 92
- 5) 熊倉功夫, 伏木亨 (2014), 「新装版だしとは何か」, アイ・ケイコーポレーション, 79 - 80
- 6) 文部科学省 (2020/12/25), 日本食品標準成分表 2020年版 (八訂), https://www.mext.go.jp/a_menu/syokuhinseibun/mext_01110.html
- 7) 厚生労働省 (2019/12/24), 「日本人の食事摂取基準」(2020年版), https://www.mhlw.go.jp/stf/seisakunitsuite/bunya/kenkou_iryuu/kenkou/eiyuu/syokuji_kijyun.html
- 8) 二宮くみ子 (2016), だしとうま味の食品化学, *YAKUGAKU ZASSHI*, **136** (10), 1327 - 1334
- 9) 菱田明, 佐々木敏 (2014), 「日本人の食事摂取基準 (2015年版)」, 第一出版, 306 - 308
- 10) M.B.Zimmermann (2009), Iodine deficiency, *Endocrine Reviews*, **30**, 376 - 408
- 11) Z.Parry and R.Macnab (2017), Thyroid disease and thyroid surgery, *Anaesthesia and Intensive Care Medicine*, **18**, 488 - 495
- 12) 乙坂ひで (1978), 「手法別・食品別による基礎調理」, 峯書房, 260 - 264

- 13) 宮澤節子, 太田美穂, 浅野恭代 (2012), 「食材別料理集第三版」, 同文書院, 32 - 35, 148 - 151
- 14) M.Mori (2013), Thyroid diseases. Progress in diagnosis and treatment, *Advances in Clinical Thyroidology*, **99**, 683 - 685
- 15) 農林水産省, 和食に対する世界からの注目,
https://www.maff.go.jp/j/keikaku/syokubunka/wasyoku_unesco5/data.html#b1
- 16) 由上文子, 中島恵美, 吉田宗弘 (2016), 昆布から出汁へのヨウ素の遊離と昆布出汁から食材へのヨウ素の移行, *Trace Nutrients Reserch*, **33**, 55 - 58
- 17) I.Aakre, D.D.Solli, M.W.Markhus, H.K.Mæhre, L.Dahl, S.Henjum, J.Alexander, P.A.Korneliussen, L.Madsen, and M.Kjellevoid1 (2021), Commercially available kelp and seaweed products – valuable iodine source or risk of excess intake?, *Food & Nutrition Research*, **65**, 7584
- 18) World Health Organization and Food and Agriculture Organization of the United Nations (2004), Vitamin and mineral requirements in human nutrition 2nd edition,
<https://www.who.int/publications/i/item/9241546123>, 303 - 317
- 19) Food and Nutrition Board, Institute of Medicine (2001), Dietary Reference Intakes for Iodine, <http://www.nap.edu/catalog/10026.html>, 258 - 289
- 20) Nordic Council of Ministers, Nordic Council of Ministers Secretariat (2012), Integrating nutrition and physical activity 5th edition, doi: 10.6027/Nord2014-002, 583 - 590
- 21) National Health and Medical Research Council, Australian Government Department of Health and Ageing, New Zealand Ministry of Health (2017), Nutrient reference values for Australia and New Zealand including recommended dietary intakes,
<https://www.nhmrc.gov.au/about-us/publications/nutrient-reference-values-australia-and-new-zealand-including-recommended-dietary-intakes>, 161 - 170

- 22) Chinese Nutrition Society (2013), DRIs, Reference intake of dietary nutrients for adult residents aged 18 - 49 in China, <https://www.cnsoc.org/drpostand/page3.html>
- 23) T.Kaiho, ed (2014), Iodine Chemistry and Applications, Jon Wiley & Sons, 207 - 211
- 24) X.Hou, C.Chai, Q.Qian, X.Yan and X.Fan (1997), Determination of chemical species of iodine in some seaweeds (I), The Science of the Total Environment, 204, 215 - 221
- 25) 財団法人東京水産振興会 (2011), 「主要水産物の需給と流通 改訂版」, 179 - 187
- 26) 関秀司, 川辺雅生 (2007), 「重金属を含有する有機物から重金属を除去する方法, 及びそれによって得られる食品の製造方法」, 特許第 4000346 号
- 27) 宮島千尋 (2009), アルギン酸類の概要と応用, SEN'I GAKKAISHI (線維と工業), **65** (12), 444 - 448
- 28) 古崎新太郎, 今井正直 (1999), 「バイオ生産物の分離工学」, 24 - 25, 179, 培風館
- 29) 奥村彩子, 田村祐子, 大石圭一, 村田喜一 (1962), 昆布の品質-V 昆布葉体の厚みと全窒素との分布, 日本水産学会誌, **28** (11), 1123 - 1127 **第 2 章**
- 30) 伊木亜子, 若森右 (2017), 昆布巻きの食経験および嗜好傾向調査, 函館短期大学紀要, **44**, 23 - 30
- 31) オルガノ (株), イオン交換樹脂アンバーライト™, https://ier.organo.co.jp/product/amberlite_water.html#IRA402BL
- 32) オルガノ (株) (2002), 「イオン交換樹脂その技術と応用 (基礎編)」, 資料 2
- 33) オルガノ (株) (2002), 「イオン交換樹脂その技術と応用 (実用編)」, 481
- 34) オルガノ (株) (2002), 「イオン交換樹脂その技術と応用 (基礎編)」, 90 - 95

- 35) 吉田正昭, 二宮恒彦, 池田真吾, 山口静子, 吉川知子, 小原正美 (1966), アミノ酸の呈味に関する研究 (第 1 報) 各種アミノ酸の勅激閾の測定, 日本農芸化学会誌, **40** (8), 295 - 299
- 36) 古川秀子 (1997), やさしい官能評価, 日本調理科学会誌, **30** (2), 96 - 99
- 37) 國枝里美 (2012), 製品開発の官能評価 分析型パネルと嗜好型パネルの違いについて, 化学と生物, **50** (10), 742 - 747
- 38) 市原茂 (2018), 官能評価の統計解析 (2), 日本調理科学会誌, **51** (1), 53 - 57
- 39) 伊藤正人 (2018), 第 1 回 アミノ酸分析の歴史とニンヒドリンによるアミノ酸分析和光純薬時報, **86** (3), 15 - 17
- 40) 大石圭一, 高木光造, 国崎直道, 奥村彩子 (1967), 昆布の品質-X. 昆布葉体のエキスアミノ酸の分布, 日本水産学会誌, **33**, 1038 - 1043
- 41) 奥村彩子, 田村祐子, 大石圭一, 村田喜一 (1962), 昆布の品質-V. 昆布葉体の厚みと全窒素との分布, 日本水産学会誌, **28** (11), 1123 - 1127
- 42) 岩田一幸, 西澤信, 山岸喬, 辻啓介 (1997), コンブの調理における低分子アルギン酸の生成量, 日本家政学会誌, **48** (9), 803 - 807
- 43) 佐藤孜郎, 畑敬子, 佐藤邦子 (1981), 煮熟によるコンブ藻体の多糖類および金属組成ならびにアルギン酸の性状の変動, 日本水産学会誌, **47** (3), 429 - 434

謝 辞

本研究を遂行するにあたり、ご指導ご鞭撻を賜りました北海道大学大学院水産科学研究院海洋応用生命科学部門水産資源開発工学分野化学工学研究室の関秀司 特任教授に深く感謝申し上げます。研究に関するご助言とご指導を賜りました同研究室の丸山英男 准教授に深く感謝申し上げます。また、本研究をまとめるにあたり、貴重なご助言とご校閲を賜りました北海道大学大学院水産科学研究院水産資源開発工学分野食品工学研究室の岸村栄毅 教授、熊谷裕也准 教授に深く感謝申し上げます。先生方におかれましては、ご多忙にもかかわらず仔細にわたるご指導と温かい励ましのお言葉を頂戴しましたこと、重ねて感謝申し上げます。

公益財団法人函館地域産業振興財団研究開発部食産業技術支援グループ 研究主幹 吉岡武也様、同グループ 緒方由美様には、ご多忙にもかかわらず快く研究のご協力とご助言を賜り、心より感謝申し上げます。

函館短期大学食物栄養学科の猪上徳雄 名誉教授、澤辺桃子 学長、公認心理師の小岩眞智子先生をはじめ、教職員の皆様には研究のご協力と日々の業務についてご支援いただき心より感謝申し上げます。

加えて、実験とデータ解析についてご協力いただいた北海道大学大学院水産科学研究院海洋応用生命科学部門水産資源開発工学分野化学工学研究室の学生の皆さん、諸手続き等の支援をいただいた北海道大学函館キャンパス事務部の皆様に厚くお礼申し上げます。

最後に、長きにわたり励まし支えてくれた家族のおかげで続けることができました。この場を借りて感謝します。