

ウガノモクの簡単な脱ヒ素加工の技術開発

青木 央、宮崎俊一、安井 肇*

Technological development of a simple arsenic removal food processing from Uganomoku (*Cystoseira hakodatensis*)

Hiroshi Aoki, Syun-ichi Miyazaki and Hajime Yasui*

要 旨

海藻に含まれているヒ素の含有量を低減する食品加工法について、ウガノモクを例に有機酸の使用方法を考察した。クエン酸とクエン酸 Na の使用を通常の加工工程に組み入れることで、大幅なヒ素含有量の低減が可能になることを明らかにした。ヒジキの数分の 1 のレベルに低減できるので、食習慣の少ない未利用海藻を地域資源として活用するときの加工方法として、普及が期待できる。

1. はじめに

ウガノモク (*Cystoseira hakodatensis*) はヒバマタ目ホンダワラ科の褐藻で、体長は 1 m から数 m になる。卵形の気胞が数珠玉のように 2～5 個連結している特長がある¹⁾。このウガノモクは、古くはアシプトヒジキとも呼ばれ、これまで、食習慣の定着が低い、いわゆる未利用海藻²⁾であるが、フコキサンチンなどの高機能性物質を含有していることや生育海域が主に北海道と東北北部沿岸などに限られていることから、地域資源としての活用が研究されてきている。地域振興の一環で、ウガノモクの食品加工素材としての活用を考察するに、そのヒ素含有量が極めて高いことを認知した。ヒジキ(平成 20 年木古内産)の乾燥物は、有機態ヒ素 26mg/kg、無機態ヒ素 48mg/kg であったのに対し、ウガノモクの乾燥物は、それぞれ 22-37mg/kg、140-180mg/kg であった。

海藻のヒ素の化学形は、有機態ヒ素としてジメチルヒ素やリボースの 4 位がジメチルヒ素に置換した糖化合物³⁾がある、この点はウガノモクにも



図1 ウガノモク
ウガノモクは 1-2 m になる海藻で、ヒジキと同じ褐藻ヒバマタ目に分類される。これは気胞の部分に注目した写真。

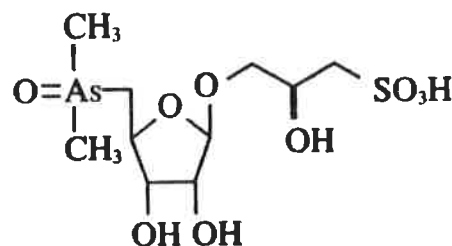


図2 有機態ヒ素の化学構造の例

基本にジメチルヒ素と糖の構造を持つ、1 位の炭素に、酸素原子を介して硫酸基や水酸基をもつ側鎖があるが、この官能基の違いでいくつかの有機態ヒ素化合物が存在している。

* 北海道大学大学院水産科学研究院

共通と思われる。無機態ヒ素のうち、多くは五酸化ヒ素であり、毒性の強い三酸化ヒ素は 1/15 以下と報告がある。⁴⁾ ヒ素レベルが高いという認識は資源活用という意味で、現在の食の安全、安心と相容れない内容であるので、このヒ素含有量の低減という課題について、一定の解決法となる加工方法を提案するに至ったので、報告する。

2. 方 法

2.1 ウガノモクの加工一般とイオン強度、pH の変更による単位操作

函館市沿岸部で採取したウガノモクを、10kg もしくは 15kg 詰で凍結保管した。ウガノモクの冷凍したブロックを自然解凍して試験に供した。加工処理では、基本的にはウガノモクの処理量に対して 10 倍量の真水を用いた。

最初は、通常の加熱、水洗いの効果を比較した。その後、食塩（イオン強度）と有機酸（pH 変更）の効果を比べてみた。有機酸は、キレート効果を期待して食品添加物にもなっているクエン酸を選定した。

食塩とクエン酸をそれぞれ単独で使用して脱ヒ素操作（単位操作）を試行したときの効果を分析したのち、単位操作を複合した工程を考案し、再試行した結果を分析した。

2.2 食品工場での加工および手順

2.1 の結果をうけて、作業手順を考案した。この手順の実施にあたり、市内の食品加工会社に協力をお願いし加工ラインへの組み込みを検討した。クエン酸、クエン酸 Na は食品添加物の規格品を使用した。加工ラインの組み込みでは、凍結ブロック 30kg の処理を 2 回実施した。このときの乾燥工程では、台車搬入式熱風循環乾燥器 O-150F 型 (14kW, 200V 須中理化工業製) を使用した。

具体的な手順を以下に示した。

手順 1. 解凍：食塩をふりかけ、塩もみ、水道水でブロックを解凍した。広めタッパを用意した。

手順 2. 水洗：一度水切りを行い、再度水洗し、ザルにあげた。

手順 3. カット：芯を除きながら、切り分け、さらしの容器に投入した。このとき約 2kg を 1 バッチとして作業した。

手順 4. さらし：1 バッチは、鍋（30L 相当）あ

たり水 20 リットルに対して、クエン酸 600 g を用いてさらした。

手順 5. 加熱：お湯 20 リットルに対してクエン酸 Na500 g を溶解した。さらしたウガノモク 2kg をザルに入れて再沸騰させ、10 分間加熱した。

手順 6. 水洗：水を張った鍋（30L 相当）に、ザルごと投入し、荒熱をとった。

手順 7. 水切り：ザルを引き上げ、水切りをしてクエン酸 Na を除去した。

手順 8. 乾燥：テフロンパレットに均一に盛り付けて、熱風乾燥器 80℃ で 16 時間乾燥させた後、適宜、粉碎した。必要回数、手順を繰り返した。

2.3 分析評価など

乾燥後サンプルは「溶媒抽出—原子吸光法を用いるヒ素の化学形態による分別定量法⁵⁾」によって分析された。また、第三者証明として財団法人日本食品分析センター（千歳）に分析依頼した。赤外分光分析は、FT/IR-4200 と ATR-PRO450-S（日本分光製）を用いた。

3. 試験結果と考察

3.1 通常加工操作での脱ヒ素効果

いわゆる解凍後、単に水洗いや湯がく（ブランチ）といった、一般家庭でも通常に調理加工する手順の範疇で処理した結果を表 1 に示した。これによると、原材料の乾燥（無加工時）の 3 割程度にヒ素含有量が低下した。無機態ヒ素は、160 から 49mg/kg へ、有機態ヒ素は、37 から 13mg/kg となり、総ヒ素量としては、62mg/kg の水準にあることがわかった。

表 1 通常の加工操作での脱ヒ素効果

加工手順			無機態ヒ素 (mg/kg)	有機態ヒ素 (mg/kg)
乾燥	——	——	160(100)	37(100)
真水洗い	乾燥	——	140(87)	12(32)
真水洗い	ブランチ10秒 (60-70℃)	乾燥	100(62)	26(70)
真水洗い	ブランチ30秒 (60-70℃)	乾燥	94(58)	15(40)
真水洗い	ブランチ10秒 (60-70℃)	真水洗い、 乾燥	49(30)	13(35)

() は最上段の「乾燥」を 100 とした場合の数値

3.2 食塩（イオン強度変更）やクエン酸（pH 変更）を用いた操作での脱ヒ素効果

3.1 と同様に凍結ブロックから、解凍後の加工において、4 %食塩や3 %有機酸（クエン酸）の使用が、大きな脱ヒ素効果を示すことがわかった。クエン酸溶液を使用した「さらし」作業の脱ヒ素効果は、有機態ヒ素の除去効果の向上が著しく、3/4 を除去できた。結局、総ヒ素量は、48mg/kg になることが分かった。表2に作業手順を含めて、結果を一覧にした。

表2 食塩（イオン強度）やクエン酸（pH 変更）を用いた単位操作での脱ヒ素の効果

加工手順			無機態ヒ素 (mg/kg)	有機態ヒ素 (mg/kg)
乾燥	—	—	140(100)	31(100)
真水	ブランチ10秒	真水洗い、乾燥	41(29)	13(41)
真水	さらし 60分	真水洗い、乾燥	100(71)	10(32)
4%食塩	ブランチ10秒	真水洗い、乾燥	33(23)	12(38)
3%クエン酸	さらし 60分	真水洗い、乾燥	40(28)	8(25)

() は最上段の「乾燥」を100とした場合の数値

3.3 加工ラインへの組み込みと効果

3.1 と 3.2 の分析結果から、食塩の使用、有機酸の使用、また、ブランチによる脱ヒ素の効果を発揮するため次の基本となる手順を考案した。
基本手順： 食塩水での洗い→クエン酸（酸性）での脱塩→クエン酸 Na 塩（中性）での加熱→水洗いによるヒ素除去。

このとき、次のことが考慮された。

1. ウガノモクの場合、生での流通を考えないのであれば、食品加工では必ずどこかで加熱殺菌の工程を入れる必要があるということ。
2. ウガノモクが冷凍ブロックで提供されるので、解凍操作が入ること。
3. 海産物を真水にさらすのは、味の点で評価が低下すると思われること。
4. 酸性溶液での煮炊きをすると加工用鍋の消耗が心配であること。

以上のことから、食品加工のプロセスへの組み込みに可能な基本手順は、食塩で洗ったのち、クエン酸を使用して脱ヒ素を行うこととし、この基本手順にしたがい、工業技術センターで試験を実施し、ウガノモクを処理したところ、乾燥品の無

機態ヒ素量：6mg/kg (3/100)、有機態ヒ素量：6mg/kg (27/100) と、いずれも数値が著しく減少しており、大きな低減効果を得た。

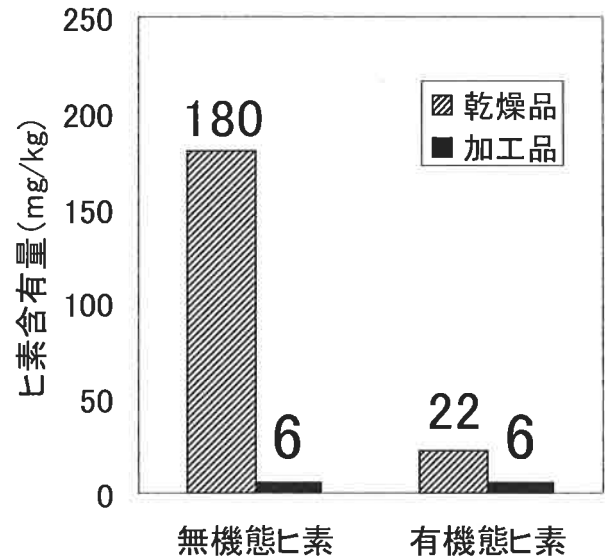


図3 ウガノモクの脱ヒ素加工の効果の最大値
3.3 に示した基本手順により 2kg を 1 バッチ仕上げたときの結果。
斜線の乾燥品は脱ヒ素加工前の乾燥粉の分析値。
黒棒の加工品は、脱ヒ素加工後の乾燥粉の分析値。
同一デシケータで乾燥平衡させて、水分を同一にしている。

この結果より、食品加工現場での実証試験として、方法 2.2 に示した手順による凍結ウガノモク 30kg 処理を 2 回、計 60kg を脱ヒ素処理し、粉末に加工することを決めた。



図4 脱ヒ素加工に使われたステンレス籠
加熱処理時間や作業効率を考えると、このような籠を活用するのがよい。



図5 脱ヒ素加工に使われた 30 リットル鍋
ガスコンロによる加熱で煮ている。このとき籠の上面の網目は取り
付けないで、異物などの除去作業も行うとよい。

3.4 加工生産時の予想歩留まりとドリップ

方法 2.2 の手順に従いウガノモクを加工した結果、歩留まりは 4.7～5.5% となった。すなわち冷凍ウガノモク 30kg の処理で、1.4～1.6kg のウガノモク乾燥物ができた。このとき無機態ヒ素の分析値は 12 mg /kg、有機態ヒ素は 8～9 mg /kg であった。大変良好な結果であり、実用的と判断された。

工業技術センターでの試験と加工協力工場での試験では、処理量が大きく異なる点や、いわゆる単位バッチ試験から連続バッチ試験による作業の流れが、脱ヒ素効果に差異をもたらすと考えられる。

なお、この手順を踏むと、最後の乾燥時には海藻体が一部溶けて、いわゆるドリップが出るが、この褐色液状の主成分は赤外分光分析によって、アルギン酸であることがわかった。

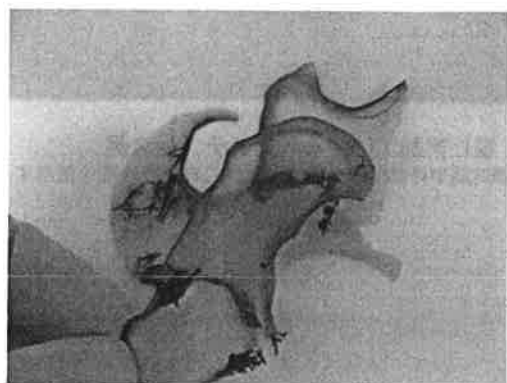


図6 ウガノモクの乾燥ドリップからできるフィルム

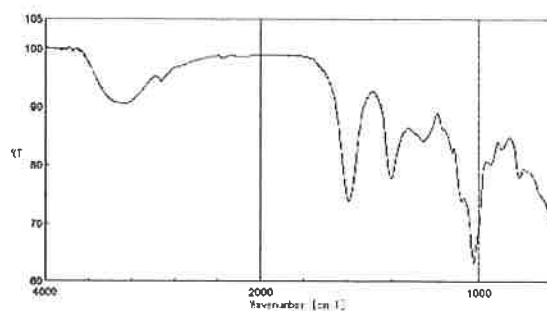


図7 ドリップ (図6) の赤外分光分析

このスペクトルは、アルギン酸 Na と一致する。

3.4 加工食品への応用と摂取基準について

WHO が示す一生涯にわたり摂取し続けても健康影響が現れない 1 週間あたりの摂取量である PTWI (暫定的耐用週間摂取量) は、無機ヒ素 15 μ g/kg 体重 / 週であるから、50kg のヒトで 750 μ g / 週となる。ウガノモク脱ヒ素粉末は、分析値 12mg/kg より 62.5g となる。これは水戻し重量で約 600 g を超える量となるから、本研究で示した脱ヒ素加工は、かなりのリスク低減になる。このように脱ヒ素処理されたウガノモクは、細粉末化されて、ノドアメなどの食品開発に応用され試作品ができています。

4. まとめ

ウガノモクは、脱ヒ素加工が可能であり、クエン酸やクエン酸 Na の使用によって高い効果が得られる。この方法は、基本的には海藻の中に含まれるヒ素の存在形態が共通していて、大きな種特異性が認められなければ、他の海藻類にも適用が可能で、同様の効果が期待できる。「ウガノモク」は、脱ヒ素加工技術が浸透することで、例えばヒジキのような社会的コンセンサスがある新しい地域資源としての地位を獲得できるだろう。

謝 辞

* 本件の研究開発は、文部科学省の都市エリア産学官連携促進事業および地域イノベーション戦略支援プログラムの資金を受けています。

* 食品加工での実証試験には、有限会社タカハシ食品 (函館市) の協力を得ています。

以上、関係者の皆様にはご支援感謝申し上げます。

参考文献

- 1) 千原光雄：日本の海藻、学習研究社、p 69 (2002)
- 2) 宮崎亜希子、辻浩司、大堀忠志、西紘平：未利用褐藻類の原料性状について、北海道立水産試験場研究報告、57, p 15-22 (2000)
- 3) 小川寛男、能登谷正裕：海藻食品の品質保持と加工・流通、恒星社厚生閣、p 80-87 (2002)
- 4) 国立医薬品食品衛生研究所安全情報部：海藻中のヒ素濃度
http://www.nihs.go.jp/hse/food-info/chemical/hiso_level/index.html (2007) (accessed 2012-4)
- 5) 日本食品科学工学会：新・食品分析法（光琳）250-251 (1996)