

## 食用海藻に含まれるヨウ素の分子種の同定

吉 田 宗 弘<sup>†</sup>, 森 田 凌 世, 佐 藤 巧 実

関西大学化学生命工学部栄養化学研究室\*

(受付 2022 年 8 月 24 日, 受理 2022 年 9 月 26 日)

## Identification of iodine molecular species in several edible seaweed

Munehiro YOSHIDA, Ryôsei MORITA, Takumi SATÔ

Laboratory of Food and Nutritional Sciences, Faculty of Chemistry, Materials and Bioengineering,  
Kansai University\*

## Summary

To clarify the nutritional availability of iodine in seaweeds, the solubility and molecular species of iodine in several edible seaweeds were examined. The extraction rate of iodine from dry powdered seaweed samples by water or protease treatment was almost 100% for four species of kombu (*Saccharina japonica*, *S. angustata*, *S. ochotensis*, *S. diabolica*), but 37-88% for seaweeds other than kombu. In seaweeds other than kombu, some of the iodine may be either physically unextractable due to the cell walls or bound to insoluble substances. When the extracts obtained by protease treatment were analyzed by HPLC-ICPMS, iodide ions and iodoamino acids, moniodotyrosine (MIT) and diiodotyrosine (DIT), were detected in all of them. In kombu, hijiki (*Sargassum fusiforme*), arame (*Eisenia bicyclis*), and wakame (*Undaria pinnatifida*, leaflike part), more than 90% of the iodine were iodide ions, whereas the proportions of MIT and DIT were relatively high in susabi-nori (*Neopyropia yezoensis*), hitoe-gusa (*Monostroma nitidum*), and mekabu (*Undaria pinnatifida*, root portion). In particular, more than 60% of iodine was iodoamino acids in susabi-nori which contains about 40% protein. In addition, several edible seaweeds contained unknown iodine compounds, although the amount ratios were small. These results indicate that iodine in powdered kombu is easily absorbed and effectively utilized.

ヨウ素は甲状腺ホルモンを構成する必須微量元素であり、その欠乏は甲状腺機能低下や甲状腺腫を生じる。とくに妊娠中のヨウ素欠乏は、死産、流産、胎児の先天異常、および新生児の先天性甲状腺機能低下症などを引き起こす<sup>1)</sup>。ヨウ素欠乏は現在でも深刻な栄養上の課題であり、全世界で10億人以上がヨウ素欠乏の状態にあるといわれている。このため、多くの地域において、ヨウ素欠乏を防止するため、ヨウ素を添加した食卓塩が使用されている<sup>2)</sup>。

ヨウ素の過剰摂取は、ヨウ素欠乏と同様の甲状腺機能低下や甲状腺腫を引き起こす。このため、日本の食事摂取基準ではヨウ素の耐容上限量を3.0 mg/日に設定している<sup>3)</sup>。ヨウ素は海藻類に豊富に含まれており、とくにコンブ類は、乾燥重量あたりで約0.2%、水または熱水抽出液である出汁でも53 µg/gのヨウ素を含んでいる<sup>4)</sup>。このことは、コンブを使った献立が耐容上限量を超えるヨウ素の摂取につながることを意味している。しかし、日本においてコンブ

を原因としたヨウ素中毒の事例<sup>5)</sup>は稀である。

日本人にコンブ摂取に起因するヨウ素中毒が生じにくい理由として、①コンブの摂取が連日ではなく間欠的であること、②コンブに含まれるヨウ素の吸収が100%吸収とされるヨウ化物に比較して低いこと、③ヨウ素の吸収や体内利用を妨げるイソフラボンやチオシアン酸を含む大豆などの食品を多く摂取すること、などがあげられている<sup>3)</sup>。②に関して、われわれは、コンブ粉末投与後のラットの血清および臓器中ヨウ素濃度が等量のヨウ素を含むヨウ化カリウムを与えたラットよりも低いこと<sup>6)</sup>、おぼろコンブ（削りコンブ）を摂取したボランティアでは、尿中ヨウ素濃度が摂食後に上昇するが48時間以内に元の濃度に戻り、尿へのヨウ素排泄量は摂取ヨウ素の約70%に過ぎないこと<sup>7)</sup>を示した。これらの実験結果は、コンブに含まれるヨウ素の吸収がヨウ化物よりも低いことを示唆している。

かりにコンブ中のヨウ素の吸収がヨウ化物に比較して低

<sup>†</sup>連絡先 (Corresponding author), Tel: 06-6368-0970, E-mail: hanmyou4@kansai-u.ac.jp

\*所在地: 大阪府吹田市山手町3-3-35 (〒564-8680)

いとするなら、その原因として、(1)コンブ中のヨウ素の分子種がヒトにおいて利用できない形態であること、(2)コンブ中のヨウ素の一部が消化管で遊離しないこと、(3)カリウムなどコンブに含まれる共存成分の影響、などが考えられる。本研究では、コンブをはじめとする食用海藻に含まれるヨウ素の栄養有効性を明らかにするため、いくつかの食用海藻の乾燥物について、含有されるヨウ素の可溶性と分子種を検討し、上記(1)および(2)の仮説の可能性を検証した。

## 材料と方法

### 1. 海藻試料

大阪市、または京都市内の小売店、または通信販売をとおして、食用海藻（乾燥物）を購入し、実験試料とした。購入した海藻は、マコンブ *Saccharina japonica*, ヒダカコンブ *Saccharina angustata*, リシリコンブ *Saccharina ochotensis*, ラウスコンブ（オニコンブ）*Saccharina diabolica*, ヒジキ *Sargassum fusiforme*, スサビノリ（いわゆる海苔）*Neopyropia yezoensis*, アラメ *Eisenia bicyclis*, ワカメ *Undaria pinnatifida*, leaflike part, メカブ（ワカメの根元部分）*Undaria pinnatifida*, root portion, ヒトエグサ（いわゆるアオサノリ）*Monostroma nitidum* である。いずれの試料もミルで細粉とした。

### 2. 試料からのヨウ素の抽出とヨウ素の定量

各海藻試料の乾燥粉末 100 mg を 50 mL のプロピレン製コニカルチューブに入れ、純水 30 mL を加えて十分に攪拌後、遠心して水抽出液を得た。これとは別に、乾燥粉末 50 mg に 1.92 mL のリン酸ナトリウム緩衝液（10 mM, pH 7.1）と 5 mg の *Streptomyces griseus* 由来 Type XIV protease（Sigma-Aldrich, St. Louis）を加え、攪拌しながら 37℃ に保った。24 時間後に 0.08 mL の濃塩酸と 13 mL の 0.1M 塩酸を加え、十分に攪拌後、遠心してプロテアーゼ処理抽出液を得た。また、各粉末 100 mg に 30 mL の 0.5% テトラメチルアンモニウムヒドロキシド（TMAH）を加えて 60℃ で一晩放置し、TMAH 溶解液を得た。

水抽出液、プロテアーゼ処理抽出液、TMAH 溶解液の

一部を 0.45 μm のフィルターで濾過し、適宜希釈してから、含有されるヨウ素を誘導結合プラズマ質量分析（ICPMS）により定量した。ICPMS による分析においては、機器として ICPM2030（島津製作所、京都）、分析質量数として 127、内部標準として<sup>128</sup>テルルを用いた。

TMAH 溶解液での測定値を全ヨウ素濃度とし<sup>8)</sup>、水抽出液およびプロテアーゼ処理抽出液での測定値から、それぞれの抽出率を算定した。

### 3. ヨウ素分子種の同定

水抽出液およびプロテアーゼ処理抽出液に含まれるヨウ素の分子種を明らかにするため、抽出液を HPLC-ICPMS で分析した。HPLC-ICPMS の分析条件は以下のとおりである：カラム、ODS-HG5（4.6φ x 250 mm）；移動相、3% アセトニトリルを含む 25mM トリス-塩酸緩衝液（pH 7.5）；流速、1 mL/min；カラム温度、30℃；検出、質量数 127。

## 結果と考察

Table 1 は各海藻に含まれる全ヨウ素濃度をまとめたものである。4 種のコンブのヨウ素濃度はきわめて高く、1530 ~ 3355 μg/g であった。コンブに次いでヨウ素濃度が高かったのは、ヒジキとアラメであり、約 500 μg/g であった。これらに対して、スサビノリ、ワカメ、メカブ、ヒトエグサのヨウ素濃度は 100 μg/g 未満であった。日本の食事摂取基準における成人のヨウ素摂取の推奨量は 130 μg/日であるので<sup>3)</sup>、コンブ類であれば 0.05 ~ 0.1 g、ヒジキ・アラメでは 0.3 g、その他の海藻類でも 2 ~ 7 g の摂取でこの値を満たすことになる。すなわち、海藻を献立に取り入れることで、数値的には栄養上必要なヨウ素が摂取できるといえる。

Table 2 に、各海藻中ヨウ素の水またはプロテアーゼ処理による抽出率をまとめた。コンブ類のヨウ素は水ではほぼ 100% 抽出できていた。これに対して、他の海藻類では、水による抽出率は 37 ~ 88% であった。プロテアーゼ処理をした場合、ヒジキ、ワカメ、メカブでは抽出率が上昇し

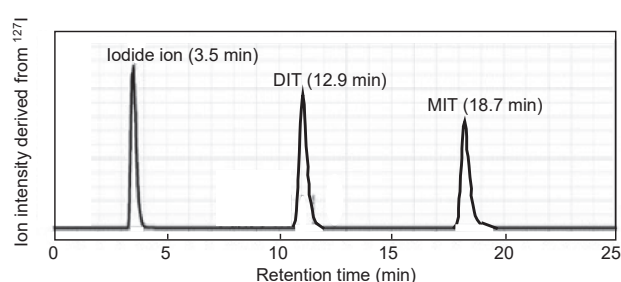
**Table 1** Iodine concentration in seaweed samples

| Seaweed samples                            | Standard Japanese name | Iodine concentration (μg/g) |
|--------------------------------------------|------------------------|-----------------------------|
| <i>Saccharina japonica</i>                 | マコンブ                   | 3213                        |
| <i>Saccharina angustata</i>                | ヒダカコンブ                 | 2143                        |
| <i>Saccharina ochotensis</i>               | リシリコンブ                 | 1530                        |
| <i>Saccharina diabolica</i>                | ラウスコンブ                 | 3355                        |
| <i>Sargassum fusiforme</i>                 | ヒジキ                    | 504                         |
| <i>Neopyropia yezoensis</i>                | スサビノリ                  | 35                          |
| <i>Eisenia bicyclis</i>                    | アラメ                    | 486                         |
| <i>Undaria pinnatifida</i> , leaflike part | ワカメ                    | 69                          |
| <i>Undaria pinnatifida</i> , root portion  | メカブ                    | 48                          |
| <i>Monostroma nitidum</i>                  | ヒトエグサ                  | 20                          |

**Table 2** Extraction rate of iodine in water or by protease treatment

| Seaweed samples                            | Water extraction (%) | Protease treatment (%) |
|--------------------------------------------|----------------------|------------------------|
| <i>Saccharina japonica</i>                 | 101.2 ± 1.5          | 100.8 ± 1.3            |
| <i>Saccharina angustata</i>                | 98.6 ± 2.1           | 99.1 ± 2.0             |
| <i>Saccharina ochotensis</i>               | 97.5 ± 3.1           | 99.2 ± 1.5             |
| <i>Saccharina diabolica</i>                | 97.3 ± 3.0           | 98.6 ± 2.0             |
| <i>Sargassum fusiforme</i>                 | 58.2 ± 2.4           | 71.6 ± 2.3*            |
| <i>Neopyropia yezoensis</i>                | 60.3 ± 2.1           | 63.5 ± 1.8             |
| <i>Eisenia bicyclis</i>                    | 87.7 ± 4.6           | 84.1 ± 2.2             |
| <i>Undaria pinnatifida</i> , leaflike part | 36.5 ± 0.7           | 58.0 ± 1.1*            |
| <i>Undaria pinnatifida</i> , root portion  | 58.0 ± 2.1           | 80.7 ± 1.2*            |
| <i>Monostroma nitidum</i>                  | 78.9 ± 3.1           | 79.2 ± 1.5             |

Values are means ± SD (n=4). \*, Significant difference from water extraction at  $p < 0.001$ .

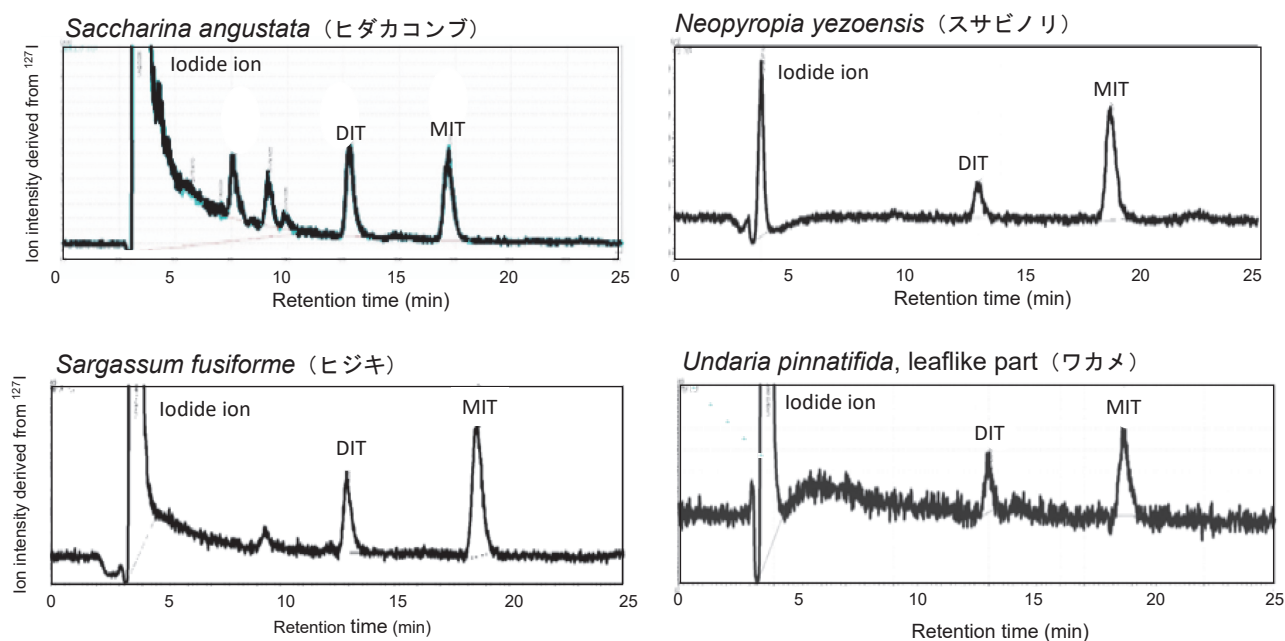
**Fig. 1** Elution pattern of iodide ion, monoiodotyrosine (MIT) and diiodotyrosine (DIT) in HPLC-ICPMS

ていた。

乾燥粉末にしたコンブ類に含まれるヨウ素が水でほぼ完全に抽出できるという結果は、以前にわれわれが行った実験の結果<sup>9)</sup>と同じである。今回、および前回の実験で用いたコンブは、いずれも出汁コンブであり、旨味成分が出汁に溶け出すように熟成されたものと推定できる。したがって、コンブのヨウ素が容易に水で抽出できるのは、熟成処

理によって細胞壁が損傷しており、旨味成分とともにヨウ素が溶出するためと思われる。一方、コンブ以外の海藻は、出汁をとるためのものではなく、海藻本体を食するものであり、熟成処理はされていない。すなわち、コンブ以外の海藻のヨウ素の水抽出率が低いのは、細胞壁がある程度保たれているため、細胞内のヨウ素の一部が水に移行できないためと考えられる。プロテアーゼ処理の効果が一部の海藻に限定されたのは、ヨウ素の結合したタンパク質が水溶性であったこと、あるいはプロテアーゼでは細胞壁を壊すことができず、細胞内のヨウ素を完全に抽出できなかったことが理由として考えられる。

Fig. 1 に、HPLC-ICPMS によって、ヨウ化カリウム、モノイオドチロシン (MIT)、ジイオドチロシン (DIT) を分析した場合の溶出パターンを示した。ヨウ化物イオンが 3.5 分、DIT が 12.9 分、MIT が 18.7 分に溶出され、これら 3 種のヨウ素化合物に関しては同定が可能と判断できた。

**Fig. 2** Elution pattern of 0.1M HCl extract of several seaweed samples treated with protease in HPLC-ICPMS

**Table 3** Composition of iodine molecular species in extract of seaweed samples after protease treatment

| Seaweed samples                            | Iodine molecular species (%) |       |      |         |
|--------------------------------------------|------------------------------|-------|------|---------|
|                                            | Iodide ion                   | MIT   | DIT  | Unknown |
| <i>Saccharina japonica</i>                 | 90.2                         | < 0.1 | 0.2  | 9.6     |
| <i>Saccharina angustata</i>                | 98.4                         | 0.6   | 0.6  | 0.4     |
| <i>Saccharina ochotensis</i>               | 91.6                         | 0.1   | 0.3  | 8.0     |
| <i>Saccharina diabolica</i>                | 99.1                         | 0.1   | 0.1  | 0.7     |
| <i>Sargassum fusiforme</i>                 | 96.2                         | 2.5   | 1.1  | 0.2     |
| <i>Neopyropia yezoensis</i>                | 37.6                         | 49.5  | 12.9 | ND      |
| <i>Eisenia bicyclis</i>                    | 96.5                         | 1.8   | 1.7  | ND      |
| <i>Undaria pinnatifida</i> , leaflike part | 95.1                         | 3.4   | 1.5  | ND      |
| <i>Undaria pinnatifida</i> , root portion  | 79.6                         | 12.3  | 6.3  | 1.8     |
| <i>Monostroma nitidum</i>                  | 69.0                         | 13.0  | 12.7 | 5.3     |

ND: not detected.

Fig.2 に、ヒダカコンブ、ヒジキ、スサビノリ、ワカメのプロテアーゼ処理抽出液を HPLC-ICPMS で分析した結果をまとめた。いずれの場合も、ヨウ化物イオン、MIT、DIT が検出され、ヒダカコンブとヒジキでは、未知のヨウ素化合物のピークも認められた。なお、水抽出液を分析した場合には、いずれもヨウ化物イオンのみが検出され、タンパク質に結合していると想定されるヨウ素は検出できなかった。プロテアーゼ処理後の抽出液にのみヨウ化物イオン以外のヨウ素化合物が検出できたことから、MIT、DIT、および未知のヨウ素化合物は、タンパク質に結合したものと考えられる。

プロテアーゼ処理抽出液の HPLC-ICPMS の溶出パターンにおけるピーク面積にもとづき、試料ごとに含有されるヨウ素化合物の構成比を算出した結果を Table 3 にまとめた。コンブ類、ヒジキ、アラメ、ワカメでは含有されるヨウ素の 90% 以上がヨウ化物イオンであった。これに対して、スサビノリ、メカブ、ヒトエグサでは、ヨードアミノ酸の割合が比較的高かった。とくにスサビノリでは MIT と DIT で 60% を占めており、ヨードアミノ酸がヨウ化物イオンよりも多く検出された。食用海藻中のヨウ素の分子種を検討した先行研究においては、日本のコンブ類の近縁種であるゴールデンケルブ *Laminaria ochroleuca* のヨウ素のほとんどがヨウ化物イオンであること、食用海苔の一種である *Porphyra umbilicalis* には、今回のスサビノリと同様にヨードアミノ酸、とくに MIT が多いことが示されている<sup>10)</sup>。海苔類は、タンパク質を約 40% も含んでいることから<sup>4)</sup>、ヨードアミノ酸を他の食用海藻よりも多く含むのであろう。

いくつかの食用海藻で認められた未知のヨウ素化合物は、プロテアーゼ処理後に認められることから、ヨードチロシンと同様のヨードアミノ酸である可能性が高い。甲状腺のヨウ素が付加したタンパク質からはヨードヒスチジンが検出されていることから<sup>11)</sup>、今回認められた未知ヨウ素化合物はヨードヒスチジンであるかもしれない。

今回の HPLC-ICPM では内部標準を用いていないため、

各ヨウ素分子種の絶対的定量値を得ることができなかった。また、ヨウ素が結合したタンパク質を検出できなかった。これらを解決するために、HPLC の分析条件の改良が必要である。

今回の研究の目的は、筆者らが得ている「コンブに含有されるヨウ素の吸収がヨウ化物イオンよりも低い可能性」を示唆する動物実験<sup>6)</sup>とヒトボランティア摂食試験の結果<sup>7)</sup>を、コンブ中のヨウ素の可溶性と化学形態から説明することにあつた。出汁コンブ粉末中のヨウ素は、きわめて水溶性が高く、かつそのほとんどがヨウ化物イオンであったことから、消化管において容易に吸収されて利用されるところを思ふを得ない。すなわち、コンブ粉末を用いた動物実験の結果を、コンブ中のヨウ素の分子種または可溶性にもとづいて説明することはできないと結論できる。動物実験では、コンブ粉末を 5% 含む飼料を投与したために、ナトリウムとカリウムの摂取量も多くなっていたことから<sup>6)</sup>、今後はこれらのミネラルの影響を考える必要があるだろう。一方、ボランティアによる摂食試験については、用いたコンブが熟成されていない非粉末の削りコンブであったことから<sup>7)</sup>、出汁コンブ粉末以外のコンブ製品について、含有ヨウ素の可溶性について検討する必要があるだろう。

本研究は、2022 年度関西大学大学院理工学研究科高度化推進研究費によって行われたものである。

## 参考文献

- 1) Zimmermann MB (2020) Iodine and iodine deficiency disorders. In: Present Knowledge in Nutrition: Basic Nutrition and Metabolism 11th ed. (ed by Marriott BP, Birt DF, Stalling V, Yates AA), Academic Press, London: 429–441.
- 2) WHO (2004) Iodine status worldwide. WHO Global Database on Iodine Deficiency (ed by Benoist B, Andersson M, Egli I, Takkouche B, Allen H),



WHO, Geneva.

- 3) 厚生労働省「日本人の食事摂取基準」策定検討会 (2019) 微量ミネラル, 日本人の食事摂取基準 (2020 年版) 報告書: 311-373.
- 4) 文部科学省科学技術・学術審議会資源調査分科会 (2021) 日本食品標準成分表 2020 年版 (八訂), 全国官報販売協同組合, 東京.
- 5) 石突吉持, 山内一征, 三浦義孝 (1989) 昆布による甲状腺中毒症. 日内分泌会誌 65: 91-98.
- 6) Yoshida Y, Mukama A, Hosomi R, Fukunaga K, Nishiyama T (2014) Serum and tissue iodine concentrations in rats fed diets supplemented with kombu powder or potassium iodide. *J Nutr Sci Vitaminol* 60: 447-449.
- 7) 吉田宗弘, 永松秀麻 (2018) 削り昆布摂取後の尿中ヨウ素排泄量. 微量栄養素研究 35: 83-86.
- 8) 安井和美, 渡邊智子, 中里孝史編 (2016) 日本食品成分表 2015 年版 (七訂) 分析マニュアル・解説. 建帛社, 東京: pp 99-100.
- 9) 由上文子, 中島恵美子, 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. 微量栄養素研究 33: 55-58.
- 10) Romaris-Hortas V, Bermejo-Barrera P, Moreda-Pineiro A (2012) Development of anion-exchange/reversed-phase high performance liquid chromatography-inductively coupled plasma-mass spectrometry methods for the speciation of bio-available iodine and bromine from edible seaweed. *J Chromatogr A* 1236: 164-176.
- 11) Savoie JC, Thomopoulos P, Savoie F (1973) Studies on mono- and diiodohistidine. I. The identification of iodohistidines from thyroidal iodoproteins and their peripheral metabolism in the normal man and rat. *J Clin Invest* 52: 106-115.