

委託研究
「ヒジキに含まれるヒ素量の同定」
研究報告書

平成16年11月

研究担当者
東京薬科大学
教授 貝瀬 利一

【目的】

海洋生物の多くは海水中の微量ヒ素を取り込んで生体中に濃縮することが知られている。この海水中のヒ素の起源は自然界由来であり、全世界すべての海水中にヒ素は微量ながら含まれている。またヒ素は魚介類などにおいて食物連鎖を通して生物濃縮され、その過程でヒ素のメチル化などの有機化が行われている。海産物の中でもヒジキ、コンブ、ワカメなど褐藻類には多量のヒ素が含まれており、また肉食性魚介類も多量のヒ素を含むことが明らかとなっている。

我が国ではこれらの海産物が多く摂取されることから、海産物中に含まれるヒ素の人体への健康影響が懸念されている。特に無機ヒ素は毒性が高く、また発ガン性のあることが指摘されている。

ヒジキにおいてはヒ素が特異的に高いことが最近の研究で知られており、本年7月にイギリス食品規格庁は日本産ヒジキに無機ヒ素が多く含まれるためヒジキの摂取による発ガンリスクが高いと指摘し、その摂取に警告を発した。それを受け、我が国における食生活の安全性を把握する必要があると考えられ、そのためヒジキに含まれるヒ素の化学形態別測定が重要となってくる。

本研究はヒジキに含まれるヒ素の水戻しによるヒ素の除去量とその化学形態別ヒ素量の測定を行うことを目的として行った。

【実験方法】

1. ヒジキ中の総ヒ素量の分析

国産、韓国産、中国産ヒジキ 12 検体は粉砕器によりそれぞれ微細粉末にし、各試料について均一化を行った。各ヒジキ粉末試料は約 0.5g を正確に量りとり、硝酸 5ml ならびに過酸化水素水 2ml を加えて分解した。ヒ素は還元気化原子吸光度計で測定した。

2. 水戻しに伴うヒジキ中ヒ素溶出の検討

2-1. 水戻し液中のヒ素の形態別分析

ヒジキの水戻し試験を行うためにそれぞれのヒジキを荒く細切し、その約 0.5g をビーカーに正確に量りとり、水 10ml を加え 30 分間水戻しを行った。水戻し液を HPLC/ICP-MS 測定を行い、化学形態別ヒ素の定量を行った。

2-2. 水戻し後の残渣中ヒ素の機械的水抽出による溶出と残存量

ヒジキ水戻し残渣に水 20ml を加えて 3 時間浸漬した。その後、乳鉢ですりつぶし、水 15ml を用いて遠心分離管に洗い流した。これをミキサーにかけ、残渣に残存するヒ素化合物を機械的水抽出した。水抽出したヒ素の測定は HPLC/ICP-MS を用いて行った。ヒジキ残渣は乾燥させた後、還元気化原子吸光光度計で測定した。

3. 水戻し操作を伴わない強制機械的水抽出によるヒ素の溶出と残存

荒く細切したヒジキ 0.5g に水 20ml を加え、3 時間浸漬した。その後乳鉢ですりつぶし、さらに水 15ml を用いて遠心分離管に洗い流した。ミキサーにかけヒジキ中のヒ素化合物を強制機械的水抽出を行った。水可溶性ヒ素の測定は HPLC/ICP-MS を用いて定量した。ヒジキ残渣は乾燥させた後、原子吸光光度計で測定した。

【実験結果および考察】

1. ヒジキ中の総ヒ素量

ヒジキ中の総ヒ素量は国産ヒジキでは 41.7 $\mu\text{g/g}$ (ppm) ~ 46.7 $\mu\text{g/g}$ (ppm) で、韓国産ヒジキは 65.6 $\mu\text{g/g}$ (ppm) ~ 79.8 $\mu\text{g/g}$ (ppm)、中国産ヒジキでは 36.0 $\mu\text{g/g}$ (ppm) ~ 48.6 $\mu\text{g/g}$ (ppm) であった。この結果よりヒジキのヒ素濃度は韓国産が高く、次いで日本産、中国産の順であった。しかし、これらの値はいずれもこれまで報告されているヒジキ中のヒ素濃度 12.0 $\mu\text{g/g}$ (ppm) ~ 182.6 $\mu\text{g/g}$ (ppm) の範囲であり、本研究で分析を行ったヒジキは各ヒジキとも極めてヒ素濃度の高いヒジキとは言えない。また産地別に関しても特に国別による濃度の違いがあるとは言えない。例え

ば我が国においてもその産地や、採集場所、ヒジキの部位、季節の違いによりこの程度の数値の違いは出てくると考えられる。

2. 水戻しに伴うヒジキ中ヒ素の溶出

ヒジキを水戻しした時の戻し液中のヒ素量は 34.0 % ~ 58.8 % であり、ヒジキの水戻し処理を行うことはヒ素の除去に非常に有効であると考えられる。水戻しを行った後でもヒジキ中にはヒ素が残存しているため、水戻し後のヒジキ残渣中に存在するヒ素をさらに機械的水抽出を行ってヒ素の化学形態とそのヒ素量を測定した。その結果、ヒジキ水戻し残渣を機械的水抽出することによりさらに 35.9 % ~ 52.8 % のヒ素が溶出してきた。これらのことから水戻しおよび調理過程においてヒ素が除去される可能性が示唆された。ヒジキは水戻しを行うことにより 30 % ~ 60 % のヒ素が除去され、さらに調理過程で 35 % ~ 50 % のヒ素が除去される可能性が示唆され、調理後のヒジキに残存するヒ素は 5 % ~ 23 % であると考えられた。

3. 水戻し操作を伴わない機械的水抽出によるヒ素の溶出と残存

ヒジキからヒ素を強制的機械的に水抽出した時に 85.3 % ~ 94.5 % のヒ素が除去されることが明らかとなった。この結果、ヒジキに残存するヒ素は 5.5 % ~ 14.7 %であった。ヒジキは十分水戻しを行い、さらに十分な水で茹でる等の調理を行う過程で除去されることが考えられるため、これらの操作を励行しヒジキ中のヒ素量を低下させることが重要である。

以上の結果を水戻しならびに強制水抽出操作の違いによる平均値を比較したグラフを図 1 に示した。

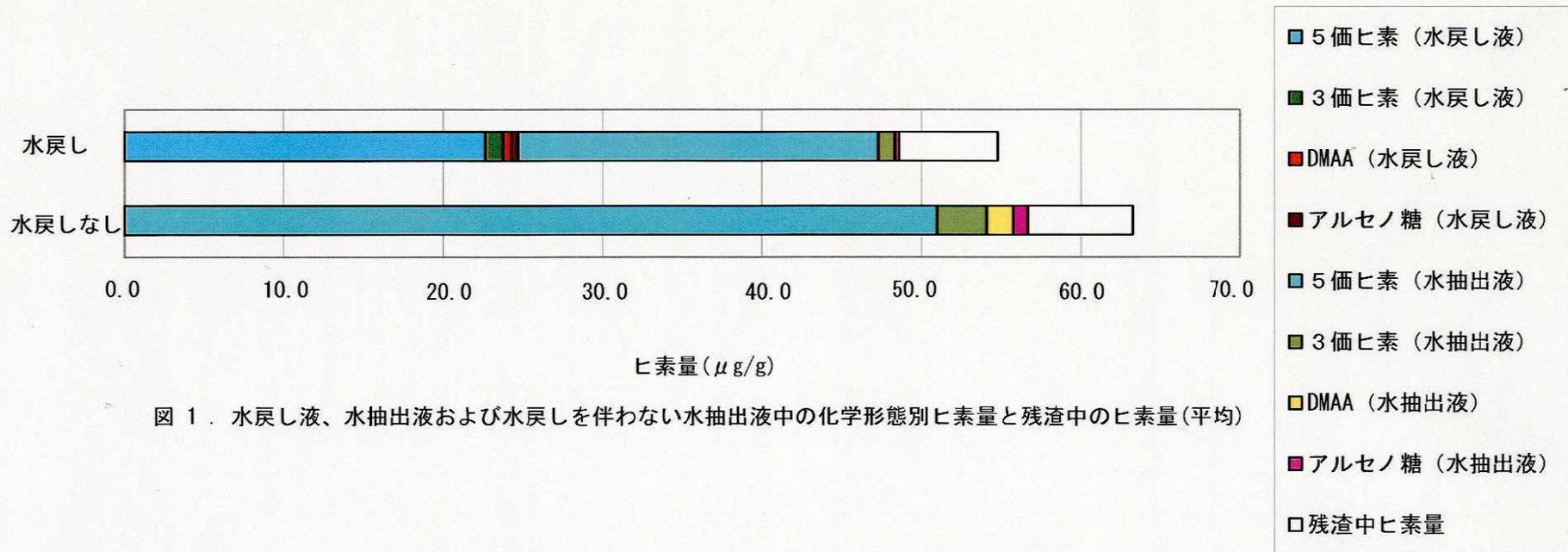


図 1 . 水戻し液、水抽出液および水戻しを伴わない水抽出液中の化学形態別ヒ素量と残渣中のヒ素量(平均)