

海藻のヒ素含量とその季節的変動*

田川 昭治・小島 良夫

Arsenic Content and its Seasonal Variation in Seaweed

By

Shōji TAGAWA and Yoshio KOJIMA

Seaweeds were analysed colorimetrically for arsenic by arsine—silver diethyldithiocarbamate—brucine-chloroform system, after being digested with a mixture of nitric and sulfuric acids. The range of arsenic content was from below 1 to 8 $\mu\text{g/g}$ for green seaweed, from below 1 to 12 $\mu\text{g/g}$ for red seaweed. The brown seaweed contained more arsenic than green and red seaweeds. Especially the seaweeds of Sargassaceae highly concentrated arsenic, and the average content of arsenic in 7 species of the family was $61 \pm 19 \mu\text{g/g}$. The arsenic content of 11 specimens of *Sargassum thunbergii* collected from the same place on the same day varied respectively with an average value of $142 \pm 48 \mu\text{g/g}$. The arsenic content of upper, middle and lower parts of the following two species was determined. Significant differences were detectable in the parts in *Hijikia fusiforme* but not in *S. thunbergii*. A greater amount of arsenic was contained in leaves than in stems of *H. fusiforme*. Specimens of the above two species were analysed, which were collected from the same place approximately biweekly from Oct., 1974, to July, 1975. The arsenic content of *H. fusiforme* did not vary so much from Oct. to May with an average value of $60 \pm 11 \mu\text{g/g}$, but subsequently increased with maturation, reaching a maximum value of $141 \mu\text{g/g}$ in July. With *S. thunbergii*, the arsenic content was on a level similar to that of *H. fusiforme* in Oct., and increased with growth, keeping a higher level of $154 \pm 30 \mu\text{g/g}$ from Jan. to July.

*水産大学校研究業績 第770号, 1976年7月8日 受理.

Contribution from the Shimonoseki University of Fisheries, No. 770.

Received July 8, 1976.

1. 緒 言

海藻における環境海水からの微量元素の濃縮ならびに蓄積に関しては、生物地球化学的観点¹⁻³⁾、核爆発あるいは核燃料の使用に基づく放射性元素による環境汚染の観点⁴⁻⁷⁾、あるいは海藻の生長に対する栄養学的観点⁸⁾などから、かなり広範な研究が行なわれている。しかしながら、ヒ素を対象とした研究⁹⁻¹³⁾は比較的少ない。ヒ素は生体の常成分として存在し¹⁴⁻¹⁶⁾、海藻に比較的多量に存在する^{15,16)}といわれているにもかかわらず、その生化学的意義はまだ明らかにされていない。また、日本では古来海藻が食料として比較的多量に利用されていることを考えるならば、海藻におけるヒ素の含量およびその存在形態を明らかにすることは、海藻の生化学という点からだけでなく、食品衛生的にも重要なことである。

そこで、今回はまず各種海藻のヒ素含量およびその季節的変動などを調査したので、その結果を報告する。

2. 試料および実験方法

2・1 試 料

試料とした26種の海藻は主として山口県の日本海沿岸で採集した。これらの海藻を水道水で洗って異物を除き、つぎに純水で洗浄して風乾した。これを100~105℃で2時間乾燥したのち、ポリエチレン袋に入れて袋の外から手で揉み碎き、そのままデシケーターに保存した。

2・2 試料の分解方法

AOACで果実類のヒ素定量のために規定されている分解方法¹⁷⁾を一部改変して使用した。すなわち、乾燥試料0.5~1gを100mlケルダール分解フラスコに精秤し、濃硝酸10mlを加えて一夜放置する。これに濃硫酸5mlを加え、弱火で加熱する。加熱中にフラスコ内容物が黒色に変わったなら、注意深く濃硝酸を1mlあて追加して加熱を続ける。フラスコ内容物が微黄色あるいは無色となり、白煙が発生しはじめたならば加熱をやめ放冷する。窒素酸化物を完全に駆逐するため、純水15mlおよび飽和シュウ酸アンモニウム溶液5mlを加え、ふたたび白煙が発生し始めるまで加熱する。放冷後100mlのメスフラスコに移し、純水で定容とする。

2・3 ヒ素の定量方法¹⁸⁾

JISに規定された装置¹⁹⁾を使用して試料の分解液からヒ素水素を発生させ、ヒ化水素-銀・ジェチルジチオカルバメート-ブルシン・クロロホルムによる比色法によって定量した。すなわち、試料の分解液10~40ml(ヒ素の絶対量として20μg以下)をヒ化水素発生ビンにとり、純水を加えて約40mlとする。これに硫酸(1+1)15ml、15 W/V %ヨウ化カリウム溶液5mlおよび40 W/V %塩化第一スズ溶液3mlを加えて振りまぜる。約15分間室温に放置したのち砂状亜鉛* 5gを加え、ヒ化水素を発生させる。発生時の温度を25℃に保ち、銀・ジェチルジチオカルバメート-ブルシン・クロロホルム溶液5mlに約1時間吸収させる。ついで、一部揮散して容積が減少した吸収液にクロロホルムを添加して5mlにしたのち、試薬ブランクを対照液として510nmにおける吸光度を測定した。なお、吸収液の呈色は1.5時間放置後も安定であった。また、検量線はヒ素20μg以下で良好な直線関係を示した。

*水素発生時間の持続性から、和光純薬(株)製の顆粒状無ヒ素亜鉛が最も良好であった。

2・4 灰分の定量方法

乾燥試料0.5~1 gを磁製ルツボにとり、105℃で恒量としたのち、電気炉を用いて500~550℃に加熱して測定した。

3. 結果および考察

3・1 緑藻類、紅藻類および褐藻類のヒ素含量

緑藻類3種、紅藻類8種および褐藻類15種のヒ素含量を第1表に示す。この表に見られるように、緑藻類のヒ素含量は最高8 $\mu\text{g/g}$ 、また紅藻類のそれは最高12 $\mu\text{g/g}$ であって、両者に大きな差異が認められなかった。YOUNG ら⁹⁾はカナダ大西洋岸の海藻について、緑藻類4種で4~10 $\mu\text{g/g}$ 、紅藻類8種では2~10 (平均7)

Table 1. Arsenic content in the dry matter of various species of seaweed.

Species *	Collection		Arsenic ($\mu\text{g/g}$)
	Date	Locality	
CHLOROPHYTA			
Monostromaceae			
<i>Monostroma nitidum</i> "hitoegusa"	Sep., 1974	Yamaguchi	below 1
Ulvaceae			
<i>Ulva pertusa</i> "anaaosa"	Jan., 1974	do.	8
do.	Sep., 1974	do.	3
do.	Sep., 1974	do.	5
Codiaceae			
<i>Codium fragile</i> "miru"	Sep., 1974	do.	2
RHODOPHYTA			
Gelidiaceae			
<i>Gelidium amansii</i> "makusa"	Sep., 1974	Yamaguchi	3
Grateloupiaceae			
<i>Grateloupia filicina</i> "mukadenori"	Apr., 1975	do.	3
Plocamiaceae			
<i>Plocamium telifairiae</i> "yukari"	Sep., 1974	do.	4
Hypneaceae			
<i>Hypnea charoides</i> "ibaranori"	July, 1973	do.	below 1
do.	Sep., 1974	do.	below 1
Gracilariaceae			
<i>Gracilaria verrucosa</i> "ogonori"	July, 1974	Ooita	below 1
do.	Oct., 1974	Yamaguchi	8
Phylloporaceae			
<i>Gymnogongrus flabelliformis</i> "okitsunori"	Apr., 1975	do.	12
Gigartinaceae			
<i>Chondrus ocellatus</i> "tsunomata"	Sep., 1974	do.	1
Rhodomelaceae			
<i>Polysiphonia urceolata</i> "shōjōkenori"	Mar., 1975	do.	11

Table 1 (Cont'd).

Species*	Collection		Arsenic ($\mu\text{g/g}$)
	Date	Locality	
PHAEOPHYTA			
Dictyotaceae			
<i>Dictyota dichotoma</i> "amijigusa"	July, 1973	Yamaguchi	13
do.	Aug., 1973	Aomori	12
<i>Dictyopteris prolifera</i> "herayahazu"	Sep., 1974	Yamaguchi	below 1
<i>Pachidictyon coriaceum</i> "sanadagusa"	July, 1973	do.	19
Ishigeaceae			
<i>Ishige okamurai</i> "ishige"	July, 1973	do.	42
do.	Jan., 1975	do.	3
do.	Apr., 1975	do.	below 1
Scytosiphonaceae			
<i>Scytosiphon lomentarius</i> "kayamonori"	Mar., 1975	do.	31
<i>Ilea fasci</i> "seiyōhabanori"	Jan., 1974	do.	13
Laminariaceae			
<i>Eisenia bicyclis</i> "arame"	July, 1973	do.	45
do.	Jan., 1974	do.	48
do.	Sep., 1974	do.	6
do.	do.	do.	2
do.	do.	do.	5
do. (Leaves)	do.	do.	4
do. (Stems)	do.	do.	9
Sargassaceae			
<i>Hijikia fusiforme</i> "hijiki"	Aug., 1973	Aomori	68
do.	Jan., 1974	Yamaguchi	75
do.	Oct., 1974	do.	66
<i>Sargassum patens</i> "yatsumatamoku"	Oct., 1974	do.	54
<i>Sargassum serratifolium</i> "nokogirimoku"	Nov., 1973	do.	51
<i>Sargassum fulvellum</i> "hondawara"	Oct., 1974	do.	79
<i>Sargassum thunbergii</i> "umitoranoo"	July, 1973	do.	65
do.	Oct., 1974	do.	72
<i>Sargassum hemiphyllum</i> "isomoku"	July, 1973	do.	15
<i>Sargassum nigrifolium</i> "narasamo"	Nov., 1973	do.	40
<i>Sargassum kjellmanianum</i> "hahakimoku"	Apr., 1975	do.	84

* The Japanese name is given in quotation marks. The samples consist of whole plants unless otherwise indicated.

$\mu\text{g/g}$ という値を報告している。また、山本ら¹³⁾は市販のアオサ乾物で $1\mu\text{g/g}$ 以下、紅藻類3種で $2\sim 8\mu\text{g/g}$ というヒ素含量を報告している。今回得られた結果でもこれらの値と同じレベルであって、一般に緑藻類および紅藻類のヒ素含量は低いと見てよい。

これに対し、褐藻類ではヘラヤハズ *Dictyopteris prolifera* やイシゲ *Ishige okamurai* で $1\mu\text{g/g}$ 以下のヒ素含量を示す検体もあったが、一般にヒ素含量が高く、特にホンダワラ科の海藻7種11検体の平均は $61\pm 19\mu\text{g/g}$ であった。YOUNGら⁹⁾によると、*Ascophyllum nodosum*, *Fucus vesiculosus*,

Laminaria digitata および *L. longicruris* でそれぞれ 38, 58, 50 および 52 $\mu\text{g/g}$, *F. evanescens* で 30~75 $\mu\text{g/g}$ という値が報告されている。また, LUNDE¹⁰⁾ はノルウェー沿岸のコンブ科おろびヒバマタ科の海藻7種32検体について 15~109 (平均 48 \pm 26) $\mu\text{g/g}$ という値を報告し, コンブ属の海藻にヒ素が多かった (74 \pm 19 $\mu\text{g/g}$) と述べている。

海水のヒ素濃度を $1.3 \times 10^{-5} \text{g/kg}$ ²⁰⁾, 生鮮海藻の平均水分含有量を 75% として, LUNDEらおよび著者らの定量値について平均濃縮係数を求めると, コンブ属で 1.4×10^3 , ホンダワラ科で 1.2×10^3 となる。これに対し緑藻類および紅藻類では 4×10^2 以下となる。このように, 褐藻類特にホンダワラ科やコンブ科の海藻がヒ素を著しく濃縮, 蓄積することが明らかである。このことは, 褐藻類に特異的に存在する多糖類であるアルギン酸との関連性を想起させる。UEDAら⁷⁾ は, 褐藻類におけるストロンチウムの顕著な濃縮, 蓄積が, アルギン酸の構成単糖の1つであるギュルロン酸と Sr^{2+} との強い結合力に起因すると推定している。しかしながら, ヒ素は海水中で HAsO_4^{2-} および H_2AsO_4^- として存在する²⁰⁾ といわれていることから, 褐藻類におけるヒ素の顕著な蓄積がアルギン酸と直接関連をもつとは考えられない。

3・2 ヒ素含量の個体差

1975年3月13日に水産大学校裏海岸の同一岩礁から採集したウミトラノオ *Sargassum thunbergii* 11個体 (藻長 30.5~57.8 cm) についてヒ素を定量し, その個体差を検討した。その結果を灰分量とともに第2表に示す。ヒ素含量の平均値は 142 \pm 48 $\mu\text{g/g}$, 変動係数は 34% であった。このことから, 生育場所および生育時期が同じである同一種でも, そのヒ素含量は個体により異なることが明らかである。なお, ヒ素含量と灰分量との間には相関が認められなかった ($r=0.58$, $F_0=4.54 < F(1, 9; 0.05)$)。

Table 2. Individual difference in arsenic content of *Sargassum thunbergii* collected from the same place on the same day.

Arsenic ($\mu\text{g/g}$)	Ash (%)
177	22.9
184	23.0
156	24.5
192	24.2
137	24.1
230	27.6
93	25.8
123	24.1
78	20.9
108	23.8
79	20.7
Av. 142 \pm 48	

3・3 部位別ヒ素含量

ヒジキ *Hijikia fusiforme* (平均藻長 20 cm) およびウミトラノオ *S. thunbergii* (平均藻長 30 cm) のそれぞれ 5~6個体を試料として, 部位によるヒ素含量の差異を検討した。ヒジキでは先端から 5~6 cm の部分を上部, 根部から 6~7 cm の部分を下部, それ以外の部分を中部とし, また, ウミトラノオでは藻体をおよそ 10 cm ずつ 3等分して, 先端部からそれぞれ上, 中, 下部とした。これらの定量結果を第3表に示す。また,

別にヒジキでは、藻体の中心の幹に見える部分を基部とし、それ以外の部分を葉部としてヒ素を定量した。その結果を第4表に示す。

Table 3. Comparison of arsenic content in upper, middle and lower parts of *Hijikia fusiforme* and *Sargassum thunbergii*.

Part	<i>H. fusiforme</i>			<i>S. thunbergii</i>		
	Weight (g)	Arsenic		Weight (g)	Arsenic	
		Content ($\mu\text{g/g}$)	Distribution(%)		Content($\mu\text{g/g}$)	Distribution(%)
Upper	6.26	44	27	7.36	101	37
Middle	7.69	82	61	6.99	118	40
Lower	1.92	62	12	4.36	108	23

Table 4. Comparison of arsenic content in leaves and stems of *Hijikia fusiforme*.

Part	Weight (g)	Arsenic	
		Content ($\mu\text{g/g}$)	Distribution (%)
Leaves	2.92	66	80
Stems	1.22	40	20

第3表に見られるように、ヒジキではヒ素の濃度が中部で最も大きく、ついで下部、上部の順であった。各部の重量およびヒ素濃度から計算すると、全体の約60%のヒ素が藻体の中部に存在すると推定された。また、基部と葉部では、後者のヒ素濃度が大きく、全体の約80%のヒ素が葉部に存在した。ヒジキでは生長点が葉の頂端部に存在する²¹⁾ことから、ヒ素が何か生理作用に関係しているとも考えられる。これに対し、ウミトラノオでは上、中、下の3部間のヒ素濃度に顕著な差異がなく、また、全体のほぼ40%ずつがそれぞれ上部および中部に存在した。

3・4 ヒ素含量の季節的変動

一般にヒ素含量の高い褐藻類のうち、入手しやすいヒジキおよびウミトラノオについてヒ素含量の季節的変動を調査した。試料は1974年10月から1975年7月にわたって、ヒジキの群落の中にウミトラノオが混生している水産大学校裏海岸の岩礁から、ほぼ半月ごとに採集した。なお、7月26日には両者とも衰退流失していた。その定量結果は第5表および第6表に示すとおりである。ヒジキでは10月から翌年5月にかけてヒ素含量に大きな変動がなく、平均値で $60 \pm 11 \mu\text{g/g}$ であった。しかし、成熟期である6月から7月にかけて急激に増加し、成熟末期の7月10日には最高値 $141 \mu\text{g/g}$ となった。一方、ウミトラノオでは、10月にはヒジキと同レベルのヒ素が含まれていたが、11月初旬から漸増し、1月から生育末期まで高レベル(平均 $154 \pm 30 \mu\text{g/g}$)が続いた。

このように、環境海水中のヒ素がホンダワラ科の海藻に特異的に濃縮、蓄積されることは、これらの海藻の体成分ならびに生化学との関連において興味深いことである。また、ヒジキは古くから食用にされている海藻であるが、そのヒジキに比較的多量のヒ素が含まれていることは食品衛生学上注意すべき問題であって、その存在形態を解明する必要があるであろう。

Table 5. Seasonal variation in arsenic content of *Hijikia fusiforme*.

Collection date	Length (cm)	Arsenic ($\mu\text{g/g}$)	Ash (%)
Oct. 1, 1974	—	66	40.2
" 17, "	—	85	38.4
Nov. 2, "	—	69	38.9
" 14, "	—	55	38.7
" 30, "	11.0 \pm 2.6	44	40.7
Dec. 15, "	11.4 \pm 3.5	68	38.9
Jan. 4, 1975	8.8 \pm 1.8	51	39.9
" 14, "	10.5 \pm 3.2	66	39.4
" 28, "	9.6 \pm 4.2	47	40.6
Feb. 13, "	10.7 \pm 3.3	72	38.7
" 28, "	11.9 \pm 3.8	62	31.9
Mar. 13, "	15.9 \pm 2.6	63	—
" 28, "	14.3 \pm 2.9	54	36.6
Apr. 14, "	16.0 \pm 3.2	67	39.5
" 28, "	16.1 \pm 1.6	41	41.2
May 14, "	23.5 \pm 5.0	52	41.3
" 27, "	30.2 \pm 10.0	54	37.6
June 10, "	45.4 \pm 5.2	99	36.4
" 26, "	24.2 \pm 2.1	102	—
July 10, "	33.5 \pm 5.2	141	31.6

Table 6. Seasonal variation in arsenic content of *Sargassum thunbergii*.

Collection date	Length (cm)	Arsenic ($\mu\text{g/g}$)	Ash (%)
Oct. 1, 1974	—	72	32.2
" 17, "	—	66	24.6
Nov. 2, "	—	91	25.3
" 14, "	—	96	28.5
" 30, "	14.6 \pm 8.8	97	26.6
Dec. 15, "	16.7 \pm 8.0	114	26.6
Jan. 4, 1975	14.5 \pm 7.4	116	30.0
" 14, "	17.7 \pm 8.3	156	28.5
" 28, "	19.1 \pm 11.1	194	—
Feb. 13, "	29.5 \pm 14.9	158	24.9
" 28, "	26.6 \pm 8.1	155	20.5
Mar. 13, "	40.2 \pm 7.3	164	24.5
" 28, "	29.6 \pm 4.8	116	—
Apr. 14, "	36.2 \pm 9.2	218	22.3
" 28, "	36.1 \pm 10.2	163	22.9
May 14, "	21.6 \pm 3.8	171	31.7
" 27, "	31.3 \pm 7.2	124	33.9
June 10, "	31.4 \pm 4.7	162	25.0
" 26, "	20.1 \pm 2.9	108	—
July 10, "	18.5 \pm 1.9	135	21.6

4. 要 約

海藻のヒ素含量およびその季節的変動を調査し、つぎの結果を得た。

- 1) ヒ素含量は緑藻類で $8\mu\text{g/g}$ 以下、紅藻類で $12\mu\text{g/g}$ 以下であった。これに対し、褐藻類ではヒ素含量が高く、特にホンダワラ科7種の平均は $61\pm 19\mu\text{g/g}$ であった。
- 2) ウミトラノオでは、同一時期に同一場所で採集した試料でもヒ素含量に個体差が認められ、その平均値は $142\pm 48\mu\text{g/g}$ であった。
- 3) ヒジキでは、ヒ素含量は藻体の中部で最も高かったが、ウミトラノオでは、上、中、下の3部間に顕著な差異がなかった。また、ヒジキではヒ素の大部分が葉部に存在した。
- 4) ヒジキでは、10月から5月にかけてヒ素含量が $60\pm 11\mu\text{g/g}$ であったが、6~7月(成熟期)に急増した。ウミトラノオでは10月にはヒジキと同レベルであったが、1~7月には $154\pm 30\mu\text{g/g}$ であった。

終りに、試料の同定に援助を頂いた本校松井敏夫助教、ならびに本実験に協力された高倉健一および益田一の両君に感謝する。

文 献

- 1) 山本俊夫, 1969: 海洋科学, 1, 226~231.
- 2) YAMAMOTO, T., 1972: *Rec. Oceanog. Works Jap.*, 11 (2), 65~72.
- 3) YAMAMOTO, T., and M. YAMAMOTO, 1972: in "Proc. 7th Intl Seaweed Symposium" (ed. by K. NISIZAWA), pp. 511~514, Univ. of Tokyo Press, Tokyo.
- 4) EPPLEY, R. W., 1962: in "Physiol. and Biochem. of Algae" (ed. by R. A. LEWIN), pp. 839~840, Academic Press, New York.
- 5) HIYAMA, Y., and M. SHIMIZU, 1964: *Rec. Oceanog. Works Jap.*, 7 (2), 42~77.
- 6) HIYAMA, Y., and J. M. KAHN, 1964: *Rec. Oceanog. Works Jap.*, 7 (2), 79~106.
- 7) UEDA, T., Y. SUZUKI, and R. NAKAMURA, 1973: *Bull. Jap. Soc. Sci. Fish.*, 39, 1253~1262.
- 8) たとえば WIESSNER, W., 1962: in "Physiol. and Biochem. of Algae" (ed. by R. A. LEWIN), pp. 267~286, Academic Press, New York.
- 9) YOUNG, E. G., and W. M. LANGILLE, 1958: *Can. J. Botany*, 36, 301~310.
- 10) LUNDE, G., 1970: *J. Sci. Food Agr.*, 21, 416~418.
- 11) 下川洪平・堀部信好・寺町雅子・森 仁, 1971: 食衛誌, 12, 330~332.
- 12) 森田良美・乾 政秀, 1973: 昭和48年度日本水産学会春季大会講演要旨集, p. 94.
- 13) 山本大二郎・塚田正道, 1974: 日本分析化学会第23年会講演要旨集, B314.
- 14) 村上悠紀雄, 1958: 実験化学講座第14巻, 地球化学(日本化学会編), p. 385, 丸善, 東京.
- 15) 内海誓一郎, 1950: 無機化学全書IV-3, ヒ素(千谷利三編), p. 11, 丸善, 東京.
- 16) 鈴木友二・藤川福二郎・金子太郎, 1963: 衛生化学, 上巻, p. 157, 医歯薬出版, 東京.
- 17) HORWITZ, W. ed., 1965: *Method of Analysis-AOAC (10th Edition)*, pp. 355~356. Association of Official Analytical Chemists, Washington, D. C.
- 18) 山本勇麓・熊丸尚宏・林 康久・菅家 惇・松井彰子, 1972: 分析化学, 21, 379~387.
- 19) JIS M-0102-1971: 工業排水試験法, p. 142, 日本規格協会, 東京.
- 20) 坪田博行, 1975: 海洋学講座第6巻, 海洋無機化学(堀部純男編), p. 59, 東京大学出版会, 東京.
- 21) 広瀬弘幸, 1965: 藻類学総説, p. 408, 内田老鶴圃, 東京.