

海藻中のヒ素含有量と食品としての安全性について

小川 梨絵* (生活健康課程生活環境コース)

佐野 栄 (理科教育講座地学)

榊原 正幸 (大学院理工学研究科数理物質科学専攻地球進化学講座)

(平成18年6月2日受理)

Arsenic content in seaweed and food product safety

Rie OGAWA

Sakae SANO

and

Masayuki SAKAKIBARA

Abstract:

We considered on arsenic contents in variety of food products of seaweeds, and discussed on better way to eat safely the hijiki by soaking process. The arsenic content in twenty seaweeds are different depends on the variety. Arsenic contents in hijiki (n = 9): 38.1 – 154 $\mu\text{g/g}$ (av. 109 $\mu\text{g/g}$), wakame (n = 5): 18.7 – 39.9 $\mu\text{g/g}$ (av. 31.2 $\mu\text{g/g}$), kombu (n = 3): 25.1 – 59.2 $\mu\text{g/g}$ (av. 40.8 $\mu\text{g/g}$), arame: 19.7 $\mu\text{g/g}$, and funori: 9.34 $\mu\text{g/g}$. It is clear that the arsenic contents in dried seaweeds show variety depend on the genus. For example, hijiki includes higher arsenic content compare to other seaweed genera, wakame, kombu, arame and funori. The arsenic contents are high in brown algae, although the red one (funori) includes the lowest content, which means that uptake ability of arsenic from seawater is unique depending on the kind of the algae. That is, brown algae uptake arsenic efficiently than red one from the seawater. Although we tried to consider on regional characteristics on the arsenic contents, there was no significant contrast. However, depends on the processor, the diversity on the contents was observed.

This may be due to difference of processes of boiling and dryness of the seaweeds, for each processor.

In case of the results of soaking duration under 30 minutes, significant arsenic transfer from the hijiki to the water was not observed. However, the arsenic content decreases effectively in the hijiki after 60 minutes soaking. Because the provisional tolerable weekly intake (PTWI) for inorganic arsenic is 0.015 mg/kg weight/week, the tolerance weekly intake is 0.75 mg/week for human of 50 kg. Proportion of toxic inorganic form for the most part of arsenic in hijiki is 70 – 80 %, based on the report of Food Standard Agency of UK (FSA). If total arsenic content in hijiki after soaking presumes to 60 $\mu\text{g/g}$, intake of maximum 16-18 g hijiki (dry) for one week must be still safety. Soaking of proportion of dried hijiki: water = 1 g: 50 mL results ca. 60 % removal of arsenic from the hijiki. Usage of further large amount of warm water and long soaking duration must be effective for more removal of the arsenic.

Keywords: Arsenic, Seaweed, Hijiki, soaking water

*現在 (株)愛媛銀行

はじめに

2004年7月、英国食品規格庁（Food Standards Agency: FSA）が、海藻の一種であるヒジキに発ガンリスクの高い無機態のヒ素が多く含まれるため、ヒジキを食べないように英国国民に対して勧告を流したことがニュースで報じられた（FSA, 2004a）。これに対し日本の厚生労働省は、日本人の1日あたりの海藻摂取量は、無機ヒ素のPTWI（Provisional Tolerable Weekly Intake, 暫定的耐容週間摂取量）を超えることはないため、極端に多く摂取せず、バランスのよい食生活を心がければ健康上のリスクが高まることはないことを発表した（厚生労働省, 2004）。さらに、今まで海藻中に含まれるヒ素による中毒等の健康被害が発生したという報告はないとしている。

私たち日本人にとって、乾物として販売されている海藻類は、食生活において欠かすことのできない食品である。ここでは、ヒジキを含む海藻類の安全性について再確認を行うため、日本国内で販売されている様々な加工品についてヒ素含有量の検討を行う。特に、ヒ素含有量の多様性が海藻の産地に依存するのか、種類によるのか、あるいは加工過程に依存するのか、これまで詳細な議論はほとんどなされていない。さらに、FSAの報告では水戻しの実験方法や手順が述べられていないため、その有効性を議論することが難しい。本研究では、ヒジキをより安全に食するための水戻し条件についても検討を行った。ここでは、ヒジキ量、戻し水量、戻し時間等の諸条件を変更して行った実験結果を報告する。

試料および実験方法

食品として加工され、スーパーマーケットや食料品店、土産物売り場等で一般に販売されている乾燥ヒジキ9種、ワカメ6種、コンブ3種、アラメ1種、フノリ1種、さらに淡水の青ノリ1種、合計20種の海藻、および1種の川ノリについて、その総ヒ素濃度を定量した。加工食品として販売されている海藻類は主に褐藻類で、紅藻類は稀である。海藻類の産地は、ほとんどが国内であったが、韓国や中国のものも認められた。中には、原産地が記されていない商品も見受けられた。国内では、北海道、三陸、伊勢志摩、鳴門、そして愛媛県産に大別される。これらの海藻類について、中性子放射化分析法を用いて

総ヒ素濃度を定量した。

放射化分析に用いたヒジキ試料は、約20–40mgを正確に秤量し、清浄なポリエチレン袋にポリシーラーを用いて二重に封入したものを分析試料とした。中性子の照射およびガンマ線の測定は、京都大学原子炉実験所で行った。中性子照射は、原子炉KURの圧気輸送管Pn-2で50分間行った。Pn-2の熱中性子束はおおよそ $2.8 \times 10^{13} \text{cm}^{-2}/\text{S}$ である。照射した試料のガンマ線強度の測定は、中性子照射後約1週間後に行った。ヒ素の定量には、半減期26.4時間の ^{76}As 生成核種を用い、559.2KeVと657.0KeVのガンマ線エネルギー強度を3000秒間測定した。559.2KeVには、554.3KeVと564.0KeVにそれぞれ ^{82}Br と ^{122}Sb の近接ピークが存在するため、妨害ピークの影響ができるだけ少なくなるように1チャンネルあたり0.5KeVにマルチチャンネルアナライザを調整した。妨害ピークの影響を確認するため、657.0KeVでも濃度計算を行い、妥当性を検討した。ヒ素の定量を行うための標準物質には、国立環境科学研究所発行の標準試料NIES No. 9 ホンダワラ、および原子吸光分析用の $1000 \mu\text{g}/\text{g}$ のヒ素標準溶液（正確な濃度は $1010 \mu\text{g}/\text{g}$ ）を用い、これをセルロース製のメンブランフィルターに50mg吸着させたものを使用した。559.2KeVにおける ^{76}As ピークのバックグラウンド面積の計数誤差（ σ_B ）から見積もった検出限界（ $3\sigma_B$ ）は約 $0.1 \mu\text{g}/\text{g}$ であった。また、定量結果の計数誤差は低濃度試料（数 $\mu\text{g}/\text{g}$ ）で約2%、高濃度試料（数 $10 \mu\text{g}/\text{g}$ 以上）で0.5%程度であった。

一方、ヒジキの水戻し実験は、約150–160 $\mu\text{g}/\text{g}$ の高濃度ヒ素を含むヒジキを用い、商品に記載されている水戻し法とほぼ同様の水：ヒジキ量比になるように、50mLの超純水に対し乾燥ヒジキをそれぞれ1, 2, 4gの重量比率で行った。また、水戻し時間は、それぞれ5, 30, 60分で行った。水戻し後のヒジキは、85°Cの乾燥器内で6時間程度乾燥させた後、約20–50mgを正確に秤量したものを、密閉式のテフロン製分解容器を用いて、過酸化水素水と硝酸およびフッ化水素水の混酸で分解した。分解した試料は3%硝酸を用いて定容し、最終的に概ね1000倍程度に希釈したものを測定用試料とした。戻し水は、 $0.45 \mu\text{m}$ 径のシリンジフィルタを用いて濾過したものを、3%硝酸を用いて約200–300倍に希釈して分析試料とした。調整済みの水戻しヒジキおよびその戻

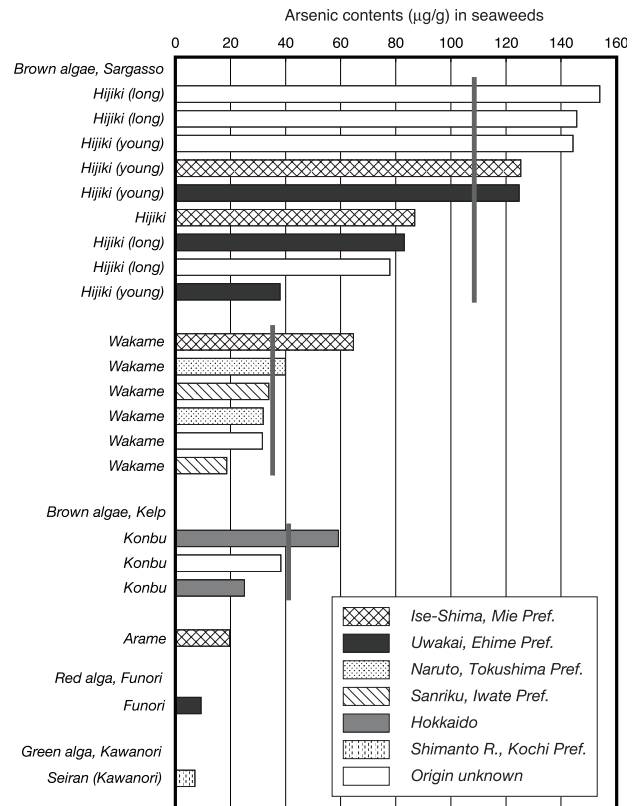
第1表 乾燥海藻加工食品の原産地とヒ素濃度分析結果 (μg/g)

試料	原産地	製造/販売者	ヒ素濃度
褐藻類ホンダワラ科			
ヒジキ(長)		Y	154
ヒジキ(長)		C	146
ヒジキ(芽)	韓国	Y	144
ヒジキ(芽)	三重県	S	125
ヒジキ(芽)	愛媛県	A	125
ヒジキ	三重県	E	86.9
ヒジキ(長)	愛媛県	A	83.1
ヒジキ(長)	日本	O	77.9
ヒジキ(芽)	愛媛県伊方	J	38.1
		平均	109
ワカメ	三重県伊勢志摩	Y	64.7
ワカメ	徳島県鳴門	A	39.9
ワカメ	岩手県	R	34.0
ワカメ	徳島県鳴門	N	31.9
ワカメ	中国	B	31.6
ワカメ	中国・岩手県三陸	G	18.7
		平均	36.8
褐藻類コンブ科			
コンブ	北海道道南	M	59.2
コンブ	日本	F	38.3
コンブ	北海道南部	I	25.1
		平均	40.8
褐藻類コンブ科			
アラメ	三重県伊勢志摩	D	19.7
紅藻類フノリ科			
フノリ	愛媛県伊方	J	9.34
緑藻類カワノリ科			
セイラン(川ノリ)	高知県四万十川	K	7.11

し水について、愛媛大学総合科学支援センター設置の誘導結合プラズマ質量分析装置(パーキンエルマーELAN6000)を用いて分析を行った。標準試料にはパーキンエルマー社の多元素混合標準溶液を希釈して使用した。ロジウムを用いた内標準液法および外部検量線法を併用して定量分析を行った。分析の際には、データの信頼性を確認するため、NIES No.9(ホンダワラ)を同時に分析した。NIES No.9のヒ素濃度は117 μg/gで保証値(115 ± 9 μg/g)と非常に良い一致を示した。

実験結果

乾燥加工食品としての海藻類のヒ素濃度分析結果を第1表および第1図に示す。ヒジキを含む20種類の海藻類と淡水のセイランのヒ素濃度は、商品および海藻の種類



第1図 乾燥加工品として販売されている海藻類のヒ素濃度(単位: μg/g)。図中の太線は各海藻ごとの平均値を示す。

によって異なる傾向が認められる。ヒジキ(n=9)のヒ素濃度は、38.1-154 μg/gで、平均109 μg/gであった。ワカメ(n=5)のヒ素濃度は18.7-64.7 μg/gで、平均36.8 μg/g、コンブ(n=3)は25.1-59.2 μg/g、平均40.8 μg/gのヒ素濃度であった。さらに、アラメとフノリについては1種類ずつのみであるものの、他の海藻と比較して明らかに低いヒ素濃度を示す。また、セイラン(川ノリ)は、海藻と比較して低いヒ素濃度で特徴づけられる。

ヒジキのうち、最も高濃度のヒ素(約150-160 μg/g)を含有する商品について、水戻し実験を行った。その結果を第2表および第2図に示す。50mLの超純水中で4gのヒジキを水戻しした結果、ヒジキ中に残存した総ヒ素量は、60分では水戻し前の65%に、2gのヒジキでは66%、1gのヒジキでは38%の濃度に減少した(第2図A)。水戻し時間が30分以内では、水戻し前の84-93%にしか減少しておらず、ヒジキからの効果的なヒ素の溶出は認められない。一方、水戻しに用いた戻し水中のヒ素濃度は、水戻し時間に比例して高くなる(第2図B)。

第2表 ヒジキの水戻し実験結果

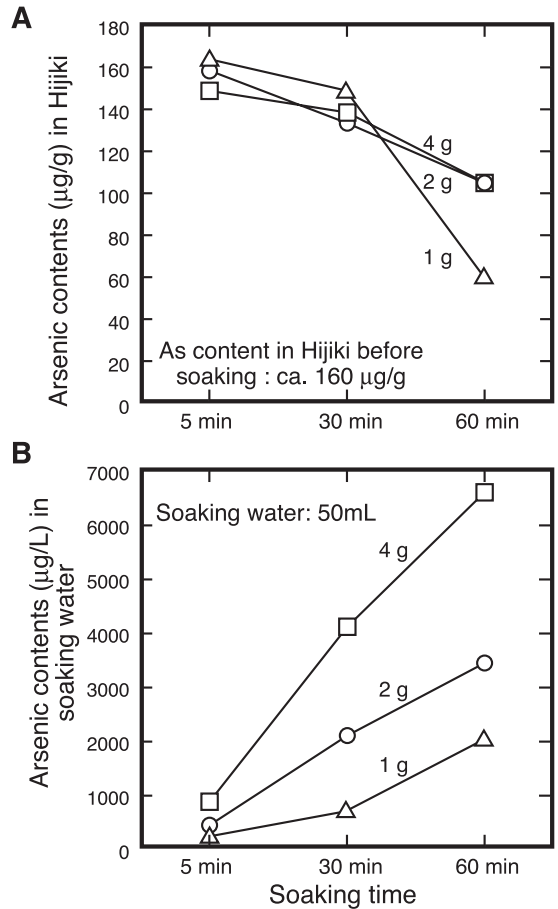
ヒジキの水戻しに含まれるヒ素濃度(μg/L)			
	5分	30分	60分
4 g	900	4111	6598
2 g	468	2102	3438
1 g	250	726	2060

水戻し後のヒジキ中のヒ素濃度(μg/g)			
	5分	30分	60分
4 g	149	139	104
2 g	158	134	105
1 g	164	149	60

海藻中のヒ素濃度について

海水に含まれるヒ素濃度は約2ng/gである (Quinby-Hunt & Turekian, 1983)。ヒジキを筆頭に多くの海藻は、ヒ素を数十から百数十 μg/g も含有する。これは、海藻/海水におけるヒ素の分配が、10⁴-10⁵オーダーに達することを意味する。海藻は、海水中のヒ素に関するハイパーアキュムレータ (超集積植物) といえる。

食品として販売されている乾燥海藻類に含まれるヒ素濃度は、その種類によって異なることが明らかとなった。すなわち、ヒジキは相対的にヒ素濃度が高い。一方、コンブやワカメに含まれるヒ素濃度は産地によらず相対的に低い。この結果は、FSA (2004b) による報告と矛盾しない。FSA (2004b) では、ヒジキ中の総ヒ素濃度について110 μg/g (本報告の平均値: 109 μg/g)、ワカメ35 μg/g (37 μg/g)、コンブ50 μg/g (41 μg/g)、アラメ30 μg/g (20 μg/g) の各平均値を報告している。FSA (2004b) が検討した海藻類は、日本から輸出され英国で販売されているものであり、本報告で検討した銘柄、製造/販売者とは異なっている。にもかかわらず、海藻種類毎に全ヒ素濃度が両者で良い一致を示していることは、海藻に含まれるヒ素濃度の多様性が、主に、海藻類の‘科’の違いに依存していると考えられる。多くの海藻加工品は褐藻類で占められている。褐藻類は総じて紅藻類に比べ、ヒ素濃度が高い。紅藻類はフノリ1試料のみしか検討できなかったが、フノリは、極端に低いヒ素濃度 (9.34 μg/g) で特徴づけられる。紅藻類は褐藻類に比べ海水中のヒ素イオン吸収性が低いのであろう。紅



第2図 ヒジキの水戻し実験結果。実験には約150-160 μg/gのヒ素を含む乾燥ヒジキを用い、1, 2, 4gを50mLの超純水中で水戻し実験を行った。A: 水戻し時間 (5分, 10分, 60分) ごとのヒジキに含まれるヒ素濃度 (単位: μg/g)。B: 戻し汁中のヒ素濃度 (単位: μg/L)。

藻類については今後より多数の試料を用いた検討が必要となる。さらに、淡水藻類であるが緑藻類カワノリ科のセイランは、7.11 μg/gの最も低濃度のヒ素を含む。貝瀬他 (1998) は、淡水緑藻類について0.45 μg/g、また海水緑藻類は0.73 μg/gの総ヒ素濃度を報告した。本研究による淡水緑藻類セイランのヒ素濃度は貝瀬他 (1998) の結果と比較すると高いが、これは、緑藻類の中の‘科’が異なっていることに起因するものと思われる。両者のいずれの場合においても、緑藻類に含まれるヒ素濃度は他の海藻類と比較して低いことは明白である。

一方、ヒジキに注目すると、市販されている乾燥加工品には、その部位により‘長’や‘芽’など区別がなされている事が多い。‘長’ヒジキは主としてその茎の部

分に、‘芽’は枝部に相当する。ヒジキの部位の違いによるヒ素濃度を検討したが、第1表にみられるように、部位ごとの違いは認められない。さらに、その産地による濃度の相違を検討したが、系統的な濃度差も認められない。乾燥ヒジキのヒ素濃度の差の要因として、上記のようなヒジキの部位や産地の違いを挙げることはできない。しかしながら、加工業者によりヒ素濃度が異なる可能性がある。具体的には、J製造/販売者による愛媛県伊方産のヒジキ(芽)は、他の業者によるヒジキと比べ1/2以下の低いヒ素濃度で特徴づけられる。また、J製造/販売者による愛媛県伊方産のフノリもヒ素濃度が低い。海藻の種類が異なるので、断定は難しいものの、この業者の加工した海藻類に含まれるヒ素濃度は低い傾向にある。これは、海から採集したヒジキを洗い、茹でて乾燥させるプロセスの違いに依存するのかもしれない。

水戻し実験によるヒジキ中のヒ素除去効果について

乾燥加工品として販売されている多くの海藻類は、通常調理前に水戻しを行う。従って、ここでは水戻しによる、ヒジキ中ヒ素の除去効果について検討を行う。第2図に示されるように、50mLの水(超純水)に対し、4gのヒジキ量(約13倍量の水)で水戻しを行った場合、2gのヒジキ量(25倍量の水)の場合、1gのヒジキ量(50倍量の水)の場合のそれぞれの結果は、約1時間の水戻し時間において、明瞭な差異が認められた。すなわち、乾燥ヒジキ量に対し、より多量の水を用いて水戻しを行った方が、より効果的にヒ素を除去できるということである。同様の実験結果は大島他(2004)においてもなされている。大島他(2004)は、乾燥ヒジキに対する戻し水の割合を20倍にし、30分の戻し時間で約30-50%のヒ素が溶出することを報告した。さらに、戻し水に含まれるヒ素のうち、約90%が無機ヒ素であることを明らかにした。30分間による水戻し実験において、大島他(2004)の実験ではヒ素の除去率が30-50%であったのに対し、本研究のヒ素除去率は10-20%であった。これは、本研究における水戻し実験が冬場に行われ、水温が低かったことに起因する可能性がある。水戻しの効果は、ヒジキに対する戻し水の量の他に、水温の影響も大きいことが期待される。近年、乾燥ヒジキの簡便的な

戻し法が様々な場面で紹介されており、代表的なものとして乾燥ヒジキを熱湯で数分茹でる方法がある。この方法では、確かに短時間で乾燥ヒジキを戻すことが可能かもしれないが、ヒ素を効果的に除去できているかどうかの実証はなされていない。今回の我々の実験では、1時間程度の水戻し時間で最大62%のヒ素が除去できた。しかしながら、1時間という水戻し時間は、標準的な水戻し時間(30分)と比較して長い。今後、より安全に安心してヒジキを食するために、短時間で効果的にヒ素を除去できる方法を考案する必要がある。例えば、温水を用いた除去方法が考えられる。

FSA(2004b)の報告に基づくと、ヒジキに含まれるヒ素のうち7-8割が無機態のヒ素である。さらに、FSA(2004b)は、コンブ、ワカメおよびアラメに含まれるヒ素は、ほとんどすべて、無機態以外の、より無害な形態を示すことを報告した。仮に今回検討対象としたヒジキのうち最も高濃度ヒ素を含むヒジキ(約150-160 $\mu\text{g/g}$ 総ヒ素)の8割が無機ヒ素であるとし、無機ヒ素のPTWIを0.015 mg/体重kg/週とすると、体重50kgの人が1週間に摂取できる無機ヒ素量は、0.75mgである。従って、乾燥ヒジキの摂取量が1週間に約6g以内であれば暫定的耐容週間摂取量を超過しない。さらに、水戻しを十分行った後のヒジキ中残留ヒ素量60 $\mu\text{g/g}$ のうち、8割が無機ヒ素とすると、1週間の乾燥ヒジキの可能摂取量は15.6gとなる。乾燥ヒジキに含まれる平均的なヒ素濃度は約110 $\mu\text{g/g}$ であり、今回の検討に用いたヒジキのヒ素濃度より低い。従って、総ヒ素量および無機ヒ素の割合がさらに低くなり、水戻しを十分に行えばヒジキの食としての安全性は一層高まるであろう。

鴨志田他(2005)は、ヒジキの水戻しおよび調理実験を行い、ヒジキおよび戻し水、煮汁中の形態別ヒ素濃度を検討した。その結果、水戻しでは、総ヒ素量の28-59%が戻し水中に溶出、煮汁では49-61%が溶出したことを明らかにした。水戻しおよび加熱処理により、総ヒ素のうち89-92%がヒジキから溶出したことを報告した。以上のように、乾燥ヒジキに含まれるヒ素は、その水戻し過程および加熱調理過程において大部分が溶出する。市販されている乾燥ヒジキの調理法に従うと、通常、1人あたりの1食で使用される標準的乾燥ヒジキの重量は5-6gとされる。本研究で用いた約150 $\mu\text{g/g}$ の

ヒ素を含有するヒジキを、慎重な水戻し処理により約90%除去を行い、さらに、ヒジキの8割が無機態のヒ素であると仮定するならば、成人が1週間に摂取可能なヒジキ量は約63gとなり、上記標準量のヒジキを毎日摂取してもPTWIに達することはなく健康上問題がないことになる。上述のようなFSA(2004)によるヒジキの危険性に関する勧告のうち、乾燥ヒジキに多量の総ヒ素および無機態ヒ素が含まれていることは事実である。しかしながら、和食における乾燥ヒジキの調理法はヒ素を効率良く除去しており、通常の摂取量ではPTWIを越える可能性が低いということから、食の安全性という観点において、乾燥ヒジキの危険性は低いものと考えられる。

まとめ

乾燥加工食品として販売されている海藻類のヒ素濃度分布を検討した。その結果、ヒ素濃度は、海藻の種類により異なることが明らかとなった。紅藻類や緑藻類中のヒ素濃度は低いが、褐藻類は相対的に高い濃度のヒ素を含有することを指摘した。特にヒジキは褐藻類の中でも高濃度のヒ素を含有する。また、海藻の採取から洗浄、茹で上げ、乾燥過程の程度に依存し、加工品としてのヒ素濃度の差異が発生する可能性を指摘した。

さらに、ヒジキを用いて、食の安全性を検討するための水戻し実験を行った。その結果、乾燥ヒジキの重量に対し、より大量の水戻し水および温水を用いることで、効果的にヒ素を除去できる可能性を指摘した。また、水戻しの効果を考慮したPTWIに対する無機ヒ素摂取許容量に関する計算を行った結果、通常量ヒジキの摂取は健康上問題がないという結論に達した。

謝辞

本研究を進めるにあたり、海藻類の中性子放射化分析は、京都大学原子炉実験所との共同利用プログラムにより行われた。中性子の照射および γ 線の測定には同研究所の中野幸廣氏に大変お世話になった。また、本研究には、平成17年度愛媛大学研究開発支援経費(特別推進研究)を利用した。ここに感謝の意を表します。

文献

- Food Standards Agency (2004a) Ref: R938-28 Agency advises against eating hijiki seaweed. <http://www.food.gov.uk/news/pressreleases/2004/jul/hijikipr>.
- Food Standards Agency (2004b) FSIS 61/04: Arsenic in seaweed. <http://www.food.gov.uk/multimedia/pdfs/arsenicseaweed.pdf>
- 貝瀬利一・櫻井照明・片瀬隆雄(1998)水圏生態系における砒素の動態. 湊秀雄監修「砒素をめぐる環境問題 自然地質・人口地質の有害性と無害性」, 27-46, 東海大学出版会.
- 鴨志田道子・貝瀬利一・花岡研一・長岡(浜野)恵・米谷民雄・北村裕司・西村光正(2005)調理過程におけるヒジキ中ヒ素の減衰. 第89回日本食品衛生学会学術講演会講演要旨.
- 厚生労働省(2004)ヒジキ中のヒ素に関するQ&A. 平成16年7月30日厚生労働省医薬食品局食品安全部監視安全課HP, <http://www.mhlw.go.jp/topics/2004/07/tp0730-1.html>.
- 大島晴美・上野英二・斉藤 勲・松本 浩(2004)ICP-MSによる多元素一斉分析法の食品への応用 干しヒジキの水戻し操作による溶出元素の測定. 第87回日本食品衛生学会学術講演会講演要旨.
- Quinby-Hunt, M.S. and Turekian, K.K. (1983). Distribution of elements in sea water. EOS, **64**, 130-132.