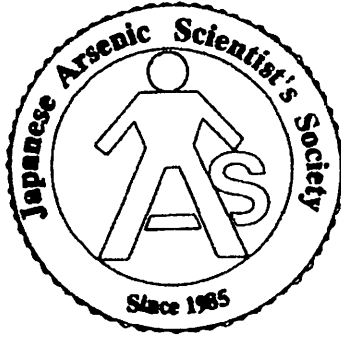


# *Arsenic Letter*

No. 9



平成16年9月  
日本ヒ素研究会

---

## 目次

---

海洋生態系におけるヒ素化合物の動態に関する研究	1
独立行政法人水産大学校 花岡 研一	
ヒ素の処理について	9
独立行政法人産業技術総合研究所 山岡 到保	
ヒジキ中のヒ素に関するQ&A	11
厚生労働省医薬食品局食品安全部監視安全課	
平成15年度日本ヒ素研究会総会の報告	13
日本ヒ素研究会規約	22
第12回ヒ素シンポジウム開催のお知らせ	23
編集後記	24

---

# 海洋生態系におけるヒ素化合物の動態に関する研究

独立行政法人水産大学校食品化学科 花岡研一

はじめに

すべての元素は、海洋生態系を循環している。ヒ素も、周期表の 15 族、第 4 周期に位置する元素としてその化学的あるいは物理的性質にしたがい循環している。この性質は、同じ 15 族に属する N (窒素) や P (リン) に類似する。

しかし、各元素は海洋という空間の中だけで循環しているわけではない。すなわち、陸地の表面は風化作用に伴い河川や大気を経由して、海洋に運び去られるため、各元素は常に海洋に供給される。ヒ素の場合には、年間、約 6 万トンが供給される。<sup>1)</sup> 一方、海水より密度の大きい粒状物質は水中を沈降し、溶存物質もまた粒状物質への吸着とそれにつづく沈降、あるいは底泥への直接吸着等により除去される。この供給と除去とが平衡状態となる結果、見かけ上、海洋生態系の中でのみ物質が循環している印象を受ける。

平均滞留時間 (海洋中のある元素の全量 / 単位時間に海洋に入るその元素の全量) は元素ごとに異なっている。因に、ヒ素の場合には数百万年である。<sup>2)</sup> <sup>3)</sup> この海洋に滞留中の元素により、海洋生態系に存在する生物は構成される。すなわち、海水中の元素はまず海産藻類すなわち植物プランクトンや海藻に取込まれ、つづいて食物連鎖網を通して海洋生態系に存在する動物を構成する。この時、各種の元素が生物濃縮を受けるが、ヒ素もまた著しい濃縮を受けるために食品衛生学的な問題が生じる。

本論では、海洋生態系におけるヒ素の動態について述べるとともに、無機ヒ素の持つ高い毒性との関わりから、海産動物に含まれるヒ素の安全性の問題についても触れた。

## 1. 海産動植物におけるヒ素の濃度

海産動植物に存在するいわゆる微量元素の場合、その濃度に対する海水中の濃度比、すなわち濃縮係数 (生体中の濃度 / 海水中の濃度) は大きいことで知られる。

微量元素の一つであるヒ素も濃縮係数の高い元素である。海水中においてヒ素のほとんどは無機態として存在し、その濃度は平均 2.3  $\mu\text{g}/\text{kg}$  (ppb) で極めて低い。<sup>2, 3)</sup> このヒ素が著しい生物濃縮を受ける結果、海産動植物のヒ素

濃度は乾物あたり数 10 mg/kg (ppm) から 100 mg/kg に達することも珍しくない。著者らも褐藻類の海藻等において、200 mg/kg を超える濃度を経験してきた。これらの濃度は陸上動植物のそれに比較して2～3桁高い。その高さは、森永ヒ素ミルク中毒事件における粉乳中のヒ素濃度（約 20 mg/kg<sup>4)</sup>）との比較により理解されてきた。したがって、生のままか加工品かに関わらず、我々が通常摂取している水産食品のヒ素濃度は高い。無機態ヒ素の毒性は、古来種々の事件や事故を通じてよく知られてきたため、ヒ素濃度の面からは海産食品の印象は好ましくない。

## 2. 海産動植物におけるヒ素の形態

### 2-1 元素の毒性と化学形態

強い毒性を持つ元素とは、微量あるいは低濃度でも毒性を発現する元素である。ただし、その毒性を発現する量や濃度は、対象となる動物の種、また同種でも年齢や性別によって異なる。また、同じ元素でも化学形態により大きく異なる。

ヒ素の場合、最も毒性の高い形態である亜ヒ酸の人間における推定致死量が 125 mg (70 kg のヒトの場合、1.4 mg/kg に当たる) であるのに対し、ラットの LD<sub>50</sub> 値 (半数致死量) はヒ素として 15.1 mg /kg である。<sup>5)</sup> すなわち、人間の方がかなり高い感受性を持つ。したがって、たとえ哺乳類での LD<sub>50</sub> 値であっても、そのまま人間に当てはまらない。また、同じヒ素化合物でも、化学形態によって毒性はまったく異なり、上記の亜ヒ酸が猛毒であるのに対し、アルセノベタイン (以後 AB と略記、後述の通り海産動物に偏在するヒ素化合物) は無毒である。すなわち、ヒ素といっても、その化学形態の差異により猛毒から無毒まで様々であるので、<sup>5)</sup> 総ヒ素濃度 (ヒ素原子としての濃度) から食品としての安全性を論ずることはできない。

### 2-2 海産生物に存在するヒ素化合物

海産動植物に存在するヒ素化合物の大部分は、無毒か毒性の低い有機態である。また、これまでに構造の明らかにされたヒ素化合物は、多くの場合、海産生物に広く分布することで知られる窒素化合物の N 原子 (周期表でヒ素と同じ 15 族に属する) と As (ヒ素) 原子とが置き換わった構造を持つ。<sup>6-8)</sup>

海産動植物に存在するヒ素化合物は水溶性化合物と脂溶性化合物に大別される。以下にそれらを紹介する。

### 2-2-1 水溶性ヒ素化合物

生物に存在する有機ヒ素化合物の構造は、1977年に初めて明らかにされた。

<sup>9)</sup> すなわち、カノコイセエビの仲間 western rock lobster (*Panulirus longipes cygnus*) から AB ( $(\text{CH}_3)_3\text{As}^+\text{CH}_2\text{COOH}$  (As 原子とN原子が置き換わると、グリシンベタインに相当) が単離され、同定された。この化合物は海産動物の主要なヒ素化合物であり、完全に無毒である。<sup>5)</sup> 著者らも、水産大学校前の海岸等から各種の栄養段階に属する海産動物を採集して分析した結果、AB が栄養段階には無関係に含まれていた。<sup>10-12)</sup>

AB の他、次の3種の化合物が、海産動物において報告されてきた。アルセノコリン( $(\text{CH}_3)_3\text{As}^+\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  (同じく、コリンに相当) は、エビやホラガイ等から検出されている。<sup>6-8)</sup> この化合物は後述の通り海洋生態系において AB の前駆体と考えられている。著者らも海産微生物においてこの変換を確認した。<sup>13)</sup> トリメチルアルシンオキシド( $(\text{CH}_3)_3\text{AsO}$  (同じく、トリメチルアミノオキシドに相当) は、ナマズの種類等から検出されている。<sup>6-8)</sup> この化合物は、後述の通り AB の微生物分解産物としても検出される。テトラメチルアルソニウムイオン( $(\text{CH}_3)_4\text{As}^+$  (同じく、テトラミンに相当) は、ハマグリ *Meretrix lusoria* の鰓における主要なヒ素化合物として初めて単離・同定された。<sup>6-8,14)</sup>

なお、著者らが9種のクラゲを調べた結果によると、クラゲには主要なヒ素化合物として AB が存在していたが、その他、9種すべてにおいて、微量のテトラメチルアルソニウムイオンが存在していた。またアルセノコリンもいくつかの種に存在していた。<sup>15,16)</sup> このことから、これらの化合物は、かなり広範な海産動物に存在する可能性もある。

一方、藻類における主要成分は、含リボース化合物のアルセノ糖である。置換基の種類により十種類以上確認されている。<sup>6-8,17)</sup> そのうちの1種では、イソフロリドシド (紅藻類に分布、示性式略) に類似の化合物とジメチル態ヒ素とが結合している。

### 2-2-2 脂溶性ヒ素化合物

脂溶性ヒ素化合物に関する知見は限られており、構造の確認されている化合物としては二種類である。どちらもレシチン (ホスファチジルコリン) のコリン残基がアルセノ糖の種類により、<sup>18)</sup> あるいはアルセノコリンにより置換されている。<sup>19)</sup>

著者らは、ホシザメの12の組織に、少なくとも6種類のヒ素脂質の存在を認めた。そのうち1種は上記のホスファチジルコリン様の構造を持つと考えられるが、他は新規の形態を持つと推測された。<sup>20,21)</sup> これらの6種の化合物

の分布は組織によって異なり、比較生化学的に、また、ヒ素脂質の機能の面からも大変興味を持たれる。

### 3. 海産生物中に蓄積されるヒ素化合物の調理に伴う安全性

上記の通り、海産生物に存在する高濃度のヒ素は、ほとんどの場合無毒か低毒性であり問題ない。ただし、次の2つの場合には、食品衛生的見地から調べる必要がある。すなわち、① 有毒のヒ素化合物が高濃度に含まれている場合と、② 無毒のヒ素化合物が高濃度に含まれ、これが加工や調理に伴って変換される場合である。

① の例として、著者らは無機ヒ素（5価）濃度の高いヒジキについて検討した。すなわち、ヒジキ中毒の認められない理由として、調理前の水戻しに注目した。その結果、市販ヒジキおよび天然ヒジキのどちらにおいてもこの水戻しが葉体からの無機ヒ素除去に非常に有効であった。<sup>22)</sup> この水戻しは 60°C 以上の湯で行うとさらに効果的であり、最高値として乾物当たり 200 mg/kg を超えていたヒ素濃度が 20~30 mg/kg に低下した。

一方、② の例として、著者らは海産動物の筋肉を焦がした場合について検討した。すなわち、魚肉およびエビ筋肉を火で炙って焦がした結果、筋肉中の AB（無毒）はテトラメチルアルソニウムイオン（急性毒性を持つ）に変換された。ただし、普通に焦がした程度ではその変換量は少なく、食品衛生的に問題なかった。<sup>23)</sup> この加熱という調理手段に関しては、AB の分解温度以下なら問題ないと考えた。事実、ハンペンに加工されたサメ筋肉<sup>24)</sup> あるいは魚肉由来の濃縮エキス<sup>25)</sup> には、AB のみが検出された。

しかし、②の例として、加藤らは魚醤油において、アルセノベタインからジメチルアルシン酸の誘導されること、したがって、日常的に魚醤油を摂取している人の健康危害についての検討が望まれると報告している。<sup>26)</sup> すなわち、加工法によっては、今後も、問題となるようなヒ素化合物の誘導が見い出されていくと推察される。

### 4. 海洋生態系におけるヒ素の変換

海洋生態系は、海洋を物質循環の面から捉えたものであり、主として生産者および消費者から成る食物連鎖に、さらに分解者と非生物的環境とが加わり極めて複雑な系を構成している。

#### 4-1. 無機ヒ素から AB に至る変換

海洋生態系において、ヒ素の代謝変換における出発物質は上記の通り海水中の微量の無機ヒ素である。無機ヒ素は3価か5価で存在しうるが、海水中では熱力学的にほとんどすべて5価として存在すると予想される。しかし、実際には3価の無機ヒ素が一定の割合で存在する。この3価の無機ヒ素の存在比率は、有光層（光の届く層）において高いことから、5価から3価への還元にはプランクトン等が関与していると推測されている。<sup>1)</sup>

これらの無機ヒ素は、第一段階として、海藻や植物プランクトンなどの藻類に取込まれ、5価の場合には3価に還元後、有機化されてアルセノ糖に変換される。このアルセノ糖が、藻類の死後、環境中でアルセノコリンに変換され、最終的にABとして海産動物に蓄積すると考えられている。<sup>6-8)</sup>

#### 4-2. 微生物によるアルセノベタインの生成

著者らは、海洋性生態系におけるAB合成への微生物の寄与を検討した。すなわち、有機物としてポリペプトンおよび酵母エキスを加えた海水を20℃でインキュベートした結果、培養8日目にはABとジメチルアルシン酸が主要なヒ素化合物として誘導された（未発表）。このことから、食物連鎖を経ることなく、微生物を介して海産動物にABが移行する可能性もあった。

#### 4-3. 海産微生物によるヒ素化合物の分解

著者らは、AB等の有機ヒ素化合物の運命を明らかにするため、まず海洋のいろいろな微生物源を用いて *in vitro* での微生物分解実験を行った。紙面の都合で、ABについての実験結果のみについて述べる。結果として、どの微生物源とも例外なくABを分解した。<sup>27-30)</sup> 最も強い活性を示した微生物源は底泥であり、数日の内に5価の無機ヒ素まで完全分解した。<sup>27, 28)</sup> しかし、底泥から単離された「AB分解細菌」はABを5価の無機ヒ素まで分解できず、一部（20%程度）をジメチルアルシン酸に誘導したのみであった。<sup>31)</sup> したがって、AB分解においては微生物相が重要な因子であり、ABから5価の無機ヒ素への完全分解は、単一の種ではなく複数の種により達成されると考えられる。

これらの *in vitro* 実験で明かとなった分解パターンが自然環境下に適用できるかどうか調べるため、ホシザメ等（ヒ素のほとんどをABとして蓄積）を水大校前の砂浜に埋めて腐敗させた。その結果、筋肉や肝臓に、*in vitro* 実験におけると同様のヒ素化合物、すなわちトリメチルアルシン酸オキシド、ジメチルアルシン酸および5価の無機ヒ素が検出され、自然界においても動物に蓄

積されていた AB の少なくとも一部は 5 価の無機ヒ素に回帰することが示された。<sup>32)</sup>

#### 4-4. 海洋生態系におけるヒ素サイクル

海洋生態系における食物連鎖網を経ての AB 合成と分解を合わせると一つのサイクルとなる (図 1 の中央部)。すなわち、海水中の 5 価を主体とする無機ヒ素は食物連鎖網を通じて順次生化学的変換を受け、AB として海産動物に蓄積された後、段階的に微生物分解を受けて元の無機ヒ素に回帰する。一方、AB 合成の別ルートとして、上述の微生物による場合も考えられた。すなわち、海水中の無機ヒ素から合成した AB を体内に含む微生物が、海産動物に餌とともに取り込まれて海産動物中に蓄積されるルートである。

### 5. 地質学的なヒ素循環

海底の底泥等に除去された物質あるいは元素もそのまま循環をつづける。すなわち、海底に沈降・堆積した物質は、続生作用 (化学的、物理的変化を通しての固化) により、堆積岩の一部となる。こうして、岩石圏 (大陸地殻) から水圏に移動した物質は再び岩石圏 (海洋地殻) へと移動する。この堆積岩の一部は隆起や火山活動等により地上に回帰し、そこに含まれる元素は風化作用を通して再び海へ運び去られる。38 億年前の堆積岩が存在することから、この大循環はそれ以前に始まっている。

ここで、地上に回帰した堆積岩に含まれる化石あるいは堆積岩そのものには、AB 等、海洋生態系によって誘導されたヒ素化合物の残存している可能性がある。著者らは、種々の化石や堆積岩中のヒ素化合物を抽出し、その形態を調べた。その結果、AB 等が微量ながら 1 億年以上にわたって化石中に保存されていた (未発表)。これらの有機ヒ素化合物は風化作用に伴い、河川あるいは大気経由で再び海洋に回帰し、海洋生態系におけるヒ素の循環系に組み込まれると予測される。

おわりに

本研究で得られた結果等を作業仮説として図 1 にまとめた。海洋生態系におけるヒ素サイクルに陸圏から供給されるヒ素化合物は、火成岩等から新たに供給される無機ヒ素だけではない。太古の時代から海産動植物の作り出してきた有機ヒ素化合物およびその分解産物も含まれる。このことは、ヒ素化合物以外

の有機化合物にも当然予測される。たとえば、アルセノベタインの As と N との置き換わったグリシンベタインの海産動物における存在量は、アルセノベタインの比ではない。それらも地質学的循環を通して、現在の陸圏に普遍的に存在していると示唆された。

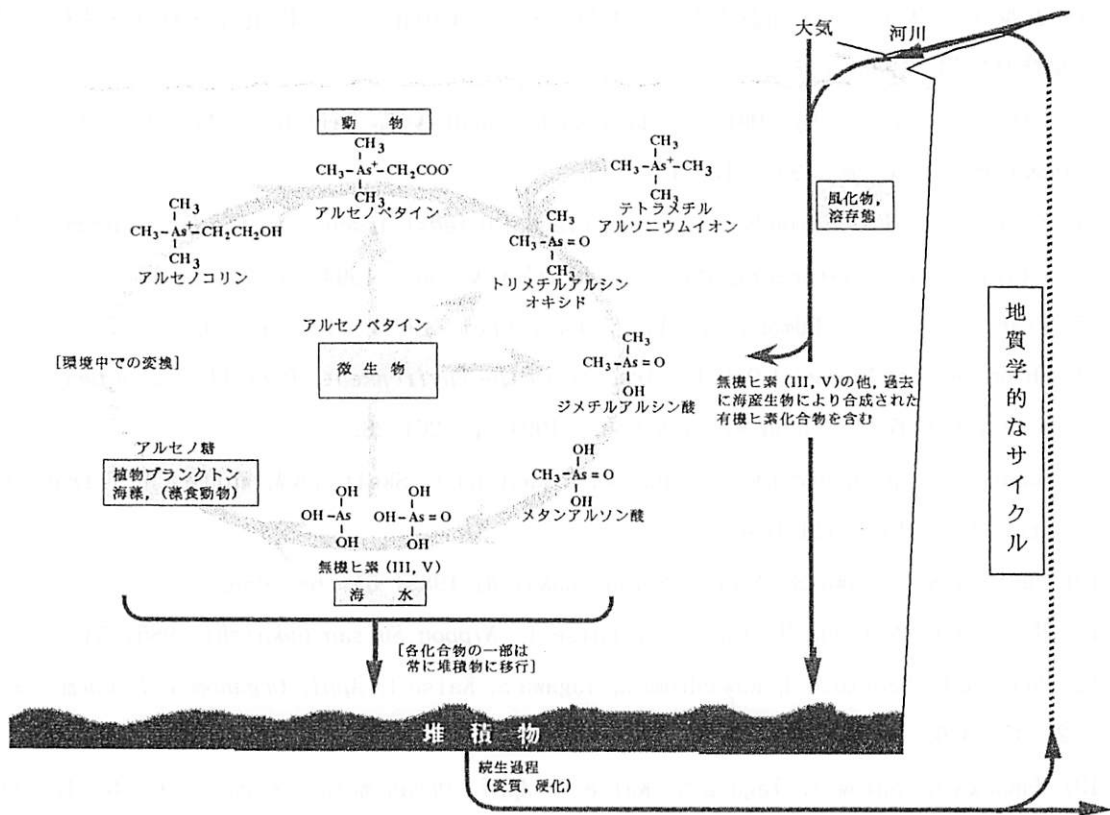


図 1 海洋生態系における仮説としてのヒ素循環系

一方、循環のスケールとしては小さいが、海産動植物を食品として我々が摂取したとき、そこに含まれる有機あるいは無機のヒ素化合物は我々の体内を循環する。今後は、上記の研究を発展させるのみでなく、この体内循環に伴うヒ素の機能的な側面についても研究を行って行きたい。

### 謝辞

本研究により、平成15年度日本水産学会賞進歩賞を受賞いたしました。この研究を開始、遂行するにあたり、懇切なご助言とご指導を賜りました水産大学校田川昭治名誉教授、また、共同研究を通じてご助言とご指導を賜りました東京薬科大学貝瀬利一教授、さらには、塩見一雄会長（東京海洋大学教授）をはじめ、お世話になりました日本ヒ素研究会の方々にも心より感謝申し上げます。



## 参考文献

- 1) Maher W, Batler E. *Appl. Organometal. Chem.* 1988; 2: 191-214.
- 2) 松尾禎士監修：“地球化学”，講談社サイエンティフィク，1991，p.240-241.
- 3) 西村雅吉：“環境化学（改訂版）”，裳華房、1998，p.71-97.
- 4) 石西伸・久米明・稲益建夫・山本昭代・平田美由紀：“ヒ素-化学・代謝・毒性”，恒星社厚生閣，1985，p.5-26.
- 5) Kaise T, Ochi T, Oya-Ohta Y, Hanaoka K, Sakurai T, Saitoh T, Matsubara C. *Appl. Organometal. Chem.* 1998; 12: 137-143.
- 6) Francesconi K A, Edmonds J S. In: Nriagu J O (eds) *Arsenic in the Environment, Part I: Cycling and characterization*. John Wiley & Sons, 1994, p. 221-261.
- 7) Francesconi K A, Edmonds J. *Adv. Inorg. Chem.* 1997; 44: 147-189.
- 8) Shiomi K. In: Nriagu J O (eds) *Arsenic in the Environment, Part II: Human Health and Ecosystem Effects*. John Wiley & Sons, 1994, p. 261-282.
- 9) Edmonds J S, Francesconi K A, Cannon J R, Raston C L, Skelton B W, White A H. *Tetrahedron Lett.* 1977; 18: 1543-1546.
- 10) Hanaoka K, Tagawa S. *Nippon Suisan Gakaishi* 1985; 51: 681-685.
- 11) Hanaoka K, Matsuda H, Tagawa S, Kaise T. *Nippon Suisan Gakaishi* 1985; 51: 1203.
- 12) Hanaoka K, Yamamoto H, Kawashima K, Tagawa S, Kaise T. *Appl. Organometal. Chem.* 1988; 2: 371-376.
- 13) Hanaoka K, Satow T, Tagawa S, Kaise T. *Appl. Organometal. Chem.* 1992; 6: 375-381.
- 14) Shiomi K, Kakehashi Y, Yamanaka H, Kikuchi T. *Appl. Organometal. Chem.* 1987; 1: 177-183.
- 15) Hanaoka K, Goessler W, Kaise T, Ohno H, Nakataini Y, Ueno S, Kuehnelt D, Schlagenhaufen C, Irgolic K J. *Appl. Organomet. Chem.* 2000; 13: 95-99.
- 16) Hanaoka K, Ohno H, Wada N, Ueno S, Goessler W, Kuehnelt D, Schlagenhaufen C, Kaise T, Irgolic K J. *Chemosphere*, 44, 743-749.
- 17) Edmonds J S, Francesconi K. A. *Nature* 1981; 289: 602-604.
- 18) Morita M, Shibata Y. *Chemosphere* 1988; 17: 1147-1152.
- 19) Edmonds J S, Shibata Y, Francesconi K A, Yoshinaga J, Morita M. *Sci. Total Environ.* 1992; 122: 321-335.
- 20) Hanaoka K, Goessler W, Yoshida K, Fujitaka Y, Kaise T, Irgolic K J. *Appl. Organometal. Chem.* 1999; 13: 765-770.
- 21) Hanaoka K, Tanaka Y, Nagata Y, Yoshida K, Kaise T. *Appl. Organomet. Chem.* 2001; 15: 299-305.

- 22) Hanaoka K, Yoshida K, Tamano M, Kuroiwa T, Kaise T, Maeda S. *Appl. Organometal. Chem.* 2001; 15: 561-565.
- 23) Hanaoka K, Goessler W, Ohno H, Irgolic K J, Kaise T. *Appl. Organometal. Chem.* 2001; 15: 61-66.
- 24) Yoshida K, Hanaoka K, Kaise T, Harada K. *Fish. Sci.* 1998; 64: 499-500.
- 25) 田川昭治, 松浦厚敏, 花岡研一, 貝瀬利一. *日水誌* 1988; 54: 113-116.
- 26) Kato A, Nagashima Y, Shiomi K. *Fish. Sci.* 2004; 70: 695-702.
- 27) Hanaoka K, Tagawa S, Kaise T. *Appl. Organomet. Chem.* 1992; 5: 139-146.
- 28) Hanaoka K, Tagawa S, Kaise T. In: Pandali S G (eds) *Trends in Comparative Biochemistry & Physiology, Research Trends*, 1993, p. 319-334.
- 29) Hanaoka K, Kaise T, Kai N, Kawasaki Y, Miyasita H, Kakimoto K, Tagawa S. *Appl. Organometal. Chem.* 1997; 11: 265-271.
- 30) Kaise T, Sakurai T, Saitoh T, Matsubara C, Oikawa N T, Hanaoka K. *Chemosphere* 1998; 37: 443-449.
- 31) Hanaoka K, Tagawa S, Kaise T. *Appl. Organometal. Chem.* 1991; 5: 435-438.
- 32) Hanaoka K, Kogure T, Miura Y, Tagawa S, Kaise T. *Chemosphere*, 1993; 27: 2163-2167.

## ヒ素の処理について

独立行政法人 産業技術総合研究所 山岡 到保

常日頃、ヒ素に関する話題は第二次世界大戦の負の遺産として破棄された化学兵器による土壌汚染、火力発電所の廃棄物（石炭灰）、クロム—銅—ヒ素で処理された CCA 建築廃材、人為的でない汚染として温泉水やアジアの地下水汚染などとして登場する。良薬としては、梅毒の治療薬のサルバルサンに始まり、最近では急性白血病に亜ヒ酸が有効であることが知られている。ハイテク産業界では Ga-As 半導体、合金、信号炎の製造原料である。我が国のヒ素対策は、約十年前に、ヒ素の毒性及び発ガン性が見直しされ、環境基準や排水基準をはじめ、各種の基準が強化されている。水質汚濁防止に係わる排水基準（最終改正平成 6 年 1 月 10 日環境庁公示）では[ヒ素及びその化合物]の排水基準は 0.1mg/l 以下と定められている。また、人の健康の保護に関する環境基準（最終改正平成 7 年環境庁公示）及び水道水の水質基準などは[ヒ素]の基準値を

0.01mg/l 以下と定められている。

しかしながら、ヒ素の毒性は、その化学形により大きく異なる。海藻のヒジキなどは数十 mg/kg のヒ素を含有しているが大きな被害がでたという話はない。海藻などは、強い毒性を有している 3 価のヒ素は容易に代謝し、メチル化され毒性の低い有機ヒ素化合物へと解毒機構を働かせる。人間に無機ヒ素を投与すると尿中にジメチルヒ素化合物が排泄されることが確認され、無機ヒ素が体内でメチル化されることが認められている。総ヒ素量だけでヒ素の毒性や中毒を判断することは危険である。ヒ素の化学形態別分析は不可欠である。LC-ICP-MS 分析計が開発されて以来、多くの分析法を用いて有機ヒ素化合物（メチルヒ素、アルセノ糖やアルセノベタイン）が種々の動植物中から検出されている。

ヒ素汚染には、土壌汚染と水汚染がある。土壌中のヒ素は土壌と強く結合しており、ヒ素を分離するのが難しい。そこでカラムにヒ素汚染土壌を詰めて 3.1%リン酸水溶液を流すことにより、ヒ素を溶離させるとヒ素の除去が 95% できることが分かってきた。また簡易な方法として酸化マグネシウムで汚染土壌まるごと固化することも考えられている。また生物濃縮などのヒ素代謝を強化することで浄化するバイオレメデーションも検討されている。その中でフォトレメデーションによるヒ素の除去は、植物の根にヒ素が多く蓄積することを応用したものである。沼沢植物の根は酸化能を有しているためにヒ素蓄積能が良いといわれている。原理としては根が酸素を外部に放出して、周囲の  $Fe^{+2}$  を酸化し、難溶性の鉄に変え、鉄の侵入を防いでいるため、その際にヒ素も鉄と共に酸化共沈することにより根に蓄積し、茎、葉への蓄積を少なくしている。植物中のヒ素濃度は土壌中のヒ素含有量に関係なく根>葉>茎>実の順になっているのは、このようなことによる。形態としては無機ヒ素として存在し、根のヒ素含有量は根の末端に共生している微生物も含まれていると考えられる。

水域や水中のヒ素は 3 価の亜ヒ素 ( $As_2O_3$ )、もしくは 5 価のヒ素 ( $H_3AsO_4$ ) として存在している。これらの水中ヒ素の除去は、日本国内で最も多く採用されている凝集、吸着によるもので、鉄やアルミニウムを添加してヒ素と抱きかかえさせて共沈させる方法である。例えば、①ポリ塩化アルミニウム (PAC) による凝集、沈殿、ろ過、②活性アルミナによる吸着、硫酸第一鉄と PAC との混合製品（ポリ硫酸鉄）がある。有機態ヒ素ジメチルアルシン酸 (DMAA) において同様の効果が得られている。これらの既存技術でも稼働率を 60%~70%にするなど、処理効率を落とせば浄水のヒ素濃度を 0.001mg/l 以下にできるが、沈殿に大きな槽が必要でヒ素を含んだ汚泥を大量に発生させるなどの問題がある。次に、亜ヒ素は溶解性が高く凝集・沈殿しにくい、塩素注入に

よって酸化すると第2鉄にヒ素を吸着させて凝集・沈殿するため、下水処理場の沈殿池の初沈汚泥、余剰汚泥の含むヒ素は大部分が3価のヒ素であるが曝気処理により5価のヒ素に変化させて除去されている。

次に、地下水中のヒ素は堆積物中に存在する有機物質の分解等による還元的環境下において亜ヒ素として存在する。硫酸イオンが共存するところでは、嫌気性菌の作用により $\text{SO}_3^-$ イオンが $\text{H}_2\text{S}$ ガスに変換される。そのガスは水中および土砂中に存在する鉄分と反応し、鉄の硫化物である黄鉄鉱、白鉄鉱などの生成が行われる。それらの生成物とヒ素が反応して硫化ヒ素として不溶態化（硫化鉄鉱物への吸着）する。この原理を利用して処理する方法が考案されている。

含水酸化セリウム系吸着剤は、リンイオンなどヒ素以外のイオンも吸着するが、ヒ素を選択的に物理吸着する能力は、活性アルミナ法とは比較にならない。また、はるかに大きなヒ素吸着容量をもつこと、ヒ素が高濃度でも処理能力が高く、活性アルミナではpH調整が必要だが、中性付近が良く、強アルカリ性にすると脱着（再生）ができる。他の処理法に比較すると機械的装置が少なく、自動化がし易い、洗浄水や汚泥が少なく、ヒ素濃度を0.01mg/lまで処理できる特徴を有している。この方法は井戸水やガリウム-ヒ素化合物半導体の製造工程における、ガリウム-ヒ素ウェハーを加工する際にでる大量のヒ素排水の処理に応用がされている。これ以外の吸着剤としては、原料価格の安いランタンを用いた吸着剤が、高いヒ素吸着能力を有することが知られている。

バイオマス廃棄物を利用したヒ素除去法として、ペクチン酸を多く含むミカンジュースカスに第2鉄イオンを吸着担持したカルシウム型やコンブやアオサにエピクロロヒドリンを加えて架橋処理した吸着剤が開発されている。これらの吸着剤は、ヒ酸で微酸性側、亜ヒ酸で弱塩基性側において効率よく吸着される。

最後に、第11回ヒ素シンポジウム（札幌）の発表を盛り込みながら汚染濃度が低い地域でのヒ素の除去は難しい問題点を多く有しているが、ヒ素処理について雑感を述べた。

## 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）

- Q. 1 ヒジキについて、英国が発表した内容はどのようなものですか。  
A. 1 英国食品規格庁（Food Standards Agency、FSA）は、7月28日

にヒジキを食べないように英国民に対して勧告を出しました。その理由は、FSAの調査で、ヒジキに発ガンリスクの指摘されている無機ヒ素が多く含有しているとの結果が得られたためとしています。

Q. 2 ヒジキを食べることで、健康上のリスク（危険性）は高まりますか。

A. 2 平成14年度の国民栄養調査によれば、日本人の一日あたりの海藻摂取量は、14.6gですが、これは、海苔や昆布といった他の海藻類を含んだ量です。海藻類の国内生産量、輸入量及び輸出量から、海藻類のうちのヒジキの占める割合を試算したところ、6.1%であり、摂取量の割合もこれと大きな差はないと推定すれば、ヒジキの一日あたりの摂取量は約0.9gとなります。

一方、WHOが1988年に定めた無機ヒ素のPTWI（暫定的耐容週間摂取量）は15 $\mu$ g/kg体重/週であり、体重50kgの人の場合、107 $\mu$ g/人/日（750 $\mu$ g/人/週）に相当します。FSAが調査した乾燥品を水戻ししたヒジキ中の無機ヒ素濃度は最大で22.7mg/kgでしたが、仮にこのヒジキを摂食するとしても、毎日4.7g（一週間当たり33g）以上を継続的に摂取しない限り、ヒ素のPTWIを超えることはありません。

海藻中に含まれるヒ素によるヒ素中毒の健康被害が起きたとの報告はありません。

また、ヒジキは食物繊維を豊富に含み、必須ミネラルも含んでいます。

以上から、ヒジキを極端に多く摂取するのではなく、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と思われれます。

Q. 3 ヒジキ以外にヒ素を含む食品はありますか。

A. 3 ヒ素は自然界に存在するため、他の海藻中にも含まれていますが、ヒジキとは異なり、毒性の低い有機ヒ素として存在しているとされています。

Q. 4 ヒジキ中ヒ素の国際的な基準はありますか。

A. 4 現在、ヒジキ中ヒ素に関する国際的な基準は設定されていません。

Q. 5 今後、厚生労働省ではどのような対応をとりますか。

A. 5 食品安全委員会、農林水産省など関係府省と連携し、国際的な状況も踏まえた上で、必要な対応をとっていきたいと考えております。

## 平成15年度日本ヒ素研究会総会の報告

平成15年10月14日（火）北海道大学学術交流会館において、平成15年度日本ヒ素研究会総会が開かれ、以下の第1号議案～第5号議案が審議され、すべて原案通り可決された。

### 第1号議案：平成14年度および15年度事業報告について

#### 1. 会員数

平成14年度

個人会員 95名（うち名誉会員7名を含む）、団体会員 2社

平成15年度（平成15年10月8日現在）

個人会員 97名（うち名誉会員7名を含む）、団体会員 2社

#### 2. 機関誌「Arsenic Letter」および名簿の発行

第7号を平成14年7月に、第8号を平成15年8月に刊行し、それぞれに会員名簿を添付した。

### 第2号議案：平成14年度および15年度会計報告について

#### 1. 平成14年度決算

収入（単位：円）		支出（単位：円）	
平成13年度からの繰越金	295,501	事業費（Arsenic Letter 発行）	11,313
平成14年度会費（個人：3,000x77）	231,000	人件費（学生アルバイト）	30,000
平成14年度会費（団体：20,000x2）	40,000	平成15年度への繰越金	525,219
利息	31		
合計	566,532	合計	566,532

#### 2. 平成15年度決算（平成15年10月8日現在）

収入（単位：円）		支出（単位：円）	
平成14年度からの繰越金	525,219	事業費（Arsenic Letter 発行）	15,180
平成15年度会費（個人：3,000x80）	240,000	人件費（学生アルバイト）	30,000
平成15年度会費（団体：20,000x2）	40,000	通信費	2,880
利息	5	消耗品費	1,018
		第11回シンポジウム補助	400,000
		予備費	356,146
合計	805,224	合計	805,224

#### 3. 平成15年度決算の確定等に関する権限の委任

平成 15 年度決算は平成 15 年 10 月 8 日現在であるので、最終決算のとりまとめを理事会に委任する。

第 3 号議案：平成 16 年度および 17 年度事業計画について

1. 機関誌「Arsenic Letter」および名簿の発行

第 9 号を平成 16 年 8 月に、第 10 号を平成 17 年 8 月に発行し、それぞれに会員名簿を添付する。

2. 第 12 回ヒ素シンポジウムの開催

第 12 回ヒ素シンポジウムは平成 17 年 11 月に盛岡で開催する。シンポジウム実行委員長は千葉啓子先生（岩手県立大学盛岡短期大学部）があたる。

第 4 号議案：平成 16 年度および 17 年度収支予算案について

1. 平成 16 年度予算案

収入（単位：円）		支出（単位：円）	
平成 15 年度からの繰越金	356,146	事業費（Arsenic Letter 発行）	30,000
平成 16 年度会費（個人：3,000x80）	240,000	人件費（学生アルバイト）	40,000
平成 16 年度会費（団体：20,000x2）	40,000	通信費	5,000
利息	30	消耗品費	5,000
		予備費	556,176
合計	636,176	合計	636,176

2. 平成 17 年度予算案

収入（単位：円）		支出（単位：円）	
平成 16 年度からの繰越金	556,176	事業費（Arsenic Letter 発行）	30,000
平成 17 年度会費（個人：3,000x80）	240,000	人件費（学生アルバイト）	40,000
平成 17 年度会費（団体：20,000x2）	40,000	通信費	5,000
利息	30	消耗品費	5,000
		第 11 回シンポジウム補助	400,000
		予備費	346,206
合計	836,206	合計	836,206

5号議案：平成16年度および17年度役員承認について

- 会 長 塩見一雄（東京海洋大学海洋科学部教授）
- 副 会 長 圓藤吟史（大阪市立大学医学部教授）  
貝瀬利一（東京薬科大学生命科学部教授）  
松任茂樹（東海大学短期大学部教授）
- 願 問 石黒三郎（元古河機械金属株式会社顧問）  
戸田昭三（東京大学名誉教授、東京応化工業株式会社副社長）
- 理 事 大木 章（鹿児島大学工学部教授）  
小長谷保平（古河機械金属株式会社）  
島田允堯（九州大学理学部教授）  
神 和夫（北海道立衛生研究所）  
千葉啓子（岩手県立大学盛岡短期大学部助教授）  
花岡研一（独立行政法人・水産大学校教授）  
久永 明（福岡県立大学人間社会学部教授）  
眞柄泰基（北海道大学大学院工学研究科教授）  
槇田裕之（九州大学医学部助教授）  
山内 博（聖マリアンナ医科大学助教授）  
山岡到保（産業技術総合研究所・グループ長）  
山中健三（日本大学薬学部助教授）  
鰐淵英機（大阪市立大学医学部助教授）
- 監 事 高橋 章（東海大学短期大学部教授）
- 名誉会員 Peter J. Craig (De Monfort University)  
John S. Edmonds（独立行政法人・国立環境研究所）  
井上尚英（九州大学名誉教授、浅木病院パーキンソン病療育センター長）  
岡田昌二（静岡県立大学名誉教授）  
田川昭治（水産大学校名誉教授）  
戸田昭三（東京大学名誉教授、東京応化工業株式会社副社長）  
前田 滋（鹿児島工業高等専門学校長）  
山村行夫（聖マリアンナ医科大学名誉教授）



## 日本ヒ素研究会規約

### 総則

- 第1条 この研究会を日本ヒ素研究会 (Japanese Arsenic Scientist's Society; 略 JASS) と称する。
- 第2条 事務局を日本ヒ素研究会会長の研究室におく。

### 目的および事業

- 第3条 この研究会はヒ素およびヒ素と関連した元素に関する研究の交流・提携および促進をはかり、学術・文化の発展に寄与することを目的とする。
- 第4条 前条の目的を達成するため次の事業を行う。
1. 学術講演会および研究集会 (ヒ素シンポジウム) の開催
  2. 研究情報誌の発行
  3. その他、目的達成のために必要な事業

### 会員

- 第5条 この研究会の目的に賛同する個人および団体をもって会員とする。
- 第6条 会員はこの研究会が行う事業を享受することができる。
- 第7条 会員は会費を納入しなければならない。会費の金額は、別に定める。
- 第8条 会員になろうとする者は、入会申し込み書を本会事務局に提出し理事の許可を受けなければならない。
- 第9条 本会を退会しようとする時は、事務局に退会届を提出する。
- 第10条 名誉会員は本研究会の発展に、特に功績のあった者および理事が特に承認した者とする。名誉会員は、会費を免除される。

### 役員

- 第11条 この研究会に会長1名・副会長3名および顧問、理事若干名と監事をおく。
- 第12条 会長は本会を総括し、副会長は会長を補佐する。会長は理事会を召集し、理事は理事会の決議にもとづき本会の事業を推進する。
- 第13条 顧問は前会長・副会長の中から理事会において選出される。本研究会は顧問に、本会の事業推進についての助言・指導を仰ぐ。
- 第14条 役員任期は2年とし、総会の合意により選出される。但し、留任は妨げない。

### 総会

- 第15条 総会は、少なくとも2年に1回開催されるヒ素シンポジウム時に開催し、事業報告、事業計画、規約の改定等の重要事項を審議・決定する。

### 会計

- 第16条 本会の経費は、会費、寄付金、その他の収入によってまかなわれる。
- 第17条 会長は収支決算書を作成し、監事による監査を受け、総会の承認を受けなければならない。
- 第18条 本会の会計年度は、1月1日に始まり12月31日をもって終わりとする。

### 会費

- 第19条 会費は、個人年会費を3,000円とし、団体年会費を20,000円とする。

### 付則

- 本規則は、昭和60年11月23日から施行。
- 本規則は、昭和61年4月5日一部改定。
- 本規則は、平成7年11月24日改定。平成8年1月1日から施行。

## 第12回ヒ素シンポジウム開催のお知らせ

第12回ヒ素シンポジウムは、下記の要領で平成17年11月5～6日に岩手県立大学で開催されます。東北地方での開催は初めてで、実行委員長の千葉啓子先生を中心として着々と準備が進められています。1年先ではありますが、会員各位におかれましては今からご予約をお立ての上、大勢が参加されますことを期待しております。

### 第12回ヒ素シンポジウム

実行委員長：千葉啓子（岩手県立大学盛岡短期大学部）

開催日：平成17年11月5日（土）～6日（日）

会場：岩手県立大学共通講義棟講堂または講義室  
岩手県岩手郡滝沢村滝沢字巣子 152-52

発表形式：口頭発表およびポスター発表

問い合わせ先：

千葉啓子

岩手県立大学盛岡短期大学部

〒020-0193 岩手県岩手郡滝沢村滝沢字巣子 152-52

Tel:019-694-2924

Fax:019-694-2925

E-mail:kchiba@iwate-pu.ac.jp

## 編集後記

日本ヒ素研究会の機関誌「Arsenic Letter」の第9号をお届けいたします。本年も発行が大幅に遅れてしまい、会員の皆様にはご迷惑をお掛けしたことを心からお詫び申し上げます。

今回は、花岡研一先生（独立行政法人水産大学校）に「海洋生態系におけるヒ素化合物の動態に関する研究」、山岡到保先生（独立行政法人産業技術総合研究所）に「ヒ素の処理について」と題して寄稿していただきました。花岡先生はヒ素研究で平成15年度日本水産学会賞進歩賞を受賞されました。日本ヒ素研究会としても先生のこの度の受賞に対して心からお祝い申し上げます。受賞対象業績でもあるこれまでの研究内容が総説の形でまとめられていますので、会員諸子にとっても大いに参考になることと思います。一方、山岡先生には、土壌および水を汚染しているヒ素の処理技術の現状を簡明にまとめていただきました。今後のヒ素処理を考える上でのヒントになると思います。

ところで、ヒ素は毎年のごとく世間の注目を集めている元素だと本当に驚いています。平成15年度は「茨城県神栖町における飲用井戸水のヒ素汚染問題」が大きくマスコミに取り上げられました。この問題が片づかないうちに、今年7月には英国で、ヒジキは無機ヒ素濃度が高いので食用にしないようにという勧告が出されました。この問題に関して厚生労働省から出されたQ&Aを掲載しておきましたので、参考にしてください。なお、ヒジキに無機ヒ素濃度が高いことは、特にわが国のヒ素研究者の間では周知の事実でしたが、残念ながらヒジキのヒ素の安全性に関するデータはないといわざるを得ません。ヒ素研究会のメンバーを中心に、早急に取り組む必要があると思います。

最後に、今回のArsenic Letterの発行に当たっては、研究室の小林綾子さんをはじめとする学生諸君にもお手伝いをいただきました。ここに記して感謝申し上げます。なお、ヒ素研究会やArsenic Letterに関するご意見、ご要望などがあればご遠慮なく事務局までお寄せください。

日本ヒ素研究会事務局

〒108-8477

東京都港区港南4-5-7

東京海洋大学海洋食品科学科

塩見 一雄

TEL: 03-5463-0601、FAX: 03-5463-0669

E-mail: shiomi@s.kaiyodai.ac.jp