

海洋生態系におけるヒ素化合物の動態に関する研究

誌名	日本水産學會誌
ISSN	00215392
著者	花岡, 研一
巻/号	70巻3号
掲載ページ	p. 284-287
発行年月	2004年5月

農林水産省 農林水産技術会議事務局筑波産学連携支援センター
Tsukuba Business-Academia Cooperation Support Center, Agriculture, Forestry and Fisheries Research Council
Secretariat



受賞者総説

海洋生態系におけるヒ素化合物の動態に関する研究

(平成 15 年度日本水産学会賞進歩賞受賞)

花岡 研 一*

(独立行政法人水産大学校研究科)

Studies on arsenic circulation in marine ecosystems

KEN'ICHI HANAOKA*

*Department of Food Science and Technology, National Fisheries University,
Shimonoseki, Yamaguchi 759-65, Japan*

すべての元素は、海洋生態系を循環している。しかし、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、年間、約6万トンが供給される。¹⁾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。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おり、ヒ素の場合、数百万年である。^{2,3)}

海洋生態系に存在する生物は、海洋に滞留中の元素により構成される。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。後述の通り、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とともに、無機ヒ素の持つ高い毒性との関わりから、海産生物に含まれるヒ素の安全性の問題についても述べた。

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。^{2,3)}

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 $10 \text{ mg}/\text{kg}$ (ppm) から $100 \text{ mg}/\text{kg}$ に達することも珍しくない。この濃度は陸上動物のそれに比較して2~3桁高い。森永ヒ素ミルク中毒事件における粉乳中のヒ素濃度が約 $20 \text{ mg}/\text{kg}$ であるから、⁴⁾ その高さが理解できる。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、古米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

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、また同種でも年令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 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。⁵⁾

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、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ち、^{6,7,8)} 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。

生物に存在する有機ヒ素化合物としては、カノコイセエビの仲間（*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)が初めて単離され、同定された。⁹⁾ この化合物は海産動物の主要なヒ素化合物であり、無毒である。⁵⁾ 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。^{10,11,12)}

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。^{6,7,8)} 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。¹³⁾ トリメチルアルシンオキシド ($(\text{CH}_3)_3\text{AsO}$ (同じく、トリメチルアミンオキシドに相当) は、ナマズの一種等から検出されている。^{6,7,8)} 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始めて単離・同定された。^{6,7,8,14)}

なお、著者らが9種のクラゲを調べた結果によると、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。¹⁵⁾ 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10種類以上確認されている。^{6,7,8,16)} 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。

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2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一種により、¹⁷⁾ あるいはアルセノコリンにより置換されている。¹⁸⁾

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。¹⁹⁾ これらの6種の化合物の分布は組織によって異なり、比較生化学的にだけでなくそ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、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結果、この水戻しがヒジキ組織からの無機ヒ素除去に非常に有効であった。²⁰⁾ 一方、②の例として、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。²¹⁾ この加熱に関しては、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²²⁾ あるいは魚肉由来の濃縮エキス²³⁾ には、ABのみが検出された。

4. 海洋生態系におけるヒ素の変換

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はほとんどすべて5価と予想される。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。¹⁾

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、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。^{6,7,8)}

著者らは、海洋生態系における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°C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。

また、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、海洋のいろいろな微生物源を用いて *in vitro* での微生物による分解実験を行った。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。²⁴⁻²⁶⁾ 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。^{24,25)} しかし、低泥から単離された「AB分解細菌」は一部 (20%程度) をジメチルアルシン酸に誘導したのみであった。²⁷⁾ 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、その完全分解は、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）を水産大学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。²⁸⁾

5. 地質学的なヒ素循環

海底の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、物理的变化を通しての固化）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。

6. おわりに

本研究で得られた結果等を作業仮説として図にまとめた (Fig. 1)。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、解動動物由来の他の有機化合物にも当然予測されることであり、それらも地質学的循環を通して、微量ながら現在の陸圏に普遍的に存在していると示唆された。

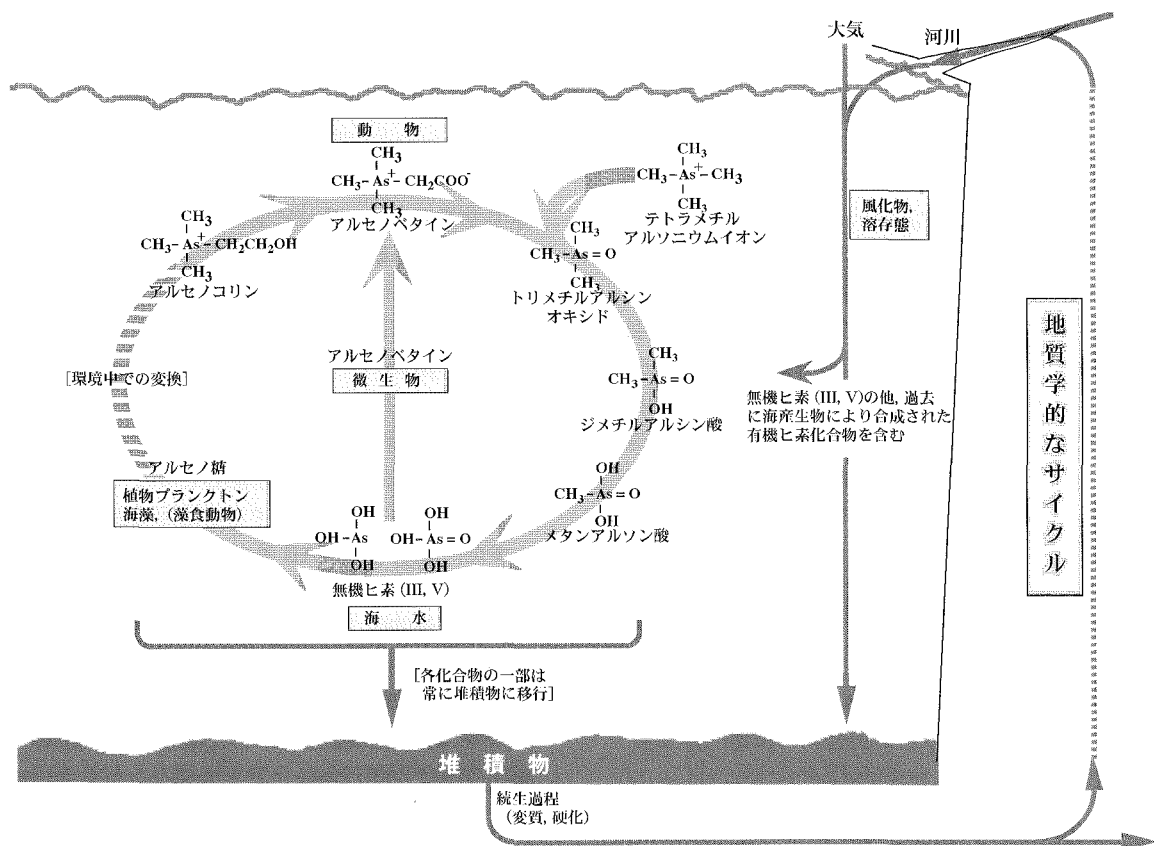


Fig. 1 海洋生態系における、仮説としてのヒ素循環系

謝 辞

本研究を開始、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をはじめ、お世話になりました多くの方々に心より感謝申し上げます。また、ご協力いただいた研究科生および卒論生に感謝いたします。

文 献

- 1) Maher W, Batler E. Arsenic in the marine environment. *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, 240-241.
- 3) 西村雅吉。「環境化学(改訂版)」裳華房, 1998, 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, 5-26.
- 5) Kaise T, Ochi T, Oya-Ohta Y, Hanaoka K, Sakurai T, Saitoh T, Matsubara C. Cytotoxicological aspects of organic arsenic compounds contained in marine products using the mammalian cell culture technique. *Appl. Organometal. Chem.* 1998; **12**: 137-143.
- 6) Francesconi KA, Edmonds JS. In: Nriagu JO (ed) *Arsenic in the Environment, part I: Cycling and characterization*. John Wiley & Sons, 1994; 221-261.
- 7) Francesconi KA, Edmonds JS. Arsenic and marine organisms. *Adv. Inorg. Chem.* 1997; **44**: 147-189.
- 8) Shiomi K. In: Nriagu JO (ed) *Arsenic in the Environment, part II: Human Health and Ecosystem Effects*. John Wiley & Sons, 1994, 261-282.
- 9) Edmonds JS, Francesconi KA, Cannon JR, Raston CL, Skelton BW, White AH. Isolation, crystal structure and synthesis of arsenobetaine, the arsenical constituent of the western rock lobster *Panulirus longepes cygnus* George. *Tetrahedron Lett.* 1977; **18**: 1543-1546.
- 10) Hanaoka K, Tagawa S. Isolation and identification of arsenobetaine as a major water-soluble arsenic compound from muscle of blue pointer *Isurus oxyrinchus* and whitetip shark *Carcharhinus longimanus*. *Nippon Suisan Gakkaishi* 1985; **51**: 681-685.
- 11) Hanaoka K, Matsuda H, Tagawa S, Kaise T. Identification of arsenobetaine in muscle of round nose flounder *Eopsetta grigorjewi*. *Nippon Suisan Gakkaishi* 1985; **51**: 1203.
- 12) Hanaoka K, Yamamoto H, Kawashima K, Tagawa S, Kaise T. Ubiquity of arsenobetaine in marine animals and degradation of arsenobetaine by sedimentary microorganisms. *Appl. Organometal. Chem.* 1988; **2**: 371-376.
- 13) Hanaoka K, Satow T, Tagawa S, Kaise T. Formation of arsenobetaine from arsenocholine by microorganisms occurring in the sediments. *Appl. Organometal. Chem.* 1992; **6**: 375-381.
- 14) Shiomi K, Kakehashi Y, Yamanaka H, Kikuchi T. Identification of arsenobetaine and a tetramethylkarsonium salt in the clam *Meretrix lusoria*. *Appl. Organometal. Chem.* 1987; **1**: 177-183.
- 15) Hanaoka K, Ohno H, Wada N, Ueno S, Goessler W, Kuehnelt D, Schlagenhaufen C, Kaise T, Irgolic KJ. Occurrence of Organo-arsenicals in Jelly fishes and Their Mucus. *Chemosphere* **44**: 743-749.
- 16) Edmonds JS, Francesconi KA. Arseno-sugars from brown kelp (*Ecklonia radiata*) as intermediates in cycling of arsenic in a marine ecosystem. *Nature* 1981; **289**: 602-604.
- 17) Morita M, Shibata Y. Isolation and identification of arseno-lipid from a brown alga, *Undaria pinnatifida* (Wakame). *Chemosphere* 1988; **17**: 1147-1152.
- 18) Edmonds JS, Shibata Y, Francesconi KA, Yoshinaga J, Morita M. Arsenic lipids in the digestive glands of the western rock lobster *Panulirus Cygnus*. *Sci. Total Environ.* 1992; **122**: 321-335.
- 19) Hanaoka K, Tanaka Y, Nagata Y, Yoshida K, Kaise T. Arsenic Residues from Several Arsenolipids Occurring in the Twelve Tissues of the Star-spotted Shark *Musterus manazo*. *Appl. Organomet. Chem.* 2001; **15**: 299-305.
- 20) Hanaoka K, Yoshida K, Tamano M, Kuroiwa T, Kaise T, Maeda S. Arsenic in the prepared edible brown alga, *Hizikia fusiforme*. *Appl. Organometal. Chem.* 2001; **15**: 561-565.
- 21) Hanaoka K, Goessler W, Ohno H, Irgolic KJ, Kaise T. Toxic Arsenical in Roasted Muscles of Marine Animals. *Appl. Organometal. Chem.* 2001; **15**: 61-66.
- 22) Yoshida K, Hanaoka K, Kaise T, Harada K. An Arsenic Compound in Hanpen Prepared from the Ordinary Muscle of Star-spotted Shark *Mustelus manazo*. *Fish. Sci.* **64**: 499-500.
- 23) 田川昭治, 松浦厚敬, 花岡研一, 貝瀬利一. カツオおよびビンナガの濃縮エキス中のアルセノベタインの単離と同定. 日本誌 1988; **54**: 113-116.
- 24) Hanaoka K, Tagawa S, Kaise T. The fate of organoarsenic compounds in marine ecosystems. *Appl. Organomet. Chem.* 1992; **5**: 139-146.
- 25) Hanaoka K, Tagawa S, Kaise T. In: Pandali SG (ed) *Trends in Comparative Biochemistry & Physiology, Research Trends*. 1993; 319-334.
- 26) Hanaoka K, Kaise T, Kai N, Kawasaki Y, Miyasita H, Kakimoto K, Tagawa S. Arsenobetaine-decomposing ability of the marine microorganisms occurring in the particles collected at depths of 1,100 and 3,500 m. *Appl. Organometal. Chem.* 1997; **11**: 265-271.
- 27) Hanaoka K, Tagawa S, Kaise T. Conversion of arsenobetaine to dimethylarsinic acid by arsenobetaine-decomposing bacteria isolated from coastal sediment. *Appl. Organometal. Chem.* 1991; **5**: 435-438.
- 28) Hanaoka K, Kogure T, Miura Y, Tagawa S, Kaise T. Postmortum formation of inorganic arsenic from arsenobetaine in shark under natural conditions. *Chemosphere*. 1993; **27**: 2163-2167.