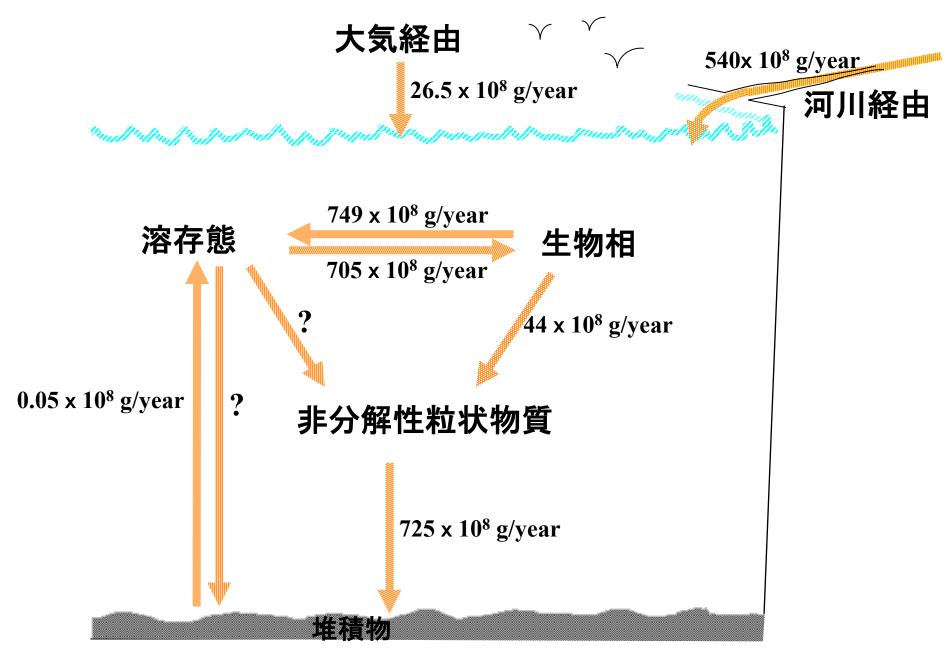
海産物におけるヒ素に関する 知見について

独立行政法人水産大学校 水産学研究科 花岡研一

本日は、次の順番でお話いたします。

- 1. そもそも、海産動植物中のヒ素はどこから来た?
- 2. ヒ素は代表的な毒性元素と言われるが、毒性元素とは何?
- 3. 海産生物に存在するヒ素化合物と他のエキス成分等との比較
- 4. 海産生物に存在するヒ素化合物の運命
- 5. 海産生物にはどのくらいヒ素脂質が含まれているか?

1. そもそも、海産動植物中のヒ素はどこから来た?



海洋環境におけるヒ素の流れ (Maher and Butler, 1988).

540x 10⁸ g/year Riverine

- 海洋におけるヒ素の平均滞留時間

 $= X \times 10^6 (年)$

・ヒ素の平均濃度: 2.3 ppb (ng/ml, μg/L)

Sediments

海洋におけるヒ素の平均滞留時間および平均濃度.

0.05 x

2.	ヒ素は代表的な毒性	生元素と言われるが、	毒性元素とは何?

	_																		
	□L	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
			ı																
1		Н																	He
2		Li	Be											В	C	窒素	O	F	Ne
3		Na	Mg											Al	Si	リン P	S	Cl	Ar
4		K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	ヒ素 As	Se	Br	Kr
5		Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	(Tc)	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In			Те	I	Xe
6		Cs	Ba	$\overline{\mathbf{L}}$	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl		Bi	Po	At	Rn
7		Fr	Ra	A															



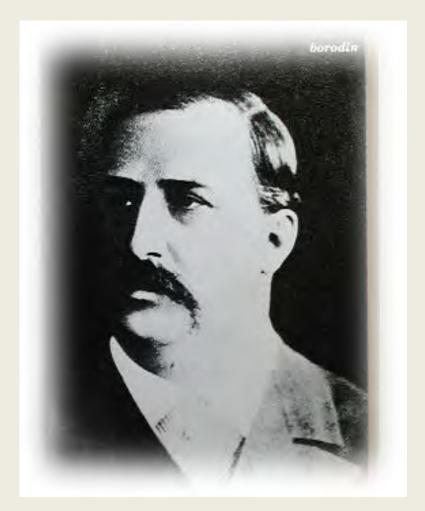
]	L	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Но	Er	Tm	Yb	Lu
	4	Ac	Th	Pa	U	(Np)	(Pu)	(Am)	(Cm)	(Bk)	(Cf)	(Es)	(Fm)	(Md)	(No)	(Lr)

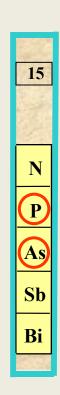
元素の周期表

Periodic table

メンデレーエフ(1834-1907) Dmitri Ivanovich Mendeleev 周期表発表(1869) ボロディン(1833-1887) Aleksandr Porfir'evich Borodin

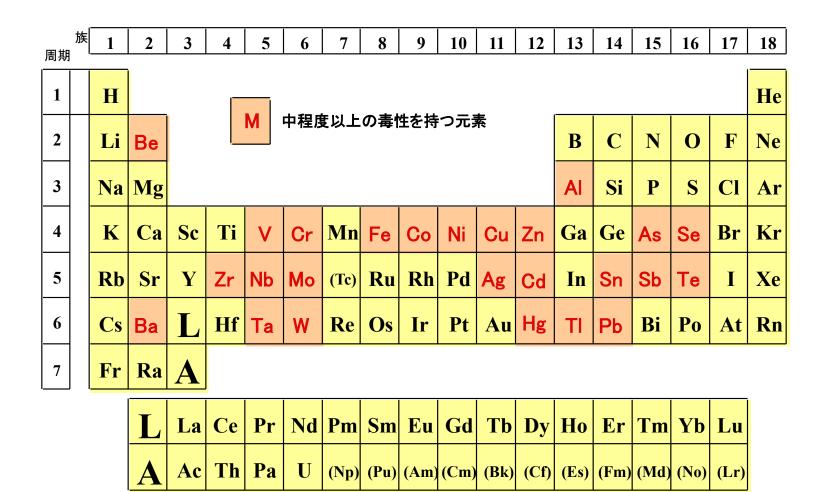
著明な音楽家であったと同時に著明な 化学者でもあった。



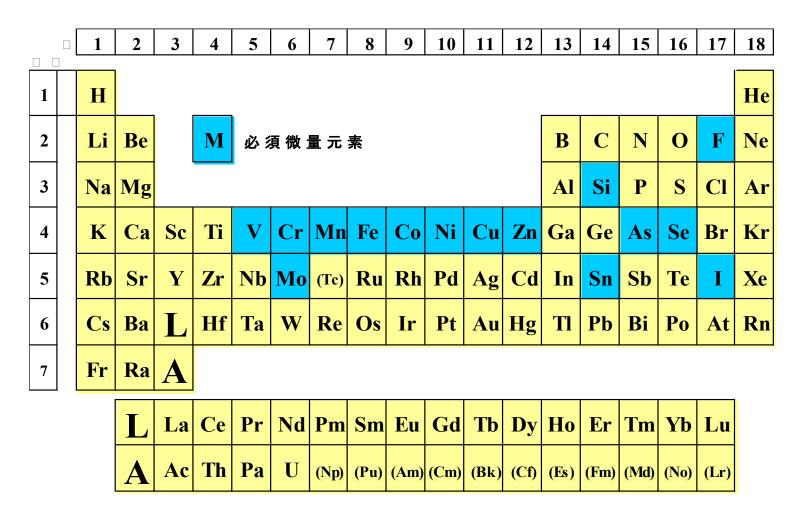


Alexander Porfirevich Borodin (1833-1887)

学位論文のタイトルは、人体に対するヒ素とリン酸の類似作用についてであった.

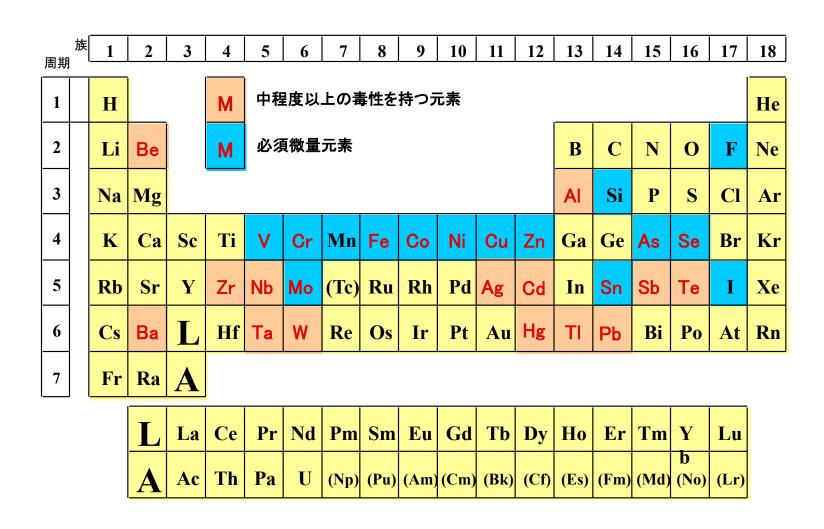


中程度以上の毒性を持つ元素.



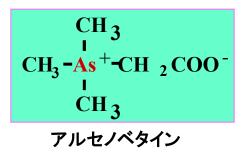
必須微量元素.

人体あるいは実験動物で、必須性を有すると考えられている微量元素.

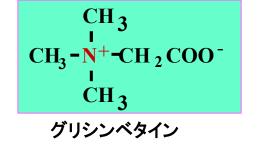


周期表における毒性元素と必須微量元素.

3. 海産生物に存在するヒ素化合物と他のエキス成分等との)比較



魚介類に、普遍的に含まれる無毒の ヒ素化合物



魚介類に、普遍的に多量含まれる含窒素 エキス成分

役割:浸透圧の調節

食品としての味への寄与:アワビやズワイガニのサロウに関わる

の甘味や旨味に関わる

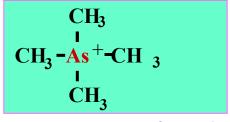
アルセノコリン

魚介類に微量含まれる無毒の ヒ素化合物

コリン

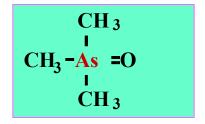
動植物に含まれるビタミン様作用物質 リン脂質や神経伝達物質の材料

海産生物に存在する水溶性ヒ素化合物の例-1.



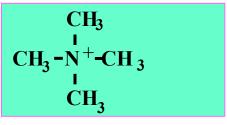
テトラメチルアルソニウムイオン

魚介類に微量に含まれる有機 ヒ素化合物



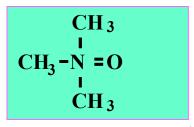
トリメチルアルシンオキシド

魚介類に微量含まれる有機 ヒ素化合物



テトラミン

肉食性巻き貝に含まれる、 食中毒の原因物質



トリメチルアミンオキシド

魚介類を特徴づける成分の一つ

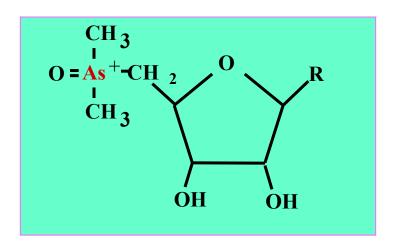
役割:浸透圧の調節

トリメチルアミンの解毒物質

その他:細菌の酵素で誘導されるトリメチルアミン

は魚臭の代表的成分

海産生物に存在する水溶性ヒ素化合物の例-2.



ジメチル態のアルセノ糖

紅藻類(アサクサノリ等)に広く 分布するイソフロリドシドと構造 的に類似する(構造式を省略)

海産生物に存在する水溶性ヒ素化合物の例-3.

脂溶性ヒ素化合物の例

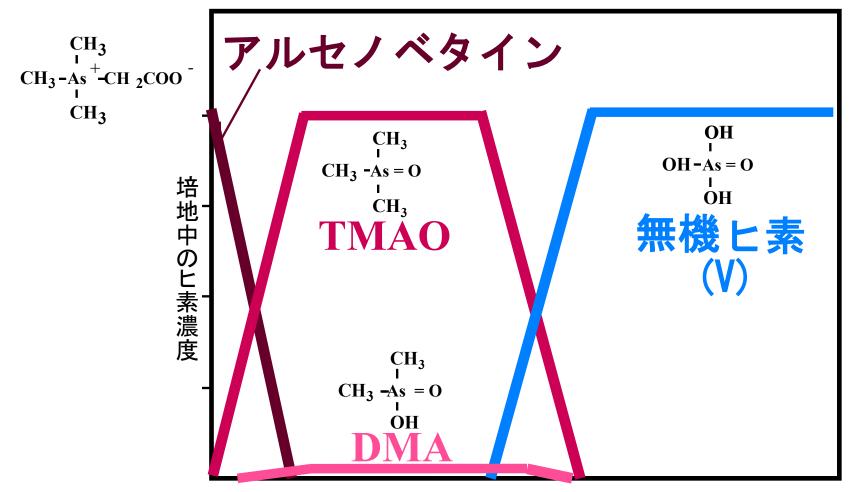
Phosphatidylarsenocholine

ホスファチジルアルセノシュガー Phosphatidylarsenosugar

ヒ素含有炭化水素 Arsenic containing hydrocarbons

海産生物に存在するヒ素脂質(脂溶性ヒ素化合物)の例.

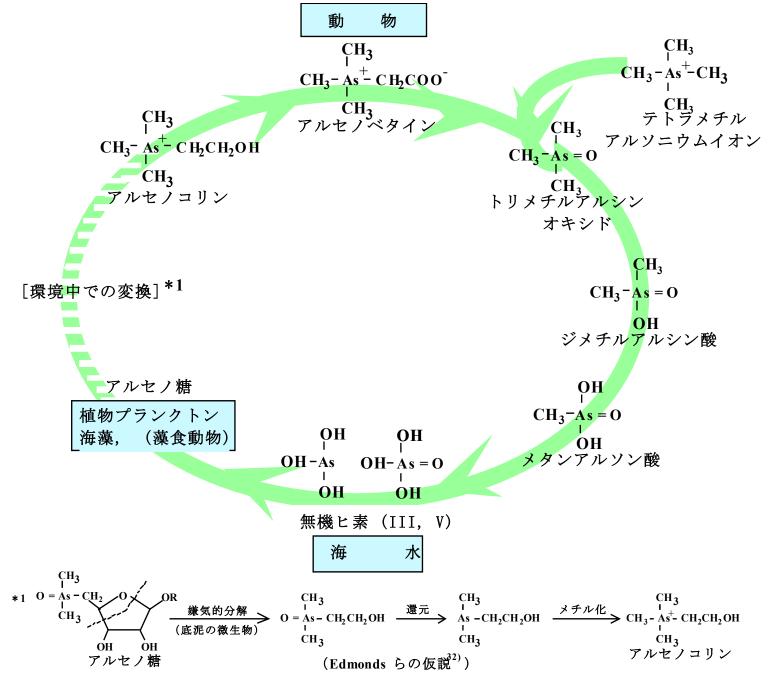
4. 海産生物に存在するヒ素化合物の運命



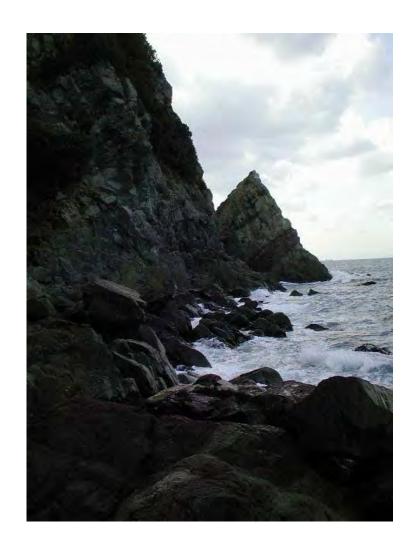
Incubation period

微生物源の分解活性が高い場合における典型的な好気的アルセノベタイン 分解パターン.

嫌気的条件下では、異なる分解パターンを示す(図を省略). また、単離されたアルセノベタイン分解細菌は、アルセノベタインをジメチルアルシン酸までしか分解できない。



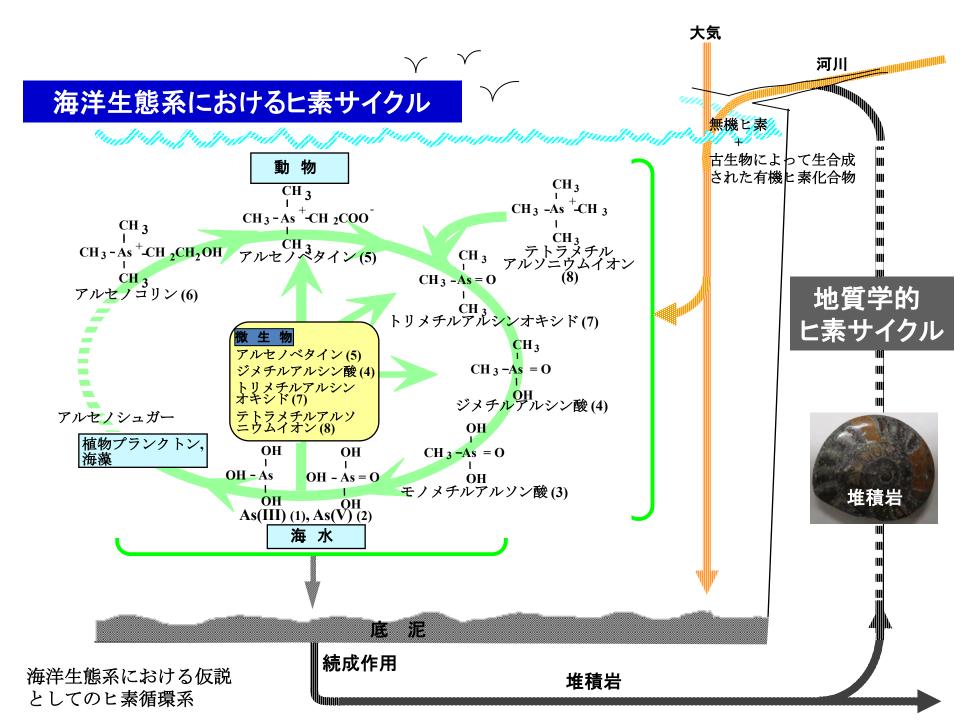
海洋生態系における仮説的ヒ素サイクル.





水産大学校裏の海岸.

海産生物の造りだした有機ヒ素化合物は、海洋生態系の中だけにあるのではなく、化石や堆積岩中に数百万年から数千万年の歳月を超えて存在する.

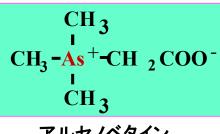


ヒ素の循環に関わる主な結論

海洋生態系には、無機ヒ素の有機化に始まり、アルセノベタイ ンの合成を経て、元の無機ヒ素に回帰するヒ素の循環系が存 在する。

地上は、太古の時代に海産動物によって 作り出されたアルセノベタインによって覆 われている。

このことは、同様に、グリシンベタインを含 めた低分子化合物にも当てはまると予想 される。

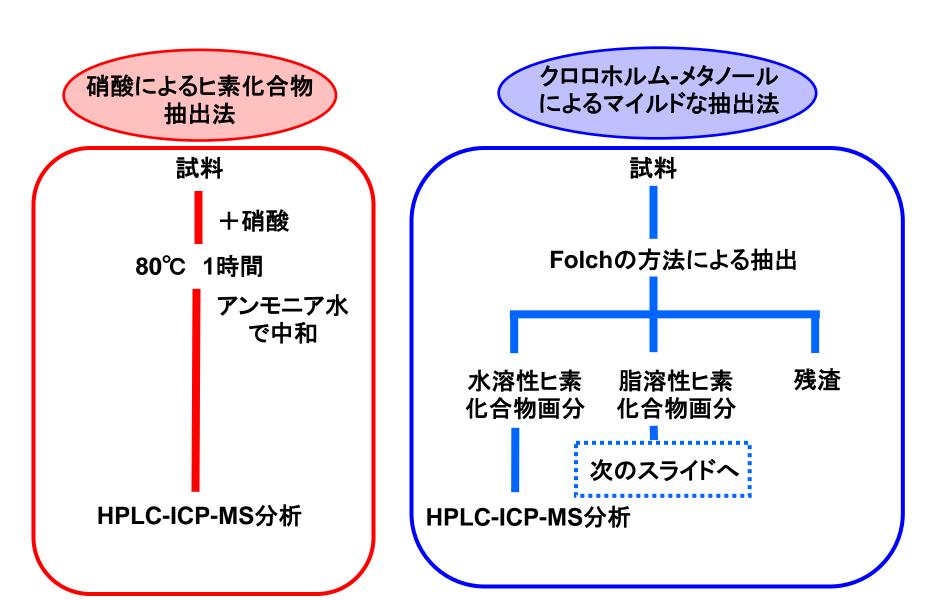


アルセノベタイン

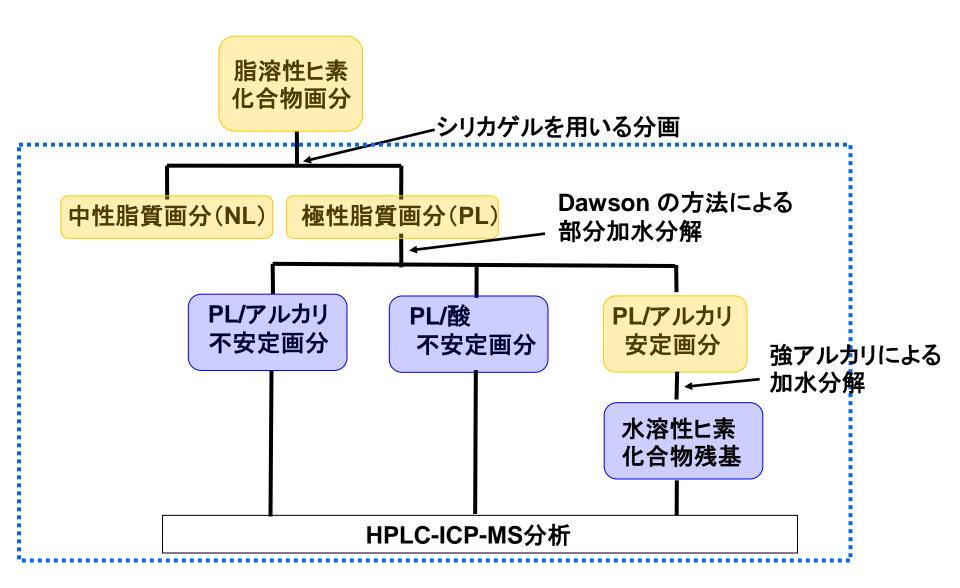
グリシンベタイン

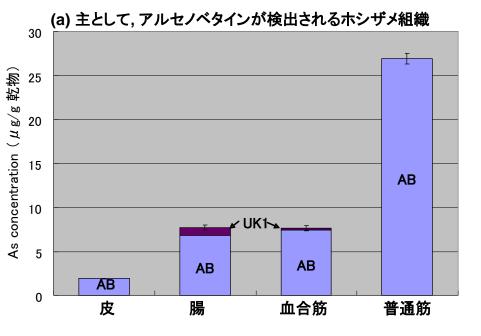
5. 海産生物にはどのくらいヒ素脂質が含まれているか?

ヒ素の抽出・分析法

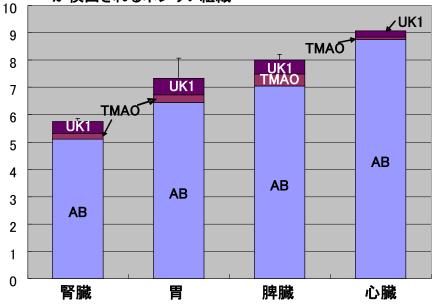


脂溶性ヒ素化合物画分の分画



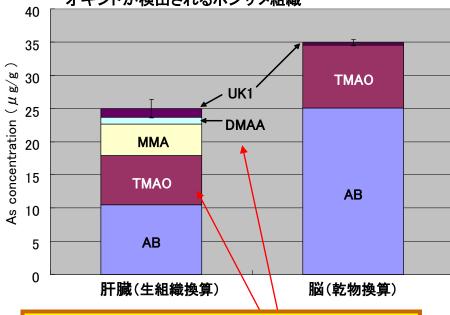


(b) アルセノベタインの他, 少量のトリメチルアルシンオキシド が検出されるホシザメ組織



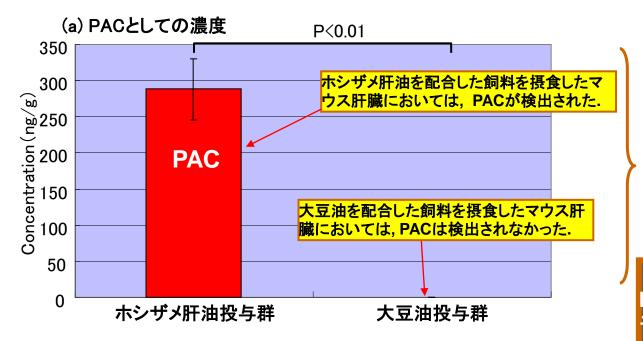
concentration (μg/g 乾物

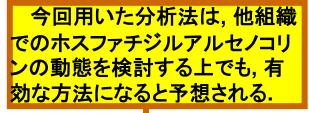
(c) アルセノベタインの他, 比較的多量のトリメチルアルシン オキシドが検出されるホシザメ組織



肝臓の場合,普通筋と同様,水溶性画分からは,実質的にアルセノベタインのみが検出される. したがって,DMAAやTMAOは,硝酸加熱溶解処理により,DMAA含有AsLipidsやTMAO含有 AsLipids から誘導されたと示唆された.

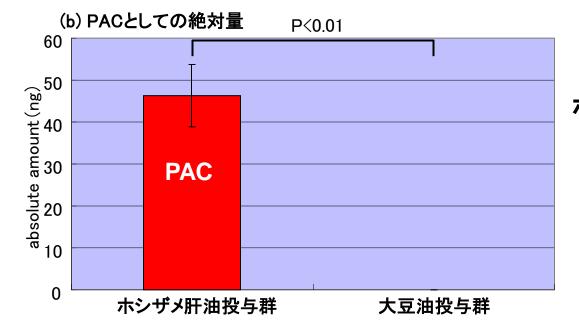
ホシザメにおける10種の組織に存在するヒ素化合物.





本実験結果から判断すると, PACには肝臓への蓄積性がないと 予想される.

ただし,魚介類を日常的に摂取 する民族の場合には,常に一定量 のPACが肝臓その他に存在してい ると示唆された.

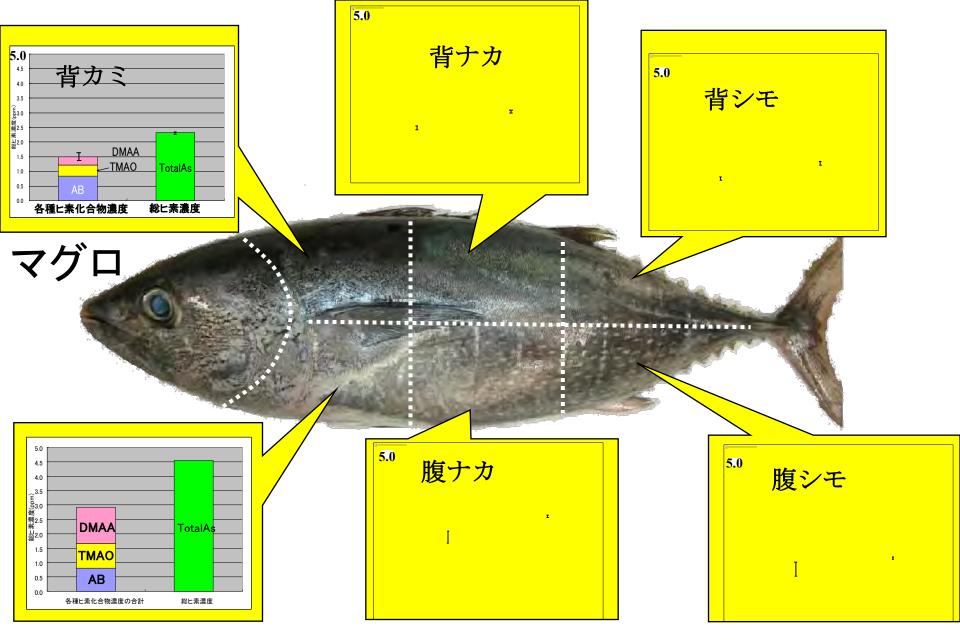


ホシザメ肝油配合 飼料を摂食させたマウスの肝臓に存在する, (a) ホスファチジルアルセノコリ

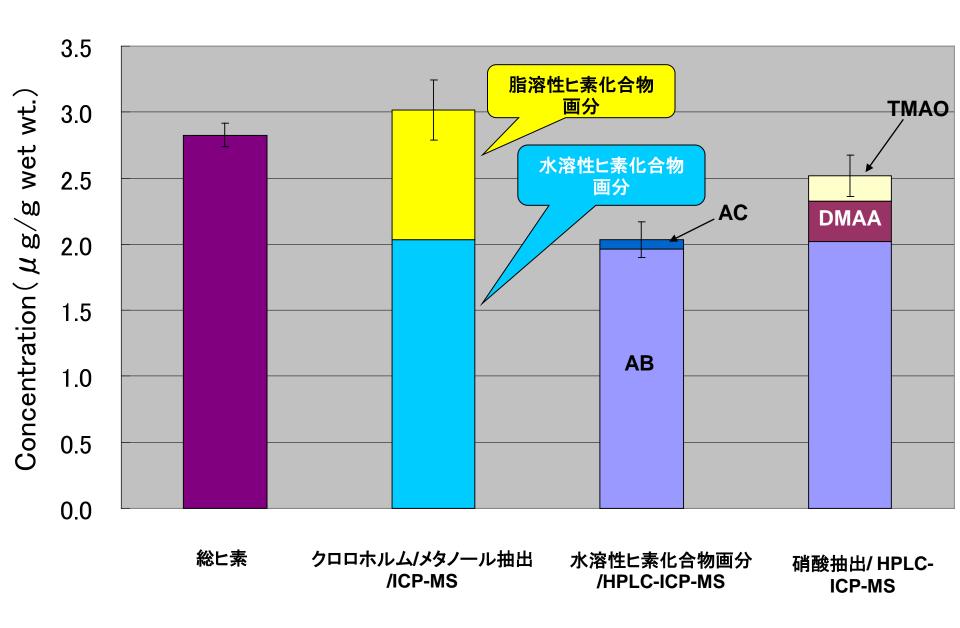
ン(PAC)の濃度,および

(b) 絶対量(n=3).

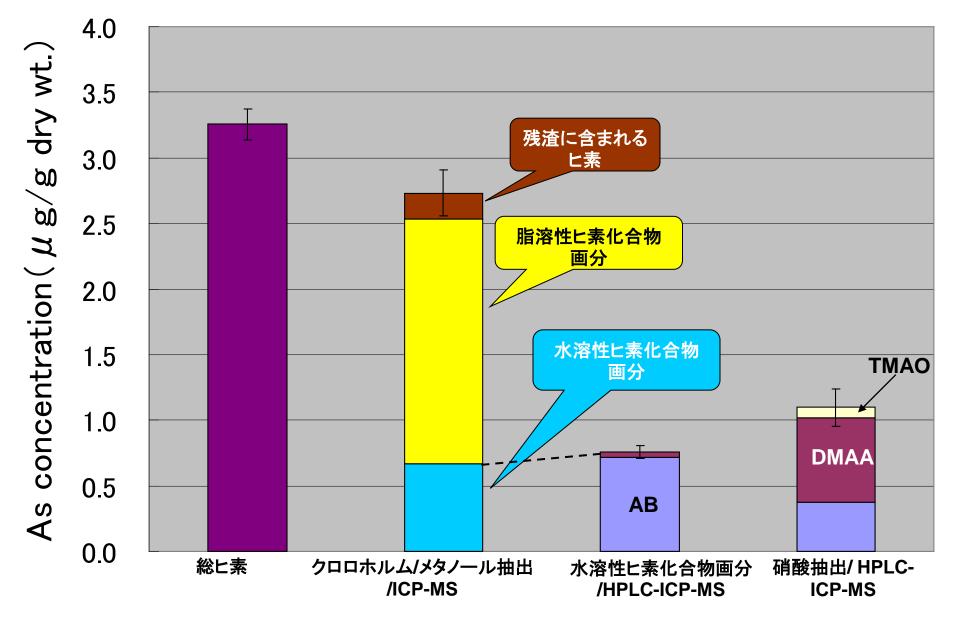
(14日間連続摂食の例)



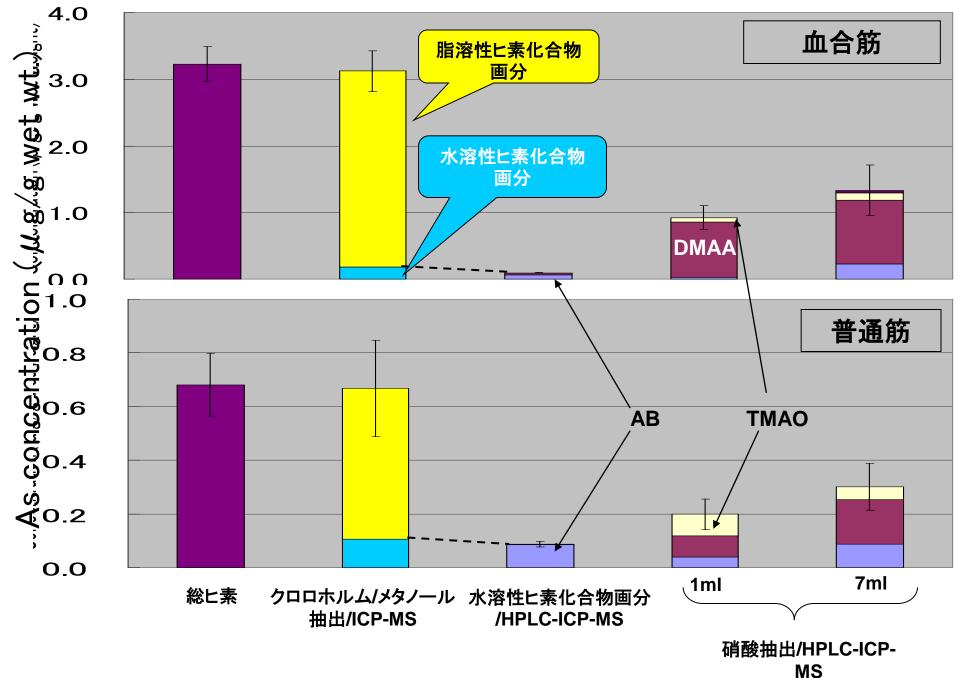
ヨコワマグロから部位別に採取された普通筋における総ヒ素濃度(各図の右)、および硝酸-加熱溶解-HPLC-ICP-MSにより検出された各ヒ素化合物濃度(各図の左). 脂質含量の高い部位ほど、高濃度のDMAAが検出された。



アンコウの肝臓に含まれるヒ素化合物.



クロマグロ大トロに含まれるヒ素化合物.



サンマ の血合筋および普通筋に含まれるヒ素化合物.

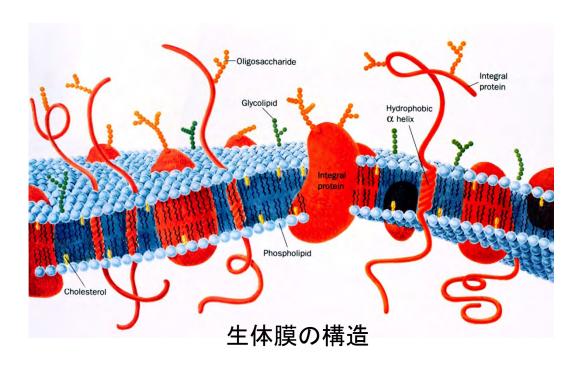
ヒ素脂質に関わる主な結論

海産生物は微量(数%以下)から多量(80%以上)の ヒ素脂質を含む

我々はそれらのヒ素脂質を日常的に摂取している

最後に付け加えるとすれば・・・

ヒ素脂質については、そのリスクとともに機能性についても強い興味が持たれる.



(出典:ヴォート生化学)

本研究の一部は、内閣府食品安全委員会委託事業、「食品健康影響評価技術研究」予算によって実施中です。ここに、同委員会に対し感謝申し上げます。

また、本研究を共に実施中の、水産大学校食品科学科、臼井将勝博士ならびに研究科生・卒論生の皆さんにも併せて感謝いたします。