無機ヒ素を除去した乾燥ヒジキ加工品の製造法

山下 由美子*

(2014年2月14日受付, 2014年7月1日受理)

(株)水産総合研究センター中央水産研究所

Method of removing inorganic arsenic from dried hijiki seaweed products

YUMIKO YAMASHITA*

National Research Institute of Fisheries Science, Kanazawa, Yokohama, Kanagawa 236-8648, Japan

Hijiki seaweed, a brown alga *Sargassum fusiforme*, contains a significant level of inorganic arsenic and so has been suggested to be a high-risk food if regularly consumed. Arsenic is present in seaweed in various chemical forms, with inorganic forms being the most toxic. In order to reduce the risk of inorganic arsenic in seaweed products, this study examined the possibility of removing inorganic arsenic from dried seaweed products. The different chemical forms of arsenic were stably contained in the seaweed during heating and drying processing. To remove inorganic arsenic from the seaweed by food processing, the dried raw materials of seaweed were boiled in seawater. It was found that 86–92% of total arsenic could be removed by boiling in seawater three or four times. After this procedure, total arsenic and arsenic acid contents of the dried seaweed (Test product 1–3) were 8.6–18.6 mg/kg and 0.6–0.9 mg As/kg, respectively. After soaking in distilled water at 20°C for 30 min, prepared seaweed materials were found to contain 2.0–2.7 mg/kg total arsenic and less than the detection limit of 0.3 mg As/kg arsenic acid. Therefore, this novel method of processing seaweed can be used to reduce the health risk of dietary intake of arsenic from hijiki products.

キーワード : *Sargassum fusiforme*, ヒ酸, ヒジキ, ヒ素, 無機ヒ素

乾燥ヒジキ加工品にはヒ酸, アルセノ糖, ジメチルアルシン酸などのヒ素化合物が含まれている。¹⁾ 農林水産省による有害化学物質含有実態調査の結果, 乾燥ヒジキ 299 検体の総ヒ素含量は平均値 93 mg/kg (最小値 28 mg/kg, 最大値 160 mg/kg), 無機ヒ素含量は平均値 67 mg/kg (最小値 4.5 mg/kg, 最大値 130 mg/kg) であることが報告されている (食品安全に関するリスクプロファイルシート. 農林水産省. 2014. www.maff.go.jp/j/syouan/seisaku/risk_analysis/priority/pdf/140214_as.pdf. アクセス日: 2014 年 5 月 1 日)。²⁾ 英国食品規格庁は, 乾燥ヒジキ加工品に含まれる無機ヒ素が発がんリスクを高める可能性があるため, 乾燥ヒジキ加工品を食べないように助言している (Arsenic in seaweed. FSIS 61/04, 2004. <http://tna.europarchive.org/20110116113217/http://www.food.gov.uk/multimedia/pdfs/arsenicseaweed.pdf>. アクセス日: 2014 年 5 月 1 日)。³⁾ 検査した 9 検体の乾燥ヒジキ加工品から無機ヒ素

(総ヒ素 94.6–134 mg/kg, うち無機ヒ素 66.7–96.1 mg/kg) が検出されたが, その他の海藻では, 無機ヒ素は検出限界以下だった。³⁾ 水戻し調理後のヒジキには無機ヒ素が 5.1–22.7 mg/kg 含まれていた。³⁾

食品安全委員会による食品健康影響評価 (2013 年 12 月, 食品中のヒ素. 内閣府食品安全委員会. <http://www.fsc.go.jp/fsciis/evaluationDocument/show/kya2009031900k>. アクセス日: 2014 年 5 月 1 日) の結果, 飲料水および食品からの無機ヒ素の摂取による発がんのリスクが推定された (例えば, NOAEL: 肺がん 4.1–4.9 µg/kg 体重/日, 膀胱がん 5.0–12.1 µg/kg 体重/日)。国立がんセンターによる多目的コホート研究では, 無機ヒ素摂取量の寄与食品は, 大きい順から, ヒジキ 50%, 米類 35%, 海藻類 5%, 魚介類 4%, 野菜類 3% および果物類 2% であり, ヒ素摂取は喫煙男性の肺がんのリスクをあげることが推定された。⁴⁾ 一方, 喫煙習慣のない被験者では, 海藻の摂食は肺がんのリスクを

低下させることが示唆された。⁴⁾ これらのことから、無機ヒ素を除去したヒジキ加工品を普及することによって、日本人の発がんのリスク低下に寄与することができると考えられる。

ヒジキは食物繊維（アルギン酸）およびカルシウム、鉄、亜鉛などのミネラル類を豊富に含んでいる栄養価の高い食品である。⁵⁾ ヒジキに含まれるこれら栄養素を保持したまま、無機ヒ素を低減化する技術開発が期待される。乾燥ヒジキは収穫後の生ヒジキまたは素干しの原藻を軟らかくなるまで蒸煮あるいは煮熟したものを乾燥して製造される。代表的な「伊勢ひじき」の製法は、素干し原藻を水に浸漬して塩抜きしたものを水切りし、蒸煮して乾燥する（内閣府食品安全委員会「ひじきに含まれるヒ素の評価基礎資料調査報告書」2007年3月、<http://www.fsc.go.jp/fsciis/survey/print/cho20070330007>, アクセス日2014年5月1日）。本研究は天然塩を含む塩水を用いて、素干しおよび生ヒジキ原藻を繰り返し煮熟することによってヒ酸を除去し、無機ヒ素含量1 mg/kg未満の乾燥ヒジキ加工品を製造する技術を開発した。

材料と方法

ヒジキの煮熟試験 本研究の材料としてヒジキ *Sargassum fusiforme* の素干しおよび生の原藻を用いた。煮熟水には、横浜市金沢区沿岸から採取し砂ろ過した海水および蒸留後イオン交換した水（以下、蒸留水と記述、 $>18.0 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$ ）で希釈した海水（1/3海水および2/3海水）を使用した。少量の煮熟はレトルト用プラスチック袋にヒジキ原料および煮熟水を入れ、原料を海水に浸漬して30分間静置したのち、加熱温度に調整した水浴中に浸漬して加熱した。試作品1（Test product 1）は素干しヒジキ100 g（茎：芽=1：3）に対し2 L（20倍量）の海水を加え、アルマイト製鍋の中でガスコンロで加熱し、穏やかに沸騰させながら煮熟した。煮熟後の煮汁をざるで漉して取り除き、新たに同量の海水を加え、90℃以上で30分間煮熟する作業工程を4回繰り返した。このようにして得られた煮熟後の海藻を冷風乾燥機で一昼夜、または乾燥器で65℃、4時間乾燥し、乾燥ヒジキ加工品を試作した（収量65 g）。試作品2（Test product 2）は素干しヒジキ100 g（茎：芽=1：3）に対し4 L（40倍量）の海水を加えて、試作品1と同様に煮熟後乾燥した（収量59 g）。試作品3（Test product 3）は煮熟水として天然海水成分を含む「並塩（ナйка塩業株式会社）」を水道水に溶解した1%塩水を用いた。生ヒジキ2 kgに対し、1回目は10 Lの塩水、2および3回目は8 Lの塩水を用いて、30分間の煮熟を3回繰り返したのち、試作品1と同様に乾燥した（収量145 g）。

煮熟水中にミネラル類を添加した場合の無機ヒ素の溶出を調べるため、塩化カルシウム（特級、和光純薬）、塩化マグネシウム（特級、和光純薬）および塩化ナトリウム（特級、和光純薬）を蒸留水に溶解して、ヒジキ煮熟試験に用いた。

市販の乾燥ヒジキ加工品の水戻し試験 乾燥ヒジキ加工品は、乾燥芽ひじき（千葉県産）、乾燥長ひじき（三重県産）および乾燥ひじき（韓国産）の3点を小売店で購入した。乾燥ヒジキ加工品の総ヒ素および無機ヒ素を分析した。乾燥ヒジキ加工品に対して、40倍量の蒸留水を添加し、20℃、30分間の水戻し調理を行ったのち、水戻し後のヒジキに含まれる湿重量当たりの総ヒ素および無機ヒ素の含量を測定した。また、水戻し過程で得られた戻し水の総ヒ素および無機ヒ素の含量を分析した。

総ヒ素の分析 総ヒ素の分析は試料0.1 gに対し純水（Milli-Q Element, ミリポア）1 mL、60%硝酸（超微量分析用、和光純薬）5 mL および過酸化水素水（有害金属測定用、和光純薬）1.5 mLを加え、テフロン製耐圧密閉容器中でマイクロウェーブ分解装置（Multiwave3000, PerkinElmer, Waltham, MA, USA）を用いて分解（マイクロウェーブ分解条件：0–800 W・15分間、800 W・15分間、800–1200 W・20分間、1200 W・20分間）した後、さらに過酸化水素水1.5 mLを追加し、1回目と同条件でマイクロウェーブ分解装置で分解した。得られた溶液に内部標準としてインジウムを終濃度1 ppbになるように加えた後、純水で50 mLに希釈し、誘導結合プラズマ質量分析計（ICP-MS, ELAN DRC II, PerkinElmer）を用いて、酸素（0.8 L/min）を反応ガスとして導入し、AsO（分子量91）を測定することによって、総ヒ素量を分析した。標準混合溶液（SPEX STX-622）を1 M硝酸で0, 0.2, 1, 10, 100 および200 ppbに調製し、検量線を作成して定量した。

ヒ素の形態別分析 ヒ酸の含有量はHamano-Nagaoka *et al.*⁶⁾の方法に従って分析した。ネジフタ付きポリプロピレン試験管に粉末試料0.1 gと0.3 M硝酸を2 mL加え、80℃の水浴中で1時間加温した。流水で冷却後、遠心分離し、上澄み液1 mLを0.4 Mテトラメチルアンモニウムヒドロキシド（TMAH）でpH 3.0に調製し、純水で12.5 gに希釈した。分析前にHPLC移動相（10 mM 1-ブタンスルホン酸ナトリウム、4 mM TMAH, 4 mM マロン酸, 0.05% メタノール, pH 3.0）で試料を2倍に希釈したのち、20 μL を逆相カラム（Inertsil As, 内径2.1 mm×長さ150 mm, ジーエルサイエンス）に注入した。流速0.15 mL/minでヒ素化合物を分離したのち、カラム出口に取り付けたT字型コネクタにポンプBから流速0.85 mL/minの純水と合流させ、ICP-MSにオンラインで導入し、AsOを検出した。ヒ酸、

亜ヒ酸、モノメチルアルソン酸 (MMA)、ジメチルアルシン酸 (DMA)、アルセノベタイン、テトラメチルアルソニウムおよびアルセノコリンを混合標準液 (各化合物を 1, 5, 10, 50 または 100 ppb 含む) を調製し、10 μ L を HPLC に注入して得たクロマトグラムのピーク面積から検量線を作成して定量した。

結 果

煮熟条件の検討 煮熟工程における塩およびミネラル類のヒ酸の除去効果を調べた。ヒ素の溶出を促進あるいは阻害するミネラルがあるか否かを調べるため、煮熟水のミネラル類の組成を変えて 1 回煮熟した場合に溶出されるヒ酸量を分析した (Table 1)。塩化カルシウム (0.1%) および塩化マグネシウム (0.05%) 混液、塩化マグネシウム (0.2%) または塩化カルシウム (0.14%) を用いて煮熟した場合、ヒ酸の溶出量は海水と同程度であった (Table 1)。一方、0.8% 食塩水ではヒ酸の溶出量は 18.3 mg As/kg であり、海水に比べて 91% であったが、藻体が膨潤して表面が軟化して剥がれたため、加工品の製造は困難であった。また、ヒジキに対する煮熟水の容量を 10 倍から 100 倍に変化させて試験したところ、煮熟水中に溶離したヒ酸は、ヒジキ原藻 1 g あたり 15.8–20.6 mg As/kg であった (Table 2)。また、煮熟水 10 倍量の場合はヒジキが膨張して浸漬が困難であった。煮熟温度と時間を検討した結果、ヒ酸は、指数関数に近似して藻体から溶出し ($n=7$, $r^2=0.95$, 半減期: 2.0 分), 90°C・20 分間の煮熟によってヒ素の溶出はほぼ平衡 (20.6 mg As/g, 標準誤差 0.3) に達し、それ以上長く加熱しても溶出量は増加しなかった (Fig. 1)。一方、70°C の加熱では、ヒ酸は、指数関数に近似して藻体から溶出した ($n=7$, $r^2=0.97$, 半減期: 2.1 分) が、溶出したヒ酸の平衡値 (17.0 mg As/g, 標準誤差 0.4) は 90°C の加熱条件に比べて少なかった ($p<0.05$, Fig. 1)。

煮熟に用いる海水の濃度と交換回数を検討した (Table 3)。原藻には 52.6 mg/kg dry のヒ素が含まれていたが、煮熟を繰り返した結果、煮熟水に溶出した総ヒ素は、原料中の総ヒ素量 (231 μ g) に対し、1 回目: 62–68%, 2 回目: 78–80%, 3 回目: 79–83% および 4 回目: 83–86% であった (Table 3)。

煮熟後のヒジキの外観や食感は海水濃度によって影響を受けた。いずれの海水濃度においても、煮熟の回数を増やすと歩留まりが低下したが、とくに蒸留水を用いた場合、4 回の煮熟によって歩留まりは 34% にまで低下した。また、蒸留水で煮熟した場合、海藻が膨潤して軟化し、皮が剥離して食用に堪えないものになった。

以上の結果から、素干しのヒジキ原藻を煮熟して乾燥ヒジキ加工品を製造する工程において、素干し品の重量

Table 1 Effect of calcium and magnesium on extraction of arsenic acid by the heating process

Salt and minerals used in the heating process	Arsenic acid (mg As/kg)	As recovery (%)
0.1% CaCl ₂ , 0.05% MgCl ₂	19.8	99
0.8% NaCl	18.3	91
0.14% CaCl ₂	20.5	102
0.2% MgCl ₂	22.1	110
Seawater	20.1	100

Dried raw materials of hijiki (2 g) were heated in water (80–100 mL) containing salt and minerals at 90°C, and extracted As was determined in the water. Data are the means of duplicate analysis.

Table 2 Extraction of arsenic (As) from dried raw materials of hijiki into water by the heating process

Volume of boiling water (mL)	Inorganic As concentration in boiling water after heating process (mg As/L)	Amount of inorganic As extracted by heating process (mg As/kg)
10	2.71	20.6
20	1.08	17.3
40	0.41	15.8
100	0.20	17.6

Dried raw materials of hijiki (1 g) were heated in salted water at 90°C. After heating, levels of As extracted from the raw materials were determined in the water. Data are the means of duplicate analysis.

Fig. 1 Elimination of arsenic acid by heating in seawater at 70°C and 90°C. The arsenic acid concentration was measured in the seawater after heating of dried raw materials of hijiki. Data are the means of duplicate analysis. Each line was approximated to an exponential decay model ($n=7$).

に対して 40 倍量の海水を用いて沸騰させながら 30 分間加熱し、煮熟水を交換して煮熟を 3 回繰り返すことによって、ヒジキに含まれる総ヒ素含量 (乾重量当たり) は 53 mg/kg から 15 mg/kg に低減化され、ヒジキの形

状が保持されることが明らかとなった。

繰り返し煮熟による乾燥ヒジキ試作品の製造 素干しヒジキ原藻に対する条件検討の結果 (Table 3) を基に、塩水で繰り返し煮熟した乾燥ヒジキ加工品を試作した。素干しヒジキの重量の 40 倍量の海水を加え、初回の煮熟のみ 30 分間浸漬した後、沸騰 30 分間、煮熟を 4 回繰り返した。水分が多い生ヒジキの場合はヒジキ重量の 4 倍量の煮熟水 (1% 塩水) を用い、煮熟を 3 回繰り返

Table 3 Removal of arsenic (As) from dried raw materials of hijiki by repeated heating

Processing condition	Number of times of boiling	Yield (%)	As content (mg/kg dry)	As remaining after the heating step (μg)
Raw material before boiling	0	100	52.6	231
Boiling in distilled water	1	64	33.4	93.7
	2	50	24.0	53.0
	3	43	22.6	42.6
	4	34	22.3	33.4
Boiling in diluted seawater (1 : 2 in distilled water)	1	68	28.9	86.9
	2	59	20.8	54.0
	3	58	20.4	51.8
	4	53	18.1	42.5
Boiling in diluted seawater (2 : 1 in distilled water)	1	72	24.6	77.9
	2	65	18.6	53.6
	3	63	16.2	44.9
	4	58	15.3	39.0
Boiling in seawater	1	78	25.8	87.8
	2	71	15.7	49.3
	3	68	14.9	46.5
	4	64	14.2	40.1

Dried raw materials of hijiki (5 g, containing 231 μg As) were heated with 100 mL of distilled water, diluted seawater, or seawater in a plastic bag for 30 min. The yields and the contents of arsenic were converted to dry matter weight. Arsenic contents are the means of duplicate analysis.

した。それぞれの試作品 1-3 (Test product 1-3) について水戻しを行い (Table 4), 乾燥ヒジキ加工品, 水戻し品および水戻し液に含まれるヒ素化合物を分析した (Table 5)。試作品の製造に用いた素干しヒジキ原藻および生ヒジキ原藻の総ヒ素含量は 53.3 mg/kg および 14.8 mg/kg だった。試作品 1-3 の総ヒ素含量はそれぞれ 8.6, 8.6, 18.6 mg/kg であり, 水戻し後は吸水によって総ヒ素含量は減少し, それぞれ 2.4, 2.7, 2.0 mg/kg となった。ヒ素含量にヒジキの重量を乗じて計算した総ヒ素量は, 原藻中のヒ素量に対して 90-92% 減少した。また, 市販の乾燥ヒジキ加工品 3 点 (Commercial product 1-3) において, 無機ヒ素はヒ酸が検出され, 亜ヒ酸は検出されなかった (Tables 4, 5)。一方, 試作品 1-3 は, 水戻し前のヒ酸含量が 0.5-0.9 mg/kg であり, 水戻し後のヒジキではヒ酸含量は検出下限の 0.3 mg/kg 以下であった。本試作品は総ヒ素に対する無機ヒ素の含有率が 5-8% と低いことが特徴であり, 水戻しによって溶出した無機ヒ素の量は少なく, 水戻し液中のヒ素濃度は 0.01 mg/L 以下であった。試作品 1 および 2 の総ヒ素含量は, 8.6 mg/kg であり, その内訳は, アルセノ糖 (6.4-7.2 mg As/kg) が主であり, 有機ヒ素化合物である MMA および DMA の含量は 0.4 mg/kg 以下であった。試作品 3 の総ヒ素含量は, 18.6 mg/kg であり, このうちヒ酸含量は 0.9 mg As/kg であり, アルセノ糖含量は 14.3 mg As/kg であった。一方, 分析に用いた市販の乾燥ヒジキ加工品では総ヒ素含量 33.3-91.2 mg/kg, ヒ酸含量が 18.5-71.9 mg As/kg であり, 水戻し後では無機ヒ素含量は湿重量あたり 1.8-3.5 mg/kg であった。

以上の結果から, 試作品 1-3 の無機ヒ素含量 (ヒ酸含量 0.5-0.9 mg/kg) は, 市販品 1-3 の無機ヒ素含量 (ヒ酸含量 18.5-71.9 mg/kg) と比較して低かった (t

Table 4 Water absorption by dried hijiki products soaked in water

Sample	Dried hijiki product before soaking		Soaked hijiki product		Total volume of recovered water (mL)
	Weight (g)	Moisture (%)	Weight (g)	Moisture (%)	
Commercial product 1*1	2.5	7.5	16.4	86.6	84
Commercial product 2*2	2.5	5.8	26.2	91.2	74
Commercial product 3*3	2.5	6.7	25.7	91.3	74
Test product 1*4	2.5	14.1	11.7	84.5	90
Test product 2*4	2.5	13.9	13.9	82.9	90
Test product 3*5	10.0	7.9	83.9	91.3	327

The dried hijiki products (2.5 g or 10 g) were soaked in 40 volumes of distilled water at 20°C for 30 min.

*1 Dried “naga-hijiki”, the stalk portion of seaweed produced in Chiba.

*2 Dried “me-hijiki”, the leaf portion of seaweed produced in Mie.

*3 Dried “hijiki” seaweed product produced in the Republic of Korea.

*4 Dried hijiki seaweed product produced in the National Research Institute of Fisheries Science by heating dried material in seawater four times.

*5 Dried “me-hijiki” seaweed product produced in the National Research Institute of Fisheries Science by heating fresh material in 1% salted water three times.

Table 5 Arsenic (As) contents in dried hijiki products before and after soaking

Sample	Dried hijiki product before soaking (mg As/kg)					Soaked hijiki product (mg As/kg)					Recovered water (mg As/L)	
	Total As	Arsenic acid	MMA ^{*6}	DMA ^{*7}	Arsenosugar	Total As	Arsenic acid	MMA ^{*6}	DMA ^{*7}	Arsenosugar	Total As	Arsenic acid
Commercial product 1 ^{*1}	33.3	18.5	<0.3	0.4	18.6	3.9	1.8	<0.3	<0.3	2.2	0.49	0.28
Commercial product 2 ^{*2}	71.6	47.1	<0.3	1.7	18.5	4.1	2.7	<0.3	<0.3	1.5	0.98	0.76
Commercial product 3 ^{*3}	91.2	71.9	0.3	1.9	17.6	5.3	3.5	<0.3	0.4	1.4	1.53	1.49
Test product 1 ^{*4}	8.6	0.5	0.4	<0.3	6.4	2.4	<0.3	<0.3	<0.3	1.4	0.01	<0.03
Test product 2 ^{*4}	8.6	0.7	<0.3	<0.3	7.2	2.7	<0.3	<0.3	<0.3	1.6	0.01	<0.03
Test product 3 ^{*5}	18.6	0.9	<0.3	<0.3	14.3	2.0	<0.3	<0.3	<0.3	1.7	0.01	<0.03

Detection limit: 0.05 mg/kg for total As; 0.3 mg/kg for inorganic As. Data are the means of duplicate analysis.

^{*1} Dried “naga-hijiki”, the stalk portion of seaweed produced in Chiba.

^{*2} Dried “me-hijiki”, the leaf portion of seaweed produced in Mie.

^{*3} Dried “hijiki” seaweed product produced in the Republic of Korea.

^{*4} Dried “hijiki” seaweed product produced in the National Research Institute of Fisheries Science by heating in seawater four times.

^{*5} Dried “me-hijiki” seaweed product produced in the National Research Institute of Fisheries Science by heating fresh material in 1% salted water three times.

^{*6} Monomethylarsonic acid.

^{*7} Dimethylarsinic acid.

test, $p < 0.05$)。また、試作品 1-3 のヒ素含量は、農林水産省が公表した乾燥ヒジキ 299 検体の調査結果（総ヒ素含量の最小値 28 mg/kg、無機ヒ素含量の最小値 4.5 mg/kg³⁾）と比較しても低かった。

考 察

ヒ酸を除去した乾燥ヒジキ加工品を製造するため、素干しヒジキ原藻に対する条件検討（Table 3）および試作品の製造実験（Tables 4-5）から、原藻を海水塩を含む塩水で煮熟する方法を Fig. 2 に示した。すなわち、素干し原藻の場合は、素干しヒジキの重量の 20 倍量から 40 倍量の塩水（海水または希釈海水）を用い、30 分間の煮熟を 3 回から 4 回繰り返すことによって、無機ヒ素を低減化した乾燥ヒジキ加工品を製造することができる（Fig. 2）。水分が多い生ヒジキの場合は 4 倍量から 5 倍量の塩水を煮熟水として用いる（Fig. 2）。本法で製造した試作品を水戻し後、ヒ素含量を測定することによって、海水または希釈海水による煮熟工程によるヒ酸の除去効果が確認された。カルシウムまたはマグネシウムなどのにがり成分を含む塩水を用いて煮熟する方法がヒ素の除去に有用であった。海水および希釈海水以外にも、にがり成分やにがり成分を含む海水塩、岩塩を煮熟水として利用できると考えられる。

海水または希釈海水による煮熟工程を繰り返すことによって、海藻からヒ素は除去された。海藻から大部分のヒ酸が溶離され、一般的な加熱前後の歩留まり 50% と同等以上の歩留まり 54-65% が得られる条件として、煮熟を 3-4 回繰り返す方法が効果的であると考えられる。煮熟を 3-4 回繰り返す方法で製造した乾燥ヒジキ試作品は、ヒ酸含量が 0.5-0.9 mg As/kg、水戻し後

Hijiki raw material (containing both stalks and leaves)

1. Add 20-40 volumes of seawater to dried hijiki raw material or 4-5 volumes of seawater to fresh seaweed
2. Soak the seaweed in seawater
3. Boil for 30 min and then remove the boiling water
4. Add the same volume of seawater to the seaweed
5. Boil for 30 min and then remove the boiling water
6. Repeat steps 4 and 5 twice
7. Dry the seaweed

Dried hijiki product (containing less than 1 mg As/kg arsenic acid)

Fig. 2 Processing of dried hijiki seaweed product by boiling in seawater to remove arsenic acid.

は、ヒ酸分析の検出限界 0.3 mg As/kg 以下であった（Fig. 2, Table 5）。試作品 1-3 には 8.6-18.6 mg/kg の総ヒ素が含まれていたが、毒性の低い高分子のアルセノ糖が残存するためと推定された。

これまで、生のヒジキまたは素干しのヒジキ原藻を水に浸漬することによってヒ素を軽減したひじき製造法が提案されたが、乾燥ヒジキ加工品のヒ素（As₂O₃ 相当）の含量は 18-70 mg/kg であり、相当量のヒ素が残存していた。⁷⁾

また、乾燥ひじきを調理する際に、水戻しによるひじきの洗浄作業を十分行うことによって、無機ヒ素を戻し水に溶出させ、ひじきの無機ヒ素含量を低下させる調理方法が提案されている。⁸⁾ このような水戻し調理によって、除去される無機ヒ素は 34-59% であり、低温の水

戻し調理法では、ひじきの無機態ヒ素を除去することは困難であった。

本研究では、蒸留水または食塩水で煮熟した場合は、加工品を製造することが困難であった。蒸留水で煮熟を4回繰り返すと、ヒジキが膨潤し茶色に退色し、歩留まりが低下した。蒸留水による煮熟ではヒ素の他に食物繊維、ミネラル類などの成分が溶出して失われていると考えられた。また、食塩水で繰り返し煮熟した場合は、海藻の茎の内部は固く、表面が軟化して剥がれた。天然塩に含まれるマグネシウムやカルシウムなどの多価イオンが藻体の表面に吸着しているヒ酸を解離するとともに、アルギン酸等の酸性多糖を凝集させて組織構造の溶解を抑制し、藻体の物性保持に効果的であることが考えられた。海水による煮熟ではヒジキの形状は保たれ、色は黒く、海水の塩分が高いほど硬く、水戻し後の吸水率が低い傾向があった。また、1%天然塩水を用いた生ヒジキの煮熟（試作品3）では、褐色で吸水率が比較的高い（Table 4）ヒジキが得られた。

従来の乾燥ヒジキ製品の無機ヒ素含量は4.5–130 mg/kgであるが、²⁾ 本研究の乾燥ヒジキ加工品は、無機ヒ素の含量が1 mg/kg未満であることから、無機ヒ素による発がんのリスクを軽減した安全性の高い食品として製造が可能である。また、従来の無機ヒ素含量の高いヒジキ加工品や藻体に対しても、従来の水戻しに替えて、にがり成分や天然塩を含む塩水で煮熟することによって、ヒ素が低減された（山下ら、2014、未発表）。さらに、ヒジキ以外にもアカモクやホンダワラなどホンダワラ科の食用褐藻類には無機ヒ素を含むことから知られている。^{9,10)} これらの海藻類の調理・加工法として、にがり成分・天然塩を用いる煮熟法は無機ヒ素除去に有効であると考えられる。このように、塩水による海藻の煮熟を数回繰り返し、溶出したヒ酸をイオン交換カラムなど吸着剤で回収することが可能なヒ素除去加工装置が実用化され、無機ヒ素を低減化した海藻製品が普及することが期待される。

謝 辞

ヒジキ原藻をご提供いただいた千葉県水産総合研究センターに感謝する。実験に協力いただいた鈴木珠水氏および原竜朗氏に感謝する。本研究は農林水産省 先端技術を活用した農林水産研究高度化事業（平成17–19年度）および独立行政法人水産総合研究センター 運営交付金によって行われた。

文 献

- 1) 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.
- 2) 有害化学物質含有実態調査結果データ集（平成15–22年度）農林水産省. 2013.
- 3) Rosea M, Lewisa J, Langforda N, Baxtera M, Origgib S, Barberb M, MacBainb H, Thomasb K. Arsenic in seaweed—Forms, concentration and dietary exposure. *Food Chem. Toxicol.* 2007; **45**: 1263–1267.
- 4) Sawada N, Iwasaki M, Inoue M, Takachi R, Sasazuki S, Yamaji T, Shimazu T, Tsugane S. Dietary arsenic intake and subsequent risk of cancer: the Japan Public Health Center-based (JPHC) Prospective Study. *Cancer Causes Control* 2013; **24**: 1403–1415.
- 5) 加藤 登, 石崎松一郎, 潮 秀樹. 水産加工品の種類と特徴. 「水産利用化学の基礎」(渡部終五編) 恒星社厚生閣, 東京. 2010; 122–142.
- 6) Hamano-Nagaoka M, Hanaoka K, Usui M, Nishimura T, Maitani T. Nitric acid-based partial digestion method for selective determination of inorganic arsenic in hijiki and application to soaked hijiki. *J. Food Hyg. Soc. Jpn.* 2008; **49**: 88–94.
- 7) 北村裕司. ヒ素を軽減したひじきの製造方法. 特開2007–295911, 2007.
- 8) 宮下振一, 木下健司, 山下由美子, 岡崎恵美子, 貝瀬利一. 水戻しならびに温湯戻しによるヒジキ中ミネラル成分の減少. *Trace Nutri. Res.* 2006; **23**: 42–46.
- 9) 花岡研一, 宮本真至, 臼井将勝. アカモクに含まれるヒ素濃度に及ぼす熱湯処理の影響. 水産大学校研究報告 2012; **61**: 23–26.
- 10) 小川梨絵, 佐野 栄, 榊原正幸. 海藻中のヒ素含有量と食品としての安全性について. 愛媛大学教育学部紀要 2006; **53**: 131–136.