

鹿児島産海産動植物の ハロゲン含量と其の毒性に就て

齋藤 要, 上田 忠男

On the Variation of Halogen Contents and Medicinal Function of Some Marine Animals and Algae at Kagoshima Prefecture

Kaname SAITŌ and Tadao UEDA

I 緒 論

吾が国は四面海に囲まれ水産動植物資源に恵まれている。水産動物特に魚類は蛋白質給源として重要な役割を占めている関係上 それに関する研究はまことに多いが、これに対し海藻の食品の利用研究は比較的少い。この理由は海藻の主成分が蛋白質でなくして炭水化物及び無機物質である為めと考えられる。海藻中に含まれる無機物中のヨード及びブロムに関しては三山¹⁾, Kylin²⁾, 太田³⁾, 高橋⁴⁾, 白浜⁵⁾, 福原⁶⁾ 等により研究され、一般に褐藻類にはヨードが多く紅藻類にはブロムが多い。特にフデマツモ科 (*Rhodomelaceae*) ハケサキノコギリシバ *Odonthalia corymbifera* 中には 6.5% も含まれる事が報告されており又著者の一人⁷⁾ も同科のイソムラサキ *Symphocladia gracilis* より一種のブロムフェノールを分離した。吾国に於ける之等の研究は主として北海道産の海藻に就いて行われたもので、南方産海藻について、之等無機成分の含量を調べた研究は少い様に思われる。著者等は鹿児島県近海産海藻のヨード及びブロムを定量し、其の含量を北海道産海藻と比較吟味し、次いで新に下等動物及び其の分泌色素中に含まれるヨード及びブロムの定量を行い、併せて又海藻の騒虫作用検索のための基礎実験として之等海藻及び下等動物抽出液の蛔虫及びミミズに対する毒作用に就いて実験を行い、之等に就て若干の知見を得たので此処に報告する次第である。

II 実験の部

実験材料

実験に使用した海藻は 1952 年 6 月～8 月に鹿児島近海に於いて採取したもので、北海道産のものは北海道忍路湾に於いて採集されたものである。尙下等動物としてはヤツデヒトデ (*Coscinasteriasacutespina*), クロガヤ (*Thecocarpus niger*) 及びアメフラシ (*Aplysia kurodai*) を試料とした。クロガヤは腔腸動物のヒドロ虫綱に属する動物で一見海藻の如き外観を呈し、海藻等に附着している。群体に触れると皮膚に疼痛性の炎症を起す分泌物を出し、採集後放置すると濃紫色の色素を分泌する。アメフラシは腹足綱に属する動物でこれに触れると水中で紫赤色の色素を分泌する。之等の各色素に就いてもヨード及びブロムを定量した。

実験方法 1

海藻中のハロゲンの分離定量法としては従来若干の人によつて検討が加えられている。

即ち白浜⁵⁾等は各種ハロゲン定量法を比較検討した結果 Jennash and Zimmermann 法¹²⁾を改良した硫酸一過酸化水素一四塩化炭素によるヨード定量法及び無水クロム酸一硫酸(専売局法)によるブロム定量法を推奨している。荻野⁸⁾は更に前記の定量法を吟味してこれを幾分改変し2~3種類の海藻に就いてヨード及びブロムを分離定量した結果を発表し、又鈴木⁹⁾は尿素法、過マンガン酸カリ法を提唱し、福原⁶⁾は蒸溜法、尿素法、過マンガン酸カリ法を吟味し、その適否を確め発表している。著者等は之等各定量法を種々吟味し、次の方法によりハロゲンの分離定量を行った。

1) 試料の灰化

乾燥した試料約 25 g を正確に秤量し蒸発皿中で徐々に燃焼炭化し、乳鉢にて粉碎した後再び 350°C~400°C にて約1時間 30 分マッフル炉中で注意深く灰化する。

2) 灰化物の抽出

灰化物を円底フラスコに少量の蒸溜水と共に入れ冷却器をつけて1~2時間加熱抽出した後濾過し、洗液がクロールイオンの反応を呈しなくなる迄洗滌し抽出液及び洗滌液を合して濃縮し全液を 250 cc となしこれをヨード及びブロムの分析試料とする。

3) ヨードの分離定量法

試料 100 cc を分液漏斗に入れ 5% 硫酸 3 cc 及び 3% 過酸化水素 3 cc を入れてヨードを遊離せしめる。遊離したヨードを二硫化炭素にて数回抽出し、抽出液を蒸溜水にて洗滌し(洗滌しないと二硫化炭素に附着して居る硫酸及び過酸化水素が次に使用するヨードカリのヨードを遊離してこれがチオ硫酸ソーダを消費し誤差を生ずる)抽出液を 5% ヨードカリ液中に集めて N/200 チオ硫酸ソーダにて滴定する。Caven⁵⁾は硫酸及び過酸化水素によりブロムが酸化されると発表しているが、著者等の経験によると少量の稀薄なる硫酸を使用した場合にはブロムの酸化は少いものと思われる。

4) ブロムの分離定量法

ヨードの定量に使用した残りの試料全部を分解フラスコ A (Fig 1 参照) に入れ、これに無水クロム酸一硫酸混液(水 535 cc に比重 1.84 の硫酸 465 cc を加え無水クロム酸 25 g

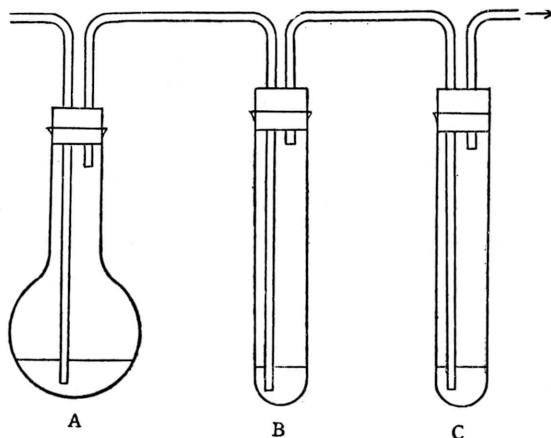
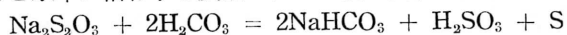


Fig. 1. Apparatus for bromine determination.
A...Decomposition flask. B, C...Absorption tube

を溶解せしむる) 50 cc を加え, 吸尿管 B, C には夫々 1N NaOH 10 cc と N/50 チオ硫酸ソーダ 5 cc 及び水 15 cc を加えて 30 分間通気する. 然る後 B, C の液を集めて全液を 100 cc となし, この中より 25 cc を採り新たに前装置の A に入れ N/2 食塩液 5 cc を加え後無水クロム酸—硫酸混液 50 cc を加え吸尿管 B, C には夫々ヨードカリ—磷酸ソーダ混液 (ヨードカリ 10 g, 磷酸ソーダ 10 g を別々に溶解して混合し, メチルレッドを指示薬として稀塩酸で中和し, 水を加えて全液を 1 l とす) 50 cc と 0.5% 澱粉溶液 (可溶性澱粉 0.5 g に少量の冷水を加えて粥状としてこれを 100 cc の熱水中に攪拌しながら徐々に注加し尙数分間煮沸し 1 日放置して後濾過する. 防腐の目的で澱粉溶液 50 cc に対し 1~2 滴の二硫化炭素を加えた) を入れ前と同様に 30 分間通気した後, ブロムを捕集した吸尿管 B, C の液を合して N/200 チオ硫酸ソーダで滴定する. なおチオ硫酸ソーダを水に溶解すると水中に溶存する炭酸のために次の変化を起す.



それ故使用する蒸溜水は予め煮沸して炭酸を追出す必要がある.

III 実験結果及び考察

Table 1. Variation of bromine and iodine contents in marine algae and animals (g/dry matter 100g)

Species	Ash	Iodine	Bromine	Date
緑藻 Green algae				
イワズダ <i>Caulerpa brachypus</i> 1	65.16	0.004	0.000	1952. 6
イワズダ <i>Caulerpa brachypus</i> 2	61.53	0.003	0.011	" 7
ミル <i>Codium fragile</i>	65.43	0.000	0.009	" 6
紅藻 Red algae				
ソゾ <i>Laurencia concinna</i>	45.93	0.005	0.005	1952. 7
ガラガラ <i>Galaxaura papillata</i>	52.34	0.000	0.008	" 6
シラモ <i>Gracilaria compressa</i>	55.08	0.006	0.019	" 7
イバラノリ <i>Hypnea seticulosa</i>	53.71	0.004	0.056	" 7
オキツノリ <i>Gymnogongrus flabelliformis</i>	43.91	0.003	0.060	" 6
カバノリ <i>Gracilaria textoriisur</i>	41.87	0.005	0.040	" 7
ハナマクリ <i>Chondria armata</i>	42.45	0.030	0.350	" 7
褐藻 Brown algae				
マメダワラ <i>Sargassum piluliferum</i>	40.43	0.016	0.019	1952. 7
フクロノリ <i>Colpomenia sinosa</i>	43.92	0.013	0.026	" 7
動物 Animals				
クロガヤ <i>Thecocar pus niger</i>	4.5	0.008	0.201	1952. 7
<i>Thecocar pus niger</i> (pigment)	47.57	0.003	0.482	" 7
アメフラシ <i>Aplysia Kurodai</i> (pigment)	2.8	0.000	0.290	" 7
ヤツデヒトデ <i>Coscinasterias acutespina</i>	53.69	0.000	0.006	" 6

定量は同一試料に就いて3回以上行い其の平均値を採つた。その結果は第1表の通りである。

1) 即ち南方産水産動物植物に於ては一般にブロムはヨードより含量が多いが緑藻類には概して少く褐藻類紅藻類に多い。試料中では紅藻類のハナマクリが最も含量高く0.35%を示す。又ヨードは緑藻類に少く褐藻類に多い結果となつている。南方産下等動物中に於てもブロムがヨードより含量高くクロガヤの如きはヨードは緑藻より多く紅藻類と略同程度の含量を示し、ブロムは0.201%で一般海藻よりも著しく多量に含有して居る。ヒトデにはヨードは検出されずブロムが微量検出された。尚クロガヤ及びアマフラシの色素中にはヨードは夫々痕跡含まれるに過ぎないがブロムは著しく多く含まれている。従来海藻特に紅藻類が他の生物に比べブロムを多く含有することは古くから知られた事実であるが、本実験により下等海産動物中にも之等海藻に劣らぬ含量を示す種類のあることが分つた。

而も其の種類が主として海藻を食餌とし且つ紫色の色素を分泌する動物であることは面白い現象で之等動物体内のブロムは海藻に由来し且つ其の色素の一成分をなすものと考えられる。

2) 北海道産海藻のハロゲン含量との比較

Freundler¹⁰⁾等は *Lam. Saccharina* に就てヨード含量の季節的変化を研究し7~8月の直射日光の強い時季にヨードを最も多く含有する事を明かにしているが此の結果より著者等は試料として何れも7月に採集したものを使用した。採集時の水温は北海道では約20°C、鹿児島では約25°Cで結果は第2表の如くである。

Table 2. Local difference of bromine and iodine content in some algae (g/dry matter 100g)

Species of algae.	Kagoshima			Hokkaido			Date
	I	Br	Ash	I	Br	Ash	
ア ナ ア オ サ <i>Ulva pertuse</i>	0,000	0,021	25,85	0,000	0,049	32,14	1952.7
ワ カ メ <i>Undaria pinnatifida</i>	0,019	0,042	36,54	0,026	0,052	39,20	" 7
ソ <i>Laurencia concinna</i>	0,005	0,005	45,93	0,035	0,037	42,12	" 7
マ メ ダ ワ ラ <i>Sargassum piluliferum</i>	0,016	0,019	40,43	0,025	0,050	28,72	" 7
フ ク ロ ノ リ <i>Colpomenia sinosa</i>	0,013	0,026	43,92	0,000	0,032	50,39	" 7
オ キ ツ ノ リ <i>Gymnogongrus flabelliformis</i>	0,003	0,060	43,91	0,017	0,137	22,53	" 7
テ ン グ サ <i>Gelidium amansii</i>	0,009	0,018	43,91	0,017	0,112	36,54	" 7
フ デ マ ツ モ <i>Rhodomela larix</i>				0,034	3,653	37,82	" 7
ハ ナ マ ク リ <i>Chondcia armata</i>	0,030	0,350	42,45				

Water-temperature : about 25°C at Kagoshima, about 20°C at Hokkaido.

即ち南方産海藻はヨード及びブロム共に全般的に少く試料中最も多く含有するものはハナマクリである。北方産海藻で最も多いものはフデマツモで南方産ハナマクリに比してブロムの如きは約10倍も多く含有している。ヨードも全般的に北方産海藻が2~3倍も多い。次に海藻全体として両者の含量を比較すると北方産及び南方産共に何れもブロムの方

が多い傾向にある。以上の如く同一海藻でも北方産と南方産とでは其の特殊成分であるヨード及びブロム含量にかなりの相違が認められる。これは棲息地の水温其の他の生活環境により海藻の生理生態に相違があるためではないかと思われる。此の点に就いては今後尙研究する予定である。

著者等の観察したところによると 南方産海藻には石灰藻が多く 附着しているがこれも灰分の多い一因と考えられる。

実験 II 海藻及びヒトデエキスの下等動物に対する毒作用

或る種の海藻に駆虫作用を有する物質の含有されていることは古くから広く一般に知られている所であるが其の有効成分の化学的本態に就いては未だ充分明かにされていない。著者の一人¹⁾は既に其の有効成分と思われる物質に就て発表したが今回は南方産海藻及びヒトデエキスにつき蛔虫、ミミズ及び巻貝を用いて簡単な駆虫作用に関する基礎的実験を行った。

実験 (1)

粉末試料 2 g を採り之れに 100 cc の水を加え時々振盪しつつ 12 時間冷水浸出を行い、其の 50 cc をペトリー皿の中に入れ実験動物 3 匹を一群とし約 37°C で其の毒作用を試験した。尙対照として Bunge 液中に於ける実験動物の状態を観察した。

実験結果及び考察

蛔虫を使用した場合の代表的一例を挙げると第 3 表の如くである。

Table 3. Vermifugal effect of some extract to the roundworm

Species	pH	Time							
		30mins	1hr	3hrs	6hrs	12hrs	18hrs	24hrs	30hrs
ミル <i>Codium fragile</i>	6.0	—	+	+	+	dea	dea		
海人草 <i>Digenea simplex</i>	7.8	—	+	+	+	+	+	+	+
ハナマクリ <i>Chondria armata</i>	6.6	—	+	+	+	dea	dea		
カバノリ <i>Cracilaria textoriisur</i>	5.8	—	+	+	+	+	+	+	+
ヤツデヒトデ <i>Coscinasterias acutespina</i>	6.6	—	+	dea	dea	dea			

— : Active motion. + : Slow motion. dea : Death. + : Agony.
 † : Suspended anlmation.

蛔虫を入れた時は何れも運動活潑でペトリー皿の外に這出そうとしている。実験試料中、毒作用の最も強いのはヒトデで、3時間で1匹死に6時間にて後の2匹も死んだ。次はハナマクリで6時間で1匹死に12時間で後の2匹も死んだ。ミルは12時間で1匹死に18時間にて後の2匹も死んだ。海人草は12時間で2匹は仮死状態となり、1匹は捻転苦悶の状態を呈し18時間で1匹死に30時間で又1匹死に、残り1匹は仮死の状態である。カ

バノリは12時間にしても静止して居るがこれは供試液の粘度が高いためと思われ、蛔虫に触れると溶液の表面上を活潑に運動し30時間後に於ても緩慢運動を呈しカバノリの毒作用は極めて弱いものと思われる。

実験(2)

粉末試料2gの浸出液を減圧下に蒸発乾固した後12時間透析し透析膜の内部と外部とに分け各部を再び乾固する。試料によつて差はあるが内外の乾物量は略々等しい。この乾物を各350ccの水に溶解してペトリ皿の中に入れミミズ2匹を一群として其の毒作用を試験した。尙対照としてBunge液を使用したことは前と同様である。使用した透析膜は豚と牛の膀胱の表面の薄い膜を剥ぎ水で洗滌しエーテルにて脱脂せしめN/10塩酸に12時間浸漬し、次にN/10苛性ソーダ液に浸漬し、10%ホルマリンに2~3分浸して蛋白質を凝固せしめて乾燥したものである。本透析膜の透析能力の一例を挙げると次の如くである。即ち原藻2gより得た海人草エキスを12時間処理した後の灰分量は内部4.8%、外部34.6%(乾物中)である。

実験結果及び考察

ミミズを使用した場合の代表的結果の一例を挙げると第4表の如くである。

Table 4. Vermifugal effect of some extract to the earthworm after dialyse

Species		pH	Time						
			30mins	1hr	2hrs	3hrs	4hrs	6hrs	8hrs
ヤツデヒトデ <i>Coscinasterias acutespina</i>	Outside	6.2	+	+	+	≡	≡	≡	dea
	Inside	6.2	≡	dea	dea				dea
ミル <i>Codium fragile</i>	Outside	5.8	+	≡	dea	dea	dea		
	Inside	6.0	+	+	+	+	≡	dea	
海人草 <i>Digenea simplex</i>	Outside	6.2	+	+	dea				
	Inside	7.8	+	+	dea	dea			

+ : Slow motion. dea : Death. ≡ : Agony. ≡ : Suspended animation.

これらの中で一番強い毒作用を示したのがヒトデの内部で、30分間にて1匹は捻転苦悶の状を呈し、1時間にて1匹死に1時間30分にて後1匹も死んだ。次は海人草内部外部共には同程度の毒力を示し、2時間にて1匹死に3時間にて後の1匹も死んだ。ミルは外部の方がその作用強く2時間にて1匹死に4時間にて後の1匹も死んだ。内部は3時間にて1匹死に6時間にて残り1匹も死んだ。4時間では静止状態であつたがミミズに触ると緩慢運動をする。ヒトデの外部は8時間にして死んだ。以上の事からヒトデの毒作用は非透析部即ち主として比較的分子量の大きい有機物区分が強く、ミルの場合は透析部即ち分子量の小さい有機物或は無機物質区分が強い結果となつている。

以上各実験は駆虫作用に関する基礎実験であつて詳細なる研究は引続き行う予定である。

IV 要 約

1) 南方産海藻及び海産下等動物には一般にブロムがヨードより多く含まれ、本実験の範囲内ではブロムは海藻ではハナマクリが最も多く乾物の 0.35% を示し、又著者等は新に下等動物中のヨード、ブロムを定量した結果クロガヤが一般海藻よりも著しく多く、0.201% を含む事を知つた。下等動物中では褐藻紅藻を食餌とし紫色の色素を分泌する種類にブロム含量多く且つ其の色素に極めて多く含むことより其のブロムは海藻に由来し色素の一成分をなすものと考えられる。

2) 南方産海藻のハロゲン含量は北海道産の同種のものと比較して全般的にヨード、ブロム共に少いが灰分含量は多い。此の量的相違は主として棲息地の水温により支配せられるものと思われるが藻体に石灰藻が着生することも一因と考えられる。

3) ミル、海人草、ハナマクリ、カバノリ、ヒトデの抽出液の蛔虫に対する毒作用を試験した結果ヒトデ、ハナマクリのエキスに強い毒作用を認めた。

4) ヒトデ、ミル等の抽出物の透析処理を行い其の透析区分及び非透析区分に就いてミミズに対する毒作用を試験した結果、ヒトデの抽出物では非透析区分に、又ミルの抽出物では透析区分に強い毒性を認めた。

終りに臨み御指導並びに御援助を賜わつた本学水産学部田中剛教授並びに試料に就き御援助を賜わつた北大農学部忍路臨海実験所山崎氏に深謝の意を表する。

Résumé

The authors studied on the variation of halogen content and medicinal function of some marine algae and animals collected at the coast of Kagoshima prefecture. It was shown that the content of bromine was greater than that of iodine in all algae and animals, *Chondria armata* and *Thecocarplus niger* showed the greatest content in bromine, i. e. 0.35 and 0.20% respectively.

As to the local difference of these halogen content in the same species of algae, it was found that the algae in Hokkaido showed always the greater than that in Kagoshima. According to the experiment examined the vermifugal function, the extract of *Chondria* and sea-star (*Consciasterias acutespina*) showed a remarkable effect to roundworm and earthworm.

文 献

- 1) 三山喜三郎：工試報告，11，No. 1 (1916)
- 2) H. Kylin：Z. Physiol. Chem, 186, 50 (1929)
- 3) 太田冬雄：鹿大，水産学部紀要，1，99(1950)
- 4) 高橋武雄：工試報告，28，No. 4 (1933)
- 5) 白浜潔・佐々三郎・宇野勉：日水学会誌，12，224 (1944)
- 6) 福原忠信：北水誌月報，4，No. 13, 13 (1944)
- 7) 中村幸彦・齊藤要：日化誌，72，992 (1951)

- 8) 荻野珍吉 : 日水誌, 13, 120 (1947)
- 9) 鈴木昇 : 水産調査報告, 45, 23 (1947)
- 10) 高橋武雄 : 海藻工業, 産業図書, 11(1951)
- 11) 高岡道夫・齊藤要 : 化学と工業, 2, 227 (1949)
- 12) P. gannash and. F. Zimmermann : Ber. 39, 199 (1906)