

ヒ素の存在形態と分析について

はじめに

食品中にヒ素が含まれていることは御存知でしょうか。特に海藻や魚介類の特定の海産物はヒ素が高濃度に含有しています。2004年に英国の食品規格庁(Food Standards Agency, FSA)からヒジキが無機ヒ素を含有しているため摂取は控える旨の警告が出されました。ところが海産物を比較的多く摂取する日本で海産物によるヒ素による健康被害は報告されていません。

今回はヒ素の存在形態と毒性、また、その分別方法についてご紹介します。

ヒ素の形態と毒性

ヒ素は地球を構成する元素の一つとして、土壌中や海水中にも含有しています。海洋生物はヒ素を体内に吸収し、濃縮、蓄積します。ヒ素は毒性の観点から、無機ヒ素と有機ヒ素に分類されます。無機ヒ素は亜ヒ酸(As_2O_3)やヒ酸(As_2O_5)をいい、急性毒性とともに発がん性のあることが知られています。有機ヒ素としてはモノメチルアルソン酸(MMA)、ジメチルアルシン酸(DMA)、トリメチルアルシンオキシド、アルセノベタイン、アルセノコリン、アルセノシュガーなどをいい、これらの毒性は低いことが知られています。表-1にヒ素化合物の急性毒性を示しました。その他の作用として、無機ヒ素によりDNAが損傷を受け、その結果細胞変異を誘発して腫瘍のイニシエーターとして働くのではないかと推定されています。また、無機ヒ素は生体内でメチル化を受けMMA、DMAになることがわかっており、この形態変化によって無毒化していると考えられています¹⁾。JECFA(FAO/WHO 合同食品添加物専門家会議)では無機ヒ素の暫定的耐容週間摂取量(PTWI)は $15 \mu\text{g}/\text{kg}$ 体重/週としています。

表-1 ヒ素の形態別急性毒性

形態	LD ₅₀ (mg/kg 体重)	被検動物/投与方法
亜ヒ酸	34.5	マウス/経口
亜ヒ酸ナトリウム	42	ラット/経口
ヒ酸ナトリウム	87	ラット/筋肉
モノメチルアルソン酸(MMA)	1,800	マウス/経口
ジメチルアルシン酸(DMA)	1,800	マウス/経口
トリメチルアルシンオキシド(TMAO)	10,600	マウス/経口
アルセノベタイン	>10,000	マウス/経口

EHC 224, WHO, 2001 Arsenic and Arsenic compound より抜粋

食品中のヒ素含有量

毒性の観点からは無機ヒ素の摂取量が問題となります。表-2 に食品のヒ素含有量の例を示しました。

表-2 各種食品中の総ヒ素及び無機ヒ素含有量の例(抜粋)²⁾

	食品	総ヒ素($\mu\text{g/g}$)	無機ヒ素($\mu\text{g/g}$)
穀類	米 ³⁾	0.01~0.76	0.01~0.51
	とうもろこし	<0.004	<0.003
	小麦粉	0.04	0.01
肉類	牛肉	0.05	<0.003
	鶏肉	0.09	<0.003
	豚肉	0.01	<0.003
野菜	レタス	<0.004	<0.003
	たまねぎ	0.01	0.003
	トマト	0.01	<0.003
	にんじん	0.007	0.004
	ジャガイモ	<0.004	<0.003
果物	リンゴ	0.005	<0.003
	バナナ	<0.004	<0.003
	オレンジジュース	0.005	<0.003
	ぶどう	0.01	0.004
魚介類	ツナ缶	0.16~0.77	<0.003
	えび	0.47~2.82	<0.003
海藻	こんぶ ⁴⁾	19~75	<0.3
	のり ⁴⁾	18~32	<0.3
	わかめ ⁴⁾	29~42	<0.3
	ひじき ⁴⁾	95~134	72~96
卵	卵	0.02	<0.003
その他	砂糖	0.01~0.02	0.004
	塩	0.005	<0.003

海産物では毒性の低い有機ヒ素として多く蓄積されることが知られています。

一般に海洋生物は海水中のヒ素を吸収して、体内でアルセノベタインなどの毒性の低い有機ヒ素に変換して蓄積します。海藻以外にも米も無機ヒ素を含有しています。日本のジャポニカ種の短粒米は総ヒ素中の無機ヒ素の割合が60%以上と比較的高いことが知られています。日本人は米を主食としていますが、米の総ヒ素含有量は少ないため、問題となってはいません。

英国で問題となったホンダワラ科のヒジキはヒ素を5価の無機ヒ素(ヒ酸)として蓄積しています。そのため、英国での警告となったわけです。ところが英国人より多量のヒジキ

を食べている日本人はなぜ平気なのでしょう。

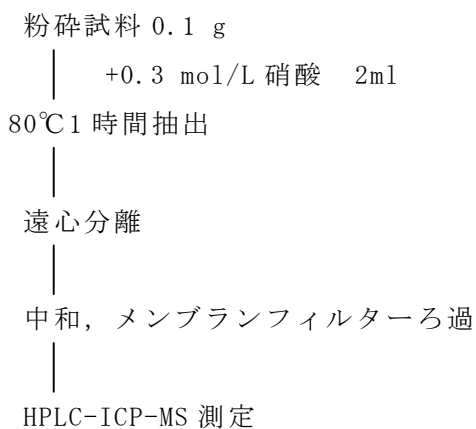
調理による減衰

ヒジキの煮物は日本の家庭料理としてよく知られています。その調理方法は、乾燥したヒジキを水戻し、味付けして煮付けとして摂取します。この水戻しの過程で無機ヒ素が水に溶け出してヒ素は減少することが知られています^{4),5)}。また、味付けも濃く、1回の摂取量は限られています。厚生労働省では通常の食習慣による摂取は健康に影響がないとの見解を示しています。伝統的な日本食はヒ素を摂取しない上手な工夫がされているといえるでしょう。一方で海外では海藻を摂取する習慣の国は少ないのですが、最近、ヘルシーフードとして前菜などで摂取することがあります。そのために調理方法も確立されておらず、水戻しの水を捨てるなどの知恵が徹底されているかは定かではありません。

無機ヒ素の分析方法

ヒ素の毒性を評価するために無機ヒ素を分別して含有量を評価することが重要となります。ヒ素の有機、無機の分別方法にはいくつかありますが、古くから行われているものとしてヒ素化合物の蒸気圧の違いを利用したコールドトラップ法や溶媒抽出分離法があります。近年ではヒ素化合物を抽出後、イオンクロマトグラフィーや液体クロマトグラフィーにより分別した後に、ICP-MS(誘導結合プラズマ質量分析法)により形態別に測定するHPLC-ICP-MS法が開発されました。選択性が高く、低濃度の検出が可能のため一般的になりつつあります。抽出条件は、ヒ素の形態によって抽出率が異なるため、水-メタノール混液、トリフルオロ酢酸、硝酸(希硝酸)、水などが報告されています。無機ヒ素の抽出は硝酸(希硝酸)、トリフルオロ酢酸が優れているとする報告があります⁴⁾。弊財団では操作が簡便な希硝酸による部分分解抽出法を採用して海藻の無機ヒ素を分析しております。分析方法のフロー及びクロマトグラム例を示します。

<分析フロー>



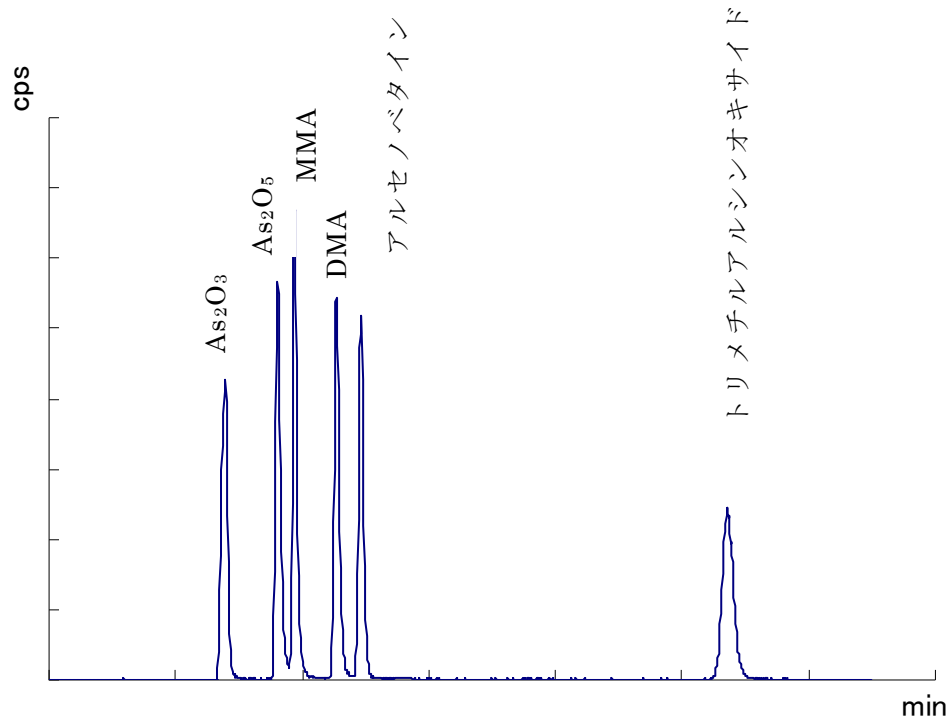


図-1 クロマトグラムの例

おわりに

ヒ素を含有する食品は少なくありません。しかし、それらの食品にも必須の栄養素を多く含んでいます。いたずらに食品を排除するのではなく、食品中の無機ヒ素の含有量を把握した上で、適切な量の摂取を心がけることで、健康で安全な食生活が送れるのではないでしょうか。

参考文献

- 1) Jerome O.Nriagu, Aresenic in the environment Part II
- 2) R.A.Schoof *et al.*, A market basket survey of inorganic arsenic in food, Food Chemical Toxicology, **37**, 839-846 (1999)
- 3) P.N.Williams *et al.*, Variation in arsenic speciation and concentration in paddy rice related to dietary exposure, Environ. Sci. Technol., **39**, 5531-5540 (2005)
- 4) Food Standards Agency., 2004, July
- 5) M.H.Nagaoka *et al.*, Nitric acid partial-digestion method for selective determinaton of inorganic arsenic in Hijiki and application to soaked Hijiki (食品衛生学雑誌, **49**, 88-94(2008))