



## 食品中の無機ヒ素について

### はじめに

2004年英国の食品規格庁から，“無機ヒ素を多く含むヒジキの摂取を控えるように”という勧告が出されました。このとき，多くの方が無機ヒ素の毒性について再認識したのではないのでしょうか。

1980年代，ヒジキは多くの無機ヒ素を含むことがすでに報告されていました(表-1)。表-1の結果は，無機ヒ素と有機ヒ素を溶媒抽出法でそれぞれ定量しています。無機ヒ素には亜ヒ酸(Ⅲ)とヒ酸(V)があり，そのほかの炭素を含むヒ素化合物を有機ヒ素としています。

現在，化学形態別のヒ素分析には，高速液体クロマトグラフィー-ICP 質量分析法(HPLC-ICP-MS 法)が幅広く使用されています。HPLC-ICP-MS 法ではより高感度に分析でき，今まで知られていなかった様々なヒ素の化学形態が明らかになりつつあります。ヒ素の存在形態と分析については“JFRL ニュース No.82 (2008)”をご覧ください。

表-1 海洋生物中の総ヒ素，無機ヒ素(Ⅲ)及び(V)並びに有機ヒ素の含有量<sup>1)</sup>(抜粋)

種類	総ヒ素 ( $\mu\text{g/g}$ , 乾物)	無機ヒ素(Ⅲ) ( $\mu\text{g/g}$ , 乾物)	無機ヒ素(V) ( $\mu\text{g/g}$ , 乾物)	有機ヒ素 ( $\mu\text{g/g}$ , 乾物)
マガレイ	36.0	0.00	0.00	34.2
ブリ	5.0	0.05	0.12	4.2
マアジ	25.6	0.00	0.06	24.0
マサバ	5.4	0.00	0.00	5.1
サンマ	5.5	0.05	0.17	4.8
マイワシ	17.3	0.00	0.28	15.0
ヒジキ	61.3	36.7*		15.2
マコンブ	25.4	0.8*		20.2
ワカメ	8.3	0.6*		6.5

\* 無機ヒ素(Ⅲ+V)

### JECFA (FAO/WHO 合同食品添加物専門家会議)でのヒ素の評価<sup>2)</sup>

無機ヒ素(Ⅲ)の急性毒性(LD<sub>50</sub>)は，有機ヒ素の一種であるアルセノベタインと比較して約380倍以上と高く，総ヒ素として一律に評価することが難しいことがわかります(表-2)。また，無機ヒ素の長期毒性の研究では，皮膚がんや膀胱がん，肺がんの発がん性が認められています。

JECFAでは，無機ヒ素の暫定耐容週間摂取量(PTWI)を1988年に0.015 mg/kg 体重/週としました。しかし，台湾で行われた疫学研究手法のひとつであるコホート研究で，この値より低い摂取量で健康へ影響を与える可能性が報告されたため，2010年不適切として取り下げられ，現在再評価中です。

表-2 ヒ素化合物の LD<sub>50</sub><sup>2)</sup> (抜粋)

ヒ素化合物	LD <sub>50</sub> (mg/kg 体重, ヒ素として)	被験動物/投与方法
無機ヒ素(III)	26	マウス/経口
モノメチルアルソン酸(V)	916	マウス/経口
ジメチルアルシン酸(V)	648	マウス/経口
トリメチルアルシンオキサイド	10,600	マウス/経口
アルセノベタイン	>10,000	マウス/経口

### 食品中のヒ素

ヒ素は土壌や海水など環境中に広く存在しています。しかし、ヒ素の摂取元は食品 14 群のうち、米、野菜・海草、魚介のほぼ 3 群に限られます(図-1)。

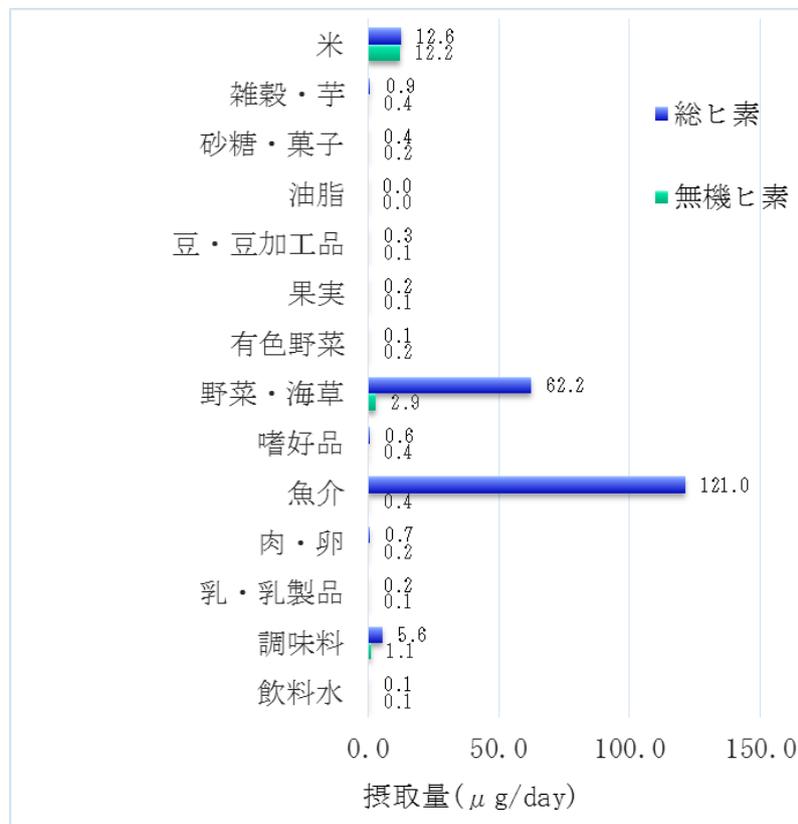


図-1 マーケットバスケット方式により推定された日本人の1日・1人当たりのヒ素摂取量<sup>3)</sup>

魚介類や海藻類の海産物は特に多くのヒ素を含みますが、そのほとんどが有機ヒ素です。魚介類は摂取したヒ素を、アルセノベタインに代謝する機能をもつと言われていて<sup>4)</sup>。よって、図-1 に示したように、魚介類から無機ヒ素はほとんど検出されません。海藻類の主なヒ素化合物は、ヒ素に糖類が結合したアルセノシュガーと言われていて、アルセノシュガーも有機ヒ素の一種で、無機ヒ素と比較して毒性は低いとされています<sup>5)</sup>。ところが、ホンダワラ科のヒジキやアカモクなど、一部の海藻類で無機ヒ素を多く含む種類が存在します<sup>6)</sup>。これらの毒性を正しく評価するため、無機ヒ素と有機ヒ素を分けて分析することが一般的になりつつあり

ます。

一方、農産物では、米が特異的に多くのヒ素を含有します<sup>7)</sup>。稲は、土壌から溶出した無機ヒ素と、微生物によってメチル化されたジメチルアルシン酸(DMA)を取り込み、蓄積することが知られています<sup>8)</sup>。また、ヒ素の含有量は米の部位によって異なります。多くのミネラル類と同様<sup>9)</sup>、ヒ素はぬか部分に多く存在し、玄米には精米より多くのヒ素が含まれます(図-2)。海産物と異なり、米は多くの無機ヒ素を含むため、玄米、精米の別を考慮して、コーデックス委員会では基準値を設定しています。

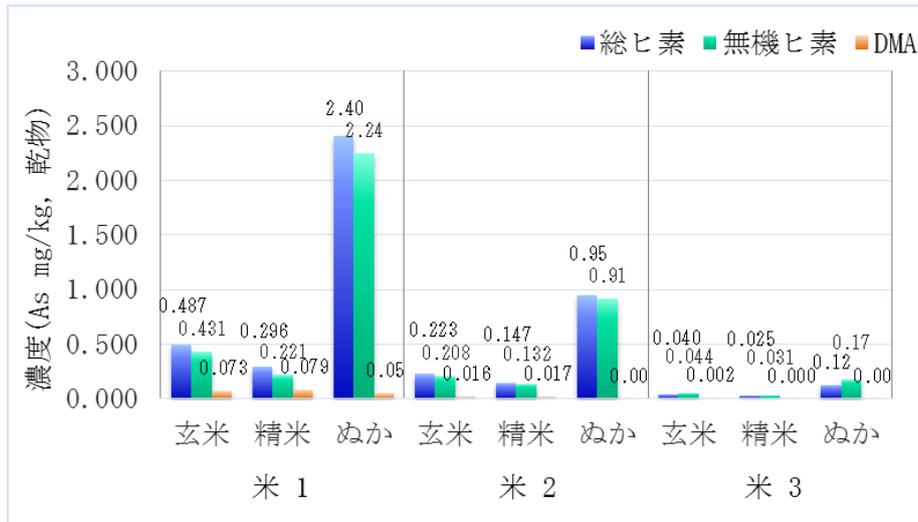


図-2 玄米、精米(精米歩合 90 %)及びぬかのヒ素濃度<sup>10)</sup>

### コーデックス委員会におけるヒ素の最大基準値<sup>11)</sup>

国際食品基準を策定しているコーデックス委員会では、食品中のヒ素の最大基準値を表-3のように定めています。玄米及び精米については、無機ヒ素の最大基準値を設定しています。

また、2017年には食用油脂のうちヒ素の検出する魚油について、無機ヒ素の最大基準値が追加されました。

表-3 コーデックス委員会におけるヒ素の最大基準値

品目	最大基準値(mg/kg)	
	総ヒ素	無機ヒ素
食用油脂	0.1	0.1 (魚油)
ファットスプレッド及び ブレンデッドスプレッド	0.1	—
ナチュラルミネラルウォーター	0.01	—
玄米	—	0.35
精米	—	0.2
食塩	0.5	—

## 諸外国の無機ヒ素の基準値

EU(欧州連合)では米だけでなく米の加工品についても、無機ヒ素の基準値を 0.10~0.30 mg/kg の範囲で設定しています。

オーストラリア・ニュージーランドでは海産物について、中国では魚介類、海藻類、米及びそれらの加工品について無機ヒ素の基準値が設定されています。

詳しくは農林水産省ホームページをご覧ください。

[http://www.maff.go.jp/j/syouan/nouan/kome/k\\_as/international.html#1](http://www.maff.go.jp/j/syouan/nouan/kome/k_as/international.html#1)

## おわりに

国内では、食品衛生法で農産物やミネラルウォーター、食品添加物についてヒ素の基準値が設定されています。いずれも総ヒ素を対象としており、無機ヒ素の基準値は設けられていません。今後、品目によっては無機ヒ素の基準値が設定される可能性があります。

ヒ素を多く含む食品について、化学形態別にヒ素を分析することは、安全性を正しく評価することにつながります。ヒ素の化学形態別分析に興味がありましたら、ぜひご相談ください。

## 参考資料

- 1) Shinagawa A. *et al.*, Selective Determination of Inorganic Arsenic (III), (V) and Organic Arsenic in Marine Organisms, *Food Hyg. Saf. Sci.*, **49**(1), 75-78 (1983)
- 2) Safety evaluation of certain contaminants in food (Seventy-second meeting of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives), 155-288
- 3) 農林水産省ホームページ：食品からのヒ素の摂取量  
[http://www.maff.go.jp/j/syouan/nouan/kome/k\\_as/exposure.html#1](http://www.maff.go.jp/j/syouan/nouan/kome/k_as/exposure.html#1)
- 4) Hanaoka K. *et al.*, Studies on arsenic circulation in marine ecosystems, *Nippon Suisan Gakkaishi*, **70**(3), 284-287 (2004)
- 5) Kaise T. *et al.*, Toxicological Study of Organic Arsenic Compound in Marine Algae using Mammalian Cell Culture Technique, *Food Hyg. Saf. Sci.*, **37**(3), 135-141 (1996)
- 6) Matsumoto-T. E. *et al.*, Determination of Inorganic Arsenic in Seaweed and Seafood by LC-ICP-MS: Method Validation, *J. AOAC Int.*, **102**(2), 612-618 (2019)
- 7) 農林水産省ホームページ：食品に含まれるヒ素の実態調査  
[http://www.maff.go.jp/j/syouan/nouan/kome/k\\_as/occurrence.html](http://www.maff.go.jp/j/syouan/nouan/kome/k_as/occurrence.html)
- 8) Arao T. *et al.*, Effects of arsenic compound amendment on arsenic speciation in rice grain, *Environ. Sci. Technol.*, **45**(4), 1291-1297 (2011)
- 9) Narukawa T. *et al.*, Determination of Sixteen Elements and Arsenic Species in Brown, Polished and Milled Rice, *Anal. Sci.*, **30**, 245-250 (2014)
- 10) Naito S. *et al.*, Effects of polishing, cooking, and storing on total arsenic and arsenic species concentrations in rice cultivated in Japan, *Food Chemistry*, **168**, 294-301 (2015)
- 11) General Standard for Contaminants and Toxins in Food and Feed (CODEX STAN 193-1995)