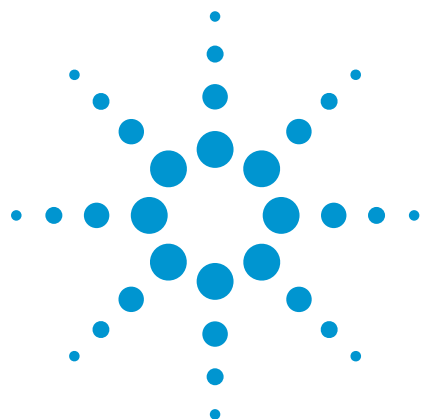




HPLC-ICP-MS を用いた 乳幼児向け米シリアル中無機ヒ素の スペシエーション分析

アプリケーションノート
食品安全

著者

Rima Juskelis and Jack Cappozzo Institute for Food
Safety and Health Illinois Institute of Technology,
Bedford Park, IL USA

Jenny Nelson Agilent Technologies, Inc. 5301
Stevens Creek Blvd. Santa Clara, CA USA



概要

米は、あらゆる食品の中でも無機ヒ素 (iAs) を多く含みます (参考文献 1)。ヒ素は環境中で自然に発生するもので、1970 年代以前にヒ素ベースの殺虫剤が用いられたことによりヒ素が土壌に取り込まれたという例もあるように、人間の活動の結果として環境に存在することもあります。稲は浸水地帯で育ち、ヒ素を吸収しやすいため、環境中のヒ素を蓄積します (参考文献 2、3)。

無機ヒ素は発がん性物質であることが知られており、低レベルのヒ素の慢性暴露は膀胱、肺、皮膚がんやII 型糖尿病、心血管疾患の増加に繋がるとされています (参考文献 4) 玄米は白米よりもヒ素を多く含む傾向にあります (参考文献 1、5、6)。米国の米は、他の国のものよりも無機ヒ素のレベルが高く、米国で販売されている乳幼児向け米シリアルは、一般的に米国産の米が使用されています (参考文献 2)。



Agilent Technologies

本アプリケーションノートでは、高速液体クロマトグラフィーと誘導結合プラズマ質量分析 (HPLC-ICP-MS) を用いた、FDA の元素分析マニュアル (EAM) : セクション 4.11 にあるメソッドにそって乳幼児向け米シリアル中に含まれるヒ素のスペシエーション分析をご紹介します。ヒ素のスペシエーション分析は、アイソクラティック陰イオン交換 HPLC を用いて分離し、ICP-MS を用いてヒ素を含むピークを m/z 75 でモニターしました。共存する可能性のある塩化物種の溶出による干渉を除去するために、ヘリウムコリジョンセルモードを用いました。検出下限と定量下限 (LOD と LOQ) はすべてのヒ素種において 15 µg/g 以下であり、相対標準偏差 (%RSD) は 7 % 以下でした。メソッドは、米および米ベースの乳幼児向けシリアル中のヒ素レベルを把握し、乳幼児に与える健康リスクを理解するために用いられました。

実験手法

化学物質および標準試料

すべての溶液は、Milli-Q (Millipore) を用いた抵抗 >18 MΩ cm の純水で調製しました。

試薬 / 標準試料	購入元
硝酸、OPTIMA 超高純度グレード	サーモフィッシャー サイエンティフィック社
過酸化水素、OPTIMA 超高純度グレード	サーモフィッシャー サイエンティフィック社
リン酸アンモニウム	ACROS
水酸化アンモニウム、超高純度	サーモフィッシャー サイエンティフィック社
イソプロパノール、HPLC グレード	サーモフィッシャー サイエンティフィック社
亜ヒ酸塩標準溶液用原液 (AsIII)、1,000 mg/L	Spex Certiprep 社
ヒ酸塩標準溶液用原液 (AsV)、1,000 mg/L	Spex Certiprep 社
モノメチルアルソン酸ナトリウム (MMA、純度 98.5 %)	Chem Service 社
ジメチルアルシン酸ナトリウム (DMA、純度 98.9 %)	Chem Service 社
アルセノベタイン (AsB)	Fluka 社
ロジウム、ゲルマニウム内部標準溶液	アジレント・テクノロジー
ICP-MS ヒ素標準溶液	Plasma 社

表 1 米粉標準物質

SRM/ CRM	総 As (µg/kg)	As (III) (µg/kg)	As (V) (µg/kg)	無機ヒ素 (µg/kg)	DMA (µg/kg)	MMA (µg/kg)
1568a	290 ± 30*	60 ± 12 [‡]	39 ± 8 [‡]	100 ± 20 [‡]	171 ± 34 [‡]	11 ± 2 [‡]
1568	410 ± 50*	85 ± 17 [‡]	31 ± 6 [‡]	116 ± 23 [‡]	285 ± 57 [‡]	22 ± 4 [‡]

* 95 % の信頼区間として表した認証値と不確かさ、または 95 % の信頼区間と系統誤差の幅** 最良のデータからの平均値の ± 20 % を不確かさとする

標準物質 (SRM)

米国国立標準技術研究所 (NIST) の標準物質 (SRM) 1568a および 1568 米粉をヒ素スペシエーション分析および総ヒ素の定量の際の品質管理物質として用いました (表 1)。NIST 1568 の認証値は総ヒ素で 410 ± 30 µg/kg、As (III)、DMA、As (V) でそれぞれ 85 ± 17、285 ± 57、31 ± 6 µg/kg です。

装置

形態別分析には真空デガッサー、バイナリーポンプ、オートサンプラー、10 ポートバルブ (2 口はプラグで閉めた状態) を搭載した Agilent 1200 Infinity LC システムを用いました。内部標準物質を添加導入するために外部ポンプ (LC-20AD、島津製) を用いました。HPLC システムは、マイクロミストネブライザーとスコット型スプレーチャンバを装備した Agilent 7700x ICP-MS に 1/16 x 0.0025 x 12 インチの PEEK チューブ (Upchurch Scientific) を用いて繋げました。機器の設定条件を表2 に示します。

標準溶液

FDA のメソッド (EAM 4.11) に従い、すべての標準溶液は実験日毎に標準原液を希釈、調製しました。すべてのヒ素種の標準溶液用原液 (As (III)、DMA、MMA、As (V)) を水で 1,000 µg/mL に調製しました。DMA および MMA 標準溶液中のヒ素の濃度は ICPMS で測定し確認しました DMA および MMA 標準溶液中のヒ素の濃度は ICP-MS で測定し確認しました。1 µg/g の MMA および DMA の標準溶液の総ヒ素濃度は ICP-MS 用ヒ素標準溶液の検量線から算出しました。これらの濃度は原液の濃度を再計算するために用い、新たな濃度値を本測定に使用しました。

測定に用いた標準溶液は、200 µg/mL の標準溶液用原液を用いて移動相に必要な濃度に希釈調製しました。すべての標準溶液は、冷暗所で 4 °C で保管し、実験当日の朝、新たな混合標準溶液を作成しました。スペシエーション分析法に用いたヒ素の内部標準溶液は移動相で調製したAs (V) 2 ng/g で、ポストカラムで注入してモニタリングし、信号のドリフトを補正しました。総ヒ素分析法に用いた内部標準溶液は、18% イソプロパノール中のロジウム、ゲルマニウム溶液 (ICP-MS 内部標準溶液混合 100 mg/L、部品番号 5188-6525) でした。

表 2. HPLC と ICP-MS の測定条件

HPLC 条件	
ガードカラム:	ハミルトン (部品番号 79446)
カラム	ハミルトン PRP-X 100 陰イオン交換、
移動相	4.1 × 250 mm、ステンレススチール、10 μm
流量	10 mmol/L リン酸アンモニウム pH 8.25、 イソクラティック条件
注入量	1 mL/分
ICP-MS 条件	100 μL

ICP-MS 条件	
RF 出力	1,500 W
プラズマガス流量	15 L/min
希釈ガス流量	0.17 L/min
ネブライザガス流量	1.1 L/min
ネブライザタイプ	マイクロミスト
サンプリング位置	8.5 mm
スプレーチャンバ温度	2 °C
コリジョンセルガス	He、4.3 mL/min
データ採取モード	時間分析: m/z 75 ($^{75}\text{As}^+$)、 m/z 77 ($^{40}\text{Ar}^{37}\text{Cl}^+$)
Dwell times	0.8 秒 ($m/z=75$)、0.2 秒 ($m/z=77$)

表 3. 乳幼児向け米シリアル試験のまとめ

ブランド	サンプル ID	製品概要	成分	購入場所
A	乳幼児_1	混合穀物シリアル	全粒小麦粉、全粒米エンバク粉、大豆油	イリノイ州
A	乳幼児_2	オーガニック玄米	オーガニック全粒玄米粉、大豆レシチン	イリノイ州
B	乳幼児_3	オーガニック全粒米シリアル	オーガニック全粒玄米、トコフェロール (ビタミン E)、電解鉄	イリノイ州
C	乳幼児_4	オーガニック米シリアル	オーガニック全粒玄米粉、ひまわりレシチン、電解鉄	イリノイ州
A	乳幼児_5	単粒米シリアル	オーガニック全粒玄米粉、ひまわりレシチン、電解鉄	イリノイ州
C	乳幼児_6	オーガニック米シリアル	オーガニック全粒玄米粉、ひまわりレシチン、電解鉄	テキサス州
D	乳幼児_7	米シリアル、単粒	米粉、大豆油、大豆レシチン	カリフォルニア州
E	乳幼児_8	米シリアル	米粉、大豆油、大豆レシチン	ノースダコタ州
A	乳幼児_9	オーガニック玄米シリアル	オーガニック全粒玄米、トコフェロール (ビタミン E)、電解鉄	ノースダコタ州
B	乳幼児_10	オーガニック玄米シリアル	オーガニック全粒玄米、トコフェロール (ビタミン E)、電解鉄	ノースダコタ州
B	乳幼児_11	オーガニック玄米シリアル	オーガニック全粒玄米、トコフェロール (ビタミン E)、電解鉄	カリフォルニア州
A	乳幼児_12	オーガニック玄米シリアル	オーガニック玄米シリアル	テキサス州
F	乳幼児_13	米シリアル	米粉、ひまわりレシチン	ノースダコタ州
F	乳幼児_14	米シリアル	米粉、ひまわりレシチン	カリフォルニア州
F	乳幼児_15	米シリアル	米粉、ひまわりレシチン	カリフォルニア州
A	乳幼児_16	米シリアル	米粉	テキサス州

次ページに続く

検出下限 (LOD) および定量下限 (LOQ) を特定するための標準溶液は、As (III)、DMA、MMA、As (V) を移動相でそれぞれ 0.2 ng/g に調製しました。分離度確認用標準溶液は、移動相で 5 ng/gAs (III) とアルセノベタイン (AsB) を用いて調製し、これらの分離を判断しました。およそ 50 % のAs (III) がAs (V) に変換された時には、新たな分離度確認用標準溶液を調製しました。

サンプル

米国のイリノイ州、カリフォルニア州、テキサス州、ノースダコタ州の異なる地域のさまざまな食料品店で乳幼児用米シリアルを購入しました。これら 31 種類の乳幼児用米シリアルは、7 つの異なるメーカーで製造されたものです。表3 に乳幼児向け米シリアルの成分を示します。

続き…表 3. 乳幼児向け米シリアル試験のまとめ

ブランド	サンプル ID	製品概要	成分	購入場所
F	乳幼児_17	米シリアル	米粉、ひまわりレシチン	テキサス州
A	乳幼児_18	混合穀物シリアル	全粒小麦粉、全粒米粉、エンバク粉、大豆油	カリフォルニア州
A	乳幼児_19	混合穀物シリアル	全粒小麦粉、全粒米粉、エンバク粉、大豆油	テキサス州
A	乳幼児_20	混合穀物シリアル	全粒小麦粉、全粒米粉、エンバク粉、大豆油	ノースダコタ州
A	乳幼児_21	混合穀物シリアル	全粒小麦粉、全粒米粉、エンバク粉、大豆油	カリフォルニア州
A	乳幼児_22	混合穀物シリアル	全粒小麦粉、全粒米粉、エンバク粉、大豆油	ノースダコタ州
A	乳幼児_23	混合穀物シリアル	全粒小麦粉、全粒米粉、エンバク粉、大豆油	カリフォルニア州
G	乳幼児_24	オーガニック玄米シリアル	オーガニック全粒玄米粉、ひまわりレシチン	カリフォルニア州
G	乳幼児_25	オーガニック玄米シリアル	オーガニック全粒玄米粉、ひまわりレシチン	カリフォルニア州
A	乳幼児_26	単粒米シリアル	米粉、りん酸三カルシウム、りん酸二カルシウム、大豆油、大豆レシチン、トコフェロール、ビタミン A、B、B グループ	カリフォルニア州
A	乳幼児_27	混合穀物シリアル	全粒小麦粉、全粒エンバク粉、りん酸三カルシウム、りん酸二カルシウム、大豆油、大豆レシチン、トコフェロール、ビタミン A、B、B グループ	カリフォルニア州
B	乳幼児_28	オーガニック全粒米シリアルとりんご	オーガニック全粒玄米粉、オーガニックりんごのピューレ、ビタミン E、鉄、その他	カリフォルニア州
B	乳幼児_29	オーガニック全粒米シリアル	オーガニック全粒玄米、ビタミン E、鉄	カリフォルニア州
B	乳幼児_30	オーガニック全粒米シリアル	オーガニック全粒玄米、ビタミン E、鉄	カリフォルニア州
A	乳幼児_31	DHA とプロバイオティック単粒米シリアル	米粉、ビタミン、ミネラル、大豆油、大豆レシチン、トコフェロール、まぐろの油	カリフォルニア州

サンプル前処理

すべての乳幼児向け米シリアルについて、総ヒ素およびスぺシエーション分析を行いました。乳幼児向けシリアルサンプルは、乾燥や均質化を行わず、容器から直接分析しました。総ヒ素分析には、サンプルは HotBlock での分解後、HPLC を使わずに ICPMS に直接導入して測定しました。

HotBlock での分解方法は (参考文献 3)、総ヒ素分析およびスぺシエーション分析両方に用いました。本研究でのすべての調製は、重量比で行いました。1 g の乳幼児向け米シリアルサンプルを正確に量りとり、あらかじめ正確に重量測定しておいた蓋つきポリプロピレン製の 50 mL 遠心管に加えました。この遠心管に 0.28 mol/L HNO₃ を 10 g 加え、サンプルを 10 ～ 30 秒攪拌しました。蓋をしっかりと閉め、予熱した HotBlock 分解システムに 95 °C で 90 分置きました。

サンプル冷却後、6.7 g のイオン交換水を加えた後、懸濁液を 3500 rpm で 10 分間遠心分離しました。上澄み液は 3 mL の使い捨てシリンジが付いた 0.45 µm のナイロンシリンジフィルターを用いてろ過しました。ろ過したろ液のうち最初の約 1 mL を廃棄し、1 g を 15 mL の遠心管に移しました。さらに、移動相に水酸化アンモニウムを加えて pH 9.95 ± 0.05 に調製された 2 g の pH 調製溶液を加えました。

最終調製されたメソッドブランクとサンプルを、pH 調製溶液で pH 6 から 8.5 にしました。得られたサンプル溶液を HPLC-ICPMS 分析用にポリプロピレンオートサンブラーバイアルに移しました。

結果と考察

クロマトグラフィーによる分離

図 1 に典型的な分離を示します。ブランク試験を行ってヒ素の汚染を調べましたが、検出できませんでした。

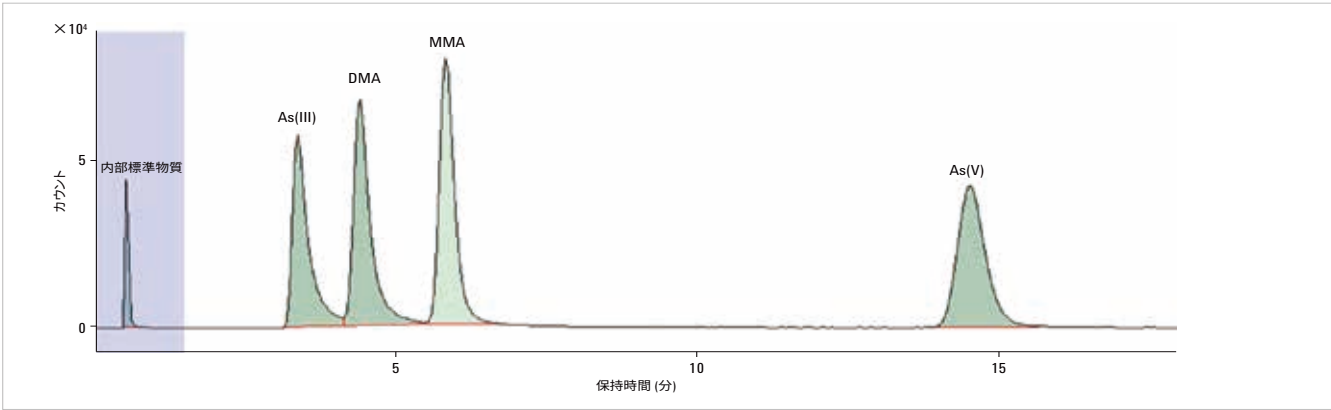


図 1. 5 ng/g ヒ素標準溶液のクロマトグラム

メソッドの精度

使用したヒ素スペシエーションおよび総ヒ素メソッドの評価のために NIST SRM 1568 米粉で分析しました。結果は、総ヒ素およびヒ素各種の認証値とほぼ一致しました。乳幼児向け米シリアル分析における EAM 4.11 メソッドの繰り返し再現性は、SRM を繰り返して測定することにより評価しました (表 4)。繰り返し再現性 (%RSD) は、スペシエーション分析における総ヒ素で 1.74 %、総ヒ素分析における総ヒ素で 5.3 %、無機ヒ素 (iAs) で 2.8 % でした。

検量線

検量線は濃度 0.25、0.4、1.0、5.0、20 ng/g の As (III)、DMA、MMA、As (V) 標準溶液を用いて作成しました (図 2)。検量線はこの濃度範囲において直線で、変動係数 (R2) は 1.00 でした。検量線確認用標準溶液 10 ng/g の As (III)、DMA、MMA、As (V) の回収率は、99 ~ 113 % で、% RSD は 4 % 以下となりました。

表 4. メソッドの精度

サンプル名	As(III)	DMA	MMA	As (V)	無機ヒ素a	総ヒ素	総ヒ素	質量
(調製別)	(µg/kg)	(µg/kg)	(µg/kg)	(µg/kg)	(µg/kg)	(スペシエーションメソッド)	(総ヒ素メソッド)	バランス b
認定値	85 ± 17	285 ± 57	22 ± 4	31 ± 6	116 ± 23	410 ± 50	410 ± 50	
1568_rep1	65	289.9	24.8	40.6	105.6	420.3	398.4	105.5
1568_rep2	68.5	289	24.6	42.5	110.9	424.5	445.1	95.4
1568_rep3	66.9	300.6	25	44.7	111.6	437.2	405.2	107.9
1568_rep4	70.3	288.7	21.6	37.5	107.8	418.1	442	94.6
1568_rep5	69.8	289.4	22.8	43.3	113.1	425.4	442.3	96.2
平均値	68.1	291.5	23.8	41.7	109.8	425.1	426.6	99.9
標準偏差 (SD)	2.2	5.1	1.5	2.8	3.1	7.4	22.8	6.3
相対標準偏差 %RSD	3.2	1.7	6.3	6.7	2.8	1.7	5.3	6.3

a 無機ヒ素は As (III) と As (V) の総計
b 質量バランス = スペシエーションで測定された総ヒ素 (As (III) + DMA + MMA + As (V)) /(総ヒ素メソッドの総ヒ素)

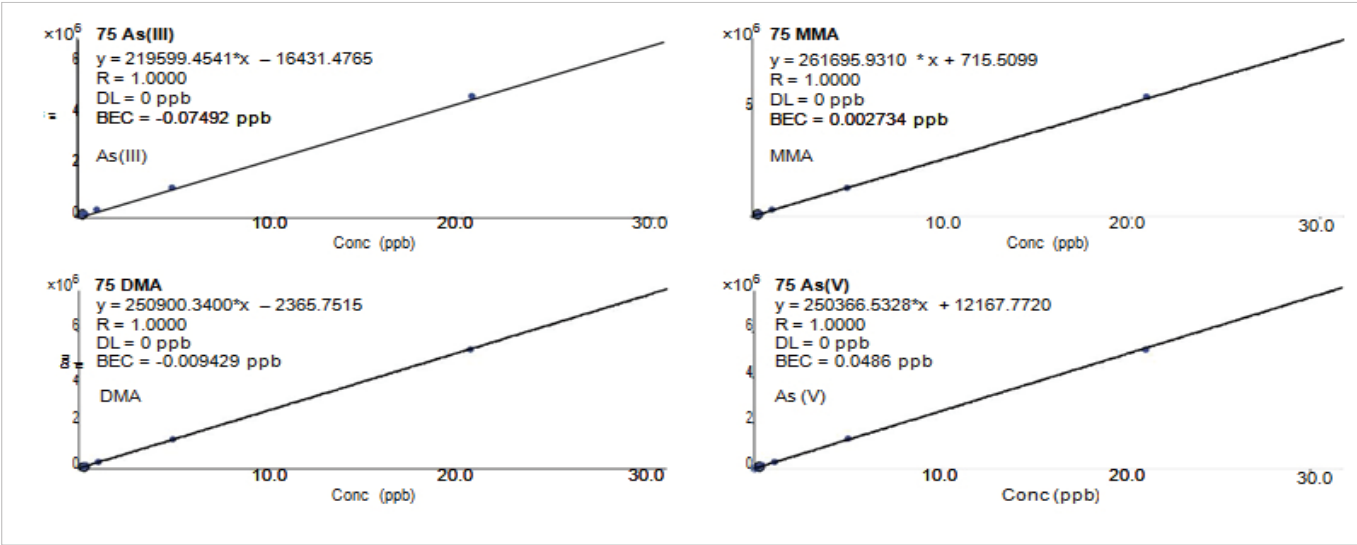


図2. EAM 4:11 メソッドの検量線

検出下限と定量下限

HPLC-ICP-MS を使い、ヒ素のスペシエーション分析における分析的解法検出下限 (ASDL)、分析的解法定量下限 (ASQL)、メソッド検出下限 (LOD) および定量下限 (LOQ) を算出しました (表 5)。ヒ素種の LOD はおよそ 0.9 ng/g から 1.8 ng/g で、LOQ は 7 µg/kg から 14 µg/kg となりました。

表 5. HPLC-ICP-MS を用いたヒ素スペシエーション分析の ASDL、ASQL、LOD、LOQ

	As(III)	DMA	MMA	As(V)
ASDL (ng/g)	0.034	0.017	0.024	0.035
LOD (µ/kg)	1.68	0.87	1.18	1.74
ASQL (ng/g)	0.262	0.135	0.184	0.273
LOQ (µ/kg)	13.1	6.8	9.2	13.6

回収率

スパイク添加された無機ヒ素、DMA、MMA のサンプルの回収率は、As (III) から As (V) への転換を考慮すると良好でした。無機ヒ素、DMA、MMA の回収率は無機ヒ素が低く 97.3 %、DMA で 115.0 % となりました (表 6 参照)。

表 6. スパイク添加されたヒ素の回収率 % (n = 2)

各種の添加濃度	As (III)	DMA	MMA	As (V)	無機ヒ素
50 ng/g	104.1 ± 38.2	115.0 ± 1.2	104.8 ± 1.1	109.1 ± 38.3	106.5 ± 0.6
75 ng/g	85.1 ± 1.3	108.6 ± 2.9	106.8 ± 0.8	116.4 ± 0.9	100.5 ± 1.1
100 ng/g	67.8 ± 32.8	112.4 ± 2.2	105.0 ± 0.8	143.7 ± 28.5	105.2 ± 2.6
150 ng/g	74.7 ± 10.1	104.0 ± 9.4	106.0 ± 6.1	120.7 ± 7.7	97.3 ± 8.9
150 ng/g	67.9 ± 15.6	112.9 ± 2.8	106.6 ± 0.5	142.8 ± 12.4	104.8 ± 1.8
225 ng/g	88.1 ± 1.5	109.3 ± 1.2	105.2 ± 1.0	118.2 ± 3.0	102.9 ± 2.2

乳幼児向け米シリアルに含まれる総ヒ素量と各種ヒ素の濃度

表 7 に乳幼児向け米シリアルに含まれる総ヒ素量と各種ヒ素のスペシエーション分析結果を示します。各シリアルサンプルにおける 2 回の実験での違いは特に見られませんでした。31 の全てのシリアルには、As (II) および As (V) の総計である無機ヒ素 (iAs)としてのヒ素を含んでいました。米シリアル中の総ヒ素および無機ヒ素の平均濃度はそれぞれ 174.4、101.4 µg/kg でした。乳幼児向け米シリアル中の総ヒ素の平均における無機ヒ素の平均割合は 58.2 % でした。

ヒ素スペシエーションと総ヒ素メソッド間のヒ素種質量バランス(スペシエーションメソッドで検出されたヒ素種の合計を総ヒ素メソッドのヒ素濃度で割ったもの) は、85.8 % から 106.0 % となり、平均の質量バランスは 96.7 % でした。すべての質量バランスを表 7 に示します。

総ヒ素および無機ヒ素濃度の平均は、混合穀物シリアルで低くなりました (それぞれ 105.1 と 62.8 µg/kg)。乳幼児向け混合穀物シリアル中の総ヒ素の平均における無機ヒ素の平均 % は 59.8 %でした。

表 3 に示した通り、31 全ての乳幼児向け米シリアルは、オーガニック米粉、オーガニック全粒米粉、混合穀物粉 (全粒小麦、全粒米、エンバク)、または米粉から作られたものでした。結果に示すとおり、すべての米シリアルにおいて幅広いレベルの無機ヒ素を検出しました (表 7)。オーガニックと通常の米シリアル間で無機ヒ素のレベルに大きな違いはありません

でした (オーガニック白米シリアル中の無機ヒ素の平均は 98 ng/g に対して通常の白米シリアル中の無機ヒ素は 101 ng/g でした)。

測定した乳幼児向け米シリアルでは、総ヒ素の濃度は 79.9 から 277 ng/g となりました。総ヒ素中の無機ヒ素の割合は、23 ~ 81 %でした。検出された主な有機ヒ素種は DMA でした (図 3)。MMA は検出されなかったか、微量レベルで検出されました (表 7)。

表 7. 本アプリケーションノートで測定された 23 の乳幼児向け米シリアルの結果

サンプル ID	As(III) (µg/kg)	DMA (µg/kg)	MMA (µg/kg)	As(V) (µg/kg)	無機ヒ素 (µg/kg)	総 As (スペシエーションによる) (µg/kg)	総 As (総ヒ素メソッドによる) (µg/kg)	質量 バランス % b	一食あたりの無機 (µg)
混合穀物シリアル_1	20.6 ± 7.7	27.5 ± 0.2	TR (1.4)	36.6 ± 8.4	57.2 ± 0.7	86.2 ± 0.5	88.3 ± 1.3	97.6	0.9
混合穀物シリアル_18	18.1 ± 3.3	35.2 ± 1.4	TR (1.9)	44.9 ± 4.1	63.0 ± 0.7	100. ± 2.0	112. ± 5.7	89.1	0.9
混合穀物シリアル_19	12.1 ± 9.2	23.0 ± 0.7	TR (1.5)	43.3 ± 7.9	55.5 ± 1.3	79.9 ± 1.4	88.0 ± 1.4	90.9	0.8
混合穀物シリアル_20	4.84 ± 1.3	50.5 ± 0.6	TR (2.3)	58.9 ± 1.1	63.7 ± 0.1	116. ± 0.6	124. ± 0.5	93.8	1.0
混合穀物シリアル_21	13.0 ± 2.1	48.2 ± 0.4	TR (2.4)	58.5 ± 2.0	71.6 ± 0.1	122. ± 0.5	126. ± 0.4	96.4	1.1
混合穀物シリアル_22	4.83 ± 0.5	50.0 ± 1.7	TR (2.5)	64.0 ± 1.1	68.8 ± 0.6	121. ± 2.7	131. ± 9.1	92.2	1.0
混合穀物シリアル_23	9.89 ± 9.6	49.1 ± 0.6	TR (3.0)	55.4 ± 9.1	65.3 ± 0.4	117. ± 0.7	128. ± 4.6	91.5	1.0
混合穀物シリアル_27	19.3 ± 0.2	38.1 ± 0.5	TR (1.3)	37.7 ± 5.3	57.1 ± 5.0	96.5 ± 3.9	109. ± 0.4	88.1	0.9
オーガニック米シリアル_4	37.8 ± 8.6	153. ± 0.6	TR (8.9)	67.3、 4.9	105. ± 3.7	267. ± 3.8	272. ± 7.9	98.2	1.6
オーガニック米シリアル_6	26.0 ± 0.4	51.8 ± 1.5	TR (2.8)	64.7 ± 1.9	90.7 ± 1.4	145. ± 3.1	146. ± 7.3	99.3	1.4
単粒米シリアル_5	65.7 ± 5.7	100. ± 0.1	TR (4.9)	72.0 ± 3.7	137. ± 1.9	243. ± 2.5	230. ± 10.	106	2.1
単粒米シリアル_7	32.9 ± 0.8	89.2 ± 0.9	TR (5.1)	85.9 ± 0.3	118. ± 1.1	213. ± 0.7	212. ± 8.5	100	1.8
単粒米シリアル_8	56.6 ± 1.8	126. ± 1.0	TR (6.6)	76.1 ± 0.5	132. ± 1.3	265. ± 0.8	256. ± 0.4	104	2.0
単粒米シリアル_13	27.6 ± 0.1	35.3 ± 0.0	TR (1.5)	45.2 ± 1.7	72.8 ± 1.6	109. ± 1.2	108. ± 1.7	101	1.1
単粒米シリアル_14	24.7 ± 1.0	32.2 ± 0.9	TR (3.0)	43.5 ± 0.0	68.2 ± 0.9	103. ± 1.8	101. ± 1.7	102	1.0
単粒米シリアル_15	24.1 ± 1.6	30.0 ± 0.3	TR (1.6)	33.8 ± 0.0	58.0 ± 1.7	89.7 ± 3.1	92.5 ± 3.2	97.1	0.9
単粒米シリアル_16	59.9 ± 22.	107. ± 1.5	TR (3.4)	65.6 ± 14.	125. ± 8.1	236. ± 9.6	227. ± 1.6	104	1.9
単粒米シリアル_17	35.2 ± 10.	34.3 ± 0.9	TR (1.8)	54.7 ± 7.0	90.0 ± 3.1	126. ± 3.1	127. ± 1.4	99.2	1.4
単粒米シリアル_26	60.1 ± 8.3	97.1 ± 1.8	TR (2.7)	47.4 ± 8.2	107. ± 0.1	207. ± 2.1	241. ± 2.4	85.8	1.6
単粒米シリアル_31	58.6 ± 3.7	104. ± 1.6	TR (2.8)	39.1 ± 2.7	97.8 ± 0.9	205. ± 3.5	237. ± 0.9	86.4	1.5
オーガニック全粒米シリアル_3	16.2 ± 7.3	15.9 ± 0.5	0.0	51.7 ± 5.4	68.0 ± 1.9	84.4 ± 3.0	85.1 ± 1.7	99.1	1.0
オーガニック玄米シリアル_2	21.7 ± 0.2	42.9 ± 0.1	TR (4.2)	111. ± 1.2	133. ± 1.0	180. ± 0.2	178. ± 0.1	101	2.0
オーガニック玄米シリアル_9	21.7 ± 10.	27.7 ± 1.0	0.0	34.3 ± 9.1	56.0 ± 1.7	84.7 ± 2.6	83.9 ± 2.6	101	0.8
オーガニック玄米シリアル_10	24.2 ± 1.3	206. ± 4.2	TR (6.5)	39.5 ± 2.6	63.8 ± 4.0	277. ± 8.0	261. ± 7.0	106	1.0
オーガニック玄米シリアル_11	21.3 ± 3.1	38.5 ± 0.3	TR (2.8)	107. ± 0.3	128. ± 2.7	169. ± 2.0	165. ± 7.8	103	1.9
オーガニック玄米シリアル_12	23.0 ± 3.5	107. ± 1.0	TR (3.4)	65.7 ± 1.3	88.8 ± 2.2	200. ± 2.9	206. ± 13.	97.2	1.3
オーガニック玄米シリアル_24	18.0 ± 0.9	25.8 ± 0.0	TR (1.7)	69.4 ± 0.7	87.4 ± 1.6	114. ± 2.0	127. ± 1.9	90.2	1.3
オーガニック玄米シリアル_25	23.1 ± 1.8	27.6 ± 0.0	TR (2.0)	73.0 ± 0.6	96.2 ± 2.4	125. ± 1.9	133. ± 0.0	94.2	1.4
オーガニック全粒米シリアルと りんご_28	41.8 ± 1.2	32.2 ± 0.0	TR (1.5)	63.3 ± 0.4	105. ± 0.7	139. ± 0.9	160. ± 1.0	86.6	1.6
オーガニック全粒米シリアル_29	51.5 ± 2.2	65.0 ± 0.3	TR (2.6)	89.6 ± 1.2	141. ± 0.9	208. ± 0.1	242. ± 4.4	86.0	2.1
オーガニック全粒米シリアル_30	81.7 ± 7.8	51.8 ± 0.6	TR (1.2)	76.7 ± 13.	158. ± 6.0	211. ± 5.4	244. ± 0.0	86.4	2.4

a 無機ヒ素は As (III) と As (V) の総計

b 質量バランス:スペシエーションで測定された総ヒ素 (As (III) + DMA + MMA + As (V)) / 総ヒ素メソッドの総ヒ素、すべてのサンプルは n=2 で分析しました。

TR = 微量レベル TR = 微量レベル

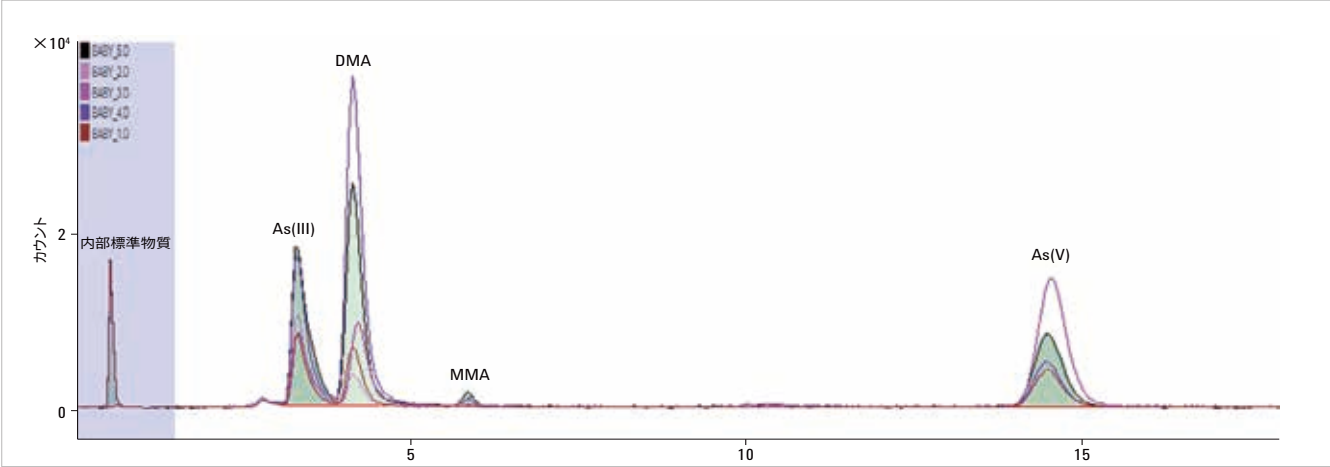


図 3.5 種類の乳幼児向け米シリアルのアrsenicクロマトグラムの重ね書き

混合米シリアルは、スペシエーション分析において総ヒ素量 (平均 10 ng/g)、無機ヒ素 (平均 63 ng/g) と、最小であることがわかりました。

乳幼児向け米シリアルの分析結果を、他の文献と比較しました (参考文献 1、7)。総ヒ素および無機ヒ素の濃度は、以前報告された幼児および乳幼児向け調製粉乳より高くありませんでした。これは、本研究で用いたいずれの米シリアルにもオーガニックの玄米シロップを含んでいないためだと考えられます。乳児向け調製粉乳は、主成分としてオーガニックの玄米シロップを含んでいることが報告されており、玄米シロップを含んでいないものよりヒ素を 20 倍多く含んでいると報告されています (参考文献 1)。

FDA の見解との比較

2012 年 9 月 19 日に、FDA は初めて米国内で集めた約 200 種類の米および米製品サンプルを分析した結果を発表しました。これらのサンプルの中で、32 サンプルが米シリアルサンプルで、3 サンプルが乳幼児向けのものでした (表 8)。FDA の報告では、無機ヒ素値は我々のものよりはるかに高いものでした。FDA が分析した米シリアルでは、無機ヒ素の平均は 3.5 µg/食 (1.5 から 9.7 µg/食)で、乳幼児向けの米シリアルは 2.7 µg/食でした。

本研究で測定された 23 の乳幼児向け米シリアルサンプルは、無機ヒ素が一食につき平均 1.5 µg 含まれており、8 種類の混合穀物シリアルには一食につき平均 0.9 µg 含まれていることがわかりました。無機ヒ素の値は 0.8 から 2.4 µg/食でした (表 7)。

表 8. FDA がまとめた乳幼児向け米シリアルの分析結果 (2012 年 9 月発表、米および米製品サンプル)

サンプル ID	製品カテゴリー	サンプル概要	生産国	一食あたりの無機ヒ素 (µg/一食*)
70145	米シリアル	オーガニック全粒米シリアル (乳幼児向け)	NR	3.2
720341	米シリアル	オーガニック全粒米シリアル (乳幼児向け)	NR	2.9
719983	米シリアル	単粒米 (乳幼児向け)	NR	2.0

* 一食あたりとは、乳幼児向け米シリアルに関する 21CFR 101.12 の Reference Amount Customarily Consumed (RACC) に基づいています。ここでは、一食あたりの無機ヒ素含有量 µg の算出に 15 g という値が用いられています。

結論

本研究において、FDA の元素分析マニュアル、セクション 4.11 で定められている乳幼児向け米シリアル中に含まれるヒ素のスペシエーション分析を、HPLC-ICP-MS 法を用いて再現することができました。感度 (LOD と LOQ) および精度 (%RSD) は、すべてのヒ素種を低レベルで検出するのに十分であり、以前の FDA の研究で検出された乳幼児向け米シリアル中の無機ヒ素よりも低いレベルで検出することができました。本研究は、米および米ベースの乳幼児向けシリアルに含まれるヒ素のレベルの評価に新たな、そして多くの情報を提供します。

謝辞

技術協力をしてくれたアジレント・テクノロジーの Amir Liba 氏、Mile Woodman 氏および HPLC-ICP-MS を提供して下さったアジレント・テクノロジーに感謝いたします。

詳細情報

これらのデータは一般的な結果を示したものです。

アジレントの製品とサービスの詳細については、アジレントの Web サイト (www.agilent.com/chem/jp) をご覧ください。

参考文献

1. B. Jackson, et al., “Arsenic, Organic Foods, and Brown Rice Syrup”, *Environ. Health Perspect.*, 2012, 120, 623-626.
2. B. Jackson, et al., “Arsenic concentration and speciation in infant formulas and first foods”, *Pure Appl.Chem.*, 2012, 84(2), 215-225.
3. A. Carey, et al., “Phloem transport of arsenic species from flag leaf to grain during grain filling”, *New Phytol.* 2011, 192(1), 87-98.
4. A. Meharg, et al., “Arsenic & Rice”, 2012, ISBN-13, 978-9400729469
5. A. Meharg, et al., “Geographical Variation in Total and Inorganic Arsenic Content of Polished (White) Rice”, *Environ.Sci.Technol.*, 2009, 43(5), 1612-1617.
6. G. Sun, et al., “Inorganic arsenic in rice bran and its products are an order of magnitude higher than in bulk grain”, *Environ.Sci.Technol.*, 2008, 42(19), 7542-7546.
7. N. Vela, D. Heitkemper, “Total arsenic determination and speciation in infant food products by ion chromatography- inductively coupled plasma- mass spectrometry”, *J.AOAC Int.*, 2004, 87(1), 244-252.



ホームページ

www.agilent.com/chem/jp

カスタムコンタクトセンタ

0120-477-111

email_japan@agilent.com

本製品は一般的な実験用途での使用を想定しており、
医薬品医療機器等法に基づく登録を行っておりません。
本文書に記載の情報、説明、製品仕様等は
予告なしに変更されることがあります。

アジレント・テクノロジー株式会社

© Agilent Technologies, Inc. 2017

Printed in Japan, July 4, 2017

5991-2568JAJP



Agilent Technologies