

学 位 論 文 の 要 旨

専攻名	材料科学 専攻	ふりがな 氏名	おおわき しんじ 大脇 進治 印
<p>学位論文題目 イオンクロマトグラフィー / ICP-MS による食品に含まれるヒ素化合物の形態別定量試験法に関する研究 (英訳又は和訳 Study on Arsenic Speciation Analysis in Food by Ion Chromatography/ICP-MS)</p>			
<p>ヒ素は自然界では主として地殻中に存在しているが、火山活動や鉱物の風化などにより地殻から放出され、農地や海水などの土壌及び水中に微量ながら存在する。このような環境で育った動植物は体内にヒ素を取り込み蓄積し、食物連鎖の中で濃縮されることになる。動植物に取り込まれたヒ素は代謝され、様々な化学形態で存在する。ヒ素化合物は無機態又は有機態のヒ素化合物に大別され、無機ヒ素化合物(iAs)の毒性は有機ヒ素化合物よりも高いことが知られている。そのため、ヒ素による食品の有害性を適切に評価するには、食品中のヒ素化合物を化学種ごとに定量し、それぞれの化合物の毒性の強さとその含有量を勘案する必要がある。しかし、食品衛生法などの公定法におけるヒ素化合物の定量試験法は、全てを iAs に変換して総ヒ素として測定する方法が採用されている。この方法では、毒性の弱い有機ヒ素化合物も全て iAs として測定されるため、健康被害のリスクについては過大に評価されることになり、食品としての価値を低下させてしまう恐れがある。近年、食品中のヒ素化合物をこれまでの総ヒ素として評価をする方法から、化学種ごとに定量する方法についての研究が盛んに行われている。主流となっているのは、分析対象となる食品試料からヒ素化合物を抽出し、高速液体クロマトグラフィー(HPLC)又はイオンクロマトグラフィー(IC)で化学種ごとに分離した後、誘導結合プラズマ質量分析装置(ICP-MS)で定量するという方法である。食品から抽出したヒ素化合物は、イオン対逆相クロマトグラフィー、イオン交換クロマトグラフィーなどの手法により化学種ごとに分離させるが、測定条件によっては、測定感度を低下させるほか、イオン化干渉、検出器の汚染などの問題が起こる。また、イオン対逆相クロマトグラフィーを用いる場合は、食品から抽出した液の pH を調整する必要があり、操作が煩雑である。</p> <p>本研究では、食品に含まれるヒ素化合物の形態別定量試験法について、IC 及び ICP-MS を用いて簡便で汎用性が高い方法を検討し、その方法の性能を評価することを目的とした。測定の対象とする試料及びヒ素化合物として、第一に、有毒な iAs を多く含むことが問題視されることのある海藻類及びコメを用いて、主要なヒ素化合物である iAs の亜ヒ酸(As^{III})及びヒ酸(As^V)並びに有機ヒ素化合物のメチルアルソン酸(MMA)、ジメチルアルシン酸(DMA)及びアルセノベタイン(AsB)の形態別定量方法を検討することとした。第二に、米国で 2012 年まで農薬として柑橘類に使用されていた MMA について、現在においてもリスク管理の観点から使用の有無又は残留量を調べるための定量試験の要望が高いことから、簡便な条件で測定ができる方法を検討することとした。第三に、ペットフード検査法に新たに収載された iAs の定量試験法について、より簡便な条件で測定が可能であるか検討することとした。本論文はこの目的に沿って実施した研究成果を、序論、本論及び結論の三段</p>			

ふりがな 氏名	おおき しんじ 大脇 進治 印
------------	--------------------

構成で詳述している。

はじめに序論でヒ素という元素、物質の特徴とヒト、動植物及び自然環境との関わり、さらに有毒物質として規制及び管理されている状況について解説し、食品中のヒ素化合物を調べるための定量試験法を検討する意義、目的を論じた。

本論は以下の3章から構成されており、各章で研究対象とした食品試料及びヒ素化合物の化学種ごとの定量試験法について、性能評価の結果を詳述した。第1章では海藻及びコメ中のヒ素化合物の形態別定量試験法について、簡便で精確な前処理及び測定方法の検討を行った。海藻及びコメは、ヒ素化合物の含有量が多いことが知られており、また、日本人の食習慣と密接に関わっている食品であることから、ヒ素化合物を化学種ごとに定量し、有害性を適切に評価する必要がある。本研究では、陰イオン交換カラムと移動相としてpHを10に調整した炭酸アンモニウム溶液を組み合わせることで、As₃及びAs₅並びにMMA、DMA及びAsBの5種類のヒ素化合物において良好な分離及び定量ができることが分かった。また、海藻については、ヒジキのiAs含有量が高く、総ヒ素に占める割合も大きいことが分かった。コメも同様にiAsの総ヒ素に占める割合が高いことが分かった。ヒ素化合物の含有量には地域差はなく、種類によりヒ素化合物の化学種ごとの含有量の高低の傾向は見られた。

第2章では2012年まで米国において柑橘類の果実に対して農薬として使用が認められていたMMAについて、現在でもリスク管理の観点から、MMAの不適切な使用の有無を調べる試験の要望があるため、第1章で検討したヒ素化合物の形態別定量試験法が適用できるか検討した。農薬試験法の妥当性評価ガイドラインの目標値を満たす結果が得られたことから、本試験法は、これまで総ヒ素として実施していた危険で煩雑な操作を必要とせず、簡便な方法でMMAを適切に評価できる方法であること証明した。

第3章では、ペットフードのiAsの定量試験法として、第1章で検討したヒ素化合物の定量試験法が適用できるか検討した。愛玩動物用飼料等の検査法では、HPLCによるヒ素化合物の分離条件として、無機塩類を含有した移動相を用いる方法を採用しており、塩類の析出、測定時のイオン化干渉、検出器の汚染が懸念されたが、本研究の方法を用いことで、それらの懸念を払拭し、精確な測定が長時間継続できることを証明した。

結論では、本研究で得られた結果の総括を行った。また、別の食品試料への適用、さらに環境分析への適用について展望を述べた。