

試料はあらかじめ4時間以上冷蔵庫で冷却したものを使用した。

不均質な試料については未開封のまま木づちで叩いて粉碎し均質化した。ただし、カップ麺については開封後ポリ袋に移して木づちで叩いて均質化した。あるいは、氷冷下でホモジナイザーを用いて均質化したのち用いた。ただしこの場合、氷冷下でのホモジナイズ時間は1分以内とし、秤量直前に行った。

ヘッドスペース用バイアルに塩化ナトリウム4 gを入れ、80°Cで30分以上加熱後、氷中で冷却した。このバイアルに冷却した試料0.5~4 gを秤量し、精製水を加えて10 mLとして、素早くセプタムで密栓した。試料秤量後から密栓するまでは、バイアルを氷中に置いて操作した。次いで、5 µg/mLの内標準溶液を10 µLずつセプタムからマイクロシリンジで注入し試験溶液とした。

各試験溶液についてその気相部分をHS-GC/MSに注入した。得られたフランとフラン-d<sub>4</sub>のピーク高比と3-4)で得られた検量線から試料中のフランを定量した。

### 3-5) HS-GC/MS操作条件

ヘッドスペースサンプラー操作条件  
オープン温度：60°C、バイアル加熱時間：30 min、ループ温度：100°C、トランスファーライン温度：130°C、加圧時間：0.3 min

GC/MS操作条件

カラム：DB-WAX(Agilent、φ 0.25 mm

×60 m、膜厚 0.25 µm)、導入系：スプリット(1:40)、温度：試料注入口200°C、カラム 40°C、ガス流量：ヘリウム(キャリアーガス) 1 mL/min、イオン源温度：230°C、イオン化電圧：70 eV、イオン化法：EI、設定質量数：*m/z* 68、39、*m/z* 72(内標準物質)

## C. 研究結果

### ①無機ヒ素

今回用いたヒ素の形態別分析のための装置(HG-AAS法)の概略を図①-1に示す。水素化物に変換可能な化学形にした各種ヒ素化合物をNaBH<sub>4</sub>により水素化物に還元し、液体窒素温度のU字間に捕集し、ついで沸点順に気化させて、原子吸光でヒ素濃度を分析するものである。図①-2に4種ヒ素化合物の標準混合溶液から得られた典型的なチャートを示す。

今回採用した方法ではAs化合物が無機ヒ素にまで分解されないようにするため110°C以下で試料調製を行っている。この場合、必然的に未分解の炭素が多く残り、ヒ素の分析を妨害する可能性が考えられる。特に乳幼児食には栄養成分としてヒジキや魚介類などが添加されることが多いため、マトリックスの影響について検討した。魚類の標準物質であるCRM627に無機ヒ素を添加して検量線を作成し、マトリックス効果を検討したところ、図①-3に示すように、無機ヒ素の分析値には影響は見られなかった。すなわち、今回の分析条件は、乳幼児食中に魚類が存在していても、無機ヒ素の定量には影響しない分析条件であることがわかった。

総ヒ素濃度の認証値がある Rice flour

1568a (NIST) を、研究方法に記載した実験条件で前処理して分析した結果を、他の方法による形態別分析結果とともに表①-1 に示す。総ヒ素の値は認証値の範囲内であり、また、各化学形のヒ素濃度は他の方法による文献値とよく一致していた。

このように、乳幼児食中の無機ヒ素の分析に、HG-CT-AAS 法による方法を用いることにより、試料前処理の際にヒ素の化学形態に影響を与えることなく、無機ヒ素の正確な定量が可能となった。

さらに、ヒジキを含む乳幼児食を用い、ヒ素の抽出率を求め、マトリックスの影響により、抽出率が阻害されるか否かについて検討した。すなわち試料前処理溶液（抽出溶液）中の総ヒ素量を通常の方法にて定量し、総ヒ素量に対する割合(%)を抽出率とした。抽出溶液は過塩素酸を高濃度に含むが、抽出溶液中のヒ素を測定する目的で抽出溶液を通常の ICP-MS に導入する場合には、 $^{75}\text{As}$  と  $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}$  が区別して定量できないため、ヒ素の値が高く見積もられてしまう。そこで HR-ICP-MS に抽出溶液を導入し、 $^{75}\text{As}$  を選択的に定量した。

表①-2 にヒジキ入り乳幼児食品抽出液中の無機ヒ素と総ヒ素濃度、抽出率、1食あたりの無機ヒ素と総ヒ素の摂取量を示した。ヒジキを含む 26 品目中 24 品目の抽出率は 75%以上であり、良好な抽出率が得られた。No. 13 の抽出率は 74.3%、No.21 の抽出率は 70.8%と、他の製品の抽出率よりも低かった。No.13 は“えび団子入り”、No.21 は“油揚げ”と“つくね”を含んでいることから、油分や練製品を含

む場合、マトリックスの影響によりヒ素の抽出が妨げられる可能性が考えられた。

ヒジキを含有する試料 26 検体について、ヒジキ以外の原料の違いから分類し、無機ヒ素量を検討した。まず、ヒジキを含有し、かつヒ素摂取に寄与が大きい米を含有する試料 7 品目について調べたところ、無機ヒ素濃度はすべて  $1\ \mu\text{g/g}$  以下であった。次に、ヒジキを含有し米を含有しない、おかずもの試料について分析した。その結果、無機ヒ素濃度が  $1\ \mu\text{g/g}$  以上と比較的高い値のものが 4 検体みられ、これらの無機ヒ素濃度 1.02、1.03、2.05、2.59  $\mu\text{g/g}$  の場合、1 食による無機ヒ素摂取量はそれぞれ 4.8、10.6、22.1、13.5  $\mu\text{g}$  と算出された。他の大部分の試料では無機ヒ素の濃度および 1 食による無機ヒ素の摂取量は低いと考えられた。

表①-3 に、米飯もの魚介類入り乳幼児食品試料の無機ヒ素と総ヒ素濃度、および 1 食あたりの無機ヒ素と総ヒ素の摂取量を示した。無機ヒ素濃度は No.35 で  $0.1\ \mu\text{g/g}$  を越えた以外はすべて  $0.1\ \mu\text{g/g}$  以下であった。総ヒ素濃度は No.5, 15, 31 で  $1.2\sim 1.3\ \mu\text{g/g}$  であった他は、すべて  $1\ \mu\text{g/g}$  以下であった。なお無機ヒ素摂取量が 1 食あたり  $1\ \mu\text{g}$  を超えるものは No. 29, 34, 36 の 3 検体であり、No.29 と 36 で約  $1.8\ \mu\text{g}/1$  食であったが 3 製品以外では低い値であり、大部分の製品では無機ヒ素の濃度および 1 食による無機ヒ素の摂取量は低いと考えられた。

表①-4 に、米飯もので魚介類が入っていない乳幼児食品について、無機ヒ素と総ヒ素濃度、および 1 食あたりの無機ヒ素と総ヒ素の摂取量を示した。無機ヒ素濃度はすべて  $0.1\ \mu\text{g/g}$  以下であったが、無機ヒ素摂取量が高いものが一部みられた。このうち



No.32 (2.1 µg/1 食)、No.37 (1.9 µg/1 食)、No.38 (1.7 µg/1 食)には鶏肉が含まれていた。また No.41 (1.9 µg/1 食)には米のみが含まれており、No.33 (1.6 µg/1 食)には米と豚肉が含まれていた。一方、総ヒ素摂取量が多いものとしては、No. 6 (11.3 µg/1 食)、No.22 (45.7 µg/1 食)、No.29 (10.0 µg/1 食)が見られ、1 食あたりの総ヒ素は 10 µg を超えた。特に No. 22 では 45.7 µg/1 食と非常に高い総ヒ素摂取量と見積もられた。

また、魚を含むが米を含まないおかずもの 13 検体の乳幼児食について調べた結果を表①-5 に示した。魚を含んでいることから総ヒ素量は高いことが予想されたが、無機ヒ素摂取量は低い値であることが示された。

以上のように、米からの無機ヒ素摂取量は高いことが示されたが、バランスのよい食事をとっている場合には、無機ヒ素摂取量が PTWI に達することはないと考えられた。

## ②フラン

### 1) 検量線の作成

FDA法ではフラン分析時のヘッドスペースサンプラーのオープン温度設定が80℃で加温時間は30分である。しかしながら、粉ミルクにおいては、80℃で30分間加温することにより新たにフランが生ずる可能性が考えられたため、本分析ではヘッドスペースサンプラーのオープン温度設定を60℃に下げ、試験した。また、醤油をこの条件で加温すると分析中に新たにフランが生ずる可能性が示唆されたため、醤油

の分析時には、ヘッドスペースサンプラーのオープン温度設定を45℃に下げ、分析した。フラン標準溶液(1~1,000 ng)中のフラン及び内標準物質のピーク高比より検量線を作成し、図②-1に示した。得られた検量線は、45℃・30分間加温条件下においても相関係数が0.999と良好な直線性を示した。醤油以外の試料については、60℃加温条件下でも、分析中に新たなフランの生成は認められなかった。そのため、固形物からの抽出率のことを考慮して、加温温度は60℃とした。

### 2) 検出下限及び定量下限の算出

あらかじめ分析を行いフラン濃度が目標とする定量下限値付近であることが判明している試料を用いて、分析を7回繰り返して標準偏差(以下SD)を求め、危険率5%、自由度n-1のt値{片側t(n-1, 0.05)}から、検出下限(以下MDL)及び定量下限(以下MQL)を以下の式より求めた。

$$MDL = 2 \times t(n-1, 0.05) \times SD \quad t(n-1, 0.05) = 1.943 \quad n=7$$

$$MQL = 3 \times MDL$$

結果を表②-1に示した。この結果から、MDLを0.4 ppb、MQLを1 ppbと設定した。

### 3) 粉ミルク中のフランの定量

市販の粉ミルク20製品について、フランの定量を行った。結果を表②-2(1)~(2)に示す。一般的には低い含有量であったが、缶入りの牛乳アレルギー疾患用食品において、36 ppb検出された。

なお、同時に行った添加回収試験での添加回収率は、全ての製品について90%以上であった。

### 4) ベビーフード中のフランの定量

市販のベビーフード21製品について、

フランの定量を行った。結果を表②-3(1~2)に示す。すべての製品でフランが検出された。最高は、いわし団子のあんかけ(レトルトパウチ)における90 ppbであった。

なお、同時に行った添加回収試験での添加回収率は、全ての製品について90%以上であった。

#### 5) 調整粉乳中のフランの定量

特別用途食品の病者用食品に区分され、「ミルクアレルギー除去食品・無乳糖食品」の表示のある調整粉乳、乳児用食品に区分される乳児用調整粉乳、及び妊産婦用食品に区分される妊産婦・授乳婦用粉乳、並びに特別用途食品の表示はないが特殊ミルクとして市販されている調整粉乳について、フランの定量を行った。その結果を表②-4に示す。

#### 6) 高齢者用食品中のフランの定量

特別用途食品の高齢者用食品に区分される、そしゃく困難者用食品及びそしゃく・えん下困難者用食品について、フランの定量を行った。その結果を、表②-5に示す。

#### 7) 病者用食品中のフランの定量

特別用途食品の病者用食品に区分される低ナトリウム食品及び糖尿病食調製用組み合わせ食品について、フランの定量を行った。その結果を表②-6に示す。

#### 8) 乳幼児食(インスタント食品)中のフランの定量

乳幼児食(インスタント食品)についてフランの定量を行った。その結果を表②-7に示す。

#### 9) インスタント食品(カップ麺及びスープの素)中のフランの定量

インスタント食品(カップ麺及びスープの素)についてフランの定量を行った。その結果を表②-8に示した。

#### 10) 調味料中のフランの定量

調味料についてフランの定量を行った。結果を表②-9に示した。

#### 11) 飲料(果汁及び野菜飲料、茶類および牛乳)中のフランの定量

飲料(果汁及び野菜飲料、茶類及び牛乳)についてフランの定量を行った。結果を表②-10に示した。

## D. 考察

### ① ヒ素

乳幼児食には、不飽和脂肪酸や鉄などの有用成分を含有させる目的で魚介類やヒジキなどを加えることが多いが、これらは総ヒ素量が非常に高い。今回、無機ヒ素摂取量に寄与の高いヒジキを含有する乳幼児食中の無機ヒ素量を分析した。その結果、26検体の中には無機ヒ素濃度が高いものも見られたが、大部分は低い値であった。

米飯もの試料の場合に、無機ヒ素濃度が比較的高いNo.3(市販品)とNo.1(自家調理品)では、1食あたりの無機ヒ素摂取量が10~11 µg/gと算出された。また、米飯もので、魚を含有するものと含有しないものを比較したが、いずれにおいても無機ヒ素濃度は低く、1食当たりの無機ヒ素摂取量も低いことがわかった。以上のように、ヒジキを含有していても無機ヒ素濃度は低いものがほとんどであった。このことは、ヒジキの調理の下準備である“水戻し操作”が十分に行われていること、あるいは、ヒ



ジキの添加量が少ないことが考えられた。

ヒジキを含むが米を含まない惣菜もの試料 19 製品について調べたところ、無機ヒ素濃度が  $2 \mu\text{g/g}$  以上(No.11, 19)や  $1 \sim 2 \mu\text{g/g}$  (No.8, 9)と比較的高い値のものがそれぞれ 2 製品ずつあり、1 食あたりの無機ヒ素摂取量の最高値は  $22.1 \mu\text{g}$  (No.11)と算出された。

無機ヒ素の PTWI は  $0.015 \text{ mg/kg 体重/week}$  ( $2.14 \mu\text{g/kg 体重/day}$ )である。平成 12 年乳幼児身体発育値によると、1 歳児の体重は男児で  $7.6 \sim 11.2 \text{ kg}$ 、女児で  $7.2 \sim 10.5 \text{ kg}$  である。JECFA の PTWI をそのまま 1 歳児にも適用すると、 $16.3 \sim 24.0 \mu\text{g/1 歳男児/day}$ 、 $15.4 \sim 22.5 \mu\text{g/1 歳女児/day}$  と算出される。今回最も高い値を示した乳幼児食 (1 食あたりの無機ヒ素摂取量  $22.1 \mu\text{g}$ ) を毎日継続摂取した場合にはほぼ PTWI に相当するため、バランスのよい食事を与えることが必要と考えられた。

他の分担研究者からの報告によると、乳幼児のヒジキ摂取量は体重当たり成人の摂取量を越えている。

以上のことから、乳幼児について、無機ヒ素摂取による影響を評価する場合、PTWI 値を単純に乳幼児に当てはめることが適当か否かを含め、今後、慎重に検討を進める必要があると考えられた。

次に、米飯もの魚介類入り 36 製品、米飯もの魚介類なし 42 製品、魚介類入りおかずもの 13 製品の乳幼児食について調べたところ、無機ヒ素摂取量の最高値は  $2.1 \mu\text{g/1 食}$ (表①-4, No.32)であった。表①-4 から、魚介類が含まれていない米飯ものの一部で、総ヒ素摂取量が  $10 \mu\text{g/1}$

食を超えるような高いもの(表①-4, No.6, 22, 29)も見られたことから、ヒ素の供給源として、おそらく、日本で多く流通する短粒米が使用されているのではなく、ジメチル化ヒ素の割合が比較的高いことが報告されている長粒米 (外国米) が乳幼児食に使われている可能性が考えられた。

以上のように、最も高い値を示した乳幼児食 (1 食あたりの無機ヒ素摂取量  $22.1 \mu\text{g}$ ) を毎日継続摂取した場合にはほぼ PTWI に相当するため、バランスのよい食事を与えることが必要と考えられたが、ほとんどの乳幼児食の場合、1 食あたりの無機ヒ素摂取量は PTWI に相当することはないと判断された。

## ②フラン

フランの二次生成をおさえるため、粉ミルクの場合には、ヘッドスペースサンプラーのオープン温度設定を  $60^\circ\text{C}$  にして 30 分間加熱する必要があるが、また醤油などの場合には  $45^\circ\text{C}$  に下げて分析をする必要があった。分析の結果、粉ミルクでは特殊な 1 製品を除き低いレベルであった。一方、ベビーフードからは、すべての製品からフランが検出された。しかし、同じ食品の形態でも含有量に大きな差があり、食材と加工方法の組み合わせにより、生成量に大きな差が出ると考えられた。今後は、食材中の特定の成分に着目した研究が必要と考えられた。

乳児用調整粉乳のうち、ミルクアレルギー除去食品においてはフランの値が高値を示す傾向にあり、 $6 \sim 22 \text{ ng/g}$  が観測された。一方、他の乳児用調整粉乳や妊産婦・授乳婦用粉乳では最高値は  $3 \text{ ng/g}$  であった。アレルギー除去処理のなされた製品において、

どのような加工・処理によりフランが生成するのかは、今後の課題であると考えられた。

高齢者用食品におけるフランの値は ND~82 ng/g であり、加熱処理時間が長くなるとフランの値が高くなる可能性が考えられた。病者用食品のうち、減塩しようゆ 3 製品のフランの値は 60~110 ng/g と高い値であった。また、煮物試料において、フランの最高値 290 ng/g が観測された。

乳幼児食(インスタント食品)では乾燥ベビーフードで 49, 25 ng/g のフランが検出された(表②-7)。一方、インスタント食品(カップ麺及びスープの素)においても 40, 34 ng/g という濃度が検出された(表②-8)。調味料においては最高値は 33 ng/g であった(表②-9)。

一方、飲料(果汁及び野菜飲料、茶類および牛乳)(表②-10)については、果実ミックスジュース(濃縮還元)で 35 ppb、麦茶で 21 ppb の高値が認められたが、牛乳(紙パック)では全て検出下限(0.2 ppb)以下であった。

以上のように、いくつかの品目で若干高いフラン濃度が観測されたが、フランの値が高くなる要因については明確にならず、フラン生成の機序については、今後の検討課題として残った。

なお、フランのリスク評価については、食品安全委員会において現在、「食品に含まれるフランに関する安全性評価に資する情報収集調査」が実施されている。

## E. 結 論

### ①ヒ素

米、魚介類を含む乳幼児食に適用できる、無機ヒ素定量法を設定することができた。

無機ヒ素摂取量に寄与が大きいヒジキを含有する乳幼児食について、無機ヒ素量を正確・精密に分析し、摂取量の評価を行った結果、26 検体のうち無機ヒ素濃度が高いものも見られたが、大部分は低い値であった。1 食当たりの無機ヒ素摂取量が多くなる試料が 1 検体見られたが、そのみを継続摂取することは考えにくいと思われた。

魚を含む米飯食 36 製品、魚を含まない米飯食 42 製品、魚介類を含むおかずもの 13 検体では無機ヒ素摂取量は 0.1~2.1 µg/1 食と、摂取量は低いことが明らかとなった。

### ②フラン

FDA 法を改良して、乳幼児食品中のフランの含有量を分析した。粉ミルクでは一般に低いレベルであったが、ベビーフードでは全製品から検出され、食材と加工方法によりフランの生成量に大きな差があると考えられたため、特定の成分に着目した研究が必要と考えられた。

次いで、アレルギー除去乳児用調整粉乳を中心に、市販の特別用途食品についてフランの定量を行った結果、ミルクアレルギー除去乳児用調整粉乳において、フラン濃度が比較的高い値であった。特別用途用の製造工程での加熱操作などによりフランが生成する可能性が考えられたが、原因については今後の課題として残された。

本研究課題が3年前に着手した当時は、フランが第二のアクリルアミドになる可能性があり、注目されたが、最近では毒性および摂取量がアクリルアミドほどで



はないと考えられている。しかし、最終的な結論は未だでておらず、国内外で研究データを収集中である。

## F.参考文献

1) FDA: <http://www.fda.gov/bbs/topics/news/2004/NEW01065.html>

2) FDA:

<http://www.cfsan.fda.gov/~dms/furan.html>

## G. 研究発表

### 1. 論文発表

論文

1. M. H. Nagaoka, and T. Maitani : Analysis of inorganic arsenic in foods by hydride generation-cold trap-atomic absorption spectrophotometry. *Metal Ions in Biology and Medicine*, 9, 75-77 (2006)
2. I. Yoshida, S. Isagawa, N.Kibune, Hamano-Nagaoka M and T. Maitani: Rapid and improved determination of furan in baby foods and infant formulas by headspace GC/MS. *J. Food Hyg. Soc. Japan* 48, 83-89 (2007)
3. Nagaoka M.H., Hanaoka K., Usui M., Nishimura T., Maitani T.: Nitric Acid-based Partial-digestion Method for Selective Determination of Inorganic Arsenic in Hijiki and Application to Soaked Hijiki, *J. Food Hyg. Soc. Japan*, 49, in press (2008)

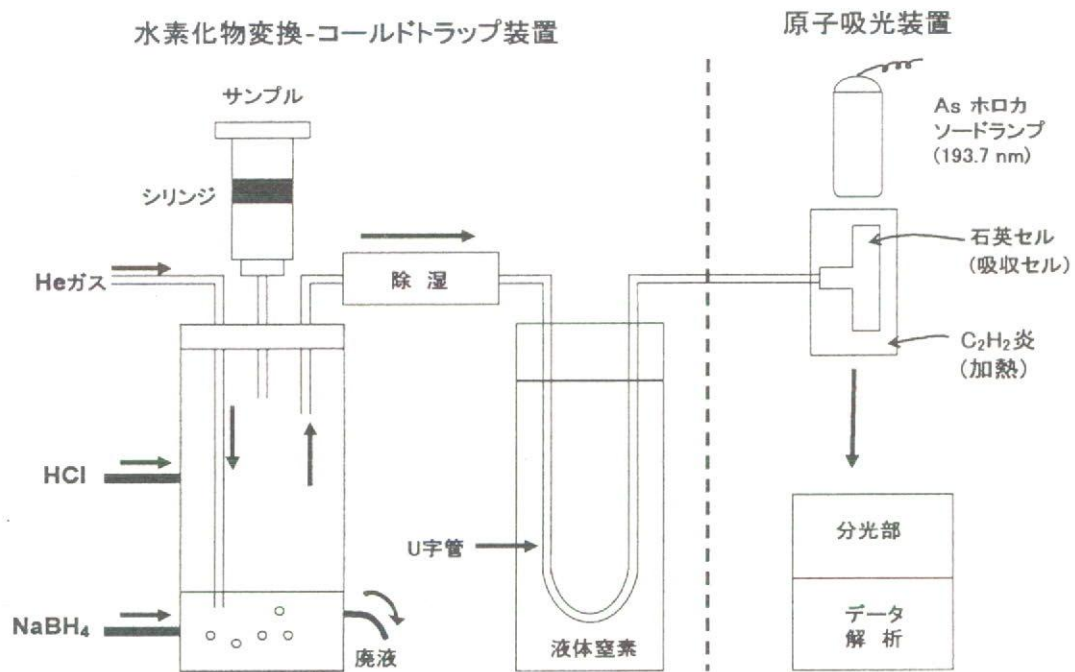
4. Nagaoka M.H., Nishimura T., Matsuda R., Maitani T.: Evaluation of a Nitric Acid-based Partial-digestion Method for Selective Determination of Inorganic Arsenic in Rice, *J. Food Hyg. Soc. Japan*, 49, in press (2008)

学会

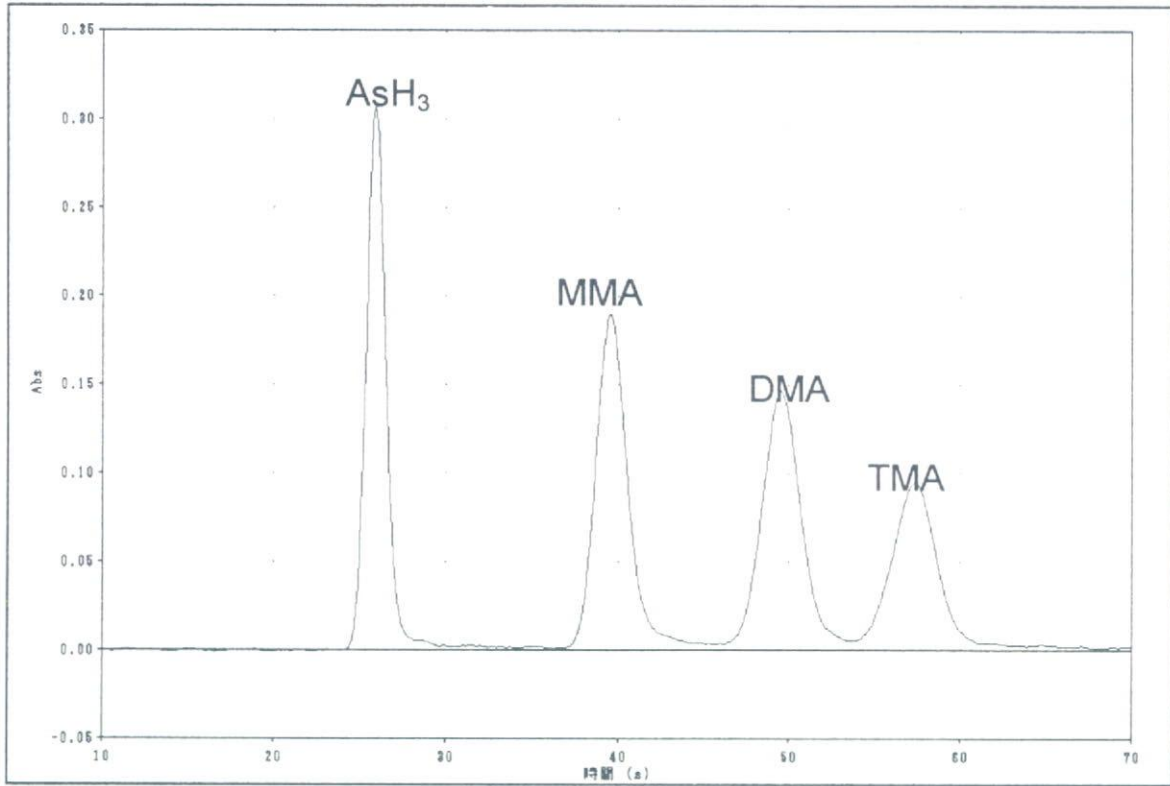
1. 長岡(浜野) 恵、種池康仁、米谷民雄 : 水素化物変換-コールドトラップ-原子吸光法によるヒ素の分別定量法の応用, 第 66 回分析化学討論会 講演要旨集 p.185 (北見)(2005.5)
2. 長岡(浜野) 恵、種池康仁、米谷民雄: 食品中の無機ヒ素の分別定量法に関する研究-水素化物変換-コールドトラップ-原子吸光法の応用-第 15 回金属の関与する生体関連反応シンポジウム 講演要旨集 p.63-64 (大阪) (2005.6)
3. M. H. Nagaoka, Y. Taneike, H. Akiyama and T. Maitani : Speciation analysis of arsenic in foods using hydride-generation-cold trap-atomic absorption spectrophotometry. 11th IUPAC International Symposium on Macromolecule-Metal Complex. Proceeding p.42 (Pisa) (2005.9)
4. 伊佐川聡, 吉田泉, 木船信行, 米谷民雄 : ヘッドスペース GC/MS を用いた加工食品中のフラン分析 日本食品衛生学会第 90 回学術講演会講演要旨集 p.25 (埼玉) (2005.10)
5. Nagaoka M. H. Maitani T. : Speciation of arsenic in foods by hydride generation-cold trap-atomic absorption spectrophotometry. Ninth

- International Symposia on Metal Ions in Biology and Medicine (ISMIBM) (Lisbon) p.244 (2006.5)
6. 長岡 (浜野) 恵、米谷民雄: 水素化物変換-コールドトラップ-原子吸光法および HPLC/ICP-MS 法を用いた食品中無機ヒ素の分別定量法に関する研究. 日本分析化学会第 55 年会(大阪) (2006.9)
  7. Megumi Hamano Nagaoka, Tamio Maitani : Analysis of inorganic arsenic in samples of seaweed, rice and infant foods by hydride generation-cold trap-atomic absorption spectrometry. 12th Symposium on Sample Handling for Environmental and Biological Analysis (Zaragoza) p.120 (2006.10)
  8. Megumi Hamano Nagaoka and Tamio Maitani: Efficient extraction and determination of inorganic arsenic in baby foods containing seaweed and fish, 3rd. International FESTEM (Federation of European Societies on Trace Elements and Minerals) Symposium on Trace Elements and Minerals in Medicine and Biology (Santiago, Spain) (2007. 5)
  9. 長岡(浜野)恵 米谷民雄: ヒジキを含有する乳幼児食中のヒ素の無機ヒ素の定量. (Efficient extraction and determination of inorganic arsenic in baby foods containing seaweed "hijiki" ). 第 18 回 日本微量元素学会学術集会 (福井) (2007.7)
  10. Megumi Hamano Nagaoka and Tamio Maitani: Efficient extraction and selective determination of inorganic arsenic in rice. Tenth International Symposium on Hyphenated Techniques in Chromatography and Hyphenated Chromatographic Analyzers (HTC-10)&Tenth International Symposium on Advances in Extraction Techniques (ExTech (R) 2008)) (Bruges, Belgium)
- H. 知的財産権の出願・登録状況  
なし。



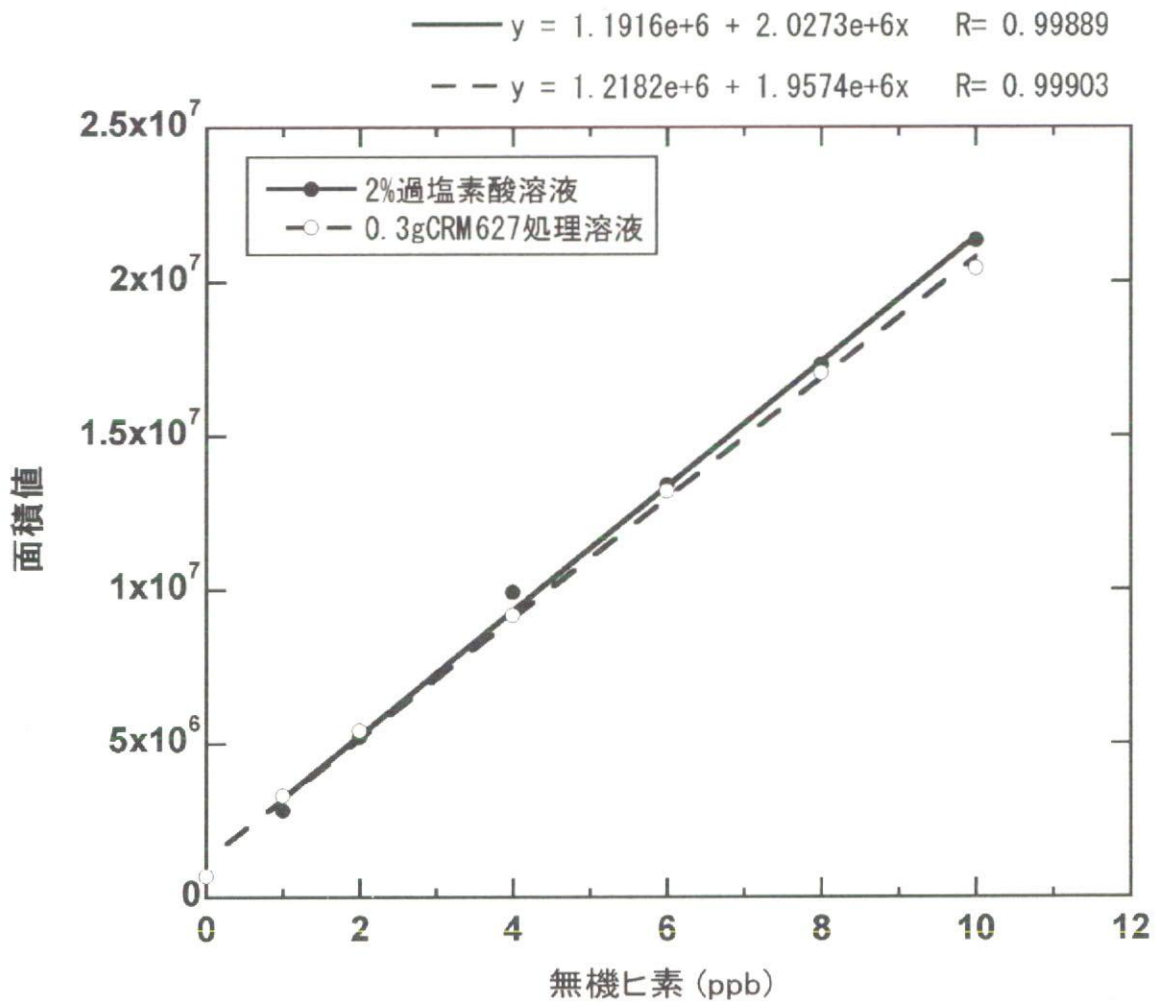


図①-1 水素化物変換-コールドトラップ-原子吸光法のシステム概略図



図①-2 試作した石英セル使用時の4種標準溶液(三酸化ヒ酸、モノメチルアルソン酸、ジメチルアルシン酸、トリメチルアルシンオキシド、各々ヒ素として10 ppb)の測定結果





図①-3 CRM627 存在による無機ヒ素検量線へのマトリックス効果の有無の検討

表①-1 Rice flour 1568a(NIST)の分析値と文献値

	concentration measured ( $\mu\text{g As/g}$ )			
	iAs	MMA	DMA	total As
3h加熱時 ①	0.082	0.016	0.152	0.25
②	0.082	0.013	0.164	0.26
③	0.086	0.014	0.159	0.26
平均	$0.083 \pm 0.002$	$0.014 \pm 0.002$	$0.158 \pm 0.006$	$0.26 \pm 0.005$
6h加熱時 ①	0.086	0.017	0.157	0.26
②	0.086	0.010	0.150	0.25
③	0.085	0.012	0.166	0.26
平均	$0.086 \pm 0.001$	$0.013 \pm 0.004$	$0.158 \pm 0.008$	$0.26 \pm 0.008$
-----				
文献値				
Amanda et al.(1)*				
TFA法にて抽出	0.087	0.012	0.168	0.267
酵素法抽出	0.107	0.011	0.148	0.266
Sanz et al.(2)*	0.088	0.008	0.135	0.231
Heitkemper et al.(3)	0.092	0.008	0.174	0.274
-----				
認証値	—	—	—	$0.29 \pm 0.03$

\*(1) Environ. Sci. Technol., 39, 5241-5246 (2005)

\*(2) Anal.Chim.Acta, 535, 227-235 (2005)

\*(3) J. Anal. Atom. Spectrom., 16, 299-306 (2001)



表①-2 ひじき入り乳幼児食品試料の無機ヒ素と総ヒ素濃度、抽出率、1食あたりの無機ヒ素と総ヒ素の摂取量

Sample	Description		Concentration (mg/kg dry weight)			Extract (%) <sup>3)</sup>	Intake (μg As/meal)	
			iAs (n=3)	Extract As <sup>1)</sup>	Total As <sup>2)</sup>		iAs	Total As
Baby foods containing hijiki with rice								
1	Hijiki with rice and vegetable	Homemade	0.36 ± 0.02	1.14 ± 0.04	1.22	93.7	10.9	36.7
2	Hijiki with rice	Product	0.34 ± 0.01	1.22 ± 0.07	1.51	81.0	5.0	22.7
3	Hijiki with rice and chicken	Product	0.95 ± 0.03	1.37 ± 0.05	1.69	81.3	9.8	17.6
4	Hijiki with rice and vegetable	Product	0.09 ± 0.01	0.68 ± 0.02	0.75	90.0	1.8	14.4
5	Hijiki with rice and vegetable	Product	0.41 ± 0.02	3.43 ± 0.15	3.49	98.4	3.9	33.2
Baby foods containing hijiki with rice and fish and shellfish								
6	Hijiki with rice and scallop	Product	0.20 ± 0.00	0.51 ± 0.01	0.62	81.8	1.5	4.7
7	Hijiki with rice and codfish	Product	0.10 ± 0.01	0.73 ± 0.03	0.85	86.0	1.8	16.2
Baby foods containing hijiki with fish								
8	Hijiki with sardine	Product	1.02 ± 0.08	2.95 ± 0.05	3.47	84.9	4.8	16.3
9	Hijiki with bonito	Product	1.03 ± 0.03	2.17 ± 0.06	2.48	87.5	10.6	25.5
10	Hijiki with vegetables and codfish	Product	0.14 ± 0.01	1.05 ± 0.04	1.31	79.9	1.5	14.7
11	Hijiki with codfish	Product	2.05 ± 0.01	4.37 ± 0.14	4.88	89.5	22.1	52.7
12	Hijiki with vegetable and salmon	Product	0.03 ± 0.00	0.33 ± 0.01	0.39	84.1	0.3	4.0
13	Hijiki with vegetable and shrimp balls	Product	0.41 ± 0.03	1.16 ± 0.05	1.56	74.3	3.3	12.5
14	Hijiki with vegetable, fish, and seaweed	Product	0.23 ± 0.01	2.82 ± 0.17	2.93	96.3	0.9	11.7
15	Hijiki with fish flour	Product	0.83 ± 0.01	2.58 ± 0.11	3.38	76.3	2.4	9.8
Rice cracker and base of cake with hijiki								
16	Rice cracker with hijiki	Product	0.34 ± 0.02	0.67 ± 0.03	0.62	107.4	1.3	2.5
17	Rice cracker with hijiki	Product	0.40 ± 0.03	0.89 ± 0.06	0.95	93.3	1.7	4.0
18	Base of cake with hijiki and black sesame	Product	0.66 ± 0.06	1.13 ± 0.11	1.14	99.2	13.9	23.9
Baby foods containing hijiki with other foods								
19	Hijiki with vegetable	Homemade	2.59 ± 0.08	12.56 ± 0.38	12.10	103.8	13.5	62.9
20	Hijiki with tofu and chicken	Product	0.03 ± 0.01	0.16 ± 0.00	0.18	88.8	0.3	1.6
21	Hijiki with vegetable and chicken	Product	0.89 ± 0.03	1.55 ± 0.05	2.19	70.8	7.7	19.1
22	Hijiki with vegetable and soybeans	Product	0.31 ± 0.02	1.28 ± 0.06	1.56	82.3	4.1	20.6
23	Hijiki with vegetable and soybeans	Product	0.13 ± 0.01	0.38 ± 0.02	0.42	89.5	2.3	7.3
24	Hijiki with tofu and vegetable	Product	0.13 ± 0.00	1.09 ± 0.05	1.25	87.0	0.9	8.5
25	Hijiki with vegetable and chicken	Product	0.03 ± 0.00	0.88 ± 0.06	1.14	77.4	0.1	5.2
26	Hijiki with soybean flour and adzuki beans	Product	0.12 ± 0.01	0.49 ± 0.02	0.57	86.8	1.0	4.6

- 1) The As content in each extract solution was measured by double focusing ICP-MS at the resolution of  $m/\Delta m=10,000$ . Data are the means of triplicate analyses.
- 2) The total amount of As was measured by hydride generation-atomic absorption spectrometry (HG-AAS). Data are the means of duplicate analyses.
- 3) Extraction efficiency was calculated as the ratio of extracted As content to the total As content.

注)

抽出率があまりよくなかったのは、No.13にはえびだんご、No.21には油揚げとつくねが入っているためと考えられる。

表①-3 米飯もの魚介類入り乳幼児食品試料の無機ヒ素と総ヒ素濃度、および1食あたりの無機ヒ素と総ヒ素の摂取量

Sample				Concentration (mg/kg dry weight)		Intake ( $\mu\text{g As/meal}$ )	
				iAs (n=3)	Total As <sup>1)</sup>	iAs	Total As
1	Rice with whitebait	Product		0.058 $\pm$ 0.002	0.57	0.24	2.4
2	Rice with sole	Product		0.015 $\pm$ 0.001	0.31	0.08	1.5
3	Rice with seafood	Product		0.017 $\pm$ 0.001	0.38	0.05	1.1
4	Rice with whitebait	Product		0.057 $\pm$ 0.004	0.62	0.24	2.6
5	Rice with whitebait and codfish	Product		0.039 $\pm$ 0.007	1.30	0.28	9.1
6	Rice with whitebait	Product		0.005 $\pm$ 0.002	0.70	0.04	5.3
7	Rice with codfish and white sauce	Product		0.019 $\pm$ 0.002	0.23	0.41	4.8
8	Rice with codfish and cheese cream	Product		0.017 $\pm$ 0.002	0.24	0.18	2.6
9	Rice with sea bream	Product		0.058 $\pm$ 0.005	0.93	0.37	6.0
10	Rice with sole and egg	Product		0.034 $\pm$ 0.003	0.64	0.36	6.6
11	Rice with codfish and whitebait	Product		0.068 $\pm$ 0.004	0.35	0.42	2.1
12	Rice with salmon and wakame	Product		0.046 $\pm$ 0.006	0.52	0.42	4.7
13	Rice with salmon and beans	Product		0.019 $\pm$ 0.003	0.24	0.23	2.9
14	Rice with whitebait	Product		0.023 $\pm$ 0.007	0.80	0.23	8.0
15	Rice with flatfish and wakame	Product		0.026 $\pm$ 0.002	1.21	0.41	19.2
16	Rice with flatfish and vegetable	Product		0.030 $\pm$ 0.002	0.46	0.25	3.9
17	Rice with whitebait vegetable	Product		0.026 $\pm$ 0.003	0.46	0.17	2.9
18	Rice with whitebait	Product		0.035 $\pm$ 0.011	0.98	0.54	15.0
19	Rice with tuna	Product		0.051 $\pm$ 0.003	0.22	0.54	2.3
20	Rice with scallop and mushroom	Product		0.036 $\pm$ 0.001	0.19	0.66	3.4
21	Rice with whitebait	Product		0.028 $\pm$ 0.004	0.24	0.28	2.4
22	Rice with sardine	Product		0.061 $\pm$ 0.005	0.30	0.43	2.1
23	Rice with salmon and white cream	Product		0.005 $\pm$ 0.001	0.03	0.05	0.3
24	Rice with codfish	Product		0.026 $\pm$ 0.001	0.44	0.49	8.1
25	Rice with salmon	Product		0.036 $\pm$ 0.004	0.74	0.58	12.0
26	Rice with sole	Product		0.035 $\pm$ 0.003	0.14	0.53	2.1
27	Rice with scallop and vegetable	Product		0.059 $\pm$ 0.004	0.39	0.68	4.5
28	Rice with whitebait	Product		0.023 $\pm$ 0.005	0.22	0.38	3.5
29	Rice with scallop	Product		0.066 $\pm$ 0.004	0.29	1.75	7.7
30	Rice with whitebait	Product		0.059 $\pm$ 0.001	0.73	0.53	6.5
31	Rice with whitebait and wakame	Product		0.022 $\pm$ 0.006	1.29	0.40	23.6
32	Rice with codfish and whitebait	Product		0.050 $\pm$ 0.004	0.49	0.75	7.3
33	Rice with whitebait	Product		0.050 $\pm$ 0.005	0.67	0.80	10.6
34	Rice with tuna and wakame	Product		0.048 $\pm$ 0.003	0.64	1.04	13.9
35	Rice with whitebait	Homemade		0.115 $\pm$ 0.006	0.30	0.31	0.8
36	Rice with whitebait and wakame	Product		0.076 $\pm$ 0.004	0.59	1.79	13.7

1) The total amount of As was measured by hydride generation-atomic absorption spectrometry (HG-AAS). Data are the means of duplicate analyses.



表①-4 米飯もの魚介類なし乳幼児食品試料の無機ヒ素と総ヒ素濃度、および1食あたりの無機ヒ素と総ヒ素の摂取量

Sample	Description		Concentration (mg/kg dry weight)		Intake ( $\mu\text{g As/meal}$ )	
			iAs (n=3)	Total As <sup>1)</sup>	iAs	Total As
1	Rice	Product	0.056 $\pm$ 0.007	0.07	0.89	1.1
2	Rice with carrot cream	Product	0.016 $\pm$ 0.004	0.05	0.08	0.2
3	Rice	Product	0.057 $\pm$ 0.003	0.12	0.27	0.6
4	Rice with vegetable	Product	0.057 $\pm$ 0.004	0.11	0.27	0.5
5	Rice with chicken	Product	0.053 $\pm$ 0.006	0.06	0.44	0.5
6	Rice and vegetable	Product	0.031 $\pm$ 0.001	0.83	0.42	11.3
7	Rice with soybean flour and apple	Product	0.022 $\pm$ 0.003	0.02	0.26	0.2
8	Rice and chicken and liver	Product	0.031 $\pm$ 0.001	0.12	0.35	1.3
9	Rice and vegetable and soymilk	Product	0.052 $\pm$ 0.002	0.05	0.41	0.4
10	Rice with chicken and white sauce	Product	0.009 $\pm$ 0.002	0.04	0.14	0.6
11	Rice with chicken and vegetable	Product	0.007 $\pm$ 0.002	0.03	0.08	0.3
12	Rice with chicken and vegetable	Product	0.026 $\pm$ 0.005	0.07	0.25	0.7
13	Rice with chicken and vegetable	Product	0.029 $\pm$ 0.004	0.11	0.33	1.3
14	Rice with chicken and vegetable	Product	0.012 $\pm$ 0.002	0.12	0.14	1.3
15	Rice with chicken and vegetable	Product	0.041 $\pm$ 0.004	0.05	0.38	0.5
16	Rice with chicken and vegetable	Product	0.044 $\pm$ 0.004	0.97	0.42	9.2
17	Rice with chicken and vegetable	Product	0.025 $\pm$ 0.004	0.06	0.20	0.4
18	Rice with chicken and vegetable	Product	0.027 $\pm$ 0.002	0.06	0.60	1.2
19	Rice with chicken and vegetable	Product	0.040 $\pm$ 0.002	0.62	0.37	5.7
20	Rice with cheese and mushroom	Product	0.026 $\pm$ 0.001	0.06	0.41	0.9
21	Rice with vegetable	Product	0.047 $\pm$ 0.003	0.09	0.51	0.9
22	Rice with chicken and vegetable	Product	0.010 $\pm$ 0.013	3.05	0.14	45.7
23	Rice with vegetable	Product	0.028 $\pm$ 0.003	0.06	0.40	0.9
24	Rice with vegetable	Product	0.034 $\pm$ 0.001	0.07	0.66	1.3
25	Rice with beef	Product	0.023 $\pm$ 0.003	0.05	0.46	0.9
26	Rice with chicken and vegetable	Product	0.054 $\pm$ 0.006	0.24	0.90	4.0
27	Rice with hashed meat	Product	0.039 $\pm$ 0.002	0.09	0.70	1.5
28	Rice and chicken and mushroom	Product	0.050 $\pm$ 0.001	0.08	0.52	0.8
29	Rice and chicken and burdock	Product	0.034 $\pm$ 0.002	0.62	0.54	10.0
30	Rice and chicken	Product	0.026 $\pm$ 0.003	0.05	0.59	1.1
31	Rice and pumpkin and cheese	Product	0.038 $\pm$ 0.004	0.07	0.92	1.6
32	Rice and chicken and vegetable	Product	0.065 $\pm$ 0.006	0.18	2.12	5.7
33	Rice and pork and vegetable	Product	0.059 $\pm$ 0.003	0.08	1.58	2.1
34	Rice with mushroom and chicken liver	Product	0.028 $\pm$ 0.002	0.14	0.55	2.7
35	Rice with curry powder	Product	0.016 $\pm$ 0.001	0.07	0.33	1.5
36	Rice with chicken and vegetable	Product	0.072 $\pm$ 0.003	0.34	1.06	5.0
37	Rice with chicken and mushroom	Product	0.077 $\pm$ 0.003	0.34	1.92	8.4
38	Rice with chicken and vegetable	Product	0.078 $\pm$ 0.001	0.33	1.69	7.1
39	Rice with vegetable	Product	0.093 $\pm$ 0.004	0.13	0.44	0.6
40	Rice	Product	0.070 $\pm$ 0.005	0.09	0.25	0.3
41	Rice	Product	0.082 $\pm$ 0.005	0.14	1.88	3.1
42	Rice with chicken and tofu	Product	0.028 $\pm$ 0.003	0.14	0.11	0.5

1) The total amount of As was measured by hydride generation-atomic absorption spectrometry (HG-AAS). Data are the means of duplicate analyses.

表①-5 おかずもの魚介類あり乳幼児食品試料の無機ヒ素と総ヒ素濃度、および1食あたりの無機ヒ素と総ヒ素の摂取量

Sample	Description		Concentration (mg/kg dry weight)		Intake ( $\mu\text{g As/meal}$ )	
			iAs (n=3)	Total As <sup>1)</sup>	iAs	Total As
1	Codfish	Product	0.004 $\pm$ 0.000	0.07	0.01	0.2
2	Codfish with vegetable	Product	0.047 $\pm$ 0.001	0.17	0.14	0.5
3	Codfish with vegetable and white sauce	Product	0.007 $\pm$ 0.000	0.57	0.04	2.9
4	Codfish with vegetable	Product	0.011 $\pm$ 0.000	1.47	0.05	6.7
5	Codfish with potato and white sauce	Product	N.D.	0.25	-	2.7
6	Codfish with vegetable and vinegar	Product	0.037 $\pm$ 0.003	0.44	0.19	2.2
7	Noodle with salmon and vegetable	Product	0.009 $\pm$ 0.001	1.08	0.06	7.7
8	Pasta with tune and white sauce	Product	N.D.	0.43	-	4.9
9	Whitebait	Product	0.015 $\pm$ 0.002	1.10	0.05	3.7
10	Flatfish with radish	Product	0.009 $\pm$ 0.000	2.08	0.05	11.6
11	Sradine with vegetable	Product	0.017 $\pm$ 0.002	0.87	0.19	9.5
12	Sea bream with vegetable	Product	0.027 $\pm$ 0.002	1.36	0.16	8.3
13	Chicken with vegetable	Product	0.006 $\pm$ 0.001	0.15	0.04	0.9

1) The total amount of As was measured by hydride generation-atomic absorption spectrometry (HG-AAS). Data are the means of duplicate analyses.



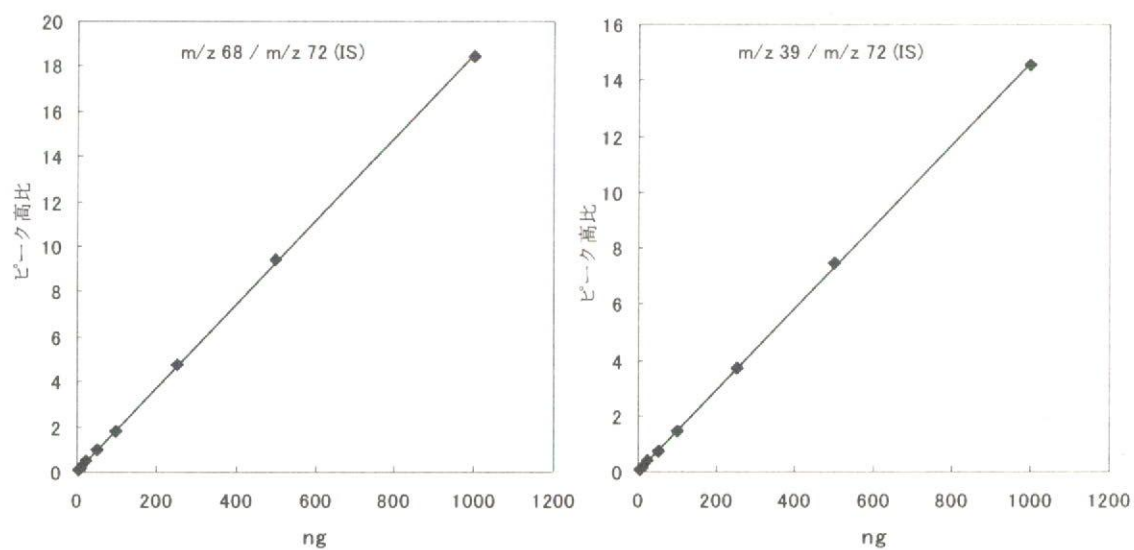


図-②-1 フランの検量線(1~1,000 ng)

表 ②-1 開発したフラン分析法のMDL及びMQL

		フラン
側 定 値 (ppb)	n=1	1.134
	n=2	1.311
	n=3	1.237
	n=4	1.196
	n=5	1.290
	n=6	1.164
	n=7	1.356
平均(ppb)		1.241
SD		0.08159
MDL(ppb)		0.3170
MQL(ppb)		0.9512

表 ②-2(1) 粉ミルク中のフラン含有量

	試料名	フラン(ppb)	平均(ppb)	標準偏差	相対標準偏差 (%)
スティック パック	調製粉乳 A	N.D.*	N.D.*	—	—
		N.D.*			
		N.D.*			
	調製粉乳 B	(0.4)	N.D.*	—	—
		N.D.*			
		(0.4)			
	調製粉乳 C	N.D.*	N.D.*	—	—
		N.D.*			
		N.D.*			
	調製粉乳 D	1.6	2	0.058	3.5
		1.7			
		1.7			
	調製粉乳 E	1.5	2	0.10	6.7
		1.6			
1.4					
調製粉乳 F	(0.6)	<1 (0.6)	(0.06)	(9)	
	(0.7)				
	(0.6)				
調製粉乳 G	(0.5)	<1 (0.5)	(0)	(0)	
	(0.5)				
	(0.5)				
調製粉乳 H	1.5	1	0.15	11	
	1.3				
	1.2				
缶入	調製粉乳 I	(0.7)	<1 (0.6)	(0.1)	(20)
		(0.6)			
		(0.5)			
	調製粉乳 A	(0.4)	N.D.*	—	—
		N.D.*			
		(0.4)			
	母乳代替食品 無乳糖食品	4.7	5	0.29	5.9
		4.7			
		5.2			
	調製粉乳 B	(0.4)	N.D.*	—	—
		N.D.*			
		N.D.*			
	調製粉乳 C	(0.6)	<1 (0.5)	(0.1)	(20)
		(0.6)			
(0.4)					

( ): 検出下限以上定量下限未満

N.D.: 検出せず(検出下限未満)

\* 検出下限 0.4 ppb



表 2-2(2) 粉ミルク中のフラン含有量

	試料名	フラン(ppb)	平均(ppb)	標準偏差	相対標準偏差 (%)
缶入	調製粉乳 J	1.6	1	0.15	10
		1.5			
		1.3			
	牛乳アレルギー疾患用食品	37.0	36	0.87	2.4
		35.8			
		35.3			
	調製粉末大豆乳	2.2	2	0.12	5.1
		2.2			
		2.4			
	調製粉乳 F	(0.7)	<1 (0.7)	(0)	(0)
		(0.7)			
		(0.7)			
	調製粉乳 G	(0.5)	<1 (0.5)	(0.06)	(10)
		(0.5)			
		(0.4)			
	調製粉乳 K	(0.4)	N.D.*	—	—
		N.D.*			
		(0.4)			
調製粉乳 L	(0.6)	<1 (0.6)	(0.06)	(10)	
	(0.5)				
	(0.6)				

( ): 検出下限以上定量下限未満

N.D.: 検出せず(検出下限未満)

\* 検出下限 0.4 ppb