

イオン交換クロマトグラフィー／誘導結合プラズマ質量分析法による海藻及び米試料中ヒ素の形態別定量

大脇 進治 (一般社団法人食品分析開発センター SUNATEC, sohwaki@mac.or.jp)
 松岡 美帆 (一般社団法人食品分析開発センター SUNATEC, s-mmatuoka@mac.or.jp)
 佐藤 孝史 (一般社団法人食品分析開発センター SUNATEC, tsato@mac.or.jp)
 菊川 浩史 (一般社団法人食品分析開発センター SUNATEC, kkikukawa@mac.or.jp)
 小林 政人 (一般社団法人食品分析開発センター SUNATEC, makobayashi@mac.or.jp)
 金子 聡 (三重大学 大学院工学研究科, kaneco@chem.mie-u.ac.jp)

Arsenic speciation analysis in seaweed and rice flour samples by ion chromatography combined with inductively coupled plasma-mass spectrometry

Shinji Ohwaki (Food Analysis Technology Center SUNATEC, Japan)
 Miho Matsuoka (Food Analysis Technology Center SUNATEC, Japan)
 Takashi Sato (Food Analysis Technology Center SUNATEC, Japan)
 Kouji Kikukawa (Food Analysis Technology Center SUNATEC, Japan)
 Masato Kobayashi (Food Analysis Technology Center SUNATEC, Japan)
 Satoshi Kaneco (Department of Chemistry for Materials, Graduate School of Engineering, Mie University, Japan)

要約

海藻及び米に含まれるヒ素化合物の形態別定量試験法として、試料を0.15 mol/L硝酸で加熱抽出し、得られた抽出液について陰イオン交換カラムクロマトグラフィーで分離した後、溶離液を連続して誘導結合プラズマ質量分析装置に導入して化学種ごとに測定を行った。陰イオン交換カラムを用いることで、海藻及び米に含まれる亜ヒ酸、ヒ酸、メチルアルソン酸、ジメチルアルシン酸及びアルセノベタインの5種のヒ素化合物について、簡便な方法で試験溶液の調製が可能であり、さらに、移動相に用いた炭酸アンモニウムは揮発性であることから、装置への負荷が少なく、良好な分離を得ると同時に高感度の分析を安定して実施することができた。これらの結果から、IC/ICP-MS法はヒ素化合物の形態別定量試験法として、有効な分析方法の一つであると考えられた。この方法により、海藻及び米に含まれるヒ素化合物の定量を行ったところ、海藻は種類によってヒ素化合物の含有量が大きく異なった。ヒジキには無機ヒ素化合物が比較的多く含まれており、その他の海藻ではアルセノベタインが多かった。米では、産地、品種によって総ヒ素含有量はそれほど大きな差は見られないが、いずれの試料も無機ヒ素化合物の占める割合が高かった。

キーワード

ヒ素のスペシエーション, 無機ヒ素, イオン交換クロマトグラフィー／ICP質量分析法, 海藻, 米

1. 緒言

ヒ素は第15族元素、原子番号33の元素であり、メタロイドに属し金属と非金属の中間的性質をもつ。自然界ではヒ素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。そのため、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様々な化学形態で存在する。一般的に、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る。無機ヒ素化合物には亜ヒ酸(As III)、ヒ酸(As V)があり、これらの化合物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。無機ヒ素化合物は動植物の体内に取り込まれた後、メチル化され、毒性の低い有機ヒ素化合物へと代謝される(塩見, 1992)。野菜、穀類及び海産物などの生鮮食品、生薬などは、比較的ヒ素化合物含有量の高いものが存在するが、それらの多くは有機ヒ素化合物として含有している。しかし米及びヒジキは、総ヒ素含

有量に占める無機ヒ素化合物の割合が高く、ヒ素を取り込む動植物の代謝経路の違いによって、生体内で生成されるヒ素の化学形態も大きく異なることが分かる。毒性の高い無機ヒ素化合物を多く含む米及びヒジキについては、農林水産省のウェブサイトにてヒ素の摂取を減らすための調理法や研究・調査が紹介されている(農林水産省, 2014)。また海外では、無機ヒ素化合物の含有量の基準値を設定している国際機関及び国もあり(農林水産省, 2018)、食品に含まれる無機ヒ素化合物を適切に定量して評価することが重要となっている。食品に含まれるヒ素化合物を化学種ごとに定量するには、ヒ素化合物の化学形態を変化させずに食品から抽出する必要がある。この時、測定対象とする検体及びヒ素化合物の化学形態が抽出効率に影響するため、適切な条件でヒ素化合物を抽出する必要がある。食品に含まれる無機ヒ素化合物の抽出方法には、加熱しながら希硝酸で抽出する方法が多くの研究で採用されている(長岡他, 2008a; 2008b; Narukawa et al., 2014a; 2014b)。この方法では、無機ヒ素化合物だけでなく、有機ヒ素化合物であるメチルアルソン酸(MMA)、ジメチルアルシン酸(DMA)及びアルセノベタイン(AB)なども抽出することが可能である。

食品から抽出したヒ素化合物は、高速液体クロマトグラフ

(HPLC)を用いてヒ素化合物を化学種ごとに分離し、誘導結合プラズマ質量分析装置(ICP-MS)で定量を行う方法が一般的である(井上他, 1995; Baba et al., 2014)。ヒ素化合物のカラム分離には、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が用いられるが、測定対象とするヒ素化合物の化学種によって分離の挙動が異なる。また、定量をICP-MSで行う場合、HPLCの移動相がICP-MSのサンプリングインターフェイスに適さないことがあるため、最適な条件を組み合わせる必要があり、煩雑である。

そこで、本研究では、食品に含まれる無機ヒ素化合物を定量する方法として、0.15 mol/L硝酸により抽出したヒ素化合物を、陰イオン交換カラムを用いたイオンクロマトグラフィー(IC)による分離を行った後に、ICP-MSにより定量分析を行う手法を検討した。この試験法では、ICの移動相に揮発性の炭酸アンモニウム溶液を用いることで、ICP-MSへの影響が少なく安定した無機ヒ素化合物の分析が可能であることが期待できた。

また、同時に複数の有機ヒ素化合物の抽出及び化学種ごとの定量が可能であることから、ヒ素含有量の高い食品の有害性について、適切に評価できると考えた。そこで、本試験法を用いて、代表的な産地から収穫された海藻及び米に含まれる無機ヒ素化合物並びにMMA、DMA及びABの含有量と総ヒ素に対する無機ヒ素化合物の含有比率を調査したので報告する。

2. 実験

2.1 試料

2.1.1 海藻

海藻は国内における流通量の多い産地で収穫されたものを代表検体として、市販の乾燥品を購入して本研究に用いた。ヒトエグサは三重県産を用いた。昆布は北海道の日高産、羅臼産及び道南産を用いた。海苔は宮城県、有明海及び瀬戸内海産を用いた。ヒジキは中国産、韓国産、三重県産、長崎県産及び千葉県産を用いた。ワカメは中国産、韓国産及び北海道産を用いた。いずれの検体も岩谷産業株式会社製のミルサーIFM-800を用いて粉碎し、試料とした。

2.1.2 米

平成28年又は平成29年に愛知県、岐阜県及び三重県で収穫された市販の精米を海藻と同様に粉碎し、試料とした。

2.1.3 認証標準物質

試験法の妥当性評価には、国立研究開発法人産業技術総合研究所の認証標準物質であるひじき粉末(NMIJ CRM 7405-a)及び玄米粉末(NMIJ CRM 7533-a)を用いた。

2.2 試薬及び標準物質

2.2.1 試薬

ICの移動相には、関東化学株式会社製の炭酸アンモニウム(試薬特級)を用いた。移動相のpHは、キシダ化学株式会社製の28%アンモニア水(試薬特級)を用いて調整した。試料の酸分解及び抽出並びに試験溶液の調製には、関東化学株式会

社製の硝酸(超高純度試薬)、過酸化水素水(超高純度試薬)及び酢酸(超高純度試薬)を用いた。各試薬の調製にはADVANTEC社製の蒸留水製造装置アクエリアスRFD240NAで製造した蒸留水を用いた。

2.2.2 標準物質

亜ヒ酸(As III)は関東化学株式会社製のヒ素標準液(化学分析用)を用いた。MMAは株式会社ワコーケミカル社製のものを用いた。ヒ酸(As V)、DMA及びABは国立研究開発法人産業技術総合研究所のヒ酸水溶液(NMIJ CRM 7912-a)、ジメチルアルシン酸水溶液(NMIJ CRM 7913-a)及びアルセノベタイン水溶液(NMIJ CRM 7901-a)を用いた。内部標準液として、Merck社製のテルリウムICP標準液を用いた。

2.3 装置

2.3.1 イオンクロマトグラフィー(IC)

イオンクロマトグラフには、Thermo Fisher Scientific社製のDionex ICS-5000+イオンクロマトグラフィーシステムを用いた。ヒ素化合物を分離するカラムには、陰イオン交換樹脂を充填したThermo Fisher Scientific社製のDionex IonPac AS7(4 mm i.d. × 250 mm)を用いた。

2.3.2 誘導結合プラズマ質量分析装置(ICP-MS)

ICP-MSには、Thermo Fisher Scientific社製のXシリーズ2を用いた。ヒ素の検出は $m/z = 75$ で行い、40Ar35Clの干渉を低減するため、コリジョンガスとしてヘリウム及び水素の混合ガスを用いて測定した。ヒ素化合物の形態別定量分析を行う際は、フッ素樹脂製チューブを用いてICのカラムの出口をICP-MSのネプライザーに接続し、カラムからの溶出液を直接ICP-MSに導入した。

2.3.3 加熱処理装置

総ヒ素の定量分析に供する試験溶液の調製には、Milestone社製のマイクロ波試料前処理装置ETHOS UPを用いた。ヒ素化合物の形態別定量分析に供する試験溶液の抽出には、PerkinElmer社製のブロックヒーターSPB酸分解システムを用いた。分解容器にはSCP Science社製のポリプロピレン製チューブDigiTUBEsを用いた。

2.4 試験法

2.4.1 総ヒ素の定量

海藻の試料粉末0.2~0.4 g、米の試料粉末0.3~0.6 gをそれぞれポリテトラフルオロエチレン(PTFE)製分解容器に正確に量り取った。硝酸6 mL及び過酸化水素水2 mLを添加してよくなじませた後、マイクロ波試料前処理装置により、表1に示す条件にて分解処理を行った。放冷後、分解液をポリエチレン製チューブに移し、酢酸1 mL及び内部標準液を添加して、水で50 mLに定容した。この液の一部を0.45 μmのシリンジフィルターでろ過を行ない試験溶液とした。調製した試験溶液をICP-MSに供し、各試料中の総ヒ素含量を算出した。

表1 マイクロ波分解装置の操作プログラム

Stage	Time (min.)	Temp (°C)	Power (W)
1	0	0	0
2	2	50	1000
3	3	30	0
4	25	185	1000
5	1	155	0
6	19	185	1000

2.4.2 海藻のヒ素化合物の抽出

ヒトエグサ、昆布、海苔、ヒジキ及びワカメの試料粉末0.1 gをポリプロピレン製チューブに正確に量り取り、0.15 mol/L 硝酸4 mLを添加して試料とよくなじませた。これを80 °Cのブロックヒーターで1時間加熱抽出した。放冷後、水16 mLを加えてよく振り混ぜ、ヒ素化合物の含有量に応じて適宜希釈した後、上澄みの一部を0.45 µmのシリンジフィルターでろ過を行ない試験溶液とした。

2.4.3 米のヒ素化合物の抽出

米の試料粉末1 gをポリプロピレン製チューブに正確に量り取り、0.15 mol/L 硝酸4 mLを添加して試料とよくなじませた。これを110 °Cのブロックヒーターで2時間加熱抽出した。放冷後、水4 mLを添加して穏やかに攪拌した。これを遠心分離し、上澄みを別のポリプロピレン製チューブに移した。

残渣に水4 mLを添加して攪拌した後、遠心分離して上澄みを先の液と合わせた。この操作をさらに1回行い、合わせた液を水で20 mLに定容した。この液の一部を0.45 µmのシリンジフィルターでろ過を行ない試験溶液とした。

2.4.4 IC/ICP-MSによるヒ素化合物の形態別定量

ヒ素化合物の形態別定量分析用に調製した試験溶液をIC/ICP-MSに供した。ICの移動相はアンモニア水でpHを10に調整した10 mmol/L及び200 mmol/L炭酸アンモニウム溶液を用い、10 mmol/Lから200 mmol/Lのリニアグラジエントによりヒ素化合物の分離を行った。As III、As V、MMA、DMA及びABを混合した水溶液を、それぞれの濃度が1、2、5、10、20、50、100 ng/mLになるように希釈し、同様にIC/ICP-MSに供して作成した検量線により、試験溶液中の各化学種の含有量を定量した。IC及びICP/MSの測定条件を表2に示す。

2.5 試験法の妥当性評価

無機ヒ素化合物試験法の妥当性評価は「食品中の金属に関する試験法の妥当性評価ガイドラインについて」（平成20年9月26日食安発第0926001号。以下「妥当性評価ガイドライン」と示す）に準じた。海藻及び米において、無機ヒ素化合物の含有量が低い試料の入手が困難であったため、本研究では認証標準物質であるひじき粉末(NMIJ CRM 7405-a)及び玄米粉末(NMIJ CRM 7533-a)を用いて、試験法の真度及び精度の評価を行った。

表2：IC/ICP-MS装置の操作条件

IC Conditions	
Instrument	Dionex ICS-5000 ⁺ (Thermo Fisher Scientific Inc.)
Column	Dionex IonPac AS7, 4 mm i.d.×250 mm (Thermo Fisher Scientific Inc.)
Column temperature	30 °C
Mobile phase composition	A: 10 mmol/L Ammonium carbonate B: 200 mmol/L Ammonium carbonate
Mobile phase pH	10
Mobile phase flow rate	1.2 mL/min
Gradient	0 min → 2 min, 100 % A 2 min → 10 min, 100 % B 10 min → 12 min, 100 % B 12 min → 12.5 min, 100 % A
Injection Volume	25 µL
ICP-MS Conditions	
Instrument	XSERIES 2 (Thermo Fisher Scientific Inc.)
Nebulizer gas flow	Ar 0.82 L min ⁻¹
Auxiliary gas flow	Ar 0.80 L min ⁻¹
Plasma gas flow	Ar 13.0 L min ⁻¹
Forward Plasma Power	1400 W
Collision cell	He+H ₂ gas mixture 7.50 mL min ⁻¹
Data acquisition mode	Transient TRA (Time resolved acquisition)
Monitored mass	⁷⁵ As

3. 結果と考察

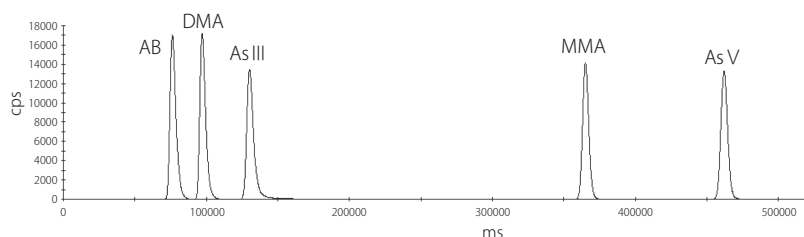
3.1 試験法の妥当性評価

無機ヒ素化合物及び有機ヒ素化合物の標準溶液、ヒジキ抽出液及び米抽出液のIC/ICP-MSのクロマトグラムを図1に示す。測定した5種類のヒ素化合物の分離は良好であり、十分に定量分析ができると判断した。

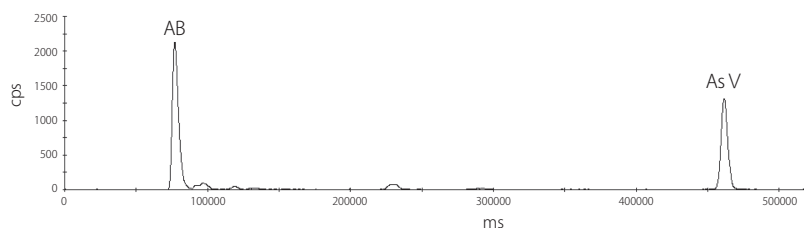
IC/ICP-MSによる無機ヒ素化合物の定量法についての妥当性評価の結果を表3に示す。検量線は1～100 ng/mLの範囲で良好な直線性が得られた。空試験を繰り返し行って得た測定結果から求めた標準偏差の10倍の値を定量下限としたとき、1 ng/mLの濃度の試験溶液は十分に定量できると判断した。海藻及び米をマトリクスとする認証標準物質を用いた試

験においては認証値に対して80～110%の範囲であり、併行精度及び室内再現性も良好な結果であった。また、測定機器の安定性は、検量線標準溶液を測定後に62試験溶液を16時間かけて測定し、最後に50 ng/mL標準溶液を測定したところ、As III及びAs Vの設定値に対してそれぞれ107%の測定値となり、良好であった。

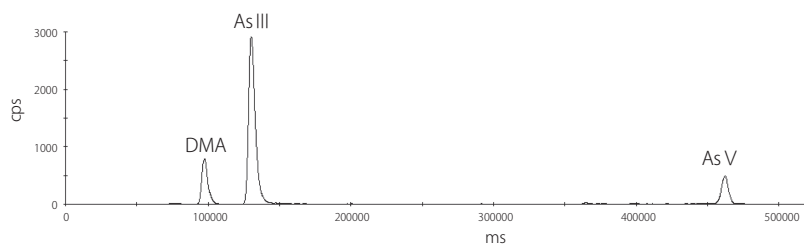
これらの結果から、海藻及び米中の無機及び有機ヒ素化合物は、陰イオン交換カラムを用いることで、0.15 mol/L硝酸を用いた加熱抽出法により得られた抽出液をpH調整することなく、組成が単純な移動相を用いたイオンクロマトグラフィーで、良好な分離ができることが分かった。また、定量値の精確さについても妥当性評価ガイドラインの基準を満た



(a) Mixed standard solution; concentration of each standard arsenic species: 100 ng/mL as As



(b) NMIJ CRM 7405-a seaweed (Hijiki)



(c) NMIJ CRM 7533-a brown rice flour

図1：IC/ICP-MSによるヒ素の形態別クロマトグラム

表3：標準試料の分析結果.

Parameter	Test Materials	
	NMIJ CRM 7405-a Seaweed (Hijiki)	NMIJ CRM 7533-a Brown Rice Flour
Arsenic species	As V	As III + As V
Mean value, mg/kg	9.5	0.477
Accuracy (Recovery), %	94	90.1
Repeatability RSD, %	1.32	8.16
Intermediate precision RSD, %	2.77	9.35
Range	1-100 ng/mL	
Linearity	As III : 0.9997, As V : 0.9996	

しており、本試験法は海藻及び米のヒ素化合物の形態別定量試験を行うのに十分な性能を有していることが確認できた。

3.2 海藻及び米中の総ヒ素含有量

海藻及び米中の総ヒ素の含有量を表4に示す。海藻はいずれも総ヒ素含有量が高く、特にヒジキは100 µg/gを超えるものがあつた。昆布、ワカメの総ヒ素の含有量はヒジキの5割程度の含有量ではあるが、他の食品と比べればその量は圧倒的に多い。しかしながら、米の総ヒ素含有量は海藻に比べると低いが、米は日本人の主食であり、その摂取量を勘案すると、日常的に体内に取り込まれる総ヒ素は米を由来とする割合が高いことが推測できる。

3.3 海藻中の無機ヒ素化合物含有量

海藻中の無機ヒ素化合物及び有機ヒ素化合物の含有量を表4に示す。ヒジキは無機ヒ素化合物の含有量が多い。総ヒ素の含有量に占める無機ヒ素化合物の割合は、ヒジキ以外の海

表4：食品試料の分析結果

Sample	Concentration (mg/kg)				
	Total As	iAs	AB	DMA	MMA
Hitoegusa	4.75	0.094	2.26	0.03	—
Nori ①	17.2	0.022	13.9	0.684	—
Nori ②	23.6	0.014	20.1	2.02	—
Nori ③	18.3	0.497	15.7	0.346	—
Kombu ①	69.9	6.91	47.3	2.22	—
Kombu ②	60.2	4.41	45.5	13.5	—
Kombu ③	42.1	2.72	31	0.672	—
Wakame ①	37.1	0.077	26.9	0.175	—
Wakame ②	38.5	0.046	28.5	0.377	—
Wakame ③	29.3	0.754	20.4	0.625	—
Hijiki ①	113	73.6	17.1	1.91	0.068
Hijiki ②	154	119	12.1	1.09	0.046
Hijiki ③	64.7	29.2	20.6	1.8	0.06
Hijiki ④	81.1	50.8	10.5	2.43	0.02
Hijiki ⑤	139	99.2	14.8	2.27	0.034
rice ①	0.175	0.153	—	0.01	—
rice ②	0.265	0.208	—	0.03	—
rice ③	0.162	0.141	—	0.01	—
rice ④	0.36	0.302	—	0.031	—
rice ⑤	0.194	0.15	—	0.019	—
rice ⑥	0.174	0.135	—	0.015	—
rice ⑦	0.246	0.185	—	0.03	—
rice ⑧	0.236	0.181	—	0.025	—
rice ⑨	0.1	0.087	—	0.011	—
rice ⑩	0.246	0.199	—	0.061	—
rice ⑪	0.158	0.128	—	0.049	—
rice ⑫	0.11	0.109	—	0.014	—
rice ⑬	0.15	0.099	—	0.048	—
rice ⑭	0.166	0.135	—	0.037	—

藻は10%未満であるのに対し、ヒジキは低いもので44%、高いものでは80%を超えており、ヒジキは特異的に無機ヒ素化合物を多く含むことが分かった。ヒジキ以外の海藻は、有機ヒ素化合物の一つであるABを多く含んでおり、総ヒ素の含有量に占めるABの割合は、80%以上であることが分かった。このように、海藻の種類によって無機ヒ素化合物と有機ヒ素化合物の含有量の割合は大きく異なるが、化学種ごとに定量した2種の無機ヒ素化合物と3種の有機ヒ素化合物の中では、As III及びAs V並びにABが海藻類の主要なヒ素化合物であり、0.15 mol/L硝酸中で加熱することで容易に抽出できることが分かった。

3.4 米中の無機ヒ素化合物含有量

米中の無機ヒ素化合物及び有機ヒ素化合物の含有量を表4に示す。米は総ヒ素の含有量に対する無機ヒ素化合物の含有量の割合が高く、75%以上が無機ヒ素化合物であった。有機ヒ素化合物は、含有量は少ないが、測定した有機ヒ素化合物のうち、DMAが含まれていた。東海地方で収穫された米で検証した結果では、ヒ素化合物の含有量に特徴的な傾向は見られず、いずれも同程度の含有量であった。

4. 結言

本研究では、食品に含まれる無機ヒ素化合物の定量法として、ヒ素化合物を多く含む海藻及び米を試料として用い、簡便で精確な前処理及び測定方法の検証を行った。近年の報告で多くみられる逆相カラムを用いたヒ素化合物の分離方法は、イオン対試薬としてブタンスルホン酸ナトリウムが用いられるが、試験溶液のpH調整が必要であるため操作が煩雑なうえ、ブタンスルホン酸ナトリウムは不揮発性で長時間の連続測定では塩が析出し、測定に影響を与えることが知られている。

一方、陰イオン交換カラムは、炭酸アンモニウム溶液を移動相とし、pHを10に調整することでAs IIIをカラムに保持させることができるようになり、無機ヒ素化合物の形態別分離に関して良好な結果が得られるとの報告がある(井上他, 1995)。本研究においても、陰イオン交換カラムを用いる条件で測定を行ったが、標準溶液と試験溶液の硝酸濃度を合わせれば、As III及びAs V並びにMMA、DMA及びABの5種類のヒ素化合物であれば良好な分離ができることが分かった。

この試験法を用いて、国内に流通する海藻及び米について、海藻は代表的な産地のもの、米は東海地方で収穫されたものを購入し、ヒ素化合物の含有量の調査を行った。海藻は総ヒ素含有量が非常に多いが、海藻の種類によって無機ヒ素化合物と有機ヒ素化合物の含有比率が大きく異なっていた。既に報告があるように、ヒジキは無機ヒ素化合物の含有量が多いのに対し(長岡他, 2008a)、他の海藻はアルセノベタインの含有量が多かった。米は、海藻に比べて総ヒ素含有量は少ないが、無機ヒ素化合物の割合が高かった。

日本人にとってはいずれも摂取量の多い食材であり、有害な無機ヒ素化合物を摂取し続けるリスクを抱えている。しかしながら、これらの食材は加工、調理法でヒ素化合物の含有量を大きく減らすことができる。これまでに、日本人が通常

の食生活において、ヒ素中毒になったという報告はなく、過剰な心配は必要ないと考えられる。それぞれの食材がどれくらいのヒ素化合物を含んでいるかを把握し、適切に加工、調理して、バランスの良い食事を摂ることが重要であると考えられる。

引用文献

- Baba, K., Arai, T., Yamaguchi, N., Watanabe, E., Eun, H., and Ishizaka, M. (2014). Chromatographic separation of arsenic species with pentafluorophenyl column and application to rice. *Journal of Chromatography A*, Vol. 1354, 109-116.
- 井上嘉則・川端克彦・高橋博光・圓藤吟史 (1995). イオンクロマトグラフィー／誘導結合プラズマ質量分析法を用いた尿中無機及び有機ヒ素化合物の定量. *分析化学*, Vol. 44, 203-208.
- 長岡 (浜野) 恵・花岡研一・臼井将勝・西村勉・米谷民雄 (2008a). ひじき中の無機ヒ素を正確に抽出・定量するための硝酸を用いた酸部分分解法の検討および水戻しひじきへの応用. *食品衛生学雑誌*, Vol. 49, 88-94.
- 長岡 (浜野) 恵・西村勉・松田りえ子・米谷民雄 (2008b). 硝酸による酸部分分解と HPLC/ICP-MS を用いた米中の無機ヒ素定量法. *食品衛生学雑誌*, Vol. 49, 95-99.
- Narukawa, T., Suzuki, T., Inagaki, K., and Hioki, A. (2014a). Extraction techniques for arsenic species in rice flour and their speciation by HPLC-ICP-MS. *Talanta*, Vol. 130, 213-220.
- Narukawa, T., Matsumoto, E., Nishimura, T., and Hioki, A. (2014b). Determination of sixteen elements and arsenic species in brown, polished and milled rice. *Analytical Sciences*, Vol. 30, 245-250.
- 農林水産省 (2014). 食品中のヒ素に関する情報. http://www.maff.go.jp/j/syouan/nouan/kome/k_as/. (2018年5月18日閲覧可能)
- 農林水産省 (2018). 食品安全に関するリスクプロファイルシート. http://www.maff.go.jp/j/syouan/seisaku/risk_analysis/priority/pdf/180214_as.pdf. (2018年5月18日閲覧可能)
- 塩見一雄 (1992). 海産生物に含まれるヒ素の化学形・毒性・代謝. *食品衛生学会誌*, Vol. 33, 1-10.

(受稿：2018年5月1日 受理：2018年6月22日)