

平成 15 年度農林水産省消費・安全局委託事業

平成 15 年度飼料の安全性確認調査委託事業 報告書

平成 16 年 3 月

社団法人 日本科学飼料協会

飼料中の無機態ひ素及び有機態ひ素含有量の測定

1、調査の目的

飼料中のひ素について無機態及び有機態別の含有実態を調査し、飼料の有害物質の指導基準の基準値設定見直し等の検討に資するための基礎資料を得ることを目的とする。

2、調査実施機関

社団法人日本科学飼料協会で実施した。なお、飼料中の無機態ひ素及び有機態ひ素の分析は、株式会社島津製作所北関東支店（埼玉県さいたま市吉敷町 1-41）に委託した。

3、調査責任者および担当者

調査責任者 米持千里

調査担当者 橋元康司

4、調査期間

平成 16 年 3 月 8 日～3 月 15 日

5、調査項目

配合飼料 9 点、魚粉 34 点、ビートパルプ 3 点、カニガラ 1 点及び稲わら 53 点の計 103 点について無機態ひ素及び有機態ひ素（モノメチル化ひ素、ジメチル化ひ素及びトリメチル化ひ素）含有量を調査した。

6、調査方法

1) 試料溶液の調製

(1) 配合飼料、魚粉、ビートパルプ及びカニガラ

試料0.3g（魚粉No.9のみ0.5g）をはかりとり、硝酸5mLを加え、220℃で1時間加熱した後、硝酸2mL及び過塩素酸2mLを加え220℃で加熱し、硝酸が完全に揮散し過塩

素酸の白煙が出て、液量が1mLになるまで加熱を続けた後、純水にて50mLに定容し、試料溶液とした。試料溶液は、必要に応じ希釈して用いた。

(2) 稲わら

試料0.5gをはかりとり、水酸化ナトリウム溶液（3N）7mLを加え、100℃で3時間加熱処理し、冷却後、純水にて50mLに定容し、これを試料溶液とした。試料溶液は、必要に応じ希釈して用いた。

2) 標準溶液の調製

(1) 配合飼料、魚粉、ビートパルプ及びカニガラ

無機ひ素標準溶液1000ppmおよび有機ひ素（モノメチル化ひ素、ジメチル化ひ素及びトリメチル化ひ素）標準溶液1000ppmを純水にて希釈して混合溶液とし、これを標準溶液とした。

(2) 稲わら

無機ひ素標準溶液1000ppmを純水にて希釈し、これを標準溶液とした。

3) 測定

上記試料溶液及び標準溶液を島津原子吸光分光光度計〔AA-6800G、(株)島津製作所製〕＋形態別ひ素前処理装置〔ASA-2sp、(株)島津製作所製〕にて測定し、得られたピーク面積値を基に検量線法にて定量計算を行った。

7、調査結果

1) 配合飼料

配合飼料中の無機態ひ素及び有機態ひ素含有量と無機態ひ素及び有機態ひ素の構成比（総ひ素含有量に対する割合、%）を表 1-1 及び表 1-2 に示した。

配合飼料中の総ひ素含有量は 0.02～0.22ppm の範囲であって、含有量が最も低い試料と最も高い試料では約 10 倍の差がみられたが、いずれも飼料の有害物質の指導基準値（2.0ppm）未満の数値であった。また、無機態ひ素及び有機態ひ素の構成比には一定の傾向はみられなかった。

表 1-1 配合飼料中の無機態ひ素及び有機態ひ素の含有量 (ppm)

試料	無機態ひ素	有機態ひ素				総ひ素
		モノメチル化ひ素	ジメチル化ひ素	トリメチル化ひ素	合計	
配合No.26	0.03	検出せず	検出せず	0.02	0.02	0.05
配合No.27	0.16	〃	〃	0.02	0.02	0.18
配合No.28	0.12	〃	〃	0.02	0.02	0.14
配合No.29	0.07	〃	〃	0.02	0.02	0.09
配合No.30	0.09	0.02	0.03	0.08	0.13	0.22
配合No.31	0.06	検出せず	検出せず	0.02	0.02	0.08
配合No.32	0.07	〃	〃	0.02	0.02	0.09
配合No.33	0.07	〃	0.07	0.02	0.09	0.16
配合No.34	0.00	〃	検出せず	0.02	0.02	0.02

表 1-2 配合飼料中の無機態ひ素及び有機態ひ素の構成比 (%)

試料	無機態ひ素	有機態ひ素			
		モノメチル化ひ素	ジメチル化ひ素	トリメチル化ひ素	合計
配合No.26	60.0	0.0	0.0	40.0	40.0
配合No.27	88.9	0.0	0.0	11.1	11.1
配合No.28	85.7	0.0	0.0	14.3	14.3
配合No.29	77.8	0.0	0.0	22.2	22.2
配合No.30	40.9	9.1	13.6	36.4	59.1
配合No.31	75.0	0.0	0.0	25.0	25.0
配合No.32	77.8	0.0	0.0	22.2	22.2
配合No.33	43.8	0.0	43.8	12.5	56.3
配合No.34	0.0	0.0	0.0	100.0	100.0

2) 魚粉

魚粉中の無機態ひ素及び有機態ひ素含有量と無機態ひ素及び有機態ひ素の構成比を表 2-1 及び表 2-2 に示した。

魚粉中の総ひ素含有量は 1.30～8.49ppm の範囲であって、含有量の最も低い試料と最も高い試料では約 7 倍の差がみられた。また、含有量が最も高かった 1 試料（魚粉 No.45）では、魚粉の有害物質の指導基準値（7.0ppm）を超えていた。

無機態ひ素及び有機態ひ素の構成比は、0.4～10.4%及び 89.6～99.6%であって、魚粉中に含まれるひ素の大部分が有機態ひ素であった。また、試料によりメチル化化合物の構成比が大きく異なっていた。

表 2-1 魚粉中の無機態ひ素及び有機態ひ素含有量 (ppm)

試料	無機態ひ素	有機態ひ素				総ひ素
		モノメチルヒ素	ジメチルヒ素	トリメチルヒ素	合計	
魚粉No. 1	0.02	0.02	1.27	0.53	1.80	1.84
魚粉No. 2	0.02	0.03	1.28	3.30	4.58	4.63
魚粉No. 3	0.08	0.02	1.49	4.30	5.79	5.89
魚粉No. 4	0.10	0.03	1.25	2.92	4.17	4.30
魚粉No. 5	0.04	0.03	1.07	3.05	4.12	4.19
魚粉No. 6	0.06	0.02	1.30	1.99	3.29	3.37
魚粉No. 7	0.16	0.03	1.13	3.13	4.26	4.45
魚粉No. 8	0.09	0.02	0.87	3.47	4.34	4.45
魚粉No. 9	0.09	0.04	1.38	1.24	2.66	2.75
魚粉No.10	0.20	0.03	1.22	1.90	3.12	3.35
魚粉No.11	0.07	0.03	1.12	2.96	4.08	4.18
魚粉No.12	0.02	0.02	1.53	3.60	5.13	5.17
魚粉No.13	0.03	0.03	1.65	3.60	5.25	5.31
魚粉No.14	0.03	0.03	1.63	3.52	5.15	5.21
魚粉No.15	0.06	0.02	1.50	2.10	3.60	3.68
魚粉No.16	0.06	0.03	1.41	0.39	1.80	1.89
魚粉No.17	0.02	0.02	1.58	1.35	2.93	2.97
魚粉No.18	0.12	0.03	0.99	0.16	1.15	1.30
魚粉No.19	0.03	0.01	0.70	1.22	1.92	1.96
魚粉No.20	0.03	0.03	1.96	3.03	4.99	5.05
魚粉No.21	0.03	0.03	1.35	4.48	5.83	5.89
魚粉No.22	0.03	0.03	1.45	4.02	5.47	5.53
魚粉No.23	0.05	0.03	2.06	2.61	4.67	4.75
魚粉No.24	0.03	0.02	1.68	0.96	2.64	2.69
魚粉No.25	0.03	0.04	2.22	3.76	6.03	6.05
魚粉No.38	0.09	0.03	1.47	0.35	1.82	1.94
魚粉No.39	0.13	0.03	1.26	3.29	4.58	4.71
魚粉No.40	0.08	0.06	0.86	3.45	4.37	4.45
魚粉No.41	0.11	0.05	2.02	1.55	3.62	3.73
魚粉No.42	0.37	0.03	1.33	1.84	3.20	3.57
魚粉No.43	0.18	0.06	1.89	1.62	3.57	3.75
魚粉No.44	0.04	0.02	0.81	1.06	1.87	1.93
魚粉No.45	0.05	0.58	1.74	6.12	8.44	8.49
魚粉No.46	0.31	0.06	2.29	2.22	4.57	4.88

表 2-2 魚粉中の無機態ひ素及び有機態ひ素の構成比 (%)

試料	無機態ひ素	有機態ひ素			合計
		モノメチル化ひ素	ジメチル化ひ素	トリメチル化ひ素	
魚粉No. 1	1.1	1.1	69.0	28.8	98.9
魚粉No. 2	0.4	0.6	27.6	71.3	99.6
魚粉No. 3	1.4	0.3	25.3	73.0	98.6
魚粉No. 4	2.3	0.7	29.1	67.9	97.7
魚粉No. 5	1.0	0.7	25.5	72.8	99.0
魚粉No. 6	1.8	0.6	38.6	59.1	98.2
魚粉No. 7	3.6	0.7	25.4	70.3	96.4
魚粉No. 8	2.0	0.4	19.6	78.0	98.0
魚粉No. 9	3.3	1.5	50.2	45.1	96.7
魚粉No.10	6.0	0.9	36.4	56.7	94.0
魚粉No.11	1.7	0.7	26.8	70.8	98.3
魚粉No.12	0.4	0.4	29.6	69.6	99.6
魚粉No.13	0.6	0.6	31.1	67.8	99.4
魚粉No.14	0.6	0.6	31.3	67.6	99.4
魚粉No.15	1.6	0.5	40.8	57.1	98.4
魚粉No.16	3.2	1.6	74.6	20.6	96.8
魚粉No.17	0.7	0.7	53.2	45.5	99.3
魚粉No.18	9.2	2.3	76.2	12.3	90.8
魚粉No.19	1.5	0.5	35.7	62.2	98.5
魚粉No.20	0.6	0.6	38.8	60.0	99.4
魚粉No.21	0.5	0.5	22.9	76.1	99.5
魚粉No.22	0.5	0.5	26.2	72.7	99.5
魚粉No.23	1.1	0.6	43.4	54.9	98.9
魚粉No.24	1.1	0.7	62.5	35.7	98.9
魚粉No.25	0.5	0.7	36.7	62.1	99.5
魚粉No.38	4.6	1.5	75.8	18.0	95.4
魚粉No.39	2.8	0.6	26.8	69.9	97.2
魚粉No.40	1.8	1.3	19.3	77.5	98.2
魚粉No.41	2.9	1.3	54.2	41.6	97.1
魚粉No.42	10.4	0.8	37.3	51.5	89.6
魚粉No.43	4.8	1.6	50.4	43.2	95.2
魚粉No.44	2.1	1.0	42.0	54.9	97.9
魚粉No.45	0.6	6.8	20.5	72.1	99.4
魚粉No.46	6.4	1.2	46.9	45.5	93.6

3) ビートパルプ

ビートパルプ中の無機態ひ素及び有機態ひ素含有量と無機態ひ素及び有機態ひ素の構成比を表 3-1 及び表 3-2 に示した。

ビートパルプ中の総ひ素含量は 0.32~0.72ppm の範囲内であって、いずれも飼料の有害物質の指導基準値 (2.0ppm) 未満であった。また、ビートパルプに含まれるひ素の大部分 (93.8~97.2%) が無機態ひ素であって、有機態ひ素はいずれもトリメチ

ル化ひ素であった。

表 3-1 ビートパルプ中の無機態ひ素及び有機態ひ素含有量 (ppm)

試料	無機態ひ素	有機態ひ素				総ひ素
		モノメチル化ひ素	ジメチル化ひ素	トリメチル化ひ素	合計	
ビートパルプNo35	0.35	検出せず	検出せず	0.02	0.02	0.37
ビートパルプNo36	0.30	〃	〃	0.02	0.02	0.32
ビートパルプNo37	0.70	〃	〃	0.02	0.02	0.72

表 3-2 無機態ひ素及び有機態ひ素の構成比 (%)

試料	無機態ひ素	有機態ひ素			
		モノメチル化ひ素	ジメチル化ひ素	トリメチル化ひ素	合計
ビートパルプNo35	94.6	0.0	0.0	5.4	5.4
ビートパルプNo36	93.8	0.0	0.0	6.3	6.3
ビートパルプNo37	97.2	0.0	0.0	2.8	2.8

4) カニガラ

カニガラ中の無機態ひ素及び有機態ひ素含有量と無機態ひ素及び有機態ひ素の構成比は表 4-1 及び表 4-2 に示したとおりであって、13.24ppm と比較的高濃度のひ素が含まれており、その大部分は有機態ひ素であった。

表 4-1 カニガラ中の無機態ひ素及び有機態ひ素含有量 (ppm)

試料	無機態ひ素	有機態ひ素				総ひ素
		モノメチル化ひ素	ジメチル化ひ素	トリメチル化ひ素	合計	
カニガラNo51	0.08	0.12	2.32	10.72	13.16	13.24

表 4-2 カニガラ中の無機態ひ素及び有機態ひ素の構成比 (%)

試料	無機態ひ素	有機態ひ素			
		モノメチル化ひ素	ジメチル化ひ素	トリメチル化ひ素	合計
カニガラNo51	0.6	0.9	17.5	81.0	99.4

5) 稲わら

国産及び中国産稲わら中の無機態ひ素及び有機態ひ素含有量を表 5-1 及び表 5-2 に示した。

国産稲わらの総ひ素含有量は 0.07～5.63ppm、中国産稲わらの総ひ素含有量は 0.11～5.21ppm の範囲であったが、国産稲わらでは 15 試料中 4 試料 (26.7%) が飼料の有害物質の指導基準値 (2.0ppm) を超えていたのに対し、中国産稲わらでは 38 試料 21 試料 (55.2%) が基準値を超えていた。また、稲わらに含まれているひ素は、産地に問わず、いずれも無機態ひ素であった。

表 5-1 国産稲わら中の無機態ひ素及び有機態ひ素含有量測定結果 (ppm)

試料	無機態ひ素	有機態ひ素				総ひ素
		モノメチルヒ素	ジメチルヒ素	トリメチルヒ素	合計	
国産稲わらNo1	2.55	検出せず	検出せず	検出せず	—	2.55
国産稲わらNo2	0.56	〃	〃	〃	—	0.56
国産稲わらNo3	5.63	〃	〃	〃	—	5.63
国産稲わらNo4	2.20	〃	〃	〃	—	2.20
国産稲わらNo5	1.15	〃	〃	〃	—	1.15
国産稲わらNo6	1.90	〃	〃	〃	—	1.90
国産稲わらNo7	1.29	〃	〃	〃	—	1.29
国産稲わらNo8	0.11	〃	〃	〃	—	0.11
国産稲わらNo9	0.06	〃	〃	〃	—	0.06
国産稲わらNo10	1.25	〃	〃	〃	—	1.25
国産稲わらNo11	2.21	〃	〃	〃	—	2.21
国産稲わらNo12	1.38	〃	〃	〃	—	1.38
国産稲わらNo13	0.17	〃	〃	〃	—	0.17
国産稲わらNo14	1.13	〃	〃	〃	—	1.13
国産稲わらNo15	0.07	〃	〃	〃	—	0.07

表 5-2 中国産稲わら中の無機態ひ素及び有機態ひ素含有量測定結果 (ppm)

試料	無機態ひ素	有機態ひ素				総ひ素
		モノメチル化ひ素	ジメチル化ひ素	トリメチル化ひ素	合計	
中国産稲わらNo1	2.87	検出せず	検出せず	検出せず	—	2.87
中国産稲わらNo2	2.24	〃	〃	〃	—	2.24
中国産稲わらNo3	2.01	〃	〃	〃	—	2.01
中国産稲わらNo4	2.58	〃	〃	〃	—	2.58
中国産稲わらNo5	2.33	〃	〃	〃	—	2.33
中国産稲わらNo6	2.85	〃	〃	〃	—	2.85
中国産稲わらNo7	1.45	〃	〃	〃	—	1.45
中国産稲わらNo8	1.27	〃	〃	〃	—	1.27
中国産稲わらNo9	2.88	〃	〃	〃	—	2.88
中国産稲わらNo10	3.78	〃	〃	〃	—	3.78
中国産稲わらNo11	2.28	〃	〃	〃	—	2.28
中国産稲わらNo12	1.87	〃	〃	〃	—	1.87
中国産稲わらNo13	5.14	〃	〃	〃	—	5.14
中国産稲わらNo14	5.21	〃	〃	〃	—	5.21
中国産稲わらNo15	2.19	〃	〃	〃	—	2.19
中国産稲わらNo16	4.18	〃	〃	〃	—	4.18
中国産稲わらNo17	0.98	〃	〃	〃	—	0.98
中国産稲わらNo18	3.58	〃	〃	〃	—	3.58
中国産稲わらNo19	1.53	〃	〃	〃	—	1.53
中国産稲わらNo20	3.66	〃	〃	〃	—	3.66
中国産稲わらNo21	2.56	〃	〃	〃	—	2.56
中国産稲わらNo22	2.67	〃	〃	〃	—	2.67
中国産稲わらNo23	1.70	〃	〃	〃	—	1.70
中国産稲わらNo24	2.64	〃	〃	〃	—	2.64
中国産稲わらNo25	1.05	〃	〃	〃	—	1.05
中国産稲わらNo26	2.27	〃	〃	〃	—	2.27
中国産稲わらNo27	0.52	〃	〃	〃	—	0.52
中国産稲わらNo28	1.55	〃	〃	〃	—	1.55
中国産稲わらNo29	1.39	〃	〃	〃	—	1.39
中国産稲わらNo30	1.87	〃	〃	〃	—	1.87
中国産稲わらNo31	1.45	〃	〃	〃	—	1.45
中国産稲わらNo32	1.90	〃	〃	〃	—	1.90
中国産稲わらNo33	3.49	〃	〃	〃	—	3.49
中国産稲わらNo34	2.49	〃	〃	〃	—	2.49
中国産稲わらNo35	1.48	〃	〃	〃	—	1.48
中国産稲わらNo36	1.74	〃	〃	〃	—	1.74
中国産稲わらNo37	1.26	〃	〃	〃	—	1.26
中国産稲わらNo38	0.11	〃	〃	〃	—	0.11

8、結論

本調査では、配合飼料、魚粉、ビートパルプ、カニガラ及び稲わらのひ素含有量を形態別に測定したが、魚粉及びカニガラではその大部分が有機態ひ素であるのに対し、

ビートパルプでは大部分が無機態ひ素であって、稲わらでは含有しているひ素の全てが無機態ひ素であった。さらに、配合飼料では無機態ひ素と有機態ひ素の構成比に一定の傾向がみられない等、飼料原料の種類により無機態ひ素と有機態ひ素の構成比は一定でないことが確認された。

ひ素の毒性はその化学形態により大きく異なり、一般的に無機態ひ素は有機態ひ素（メチル化ひ素化合物）より毒性が強いことが知られている。このことはマウスに対する経口 LD50 値からも明らかであって、無機態ひ素〔三酸化ひ素、As (III)〕の LD50 値は 1.3~34.5mg/kg、モノメチルひ素は 1,800~2,800mg/kg、ジメチルひ素は 1,000~1,350mg/kg、トリメチルひ素は 7,870mg/kg である。

したがって、飼料中に含まれるひ素の影響について判断する場合、総ひ素含量ではなく、形態別のひ素含有量としてとらえる必要があるものと考えられた。

9、参考文献

安藤正典；インド・バングラディッシュにおける地下水ヒ素汚染と健康影響、J. Natl. Inst. Public Health、49 (3)、2000