

HPLC-ICP-MS を用いたハチミツ中ヒ素の形態別分析とその健康リスク評価

ヒ素は、人体に対して毒性を示すことが知られている元素であり、土壌や水中などの自然環境中において、ヒ素化合物の形で広く存在している。その毒性については、化合物ごとに異なるが、一般的に3価のヒ素は5価のヒ素よりも毒性が高く、また、無機ヒ素は有機ヒ素よりも毒性が高いとされ、一部のヒ素化合物については、発がん性があることが報告されている。近年、食品中に含まれるヒ素が問題視されており、一部の国においては、コメなどの食品中に含まれる無機ヒ素量の基準値を設定している¹⁾。ヒ素化合物は、その毒性が化合物ごとに異なるため、ヒ素分析の際には、ヒ素化合物の総量のみならず、個々のヒ素化合物について、特に、毒性が大きい無機ヒ素の定量を行う必要がある。

ハチミツ中には、ミツバチが蜜を採取する際に混入したヒ素等の重金属やその他の物質が含まれるため、近年、ハチミツは環境汚染の生物指標としての応用可能性が報告されている。上述のように、ヒ素は形態によってその毒性が異なるが、これまでのハチミツ中のヒ素に関する報告では、その総ヒ素含有量しか分析されていない。

Jakkielska ら²⁾は、HPLC-ICP-MS法を使用し、ハチミツ中のヒ素化合物(3価ヒ素, 5価ヒ素, メチルアルソン酸, ジメチルアルシン酸, アルセノベタイン)を定量するとともに、ハチミツを介したヒ素の摂取に関する健康リスク評価を行っている。ポーランドおよびウクライナの各地域を産地とするハチミツを中心に分析した結果、ハチミツ中に含まれるヒ素の多くは無機ヒ素の形態で存在することが確認された。また、ポーランド産のハチミツからはメチルアルソン酸が、ウクライナ産のハチミツからは3価ヒ素ならびにジメチルアルシン酸が、それぞれ検出されない等、ハチミツの産地によって、含有するヒ素化合物種ならびに無機ヒ素と有機ヒ素の比率が、大きく異なることが明らかとなった。

ハチミツ中のヒ素化合物の詳細から、ハチミツ摂取時の健康リスク評価が可能である。現在、ハチミツに含有されるヒ素に対する基準値はないが、この研究では、ハチミツを日常的に摂取した場合においても、健康に対するリスクはほとんどないことが示されている。今後、ハチミツ中に含まれる他の重金属等の含有量を分析することにより、一層詳細な健康リスク評価が期待される。

- 1) 農林水産省: “食品中のヒ素に関する情報”, (https://www.maff.go.jp/j/syoutan/nouan/kome/k_as/index.html), (accessed 2024. 7. 17).
- 2) D. Jakkielska, M. Frankowski, A. Ziola-Frankowska: *J. Hazard. Mater.*, **471**, 134364 (2024).

[豊橋技術科学大学 中神 光喜]

MXene を利用したセンサー開発

材料化学の分野では、2D構造を持つ物質の合成が盛んに行われている。その中で、2011年に発見された

MXeneは、次世代のガスセンサー等への応用が期待されており、注目を浴びている物質の一つである。

MXeneの一般的な合成法は、次の通りである。MAX相($M_{n+1}AX_n$ ($n=1\sim 3$); $M=Ti, V, Nb$ 等の遷移金属元素; $A=$ 主に Al, Si, Sn 等の13-14族元素, $X=C, N$)といわれる層状構造の物質に対して、フッ化水素酸等によってA層をエッチングし、多層構造のMXeneが合成される。その後、テトラブチルアンモニウムヒドロキシド(TBAOH)等によるインターカレーションを行うことで、剥離された2D構造のMXene($M_{n+1}X_nT_x$)が合成できる¹⁾。表面官能基である T_x は、エッチングや剥離処理に使用する試薬に応じて、 $T_x=O, F, OH$ 等を取り得る。特に研究が活発に行われているMXeneは、 $Ti_3C_2T_x$ である²⁾。

MXeneは、特にガスセンサーの材料として用いた研究報告例が多くある^{1)~5)}。原理としては、MXene表面上の末端原子と揮発性のガスとの相互作用によるMXeneの電導度の変化から、そのガスを検知するというものである。MXeneのまま使用する場合と、さらに TiO_2 や Co_3O_4 等の金属酸化物、ポリアニリンやポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)(PEDOT)等のポリマーなどの複合材料として使用する場合がある。そのセンサーの性能としては、ppm濃度のアンモニア、窒素酸化物およびアルコール類、アセトン、ホルムアルデヒドといった揮発性有機物を、室温において数秒から数分のタイムスケールで検出できるレベルである。また、水分子とも相互作用するので、湿度センサーとしての応用研究も進んでいる。さらに、MXeneの表面構造を制御し、混合する材料を適切に選択することで、検出するガスの選択性も向上することが報告されている。

MXeneは、ガスセンサー以外にも、様々なセンサー材料として期待されている^{1)~4)}。コットン、スポンジ、セルロースナノクリスタルといった繊維状の物質とMXeneとの混合材料に圧力を加えると、分散しているMXene層が物理的に凝集することによって、抵抗値が変化することを利用した圧力センサーが、開発されている。その検出範囲も数Paから数MPaと非常に広く、応答速度もミリ秒レベルで、数千回以上繰り返し使用可能である。同様に、伸縮性の高い材料と混合すると、張力も測定が可能である。さらに、グルコースオキシダーゼ等の酵素と、MXeneとを共存させることで、グルコースセンサー等のバイオセンサーへの応用研究も行われている。

MXeneは、これらのセンサー技術を組み合わせることで、各種成分濃度、発汗量および筋肉の動きを同時にモニターできるウェアラブルセンサーの材料として有望である。

- 1) K. Deshmukh, T. Kovářík, S. K. Khadheer Pasha: *Coord. Chem. Rev.*, **424**, 213514 (2020).
- 2) Y. Pei, X. Zhang, Z. Hui, J. Zhou, X. Huang, G. Sun, W. Huang: *ACS Nano*, **15**, 3996 (2021).
- 3) R. Bhardwaj, A. Hazra: *J. Mater. Chem. C*, **9**, 15735 (2021).
- 4) M. M. Hasan, M. M. Hossain, H. K. Chowdhury: *J. Mater. Chem. A*, **9**, 3231 (2021).
- 5) V. Chaudhary, H. T. A. Awan, M. Khalid, P. Bhadola, R. Tandon, A. Khosla: *Sens. Actuators B: Chem.*, **379**, 133225 (2023).

[高知大学 上田 忠治]