

トリコテセン系カビ毒による食品汚染について(第1報)

Contamination of Foodstuffs by Trichothecene Mycotoxins (Part I)

堀 義宏 長南 隆夫 本間 寛
小坂栄太郎*

Yoshihiro Hori, Takao Chonan, Hiroshi Honma
and Eitaro Kosaka*

目的

低温・多雨の気候条件下で栽培された小麦、大麦およびとうもろこしなどの穀類に、しばしば赤カビ病が発生し、穀類の収穫を低下させると共に、赤カビ汚染穀類の摂取により人畜に食中毒を起こしてきた¹⁾。

北海道においても、昭和24~25年および昭和31年に赤カビ汚染穀類による人の食中毒発生例が報告されている^{2,3)}。

近年、赤カビ病の病原菌である *Fusarium graminearum* から多種類の有毒代謝物が見いだされている。このうち、トリコテセン系化合物のデオキシニバレノール(DON)による穀類加工品の汚染が北米や西欧諸国で明らかになり⁴⁾、カナダでは、小麦に対する DON の規制値が設定されている⁵⁾。一方、我が国においてもトリコテセン系化合物の一種であるニバレノール(NIV)が DONと共に穀類加工品から検出されているが^{6~8)}、まだその規制値は設定されていない。そこで、厚生省は穀類加工品中に含有されるトリコテセンにつき、食品衛生上の観点から規制を検討する必要があるとし、昭和59年度からトリコテセン研究班を組織し、汚染実態調査や毒性試験を実施している。我々は、この研究班に参加する機会を得、昭和59年度は北海道で市販されている穀類加工品、昭和60年度はそばについて DON および NIV による汚染の実態を調査したので、その結果について報告する。

実験方法

1. 試料

札幌市内のスーパーマーケットから穀類加工品30試料および北海道内の製造所からそば30試料を購入した。

2. DON, NIV 標準品

国立衛生試験所より分与されたものを用いた。

3. フロリジルカラム

フロリジル（和光純薬製、60~100メッシュ）を120°Cで2時間活性化した後、10 g を内径1.5 cm のカラム管にクロロホルム・メタノール（9：1）混液を用いて充てんし、さらに無水硫酸ナトリウム5 g を積層させた。

4. シリル化剤

トリメチルシリルイミダゾール（和光純薬製）・トリメチルクロルシラン（和光純薬製）・酢酸エチル（和光純薬製）を1：0.2：9の割合で混合した（用時調製）。

5. 試験溶液の調製

試験溶液の調製は、簡易分析法⁹⁾にほぼ準じて行った。

粉碎、均一化した試料10 g を秤取し、アセトニトリル・水（3：1）100 ml を加えて15分間ブレンドした後、吸引ろ過する。残留物をアセトニトリル・水（3：1）50 ml で吸引しながら洗浄した後、ろ液を合わせ、分液ロート中に移し n-ヘキサン 100 ml で軽く振って洗浄する。アセトニトリル層に硫酸アンモニウム 15 g を加え振とう後、水層を捨て、アセトニトリル層を無水硫酸ナトリウムで脱水した後、アセトニトリルで 200 ml にメスアップする。この溶液 20 ml をロータリーエバポレーターで濃縮乾固し、残留物をクロロホルム・メタノール（9：1）混液 5 ml で溶解し、フロリジルカラムに負荷する。ついでクロロホルム・メタノール（9：1）混液 100 ml で溶出した後、溶出液を濃縮乾固する。残留物にシリル化剤 0.5 ml を加え、1分間激しく振り混ぜた後、15分間室温に放置する。酢酸エチルを加えて 10 ml にメスアップした後、ろ紙でろ過し、ろ液を試験溶液とした。

6. ガスクロマトグラフィーの測定条件

機器は島津製作所製 GC-5A 型 (ECD 検出器付) を用い、

*北海道衛生部食品衛生課

2種類の充てん剤で同定、定量した。測定条件を下記に示す。

カラム：	4 mm × 1.5 m	ガラス製	市販穀類加工品中の DON, NIV の分析結果を Table 1 に示した（検出限界 6 ppb）。
充てん剤：	2% OV-17	5% SE-30	
カラム温度：	230°C	230°C	30試料中 8 試料から DON が検出されたが、NIV は検出されなかった。
注入口温度：	260°C	260°C	
検出器温度：	300°C	300°C	原料別に見ると、小麦製品から DON が 9~58 ppb の範囲で検出され、その検出率は 41.2% であった。とうもろこし製品では、コーン菓子から DON が検出された。その他、大
N ₂ ガス：	1.2 kg/cm ²	0.8 kg/cm ²	
注入量：	2 μl	2 μl	

結果および考察

Table 1 Analytical Results of DON and NIV in Commercial Foods

Material	Sample	Number of sample	Number of positive	DON (ppb)	NIV (ppb)
Wheat	Wheat flour	2	1	13	nd
	Hot cake flour	1	1	26	nd
	Fu	1	0	—	—
	Bread	2	0	—	—
	Macaroni	1	1	16	nd
	Chinese noodle, raw	2	0	—	—
	Soba	2	2	57, 58	nd
	Biscuit	1	1	11	—
	Senbei	2	1	9	nd
	Udon	1	0	—	—
Corn	Wheat flour products	2	0	—	—
	Sweet corn	2	0	—	—
	Pop corn	3	0	—	—
Barley	Confectionary corn products	1	1	20	nd
	Pressed barley	2	0	—	—
	Confectionary barley products	1	0	—	—
Soybean	Miso	1	0	—	—
	Shoyu	1	0	—	—
Rice	Well-milled rice	2	0	—	—

DON:deoxynivalenol NIV:nivalenol

nd:not detected (the limits of detection are 6ppb for DON and NIV)

麦製品、大豆製品、米からは、DON は検出されなかった。

カナダの小麦に対する DON の規制値は、小児用を除く軟質小麦は 2 ppm 以下、小児用は 1 ppm 以下⁹⁾であり、今回分析した穀類加工品中に含まれていた DON 濃度は、カナダの規制値よりかなり低い値であった。

昭和59年度に調査した穀類加工品のうち、そば 2 試料から DON が検出されたため、昭和60年度は、北海道内のそば製造所より入手したそば製品について分析した。

結果を Table 2 に示す（検出限界 3 ppb）。

30試料中 4 試料から 3~9 ppb と低い濃度の DON が検出されたが、NIV は検出されなかった。

DON が検出されたそばの原料の小麦粉およびそば粉の分

Table 2 Analytical Results of DON and NIV in Soba obtained from the Manufacturers

	Number of sample	Number of positive	DON (ppb)	NIV (ppb)
Soba, dried	16	3	9, 6, 3	nd
Soba, raw	14	1	7	nd

nd:not detected (the limits of detection are 3ppb for DON and NIV)

析を行った結果、小麦粉4試料のうち3試料からDONが5~13 ppb検出された。しかし、そば粉からDONは検出されなかつた。DONの検出された小麦粉は、1試料はアメリカおよびカナダ産を混合したもの、他の2試料は産地不明のものであつた。

トリコテセン系カビ毒による穀類の汚染については、すでに多くの報告がある^{1)~6),9),10)~14)}。これらの報告によれば、アメリカ、カナダで生産された小麦からはDONのみが検出され、NIVは検出されていない^{5),9)}。一方、我が国の西日本一帯で生産された小麦からは、DONおよびNIVが検出されている^{6),9),11),12)}。北海道については、Ichinoeら¹³⁾およびTanakaら¹⁴⁾の報告がある。前者はその試料からDONのみを検出しているが、後者はその試料からDONおよびNIVを検出したと報告している。

今回の調査では、小麦加工品およびコーン菓子からDONを検出したが、総ての試料からNIVは検出出来なかつた。今回の我々の用いた試料は、その生産地が特定出来なかつたが、今後、北海道で生産された穀類のトリコテセン系カビ毒の汚染調査を実施する予定である。

要 約

昭和59年度は市販穀類加工品30試料、昭和60年度は北海道産そば30試料についてトリコテセン系カビ毒のDON、NIVの汚染実態調査を行つた。

1) 小麦製品17試料中7試料からDONが9~58 ppbの範囲で検出され、また、とうもろこし製品からは、コーン菓子1試料からDONが検出されたが、NIVは検出されなかつた。一方、大麦製品、大豆製品および米からは、DON、NIV共検出されなかつた。

2) そば30試料中4試料からDONが3~9 ppbの範囲で検出された。また、検出されたそばの原料の小麦粉およびそば粉を分析した結果、小麦粉からDONが5~13 ppb検出され、そば粉からは検出されなかつた。

終りに、貴重なDON、NIV標準品を御供与いただいた国立衛生試験所一戸正勝博士に厚くお礼申し上げます。また、本調査にあたり試料の採取に御協力いただいた北海道衛生部食品衛生課および道内各保健所の関係各位に厚く感謝の意を表します。

文 献

- 1) 上野芳夫：食衛誌、14(5), 403(1973)
- 2) 中村 豊他：道衛研所報、2, 35(1960)
- 3) 小笠原和夫：食衛誌、6(1), 81(1965)
- 4) 上野芳夫：衛生化学、30(5), 251(1984)
- 5) 有毒カビならびにマイコトキシンに関する専門學術会議報告：食品衛生研究、34(2), 148(1984)

- 6) 黒田弘之他：食衛誌、20(2), 137(1979)
- 7) Yoshizawa, T. et al.: J. Food Hyg. Soc. Japan, 24(4), 413 (1983)
- 8) 山田わか他：宮城県保健環境センター年報、3, 88(1985)
- 9) フザリウム属が産生するトリコテセン系カビ毒についての毒性学的作用等に関する研究班：総括研究報告書(1985)
- 10) 佐藤信俊他：宮城衛研年報、55, 106(1980)
- 11) 上村 尚：Proc. Jap. Assoc. Mycotoxicol. 13, 27 (1981)
- 12) 土肥祥子他：食衛誌、25(1), 1(1984)
- 13) Ichinoe, M. et al.: "Toxigenic Fungi-Their Toxins and Health Hazzard" p190 (1984)
- 14) Tanaka, T. et al.: J. Food Hyg. Soc. Japan, 26(5), 519 (1985)