

フザリウム毒デオキシニバレノール、ニバレノール

平成 14 年 5 月 21 日付で厚生労働省は、赤カビ病菌（フザリウム属）が産生するカビ毒デオキシニバレノール(DON)の小麦中暫定基準値 1.1ppm を設定し、今後市場に流通する小麦の安全性を確保するよう通知した。その背景には、FAO/WHO 合同食品規格計画(コーデックス委員会)において既に食品中デオキシニバレノールの評価がなされており、かつ、昨年国内で行なわれた麦類中 DON の実態調査により、国産小麦 36 件から 0~2.25ppm(平均 0.39ppm)、輸入小麦 20 件から 0~0.74ppm(平均 0.1ppm)、はだか麦 22 件から 0~0.05ppm(平均 0.006ppm)、大麦 3 件から 0.002~0.02ppm (平均 0.009ppm) の汚染実態が報告され、DON0.01ppm 以上の汚染率は麦類全体で 36%であった。この程度のレベルの汚染によって直ちに人の健康障害がおきことは想定できないが、DON 摂取による健康リスクを低減し、健康被害を未然に防止するために今回の基準値が設定された。これに関連して、農林水産省では 3 ヶ月齢以上の牛に給与される飼料中の DON の暫定許容値 4.0ppm、それ以外の家畜には 1.0ppm の値を設定した。

日本は気候的に 20~25℃程度の温度と降雨量があり、カビ汚染されやすい状況である。昔から麦類の赤カビ汚染は問題となっており、赤カビに汚染された大麦を飼料に使う場合、農産物検査法の規格で混入割合は 10%までと決められている。昭和 20 年、30 年代までは日本各地で小麦、大麦、麺類、米などを食べた後、嘔吐、下痢などのカビ毒によると思われる食中毒が発生する事例も報告されている。昭和 58、59 年頃の国内調査では、小麦から DON は最高検出濃度 3.95ppm と今回の基準の 1.1ppm を超えている小麦も多く見られた。同時に測定されたニバレノール (NIV) でも、最高 1.49ppm が検出された。このように赤カビの種類により DON、NIV を産生するものと、DON のみ産生するものがあり、大麦では NIV の方の検出頻度が高いものもあった。

諸外国での DON の暫定規制値はカナダでは小麦 2.0ppm、米国では小麦 1ppm、飼料 4ppm と規定され

ている。EUでは暫定耐容一日摂取量 (TDI) として、 $1\mu\text{g}/\text{kg}\text{ bw}/\text{day}$ (1999) を提案している。

赤カビのフザリウム属 (*Fusarium nivale*, *F. roseum*, *F. graminearum* 等) は、DON、NIV、T-2 トキシン、フザレノン X 等のトリコテセン系カビ毒を代謝産物として産生する。赤カビに汚染された麦類、ひえ、あわやトウモロコシ等穀類を動物や人が食べた場合、カビ毒により悪心、嘔吐、急性胃腸炎症状、白血球減少等の症状を呈する。DON は別名 Vomitoxin(嘔吐トキシン)とも呼ばれている。構造的には NIV の水酸基が水素に置換したものが DON である。急性毒性は NIV が LD_{50} (マウス、経口)5mg/kg、DON が 46mg/kg であり、NIV は DON に比べて約 10 倍位毒性が高い。

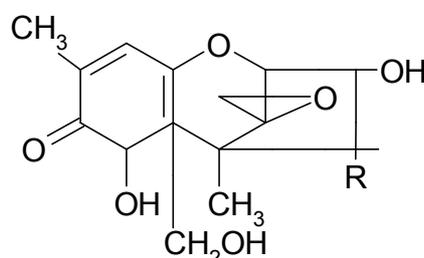


図1 デオキシニバレノールとニバレノールの構造式

R=OH ニバレノール

R=H デオキシニバレノール

DON の分析法としては、水酸基を 3 個有する化合物であり極性が高く、そのままではガスクロマトグラフィー (GC) では分析出来ない。従来 DON の分析法としては、水酸基をトリメチルシリル (TMS) 化して ECD-GC または GC/MS で高感度分析をするのが一般的である。今回通知による小麦中 DON の簡易分析法として、アセトニトリル-水 (85 : 15) で抽出した後、MultiSep#227 (逆相+陽イオン交換+陰イオン交換+活性炭) カラムで精製した後、220nm の測定波長を用いた液体クロマトグラフィー法を提示している。又 ELISA を用いた方法もあり、測定キットが販売されている。

当所では、衛生試験法や杉本らの方法（食衛誌 28,169 (1986)）に準じ、DON、NIV を TMS 化して ECD-GC で分析を行なってきた。現在は日常業務として残留農薬と並行して行なうことが多いので、検体からの抽出、ゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）精製（DON,NIV の場合は分取する分画が農薬分画より

も狭い）を農薬分析と同様に実施した後、酢酸エチル溶液中で TMS 化、少量のシリカゲルを通過させた後 ECD-GC で分析を行なっている。同時に GC/MS でも定量確認を行なっている。図 2 に小麦中 DON が 0.2ppm 検出された事例を示した。

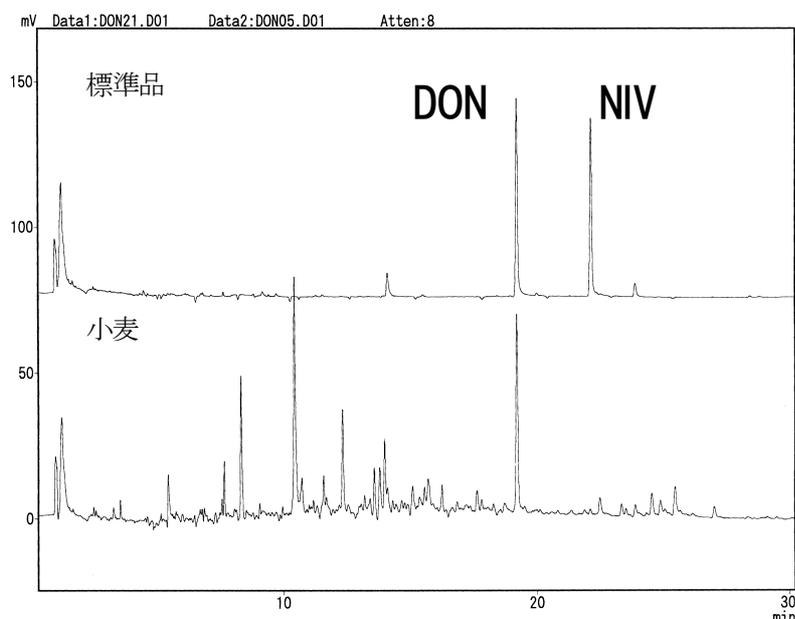


図 2. 小麦中デオキシニバレノール (DON) の検出事例

測定条件；島津 GC-17A (ECD) カラム：Rtx-ClPesticide 0.32mm id x 30m(0.5 μm)、ガス流量：He 4ml/min、メイクアップガス：窒素、カラム温度：80℃ (1min) →20℃/min→170℃→4℃/min→280℃ (10min)、注入口：240℃、ECD 検出器：300℃、スプリットレス 1 μL 注入。

愛知県では平成元年から独自の調査項目として輸入穀物中のフザリウムカビ毒 DON,NIV の検査を行なっており、その結果を表 1 に示す。

検査総数 267 件中、今回基準が設定された小麦の検査件数は 20 件と少ないが、20 件中 5 件から 0.01~0.28ppm の DON、1 検体から 0.04ppm の NIV が検出された。汚染のレベルとしては、検出値の平均値では小麦が最も高かったが、検出頻度では、とうもろこし、そら豆、小麦の順であった。最も検体数の多い大豆やそばからは検出されなかった。

一方、小麦等に残留する DON、NIV の調理加工での消長をみた実験（上村等、食衛誌 28、322、1987）では、DON や NIV は熱安定性が高く、加熱後のポップコーンや炊飯後の押し麦中の DON (NIV) は若干減少しただけであった。これに対し、スパゲッティやうどんの場合、ゆでる事により 30~40% の DON がゆで汁中に移行

表 1. 輸入穀物中デオキシニバレノール、ニバレノールの検査結果

平成元年度～平成 14 年度 輸入穀物検査総件数 267 件

農産物名	検査総数	検出濃度 平均±標準偏差 (最小~最大検出濃度) ppm			
		デオキシニバレノール		ニバレノール	
		検出率%	濃度	検出率%	濃度
トウモロコシ	67	49.2	0.04±0.04 (0.01~0.18)	1.5	0.05
そら豆	6	33.3	0.06 (0.01, 0.10)	0	
小麦	20	25.0	0.11±0.12 (0.01~0.28)	5.0	0.04
エンドウ	7	14.2	0.01	0	
小豆類	43	4.6	0.02 (0.01, 0.02)	0	
そば	28	0		3.8	0.14
大豆	73	0		0	
米	3	0		0	
ナッツ類	20	0		0	

検出限界：0.01ppm 未満

した。

DON の検出率の高かったトウモロコシは、1.蛋白質に富んだ角質蛋白質部、2.澱粉と蛋白が結合した状態の角質澱粉部、3.澱粉を多く含む王冠澱粉部、4.脂肪分の

多い胚芽部からなっており、ほとんどの部分が効率的に利用されている。米国などから輸入されたとうもろこしは、主としてコーンスターチ、ブドウ糖、転化糖等に製品化されている。

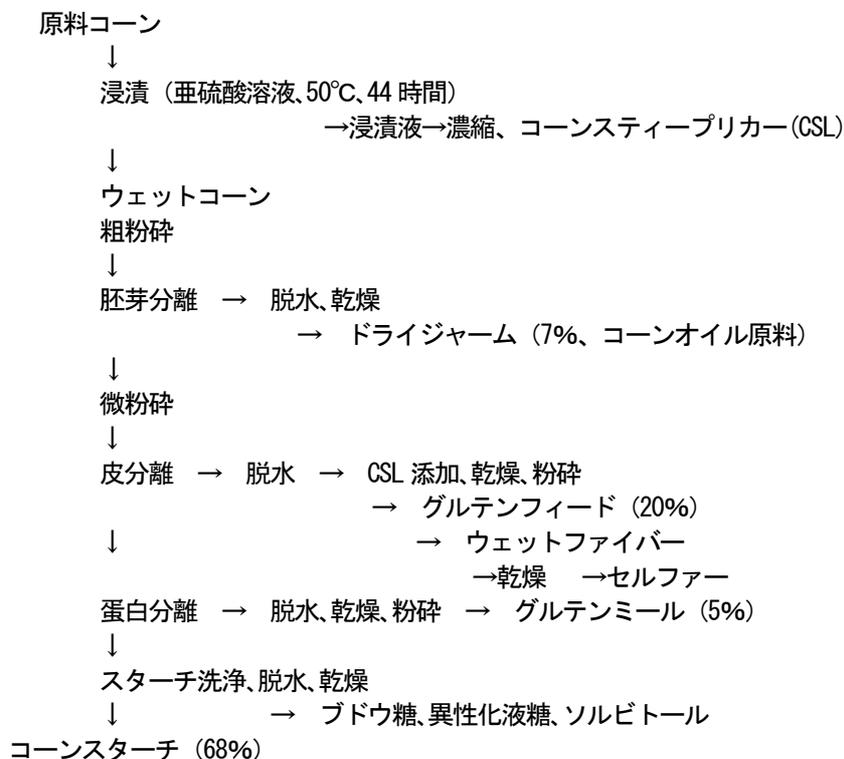


図3 コーンスターチ製造工程図

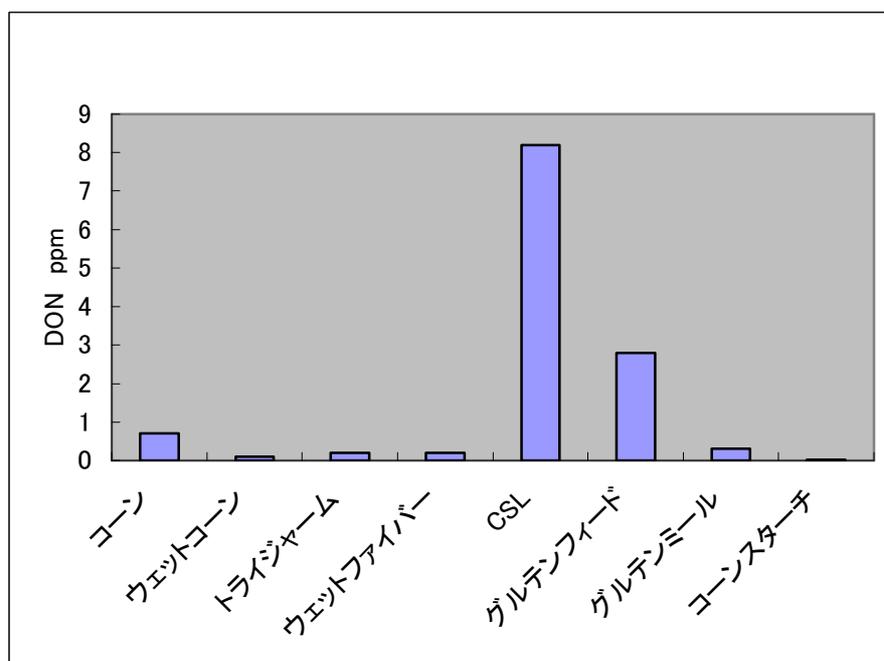


図4 各製造工程でのDON残留量(乾燥重量あたり)

輸入トウモロコシの多くは家畜飼料として利用されているが、とうもろこし原料に残留するDONを直接人が摂取する可能性があるコーンスターチなどの製造工程で、最終製品のコーンスターチへのDONの残留はないのか、製造工程でどのような消長をするのかを、コーンスターチ製造工場の協力を得て調査を行なった。

原料コーンからコーンスターチ製造工程でのサンプリングを行ない、ポストハーベスト農薬(マラチオン等)、デオキシニバレノール(DON)の残留が確認された3ロットについてDONの消長を調査した結果は次のようであった。

DONは水に溶けやすいので、最初の亜硫酸での浸出工程でとうもろこし中DONは大部分がトウモロコシから浸出液のほうへ移行した。その後浸出液は濃縮されコーンステーパーリカー(CSL)等の部分に残留し、最終製品のコーンスターチへはほとんど残留しなかった。CSLは繊維質部分と混ぜられグルテンフィードとして牛、鶏などの飼料として利用される。農林水産省では3ヶ月齢以上の牛に給与される飼料中のDONの暫定許容値は4.0ppm、それ以外の家畜には1.0ppmの値を設定し、暫定許容値を超えた飼料が市場に流通しないよう措置することとしている。

同時に調査したポストハ

ーベスト農薬として使用されたマラチオンは脂溶性のため DON とは挙動が異なり、亜硫酸浸漬では減少せず、コーンオイルの原料となる油分の多い胚芽部（ジャーム）に分布した。宮原等の実験（J.Agr.Food Chem.41,731-734,1993）では、残留していたマラチオン、ジクロロボス等は大豆油精製工程（脱脂、脱臭工程）において消失するので、トウモロコシに残留するこれらの農薬の場合も、最終製品のコーンオイル中に残留することは無いものと思われる。また、上村等は（食衛誌 27,59-63,1986）DON、NIV は食用油の製造工程でも同様に除去されると報告している。

カビによる食中毒が発生するためには、カビ産生菌の恒常的存在、異常気象、劣悪な食糧事情の 3 要因が重なる必要があり、現在の日本ではカビによる食中毒の発生は考えられないとの意見もある（一戸、日食微誌 17,49-53,2000）。しかし、残留農薬等と同様に食品汚染物としてのカビ毒の経年変化を把握するためのモニ

タリングは重要であろう。

昨今の中国産冷凍ほうれん草等の残留農薬問題から、消費者の汚染物の食品残留に関する懸念は大きい。行政検査などの検査は食品として市場流通する前の段階で検査するため、残留の頻度が高かったり、残留濃度が問題となるが、先に説明したように、原料に残留した汚染物はそのまま私たちの体に摂取されるわけではなく、いろいろな工程を経ていく間にかなり減少していくことがわかっている。これらの科学的なデータを十分理解して賢明かつ迅速な対応をこれらの汚染物に対して取っていくことが、今後の私たちの生活に一番求められていると考えられる。

（化学部 斎藤 勲）

ホームページの作り方その 5（各種タグについて 4）

前回までの技術情報ではホームページは HTML（Hyper Text Markup Language）によって書かれていて、その HTML の各種タグ（文字修飾、イメージ、ハイパーリンク、表）について説明してきました。今回は、リストを作成するために使用するタグについて説明します。

1. リストを作成するタグ（UL、LI について）

リストとは行頭に黒丸（●）や中点（・）、算用数字、ローマ数字を付けてインデント（字下げ）した箇条書きのことをいいます。

一般的なリストを作成する場合

```
<UL>
  <LI> リストの項目
  <LI> リストの項目
</UL>
```

このような感じでタグを記入します。

...でリスト全体をはさむことによりリストを作成します。タグでリストの項目を指定します。

...で挟んだ部分に更に...で挟んだ部分を入れることにより、階層化（入れ子、ネ

スティングとも呼びます）されたリストを作ることができます。

入れ子にした場合のリスト

```
<UL>
<LI>第 1 階層 1
<LI>第 1 階層 2
<LI>第 1 階層 3
<UL>
<LI>第 2 階層 1
<UL>
<LI>第 3 階層 1
<LI>第 3 階層 2
</UL>
<LI>第 2 階層 2
<LI>第 2 階層 3
</UL>
<LI>第 1 階層 4
</UL>
```

このようなイメージで表示されます。

- 第1階層1
- 第1階層2
- 第1階層3
 - 第2階層1
 - 第3階層1
 - 第3階層2
 - 第2階層2
 - 第2階層3
- 第1階層4

2. リストの各要素について

リストの行頭記号は、<UL TYPE="※">の※部分を指定することにより変えることができます。特に指定がない（TYPE="※"を記入しなかった）場合については●、○、■の順に行頭につき、第4階層以降は、■で表されます。

タグのTYPE属性

- disc : 行頭記号を●にする
- circle : 行頭記号を○にする
- square : 行頭記号を■にする

またリストの行頭を記号ではなく数字で表す場合は、...の代わりに...でリスト全体を挟むことにより可能になります。この場合も入れ子構造をとることは可能になります。

<OL TYPE="※">の※部分を指定することにより算用数字、大文字アルファベット、小文字アルファベット、大文字ローマ数字、小文字ローマ数字それぞれを表すことができます。

タグのTYPE属性

- 1 : 算用数字にする
- A : 大文字アルファベットにする
- a : 小文字アルファベットにする
- I : 大文字ローマ数字にする
- i : 小文字ローマ数字にする

(企画情報部 山本 功)

愛知衛研技術情報 第26巻 第3号 平成14(2002)年9月1日発行

照会・連絡先 愛知県衛生研究所

〒462-8576 名古屋市北区辻町字流7番6

愛知県衛生研究所のホームページ [【http://www.pref.aichi.jp/eiseiken】](http://www.pref.aichi.jp/eiseiken)

平成13年5月よりダイヤルインとなりました。

所 長 室 : 052-910-5604	毒性部・毒性病理科 : 052-910-5654
次 長 : 052-910-5683	毒性部・毒性化学科 : 052-910-5664
研 究 監 : 052-910-5684	化学部・生活化学科 : 052-910-5638
総 務 課 : 052-910-5618	化学部・環境化学科 : 052-910-5639
企 画 情 報 部 : 052-910-5619	化学部・薬品化学科 : 052-910-5629
微生物部・細菌 : 052-910-5669	生活科学部・水質科 : 052-910-5643
微生物部・ウイルス : 052-910-5674	生活科学部・環境物理科 : 052-910-5644

FAX : 052-913-3641

Vol.24・No.3 より、愛知県衛生研究所ホームページに掲載しております。