

赤かび病菌が產生するマイコトキシンの種類と それによるムギ粒汚染

食品総合研究所 田中健治

はじめに

Fusarium 属菌は植物病原菌として良く知られているが、穀類などにも増殖し、ヒト、家畜、家禽に障害をもたらす有毒代謝物を产生することから、近年注目されている菌類である。*Fusarium* 属菌の有毒代謝物として、12,13-エポキシトリコテセン類と総称される一連の化合物およびマクロライド系のマイコトキシンに分類されるエストロジエン様物質ゼアラレノン (ZEA) が最も問題視される。また、最近話題となっているマイコトキシンとして、フモニシンがあげられる。さらにブテノイド、モニリホルミン、フザリン酸等もマイコトキシンの中に含まれているが、これらの物質の中毒例における役割についてはまだ十分に明らかにされていない。

I 赤かび病菌の產生するトリコテセンと ZEA

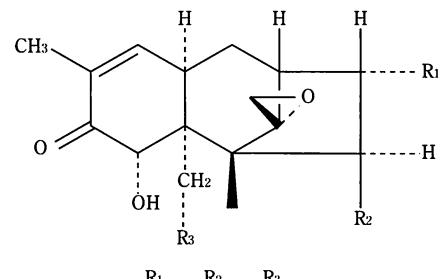
ムギ粒が *Fusarium graminearum* 等の感染を受けると変色するだけでなく、トリコテセン系のカビ毒（マイコトキシン）や ZEA で汚染されるため、著しく品質が劣化する。なお、主要なトリコテセン系マイコトキシンを図-1、ZEA を図-2 に示した。

トリコテセン系マイコトキシンとしては多くの種類が知られているが、トリコテセン系マイコトキシンの中で自然汚染が確認されているのは、ジアセトキシスルペノール (DAS), T-2 トキシン (T-2), ニバレノール (NIV), デオキシニバレノール (DON), 3-アセチル-デオキシニバレノール (3-Ac-DON), 15-アセチル-デオキシニバレノール (15-Ac-DON) およびフザレン-X (Fus-X) の 7 種である。

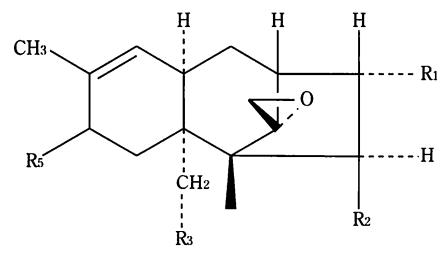
ムギ類の赤かび病罹病穂から分離される *Fusarium* 属菌は、*F. graminearum* (完全世代 *Gibberella zaeae*) であることが多い。本菌は我が国では古くからムギ類赤かび

病菌として知られ、DON や NIV の自然汚染のみが言及されていた。しかし、近年赤かび病には本菌以外の *Fusarium* 属菌が関与することが知られ、これらの菌の国産農産物の T-2 トキシンの自然汚染についても取りざたされている。なお、1976 年から 2001 年産の国産および外国産のコムギおよびオオムギ粒からはいずれも DON および NIV が検出されている (表-1, TANAKA, T. et al., 2003)。

また、YOSHIZAWA (1997) は国産のコムギおよびオオ



	R ₁	R ₂	R ₃
デオキシニバレノール	OH···H	H	OH
3-アセチル-	OAc	H	OH
デオキシニバレノール			
15-アセチル-	OH	H	OAc
デオキシニバレノール			
フザレン-X	OH	OAc	OH
ニバレノール	OH···OH···OH



T-2 トキシン	OH···OAc	OAc	(CH ₃) ₂ CHCH ₂ OCO
HT-2 トキシン	OH	OH	(CH ₃) ₂ CHCH ₂ OCO
ディアセトキシスルペノール	OH	OAc	OAc
ネオソラニオール	OH···OAc···OAc OH···

図-1 主要なトリコテセン系マイコトキシンの構造

Various Mycotoxins Produced by Causal Fungi of Fusarium Head Blight and Contamination of Wheat and Barley with Them. By Kenji TANAKA

(キーワード：*Fusarium graminearum*, トリコテセン, デオキシニバレノール, ニバレノール, コムギ, オオムギ)

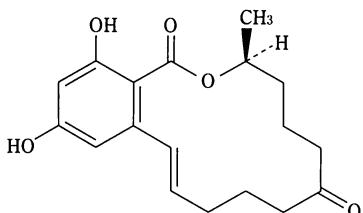


図-2 ゼアラレノンの構造

表-1 コムギおよびオオムギ粒中のデオキシニバレノールおよびニバレノールの汚染状態 (TANAKA, T. et al., 1999)

コムギおよびオオムギ の穀粒产地	標本数	収穫年	DON	NIV
			平均濃度 ($\mu\text{g/g}$)	平均濃度 ($\mu\text{g/g}$)
国内産コムギ	36	2001	388	8.2
輸入コムギ	20	2001	100	1.3
国内産コムギ (近畿地域)	3	1984	270	633
国内産オオムギ (近畿地域)	2	1984	303	920
韓国産コムギ	9	1984	23	535
韓国産オオムギ	31	1984	124	489
外国産コムギ	222	1983 ~ 85	188	59
外国産オオムギ	139	1983 ~ 85	109	296
国内産コムギ	17	1976 ~ 92	1,545	669

ムギ粒から DON, 3-Ac-DON, 15-Ac-DON, Fus-X および NIV を検出し、日本の北部では主に DON が検出され、中部では主に NIV が検出され、西日本では DON と NIV が検出されたが、DON の量は NIV の量に比べて四国では少なく、九州では多いという結果を得ている（表-2）。

ZEA による汚染は、杉浦らの報告がある (SUGIURA, 2000)。杉浦らは 21 か国から輸入されたコムギ・オオムギ粒中の ZEA の汚染を調べ、コムギでは 222 サンプル中 76 サンプル (32%)、オオムギでは 139 サンプル中 107 サンプル (74%) に ZEA の汚染を見いだしている。濃度は、コムギの平均値が 25 ng/g、オオムギの平均値が 33 ng/g であった。また、圃場から分離された *F. graminearum* (*Gibberella zeae*) の ZEA 産生性をみると、高い産生性のある菌は北海道や東北のように日本の北部から分離された菌に認められた。

II トリコテセン系マイコトキシンおよび ZEA の毒性

トリコテセン系マイコトキシンの毒性は、マウス、ラ

ット、モルモット、ネコ、馬等で調べられているが、一般に急性毒性はかなり強いが、発がん性は認められていない。マウスに対する LD₅₀ (i.p.) は、それぞれ DON は雄マウスで 70 mg/kg、雌マウスで 49.4 mg/kg、3-Ac-DON は雄マウスで 76.7 mg/kg、雌マウスで 46.9 mg/kg、Fus.-X は 3.3 mg/kg、NIV は 4.1 mg/kg、T-2 は 3.04 mg/kg、DAS は 10 mg/kg であった (CHELKOWSKI, 1989)。これらのトリコテセン系マイコトキシンの中毒症状としては、恶心、嘔吐、下痢、出血、皮膚炎症、内臓出血、流産等である。日ノ下 (2003) は、トリコテセンの毒性影響としての腎障害を研究し、動物実験で NIV を経口投与したマウスに、IgA 腎症を見いだしている。IgA 腎症というのは、慢性糸球体腎炎（慢性腎炎）である。

ZEA は、急性毒性は低く、また発がん性はいわれていない。しかし、エストロゲン的な作用があるといわれており、注意が必要である。

III 規 制 値

DON の規制は世界的な流れであり、日本でも 2002 (平成 14) 年 5 月 21 日に DON の暫定基準値が厚生労働省から示された。すなわち、「小麦に含有するデオキシニバレノールの暫定的な基準値は、1.1 ppm とする」と決められた。

赤かび病被害粒についての規制値が、2002 (平成 14) 年 10 月 25 日に農林水産省から告示として出されている。すなわち、「被害粒のうち赤かび粒は、普通小粒大麦及び普通大粒大麦のうち一等及び二等のもの並びにビール大麦にあっては 0.0%，普通小粒大麦（飼料用に供されるもの）及び普通大粒大麦（飼料用に供されるもの）のうち合格のものにあっては 10.0% を超えて混入してはならない」とされた。

ZEA は、2002 (平成 14) 年 3 月 25 日に、家畜に給与される飼料に含まれることが許容される ZEA の最大値は 1.0 ppm と、暫定許容値が設定された。

IV 汚 染 の 除 去

農産物が一度マイコトキシンに汚染されると、その分解もしくは除去は難しい。しかしながら、安全な食品を得るために、このマイコトキシンの低減化が必要である。そこでまず、ムギ類を食品加工する段階でトリコテセン系マイコトキシンがどのように推移するかを検討した (TANAKA, K. et al., 1999)。赤かび毒である DON や NIV の汚染度について、精麦および製粉加工による除去の程度について調べた。試料として、オオムギ、ハダカムギ、

表-2 国産コムギとオオムギ粒中のトリコテセンとゼアラレノンの自然汚染 (YOSHIZAWA, 1997)

産地(地域/県)	収穫年	穀粒	濃度 (ng/g)				
			DON	3-Ac-DON/ 15-Ac-DON	Fus.-X	NIV	ZEA
北部/北海道	1990	コムギ	323	tr	—	22	—
			348	tr	—	10	—
		コムギ	1,510	10 *	—	117	—
	1991		1,450	tr	—	16	—
			664	11/tr *	—	41	—
		コムギ	329	—	—	154	53
北部/秋田	1990		798	—	—	48	—
			1,150	—	—	168	—
		オオムギ	6,120	437/522	171	729	—
	1991		307	10	60	498	—
			997	65/96	tr	254	—
		コムギ	29	—	tr	367	—
中央部/栃木	1990	オオムギ	86	—	tr	442	—
		オオムギ	467	161	215	2,860	105
中央部/京都	1990	オオムギ	3,330	347	462	20,300	159
		コムギ	653	112	—	878	—
南部/香川	1990	オオムギ	368	41	—	645	—
		コムギ	448	85	57	226	—
		オオムギ	634	24	tr	353	—
	1991	コムギ	418	93	tr	116	—
			2,090	—	—	450	—
			570	—	—	200	—
南部/福岡	1991	オオムギ	11,700	920	—	4,390	505
			70,500	18,700	—	26,000	11,500
			61,200	11,000	2,470	14,100	15,300
	1991	コムギ	1,620	87	—	750	—
			698	108	—	475	459
			523	73	—	246	—
南部/大分	1991	オオムギ	2,460	210	—	1,170	661
			752	170	87	668	—

15-Ac-DON, 15-アセチル-デオキシニバレノール。*: 15-Ac-DON の濃度, tr : 10 ng/g 未満。

コムギの玄麦と精麦した際の各分画を用いた。オオムギは、「あまぎ2条」を用い、玄麦、精麦歩留り55%の精麦、ふすまについてDONおよびニバレノール(NIV)の分析を行った。ハダカムギは、「ヒノデハダカ」を用い、玄麦、精麦歩留り60%の精麦、ふすまについて分析を行った。コムギは、「アサカゼコムギ」を用い、テストミル挽碎各ストリーム、玄麦、1B, 2B, 3B, 1M, 2M, 3M, 大ふすま、小ふすまの各試料を分析した。また、「セトコムギ」も用い、同様に得られた各試料を分析した。

オオムギについての分析結果を、表-3に示した。オオムギについては、玄麦でDON 0.51 ppm, NIV 0.65 ppmの汚染麦が、55%歩留りの精麦により、95~97%のマイコトキシンが除去された。ハダカムギについての分析結果を表-4に示した。玄麦でDON 0.1 ppm, NIV 0.48 ppmの汚染麦が、60%歩留りの精麦により93~

表-3 オオムギの分析結果

サンプル	%	マイコトキシン	ppm	ppm/オオムギ全体	分布 (%)
原麦	100	DON	0.51		100
	100	NIV	0.65		100
精麦	55	DON	0.04	0.02	3.2
		NIV	0.07	0.04	4.7
ふすま	45	DON	1.32	0.59	96.8
		NIV	1.82	0.82	95.3

注) 1. 'あまぎ2条'を使用。

95%のマイコトキシンが除去された。コムギについての分析結果は、「アサカゼコムギ」については表-5に、「セトコムギ」については表-6に示した。コムギについては、製パン、製麺用の粉としては上級の粉から60%になる

表-4 ハダカムギの分析結果

サンプル	%	マイコトキシン	ppm	ppm/ハダカムギ全体	分布 (%)
原麦	100	DON	0.31	0.018	100
	100	NIV	0.48		100
精麦	60	DON	0.03	0.036	5.4
	60	NIV	0.06		6.6
ふすま	40	DON	0.79	0.316	94.6
	40	NIV	1.28	0.512	93.4

注) 1. 'ヒノデハダカ'を使用。

表-5 コムギの分析結果(1)

サンプル	重量 g (%)	マイコトキシン	ppm	ppm/コムギ全体	分布 (%)
原麦		DON	0.37	0.022	100
		NIV	0.55		100
1-B	170 (18.7)	DON	0.12	0.012	6.2
		NIV	0.15		4.3
2-B	156 (17.1)	DON	0.06	0.01	2.8
		NIV	0.07	0.012	1.9
3-B	45 (4.9)	DON	0.09	0.004	1.3
		NIV	0.15	0.007	1.2
1-M	170 (18.7)	DON	0.12	0.023	6.4
		NIV	0.18	0.034	5.4
2-M	39 (4.3)	DON	0.08	0.004	1
		NIV	0.12	0.005	0.8
3-M	14 (1.5)	DON	0.2	0.003	0.9
		NIV	0.27	0.004	0.6
ふすま (L)	254 (27.9)	DON	0.88	0.246	69.7
		NIV	1.6	0.446	70.6
ふすま (S)	62 (6.8)	DON	0.62	0.042	11.9
		NIV	1.41	0.096	15.2
全体	910 (100)	DON	0.352	0.042	100
		NIV	0.632		100

注) 1. 'アサカゼコムギ'を使用。

まで使用するので、1B, 1M, 2B, 2M が普通製品の粉になるとすると、トリコテセン系マイコトキシンである DON および NIV は 83 ~ 90% が除去された。したがって、精麦の過程で DON および NIV は、オオムギでは 95 ~ 97%, ハダカムギでは 93 ~ 95%, コムギでは 83 ~ 90% が除去されることが明らかになった。

V ムギ粒汚染と防除

コムギについて農薬を散布しなかった場合のトリコテセンの产生量と、農薬を散布した場合のトリコテセンの产生量を調べた結果を図-3 と図-4 にそれぞれ示した(田中ら, 2003)。

農薬を散布しなかった場合には、赤かび病に抵抗性の

表-6 コムギの分析結果(2)

サンプル	重量 g (%)	マイコトキシン	ppm	ppm/コムギ全体	分布 (%)
原麦		DON	0.15	0.006	100
		NIV	0.26		100
1-B	177 (18.6)	DON	0.03	0.005	4
		NIV	0.03		1.6
2-B	160 (16.8)	DON	0.03	0.005	3.7
		NIV	0.03	0.005	1.6
3-B	43 (4.5)	DON	0.17	0.008	5.6
		NIV	0.35	0.016	5.7
1-M	168 (17.6)	DON	0.02	0.003	2.4
		NIV	0.02	0.003	1
2-M	42 (4.4)	DON	0.01	0.001	0.4
		NIV	0.03	0.001	0.4
3-M	17 (1.8)	DON	0.11	0.002	1.3
		NIV	0.16	0.003	1.1
ふすま (L)	277 (29.0)	DON	0.34	0.097	70
		NIV	0.75	0.218	78.6
ふすま (S)	70 (7.3)	DON	0.24	0.018	12.6
		NIV	0.38	0.028	10
全体	945 (100)	DON	0.14	0.277	100
		NIV	0.277		100

注) 1. 'セトコムギ'を使用。

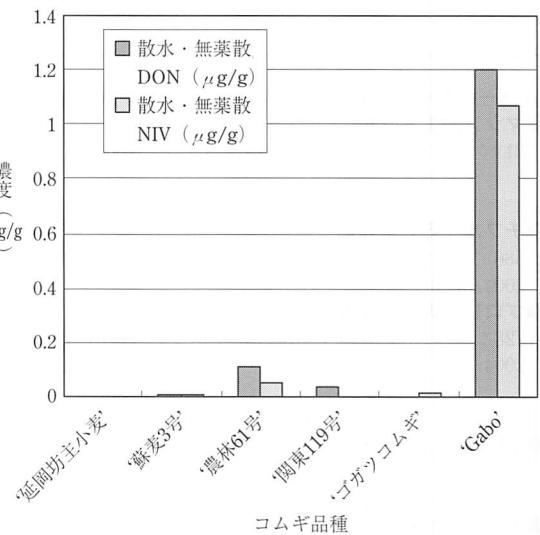


図-3 農薬を散布しなかった場合のコムギの品種別トリコテセンの产生量

'延岡坊主小麦' や '芦3号' においては、DON や NIV の产生量が少なく、赤かび病に罹病性の 'Gabo' では DON および NIV の产生量が高い結果を得た。しかし、この図の '農林 61 号' と '関東 117 号' においては、これらより赤かび病に罹病性の 'ゴガツコムギ' よりも多く

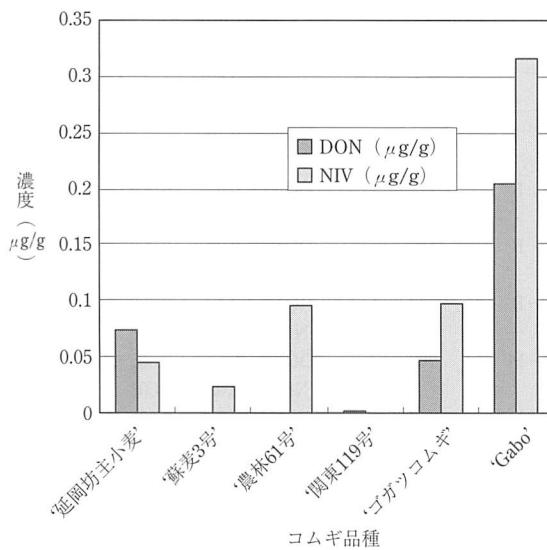


図-4 農薬を散布した場合のコムギの品種別トリコテセンの產生量

DON や NIV が產生されていた。農薬を散布すると、一般的には DON の產生量は減少する。品種別に見ると、「関東 119 号」のように DON も NIV も產生量が低いものがあることがわかった。このように、赤かび病抵抗性品

種と DON や NIV の產生量は必ずしも平衡しないことがわかってきていている。これらの研究はまだ継続している。

おわりに

ムギ類のマイコトキシンを測定しながら、植物病理学者の齊藤初雄氏らと共同研究を進める中で、マイコトキシン產生に抵抗性の品種の選抜、農薬の効果的散布などをはかりながら、ムギ類のトリコテセン系マイコトキシン汚染防除の研究をこれからも進めていくつもりである。

謝辞

表-1 は神戸市環境保健研究所の田中敏嗣先生から、表-2 は香川大学農学部教授の芳澤宅實先生からそれぞれ転載を許可していただいた。両先生に深く感謝する。

引用文献

- CHELKOWSKI, J. (1989) : *Fusarium Mycotoxins, Taxonomy and Pathogenicity*, Elsevier, Amsterdam, Oxford, New York, Tokyo, pp.13 ~ 24.
- 日ノ下文彦 (2003) : *Mycotoxins* 53 : 123 ~ 127.
- SUGIURA, Y. (2000) : *ibid* 50 : 125 ~ 128.
- TANAKA, K. et al. (1999) : Proc. Int. Symp. Mycotoxicology '99 - Mycotoxin contamination, Health risk and prevention project, pp.95 ~ 100.
- 田中健治ら (2003) : 日植病報 69 : 282 ~ 283.
- TANAKA, T. and Y. SUGIURA (2003) : *Mycotoxins* 53 : 119 ~ 121.
- YOSHIZAWA, T. (1997) : Bull. Inst. Comp. Agr. Sci., Kinki Univ. 5 : 23 ~ 30.

(8 ページから「登録が失効した農薬」の続き)

●マシン油エアゾル

13211 : エアータック ((株)理研グリーン) 2004/2/18

「殺菌剤」

●チフルザミド水和剤

20586 : シオノギ・イカルガ 35SC (ダウ・ケミカル日本(株))
2004/2/23

●プロピコナゾール乳剤

17728 : クミアイチルト乳剤 25 (クミアイ化学工業(株))
2004/2/3

「殺虫殺菌剤」

●BPMC・MEP・フサライド粉剤

18052 : ホクコーラブサイドスマバッサ粉剤 50DL (北興化学工業(株)) 2004/2/12

●PAP・PHC・フサライド・EDDP 粉剤

18762 : バイエルヒノラブパブサンサイド粉剤 35DL (バイエルクロップサイエンス(株)) 2004/2/26

19532 : ヤシマヒノラブパブサンサイド粉剤 35DL (八洲化学工業(株)) 2004/2/26

●エトフェンプロックス・MEP・フサライド・フラメトイ粉剤

19924 : ヤシマラブスマトレボンリンバー粉剤 DL (八洲化学工業(株)) 2004/2/20

「除草剤」

●DCMU・DPA 粒剤

14256 : アイピックス粒剤 (石原産業(株)) 2004/2/6

「農薬肥料」

●イミダクロロブリド複合肥料

19917 : スミスマイル 009 (住友化学工業(株)) 2004/2/10
19918 : バイエルスマイル 009 (バイエルクロップサイエンス(株)) 2004/2/10

19919 : スミスマイル SR (住友化学工業(株)) 2004/2/10
19920 : バイエルスマイル SR (バイエルクロップサイエンス(株)) 2004/2/10

●ウニコナゾール P 複合肥料

19914 : クミアイスマヨート U 入り複合コーチショート A35 (住化農業資材(株)) 2004/2/10

●クロルフタリム複合肥料

18046 : ハオトップ 8 号 (三菱化学アグリ(株)) 2004/2/10
18047 : ユクリース 10 号 (三菱化学アグリ(株)) 2004/2/10

●クロルフタリム・レナシル複合肥料

19921 : ハシット (三菱化学アグリ(株)) 2004/2/10

●ジチオピル複合肥料

19916 : ローム・アンド・ハースプランツプラス (ダウ・ケミカル日本(株)) 2004/2/10

「その他」

●オキメラノルア剤

17191 : サンケイオキメラノコール (琉球産経(株)) 2004/2/1

●展着剤

1605 : バンノー展着剤 (住友化学工業(株)) 2004/2/24