

第5節

MS-MS によるマイコトキシンの分析

1. マイコトキシン汚染と規制

食品中の天然毒のリスクの大きさは食中毒菌に次ぐと言われる。マイコトキシンはカビ毒とも言い、カビが作り出す天然毒である。マイコトキシンは現在 300 種類以上確認されており、作物収穫前～収穫後～貯蔵中～加工中～摂取前の各過程で、飼料または食品がそれらに汚染され得る。穀物のようなメジャー作物で汚染の可能性が高く、諸外国でトウモロコシ、コムギで汚染の報告が多い¹⁾。近年日本ではコメの汚染報告は少ないが、台風での倒伏等、気象的悪条件下での汚染が報告されている²⁾。マイコトキシンは毒性が非常に強いものが多く、1960 年英国での七面鳥の大量中毒死の原因物質であるアフラトキシンは、天然物のなかで最も強い発がん性物質である。マイコトキシンはその化学構造の多様性から発がん性以外にも様々な毒性を示す。またマイコトキシンのほとんどは揮発性が低く安定で、加工・調理で壊れにくく、一度汚染されると除去が困難であることから、原材料レベルで汚染を防ぐことが重要である³⁾。

マイコトキシンの大部分はアスペルギルス属、フザリウム属またはペニシリウム属に属するカビによって産生され、同一の穀物や食品につくマイコトキシンは 1 種類とは限らない。戦後日本での黄変米事件の毒素として、ペニシリウム属カビ由来のシトレオビリジン、ルテオスカイリン、シトリニン等が同定された。現在、食品衛生上問題となっている主なマイコトキシンは、アスペルギルス属カビが産生するアフラトキシン類とステリグマトシスチン、フザリウム属カビが産生するトリコテセン類、ゼアラレノンとフモニシン類、アスペルギルス属カビとペニシリウム属カビが産生するオクラトキシン類とパツリンである(図-1)⁴⁾。日本では4種類のマイコトキシンが法規制の対象となっている(表-1)⁵⁾。

2. マイコトキシンの個別分析～一斉分析

マイコトキシンの主な分析手法は、薄層クロマトグラフィー(TLC)、ガスクロマトグラフィー(GC)、高速液体クロマトグラフィー(HPLC)の各種クロマトグラフィーならびにイムノアッセイ(ELISA)である。うち ELISA は大量サンプルの簡易スクリーニングに、TLC は UV 吸収や蛍光の色、Rf 値(移動度)の違いに基づいたマイコトキシンの同定によく用いられる。定量に汎用されるのは GC と HPLC による方法であり、GC では電子捕獲型検出器(ECD)や質量分析計(MS)、HPLC では紫外吸収検出器(UV)、蛍光検出器(FL)や質量分析計(MS)等の検出器が使われる。一般的にマイコトキシンは低揮発性物質であるため、直接分析では HPLC の方が有効であり、GC 分析ではシリル化、アシル化などの誘導体化が行われることが多い⁶⁾。

マイコトキシンはその化学構造の多様性から一斉分析が難しく、分析の主流は類縁化合物群ごとの個別分析である。公示試験法の大部分も個別分析法であり、例えば、アフラトキシン類は HPLC-FL 法もしくは LC-MS 法、トリコテセン類はシリル化して GC-ECD 法もしくは GC-MS 法で、それぞれ検