

Table 1 小麦および小麦粉中のDONとNIVと減衰率

種類		小麦		粉		減衰率	
分析方法		GC-MS(SIM)		GS-MS(SIM)			
用途	試料番号	DON (ppb)	NIV (ppb)	DON (ppb)	NIV (ppb)	DON (%)	NIV (%)
家庭用	H-01	45	10	14	ND	69	-
	H-02	32	11	20	6	38	45
	H-03	139	16	30	10	78	38
	H-04	6	16	ND	11	-	31
	H-05	33	12	10	ND	70	-
	H-06	83	33	16	9	81	73
	H-07	36	16	55	ND	*	-
	H-08	2,452**	25	1,620***	17	34	32
	H-09	16	27	16	6	0	78
	H-10	78	37	17	9	78	76
	H-11	243	114	55	20	77	82
	H-12	201	78	28	10	86	87
	H-13	121	43	23	7	81	84
	H-14	83	36	23	8	72	78
	H-15	268	9	32	5	88	44
	H-16	101	11	17	ND	83	-
	H-17	47	17	12	8	74	53
	H-18	125	40	27	9	78	78
	H-19	436	174	37	16	92	91
	H-20	41	14	ND	7	-	50
菓子用	K-01	47	31	ND	10	-	68
	K-02	11	9	ND	ND	-	-
	K-03	29	7	17	ND	43	-
	K-04	23	7	ND	ND	-	-
	K-05	44	9	14	ND	69	-
	K-06	46	18	ND	4	-	77
	K-07	195	8	12	ND	94	-
	K-08	34	9	13	ND	61	-
	K-09	15	10	ND	8	-	21
	K-10	109	13	41	ND	63	-
	K-11	13	13	ND	ND	-	-
	K-12	45	7	5	ND	90	-
	K-13	105	32	31	ND	70	-
	K-14	491	18	28	ND	94	-
	K-15	57	10	ND	ND	-	-
	K-16	36	8	ND	ND	-	-
	K-17	249	11	31	ND	88	-
	K-18	42	10	ND	ND	-	-
	K-19	283	120	16	ND	94	-
	K-20	268	14	22	11	92	22

小麦は粉砕後抽出処理（小麦粒のままの抽出処理は行っていない）

ND: 検出せず

*: 減衰せず、小麦より小麦粉の方が値が高い。

** : LC-MS法による数値=1,387

***: LC-MS法による数値=1,332

種類	小麦			粉		減衰率	
分析方法	GC-MS(SIM)			GS-MS(SIM)			
用途	試料番号	DON (ppb)	NIV (ppb)	DON (ppb)	NIV (ppb)	DON (%)	NIV (%)
麵用	M-01	131	11	26	12	80	*
	M-02	22	7	ND	ND	-	-
	M-03	69	21	14	ND	80	-
	M-04	23	12	ND	ND	-	-
	M-05	216	16	20	7	91	56
	M-06	426	8	26	8	94	0
	M-07	12	9	15	ND	*	-
	M-08	12	15	ND	6	-	60
	M-09	46	15	23	ND	50	-
	M-10	ND	16	ND	6	-	63
	M-11	67	26	13	ND	81	-
	M-12	10	28	ND	ND	-	-
	M-13	ND	37	10	6	*	84
	M-14	125	64	8	12	94	81
	M-15	12	40	9	ND	25	-
	M-16	210	33	ND	ND	-	-
	M-17	ND	11	10	ND	*	-
	M-18	347	24	61	6	82	75
	M-19	50	26	25	ND	50	-
	M-20	192	56	25	ND	87	-
パン用	P-01	228	14	48	6	79	57
	P-02	284	11	35	ND	88	-
	P-03	1,737**	9	48	ND	97	-
	P-04	143	7	53	ND	63	-
	P-05	76	14	52	ND	32	-
	P-06	35	9	11	ND	69	-
	P-07	929	12	103	ND	89	-
	P-08	19	18	ND	ND	-	-
	P-09	94	11	10	ND	89	-
	P-10	142	8	27	7	81	13
	P-11	200	7	48	ND	76	-
	P-12	140	16	53	ND	62	-
	P-13	726	11	85	6	88	45
	P-14	214	17	45	ND	79	-
	P-15	177	12	51	ND	71	-
	P-16	377	10	36	ND	90	-
	P-17	157	10	45	ND	71	-
	P-18	24	11	15	ND	38	-
	P-19	42	9	30	ND	29	-
	P-20	243	20	30	ND	88	-

小麦は粉砕後抽出処理（小麦粒のままの抽出処理は行っていない）

ND: 検出せず

*: 減衰せず、小麦より小麦粉の方が値が高い。

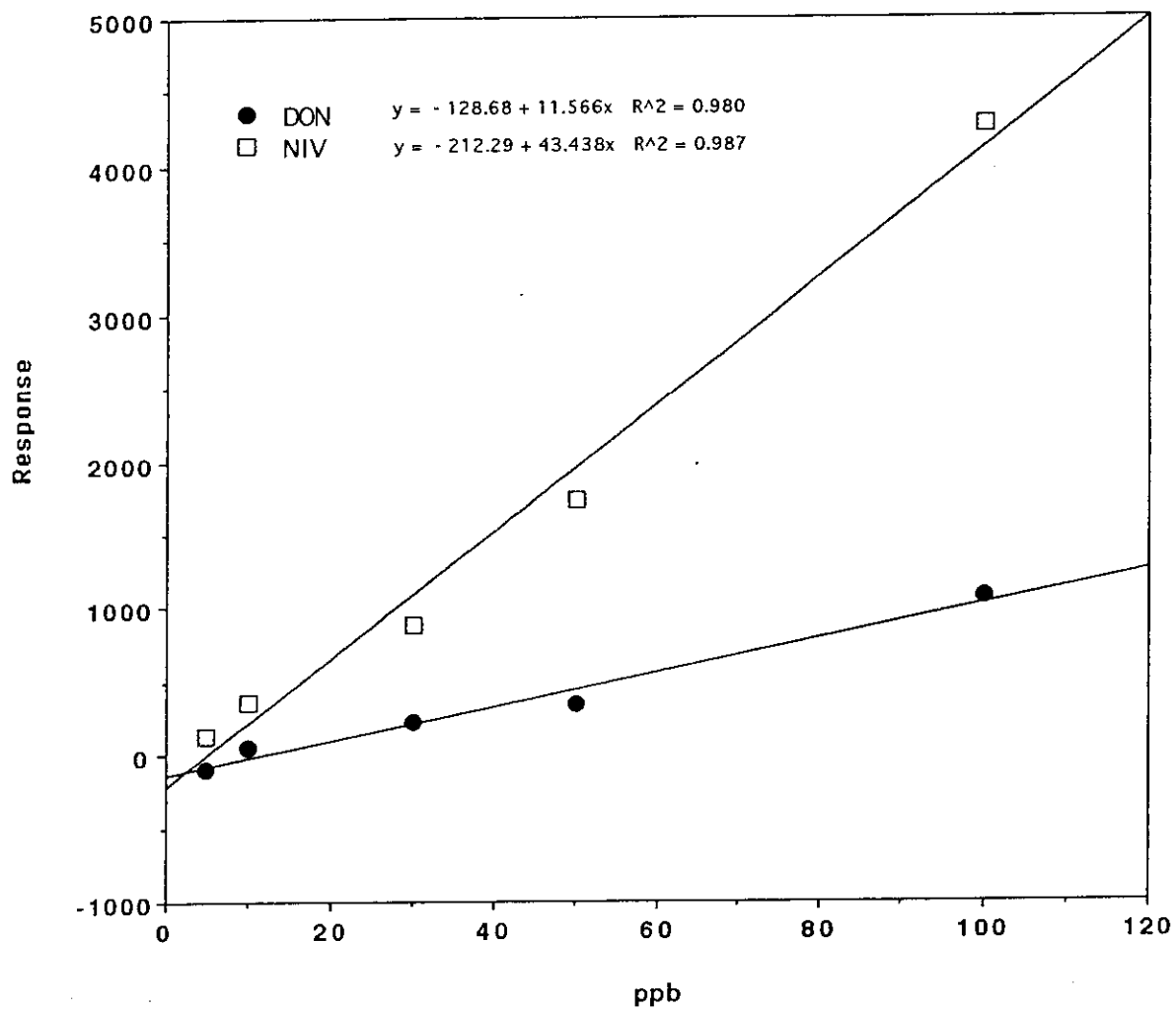
** : LC-MSによる数値=1,166

Table 2

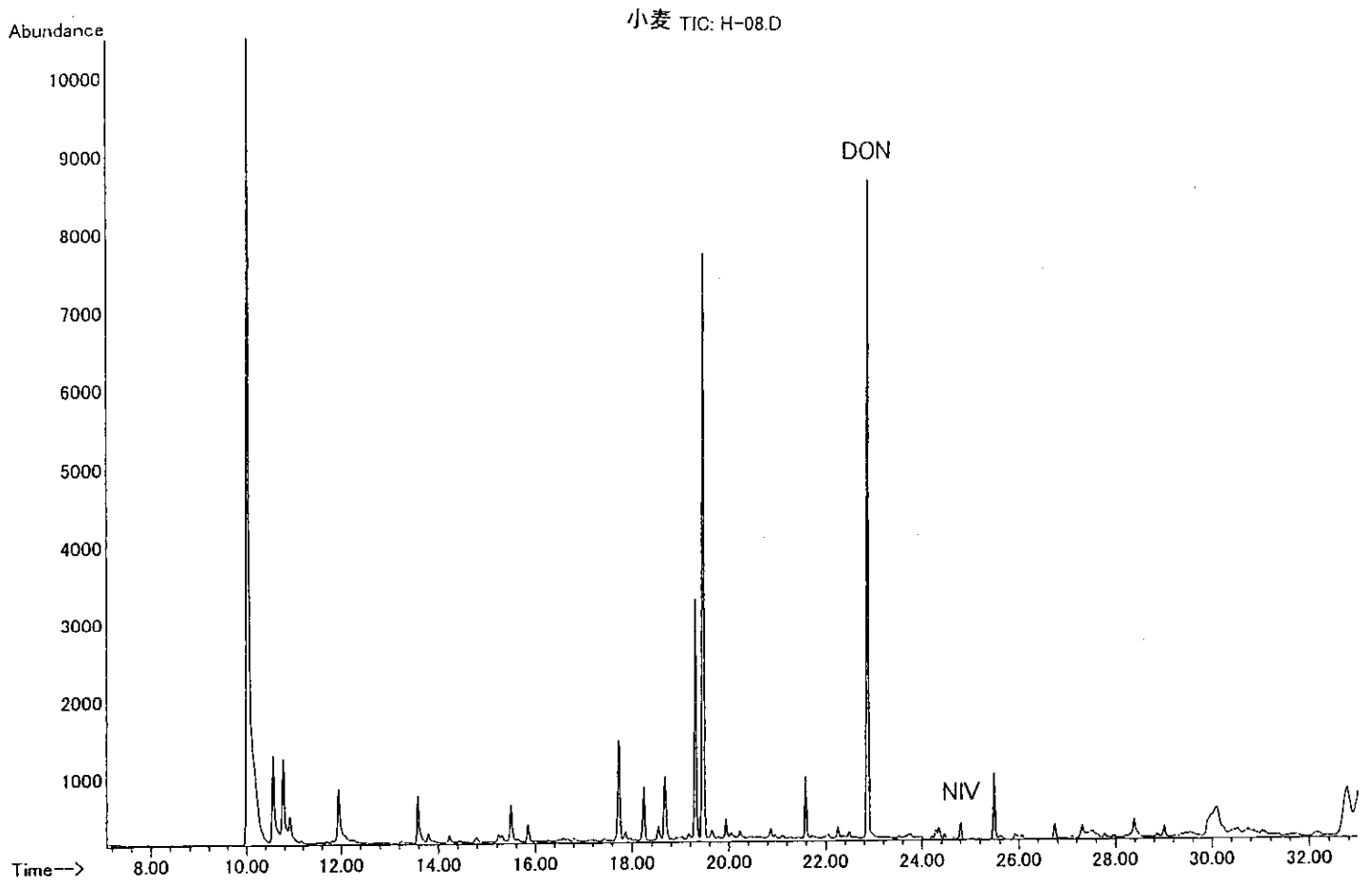
製粉工程におけるDONとNIVの減衰率

		家庭用	菓子用	麵用	パン用
DON 平均減衰率 (%)	平均値±SE	69.4+5.75	78.0+5.31	74.0+6.75	72.6+4.61
減衰率範囲 (%)		38-92	43-94	25-94	29-97
NIV 平均減衰率 (%)	平均値±SE	63.8+5.28	47.0+12.9	59.9+10.8	38.3+13.2
減衰率範囲 (%)		31-91	21-77	0-84	13-57

Fig. 1 Calibration curves of DON and NIV



Sample Name: H-08
Misc Info :
Vial Number: 18



Sample Name: FH-08
Misc Info :
Vial Number: 8

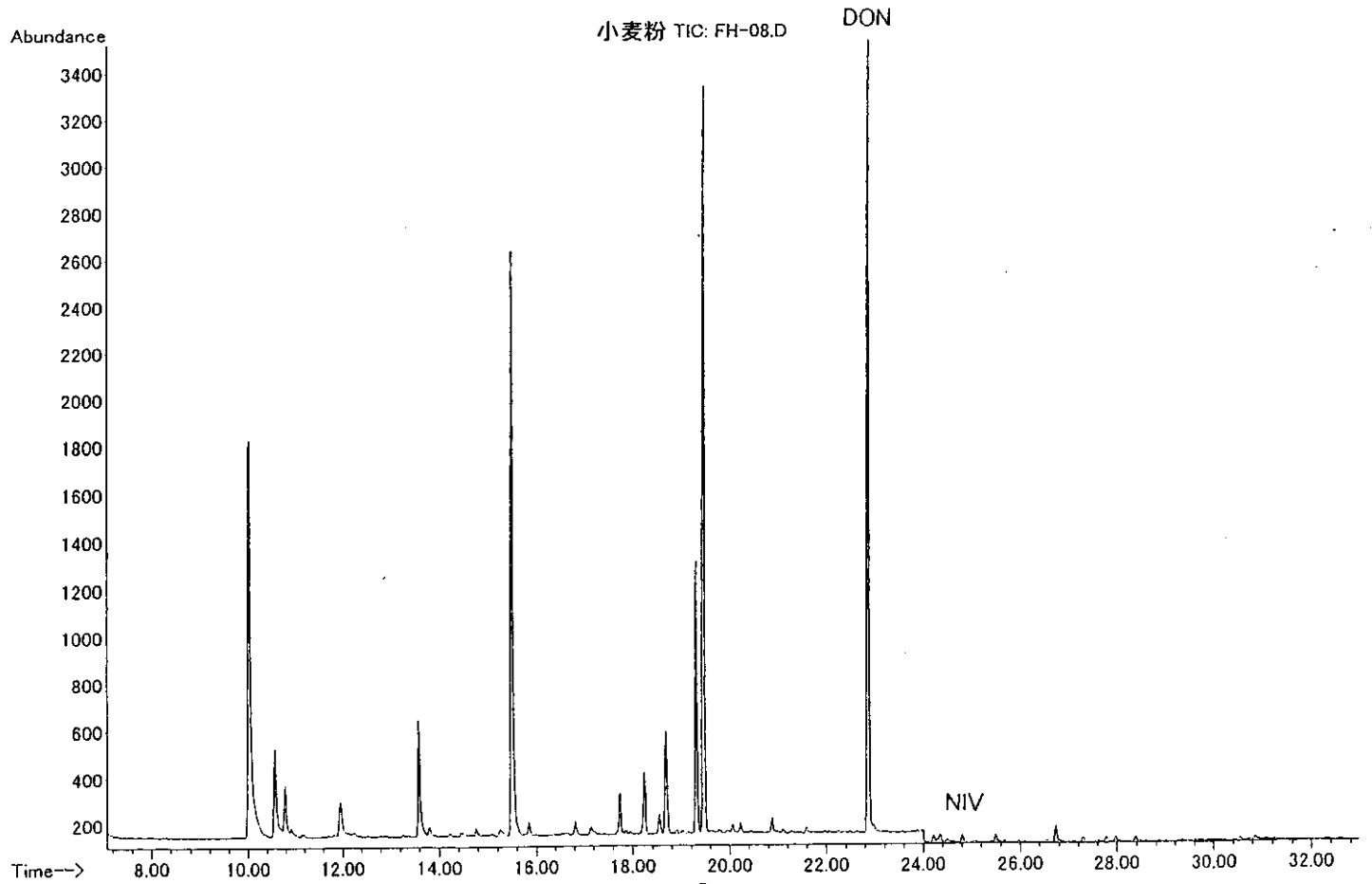


Fig. 2

厚生科学研究費補助金（特別研究）

分担研究報告書

製粉工程および調理工程におけるデオキシニバレノールの減衰に関する研究

分担研究者 高鳥 浩介 国立医薬品食品衛生研究所

協力研究者 小西 良子 国立医薬品食品衛生研究所

研究要旨

昨年5月に小麦等のデオキシニバレノールに対して暫定基準値が設定されたが、基準値を決定するにあたり製粉工程および調理工程におけるデオキシニバレノールの減衰を正確に把握する必要がある。本研究では、小麦から小麦粉への製粉過程によるデオキシニバレノールの減衰率を、汚染小麦を用いて製粉工程を実験的スケールで行い、得られた各画分の濃度を測定することで算出した。さらに、調理工程における減衰率は、日本人が良く食する小麦粉製品の中から、パン、うどん、むしパンに焦点をあて、実際に汚染小麦を用いて調理し、調理前とあとのデオキシニバレノールの濃度を測定して算出した。その結果、製粉工程により得られた60%小麦粉における減衰率は高汚染小麦では約60%、低汚染小麦では50%であった。パンの製造工程による減衰率は0.1%-6.0%ほどであり、小麦粉に含まれたデオキシニバレノールのほとんどがパンに移行することが明らかになった。うどんを茹でることによる減衰は72%程度であった。蒸しパンでは蒸し時間によってやや異なる結果が得られたがおおむね18-25%であった。これらの結果から、製粉工程では半分程度の減衰が認められ、調理工程では茹でる工程がもっとも減衰が期待されることがわかった。

A. 研究目的

小麦のデオキシニバレノールの規格基準値を設定するために、より正確な製粉工程における減衰率および調理による減衰率を把握することが必要である。本研究は、

実験室レベルの製粉機を用いて製粉工程の再現し、食用となる小麦粉（60%小麦粉）、末粉および大ふすま、小ふすまの画分にわけそれぞれのデオキシニバレノールの含有量を測定し、減衰率を算出した。調理による減衰率は、むす、

ゆでる、焼く（パン）を汚染小麦粉から実際に調理して測定を行った。

B. 研究方法

1. 製粉工程による減衰率の測定

実験的製粉は2種類の汚染小麦を用いて行った。高濃度汚染小麦として $0.50 \mu\text{g/g}$ 程度のデオキシニバレノール汚染のある玄麦を用いた。低濃度汚染小麦として $0.20 \mu\text{g/g}$ 程度のデオキシニバレノール汚染のある玄麦を用いた。両者とも食糧庁の協力を得て（財）製粉協会製粉研究所にてテストミルを用いて製粉を行った。得られた画分は高濃度汚染小麦からは、60%粉、末粉、大ふすま、小ふすまの4画分であり、低濃度汚染小麦からは60%粉、末粉、ふすまの3画分であった。高濃度汚染小麦の製粉は4回行い、その内2回は4画分を採取し、残りの2回は60%粉のみを採取した。低濃度汚染小麦の製粉は1回のみおこなった。

2. 調理による減衰率の測定

パン製造における減衰率の検討は、2種類のデオキシニバレノール汚染の強力小麦粉を用いて行った。実験1は $0.71 \mu\text{g/g}$ デオキシニバレノール汚染の強力粉を用いて2回同様

な実験を行った。実験2は $0.86 \mu\text{g/g}$ デオキシニバレノール汚染の強力粉を用いて3回同様な実験を行った。パン生地は、食塩 5.6g, 脱脂粉乳 5.6g, 上白糖 14.0 g, 強力粉 280.0 g を混合した後、ショートニング 14 g を加えてさらに混合し作成した。このパン生地を自動ホームベーカリー（National）にセットしたのちミネラルウォーター196ml をいれドライイースト 2.8g を加えて4時間反応させ、室温で十分冷却させたあと、パンの外側、中間、内側の3ヶ所から50g ずつ分取し、 -30°C で保存した。測定にあたり、水分含量は（財）日本穀物検定協会において 40°C 1晩予備乾燥後、 135°C で1時間の常圧加熱乾燥法で測定した。

うどんは、 $0.85 \mu\text{g/g}$ デオキシニバレノール汚染のうどん用小麦粉を用い作成した。食塩 2g, ミネラルウォーター25 ml, うどん用小麦粉 50 g を満遍なくまぜ、こねてから平にし、4mm の太さに切断した。沸騰した湯 3L に 50g のうどんを入れ、15分茹でた後水を十分切って -30°C で保存した。

むしパンは、 $0.78 \mu\text{g/g}$ デオキシニバレノール汚染の強力粉を用いて作成した。食塩 2g, ミネラルウォーター30 ml, 強力粉 50 g を均等にまぜ、団子状にして蒸し器で10分およ

び 20 分蒸した。湯の温度は 100 度であった。室温で十分冷やした後、-30℃で保存した。

3. デオキシニバレノールの測定

テストミリングで得られた各画分および調理により得られた小麦粉製品は、50g を秤量し、アセトニトリルおよび水 (85:15) を 200 ml 加えてワーニングブレンダーで 5 分間攪拌した。その後 3500rpm で 5 分間遠心分離を行い上清をとり、多機能カラム法により精製し、紫外分光光度型検出器付き高速液体クロマトグラフを用いて 220nm の波長で検出した。さらに確認試験はトリメチルシリル化を行い、ガスクロマトグラフ・質量分析計でおこなった。

C. 研究結果

1. 製粉工程による減衰率

表 1 はテストミルにより得られた各画分の比率をしめしたものである。高濃度小麦からは 60%粉が 59.9%、未粉が 11.5%、大ふすまが 18.9%、小ふすまが 9.6%の割合で得られた。低濃度玄麦からは 60%粉が 59.8%、未粉が 10.8%、ふすまが 29.4%の割合であった。高濃度小麦の 60%粉に残留するデオキシニバレノールは、玄麦の汚染濃度の約 35%から 41%であった。すなわち減衰率は平均して

61.3%であった。高濃度汚染の大ふすままでは玄麦の 200%近くが残留していた。高濃度汚染の小ふすままでは残留率は玄麦の 145-160%であった。未粉ではほぼ 60%粉同じ程度の残存率および減衰率を示した。一方低濃度小麦の製粉ではそれぞれの残留率が 60%粉で 50.5%、未粉が 58.9%、ふすまが 110.5%の割合であった。すなわち減衰率は 60%粉で 49.5%であった。低濃度小麦の未粉の残存率は 58.9%であり、60%粉より減衰率は低かった (表 2)。

表 3 は、パン製造後の製品のデオキシニバレノールの減衰率を示したが、0.71 $\mu\text{g/g}$ デオキシニバレノール汚染の強力粉を用いた実験 1 ではパンの部位による違いがわずかに認められたが、パン全体としては玄麦の汚染濃度の 0.12%しか減衰していなかった。そこでパンの部位による違いを検討することも含めて汚染濃度がやや異なる汚染の強力粉を用いて実験 2 をおこなった。その結果パン外側では平均減衰率 4.38%、中間では 5.53%、内側では 6.65%とパンの部位による減衰率に有意差はみとめられなかった。パン全体としての減衰率も 5.7%と低い値を示した。

表 4 はうどん調理時における減衰率を示した。茹でたあとのうどん中のデオキシニバレノールは、茹でる

前の 65.9-74.2%まで減衰した。この結果、平均減衰率は 71.1%であり、茹でる工程はデオキシニバレノールの減衰が期待できることがわかった。

表5は、蒸しパンを想定した小麦製品の減衰率を表したものである。蒸し時間を 10 分および 20 分の 2 種類を比較検討した。10 分間の蒸し工程では減衰率は 17.9-19.2%であり、平均減衰率は 17.9%であった。20 分の蒸し工程では 12.8-33.3%の減衰率であり、平均の減衰率は 25.4%であった。これらの結果から蒸す工程では蒸し時間に比例して減衰率が上昇する傾向があるが、それでも小麦粉の汚染濃度の 80%程度のデオキシニバレノールは残存していることから、蒸す工程は低毒素化は期待できないことが示唆された。時間の長さによる減衰率の上昇は、小麦粉中のデオキシニバレノールは湯気が接触することにより水に溶けたものと考えられた。

D. 考察

小麦中のデオキシニバレノールの製粉工程の減衰に関して、テストミルを用いて検討した結果、玄麦中のデオキシニバレノールの約 60%が製粉工程中に減衰することが判明した。減衰率はデオキシニバレノールの汚染濃度によりやや差違が見られるが、これはデオキシニバレノール

の局在部位に関係しているものと考えられる。汚染デオキシニバレノールの多くはふすまに存在しており、ふすまを除くことによりデオキシニバレノールの汚染もある程度除去できる可能性が示された。

製粉工程の減衰率に関する国内外の研究は比較的多く行われているが、減衰率には幅があり、少ないもので 24-41%¹⁾多いもので 66±20%^{2),13)}との報告があったが、55-69%程度がもっとも多かった³⁾⁻⁶⁾。

調理による影響では、うどん>むしパン>パンの順でデオキシニバレノールの減衰率が高かった。デオキシニバレノールは水溶性であることから、茹でる工程で小麦中のデオキシニバレノールがゆで汁に溶出し、最も効果的に減衰できることが明らかになった。パンにおいてほとんど減衰は期待できないこともわかった。パン製造中のデオキシニバレノールの減衰に関しては、イーストを使用しない場合には 0-35%の減衰することが報告されているが^{2),7)}、イースト発酵のパンにおいてはほとんど減衰は期待できないとの報告が多い^{6),8)-11)}。中にはイースト発酵によりデオキシニバレノールが増加するという報告もなされている²⁾。うどんの調理過程における減衰の報告としては、自然汚染小麦を用いた研究としては

Nowicki らの報告がある。これによると、日本のうどんではデオキシニバレノールがゆで汁に移行することによって、24%まで減衰し、中華麺ではカンスイ処理による減毒素化がおこるため 20%まで減衰すること、スパゲティーにおいては通常の湯がき条件では 44-51%の減衰しか認められないが、湯で時間を長くすることによって 38-45%減衰率をあげることができる¹²⁾。

以上の結果から、本研究で得られた減衰率はおおむね今まで報告のある調理工程における減衰率にあてはまっており、妥当な結果であると評価できる。また、小麦粉をパンとして食する場合、製粉工程による減衰率だけが期待されるが、茹でて食する場合は玄麦のデオキシニバレノール汚染量の 88%が減衰されることが期待できる。本研究の結果は、デオキシニバレノールの摂取量の判定に必須な知見であり、基準値の見直しに活用されることが期待される。

E. 参考文献

- 1)Hart,L.P., et al., J. Agric Food Chem., 31, 657-659, 1983
- 2)Young,J.C.,et al., J. Agric Food Chem., 32, 659-664, 1984
- 3)Lee,U.S. et al., J. Agric Food Chem., 35, 126-129, 1987
- 4)Accerbi,M. et. al., J. Food

- Protection 62, 1485-1487, 1999
- 5)Seitz,L.M. et al., Cereal Chem., 62, 467-469, 1985
- 6)Scott. P.M, et al., Food additives and contaminant., 1, 313-323, 1984
- 7)Tanaka,T. et.al., J. Food Hyg. Soc.Japan, 27, 653-655, 1986.
- 8)Boyacioglu,D. et.al., J.Food Sci., 58, 416-418,1993
- 9)El-Banna,A. et.al., J.Food Protect. 46, 484-485, 1983.
- 10)Scott, P.M.et al., Cereal Chem., 63, 146-160, 1986.
- 11)Seitz,L.M. et al.,, J. Agric Food Chem., 33, 373-377, 1985
- 12)Nowicki,T.W. et.al., J.Cereal Science. 8,189-202, 1988
- 13) Tanaka,K., Hara,N., Goto,T. and Manabe,M., "Proceeding of International Symposium of Mycotoxicology'99," pp96-100, 1999

E. 研究発表

なし

表1 テストミルでの比率

高濃度小麦玄麦	kg	比率
60%粉	1.9	59.9
末粉	0.4	11.5
大ふすま	0.6	18.9
小ふすま	0.3	9.6

低濃度玄麦	kg	比率
60%粉	6.1	59.8
末粉	1.1	10.8
ふすま	3.0	29.4

表 2 ミリングによる減衰率

測定試料	mg/kg	残留率 (%)	減衰率 (%)	平均減衰率 (%)
高濃度汚染玄麦	0.51	100.0	0.0	
高濃度汚染 60%粉 1回目	0.2	39.2	60.8	61.3
高濃度汚染 60%粉 2回目	0.18	35.3	64.7	
高濃度汚染 60%粉 3回目	0.2	41.2	58.8	
高濃度汚染 60%粉 4回目	0.21	39.2	60.8	
高濃度汚染 大ふすま 1回目	0.96	217.6		
高濃度汚染 大ふすま 2回目	1.11	188.2		
高濃度汚染 小ふすま 1回目	0.74	160.8		
高濃度汚染 小ふすま 2回目	0.82	145.1		
高濃度汚染 末粉 1回目	0.2	41.2	58.8	59.8
高濃度汚染 末粉 2回目	0.21	39.2	60.8	
低濃度汚染玄麦	0.22	100.0	0.0	
低濃度汚染 60%粉	0.12	50.5	49.5	49.5
低濃度汚染 ふすま	0.52	110.5		
低濃度汚染 末粉	0.13	58.9	41.1	41.1

表3
実験1

パン製造による減衰率

	重量 (g)	水分含量	DON濃度 (mg/g)	残存率 (%)	減衰率 (%)	平均減衰率(%)	パン全体の減衰率	標準偏差 (%)
パン用小麦粉	50	14.00	0.71	100.00				
パン 外側 1回目	50	15.50	0.84	118.46	0.00	0.00	0.12	0.24
パン 外側 2回目	50	13.60	0.86	120.75	0.00			
パン 中間 1回目	50	40.20	0.77	108.24	0.00	0.00		
パン 中間 2回目	50	49.20	0.77	108.24	0.00			
パン 内側 1回目	50	50.60	0.71	99.89	0.11	0.36		
パン 内側 2回目	50	46.10	0.71	99.39	0.61			

実験2

	重量 (g)	水分含量	DON濃度 (mg/g)	残存率 (%)	減衰率 (%)	平均減衰率(%)	標準偏差 (%)	パン全体の減衰率	標準偏差 (%)
パン用小麦粉	50	14.00	0.86	100.00	0.00				
パン 外側 1回目	50	20.90	0.88	102.85	0.00	4.89	4.24	5.69	2.46
パン 外側 2回目	50	25.80	0.80	92.41	7.59				
パン 外側 3回目	50	23.70	0.80	92.91	7.09				
パン 中間 1回目	50	45.70	0.81	94.17	5.83	5.53	0.26		
パン 中間 2回目	50	45.70	0.81	94.62	5.38				
パン 中間 3回目	50	43.50	0.81	94.62	5.38				
パン 内側 1回目	50	55.80	0.82	95.09	4.91	6.65	1.95		
パン 内側 2回目	50	51.60	0.79	91.24	8.76				
パン 内側 3回目	50	50.40	0.81	93.72	6.28				

表 4

うどんによる減衰率

測定検体	DON濃度 (mg/g)	残存率 (%)	減衰率 (%)	平均減衰率(%)	標準偏差(%)
うどん茹でる前	0.85	100.00	0.00		
うどん茹でたあと* 1回目	0.22	25.81	74.19	71.11	4.57
うどん茹でたあと* 2回目	0.21	24.34	75.66		
うどん茹でたあと* 3回目	0.27	31.38	68.62		
うどん茹でたあと* 4回目	0.29	34.02	65.98		

* 茹でる条件は、湯3リットルで15分でおこなった。

表 5

蒸した場合の減衰率

測定検体	蒸し温度	蒸し時間(min)	DON濃度 (mg/g)	残存率 (%)	減衰率 (%)	平均減衰率(%)	標準偏差
蒸す前			0.78	100.00			
蒸したあと 1回目	100℃	10	0.64	82.05	17.95	17.95	1.05
蒸したあと 2回目	100℃	10	0.63	80.77	19.23		
蒸したあと 3回目	100℃	10	0.65	83.33	16.67		
蒸したあと 4回目	100℃	10	0.64	82.05	17.95		
蒸したあと 1回目	100℃	20	0.68	87.18	12.82	25.38	9.08
蒸したあと 2回目	100℃	20	0.52	66.67	33.33		
蒸したあと 3回目	100℃	20	0.62	79.49	20.51		
蒸したあと 4回目	100℃	20	0.51	65.38	34.62		
蒸したあと 5回目	100℃	20	0.58	74.36	25.64		

製粉工程による減衰率

	使用小麦	小麦粉画分	小麦中のDON濃度 (mg/g)	減衰率	参考文献
今回の研究結果	自然汚染小麦	60%粉	0.51	61.30%	
	自然汚染小麦	60%粉	0.21	49.50%	
				平均 55.4%	
今までの報告	自然汚染小麦	ストレートグレード (クッキーの原料)	0.02	65%	Hart,L.P.,et al.,(1983)
	自然汚染小麦	小麦粉	0.9	24-41%	Lee, U-S.,et al., (1987)
	自然汚染小麦	小麦粉	0.17	33%	Tanaka,T.,et.al., (1986)
	自然汚染小麦 (熊本産)	60%粉	0.37	73%	Tanaka,K.,et.al., (1999)
	自然汚染小麦 (大分産)	60%粉	0.15	74%	
	自然汚染小麦	極上粉 低品質 ストレートグレード (クッキーの原料)	10.4	69.30% 47.40%	Scott,P.M.,et al.,(1984)
	自然汚染小麦 (オンタリオ 産)	ケーキ用 ストレートグレード (クッキーの原料) 汎用	0.81	64% 61% 76%	Young,J.C., et al., (1984)

Hart, L. P., et al.,

J. Agric Food Chem., 31, 657-659, 1983

Lee, U.S. et al.,

J. Agric Food Chem., 35, 126-129, 1987

Tanaka, K., Hara, N., Goto, T. and
Manabe, M.,

"Proceeding of International Symposium of Mycotoxicology' 99," pp96-100, 1999

Scott, P.M. et al.,

Food additives and contaminant., 1, 313-323, 1984

Young, J.C., et al.,

J. Agric Food Chem., 32, 659-664, 1984

Tanaka, T. et al.,

J. Food Hyg. Soc. Japan, 27, 653-655, 1986.

調理食品	条件	減衰率	出典
パン		2.9% 0% 0% 0%	今回の結果 Scott. P.M, et al., Boyacioglu,D. et.al., Seitz,L.M. et al., El-Banna,A. et.al.,
うどん	日本式うどん 日本式うどん 中華麺 スパゲティー	71.1% 76% 80% 56%	今回の結果 Nowicki,T.W., et al.,
むしパン	98℃、10分	20.0%	今回の結果
菓子	イーストーナッツ クッキー ケーキ	140% 51% 39%	Young,J.C.,et al.,

Nowicki,T.W., et al., J.Cereal Science 8,189-202, 1988

Young,J.C.,et al.,

J. Agric Food Chem., 32, 659-664, 1984

Scott. P.M, et al.,

Food additives and contaminant., 1, 313-323, 1984

Boyacioglu,D. et.al.,

J.Food Sci., 58, 416-418,1993

Seitz,L.M. et al.,

J. Agric Food Chem., 33, 373-377, 1985

El-Banna,A. et.al.,

J.Food Protect. 46, 484-485, 1983.