

LC-MS/MS によるビール中トリコテセン系マイコトキシンの
残留分析法の構築および汚染実態調査への応用

(2020年7月17日受付)

(2020年8月25日受理)

伊藤里恵、伊藤聡望、山田雪菜、吉田仁美、斉藤貢一

星薬科大学 薬品分析化学研究室

Development of residual analysis of trichothecene mycotoxins in beer by LC-MS/MS and
investigation of their contamination in beer

(Received July 17, 2020)

(Accepted August 25, 2020)

Rie Ito, Satomi Ito, Yukina Yamada, Hitomi Yoshida, Koichi Saito

Hoshi University, Department of Analytical Chemistry

Abstract

We developed a LC-MS/MS method for the simultaneous determination of five trichothecene mycotoxins in beer with high sensitivity and accuracy. We also studied the usefulness of the internal standard. The column used for LC analysis was reversed phase column, and gradient elution was performed with aqueous methanol containing ammonium acetate. The method comprises the clean-up using the multifunctional column, and then quantification using LC-MS/MS with ODS column and gradient elution. The limits of detection and quantification of deoxynivalenol (DON) were 0.625 ng/mL and 1.25 ng/mL, respectively. The respective recoveries for DON, 3-acetyl-deoxynivalenol (3A-DON) and 15-acetyl-deoxynivalenol (15A-DON) that were spiked with 50 ng/mL in beer ranged from 68 to 111%. Their repeatability and intermediate precision ranged from 8.89 to 13.0% and from 9.3 to 14.6%, respectively. In addition, the proposed method was applied to detect trichothecene mycotoxins in beer marketed in Japan. DON was frequently detected in 56 out of 71 samples in the concentration range of 2.1 to 156 ng/mL.

Keywords : デオキシニバレノール、LC-MS/MS、ビール、残留分析
deoxynivalenol, LC-MS/MS, beer, residual analysis

I 緒言

マイコトキシンは、カビが産生する二次代謝産物で、ヒトや動物に健康被害を及ぼすため、国内外で規制が強化されつつある物質である。主要なマイコトキシンとしては、アフラトキシン類、オクラトキシン類、トリコテセン類、フモニシン類、ゼアラレノンおよびパツリン等が挙げられる。これらマイコトキシンは難揮発性化合物が多く、紫外吸光検出 (UV) 液体クロマトグラフィー (LC) では、微量のマイコトキシンを検出するには選択性や感度に乏しく^{1,2)}、ガスクロマトグラフィー質量分析計 (GC-MS) では誘導体化を必要とするなど前処理の煩雑さが問題となっている^{3,4)}。そのため、選択性と感度に優れる液体クロマトグラフィータンデム質量分析計 (LC-

MS/MS) による分析が有効であると言われている⁵⁾。

マイコトキシンの中でもトリコテセン系マイコトキシンは、麦類の病害である赤かび病を引き起こす *Fusarium graminearum* 種などによって産生されるため、大麦や小麦などの穀類から検出されることが多く、それらを原料とするビールへの残留が危惧されている⁶⁾。構造式を Fig. 1 に示す通り、コア構造として4環からなるトリコテセン骨格 (12, 13-epoxytrichothec-9-ene) を有し、C-8 位に水酸基またはエステル結合を有するか、あるいは置換基を持たないタイプ A (T-2 toxin (T-2) 等) と、C-8 位にカルボニル基を有するタイプ B (デオキシニバレノール (DON)、ニバレノール (NIV) 等) などに分類される。トリコテセン系マイコトキシンの急性毒性として下痢、嘔吐、白血球減少⁷⁾、慢性毒性として体重減少および免