

国産麦類の麦角アルカロイド類含有実態調査の結果について
(平成 30 年度～令和 4 年度)

1. 調査の目的

麦角菌は、主にイネ科植物に感染し、麦角病を発生することが知られており、穀粒に「麦角」と呼ばれる黒い角状の固まりを形成します。この麦角の中に、麦角アルカロイド類が含まれており、麦角が穀粒に混入すると、食品や飼料が麦角アルカロイド類に汚染されます。また、麦角アルカロイド類は目に見えないため、外見上は汚染が見られない麦でも微量に麦角アルカロイド類が含まれる可能性が考えられます。特にライ麦が麦角アルカロイド類に汚染されやすいことが知られていますが、国内では、食用の麦類における麦角病の発生報告はほとんどありません。

農林水産省は、国産麦類のかび毒の含有実態を把握するために、「食品の安全性に関する有害化学物質のサーベイランス・モニタリング中期計画」等に基づいて、国産の小麦、大麦及びライ麦に含まれる麦角アルカロイド類の調査を行いました。なお、年ごとの気象条件等によって麦角菌の発生状況が変動する可能性があることから、平成 30 年度から令和 4 年度にかけて継続的に調査を行いました。

2. 調査の概要

2-1. 調査対象

日本国内で生産された麦類(小麦、大麦及びライ麦)を調査対象としました。

2-2. 調査点数

調査年度ごとの小麦、大麦及びライ麦の分析点数を表 1 に示しました。

表 1 調査点数

調査年度	調査点数		
	小麦	大麦	ライ麦
H30	120	100	3
R1	120	100	2
R2	120	100	4
R3	120	99	3
R4	120	100	3
合計	600	499	15

2-3. 調査試料の採取

生産者団体の協力を得て大麦、小麦及びライ麦の採取を行いました。

各玄麦については、麦類の生産量に応じて産地ごとに点数を配分し、乾燥調製後の玄麦(精白していない麦)を、1 点当たり 1 kg 以上の調査試料として無作為に採取しました。

2-4. 調査対象とした分析種

代表的な麦角菌である *Claviceps purpurea* が産生する以下 12 種類の麦角アルカロイド類(エルゴクリスチン(ET)、エルゴクリスチニン(ETI)、エルゴタミン(EA)、エルゴタミニン(EAI)、エルゴクリプチン(EY)、エルゴクリプチニン(EYI)、エルゴメトリン(EM)、エルゴメトリニン(EMI)、エルゴシン(ES)、エルゴシニン(ESI)、エルゴコルニン(EC)及びエルゴコルニニン(ECI))を分析対象としました。

2-5. 分析

農林水産省が委託した分析機関が、ドイツ連邦リスクアセスメント研究所の「Analytik und Vorkommenvon Mutterkornalkaloiden in ausgewählten Lebensmitteln」を参考に分析を行いました。

2-6. 分析法の概要

2-6-1. 材料の粉砕

調査試料は 0.5 mm スクリーンを通過するように粉砕し、均質になるまで混合したものを分析用試料としました。

2-6-2. 抽出と前処理

- (1) 分析用試料 20.00 g をコニカルチューブに計り取り、冷蔵した抽出液（酢酸エチル：メタノール：アンモニア水＝75：5：7(v/v/v)）100 mL を加えて、振とう器で 45 分間かくはんしました。
- (2) コニカルチューブの内容物の一部を遮光遠心チューブに移して遠心分離（相対遠心力 1,000 ×g で 10 分間）を行ないました。
- (3) 遠心分離した上層 5 mL を塩基性アルミナカートリッジカラムに供して、抽出液を精製しました。
- (4) カラムからの流出液 2.0 mL を試験管に計り取り、あらかじめ 45 °C に設定したブロックヒーターに設置し、窒素ガスを通じながら溶媒を除去しました。
- (5) 残さに溶解液（アセトニトリル：カルバミン酸アンモニウム水溶液＝5：5(v/v)）2.0 mL を加えて、超音波で 10 分間溶解しました。内容物が不均一の場合は、ボルテックスミキサーでかくはんして均一化しました。
- (6) 試験管の内容物 0.5 mL を遠心式フィルターユニットに入れ、遠心分離（12,000×g で 10 分間）しました。
- (7) フィルターを通過した内容物をサンプルバイアルに移して、液体クロマトグラフ-タンデム型質量分析計(LC-MS/MS)に供する試験溶液としました。
- (8) LC-MS/MS を用いて、調製した試料溶液中の麦角アルカロイド類を分離・定量しました。LC-MS/MS の条件は表 2 に示すとおりです。

表 2 LC-MS/MS の条件

機種	タンデム型質量検出器付き高速液体クロマトグラフ (LC-MS/MS) : LCMS8040 (島津製作所)			
カラム	分離カラム: Phenomenex Gemini C6-Phenyl (3.0 μ m, 100 mm \times 2.0 mm), Phenomenex ガードカラム: Phenomenex Gemini C6-Phenyl (4.0 mm \times 2.0 mmID), Phenomenex			
カラム温度	30 °C			
移動相	移動相 A: カルバミン酸アンモニウム水溶液 移動相 B: アセトニトリル			
	グラジエント条件			
	測定時間(分)	移動相 A(%)	移動相 B(%)	
	0	90	10	
	6.0	90	10	
	9.0	10	90	
	20.0	10	90	
	22.1	55	45	
移動相流量	0.1 mL/min			
注入量	10 μ L			
MS/MS	イオン化法: ESI (ポジティブ)			
設定質量数 (m/z)	モニターイオン			
	分析種	イオン極性	プレカーサーイオン m/z	定量イオン m/z
	ET	+	548	223
	ETI			
	EA	+	563	223
	EAI			
	EY	+	576	223
	EYI			
	EM	+	610	223
	EMI			
	ES	+	326	223
	ESI			
	EC	+	582	223
	ECI			

2-7. 検出下限及び定量下限

試料中に各分析種が 2 µg/kg になるように添加した試験溶液を 21 回以上測定し、各ピーク面積の標準偏差から各麦角アルカロイドの検出下限 (LOD)¹及び定量下限 (LOQ)²を算出しました(表 3)。

- LOD:標準偏差×3.29
- LOQ:標準偏差×10

表 3 LOD 及び LOQ

(単位 µg/kg)

分析種	小麦		大麦		ライ麦	
	LOD	LOQ	LOD	LOQ	LOD	LOQ
ET	0.4	1.2	0.4	1.1	0.4	1.1
ETI	0.4	1.1	0.4	0.9	0.2	0.5
EA	0.4	1.0	0.4	1.2	0.5	1.3
EAI	0.4	0.9	0.4	1.1	0.4	1.2
EY	0.4	1.0	0.4	1.0	0.3	0.8
EYI	0.4	0.9	0.4	1.1	0.4	1.0
EM	0.3	0.8	0.4	1.0	0.5	1.3
EMI	0.4	1.0	0.4	1.0	0.4	1.2
ES	0.4	0.9	0.4	1.0	0.4	1.1
ESI	0.4	0.9	0.4	1.1	0.4	0.9
EC	0.4	1.1	0.4	1.2	0.4	1.1
ECI	0.4	1.1	0.4	1.1	0.4	1.0

2-8. 標準添加回収率(真度)³

標準添加回収試験は、小麦、大麦及びライ麦中の各分析種について、添加濃度 2.0 µg/kg と 10.0 µg/kg でそれぞれ5回繰り返し実施し、平均添加回収率及び併行相対標準偏差 (RSDr)⁴を算出しました。

分析種ごとの平均添加回収率、RSDr は、表 4 に示すとおりです。平均回収率は、いずれも許容できる範囲でした。

¹ 分析対象とする化学物質について、合理的な確かさをもって検出することが可能な最低の濃度。

² 分析対象とする化学物質について、適切な精確さをもって定量することが可能な（具体的な濃度が決められる）最低の濃度。

³ 分析法の性能特性の一つである「真度（測定値が真の値にどれだけ近い）」を確認するために、添加回収試験によって計算される値。

⁴ 同じ分析担当者が同じ試薬を用いて短時間に繰り返し測定を行った場合の分析値のばらつき。

表 4 分析種ごとの標準添加回収率(真度)

分析種	添加濃度 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	小麦		大麦		ライ麦	
		平均添加 回収率	RSDr (%)	平均添加 回収率	RSDr (%)	平均添加 回収率	RSDr (%)
ET	2.0	83.0	8.4	84.7	9.6	88.7	9.9
	10.0	86.6	7.9	88.3	4.8	87.8	8.6
ETI	2.0	92.3	12.9	99.0	11.0	99.9	5.7
	10.0	106.0	6.3	104.4	6.3	102.1	4.5
EA	2.0	89.7	9.6	93.9	10.4	92.4	6.2
	10.0	91.7	7.8	88.4	6.6	95.2	3.2
EAI	2.0	95.3	6.5	99.5	5.6	97.6	6.0
	10.0	98.5	7.5	103.6	4.9	95.5	9.1
EY	2.0	93.1	7.0	92.8	8.7	94.5	8.7
	10.0	103.3	6.2	104.8	5.8	99.3	6.0
EYI	2.0	96.8	7.7	102.4	6.2	100.8	7.8
	10.0	109.0	2.4	108.2	2.0	106.8	2.5
EM	2.0	89.3	5.9	88.8	5.4	92.8	8.7
	10.0	107.9	3.4	109.3	3.1	107.5	1.2
EMI	2.0	95.0	5.1	94.2	6.3	97.0	3.3
	10.0	98.8	3.8	93.5	7.4	100.6	5.2
ES	2.0	91.8	8.1	94.8	4.6	91.3	12.7
	10.0	95.3	5.0	92.7	9.0	94.6	7.1
ESI	2.0	93.8	7.5	93.2	6.3	95.9	7.3
	10.0	102.5	5.8	102.9	3.1	102.2	6.3
EC	2.0	92.0	7.7	92.0	8.8	95.9	7.6
	10.0	101.3	7.4	100.4	5.0	98.8	4.5
ECI	2.0	94.6	7.6	94.8	4.3	97.2	4.2
	10.0	106.6	4.7	105.9	3.4	102.1	6.0

2-9. 測定の不確かさ(室内再現精度)

測定の不確かさを求めるため、小麦、大麦及びライ麦ごとに、各分析種について、2.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ と 10.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ の試料をあらかじめ調製し、この2種類の試料それぞれについて、同一試料の繰り返し精度試験(7回)を、試験日を変えて3回実施し、各濃度における室内再現精

度(RSDi)⁵を算出しました。

分析種ごとの RSDi は、表 5 に示すとおりです。これらの RSDi はいずれも許容できる範囲でした。

表 5 分析種ごとの RSDi

分析種	添加濃度 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	RSDi (%)		
		小麦	大麦	ライ麦
ET	2.0	12.4	11.7	9.9
	10.0	8.5	6.3	13.1
ETI	2.0	12.9	13.7	10.3
	10.0	7.9	7.6	7.0
EA	2.0	14.4	14.0	13.4
	10.0	13.0	11.7	13.3
EAI	2.0	14.8	10.8	11.1
	10.0	13.3	10.2	17.0
EY	2.0	13.4	16.9	14.8
	10.0	9.2	6.9	14.4
EYI	2.0	9.8	7.0	14.5
	10.0	4.5	5.3	7.2
EM	2.0	11.8	12.3	15.7
	10.0	4.7	3.4	7.4
EMI	2.0	10.4	13.9	7.9
	10.0	9.5	7.4	8.2
ES	2.0	13.1	13.8	16.3
	10.0	13.3	9.0	11.3
ESI	2.0	15.9	15.7	15.2
	10.0	7.9	11.0	11.1
EC	2.0	12.2	14.4	16.4
	10.0	10.8	6.5	14.2
ECI	2.0	16.4	13.7	15.1
	10.0	4.7	7.3	8.6

⁵ 同じ試験室内で分析を行う日や分析担当者などを変えて測定したときの分析値のばらつき。

3. 含有実態調査の結果

3-1. 小麦中に含まれる麦角アルカロイド類の分析結果

今回の調査結果を表 6 に示しました。分析の結果、全調査年度、全ての試料でいずれの分析種も十分に低く設定した LOQ 未満の濃度でした。

表 6 小麦中に含まれる麦角アルカロイド類の分析結果

調査対象	調査年度	調査点数	LOQ ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	LOQ 未満の試料の点数
総麦角アルカロイド類 ^(注)	H30	120	-	120
	R1	120		120
	R2	120		120
	R3	120		120
	R4	120		120
ET	H30	120	1.2	120
	R1	120		120
	R2	120		120
	R3	120		120
	R4	120		120
ETI	H30	120	1.1	120
	R1	120		120
	R2	120		120
	R3	120		120
	R4	120		120
EA	H30	120	1.0	120
	R1	120		120
	R2	120		120
	R3	120		120
	R4	120		120
EAI	H30	120	0.9	120
	R1	120		120
	R2	120		120
	R3	120		120
	R4	120		120
EY	H30	120	1.0	120
	R1	120		120

	R2	120		120
	R3	120		120
	R4	120		120
EYI	H30	120	0.9	120
	R1	120		120
	R2	120		120
	R3	120		120
	R4	120		120
EM	H30	120	0.8	120
	R1	120		120
	R2	120		120
	R3	120		120
	R4	120		120
EMI	H30	120	1.0	120
	R1	120		120
	R2	120		120
	R3	120		120
	R4	120		120
ES	H30	120	0.9	120
	R1	120		120
	R2	120		120
	R3	120		120
	R4	120		120
ESI	H30	120	0.9	120
	R1	120		120
	R2	120		120
	R3	120		120
	R4	120		120
EC	H30	120	1.1	120
	R1	120		120
	R2	120		120
	R3	120		120
	R4	120		120
ECI	H30	120	1.1	120

	R1	120		120
	R2	120		120
	R3	120		120
	R4	120		120

(注)全ての分析項目が LOQ 未満だった点数を総麦角アルカロイド類の LOQ 未満の試料の点数としました。

3-2. 大麦中に含まれる麦角アルカロイド類の分析結果

今回の調査結果を表 7 に示しました。分析の結果、全調査年度、全ての試料でいずれの分析種も十分に低く設定した LOQ 未満の濃度でした。

表 7 大麦中に含まれる麦角アルカロイド類の分析結果

調査対象	調査年度	調査点数	LOQ ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	LOQ 未満の試料の点数
総麦角アルカロイド類 ^(注)	H30	100	-	100
	R1	100		100
	R2	100		100
	R3	99		99
	R4	100		100
ET	H30	100	1.1	100
	R1	100		100
	R2	100		100
	R3	99		99
	R4	100		100
ETI	H30	100	0.9	100
	R1	100		100
	R2	100		100
	R3	99		99
	R4	100		100
EA	H30	100	1.2	100
	R1	100		100
	R2	100		100
	R3	99		99
	R4	100		100
EAI	H30	100	1.1	100
	R1	100		100

	R2	100		100
	R3	99		99
	R4	100		100
EY	H30	100	1.0	100
	R1	100		100
	R2	100		100
	R3	99		99
	R4	100		100
EYI	H30	100	1.1	100
	R1	100		100
	R2	100		100
	R3	99		99
	R4	100		100
EM	H30	100	1.0	100
	R1	100		100
	R2	100		100
	R3	99		99
	R4	100		100
EMI	H30	100	1.0	100
	R1	100		100
	R2	100		100
	R3	99		99
	R4	100		100
ES	H30	100	1.0	100
	R1	100		100
	R2	100		100
	R3	99		99
	R4	100		100
ESI	H30	100	1.1	100
	R1	100		100
	R2	100		100
	R3	99		99
	R4	100		100
EC	H30	100	1.2	100

	R1	100		100
	R2	100		100
	R3	99		99
	R4	100		100
ECI	H30	100	1.1	100
	R1	100		100
	R2	100		100
	R3	99		99
	R4	100		100

(注)全ての分析項目が LOQ 未満だった点数を総麦角アルカロイド類の LOQ 未満の試料の点数としました。

3-3. ライ麦中に含まれる麦角アルカロイド類の分析結果

今回の調査結果を表 8 に示しました。分析の結果、全調査年度、全ての試料でいずれの分析種も十分に低く設定した LOQ 未満の濃度でした。

表 8 ライ麦中に含まれる麦角アルカロイド類の分析結果

調査対象	調査年度	調査点数	LOQ ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	LOQ 未満の試料の点数
総麦角アルカロイド類 ^(注)	H30	3	-	3
	R1	2		2
	R2	4		4
	R3	3		3
	R4	3		3
ET	H30	3	1.1	3
	R1	2		2
	R2	4		4
	R3	3		3
	R4	3		3
ETI	H30	3	0.5	3
	R1	2		2
	R2	4		4
	R3	3		3
	R4	3		3
EA	H30	3	1.3	3
	R1	2		2

	R2	4		4
	R3	3		3
	R4	3		3
EAI	H30	3	1.2	3
	R1	2		2
	R2	4		4
	R3	3		3
	R4	3		3
EY	H30	3	0.8	3
	R1	2		2
	R2	4		4
	R3	3		3
	R4	3		3
EYI	H30	3	1.0	3
	R1	2		2
	R2	4		4
	R3	3		3
	R4	3		3
EM	H30	3	1.3	3
	R1	2		2
	R2	4		4
	R3	3		3
	R4	3		3
EMI	H30	3	1.2	3
	R1	2		2
	R2	4		4
	R3	3		3
	R4	3		3
ES	H30	3	1.1	3
	R1	2		2
	R2	4		4
	R3	3		3
	R4	3		3
ESI	H30	3	0.9	3

	R1	2		2
	R2	4		4
	R3	3		3
	R4	3		3
EC	H30	3	1.1	3
	R1	2		2
	R2	4		4
	R3	3		3
	R4	3		3
ECI	H30	3	1.0	3
	R1	2		2
	R2	4		4
	R3	3		3
	R4	3		3

(注)全ての分析項目が LOQ 未満だった点数を総麦角アルカロイド類の LOQ 未満の試料の点数としました。

4. 結論

今回の調査では国産の麦類から麦角アルカロイド類は検出されませんでした。この結果から、国産麦類において麦角アルカロイド類が検出されることはほとんどないことが改めて示されました。これまでの生産、収穫及び貯蔵段階で行われている管理は、麦角アルカロイド類の汚染防止にも有効であると考えられます。

5. 今後の取組

今回の調査では国産麦類において麦角アルカロイド類の汚染は見られませんでした。気象条件等によってはかびが発生する可能性があることから、引き続きかび毒汚染の予防・低減のため、ほ場からの伝染源植物の除去、収穫時の被害麦の別刈り、適切な調製の実施といった対策について生産者への周知を行います。また、気候変動等により、麦角アルカロイド類の汚染実態について新たな情報が得られた場合には、必要に応じて、国産麦類に含まれる麦角アルカロイド類の含有実態を調査するとともに、対策が必要と判断される場合には、汚染の予防・低減に向けて、リスク管理措置の策定と普及に努めます。