

輸入食肉からの合成抗菌剤の検出事例について

木内佳伸¹・中村正規¹・藤本 喬¹

Case of Residual Synthetic Antibacterials in imported Pork and Chicken Gizzard

Yoshinobu KIUCHI, Masanori NAKAMURA and Takashi FUJIMOTO

平成2年度に行った合成抗菌剤の残留検査において中国産の鶏・砂ずりからクロピドールが0.97 ppm、台湾産の豚肉からスルファジミジンが0.92 ppm検出された。検査は以下に示す方法で行った。

1. 鶏・砂ずりからのクロピドール：高速液体クロマトグラフィー（HPLC）によるスクリーニング検査においてクロマトグラム上、クロピドールの保持時間にピークがみとめられたのでクロピドールをメチル化体として、ECD検出器付ガスクロマトグラフィー（ECD-GC）による測定、さらにガスクロマト質量分析計（GC-MS）による測定を行いクロピドールであることを確認した。
2. 豚肉からのスルファジミジン：クロピドールの場合と同様にHPLCによる測定の後、スルファジミジンのメチル化体を調整し、ECD-GCによる測定、さらにGC-MSによりスルファジミジンであることを確認した。

今回検出されたクロピドールとスルファジミジンは、検出例も多く、今後とも衛生行政上注意を要する検査項目であると考えられた。

Key words : 合成抗菌剤 synthetic antibacterials, 豚肉 pork, 鶏・砂ずり chicken gizzard, スルファジミジン Sulfadimidin, クロピドール Clopidol, 高速液体クロマトグラフィー high performance liquid chromatography, ECD検出器付ガスクロマトグラフ ECD gas chromatography, ガスクロマトグラフ質量分析 gas chromatography mass spectrometry

I はじめに

近年、わが国における畜産食品の消費量は増加の一途をたどり食生活にとって欠くことのできない重要な位置を占めるに至っている。このように食肉の需要が増大するのにもない輸入食肉の量は急速な伸びを示している¹⁾。一方、輸入食肉から抗菌性物質が検出されるといふ事例が相次ぎ食生活の安全性を確保するうえで抗菌性物質の残留検査は重要性を増している。

当試験所においては、従来から残留合成抗菌剤の検査を実施している。平成2年度に当試験所で行った食肉の残留合成抗菌剤検査は、牛肉、豚肉等101検体である²⁾。

このうち、輸入食肉については、Table-1に示すとおりである。

そのなかで、中国産の鶏・砂ずり（平成2年10月16日・行政収去）からクロピドールが0.97 ppm、台湾産の豚肉（平成2年11月7日・行政収去）からスルファジミジンが0.92 ppm検出されたのでその検査の概要について報告する。

1. 福岡市衛生試験所 理化学課

II 鶏・砂ずりからのクロピドールの検出について

1. クロピドールの検査方法

1) クロピドールの高速液体クロマトグラフィー (HPLC) 法³⁾

試料 10 g をアセトニトリルで抽出し、n-ヘキサンによる脱脂を行いアルミナカラムによる精製、さらに陰イオン交換樹脂カラムによる精製を行った後、HPLCにより測定した。

2) クロピドールのガスクロマトグラフィー (GC) 法
「畜水産食品中の残留物質検査法」(公定法)⁴⁾に

Table 1. Inspection List of Residual Synthetic Antibacterials in imported Animal Tissues
(from April, 1990 to March, 1991)

	No. of Samples	No. of Items	Sulfamono methoxine	Sulfadi- methoxine	Sulfa- diazine	Sulfa- dimidine	Sulfa- merazine	Nicar- bazin	Clopidol
Beef	13	41	11	3	3	13	11		
Pork	16	44	14	14		16			
Chicken	2	4						2	2
Chicken Gizzard	1	2						1	1
Wild Duck	4	8						4	4
Total	36	99	25	17	3	29	11	7	7

Table 2. GLC Conditions for Clopidol and Sulfadimidine

		Clopidol	Sulfadimidine
HPLC	Instrument	Shimadzu LC-3 A	Shimadzu LC-3 A
	Column	Unisil Q 5 C18 4.6×250mm	Unisil Q 5 C18 4.6×250mm
	Mobile phase	CH ₃ CN : H ₂ O : 5% Citric Acid : C ₂ H ₅ OH (75 : 25 : 3 : 1 V/V%)	CH ₃ CN : H ₂ O : 5% Citric Acid : C ₂ H ₅ OH (75 : 25 : 3 : 1 V/V%)
	Flow rate	0.5ml/min	0.7ml/min
	Column temp.	Ambient	Ambient
	Detector	Shimadzu SPD-6 A UV-275nm (0.02)	Shimadzu SPD-6 A UV-265nm (0.04)
	Saple size	20 μ l	10 μ l
ECD-GC	Instrument	Yanaco G-2800 ⁶³ Ni	Yanaco G-2800 ⁶³ Ni
	Column	10% DC-200/Uniport B 60/80 mesh φ 3 mm × 2 m	2% OV-17/Uniport HP 8/100 mesh φ 2.5mm × 3 m
	Injection temp.	220°C	280°C
	Column temp.	170°C	260°C
	Detector temp.	250°C	280°C
	Carrier gas.	N ₂ 1.4kg/cm ²	N ₂ 1.8kg/cm ²
	Injection volume	4 μ l	2 μ l
GC-MC	Instrument	Shimadzu QP-1000	Shimadzu QP-1000
	Column	Quadrex Fused Silica Capillary MP50HT φ 0.25mm × 25m df=0.1 μ m	Quadrex Fused Silica Capillary MP50HT φ 0.25mm × 25m df=0.1 μ m
	Ionisation mode	EI 70eV	EI 70eV
	Ion source temp.	250°C	250°C
	Column temp.	80°C (3 min) → 10°C/min → 200°C	150°C (3 min) → 10°C/min → 290°C (10min)
	Carrier gas	He 0.4kg/cm ²	He 0.4kg/cm ²

準じ、試料 10 g をメタノールにより抽出し、陰イオン交換樹脂カラムによる精製を行い、ジアゾメタンによるメチル化後、ECD-GCにより測定した。

3) クロピドールのガスクロマトグラフ質量分析 (GC-MS)⁵⁾

上記GC法で調整したクロピドールのメチル化体であるメチルクロピドールをGC-MSにより分析した。

各検査法の測定条件をTable-2に示した。

2. クロピドールの結果

クロピドールの公定検査法は、GCによる方法であるが、当試験所においては通常HPLCによるスクリーニング検査を行っている。

Fig. -1に示したようにHPLCのクロマトグラム上、クロピドールの保持時間にピークがみとめられたため、公定法であるGCによる測定を行った。(Fig. -2)

GCのクロマトグラム上、メチルクロピドールのピークがみとめられたためGC-MSによる確認を行った。はじめに標準品より調整したメチルクロピドールのマススペクトルを測定 (Fig. -3) し、次に親イオンによるSIMクロマトグラムを測定した。(Fig. -4)

これによりクロピドールであることを確認した。

鶏・砂ずりからのクロピドールの定量値はHPLC法、GC法とも特に差はなかった。値は、公定法であるGC法の0.97 ppmとした。なお、この結果は、輸入元の東京都へ通知した。

III 豚肉からのスルファジミジンの検出について

1. スルファジミジンの検査法

1) スルファジミジンのHPLC法

「畜水産食品中の残留物質検査法」(公定法)⁶⁾に準じ、n-ヘキサンによる脱脂、アルミナカラムによる精製を行った後、HPLCで測定した。なお、再検においては、試料からの抽出をアセトンで行った。

2) スルファジミジンのGC法

スルファジミジンのHPLC法と同様にアルミナカラムによる精製を行い、ジアゾメタンによるメチル化⁷⁾後、ECD-GCにより測定した。

3) スルファジミジンのGC-MS分析⁸⁾

上記GC法で調整したスルファジミジンのメチル化体であるメチルスルファジミジンをGC-MSにより分析した。

各検査法の測定条件をTable-2に示した。

2. スルファジミジンの結果

スルファジミジンの公定検査法は、HPLCによる方法であるが、クロピドールの場合と同様にHPLCによる測定の後、GCによる測定、さらにGC-MSによる確認を行った。各検査法におけるクロマトグラムをFig. -5~8に示した。GC-MS分析において質量数(m/e) 228、227、107、92による検体のSIMクロマトグラムを測定し、スルファジミジンであることを確認した。

豚肉からのスルファジミジンの定量値は、HPLC法、GC法とも差はなく、また、HPLC法におけるアセトニトリル抽出とアセトン抽出において、差はなかった。

値は、公定法であるHPLC法の0.92法ppmとした。

なお、この結果は、輸入元の東京都へ通知した。

IV ま と め

国民の生活水準の向上に伴う食生活の洋風化などにより畜産食品の消費量が増加している。一方これらの過程で畜産経営は多頭化、集団化、大規模化など飼育形態の変化が進み、これと同時に疾病の予防や治療、飼料成分の有効利用促進などの目的で動物用医薬品や飼料添加物が投与されるケースが多くなっている。また、輸入食肉においては、輸出国における合成抗菌剤の使用規制や使用の実態に関する情報の把握が難しく、残留薬剤の衛生対策を複雑にしている。さらに薬剤が検出した場合には、国際間の問題を引き起こしかねないので、これらの検査にあたっては迅速かつ慎重に取り扱う必要があると考える。

当試験所における合成抗菌剤の検査項目は、薬剤の使用対象動物、厚生省通知の国内統一モニタリング検査や輸入畜水産食品のモニタリング検査における検査項目、他機関での検出例等を参考に設定している。これら多項目の合成抗菌剤の検査にあたっては各機関とも一斉分析法などを開発し、能率化をはかっている現状である。

しかしながら一斉分析法による分析が困難な項目も多く、操作が煩雑となり迅速な検査結果を得るに至っていない。

また、確認法等においても同時に時間と労力を要することから、今回検出されたクロピドールやスルファジミジンなど検出事例の多い合成抗菌剤を中心としたスクリーニング法や確認法のマニュアルを作成し、検査体制の強化をはかることにより畜産食品の安全確保に努めたい。

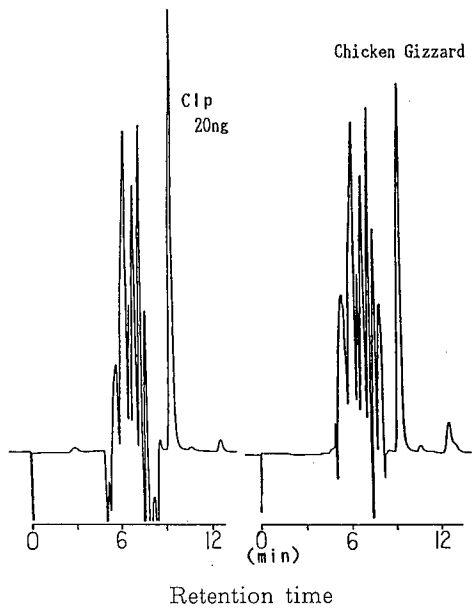


Fig. 1. HPLC chromatogram of Clopidol in Chicken Gizzard.

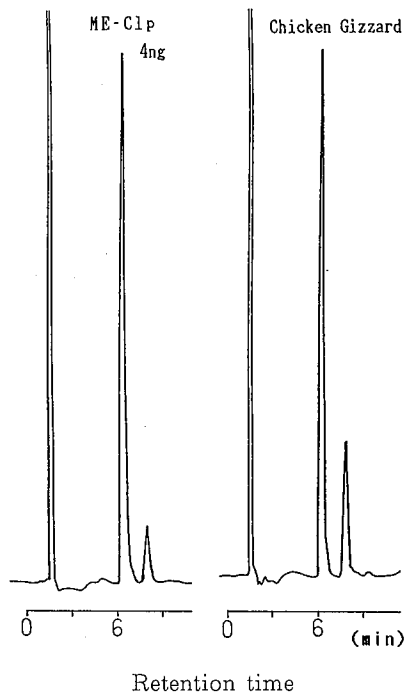
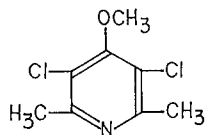


Fig. 2. ECD-GC chromatogram of methylated Clopidol in Chicken Gizzard.



M⁺m/e:205

M+2 m/e:207

M⁺-COCH₃:162

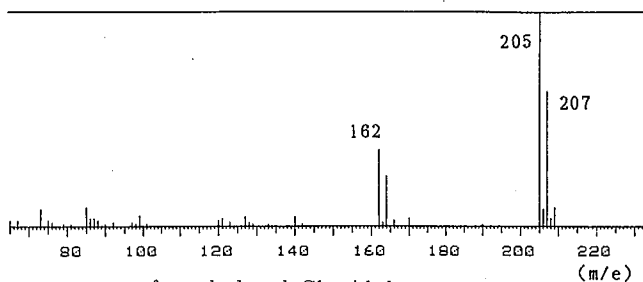


Fig. 3. Mass chromatogram of methylated Clopidol

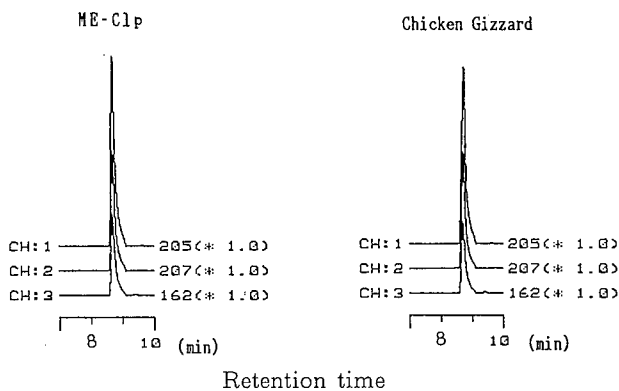
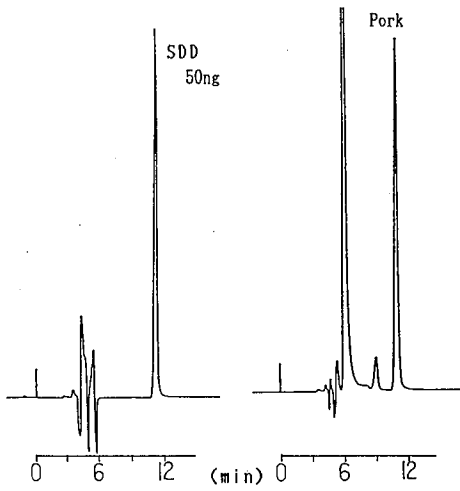
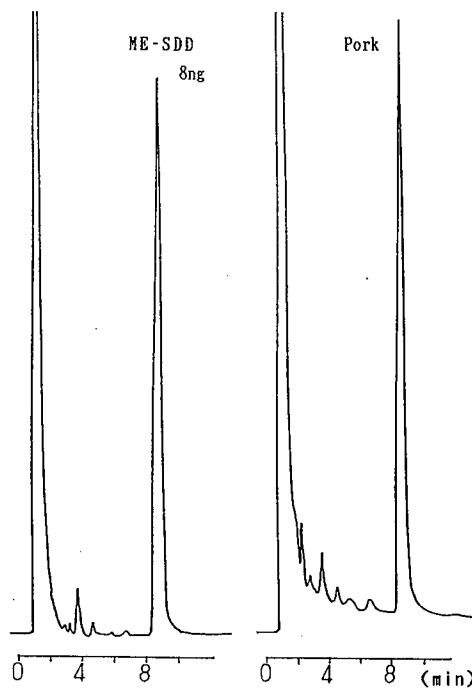


Fig. 4. GC/MS/SIM chromatogram of methylated Clopidol in Chicken Gizzard



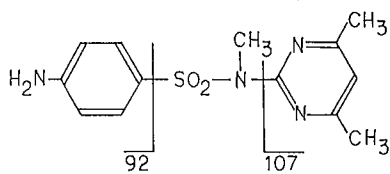
Retention time

Fig. 5. HPLC chromatogram of Sulfadimidine in Pork



Retention time

Fig. 6. ECD-GC chromatogram of methylated Sulfadimidine in Pork.



$M^+-SO_2: 227$

$(M+H)^+-SO_2: 228$

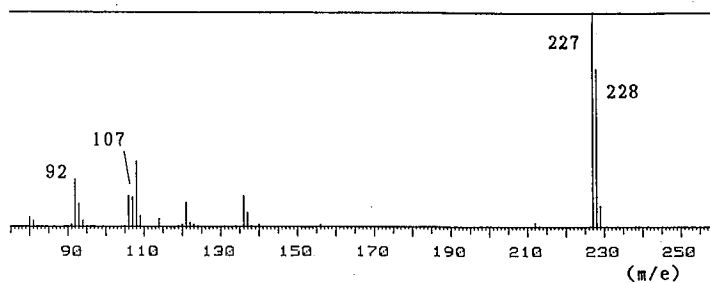
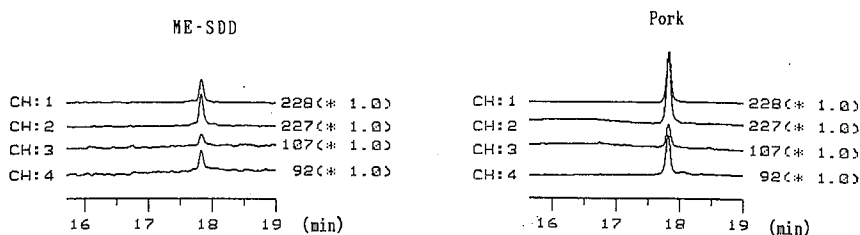


Fig. 7. Mass chromatogram of methylated Sulfadimidine



Retention time

Fig. 8. GC/MS/SIM chromatogram of methylated Sulfadimidine in Pork.

文 献

- 1) 難波 江：食肉中の動物用医薬品および農薬の残留と防止対策、食品衛生研究、40 (11)、64～72、1990
- 2) 福岡市衛試報、16, 20、1991
- 3) 大石義也：クロピドール含有飼料投与における鶏卵中への残留と消失及びナイカルバジン、食衛誌、32 (1)、8～12、1991
- 4) 厚生省生活衛生局乳肉衛生課編：畜水産食品中の残留物質検査法、140～144、中央法規出版、1990
- 5) 大森 茂、他：合成抗菌剤クロピドールの市販鶏肉中での残留と同定、食衛誌、21 (2)、113～117、1980
- 6) 厚生省生活衛生局乳肉衛生課編：畜水産食品中の残留物質検査法、103～107、中央法規出版、1990
- 7) 厚生省生活衛生局乳肉衛生課編：畜水産食品中の残留物質検査法、85～89、中央法規出版、1990
- 8) GAYLORD D. PAULSON, et al: Identification and Quantitation of Sulfamethazin Metabolites by Liquid Chromatography and Gas Chromatography Mass Spectrometry, J. Assoc. Off. Anal. Chem., 68 (5), 1000～1006, 1985