

# 鰻及び鰻加工品中の抗菌性物質の残留実態

畑野和広・久保記久子・赤木浩一

福岡市保健環境研究所保健科学部門

## Residual Antibiotic Agents in Eel and Broiled Eel

Kazuhiro HATANO, Kikuko KUBO and Kouichi AKAKI

Health Science Division, Fukuoka City Institute for Hygiene and the Environment

### 要約

活鰻及び鰻加工品（素焼き，蒲焼き）計75検体について，40種類の抗菌性物質（キノロン剤11薬剤，サルファ剤11薬剤，ペニシリン系抗生物質6薬剤，その他12薬剤）の残留実態を調査した．薬剤の測定は残留実態を詳細に把握するため，LC/MS/MSを用いて公定法に比べて高感度に行った．その結果，エンロフロキサシンが14検体（痕跡～0.14ppm）から検出され，エンロフロキサシンが検出されたすべての検体からその代謝物であるシプロフロキサシン（痕跡～0.011ppm）も検出された．このほか，オキシリン酸が2検体（0.011ppm～0.094ppm），オキシテトラサイクリンが5検体（0.017ppm～0.038ppm）から検出された．今回検出された4薬剤について加熱加工における消長をみるため，沸騰水浴中での分解性を調べた結果，オキシテトラサイクリンは30分で完全に分解したが，その他の薬剤は1時間でもほとんど分解しなかった．

**Key Words** : エンロフロキサシン enrofloxacin , オキシリン酸 oxolinic acid , シプロフロキサシン ciprofloxacin , オキシテトラサイクリン oxytetracycline , 抗菌性物質 antibiotic agent , 残留 residue , 鰻 eel

## はじめに

平成15年，我が国では鰻の養殖に使用が認められていない合成抗菌剤のエンロフロキサシンが中国産表示の鰻蒲焼きから全国で相次いで検出された．これまでも鰻からはオキシリン酸<sup>1)</sup>やオキシテトラサイクリン<sup>2)</sup>などの薬剤が検出された事例が報告されており，鰻は他の畜水産品に比べて抗菌性物質の検出頻度が高い食品といえる．

畜水産品中における抗菌性物質の残留実態調査についてはほかにも数多く報告されているが<sup>3)～5)</sup>，鰻を対象にして蒲焼きなどの加工品も含めて調査した報告は少ない．また，多くの薬剤を同時にかつ低濃度まで調査した報告も少ない．

今回，LC/MS/MSを用いた高感度一斉分析法<sup>6),7)</sup>を用いて，鰻及び鰻加工品中の抗菌性物質40薬剤について残留実態を調査したので報告する．

## 実験方法

### 1. 試料

平成15年7月～平成17年7月に福岡市内を流通した活鰻（原産国が特定されたもの）及び鰻加工品（素焼き，蒲焼き）計75検体

<内訳>

活鰻

国産18検体，台湾産2検体

鰻加工品

国産表示17検体，中国産表示35検体，

台湾産表示3検体

### 2. 調査対象薬剤

(1)キノロン剤（11薬剤）

エノキサシン，エンロフロキサシン，オキシリン酸，  
 オフロキサシン，サラフロキサシン，シプロフロキサシン，  
 ダノフロキサシン，ナリジクス酸，ノルフロキサシン，ピロ  
 ミド酸，ロメフロキサシン

(2)サルファ剤（11薬剤）

スルファキノキサリン，スルファクロルピリダジン，  
 スルファジアジン，スルファジミジン，スルファジメト  
 キシン，スルファチアゾール，スルファメトキサゾール，  
 スルファメトキシピリダジン，スルファメラジン，スル  
 ファモノメトキシ，スルフィソミジン

(3)ペニシリン系抗生物質（6薬剤）

アンピシリン，ベンジルペニシリン，フェノキシメル  
 ルペニシリン，オキサシリン，クロキサシリン，ナフシリ  
 ン

(4)その他（12薬剤）

オキシテトラサイクリン，オラキンドックス，オルメ  
 トプリム，クロラムフェニコール，スピラマイシン，チ  
 アンフェニコール，トリメトプリム，ニトロフラゾン，  
 ピリメタミン，フラゾリドン，5-プロピルスルホニル-1  
 H-ベンズイミダゾール-2-アミン，フロルフェニコール

3. 装置及び測定条件

既報<sup>6),7)</sup>により次のとおり行った。

(1)LC

装置：Agilent社製 Agilent1100シリーズ  
 分析カラム：YMC社製YMC-Pack Pro C18，2mm×50mm  
 移動相：A液；0.02%ギ酸，B液；アセトニトリル  
 グラジエント条件：B液5%(3min) - 12min - 95%(5min)  
 - 5%(10min)  
 流速：0.2mL/min  
 注入量：5μL

(2)MS/MS

装置：Applied Biosystems社製 API4000  
 イオン化：ESI，(+)及び(-)

測定モード：SRM

モニターイオン：定量用及び確認用各1イオン

4. 試験溶液の調製

既報<sup>6),7)</sup>により次のとおり行った。

粉碎試料5g（肝臓及び腎臓については全量）にアセト  
 ニトリル30mLを加えホモジナイズ後ろ紙でろ過した。ろ  
 液にアセトニトリル飽和n-ヘキサン15mLを加え振とう  
 後，アセトニトリル層を50mLに定容した。うち10mLを濃  
 縮乾固後，アセトニトリル0.5mLを加え超音波装置にか  
 け，蒸留水4.5mLを加えフィルター(0.2μm)でろ過し試  
 験溶液とした。

5. 定性及び定量

定量用イオンにおいて標準品と保持時間が近似した場  
 合，確認用イオンとの強度比を算出し標準品と一致した  
 場合のみ当該薬剤とした。また，検出された薬剤につい  
 ては標準添加法を用いて定量した。なお，測定結果が食  
 品衛生法違反（合成抗菌剤の検査結果が国の示す定量下  
 限以上）にあたる場合は，通知<sup>8),9)</sup>に基づき試験溶液  
 の調製及び測定を行い，その結果を測定値とした。

結果及び考察

1. 抗菌性物質の残留実態

活鰻及び鰻加工品（素焼き，蒲焼き）計 75 検体につ  
 いて抗菌性物質40薬剤を検査した結果，表1に示したと  
 おり4種類の薬剤が検出された。キノロン剤であるエン  
 ロフロキサシンが国産表示の加工品 2 検体(0.043～  
 0.074ppm，うち1検体が食品衛生法違反)，中国産表示の  
 加工品 11 検体(痕跡～0.056ppm，うち1検体が食品衛生  
 法違反)，台湾産表示の加工品 1 検体(0.14ppm，食品衛  
 生法違反)から検出され，エンロフロキサシンが検出さ

表1 鰻及び鰻加工品中の抗菌性物質の検出

	エンロフロキサシン	オキシリン酸	シプロフロキサシン	オキシテトラサイクリン
活鰻				
国産	0/18	1/18( <b>0.094</b> )	0/18	5/18(0.017 - 0.038)
台湾産	0/2	0/2	0/2	0/1
鰻加工品				
国産表示	2/17(0.043 - <b>0.074</b> )	1/14(0.011)	2/17(tr.)	0/8
中国産表示	11/35(tr. - <b>0.056</b> )	0/19	12/35(tr. - 0.011)	0/8
台湾産表示	1/3( <b>0.14</b> )	0/2	1/3(tr.)	0/1
計	14/75(tr. - 0.14)	2/55(0.011 - 0.09)	15/75(tr. - 0.011)	5/36(0.017 - 0.038)

数値：検出検体数 / 検査検体数(最低検出値 - 最高検出値)

検出値の単位：ppm，tr.：痕跡(0.01ppm未満で検出)，太字：通知に基づく測定結果(食品衛生法違反)

れたすべての検体からその代謝物であるシプロフロキサシン（痕跡～0.011ppm）も検出された。我が国において鰻の養殖に使用が禁止されているエンロフロキサシンが中国産表示の加工品から高頻度に検出されたことについては、鰻の養殖における我が国と中国との法規制の違いが要因として考えられる。国産表示の加工品2検体からエンロフロキサシンが検出されたことについては、トレーサビリティが不十分であったことが判明しており、当該品が輸入品であった可能性も考えられる。オキシソリン酸が国産の活鰻1検体から検出され食品衛生法違反となったが、鰻の養殖以外の用途の製剤を使用したことが要因として判明した。また、鰻を養殖する際の薬剤の休薬期間は、飼育水の交換率が一日平均50%程度を条件とされているが、実際の養殖においてこの条件を満足することはきわめて困難であるため、飼育水の交換率が指定の割合未満であったことも要因として考えられる。このほかオキシテトラサイクリンが国産の活鰻5検体（0.017～0.038ppm）から検出された。

## 2. オキシソリン酸の部位別残留

畜水産品中の抗菌性物質の残留事例は今までも数多く報告されているが、実際に検出された薬剤について部位ごとに分布を調べた報告は少ない。そこで、人への危害の違いを把握するとともに、特定の部位の測定が薬剤の不正使用の確認手法として有効であるかを確認するために、上述のオキシソリン酸が検出された活鰻（2個体）について、それぞれ筋肉、肝臓及び腎臓の残留量を調べた。表2に示したとおりオキシソリン酸の濃度は個体1及び個体2とも筋肉(0.086, 0.088ppm)に比べて肝臓(0.14ppm)で若干高い値となったが、腎臓(0.082ppm)では筋肉とほとんど違いは見られなかった。

表2 鰻中のオキシソリン酸の部位ごとの分布

	筋肉	肝臓	腎臓
個体1	0.086	0.14	0.082
個体2	0.088	0.14	0.082

単位；ppm

## 3. 抗菌性物質の加熱による濃度変化

今回の残留実態調査で検出されたエンロフロキサシン、オキシソリン酸、シプロフロキサシン及びオキシテトラサイクリンの4種類の抗菌性物質について加熱加工における消長を調べるため、各薬剤を0.1mg/L含む水溶液を調製し、沸騰水浴中で5分、30分及び60分加熱後の濃度を測定した。図1に示したとおり、オキシテトラサイクリンは5分後には約20%に、30分後には完全に分解した

が、その他の薬剤については60分後でもほとんど分解しなかった。よって、オキシテトラサイクリンは原材料の活鰻に残留した場合、素焼きや蒲焼きに加工する過程でかなり分解するが、その他の薬剤は原材料に残留していれば加工過程でほとんど分解することなく加工品中にも残留するものと考えられる。このことは、今回の残留実態調査の検出状況でオキシテトラサイクリンは活鰻のみから検出され加工品からは検出されなかったこと、また、その他の薬剤は活鰻のみでなく加工品からも検出されたことと一致する結果となった。

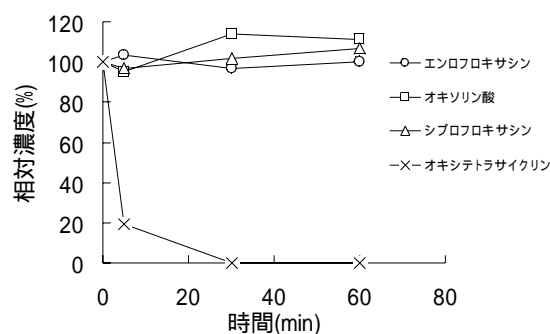


図1 抗菌性物質の加熱による分解

## まとめ

活鰻及び鰻加工品中の抗菌性物質の残留実態を調査した結果、中国産表示の鰻加工品からエンロフロキサシンとその代謝物であるシプロフロキサシンが高頻度で検出された。また、国産の活鰻からもオキシソリン酸やオキシテトラサイクリンが検出されており、今後も監視を継続していく必要があるといえる。特に、輸入品については原産国における法規制や使用実態等を十分把握したうえで効率的に行っていく必要があると考える。

なお、本研究の内容の一部についてはすでに日本食品衛生学雑誌<sup>10)</sup>で発表している。

## 文献

- 1) Horie, M., Saito, K., Nose, N. and Nakazawa, H.: Simultaneous determination of quinolone antibacterials in fish and meat by high performance liquid chromatography, *Shokuhin Eiseigaku Zasshi (J. Food Hyg. Soc. Japan)*, 33, 442 ~ 448, 1992
- 2) Jinbo, K., Kataoka, J., Monma, C., Itoh, T., Maruyama, T. and Matsumoto, M.: Survey of residual antibiotic agents in

- livestock and fishery products in Tokyo, Shokuhin Eisei-gaku Zasshi (J. Food Hyg. Soc. Japan), 35, 211 ~ 214, 1994
- 3)Horie, M., Saito, K., Hoshino, Y., Nose, N., Hamada, N. and Nakazawa, H.: Identification and quantitation of residual sulfa drugs in meat by high performance liquid chromatography with photodiode array detection, Shokuhin Eiseigaku Zasshi (J. Food Hyg. Soc. Japan), 31, 171 ~ 176, 1990
- 4)Nakaya, K., Kobayashi, Y. and Tanahashi, N.: Fluorometric determination of tetracyclines in honey by high performance liquid chromatography, Shokuhin Eiseigaku Zasshi (J. Food Hyg. Soc. Japan), 32, 43 ~ 47, 1991
- 5)Abe, N. and Fuchino, K.: Survey of residual antibiotic agents in cultured fish and shellfish, Shokuhin Eiseigaku Zasshi (J. Food Hyg. Soc. Japan), 42, 335 ~ 338, 2001
- 6)中尾朱美:LC/MS/MSによる畜水産食品の残留動物用医薬品及び合成抗菌剤の迅速一斉分析,福岡市保健環境研究所報, 29, 80 ~ 85, 2004
- 7)中尾朱美, 他: LC/MS/MSによる畜水産食品の残留動物用医薬品及び合成抗菌剤の迅速一斉分析( ), 福岡市保健環境研究所報, 30, 167 ~ 169, 2005
- 8)厚生省通知衛乳第79号, 平成5年4月1日
- 9)厚生労働省通知食環発第0605002号, 平成15年6月5日
- 10)Hatano, K.: Simultaneous determination of quinolones in foods by LC/MS/MS, Shokuhin Eiseigaku Zasshi (J. Food Hyg. Soc. Japan), 45, 239-244, 2004