調査・資料

養殖魚介類の抗菌性物質に関する残留実態調査

(平成 13 年 1 月 29 日受理)

阿部 則雄^{*1,†} 瀧野 清彦^{*2}

Survey of Residual Antibiotic Agents in Cultured Fish and Shellfish

Norio ABE^{*1,†} and Kiyohiko FUCHINO^{*2}

(^{*1}Sanitation Inspection Station of Central Wholesale Market: 5-2-1, Tsukiji, Chuo-ku, Tokyo 104-0045, Japan; ^{*2}Tokyo Metropolitan Food and Environment Guidance Center: 2-8-1, Nishishinjuku, Shinjuku-ku, Tokyo 163-8001, Japan; [†]Corresponding author)

A survey of residual antibiotic agents in cultured fish and shellfish purchased from the Tokyo Central Market was carried out. Out of 240 samples tested, OTC was detected in 14 samples which consisted of flatfish, yellowtail, seriola and eel. Synthetic antibiotic agents were not detected. The highest level of OTC was 0.36 $\mu\text{g/g}$ in skin of flatfish. In the case of flatfish, the concentration of OTC was highest in skin, followed by liver, then muscle. OTC was detected in livers of all yellowtail, seriola and eel, and the concentration was higher than that in muscle or skin.

(Received January 29, 2001)

Key words: オキシテトラサイクリン oxytetracycline; 残留 residue; ヒラメ flatfish; ハマチ yellow-tail; カンパチ seriola; ウナギ eel

緒 言

食品衛生法では、魚介類の魚肉中に抗菌性物質を含有してはならない旨の規定がある。しかしながら、オキシテトラサイクリン (OTC) については、平成 7 年 12 月及び平成 12 年 6 月に、またスピラマイシンについては、平成 11 年 11 月の食品衛生法改正により残留基準値が定められた。これは、魚肉中であっても魚介類の成分規格の中の残留基準値以下であればその含有が認められたものである。しかし、一方ではこれらの残留が食品衛生上問題となっているため、使用方法などに関して、さまざまな監視や指導がなされている。

これまで養殖魚介類を対象とした抗菌性物質の残留実態調査は、数多く報告^{1)~4)}されている。しかし、その調査対象は小売り店が中心で、流通の基幹である市場における調査の報告例は少ない。そこで今回、築地市場に流通している養殖魚介類を対象に抗菌性物質、特に OTC を中心に残留調査をしたので報告する。

調査方法

1. 供試魚介類

平成 9 年 4 月から平成 11 年 5 月までに築地市場に入荷した養殖魚介類 23 魚種 240 検体を用いた。

2. 調査項目

調査項目は、水産用の医薬品として使用されている OTC 及び合成抗菌剤 8 項目 (チアンフェニコール、オリメトブリム、オキシリン酸、スルファメラジン、スルファジミジン、スルファモノメトキシシ、スルファジメトキシシ、スルファキノキサリン) の 9 項目とした。

3. 試 薬

OTC 標準溶液: OTC 塩酸塩 (和光純薬工業(株)製) をメタノールを用いて溶解し、OTC として 1,000 $\mu\text{g/mL}$ の溶液を調製した。この溶液を標準原液とし、アセトニトリル-水=(1:1)で希釈し、10 $\mu\text{g/mL}$ としたものを OTC 標準溶液とした。

合成抗菌剤標準溶液: チアンフェニコール、オリメトブリム、オキシリン酸、スルファメラジン、スルファジミジン、スルファジメトキシシ、スルファキノキサリン (以上シグマ社製)、スルファモノメトキシシ (和光純薬工業(株)) をそれぞれアセトニトリル-水=(1:1)に溶解し、100 $\mu\text{g/mL}$ の溶液となるよう調製した溶液を標準原液とした。この 1 mL にアセトニトリルを加えて 100 mL とした溶液 (本液には各合成抗菌剤を 1 $\mu\text{g/mL}$ 含む) を各合成抗菌剤の標準溶液とした。

[†] 連絡先^{*1} 東京都市場衛生検査所: 〒104-0045 東京都中央区築地 5-2-1^{*2} 東京都食品環境指導センター: 〒163-8001 東京都新宿区西新宿 2-8-1

Table 1. Detection of Antibiotic Agents in Cultured Fish and Shellfish (1998. 4~1999. 5)

Samples	OTC*1	TPC	SMR	SDD	SMM	SDM	SQX	OXA	OMP*1
	% of positive samples (positive/tested)	% of positive samples (positive/tested)							
Yellowtail (Hamachi)	17.6 (3/ 17)	0 (0/17)	0 (0/17)	0 (0/17)	0 (0/17)	0 (0/17)	0 (0/17)	0 (0/17)	0 (0/17)
Flatfish (Hirame)	27.3 (9/ 33)	0 (0/33)	0 (0/33)	0 (0/33)	0 (0/33)	0 (0/33)	0 (0/33)	0 (0/33)	0 (0/33)
Striped jack (Shimaaji)	0 (0/ 18)	0 (0/18)	0 (0/18)	0 (0/18)	0 (0/18)	0 (0/18)	0 (0/18)	0 (0/18)	0 (0/18)
Snapper (Madaï)	0 (0/ 19)	0 (0/19)	0 (0/19)	0 (0/19)	0 (0/19)	0 (0/19)	0 (0/19)	0 (0/19)	0 (0/19)
Seriola (Kanpachi)	28.6 (2/ 7)	0 (0/ 7)	0 (0/ 7)	0 (0/ 7)	0 (0/ 7)	0 (0/ 7)	0 (0/ 7)	0 (0/ 7)	0 (0/ 7)
Silver salmon (Ginzake)	0 (0/ 7)	0 (0/ 7)	0 (0/ 7)	0 (0/ 7)	0 (0/ 7)	0 (0/ 7)	0 (0/ 7)	0 (0/ 7)	0 (0/ 7)
Sea bass (Suzuki)	0 (0/ 14)	0 (0/14)	0 (0/14)	0 (0/14)	0 (0/14)	0 (0/14)	0 (0/14)	0 (0/14)	0 (0/14)
Ocellate puffer (Torafugu)	0 (0/ 2)	0 (0/ 2)	0 (0/ 2)	0 (0/ 2)	0 (0/ 2)	0 (0/ 2)	0 (0/ 2)	0 (0/ 2)	0 (0/ 2)
Freshwater fishes (Tansuigyo)*2	0 (0/ 23)	0 (0/23)	0 (0/23)	0 (0/23)	0 (0/23)	0 (0/23)	0 (0/23)	0 (0/23)	0 (0/23)
Oreochromis (Izumidai)	0 (0/ 1)	0 (0/ 1)	0 (0/ 1)	0 (0/ 1)	0 (0/ 1)	0 (0/ 1)	0 (0/ 1)	0 (0/ 1)	0 (0/ 1)
Misgurnus (Dojo)	0 (0/ 1)	0 (0/ 1)	0 (0/ 1)	0 (0/ 1)	0 (0/ 1)	0 (0/ 1)	0 (0/ 1)	0 (0/ 1)	0 (0/ 1)
Eel (Unagi)	0 (0/ 16)	0 (0/16)	0 (0/16)	0 (0/16)	0 (0/16)	0 (0/16)	0 (0/16)	0 (0/16)	0 (0/16)
Scallop (Hotate gai)	0 (0/ 10)	0 (0/10)	0 (0/10)	0 (0/10)	0 (0/10)	0 (0/10)	0 (0/10)	0 (0/10)	0 (0/10)
Oyster (Kaki)	0 (0/ 30)	0 (0/30)	0 (0/30)	0 (0/30)	0 (0/30)	0 (0/30)	0 (0/30)	0 (0/30)	0 (0/30)
Soft-shelled turtle (Suppon)	0 (0/ 1)	0 (0/ 1)	0 (0/ 1)	0 (0/ 1)	0 (0/ 1)	0 (0/ 1)	0 (0/ 1)	0 (0/ 1)	0 (0/ 1)
Prawn (Kuruma ebi)	0 (0/ 2)	0 (0/ 2)	0 (0/ 2)	0 (0/ 2)	0 (0/ 2)	0 (0/ 2)	0 (0/ 2)	0 (0/ 2)	0 (0/ 2)
Shrimp (Black tiger)*3	0 (0/ 39)	0 (0/39)	0 (0/39)	0 (0/39)	0 (0/39)	0 (0/39)	0 (0/39)	0 (0/39)	0 (0/39)
Total	5.8 (14/240)	0	0	0	0	0	0	0	0

nd: <0.02 µg/g

*1: OTC: Oxytetracycline, TPC: Thiamphenicol, SMR: Sulfamerazine, SDD: Sulfadimidine, SMM: Sulfamonomethoxine, SDM: Sulfadimidine, SQX: Sulfaquinolaxaline, OXA: Oxolinic acid, OMP: Ormethoprim

*2: *Plecoglossus altivelis* (Ayu), *Salmo gairdneri* (Nijimasu), *Salvelinus* (Iwana)

*3: Imported

精製用カラム: OTCでは Sep-Pak Plus PS-2 カートリッジ (日本ウォーターズ(株)製) を, また合成抗菌剤で Sep-Pak C18 カートリッジ (日本ウォーターズ(株)製) を用いた. その他の試薬は高速液体クロマトグラフ用又は特級品を用いた.

4. 装 置

高速液体クロマトグラフ: 日本分光工業(株)製, 802-SC 型

検出器: (株)島津製作所製, SPD-M10A 型可変可視紫外分光光度計. 日本分光工業(株)製, 821-FP 型蛍光検出器

5. HPLC の測定条件

(1) OTC: カラム; YMC-Pack ODS-AM AM-312 (6.0 mm i.d.×150 mm) (YMC 社製), カラム温度; 40℃, 移動相; イミダゾール緩衝液-メタノール=(4:1), 流速; 1.0 mL/min, 検出; 蛍光検出器 (励起波長 380 nm, 蛍光波長 520 nm), 注入量; 10 µL

(2) 合成抗菌剤: カラム; Nucleosil 100-7C8 (4.6 mm i.d.×250 mm) (GL Sciences 社製), カラム温度; 40℃, 移動相; 0.05 mol/L リン酸二水素ナトリウム-アセトニトリル=(2:1), 流速; 1.0 mL/min, 検出; 紫外可視分光検出器 (測定波長: 225 nm 及び 270 nm), 注入量: 10 µL

6. 試験方法

OTC は厚生省告示⁵⁾ の高速液体クロマトグラフによる方法, 合成抗菌剤は「畜水産食品中の残留合成抗菌剤の一

Table 2. Levels of OTC in Tissues of Cultured Fish and Shellfish

Samples	n*1	Tissues	No. of positive (%)	Range (µg/g)
Flatfish (Hirame)	16	Muscle	4 (25.0)	nd~0.25
		Liver	5 (31.3)	nd~0.28
		Skin	8 (50.0)	nd~0.36
Other fishes*2	23	Muscle*3	2 (8.7)	nd~0.03
		Liver*4	5 (21.7)	nd~0.10
		Skin*5	2 (8.7)	nd~0.03
Scallop	10	Whole	0 (—)	—
Oyster	30	Whole	0 (—)	—

nd: <0.02 µg/g

*1 Number of samples

*2 Other fishes: Striped jack (Shimaaji) (6), Sea bass (Suzuki) (2), Seriola (Kanpachi) (4), Ocellate puffer (Torafugu) (1), Snapper (Madaï) (3), Yellowtail (Hamachi) (3), Eel (Unagi) (3), Silver salmon (Ginzake) (1)

*3 Seriola (Kanpachi) (1), Yellowtail (Hamachi) (1)

*4 Eel (Unagi) (1), Seriola (Kanpachi) (2), Yellowtail (Hamachi) (2)

*5 Eel (Unagi) (1), Seriola (Kanpachi) (1)

斉分析法 (改定法) (H5. 4. 1)⁶⁾ に基づき実施した.

調査結果

1. 抗菌性物質の検査結果

抗菌性物質の検出状況は Table 1 のとおりである. 供試した 240 検体のうち, 14 検体 (検出率 5.8%) から

Table 3. Levels of OTC in Muscle, Liver and Skin of Cultured Fish and Shellfish

No.	Samples	Tissues ($\mu\text{g/g}$)			Place of production (Prefecture)
		Muscle	Liver	Skin	
①	Flatfish (Hirame)	0.06	0.28	0.22	A. Pref.
②	"	0.04	0.13	0.10	B. Pref.
③	"	nd	0.03	0.35	"
④	"	0.06	0.07	0.20	"
⑤	"	nd	nd	0.13	"
⑥	"	nd	nd	0.09	"
⑦	"	0.25	0.21	0.36	C. Pref.
⑧	"	nd	nd	0.26	D. Pref.
⑨	Seriola (Kanpachi)	nd	0.05	nd	B. Pref.
⑩	Eel (Unagi)	nd	0.02	0.03	A. Pref.
⑪	Yellowtail (Hamachi)	nd	0.04	nd	"
⑫	Seriola (Kanpachi)	0.03	0.10	0.03	E. Pref.
⑬	Yellowtail (Hamachi)	0.02	0.02	nd	A. Pref.

nd: $<0.02 \mu\text{g/g}$

OTCが検出された。合成抗菌剤についてはいずれも検出されなかった。OTCが検出された14検体のうち $0.10 \mu\text{g/g}$ (従来の残留基準値, 平成13年1月からは $0.2 \mu\text{g/g}$ に改正) を超えたものは, 2検体 (同 0.8%) でいずれもヒラメからであった。

2. OTCの部位別残留

次に, 240検体のうちOTCが検出されたヒラメ, ハマチなどを中心に11魚種79検体のOTCの部位別残留を調査した。結果はTable 2のとおりである。ヒラメ16検体では, 筋肉4検体(25.0%), 肝臓5検体(31.3%), 皮8検体(50.0%)からOTCが検出された。最大値は皮からの $0.36 \mu\text{g/g}$ であった。また, ヒラメを除いた「その他の魚類」23検体のうち筋肉2検体(8.7%), 皮2検体(8.7%), 肝臓5検体(21.7%)からOTCが検出され, 最大値はカンパチの肝臓で $0.10 \mu\text{g/g}$ であった。養殖カキやホタテなどの二枚貝からの検出はなかった。

そこで, 筋肉, 肝臓, 皮の部位のひとつからでもOTCが検出された4魚種13検体について, 組織内濃度の状況をTable 3にまとめた。

その結果, ①筋肉において検出値の高い検体は, (ヒラメの場合は, $0.04 \mu\text{g/g}$ 以上, またそれ以外の魚種では $0.02 \mu\text{g/g}$ 以上) 肝臓や皮からもOTCが検出された。②ヒラメでは, 筋肉や肝臓からOTCが未検出であっても皮からすべて検出された。③カンパチ, ウナギ, ハマチでは, 筋肉や皮からOTCが未検出であっても肝臓からすべて検出された。④出荷地別の検討も併せて行ったが, 特異的な傾向はなかった。

考 察

OTCは, 水産用医薬品の中でも, マダイ, ヒラメ, ウナギ, ギンザケ, ハマチ, マアジ, ニジマス, クルマエビなどに幅広く使用が認められており, これまでもヒラメ, ハマチ, ウナギなどから検出された報告例^{1), 3)}がある。今回の調査では, 残留基準値の $0.2 \mu\text{g/g}$ を超えたものはな

いが, 従来の残留基準値である $0.10 \mu\text{g/g}$ を超えたものは2/240検体(検出率 0.8%)あった。しかし, 検出された部位の如何を問わなければ, ヒラメ, カンパチ, ハマチ, ウナギの4魚種からOTCが検出されており, しかも, その出荷地は数県にわたるものであった。このことから判断して, 養殖現場ではOTCを使用している実態があること, そして, 出荷の際に使用方法や休薬期間などが適正に守られないと残留基準値を超える危険性が高い魚種があることなどが推察された。

部位別によるOTCの検出傾向では, ヒラメは, おおむね筋肉<肝臓<皮の順にOTC検出率が高くなる傾向を示し, カンパチ, ハマチ, ウナギのそれとは明らかな相違があった。一般に, テトラサイクリン系抗生物質は Ca^{2+} のような2価の金属イオンと安定なキレートを形成し^{7), 8)}, 魚類の骨, 皮, うろこなどの硬組織への蓄積が知られている^{4), 9)}ことから, ヒラメの皮に長時間OTCが残留していたものと推測される。また, ヒラメは他の魚種と違い養殖形態が閉鎖性の「イケス」で飼われていることも一つの要因であると考えられる。ヒラメの皮は可食部でないため食品衛生上の問題とはならないが, 今後は, 皮に残留するOTCが筋肉部などに移行するかなどの調査研究が必要であろうと思われる。

カンパチ, ハマチ, ウナギの肝臓へのOTCの残留は, 餌として経口投与されることにより魚体内に取り込まれ, 肝臓に残留したものと推測される。しかしその検出濃度については筋肉, 肝臓, 皮とも有意差はなかった。

以上から, 食の安全確保のためには, 今後とも実態調査などを継続的に実施するとともに, 産地における動物用医薬品の適正使用のための指導に向けて, 消費地から情報提供をしていくことが重要であると思われる。

養殖のカキやホタテなどの二枚貝からは, 抗菌性物質の検出はなかった。現在, 養殖のカキやホタテは水産用医薬品の中で対象魚種として取り扱われていない。このため今後は産地での使用実態調査などを情報収集し, 対応に努め

ることが重要であると思われた。

ま と め

築地市場に流通している養殖魚介類 23 魚種 240 検体を対象に抗菌性物質の残留実態調査を行ったところ、以下の結論を得た。

1. 築地市場に流通している養殖魚介類のヒラメ、カンパチ、ハマチの 3 魚種から OTC を検出した。魚種別に見ると、カンパチが 2/7 (28.6%)、ヒラメは 9/33 検体 (27.3%) と高い検出率であった。一方、合成抗菌剤 8 項目はいずれも検出されなかった。

2. ヒラメ、ハマチなどを中心に OTC の部位別残留について調査した。その結果、

(1) ヒラメでは、筋肉<肝臓<皮 (56.3%) の順に検出率が高くなっていた。検出量の最大値は皮からの 0.36 $\mu\text{g/g}$ であった。

(2) カンパチ、ハマチ、ウナギの部位別検出率は、肝臓が最も高かったが他の 2 部位に有意差はなかった。

(3) 個体別に検討したところ、①筋肉からの検出値が高い場合は (ヒラメの場合は 0.04 $\mu\text{g/g}$ 以上、またそれ以外の魚種では 0.02 $\mu\text{g/g}$ 以上)、すべての部位から OTC が検出された。②ヒラメでは、皮から OTC がすべて検出され、カンパチ、ウナギ、ハマチでは、肝臓から OTC がすべて検出された。③出荷地別に、特異的な傾向はなかった。

文 献

- 1) Funayama, Y., Sonoda, Y., Ohya, K., Nakao, A., Tsuchiya, H., Survey of residual antibiotics in cultured fishes. Shokuhin Eisei Kenkyu (Food Sanitation Research),

- 39(11), 35-40 (1989).
- 2) Horie, M., Saito, K., Nose, N., 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).
- 3) Jinbo, K., Kataoka, J., Monma, T., Ito, T., Maruyama, T., Matsumoto, M., Survey of antibiotic agents in live-stock and fishery products in Tokyo. Shokuhin Eiseigaku Zasshi (J. Food Hyg. Soc. Japan), **35**, 210-221 (1994).
- 4) Maruyama, R., Uno, K., Oxytetracycline residues in tissues of cultured eel and ayu and the effect of cooking procedures on the residues. Shokuhin Eiseigaku Zasshi (J. Food Hyg. Soc. Japan), **38**, 425-429 (1997).
- 5) 厚生省告示第 218 号 (1995) "食品、添加物の規格基準の一部改正" 平成 7 年 12 月 26 日。
- 6) 厚生省通知衛乳第 79 号 (1993) "平成 5 年度畜水産食品の残留有害物質モニタリング検査の実施について" 平成 5 年 4 月 1 日。
- 7) Hoshino, Y., Horie, M., Nose, N., Iwasaki, H., Determination of tetracyclines and macrolide residues in meats by high performance liquid chromatography. Shokuhin Eiseigaku Zasshi (J. Food Hyg. Soc. Japan), **25**, 430-435 (1984).
- 8) Terada, H., Asanoma, M., Sakabe, Y., Studies on residual antibacterials in foods (I) Determination of tetracyclines by high-performance liquid chromatography. Eiseikagaku (Journal of Health Science), **30**, 138-143 (1984).
- 9) Inoue, A., About tetracyclines. Nihon Koukuugeka Gakkai Zasshi (Japanese Journal of Oral and Maxillo-facial Surgery), **34**, 77-92 (1985).