

国産・輸入魚介類中の総水銀実態調査（平成20年～平成26年）

柿本幸子*¹ 吉光真人*¹ 野村千枝*¹ 栗津薫*¹ 山口瑞香*¹ 清田恭平*³
阿久津和彦*¹ 高取聡*¹ 梶村計志*¹ 尾花裕孝*²

平成20年度から平成26年度までの7年間について、国産魚介類および輸入魚介類中の総水銀の検査結果をまとめた。総数326検体のうち、暫定的規制値を超えたのはサバの1検体のみで、総水銀として0.48 ppm（メチル水銀0.41 ppm；水銀として）が検出された。

キーワード：総水銀、メチル水銀、魚介類

Key words: Total mercury, Methyl mercury, Fish and Shellfish

厚生労働省は、水俣病の原因物質がメチル水銀であることが特定されたことから、水銀汚染された魚介類が市場に出回ることがないように、昭和48年7月に魚介類の暫定的規制値（総水銀0.4 ppm、そのうちメチル水銀0.3 ppm（水銀として））を定めた¹⁾。水銀の排出量はアジア地域で世界の約1/2を占めており、現在も増加傾向にある²⁾。その主要な排出源はアジア大陸で火力発電に使用されている石炭である。石炭は、他の化石燃料と比較して、約10倍高い濃度の水銀を含有する。アジア地域においては、火力発電所の排煙処理設備が十分普及しておらず、発電時の石炭燃焼により水銀が大気中へ排出される。その後、排出された水銀は、微小粒子状物質の一種としてアジア大陸から日本各地に飛来する「PM2.5」と同様、偏西風によって日本近海まで到達する³⁾。降雨や自然落下等により大気中か海洋へ移行した水銀は、海洋中の微生物により代謝されメチル水銀となり、食物連鎖によって特に大型魚介類

に高濃度に蓄積する。

日本人の水銀摂取量の80%以上は魚介類由来である⁴⁾。食事を介して体内に取り込まれたメチル水銀は、血液から種々の臓器へ分布する。その一部はシステインと結合し、胎盤や血液脳関門を通過して中枢神経系へ移行する。魚介類を通じた水銀摂取が胎児に影響を与える可能性を懸念する報告^{5)、6)、7)}により国際的な水銀の暫定耐用量が引き下げられた⁸⁾。それを受け、厚生労働省は平成15年に妊婦を対象に魚介類の摂取についての注意事項を公表した。さらに平成17年、22年には、見直しがなされた⁹⁾。その中で、注意の必要な魚種16種類が指定され、妊婦が一週間に摂食してもよい量と回数の目安が示された。このような背景から、日常的に摂食する魚介類中の総水銀濃度を継続的に把握することは重要な課題である。

大阪府では、行政検査の一環として、府内に流通する魚介類中の総水銀の検査を長年行っている。暫定的規制値を超えた検体については、別途メチル水銀も測定している。今回、平成20年から平成26年までの7年間について、国産魚介類および輸入魚介類中総水銀の検査結果をまとめたので報告する。

方法

1. 試料

府内に流通する魚介類326検体を調査対象とした。

*¹大阪府立公衆衛生研究所 衛生化学部 食品化学課

*²大阪府立公衆衛生研究所 衛生化学部

*³大阪市立環境科学研究所 調査研究課

Monitoring Study for Total Mercury in Imported and Domestic Fishes and Shellfishes (2008-2014)

by Sachiko KAKIMOTO, Masato YOSHIMITSU,

Chie NOMURA, Kaoru AWAZU,

Mizuka YAMAGUCHI, Kyohei KIYOTA,

Kazuhiko AKUTSU, Satoshi TAKATORI,

Keiji KAJIMURA and Hirofumi OBANA

2. 試薬

2.1 総水銀

過マンガン酸カリウム(試薬特級)、塩化第一スズ・二水和物(有害金属測定用)、硫酸(有害金属測定用)、塩酸ヒドロキシルアミン(原子吸光測定用)は全て和光純薬工業製を使用した。酸化コバルト(元素分析用)はキシダ化学製を使用した。水銀標準原液は、和光純薬工業製の水銀標準液(Hg1000)を使用した。標準原液を適宜水で希釈して、標準溶液を調製した。

酸化コバルトは、使用前に電気炉で加熱(100℃で30分、850℃で1時間)したものを用いた。

吸収液(0.5%過マンガン酸カリウム・0.5 mol/L 硫酸溶液)は、過マンガン酸カリウム 5 g を水に溶かし、硫酸 30 mL を加え 1000 mL とし、用時調製した。

10%塩酸ヒドロキシルアミン溶液は、塩酸ヒドロキシルアミン 10 g を水に溶かして 100 mL とし、用時調製した。

10%塩化第一スズ・1 mol/L 硫酸溶液は、約 50 mL の水に硫酸を 6 mL 加え、攪拌しながら、塩化第一スズ・二水和物 10 g を加えて溶かし、100 mL に定容し、用時調製した。

2.2 メチル水銀

ベンゼン(残留農薬・PCB試験用)、塩酸(有害金属測定用)、塩化ナトリウム(試薬特級)、L-システイン塩酸塩一水和物(試薬特級)、酢酸ナトリウム3水和物(試薬特級)、無水硫酸ナトリウム(残留農薬・PCB試験用)は和光純薬工業製を使用した。水は Millipore 社製 Milli-Q システムにより調製した精製水(超純水)を使用した。

システイン溶液は、L-システイン塩酸一水和物1 g、酢酸ナトリウム3水和物0.775 g、無水硫酸ナトリウム 12.5 g を水に溶かし全量を 100 mL とし、用時調製した。

塩化メチル水銀(II)(環境分析用)は、関東化学を使用した。塩化メチル水銀 100 mg をベンゼンに溶かして 100 mL とし、標準原液(1 mg/mL)とした。標準原液をベンゼンで適宜希釈して、標準溶液を調製した。

3. 機器

3.1 総水銀

微量水銀分析計は、Nippon Jarrell Ash製Mercury detector AMD-F2を使用した。電気炉は、Nippon Jarrell Ash製AMD-A1 HEATING UNITを使用した。

電気炉：設定温度 800℃、空気ポンプ：設定流量 0.5 L/min、定量：ピーク高さ法、測定波長：253.7 nm

3.2 メチル水銀

電子捕獲型検出器付きガスクロマトグラフ(ECD/GC)は、島津製GC-14BPを使用した。分析条件は以下の通りである。カラム：島津製Diethyleneglycol Succinate-HG 20% (固定相担体：Chromosorb W (80～100 mesh)、長さ×内径：2.1 m×3.2 mm、ガラス製)、カラム温度：170℃、注入口温度：200℃、検出器温度：200℃ キャリヤーガス：窒素(流量：120 mL/min)、検出器：ECD63Ni、注入量：2または5 μL、定量：ピーク高さ法

4. 分析方法

4.1 総水銀^{10), 11)}

可食部全量をフードプロセッサーで粉碎し、検体とした。均質化した試料0.30 gを石英製ボートに精秤したあと、一夜乾燥した。乾燥試料を酸化コバルト 1 g で均一におおい、電気炉で800℃に加熱した石英管内に徐々に挿入し、約10分間加熱分解した。水銀を空気ポンプで吸引(0.5 L/min)しながらインピンジャーに導き、20 mLの吸収液(0.5%過マンガン酸カリウム・0.5 mol/L硫酸溶液)に吸収させた。吸収液を10%塩酸ヒドロキシルアミン溶液で脱色し、還元剤(10%塩化第一スズ・1 mol/L硫酸溶液)を加えた。空気ポンプでバブリングさせ還元気化した水銀を検出器で測定した。

4.2 メチル水銀^{1), 12), 13)}

試料 10 g を 50 mL 遠沈管に採り、水 20 mL を加え、ホモジナイザーで混合抽出した。ホモジナイザーの刃に残った試料を水 5 mL で 50 mL 遠沈管に洗いこんだ。50 mL 遠沈管の内容物を、あらかじめ塩化ナトリウム

10 gを入れた 300 mL 分液ロートに移した。水 25 mL を 50 mL 遠沈管に再度加え、ホモジナイズした。ホモジナイザーの刃に残った試料を水 5 mL で 50 mL 遠沈管に洗いこんだ。50 mL 遠沈管の内容物を分液ロートに移した。分液ロートに濃塩酸 14 mL、ベンゼン 70 mL を加え、振とう機で 5 分間振とう抽出した。250 mL 遠沈管に内容物を移し、6,000 rpm で 10 分間遠心した。ベンゼン層 50 mL を採り、100 mL 分液ロートに移しシステイン溶液 6 mL を加え、振とう機で 2 分間振とう抽出した。10 分間静置後、下層の水層を 50 mL 遠沈管に移し、5000 rpm で 10 分間遠心分離した。水層 2 mL を 50 mL 遠沈管に採り、6 mol/L 塩酸 1.2 mL、ベンゼン 4 mL を加え、振とう機で 2 分間振とうしたのち、10 分間静置した。ベンゼン層を 10 mL ガラス試験管に採り、無水硫酸ナトリウムを加え脱水し試験液とした。

5. メチル水銀濃度の計算式

塩化メチル水銀標準溶液を用いて検量線を作成し、試験液のピーク高さよりガスクロマトグラフへの注入液中の塩化メチル水銀量(ng)を算出した。

その後、以下の式に従って、試料中の水銀濃度(ppm)を算出した。

$$\text{試料中の水銀濃度 (ppm)} = a/b \times c \times d/e \times f/g \times 1/h \times i/j$$

a: 注入液中塩化メチル水銀量 (ng)

b: 注入量 (2 または 5 μ l)

c: 二回目ベンゼン添加量 (4 ml)

d: 添加システイン溶液量 (6 ml)

e: システイン層回収量 (2 ml)

f: 一回目ベンゼン添加量 (70 ml)

g: ベンゼン回収量 (50 ml)

h: 試料採取量 (g)

i: 水銀分子量 (200.6)

j: 塩化メチル水銀分子量 (251.08)

結果および考察

平成20年から平成26年までの7年間について、国産および輸入魚介類中の総水銀の検査結果を表1にまとめた。定量下限値は、0.02 ppmとした。定量下限値未満の検体については、定量下限値の1/2の値 (0.01 ppm) として、その平均値を算出した¹⁴⁾。ツバスとハマチはブリの欄に、ヨコワはマグロの欄に併せて計上した。

同一魚種で10検体以上検査した魚種は、エビ、イカ、ブリ、トラウトサーモン、カレイ、サバ、アジ、サンマ、マダラ、タイ、サワラであった。エビ、イカ、トラウトサーモンからの総水銀の検出率は、10、39、4%と低く、かつその濃度の中央値もNDであり、暫定的規制値の1/10以下と比較的低濃度であった。ブリ、カレイ、サバ、サンマ、マダラ、タイからの検出率（検出数/検体数×100）はそれぞれ92～100 %であり、高い割合で検出された。また、アジ、サワラからも82、70%と比較的高い割合で検出された。しかし、カレイ、アジ、サンマ、マダラ、サワラにおける濃度の中央値は0.02～0.06 ppmと比較的低濃度であった。一方、ブリ、サバ、タイでは、その中央値が、0.11、0.14、0.15 ppmであり、全般的に比較的高濃度の水銀が検出された。また、暫定的規制値を超えたのは、326検体中でサバ1検体のみであった。総水銀濃度として0.48 ppmが検出され、そのうちメチル水銀濃度は、0.41 ppm（水銀として）であった。しかしながら、194検体の魚介類から総水銀が検出（検出率60%）されたことから、今後とも魚介類の総水銀残留実態調査を継続して行い、魚介類の安全性を確認する必要があると考える。

検体採取などにあたり、ご協力いただきました大阪府食の安全推進課に深謝致します。

表1 国産および輸入魚介類中総水銀の検査結果一覧

種名	検体数	検出数	最小値(ppm)	最大値(ppm)	中央値(ppm)	平均値(ppm)	検出率(%)
エビ	62	6	ND	0.05	ND	ND	10
イカ	31	12	ND	0.07	ND	0.02	39
ブリ(ハマチ、ツバス含む)	30	29	ND	0.37	0.11	0.12	97
トラウトサーモン	25	1	ND	0.05	ND	ND	4
カレイ	23	22	ND	0.15	0.04	0.06	96
サバ	19	19	0.03	0.48	0.14	0.16	100
アジ	17	14	ND	0.24	0.06	0.06	82
サンマ	14	14	0.02	0.07	0.04	0.04	100
マダラ	12	11	ND	0.09	0.03	0.04	92
タイ	10	10	0.03	0.34	0.15	0.14	100
サワラ	10	7	ND	0.05	0.02	0.02	70
イワシ	9	5	ND	0.10	0.02	0.03	56
タイヘイヨウサケ	9	3	ND	0.06	ND	0.02	33
サケ	8	6	ND	0.11	0.06	0.06	75
タコ	7	0	ND	ND	ND	ND	0
アカウオ	6	6	0.05	0.24	0.12	0.13	100
タチウオ	6	6	0.04	0.05	0.05	0.05	100
イサキ	4	4	0.03	0.11	0.05	0.06	100
ハモ	4	3	ND	0.30	0.04	0.10	75
メバル	3	3	0.03	0.26	0.06	0.12	100
マグロ(ヨコワ含む)	2	2	0.14	0.15	0.15	0.15	100
カンパチ	2	2	0.08	0.19	0.14	0.14	100
スズキ	2	2	0.02	0.19	0.11	0.11	100
キス	2	2	0.04	0.08	0.06	0.06	100
ヒラメ	2	1	ND	0.02	0.02	0.02	50
キダイ	1	1	0.13	0.13	0.13	0.13	100
グレ	1	1	0.03	0.03	0.03	0.03	100
ハギ	1	1	0.03	0.03	0.03	0.03	100
クロダイ	1	1	0.02	0.02	0.02	0.02	100
アサリ	1	0	ND	ND	ND	ND	0
イボダイ	1	0	ND	ND	ND	ND	0
ヒラメ	1	0	ND	ND	ND	ND	0
合計	326	194					60

ND<0.02ppm

平均値は、NDを定量下限値の1/2の濃度として算出した。

文献

- 1) 昭和48年7月23日付け 厚生省環境衛生局長通達
環乳第99号「魚介類の暫定的規制値について」
- 2) IEA, World Energy Outlook 2012
- 3) 永淵ら、山岳大気中の水銀の動態について、特定
非営利活動法人 富士山測候所を活用する会 HP
([http://npo.fuji3776.net/document/20100124seika/20100124seika\(nagafuchi\).pdf](http://npo.fuji3776.net/document/20100124seika/20100124seika(nagafuchi).pdf))
- 4) 平成16年8月17日開催 薬事・食品衛生審議会食
品衛生分科会乳肉水産食品部会 配布資料No. 6
「我が国における魚介類等による水銀の摂取量の試
算」
- 5) U. S. Food and Drug Administration, Mercury in Fish
Cause for Concern? 1995
- 6) H. I. Maghazaji, Psychiatric Aspects of
Methylmercury Poisoning, J. Neurol. Neurosurg. &
Psychiat., 37, 954-958 (1974)
- 7) E. M. Yokoo, J. G. Valente, L. Grattan, S. L. Schmidt,
I. Platt and E. K. Silbergeld, Low Level
Methylmercury Exposure Affects Neuropsychological
Function in Adults.:Environmental Health: A Global
Access Science Source, 2: 8, 2003
- 8) 第61回FAO/WHO合同食品添加物専門家会議
(JECFA)
- 9) 平成17年11月2日付け（平成22年6月1日改訂）「妊
婦への魚介類の摂食と水銀に関する注意事項」
- 10) 田中之雄ら：石英管燃焼分解-還元気化法による魚
肉中微量水銀分析法について，食品衛生学雑誌，
15, 386-389 (1974)
- 11) 衛生試験法・注解：日本薬学会編，p405-406，金原
出版，東京（2005）
- 12) 食品衛生検査指針 理化学編 2005, p404-410，日
本食品衛生協会，東京（2005）
- 13) 衛生試験法・注解：日本薬学会編，p415-418，金原
出版，東京（2000）
- 14) Eric Dewailly, Philippe Rouja, Martin Forde, Cheryl
Peek-Ball, Suzanne Co te , Emma Smith,
Olivia Drescher, Lyndon Robertson, Evaluation of a
Public Health Intervention to Lower Mercury
Exposure from Fish Consumption in Bermuda, PLOS
ONE, 7, 1-4 (2012)