

## 水産加工食品中の総水銀・メチル水銀に関する実態調査

### Concentration of Total Mercury and Methyl Mercury Contents in Processed Marine Foods

西村 一彦 桂 英二 高橋 哲夫  
山口 博美 平間 祐志

Kazuhiko NISHIMURA, Eiji KATSURA, Tetsuo TAKAHASHI, Hiromi YAMAGUCHI and Yuji HIRAMA

**Key words :** total mercury (総水銀); methyl mercury (メチル水銀); processed marine food (水産加工食品); Hokkaido (北海道)

水銀及びその化合物による生体汚染については、水俣病で知られるようなメチル水銀の高濃度汚染のみならず、現在では、低濃度で長期にわたる汚染が問題視されている<sup>1-4)</sup>。特に胎児や小児においては水銀及びその化合物に対して感受性が高いとされており、水産食品由来の微量水銀の影響が懸念されている<sup>5-8)</sup>。平成17年には妊婦に対するメチル水銀耐容週間摂取基準の見直し<sup>9)</sup>も行われており、魚介類中の水銀濃度を把握することは重要であると考えられる。しかし魚介類摂取量の39%を占める<sup>10)</sup>水産加工食品に関する分析結果は未だ少ないのが現状である。著者らは先に水産加工食品中の総水銀濃度について報告している<sup>11)</sup>。本研究では、前報で比較的高濃度で総水銀が検出されたものを中心に水産加工食品中の総水銀・メチル水銀含有量の調査を行い、その安全性についても考察を加えたので報告する。

## 方 法

### 1. 調査試料

2009～2011年に札幌市内の百貨店、スーパーマーケットで購入した水産加工食品46試料(水煮9, 油漬8, 甘露煮5, 練り製品7, 乾物3, カニ混合品6, 鰻蒲焼き4, その他4)を使用した。試料中に余分な油分、煮汁などが含まれている場合、それらを除いた後にフードプロセッサーで細切均一化を行った。

### 2. 試薬・装置

水銀標準品は和光純薬工業(株)製、塩化メチル水銀(Ⅱ)標準品は関東化学(株)製を用いた。五酸化リン(V)は関東化学(株)製の特級品を、過マンガン酸カリウムは、関東化学(株)製の有害金属測定用を用いた。酢酸ナトリウム三水和物、L-システイン塩酸塩一水和物は、和光純薬工業(株)製の特級品を、硫酸、塩酸、塩酸ヒドロキシアニモニウム

は和光純薬工業(株)製の有害金属測定用をヘキサン、アセトン、トルエン、無水硫酸ナトリウムは、和光純薬工業(株)製の残留農薬分析用を使用した。1% L-システイン-酢酸ナトリウム混合溶液は、L-システイン塩酸塩一水和物1.0g, 酢酸ナトリウム三水和物0.8g, 無水硫酸ナトリウム12.6gを蒸留水に溶かし100 mLとし調製した。

総水銀測定には平沼産業(株)製の水銀測定装置HG-200を使用した。メチル水銀測定には、ULBON HR-Thermon-Hg (15 m×0.53 mm)を接続した電子捕獲型検出器付きGC-14B(株島津製作所製)を用いた。

### 3. 分析方法

#### 3-1 総水銀分析法

総水銀の分析は厚生労働省通達「魚介類の水銀の暫定的規制値について」の別紙2に記載されている石英管燃焼吸収-還元気化-フレームレス原子吸光法に準じて行った<sup>12)</sup>。

#### 3-2 メチル水銀分析法

メチル水銀の分析は、平成18年に国立医薬品食品衛生研究所が中心となり、公定法を再検討、標準化した分析法<sup>13)</sup>を用いた。50 mL遠沈管に試料1～2gを秤量し、9 mol/L塩酸2.5 mLを加え、混合攪拌した。トルエン20 mLを加え、5分間振とう後、2,500 rpm 10分間遠心分離し、トルエン層を採取した。トルエン抽出をさらに3回繰り返す。トルエン層を合わせた。これに20%塩化ナトリウム溶液20 mLを加え、洗浄操作を3回繰り返した後、1% L-システイン-酢酸ナトリウム混合溶液6 mLを正確に加え、振とう逆抽出を行った。水層を2,500 rpmで10分間遠心分離後、水層3 mLを正確に採り、濃塩酸1 mL, トルエン4 mLを加え、再びトルエン層へ振とう抽出した。トルエン層を無水硫酸ナトリウムで脱水しGC-ECD分析に供した。定量限界値は総水銀、メチル水銀ともに

表1 水産加工食品中の総水銀・メチル水銀濃度 (Hgとして)

加工形態	商 品	魚介類名 (主要食材)	水分 (%)	総水銀 (ug/g)	メチル水銀 (ug/g)	メチル水銀/総水銀 (%)
水煮	いわし水煮	イワシ	58.9	0.01	0.01	66
	かつお水煮 (フレーク)	カツオ	72.5	0.11	0.09	79
	さば水煮	サバ	61.4	0.11	0.11	99
	さば水煮	サバ	62.9	0.21	0.12	58
	さば水煮	サバ	68.6	0.08	0.06	71
	さば水煮	サバ	61.0	0.18	0.15	81
	さば水煮	サバ	65.9	0.09	0.06	60
	まぐろ水煮	マグロ	74.1	0.10	0.06	56
	まぐろ水煮 (フレーク)	マグロ	69.8	0.12	0.10	82
油漬	アンチョビーフィレの油漬け	アンチョビ	55.3	0.08	0.06	78
	アンチョビ・フィレの油漬け	アンチョビ	54.7	0.11	0.08	74
	いわし油漬け	イワシ	63.6	0.02	0.01	41
	かつお油入り水煮 (フレーク)	カツオ	70.4	0.14	0.09	63
	ホワイトツナフレーク	カツオ	69.3	0.36	0.28	79
	まぐろ油漬 (フレーク)	マグロ	66.1	0.09	0.03	36
	まぐろ油漬け (フレーク)	マグロ	63.4	0.04	0.02	34
	まぐろ味付 (フレーク)	マグロ	62.8	0.25	0.21	83
甘露煮	ししゃも甘露煮	シシャモ	41.8	0.02	0.02	100
	たら甘露煮	タラ	51.1	0.05	0.02	40
	たらこ甘露煮	タラコ	56.0	ND	ND	-
	にしん甘露煮	ニシン	43.4	0.11	0.08	78
	若さぎ甘露煮	ワカサギ	27.9	0.09	0.05	53
練り製品	はんぺん・魚肉ねり製品	魚肉	77.0	0.15	0.13	82
	はんぺん・魚肉ねり製品	魚肉	77.4	0.30	0.25	84
	焼きちくわ	魚肉	45.8	0.04	0.03	71
	かまぼこ	魚肉	77.3	0.03	0.02	55
	たちのかまぼこ	タチ	81.2	ND	ND	-
	ほっけのすりみ	ホッケ	76.9	0.05	0.04	77
	えび入りほっけすりみ	ホッケ, エビ	65.9	0.01	0.01	60
乾物	かつお削り節	カツオ	14.5	0.14	0.18	129
	かつお削り節 (厚削り)	カツオ	18.3	0.09	0.04	46
	乾燥ひじき	ヒジキ	2.1	0.02	ND	-
カニ混合品	かにみそかに身入り	カニ	68.2	0.10	0.04	42
	かに身入りかにみそ	カニ	76.3	0.04	0.03	71
	かに入りすりみ	カニ	64.6	0.02	0.01	63
	ずわいかに混合品 (ほぐしみ)	ズワイガニ	79.4	0.14	0.11	79
	ずわいがにフレーク	ズワイガニ	80.6	0.09	0.05	61
	べにずわいがに混合品 (フレーク)	ベニズワイガニ	84.0	0.15	0.10	71
鰻蒲焼	中国産ウナギ長蒲焼 (中)	ウナギ	53.3	0.09	0.06	61
	新仔うなぎ長蒲焼中	ウナギ	46.9	0.11	0.12	116
	うなぎ長蒲焼 特大	ウナギ	49.1	0.13	0.10	78
	中国産うなぎ蒲焼	ウナギ	55.5	0.12	0.09	77
その他	さばみそ煮	サバ	65.9	0.07	0.02	24
	たら親子漬	タラ, タラコ	57.7	0.05	0.03	75
	辛子明太子	タラコ	67.5	0.06	0.03	51
	のりくらげ佃煮	ノリ	51.3	ND	ND	-

ND: 定量限界値未満 (0.005ug/g)

0.005  $\mu\text{g/g}$ であり、それ未満をNDとした。また、測定値は小数点以下2桁で表した。

## 結果と考察

### 1. 水産加工食品中の総水銀・メチル水銀濃度

水産加工食品中の総水銀、メチル水銀濃度を表1に示した。46試料中43試料から総水銀、42試料からメチル水銀が検出されたが、暫定的規制値（総水銀0.4  $\mu\text{g/g}$ 、メチル水銀0.3  $\mu\text{g/g}$ ）を超える試料はなかった。原料である魚種別に見ると前報<sup>11)</sup>で総水銀の値が高かったサバ、マグロ、カツオ、アンチョビ、ニシン、カニ、ウナギから0.1  $\mu\text{g/g}$ 以上のメチル水銀が検出された。一方、タラコからは、総水銀、メチル水銀は検出されず、前報<sup>11)</sup>同様に魚卵は、水銀濃度が極めて低いと考えられた。

従来より、総水銀に対するメチル水銀の割合は75%程度であることを根拠として、総水銀濃度による安全性の評価が行われている<sup>11)</sup>。しかし今回の調査でメチル水銀の総水銀に対する割合は24～129%（平均69%）と広範囲に及び、75%を超えた試料も46試料中18試料存在した。今回新仔うなぎ長蒲焼きで116%、かつお削り節で129%とメチル水銀の割合が100%を超えたが、これは試料採取時に、うなぎは、十分に除去できなかったタレの割合、乾燥試料であるかつお削り節は、水分の割合などが影響したためと考えられた。しかし、いずれの試料についてもメチル水銀の割合は100%に近いと考えられる。一方、同じさばの水煮においては、その割合が58～99%と大きく異なっていた。このような傾向は、生鮮魚介類でも報告<sup>14,15)</sup>されている。総水銀に対するメチル水銀の割合を75%とすることについては、従来用いられていた分析法の回収率の低さによるものとの指摘もあり<sup>4)</sup>、平均的なメチル水銀の割合について議論するためには、今後もより多くのデータの蓄積が必要であると考えられた。

### 2. 摂取量評価

今回の調査結果を基に水産加工食品からの摂取量評価を行った。なお、以下のメチル水銀濃度はすべて水銀としての濃度に換算して示した。体重50 kgの妊婦のメチル水銀の週間耐容摂取量は100  $\mu\text{g}$ （水銀として）である<sup>9)</sup>。日本人の総水銀摂取量は8.1  $\mu\text{g/日}$ で、このうち84%が魚介類からの摂取とされており、魚介類以外の食品からの摂取量は1.3  $\mu\text{g/日}$ である<sup>4)</sup>。また、国民栄養調査によると魚介類摂取量に占める加工食品の割合が39%<sup>10)</sup>であるので、生鮮魚介類からの水銀摂取量は4.2  $\mu\text{g/日}$ と見積もられる。これらの摂取量は一定であり、検討対象以外の水産加工食品からの水銀摂取はないと仮定すると、耐容摂取量から計算される水産加工食品より摂取することが許容されるメチル水銀の量は61.5  $\mu\text{g}$ となる。摂取する水産加工食品が今回の調査でメチル水銀濃度が最も高かった製品

(0.28  $\mu\text{g/g}$ )のみと仮定した場合、耐容摂取量を超えないためには1週間に摂取可能な水産加工食品の量は約220 g、1日当たり31.4 gと計算された。日本人が摂取する水産加工食品量は1日当たり平均28.0 gであることから、通常の食生活において、特別に魚介類や水産加工食品の摂取を避ける必要はないと考えられた。しかし、同じ魚種を原料とした加工食品でも、含まれている水銀量は様々である上、総水銀に対するメチル水銀の割合が従来考えられていた75%よりも多い試料が多数存在したことから、今後もより多くの分析データの蓄積を行っていくとともに、総水銀量からの推定のみならず、メチル水銀の濃度を把握していく必要があると考えられた。

## 文 献

- 1) 岡 知子, 仲井邦彦, 亀尾聡美, 佐藤 洋: セイシエル共和国における水銀と健康の問題. 環境科学会誌, 17, 163-168 (2004)
- 2) 村田勝敬, 嶽石美和子, 岩田豊人: フェロー諸島における出生コホート研究. 環境科学会誌, 17, 169-180 (2004)
- 3) 佐藤 洋, 岡 知子, 亀尾聡美, 仲井邦彦: 水銀と健康問題-過去と現在-. 環境科学会誌, 17, 157-162 (2004)
- 4) 板野一臣: 海産魚介類等に含まれる水銀とそのリスク評価. 生活衛生, 51, 57-65 (2007)
- 5) 村田勝敬, 仲井邦彦, 佐藤 洋: メチル水銀と健康問題～未来～. 環境科学会誌, 17, 191-198 (2004)
- 6) 村田勝敬, 嶽石美和子, 岩田豊人: 小児の神経発達から見た食の安全性. 秋田県公衆衛生学雑誌, 3, 7-15 (2005)
- 7) 村田勝敬, 嶽石美和子: 胎児性メチル水銀暴露の小児発達影響と臨界濃度-セイシエルおよびフェロー諸島の研究を中心に-. 日衛誌, 60, 4-14 (2005)
- 8) 村田勝敬, 嶽石美和子: 小児の神経発達に影響する環境因子. 秋田医誌, 57, 73-83 (2007)
- 9) 厚生労働省医薬食品局食品安全部基準審査課長通知食安基発第1102002号「妊婦への魚介類の摂取と水銀に関する注意事項について」, 平成17年11月2日
- 10) 厚生労働省ホームページ: 平成22年国民健康・栄養調査報告, <http://www.mhlw.go.jp/bunya/kenkou/eiyuu/h22-houkoku.html> (確認: 2012年7月13日)
- 11) 西村一彦, 桂 英二, 高橋哲夫: 水産加工食品中の総水銀に関する実態調査. 道衛研所報, 59, 31-34 (2009)
- 12) 厚生省環境衛生局長通達環乳第99号「魚介類の水銀の暫定的規制値について」, 昭和48年7月23日
- 13) 松田りえ子(総括), 米谷民雄(分担): メチル水銀試験法の改良と魚肉中水銀分布調査への応用. 食品中の有害物質等の摂取量調査および評価に関する研究報告書, 国立医薬品食品衛生研究所, 東京, 平成18年, pp.31-53
- 14) 佐藤直之, 石井敬子, 佐藤昭男, 田中康夫, 日高利夫, 白井 進: 流通魚中の総水銀およびメチル水銀の検査結果の検討. 横浜衛研年報, 39, 95-97 (2000)
- 15) 萩原輝彦, 雨宮 敬, 水石和子, 小野恭司, 萩野周三: スズキ中の総水銀及びメチル水銀の含有量とセレン分析のための灰化法の検討. 東京健安研七年報, 56, 239-241 (2005)