

厚生労働科学研究費補助金

厚生労働科学特別研究事業

魚類等のメチル及び総水銀濃度に関する調査研究

平成15年度 総括研究報告書

主任研究者 坂本峰至

平成16年4月

目 次

I. 総括研究報告書

魚類等のメチル及び総水銀濃度に関する調査研究	1
坂 本 峰 至	

厚生労働科学研究費補助金（厚生労働科学特別研究事業）
総括研究報告書

魚類等のメチル及び総水銀濃度に関する調査研究

主任研究者 坂本 峰至 国立水俣病総合研究センター疫学研究部調査室長

研究要旨

近年の胎児期における水銀の低濃度曝露による健康影響に関する研究報告を受け、これまでに集積した魚介類中の水銀濃度等のデータを基に厚生労働省は、妊婦等に対して水銀を含有する魚介類の摂食に関する注意事項を取りまとめた。しかし、一部の魚介類等についてのデータが不足しており、より適切な食事指導等を実施するためには、我が国における魚介類中の水銀の含有量についてより詳細な調査の実施が必要である。本研究では、比較的水銀濃度が高いが、データ不足のために検討の対象とされなかった魚類である、メヌケ・ウスメバル・アマダイ・タラ等の魚介類約30種に関して、総水銀及びメチル水銀値を明らかにすることを目的とする。そして、それらの魚類等の水銀及びメチル水銀濃度、メチル水銀の割合に関して魚介類に関するデータ・バンクを作成して国民に明示することによって、魚介類に含まれるメチル水銀のリスク・コミュニケーション及び国民自らのリスク回避に必要な情報提供が可能となる。また、魚種毎の総水銀及びメチル水銀濃度、メチル水銀の割合を明らかにする過程で、近年言われているように魚肉中水銀がほとんどメチル水銀であることが示されれば、今後、魚肉中水銀モニタリングは比較的測定の簡易な総水銀測定で魚類等のメチル水銀濃度評価が可能となる。総水銀に関しては、一定量試料を過塩素酸・硝酸・硫酸の酸混合液で加熱分解し、スズで還元して原子状水銀となったものを原子吸光で定量する。メチル水銀に関しては、水酸化カリウム-エタノール溶液で一定量試料を分解した後、脂質分をヘキサンで除きジチゾンでメチル水銀を抽出した後、クリーンアップ作業を行いECDガスクロマトグラフで定量する。本研究で用いる、水銀測定法は当研究センターで開発され改良を重ねてきたもので、総水銀及びメチル水銀測定法の精度はIAEAによる標準試料の各研究施設間比較研究で高く海外でも評価されている。更に、これらの測定法は、平成16年3月に環境省「水銀分析マニュアル」として策定された。

分担研究者

劉 曉潔 国立水俣病総合研究センター疫学研究部調査室主任研究員
赤木 洋勝 国立水俣病総合研究センター国際・総合研究部主任研究員

研究協力者

平野 裕司 国土環境株式会社 環境創造研究所 環境化学グループ

A. 研究目的

本研究は、魚介類を多食する我が国において、各種魚介類中の水銀の含有量を十分に把握することにより、妊婦等に対する適切な食事指導や、暫定規制値の見直し等、リスク管理政策に資することを目的とする。

具体的には、比較的水銀濃度が高いとされる魚介類等に関して、その総水銀及びメチル水銀濃度、メチル水銀濃度の割合を明らかに

することによって、国民が魚介類を介してのメチル水銀曝露量に関する情報を入手したい場合に、国民自らが魚種別メチル水銀濃度を入手することができるためのデータ・バンクを形成することである。

胎児は、メチル水銀毒性に対する感受性が高く濃度的にも母親の1.5-2倍の濃度になることが知られている。平成15年6月3日に厚生労働省は「水銀を含有する魚介類等の摂食に関する注意事項」として妊婦を対象として、鯨、キンメダイ及びメカジキ等に関する摂食制限の基準を発表した。ヒトの体内への取り込みは、ほとんどが魚介類中のメチル水銀で、魚類中の水銀は、90%以上がメチル水銀であると諸外国では認識されている。但し、日本では、1973年に定められた公定法を用いているため、メチル水銀抽出率が悪く魚類中総水銀中の約75%をメチル水銀としているが、本調査によって、日本でも魚介類の総水銀の90%以上がメチル水銀であることが再認識されれば、魚類肉部のメチル水銀濃度

を評価する場合に、肉部の総水銀を測るだけで、魚肉部のメチル水銀含有量を評価でき、メチル水銀を測定する技術を持たない施設でも魚類等メチル水銀汚染評価がはるかに簡便に出きることとなる。

B. 研究方法

今回の調査研究の対象魚種は、平成15年に行われた、薬事・食品衛生審議会、食品衛生分科会、乳肉水産食品・毒性合同部会に提出された参考資料の中で、

1. 我が国と米・英国のデータに大きな差があるもの：アマダイ (32検体)、サワラ (30検体)

2. メチル水銀が総水銀濃度を大きく上回っているもの：ギンダラ (30検体)、ニジマス (10検体)、ブリ (30検体)、マダイ (30検体)、メロ (クエ) (28検体)

3. 水銀濃度が高い結果が得られているが検体数が不足しているもの：メヌケ (30検体)、ウスメバル (30検体)、マンボウ (30検体)

4. 総水銀の濃度は0.4 ppmを超えているが、メチル水銀の濃度は0.3 ppm以下の結果であったもの：アオダイ (入手不可能)

5. 水銀濃度が高いが比較的高い結果 (0.2 ppm) が得られているが、検体数が不足 (4 検体以下) しているもの：アオハタ (入手不可能)、アカウオ (30検体)、アカムツ (29検体)、カナフグ (ギンフグ) (30検体)、キダイ (29検体)、ソウダガツオ (入手不可能)、ハガツオ (22検体)、ハマダイ (入手不可能)、ハマチ (30検体)、ホキ (入手不可能)、マトウダイ (30検体)、ミシマオコゼ (30検体)、ムツ (30検体)、メジロ (入手不可能)、ヤマトカマス (30検体)、サワラ (30検体)、シジミ (10検体)、バイガイ (10検体)

6. 缶詰として市販されているマグロ：ライトツナ (キハダマグロ缶詰、23缶) であった。

しかし、魚介類のサンプリングが実際に執行できたのは平成16年1-3月の限られた期間で、上記のアオダイ、アオハタ、ソウダガツオ、ハマダイ、ホキ、メジロ6種に関しては入手不可能であった。最終的に入手できたものはマグロ缶詰を含む24種643匹であった。魚類等の購入に関しては、一地域で漁獲された魚や特定の大きさに偏ることなく、また、固体が重複することのないように、出来るだけまんべんなく各地で売られている商品を購入した。キハダマグロ缶詰に関しても、メーカー、加工日付の異なったものを購入することに注意を払った。サンプルは可食部をホモジナイズし、均一な試料とした後

に総水銀とメチル水銀測定用に、一部を正確に秤り取り、当研究センターで開発された手法を用いて、総水銀とメチル水銀濃度を測定した。測定法は、既知の総水銀とメチル水銀を含む標準試料も同時に測り測定法の十分な精度管理が行なわれており、その正確さはIAEA等の国際研究機関で高く評価されている。

測定方法：総水銀に関しては、一定量試料を過塩素酸・硝酸・硫酸の酸混合液で加熱分解し、スズで還元して原子状水銀となったものを原子吸光法で定量する。メチル水銀に関しては、水酸化カリウム-エタノール溶液で一定量試料を分解した後、脂質分をヘキサンで除きジチゾンでメチル水銀を抽出した後、クリーンアップ作業を行いECDガスクロマトグラフで定量する。

測定後は、すべての魚種について、魚種毎に総水銀とメチル水銀濃度の平均値、範囲、標準偏差を示すとともに、総水銀に占めるメチル水銀の割合も明示した。

C. 研究結果

魚種毎に総水銀とメチル水銀濃度の平均値、範囲、標準偏差は、別表1の通りである。厚生省環境衛生局長通達 (昭和48年7月23日) の魚介類の水銀の暫定基準値の総水銀として0.4ppmを平均値で超える魚種は無かったが、参考値としてのメチル水銀0.3ppmをキダイとメヌケの平均値が超えた。また、固体別に見ると総水銀で0.4 ppmを越えた魚が、アカウオ (2/30)、アマダイ (5/32)、キダイ (9/29)、ギンダラ (1/30)、クエ (4/28)、ブリ (3/30)、マダイ (1/30)、マトウダイ (1/30)、ミシマオコゼ (10/30)、ムツ (1/30)、メヌケ (9/30) で、643匹中46匹であった。メチル水銀で0.3ppmを越えた魚が、アカウオ (6/30)、アカムツ (1/29)、アマダイ (7/32)、カナフグ (1/30)、キダイ (15/29)、ギンダラ (3/30)、クエ (5/28)、ハガツオ (1/22)、ブリ (4/30)、マダイ (2/30)、マトウダイ (4/30)、ミシマオコゼ (11/30)、ムツ (2/30)、メヌケ (19/30)、ツナ缶 (1/23) で、643匹中82匹であった。魚類では全魚種サワラ、マンボウ、ワラサを除く22魚種中19種が総水銀に占めるメチル水銀の割合が90%以上で、その内13種がメチル水銀の割合が95%以上であった。一方、貝類のシジミ、バイガイは総水銀濃度が低い上に、メチル水銀の割合も低く、シジミでは16%に留まった。

E. 考察

我が国では、昭和48年に魚等に水銀の暫定規制値が設定された (昭和48年7月23日環乳第99号通知「魚介類の水銀の暫定的規制値について

て」)。水俣病が、メチル水銀に汚染された魚介類を長期間にわたり食べ続けた結果、水銀の蓄積が一定の量に達して発病したものと判明し、長期間摂取し続けても一定限界以内であれば発症量に達しないという観点から専門家会議で暫定基準についての検討が行われた。専門家会議では、当時入手できる限りの内外の研究資料に基づき十分な安全率を見込んで検討した結果、総量規制として体重50 kgの成人の一週間のメチル水銀の暫定摂取量限度を0.17mgと決め、これを前提とし、国民の最大平均魚介類摂取量を基として魚介類の暫定的規制値を総水銀0.4ppmと定めた。更に、参考値として、メチル水銀が0.3ppmを超えないものとした。なお、この暫定的規制値は、マグロ類、カジキ類、カツオ類及び内水面水域の河川産の魚介類（ウナギ、ナマズ）については適用しないとされ、更に、昭和48年10月には深海性魚介類等（メヌケ類、キンメダイ、ギンダラ、ベニズワイガイ、エッチュウバイガイおよびサメ類）についても適用しないこととなった。

ヒトのメチル水銀への曝露はそのほとんどが魚介類由来で、魚肉中の水銀のほとんどがメチル水銀の形態で含まれている。但し、魚介類の暫定基準値が制定された昭和48年当初は、総水銀0.4ppmに対して、測定技術上の問題もあるのでメチル水銀0.3ppmとしている。昨今、魚肉中の水銀の90%以上がメチル水銀であることは周知の事実である。今回の結果でも、22魚種中19種が総水銀に占めるメチル水銀の割合が90%以上で、内13種が95%以上であった。その結果、総水銀としては0.4ppmの暫定基準値を超えないが、メチル水銀では参考値の0.3ppmを超えるものが36匹もみられ、魚介類中の総水銀に占めるメチル水銀の割合を75%として算出された暫定基準値の評価に矛盾を生じる例があった。特殊な魚を除き魚肉部の90%以上がメチル水銀であることは海外でも認められていることであり、魚類肉部のメチル水銀濃度を評価する場合に、肉部の総水銀を測るだけで、魚肉部のメチル水銀含有量を評価できる。このことは、メチル水銀を測定する技術を持たない施設でも魚類等総水銀を測ることで、メチル水銀汚染評価が簡便にできると考える。

今回の測定の対象となった魚種には暫定基準値の適応外となった深海性の魚介類が含まれており、メチル水銀の参考値としての0.3ppmを平均値で超えたキダイとメヌケも、深海性もしくは底性の魚種である。深海性の魚種の水銀濃度が高いことは知られているが、その機序は明らかにされていない。寿命が長いこと、肉食性の

魚であること等がその理由として考えられる。

日本と米・英国で測定値が大きく異なるとされた魚種にアマダイとサワラがあったが、サワラは日本のデータとして審議会に提出された米国のデータの総水銀0.7ppmより低く、日本のデータの0.04ppm(n=8)に近い0.03ppmであった。また、アマダイに関しても、米国のデータ1.5ppmよりはるかに低い日本のデータ0.1ppmに近い0.2ppmであった。このことは、米国で言われているアマダイは深海性の体長1m近くにまでなる大型のツノアマダイで、日本で食されている体長数十センチのアカアマダイとは異なる魚種であることが明らかになった。このように、魚に関しては各国で呼び名が異なる可能性があり、漁獲される海域での水銀濃度の違いも考えられる。そこで、国民が実際に食卓で食している魚に関しては、その国の市場に出回っている魚を基に調査を行い、データを出さなければならないことの重要性が明らかになった。

メチル水銀が総水銀を大きく上回っていたとされるメヌケ、ウスメバル、マンボウに関しては、今回の結果にあるように、そのような事実は無く、総水銀とメチル水銀を測定した個体が異なるために起こった現象と考えられた。外部に公表するデータは同じ個体を基に、総水銀とメチル水銀が測られたものを平均値として出す注意が必要と考えられた。

総水銀値が比較的高いが検体数が少ないとされた貝類のシジミやバイガイは総水銀濃度が低い上に、メチル水銀の割合も低く、シジミのメチル水銀の割合は16%に留まった。貝類は、内臓に海底質を含んでいることがあるので、測定の際に底質を含む内臓も一緒に測ると総水銀で高い値が検出される懸念があるので、測定に際しては消化管を除去しておく必要がある。

ツナ缶（キハダマグロ）に関しては、我々が平成15年の審議会に報告した資料の、マグロ全般の平均水銀値0.8ppm（0.05－1.7ppm、91%がメチル水銀）の約1/8の低い値であった。これは、ツナ缶の材料となっているものがライトツナ（キハダマグロ）であり、比較的小型のものが缶詰加工用に用いられているからであろうと考えられる。但し、1例だけメチル水銀で参考値を超えているものがあり、比較的大型の魚のくず肉が混入している可能性が示唆された。

一般に、食物連鎖の上位に位置する魚類や同じ魚種でも大型の魚ほど水銀濃度が高いことが知られているが、今回の調査でもブリは同魚種ではあるが、サイズの大きさを呼び名の異なるハマチよりも約2倍高い水銀濃度を示し、総水銀・メチル水銀で暫定基準値を超えるものはブリのみに数例み

られた。

F. 結論

魚介類の水銀の暫定基準値の総水銀として0.4ppmを平均値で超える魚種は無かったが、参考値としてのメチル水銀0.3ppmをキダイとメヌケの平均値が超えた。また、平均値としては暫定基準値を超えない魚種でも、個体的には基準値を超えるものが見られた。ほとんどの魚種において、総水銀の90%以上がメチル水銀であり、魚類肉部のメチル水銀濃度を評価する場合に、肉部の総水銀を測るだけで、魚肉部のメチル水銀含有量を評価できると考えた。一方、総水銀としては0.4ppmの暫定基準値を超えないが、メチル水銀では参考値の0.3ppmを超えるものが36匹もみられ、従来の、魚介類中の総水銀に占めるメチル水銀の割合を75%として、算出された暫定基準値総水銀で0.4ppm、参考値メチル水銀0.3ppmでは、結果の評価に矛盾を生じる例があった。

魚は各国で呼び名が異なる可能性があり、漁獲される海域での水銀濃度の違いも考えられる。そこで、その国の市場に出回っている魚を基に調査を行い、データを出す必要がある。マグロ缶はキハダマグロ中心で、一般に言われているマグロよりはるかに低い濃度であった。同じ魚種でも大型のものほど水銀値の高い傾向にあることがブリ、ハマチで示された。

魚種	検体数	総水銀平均値 (ppm)±SD	(range)	暫定基準値* 超過検体数	メチル水銀平均値 (ppm)±SD	(range)	暫定基準値* 超過検体数	メチル水銀/総水銀 平均値(%)
1 アカウオ	30	0.170 ± 0.120	(0.044 - 0.413)	2/30	0.162 ± 0.115	(0.046 - 0.425)	6/30	95.2
2 アカムツ	29	0.171 ± 0.079	(0.062 - 0.370)	0/29	0.166 ± 0.076	(0.058 - 0.363)	1/29	98.0
3 アマダイ	32	0.219 ± 0.153	(0.078 - 0.759)	5/32	0.205 ± 0.145	(0.064 - 0.728)	7/32	93.5
4 ウスメバル	30	0.076 ± 0.031	(0.028 - 0.141)	0/30	0.074 ± 0.035	(0.024 - 0.143)	0/30	94.1
5 カナフグ	30	0.099 ± 0.090	(0.020 - 0.354)	0/30	0.096 ± 0.091	(0.017 - 0.379)	1/30	95.5
6 キダイ	29	0.341 ± 0.137	(0.111 - 0.655)	9/29	0.339 ± 0.140	(0.103 - 0.588)	15/29	98.6
7 ギンダラ	30	0.117 ± 0.116	(0.016 - 0.439)	1/30	0.113 ± 0.115	(0.012 - 0.441)	3/30	92.8
8 クエ	28	0.226 ± 0.148	(0.050 - 0.673)	4/28	0.218 ± 0.143	(0.039 - 0.595)	5/28	96.3
9 サワラ	30	0.028 ± 0.018	(0.006 - 0.064)	0/30	0.024 ± 0.018	(0.004 - 0.066)	0/30	79.5
10 シジミ	10	0.016 ± 0.010	(0.005 - 0.033)	0/10	0.002 ± 0.000	(0.000 - 0.004)	0/10	16.0
11 ニジマス	10	0.030 ± 0.003	(0.026 - 0.037)	0/10	0.028 ± 0.003	(0.022 - 0.033)	0/10	95.3
12 バイ貝	10	0.017 ± 0.007	(0.008 - 0.033)	0/10	0.011 ± 0.005	(0.007 - 0.025)	0/10	74.2
13 ハガツオ	22	0.193 ± 0.067	(0.077 - 0.380)	0/22	0.193 ± 0.067	(0.062 - 0.358)	1/22	99.3
14 ハマチ	30	0.090 ± 0.040	(0.027 - 0.167)	0/30	0.086 ± 0.040	(0.019 - 0.166)	0/30	95.0
15 ブリ	30	0.184 ± 0.109	(0.080 - 0.474)	3/30	0.180 ± 0.118	(0.069 - 0.505)	4/30	95.9
16 マダイ	30	0.111 ± 0.092	(0.029 - 0.482)	1/30	0.100 ± 0.075	(0.026 - 0.342)	2/30	91.4
17 マトウダイ	30	0.189 ± 0.101	(0.050 - 0.501)	1/30	0.181 ± 0.096	(0.047 - 0.456)	4/30	95.8
18 マンボウ	30	0.045 ± 0.013	(0.018 - 0.072)	0/30	0.035 ± 0.014	(0.018 - 0.074)	0/30	78.7
19 ミシマオコゼ	30	0.289 ± 0.212	(0.087 - 0.817)	10/30	0.274 ± 0.196	(0.080 - 0.764)	11/30	95.1
20 ムツ	30	0.162 ± 0.078	(0.063 - 0.412)	1/30	0.163 ± 0.087	(0.061 - 0.423)	2/30	98.8
21 メヌケ	30	0.324 ± 0.099	(0.138 - 0.462)	9/30	0.324 ± 0.106	(0.125 - 0.496)	19/30	99.5
22 ヤマトカマス	30	0.097 ± 0.066	(0.027 - 0.323)	0/30	0.091 ± 0.062	(0.019 - 0.279)	0/30	92.4
23 フラサ	30	0.051 ± 0.023	(0.021 - 0.118)	0/30	0.044 ± 0.026	(0.009 - 0.116)	0/30	81.2
24 ツナ缶詰	23	0.114 ± 0.069	(0.047 - 0.329)	0/23	0.108 ± 0.073	(0.038 - 0.335)	1/23	92.6
合計	643			46/643			82/643	

*: 暫定基準値の総水銀0.4ppmを超え、更にメチル水銀0.3ppmを超えた魚種は、アカウオ、アマダイ、キダイ、ギンダラ、クエ、ブリ、マダイ、マトウダイ、ミシマオコゼ、ムツ、メヌケの11魚種46検体であった。