

魚介類中総水銀，メチル水銀およびセレンの含有量調査

Survey of total mercury, methylmercury and selenium in seafood

千葉 美子 戸澤 亜紀*1 阿部 美和 大槻 良子
加川 綾乃*2 郷右近 順子 松本 啓

Yoshiko CHIBA, Aki TOZAWA, Miwa ABE, Ryoko OTSUKI
Ayano KAGAWA, Jyunko GOUKON, Satoshi MATSUMOTO

県内に流通する魚介類等の総水銀，メチル水銀含有量を調査し，水銀摂取寄与率の高い魚介類等からのメチル水銀摂取量を推定した。暴露評価にあたり推定摂取量と耐容摂取量を比較した結果，健康への影響が懸念されるようなレベルではないことを確認した。さらに，メチル水銀との拮抗作用により水銀毒性を軽減するとされる，セレンの含有量を同時に測定した。総水銀濃度に対する総セレン濃度のモル比が，全ての検体で1以上となっていたことから，無毒で安定なセレン化水銀が形成されていると考えられ，メチル水銀に対するセレンの減毒効果が期待できることが示唆された。

キーワード：総水銀；メチル水銀；セレン；週間耐容摂取量

Key words : total mercury ; methyl mercury ; selenium ; tolerable weekly intake

1 はじめに

水銀は，自然環境中に様々な形態で存在する重金属である。水銀の大部分は安定な硫化水銀などの無機水銀であるが，その一部は環境中の微生物によって還元され，強い中枢神経毒性を有するメチル水銀となる。環境水中のメチル水銀は，これを摂取した魚介類によって生物濃縮され，さらに食物連鎖によりマグロやクジラなどの大型魚類に高濃度で蓄積されることが知られている。人におけるメチル水銀の代謝は，経口摂取後，腸管から血中へと吸収され，血液を通じて全身の組織に移行し，一部は血液・脳関門を通じて脳に蓄積し，中枢神経系に障害を起こす。特に胎児の場合は，妊婦の体内に入り胎盤を通過したメチル水銀の暴露により，胎児の中枢神経発達に影響を及ぼす可能性があることから，厚生労働省は妊婦に向けてリスク毎に魚を分類し，その摂取量に関する注意喚起を行っている。

一方，生体の必須元素であるセレンも自然界に広く分布しているが，必要量と中毒量の差が小さいため，摂取量不足および過剰摂取のいずれでも障害が生ずる毒性を有している。しかしながら，セレンは水銀との結合性が高く，無毒で安定なセレン化水銀を形成するなど，セレンとメチル水銀の拮抗作用がメチル水銀の毒性を軽減するという報告がある。

これらのことから，県内で市販されている魚介類とその加工品類の総水銀，メチル水銀およびセレンの含有量を調査し，国民健康・栄養調査における魚介類の摂取量から算出した一日摂取量を耐容摂取量や文献値と比較した。

2 方法

2.1 試料

対象とした魚介類は，卸売市場で13種22検体を購入した。その際，マグロ等の大型魚類については，可能な限り採取海域や水揚げ場所，魚体重量の聞き取りを行った。刺身用サクとして販売されていた検体はそのまま，それ以外は，頭，内臓，皮，骨等を除き可食部のみとし，フードプロセッサーを用いて均質化し，試料とした。

加工品類は，魚介類において水銀濃度が高かった魚種の缶詰製品を中心に，原材料名が記載されている製品原料魚種4種14検体を小売店から購入し，開缶後，特段の油切りをせずにスパーテルで均質化して試料とした。

2.2 試薬

水銀，セレンの標準品はJCSS分析化学用（関東化学（株）製），メチル水銀の標準品は2種アルキル水銀混合標準液（富士フイルム和光純薬（株）製），フェナントレン-d₁₀は環境分析用（関東化学（株）製）を適宜希釈して使用した。アセトン，トルエンは残留農薬試験・PCB試験用（300倍濃縮）（関東化学（株）製），臭化カリウム，L-システイン塩酸塩一水和物，酢酸ナトリウム三水和物は特級（関東化学（株）製），りん酸二水素ナトリウム二水和物，りん酸水素二ナトリウム十二水和物は特級（富士フイルム和光純薬（株）製），硫酸は精密分析用（関東化学（株）製），無水硫酸銅はReagentPlus（シグマ・アルドリッチ社製），テトラフェニルホウ酸ナトリウムはガスクロマトグラフ用（富士フイルム和光純薬（株）製），無水硫酸ナトリウムはPCB・フタル酸エステル試験用（富士フイルム和光純薬（株）製），6N塩酸は容量分析用滴定液（関東化学（株）製），塩酸は有害金属測定用（関東化学（株）製），硝酸，過酸化水素はUltraPure（関東化学（株）製）を使

*1 現 気仙沼保健福祉事務所 *2 現 環境政策課

用した。

また、セレンの分析に際しては、超純水として微量元素分析用処理を施した重金属用水を使用した。さらに、各成分の精度管理用として、認証標準物質 NMIJ CRM 7402-a タラ魚肉粉末（産総研）を用いた。

2.3 分析機器

加熱気化水銀測定装置は MA-3000（日本インスツルメンツ（株）製）、GC-MS は 7890B GC/5977A MSD（Agilent Technologies 社製）、酸分解システムは DigiPREP Jr.（ジューエルサイエンス（株）製）、発光分光分析装置は iCAP-6300DUO（ThermoFisher（株）製）を用いた。

2.4 分析方法

2.4.1 総水銀（加熱気化—原子吸光測定）

均質化試料 100mg を精密に量り採り、1 検体につき 3 回の併行測定を実施し、平均値を測定結果とした。検量線の範囲は 10~300ng とし、試料濃度に合わせて検量線のレンジを LOW または HIGH に切り替えた。標準液は 150℃で 1 分間加熱乾燥した後、800℃で 2 分間加熱分解、試料は 180℃で 2 分間加熱分解後、850℃で 2 分間加熱分解した。

なお、生鮮サバ 100mg に水銀 20ng を添加した試料について、本法により分析者 1 名が試料各 5 個を 5 日間分析した妥当性評価の結果は、真度 99.8%、併行精度 2.7%、室内精度 4.7%であった。

2.4.2 メチル水銀（フェニル誘導体化—GC-MS 測定）

渡邊らの方法¹⁾を、1/5 スケールに縮小して行った。この時、フードプロセッサで均質化した試料をさらに乳鉢乳棒で磨り潰してからサンプリングすることにより、抽出効率の向上を図った。

また、GC-MS 測定時には、疑似マトリックス（ポリエチレングリコール 200）は添加せず、フェナントレン-d₁₀ を内部標準物質とした内部標準法により定量を行った。

なお、認証標準物質（認証値：メチル水銀（Hg）として）0.58±0.02mg/kg を試料として、本法により分析者 2 名が試料各 2 個を 3 日間分析した妥当性評価の結果は、真度 90.0%、併行精度 3.1%、室内精度 4.1%であった。

2.4.3 セレン（湿式分解—水素化合物発生 ICP-AES 測定）

セレン含有量の測定を実施するにあたり、試料の分解方法として一般的に行われている湿式分解法の 2 法について検討を行った。認証標準物質および均質化した試料をサンプルとして、マイクロウェーブ分解装置を用いた密閉系加圧分解法とヒートブロック、分解チューブおよび時計皿を用いた開放系還流分解法を比較した。その結果、測定成分をセレン元素に限定した場合、開放系還流分解でも十分な真度、精度を確保できたことから、サンプル量や使用する酸および処理時間等について検討を行

い、前処理方法は以下のとおりとした。

試料 1.0g を PTFE 分解チューブに量り採り、硝酸 7mL および過酸化水素 2mL を添加後、時計皿で蓋をして一晚放置し、DigiPREP にて 130℃、5 時間加熱分解した。放冷後、分解液を重金属用水により 25mL に定容後、その 5mL を 25mL 短径メスフラスコに分取した。ホットプレート上（約 150℃）で乾固直前まで加熱し、放冷後、塩酸（1+1）を 20mL 加え、90~100℃で 10 分間加熱、放冷し、重金属用水で定容した溶液について発光分光分析装置により測定した。

なお、認証物質（Se として 1.8±0.2mg/kg）を試料として、本法により分析者 3 名が試料各 2 個を 2 日間分析した妥当性評価の結果は、真度 86.3%、併行精度 2.7%、室内精度 2.7%であった。

3 結果および考察

3.1 総水銀およびメチル水銀濃度

魚介類の水銀の暫定的規制値²⁾は、総水銀としては 0.4ppm、参考としてメチル水銀 0.3ppm（水銀として）となっている。「妊婦への魚介類の摂食と水銀に関する注意事項³⁾」による知見をもとに、総水銀濃度に偏りがないように魚種を選択し、総水銀およびメチル水銀の含有量を調査した結果を表 1 に示す。暫定的規制値を超過した魚は、全て規制値適用外の魚種であった。さらに、魚体重量の異なるメバチにおける総水銀濃度は、0.67mg/kg（魚体重量 35kg）、0.76mg/kg（同 57kg）、1.2mg/kg（同 110kg）となり、これまでの報告⁴⁾同様、魚体の成長度と総水銀量の間には正の相関が認められた。

一方、国内の調査結果⁵⁾と比較して、ビンナガ、メカジキ等で高値を示したが、平成 19~21 年度の農林水産省有害化学物質リスク管理基礎調査の結果では、メカジキ（n=120）の総水銀最大値が 3.9mg/kg と報告されるなど、部位や魚体重量によるところが大きいと考えられる。今回の調査では魚種別対象数が 1~2 検体と少なく、個体差が大きく反映された結果と推測されることから、今後、データ数を増やして確認することが望ましいと思われる。

次に、油漬や水煮等の缶詰を主とした魚介加工品中の総水銀およびメチル水銀の含有量を調査し、製品の原料魚種別にまとめた結果を表 2 に示す。総水銀含有量の濃度範囲は 0.017mg/kg~0.31mg/kg となり、暫定的規制値を超過した製品はなかったが、製品の総水銀濃度は、原料に使用している魚種の影響を受けていると推測された。

メチル水銀については、魚介類の暫定的規制値が制定された当初は測定技術上の問題もあり、総水銀に占めるメチル水銀の割合は 75% 程度と見積もられていたが、近年は特殊な魚種を除き、魚肉部の約 90% 以上がメチル水銀であることは国内外で認められている⁶⁾。図 1 に示すように、今回の調査でも魚介類、加工品を問わず同様な結果が得られ、魚介類の総平均は 90.6%、加工品の総平

表1 魚介類における総水銀およびメチル水銀含有量

分類	種名	検体数	総水銀 (mg/kg)			メチル水銀 (mg/kg)		
			測定値	平均	国内調査平均	測定値	平均	国内調査平均
魚類	カガミダイ	1	0.094	0.094	0.162 (50) ※2	0.0867	0.0867	0.181 (30) ※2
魚類	キチジ	2	0.17~0.28	0.23	0.214 (28)	0.160~0.252	0.206	0.603 (3)
魚類	キンメダイ ※1	2	0.64~1.1	0.87	0.654 (145)	0.561~1.12	0.841	0.535 (102)
魚類	サケ	2	0.018~0.022	0.020	0.034 (85)	0.0169~0.0216	0.0193	— (2)
魚類	サンマ	1	0.031	0.031	0.052 (195)	0.0311	0.0311	—
魚類	ビンナガ ※1	1	1.4	1.4	0.229 (21)	1.05	1.05	0.164 (15)
魚類	メカジキ ※1	2	0.89~3.3	2.1	1.003 (51)	0.783~3.13	1.96	0.712 (49)
魚類	メバチ (メバチマグロ) ※1	5	0.63~1.2	0.83	0.832 (113)	0.514~0.998	0.701	0.539 (91)
魚類	メヌケ ※1	1	0.39	0.39	0.307 (60)	0.358	0.358	0.267 (59)
クジラ	イワシクジラ	1	0.070	0.070	0.065 (2)	0.0666	0.0666	—
クジラ	ナガスクジラ	1	0.20	0.20	0.025 (2)	0.194	0.194	—
クジラ	ミンククジラ	1	0.25	0.25	0.154 (874)	0.227	0.227	0.12 (40)
水産動物	ズワイガニ ※1	2	0.029~0.054	0.042	0.07 (15)	0.0267~0.0482	0.0375	—

() 内は、検査件数
 ※1: 規制値適用外
 ※2: マトウダイ

表2 魚介加工品における総水銀およびメチル水銀含有量

分類	加工品原料魚種	検体数	総水銀 (mg/kg)			メチル水銀 (mg/kg)		
			測定値	平均	諸外国調査平均	測定値	平均	国内調査平均
魚類	カツオ	3	0.030~0.066	0.047	—	—	—	—
魚類	キハダ (キハダマグロ)	7	0.017~0.12	0.061	0.120 (131) ※1	0.102(1)	0.102	0.109 (23) ※3
魚類	ビンナガ	3	0.24~0.31	0.28	0.350 (179) ※2	0.231~0.276 (3)	0.259	—
クジラ	ナガスクジラ	1	0.19	0.19	—	0.206(1)	0.206	—

() 内は、検査件数
 ※1: マグロ (缶詰, ライト)
 ※2: マグロ (缶詰, ビンナガ)
 ※3: マグロ油漬フレーク

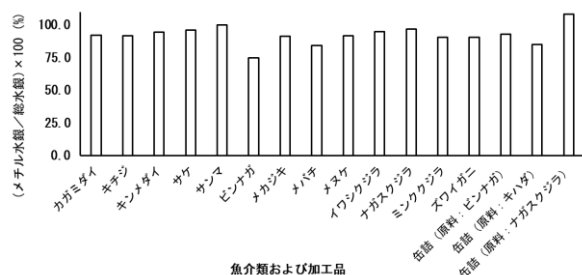


図1 魚介類およびその加工品における総水銀に占めるメチル水銀の割合

均は94.4%であった。

3.2 総水銀およびセレン濃度

セレン含有量の調査結果を図2に示す。最低値はカガミダイの0.19mg/kg, 最高値はメバチおよびズワイガニの0.92mg/kgであった。セレンの濃度分布が正規分布とならなかった理由として、大型魚ではセレン含有量が部位により著しく相違する⁷⁾とされていることおよび調査検体数が少数であったことなどが考えられる。

総水銀とセレンの濃度の相関性を確認したところ、全魚種を対象とした場合の相関係数 $r=0.3311$ に対し、総水銀濃度0.1mg/kg未満の魚種を除いた場合は $r=0.4243$ となり、東京都の報告値 ($r=0.4010$)⁸⁾ に近似していた。さらに、国内調査平均値を大幅に上回る総水銀濃度を検出したメカジキを除いた場合、その相関

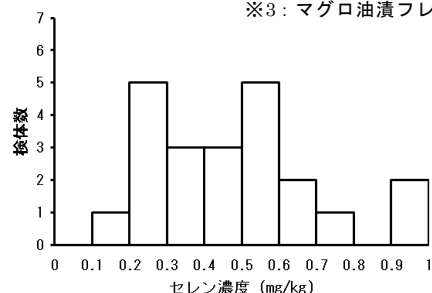


図2 魚介類中のセレン濃度

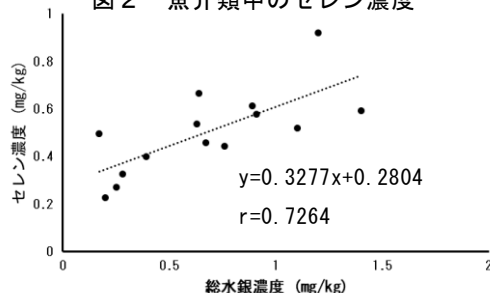


図3 総水銀とセレンの濃度相関図 (魚介類)

係数は $r=0.7264$ となった (図3参照)。

加工品中のセレン濃度を図4に示した。最低値であったクジラ大和煮の0.23mg/kgを除き、マグロ、カツオ製品はほぼ0.4mg/kg以上の高濃度で一様に分布していた。総水銀量とセレンの相関は、図5に示したように $r=0.3771$ であり、魚介類と比較して相関係数は低い値となった。

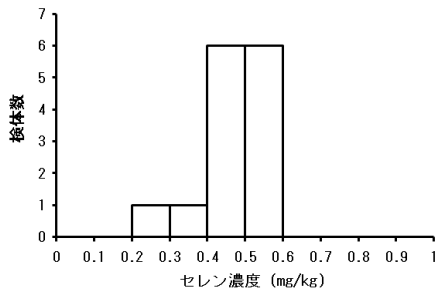


図4 加工品中のセレン濃度

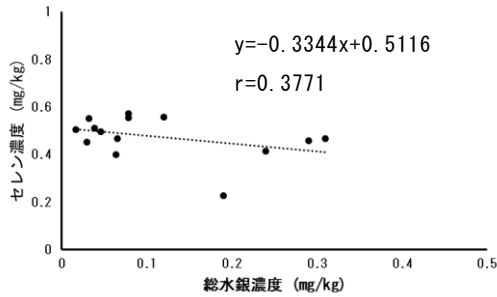


図5 総水銀とセレンの濃度相関図（加工品）

3.3 総水銀濃度とセレン/総水銀（モル比）の関係

従来、マグロには高濃度でセレンが存在することが知られていたが、山下らはメチル水銀毒性拮抗作用を有するセレンの化学形態について分析を進め、魚類中の主な有機セレン化合物が抗酸化物質であるセレノネインであることを報告⁹⁾した。さらに、メチル水銀の蓄積と無機化は、トランスポーターを介してセレノネインの作用により促進されることが明らかにされている。

また、別の調査では、歯クジラ類の筋肉中では総水銀濃度が低値であればそのほとんどをメチル水銀が占めるが、総水銀濃度が高値の場合、メチル水銀は一定濃度を超過すると無機化が進み、無機化した水銀がセレンと1対1の割合で結合し、無毒性のセレン化水銀になるとしている¹⁰⁾。

これらのことから、セレノネイン-メチル水銀複合体が形成されてメチル水銀が無毒化されるには、セレノネイン/メチル水銀のモル比が1以上であることが条件となる。山下らの実験では、魚肉のセレン/総水銀のモル比の平均は4.9倍であったとしているが、今回対象とした魚介類（ズワイガニを除く）の調査結果の平均は6.8倍、加工品類の平均は22.5倍であった。今後、セレンと総水銀の比はメチル水銀のリスク管理において、重要な要素になると思われる。

総水銀濃度に対するセレン濃度のモル比は、魚種によって大きく異なり、食物連鎖の上位に位置する高次捕食魚で低いことが明らかとなっている⁷⁾。魚介類の魚種ごとのセレン/総水銀のモル比の平均は、サケ、サンマ、イワシクジラ、キチジ=カガミダイ、ナガスクジラ、ミンククジラ、メヌケ、キンメダイ、メバチ、ビンナガ、メカジキの順に低かったが、すべて1以上であった。

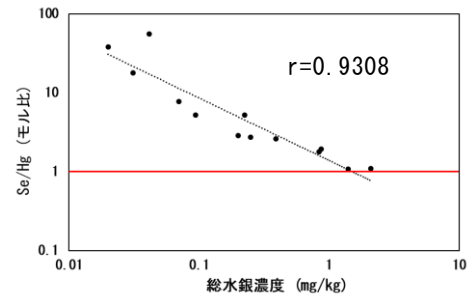


図6 魚介類の総水銀濃度とSe/Hg（モル比）の関係

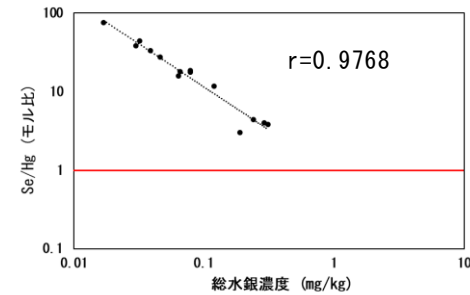


図7 加工品の総水銀濃度とSe/Hg（モル比）の関係

一方、加工品のセレン/総水銀のモル比を原料魚種と比較すると、キハダ、カツオ、ビンナガ、ナガスクジラの順に低値となり、ナガスクジラで3.0と魚介類と同等の値であったが、マグロ類は加工品の方が高い値となっていた。

次に、魚介類筋肉の水銀量が大きくなるとセレン/総水銀の濃度比は高い有意水準で1に収束していくという報告⁷⁾に基づき、上記で求めた値と総水銀濃度について回帰分析を行った結果を図6および図7に示す。魚介類、加工品ともに強い負の相関が認められ1に収束する傾向が確認できた。

3.4 水銀の摂取量と耐容量について

魚介類等に含まれるメチル水銀に係る食品健康影響評価では、対象者を「妊娠している方もしくは妊娠している可能性のある方」とし、厚生労働省から「妊婦への魚介類の摂食と水銀に関する注意事項³⁾」が公表されている。その中で注意喚起されている魚種と、総水銀濃度が比較的高かった魚種は非常に良く一致していたことから、妊娠中の食事には引き続き注意が必要であると思われる。

一方、一般県民の水銀に係る健康リスクを評価するとき、これまでの結果から主要な暴露源はマグロ、カジキ類の寄与が大きいと考察される。厚生労働省が1973年に設定したメチル水銀の耐容週間摂取量(TWI: Tolerable Weekly Intake)は、3.4 μ g/kg体重/週で、0.17mg/人(体重50kg)/週となっており、一日あたりの耐容摂取量は、24 μ g/人/日に換算される。国民健康・栄養調査によると、平成25年から平成29年までの5年間、東北地方では一日あたり4.8~7.0g(平均5.76g)のマグロ、カジキ類、2.3~3.8g(平均3.02g)の魚介加工品(魚介(缶

詰)) および5.8~8.1g (平均6.48g) のタイ, カレイ類を摂取している。今回の調査から算出したすべてのマグロ, カジキ類の総水銀濃度の平均は1.22mg/kgであることから, 便宜上, 総水銀摂取量がすべてメチル水銀であったと仮定すると, 一日耐容摂取量に占める割合は29.3%となる。同様に, 魚介加工品の缶詰製品の総水銀濃度の平均は0.11mg/kgであることから, 一日耐容摂取量に占める割合は1.4%となる。さらに, 今回の調査結果から水銀摂取の寄与率が高いと想定されるキンメダイで試算すると, 総水銀濃度の平均は0.87mg/kgであることから, 一日耐容摂取量に占める割合は23.5%となる。厚生労働省の暴露評価 (案)¹¹⁾ では, 日本人の総水銀の推定一日摂取量を8.42 μ g/人/日とし, その約80%を魚介類が占めるとしていることを考慮すると, バランスの良い食生活を心掛けていけば問題にはならないと考えられる。

各検査機関で実施されている一日摂取量調査 (トータルダイエツトスタディ) でも, 総水銀は魚介類 (X群) からしか検出されておらず, 推定された摂取量のすべてをメチル水銀と仮定しても, 耐容週間摂取量を超えた例はない。耐容週間摂取量は, 人が一生涯にわたり摂取しても健康に対する有害な影響が現れないと判断される, 体重1kg当たりの一週間当たりの摂取量であり, さらに不確実係数を10としていることから, 今回調査を行った魚介類の水銀は, 通常一般的な摂食を通して健康への影響が懸念されるようなレベルではないと考えられる。

4 まとめ

魚介類および魚介加工品 (缶詰) について, 総水銀とメチル水銀の含有量を調査した。総水銀含有量の高かった魚種について, メチル水銀の耐容週間摂取量から算出した一日耐容摂取量と比較した結果, マグロ, カジキ類で耐容量の29.3%, 加工品で1.4%, タイ, カレイ類で23.5%であり, 健康への影響が懸念されるようなレベルではないことが確認された。

水銀の毒性軽減作用を有するとされるセレンの濃度測定を行った。その結果, 魚介類のセレン/総水銀のモル比は, 最低値となったメカジキでも1を上回っていた。さらに, モル比の平均は魚介類で6.9倍, 加工品で22.5倍であり, セレンによるメチル水銀の減毒効果が期待できると考えられた。

魚は, 良質なたんぱく質やDHA (ドコサヘキサエン酸), EPA (エイコサペンタエン酸) を多く含んでいるうえ, 栄養素の摂取源となっており, 健康的な食生活に

欠かせない重要な食材である。妊婦も含め, 水銀含有量の高い魚介類に偏って多量に食べることを避けて水銀摂取量を減らしつつ, 魚食のメリットを活かしていくことが大切であると思われる。

謝 辞

本研究は, 平成30年度宮城県公衆衛生研究振興基金の助成により実施しました。

参考文献

- 1) Takahiro W., Hiroyuki K., Rieko M., Tomoko H., Koichi A., Reiko T. Performance Evaluation of an Improved GC-MS Method to Quantify Methylmercury in Fish. *Shokuhin Eiseigaku Zasshi (Food Hyg. Saf. Sci)*, **56**, 69-76 (2015)
- 2) 魚介類の水銀の暫定的規制値について, 環乳第99号, 昭和48年7月23日
- 3) 妊婦への魚介類の摂食と水銀に関する注意事項, 薬事・食品衛生審議会食品衛生分科会乳肉水産食品部会, 平成17年11月2日 (平成22年6月1日改訂)
- 4) 渡邊敬浩, 林智子, 松田りえ子, 穐山浩, 手島玲子: 食品として流通する魚の総水銀およびメチル水銀濃度の実態調査, *食品衛生学雑誌*, **58**, 80-85 (2017)
- 5) 魚介類に含まれる水銀の調査結果 (まとめ), 厚生労働省
- 6) 坂本峰至: 魚類等のメチルおよ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, 厚生労働科学研究費補助金 (厚生労働科学特別研究事業)
- 7) 武田道夫, 上田正, 長友洪太: 海水・海洋生物の水銀とセレンの関係, *下関女子短期大学紀要*, **12**, 9-12 (1993)
- 8) 山野辺秀夫, 竹内正博, 水石和子, 渡辺四男也: 魚介類中の水銀およびセレン含有量について, *東京衛研年報*, **38**, 167-172 (1987)
- 9) 山下倫明, 今村伸太郎, 山下由美子: 水産物のメチル水銀とセレン, *化学と生物*, **50**, 807-817 (2012)
- 10) Mineshi S, Takaaki I, Akira Y, Toshihide I, Genta Y, Yoshihiro F, Masaaki N, Katsuyuki M, Hing Man Chan, José L. Domingo, Masumi M. Mercury speciation and selenium in toothed-whale muscles. (歯クジラにおける水銀の化学形態別分析とセレン) *Environmental Research* **143**, 55-61 (2015)
- 11) 我が国における水銀摂取量と耐容量の比較 (暴露評価) (案), 厚生労働省