

魚介類中の PCB・水銀含有量実態調査（平成 11 年～19 年）

生活衛生部門

Survey on Concentrations of Polychlorinated Biphenyls and Mercury in Fish and Shellfish, 1999- 2007

Division of Food and Environmental Hygiene

Abstract

We are continuously investigating concentrations of PCB and mercury in sea products. They did not show remarkable changes in the last 9 years. The average levels of PCB and mercury of all samples were 0.02ppm and 0.1ppm, respectively. The levels of PCB were entirely less than the provisional standards. On the other hand the levels of mercury were over the provisional standards in 7 samples. Continuous careful monitors are needed.

Key Words : 魚介類 fish and shellfish, ポリ塩化ビフェニール (PCB) polychlorinated biphenyls, 水銀 mercury

1 はじめに

京都市では、市民の食生活の安全性を確保する目的で、市内に流通する魚介類の PCB、水銀の含有量調査を継続的に実施している。今回、平成11年度から平成19年度までの9年間にわたる検出状況についてまとめたので報告する。

2 方法

(1) 試料

京都市中央卸売市場第一市場に入荷した魚介類を 1 回 16 検体、年4回～6回収去し、試料とした。サンプリング方法は、昭和48年7月23日環乳第 99 号「魚介類の水銀の暫定的規制値について」に示す方法に従った。

(2) 装置

ECD付ガスクロマトグラフィー：島津 17A
還元気化原子吸光光度計：平沼産業 HG-200
マイクロウェーブ分解装置：マイルストーンゼネラル社
ETHOS PLUS

(3) 試験法

PCB の試験法は、平成 11 年度は、酢酸エチル抽出後、アセトニトリル分配、ゲル浸透カラムクロマトグラフィーで精製し、溶出分画を n-ヘキサンに転溶後、発煙硫酸含有セライトを重層したシリカゲルドライカラムクロマトグラフィーでさらに精製し、ECD-GCで測定した⁽¹⁾。平成 12 年度からは、試料をアルカリ分解後 n-ヘキサンで抽出し、水洗後 10%硝酸銀／硫酸処理シリカゲルカートリッジにより精製し、ECD-GCで測定した⁽²⁾。

総水銀の試験法は、平成 11 年度から平成 14 年度

までは、硫硝酸湿式分解後、還元気化原子吸光光度法で測定した⁽¹⁾。平成 15 年度からは、マイクロウェーブ分解装置により湿式分解後、還元気化原子吸光光度法で測定した⁽³⁾。

3 結果

(1) 試料の種類

過去 9 年間に検査に供した魚介類の合計は、639 検体で、魚種は 67 種類であった。検体数の多い魚種は、カレイ、タイ、アジ、スズキ、イカ、タコ、ハモ、サバ、カマス、イワシ等であった。

(2) 暫定基準を超えた事例

PCB の暫定基準は、遠洋沖合魚介類 0.5ppm、内海内湾魚介類 3ppm と設定されている。PCB については、すべて暫定基準を満たしていた。

水銀の暫定基準は、マグロ、内水面水域の河川産の魚介類（湖沼産を除く）及び深海性魚介類を除いて総水銀 0.4ppm、メチル水銀 0.3ppm と設定されている。総水銀が暫定基準を超えた事例は、7 検体あり、その試料についてはメチル水銀の検査を実施した。最終的に暫定基準を超えた事例は平成 12 年度に 1 検体、平成 16 年度に 1 検体、平成 17 年度に 3 検体であった。

表 1 過去の暫定基準を超えた事例（単位：ppm）

年度	試料名	総水銀	メチル水銀	判定
H11	ハモ	0.56	0.29	適合
H12	アマダイ	0.61	0.57	超過
H16	アカガレイ	0.77	0.65	超過
H16	マサバ	0.41	0.26	適合
H17	カマス	0.71	0.53	超過
H17	カマス	0.48	0.43	超過
H17	カマス	0.64	0.5	超過

(3) PCB の検出状況の推移

主な魚種の年度別 PCB 検出状況を表 2 に示す。

表 2 年度別 PCB 検出状況 平均値(試料数)

試料名	1999 (H11)	2000 (H12)	2001 (H13)	2002 (H14)	2003 (H15)	2004 (H16)	2005 (H17)	2006 (H18)	2007 (H19)
アジ	0.005 (4)	0.036 (6)	0.028 (5)	0.036 (4)	0.012 (4)	0.02 (3)	0.004 (1)	0.011 (3)	0.022 (4)
アナゴ		0.014 (1)		0.05 (1)				0.103 (1)	0.068 (1)
アマダイ	0.001 (3)	0.03 (3)	0.024 (3)	0.008 (2)	0.006 (2)		nd (1)		0.002 (1)
アンコウ	0.004 (1)	0.015 (1)		0.016 (1)				0.001 (1)	
イカ	0.001 (3)	0.013 (2)	0.013 (3)	0.014 (5)	0.002 (3)	0.013 (4)	0.003 (3)	0.002 (3)	nd (3)
イサキ	0.002 (2)	0.003 (2)	0.018 (2)	0.009 (2)		0.003 (2)	0.006 (1)		0.006 (2)
イワシ	0.016 (2)	0.028 (2)	0.033 (3)	0.013 (3)		0.01 (1)	0.005 (3)	0.014 (3)	0.002 (2)
エビ	nd (6)		0.01 (5)	nd (1)	0.002 (1)	0.007 (2)	nd (1)	nd (1)	nd (1)
カマス		0.068 (1)	0.04 (3)	0.109 (3)	0.058 (3)	0.045 (3)	0.08 (3)	0.035 (2)	0.039 (3)
カレイ	0.001 (1)	0.012 (4)	0.017 (11)	0.013 (6)	0.006 (8)	0.007 (7)	0.006 (4)	0.01 (6)	0.004 (3)
カワハギ			0.028 (1)	0.021 (3)	nd (2)	0.001 (2)	0.003 (1)	nd (1)	nd (1)
カンパチ	0.018 (1)	0.009 (1)	0.019 (1)	0.031 (1)	0.025 (2)	0.036 (1)	0.038 (2)	0.05 (2)	0.032 (3)
キス		0.024 (2)	0.023 (2)	0.002 (2)	nd (1)	0.022 (3)	0.013 (2)	0.015 (2)	0.025 (2)
サケ	0.011 (4)	0.009 (1)		0.05 (1)	0.054 (1)				
サゴシ		0.034 (2)		nd (1)	0.003 (1)	0.007 (2)	0.008 (2)	0.04 (1)	0.021 (1)
サバ	0.008 (1)	0.039 (2)	0.02 (1)	0.024 (4)	0.05 (3)	0.023 (2)	0.022 (3)	0.017 (4)	0.012 (2)
サヨリ		0.027 (1)	0.009 (1)	0.009 (3)	0.007 (1)	0.029 (1)	0.007 (1)	0.032 (1)	
サンマ	0.002 (1)	0.028 (1)	0.034 (3)	nd (2)	0.011 (1)	0.008 (1)		0.008 (1)	nd (1)
シズ		0.022 (2)	0.03 (1)	0.012 (2)	0.003 (2)	0.005 (2)	0.017 (1)		0.001 (1)
シマアジ	0.015 (1)	0.017 (1)	0.022 (2)	0.005 (1)	0.007 (1)	0.027 (2)	0.031 (2)	0.028 (4)	0.011 (4)
シロクチ	0.018 (1)						0.025 (1)	0.044 (2)	0.042 (1)
スズキ	0.092 (3)	0.257 (3)	0.066 (5)	0.116 (6)	0.165 (3)		0.179 (3)	0.22 (3)	0.05 (4)
タイ	0.005 (6)	0.028 (4)	0.025 (8)	0.015 (6)	0.013 (5)	0.034 (6)	0.009 (5)	0.016 (3)	0.006 (6)
タコ	0.001 (3)	0.004 (5)	0.01 (1)	0.006 (3)	0.002 (2)	0.013 (3)	0.001 (3)	0.002 (2)	0.005 (2)
タチウオ	0.004 (2)	0.098 (2)	0.06 (3)	0.074 (1)	0.027 (1)	0.05 (3)	0.136 (2)	0.098 (2)	0.043 (1)
チコダイ			0.013 (2)			0.012 (1)		0.01 (1)	0.003 (2)
トコブシ			0.01 (1)	nd (1)	nd (1)	nd (1)	0.049 (1)		nd (1)
ニギス	0.002 (1)		0.04 (2)		0.012 (1)				
ハマチ	0.035 (5)	0.039 (4)	0.02 (4)	0.037 (1)			0.027 (1)	0.052 (2)	
ハモ	0.005 (3)	0.026 (2)	0.023 (4)	0.033 (3)	0.017 (2)	0.049 (3)	0.014 (3)	0.055 (1)	0.058 (2)
ヒラメ	0.003 (3)	0.004 (2)	0.046 (2)	nd (2)	nd (1)	0.012 (2)	0.012 (2)	0.012 (2)	0.009 (1)
ビンナガ	0.003 (1)			0.037 (1)		0.003 (1)		0.003 (2)	
ハウボウ							0.002 (1)	0.002 (2)	0.008 (1)
ホタテ	0.002 (1)		0.013 (6)	nd (2)	nd (2)	nd (1)	0.008 (1)		
ホッケ		0.04 (1)		0.014 (1)	0.002 (1)			0.008 (1)	0.019 (1)
マグロ	0.056 (5)				nd (1)				
メバル				nd (1)			0.002 (2)		0.013 (1)
モンゴウイカ			0.039 (3)	0.009 (2)	0.003 (2)	0.003 (2)	0.013 (1)	0.002 (1)	
ヨコワ	0.007 (3)	0.007 (3)			0.001 (1)		0.031 (1)		

単位 : ppm , nd : 検出下限 (0.001ppm) 以下

(4) 総水銀の検出状況の推移

主な魚種の年度別総水銀の検出状況を表3に示す。

表3 年度別総水銀検出状況 平均値(試料数)

試料名	1999 (H11)	2000 (H12)	2001 (H13)	2002 (H14)	2003 (H15)	2004 (H16)	2005 (H17)	2006 (H18)	2007 (H19)
アジ	0.093 (4)	0.05 (6)	0.058 (5)	0.063 (4)	0.072 (4)	0.076 (3)	0.026 (1)	0.114 (3)	0.056 (4)
アナゴ		0.022 (1)		0.08 (1)				0.089 (1)	0.098 (1)
アマダイ	0.113 (3)	0.247 (3)	0.056 (3)	0.066 (2)	0.147 (2)		0.121 (1)		0.086 (1)
アンコウ	0.045 (1)	0.054 (1)		0.172 (1)				0.12 (1)	
イカ	0.042 (3)	0.028 (2)	0.025 (3)	0.045 (5)	0.069 (3)	0.062 (4)	0.079 (3)	0.061 (3)	0.054 (3)
イサキ	0.056 (2)	0.055 (2)	0.095 (2)	0.086 (2)		0.078 (2)	0.048 (1)		0.063 (2)
イワシ	0.016 (2)	0.018 (2)	0.016 (3)	0.017 (3)		0.02 (1)	0.023 (3)	0.024 (3)	0.031 (2)
エビ	0.012 (6)		0.025 (5)	0.038 (1)	0.035 (1)	0.041 (2)	0.041 (1)	0.049 (1)	0.031 (1)
カマス		0.179 (1)	0.027 (3)	0.111 (3)	0.062 (3)	0.294 (3)	0.612 (3)	0.064 (2)	0.211 (3)
カレイ	0.07 (1)	0.044 (4)	0.073 (11)	0.103 (6)	0.087 (8)	0.205 (7)	0.155 (4)	0.083 (6)	0.082 (3)
カワハギ			0.013 (1)	0.02 (3)	0.029 (2)	0.03 (2)	0.022 (1)	0.022 (1)	0.02 (1)
カンパチ	0.268 (1)	0.236 (1)	0.168 (1)	0.099 (1)	0.154 (2)	0.149 (1)	0.198 (2)	0.152 (2)	0.191 (3)
キス		0.055 (2)	0.031 (2)	0.051 (2)	0.066 (1)	0.062 (3)	0.06 (2)	0.056 (2)	0.056 (2)
キンメダイ			0.57 (1)	0.29 (1)					
サケ	0.043 (4)	0.015 (1)		0.024 (1)	0.019 (1)				
サゴシ		0.034 (2)		0.03 (1)	0.048 (1)	0.041 (2)	0.054 (2)	0.024 (1)	0.035 (1)
サバ	0.172 (1)	0.173 (2)	0.016 (1)	0.085 (4)	0.087 (3)	0.306 (2)	0.205 (3)	0.228 (4)	0.176 (2)
サヨリ		nd (1)	0.005 (1)	0.018 (3)	0.017 (1)	0.03 (1)	0.024 (1)	0.034 (1)	
サンマ	0.037 (1)	0.047 (1)	0.051 (3)	0.055 (2)	0.052 (1)	0.071 (1)		0.032 (1)	0.056 (1)
シズ		0.013 (2)	nd (1)	0.018 (2)	0.014 (2)	0.033 (2)	0.031 (1)		0.029 (1)
シマアジ	0.082 (1)	0.118 (1)	0.051 (2)	0.07 (1)	0.154 (1)	0.204 (2)	0.069 (2)	0.143 (4)	0.14 (4)
シロクチ	0.096 (1)						0.116 (1)	0.177 (2)	0.153 (1)
スズキ	0.093 (3)	0.058 (3)	0.059 (5)	0.121 (6)	0.068 (3)		0.107 (3)	0.09 (3)	0.162 (4)
タイ	0.174 (6)	0.187 (4)	0.1 (8)	0.094 (6)	0.097 (5)	0.102 (6)	0.097 (5)	0.266 (3)	0.115 (6)
タコ	0.021 (3)	0.014 (5)	0.008 (1)	0.038 (3)	0.03 (2)	0.035 (3)	0.035 (3)	0.028 (2)	0.024 (2)
タチウオ	0.043 (2)	0.062 (2)	0.058 (3)	0.166 (1)	0.088 (1)	0.165 (3)	0.149 (2)	0.094 (2)	0.074 (1)
トコブシ			0.02 (1)	0.008 (1)	0.028 (1)	0.01 (1)	0.007 (1)		0.006 (1)
ニギス	0.051 (1)		0.048 (2)		0.101 (1)				
ハマチ	0.107 (5)	0.09 (4)	0.111 (4)	0.111 (1)			0.218 (1)	0.142 (2)	
ハモ	0.281 (3)	0.076 (2)	0.115 (4)	0.116 (3)	0.145 (2)	0.173 (3)	0.116 (3)	0.098 (1)	0.108 (2)
ヒラメ	0.04 (3)	0.107 (2)	0.115 (2)	0.062 (2)	0.049 (1)	0.034 (2)	0.05 (2)	0.091 (2)	0.051 (1)
ビンナガ	0.08 (1)			0.119 (1)		0.15 (1)		0.261 (2)	
ハウボウ							0.017 (1)	0.073 (2)	0.153 (1)
ホタテ	0.009 (1)		0.012 (6)	0.015 (2)	0.008 (2)	0.011 (1)	0.01 (1)		
ホッケ		0.246 (1)		0.14 (1)	0.156 (1)			0.243 (1)	0.388 (1)
マグロ	0.67 (5)				0.195 (1)				
メバル				0.09 (1)			0.043 (2)		0.057 (1)
モンゴウイカ			0.028 (3)	0.058 (2)	0.048 (2)	0.059 (2)	0.077 (1)	0.057 (1)	
ヨコワ	0.196 (3)	0.272 (3)			0.145 (1)		0.387 (1)		

単位：ppm，nd：検出下限(0.005ppm)以下

4 考察

(1) PCB の検出状況

PCB の検出値を年度別に平均すると、図 1 に示しており、平均 0.02ppm 程度の低濃度で推移していた。

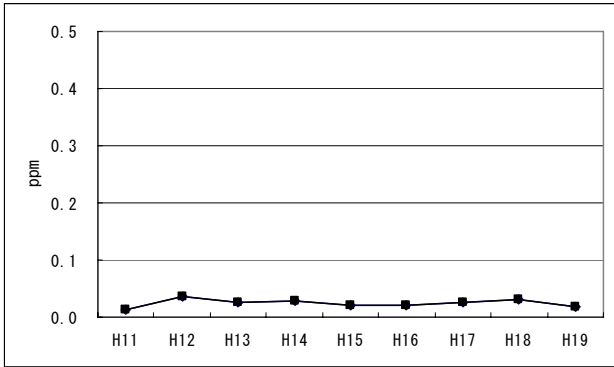


図 1 年度別 PCB 含有量平均値の推移

PCB 含有量が 0.1ppm を超えた試料は、7 種、27 検体であった。それらの魚種の 0.1ppm を超えた試料数の割合と平均値を図 2 に示した。0.1ppm を超えた割合を棒グラフで、測定値の平均値を折れ線グラフで表している。スズキは、0.1ppm を超える試料が 5 割を超え、平均値も高い傾向が見られたが、スズキ、アナゴの暫定規制値は 3ppm に設定されており、検出値の平均は、暫定基準の 1/4 以下であった。

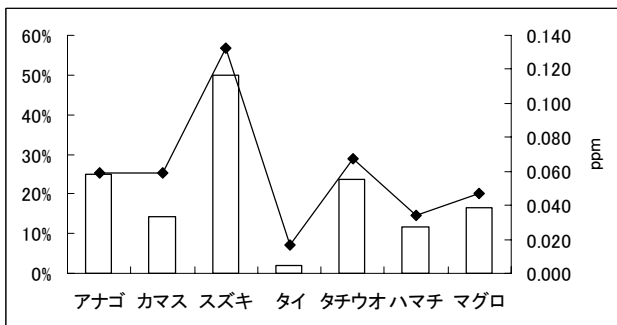


図 2 魚種別 0.1ppm 超過試料数の割合と検出値の平均 (PCB)

(2) 総水銀の検出状況

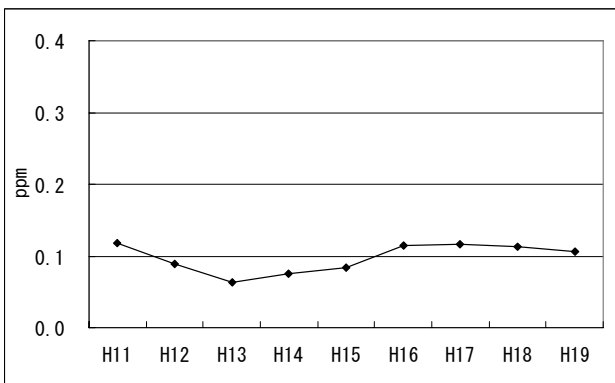


図 3 年度別総水銀検出値の平均

総水銀の検出値を年度別に平均すると、図 3 に示すように、暫定基準の 1/4 である 0.1ppm 前後で推移した。総水銀の測定法は、平成 15 年度にマイクロウェーブ分解法に変更しており、平成 15 年度前後で平均値を比較すると、旧分解法の平均が 0.086ppm なのに対し、マイクロウェーブ分解法の平均は 0.107ppm と 2 割ほど高い傾向を示した。一般に、マイクロウェーブ分解法は、閉鎖系で処理するため水銀の揮散が無く、使用する試薬も少量で済むため、測定効率が向上すると言われており⁽⁴⁾その影響によるものと思われる。

暫定基準値の 50% 値である 0.2ppm を超えた試料は、22 種、67 検体と全体の 1 割近くを占めた。魚種別の 0.2ppm 超過検体数の割合と検出範囲、平均検出値を表 4 に示した。平成 13～16 年度の全国調査の値⁽⁵⁾を参考値として併記した。

表 4 魚種別 0.2ppm 超過試料数と検出値 (総水銀)

試料名	超過数	最小	最大	平均	全国平均
アジ	2/34	0.01	0.26	0.07	0.04
アマダイ	2/15	0.02	0.61	0.13	0.184
イトヨリ	1/3	0.06	0.27	0.14	0.139
カマス	8/21	0.01	0.71	0.20	0.093
カレイ	6/50	0.01	0.77	0.10	0.046
カンパチ	5/14	0.10	0.29	0.18	0.121
キンメダイ	2/2	0.29	0.57	0.43	0.684
グチ	1/1	0.22	0.22	0.22	0.117
サバ	7/22	0.02	0.41	0.16	0.086
シマアジ	2/18	0.01	0.24	0.12	0.104
シロクチ	1/5	0.10	0.22	0.14	0.149
スズキ	2/30	0.01	0.32	0.10	0.102
タイ	7/49	0.04	0.40	0.13	0.093
タチウオ	1/17	0.02	0.28	0.10	0.112
チコダイ	1/6	0.03	0.26	0.10	0.074
ハマチ	2/17	0.02	0.22	0.11	0.098
ハモ	4/23	0.02	0.56	0.14	0.121
ビンナガ	1/5	0.08	0.35	0.17	0.237
ブリ	1/3	0.18	0.27	0.21	0.153
ホッケ	3/5	0.14	0.39	0.23	0.086
マグロ	5/6	0.20	1.43	0.59	0.437
ヨコワ	3/8	0.06	0.59	0.24	0.158

超過数：超過数/全検体数，単位：ppm

表 4 に示した魚種の中でマグロとキンメダイは、暫定基準の適用を除外されている。また、暫定基準を超過した事例のあるハモ、アマダイ、アカガレイ、カマ

スは、単発的なもので、それぞれの魚種別の平均は、全国調査の値に近いものであった。しかし、検出範囲が比較的広い魚種が多く、今後も注意深く監視する必要がある。

(3) 脂肪濃度別 PCB 含有量

図 4 は脂肪濃度と PCB 含有量の相関を示したものである。

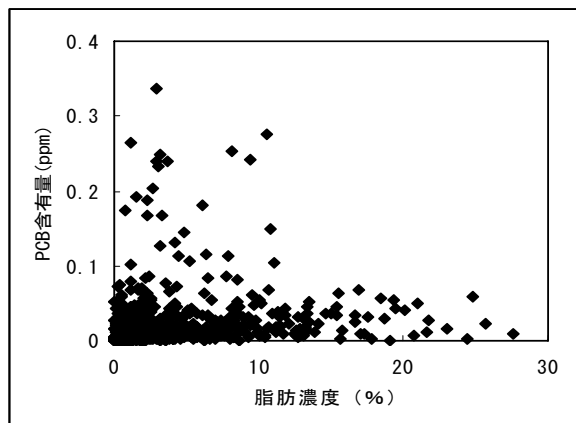


図 4 脂肪濃度別 PCB 含有量

PCB は、脂溶性で脂肪組織に蓄積し易いため脂肪濃度の高い試料ほど PCB 含有量も高くなると推測されるが、実際には脂肪濃度と PCB 含有量の間に相関は認められなかった。

(4) 生育度別水銀含有量

魚介類の生育度と水銀含有量の関係を階層別に一覧したものを表 5 に示す。

表 5 試料の生育度と水銀含有量 (ppm)

	長　　さ　　(cm)						平均	
	0～	10～	20～	30～	40～	50～		
	9	19	29	39	49			
重	～25	0.01	0.03				0.03	
	～50	0.01	0.04	0.02		0.08	0.03	
	～100	0.02	0.04	0.03	0.07		0.04	
	～150		0.05	0.05	0.08	0.04	0.05	
	～200	0.01	0.02	0.05	0.06	0.03	0.05	
さ	～300		0.01	0.07	0.21	0.08	0.08	0.09
	～500		0.01	0.08	0.12	0.04	0.09	0.10
(g)	～1000			0.07	0.13	0.10	0.09	0.11
	～3000	0.02		0.05	0.18	0.18	0.11	0.14
	3001～						0.16	0.16
平均	0.02	0.04	0.06	0.12	0.13	0.11	0.09	

水銀含有量は、重さ 200 g 以上、長さ 30 cm 以上の試料で、それ以下の試料と比べて水銀含有量が高い傾向が見られた。これは、生物濃縮の影響で、肉食性の、大型の魚類に水銀が蓄積され易いことを反映していると思われる。メチル水銀は、神経毒性物質であり、最も影響を受け易い胎児期に低濃度でも暴露を受けた子供は神経発達に影響するという知見に基づき、水銀含有量の高い魚種（クジラ類、一部のマグロ類等）の妊娠中又は妊娠の可能性の高い人に対する摂食制限を呼び掛ける通知が平成 14 年（平成 16 年改正）に出されている。現在の魚介類中の水銀含有量は、摂食制限対象者以外の人にとって、安全上問題にならないレベルであるが、暫定基準を超える試料を市場から排除する等、水銀の摂食量を少しでも低減化していくためにも監視を続けていく必要がある。

(5) まとめ

平成 11 年度から平成 19 年度の 9 年間に実施した魚介類中の PCB・水銀の検査結果をまとめた。

全試料の平均値を年度別に比較すると、PCB・水銀ともここ 9 年に大きな変動は無く、全試料の平均として、PCB は 0.02ppm、水銀は 0.1ppm 近辺で推移している。

PCB は、すべて暫定基準を下回り、良好な状態が保たれていた。魚種別に見るとスズキが比較的高い検出値を示す傾向が認められた。

総水銀は、単発的に暫定基準を超える事例が散見された。全試料の 1 割以上が暫定基準の 1/2 となる 0.2ppm を超えており、検出範囲の広い魚種も多いことから、今後も注意深い監視が必要である。

5 参考文献

- (1) 京都市衛生公害研究所生活衛生部門：京都市衛生公害研究所年報，65，18（1999）
- (2) 京都市衛生公害研究所生活衛生部門：京都市衛生公害研究所年報，67，19（2001）
- (3) 京都市衛生公害研究所生活衛生部門：京都市衛生公害研究所年報，70，127-131（2004）
- (4) 東京都健康安全研究センター年報，57，279-286（2006）
- (5) 妊婦への魚介類の摂食と水銀に関する注意事項の見直しについての添付文書：厚生労働省医薬食品局食品安全部基準審査課，2005 年 11 月 2 日