HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	イカ肝臓中のカドミウム濃度及びその除去法の試み
Author(s)	栗原, 秀幸; 渡川, 初代; 羽田野, 六男
Citation	北海道大學水産學部研究彙報, 44(1), 32-38
Issue Date	1993-02
Doc URL	http://hdl.handle.net/2115/24107
Type	bulletin (article)
File Information	44(1)_P32-38.pdf

Instructions for use

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

北 大 水 産 彙 報
44(1), 32-38. 1993.

イカ肝臓中のカドミウム濃度及びその除去法の試み

栗原　秀幸*・渡川　初代*・羽田野六男*

Concentration of Cadmium in Livers of Several Kinds of Squids and an Approach to its Elimination

Hideyuki KURIHARA*, Hatsuyo TOGAWA*
and Mutsuo HATANO*

Abstract

Cadmium concentrations in livers of *Illex argentinus*, immature and mature *Todarodes pacificus*, *Nototodarus sloani sloani*, *Ommastrephes bartrami* and *Loligo bleekeri* were investigated and ranged from 11.8 to 1,405 μg/g on a dry weight basis. Both muscle and fluid of "Ika-Shiokara" was relatively low in cadmium concentrations ranging from 0.53 to 8.04 ppm on a wet weight basis. As an attempt to liberate cadmium from the squid liver homogenates, treatments with acidic or alkaline solutions, saturated solutions of inorganic salts and organic solvents were performed and compared by analyzing the cadmium concentration of the supernatant from the treated homogenates. Treatments using acidic, saturated $(NH_4)_2SO_4$ and NaCl solutions removed more than 80% of the cadmium from the homogenates, and these treatments were thus considered to be the most desirable ways to remove cadmium, of the treatments examined.

緒　　言

イカは食用および加工原料として日本の重要な水産資源であり，平成2年のイカの国内生産量は56.6万トン（輸入は11.4万トン）に達している。イカの非可食部である肝臓は，その一部が「塩辛」等に利用されているに過ぎず，大半はそのまま廃棄されている。一方，カドミウム中毒が発生してから，食品中のカドミウム濃度が調べられ，水産食品，特に軟体動物のイカやホタテガイ[1]でカドミウム濃度が高く，肝膵臓，消化管に相当する組織に特に多くのカドミウムが検出された(表1)。このように高濃度のカドミウムよってイカ肝臓廃棄物の肥料•飼料としての有効利用化が阻まれており，近年の環境問題，資源の効率的利用に対する関心が一層高まる中，イカ肝臓廃棄物中のカドミウム濃度の把握，カドミウムの除去法の確立の重要性が高まってきている。

本研究では小売店，水産加工場で入手可能なイカ5種類の肝臓中カドミウム濃度と市販イカ塩辛中のカドミウム濃度を調べるとともに，肝臓からカドミウムを除去する方法を確立するため，イカ肝臓ホモジネートに酸・アルカリ溶液，飽和塩溶液および有機溶媒処理を施し，ホモジネートからのカドミウム遊離量を比較した。

* 北海道大学水産学部食品化学第1講座
(*Laboratory of Food Chemistry I, Faculty of Fisheries, Hokkaido University*)

Table 1. Previously reported cadmium concentrations in squid livers.

Species	Cadmium concentration (μg/g)	Wet or dry dasis	Reference
Argentine short-fin squid	36	W[a]	2)
Aruzenchin Matsuika	38	W	2)
(*Illex argentinus*)			
Pacific flying squid	71	D	3)
Surumeika	154	D	3)
(*Todarodes pacificus*)	15-33	W	4)
Neon flying squid	287	D	5)
Akaika	80.6-85.5	D	6)
(*Ommastrephes bartrami*)	117-132	W	7)
Opalescent inshore squid	85	D	5)
Kariforunia Yariika	121	D	5)
(*Loligo opalescens*)	14-16	W	8)
Swordtip squid	38.1	D	3)
Kensakiika			
(*Loligo edulis edulis*)			
Purpleback flying squid	782	D	5)
Tobiika			
(*Symplectotenthi oualaniensis*)			
Boreal clubhook squid	154	D	6)
Tsumeika			
(*Onychoteuthis borealijaponica*)			
Golden cuttlefish	98.0	D	3)
Kouika			
(*Sepia esculenta*)			
Shimameika	59.8	D	3)

[a] W : wet basis ; D : dry basis.

材料および方法

イカ 1991年6月～9月にアルゼンチンマツイカ (*Illex argentinus*), アカイカ (*Ommastrephes bartrami*) およびニュージーランドスルメイカ (*Nototodarus sloani sloani*) は水産加工場から入手し，未成熟および成熟スルメイカ (*Todarodes pacificus*) およびヤリイカ (*Loligo bleekeri*) は小売店で購入した。イカの体重を測定後，解体，肝臓を摘出し，重量を測定した。摘出した肝臓を各々ポリエチレンの袋に入れ，供試するまで－60°C で凍結保存した。

イカ肝臓中のカドミウム濃度 凍結したイカ試料を解凍し，105°C, 24 時間常圧乾燥した。乾燥肝臓試料約 0.5 g を硝酸一過塩素酸 (2 : 1, v/v, ともに有害金属測定用) 30 ml を加え，分解物が白く乾固するまで加熱分解した。放冷後，0.1 N 硝酸 10 ml に定容し被検液とした。原子吸光分光

光度計 (日本ジャレル・アッシュ社, 原子吸光分光光度計 Model AA-782, アセチレン—空気フレーム法) で被検液中のカドミウムを定量した。

イカ「塩辛」のカドミウムの濃度 5社のイカ「塩辛」を小売店で購入し,「肉」部分と「液汁」部分にそれぞれ分けた。それぞれを適量秤量し, 前述の方法で湿式灰化後, 原子吸光分光光度計によりカドミウムを定量した。

イカ肝臓ホモジネートからのカドミウムの遊離

1. 酸・アルカリ溶液処理 pH を 1~9 および 13 に調整した塩酸または水酸化ナトリウム水溶液 15 ml ずつをスルメイカ肝臓 (1 処理につき約 5 g) にそれぞれ加え, ホモジナイザーで 8,000 rpm, 5 分間ホモジナイズした。pH を再調整後, 2 時間 4°C で静置し, 15,000×g, 30 分間遠心分離した。上清と沈澱に分け, 上清の pH が変化していないことを再確認した。上清, 沈澱それぞれを湿式灰化し, カドミウムを定量した。

2. 飽和塩溶液処理 スルメイカ肝臓 (1 処理につき約 5 g) に飽和硫酸アンモニウム溶液, 飽和炭酸ナトリウム溶液および飽和塩化ナトリウム溶液をそれぞれ 15 ml ずつ加えホモジナイズした。2 時間 4°C で静置し, 15,000×g, 30 分間遠心分離した。上清と沈澱を分け, それぞれを湿式灰化した後, カドミウムを定量した。

3. 有機溶媒処理 2 組ずつ用意したスルメイカ肝臓 (1 処理につき約 5 g) にメタノール, エタノールおよびアセトンを 15 ml ずつ加えホモジナイズした。1 組は 2 時間, もう 1 組は 24 時間 4°C で静置し, 15,000×g, 30 分間遠心分離した。有機層とそれ以外の層に分け, それぞれを加熱し有機溶媒を留去した。湿式灰化した後, カドミウムを定量した。

結果および考察

イカ肝臓中のカドミウム濃度 5 種類のイカ (スルメイカは未成熟および成熟) の肝臓中カド

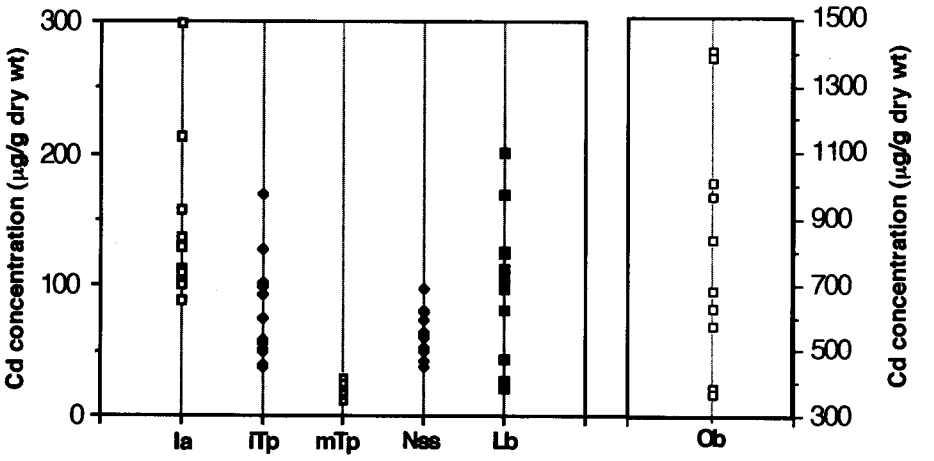

Fig. 1. Cadmium concentrations in squid livers examined. Abbreviations as follows: Ia, *Illex argentinus* (*Aruzenchin matsuika*); iTp, immature *Todarodes pacificus* (*Surumeika*); mTp, mature *Todarodes pacificus* (*Surumeika*); Nss, *Nototodarus sloani sloani* (*Nyujirando surumeika*); Lb, *Loligo bleekeri* (*Yariika*); Ob, *Ommastrephes bartrami* (*Akaika*)

Table 2. Cadmium concentrations in squid livers examined.

Species	No of samples	Body weight (g wet basis)	Liver weight (g wet basis)	Cadmium concentration (μg/g)	
				Wet basis	Dry basis
Argentine short-fin squid *Aruzenchin Matsuika* (*Illex argentinus*)	10	444±62[a]	73.0±10.4	88.2±36.3 (58.4-168.5)[b]	144.8±65.0 (88.6- 298.2)
Pacific flying squid *Surumeika* (*Todarodes pacificus*) immature	12	86±17	8.0± 3.8	29.6± 11.0 (17.3- 49.8)	79.7± 40.1 (37.8- 169.3)
Pacific flying squid *Surumeika* (*Todarodes pacificus*) mature	10	217±28	28.0± 5.9	14.5± 4.2 (8.3- 21.3)	22.3± 6.0 (11.8- 30.0)
New Zealand flying squid *Nyujirando Surumeika* (*Nototodarus sloani sloani*)	11	121±32	9.4± 4.4	19.4± 8.2 (4.2- 38.8)	63.5± 18.1 (38.2- 7.4)
Neon flying squid *Akaika* (*Ommastrephes bartrami*)	10	487±75	29.3±11.0	293.4±143.1 (137.1-532.0)	826.5±369.1 (368.5-1405.6)
Spear squid *Yariika* (*Loligo bleekeri*)	12	89±14	3.1± 1.7	19.4± 8.2 (5.2- 36.5)	91.1± 43.4 (21.7- 201.3)

[a] Mean±standard deviation.
[b] (highest value-lowest value).

Table 3. Cadmium concentrations in "Ika-Shiokara".

Sample	Cadmium concentration (μg/g)	
	In muscle	In fluid
A	6.08	8.04
B	0.85	1.00
C	0.97	0.98
D	0.53	0.90
E	1.32	0.93

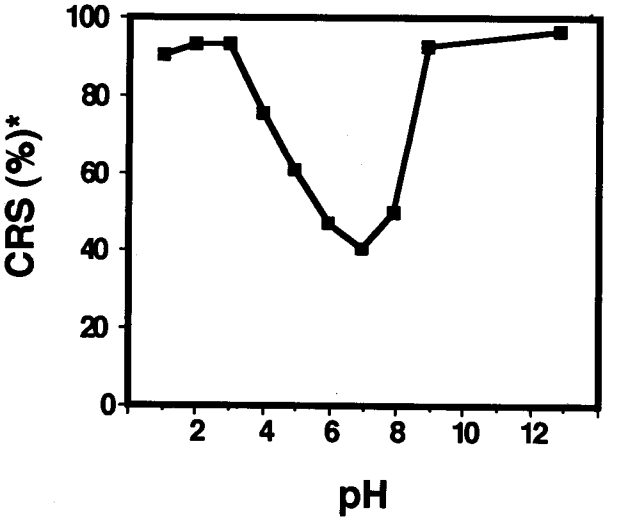

Fig. 2. CRS of *Todarodes pacificus* liver homogenates after treatments with acidic or alkaline solution.
* CRS (%) = {supernatant Cd (μg)/total Cd (μg)} × 100

ミウム濃度を表2および図1に示す。各種類とも個体間のカドミウム濃度の差が大きい。これは各個体の成長に差があること，摂餌場所が広範囲に及ぶため，吸収するカドミウム量が異なると考えられる。種類間で比較すると，最もカドミウム濃度の高いアカイカで826.5 μg/g (乾重)，最も低い濃度の成熟スルメイカでも22 μg/g (乾重) と検出され，他の食品に比べ高濃度であった[1,3,9-13]。種類間で濃度に差がみられた理由は，供試したイカの成育ステージの違いによりカドミウムの生物濃縮の段階が異なっていたこと，生息地域，回遊地域および餌のカドミウム濃度が異なることが考えられる。

イカ「塩辛」中のカドミウム濃度 5社の「塩辛」の「肉」部分および「液汁」部分のカドミウム濃度を表3に示す。A社の塩辛のみが肉部分および液汁部分ともに他社の塩辛よりカドミウム濃度が高かった。

イカ肝臓ホモジネートからのカドミウムの遊離

1. 酸・アルカリ溶液処理 上清へのカドミウムの遊離割合として，上清と沈澱のカドミウム量から上清カドミウム量比率 (CRS) を式 (1) のように算出した。

$$\mathrm{CRS}\,(\%) = \frac{\text{上清 Cd 量 } (\mu g)}{\text{上清 Cd 量 } (\mu g) + \text{沈澱 Cd 量 } (\mu g)} \times 100 \qquad (1)$$

スルメイカ肝臓ホモジネートをpH 1～9および13で処理したときのCRSを図2に示す。pH 3以下およびpH 9以上でCRSは高くなった。pH 3以下でCRSが高くなるのは，カドミウムがイオンとして遊離，可溶化したためと考えられる。pH 9以上でCRSが高くなるのは，同時に沈澱量も減少していることから，カドミウムが遊離しているのではなく，カドミウム—カドミウム結合成分複合体が上清に可溶化したためと考えられる。中性付近ではカドミウムイオンの遊離量，複合体の可溶化量がいずれも少なくなるためCRSが低くなると考えられる。これらの結果から有効

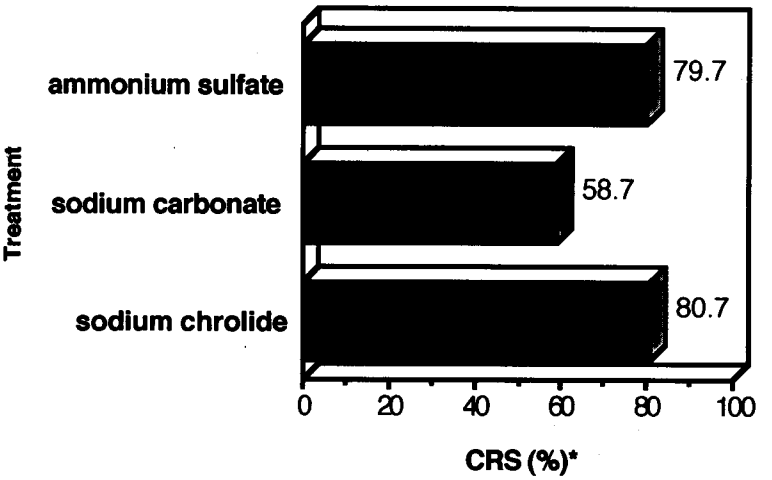

Fig. 3. CRS of *Todarodes pacificus* liver homogenates after treatments with saturated solution of inorganic salts.
* CRS (%) = {supernatant Cd (μg)/total Cd (μg)} × 100

Table 4. CRO of *Todarodes pacificus* liver homogenates after treatments with organic solvents.

Organic solvent	CRO (%)[a]	
	2 hr[b]	24 hr[b]
Methanol	0.0	0.0
Ethanol	0.0	0.0
Acetone	0.0	0.0

[a] CRO (%) = {organic layer Cd (μg)/total Cd (μg)} × 100
[b] Time of standing between homogenization and centrifugation.

な除去法は低 pH 処理と考えられる。

2. 飽和塩溶液処理 スルメイカ肝臓ホモジネートを飽和硫酸ナトリウム，飽和炭酸ナトリウムおよび飽和塩化ナトリウム各溶液で処理した結果を図 3 に示す。飽和硫酸ナトリウムおよび飽和塩化ナトリウムでは約 8 割のカドミウムが上清に検出されたが，飽和炭酸ナトリウムでは 6 割程度にとどまった。これらの塩溶液の pH は飽和硫酸ナトリウム溶液で約 5，飽和炭酸ナトリウム溶液で約 11，飽和塩化ナトリウムで約 7 だったことから，CRS に影響を及ぼす因子として pH だけでなく溶解している塩の種類も影響を及ぼすと考えられる。これらの結果から飽和硫酸アンモニウム，飽和塩化ナトリウム溶液処理が有効と考えられる。

3. 有機溶媒処理 有機層へカドミウムが遊離した割合として，有機層とそれ以外の層のカドミウム量から有機層カドミウム量比率 (CRO) を式 (2) のように算出した。

$$\text{CRO}\ (\%) = \frac{\text{有機層 Cd 量}\ (\mu g)}{\text{有機層 Cd 量}\ (\mu g) + \text{沈澱 Cd 量}\ (\mu g)} \times 100 \qquad (2)$$

メタノール，エタノールおよびアセトンで処理したときの CRO の結果を表 4 に示す。各処理とも上清にカドミウムが検出されなかったので，有機溶媒ではカドミウムは除去できないことが明らかとなった。また，有機溶媒で抽出されるような低分子化合物にはカドミウムは結合していないと考えられる。これらの結果から上記 3 種類の有機溶媒ではカドミウムが除去できないことが明らかとなった。また，脂溶性有効成分の抽出の際にカドミウムの混入が少なくなることが予想される。

文　　献

1) 山本勇夫・滝澤行雄 (1982). 北海道沿岸の魚介類中重金属含量. 秋田医学 **9**, 207-214.
2) Falandysz, J. (1988). Trace metals in squid *Illex argentinus*. *Z. Lebensm. Unters Forsch.* **187**, 359-361.
3) 杉山恭子 (1981). 食品中の重金属含有量に関する研究. 米子医誌 **32**, 408-425.
4) Tanaka, T., Hayashi, Y. and Ishizawa, M. (1983). Subcellular distribution and binding of heavy metals in the untreated livers of cadmium and silver exposed rats. *Experientia* **39**, 746-748.
5) Martin, J.H. and Flegal, A.R. (1975). High copper concentrations in squid livers in association with elavated levels of silver, cadmium, and zinc. *Mar. Biol.* **30**, 51-55.
6) Hamanaka, T., Kato, H. and Tsujita, T. (1977). Cadmium and zinc in ribbon seal, *Histriophoca fasciata*, in the Okhotsk Sea. *Res. Inst. N. Pac. Fish., Hokkaido Univ.* Spe. Vol., 547-561.
7) Castillo, L.V. (1991). Biochemical implications of heavy metal accumulation in squids from the north Pacific Ocean. Doctral thesis. Hokkaido Univ., Hakodate.
8) Falandysz, J. (1991). Concentrations of trace metals in various tissues of the squid *Loligo opalescens* and their redistibution after canning. *J. Sci. Food Agric.* **54**, 79-87.
9) 田中之雄・池辺克彦・田中涼一・国田信治 (1974). 食品中の重金属の含有量について (第 3 報) 魚介類中の重金属の含有量. 食衛誌 **15**, 390-393.
10) 池辺克彦・田中之雄・田中涼一・国田信治 (1977). 食品中の重金属の含有量について (第 4 報) 加工食品中の重金属の含有量. 同誌 **18**, 62-74.
11) 田中之雄・池辺克彦・田中涼一・国田信治 (1977). 食品中の重金属の含有量について (第 5 報) 植物性食品の重金属の含有量範囲と平均含有量. 同誌 **18**, 75-85.
12) 池辺克彦・田中之雄・田中涼一・国田信治 (1977). 食品中の重金属の含有量について (第 6 報) 魚介類および獣鳥鯨肉類の重金属の含有量. 同誌 **18**, 86-97.
13) 山本勇夫・松田和子・佐藤千鶴子 (1992). 北海道沿岸魚介類中の重金属について. 栄食誌 **45**, 186-197.