

ICP-MS によるスルメイカ及び海水中のカドミウム濃度分析

福沢春樹*・村中 健**

論文要約

スルメイカについて、可食部各部位や水揚げ月によるカドミウム濃度の違いや変動を調べるために ICP-MS 法によって分析を行った。又、イカ中の生物濃縮について調べるため海水中のカドミウム濃度も分析した。イカ肝臓中の濃度は約 10mg/kg 生程度であり、体内の他の部位よりも $10^2 \sim 10^4$ 倍大きく、カドミウムに対するイカ肝臓中の生物濃縮係数は 10^5L/kg 生の水準であった。

キーワード: カドミウム濃度, スルメイカ, 海水, 誘導結合プラズマ質量分析法

Analysis of Cadmium Concentration in Japanese Flying Squid and Seawater by ICP-MS

Haruki FUKUSAWA* and Takeshi MURANAKA**

ABSTRACT

Cadmium concentrations in Japanese flying squid was analyzed by ICP-MS to study the difference of the concentration in the eatable parts of the body and to know the variation of the concentration according to the landing month of the squid. Cadmium concentration in seawater was also analyzed to study the biological accumulation in the squid. The concentration in the lever of the squid was confirmed to be about 10 mg/kg raw or more and the value was 10^2 to 10^4 times larger than those in other parts of the body and the bioaccumulation factor for cadmium in the lever of the squid was in the level of 10^5L/kg raw.

Keywords: Cadmium Concentration, Japanese flying squid, Seawater, ICP-MS

1. はじめに

スルメイカは寿命が約1年であり、冬期に東シナ海から九州沿海で発生したグループは黒潮に乗って太平洋側を回遊する¹⁾。このため、三陸海域、青森県太平洋海域は主として秋から冬にかけて好漁となる。水揚げされたイカは刺身、焼き物、煮物として食される他、内臓は塩辛として賞味されている。ところが、イカの内臓には微量有害物質であるカドミウムが蓄積しており²⁾、人体への影響としては腎障害がみられ、発がん物質としても知られている³⁾。したがって、人がイカの内臓を食する場合や、他の動物の飼料とする場合にそのような影響を少なくするためにカドミウムを分離除去するための研究が行われている⁴⁾。

又、人や動物の食料にしない場合は内臓は廃棄することになるが、その場合でも、カドミウム濃度が高い場合は注意が必要となる。

本研究ではイカ内臓のカドミウム分離に関する研究を始めるにあたり、その基礎として、以下に示すことを目的とした。(1)スルメイカ可食部各部位のカドミウム濃度を調べる。(2)水揚げ月によって内臓中のカドミウム濃度がどのように変化していくかについて明らかにすること。(3)海水中的カドミウム濃度を測定し、食物連鎖の中で海水からイカへの生物濃縮について調べる。

2. 試料

2.1 イカ

試料は青森県で水揚げされた生食用のスルメイカとし、2010年9月、2011年6月、7月、8月、10月に水揚げされたものを主に八食センター（八戸市）で購入使用した。又、比較のために2011年10月水揚げされたアオリイカについても測定を行った。使用したスルメイカの一つである、7月水揚げのものを、例としてFig. 1に示す。

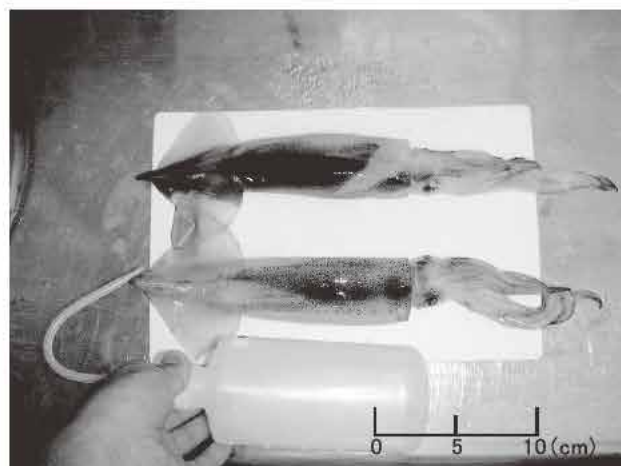


Fig.1 使用したスルメイカの例
2011年7月水揚げ

2.2 海水

本研究では、海水中的カドミウム濃度について、海水がきれいな地点とやや汚れていると思われる地点の比較を行いたいと考え、2011年5月に八戸市沿岸の3地点①種差海岸、②白浜海岸、③大蛇漁港で採水した。種差海岸、白浜海岸は、比較的海水がきれいだと考えられる地域であり、大蛇漁港は漁船などが出入りしており海面に油膜が見られる箇所もあり比較的海水が汚れていると考えられる。海水採水地点をFig.2に示す。

3. 試料前処理

3.1 イカの前処理

イカは生体試料であるため、多量のたんぱく質や脂質が含まれており、カドミウムを測定するために、これらを取り除く適切な前処理が求められる。本研究では、操作が単純で、食品中の生体物質（有機物質）を除去し含有する重金属を残す一般的な方法である、灰化-湿式分解法を用いた。Fig.3にイカの前処理の流れを示す。



Fig.2 海水採水地点
①種差海岸、②白浜海岸、③大蛇漁港

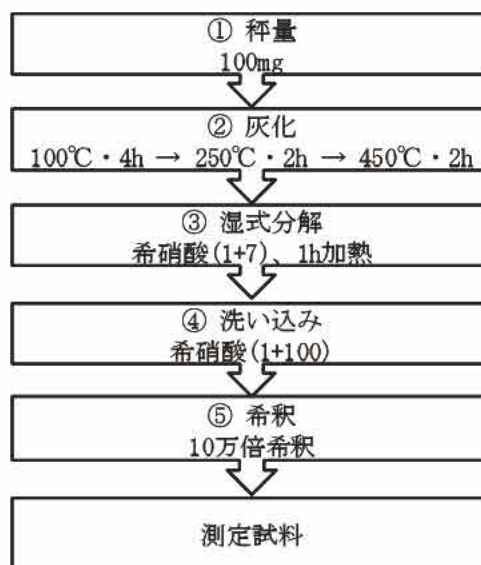


Fig.3 イカ前処理の流れ

①ルツボに100mg秤量する。②電気炉で、水分を蒸発させるため100℃・4hで乾燥。過燃焼を防ぐ目的で、脂肪分を蒸発させるため250℃・2hで予備灰化。有機物を燃焼させるため450℃・2hで灰化を行う。③灰化試料の入ったルツボを蓋ごと200mL トールビーカーに入れ、超純水で希釈した(1+7)の希硝酸を20mL加え、時計皿で蓋をし、電気コンロを用いて、300Wで1h程度加熱溶解する。④放冷後、(1+100)の希硝酸が入った洗瓶で洗いこみ、100mL メスフラスコに、濾紙を取り付けた漏斗を用いて全量流し込みメスアップする。⑤マイクロピペットを用いて1000 μ L採取し、100mL メスフラスコに入れメスアップしたものを測定試料とする。したがって、100mgのイカ生試料を灰化し(②)、100mL フラスコに洗い込みメスアップするので、1000倍に希釈され(④)、さらに100倍希釈(⑤)したので、希釈倍率は10万倍となる。

3.2 海水の前処理

海水中ではカドミウムは微量元素である。したがってカドミウムの測定には、主要溶存物質である塩類を除去することが必要であり、そのためキレートディスクによる固相抽出法を用いた。この方法は塩類除去と共にカドミウム濃度を上げることも可能であり、使用したICP-MS装置のカドミウムに関する定量下限値⁵⁾である0.03 μ g/Lに近い、海水中的カドミウム濃度を正確に測定できる。Fig4にキレートディスクを用いた海水の前処理法について示す。

①元素が容器内壁に付着するのを防ぐため、海水100に対し硝酸試薬（超微量分析用、和光純薬）の原液1の割合で加え、pHを1にする。②0.45 μ Lのメンブレンフィルターをセットし、真空排気ポンプをつなぎ、濾過する。③効率的にカドミウムを保持できるpH5.5付近にするため、まず、緩衝液として酢酸アンモニウムを

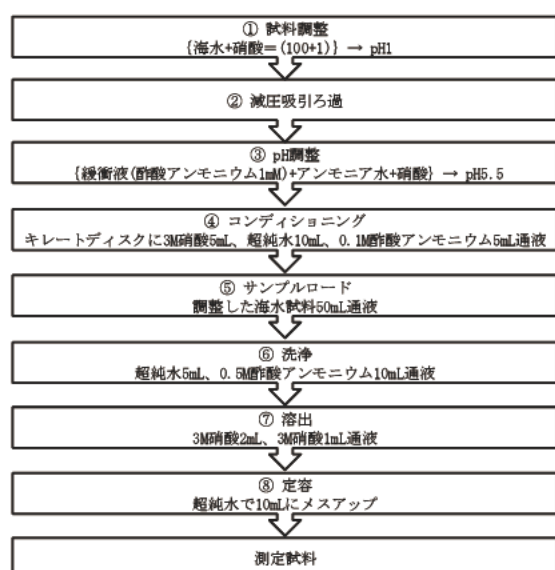


Fig4 海水前処理

100mMになるように海水に添加し、アンモニア水、硝酸を用いてpHを調整する。pH測定はMettler Toledo社のSevenGo Portable Meterを用いた。④キレートディスクに3M硝酸5mL、超純水10mL、0.1M酢酸アンモニウム5mLを順番に通液して、キレート性能を発揮できる状態とする。⑤キレートディスクにpH5.5に調製した海水試料50mLを通液させる。⑥キレートディスクに超純水5mL、0.5M酢酸アンモニウム10mL通液してキレートディスクを洗浄する。⑦キレートディスクに3M硝酸を2mL通液、さらに1mLと2回に分けて通液し、カドミウムを溶出させる。⑧最後に、超純水で10mLに定容して測定試料とする。海水50mLを通液して、溶出溶液を10mLとしたので濃縮倍率は5倍である。

4. 測定

測定は、パーキンエルマー社製Elan DRC-eを用いた。非スペクトル干渉を抑制するため、内標準試料として、質量数111のカドミウムに対し、質量数115のインジウムを用いた。

試料前処理による測定元素成分の損失を確認するため、全ての測定試料について添加回収試験を実施した。添加回収率を表す式を(1)に、標準試料の実測濃度を表す式を(2)に示す。

$$\text{添加回収率(\%)} = \frac{\text{標準試料の実測濃度}^*}{\text{標準試料の添加濃度}} \times 100 \quad \cdots (1)$$

*標準試料の実測濃度

$$= \text{標準試料を添加した測定試料の実測値} - \text{測定試料のみの実測値} \quad \cdots (2)$$

5. 結果と考察

5.1 イカについて

Fig5.1にスルメイカ可食部各部位のカドミウム濃度測定結果及び添加回収率を示す。Fig5.1(a)において点線は標準海水(NASS-5, National Research Council Canada)の認証値である。海水に比べるとスルメイカ可食部、特に肝臓にはカドミウムが蓄積していることがわかる。また、外套膜(胴体)は0.085(mg/kg生)となった。

イカ中のカドミウム濃度については国内基準は制定されていない。しかし、国連食糧農業機関(FAO)と世界保健機関(WHO)合同の食品規格計画の実施機関である、通称コーデックス委員会の定める食品中汚染物規格として、頭足類(イカ、タコ)について、内臓を除いた状態で2mg/kg生以下と定められている⁶⁾。この基準値と比較すると、今回得られた値は5%以下となる。(b)の添加回収率は胴体についてはやや低く80%程度であったが、他は90%以上であった。

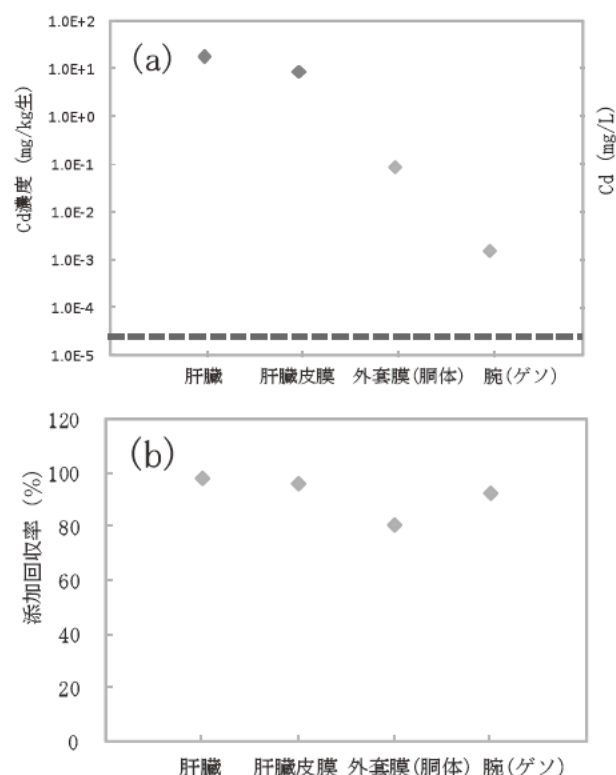


Fig.5.1 スルメイカ可食部のカドミウム濃度と添加回収率
(a)カドミウム濃度
点線は標準海水のカドミウム濃度認証
(b)添加回収率

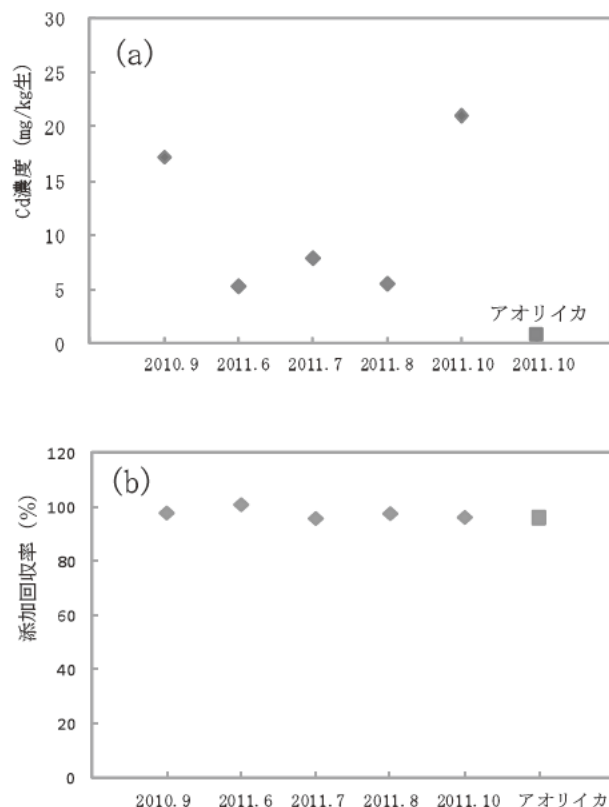


Fig.5.2 イカ肝臓中のカドミウム濃度と回収率
(a)採取年月別カドミウム濃度
(b)回収率

イカ肝臓の採取年月別のカドミウム濃度測定結果と添加回収率を Fig.5.2 に示す。2011 年 6～8 月水揚げのものは 10mg/kg 生以下の値を示したが、2010 年 9 月及び 2011 年 10 月水揚げのものは 10mg/kg 生以上の値を示した。このことは秋以降に肝臓中のカドミウム濃度が増加することを示しているとも推察できる。又、2011 年 10 月に水揚げしたアオリイカについても肝臓中のカドミウム濃度測定を行ったが、スルメイカよりも濃度が低かった。アオリイカの肝臓はスルメイカと比べて非常に小さく、したがって生物濃縮も少ないと思われる。添加回収率は、どの場合も 100% に近い良好な値であった。

5.2 海水

八戸地域沿岸海水及び標準海水のカドミウム濃度を Fig.6 に示す。全体的に $0.03 \mu\text{g/L}$ 前後と、採水地点による濃度差は少なかった。また、認証値 $0.023 \pm 0.003 \mu\text{g/L}$ の標準海水 (NASS-5, National Research Council Canada) を固相抽出した試料も測定したところ、 $0.027 \mu\text{g/L}$ と、比較的近い数値を得た。

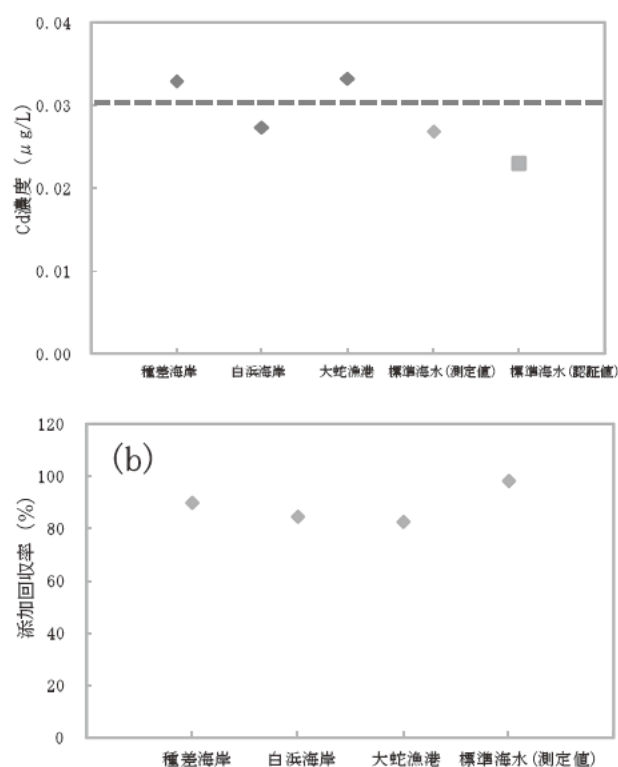


Fig.6 海水中カドミウム濃度と回収率
(a)海水中カドミウム濃度
(b)回収率

5.3 生物濃縮

生物濃縮は(3)式で表される。

$$\text{生物濃縮係数(L/kg生)} = \frac{\text{生体内の濃度(mg/kg生)}}{\text{環境水内の濃度(mg/L)}} \quad \dots (3)$$

(3)式にイカ胴体中カドミウム濃度 0.0885 (mg/kg 生) 及び八戸地域沿岸海水中のカドミウム濃度平均値 3.1×10^{-5} (mg/L) を代入すると以下ようになる。

$$\text{生物濃縮係数 (L/kg 生)} = \frac{0.0885(\text{mg/kg 生})}{3.1 \times 10^{-5}(\text{mg/L})} = 2.85 \times 10^3 (\text{L/kg 生})$$

(3)式にスルメイカ肝臓中のカドミウム濃度平均値を代入すると以下ようになる。

$$\text{生物濃縮係数 (L/kg 生)} = \frac{14.2(\text{mg/kg 生})}{3.1 \times 10^{-5}(\text{mg/L})} = 4.58 \times 10^5 (\text{L/kg 生})$$

6. まとめ

- (1)スルメイカでは、カドミウムは主として肝臓に蓄積していることを確認した。
- (2)外套膜（胴体）、腕（ゲソ）のカドミウム濃度は国際基準値 2mg/kg 生の 5% 以下であることを確認した。
- (3)6, 7, 8 月水揚げのスルメイカではカドミウム濃度は低濃度であるが、9 月、10 月では濃度が増加した。これは生育後半の秋以後に濃度増加が著しいことを示すと考えられる。
- (4)八戸地域の海水中のカドミウム濃度は $0.03 \mu\text{g/L}$ 程度であり、標準海水のカドミウム濃度に近い値を示し、人為的な汚染は少ないと考えられる。
- (5)9 月水揚げスルメイカの生物濃縮率は外套膜（胴体）では $3 \times 10^3 \text{L/kg}$ 、肝臓で $5 \times 10^5 \text{L/kg}$ 程度であった。

謝辞

海水中カドミウム濃度測定に関する卒研を行った、生物環境化学工学科平成 22 年度卒研生、山谷 歩さんに感謝致します。

参考文献

- 1) <http://ja.wikipedia.org/wiki/%E3%82%B9%E3%83%AB%E3%83%A1%E3%82%A4%E3%82%AB>
- 2) 若杉郷臣, 富田恵一, 長野伸泰, 作田庸一: イカ内臓の処理・利用技術の開発 (第 1 報), 北海道立工業試験報告 No.301, 39-47 (2002)
- 3) 若杉郷臣, 富田恵一, 長野伸泰, 作田庸一: イカ内臓の処理・利用技術の開発 (第 6 報), 北海道立工業試験報告 No.306, 39-45 (2007)
- 4) 若杉郷臣, 富田恵一, 長野伸泰, 作田庸一: イカ内臓の処理・利用技術の開発 (第 7 報), 北海道立工業試験報告 No.307, pp53-58 (2008)
- 5) 村中 健, 大瀧倫和, 小比類巻孝幸, 鮎川恵理: 誘導結合プラズマ質量分析法による青森・岩手県境地域の産廃不法投棄現場周辺水系の無機元素分析, BUNSEKI KAGAKU Vol.56, 1177-1181 (2007)
- 6) 厚生労働省: 「食品に含まれるカドミウム」に関する Q & A
<http://www.mhlw.go.jp/houdou/2003/12/h1209-1c.html>

