

# ホタテガイ副産物の処理・利用技術に関する研究開発 (第 1 報)

— ホタテガイの成長に伴う重金属含有量の変化 —

作田 庸一, 富田 恵一, 田辺 雄三

## Processing and Utilizing Technology of Scallop Wastes. (Part I)

— Variation of Heavy Metals Content in Scallops with Their Growth —

Youichi SAKUTA, Keiichi TOMITA, Yuzou TANABE

### 抄 録

ホタテガイの加工工場から排出される加工残さいの飼肥料化を図るために、噴火湾 2 地区のホタテガイを対象に、毎月 1 回ホタテガイ各部位中の重金属（カドミウム、水銀、ひ素、鉛、亜鉛、銅）蓄積量及び成長に伴う蓄積量の変動を調査した。

その結果、カドミウムの濃度は各部位の中でも中腸腺が際だって高く、2 地区とも 10～11 月に最高濃度（34.3～42.9mg/kg）を示した。また、時期的な濃度変化も大きく、最小と最大の月で 2 倍以上の濃度差が認められた。ひ素と銅は 7 月に最高値を示し、その後は成長による大きな変化は認められなかった。亜鉛は全体的に濃度が高く、外套膜やえら等に最も多く含まれていた。水銀及び鉛は低濃度であり特に問題はないと思われる。

### 1. はじめに

本道のホタテガイの水揚げは、ここ数年約 30 万トンと全国の 83～85% を占めている。また、水揚げ額も約 600 億円とサケマスに匹敵し、本道水産業にとって重要な地位を占めている。

しかし、ホタテガイの生産量の増大に伴い、加工工場から排出される加工残さいの量も急増し、現在行っている埋立て処理ではほとんど限界に達しており、漁民及び加工処理業者にとってその処理は重要な問題になっている。

現在、このような加工残さいを飼料または肥料として利用することが検討されているが、これら残さいの一部には重金属が含まれていることから、現状では国内での飼肥料としての利用はほとんど行われていない。

道内産のホタテガイ中の重金属含有量については、新山ら<sup>1)</sup>による水銀含有量や山本ら<sup>2)</sup>による水銀、ひ素、鉛、カドミウム、銅、亜鉛及びマンガン含有量の報告がなされているが、成長時期に伴う変化や生産地域による相違など系統的な調査は行われていない。

そこで本研究では、加工残さいの飼肥料化を図るために、道内産ホタテガイを対象に、ホタテガイの各部位中の重金属蓄積量及び成長に伴う蓄積量の変動について調査を行った。

### 2. 調査方法

本年度は噴火湾の 2 地区を対象に、平成 3 年 5 月ないし 6 月から平成 4 年 3 月まで約 1 年間にわたり毎月 1 回

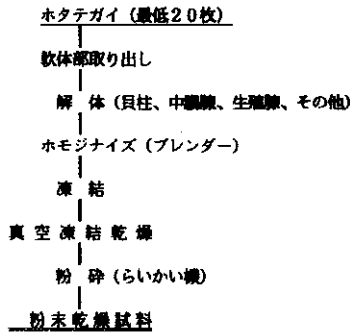


図1 粉末乾燥試料の調整

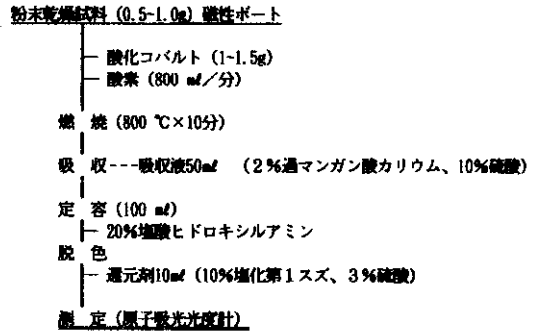


図2 水銀分析のフローシート

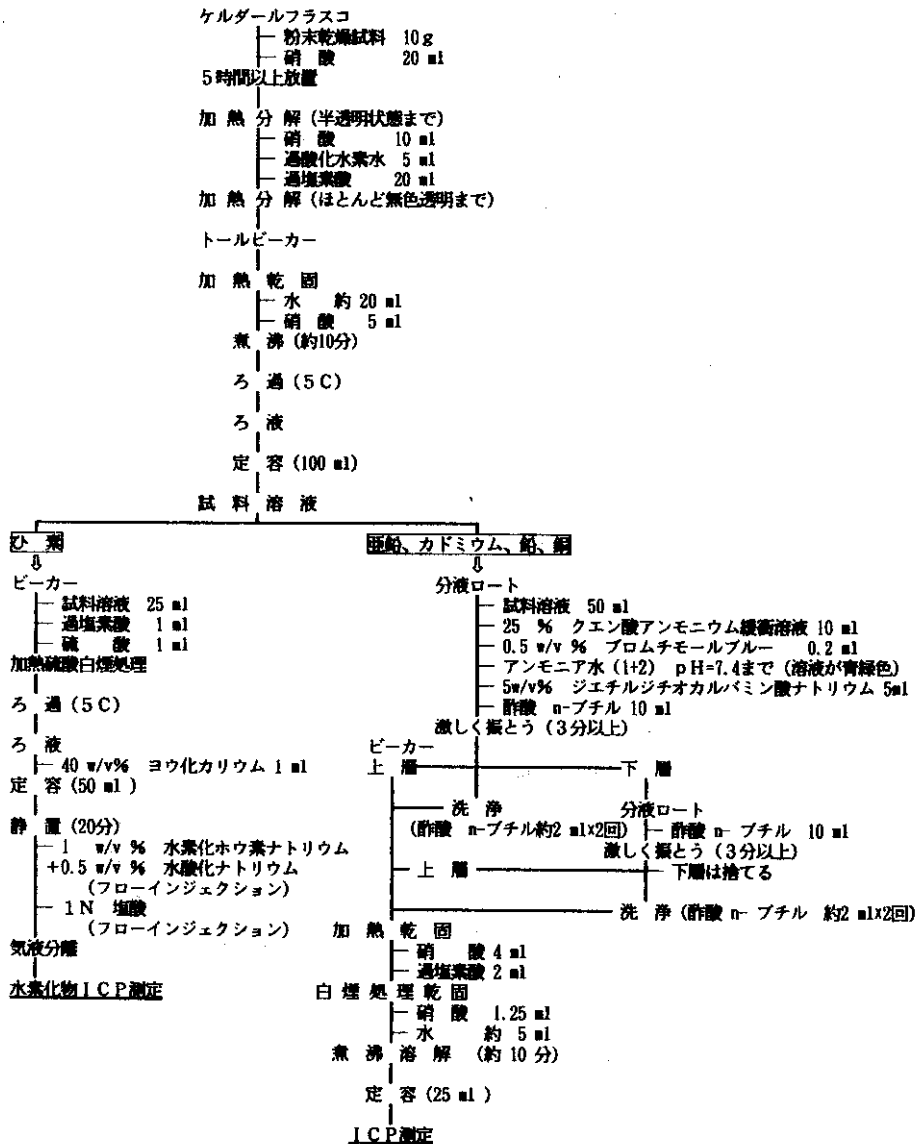


図3 ひ素、亜鉛、カドミウム、鉛、銅のフローシート

各部位毎の重金属濃度を調査した。対象元素は飼肥料中の有害成分として規制されている鉛、カドミウム、水銀、ひ素及び比較のために生物にとって必須金属である亜鉛、銅の6元素とした。

ホタテガイの大きさ、重量及び軟体部総重量は20枚の平均値で求めた。分析用のサンプルは図1に示すように通常60～70枚のホタテガイを貝柱、中腸腺、生殖腺及びその他の4つの部位に区分した後、ブレンダーでホモジナイズし、真空凍結乾燥を行い、再びらいかい機で粉碎ホモジナイズして、分析に供した。

### 3. 分析方法

水銀の分析は、図2にフローを示すように800℃で酸素気流中で加熱気化し、過マンガン酸カリウム溶液に吸収させた後、還元気化法によって原子吸光光度計で測

定した。

カドミウム、ひ素、鉛、銅及び亜鉛の分析は図3に示すフローに従って行った。すなわち前処理は硝酸、過塩素酸及び過酸化水素による湿式分解とし、ひ素以外はDDTCを用いて溶媒抽出を行った。ひ素は水素化ほう素ナトリウムによる水素化物生成法によりICP発光分光分析装置(セイコー電子工業(株)製SPS1200AR)により分析した。

なお、上記の方法で実試料を分析するにあたり、事前にムラサキガイ標準試料(CRM 278)とロブスター標準試料(TORT-1)を分析し、分析値がほぼ保証値内に入ることを確認した。

### 4. 結果

#### 4.1 噴火湾A地区ホタテガイ

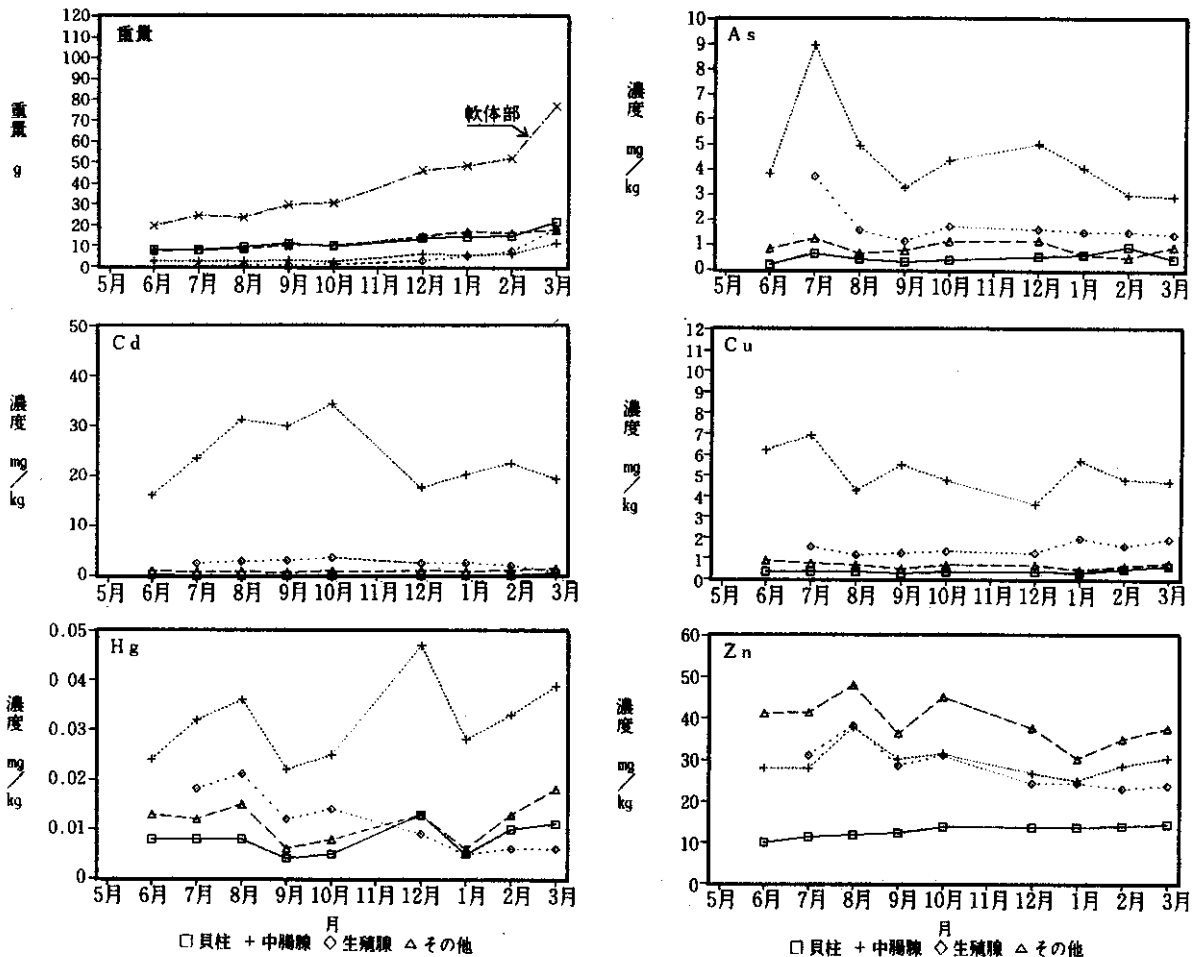


図4 ホタテガイ部位別の重量及び重金属濃度の変化-1 (噴火湾A地区)

噴火湾 A 地区ホタテガイは平成 2 年の春に産卵された稚貝を採取して、1 年間かご中で中間育成し、平成 3 年の 4 月頃から耳吊り方式により本養成を行ったものであり、その成長過程は図 4 に示すように順調に重量が増加している。

サンプリングは 6 月から行ったが、6 月のホタテガイは生殖腺が非常に小さくて分離ができなかった。また、11 月分については輸送上のトラブルからサンプルを入手することができなかった。

各部位毎のカドミウム、水銀、ひ素、亜鉛及び銅の湿重量当りの濃度変化は図 4 に示す。また、鉛の濃度は各部位とも定量下限以下のものが多かったことから B 地区の結果とまとめて表 1 に示す。

カドミウムの濃度は中腸腺が際だって多く、最低でも 6 月の 16mg/kg で、成長につれて上昇傾向を示し、10 月に最高値 34.3mg/kg となり、その後は減少傾向を示

す。部位別にみると、筋肉である貝柱にはほとんど含まれなく、生殖腺中に 0.7 ~ 3.5mg/kg 含まれているが、成長による変化はほとんどない。

水銀の濃度は今回対象にした 6 元素中最も低く、最高でも 0.05mg/kg 以下であった。部位別にはやはり中腸腺が最も高濃度であり、他の部位はほぼ同程度の濃度であった。

ひ素は部位別には中腸腺、生殖腺、その他、貝柱の順で高く、中腸腺と生殖腺は 7 月が他の月と比較してほぼ

表 1 ホタテガイ部位別の鉛含有量変化

(湿重量当り mg/kg)

地区	噴火湾 A 地区				噴火湾 B 地区			
	貝柱	中腸腺	生殖腺	その他	貝柱	中腸腺	生殖腺	その他
平 3. 5	-	-	-	-	<0.13	0.28	0.20	0.10
6	<0.10	<0.13	-	<0.08	<0.13	0.15	0.18	<0.08
7	<0.12	0.17	0.38	0.07	<0.13	0.15	0.17	<0.07
8	<0.10	<0.11	<0.20	0.10	<0.12	0.18	0.24	<0.06
9	<0.11	<0.11	0.12	<0.06	<0.12	0.15	<0.19	<0.07
10	<0.11	<0.10	0.18	<0.06	<0.11	0.19	0.19	<0.07
11	-	-	-	-	<0.12	0.26	0.29	0.07
12	<0.12	0.12	0.11	0.08	<0.11	0.13	0.07	<0.07
平 4. 1	<0.12	0.15	0.11	0.07	<0.12	0.16	0.18	0.07
2	<0.11	0.34	0.13	0.07	<0.11	0.26	0.14	0.10
3	<0.12	0.26	0.14	0.11	0.13	0.25	0.19	0.16

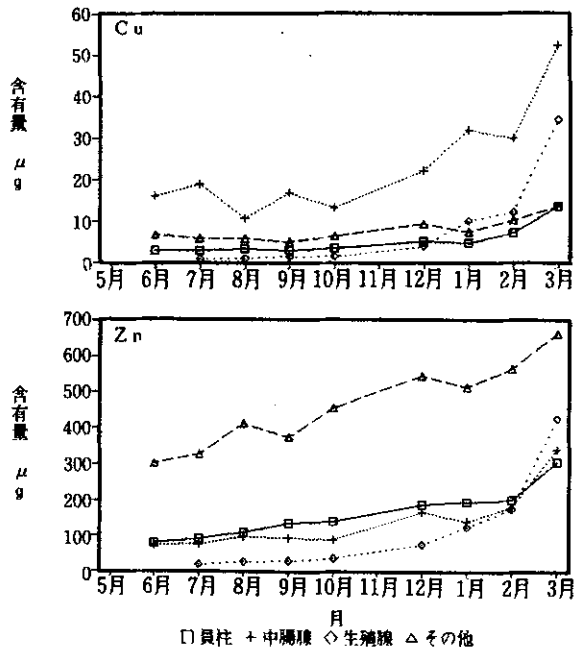
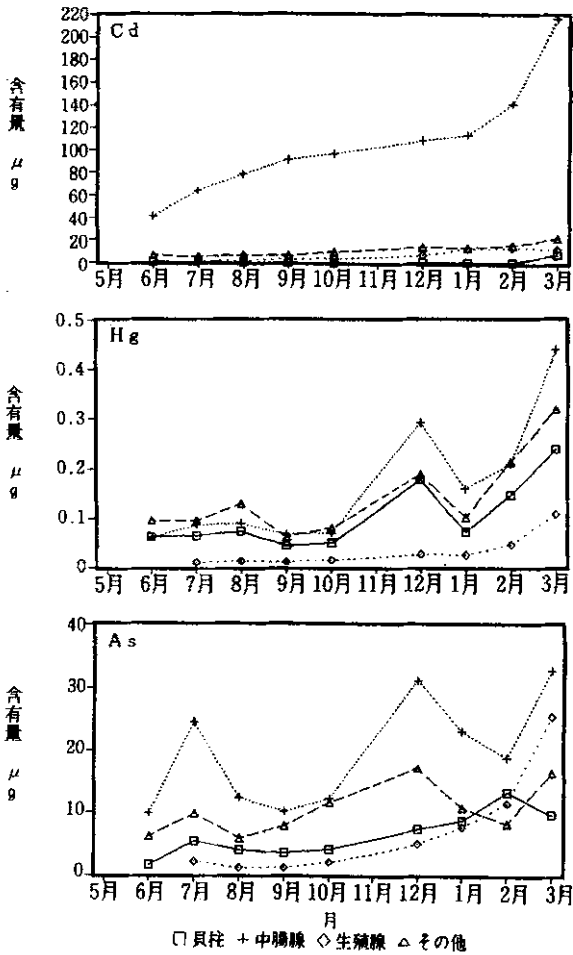


図 5 ホタテガイ部位別の重金属含有量の変化 (噴火湾 A 地区)

倍の濃度を示しているが、それ以外では成長に伴う大きな変化は認められなかった。

銅も部位別にはひ素と同じ傾向を示し、最も高い中腸腺で3.6～6.9mg/kgの範囲で変動し、成長による変化はあまり顕著ではないが、6～7月が高く9～12月頃に低くなる傾向が認められた。

亜鉛については他の金属と比較すると全体的に濃度が高く、貝柱でも9.9～14.1mg/kg含まれていて、最も濃度の高いのは、他の金属の場合と異なり中腸腺ではなく、えらや外套膜などのその他で30.2～48.0mg/kgであった。

鉛については前述したように、もっとも高いのが7月の生殖腺で0.38mg/kgで、ほとんどは0.10～0.12mg/kg以下と低濃度であった。

また、図5にはホタテガイ1枚当りの各部位中の重金属含有量の変化を示す。

1個当りの含有量変化をみると、濃度の変化とは異なって水銀とひ素に一部上がり下がりがあるが、全体的には重量の増加に伴ない含有量は増加している。特に、成長の著しい3月では、それに比例して重金属の含有量も大幅に増加している。

#### 4.2 噴火湾B地区ホタテガイ

噴火湾B地区のホタテガイは噴火湾A地区と同様に耳吊り方式による養殖であるが、噴火湾A地区と違って本調査用に確保したものでないために、5～10月までのホタテガイは平成元年の春に産卵したもので、11～3月までは平成2年に産卵したホタテガイである。したがって、11月から試料は1年若くなったために小さくなっている。

重金属の濃度変化は図6に示すように、傾向は総体的に噴火湾A地区と類似しているがカドミウムの濃度は

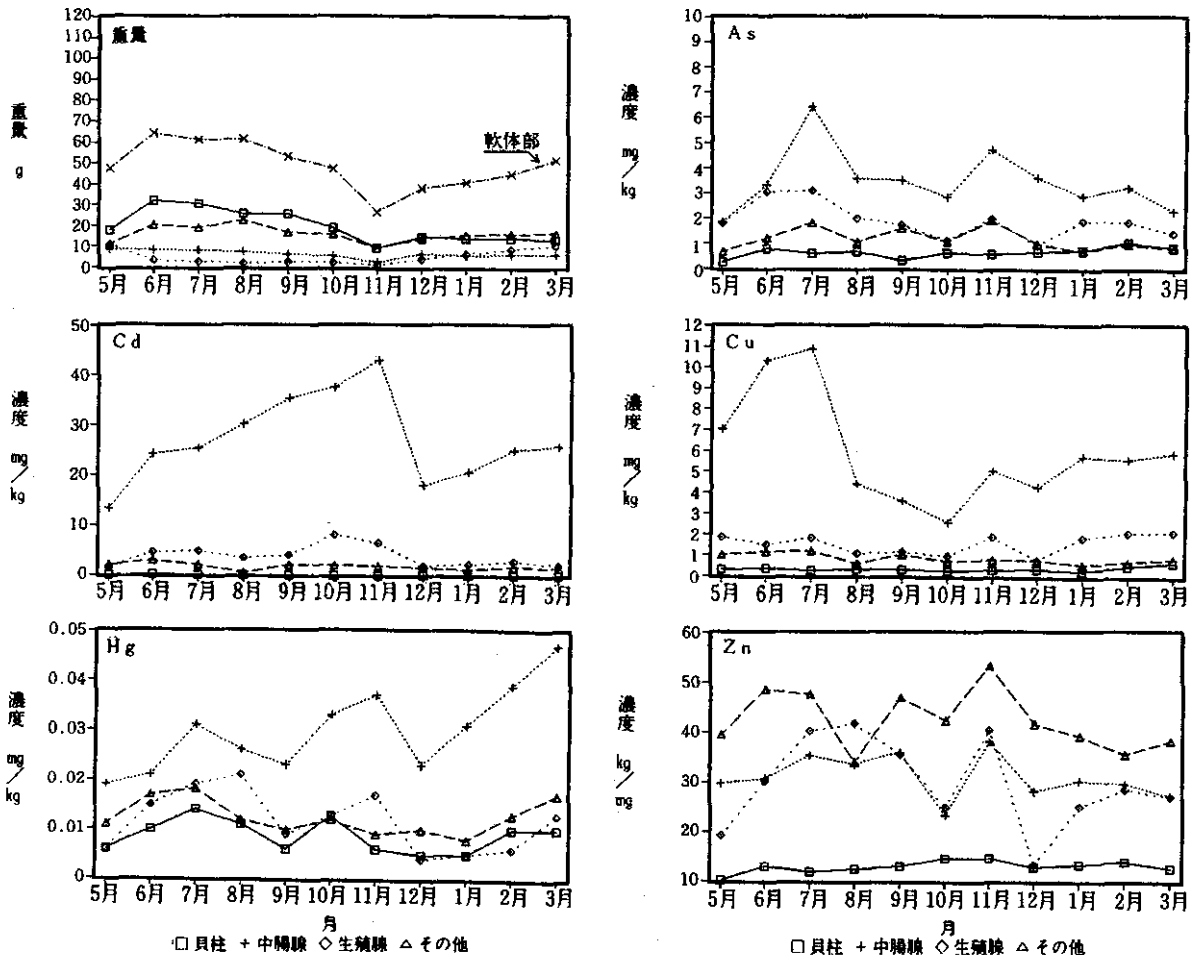


図6 ホタテガイ部位別の重量及び重金属濃度の変化-2 (噴火湾B地区)

11 月の中腸腺で最高 42.9mg/kg を示し、全体的に噴火湾 A 地区より高い値になっている。しかし、時期別の濃度変化をみると、11 月で若い貝になっているにもかかわらず、噴火湾 A 地区同様 9～11 月が高くなり、その後減少する傾向を示している。

水銀については噴火湾 A 地区とほぼ同様の傾向が認められた。

ひ素についても 7 月が最高値を示すという噴火湾 A 地区と同じ傾向が観察された。

銅は噴火湾 A 地区と比較すると、僅かではあるが全体的に高濃度を示し、6～7 月がピークになった。

また、亜鉛は貝柱が噴火湾 A 地区と全く同じレベルであるのに対して他の部位は月毎にかなり大きな変動を示した。

## 5. 考 察

### 5.1 重金属の濃度変化

噴火湾での海水中の重金属の濃度については、10 年程前に松永らが湾中央部の 1 定点において冬季 (12 月) に採取された海水に溶存している銅、カドミウム、鉛、亜鉛の濃度の鉛直分布を報告している<sup>3)</sup>。それによると銅は 50～70ng/l、カドミウムは 25～50ng/l、鉛は 50～70ng/l 及び亜鉛は約 500ng/l である。また、小西らによると 1975 年 5～9 月までの期間の海水中の平均水銀濃度は 5.5ng/l であり<sup>4)</sup>、ほぼ外洋と同じ濃度であった。

水産生物中への微量元素の濃縮の著しい例として、コンブ中のひ素 (約 63ppm、海水濃度の約 10,000～20,000 倍)、アサリ中のカドミウム (0.12ppm、海水濃度の約 5,000 倍)、マグロ中の水銀 (筋肉で 0.6ppm、海水濃度の約 100,000 倍) などが知られているが<sup>5)</sup>、ホタテガイの中腸腺中のカドミウムは今回の調査では、最高 42.9mg/kg の濃度が検出されており、これは海水濃度の約 1,000,000 倍と驚異的な数値である。

このカドミウム濃縮のメカニズムについては、ホタテガイが餌料としているプランクトンの特異性によるものなのか、また中腸腺の機能の特異性によるものなのか明らかでない。

上村は岩手県山田湾で垂下養殖している 1 年貝の成長に伴う銅、亜鉛及びカドミウムの濃度変化を報告している<sup>6)7)</sup>。

この結果と比較すると、中腸腺中のカドミウムは山田湾産では 10～24mg/kg であるのに対して、噴火湾 A 地区は 15～351mg/kg、噴火湾 B 地区は 13～42mg/kg と蓄積量は高い傾向にある。ただし、成長に伴う濃度変化をみると、9 月までは濃度が増加し、10～11 月と高濃度を示した後、減少するという同じ傾向が認められた。また、銅についても山田湾産が中腸腺中 2～4mg/kg であるのに対して、噴火湾 A 地区は 3.5～7mg/kg、噴火湾 B 地区は 2.5～11mg/kg と約 2 倍程度高濃度を示したが、成長時期による変化は、6～7 月が高く、その後減少傾向を示すという同じパターンが認められた。この銅の含有量の変化は、銅が必須元素であり、代謝活性の高い若齢期にその生理的要求が高いのではないかと上村は推論している<sup>6)</sup>。ちなみに、人間の場合も、体重当たりの銅の含有量は成人よりも新生児の方が多いという結果も報告されている<sup>8)</sup>。

しかし、これら生体と重金属との係わりについては、現在まだ不明な点が多く、今後の研究が待たれている。

### 5.2 飼肥料中の重金属について

肥料中の有害成分は肥料取締法によって規制されている。ホタテガイの加残さい等を原料とした肥料については、これまで公定規格のなかで該当する項目がなく、重金属の規制値が定められている副産動物質肥料 (食品工業、繊維工業、ゼラチン工業又はなめしかわ製造業において副産されたものであって、動物質の原料に由来するものをいう) 又は混合有機質肥料 (有機質肥料に有機質肥料又は米ぬか、はっこう米ぬか若しくはよもぎかすを混合したものをいう) を準用してきた。

しかし、平成 3 年 12 月 2 日付けの農林水産省告示第 1416 号によって、平成 4 年 1 月 2 日からはホタテガイの中腸腺等を原料とした肥料は、副産動物質肥料に該当し、含有を許される有害成分の最大量は、窒素全量の含有率 1.0% につきひ素 100ppm、カドミウム 0.8ppm と公定規格が改正された。

したがって、副産動物質肥料の主成分である窒素全量は最小でも 6.0% でなければならないことから、最小の許容量はひ素で 600ppm、カドミウムで 4.8ppm になる。

また、飼料として利用する場合は、「飼料の有害物質の指導基準」(昭和 63 年 10 月 14 日付畜 B 第 2050 号、畜産局長通達) において、魚粉、肉粉、肉骨粉の飼料の

場合は有害金属の許容含有量は鉛で 7.5ppm, カドミウムが 2.5ppm, 水銀が 1.0ppm と定められている。

今回調査したホタテガイの部位中でこれら金属の含有量が最も高かったのは、ひ素では 7 月噴火湾 A 地区の中腸腺で、乾重量当り 36.5ppm, 水銀では 12 月噴火湾 A 地区の中腸腺で、乾重量当り 0.231ppm, 鉛では 7 月噴火湾 A 地区の生殖腺で同じく乾重量当り 2.8ppm と上記の規制値はクリアしている。

しかし、カドミウムについては、最も含有量の高かった 10 月噴火湾 B 地区の貝柱以外の軟体部を全て乾燥した場合、カドミウムの濃度は約 70ppm となり、大幅に規制値を上回る。

したがって、カドミウムについては、カドミウムの除去及び他の物質との混合による飼肥料化を検討する必要がある。さらに、中腸腺中のカドミウム濃度は、季節によって 2～3 倍の増減があることから、これらを十分に考慮した低コスト飼肥料製造システムを確立する必要がある。

また、これらの残さいを産業廃棄物として埋立処分などをする場合「有害な産業廃棄物に係る判定基準を定める総理府令」(昭和 48 年総理府令第 5 号)で定められている溶出試験も考慮しなければならない。

## 6. 謝 辞

最後になりましたが、試料の前処理を行うにあたり、真空凍結乾燥機使用の便宜を図っていただいた道立衛生研究所食品科学部栄養化学科長新山和人博士に深謝致します。

## 参考文献

- 1) 新山和人, 松田和子, 佐藤千鶴子; 北海道衛生研究所報, 39, 84 (1989)
- 2) 山本勇夫, 松田和子, 佐藤千鶴子; 「北海道沿岸魚介類中の重金属含有量」(1990) 北海道立衛生研究所
- 3) 松永勝彦, 五十嵐康二, 阿部和雄, 工藤 勲, 深瀬 茂; 日本海洋学会誌, 39, 115～118 (1983)
- 4) 小西繁樹, 西村雅吉; 噴火湾海水の水銀, 特定研究海洋環境保全, 噴火湾の研究中間報告, 51～54 (1977)

- 5) 木村修一, 左右田健二; 「微量元素と生体」秀潤社
- 6) 上村俊一; 日水誌, 47, 1379 - 1381 (1981)
- 7) 上村俊一; 日水誌, 48, 861 - 863 (1982)
- 8) 不破敬一郎編; 「生体と重金属」講談社サイエンティフィック (1989)