

# ホタテガイ副産物の有効利用システムの開発（第4報）

—イオン電極法によるホタテガイ副産物中のカドミウムの迅速定量—

富田 恵一, 若杉 郷臣, 斎藤 隆之  
長野 伸泰, 作田 庸一

## Development of Systems for Utilization of Waste Products from Scallop Processing (PartIV)

-Rapid Determination of Cadmium in Waste of Scallop using an Ion-Selective Electrode-

Keiichi TOMITA, Motoomi WAKASUGI, Takayuki SAITOH  
Nobuhiro NAGANO, Youichi SAKUTA

### 抄 録

ホタテガイ副産物のカドミウム電解除去工程において、処理物中のカドミウム含有量を速やかに知るため、最小限の前処理で簡易かつ迅速な分析法としてイオン電極法の応用について検討した。イオン電極法では、測定時の pH や共存する金属イオン、水溶性有機物、タンパク質、脂肪などが干渉する可能性があるため、ホタテガイ副産物に含まれるこれらの干渉の程度と除去法について実験を行った。

検討結果より確立した方法をホタテガイ副産物等に適用したところ、既存の方法による分析値とほぼ一致し、定量下限は処理物で湿重量当たり 0.2mg/kg、処理液で 0.1mg/l、分析時間は 4 時間程度と大幅に短縮でき、脱カドミウム工程管理に使用可能となった。

### 1. はじめに

ホタテガイ副産物に含まれるカドミウムの電解除去工程において、処理物や電解処理液中のカドミウム含有量の経時変化を速やかに知ることは、工程管理上極めて重要である。一般に、有機物中のカドミウム等の重金属を分析するためには、酸による湿式分解または乾式灰化により分解した後、溶媒抽出等で妨害物質の除去や目的の重金属の濃縮を行い、原子吸光法や ICP 発光分光分析法により分析する方法が用いられている。この方法は微量の重金属を正確に測定することが可能であるが、本試料の場合には、重金属の偏析が引き起こす分析値のばらつきを抑えるため試料分取量を多くする必要があるため、有機物の分解や溶媒抽出に約 2 日間要し、24 時間程度で終了する脱カドミウム電解工程の管理には使用できない。そのため、工程管理に適した最小限の前処理で、簡易かつ迅速な分析法の開発が必要である。

迅速で簡便な分析法としてはいくつかの方法が考えられるが、この用途に最適な方法として、装置が安価で小さく扱いが容易といった利点を持つイオン電極法を用いた。硫化カドミウムをイオン感応性物質として使用したカドミウムイオン電極は、検出限界が低く応答時間も短い。さらに取り扱いが

容易であり、pH や各種無機イオンの影響については、かなり検討されているといった利点がある<sup>1)</sup>。しかし、この電極の有機物測定への応用について研究されている例は少なく、ホタテガイ副産物の酸浸漬 - 電解処理過程でのカドミウム濃度測定で考えられる干渉について、十分検討されていない。従って、干渉が認められる化学種については、その影響を除去する検討が必要である。

本研究では、干渉の要因として考えられる図 1 に示されるような各項目について検討を行った。

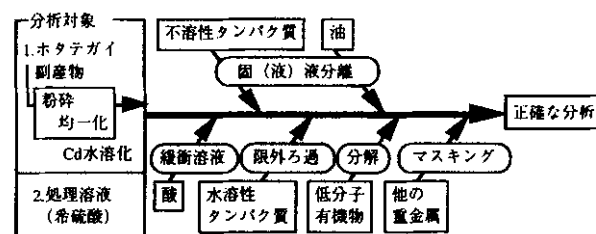


図1 イオン電極による測定の干渉の特性要因とその除去方法

2. 実験

2.1. 装置

電位測定には、いずれも電気化学計器製の pH/ イオンメータ MODEL IOL-50,7124L 型 カドミウムイオン電極, 4400-0.65C 型比較電極, 3051-0.65S 型液温測定用電極, pH測定には 6157-0.65W 型ガラス複合電極を用いた。測定液の攪拌にはマグネチックスターラー ION STIR-8 型を使用した。

また、比較のための分析法として用いた原子吸光法と ICP 発光分光分析法には、パーキンエルマー製 3110 型原子吸光光度計, セイコーインスツルメント製 SPS-1200AR 型 ICP 発光分光分析装置を使用した。固液分離などに使用する遠心分離器は国産遠心器製 H-100 B2 型遠心分離器を使用した。ろ紙は東洋濾紙製 No.5C(185mm), ディスポーザブルメンブランフィルタは東洋濾紙製 DISMIC-25CS, 限外ろ過膜は加圧ディスポーザブルタイプである MILLIPORE 製モルカット L(LCC,GC,TK,HK,MK) を用いた。

アミノ酸分析には、日立製作所製 L-8500 形高速アミノ酸分析計に 4.6×60mm パックドカラム (2622SC 型樹脂) を装着して用いた。

2.2. 試薬

カドミウム標準液は電気化学計器製 1000mg/l 硝酸カドミウム溶液を用い、そのまま、または超純水で100倍に希釈した 10mg/l 溶液として使用した。イオン強度調整剤は、工場排水測定用として浅野によって開発された<sup>2)</sup>表 1 に示す組成の電気化学計器製 Cd-DIMAB 溶液か、その組成と同様になるように Merck 製 Suprapur 試薬の酢酸ナトリウム、リン酸水素二ナトリウム、硝酸カリウム、特級 L-アスコルビン酸、関東化学製精密分析用エタノール、原子吸光分析用酢酸、特級サリチルアルデヒドオキシムを用いて調製した液を使用した。なお、サリチルアルデヒドオキシムはベンゼン、ヘキサン混合溶媒に溶解後、再結晶により精製し使用した。分析用の純水は、ヤマト科学製 Autostill WA73 型蒸留イオン交換純水製造装置で精製した水を用い、試薬調製用には、上記の純水を MILLIPORE 製超純水製造装置 Milli-Q Academic でさらに精製した超純水を使用した。pH 調整用の酸、アルカリは、関東化学製原子吸光分析用硝酸、特級水酸化カリウムを使用した。Na,K,Ca,Mg の影響の検討には、関東化学製特級硝酸ナトリウム、硝酸カリウム、Merck 製 Suprapur 試薬硝酸カルシウム水和物、硝酸マグネシウム水和物を用いた。Zn,Fe,Mn,Cu,Pb の影響の検討には、キシダ化学製原子吸光分析用標準溶液 (各 1000mg/l) を用いた。アミノ酸類については、システイン酸一水和物は ACROS 製試薬、タウリンは関東化学製一級試薬、残りは関東化学製特級試薬

を用いた。なお、塩基性アミノ酸であるリジン、アルギニン、ヒスチジンは、塩酸塩を使用した。

表1 イオン強度調整剤の組成

酢酸ナトリウム3水和物	100 g
L-アスコルビン酸	10 g
リン酸水素二ナトリウム12水和物	100 g
硝酸カリウム	100 g
サリチルアルドキシム	10 g
エタノール	50 ml
酢酸	10 ml
純水で1000mlに定容する	

2.3. 実験操作

2.3.1. pH の影響

pH の影響は緩衝溶液を加えることである程度は抑えることができるが、実試料が強酸 (pH 1 前後) なので、中和操作によっては、試料の初期 pH または採取量のわずかの差に起因した測定液の pH シフトが考えられる。そこで正確に測定できる領域を確認するために、pH の影響について調べた。

200ml ビーカーに純水 99ml を入れてイオン強度調整剤を 1ml 加えた後、長さ 30mm の攪拌子で 600rpm で攪拌しながら、1M 硝酸または水酸化カリウム溶液を滴下して、それぞれ pH3,4,5,6,7,8 に調整した。各 pH 溶液に、カドミウム濃度が 0.1~10 μg/l までは 10mg/l カドミウム溶液を、50~10000 μg/l の濃度領域では 1000mg/l カドミウム溶液を、マイクロピペットで添加し、同条件で攪拌しながら、各カドミウム濃度における電位を測定した。なお、各点での電位測定では、電位変化が 0.1mV/15sec 以下になったところを平衡電位とした。

2.3.2. 各種金属イオンの影響

ホタテガイ副産物にはカドミウム以外にも各種金属イオンが含まれている<sup>3,4)</sup>。そこで、系に共存していると考えられる各種金属イオンについて、それらを同程度含む溶液でカドミウムの検量線を作成すること (混合溶液法) により干渉の程度を調べた。

Na,K,Ca は 100g/l,Mg は 50g/l の溶液を調製した。200ml ビーカーに純水を最終的に 100ml になるようにあらかじめ計算して入れ、イオン強度調整剤を 1ml 加えた後、調整した各種金属イオン溶液または原子吸光用標準溶液 (1000mg/l) を適当な濃度になるように添加し、カドミウム濃度と電位との関係を pH の影響と同様に測定した。なお、添加した金属溶液が酸性のものについては 1M 水酸化カリウム溶液を酸と当量になるように加え中和してから測定を開始した。

### 2.3.3. 各種遊離アミノ酸の影響

ホタテガイ副産物の電解処理液や処理物中には多量の遊離アミノ酸類が含まれると考えられるが、それらはカドミウム測定に影響を及ぼす可能性がある。そこで、電解処理後のホタテガイ副産物および電解処理液について、装置上測定の難しいトリプトファンと未分解（脱アミノしていない）のアスパラギン、グルタミン以外の遊離アミノ酸含有量を、高速アミノ酸分析計で測定した。それぞれの試料は水酸化ナトリウムで中和後、エタノールを加えタンパク質を沈殿分離（2回）し、クロロホルムで脱脂して乾固、塩酸酸性にして定容後、定量した。

その結果に基づき、各種遊離アミノ酸（スルホン基を持つ有機酸も含む）を対象に、それらの試薬（純品）を用い、実試料の測定溶液と同濃度の溶液を調整して、金属イオンの影響と同様、混合溶液法により干渉の程度を調べた。

各種アミノ酸類は適当な濃度の濃厚溶液を調製した。

200ml ビーカーに純水を最終的に 100ml になるようにあらかじめ計算して入れ、イオン強度調整剤を 1ml 加えた後、各種アミノ酸類の濃厚溶液を適当な濃度になるように添加した。カドミウム濃度と電位との関係は pH の影響と同様に測定した。ただし、溶解度の低いシスチンについては 20 と 5mg/l の溶液を、チロシンについては 20mg/l の溶液を調製し、ビーカーに直接 99ml 取り、以下同様に測定した。カドミウム濃度と電位との関係は pH の影響と同様に測定した。

### 2.3.4. タンパク質および脂肪の分離の検討

ホタテガイ副産物を粉碎した場合、1v/v% 硫酸によるカドミウムのタンパク質からの分離は極めて速いと考えられる。筆者ら<sup>7)</sup>は、ボイル処理ホタテガイ副産物に重量体積比で当量の 1v/v% 硫酸を加えミキサーで 10 分間粉碎したスラリーからのカドミウム電解分離試験を行っているが、このとき、電解液のカドミウム濃度が実験開始時に最も高くなっていることから推察される。

しかし、pH を下げることにより遊離したカドミウムは、測定時 pH を中性にした際にタンパク質と再結合して不溶化し、分析値を低値にすると考えられる。また、脂肪類はイオン電極の感応膜を覆い応答を困難にすると考えられる。

従って、ホタテガイ副産物の分析においては、試料 (100g ~ 150g) と重量体積比で当量の 2v/v% 希硫酸をミキサーで混合粗粉碎して、含まれるカドミウムを水溶性とした後、中和する前に妨害になる不溶性のタンパク質などを溶液から分離除去してから測定することとした。そのときの分離法について各種検討を行った。すなわち、ろ過後の残存粒子の粗い方から、ろ紙によるろ過、遠心分離（試料量約 30ml 3000rpm 20 分間）、メンブランフィルタ（直径 25mm、孔径 5.0、2 μm）によるろ過、限外ろ過について、それぞれのろ過性を検討した。さらに、限外ろ過については、ろ過時の分画分子量の分

折結果への影響についても検討を行った。

### 2.3.5. 実試料の分析の検討

以上の検討結果を基に分析フローを構築し、それに従い実試料である処理溶液および処理物を分析し、既存の湿式分解による定量結果と比較した。実試料では、ろ過時間を短縮するため限外ろ過後の液量を 2ml とし、また、定量下限が高くなるのを防ぐため測定溶液の希釈率を 20 倍（測定最終液量 40ml）に抑えて測定した。

さらに、イオン電極による定量方法は通常の検量線法と、マトリックスの影響を小さくすることができる標準添加法の 2 種類の方法で行い、両者を比較した。

## 3. 結果と考察

### 3.1 pH の影響

結果を図 2 に示す。pH3 ではカドミウムを加えない溶液でも電位は -23mV 以上を示し、感応膜の溶解が懸念されたので測定を中止した。pH を変化させて測定したカドミウムの検量線より、pH4 では 50 μg/l 以下で検量線が曲がり感度が低下し、pH8 では逆に 1000 μg/l を越える高濃度領域で検量線が低濃度側に曲がること（水酸化物による沈殿が原因と思われる）から、この電極は pH 領域 5 ~ 7 で使用可能であることが判った。しかし、この範囲内でも検量線は、カドミウム濃度によって異なるが、電位方向に pH1 当たりおよそ 9mV 平行移動することが判った。従って、実試料測定時には水酸化ナトリウム溶液で中和後 pH 緩衝能のあるイオン強度調整剤液を加えて測定することとした。

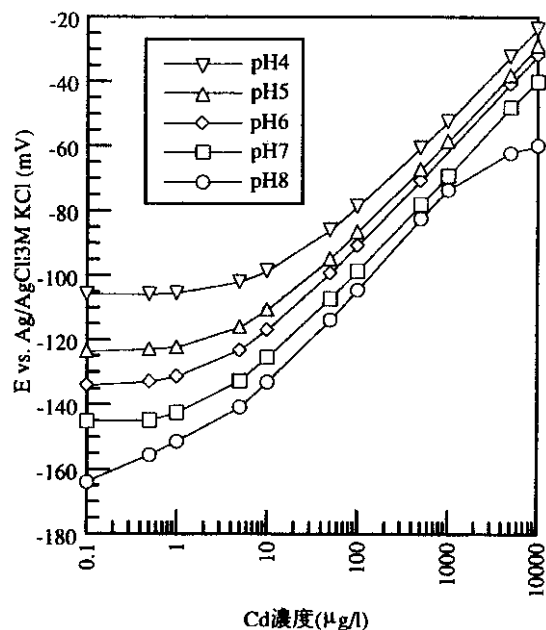


図2 pHの影響

3.2. 各種金属元素の影響

各種無機陽イオンの干渉について検討した結果を図3、図4に示す。この結果から、アルカリ金属、アルカリ土類金属に関しては、共存濃度がかなり大きくても干渉がほとんど見られないことが判った。重金属元素のうち亜鉛、マンガンについてはホタテガイ副産物に含まれる濃度<sup>3-5)</sup>では、干渉が小さいことが判った。鉛は共存量0.1mg/lでも弱い干渉が見られるが、鉛はホタテガイ副産物にほとんど含まれていない<sup>3-5)</sup> ために問題にならないと思われる。

銅、鉄については干渉が大きい、表1に示すイオン強度調整剤<sup>2)</sup>を使用することにより沈殿分離される。すなわち、銅については1mg/l共存させると干渉が大きい、銅イオンとイオン強度調整剤に含まれるサリチルアルデヒドオキシムと沈殿を形成して分離される。鉄も10mg/lでは干渉が大きい、リン酸イオンによる沈殿分離で同様にマスキングされる。沈殿反応が生じる銅と鉄の場合、添加後すぐ測定すると、干渉が大きいだけでなく電位応答に時間がかかり、平衡電圧に達したと判断する値である0.1mV/15sec以下ではあるが、電位ドリフトが見られた。このことから沈殿生成には反応時間がかかることが示唆される。そのため、沈殿生成が終了するまで時間を置いてから測定した方が干渉をより押さえることができると考えられるので、イオン強度調整剤を添加後10分放置してから測定を行ったところ、図4に示すように、さらに干渉を除けることが判った。

今回の試料の測定の場合、イオン強度調整剤を添加し10分間放置後測定すると、いずれの金属イオンによる干渉もほとんど問題にならないと思われる。

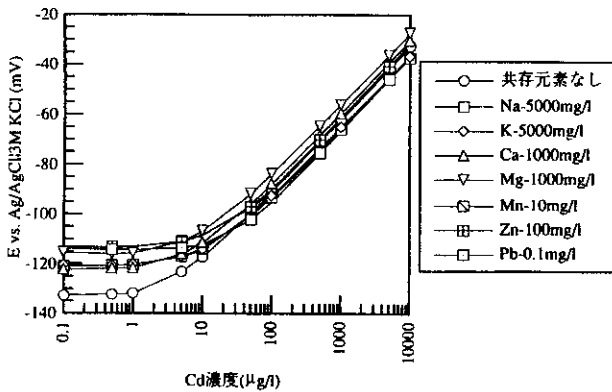


図3 金属イオンの影響 (影響の少ないもの)

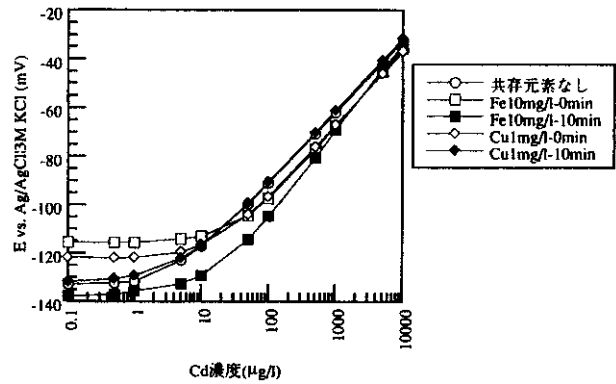


図4 金属イオンの影響 (干渉の除去)

3.3. 遊離アミノ酸の影響

ホタテガイ副産物やその処理溶液の遊離アミノ酸の含有量の定量に際して、硫酸処理を行うことによりタンパク質の加水分解が起こり、測定に干渉を与える遊離されたアミノ酸は、原料に比較して、より増加することが考えられる。そのため、原料のホタテガイ副産物ではなく、実際に24時間硫酸浸漬電解処理を行ったホタテガイ副産物とその処理溶液について、遊離アミノ酸の定量を行った。測定した結果を表2に示す。これより、硫酸溶液に含まれる遊離アミノ酸は、ほとんどがグリシン、タウリンで、それに次いでアラニン、グルタミン酸、システイン酸が含まれていた。またそれに対し、酸処理後のホタテガイ副産物中には、グルタミン酸が一番多く含まれ、アラニン、グリシンなど、システイン以外ほとんど全種類のアミノ酸が含まれていることが判った。

表2 試料に含まれる遊離アミノ酸類の含有量

アミノ酸類	電解処理溶液 (mg/l)	脱Cdホタテガイ副産物 (mg/kg)
Gly	386	92.4
Ala	32.2	100
Val	2.32	76.5
Leu	1.10	88.6
Ileu	0.66	59.4
Ser	5.49	64.6
Thr	3.67	44.1
Asp	3.35	79.9
Glu	27.6	211
Phe	4.30	71.0
Tyr	6.20	85.6
Lys	7.19	74.2
Arg	9.37	10.0
His	0.96	21.0
Pro	3.36	34.0
Met	1.19	25.4
CysH	<0.4	<0.4
Cys	3.12	45.7
CystA	25.8	32.6
Tau	240	46.6

それをもとに、実際に測定する溶液（試料 20 倍～40 倍希釈）と同程度になるように各種アミノ酸の添加実験を行った。結果を図 5, 図 6 に示す。これより、硫黄を含まないアミノ酸については、実試料を測定する時の濃度領域では干渉がないことが判った。硫黄を含むアミノ酸類のなかでメチオニン は全く干渉せず、タウリンとシステイン酸は、わずかに電位の平行移動は見られるが検量線の直線性は良好で干渉はほとんどなかった。また、シスチンが高濃度（20mg/l）含まれる場合（処理済みホタテガイ副産物と同程度）、ごくわずかに干渉が見られたが、実測定と同様の希釈時の濃度ではほとんど干渉しない。それに対し、システインは 10mg/l 添加した場合でも 100mV 以上電位が負にドリフトして測定不能であった。これより、フリーの SH 基をもつアミノ酸は大きな干渉を示すことが判った。しかし、実試料のシステインは、酸化雰囲気におかれているため、ほぼ完全にシスチンまたはシステイン酸に酸化しているものと思われ、実試料からは遊離システインとしては検出されなかったので、測定には問題がないと考えられる。

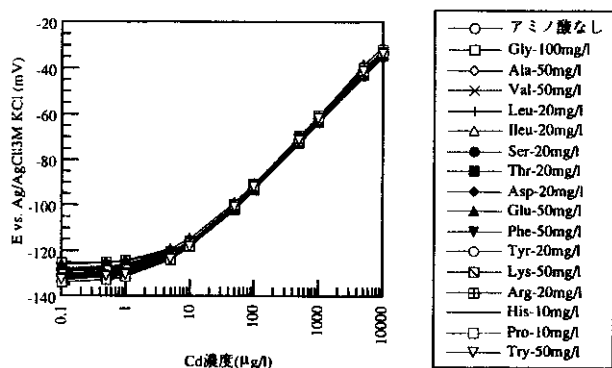


図5 アミノ酸の影響（硫黄を含まないもの）

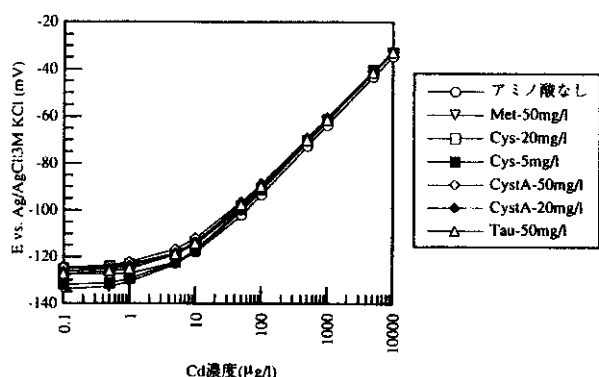


図6 アミノ酸の影響（硫黄を含むもの）

ルタ、限外ろ過膜でろ過しようとする激しい濃度分極が起こり、ろ液が得られなかった。例えば、直径 25mm、孔径 5 μm のディスポーザブルメンブランフィルタでも、ほとんどろ液は得られなかった。また遠心分離でも、試料の偏析による分析値への影響を除くためには最低でも 30ml 程度のスラリーを処理する必要があると考えられるが、3000rpm 程度の回転数では完全な分離は難しいことが判った。それに対して、ろ過面積を安価かつ容易に増やせるろ紙による自然ろ過では、必要な液を比較的容易に得ることができた。この場合 1 回当たり 100g～150g の試料が必要となるが、試料の均一性から考えるとあまり少量では好ましくないため、この程度の量が必要と思われる。今回の実験では、直径 185mm の No.5C ろ紙を用い、60 分以内のろ過で、その後の限外ろ過に必要な 5ml 程度の比較的透明なろ液が得られた。

イオン電極法で分析する場合には、こうして得られた一次ろ液から水溶性のタンパク質を除くために、これをさらに限外ろ過した溶液が 2～4ml 程度必要となる。最終の限外ろ過の分画分子量を変えて、実処理溶液試料（2 試料）中のカドミウム濃度を標準添加法で測定した結果を表 3 に示す。操作中、最終分画分子量を変えても分析値には影響は見られなかった。ただし、分画分子量が 10000 より大きい場合には調整後の試料は、凝集したペプチドと思われる固体により懸濁しており電極に対する悪影響が懸念された。これについては、煮沸されたホタテガイのカドミウムは幅広い分子量の高分子と結合しているとの報告<sup>3-5)</sup>もあることから、最終の限外ろ過の分画分子量は 5000 程度が適当と思われる。

ホタテガイ副産物の分析の最終的なろ過工程としては、限外ろ過の速度を少しでも上げるために、ホモジナイズ後のスラリーを No.5C のろ紙でろ過した後のろ液を直径 25mm、孔径 0.22 μm のディスポーザブルメンブランフィルタで予備ろ過した。このろ過は No.5C ろ紙により 1 μm 以上の粒子があらかじめろ別されているため比較的容易であった。その後、一度分画分子量 300000 の限外ろ過を行った後、最終の限外ろ過（分画分子量 5000）を行うのが、全体のろ過速度としては最も速かった。

表3 分画分子量の差による影響

分画分子量 (m.w)	Cd濃度 (低濃度試料) (mg/l)	Cd濃度 (高濃度試料) (mg/l)	濁り
5000	0.036	0.93	無
10000	0.036	0.95	無
30000	0.033	0.94	有
100000	0.035	0.96	有
300000	0.034	0.97	有

### 3.4. タンパク質および脂肪の分離の検討

ホモジナイズしたホタテガイ副産物を直接メンブランフィ

3.5. 実試料の分析の検討

検討の結果をもとに確立した図7に示す分析フローに従い、実試料を分析した。このフローで分析した場合の定量下限は、イオン電極の定量下限（5 μg/l）と希釈倍率から溶液の場合には0.1mg/l, 処理物で湿重量当たり0.2mg/kg（水分を80%と仮定すると乾燥重量当たり1mg/kg）程度となる。

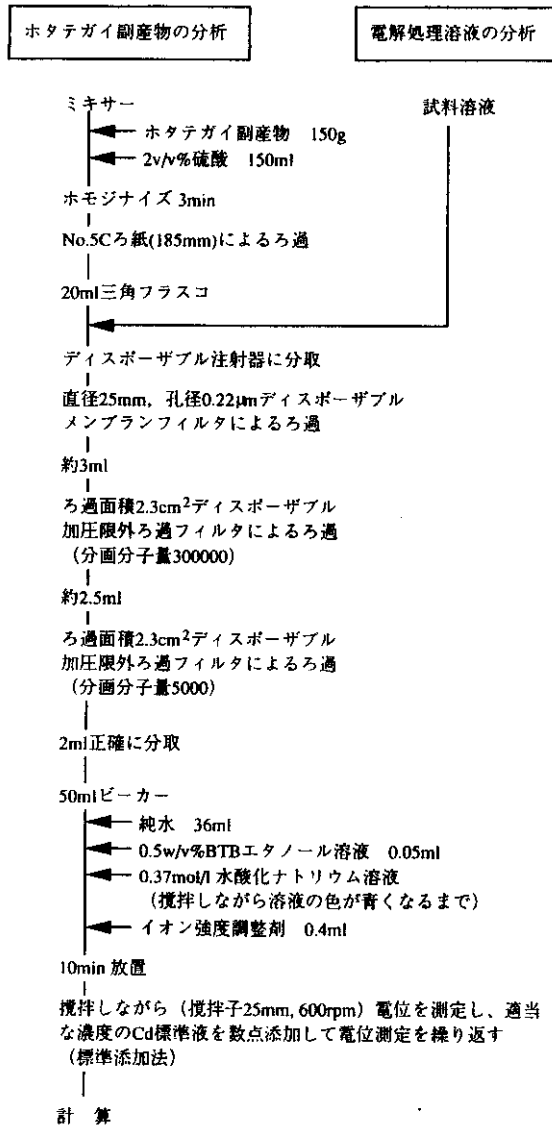


図7 確立した分析フロー

検量線法と標準添加法では、一般に、標準添加法は検量線法に対して実験操作が複雑になることが多いが、液のpH等のわずかな差から起因するカドミウム検量線の電位方向の平行移動による誤差をキャンセルすることができるため、測定誤差を小さくできる。さらにイオン電極法の場合は、標準液を測定中に直接添加できるので標準液の使用量を少なくでき、検量線を作成する操作も含むことになるため、測定操作が検量線法より簡単になる利点がある。しかし、濃度の計算はやや複雑で、添加量とそのときの電位シフトとの関係は、

濃度の対数と電位が比例することから、添加前のカドミウム濃度と応答電位の関係を

$$E = E_0 + \frac{2.303RT}{nF} \log_{10} x \quad (1)$$

とすると、添加後のカドミウム濃度と応答電位との関係は、液量の増加の影響が無視できる場合、

$$E + \Delta E = E_0 + \frac{2.303RT}{nF} \log_{10} (x+m) \quad (2)$$

と表すことができ、試料の濃度 x は (1),(2) から、

$$x = \frac{m}{10^{\frac{nF}{2.303RT} \Delta E} - 1} \quad (3)$$

となる。ここで、E は応答電位 (V), E0 は標準電極電位 (V), ΔE は添加前後の応答電位の変化 (V), R は気体定数 (J/mol/K), T は絶対温度 (K), n は測定イオンの価数, F はファラデー定数 (C/mol), x は試料の濃度 (mg/l), m は標準添加による濃度増加分 (mg/l) である。

また、測定誤差を少なくするためには、未知試料濃度に対して添加量は1倍から9倍程度が望ましい。これはカドミウムイオン電極の場合、9mVから30mV程度の電位シフトが起こる量である。実際にはこの程度の電位シフトを起こす量を4回程度に分けて添加し、それぞれから未知試料濃度を計算し、その平均値に希釈率をかけて測定値とした。

ホタテガイ副産物の処理前後の実試料について、検量線法と標準添加法とによる定量値と既存の分析法による定量値との比較を行った結果を図8に示す。検量線法による定量値は既存の分析法と検量線の傾きもばらつきも大きく、その結果はあまり一致しなかったが、標準添加法の場合、両者はおおむね一致した。その結果、分析方法としては標準添加法が精度もよく、分析時間も3時間から4時間程度と大幅に迅速化が図れることが判った。

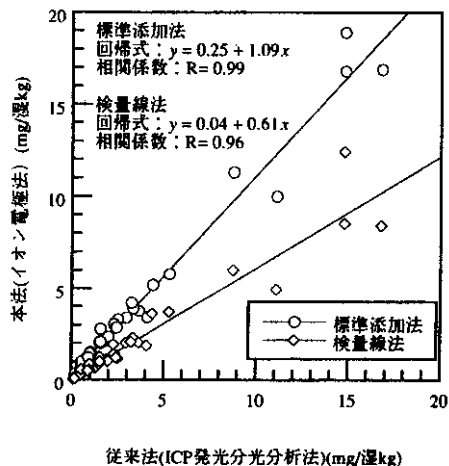


図8 本法と従来法による分析結果の相関

#### 4.まとめ

以上の結果をまとめると

- 1) 本分析法は測定時の pH が 5 ～ 7 で使用可能である。
- 2) ホタテガイ副産物に含まれる各種無機陽イオンの干渉について検討した結果、アルカリ金属、アルカリ土類金属に関しては干渉がほとんど見られなかった。重金属元素のうち、亜鉛、マンガン、鉛については試料の含有量程度では干渉が小さく、銅、鉄については干渉が大きいが市販のマスキング剤を使用し、10分程度の放置時間をおくことにより干渉を抑制できることが判った。
- 3) 硫黄を含まないアミノ酸は、ホタテガイ副産物や電解処理溶液を 10 倍に希釈した溶液に含まれている濃度（測定溶液の倍の濃度）では干渉がなく、硫黄を含むアミノ酸についてもシステイン以外はほとんど干渉がないことが判った。ただし、システインは強い干渉があるが、実試料には遊離システインの含有量は検出下限以下しか含まれないため、測定には問題がないことが判った。
- 4) ホタテガイ処理物の分析で、測定妨害となる不溶性タンパク質などを溶液と分離する場合、メンブランフィルタによるろ過や遠心分離法を用いるより、ろ紙を用いた自然ろ過のほうが適していることが判った。また、最終ろ過は分画分子量 5000 の限外ろ過が適当であることが判った。
- 5) 本方法を処理前後のホタテガイ副産物や電解処理溶液に適用したところ、既存の方法による分析値とほぼ一致し、定量下限は処理物で湿重量当たり 0.2mg/kg、処理液で 0.1mg/l、分析時間は 4 時間前後と大幅に短縮でき、脱カドミウム工程管理に使用可能である。

#### 謝辞

最後になりましたが、本研究の中でアミノ酸の分析に際して大変お世話になりました北海道立中央水産試験場加工部研究職員の麻生真悟さんに深く感謝の意を表します。

#### 参考文献

- 1) G. J. Moody, J. R. D. Thomas (宗森信, 日色和夫 共訳); 「イオン選択性電極」共立出版 p.95(1977)
- 2) 浅野泰一; 公開特許公報, 昭 52-37392.(1977)
- 3) 富田恵一, 作田庸一, 藤島勝美; 北海道立工業試験場報告, No.292(1993)
- 4) 坂本正勝ほか; 「ホタテガイ副産物の処理・利用技術に関する研究開発」, 平成 3 年度共同研究 (北海道重点研究開発連携プロジェクト推進事業) 報告書 ,(1992)
- 5) 坂本正勝ほか; 「ホタテガイ副産物の処理・利用技術に関する研究開発」, 平成 4 年度共同研究 (北海道重点研究開

発連携プロジェクト推進事業) 報告書 ,(1993)

- 6) 坂本正勝ほか; 「ホタテガイ副産物の処理・利用技術に関する研究開発」, 平成 5 年度共同研究 (北海道重点研究開発連携プロジェクト推進事業) 報告書 ,(1994)

- 7) 作田庸一, 長野伸泰, 富田恵一, 斎藤隆之, 若杉郷臣; 「ホタテガイ副産物の有効利用システムの開発」, 平成 10 年度北海道地域産学官共同研究事業報告書 ,p.16(1999)