

ホタテガイ副産物の処理・利用技術に関する研究開発（第2報）

—地まきホタテガイの重金属含有量の変化—

富田 恵一，作田 庸一，藤島 勝美

Processing and Utilizing Technology of Scallop Wastes . (Part II) — Variation of Heavy Metals Content in Scallops —

Keiichi TOMITA , Youichi SAKUTA , Katsumi FUJISHIMA

抄 録

ホタテガイの加工工場から排出される加工残さいを飼肥料として有効利用を図る上で、その原料特性を知る意味あいから、道内3地区について地まきホタテガイを対象に各部位ごと（貝柱、中腸腺、生殖腺、その他）について月毎の重量変化と重金属（カドミウム、水銀、ひ素、鉛、亜鉛、銅）濃度変化を調査した。また同一地区の1～4年貝について同様に調査し、成長による経年変化も調べた。

その結果、カドミウムは各部位中、中腸腺の濃度が著しく高く、時期別では8～11月に高くなる傾向があった。ひ素、銅についても中腸腺中の濃度が他の部位より高いが、時期別では6～8月にピークとなった。亜鉛は、部位間、時期別とも大きな濃度差はみられなかった。水銀と鉛は、全体に低濃度であった。

これらの結果は前報の垂下式ホタテガイについての結果と大差なかった。また各元素について経年変化は同一年内の季節変化より小さかった。

また加工残さいをそのまま乾燥させて飼肥料に利用しようとした場合、鉛、水銀に関しては規制値を上回らないが、ひ素、カドミウムは規制値を上回る場合がある。またこの2元素の濃度は季節変動が大きくその差が2倍を越えるので、工業的除去処理を行う場合、考慮が必要であると思われる。

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8割以上を占め、その額は約600億円と本道水産業にとって極めて重要な位置にある。そのうち加工向け出荷が生産量の大部分をしめる状況の中で、加工工場から排出される残さいの量も急増している。しかし現在、行われている埋め立て処理はほとんど限界に達しており、漁民及び加工業者に対してその新たな処理方法や、

利用技術の開発が急務となっている。現在、これらを飼料または、肥料としての利用が検討されているが、これらの残さいには飼肥料の公定規格を上回るカドミウム等が含まれているものがありそのままでは利用できなかった。第3報で報告するように、現在これらの効率的な除去方法を検討している。それと同時に、これら残さいを飼肥料への加工原料とみた場合、その重金属濃度の季節変化、地域差を知ることは、工程管理の上からも重要である。前報では垂下式養殖ホタテガイを対象にこれらを

部位ごとに分け、それぞれの重金属濃度の月間変化について調査した¹⁾。本報では地まきホタテガイについて同様の調査を行い、また成長に伴う重金属濃度変化を知るため同一時期の1年貝から4年貝まで年代別に調査を行った。

2. 実験方法

2.1 調査方法

2.1.1 試料

今回は、前報の噴火湾の2地区の垂下式養殖ホタテガイに引き続き、胆振東部産(平成3年5月～10月)、オホーツク海北部産(平成3年5月～9月)、オホーツク海南部産(平成4年5月～11月)の3地区の地まきホタテガイ(4年貝)を対象として、毎月1回各部位毎の重金属濃度を調査した。またオホーツク海南部産については成長に伴う重金属濃度変化を知るため、6月と10月の2回のみ1、2、3年貝も入手し、調査した。

2.1.2 測定項目

前報と同様の項目について調査を行った。すなわちホタテガイ原貝の大きさ、総重量、軟体部の総重量及び貝柱、中腸腺、生殖腺、その他の4部位それぞれについて飼肥料中の有害成分として規定されている、鉛、カドミウム、水銀、ひ素の4元素及び比較のため生体必須元素とされている亜鉛、銅の2元素を加えた合計6元素の濃度である。

2.2 分析・測定方法

図1に示したように前報と全く同様の方法とした。すなわち、ホタテガイ原貝の大きさ、総重量、軟体部の総重量は、20枚の平均値で求めた。各元素の濃度定量用の試料は、最低20枚以上のホタテガイを貝柱、中腸腺、生殖腺、その他の4つの部位に区分し、それぞれをブレンダーでホモジナイズし、真空凍結乾燥を行い、再び擂潰機(メノウ乳鉢)を用いて粉碎して以後の分析に供した。水銀は粉末乾燥試料を加熱気化させ過マンガン酸カリウム溶液に吸収させた後、還元気化原子吸光法で定量した。カドミウム、ひ素、鉛、銅、亜鉛は粉末乾燥試料を硝酸、過塩素酸、過酸化水素により湿式分解した後、ひ素は水素化ホウ素ナトリウムによる水素化物生成-ICP発光分光法で、それ以外はDDTCを用いて溶媒抽出後、酸分

解して水溶液に戻してICP発光分光法で定量した。

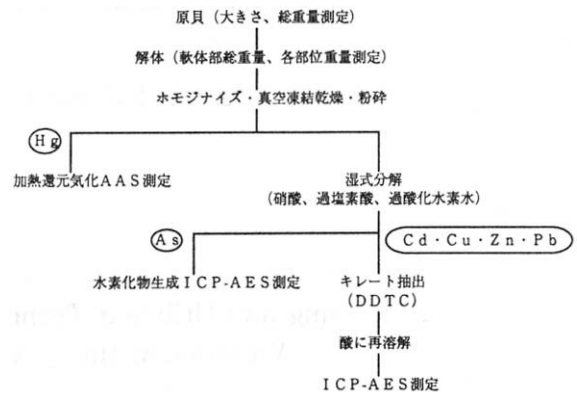


図1 分析方法のフローシート

3. 結果

3.1 地域別の分布

3.1.1 重量、大きさ

図2に各地区におけるホタテガイの軟体部総重量と部位別の重量の月変化を示す。胆振東部産、オホーツク海北部産ホタテガイは、地まき放流された4年貝で、実際に市場に出荷されているものである。分析を始めた月から出荷を終わる時期までしか試料が入手できなかったため期間は5月から9月または10月までと春から秋にかけてのみの分析しかできなかった。オホーツク海南部産ホタテガイも出荷されているそのものではないが、同様に地まき放流された4年貝である。時期的には、やはり年度当初から出荷が終わる時期までしか試料を入手できなく、4月から11月までとなっている。

部位別に見ていくと、どの地区のものも生殖腺重量が産卵の前後にあたる5月と6月の間に大きく減少している。また胆振東部産のものについては7月に貝柱の重量が減少しているが、それ以外の地域の貝柱は、7月から8月までにかけて重量が増加しその後減少していくことが判った。宮園らは、1990年湧別沖における種苗放流ホタテガイの部位別の湿重量の経時変化等について調査してその重量変化の原因を餌条件と関係づけて考察している²⁾、今回のオホーツク海産ホタテガイの調査における重量変化も同様の傾向を示していることから、同様の条件変化が起こったものと推察される。

3.1.2 カドミウム

図3に各地区におけるホタテガイの部位別のカドミウム濃度の月変化を示す。どの地区の試料についても部位的には中腸腺に際だって多く含まれていた。次に生殖腺、その他の部位に多く含まれ、貝柱にはほとんど含まれていないことが判った。最も濃度の高い中腸腺について地区毎に見ていくと、胆振東部産のものは最低だったのは5月の15.8mg/kgで月がたつにつれて徐々に増加していき10月の39.5mg/kgが最高値であった。オホーツク海北部産のものについては、最低が5、7月の約15mg/kgで最高が9月の25.5mg/kgであった。オホーツク海南部産のものは5月に最低値16.2mg/kgから急激に濃度が上昇し、8月に最高値42.6mg/kgを示した後11月に向けてやや濃度が下がる傾向にあった。いずれも最高と最低では2倍前後の大きな時期変動があった。

全体的には、春に低く夏から秋にかけて濃度が高いことが判ったが、胆振東部、オホーツク海南部産のものは9、10月あるいはそれ以降に最高値を示すが、オホーツク海北部産のものについては8月に最高値を示し、その後緩やかに濃度が下がっている。この原因はこれだけが平成4年の調査で残りの試料は平成3年について調査したので、その年差によるものなのかあるいは地域差なのかは不明である。

3.1.3 水銀

図4に各地区におけるホタテガイの部位別の水銀濃度の月変化を示す。各地区各部位とも濃度は低く、最高でも胆振東部産10月の中腸腺の0.038mg/kgであった。部位別では各地区とも中腸腺の濃度がやや高い傾向にあるが、部位間ではほとんど差はみられない。時期別にみると胆振東部産の10月を除くと6月から7月ごろに濃度がやや上昇してその後またやや濃度が下がる傾向にあった。

3.1.4 ひ素

図5に各地区におけるホタテガイの部位別のひ素濃度の月変化を示す。部位別に各地区の濃度をみると、カドミウムと同様中腸腺、生殖腺、その他、貝柱の順序で濃度が高い傾向があるが、部位間の差はそれほどはっきりしておらず、逆転しているところもあった。最高値は、オホーツク海北部産の8月中腸腺で6.51mg/kgで最低値は、胆振東部産の7月その他の部位で0.345mg/kgで

あった。時期別にみるとその傾向は水銀と似ており6月から8月に濃度がピークになる傾向がみられた。

3.1.5 鉛

表1に各地区におけるホタテガイの部位別の鉛濃度の月変化を示す。鉛はいずれも濃度が低く最大値でもオホーツク海北部産の8月中腸腺の0.43mg/kgであった。今回の測定法では定量下限以下になるものが多かったので表で示した。部位別ではやはり中腸腺が高い傾向があり、時期別では水銀、ひ素と同様に、夏に高い傾向があるように思われるが、定量下限以下のデータが多くはっきりとしたことは判らなかつた。

3.1.6 銅

図6に各地区におけるホタテガイの部位別の銅濃度の月変化を示す。部位別に各地区の濃度をみると、中腸腺にかなり多く含まれていて、次に生殖腺、その他、貝柱の順に多く含まれていることが判った。この傾向はカドミウムと似ているが、時期別にみると水銀、ひ素、鉛と同様、最も濃度の多い中腸腺ではどの地区も6月から8月にかけてピークとなる傾向があった。中腸腺の最高値は、胆振東部産の7月で8.31mg/kg、最低値は同じく胆振東部産の11月で3.17mg/kgで2倍以上の差がみられた。

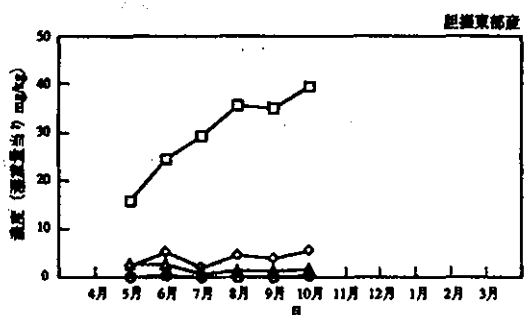
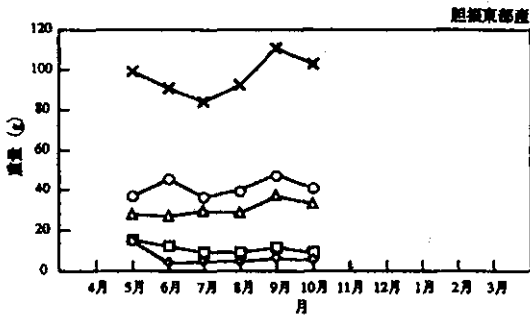
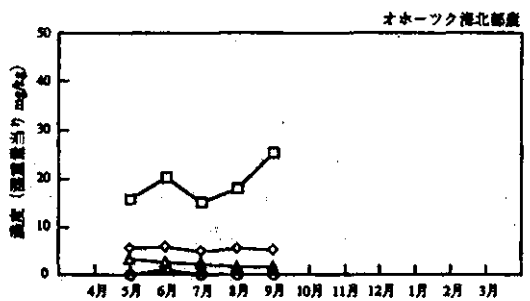
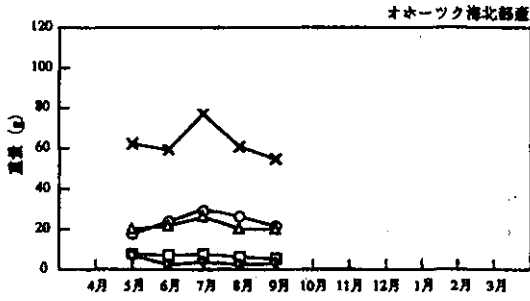
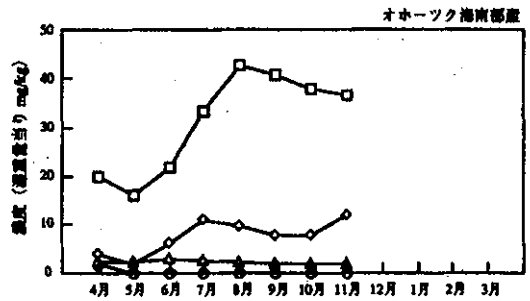
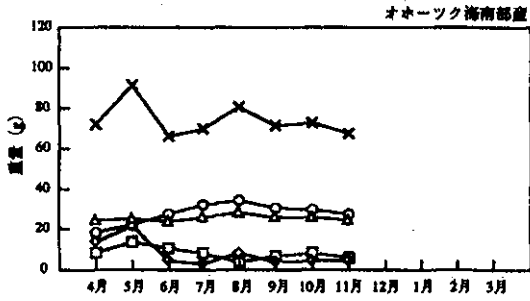
3.1.7 亜鉛

図7に各地区におけるホタテガイの部位別の亜鉛濃度の月変化を示す。亜鉛は他の金属と比較すると濃度が高く最低値の胆振東部産の6月の貝柱でも9.98mg/kg含まれており、また最も多く含まれている部位は他の金属と異なり、中腸腺ではなくその他の部位で最高値はオホーツク海南部産の10月その他の部位で42.6mg/kgであった。時期別にみても、各地区の各部位とも大きな変動はなくほぼ一定の値を保っていることが判った。

3.2 成長に伴う分布

3.2.1 大きさ、重量

図8にオホーツク海南部産ホタテガイの軟体部総重量と部位別の重量の年変化を示す。この試料は、同じ海域の4輪採区制の各採区(1、2、3、4年貝の採区)より採取したもので、一年の間に試料を採取しているので厳密には、同一試料を4年間調査したわけではないが、これらの1、2、3、4年貝を連続して論じ、この海域

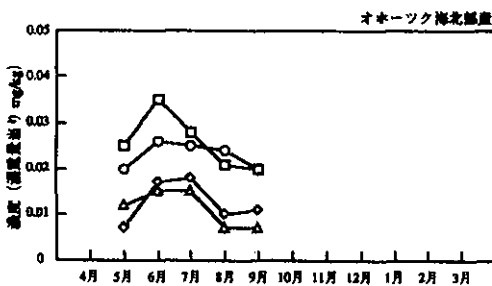
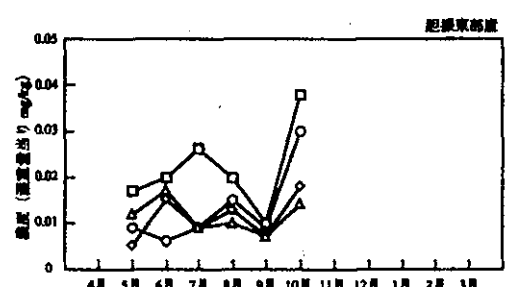
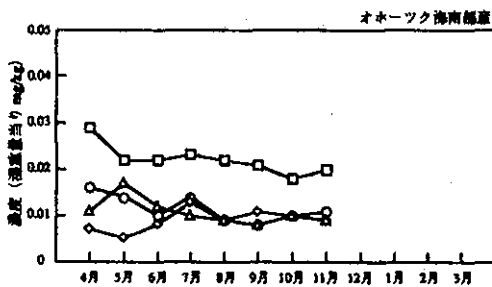


○ 貝柱 □ 中腸腺 ◇ 生殖腺 ▲ その他 × 軟体部全体

○ 貝柱 □ 中腸腺 ◇ 生殖腺 ▲ その他

図2 各地区におけるホタテガイの軟体部総重量と部位別の重量の月変化

図3 各地区におけるホタテガイの部位別のカドミウム濃度の月変化



○ 貝柱 □ 中腸腺 ◇ 生殖腺 ▲ その他

図4 各地区におけるホタテガイの部位別の水銀濃度の月変化

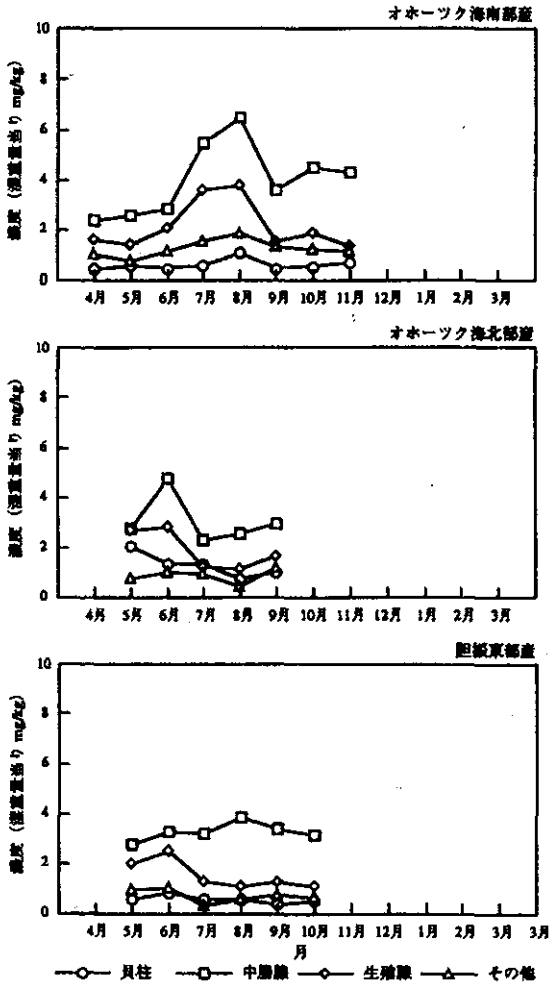


図5 各地区におけるホタテガイの部位別のひ素濃度の月変化

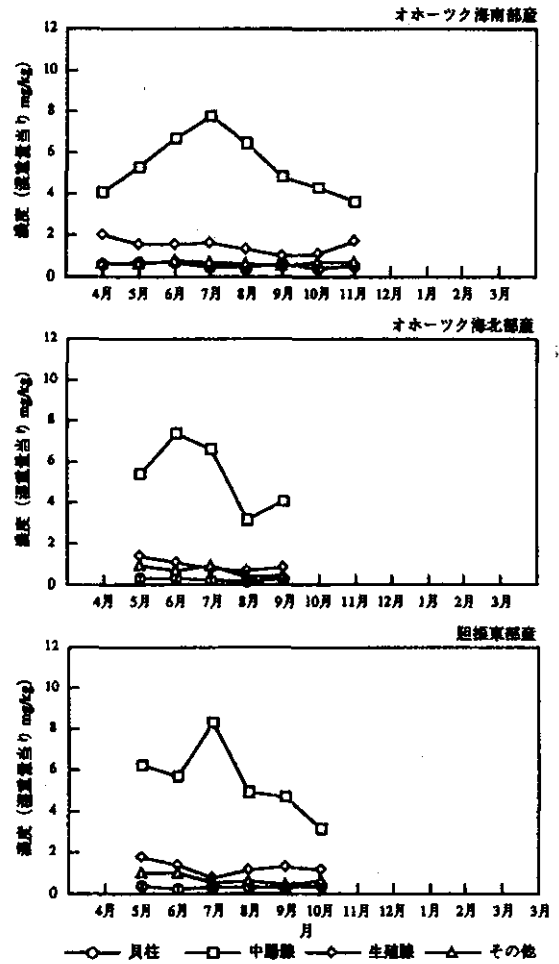


図6 各地区におけるホタテガイの部位別の銅濃度の月変化

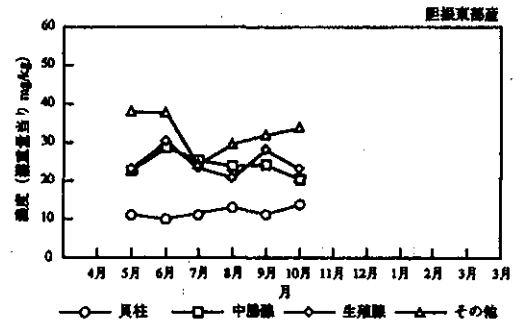
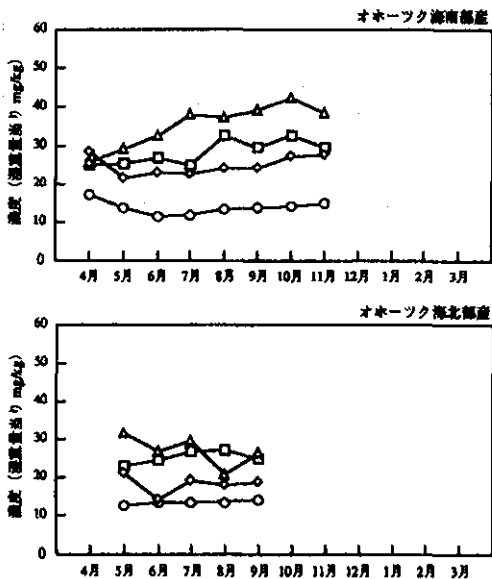


図7 各地区におけるホタテガイの部位別の鉛濃度の月変化

表1 各地区におけるホタテガイの部位別の鉛濃度の月変化

地区	部位	採 取 月								
		4月	5月	6月	7月	8月	9月	10月	11月	
オホーツク海 南部産	貝柱	<0.11	<0.12	0.18	<0.13	<0.13	<0.22	<0.12	<0.12	
	中腸腺	0.19	0.12	0.27	0.31	0.43	0.42	0.42	0.34	
	生殖腺	<0.10	<0.11	0.25	0.32	0.31	0.27	0.34	0.32	
	その他	0.06	0.07	0.17	0.09	0.11	0.11	0.11	0.13	
オホーツク海 北部産	貝柱		<0.11	<0.12	0.13	<0.11	<0.12			
	中腸腺		0.28	0.18	0.25	0.34	0.31			
	生殖腺		0.20	0.28	0.23	0.21	0.40			
	その他		0.13	0.13	0.10	0.07	0.11			
根室東部産	貝柱		<0.14	<0.11	<0.12	<0.13	<0.12	<0.12		
	中腸腺		<0.14	<0.14	0.19	0.14	0.13	0.14		
	生殖腺		0.12	0.13	0.11	<0.20	<0.14	0.12		
	その他		<0.07	<0.08	0.05	<0.06	<0.05	<0.06		

のホタテガイの4年間の成長に伴う変化を調査していると見なした。また試料は平成4年6月と10月の2回のみとした。

軟体部総重量は6月から10月の間にやや増加割合が大きい傾向があるが、ほぼ直線的に順調に成長している。各部位毎にみていくとその他の部位が夏の増加割合が大きい。逆に中腸腺は10月から6月の間に成長し、10月までは逆に重量が小さくなっている。生殖腺、貝柱もこれよりは傾向が小さいが、10月から6月の増加の割合の方が大きいことが判った。これについても宮園らの結果と概ね一致しており、餌条件が夏期に悪化すること、摂餌活性の変化、生殖成長が秋から始まること等により説明できることも判った²⁾。

3.2.2 重金属濃度

図9、表2にオホーツク海南部産ホタテガイの部位別の重金属濃度の年変化を示す。1年貝の6月の試料については試料量が極めて少なかったため重金属の分析はできなかった。各元素とも1、2、3年貝の各部位はほぼ4年貝各部位の季節変動と同様であった。また同一時期の各年貝を比較してみるとほとんど濃度は同じで、成長によって蓄積されたり、あるいは薄まったりすることはなく、年差よりも季節差の方が大きいといえるが、カドミウム、亜鉛、水銀は成長につれてやや濃度が増加することが判った。また、1年貝の10月の中腸腺のヒ素の濃度は非常に高く、12.7mg/kgであったが理由については不明である。

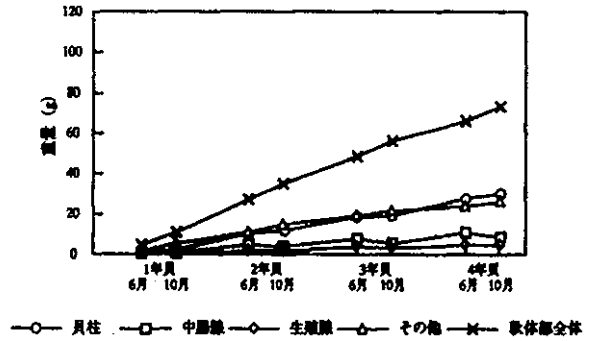


図8 オホーツク海南部産ホタテガイの軟体部総重量と部位別の重量の年変化

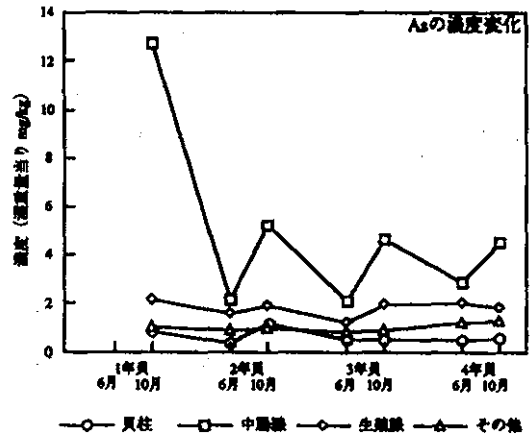
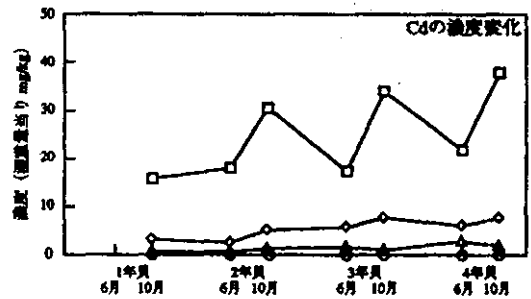


図9-1 オホーツク海南部産ホタテガイの部位別の重金属濃度の年変化(1)

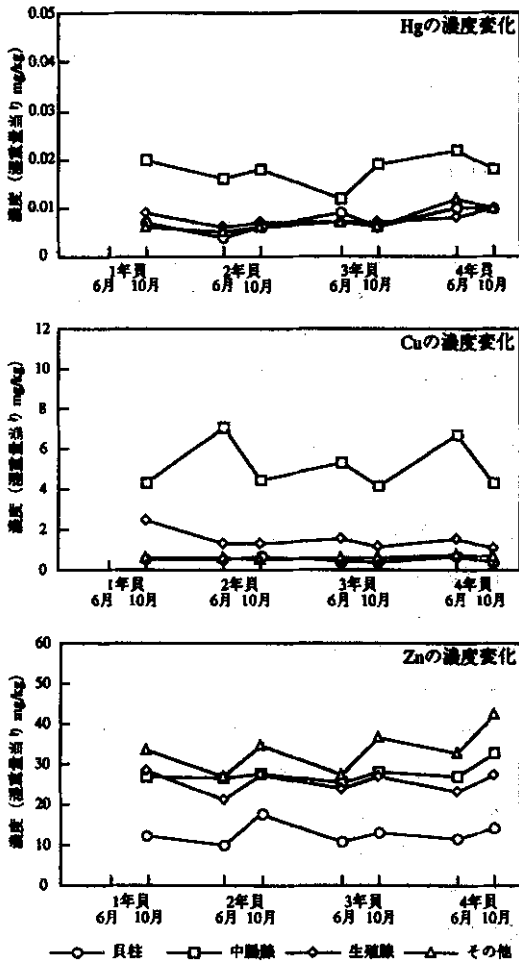


図9-2 オホーツク海南部産ホタテガイの部位別の重金属濃度の年変化

表2 オホーツク海南部産ホタテガイの部位別の鉛の濃度の年変化

部位	1年 貝		2年 貝		3年 貝		4年 貝	
	6月	10月	6月	10月	6月	10月	6月	10月
貝柱	<0.10	<0.12	0.15	0.16	<0.12	0.18	<0.12	<0.12
中腸腺	0.16	0.48	0.36	0.34	0.44	0.27	0.42	0.42
生殖腺	0.70	0.28	0.41	0.29	0.35	0.25	0.34	0.34
その他	0.13	0.12	0.10	0.13	0.13	0.17	0.11	0.11

3.3 地まき式と垂下式の比較

前報では噴火湾産の2地区について同様の調査を行ってきたが、これらについて比較する。カドミウムはオホーツク海北部産のものが最高でも約 25mg/kg とやや低いですが、垂下式、地まきを問わずおおむね約 15mg/kg から約 45mg/kg 程度で、ほとんど同様であった。季節変化につ

いても中腸腺についての傾向は、春に低く秋に高いという傾向は同じであった。水銀についてもオホーツク海南部産がやや低い傾向がみられるのを除けば、地域によって部位毎の傾向や、絶対値に大きな差はみられなかった。垂下式のものについては冬から春先にかけて濃度が上昇しているが、地まきのものについてはこの時期のものは調査していないのでこの時期の傾向については不明である。ひ素については胆振東部産のものがあまり明確なピークがないことを除けば、地域によって部位毎の傾向や、絶対値、季節変化の傾向ともに差はみられなかった。銅は、噴火湾のB地区についてやや絶対量が高い時期があるが¹⁾、後は他の元素同様、地域によって部位毎の傾向、絶対値、季節変化の傾向とも差はみられなかった。亜鉛は噴火湾産の垂下式が地まき貝より絶対値でやや高い傾向あると思われるが、部位毎や、季節変化については差がみられなかった。鉛については定量下限以下のデータが多かったためはっきりはいえないが、地まきのものの方が垂下式よりもやや絶対値が大きいと思われる。

3.4 肥料・飼料の重金属規制値との比較

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。ホタテガイの加工残さいを原料とした肥料については現在、平成3年12月2日付け農林水産省告示第1416号により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1.0%につきひ素100ppm、カドミウム0.8ppmとなっている。なお副産動物質肥料は、最小でも窒素全量を6.0%含まなければならないので、最小の許容量はひ素が600ppm、カドミウムが4.8ppmとなる。

また飼料の場合は現在、平成3年8月農林水産省通達「飼料安全法」の「飼料の有害物質の指導基準」によって魚粉等の飼料について有害物質としての重金属等の最大許容量は、鉛が7.5ppm、カドミウムが2.5ppm、水銀が1.0ppm、新たにひ素が加えられて、7.0ppmとなっている。

今回調査した出荷用のホタテガイの貝柱以外の軟体部をただ乾燥させたのみで飼肥料にしたと仮定した場合、各元素の含有量の乾燥重量換算濃度が最も高い部位でも、水銀は乾燥重量あたり0.159ppm、鉛は乾燥重量あたり3.82ppmでありこの2元素に関しては上述した規制値を上回ることはない。しかし、ひ素については最も高

濃度の部位は乾燥重量あたり 26.6ppm となり、肥料の規制値は下回っているが、飼料の規制値は上回っている。またカドミウムについても乾燥重量あたり 165ppm の部位があり、飼料、肥料ともに規制値を大幅に上回ることが判った。

ひ素、カドミウムに関してはなんらかの方法により含有濃度を下げなければ飼肥料として利用できないが、飼肥料の原料としてこの 2 元素の除去の工程を考えた場合、2 元素の原料中の月間変動を知ることは重要である。そのためひ素、カドミウムについて、貝柱を除くそれ以外の軟体部をすべて混合乾燥したときの濃度変化を計算した。その結果を図 10、11 に示す。カドミウムについては各地区とも変動が大きく、最も大きかったオホーツク海南部産ではそれぞれ 5 月 29.2ppm、9 月 66.1ppm で 2.3 倍の差があった。またひ素についても最も変動が大きかったオホーツク海南部産ではそれぞれ 5 月 7.73 ppm、8 月 17.9ppm で 2.3 倍の差があった。今後工業的にこれらの除去を考えた場合、この変動を考慮に入れる必要があると思われる。

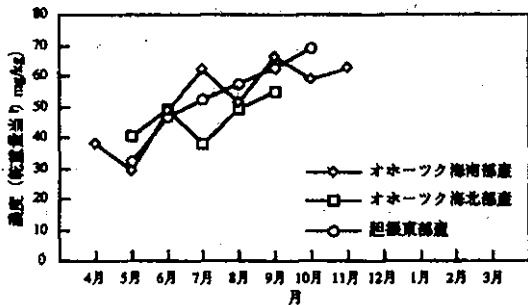


図10 各地区におけるホタテガイの貝柱以外の軟体部をすべて混合乾燥したときのカドミウム濃度の月変化

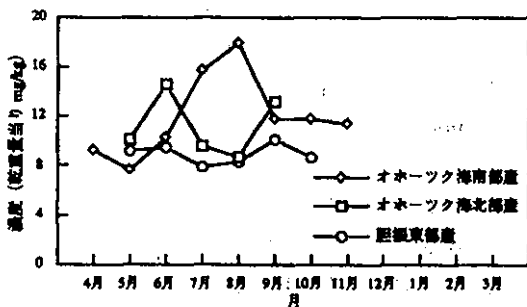


図11 各地区におけるホタテガイの貝柱以外の軟体部をすべて混合乾燥したときのひ素濃度の月変化

4. まとめ

以上の結果をまとめると次のようなことが判った。

1. カドミウムは中腸腺中の濃度が、他の部位、特に貝柱に比較して非常に高く、時期別では4月から6月にかけて低く8から11月にかけて濃度が高い傾向があった。
2. ひ素、銅、水銀、鉛についても中腸腺中の濃度が他の部位より高いが、時期別ではおおむね6月から8月ごろにピークを示す傾向がみられた。
3. 亜鉛は部位間で大きな濃度差はなく、その他の部位の濃度がやや高い傾向があった。また時期別にみるとその濃度はほぼ一定に保たれている。
4. 地まきホタテガイは昨年度調査した垂下式のものと比較して濃度、その変化傾向とも大きな差はみられない。
5. 各元素の含有量を1年から4年貝について成長別にみると、おおむね同一時期の年変化よりも同一年中の季節変化の割合の方が大きい。
6. ホタテガイ加工残さいをそのまま乾燥し、飼肥料として利用しようとした場合、重金属の規制値をクリアしなければならない。鉛、水銀については低濃度で問題はないが、ひ素については肥料の規制値以下であるが、飼料の規制値を上回る。また、カドミウムは飼肥料とも規制値を上回るので、何らかの方法でそれらの濃度を下げ必要がある。
7. 貝柱以外の軟体部を乾燥させたものは、カドミウム、ひ素の濃度の季節変動が大きく工業的除去処理を行う場合、その工程について考慮が必要である。

参考文献

- 1) 作田庸一、富田恵一、田辺雄三；北海道立工業試験場報告，291，13～19（1992）
- 2) 宮園 章，横山信一，西浜雄二；平成3年度北海道立網走水産試験場事業報告書，162～175