



| | |
|------------------|---|
| Title | ホタテガイ中腸腺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; 新井, 信太郎; 羽田野, 六男 |
| Citation | 北海道大學水産學部研究彙報, 44(1), 39-45 |
| Issue Date | 1993-02 |
| Doc URL | http://hdl.handle.net/2115/24108 |
| Type | bulletin (article) |
| File Information | 44(1)_P39-45.pdf |



[Instructions for use](#)

ホタテガイ中腸腺中のカドミウム濃度及びその除去法の試み

栗原 秀幸*・新井 信太郎*・羽田野 六男*

Concentration of Cadmium in the Mid-gut Gland of the
Scallop, *Patinopecten yessoensis*, and an
Approach to its Elimination

Hideyuki KURIHARA*, Shintaro ARAI*
and Mutsuo HATANO*

Abstract

Cadmium concentration in the mid-gut gland of the scallop (*Patinopecten yessoensis*) in Japan was investigated and ranged from 8.6 to 111.8 $\mu\text{g/g}$ on a dry weight basis. The distribution of cadmium in various tissues was also studied. Concentration of cadmium found to be the highest in the mid-gut gland. In order to liberate cadmium from the scallop mid-gut gland 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 the acidic and saturated NaCl solution removed more than 80% of the cadmium from the homogenates, and these treatments were thus considered to be the most preferable ways to remove cadmium, of the treatments examined.

緒 言

ホタテガイの養殖は北日本沿岸地域において生産量、生産額ともに重要な位置をしめている。ホタテガイの多くは貝柱製品等に加工され、非可食部である中腸腺などの内臓および貝殻は廃棄されている。一方、カドミウム中毒発生後、食品中のカドミウム濃度が調査され始め、水産食品中に比較的多く検出された。ホタテガイ、特に、中腸腺にカドミウムが高濃度に含まれている(表1)。このようにホタテガイ中腸腺廃棄物中には高濃度のカドミウムが含まれるため、肥料・飼料等としての利用が阻まれており、環境問題、資源の有効利用の観点から、ホタテガイ廃棄物からのカドミウム除去法の確立が急がれている。

本研究ではホタテガイ中腸腺のカドミウム濃度を場所間および年令間で比較し、さらにホタテガイ各組織のカドミウム分布について明らかにした。また、カドミウムを除去するため、ホタテガイ中腸腺ホモジネートに酸・アルカリ溶液、飽和塩溶液または有機溶媒処理を施し、カドミウムのホモジネートからの遊離量を比較検討した。

* 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 concentration in scallops.

| Species | Part | Cadmium concentration ($\mu\text{g/g}$) | wet or dry basis | reference |
|--|---------------------------------------|--|---------------------|-----------|
| <i>Patinopecten yessoensis</i> | Edible parts | 0.238 | W ^a | 1) |
| <i>Patinopecten yessoensis</i> (juvenile) | Soft parts | 1.53- 2.25 | W | 2) |
| | Mid-gut glands | 10.36-23.81 | W | 2) |
| <i>Patinopecten yessoensis</i> (adult) | Soft parts | 0.40- 0.93 | W | 2) |
| | Mid-gut glands | 1.65- 7.25 | W | |
| <i>Patinopecten yessoensis</i> | Adductor muscles | 0.02- 1.31 | W | 3) |
| | Soft parts except Adductor muscles | 0.50-10.60 | W | |
| | Mid-gut glands | 16-42.9 | W | 4) |
| <i>Pecten maximus</i> | Digestive glands | 532 | D | 5) |
| | Gut and digestive glands | 96 | D | 6) |
| | Digestive glands | 321 | D | 7) |
| <i>Pecten novae-zelandiae</i> | Soft portions | 249 | D | 8) |
| <i>Chlamys opercularis</i> | Mantle and viscera | 9.53- 9.71 | D | 5) |
| | Digestive glands | 27 | D | 7) |

^a W, Wet weight basis; D, Dry weight basis.

材料および方法

ホタテガイ ホタテガイ (*Patinopecten yessoensis*) は、中腸腺カドミウム濃度の場所間および年令間比較用として、北日本の A から C の 3 地点で 1 年貝および 2 年貝 (C 地点では 3 年貝および 4 年貝) を入手した。氷冷下輸送し、解体後、中腸腺を摘出した。摘出した中腸腺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。組織別カドミウム濃度比較用として北日本の D 地点で 2 年貝 (6 個体) を入手した。氷冷下輸送後、中腸腺、生殖腺、貝柱およびその他の軟体組織 (以下、その他の組織) に解体し、 -60°C で凍結保存した。カドミウム遊離法検討用の中腸腺は D 地点沿岸の水産加工場から中腸腺のみを入手し、氷冷下輸送後、 -60°C で凍結保存した。

ホタテガイ中腸腺およびその他の組織中カドミウム濃度の測定 各試料を解凍し、 105°C 、24 時間常圧乾燥した。乾燥試料 (約 0.5 g) を秤取し、濃硝酸-過塩素酸 (2:1, v/v、ともに有害金属測定用、和光純薬工業) 30 ml を加え、分解物が白く乾固するまで加熱分解した。放冷し、0.1 N 硝酸で 10 ml に定容し被検液とした。原子吸光分光光度計 (Model AA-782, 日本ジャレル・アッシュ社、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。

ホタテガイ中腸腺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 1~14 に調整した塩酸および水酸化ナトリウム水溶液 20 ml ずつをホタテガイ中腸腺 (1 処理につき約 5 g) にそれぞれ加えた。ホモジナイザーで 8,000 rpm,

5分間ホモジナイズした後再度pHを調整した。ただちに15,000×g, 30分間遠心分離し、上清と沈澱を得た。それぞれを湿式灰化後、原子吸光分光光度計で上清と沈澱それぞれのカドミウムを定量した。

2. 飽和塩溶液処理 ホタテガイ中腸腺 (1処理につき約5g) に飽和硫酸アンモニウム、飽和炭酸ナトリウムおよび飽和塩化ナトリウム水溶液をそれぞれ20mlずつ加えた。ホモジナイザーで8,000rpm, 5分間ホモジナイズした後15,000×g, 30分間遠心分離し、上清と沈澱を得た。それぞれを湿式灰化後、原子吸光分光光度計で上清と沈澱それぞれのカドミウムを定量した。

3. 有機溶媒処理 ホタテガイ中腸腺 (1処理につき約5g) に酢酸、クロロホルム、酢酸エチル、アセトン、メタノールおよびエタノール各20mlを加えた。ホモジナイザーで8,000rpm, 5分間ホモジナイズし、一方のグループはただちに、もう一方のグループは24時間4°Cで静置した後、それぞれ15,000×g, 30分間遠心分離した。有機層とそれ以外の層にわけ、加熱し有機溶媒を留去した。原子吸光分光光度計でそれぞれのカドミウムを定量した。

結果および考察

北日本3地点のホタテガイ中腸腺中カドミウム濃度 ホタテガイ中腸腺のカドミウム濃度を表2および図1に示す。同地域内で比較すると、A, B地点の1年および2年貝ともに中腸腺重量の増加とともにカドミウム濃度が高くなる傾向がみられ、ホタテガイ中でカドミウムが生物濃縮されていることが明らかとなった。C地点の3年貝および4年貝はともに中腸腺重量に差はみられなかった。カドミウム濃度は4年貝で微増していた。

地域間で中腸腺カドミウム濃度を比較すると、平均カドミウム濃度に差がみられた。供試したホタテガイはすべて一定地点で養殖生産されたことを考慮すると、各地域の海水中カドミウム濃度に差があると考えられる。

ホタテガイ各組織中のカドミウム濃度 北日本のD地点で得られたホタテガイ各組織中のカドミウム濃度を表3および図2に示す。生殖腺および貝柱にはカドミウムがほとんど検出されず、中腸腺に高濃度のカドミウムが検出された。その他の組織にもカドミウムが検出されているが、消化腺関連の組織または中腸腺の混入と考えられる。これらの結果は中腸腺に著量のカドミウムが存在するという既報^{2,4-6)}の結果を支持した。

Table 2. Cadmium concentration in scallop mid-gut glands in Japan.

| Sampling Site | Age (year-old) | Number of samples | Weight of mid-gut gland (g wet wt) | Cadmium concentration ($\mu\text{g/g}$) | |
|---------------|----------------|-------------------|------------------------------------|---|------------------|
| | | | | wet weight basis | dry weight basis |
| A | 1 | 11 | 1.4±0.3 ^a | 13.9±2.5 | 53.8± 8.4 |
| | 2 | 12 | 9.1±1.9 | 20.7±3.5 | 84.4±11.8 |
| B | 1 | 12 | 2.4±0.5 | 3.3±0.6 | 11.3± 2.4 |
| | 2 | 12 | 7.6±1.0 | 9.4±2.8 | 31.8± 9.7 |
| C | 3 | 12 | 5.3±1.0 | 17.4±3.5 | 70.4±14.0 |
| | 4 | 12 | 7.8±1.1 | 20.4±3.6 | 87.5±15.5 |

^a Mean±standard deviation.

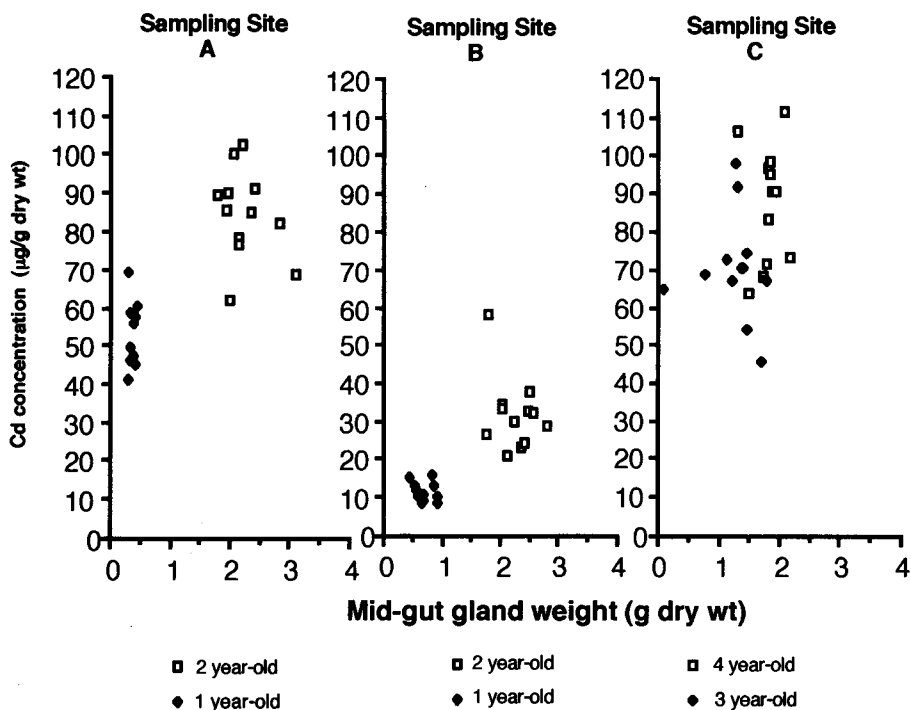


Fig. 1. Cadmium concentration in scallop mid-gut glands in Japan.

Table 3. Cadmium concentration in scallop tissues^a.

| Tissue | Weight (g wet wt) | Moisture (%) | Cadmium concentration (µg/g) | |
|--------------------|--|---------------------|---------------------------------|----------------------|
| | | | wet weight basis | dry weight basis |
| Mid-gut gland | 7.8 ^b (7.1- 9.1) ^c | 73.4 (72.0-75.0) | 23.6 (21.5-25.1) | 89.1 (76.9-100.2) |
| Gonad | 10.6 (5.7-14.1) | 79.0 (76.5-80.9) | 0.3 (0-0.9) | 1.4 (0-4.1) |
| Adductor muscle | 18.1 (13.1-24.8) | 75.9 (74.4-76.9) | 0.1 (0-0.4) | 0.3 (0-1.7) |
| Others | 14.5 (9.1-21.8) | 84.3 (82.7-85.6) | 2.0 (0.4-6.2) | 13.0 (2.5-39.9) |

^a Six individuals were examined.

^b Mean value.

^c (highest value-lowest value)

ホタテガイ中腸腺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。

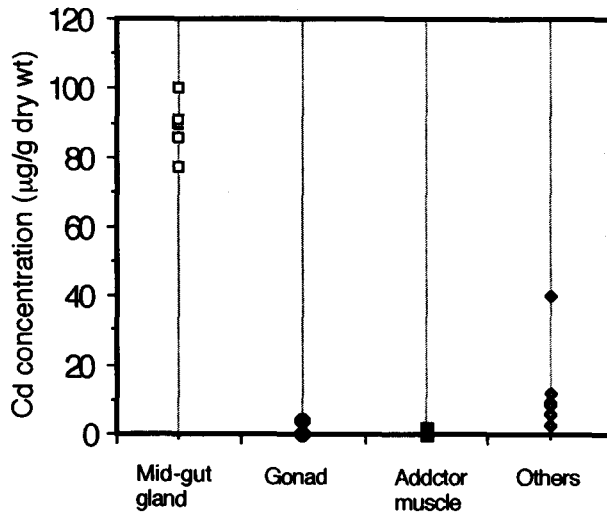


Fig. 2. Cadmium concentration in scallop tissues.

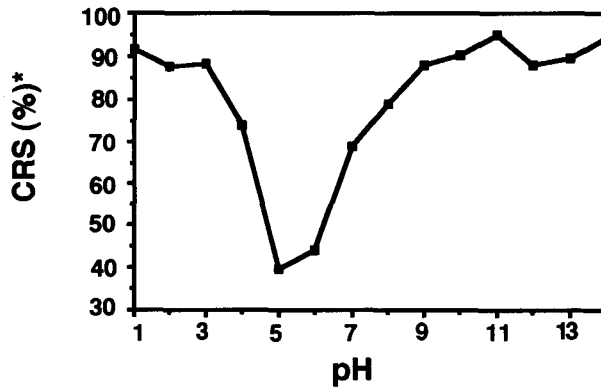


Fig. 3. CRS of scallop mid-gut gland homogenates after treatments with acidic or alkaline solution.

* $CRS (\%) = \{ \text{supernatant Cd } (\mu\text{g}) / \text{total Cd } (\mu\text{g}) \} \times 100$

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

各 pH 処理により求められた CRS を図 3 に示す。pH 3 以下および pH 9 以上で CRS が高くなり、pH 5 および 6 付近の処理で CRS が低くなった。pH 3 以下ではカドミウムがイオンとして遊離、可溶化したと考えられる。pH 9 以上では沈澱量が減少してしまうことから、カドミウム-カドミウム結合成分複合体が可溶化したためと考えられる。pH 3 以下の処理でホタテガイ中腸腺廃棄物から大部分のカドミウムを除去できるが、pH 9 以上の処理ではカドミウムとともに、他の有用成分も除去されてしまう可能性があるため、酸処理が有効な除去法と考えられる。

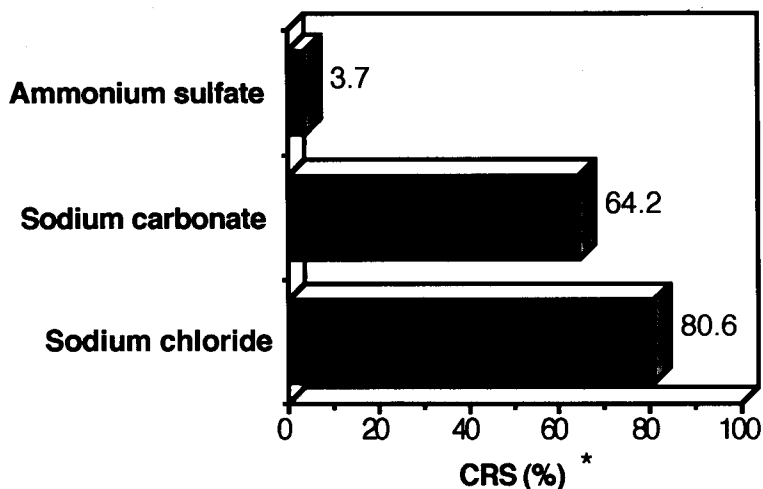


Fig. 4. CRS of scallop mid-gut gland homogenates after treatments with saturated solution of inorganic salt.

$$* \text{CRS (\%)} = \left\{ \frac{\text{supernatant Cd } (\mu\text{g})}{\text{total Cd } (\mu\text{g})} \right\} \times 100$$

2. 飽和塩溶液処理 各飽和塩溶液処理による CRS を図 4 に示す。飽和炭酸ナトリウムでは約 60%，飽和塩化ナトリウム処理では約 80% の CRS となり、イカの場合⁹⁾と同様にかかなりのカドミウムが上清に移行した。しかし、飽和硫酸ナトリウム処理では、ホタテガイ中腸腺からカドミウムはほとんど遊離しなかった。その理由として、第 1 に飽和硫酸アンモニウム水溶液が弱酸性 (pH 5.3) を示し、図 3 の結果から CRS が低くなること、第 2 に結合性成分がタンパク質であると仮定すると、カドミウム結合性タンパク質が硫酸アンモニウムの塩析効果により沈澱してしまったと考えられる。飽和硫酸アンモニウム処理の結果はイカ肝臓の場合と異なる結果であり、両者間で異なるカドミウム結合成分が関与していることが示唆される。

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。

Table 4. CRO of scallop mid-gut glands after treatments with organic solvents.

| Organic solvent | CRO (%) ^a | |
|-----------------|----------------------|--------------------|
| | 0 hr ^b | 24 hr ^b |
| Acetic acid | 25.0 | 9.9 |
| Chloroform | 13.9 | 2.0 |
| Ethyl acetate | 0.0 | 2.1 |
| Acetone | 0.0 | 0.0 |
| Methanol | 0.0 | 0.0 |
| Ethanol | 0.0 | 0.0 |

^a CRO (%) = {organic layer Cd (μg)/total Cd (μg)} × 100.

^b Time of standing between homogenization and centrifugation.

$$\text{CRO}(\%) = \frac{\text{有機層 Cd 量}(\mu\text{g})}{\{\text{有機層 Cd 量}(\mu\text{g}) + \text{それ以外の層 Cd 量}(\mu\text{g})\}} \times 100 \quad (2)$$

6種類の有機溶媒で処理した結果を表4に示す。アセトン、メタノールおよびエタノールでは、0時間、24時間後、いずれも有機層にカドミウムが検出されなかった。これら3種類の有機溶媒で抽出される成分にはカドミウムは結合していないことおよびカドミウムがこれらの有機溶媒で遊離しないことが明らかとなった。クロロホルムおよび酢酸エチルでは、ともに24時間後に有機層に約2%のカドミウムが検出された。しかし、いずれも有機層に移行したカドミウム量は少なく、溶媒処理時に組織中の水分が混入し、その水層中のカドミウムも有機層とともに定量されたためと考えられる。クロロホルムおよび酢酸エチルもカドミウム除去効果が不十分であった。酢酸では0時間後、24時間後にそれぞれ25%、10%のカドミウムが検出された。

以上の結果から、ホタテガイ中腸腺中のカドミウム結合物質は有機溶媒単独の処理ではカドミウムを除去できないことが明らかとなった。したがって、有機溶媒可溶性有効成分を抽出する際に、カドミウムの混入はかなり抑えられると考えられる。

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) 上村俊一 (1982). ホタテガイ1年貝の成長にともなう亜鉛およびカドミウム濃度変化について. 日水誌 48, 861-863.
- 3) 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.
- 4) 作田庸一・富田恵一・田辺雄三 (1992). 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―. 北海道立工業試験場報告 No. 291, 13-19.
- 5) Mullin, J.B. and Riley, J.P. (1956). The occurrence of cadmium in seawater and in marine organisms and sediments. *J. Mar. Res.* 15, 103-122.
- 6) Segar, D.A., Collins, J.D. and Riley, J.P. (1971). The distribution of the major and some minor elements in marine animals. Part II. Molluscs. *J. mar. biol. Ass. U.K.* 51, 131-136.
- 7) Bryan, G.W. (1973). The occurrence and seasonal variation of trace metals in the scallops *Pecten maximus* (L.) and *Chlamys opercularis* (L.). *Ibid.* 53, 145-166.
- 8) Brooks, R.R. and Rumsby, M.G. (1965). The biogeochemistry of trace element uptake by some New Zealand bivalves. *Limnol. Oceanogr.* 10, 521-527.
- 9) 栗原秀幸・渡川初代・羽田野六男 (1993). イカ肝臓中のカドミウム濃度及びその除去法の試み. 北大水産彙報 44, 32-38.