HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	ホタテガイ中腸腺およびスルメイカ肝臓中のCd除去
Author(s)	栗原, 秀幸; 谷端, 信孝; 羽田野, 六男
Citation	北海道大學水産學部研究彙報, 45(4), 120-126
Issue Date	1994-11
Doc URL	http://hdl.handle.net/2115/24143
Type	bulletin (article)
File Information	45(4)_P120-126.pdf

Instructions for use

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

北 大 水 産 彙 報
45(4), 120-126. 1994.

ホタテガイ中腸腺およびスルメイカ肝臓中の Cd 除去

栗原　秀幸*・谷端　信孝*・羽田野六男*

Cadmium Elimination from Mid-gut Gland of the Japanese Scallop and Liver of the Japanese Common Squid

Hideyuki KURIHARA*, Nobutaka TANIBATA*
and Mutsuo HATANO*

Abstract

The behavior of cadmium (Cd) in the mid-gut gland of the Japanese scallop *Patinopecten yessoensis* and the liver of the Japanese common squid *Todarodes pacificus* was investigated when the organs were immersed in a HCl or NaOH solution, or a $(NH_4)_2SO_4$ or NaCl solution. Cd elimination was evaluated by comparing RS values, defined as the ratio of the amount of Cd in the supernatant to the total amount of Cd after centrifugation of the whole organ after it was dipped in the solution examined. In the case of the scallop mid-gut gland, treatments immersed in a HCl solution (pH 1) exhibited higher RS values than the other treatments examined. In the case of the squid liver, all treatments showed low RS values. Difference in RS values between mid-gut gland and liver was attributed to the lower permeability of the liver membrane to the treated solutions. Moreover, Cd elimination increased when the treatment immersed in a HCl solution was boiled. Boiling of the organs after immersion in the acidic solution (pH 1) was considered to be an effective method for eliminating Cd.

緒　　言

ホタテガイおよびスルメイカは水産加工業の重要な原料であり，多量に消費されている。しかし，加工の際に副生する内臓などの水産廃棄物の多くは利用されずにそのまま廃棄されている。一方，水産無脊椎動物では肝膵臓に相当する器官への Cd の蓄積が知られている。その中でも，ホタテガイ中腸腺[1,2]やスルメイカ肝臓[3,4]の Cd 濃度は高い。栗原ら[5,6]は北日本沿岸産のホタテガイ中腸腺中の Cd 濃度は 96.9～100.2 μg/g (乾重あたり)，また，スルメイカ肝臓中の Cd 濃度は 37.8～169.3 μg/g (乾重あたり) と報告している。Cd 含量の高いホタテガイやスルメイカ内臓廃棄物の飼肥料などへの有効利用化あるいはそのまま廃棄する場合には，この廃棄物から Cd を除去する必要がある。

既報[5,6]では，中腸腺および肝臓のホモジネートから Cd を除去する方法として，酸アルカリ液，飽和無機塩溶液，有機溶媒のそれぞれの Cd 除去効果を検討した。その結果，pH 3 以下および pH 9 以上の酸アルカリ処理，あるいは飽和塩化ナトリウム処理により中腸腺および肝臓ホモジネートに対する Cd 除去効果が高くなった。飽和硫酸アンモニウム処理では，肝臓ホモジネートに対してのみ Cd 除去効果が高くなった。一方，有機溶媒処理では，中腸腺および肝臓ホモジネートに対

* 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*)

するCd除去効果が低かった。

本研究では，より実用的にCd除去効果を評価するために，原形を保持した中腸腺及び肝臓に対する酸アルカリ液，硫酸アンモニウム，および塩化ナトリウム溶液のCd除去効果を調べた。また，中腸腺や肝臓の煮沸を組み合わせたときCd除去に対する影響を調べた。

材料および方法

試　料

ホタテガイ内臓は1992年5月に渡島地方の水産加工場より入手し，解体後，供試するまで中腸腺（平均Cd含量224.8±51.6 μg/中腸腺1個）のみを−20°Cで凍結保存した。スルメイカは1992年7月に函館市小売店で購入し，解体後，肝臓（平均Cd含量1,147.1±280.1 μg/肝臓1個）のみを供試するまで−20°Cで凍結保存した。

Cdの定量

測定試料1 gに対して硝酸-過塩素酸混液（2：1, V/V, 有害金属測定用，和光純薬株式会社）約5 ml を加え，加熱湿式灰化を行った。試料が白色乾固したところで加熱を止めて放冷した。0.1 N硝酸10 ml で白色乾固物を溶解し，原子吸光分光光度計（AA-782, 日本ジャレルアッシュ社）によりCdを定量した。

Cd除去処理

中腸腺や肝臓からのCd除去効果を比較するために，以下の処理を行った。各処理ともそれぞれ2回同じ操作を行い，平均を求めた。

1. 酸アルカリ液処理

塩酸または水酸化ナトリウムでpHを1, 3, 7および9に調整した水溶液を酸アルカリ処理液とした。中腸腺（約3〜5 g）または肝臓（約30〜50 g）が完全に浸漬するように酸アルカリ処理液を50〜200 ml 加え，1ないし6時間静置した。中腸腺（肝臓）及び処理液を遠心分離（15,000×g, 30分）により上清と沈殿に分画後，両画分についてそれぞれ原子吸光分光法によりCd量を測定した。

2. 硫酸アンモニウムおよび塩化ナトリウム処理

硫酸アンモニウムおよび塩化ナトリウム処理の飽和溶液または0.1 M溶液を処理液とした。処理方法およびCd量の測定は酸アルカリ液処理と同様に行った。

煮沸処理

中腸腺または肝臓を1個ずつ三角フラスコにいれた。それらが完全に浸漬するように処理液（50 ml〜150 ml）を加えて，以下のような3通りの処理を行った。

1. 煮沸処理のみ

処理液として蒸留水を用い，30分煮沸した。

2. 煮沸処理＋酸処理

処理液として蒸留水を用い，30分間煮沸した。室温まで放冷後，塩酸でpHを1に調整し，1時間静置した。

3. 酸処理＋煮沸処理

処理液として塩酸を用い，pHを1に調整し，1時間静置後，30分間煮沸した。

1.〜3.の煮沸処理後，Cd量の測定を酸アルカリ液処理の場合と同様に行った。

結果および考察

中腸腺や肝臓からの Cd 除去効果を評価するために，上清画分 Cd 量の全 Cd 量に対する比率 (RS) を (1) 式のように求めた。

$$\mathrm{RS}\ (\%) = \frac{\text{上清画分の Cd 量 } (\mu g)}{\text{沈澱画分＋上清画分 Cd 量 } (\mu g)} \times 100 \qquad (1)$$

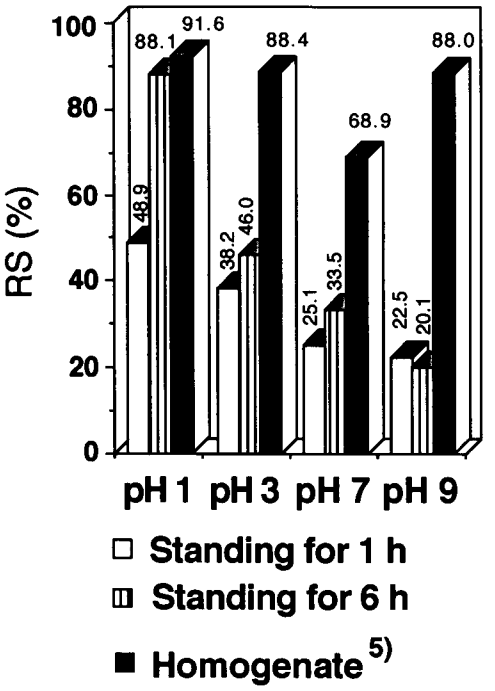

Fig. 1. RS values of the Japanese scallop mid-gut gland after immersing in various pH solutions adjusted with HCl and NaOH.
Intact mid-gut gland was immersed in an aq. HCl or NaOH solution as pH 1, 3, 7 and 9 for 1 or 6 h. Whole mid-gut gland and solution were centrifuged at 15,000×g for 30 min. Each fraction of the supernatant and the precipitate was mineralized by HNO_3-$HClO_4$, and Cd was quantified using the flame atomic absorption method. RS values are defined as follows:

RS value (%)

$$= \frac{\mathrm{Cd}(\mu g) \text{ in the supernatant}}{\text{Total Cd}(\mu g) \text{ of each tent}} \times 100$$

Values represent the mean values of duplicate measurements.

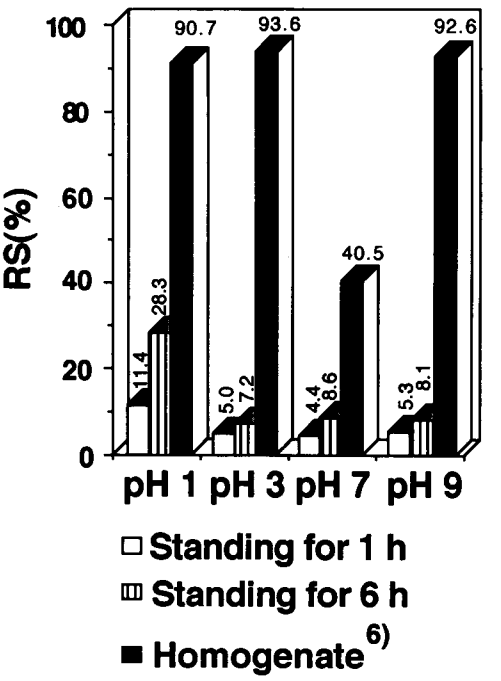

Fig. 2. RS values of the Japanese common squid liver after immersing in various pH solutions adjusted with HCl and NaOH.
Intact liver was treated with the same experimental method described in Fig. 1. Values represent the mean values of duplicate measurements.

RS が高くなると上清画分への Cd の移行量が多くなり，除去効果が高いと評価できる。

酸アルカリ液処理による Cd の除去

ホタテガイ中腸腺に対する酸アルカリ処理の RS を Fig. 1 に示す。中腸腺を pH 1 処理液に浸漬した場合，1 時間静置後の RS は 48.9% であり，6 時間静置後の RS は 88.1% だった。6 時間静置後の RS は既報[5] の中腸腺ホモジネート処理 (5 分間ホモジナイズ) の RS (91.6%) と同じく 80% 以上だった。pH 1 溶液処理において，ホモジネートに対する処理に比べて中腸腺からの Cd の遊離が遅くなったのは，中腸腺内部に処理液が浸透して内部から Cd を外部へ遊離させるのには数時間かかるためと考えられる。中性 (pH 7) やアルカリ性 (pH 9) で 6 時間静置したときの RS はそれぞれ 33.5, 20.1% となり，中腸腺ホモジネートに対する処理[5] の RS の半分以下だった。ホモジネート処理に比べて中腸腺に対する RS が低くなったのは，処理液が中腸腺内部に浸透しても Cd が高 pH により遊離しにくいことや，Cd-結合成分複合体が中腸腺外部に可溶化しないこ

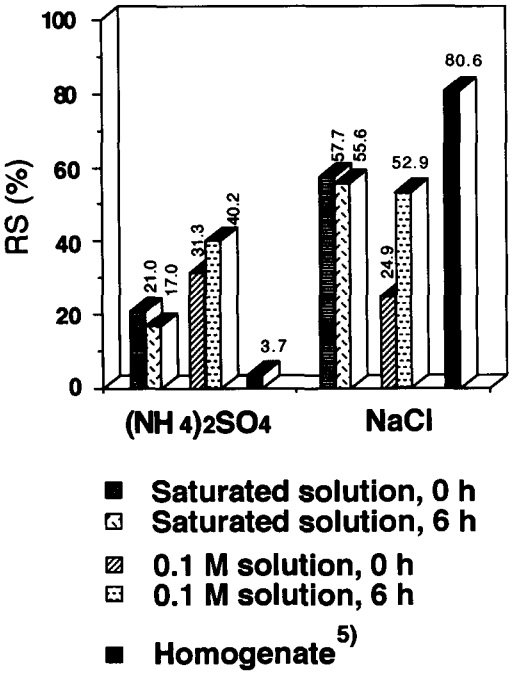

Fig. 3. RS values of the Japanese scallop mid-gut gland after immersing in a saturated or 0.1 M solution with $(NH_4)_2SO_4$ or NaCl.
Intact mid-gut gland was immersed in saturated or 0.1 M solution with $(NH_4)_2SO_4$ or NaCl for a few minutes (=0 h) or 6 h. The RS values were evaluated using the same method described in Fig. 1. Values represent the mean values of duplicate measurements.

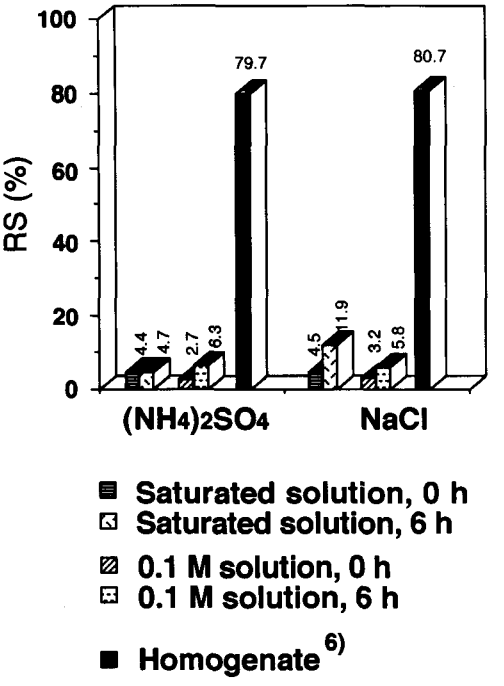

Fig. 4. RS values of the Japanese common squid liver after immersing in a saturated or 0.1 M solution with $(NH_4)_2SO_4$ or NaCl. Intact liver was treated using the same experimental method described in Fig. 3. Values represent the mean values of duplicate measurements.

となどが原因と推定される。

スルメイカ肝臓に対する酸アルカリ液処理の RS を Fig. 2 に示す。肝臓では各 pH 処理の RS ともに既報の肝臓ホモジネート[6] に対する RS に比べて低値を示した。この理由は，肝臓 1 個の大きさがホタテガイ中腸腺より大きいため処理液の浸透に時間がかかるためか，あるいは肝臓の膜が処理液の浸透を妨げているためと考えられる。スルメイカ肝臓の Cd 除去処理を行う際には，処理

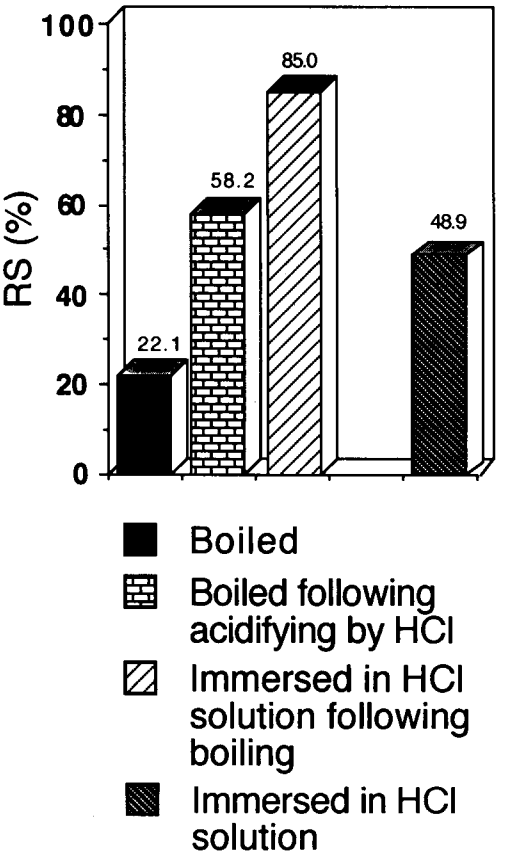

Fig. 5. RS values of the Japanese scallop mid-gut gland after acidification with HCl as pH 1 and/or boiling.
Intact mid-gut gland was treated with three individual methods: a, immersed in distilled water, and then boiled for 0.5 h; b, immersed in distilled water, boiled for 0.5 h, and then acidified with HCl at pH 1; c, immersed in HCl solution at pH 1 for 1 h, and then boiled for 0.5 h. The RS values were evaluated using the same method described in Fig. 1. Values represent the mean values of duplicate measurements.

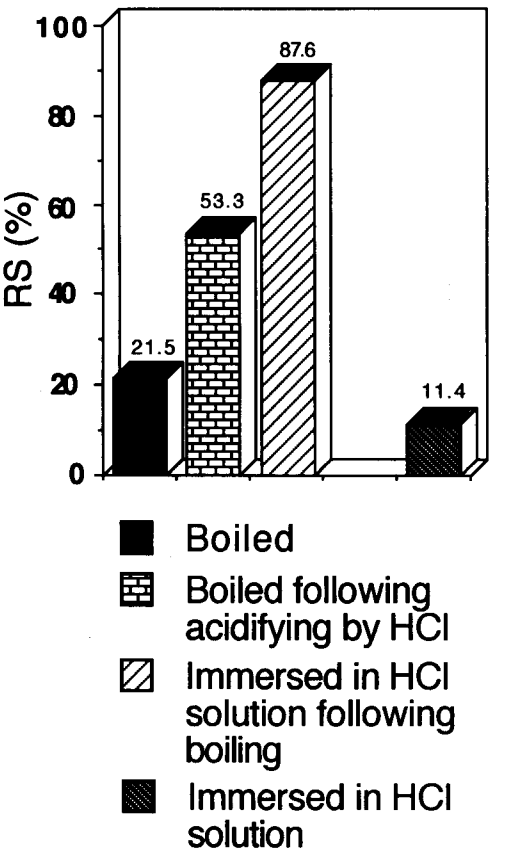

Fig. 6. RS values of the Japanese common squid liver after acidification with HCl at pH 1 and/or boiling.
Intact liver was treated using the same experimental method described in Fig. 5. Values represent the mean values of duplicate measurements.

液の浸透性を向上させるために膜や組織を破壊することが必要である。

硫酸アンモニウムおよび塩化ナトリウム処理

ホタテガイ中腸腺に対する硫酸アンモニウムおよび塩化ナトリウム処理のRSをFig. 3に示す。飽和硫酸アンモニウム溶液に浸漬した場合に，0および6時間静置したときのホタテガイ中腸腺のRSは20%程度であった。0.1 M硫酸アンモニウム溶液に浸漬した場合には，飽和溶液よりもRSは高くなったが，0時間静置では31.3%，6時間静置では40.2%と低値であった。一方，飽和塩化ナトリウム溶液に浸漬した場合と0.1 M溶液に6時間浸漬した場合には，RSは約50%となった。しかし，ホモジネートに対するRS[5] (80.6%) よりも低値を示した。これらの結果から，硫酸アンモニウムおよび塩化ナトリウム溶液処理とも原形を保持した中腸腺からのCd除去処理方法として有効ではない。

スルメイカ肝臓に対して硫酸アンモニウムおよび塩化ナトリウム処理のRSをFig. 4に示す。すべての処理でRSは12%以下となった。ホモジネートに対するRS[6] よりも低値を示したことから，この低値の原因は酸アルカリ処理と同様に処理液の浸透性が悪いためと考えられる。これらの結果から，硫酸アンモニウムおよび塩化ナトリウム溶液処理とも肝臓の原形を保持したままの肝臓からのCd除去処理としては有効ではないと考えられる。

煮沸処理

ホタテガイ中腸腺に対し，酸溶液処理と煮沸処理を組み合わせたときのRSをFig. 5に示す。中腸腺に対して「煮沸処理のみ」を行った場合のRS (22.1%) は酸処理のみのRS (48.9%) より低値だった。「煮沸処理＋酸処理」のRS (58.2%) と「酸処理＋煮沸処理」のRS (85.0%) は「酸処理のみ」のRSより高値を示した。これらの結果から，酸処理の後に煮沸処理を組み合わせたがCd除去効果を高めることが明らかとなった。

スルメイカ肝臓に対し，酸溶液処理と煮沸処理を組み合わせたときのRSをFig. 6に示す。スルメイカ肝臓では，「煮沸処理のみ」のRS (21.5%)，「煮沸処理＋酸処理」のRS (53.3%)，「酸処理＋煮沸処理」RS (87.6%) のすべてで，「酸処理のみ」のRS (11.4%) より高値を示した。肝臓において煮沸処理のRSが煮沸しない処理より高くなったのは，煮沸により肝臓の膜がやぶれ，処理液の内部への浸透がおこりやすくなったためと推定される。

ホタテガイ中腸腺に対しては，pH 1溶液で6時間静置する，あるいは溶液を酸性にして静置した後に煮沸処理，スルメイカ肝臓に対しては，溶液を酸性にして静置した後に煮沸処理することが，検討した処理の中ではCd除去に有効だった。しかし，実用化を考慮すると，1個の中腸腺や肝臓内への処理液の浸透速度やCdの漏出速度の詳細な検討，数kg～数t処理する際の速度論的検討，さらに，Cd除去後に処理液中に存在する希薄なCdの回収法の検討が必要である。

文　　献

1) 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.
2) 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.
3) 杉山恭子 (1981). 食品中の重金属含有量に関する研究. 米子医誌 **32**, 408-425.
4) Tanaka, T., Hayashi, Y. and Ishizawa, M. (1983). Subcellular distribution and binding of heavy

metals in the untreated livers of cadmium and silver exposed rats. *Experientia* **39**, 746-748.
5) 栗原秀幸・新井信太郎・羽田野六男 (1993). ホタテガイ中腸腺中のカドミウム濃度及びその除去の試み. 北大水産彙報 **44**, 39-45.
6) 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の試み. 同誌 **44**, 32-38.