

## 論文内容の要旨

放送大学大学院文化科学研究科  
文化科学専攻自然科学プログラム  
2018年度入学  
(学生番号) 181-700015-2

ふりがな につたゆみこ  
(氏名) 新田由美子

### 1. 論文題目

Evaluation of the environmental heavy metals and their circulation in the Hiroshima Regional Urban Area (広島広域都市圏における、環境重金属とその循環の評価)

### 2. 論文要旨

#### 研究の背景

肥料は農業生態系とヒトの健康へ影響を及ぼし得る。圃場に用いる一般肥料は、含有する特定有害物質の濃度が明らかで圃場使用の安全性評価を経る。圃場土壌には、亜鉛(Zn)と第2種特定有害物質数種類について含有濃度の規制がある。特殊肥料にはこれら有害物質の含有量の規制がなく、本研究で対象とするカキ殻肥料はこの特殊肥料に分類される。

広島県はカキ殻を特殊肥料として再利用することを促進し、これはマガキ(*Crassostrea gigas*) (カキ) 養殖に起因する水産養殖廃棄物廃棄問題の解決を目的とする。第二次大戦後再開し地域産業へと成長したカキ養殖は、2011年には国内総生産量の65%を占めた。しかし、同時に産業廃棄物であるカキ殻の廃棄問題が深刻となった。

産業廃棄物のリサイクルという人為活動は、生態系への危害物質負荷を加算するかもしれない。カキ殻を産業廃棄物から肥料へリサイクルするシステムの場合、海域のカドミウム(Cd)を陸域へ移動させることが懸念される。カキ養殖産業を含む広島湾での人間活動は、改正・瀬戸内海環境保全特別措置法(2015年)が目指すように、高品質カキを生産し、ヒトの健康を持続させ、予防医学を推進することに寄与できるだろうか。改正・瀬戸内海環境保全特別措置法施行に同期して2015年より広島広域都市圏構想が発動したが、この構想は地域経済活動の推進を目的とするものである。



県のカキ総生産量を基に、カキが養殖海域から身と殻に固定する Cd の年間総量を推計した。

第3章は「広島広域都市圏の地域食材における Cd」と題する。広島広域都市圏内で市販されたシカ(*Cervus nippon*)とイノシシ(*Sus scrofa*)の獣肉について Cd と Zn の濃度を測定した。自家用捕獲されたイノシシについて、Cd と Zn の体内分布を調べた。捕獲地域水系の底質を検体として Cd と Zn の濃度を測定した。ヒトが野生獣肉を摂食した場合の Cd 曝露の危険性を推測した。

第4章は「広島広域都市圏南部の一地域で捕獲された野生動物の Cd と Zn の濃度およびその起源」と題する。自生シダ植物、圃場植物、野生のイノシシとタヌキ (*Nyctereutes procynoides*) を検体とし、Cd と Zn の濃度を測定した。ヒトと生活圏を一部共有する野生動物の腎に集積した Cd と Zn の起源について検討した。

第5章は「カキ殻から植物への Cd の移行実験」と題する。カキ殻の Cd が植物へ移行するかを、栽培実験で検証した。シソ科植物とトウモロコシ (*Pisum sativum* L.) を用い、圃場、鉢および水耕の方法で栽培した。地上部分の Cd と Zn の濃度を測定し、Cd 移行量を算出した。環境から生物への Cd 移動を生物濃縮率 (CF) (生物の含有濃度/生物環境の含有濃度) として求めた。

第6章は総合考察とし、広島広域都市圏の環境評価を Cd と Zn の循環の観点で試みた。Cd と Zn の生物濃縮率 (CF) を異なる生物種間で比較した。

附録として4表を示した。Zn と第2種特定有害物質の、環境基準と摂取目安値(附録表1)および測定方法(附録表2-1, -2)、カキの形態(附録表2-3)、カキ殻の Cd と Zn の濃度(附録表2-4)である。

## 材料と方法

研究領域を広島湾と広島広域都市圏内の地点および地域とした。測定対象を Zn と第2種特定有害物質の Cd とした。検体として海域と河川の底質、土壌、カキの身と殻、野生シダ植物、圃場植物および野生動物を用いた。イノシシとタヌキは害獣駆除の目的で捕獲されたものの提供を受けた。栽培実験を行った。レモンエゴマ(*Perilla citriodora*)とトウモロコシ(*Pisum sativum* L.)を圃場、鉢および水耕の栽培に供した。Zn と Cd の定量には、高周波誘導結合プラズマ発光分光分析法または原子吸光分析法を用いた。

## 結果

第2章：広島湾の Cd と Zn 濃度を測定した。底質、カキ、カキ身、カキ殻を対象とした。広島湾岸では、底質が  $144.3 \pm 95.8$  mg/kg の Zn と  $0.34 \pm 0.19$  mg/kg の Cd の濃度を示し、底質に付着するカキが  $340 \pm 173.2$  mg/kg の Zn と  $0.19 \pm 0.14$  mg/kg の Cd の濃度を示した。広島湾沖では、カキ筏直下の底質が  $160.0 \pm 39.2$  mg/kg の Zn と  $0.38 \pm 0.06$  mg/kg の Cd の濃度を示し、養殖カキが

身に  $183.9 \pm 120.1$  mg/kg と  $0.22 \pm 0.12$  mg/kg の、殻に  $24.4 \pm 23.2$  mg/kg と  $0.05 \pm 0.05$  mg/kg の Zn と Cd を含有した。広島広域都市圏での養殖カキ総生産量を基に、カキ殻は海域から  $5.5 \sim 6.3$  kg/year の Cd を固定すると推計した。

**第3章：**広島広域都市圏の野生動物と底質の Cd と Zn 濃度を測定した。大型野生動物とそれらの捕獲地域内河川の底質を対象とした。市販野生獣肉で、シカ肉の 28.6% に  $0.05$  mg/kg を超える濃度の Cd を検出したが、底質中の濃度が特別に高い地点はなかった。独立した 2 地域で自家用捕獲されたイノシシにおいて、腎の Cd 濃度が筋肉より 40 倍高い値、 $1.98 \pm 1.67$  mg/kg、を示した。ヒトを含む生態系における有害物質として Cd を調査対象とする場合、里山に生息する野生動物の腎濃度測定が有用と判断された。

**第4章：**広島広域都市圏南部の一地域の自生シダ植物、圃場植物、野生動物を対象に、Cd と Zn の含有量を測定した。自生シダ植物は  $1.083 \pm 1.899$  mg/kg の Cd と  $68.2 \pm 71.3$  mg/kg の Zn の濃度を示し、両濃度は相関した。土壌環境の濃度を代表した。圃場植物とイノシシ筋肉は  $<0.025$  mg/kg の Cd と  $<89.0$  mg/kg の Zn の濃度で、住民の食材の濃度を示した。イノシシとタヌキのメスで、腎の Cd と Zn の濃度が相関した。メスのタヌキは、生態系における Cd 分布を見張る動物（センチネル動物）として適当であると判断した。

**第5章：**カキ殻由来 Cd の植物への移行実験を行った。圃場、鉢および水耕栽培の方法でシソ科植物と豆科植物を栽培し、カキ殻肥料添加の有無を条件とした。シソ科植物の圃場、鉢栽培実験はでカキ殻肥料添加の影響が明らかでなかったが、Cd で 0.14, Zn で 0.27 の圃場からの濃縮率 (CF) を得た。豆科植物の栽培実験で、カキ殻肥料中の Cd と Zn が地上部へ移行した。水耕栽培期間中に、市販一袋の可食部あたり  $0.5 \mu\text{g}$  ( $0.5 \mu\text{g/foilage/brick}$ ) の Cd と  $0.77$  mg ( $0.77 \text{ mg/foilage/brick}$ ) の Zn を集積した。Zn の蓄積量に栽培時間依存性があった。

## 考察

### (広島広域都市圏における重金属の分布)

人為活動を起源とする重金属が環境中にどの程度存在するかの情報は、地域住民の保健に重要である。本研究では、水産養殖廃棄物であるカキ殻を原料とする特殊肥料に焦点を当てた。カキ殻肥料による陸域 Cd への増加寄与を数値化した (表 1)。

広島広域都市圏の Cd と Zn 濃度を先行研究と比較した。広島湾底質は、Zn を底質環境基準上限値以上に含有した。市販カキは身に Cd と Zn を含有し、50 年前の報告値と同程度の濃度であった。カキ殻の Cd 濃度はカキ身のそれと同程度であった。陸域の野生哺乳動物メスは腎に Cd を蓄積し、ヒト腎皮質値と比較し高値であった。

表 1. 広島広域都市圏の陸域，肥料および海域における Cd と Zn

	Zn (mg/kg)		Cd (mg/kg)		
	NEDO技術開発機構、産総研 化学物質リスク管理研究セン ター (20巻), 2008	広島広域都市圏 (2018~2021)	NEDO技術開発機構、産総研 化学物質リスク管理研究セン ター (13巻), 2008	広島広域都市圏 (2018~2021)	
海域	養殖海水	<0.01*	-	<0.005*	
	海域水	<0.02*	-	<0.02*	
	底質	<150	120 - 210	0.03 - 1.1	0.31 - 0.44
	二枚貝	-	-	<2	-
	底生動物	-	140 - 370	0.56	0.06 - 0.41
	カキ	33	33 - 540	0.1 - 0.68	0.09 - 0.32
	広島カキ (田中ら, 1974)	139.0 - 272.0	-	0.12 - 0.32	
肥料	下水汚泥	-	-	0.9	-
	下水汚泥肥料	-	-	5	-
	カキ殻肥料	-	8 - 65	-	0.005 - 0.130
	一般肥料	-	-	0.02 - 5.5	-
	土壌	-	-	2	-
陸域	花崗岩 (石原ら, 2006)	89 - 5438	-	0.5 - 66	-
	花崗岩	-	75 - 180	-	0.35 - 0.39
	土壌	-	75 - 180	0.1 - 1000	0.05 - 0.32
	シダ植物	-	5.85 - 212.0	-	0.03 - 6.92
	圃場植物	-	0.5 - 67.8	-	0.0005 - 0.0217
	シカ・ジビエ	-	15.9 - 88.9	0.001 - 0.03	≦ 0.08
	イノシシ・ジビエ	-	11.4 - 41.9	-	< 0.05
	イノシシ・腎	-	16.11 - 25.9	-	0.43 - 6.03
	タヌキ・腎	-	12.6 - 31.7	-	0.26 - 20.60
	ヒト (駒井ら, 2013)	8.5 - 15.9 (血清)*	-	2 (腎)	-

\* : mg/L.

広島湾底質には、Zn が底質環境基準上限値以上に認められた。市販カキは身に Cd と Zn を含有し、50 年前の報告値と同程度の濃度であった。カキ殻肥料の Cd 濃度は 0.005~0.32 mg/kg であった。圃場植物可食部の Cd 濃度は<0.1mg/kg であった。野生哺乳動物は腎に Cd を蓄積し、ヒト腎皮質値と比較し高値であった。

生物の含有する Cd と Zn 濃度は、濃縮率 (CF) (生物の濃度/生息環境の濃度) 指標を用いることにより生物間の比較が可能となる (表 2)。CF を求める式は、 $CF = (value\ of\ organism) / ((value\ of\ ambient))$  である。ヒトと生息域の一部を共有するタヌキのメスは腎に Cd を集積した。各個体で腎における Zn 濃度は一定の一方、Cd 値は個体ごとの曝露量を反映してばらつき、大きい CF 値を示した。タヌキは、地域環境中の Cd 分布を評価するためのセンチネル (見張り) 動物の条件を満たした。

表 2. 濃縮率 (CF) と存在比 (Cd/Zn) の割合

	検体数	Cd (mg/kg)	Zn (mg/kg)	Cd/Zn (x100)	Concentration factor (CF) <sup>a)</sup>				Concentration rate of Cd/Zn <sup>b)</sup>					
					Cd	Zn	Cd	Zn	Cd	Zn				
底質	広島湾	4	0.38±0.06	160.0±39.2	0.24	1	-	-	1	-	-			
土壌	圃場土壌	3	0.18±0.14	110.3±60.3	0.19	-	1	-	-	1	-			
	シダ植物	18	1.08±1.90	59.6±64.2	1.06	-	-	1	-	-	1			
生物	カキ・身	5	0.22±0.12	183.9±120.1	0.15	0.58	-	-	1.15	-	-	1.60		
	圃場植物	16	0.006±0.006	14.7±21.8	0.51	-	0.033	-	-	0.13	-	-	2.11	
	イノシシ・筋	38	0.004±0.005	39.5±26.3	1.7	-	-	0.004	-	-	0.66	-	-	1.55
	イノシシ・腎	17	1.51±0.99	21.1±2.5	7.2	-	-	1.398	-	-	0.35	-	-	6.55
	タヌキ・腎	16	4.40±5.26	22.9±4.5	17.7	-	-	4.074	-	-	0.38	-	-	16.09

a): 濃縮率 (生物中の濃度 / 生息環境の濃度) .

b): 存在比 (Cd/Zn) の割合 (生物中の Cd/Zn / 生息環境の Cd/Zn) .

カキの CF は Cd で 0.58 となった。圃場植物可食部の CF は Cd で 0.0033 となった。野生動物の腎における Cd と Zn の存在比割合は、イノシシで 6.55、タヌキで 16.09 を示した。

### (産業廃棄カキ殻からつくる特殊肥料の環境への影響)

広島広域都市圏では、5.5~6.3 kg/year の Cd がカキ殻により海域から固定された。この量は、カキ殻肥料を広島広域都市圏内で消費する場合、圃場土壌へ 0.0031~0.0035  $\mu\text{g}/\text{kg}$  の Cd 負荷をもたらす。トウモロコシの水耕栽培実験で、Cd が栽培環境から可食部へ移動した。移動量は市販一袋の可食部当たり 0.5  $\mu\text{g}$  (0.5  $\mu\text{g}$  /foliage/brick)であった。

以上の結果を、広島広域都市圏の圃場植物中にカキ殻肥料由来の Cd が移行する可能性を示す、と考察した。今後、圃場土壌中の Cd 動態について研究を行う必要がある。

### (圃場の Cd が地域の生態系に及ぼす影響)

カキ殻には養殖環境である広島湾の Zn や Cd が固定される。これらの有害物質は、カキ殻肥料を施肥すると圃場に撒かれることとなり、海域から陸域へ移動することになる。毎年続けてカキ殻を施肥した場合、有害物質はその長時間残留性と難分解性のために、圃場の生態系に影響を与えるかもしれない。

広島広域都市圏における Zn と Cd の濃度を仮説 (図 1) の基に測定して以下の結果を得たので、Cd の流れを図 2 に表現した。

1. 広島湾カキ筏直下の底質は、Zn 値が許容上限値以上、Cd 値が 9 年前の値と同等の値であった。
2. 養殖カキは、身に底質濃度と同程度の、殻に底質濃度の 1/10 程度の、Cd と Zn を含有した。
3. 野生イノシシ肉の Cd 濃度は 0.05 mg/kg 未満であったが、市販シカ肉の 28.6 %に週間摂取許容量超過の危険性を示す濃度のものがあつた。
4. 野生シダ植物は地上部分に Cd と Zn を、 $0.012 \pm 0.001$  の存在比 (Cd/Zn) で正に相関して含有した。
5. 圃場植物可食部の Cd 濃度は 0.1 mg/kg 未満であった。
6. 里山のイノシシとタヌキは Cd を腎に蓄積し、Zn 濃度と正に相関した。

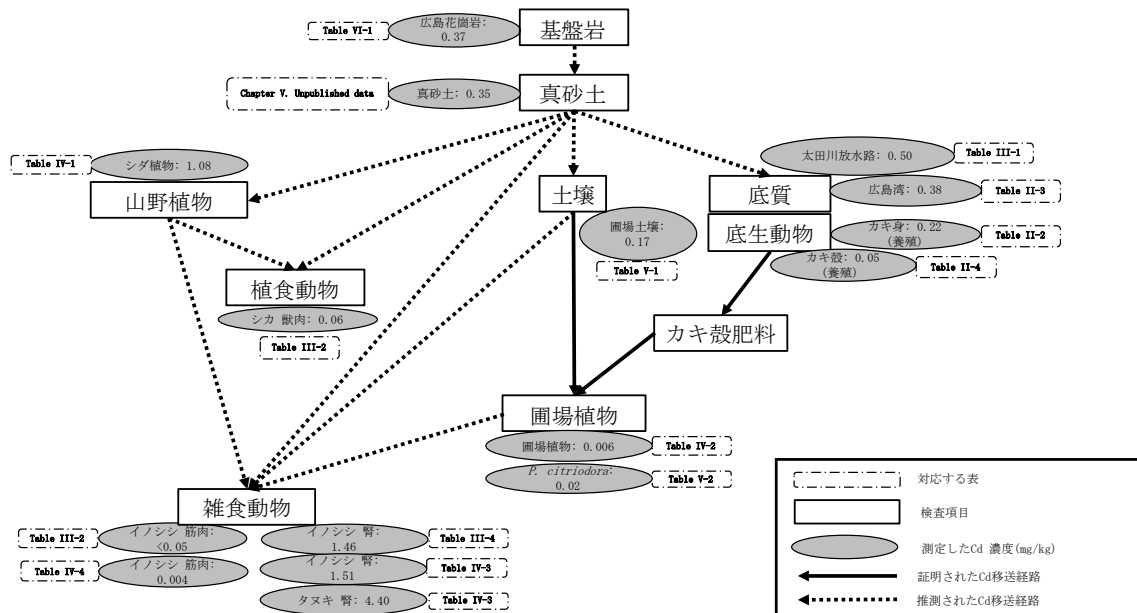


図 2. 広島広域都市圏における Cd の流れ 水産業廃棄物のカキ殻をリサイクルして作出したカキ殻肥料は Cd を海域から陸域へ 5.5~6.3 kg/年 移動させる。その Cd を圃場植物は吸収する。

## 結論

瀬戸内地域西部の広島広域都市圏において、カキ殻肥料を媒体とする海域から陸域への Cd の流れがある。移動する Cd 量は推計 5.5~6.3 kg/年で、産業廃棄物のカキ殻を再利用する人為活動がもたらす陸域環境への負荷量を示す。

広島広域都市圏で入手可能な食材の Cd 濃度は、野生獣肉の一部とカキを除き週間摂取許容量の範囲内にあった。他方、ヒトの生活圏を一部共有する野生動物は腎に Cd を集積し、生態系 Cd 濃度を反映した。

カキ殻廃棄物の特殊肥料化を促進するにあたっては、その廃棄物についてヒトと環境へ有害な物質の有無や含有濃度を検査することが必須である。圃場への Cd 負荷は、カキ殻を毎年施肥する場合に無視できないであろう。中型野生動物メスが、陸域環境のセンチネル動物として環境 Cd 評価のための貴重なデータを提供する。

広島湾に有害物質含有量の小さい底質を取り戻し、健全なカキ養殖環境を整えることが、根本的な解決方法であろう。これにより、食の安全が担保され、カキ殻廃棄物の安全なりサイクルも可能となる。

.....

# Abstract

The School of Graduate Studies,  
The Open University of Japan

Yumiko Nitta

Evaluation of the environmental heavy metals and their circulation in the Hiroshima Regional Urban Area

## Research background

Fertilizers may affect agricultural ecosystem and human health. General fertilizers are investigated their concentrations of specific hazardous substances for humans to be evaluated the safety for using on agricultural farms. Agricultural farm soils are regulated the concentrations of zinc (Zn) and some class II specified hazardous substances. Any contamination of hazardous substance is out of regulation for the special fertilizers, to which oyster shell fertilizer belongs.

Hiroshima prefectural government has promoted recycling the shell waste of oyster (*Crassostrea gigas*) into a kind of specific fertilizers to solve an waste disposal problem. The resumed oyster culturing in the late 1940s grew into an industrial system in the Hiroshima Bay. At the same time, as the amount of oyster meat accounted for 65% of Japan's total production in 2011, waste disposal problems concerning to oyster shells became serious.

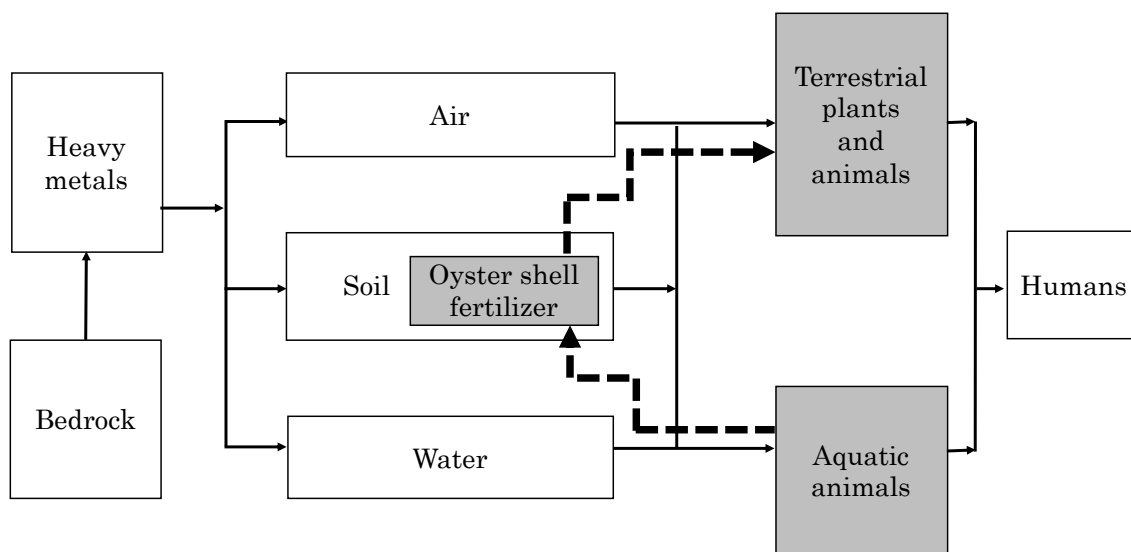
Human activities to recycle industrial wastes may add to the burden of hazardous substances on the ecosystem. The system to recycle oyster shells from industrial waste to agricultural fertilizer may transfer cadmium (Cd) from sea to land. Could the ecosystem including oyster culturing area produce oyster meat with higher quality, sustain better human health and improve preventive medicine? The law, *Revision of the Law Concerning Special Measures for Conservation of the Environment of the Seto Inland*



*Sea and Modification of the Basic Plan for the Conservation of the Environment of the Seto Inland Sea* acted in 20115. In line with the law, the concept of Hiroshima Regional Urban Area has been put into action since 2015 encompassing revitalization of local economy.

### Hypothesis

Fertilizers made from oyster shell waste may affect the local ecosystem. Zn and Cd in them may contaminate plants cultivated on the soil and resident mammals, including humans, through plants (**Fig. 1**).



**Fig. 1. A hypothesis of the Cd flow with the mediator of oyster shell fertilizer.** Areas of the ecosystem examined in this paper spans the sea and land. Elements of the sea area are sediment and benthos. Elements of the land area are river sediment, soil, plants of natural as well as agricultural farms and wildlife. □ and arrows indicate the flows of heavy metals well established. ■ and hatched arrows are the hypothesized flow of heavy metals from sea to land mediated by oyster shell fertilizer.

Cd is ubiquitous in rocks and geological stratum, whose sources in the local ecosystems are Zn mining, battery production, metal smelting, and cement factory. Maximum limit values of Cd/Zn in soil are 0.0133 and 0.0100 given by WHO and EU, respectively, considering their toxic effects on human health.

If wildlife symbiotic with humans accumulated certain amounts of Cd and Zn in their bodies, origin and flow of them in the ecosystem should be investigated, since wildlife experience lifelong exposure to them in the local

ecosystem. The best wildlife for investigation would be the medium-sized mammals widely distributed within the target ecosystem.

### **Structure of this paper**

This paper comprises six chapters. **Chapter I** is the introduction. The background of this research, what has been known, and what will be clarified are described.

**Chapter II** is entitled “Cd in the oyster culturing environment of Hiroshima Bay”. Distribution of Cd, Zn, and Cd/Zn in the human environment was referenced globally, and the concentrations of Cd and Zn in the sediment, oyster and the fertilizers made of oyster shells provided within the Hiroshima Regional Urban Area were screened locally. Total amount of Cd fixed by oyster shell from sea was estimated.

**Chapter III** is entitled “Cd in local foodstuffs in the Hiroshima Regional Urban Area”. Concentrations of Cd and Zn in game meat of deer (*Cervus nippon*) and wild boar (*Sus scrofa*) commercially available within the Area were screened. Distributions of Cd and Zn in the wild boar body privately captured within the Area were examined. Concentrations of Cd and Zn in the sediments of the Otagawa river system were examined. Risks for humans being exposed to Cd by eating game meat was estimated.

**Chapter IV** is entitled “Origin of Cd and Zn in wildlife captured at the southern part of the Hiroshima Regional Urban Area”. Accumulation of Cd and Zn in plants and animals symbiotic with residents was examined in local towns of Hiroshima Regional Urban Area. Pteridophytes, farm plants, wild boars and raccoon dogs were selected as the elements in the terrestrial ecosystem. Sources of Cd and Zn in wildlife kidneys were discussed.

**Chapter V** is entitled “Experimental transfer of Cd from oyster shell to land”. Transition of Cd from oyster shell into plant was investigated. Farm-, pot-, and hydroponic cultivation for two kinds of plants were performed. One of functions of oyster shells as a transporter of Cd from sea to land was shown by the index of concentration factor (CF), which was given by the equation:  $CF = (\text{value of foliage}) / (\text{value of pot soil})$ .

Evaluation of the environment of the Hiroshima Regional Urban Area was challenged from the viewpoint of circulation of Cd and Zn in **Chapter VI** entitled “General discussions”. Concentrations of Cd and Zn in organisms were expressed by an indicator, CF.

The following four tables are shown as **Appendixes**: “Standard values of Cd and Zn in the sediments, fertilizer, soil, and foodstuff”, “Samples and

methods for the measurements of Cd and Zn”, “Sizes of oysters cultured and wild”, and “Concentrations of Cd and Zn in the oyster shells of cultured and wild”.

## **Materials and Methods**

Study areas are the terrestrial areas in Hiroshima Regional Urban Area and the sea area of Hiroshima Bay. Target chemical substances are Cd and Zn. Original samples are marine sediments, river sediments, soils, oyster meat, oyster shells, pteridophytes, agricultural farm plants, game meat, and wildlife. Measuring devices are Atomic Absorption Spectrometry and Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry.

## **Results**

**Chapter II:** To investigate the distribution of Zn and Cd in the Hiroshima Bay, their concentrations in the sediment, whole oyster, oyster meat, and oyster shell were evaluated. The sediment at the coast of Hiroshima Bay contained  $144.3 \pm 95.8$  mg/kg of Zn and  $0.34 \pm 0.19$  mg/kg of Cd. Oysters attached on the coast sediment contained  $340 \pm 173.2$  mg/kg of Zn and  $0.19 \pm 0.14$  mg/kg of Cd as a whole, sediment below the culturing rafts contained  $160.0 \pm 39.2$  mg/kg of Zn and  $0.38 \pm 0.06$  mg/kg of Cd. Cultured oysters contained  $183.9 \pm 120.1$  mg/kg of Zn and  $0.22 \pm 0.12$  mg/kg of Cd in meat, and oyster shell wastes contained  $24.4 \pm 23.2$  mg/kg of Zn and  $0.05 \pm 0.05$  mg/kg of Cd. Considering the total amount of oysters produced in the area, 5.5~6.3 kg/year of Cd was fixed in oyster shells.

**Chapter III:** Cd contamination in foods is unavoidable. The Cd concentrations in game meat were screened with the criterion of  $<0.05$  mg/kg in the Hiroshima Regional Urban Area, where no specific spot showing high Cd levels in the sediment was reported. On screening two kinds of commercially available game meat, it was observed that all wild boar meat contained less than 0.05 mg/kg of Cd, however, 28.6 % of sika deer meat contained Cd over the criterion limit. On screening of wild boars privately captured in two narrow districts, the Cd concentrations found to be were  $<0.05$  mg/kg in muscle tissues and  $1.97 \pm 1.67$  mg/kg in the kidneys, which was more than 40 times higher than that in muscles. Thus, screening of the kidneys of wildlife can be useful to assess Cd contamination in every ecosystem.

**Chapter IV:** Information on anthropogenic Cd in local areas is important for public health, food hygiene and ecosystem. Bioaccumulation of Cd and Zn in

wild pteridophytes, harvested farm plants and wildlife were measured in a local area of the southern part of Hiroshima Regional Urban Area for 3 years from 2017 to 2019. Wild pteridophytes showed mean values of  $1.083 \pm 1.899$  mg/kg for Cd and  $68.2 \pm 71.3$  mg/kg for Zn with a strong correlation between the Cd concentrations of the two metals. Farm plants, contained  $0.0063 \pm 0.0056$  mg/kg for Cd, which were not correlated with the concentration of Zn,  $14.7 \pm 21.8$  mg/kg. Farm plants and wild boar muscles, which are used as foodstuffs, contained  $<0.025$  mg/kg of Cd and  $<89.0$  mg/kg of Zn. The kidneys of female wild boars and raccoon dogs contained Cd, and the concentration was correlated to that of Zn. The accumulation of Cd correlated to Zn among the examined elements indicated that female raccoon dogs are the primary element for investigating Cd in the local ecosystem. These data could be useful for risk communication on the food safety among residents, hunters, and researchers.

**Chapter V:** To investigate the transfer of Cd from fertilizers to farm plants, farm-, pot-, and hydroponic cultivation were performed to the two species of plants, perilla (*Perilla citriodora*) and bean sprout (*Pisum sativum* L.) conditioned with the fertilizer made from oyster shell waste. Farm-cultivated perilla concentrated Cd and Zn from soil with the concentration factor (CF) of 0.14 and 0.27, respectively. The transition of Zn from soil to plant increased via the pot-cultivation. Four weeks of hydroponically cultivated bean sprouts accumulated Zn in their foliage time dependently by a conditioning with oyster shell powder. Cd and Zn concentrations increased by 5.5 and 2.2 times, respectively. Amounts of the metals were estimated as  $0.5 \mu\text{g/foilage/brick}$  and  $0.77 \text{ mg/foilage/brick}$  for Cd and Zn, respectively.

## Discussion

### Heavy metals in the Hiroshima Regional Urban Area

Information on natural as well as anthropogenic heavy metals in local area is essential to ensure the health of residents. This study focused on Cd in the oyster shell fertilizer made from the aquacultural waste. Contribution of the oyster shell waste to increase the amount of Cd in the terrestrial area was shown numerically (**Table VI-1**).

Concentrations of Zn and Cd in the sediment, oyster shell and organism at Hiroshima Regional Urban Area are compared with the previous studies. Sediments of the Hiroshima Bay contained Zn above the standard upper limit. Commercially available oysters contained Zn in meat with as high levels as those of 50 years ago, and Cd concentrations in their shells were as

high levels as those in their meat.

Cd concentrations were comparable between the terrestrial wild mammals and humans. Wild boars and raccoon dogs accumulated Cd in kidney with high doses considering their short lifespan compared to humans.

**Table VI-1. Zn and Cd in the aquatic area, fertilizer, and terrestrial area**

	Zn (mg/kg)		Cd (mg/kg)		
	Nakanishi, <i>et al.</i> , Zn, 2008	Hiroshima Regional Urban Area (2018-2021)	Nakanishi, <i>et al.</i> , Cd, 2008	Hiroshima Regional Urban Area (2018-2021)	
Aquatic area	Cultureing sea water	< 0.01*	-	< 0.005*	
	Sea area water	< 0.02*	-	< 0.02*	
	Sediment	< 150	120 - 210	0.03 - 1.1	0.31 - 0.44
	Clams	-	-	< 2	-
	Benthos	-	140 - 370	0.56	0.06 - 0.41
	Oyster	33	33 - 540	0.1 - 0.68	0.09 - 0.32
	Hiroshima oyster (Tanaka <i>et al.</i> , 1974)	139.0 - 272.0	-	0.12 - 0.32	-
Fertilizer	Sewage sludge	-	-	0.9	-
	Sewage sludge fertilizer	-	-	5	-
	Oyster shell fertilizer	-	8 - 65	-	0.005 - 0.13
	General fertilizer	-	-	0.02 - 5.5	-
Terrestrial area	Pedosphere	-	-	2	-
	Granite (Ishihara <i>et al.</i> , 2006)	89 - 5438	-	0.5 - 66	-
	Granite	-	92-120	-	0.35-0.39
	Soil	-	75 - 180	0.1 - 1000	0.05 - 0.32
	Pteridophyta	-	5.85 - 212.0	-	0.03 - 6.92
	Farm plant	-	0.5 - 67.8	-	0.0005 - 0.0217
	Game (deer)	-	15.9 - 88.9	0.001 - 0.03	≤ 0.08
	Game (wild boar)	-	11.4 - 41.9	-	< 0.05
	Wild boar kidney	-	16.11 - 25.9	-	0.43 - 6.03
	Raccoon dog kidney	-	12.6 - 31.7	-	0.26 - 20.60
Human (Komai <i>et al.</i> , 2013)	8.5-15.9 (blood) *	-	2 (kidney)	-	

\*: mg/L.

Sediments of Hiroshima Bay contained Zn with exceeded the level of maximum limit acceptable. Commercially available oysters contained Zn in meat with as high levels as those in sediment. Fertilizers made from oyster shell waste contained 0.005~0.32 mg/kg of Cd. All agricultural farm plants contained <0.1 mg/kg of Cd. Wild boars and raccoon dogs accumulated Cd in kidney with high doses compared with humans.

Concentrations of Cd and Zn in the organisms were compared with each other by the index of CF obtained by the equation:  $CF = (value\ of\ organism) / (value\ of\ ambient)$ . Female mammals symbiotic with humans could be the sentinel for the evaluation of biological environment locally, since whose high sensitivity to environmental Cd could be shown numerically by CFs (Table VI-2).

**Table VI-2. Concentration factor (CF) of Cd and Zn in organisms.**

		Number	Cd (mg/kg)	Zn (mg/kg)	Cd/Zn (x100)	Concentration factor (CF) <sup>a)</sup>						Concentration rate of Cd/Zn <sup>b)</sup>		
						Cd		Zn		Cd		Zn		
Sediment	Hiroshima Bay	4	0.38±0.06	160.0±39.2	0.24	1	-	-	1	-	-	1	-	-
Soil	Agricultural farm	3	0.18±0.14	110.3±60.3	0.19	-	1	-	-	1	-	-	1	-
	Pteridophytes	18	1.08±1.90	59.6±64.2	1.06	-	-	1	-	-	1	-	-	1
Organism	Cultured oyster meat	5	0.22±0.12	183.9±120.1	0.15	0.58	-	-	1.15	-	-	1.60	-	-
	Agricultural farm plants	16	0.006±0.006	14.7±21.8	0.51	-	0.033	-	-	0.13	-	-	2.11	-
	Wild boar muscle	38	0.004±0.005	39.5±26.3	1.7	-	-	0.004	-	-	0.66	-	-	1.55
	Wild boar kidney	17	1.51±0.99	21.1±2.5	7.2	-	-	1.398	-	-	0.35	-	-	6.55
	Raccoon dog kidney	16	4.40±5.26	22.9±4.5	17.7	-	-	4.074	-	-	0.38	-	-	16.09

a): Obtained by the equation:  $CF = (value\ of\ organism) / (value\ of\ ambient)$ .

b): Defined as the value of (Cd/Zn of organism) / (Cd/Zn of ambient).

Oysters fixed Cd and Zn from the sea water into meat by 0.58 and 1.15 of CFs, respectively.

Agricultural farm plants accumulated Cd from the soil into body by 0.033 of CF.

Accumulations of Cd in wildlife kidney were more obviously shown by the concentration rate of Cd/Zn, 6.5 and 16.1 of for wild boar and raccoon dogs, respectively, than the values of CF.

### Effects of Cd in oyster shell waste to the agricultural farm soil

Estimated total amount of Cd in oyster shell waste was 5.5~6.3 kg/year in Hiroshima prefecture. This annual supply of Cd from sea to land would increase 0.0031~0.0035 µg of Cd/kg of agricultural farm soil, if the fertilizers were consumed locally. Hydroponic cultivation of bean sprouts accumulated 0.5 µg/foilage/brick of Cd into foliage from the oyster shell powder.

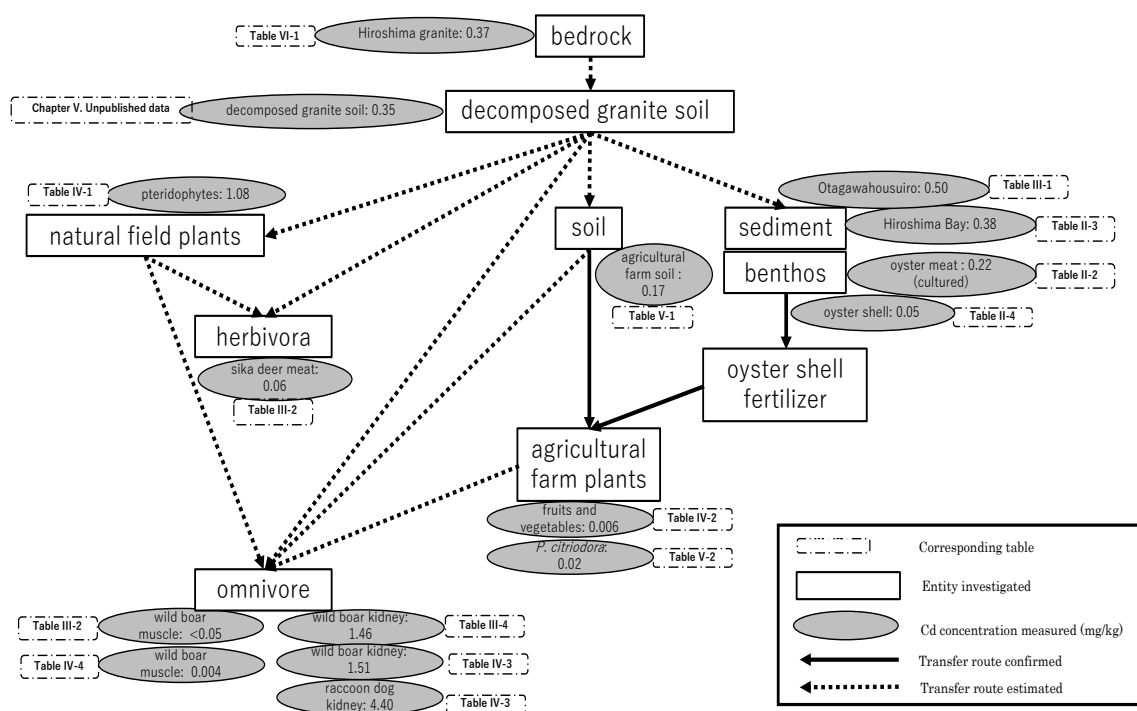
These results may indicate the possibility that a part of Cd in the agricultural farm plants has been originated from the fertilizers made from oyster shell waste, no matter how the examinations of Cd dynamics in the agricultural farm soil remain.

### Effects of Cd in agricultural farm soil to the regional ecosystem

Zn and Cd, when sprinkled on agricultural farms as the contaminants of fertilizer, are transferred from the sea to land of the Hiroshima Regional Urban Area. Annual use of oyster shell fertilizers could affect ecosystem because of long time persistency of Zn and Cd in the environment (Fig. 2).

1. The sediment below oyster culturing rafts of Hiroshima Bay contained Zn and Cd: the mean value of Zn exceeded the maximum limit of sediment acceptable, and that of Cd was as high as those of 9 years ago.

2. Commercially available oysters contained Zn in meat as high concentrations as those of sediment and in shell as one tenth of the sediment.
3. Cd concentrations in game meat did not exceed 0.05 mg/kg except sika deer meat, which had 28.6 % of risk for consumers to reach the Provisional Tolerable Weekly Intake of Cd, 7µg/kg body weight/week, when consumers eat >100 g of deer meat every day.
4. Wild plants, four kinds of pteridophytes, accumulated Cd in their foliage with a correlation to Zn with the value of Cd/Zn, 0.012±0.001, which partly reflected geologic background of the Area.
5. Cd concentrations in the edible parts of the agricultural farm plants were <0.1mg/kg.
6. Females of wild boar and raccoon dog inhabiting satoyama accumulated Cd in their kidney with a positive correlation to Zn accumulation.



**Fig. 2. Cd flows in the Hiroshima Regional Urban Area.** Total amount of Cd in the oyster shell fertilizer was 5.5~6.3 kg/year. Agricultural farm plants absorbed the Cd into their foliage.

## Conclusion

There is a route for Cd to circulate in the human environment with the mediator of oyster shell waste as a specific fertilizer at the Hiroshima

Regional Urban Area. The amount of Cd in oyster shell, 5.5~6.3 kg/year, is an identifier of the burden added to the terrestrial environment by the human activities based on only one system of recycling oyster shell waste.

Cd concentrations in the foodstuffs available in this Area was lesser than the provisional tolerable weekly intake level except oyster meat and game meat. However, wildlife symbiotic with humans are the primary mammals with high concentrations of Cd accumulated in the kidneys.

Detrimental substance investigation is required to promote the oyster shell recycling as a kind of specific fertilizers. Additional burden of Cd on agricultural farm soil cannot be ignored, when the oyster shell fertilizer is used annually. For the investigation, female raccoon dogs are the sentinel mammals to provide valuable data related to Cd in the terrestrial environment.

The fundamental solution would be to regain the sediment of lesser concentrations of Zn and Class II specified hazardous substances, which would restore the healthy Hiroshima Bay for oyster culturing, decrease viral infections through oyster meat, and conserve the ecosystem with landscape level.



# 博士論文審査及び試験の結果の要旨

## 学位申請者

放送大学大学院文化科学研究科  
文化科学専攻自然科学プログラム  
氏名 新田 由美子

## 論文題目

**Evaluation of the environmental heavy metals and their circulation  
in the Hiroshima Regional Urban Area**  
(広島広域都市圏における、環境重金属とその循環の評価)

## 審査委員氏名

- |                                   |        |
|-----------------------------------|--------|
| ・主査 (放送大学教授 学術博士)                 | 加藤 和弘  |
| ・副査 (放送大学教授 博士 (理学))              | 二河 成男  |
| ・副査 (放送大学教授 Ph.D.(Communication)) | 大橋 理枝  |
| ・副査 (慶應義塾大学教授 農学博士)               | 一ノ瀬 友博 |

## 論文審査及び試験の結果

本博士論文に係る一連の研究は、環境中における亜鉛とカドミウムの分布の現状を明らかにするとともに、その海から陸への移動の可能性および移動によりもたらされる影響について検討することを目的とするものである。調査対象地として選定された広島広域都市圏は、広島市の中心部からおおむね 60 km の圏内にある、東は三原市から西は山口県柳井市までの市・町で構成され、カキの産地として名高い広島湾を取り巻く形で広がっている。カキの養殖に伴って生じるカキ殻は、廃棄物として処分する場合には処分場、費用など様々な問題が生じるため、現在各地で有効利用が検討されている。その中で、カキ殻を肥料として農耕地に施用することが農作物の成長促進の上で有効であることが報告されており、広島湾で生産されるカキについては、その殻は肥料としてリサイクルされることが推奨されている。一方、広島湾産のカキについては 1970 年代に高濃度のカドミウムが検出されたことがある。その原因となったと考えられるカドミウムは海底になお残存する可能性があり、そのカドミウムがカキ殻を通じて農耕地に供給される可能性に着目して開始されたのが、本研究である。

本研究は、全体で6つの章から構成されている。第1章では研究の背景が整理され、重金属と生物の関係についてこれまでに判明していることが、重金属の生物体内での振る舞いや毒性、これまでに確認された生物体内での蓄積や環境中での移動を中心に整理されている。この中で、カキ殻廃棄物は肥料や水質改善のための材料として再利用が検討されているものの、そこに含まれる重金属の量や、カキ殻の施用に伴って農耕地に供給される重金属の影響についてはなお研究が十分ではないことが述べられている。

第2章では、広島湾の底質と、湾内で生育するか養殖されるカキの可食部および殻、さらにカキ殻から生産された肥料が含有する亜鉛とカドミウムの濃度を、他の6つの有害物質の濃度と共に調べた結果が報告された。底質については、亜鉛の濃度が環境基準値を上回っていた。カドミウム、クロム、鉛の濃度は環境基準値を下回った。測定結果に基づき、広島広域都市圏で生産される養殖カキの総量から、カキ殻は海域から年間で5.5~6.3 kgのカドミウムを固定すると推計された。

第3章では、陸域の動物による重金属の含有を調査した結果が報告された。広島広域都市圏内で購入したシカとイノシシの食肉、同圏内の2地域で害獣として捕獲されたイノシシの筋肉と腎臓、捕獲されたイノシシ個体の生息域と考えられた大田川水系の底質を検体としてカドミウムと亜鉛の濃度が測定された。注目すべき結果は、イノシシの腎臓において、全ての個体で筋におけるものを大きく上回る濃度のカドミウムが検出されたことである。同様の現象は亜鉛には見られず、イノシシの腎臓においてはカドミウムを特に蓄積する傾向があることが認められた。一連の結果から、イノシシが何らかの形でカドミウムを摂取する機会があったことは明らかであり、摂取源を明らかにする必要性があることが示された。

第4章では、対象とする生物を植物にまで拡大した上で、陸上の生物が含有するカドミウムと亜鉛の濃度を調べた結果が報告された。害獣捕獲されたイノシシとタヌキ、およびそれらの生息環境に位置していると考えられた圃場の作物、果樹、さらに野生のシダ植物を検体とした。この結果、果樹を含む農作物が含有するカドミウムは基準値以下であるが亜鉛の含有量は種によって異なった。シダ植物ではカドミウム濃度と亜鉛濃度が強い正の相関を示し、かつ比較的高濃度のカドミウムの含有が認められた。特にヘビネゴザについては植物体1 kgあたりのカドミウム含有量が1 mgを越えていた。イノシシについては第3章と同様の結果であり、腎臓へのカドミウムの蓄積が認められた。タヌキの場合、一部の個体はイノシシを上回る濃度のカドミウムを腎臓に蓄積しており、特に雌の個体で顕著であった。野外でのカドミウムの分布状況の把握は現実には困難であるが、タヌキの腎臓におけるカドミウムの蓄積状況を測定することでその生息域におけるカドミウムへの暴露可能性が評価可能であることが指摘された。また、ヘビネゴザに特徴的であったように、一部のシダ植物がカドミウムや亜鉛を蓄積することが確認された。

第5章では、カキ殻肥料を施用された栽培環境において、同肥料に含まれるカドミウムや亜鉛が作物に移行するかどうか、栽培実験により検証された。レモンエゴマと豆苗を用い、前者については圃場栽培と鉢栽培で、後者については水耕栽培で実験が行われた。豆苗では栽培時間の経過と共にカキ殻施用環境における植物体内カドミウム濃度の上昇が認められた。この結果から、カキ殻由来のカドミウムは状況によっては植物体に吸収され得ることが指摘された。レモンエゴマではカキ殻肥料の施肥の有無による植物体中の重金属濃度の差異は認められなかったが、これは土壤にある程度の重金属が含まれていたことによる影響と考えられた。

第6章では、ここまでの結果を踏まえて広島広域都市圏におけるカドミウムの流れについて考察がなされた。基盤岩に含まれていたものが土壤、野生植物を経て動物に移行するなど、カキ殻肥料から栽培植物を経るものとは異なる経路で動物により摂取されるカドミウムの存在が考えられる一方、カキ殻肥料についても長期にわたって施用された場合には底に含まれる重金属が農耕地の土壤に何らかの影響を及ぼす可能性が考えられ、今後のモニタリングの必要性が指摘された。

以上要するに、本研究においては広島広域都市圏における重金属、特にカドミウムと亜鉛の分布と移動可能性について調査がなされ、特に以下の点を明らかにしたものと言える。

1. カドミウムや亜鉛は調査対象地の環境中になお存在し、野生の哺乳動物の腎臓や一部のシダ植物には高濃度で蓄積されていた。
2. 広島広域都市圏では、毎年5.5~6.3 kgのカドミウムがカキ殻により海域から固定されていると推定された。カキ殻を肥料とする場合には、このカドミウムが陸上に移動することになる。
3. 陸上の生態系におけるカドミウムの存在については、野生動物の腎臓における濃度がモニタリングの対象として適している。

一連の成果は、カキ殻の有効利用にあたっての留意事項として重要であるほか、今日盛んに取り上げられるジビエの活用の際に留意すべき事項でもある。これらは、食の安全の観点からの本研究の意義であるが、景観生態学的観点からは地域における物質循環の実態把握を目指した研究として捉えることができる。陸域と海域が一体であるとして地域を捉えることは、里山、里海のありかたを考える上で必要な課題であるが、にもかかわらず陸域と海域を通じた物質循環を定量的に把握した例はまだ少ない。その多くは栄養塩類に着目しているが、本研究は重金属を対象としてその分布と循環について実地の調査に基づいて把握しようとしたものであり、土壤中の重金属の動態や生物種による食性の違いの把握などなお少なくない課題が残されてはいるものの、地域における重金属の分布と循環の実態に積極的にアプローチして一定の成果を得た事例として、景観生態学的観点からも高く評価されるべきものである。以上を踏まえ審査委員一

同は、本論文が博士の学位論文としてふさわしいものであると認めた。

さらに審査委員一同は、令和4年1月18日、本論文による学位申請者に対し論文の内容および関連事項について試験を行った結果、博士の学位を受けるに必要な学識を有する者と認め、合格と判定した。

以上