

## 油濁汚染に関する研究—Ⅳ

### イオウ化合物のメジナへの取り込み量について

柿野 純・高橋哲夫

筆者らは前報<sup>1)</sup>において硫化ジ-n-ブチル(以下硫化ブチルと略す)が水中に存在するとメジナに急速に取り込まれ、水中から減少するとメジナからも急速に減少するという知見を得た。そこで引き続き硫化ブチルのメジナへの取り込み量についての二つの水槽実験を行ない、若干の知見を得たのでそれぞれ実験1、実験2として報告する。

#### 実験1. メジナへの硫化ブチル取り込みについての 実験装置の製作とそれを用いた予備実験

硫化ブチルはかなりの揮発性をもち、水に対する親和力も少ないことから、水に対して自然状態で一定濃度に保つことは困難である。そこで実験のために水に対して一定濃度に保つための装置を考案し、それを用いてメジナへの硫化ブチルの取り込みについての実験を行なった。

#### 材料と方法

##### 1) 供試魚

昭和52年7～8月に千倉町平磯の水産試験場近くの磯で釣り上げたメジナを用いた。これらのメジナは60

ℓ容のガラス水槽を用いて320ml/分の流水式とし、わずかにエアレーションを行ないながら馴致した。餌としてイワシのスリ身を与えた。

##### 2) 実験装置

メジナの馴致に用いた水槽と同じ容量の水槽を用いて、同じ流量(320ml/分)の海水を流した。これとは別に5ℓ容の三角フラスコ中に硫化ブチルと蒸留水を密閉し、マグネチックスターラーで静かに攪拌させて硫化ブチルを蒸留水に飽和させ、この飽和溶液をマイクロチューブポンプ(東京理化工機株式会社製, MP201型)で一定量(3.6～4.0ml/分)ずつ飼育水中に注入し、常に一定濃度に飼育水中の硫化ブチルが保たれるようにした。硫化ブチル飽和溶液調製法も含めた実験装置については図1に示すとおりである。

##### 3) 飼育法

硫化ブチルを一定濃度含んだ実験装置の飼育水中へメジナを33尾移して後、飼育水槽はメジナを驚かさないうために黒いビニールでおおい、わずかにエアレーションを行ない、また実験中にもイワシのスリ身を餌として与えた。実験中の水温は21～22℃の範囲であった。

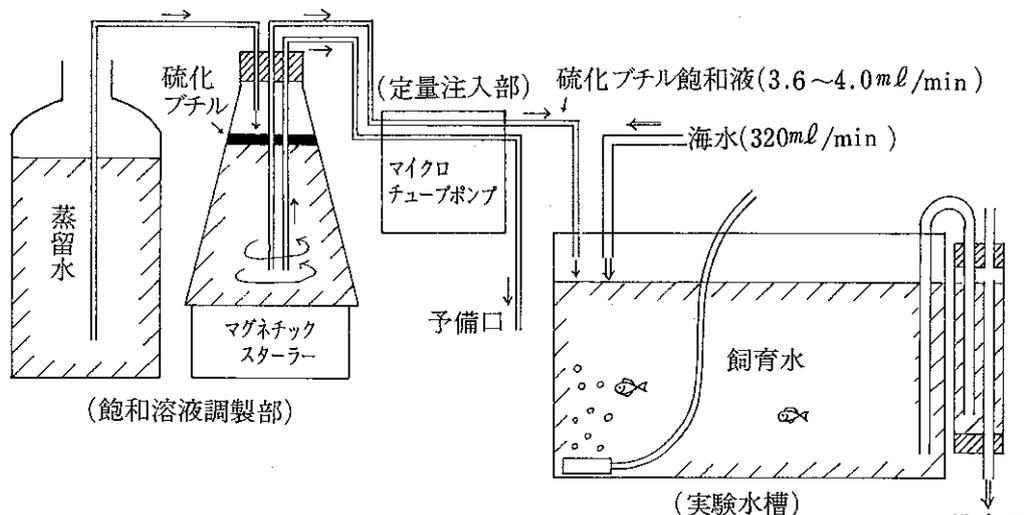


図1 実験装置

表1 メジナの取り上げ経過時間, 体長, 体重, 粉細肉量

経過時間 (hrs)	メジナー1		メジナー2		メジナー3		粉細肉量 (g)
	体長 (cm)	体重 (g)	体長 (cm)	体重 (g)	体長 (cm)	体重 (g)	
0	8.4	17.5	8.3	18.0	—	—	22.6
4	9.3	26.0	8.0	13.7	—	—	24.1
8	10.0	30.6	8.3	17.4	—	—	31.6
12	10.4	35.9	8.4	19.2	—	—	34.6
18	10.2	35.9	10.4	31.8	—	—	43.0
24	10.0	32.7	7.8	17.1	—	—	30.5
30	8.8	24.0	8.0	21.5	—	—	27.3
54	10.0	31.2	7.8	14.8	—	—	28.0
82	10.0	29.2	8.4	17.3	—	—	28.0
104	9.8	20.3	8.8	19.1	—	—	25.1
18	8.8	22.2	7.8	15.8	8.7	19.3	35.8
90	10.0	31.8	8.4	16.7	9.5	27.4	48.2
143	9.4	32.1	8.0	20.1	9.1	23.5	46.7
215	10.2	32.4	10.1	29.6	10.7	31.8	58.3

## 4) 分析用試料の採取

メジナ体内の硫化ブチル濃度測定のために 104時間の間に2尾ずつのメジナを都合10回取り上げ、その後硫化ブチルの注入をやめて減少試験にきりかえ、215時間の間に3尾ずつ都合4回取り上げた。

取り上げたメジナは体長、体重を測定し、頭部と内臓をとりさり、可食部と骨をまとめてホモジナイズし、ガスクロマトグラフ (以下GCと略す) 用試料に調製

して分析した。

また0, 4, 8, 12時間後の飼育水を1000ml採水してGC用試料に調製して分析した。メジナを取り上げ時間、体長、体重、粉細肉量については表1に示した。

5) GCによる分析法  
試水のGC用試料調製法: 採水した1000mlの飼育水は3000ml容のフラスコに移し、8mlのn-ペンタンを加えて直接加熱蒸留 (図2) した。この留出液を分液ロートに受け、よく振とう後静置して水層を捨て、n-ペンタン液を無水硫酸ソーダで脱水し、活性アルミナカラムを通し、あらかじめ100ppmのn-ヘキサデカン (以下C-16と略す) を1ml加えた10ml容メスフラスコで定容としてGC用試料とした。

メジナ可食部のGC用試料調製法: ホモジナイズしたメジナ可食部を500mlの蒸留フラスコに入れ、50mlの蒸留水、8mlのn-ペンタンを加えて水蒸気蒸留 (図2) し、留出液は試水と同様に処理した。

硫化ブチルのGCによる分析法: GC用試料中の硫化ブチルの定量は内部標準法で行なった。C-16を標準物質として選び、供試料のn-ペンタン液10mlに対して10ppmになるように添加した。この2 $\mu$ lをGCに注入し、硫化ブチルとC-16のピークをインテグレータ (島津ITG-3B) で積分し、 $\frac{\text{硫化ブチル}}{\text{C-16}} \times 100(\%)$  の値を求めた。これとは別に硫化ブチルの2~20ppmを含むn-ペンタン液を調製し、この液にC-16を10ppmになるように添加し、この2 $\mu$ lをGCに注入した。この両者のピークをインテグレータで積分し、 $\frac{\text{硫化ブチル}}{\text{C-16}} \times 100(\%)$  の値を求め、これから検量線 (図3) を作成

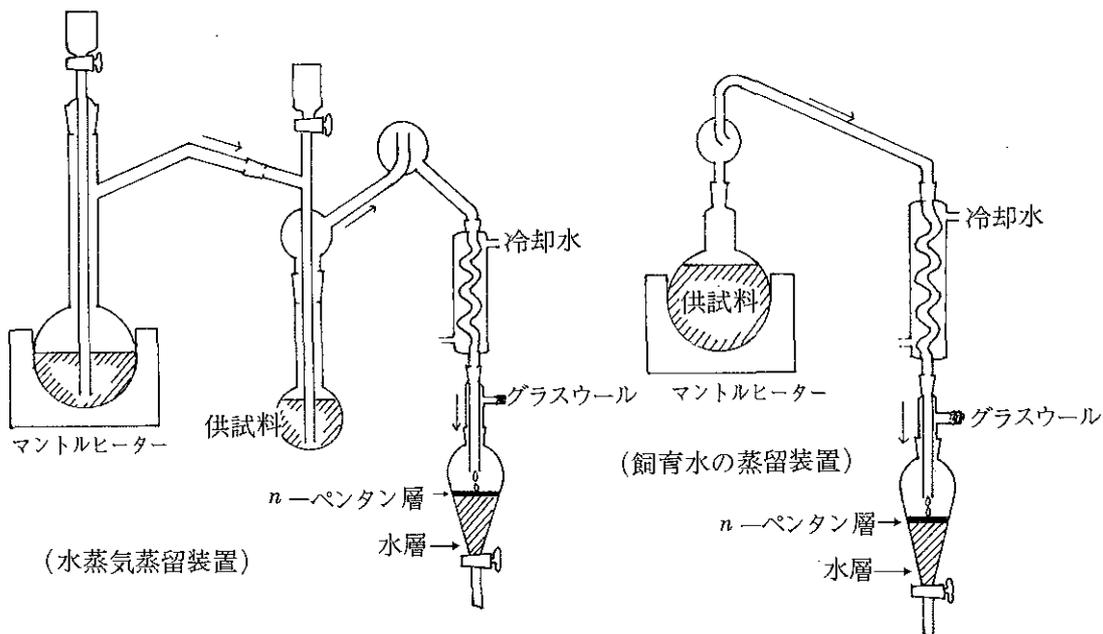


図2 蒸留装置

し、これを用いて供試料中の硫化ブチル濃度を算出した。

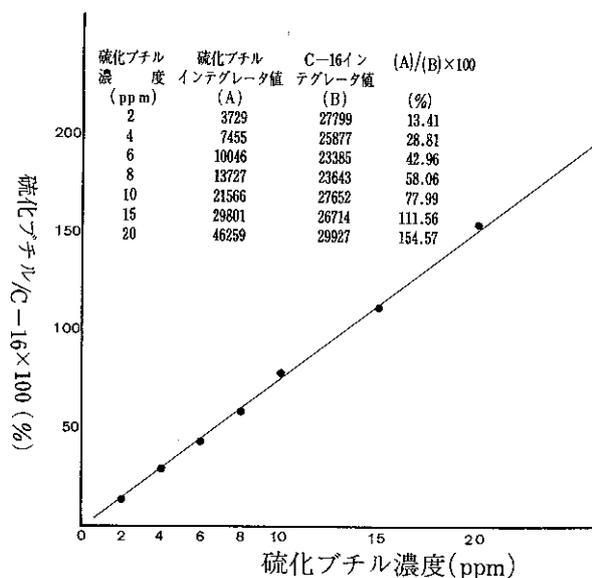


図3 硫化ブチルの検量線

#### 6) 硫化ブチルの回収率

硫化ブチルはかなりの揮発性を持ち、供試料の前処理中に揮散する恐れがあるので実験に先立ち回収率を測定した。

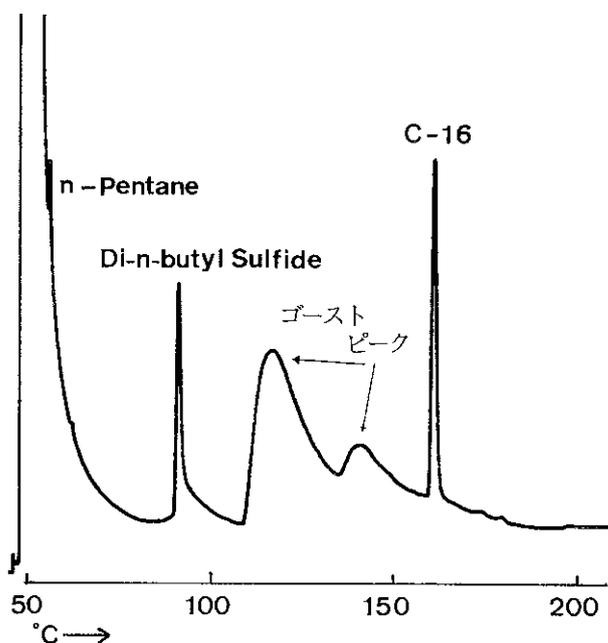
あらかじめ1,000ppmになるようにC-16、ならびに硫化ブチルをn-ペンタンに添加し、これをGCに注入してインテグレータでピークを積分した。この値から  $\frac{\text{硫化ブチル}}{\text{C-16}} \times 100(\%)$  を算出して対照値とした。次に10,000ppmの硫化ブチルを含むn-ペンタン液を調製し、200mlのスリ合わせ蒸留フラスコに1ml入れ、さらにn-ペンタン7mlと蒸留水50mlを加えて水蒸気蒸留した。留出液はGC用試料調製法と同様に処理し、10,000ppmのC-16を含むn-ペンタン液1mlをあらかじめ加えた10mlメスフラスコで定容とした。これをGCに注入し、インテグレータでピークを積分して  $\frac{\text{硫化ブチル}}{\text{C-16}} \times 100(\%)$  の値を算出して回収率とした。結果は表2に示したが、回収率は92.1~101.8% (平均96.6%) と比較的良い結果を得た。

#### 結果

GCによる飼育水中とメジナ可食部中の硫化ブチルの分析結果は図5、表3、4に示した。またGCの実測例としてメジナ可食部の30時間経過後のガスクロマトグラムを図4に示した。GCの検出感度が高く、ゴーストピークが出現したが硫化ブチルとC-16のピークを阻害しなかったためそのまま分析した。以下に結果の概要を述べる。

表2 硫化ブチルの回収率

対 照 値			回 収 率					
インテグレート値 硫化ブチル 1000ppm (B)	C-16 1000ppm (A)	(B)/(A) ×100 (%)	平均 値 (C)	インテグレート値 硫化ブチル 1000ppm (B')	C-16 1000ppm (A')	(B')/(A') ×100 (D)	(D)/(C) ×100 (%)	平均 値
115755	120037	96.4		128542	143252	89.7	95.8	96.6
121639	130405	93.3		138125	144925	95.3	101.8	
140703	153242	91.8	93.6	117176	129533	90.5	96.7	
120608	128895	93.6		140869	163390	86.2	92.1	
127913	138278	92.5						
132407	140917	94.0						



GCの条件	
Model	島津4 BMP PFE
注入量	2 μl
Column	1 m × 4 mm
Temp.	50°C ~ 200°C (5°C/min)
充てん剤	Silicone GE SE-30 (Chromosorb W)
Carrier G.	N <sub>2</sub> , Flow Rate 25 ml/min.
Detector	FID
Det. Temp.	280°C
Range	8 mV
Sensitivity	10 <sup>3</sup> Ω
Chart Speed	2.5 mm/min

図4 30時間後のメジナのガスクロマトグラム

表3 飼育水中の硫化ブチル濃度

採水 経過時間 (hrs)	採水量 (ml)	インテグレート値		試料1ℓ 中の量 (ppm)
		硫化ブチル	C-16	
0	1000	14815	37242	0.053
4	1000	479	35508	trace
8	1000	564	30396	trace
12	1000	536	28124	trace

飼育水中の硫化ブチルは実験開始時に 0.053ppm であったが、4～12時間後には trace となったので以後の採水を止めた。一方、メジナ可食部中の硫化ブチル量は30時間後までほぼ直線的に増加し、その後一時的に減少したが 104時間後まで漸増して6.53ppm となった。

硫化ブチルの注入をやめて後は急激に減少し、18時間後に0.90ppm、90時間後に0.19ppm、143時間以後NDとなった。

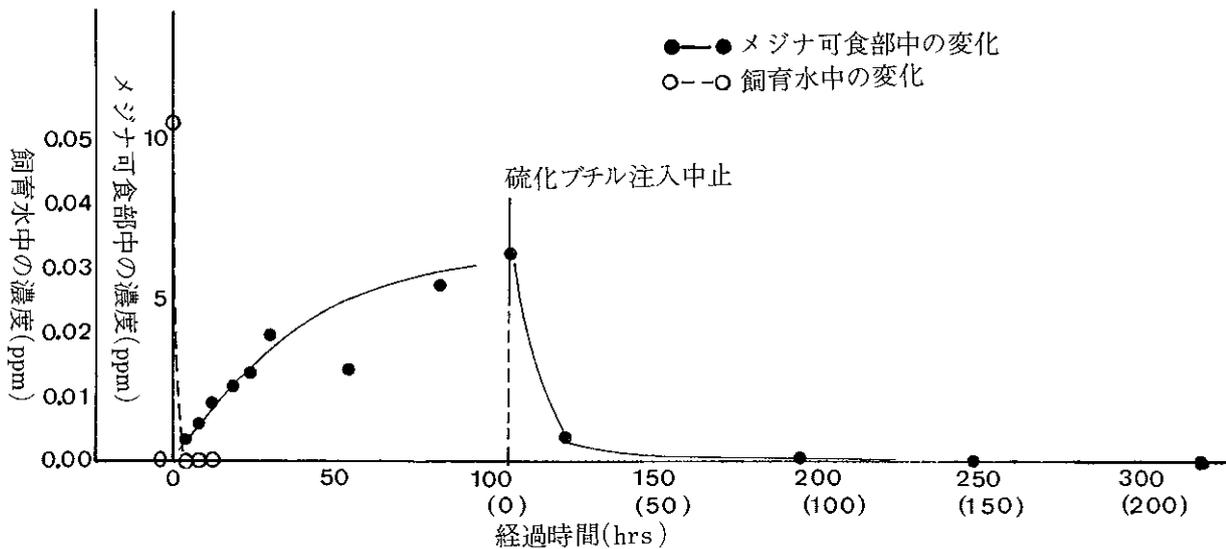


図5 予備実験におけるメジナ可食部および飼育水中の硫化ブチルの変化 ( )内は硫化ブチル注入中止後の時間

表4 メジナ可食部中の硫化ブチル濃度

	メジナの取り上げ		インテグレート値		供試料1kg 中の量 (ppm)
	経過時間 (hrs)	粉細肉量 (g)	硫化ブチル	C-16	
濃縮試験	0	22.6	0	26431	ND
	4	24.1	3603	27036	0.82
	8	31.6	7492	27586	1.20
	12	34.6	12044	26860	1.76
	18	43.0	19152	25480	2.33
	24	30.5	17380	27416	2.78
	30	27.3	21486	27134	3.87
	54	28.0	17750	30618	2.78
	82	28.0	31451	27082	5.49
	104	25.1	33128	26788	6.53
減少試験	18	35.8	5067	21901	0.90
	90	48.2	1150	22786	0.19
	143	46.7	0	23507	ND
	215	58.3	0	21887	ND

考察

飼育水中の硫化ブチル濃度は実験開始時に 0.053 ppm あったが、4時間後には trace となり、12時間後まで続いている。一方メジナ可食部中の濃度は30時間後までほぼ直線的に増加し、その後増加量が少なくなっている。このことから実験開始後4～12時間の間の飼育水中の硫化ブチルはほとんどメジナに取り込まれたのではないかと考えられる。

メジナ可食部への硫化ブチルの蓄積速度は30時間経過後までほぼ直線的な増加傾向を示し、その後104時間後まで漸増しているが、この漸増傾向から考えてメジナへの蓄積の最高濃度は104時間後の6.53ppmを大幅に上まわることにはないと考えられる。

メジナ可食部からの硫化ブチルの減少速度は初期に非常に早く、硫化ブチル注入中止後18時間で6.53ppmから0.90ppmへ減少し、計算上86%が消失している。しかしその後は減少速度が落ちて、90時間後で0.19ppm

(94%消失)が検出されている。前報<sup>1)</sup>における硫化ブチルのメジナからの減少においてもこのような傾向が認められており、本実験の結果と一致している。

## 実験 2. 飼育水中の硫化ブチル濃度とメジナへの取り込み量

実験 1 において硫化ブチルのメジナへの取り込みが 104 時間経過後においてもさらに漸増傾向にあった。そこでさらに実験時間を長くして、飼育水中の硫化ブチル濃度も時間を追って測定し、水中からメジナへの濃縮率について調べた。

### 材料と方法

#### 1) 供試魚

メジナは 30 尾を用いたが、他は実験 1 と同様である。

#### 2) 実験装置

実験 1 と同様の装置を用いた。

#### 3) 飼育法

供試魚は実験 1 よりさらによく馴致したので飼育水槽は黒いビニールでおおわなかった。水温は 19~21°C の範囲にあった。他は実験 1 と同様である。

#### 4) 分析用試料の採取

硫化ブチルを一定濃度含んだ飼育水中へメジナを 30 尾入れて後 288 時間の間に 2 尾ずつのメジナを都合 15 回 (表 5) 取り上げて実験 1 と同様に処理した (実験中に 1 尾へい死したので 15 回目は 1 尾のみ)。

経時的に 1,000~3,000ml の飼育水を採水し、また飼育水中へ注入される硫化ブチル量を調べるために、マイクロチューブポンプの予備注入口から流出する硫化ブチル飽和溶液 50ml を適時に採水した (表 5)。

#### 5) GC による分析法

飼育水ならびにメジナ可食部については実験 1 の方法と同様に処理して分析した。採水した 50ml の硫化ブチル飽和溶液は 200ml 蒸留フラスコに移し、この中に n-ペンタン 8ml を加えて水蒸気蒸留 (図 2) を行ない、留出液を実験 1 と同様の方法で処理して分析した。

表 5 メジナを取り上げと飽和溶液、飼育水の採水

飽和溶液採水		飼育水採水		メジナ の 取 り 上 げ					粉細肉量 (g)
経過時間 (hrs)	採水量 (ml)	経過時間 (hrs)	採水量 (ml)	経過時間 (hrs)	メジナー 1 体長 (cm) 体重 (g)	メジナー 2 体長 (cm) 体重 (g)	粉細肉量 (g)		
0	50	0	1000	6	10.0	26.8	6.3	8.5	21.1
27	50	3	1000	12	9.8	28.4	7.5	11.3	22.5
53	50	35	2000	24	11.3	38.0	7.8	12.3	26.8
77	50	60	2000	36	9.3	24.8	7.0	10.0	21.2
100	50	75	3000	48	9.8	28.3	8.1	14.9	27.9
169	50	99	3000	60	10.7	40.1	6.6	8.3	32.2
242	50	121	3270	78	8.9	23.8	8.8	24.3	28.1
313	50	151	3040	96	10.0	28.9	10.2	34.7	42.0
—	—	169	2950	120	9.2	25.2	8.9	22.5	31.2
—	—	241	2870	144	9.6	26.2	9.7	28.3	33.7
—	—	289	3170	156	9.3	24.7	8.1	16.7	25.4
—	—	312	3180	168	10.6	25.7	6.6	8.7	22.6
—	—	317	3170	192	8.0	21.7	8.9	21.7	29.6
—	—	—	—	243	9.2	25.7	9.2	24.9	33.5
—	—	—	—	288	9.6	28.6	—	—	17.3

## 結 果

### 1) 飼育水中へ注入された硫化ブチル量

採水した飽和溶液中の硫化ブチル濃度とマイクロチューブポンプによって飼育水中へ 50ml 注入するのに要した時間から算出した硫化ブチルの注入量等について表 6 に示した。

飽和溶液の硫化ブチル濃度は 3.42~4.68ppm の範囲

の変動を示した。またマイクロチューブポンプによって飼育水中へ注入された飽和溶液の量も 3.59 ~ 3.97 ml/分と変動を示し、この両者から水槽へ注入された硫化ブチル量を算出すると 0.013~0.017 $\mu$ l/分であった。一方、海水の飼育水中への注入量は 320ml/分なので、計算上は 0.041~0.053ppm の硫化ブチルが水槽へ注入されたことになる。

## 2) 飼育水中の硫化ブチル濃度

飼育水中の硫化ブチル濃度については表7に示した。実験開始時には0.030ppmあり、3時間後にはND、35時間後には0.030ppmともとの濃度に戻り、その後再び減少を始めて75時間後には0.004ppmとなった。以後増加し始めて、169時間後に0.035ppmと始めの濃度を上まわり、317時間後まで0.026~0.036ppmで大きな変化はなかった。

## 3) メジナ可食部中の硫化ブチル濃度

メジナ可食部中の硫化ブチル濃度については表7に示した。また計算上の飼育水中の濃度、実際の飼育水中の濃度、メジナ可食部中の濃度の変化について図6に示した。

メジナ可食部中の濃度はかなりのばらつきを示しながら増加し、144時間後に10.75ppmを示し、その後増減をくりかえしながら288時間後に8.23ppmとなった。

表6 硫化ブチル飽和溶液の濃度と計算上の飼育水中の濃度

採水	1分間の流出量(mℓ)	硫化ブチルの算出		飽和溶液の濃度(ppm)	1分間に流出した硫化ブチル量(μℓ)	計算上の*飼育水中の濃度(ppm)
		インテグレート値 硫化ブチル	C-16			
0	3.59	37541	21966	4.50	0.016	0.050
27	3.60	41554	23366	4.68	0.016	0.050
53	3.70	32160	24928	3.42	0.013	0.041
77	3.70	36261	22741	4.20	0.016	0.050
100	3.77	35123	24735	3.74	0.014	0.044
169	3.76	38921	26842	3.84	0.014	0.044
242	3.95	37911	25664	3.90	0.015	0.047
313	3.97	42222	25906	4.30	0.017	0.053

\*水槽に注入する海水量は320 ml/分

表7 飼育水とメジナ可食部中の硫化ブチル濃度

飼育水					メジナ可食部				
採水		インテグレート値		供試料1ℓ中の量(ppm)	メジナの取り上げ		インテグレート値		供試料1kg中の量(ppm)
経過時間(hrs)	採水量(mℓ)	硫化ブチル	C-16		経過時間(hrs)	粉細肉量(g)	硫化ブチル	C-16	
0	1000	4982	20847	0.030	6	21.1	1726	24049	0.57
3	1000	0	21527	ND	12	22.5	11586	22696	3.07
35	2000	10378	22905	0.030	24	26.8	6455	22072	1.53
60	2000	3370	22115	0.011	36	21.2	9275	23745	2.50
75	3000	2015	21617	0.004	48	27.9	29613	23878	5.88
99	3000	5557	22413	0.011	60	32.2	17517	25565	2.83
121	3270	12801	22682	0.022	78	28.1	16511	23223	3.34
151	3040	13627	26340	0.023	96	42.0	38267	23403	5.12
169	2950	18027	24835	0.035	120	31.2	22994	21638	4.62
231	2870	14571	26126	0.026	144	33.7	65894	24713	10.75
289	3170	27881	31509	0.036	156	25.4	44512	22870	10.45
312	3180	18788	24640	0.032	168	22.6	18482	22961	4.73
317	3170	22873	27482	0.035	192	29.6	60752	25536	10.96
—	—	—	—	—	243	33.5	41252	28218	5.76
—	—	—	—	—	288	17.3	27247	25464	8.23

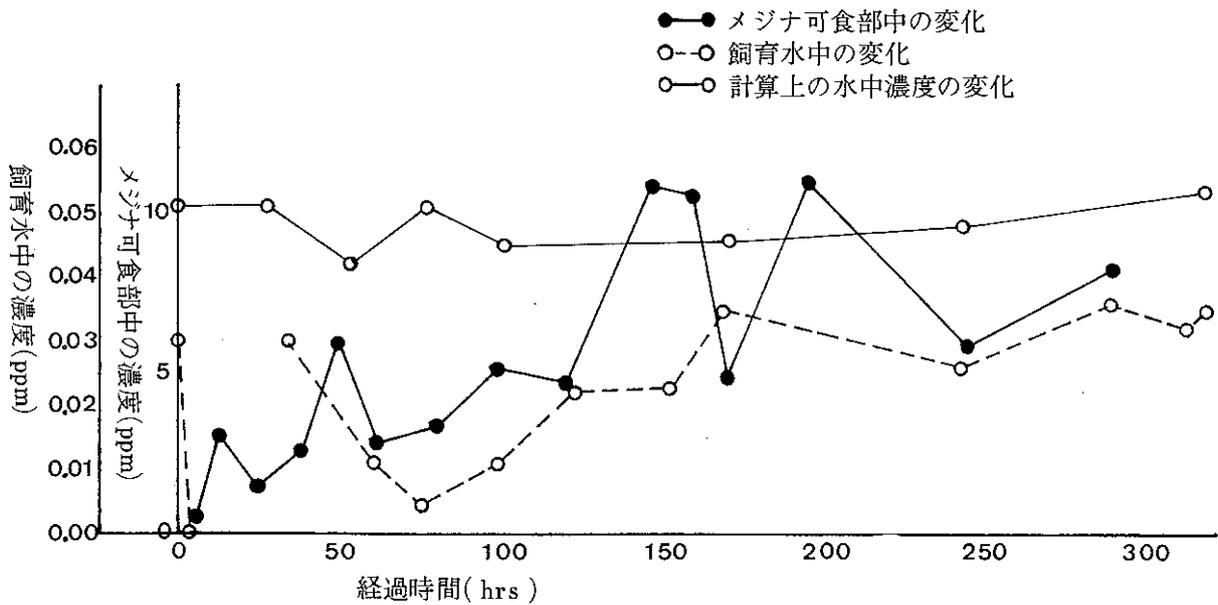


図6 本実験におけるメジナ可食部および飼育水中の硫化ブチルの変化

## 考察

### 1) 飼育水中の硫化ブチル濃度

飼育水中に注入された硫化ブチル飽和溶液から計算すると飼育水中の濃度は 0.041～0.053ppm であるが、飼育水中の実際の濃度は実験開始時に 0.030ppm であり、その後濃度がほぼ安定した 169時間以後では 0.026～0.036ppm となっており、計算上の濃度よりもかなり低くなっている。この減少分は空气中へ揮散したものと考えられ、分析用の飼育水の採水時にもわずかに硫化ブチルの臭気が認められた。また飼育水中に実際に供給されていた硫化ブチル量も 0.026～0.036ppm の範囲と考えるとおおむね誤りではない。実験開始3時間後の減少や35～169時間中の減少についてはメジナに取り込まれたものと考えられる。

### 2) メジナ可食部への濃縮

メジナ可食部への硫化ブチルの取り込みの変化は実験1と実験2で相当異なり、実験1において比較的ばらつきが少なかったことに対して、実験2ではかなりのばらつきを示した。

この原因については実験1において黒いビニールで水槽をおおい、実験中にメジナが静かに飼育水中に遊泳していたのに対して、実験2ではおおいをしなかったため、供試魚は常に不安定な状況下に置かれ、活発な動きをするものと、しないものが著しかった。したがってこれがばらつきを呈した一因と考えられる。

吉田<sup>2)</sup>によれば、化学物質の魚類に対する濃縮は初期増加後ダンプングを示し、増減をくりかえしながら取り込みと排泄の平衡状態へ至るとされている。実験2において144時間後から実験終了までのメジナ可食部中の濃度は、個体差にも起因して増減の振幅がめだっているが、前記の飼育水中の硫化ブチル濃度が169時間程度で安定した濃度となっていることともかね合せて、取り込みと排泄の平衡状態に達していると考えて誤りはないと推察される。そこで144時間後から実験終了時までのメジナ可食部中の硫化ブチルについて平均値を求めると8.48ppmとなり、実験1における推定ともほぼ一致している。

そこで水中からメジナへの硫化ブチルの濃縮について計算すると、水中濃度は 0.026～0.036ppm (平均 0.031ppm) なので  $\frac{8.48}{0.026} \sim \frac{8.48}{0.036}$  となり 236～326倍 (平均 274倍) となる。

## 要約

- 1) メジナを飼育している水中へ硫化ブチルを一定量ずつ添加して、メジナへの濃縮についての実験を行った。
- 2) 硫化ブチルの飼育水中への注入量は計算上 0.041～0.053ppm であったが、このうち一部分は空中へ揮散し、実際は 0.026～0.036ppm と考えられる。
- 3) メジナへの硫化ブチルの取り込みについては、実

験の初期に水中の硫化ブチルをほとんど取り込んでしまい、その後取り込み量で増減をくりかえしながら 144時間後に取り込みと排出の平衡に達した。メジナ可食部への濃縮率はおおむね 236～326倍（平均 274倍）程度と考えられる。

- 4) メジナ可食部からの硫化ブチルの減少は6.53ppmから18時間後に0.94ppm（84%消失）、90時間後に0.19ppm（93%消失）、143時間後にはNDとなった。

#### 文 献

- 1) 柿野 純, 高橋哲夫: 油濁汚染に関する研究—Ⅲ, 魚類着臭に関する水槽実験について, 千水試研究報告 36, 97～101 (1977)
- 2) 吉田多摩夫: 海洋生物の PCB 汚染 II. PCB の蓄積と排泄の機構, 水産学シリーズ. 日本水産学会編 (1977)