

へい死魚の死因究明に関する研究

(第一報 シアンによるへい死)

河川水質科・工場排水科

1 まえがき

水質汚濁に起因する魚のへい死事故がしばしば発生するが、その死因を究明し速やかに対応策を講ずることが重要である。しかしながら、従来のように水質分析だけに頼って死因を究明することは、経験上困難な場合が多い。なぜなら、事故が発生してから職員が現場に到着するまでかなりの時間が経過し、汚濁水はすでに流れ去ってしまうか、あるいは検出が不可能なくらい希釈されてしまうからである。このような場合、水質だけでなくへい死魚体そのものを調査すれば、死因究明のための効果が向上するのではないかと考えたわけである。

そこで今回は、魚のへい死事故にしばしば関係しているシアンに注目して、現場でも可能な魚体からの簡単な検出法及び魚体からの検出量とへい死について若干調査したので報告する。

2 魚体からの簡単な検出法について

へい死魚の体表面の粘液には、無機イオン等の溶存成分が多量に吸着されている。この現象を利用すれば、体表面からシアンを検出することが可能であろう。検出法としては、グアヤク試験紙法及びピクリン酸試験紙法を用いた。実験的に魚をへい死せしめ、上記の2方法でシアンの検出を試みた。

2.1 実験方法

2.1.1 試験魚等

試験魚は県立水産試験場から提供された体長5~10cmのコイ及び体長約10cmのドジョウで、実験前2日間絶食させた。

試験水槽は容量3ℓのガラス製円型水槽を使用した。

試験溶液は2~3日間曝気して塩素を除いた水道水にシアン化カリウムを溶かして調製した。

2.1.2 検出法の概略

グアヤク試験紙法……へい死魚を三角フラスコに入れ、酒石酸を滴加して酸性にする。次にグアヤク試験紙(10%グアヤク脂エタノール溶液に濾紙片を浸し、余滴を去り風乾した後、用時0.1%硫酸銅溶液で潤す)をコルク栓につるしすばやく密栓し、水浴上で加温(約50℃)する。シアンが存在すれば、試験紙が青色に変色する。

この反応は酸化性ガス(例えば塩素)によっても起こるので注意を要する。

ピクリン酸試験紙法……試験紙にピクリン酸試験紙(飽和ピクリン酸溶液に濾紙片を浸し風乾した後、用時10%炭酸ナトリウム溶液で潤す)を使用する以外はグアヤク試験紙法と同様に操作する。シアンが存在すれば、試験紙が赤褐色に変色する。

2.2 結果と考察

シアン濃度2.4ppm、60ppmの試験溶液を各1ℓ入れた水槽に、コイとドジョウを別々に4尾ずつ入れた。コイは全試験区で1~3時間後に横転又はへい死したが、ドジョウについてはほとんど異状は認められなかった。そこでシアン濃度40ppmの試験区を作り、ドジョウを4尾入れた結果、4尾共へい死した。ブランクとしてシアン濃度0ppmの試験区を作り、コイとドジョウを別々に4尾ずつ入れた。魚をへい死後取り上げ蒸留水で洗浄し、シアンの検出試験を行なった。ブランクの魚については、10%ウレタン溶液で処理して試験を行なった。

同時に試験溶液の水温、pH、DOも測定した。これらの結果をTable Iに示す。

Table I 検出試験等の結果

魚種	試験区	水温 (開始時)	pH (終了時)	DO (終了時)	グアヤク 試験紙法	ピクリン 酸試験 紙法
	ppm	℃		ppm		
	0	18	7.0	7.0	—	—
コイ	2.4	18	8.3	8.1	+	+
	6.0	18	—	—	++	++
ドジョウ	0	18	—	8.3	—	—
	40	18	—	—	++	++

実際に河川で起こる事故の場合、汚濁物質が先に流れ去り、へい死魚だけが漂流している場合が多い。そこでへい死魚をシアンの存在していない水の中に長時間放置した後、魚体からシアンを検出できるかどうか調べた。シアンでへい死させたコイを充分洗浄し、蒸留水を入れ

た水槽及び実際の河川の中に放置した後、シアンを検出試験を行なった。ブランクとしてウレタン溶液で処理したコイを用いた。結果をTable IIに示す。グアヤク試験紙法ではブランクが若干青色を呈した。

Table II 実際の条件における検出結果

放置場所	放置時間	グアヤク試験紙法	ピクリン酸試験紙法
水槽	12時間	++	+
河川	5	++	++
	12	++	++

以上の結果から、へい死魚からシアンを検出する方法として、グアヤク試験紙法及びピクリン酸試験紙法は使用可能である。またTable IIによれば、川の中に12時間放置した魚体からもシアンの検出が可能なので魚のへい死事故の調査に応用できるだろう。

次にグアヤク試験紙法とピクリン酸試験紙法を比較検討してみた。

グアヤク試験紙法……呈色時間は5分前後であった。感度的にはピクリン酸試験紙法よりも優っているが、酸化性ガスにより類似反応を呈する欠点がある。また反応時間が5分以上経過するとブランクも若干呈色することがあり、特に腐敗した魚ではシアンが存在しなくても呈色したのでブランクテストが必要である。

ピクリン酸試験紙法……呈色時間は10分前後であった。感度的にはグアヤク試験紙法よりも劣るが、妨害物質の影響は少ない。ブランクはほとんど呈色しない。

以上のように両方法いずれも一長一短があるので、実際の死因調査に適用する場合、これら両方法を併用することが望ましい。

3 魚体からの検出量について

3.1 実験方法

3.1.1 試験魚等

2.1.1と同様である。ただし本実験ではドジョウは使用しなかった。

3.1.2 魚体中のシアンの定量

魚体を10%水酸化ナトリウム溶液100ml中に入れそのまま放置し、魚体がほぼ溶解状態になったら、1ℓ容のフラスコに水300mlで洗い入れ沸石を加える。次に硫酸で中和し、EDTA溶液10ml及びリン酸10mlを加え、徐々に加熱する。受器(100mlメスフラスコ)に2%水酸化ナトリウム溶液20mlを入れ、留液が約

90mlになったら蒸留を止める。フェノールフタレインを指示薬として、酢酸(1+1)で中和し、水を加えて100mlとし検液とする。検液を適量取り、ピリシン・ピラゾロン法でシアンを定量した。

3.2 結果と考察

3.2.1 シアン溶液の濃度変化

シアン濃度0.1ppm、10ppm、24ppm、60ppm、15ppmの試験溶液各2ℓを入れた水槽にコイを10尾ずつ入れ、試験溶液のシアン濃度の経時の変化を見た。結果の一部をFig.1に示す。

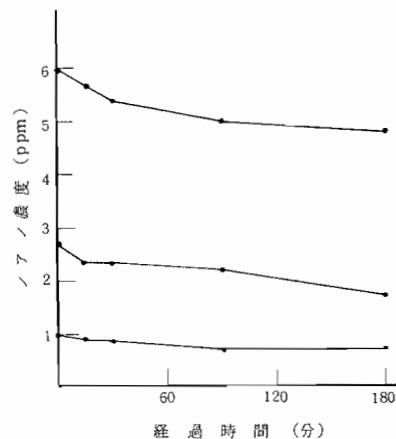


Fig.1 溶液中のシアン濃度変化

Fig.1によると、各試験溶液のシアン濃度は次第に減少し、3時間後に開始時の60~80%に減少した。3.2.2のTable IIIからわかるように、魚体へ移行するシアンの量はわずかで、大部分は揮散又は分解により減少するのであろう。

3.2.2 魚体からの検出量

予備実験において、シアンで汚染されていないコイについて定量を行なったところ、検液が若干発色しシアンとして定量された。当然発色しない方が望ましいので、その発色が魚体のどの部分に関係しているかということも同時に調べるため、7尾のコイを、えらを含む頭の部分(5尾)と体表面の粘液の部分(2尾)に分け、それぞれについてシアンの定量を行なうという方法をとった。3.2.1の実験で使用したコイを、3時間後全試験区で生死にかかわらず取り上げ、充分洗浄し上記のように処理し、シアンの定量を行なった。体表面の粘液に関しては、10%水酸化ナトリウム溶液100ml中に魚体をしばらく浸漬し、粘液を落とし魚体を除いた後、水酸化ナトリウム溶液を検体とした。ブランクについても同様に処理し、シアンの定量を行なった。結果をTable IIIに示す。

Table III 魚体からのシアン検出量

試験区	頭部 (A)	体表面上の粘液 (B)
ppm	μg/g	μg/g
0 0	0 35	0 30
0 1	0 16	0 10
1 0	0 37	0 29
2 4	0 15	0 72
6 0	1 36	0 95
15	2 45	1 88

(注) 検出量の計算は次のように行なった。

Aについてはシアン含有量を頭部の重量で除した。

Bについてはシアン含有量を魚全体の重量で除した。

Table IIIによれば、頭部からの検出が良好であった。えらの部分に多量のシアンが存在しているからであろう。体表面の粘液からも比較的多量のシアンが検出され、先に述べた体表面からの検出試験の有効性を裏づけている。また、試験溶液のシアン濃度と魚体からの検出量が逆になっている例もあった。その原因として考えられることは、検体数が少なくテータ不足だったことと、今回の実験では硫化物の影響はないものとし、硫化物を除去しないでシアンの定量を行なったことである。魚体中には蛋白質の一成分としてイオウが含有されており、それが硫化物に変化することは大いにあり得るからである。したがって魚体中のシアンをピリジン・ピラゾロン法で定量する場合、硫化物を除去することが望ましい。

Table IIIによれば、ブランクの頭部と粘液の両方からシアンが若干検出され、その発色の要因は魚の部位には関係ないようであった。

次に魚体からの検出量とへい死の関係について考察した。各試験区のコイを3時間後に観察したところ、全数へい死していたのは2.4 ppm以上の試験区であった。Table IIIによれば、かなり低い値を示したものもあるが、魚体からシアンがほぼ1 μg/g前後検出されれば、シアンが死因になり得ると推定できる。しかしこの値は、魚の個体差や水質等の種々の条件により変動すると思われる。したがってへい死魚から微量のシアンが検出されても、それだけでシアンが死因であると断定はできないが、死因究明のために有効な一つの情報になり得るだろう。

今回の実験では納得できるデータを得ることができない部分があったので、次回は硫化物の影響を考慮し、魚体数を増やして実験するつもりである。

参 考 文 献

- 1) 狩谷貞二ほか 水質汚濁へい死魚の死因判定について 第一報 水産増殖、Vol 7、No 1 (1959)
- 2) 塚本久雄編 新裁判化学
- 3) 日本薬学会編 衛生試験法注解 (1973)
- 4) 堀賢平・薩美賢策 シアンの魚類に及ぼす影響—II 群水試報第21号 (1973)
- 5) 奈良正人・馬場啓輔 水質汚濁へい死魚の死因判定に関する研究—II シアン(CN⁻)の検出 昭和41年度、静岡県水産試験場事業報告
- 6) 日本工業標準調査会 工場排水試験法 J I S K 0102 (1974) 日本規格協会