

(XIII) へい死魚の死因究明について

(第2報 フェノール類によるへい死)

Study of Inspection Method for Polluted Fishes

(Part 2 Caused by Phenols)

石山栄一 渋谷武一

須貝敏英 粕谷敏明

1 まえがき

河川、沼等で水質汚濁による魚のへい死事故が発生した場合、その原因究明の補的手段としての体表面検定法に関する検討を前年に引き続き行った。前報ではシアンによるへい死について報告したか、本報では消毒液や殺菌剤として利用されているフェノール類について、現場で容易に行える検定法を若干検討したので報告する。

2 実験

2.1 試験魚および試薬

試験魚は県水産試験場から提供された当オコイで、その他の条件等は前報と同様にした。フェノール、O-クレゾール、m-クレゾール、P-クレゾールは試薬特級を純水に溶かし、1000 ppm 液を調整した。PCPは市販のナトリウム塩を純水に溶かしPCPとして1000 ppm 液を作り、これらを原液として、前報同様に試験溶液を調製した。検出試験に用いた試薬はすべて試薬特級を使った。

2.2 検出法

2.2.1 4-アミノアンチピリンを使用する呈色法

へい死魚を蒸発皿にとり、塩化アンモニウム-アンモニア溶液を滴下し体表を弱アルカリ性とする。次に2% 4-アミノアンチピリン溶液を滴下して粘液とよく混ぜる。さらに8%フェリシアン化カリウム溶液を滴下して粘液とよく混ぜる。フェノール類が存在すれば橙色となる。

2.2.2 3-メチル-2-ベンソチアゾロンヒドラゾンを使用する呈色法

へい死魚のエラや体表面から粘液をろ紙にとり風乾し、用時に濃アンモニア水と1:5に混合した3-メチル-2-ベンソチアゾロンヒドラゾンメタノール溶液(3-

メチル-2-ベンソチアゾロンヒドラゾン塩酸塩をメタノールに溶かして0.5%溶液とする)を噴霧し、次いで2%フェリシアン化カリウム溶液を噴霧する。フェノール類が存在すれば赤色となる。

2.3 方法および結果

フェノール濃度15 ppm、25 ppm、50 ppm、PCP濃度1.0 ppm、3.0 ppm、5.0 ppmの試験溶液を各1ℓ入れた水槽に、コイを5尾ずつ入れた。

ブランクとしてフェノールおよびPCPの0 ppmの水槽を作り、コイを5尾入れた。フェノール溶液においては15 ppm 試験槽での異常は認められなかったか、25 ppm、50 ppmの試験槽では180分後に各3尾かへい死した。PCP溶液では150分後に全試験槽ですべてへい死した。フェノールやPCPによるへい死の場合は、目の痙攣をともなった特有の狂奔をした。へい死した魚を取り上げ蒸留水で洗液が発色しなくなるまで洗浄し、魚体について呈色試験を行った。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った。同時に各試験槽の水温、PH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

試薬	(ppm) 試験区	水温 開始時	PH 開始時	4-アミノアンチピリン濃度	3-メチル-2-ベンソチアゾロンヒドラゾン濃度	コイの状態
フェノール	0	18	7.0	—	—	異常なし
	15	18	6.3	—	—	異常なし
	25	18	6.2	+	+	180分後 3尾死亡
	50	18	5.8	+	+	150分後 3尾死亡
PCP	0	18	7.0	—	—	異常なし
	1.0	18	7.0	—	—	150分後 5尾死亡
	3.0	18	6.2	—	—	60分後 5尾死亡
	5.0	18	6.3	—	—	40分後 5尾死亡

次にフェノール類のうち実際によく使われているクレゾール石鹼や0-クレゾール、m-クレゾール、p-クレゾールの60 ppmの各試験溶液を作り、コイを10~20尾ずつ入れ60分後に呈色試験を行った。へい死魚およびブランクの魚は前記と同様の処理後、試験に供した。結果をTable IIに示す。

Table II クレゾール類の検出結果

試薬	試験区 (ppm)	4-アミノアンチピリン	3-メチル-2-ヘンソチアソロンヒトラゾン	コイの状態
クレゾール石鹼	約60	+	+	60分後
0-クレゾール	60	+	+	全試験区で
m-クレゾール	60	+	+	て半数は
p-クレゾール	60	-	-	横転または
				へい死

3 考察

前述の結果より、へい死魚からフェノールを検出する方法として4-アミノアンチピリン及び3-メチル-2-ヘンソチアソロンヒトラゾンを使用する呈色法は現場でも使用可能である。PCPに関しては致死濃度の領域では採用しにくい。

またTable IIによれば、消毒液等として利用されているクレゾール石鹼やクレゾールの3種の異性体を検出する方法として、原理上から反応を示さないp-クレゾールを除いて、両方法とも使用可能である。

4-アミノアンチピリンを使用する呈色法と3-メチル-2-ヘンソチアソロンヒトラゾンを使用する呈色法を比較検討すると、試薬の調整等の面からは前者が優っており、呈色に関しては後者の方が優れている。操作手順は共に容易であるか、いずれの呈色も赤系統であるため血液を出さぬよう注意せねはならない。また、水中においてはフェノール類は、分解菌による生化学反応や化学物質による化学反応を受けやすいので、迅速に検出する必要がある。

前記2方法のほかに、フェノール性水酸基の確認に使われている塩化第二鉄を使用する呈色法¹⁾、Gibbs試薬を使用する呈色法¹⁾、Millon試薬を使用する呈色法¹⁾や5-ニトロソ-8-オキシキノリンによる検出法³⁾、リンモリフテン酸による試験⁴⁾、カップリンクを利用するエールリッヒのシアソ試験やクロラニル試験等についても検討したか、これらは検出限界が致死濃度より高かったり、魚体からの検出に問題があって、現場での利用には向かないようである。

今回検討した体表面検定法は、あくまでも汚染源を探るための一手段とするものであり、へい死原因となった水かサンプリングできる場合などで、裏付け検査としての補的手段に利用すれば、有効な情報源の一つになり得るだろう。

参考文献

- 1) 船久保英一：改著有機化合物確認法 I P-10 養賢堂 1975
- 2) 日本工業標準調査会：工場排水試験方法 P-57 JIS K 0102 日本規格協会 1974
- 3) 橋本庸平：有機定性分析 P-26 共立出版 1956
- 4) 半谷高久・安部喜也：水質汚濁研究法 P-249 1972