

岡山医学会雑誌

第83巻5.6合併号(第918, 919号)

昭和46年6月30日発行

水島地区の水質汚濁, 特に異臭魚の 発生に関する研究

第 2 報

水島地区の海水中に設置したおとりうなぎの着臭度
及び異臭成分のガスクロマトグラフ分析

岡山大学医学部公衆衛生学教室(指導, 緒方正名教授)

三宅 与志雄

[昭和46年6月14日受稿]

緒 言

岡山県倉敷市水島区は石油コンビナートを主とする工業地帯である特性から, その排水である油分による水質汚濁が重要視され, そのうちでも異臭魚の発生が問題となっている。

私は水島港の公害として水質汚濁において, 特に異臭魚の発生機構とその人体への毒性の研究の一環として, さきにその海域における分布状況¹⁾について報告した。

異臭魚の異臭成分については三重県四日市の事例について吉田ら²⁾の研究があるのみである。今回は海水よりの魚の着臭を明らかにする目的で水島水域におとりうなぎを設置し, その着臭度及びガスクロマトグラフを用いて異臭成分の分析を行なった。その成績をここに報告する。

測定方法

1) おとりうなぎの設置及びその分析

第1図に示した定点に直径50cm深さ30cmの塩ビ製のイケスに約150gのうなぎを3~5尾あて入れて海面下2mの深さに垂下し, 7~10日経過後取揚げ3枚におろし, 可食部を前報¹⁾と同様処理して異臭度を求めた。また別に可食部を磨細して水蒸気蒸溜を行ない, 蒸溜物を55℃に加温しその空間ガス10mℓを下記条件で日立K53型ガスクロマトグラフを用いて測定した。

充てん剤	T C E P
カラム	3mm×2m
検出器	F I D
Oven temp.	60℃

N₂ 40ml/min

H₂ 0.6kg/cm²

air 1.5kg/cm²

chart speed 10mm/min

2) 海水のガスクロマトグラフと異臭度

第1図に示した定点の海水を採水し、前報と同様¹⁾

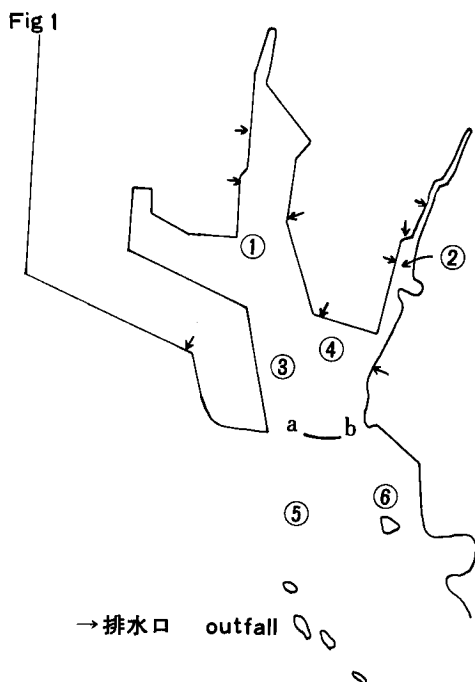


Fig. 1

The six locations of the decoy eels indicated by numerals.

異臭度を求めた。また別に海水を水蒸気蒸溜し、蒸溜物を55°Cに加熱し、その空間ガスをガスクロマトグラフで測定した。

異臭度の測定は日本工業規格²⁾に従った。

3) 工場廃水のガスクロマトグラフ

水島港及びその周辺に排水を放出している工場の排水を水蒸気蒸溜し、蒸溜物を55°Cに加熱しその空間ガスをガスクロマトグラフで測定した。

第1表 各定点のおとりうなぎの異臭度

Table 1. The degree of abnormal odor of the decoy eels at each station. (The stations are shown in Fig. 1)

定点番号 station.	異 臭 度 (%) the degree of abnormal odor
①	100
②	100
③	95
④	95
⑤	15
⑥	10

第2表 各定点の海水の異臭度

Table 2. The threshold value of odor sea water at each station. (The stations are shown in Fig. 1)

定点番号 station.	臭 気 度 the threshold value of odor
①	4.85
②	6.85
③	1.48
④	0.88
⑤	0.15
⑥	0.12

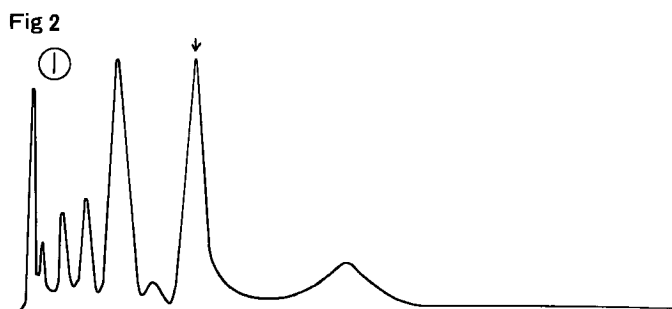
第2図 (①~⑥)

各定点のおとりうなぎのガスクロマトグラム矢印は異臭峰を示し、①~⑥の数字は第1図中の①~⑥に対応する。

Fig. 2 (①~⑥)

Gas chromatograms of gases evaporated from the decoy eels at each station.

"Arrow" indicates offensive odor peak. (Each station is shown in figure in Fig. 1. And the numerals in Fig. 1 correspond with those respectively in Fig. 2)



測定結果

1) おとりうなぎの着臭度及びガスクロマトグラム

各定点のうなぎの着臭度は第1表に示すごとく港内の定点(①～④)では試食者の陽性度において100%近い着臭度を示しているが港外の定点(⑤～⑥)では殆んど着臭はなかった。

各定点のおとりうなぎの水蒸気蒸溜物のガスクロマトグラムは第2図に示すごとく臭気と同様、港内の定点のうなぎには、正常うなぎに認められないピークが明らかに認められ、うなぎに着臭していることと対応した。港外の定点(⑤～⑥)ではこのピークは前者に比べていちぢるしく低かった。

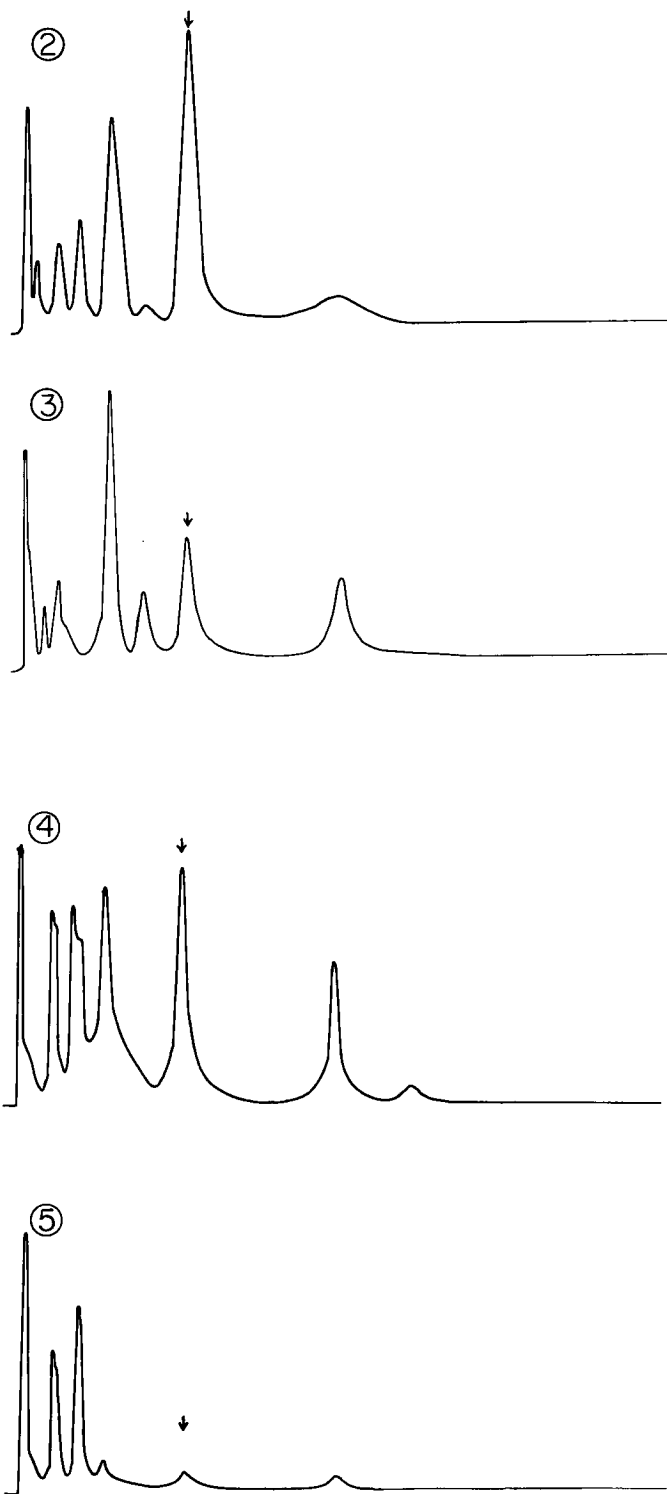
3) 海水とおとりうなぎ中の異臭物質の関係

海水中的異臭物質とうなぎ中のそれとをガスクロマトグラムにおける異臭峰の面積(高さ× $\frac{1}{2}$ の高さに対応する幅)又は高さのみで表わし両者を比較したものは第3表第4図に示すごとくである。即ち、海水中的異臭物質とうなぎの異臭物質との間にはよい相関が認められ、両者の相関係数は面積を単位とした場合0.93、高さを単位とした場合も0.93を示した。何れもt分布の検定により危険率1%で有意の相関を示した。

また海水の異臭度は海水の異臭ピーク、おとりうなぎの異臭ピークとよい相関を示しおとりうなぎの異臭度とも同様相関を示した。

4) 工場廃水のガスクロマトグラム

工場廃水のガスクロマトグラムを第5図に示した。これら工



場排水中に海水及びおとりうなぎに対応する異臭ピークが認められた。

2) 海水の異臭度とガスクロマトグラフ

各定点の海水の異臭度(温時臭)を第2表に示しガスクロマトグラムを第3図(①~⑥)に示した。この測定成績によれば海水にも異臭が認められ、また港内のおとりうなぎにも異臭成分と推定される相対保持値7.6のピークの出現が明らかに認められた。しかし異臭も異臭物質と推定される物質もおとりうなぎと同様港外の定点⑤⑥では殆んど認められなかった。

総括並びに考察

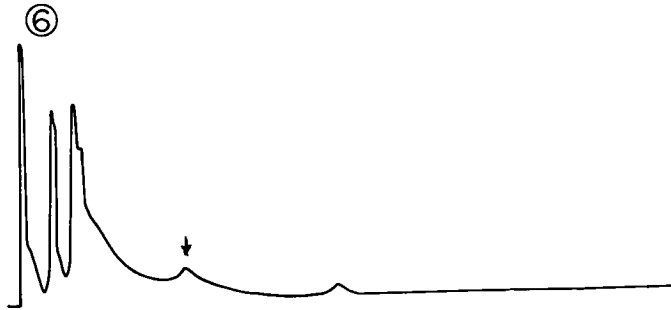
今回の測定成績は、水島港内外におとりうなぎを垂下し、その着臭度を測定すると共にガスクロマトグラフを用いて正常うなぎ、おとりうなぎ、海水及び工場排水の異臭成分を測定したものである。

正常魚と異臭魚のガスクロマトグラムによる測定成績から異臭の主成分は相対保持値7.6(n -hexane=1.0)のものであることが推定された。

水島港の内外に垂下したおとりうなぎは港内のもの程強い着臭を示しその着臭は天然の異臭魚のものと同一であった。

おとりうなぎを設置した定点の海水にも異臭物質と推定されるピークが認められ、水島港より遠ざかるにつれてその含有量は少くなる傾向があった。又その異臭度も同様な傾向を示している。

おとりうなぎ及び海水の測定成績から魚類に異臭がつく水域は第1図に示すごとくa-b線以北の海面と推定される。



第3図(①~⑥) 各定点の海水のガスクロマトグラム

矢印は異臭峰を示し、①~⑥の数字は第1図中の①~⑥に対応する。Fig. 3 (①~⑥) Gas chromatograms of gases evaporated from the sea-water of each station.

"Arrow" indicates offensive odor peak. (Each station is shown in figure in Fig. 1 and the numerals in Fig. 1 correspond with those respectively in Fig. 2)

Fig. 3

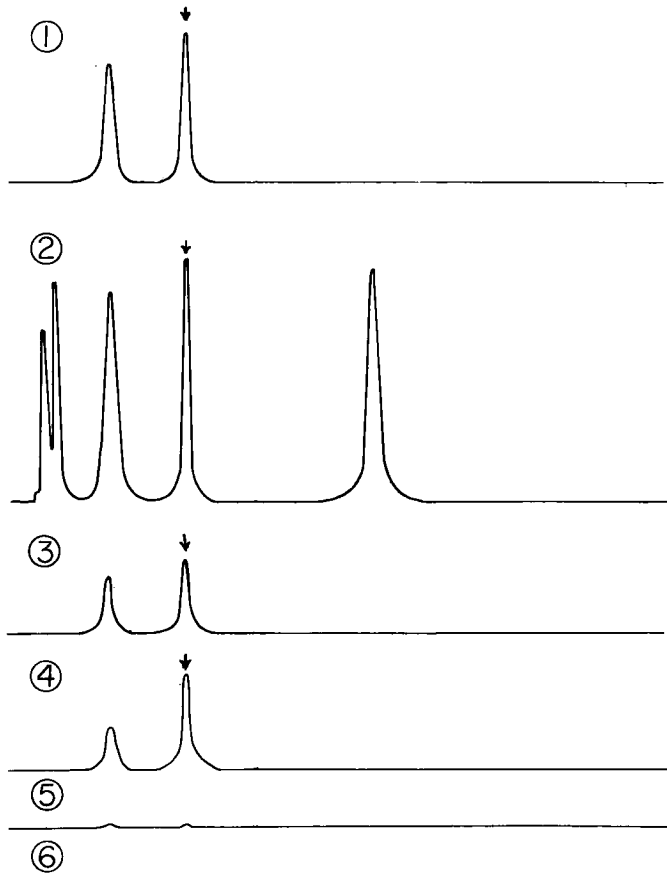
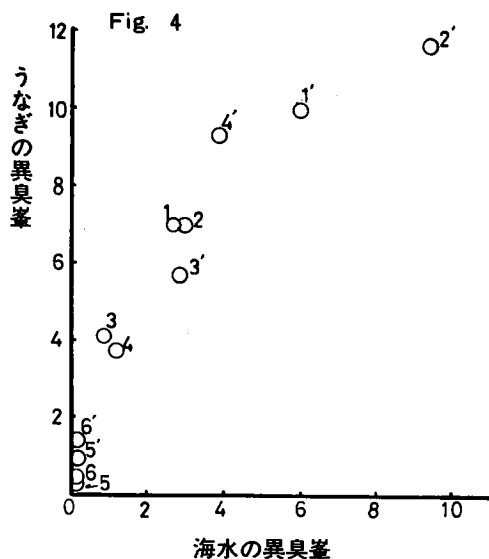


Fig. 4

Correlation between sea-water and decoy eels in point of "square" on the offensive odor peak presented in gas chromatogram chart, and the same in point of "height."



第4図 海水とおとりうなぎの異臭峰の面積及び高さの関係 (1～6, 面積・1'～6', 高さ)

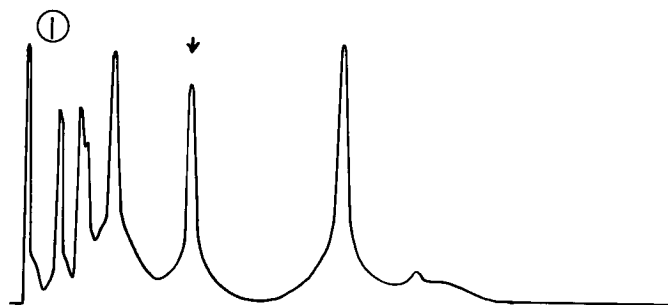
第1報において，海水の異臭範囲より異臭魚の分布範囲の広いことを述べたが，本論文においてもまたおとりうなぎの着臭範囲は海水の着臭範囲に近い

第5図 (①～⑨) 工場排水のガスクロマトグラム，矢印は異臭峰を示す
Fig. 5

Gas chromatogram of gases evaporated from industrial waste water.

"Arrow" indicates offensive odor peak.

Fig. 5



第3表 海水とおとりうなぎの異臭峰の相関

Correlation between odor peaks on gas chromatograms from sea-water itself and the decoy eel.

		1	2	3	4	5	6	相関係数
面積	うなぎ	7.0	6.98	4.2	3.72	0.16	0.39	$r=0.927$
	海水	2.63	2.79	0.84	1.14	0.04	0.03	
高さ	うなぎ	10	11.7	5.7	9.3	0.8	1.3	$r=0.934$
	海水	5.8	9.3	2.8	3.8	0.2	0.2	

事を明らかにした。これらの成績より魚は海水の異臭範囲の水域で着臭し沖合へ移動するということが明らかに証明された。

この異臭成分はこの水域に放出されている工場排水中に存在することが認められた。

結 論

水島水域を中心として発生している異臭魚についておとりうなぎの着臭度をしらべると共に異臭成分のガスクロマトグラフ分析を行ない以下の成績を得た。

1. おとりうなぎの着臭及び異臭成分

水島水域に定置したうなぎのうち水島港内のうなぎのガスクロマトグラムでは正常うなぎにない異臭峰が認められ着臭が認められた。

2. 海水及び工場排水中の異臭成分

おとりうなぎのガスクロマトグラムにおいて異臭成分と推定された保持比 7.6 の成分は港内の海水及び工場の排水中にも認められた。

3. 海域中の各定点における海水の異臭物質量とおとりうなぎ中の異臭物質量との間にはよい相関を示すことが認められた。

4. 異臭魚の着臭水域

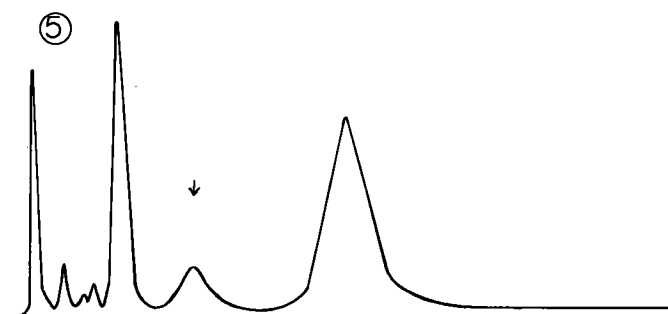
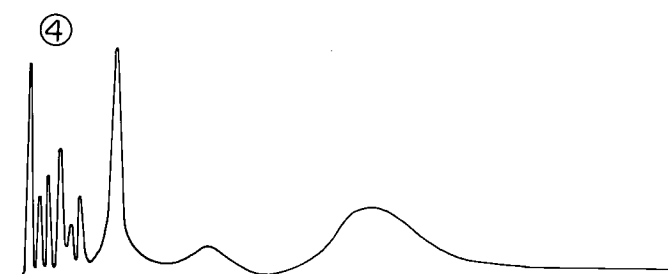
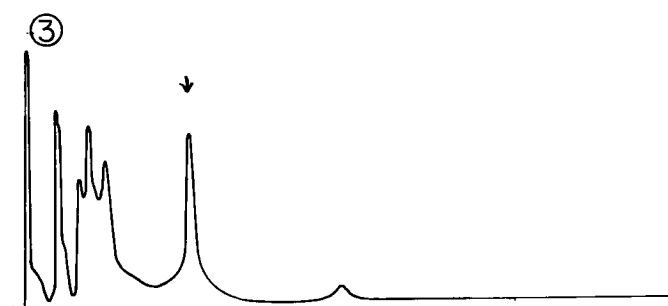
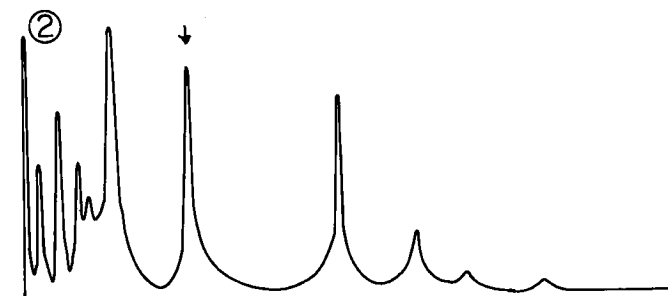
おとりうなぎや海水中の異臭物質などから水島港口以北の海面で魚類に異臭が海水の異臭度や異臭物質の量に応じて着臭することがわかった。

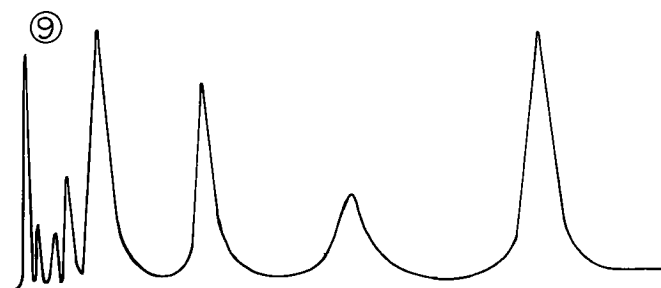
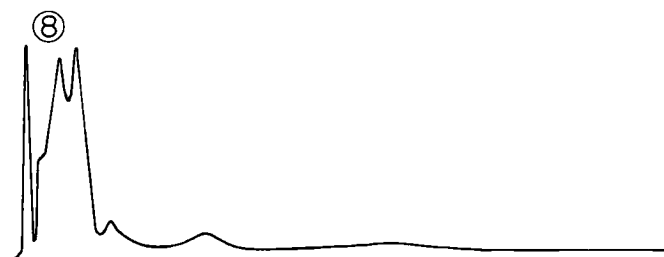
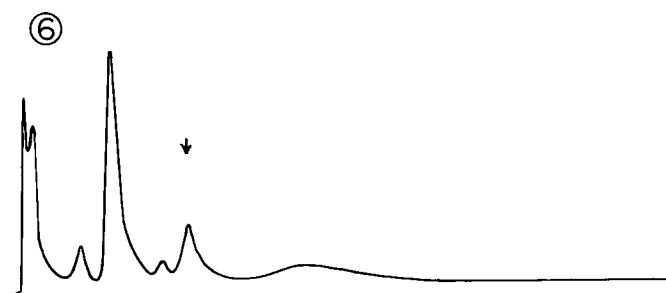
稿を終えるにあたってご指導，ご校閲をいただいた緒方正名教授に深謝する。また本研究を実施するにあたって便宜をはかって戴いた岡山県水産試験場長，本田信夫氏及び前場長，星野暹

氏に謝意を表する。

文 献

- 1) 三宅与志雄：岡山医学会雑誌，81，193～197，1969.
- 2) 三重県：異臭魚に関する特別研究報告，1964.
- 3) 日本規格協会：工場廃水試験方法，K0102-5～6，1964.





**Studies on Abnormal Odor Fish by Oil Pollution
in Mizushima Industrial Area.**

**Part 2. Degree of Offensive Odor of Decoy Eels
cultured in Sea Water along Mizushima Industrial
Area and Analysis of their Offensive Odor
Substance by Gas Chromatography.**

By

Yoshio MIYAKE

Department of Public Health, Okayama University Medical School, Okayama
[Director : Prof. Masana Ogata]

The degree of offensive odor of decoyed eels cultured in the sea water along Mizushima industrial area was studied and offensive odor substance in decoyed eels was analyzed by gas chromatography. The results obtained were as follows.

Ninety percent of decoyed eels changed into offensive odor eels when cultured in the sea water within a distance of 1 km. from the exit of industrial waste.

Offensive odor of decoyed eels is similar to that of offensive odor fish caught in this sea and new peak considered to be offensive odor substances was revealed in gas chromatogram with gas evaporated from offensive odor eels.

This new peak is corresponded to the peak with sea water and that with industrial waste.

Degree of offensive odor and also offensive odor peak in gas chromatogram were scarcely found in the eels cultured in the sea at a very distance of about 1Km. from the harbor.

From decoyed eels or odor-substances in the sea-water, it was recognized that fishes which had lived north in Mizushima harbors became gradually evil-odor fishes in various degrees corresponding to degree of odorness and quantity of odor-substances in the sea-water.