衛生化学
EISEI KAGAKU
24(3) 155-157 (1978)

長良川の異臭魚に関する研究 (第9報¹⁾)

異臭魚原因物質の確認

船坂鐐三, 小瀬洋喜, 佐藤孝彦

岐阜薬科大学²⁾

Studies on the Offensive-Odor Fish of the Nagara River. IX.¹⁾

Confirmation of the Offensive-Odor Substances

RYOZO FUNASAKA, YOUKI OSE and TAKAHIKO SATO

Gifu College of Pharmacy²⁾

(Received February 10, 1978)

In order to confirm the role of volatile fatty acids, aromatic hydrocarbons, and phenol found as the main substances responsible for offensive odor of fish meat, odor-imparting experiments were carried out on these three components, their concentrations being based on their analytical values obtained from river water in which the fish with unpleasant odor lived. The odor of fish bred in such a solution was close to that of the fish in natural waters but there was still a very fine difference, and the odor of the odorous fish itself was not the same, indicating that it is difficult to reproduce the original odor due to a slight difference in the componental principles. It was found that there was a limit to the transfer of odor to fish from the water area, which is of importance in the counter-measure for odorous fish, and the limit exists between the concentration of 1st and 2nd experiments in Table I. Tetra methyl pyrazine and tetralin were found by GC-MS analysis in the offensive odor fish meat, but fish was not scented with tetra methyl pyrazine. Taste of fish scented with tetralin was different from that of the offensive odor fish. Therefore, the compounds did not responsible for offensive odor substances.

Keywords—offensive-odor fish ; offensive-odor substances ; tetra methyl pyrazine ; tetralin ; TLm test

1. はしがき

前報^{1,2)} までに、長良川異臭魚の異臭原因物質を水質分析値から推定し、さらに高分解能 GC-MS 分析計により他の微量成分の検出を行ない、揮発性脂肪酸類、芳香族炭化水素類およびフェノールの三成分群が主要成分であることを認めるとともに、テトラメチルピラジンおよびテトラリンが微量成分として存在することを認めて報告した。

本報では、これら三成分群、テトラメチルピラジンおよびテトラリンの異臭魚原因物質としての役割を確認す

るために、魚の飼育による着臭実験を行ない、テトラメチルピラジンおよびテトラリンは異臭魚原因物質とならぬこと、三成分群では、かなり類似した異臭を認められることから異臭魚原因物質としての役割について知見を得たので報告する。

2. 実験方法

1) 三成分群による着臭 前報³⁾ と同様の方法で行ない、毎日水槽の水を変える約2時間前に餌を与え、換水後、異臭物質の混合液を添加し、飼育魚についての臭味の官能試験を行なった。被験者は10人で、長良川の異

1) 前報 (第8報) : 船坂鐐三, 田中一夫, 板垣又丕, 小瀬洋喜, 佐藤孝彦, 衛生化学, **24**, 139 (1978).

2) Location : 492-36, Mitahora, Gifu City (岐阜市三田洞492-36).

3) a) 小瀬洋喜, 船坂鐐三, 佐藤孝彦, 衛生化学, **21**, 9 (1975); b) 小瀬洋喜, 船坂鐐三, 佐藤孝彦, *ibid.*, **21**, 28 (1975); c) 船坂鐐三, 小瀬洋喜, 佐藤孝彦, *ibid.*, **22**, 93 (1975); d) 船坂鐐三, 小瀬洋喜, 佐藤孝彦, *ibid.*, **22**, 101 (1975).

臭魚をあらかじめ試食させ、これに類似する臭味の判定をした。

この混合液の濃度は前報までに報告した臭魚生息水域の分析値にもとづき、水中平均濃度とその2分の1の量として Table I の2段階となるように添加した。第1回実験は水中平均濃度の1/2濃度で60日間飼育を行なったが着臭に至らなかったため、ひきつづきこの飼育魚を用いて水中平均濃度で第2回実験を行なった。この際、前報³⁾に報告したように、三成分群とも水槽中での濃度は経時的に変化し、1日で消失してしまうために、毎日、目的濃度の倍量になるように加え、平均濃度として所定濃度を得るようにした。魚体につき定期的に官能試験を行なった。

2) テトラメチルピラジンによる着臭 テトラメチルピラジン (ICN Pharmaceuticals Inc. 製試薬) の初期濃度が10ppm および 100ppm になるように調整して、加えて飼育した。他物質同様に、水中での濃度の減少を配慮して毎日換水し、所定濃度とした。魚体につき定期的に官能試験を行なった。

3) テトラリンによる着臭 テトラリンは特級試薬を用い、初期濃度が 50ppm になるように調整して加えて飼育した。他物質同様に、水中での濃度の減少を配慮して毎日換水し、所定濃度とした。魚体につき定期的に官能試験を行ない、前報¹⁾に従い含有量を測定した。

3. 実験結果

水中平均濃度使用時の三成分群混合添加による着臭実験の結果を Table II に示す。

テトラメチルピラジンによる官能試験の結果を Table III に示す。なお 100ppm 添加30日間で死亡魚はなかった。

テトラリンによる着臭実験の結果を Fig. 1 に示す。

TABLE I. Concentration of Odorous Substances in the Test Solution (unit: ppm)

	1 st Test	2 nd Test
Acetic acid	1.5	3
Propionic acid	1	2
Isobutyric acid	0.5	1
Butyric acid	0.5	1
Isovaleric acid	0.25	0.5
Valeric acid	0.25	0.5
Benzene	0.25	0.5
Toluene	0.5	1
<i>o</i> -Xylene	0.05	0.1
<i>m</i> -Xylene	0.05	0.1
Phenol	0.02	0.04

4. 考 察

着臭実験の結果、臭魚生息水域の水中濃度の約2分の1による第1回実験では50日の飼育でも官能試験による着臭も認めなかった。しかし、臭魚生息水域の水中濃度程度に高めた第2回実験では50日目には明らかに着臭し、第1回実験と第2回実験との濃度の中間が各物質

TABLE II. Taste Test of Fish bred in the Solution of the 2nd Test in Table I

Breeding test	Breeding days	Taste test ^{a)}
1 st test	50	0/10
2 nd test	10	0/10
	20	0/10
	30	0/10
	40	1/10
	50	10/10
	60	10/10

a) Denominator: number of tested people.

Numerator: number of the people answered the offensive odor.

TABLE III. Taste Test of Fish bred in the Tetra Methyl Pyrazine Containing Water (Carp)

Days	Tetra methyl pyrazine concentration	
	10ppm	100ppm
15	0/5 ^{a)}	0/5 ^{a)}
30	0/5	0/5

a) Denominator: number of tested people.

Numerator: number of the people answered the offensive odor.

Fig. 1. Accumulation of Tetralin in the Scenting Fish (Carp) by Breeding

* Denominator: number of tested people.

Numerator: number of the people answered the offensive odor.

群の着臭限界であると推定された。

このように、Table I に示す組成の飼育水によって、河川で捕獲した異臭魚中の異臭にほぼ近ずけることができたが、なお微妙な臭いの違いが感じられた。魚体中には、これら三成分群の存在比がかならずしも一定でなく、また前報^{3a)}で述べたようにその臭味は一樣でなく主観的表現は困難である。臭味は微妙な量的関係で変化する⁴⁾ので、成分の多様な組合せが考えられるが、魚体中へ臭覚限界以上の蓄積を示すような異臭魚原因物質の水中濃度が対策上重要である。

揮発性脂肪酸類を BOD 値に換算すると、⁵⁾第1回実験における揮発性脂肪酸濃度は BOD 3.25ppm に相当し、水域類型Bの値に近く、第2回実験は BOD 6.4ppm に相当し、水域類型Cの値より高くなる。

異臭魚生息水域についての水質試験は岐阜県環境局で流心で行なわれており、BOD 0.4—3.4 ppm、平均 1.3 ppm でB類型に合格しているが、この付近では右岸、左岸での水質には、差が大きく1970年6月の著者らの調査では、右岸 3.8 ppm、左岸 7.4 ppm と約倍の違いを示し、永田ら⁶⁾の左岸における調査でも最高値としてこの程度の値を示している。したがって、異臭魚生息水域の水質はD類型程度と推定される。

単一物質による着臭限界は前報³⁾までに示したが、異臭魚生息水域の水質として作製した Table I の組成水によって着臭したことは、異臭魚発生水域での実態を示したものといえよう。魚体中への蓄積は生存期間によって左右されるので、この水域での生息期間が着臭におよぼす影響は大きいと考えられる。

テトラメチルピラジンは高分解能 GC-MS によって微量成分として検出されたが、100 ppm、30日間の飼育

によっても着臭しなかったので異臭魚原因物質としての寄与は無視できると考える。

テトラリンの着臭実験の結果、官能試験で着臭を認めたのは、7日目で含有量は 48 ppm であった。この濃度は、異臭魚中濃度の約 100 倍である。またその臭味は異臭魚中のそれとは異質のものであり、異臭魚原因物質としては無視できるものと考ええる。なお、コイを用いたテトラリンの TLm 試験の結果、24時間 TLm 値は 220 ppm、48時間 TLm 値は 190 ppm であった。

5. ま と め

前報までに異臭魚原因物質の主体であることを認めた揮発性脂肪酸類、芳香族炭化水素類およびフェノールの三成分群について、異臭原因物質としての役割を確認するために、異臭魚生息水域の河川水についての三成分群の分析値をもとにして、各成分ごとに濃度を定めて着臭実験を行なった。

三成分群混合溶液での着臭実験により飼育魚の着臭は、実際の異臭魚の臭味にほぼ近ずけることができたが微妙な違いが残された。異臭魚そのものの異臭も同一ではなく、⁷⁾構成成分の微妙な違いが臭いを左右するので、それを再現することは困難であるが、異臭魚対策として重要な水域水での着臭限界が Table I の第1回実験に用いた濃度と第2回実験に用いた濃度との間にあることを認めた。

高分解能 GC-MS で微量の存在を認めたテトラメチルピラジンおよびテトラリンは異臭魚原因物質としての寄与で無視できることを認めた。

謝辞 本研究は昭和47年文部省科学研究費によって実施した。記して謝する。

- 4) 奥田 浩編, “香粧品化学,” 広川書店, 東京, 1968.
- 5) 小瀬洋喜, 中室克彦, 杉浦 衛, 衛生化学, **19**, 264 (1973).
- 6) 永田健一, 公害と対策, **5**, 355 (1969).
- 7) 経済企画庁水資源局水質調査課, 公害と対策, **2**, 516 (1968).