水質汚濁斃死魚の死因判定法について—XI.

スズメッキ液による斃死

狩谷貞二・衛藤修子・山口教雄・鈴木 馨

(1969 年 9 月 10 日受理)

Studies on the Post-mortem Identification of the Pollutant in
Fish Killed by Water Pollution—XI.

On Acute Poisoning with Tin Plating Solutions

Teiji KARIYA*, Shuko ETO*, Norio YAMAGUCHI**,
and Kaoru SUZUKI***

In this paper, an attempt was made to detect Sn in the body of fish (*Carassius auratus*) killed by tin plating solutions. Sn content of tissues was determined by the phenylfluorone method. In tin plating, two kinds of plating solutions are commonly used, viz. alkaline and acid (Table 2).

Experiments showed that the 48 hour median tolerance limits of these 2 kinds of tin plating solutions to goldfish were approximately 100 ppm Sn (Table 3 and 4).

Sn was not detected in control fish bodies, but was clearly detected in the bodies of fish killed by either of the two kinds of solutions. The bodies of fish killed by tin plating solutions showed values higher than 13.0 γ /g Sn, while the bodies of fish still living in tin plating solutions showed values lower than that. It was also possible to detect Sn even in fish washed by running tap water for 24 hours after death.

The distribution of tin in seven parts of the fish body was examined under two conditions. Sn was detected in all the parts examined under the condition that fish were killed by tin plating solutions. Under another condition where the fish were soaked in tin plating solutions for 15~24 hours after being killed by suffocation. Sn was detected in skin, gill and muscle, but not in the spleen, hepatopancreas and kidney (Table 5, 6, 7 and 8).

The bodies of fish killed by solutions containing organic tin compounds showed very low values of tin content as compared with fish killed by tin plating solutions (Table 9).

無機スズはシアン・銅・クロム・ニッケル等と同様メッキ工場廃水中に含まれ、魚類斃死事故の原因となる。その毒性に関しては、キンギョの 4~5 時間生存濃度として 626 ppm ($\text{SnCl}_2\text{-Sn}$)、ウナギの 2.8 時間致死濃度として 6 ppm ($\text{SnCl}_2\text{-Sn}$) という値が報告されている¹⁾。いつばう有機スズは他の陸上動物について無機スズよりも遙かに強い毒性を持つといわれているが、水産生物の致死濃度については未だ知られていない。有機スズ廃水の事例としてはブチル酸化スズ製造工場からの有機スズ排出がある。ここではスズ酸性メッキ液、スズアルカリ性メッキ液による致死濃度を求めた結果と、各溶液中で斃死した魚体についてを検出する方法を検討した結果を合わせ報告する。

* 東北大学農学部水産学科 (Dept. Fish. Fac. Agr., Tohoku Univ. Kita-6, sendai)

** 福島県内水面水産試験場 (Fukushima Pref. Inn. Fish. Exp. Sta. Aizuwakamatsu)

*** 福島県水産試験場 (Fukushima Pref. Fish. Exp. Sta. Iwaki)

実験方法

本実験では市販のワキンをを用い、飼育方法はこれまで述べたものと全く同様である²⁾。飼育水温は 19~25°C であつた。Sn の定量はフェニルフロロン法³⁾で行なつた。各濃度のメッキ液稀釈溶液中で斃死した魚体の表面を蒸留水で洗つて附着液をとり、ビーカーに入れ、硫酸、硝酸、過塩素酸で湿式分解し、塩酸 2 ml と少量の水に加熱溶解後蒸留水を加えて 50 ml とする。この溶液 20 ml ずつをメスフラスコおよびビーカーにとる。ビーカーの方は蒸留水を加えて約 50 ml とし、アンモニア水 (1+1) で中和し、この中和に要したアンモニア水の量を記録しておく。メスフラスコのように過マンガン酸カリウム溶液 (1%) を微紅色を示すまで滴下し、次にアスコルビン酸を少量加え、余分の過マンガン酸イオンおよび共存する鉄を還元する。塩酸 (1+11) 1.5 ml, クエン酸 (10%) 5 ml およびビーカーでの試験で中和に要した量のアンモニア水 (1+1) を加える。これにポリビニルアルコール溶液 (0.5%) 5 ml を加え、蒸留水で総量を約 40 ml としたのち、フェニルフロロン溶液 (0.01%) 5.0 ml を加え、さらに蒸留水で 50 ml にメスアップする。約 20 分間放置後水を対照液として 510 m μ の波長で比色し、別に同様にして作成した検量線から Sn の値を求めた。

実験結果および考察

最初に Sn 標準液 40 γ をワキン 1 尾と共に分解し、上記の方法により Sn を定量した。その結果を Table 1 に示す。34.5~39.6 γ の Sn が検出され、回収率は 93.9% であつた。次にワキンをスズ酸性

Table 1. Recovery of Sn in fish.

Concentration of Sn (γ)	Body weight (g)	Body length (cm)	Detected Sn (γ)	Recovery (%)
40	2.35	4.1	39.4	98.5
40	1.85	3.7	34.5	86.3
40	4.65	4.1	39.2	98.0
40	4.40	4.5	39.6	99.0
40	2.15	4.0	35.0	87.5

Table 2. Composition of the tin plating solutions used.

Acid plating solution	
Sn(BF ₄) ₂	200 g
H BO ₃	25 g
β -naphthol	1 g
glue	6 g
water	1000 cc
Alkaline plating solution	
Na ₂ SnO ₃ ·3H ₂ O	90 g
NaOH	7.5 g
NaCOOCH ₃	15 g
water	1000 cc

メッキ液、スズアルカリ性メッキ液の各稀釈溶液中で飼育し、48 時間 TLm を求めると共に斃死魚および生存魚から Sn の検出を試みた。各メッキ液の成分は Table 2 のごとくであり、その検出結果は Table 3, Table 4 に記した。水温 19~25°C における 48 時間 TLm はアルカリ性浴では稀釈度 1/400 の所に、酸性浴で 1/660 の所にあり、pH は前者では約 pH 10、後者では約 pH 5 付近にあつて著しい差があるものの、Sn 濃度

でみると両メッキ液とも差はなく 100 ppm 付近にある。

斃死魚の外観は、アルカリ性浴の場合は体表一面に粘液が多量に分泌し、エラが腐食しており、酸性浴の場合は体表粘液、エラ粘液が白化しているのがみられた。

対照魚から Sn は検出されず、スズメッキ液で飼育した場合は生死にかかわらず魚体から Sn が検出された。死後直ちに測定した値はアルカリ浴では 13.1 γ /g 以上、酸性浴では 25.8 γ /g 以上であつたが、死後 24 時間水洗した後定量したものは低い値を示し、前者では 12.0 γ /g 以上、後者では 12.2 γ /g 以上であつた。48 時間および 10 日間生存した魚からの検出量は 4~12 γ /g であり、アルカリ性浴、酸

Table 3. Detection of Sn in the bodies of fish killed by alkaline tin plating solution (Carassius auratus).

Dilution	Concentration of Sn (ppm)	Body weight (g)	Body length (cm)	Survival time (hour)	Detected Sn (γ)	Sn content Body weight (γ/g)	
1/100 (pH 10.85~11.2)	400.	2.7	4.2	2.0	80.5	29.8	1*
		6.1	5.5	3.5	186.1	30.5	1*
		3.0	4.2	3.5	130.8	43.6	1*
		3.9	4.3	4.5	107.3	27.5	1*
		2.1	3.8	5.5	86.3	41.1	1*
		2.5	4.1	2.0	34.5	13.8	2*
		5.5	5.0	2.5	129.8	23.6	2*
		5.8	5.1	2.5	78.9	13.6	2*
		4.8	4.9	2.5	66.2	13.8	2*
		3.8	4.5	2.5	45.6	12.0	2*
1/200 (pH 10.47~10.8)	200.2	2.2	3.8	17	75.7	34.4	1*
		3.4	4.2	17	90.4	26.6	1*
		6.6	5.6	20	268.0	40.6	1*
		5.2	5.1	20	175.8	33.8	1*
		2.2	3.6	20	102.1	46.4	1*
		4.1	5.2	20	82.8	20.2	2*
		2.9	4.3	20	68.2	23.5	2*
		2.4	4.0	20	49.9	20.8	2*
		3.6	4.6	20	92.9	25.8	2*
1/400 (pH 9.88~10.4)	100.1	3.5	4.6	46	45.6	13.1	1*
		2.2	3.8	46	36.5	16.6	1*
		2.5	4.2	(48)	13.0	5.2	3*
		1.5	3.5	(48)	6.9	4.6	3*
		1.9	4.0	(48)	10.5	5.5	3*
		3.7	4.4	(48)	3.7	1.0	4*
		1.9	3.8	(48)	2.7	1.4	4*
		1.6	3.7	(48)	5.6	3.5	4*
		1.8	3.5	(48)	4.3	2.4	4*
1/1000 (pH 9.14~9.85)	40.1	1.9	4.1	(240)	16.7	8.8	5*
		4.0	5.2	(240)	24.0	6.0	5*
		1.3	3.8	(240)	14.0	10.8	5*
		1.7	3.9	(240)	9.2	5.4	5*
		5.1	4.8	(240)	19.4	3.8	5*
		1.2	3.7	(240)	4.8	4.0	6*
		4.2	5.0	(240)	16.8	4.0	6*
		4.1	4.8	(240)	6.2	1.5	6*
		4.1	5.0	(240)	27.9	6.8	6*

1* immediately after death.

2* after washing by the running tap water for 24 hours.

3* living fish.

4* kept in the tap water for 24 hours.

5* living fish.

6* kept in the tap water for 48 hours.

性いずれにおいても飼育日数による差は顕著ではない。また、48時間および10日間メッキ稀釈液中に飼育した後、さらに清水に移し2日間飼育後測定してみるとわずかに小さい値が得られる。生存魚では10γ/gを越えて検出されることは少なく、この測定範囲では酸性浴稀釈度1/667、Sn濃度96ppmで48時間飼

Table 4. Detection of Sn in the bodies of fish killed by acid tin plating solution (Carassius auratus).

Dilution	Concentration of Sn (ppm)	Body weight (g)	Body length (cm)	Survival time (hour)	Detected Sn (γ)	Sn content Body weight (γ/g)	
1/500 (pH 4.8~5.0)	128	3.3	4.3	6	154.4	46.8	1*
		5.8	5.4	6	149.6	25.8	1*
		3.8	4.8	6.5	139.1	36.6	1*
		10.3	6.3	9	523.2	50.8	1*
		3.3	4.8	9	122.1	37.0	1*
		3.8	4.5	6	46.7	12.3	2*
		6.6	5.6	6	80.5	12.2	2*
		2.9	4.1	6.5	45.2	15.6	2*
		2.3	3.8	22.5	66.2	28.8	2*
		5.3	5.5	(48)	46.1	8.7	3*
1/667 (pH 5.25~5.4)	96	2.5	4.0	(48)	26.5	10.6	3*
		2.1	3.8	(48)	25.8	12.3	3*
		2.7	3.4	(48)	17.3	6.4	3*
		5.2	5.3	(48)	39.0	7.5	4*
		2.3	4.0	(48)	8.8	3.9	4*
		3.6	4.5	(48)	34.6	9.6	4*
		2.3	4.1	(48)	9.2	4.0	4*
		7.2	5.3	(240)	75.6	10.5	5*
		5.0	5.3	(240)	49.0	9.8	5*
		7.0	5.7	(240)	65.1	9.3	5*
1/1000 (pH 6.1~6.3)	64	6.9	5.6	(240)	78.8	11.4	5*
		5.5	5.3	(240)	35.8	6.5	5*
		6.8	5.7	(240)	30.6	4.5	6*
		5.3	5.0	(240)	44.0	8.3	6*
		5.5	5.1	(240)	20.9	3.8	6*
		4.8	5.0	(240)	37.4	7.8	6*

1* immediately after death.

2* after washing by the running tap water for 24 hours.

3* living fish.

4* kept in the tap water for 24 hours.

5* living fish.

6* kept in the tap water for 48 hours.

育後に測定して得られた 12.3 γ/g の値が最高である。したがってスズメッキ液による斃死と考える場合には 13 γ/g 以上の検出が必要である。斃死後 24 時間水洗後の測定値は 13 例中 3 例が 13 γ/g を下回っている。したがって 12~13 γ/g の間に測定値が来る場合は判定に苦むことになる。

次に魚が他の原因で斃死し、その後スズメッキ液が流れた場合、Sn が検出し得るか否かを検討した。スズメッキ液で斃死した魚体と窒息死後メッキ液に 15 時間浸漬した魚体における各器官からの Sn を求めその結果を Table 5, Table 6, Table 7, Table 8 に記した。両メッキ浴において斃死魚の場合は各器官で Sn が検出され、特に鰓、脾臓、腎臓、肝臓、表皮に多量の蓄積がみられる。これに対し窒息死後浸漬した場合には鰓、表皮のみに検出され、肝臓、腎臓、脾臓からは検出されない。以上の結果から斃死がおきた場合、斃死魚の各器官、特に脾臓または腎臓からの検出量を比較することにより、いつそう確実に Sn による斃死を判定できる。

メッキ液に含まれる無機の錫化合物に比し、有機スズのほうが毒性が強いといわれている。ここでは主に

Table 5. Detection of Sn in seven parts of fish killed by alkaline tin plating solution (Carassius auratus).

Concentration of Sn (ppm)		Experiment I		Experiment II	
400.2	Body weight (g)	60.5		62.1	
	Body length (cm)	11.5		10.3	
	Survival time (hour)	15.0		15.0	
		Weight (g)	Sn content Weight (r/g)	Weight (g)	Sn content Weight (r/g)
	Skin	1.4	15.3	0.95	16.5
	Muscle	1.1	3.9	0.6	5.4
	Gill	1.6	28.3	1.4	38.1
	Digestive organ	1.3	7.9	1.65	8.0
	Hepatopancreas	1.1	22.0	1.0	21.8
	Spleen	0.4	54.5	0.45	63.2
	Kidney	0.4	41.5	0.25	19.4

Table 6. Detection of Sn in seven parts of fish kept in alkaline tin plating solution after being killed by suffocation (Carassius auratus).

Concentration of Sn (ppm)		Experiment I		Experiment II	
400.2	Body weight (g)	35.5		35.6	
	Body length (cm)	10.4		11.0	
	Time of exposure (hour)	15.0		15.0	
		Weight (g)	Sn content Weight (r/g)	Weight (g)	Sn content Weight (r/g)
	Skin	0.9	12.7	0.8	17.3
	Muscle	1.2	trace	0.9	trace
	Gill	1.15	11.3	0.75	18.2
	Digestive organ	1.6	0	0.7	trace
	Hepatopancreas	0.25	0	0.35	0
	Spleen	0.25	0	0.3	0
	Kidney	1.3	0	1.3	0

ブチル酸化錫を製造している工場廃水について飼育試験を行なった。その結果 (Table 9) 48 時間 TLm は稀釈度 1/133, Sn 濃度で 0.32 ppm となりメッキ液の場合と比べて著しく低い。斃死した魚の外観はメッキ液の場合と異なり、肉眼的に特に変化はみられない。Sn の検出量も少なく斃死魚からは 1.2~4.7 g/g, 生存魚からは 1.5 g/g 以下である。したがってこの工場排水の組成が変わらぬ限り、この工場排水による斃死は 1.5 g/g の Sn 検出により判定し得るが、この値はすべてスズメッキ液では生存範囲に入るから、このよ

Table 7. Detection of Sn in seven parts of fish killed by acid tin plating solution (Carassius auratus).

Concentration of Sn (ppm)		Experiment I		Experiment II	
128.0	Body weight (g)	61.5		80.5	
	Body length (cm)	11.5		12.7	
	Survival time (hour)	21.0		21.5	
		Weight (g)	Sn content Weight (g/g)	Weight (g)	Sn content Weight (g/g)
	Skin	1.6	16.0	1.7	21.2
	Muscle	1.9	2.3	2.0	3.1
	Gill	1.25	54.3	1.3	66.3
	Digestive organ	1.5	8.8	0.9	11.7
	Hepatopancreas	1.3	16.2	1.0	13.5
	Spleen	0.35	38.5	0.5	36.6
	Kidney	0.25	9.4	0.3	10.6

Table 8. Detection of Sn in seven parts of fish kept in acid tin plating solution after being killed by suffocation (Carassius auratus).

Concentration of Sn (ppm)		Experiment I		Experiment II	
128.0	Body weight (g)	32.5		43.0	
	Body length (cm)	8.8		10.5	
	Time of exposure (hour)	21.0		21.0	
		Weight (g)	Sn content Weight (g/g)	Weight (g)	Sn content Weight (g/g)
	Skin	1.4	8.0	1.5	9.3
	Muscle	0.8	2.4	0.75	trace
	Gill	0.5	18.1	0.9	10.6
	Digestive organ	0.8	0	0.5	trace
	Hepatopancreas	0.34	0	0.75	0
	Spleen	0.2	0	0.3	0
	Kidney	0.2	0	0.3	0

うな工場排水は錫化合物の形についての精査が必要となる。有機錫による斃死後鑑別については稿を改めて報告する。

なお、本法の精度からは試料中に 3 μ 以上の Sn を含む必要があるから、試料の採取量には特に留意する必要がある。

Table 9. Detection of Sn in the bodies of fish killed by the waste contained organic tin compounds (*Carassius auratus*).

Dilution	Concentration of Sn (ppm)	Body weight (g)	Body length (cm)	Survival time (hour)	Detected Sn (γ)	Sn content Body weight (γ/g)	
1/100 (pH 7.4)	0.43	3.9	6.5	24.5	13.0	3.3	1*
		5.4	5.3	28.5	16.9	3.1	1*
		5.4	5.3	28.5	17.2	3.2	1*
		4.2	5.0	30	19.6	4.7	1*
		4.6	5.2	35	18.2	4.0	1*
		4.5	4.6	24.5	9.5	2.1	2*
		7.0	5.6	24.5	9.6	1.4	2*
		5.3	5.5	44	8.3	1.6	2*
		6.2	5.4	44	7.4	1.2	2*
		4.8	5.2	48	5.4	1.1	3*
1/1333 (pH 7.4)	0.33	3.7	4.6	36	9.5	2.6	1*
		6.9	4.7	45	8.6	1.2	1*
		6.6	5.7	45	10.5	1.6	1*
		3.3	4.2	45	6.7	2.0	1*
		5.3	5.1	48	6.3	1.2	3*
		3.5	4.6	48	5.2	1.5	3*
		6.1	5.5	48	1.7	trace	4*
		5.1	5.2	48	2.5	trace	4*
		5.1	5.5	48	1.3	trace	4*
		4.2	4.7	48	0.9	trace	4*
1/200 (pH 7.4)	0.21	3.6	4.2	48	3.8	1.1	3*
		5.4	5.1	48	4.8	0.9	3*
		4.6	5.0	48	3.6	0.8	3*
		4.2	4.7	48	0.9	trace	4*
		4.5	5.0	48	0.6	trace	4*
		2.2	4.0	48	0.8	trace	4*
		3.7	4.3	48	trace	trace	4*
		5.0	4.8	48	1.3	trace	4*
		3.1	4.5	240	3.6	1.2	5*
		4.7	5.0	240	4.8	1.0	5*
1/400 (pH 7.6)	0.1	4.5	5.0	240	2.0	trace	5*
		5.4	5.3	240	4.3	0.8	5*
		5.3	5.2	240	2.4	trace	6*
		2.8	4.5	240	2.6	trace	6*
		6.1	5.7	240	1.8	trace	6*
		3.4	4.6	240	2.0	trace	6*

1* immediately after death.

2* after washing by the running tap water for 24 hours.

3* living fish.

4* kept in the tap water for 24 hours.

5* living fish.

6* kept in the tap water for 48 hours.

この研究は文部省科学研究補助金による研究の一部として行なわれた。

文 献

- 1) California: Water Quality Criteria (1963).
- 2) 狩谷貞二・衛藤修子・小笠原 迪: 本誌, 34, 764~769 (1968).
- 3) 工場排水試験法: JIS K 0102 (1964).