

## 水質汚濁繁殖死魚の死因判定法について VIII

|       |                                      |
|-------|--------------------------------------|
| 誌名    | 日本水産學會誌                              |
| ISSN  | 00215392                             |
| 著者    | 狩谷, 貞二<br>芳賀, 秀雄<br>芳賀, 克子<br>川崎, 勇次 |
| 巻/号   | 44巻10号                               |
| 掲載ページ | p. 1065-1072                         |
| 発行年月  | 1978年10月                             |

## 水質汚濁斃死魚の死因判定法について—XIII

カドミウムについて (1)

狩谷 貞二・芳賀 秀雄・芳賀 克子・川崎 勇次

(1978年4月13日受理)

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

Cadmium (1)

Teiji KARIYA\*<sup>1</sup>, Hideo HAGA\*<sup>2</sup>, Yoshiko HAGA\*<sup>1</sup>, and YUJI KAWASAKI\*<sup>1</sup>

The toxicity of several cadmic solutions to fishes and cadmium content in fish bodies killed with these solutions were investigated in this study.

The 48 h TLm values for goldfishes for CdCl<sub>2</sub>, Cd(CN)<sub>2</sub>, and Cd-plating solution III were 5 to 0 ppm Cd and those for Cd-plating solutions I and II were approximately 0.3 ppm Cd. Thus, the latter is more toxic than the former (Table 3). These latter solutions had toxicity greater than that indicated by CN concentration in them.

Greater fish mortality and cadmium content in fish bodies were observed for non-feeding group than for feeding group, in CdCl<sub>2</sub> solution containing 0.1 ppm of Cd which is considered to be at the semi-acute level (Fig. 3 and 4).

Cadmium concentration was higher in kidneys and hepatopancreas among the various organs of fishes killed with Cd; it was higher in hepatopancreas than in kidneys for the feeding group and vice versa for the non-feeding group.

The analysis of whole fish bodies revealed large cadmium content for the fishes killed with CdCl<sub>2</sub>, Cd(CN)<sub>2</sub>, and Cd-plating solution III (Tables 1, 4, and 7); for the fishes killed with Cd-plating solutions I and II, high cadmium content was observed only in the case of larger cadmium concentration in those solutions.

カドミウム汚染に関する研究は、イタイイタイ病に関連して、医学および衛生学関係の研究者により、多数の研究が行なわれ、報告されている。これらの研究の中で、孵化後間もないウグイを、2ヶ月以上希薄な Cd 添加飼育水で飼育して、脊骨の曲がりをも認めた中村<sup>1)</sup>の報告が広く報道され、その結果、自然環境で骨曲りの魚が見出されると直ちに、Cd が原因ではないかと疑われるのが現状である。一方既に農薬特に有機リン剤による魚類の脊椎骨骨折に関する研究も多数報告されている<sup>2)</sup>。その他魚類の脊椎骨異常発生原因に、栄養性原因として必須アミノ酸欠乏およびビタミン欠乏を指摘する研究報告もある<sup>3)</sup>。

従つて、魚類斃死事件に当つても、骨曲りなどの異常形態出現事件に当つても、それぞれの原因によつて、魚体に生ずる相違点を明らかにすることが、魚体診断上極めて必要性の高いものである。ここでは、魚類斃死事件

となる可能性のあるカドミウムメッキ液の毒性と、急性および亜急性に飼育水にカドミウムが添加された場合の魚体中のカドミウム量の変動について調べた結果を報告する。

#### 実験方法

試験魚は、体長 3~10 cm、体重 3~40 g の市販のキンギョ (*Carassius auratus*) を用い、Cd 薬剤としては、CdCl<sub>2</sub>、Cd(CN)<sub>2</sub> およびカドミウムの3種のメッキ液について試験を行なつた。このメッキ液の組成は Table 3 に示した。飼育水には農学部内井戸水 (pH 7.03、全硬度 20.0 ppm) を用い、メッキ液の原液を 1 とし、飼育水で各濃度段階に希釈して実験を行なつた。飼育用の餌には、日清製粉 K・K 製、コイ用ペレットを用い、1区 50 尾の試験魚 (魚体重約 300 g) に対し、1日に 10~15 g を与えた。試験魚は 40 l のコンテナを使用し

\*<sup>1</sup> 東北大学農学部水産学科 (Department of Fisheries, Faculty of Agriculture, Tohoku University, Tsutsumidori, Sendai-shi, Miyagi, 980, Japan).

\*<sup>2</sup> 宮城工業高等専門学校金属工学科 (Department of Metal Engineering, Miyagi Technical College, Natori-shi, Miyagi, 980, Japan).

て飼育し、毎日換水し、Cd 濃度が低下しないように注意した。魚体中のカドミウムの分析は、既に報告した銅<sup>4)</sup>、ニッケル<sup>5)</sup>、鉛<sup>6)</sup>と同様に、蒸留水で魚体を洗い、硝酸一過塩素酸により湿式分解し、6N-HCl に溶解の後、ジチゾン-四塩化炭素抽出法による比色分析と、試料分解後、ジチゾン-四塩化炭素で抽出後、四塩化炭素を留出させ残りを硝酸一過塩素酸で分解し、乾固したものを1N-HCl に再溶解し、原子吸光法で測定する方法とを併用した。また試験魚を MS 222 を用いて麻酔し、ソフテックス写真を取り、観察した。

### 結果および考察

CdCl<sub>2</sub> を用い、Cd 0.5~10 ppm の範囲の5段階の濃度の飼育水を作成し、これにキンギョを接触させて致死

時間を48時間観察し、この時の魚体中のCd検出量を求めた。結果はTable 1に示した。Cd濃度10ppmでは16時間から18時間で死亡し、5ppmでは19時間から死亡しはじめるが、5尾中2尾は48時間後も生存し、3ppm以下の濃度では、48時間まで1尾の死亡も見られなかつた。このことから、キンギョの48時間TLmは約5ppm付近であることが判つた。魚体中のCd検出量は、10ppm溶液では死直後に3~12ug/gの範囲内であり、5ppm溶液では、死直後に2~5ug/g、この濃度で48時間生存したものからも2.2~5.4ug/gと、ほぼ同程度の検出量が得られた。3ppm溶液では、48時間後も生存しているが、生存個体で2~4ug/g、1ppm溶液では0.6~1.3ug/gとわずかに低い値となつている。0.5ppm溶液では、48時間で、0.15、1.1ug/g

Table 1. Detection of Cd in the bodies of fish exposed to CdCl<sub>2</sub> solution. (22-23°C, *Carassius auratus*)

| Concentration of Cd (ppm) | pH  | B.L. (cm) | B.W. (g) | Survival time (h) | Detected Cd (ug) | Detected Cd B.W. (ug/g) |
|---------------------------|-----|-----------|----------|-------------------|------------------|-------------------------|
| 10                        | 7.6 | 4.3       | 3.16     | 17                | 10.25            | 3.24                    |
|                           |     | 4.4       | 3.00     | 16                | 20.35            | 6.78                    |
|                           |     | 4.4       | 3.27     | 18                | 38.78            | 11.80                   |
|                           |     | 4.5       | 3.78     | 17                | 17.59            | 4.65                    |
|                           |     | 4.7       | 4.96     | 18                | 52.08            | 10.50                   |
|                           |     |           |          | mean              |                  | 7.39                    |
| 5                         | 7.7 | 4.7       | 6.30     | 19                | 32.00            | 5.08                    |
|                           |     | 4.7       | 5.60     | 45                | 15.24            | 2.72                    |
|                           |     | 4.7       | 4.74     | 45                | 10.10            | 2.13                    |
|                           |     | 5.5       | 6.13     | (48)*             | 13.53            | 2.21                    |
|                           |     | 4.7       | 3.83     | (38)*             | 20.85            | 5.44                    |
|                           |     |           |          | mean              |                  | 3.52                    |
| 3                         | 7.7 | 4.7       | 3.95     | (48)*             | 15.65            | 3.96                    |
|                           |     | 4.7       | 4.26     | (48)*             | 11.10            | 2.60                    |
|                           |     | 4.5       | 3.68     | (48)*             | 10.23            | 3.68                    |
|                           |     | 4.4       | 3.01     | (48)*             | 6.35             | 2.11                    |
|                           |     |           |          |                   | mean             |                         |
| 1                         | 7.7 | 4.6       | 4.25     | (48)*             | 2.66             | 0.63                    |
|                           |     | 4.2       | 3.00     | (38)*             | 3.80             | 1.27                    |
|                           |     | 5.0       | 6.50     | (48)*             | 7.35             | 1.13                    |
|                           |     |           |          | mean              |                  | 1.01                    |
| 0.5                       | 7.7 | 4.5       | 3.05     | (48)*             | 0.47             | 0.15                    |
|                           |     | 4.4       | 3.30     | (48)*             | 3.46             | 1.05                    |
|                           |     | 5.2       | 5.85     | (96)*             | 2.37             | 0.41                    |
|                           |     | 4.4       | 3.95     | (96)*             | Tr.              | Tr.                     |
|                           |     | 4.5       | 2.70     | (240)*            | —                | —                       |
|                           |     | 4.7       | 4.10     | (240)*            | —                | —                       |
|                           |     | 5.0       | 4.50     | (264)*            | —                | —                       |
| 0                         |     | 4.5       | 3.24     |                   | ND               | ND                      |
|                           |     | 4.5       | 4.06     |                   | ND               | ND                      |
|                           |     | 4.9       | 4.39     |                   | ND               | ND                      |
|                           |     | 5.0       | 6.42     |                   | ND               | ND                      |
|                           |     | 5.6       | 5.71     |                   | ND               | ND                      |

(\* Living fish)

の値が得られ、更に96時間では、痕跡および0.41 ug/gの値が得られた。分析は比色法を用いたのであるが、対照魚は、この方法では、5尾いずれも不検出である。したがって、0.5 ppm以上のCdCl<sub>2</sub>溶液に接触した場合には、死亡・生存を問わず、ほとんどの個体にCdが検出され、濃度の高いほど、検出量も多かつた。

次に、更に低濃度0.1 ppm Cdの溶液で長期間飼育し、死亡率と、魚体中のCd濃度とを測定した(原子吸光法)。死亡率と時間経過は、Fig. 1に、魚体中Cd濃度の時間経過をFig. 2に示した。長期間飼育のために、無投餌区と投餌区とを設け、それぞれの生存率、魚体中Cd濃度の比較を行なつた。Fig. 2にみられるように、

0.1 ppm 溶液飼育では、6日までは全く死亡がみられない。7日以後死亡は次第に増加し、無投餌区では、20日に累積死亡率が50%を越えるが、投餌区では30%程度と低い値を示す。飼育25日をすぎると、死亡率の増加の程度は減少するが、67日で、無投餌区では96%、投餌区では58%と明瞭な差が生ずる。一方魚体中Cd濃度は、個体によるバラツキが大きく、死亡率ほど明瞭ではないが、無投餌区に高く、投餌区に低い傾向が認められ、50日付近で、無投餌区では0.20 ug/g程度、投餌区では0.18 ug/g程度で、飼育日数の経過によりあまり変動がないようにみえる。

以上のことから、0.1 ppm 溶液の摂餌群では、30日

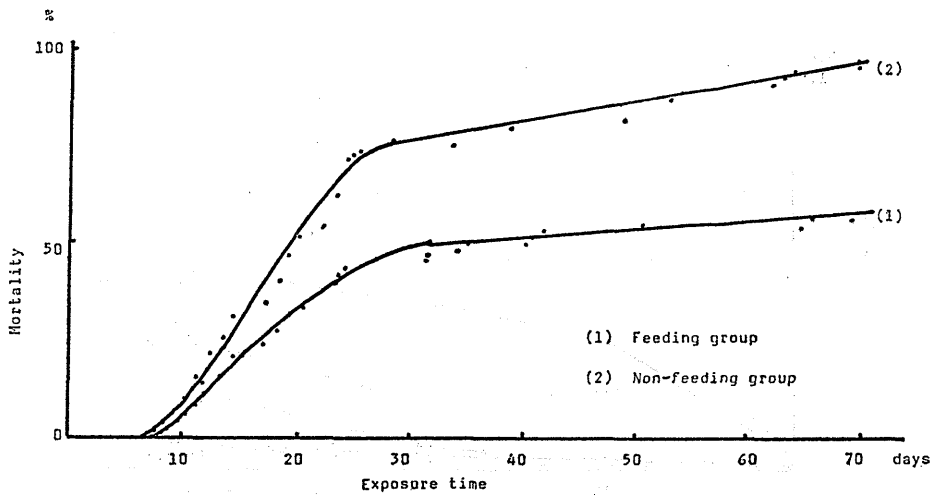


Fig. 1. Effect of feeding on the Mortality of fish (*carassius auratus*) killed by 0.1 ppm Cd CdCl<sub>2</sub> solution.

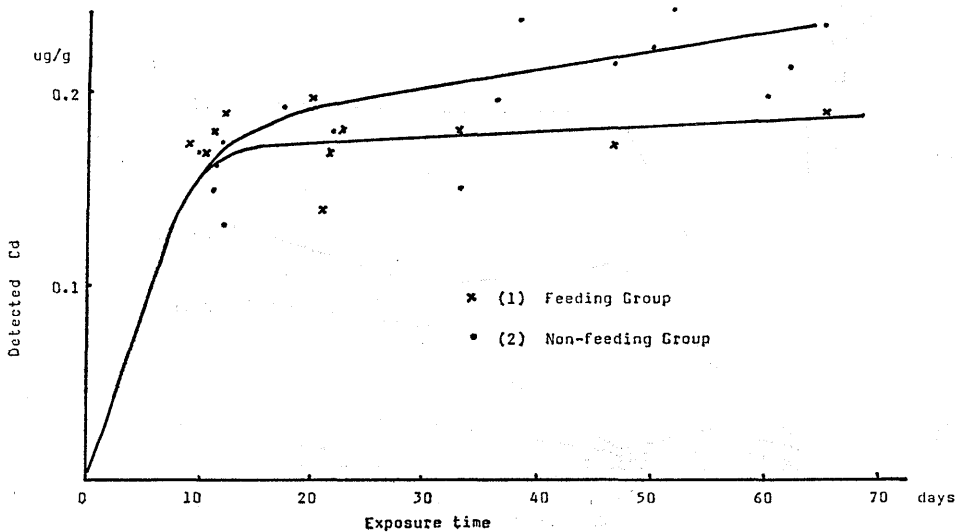


Fig. 2. Detection of Cd in the body of fish (*Carassius auratus*) killed by 0.1 ppm Cd CdCl<sub>2</sub> solution.

で累積死亡率 46%, 67 日で 58% でありその増加傾向は小さいから、亜急性の TLM 値としては、0.1 ppm 程度と考えてよいと思われる。この時の魚体 Cd 濃度は、平均 0.18 ug/g で、この値は 0.5 ppm 溶液の 48~96 時間後の魚体 Cd 濃度と考えあわせて妥当であろう。

以上の結果から、CdCl<sub>2</sub> が自然水域中に流れ出ることによって起る急性斃死事故では、少なくとも 2 ug/g 以上の Cd 魚体量が検出されるであろう。しかし事故現場で生存している魚体からでも Cd が検出される個体が多いと考えられる故、分析対象は、死亡魚だけに限らず生存魚も対照とすることが必要である。また、CdCl<sub>2</sub> が 0.1 ppm Cd 以上の濃度で数日作用すれば、生存魚でも 0.1 ug/g 以上の魚体 Cd 濃度を検出するものである。

次に、Cd 0.1 ppm の CdCl<sub>2</sub> 溶液に、30 日間魚を飼育した場合、日数の経過に伴う検出量の変動を、前回の実験と同様に、投餌区と無投餌区に分けて測定した。分析対象とした器官は、筋肉・卵巣・骨・腎臓および肝臓である。投餌区の結果を Fig. 3 に、無投餌区の結果を Fig. 4 に示した。器官別では両区ともほぼ似そ傾向を示し、筋肉・卵巣で最も低く、腎臓・肝臓で高く、脊椎骨はその中間に位置している。両区の相違は、前回の実験で明らかのように、投餌区の方が、どの器官でも Cd 濃度が低いことで、腎臓・肝臓のように特に Cd 濃度が高くなる器官ほど明瞭である。もう一つの相違は、投餌区では、腎臓よりも肝臓の濃度が高く、無投餌区では、腎臓の方が高いという現象である。これ

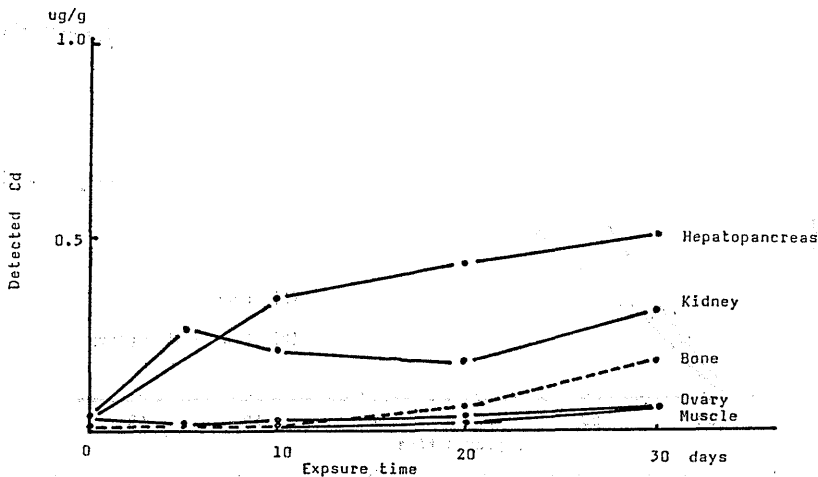


Fig. 3. Detection of Cd in fish (*Carassius auratus*) exposed to 0.1 ppm Cd CdCl<sub>2</sub> solution. (Feeding group)

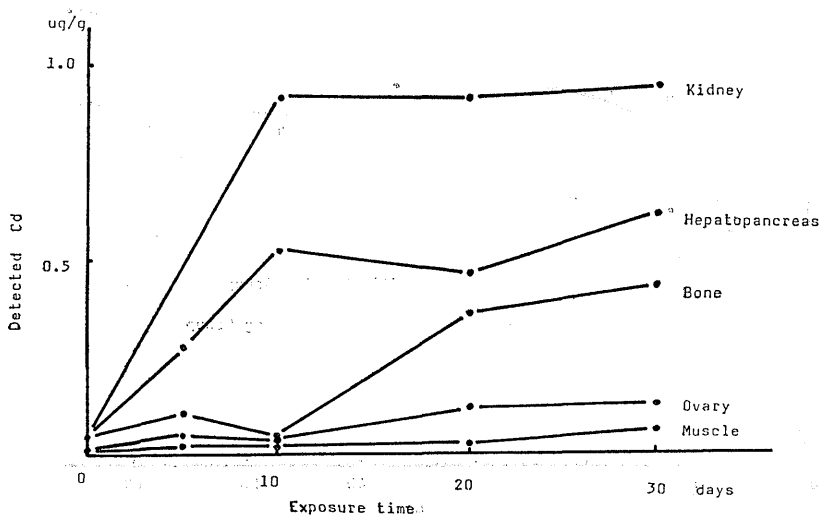


Fig. 4. Detection of Cd in fish (*Carassius auratus*) exposed to 0.1 ppm Cd CdCl<sub>2</sub> solution. (Non-feeding group)

Table 2. Distribution of Cd in the body of fish (*Carassius auratus*) exposed to 0.1 ppm Cd CdCl<sub>2</sub> solution

| Group No.            | Concentration of Cd (ppm) | Exposure time (day) | Detected Cd (ug/g) |                 |        |       |       |
|----------------------|---------------------------|---------------------|--------------------|-----------------|--------|-------|-------|
|                      |                           |                     | Muscle             | Hepato-pancreas | Kidney | Ovary | Bone  |
| (1) Feeding group    | 0.1                       | 5                   | —                  | —               | 0.266  | 0.018 | —     |
|                      |                           | 10                  | 0.010              | 0.344           | 0.211  | 0.026 | 0.025 |
|                      |                           | 20                  | 0.022              | 0.431           | 0.182  | 0.046 | 0.060 |
|                      |                           | 30                  | 0.062              | 0.509           | 0.314  | 0.078 | 0.181 |
| (2) No feeding group | 0.1                       | 0                   | 0.011              | 0.258           | —      | 0.095 | 0.048 |
|                      |                           | 10                  | 0.019              | 0.524           | 0.903  | 0.036 | 0.031 |
|                      |                           | 20                  | 0.027              | 0.451           | 0.908  | 0.118 | 0.366 |
|                      |                           | 30                  | 0.061              | 0.613           | 0.942  | 0.127 | 0.430 |
| (3) Control group    | 0                         | 0                   | 0.003              | 0.050           | 0.043  | 0.076 | 0.019 |
|                      |                           |                     | 0.004              | 0.030           | 0.046  | 0.011 | 0.012 |
|                      |                           |                     | 0.002              | 0.021           | 0.034  | 0.012 | 0.010 |
|                      |                           |                     | mean               | 0.003           | 0.034  | 0.041 | 0.033 |

は、Cd の魚体内侵入系路による魚体内 Cd 分布の相違、代謝、腎障害と共に今後の興味ある問題である。

ここで使われた試験魚の臓器中 Cd 量は、試験前には Table 2 に示すような値であつた。即ち、筋肉は最も低く、平均 0.003 ug/g で、骨がこれにつぎ、0.014 ug/g、卵巣・腎臓・肝臓では、0.01~0.08 ug/g の範囲で、平均 0.03~0.04 ug/g 附近の値を示す。したがって器官別に測定する場合には腎臓または肝臓を測定することがよいと思われる。

また、これまでの実験と同様に、投餌区と無投餌区に分けた試験魚を、0.1 ppm Cd 中で飼育し、月に 1 回、魚体を、MS 222 を用いて麻酔した上でソフテックス写真を取つた。時間経過に伴う脊椎骨の変化を、両区と対照区とで比較して来たが、6 ヶ月間の観察では、顕著な脊椎骨の異常を認めるに至らなかつた。

次に、急性死について、Cd(CN)<sub>2</sub> および 3 種のカドミウムメッキ液を用いて試験を行なつた。カドミウムメッキ液には、Table 3 に示すように 3 種の調合法がある。メッキ液 I および II は、いずれも CN を含むアルカリ性メッキ液であり、メッキ液 III は、酢酸を含む酸性メッキ液である。そこで Cd(CN)<sub>2</sub> による試験結果を Table 4 に、3 種のメッキ液による試験結果をそれぞれ、Table 5, Table 6 および Table 7 に記した。Table 4 にみられるように、Cd(CN)<sub>2</sub> による試験では、Cd 濃度 10 ppm では全数死亡するが、Cd 濃度 5 ppm では、全数 48 時間生存した。このことから 48 時間 TLm 値は、7 ppm Cd 付近にあると考えられる。この値は、前述の CdCl<sub>2</sub> による試験とあまり大きく変わらない。むしろ幾分毒性は低く現われている。魚体中の Cd 濃度も、CdCl<sub>2</sub> の場合に比べてやや低い傾向があるが、

Table 3. Component of Cd-plating solution

| Cd-plating solution I               |         |
|-------------------------------------|---------|
| Cd(CN) <sub>2</sub>                 | 50 g    |
| NaCN                                | 100 g   |
| NaOH                                | 40 g    |
| D.W.                                | 1000 ml |
| Cd-plating solution II              |         |
| CdO                                 | 40 g    |
| NaCN                                | 130 g   |
| D.W.                                | 1000 ml |
| Cd-plating solution III             |         |
| CdSO <sub>4</sub> ×H <sub>2</sub> O | 208 g   |
| CH <sub>3</sub> COOH                | 30 g    |
| NaCl                                | 6 g     |
| D.W.                                | 1000 ml |

前述のように死亡魚では 2 μg/g 以上が検出される。メッキ液 I では、Table 5 に示すように、48 時間 TLm 値は、原液の 1/100000 希釈液に相当し、その Cd 濃度は、0.34 ppm と、これまでの CdCl<sub>2</sub> および Cd(CN)<sub>2</sub> に比べて著しく低い。メッキ液 II では、Table 6 に示すように、1/100000 希釈液で、48 時間後 70% の死亡率で、これよりも僅かに低い値の所に 48 時間 TLm 値があると考えられる。1/100000 希釈液の Cd 濃度は、0.35 ppm である。メッキ液 III では Table 7 にみられるように、48 時間 TLm 値は 1/5000 から 1/10000 希釈の間であり、Cd 濃度では 7.2~3.1 ppm の間にある。

以上の結果を総合すると、Cd 濃度で言えば、48 時間 TLm 値は、CdCl<sub>2</sub>、Cd(CN)<sub>2</sub>、Cd メッキ液 III は、5~7 ppm Cd 付近にあり、これに対して、メッキ液 I およびメッキ液 II では、0.3 ppm 程度の所にあり、明らか

Table 4. Detection of Cd in the bodies of fish exposed to Cd(CN)<sub>2</sub> solution (19–22°C, *Carassius auratus*)

| Concentration of Cd (ppm) | Concentration of CN (ppm) | pH  | B.L. (cm) | B.W. (g) | Survival time (h) | Detected Cd (ug) | Detected Cd B.W. (ug/g) |
|---------------------------|---------------------------|-----|-----------|----------|-------------------|------------------|-------------------------|
| 10                        | 4.2                       | 7.7 | 5.5       | 4.20     | 6                 | 19.00            | 4.52                    |
|                           |                           |     | 4.4       | 4.08     | 7                 | 13.86            | 3.40                    |
|                           |                           |     | 5.2       | 4.78     | 12                | 17.28            | 3.62                    |
|                           |                           |     | 5.1       | 5.21     | 8                 | 12.53            | 2.40                    |
|                           |                           |     | 4.3       | 3.95     | 10                | 14.62            | 3.70                    |
|                           |                           |     |           |          | mean              | 3.53             |                         |
| 5                         | 2.1                       | 7.7 | 5.2       | 5.54     | (48)*             | 7.70             | 1.39                    |
|                           |                           |     | 5.1       | 5.45     | (48)*             | 4.62             | 0.85                    |
|                           |                           |     | 4.0       | 3.03     | (48)*             | 3.54             | 1.17                    |
|                           |                           |     | 5.1       | 4.70     | (48)*             | 10.84            | 2.31                    |
|                           |                           |     | 4.5       | 3.25     | (48)*             | 7.20             | 2.22                    |
|                           |                           |     |           |          | mean              | 1.59             |                         |
| 3                         | 1.2                       | 7.7 | 5.5       | 6.57     | (48)*             | 7.99             | 1.22                    |
|                           |                           |     | 4.7       | 5.00     | (48)*             | 6.16             | 1.23                    |
|                           |                           |     | 5.1       | 4.53     | (48)*             | 2.27             | 0.50                    |
|                           |                           |     |           |          | mean              | 0.98             |                         |
| 1                         | 0.4                       | 7.7 | 5.4       | 7.25     | (48)*             | 18.64            | 2.57                    |
|                           |                           |     | 5.4       | 7.40     | (48)*             | 5.28             | 0.71                    |
|                           |                           |     | 5.5       | 7.94     | (48)*             | 9.76             | 1.23                    |
|                           |                           |     |           |          | mean              | 1.50             |                         |
| 0.5                       | 0.2                       | 7.7 | 5.6       | 7.13     | (48)*             | 1.04             | 0.15                    |
|                           |                           |     | 5.5       | 6.15     | (48)*             | 19.84            | 3.23                    |
|                           |                           |     | 4.2       | 2.43     | (48)*             | 2.28             | 0.94                    |
|                           |                           |     |           |          | mean              | 1.44             |                         |

Table 5. Mortality of goldfish (*Carassius auratus*) exposed to Cd-plating solution I

| Dilution                  | 1/50 | 1/500 | 1/5000 | 1/10000 | 1/20000 | 1/30000 | 1/40000 | 1/100000 | 1/150000 | 1/300000 |
|---------------------------|------|-------|--------|---------|---------|---------|---------|----------|----------|----------|
| Concentration of Cd (ppm) | 684  | 68.4  | 6.8    | 3.4     | 1.7     | 1.1     | 0.86    | 0.34     | 0.23     | 0.11     |
| Concentration of CN (ppm) | 316  | 31.6  | 3.2    | 1.6     | 0.8     | 0.5     | 0.4     | 0.16     | 0.11     | 0.05     |
| pH                        | 12.8 | 10.1  | 9.3    | 9.0     | 9.0     | 8.8     | 8.7     | 7.7      | 7.7      | 7.3      |
| Water Temp. (°C)          | 8.7  | 10.0  | 11.0   | 11.0    | 11.0    | 12.0    | 12.0    | 12.0     | 12.0     | 12.0     |
| Time (h)                  |      |       |        |         |         |         |         |          |          |          |
| 0                         | 0    | 0     | 0      | 0       | 0       | 0       | 0       | 0        | 0        | 0        |
| 1                         | 100  | 0     | 0      | 0       | 0       | 0       | 0       | 0        | 0        | 0        |
| 2                         |      | 100   | 0      | 0       | 0       | 0       | 0       | 0        | 0        | 0        |
| 3                         |      |       | 80     | 70      | 40      | 30      | 0       | 0        | 0        | 0        |
| 6                         |      |       | 100    | 100     | 80      | 80      | 0       | 0        | 0        | 0        |
| 12                        |      |       |        |         | 100     | 80      | 0       | 0        | 0        | 0        |
| 24                        |      |       |        |         |         | 90      | 80      | 0        | 0        | 0        |
| 48                        |      |       |        |         |         | 100     | 90      | 50       | 40       | 0        |

48 h TLm 1/100000 (Cd 0.34 ppm)

に両群は相違している。一方 CN 濃度でみる場合、Cd(CN)<sub>2</sub> では、48 時間 TLm 値は、2.1 ppm と、4.2 ppm の間ではほぼ 3 ppm 付近にあると思われるのに対し、メッキ液 I では、0.16 ppm 付近、メッキ液 II では 0.7 ppm 以下にあると考えられ、CN 濃度のみによつて 48 時間 TLm 値が規制されているわけでもない。また

既に、KCN によるキンギョの生物試験では、24 時間 TLm 値は 2 ppm 付近と報告されている<sup>7)</sup>が、Cd(CN)<sub>2</sub> 溶液による 24 時間 TLm 値は、CN 濃度で約 3 ppm 付近にあると考えられる。これに対し、メッキ液 I では 0.16~0.4 ppm の間にあり、メッキ液 II では 0.7 ppm 付近にあると考えられる。従つて、Cd(CN)<sub>2</sub> の場合に

Table 6. Mortality of goldfish (*Carassius auratus*) exposed to Cd-plating solution II

| Dilution                  | 1/50 | 1/500 | 1/5000 | 1/10000 | 1/20000 | 1/50000 | 1/100000 |
|---------------------------|------|-------|--------|---------|---------|---------|----------|
| Concentration of Cd (ppm) | 700  | 70    | 7.0    | 3.5     | 1.8     | 0.7     | 0.35     |
| Concentration of CN (ppm) | 1370 | 137   | 13.7   | 7.0     | 3.5     | 1.4     | 0.7      |
| pH                        | 12.1 | 9.8   | 9.2    | 9.0     | 8.2     | 7.8     | 7.5      |
| Water Temp. (°C)          | 8.7  | 10.0  | 11.0   | 11.0    | 11.0    | 11.0    | 11.0     |
| Time (h)                  |      |       |        |         |         |         |          |
| 0                         | 0    | 0     | 0      | 0       | 0       | 0       | 0        |
| 1                         | 50   | 40    | 30     | 30      | 10      | 0       | 0        |
| 2                         | 100  | 100   | 50     | 50      | 10      | 10      | 10       |
| 3                         |      |       | 70     | 70      | 40      | 30      | 10       |
| 6                         |      |       | 100    | 100     | 70      | 80      | 30       |
| 12                        |      |       |        |         | 80      | 80      | 50       |
| 24                        |      |       |        |         | 100     | 90      | 60       |
| 48                        |      |       |        |         |         | 90      | 70       |

48 h TLm 1/100000 (Cd 0.35 ppm ≡)

Table 7. Mortality of goldfish (*Carassius auratus*) exposed to Cd-plating solution III

| Dilution                  | 1/50 | 1/500 | 1/5000 | 1/10000 |
|---------------------------|------|-------|--------|---------|
| Concentration of Cd (ppm) | 724  | 72.4  | 7.2    | 3.1     |
| Concentration of CN (ppm) | 0    | 0     | 0      | 0       |
| pH                        | 4.2  | 6.6   | 6.8    | 7.0     |
| Water Temp. (°C)          | 8.7  | 10.0  | 10.0   | 10.0    |
| Time (h)                  |      |       |        |         |
| 0                         | 0    | 0     | 0      | 0       |
| 1                         | 0    | 0     | 0      | 0       |
| 2                         | 0    | 0     | 0      | 0       |
| 3                         | 0    | 0     | 0      | 0       |
| 4                         | 0    | 0     | 0      | 0       |
| 5                         | 50   | 0     | 0      | 0       |
| 6                         | 90   | 0     | 0      | 0       |
| 12                        | 100  | 90    | 0      | 0       |
| 24                        |      | 100   | 20     | 0       |
| 48                        |      |       | 70     | 20      |

48 h TLm 1/5000 (7 ppm Cd) — 1/100000 (3 ppm Cd)

は、KCN と CN 濃度で見てもほぼ同濃度に近い 24 時間 TLm 値を示すが、メッキ液 I、II の場合はこれより強い毒性を示しており、この理由は、メッキ液 I および II の溶液中では、Cd は CN 錯化合物が形成され、それが強い毒性を示すのではないかと考えられる。

メッキ液 I、II、III による死亡魚体に含まれる Cd 濃度の分析結果を Table 8 に記した。メッキ液 I では 1/500 希釈液以上での死亡魚からいずれも約 3 µg/g 以上の検出量がみられるが、1/5000 希釈液の濃度以下では、痕跡または不検出の個体が出現する。またメッキ液 II でも同様である。1/500 希釈液は、I も II のメッキ液とも 3 時間以内に全数死亡する濃度であり、自然水域で、2 時間以上かかって死亡した個体の中には、痕跡または不

検出のものが時々現われるであろうことを示唆している。メッキ液 III の場合に、1/500 希釈液では Table 7 に示す如く、6 時間以内には死亡が起らず、6 時間から 24 時間の間に全数が死亡する。このように毒性の弱い条件にあつても、4 µg/g 以上の Cd 検出量がみられ、この点も CdCl<sub>2</sub> および Cd(CN)<sub>2</sub> の場合と同様の傾向を示している。

以上の結果から、CdCl<sub>2</sub>、Cd(CN)<sub>2</sub>、酸性カドミウムメッキ浴 (メッキ液 III) の流出による死亡事故死体では、魚体全体の分析で、Cd を確認しうが、アルカリ性カドミウムメッキ浴 (メッキ液 I、II) の流出による魚族死亡事故では、作用濃度が極めて高い場合にしか、Cd を確認し得ず、別の証明法を考案する必要がある。



Table 8. Detection of Cd in the bodies of fish killed by Cd-plating solution (*Carassius auratus*)

| Dilution       |         |                   | B.L.<br>(cm) | B.W.<br>(g) | Survival<br>time<br>(h) | Detected Cd<br>B.W.<br>(ug/g) |
|----------------|---------|-------------------|--------------|-------------|-------------------------|-------------------------------|
| Cd-plating I   | 1/50    | Cd=684            | 2.8          | 1.16        | 0.5                     | 10.69                         |
|                |         | CN=316            | 3.0          | 0.80        | 1.0                     | 10.00                         |
|                |         |                   |              | mean        |                         | 10.35                         |
|                | 1/500   | Cd=68.4           | 3.1          | 0.90        | 2.0                     | 3.44                          |
|                |         | CN=31.6           | 2.7          | 0.80        | 2.0                     | 3.38                          |
|                |         |                   |              | mean        |                         | 3.41                          |
|                | 1/5000  | Cd=6.8            | 2.7          | 0.85        | 3.0                     | Tr                            |
|                |         | CN=1.6            | 2.9          | 1.00        | 3.5                     | ND                            |
|                | 1/10000 | Cd=3.4            | 2.6          | 0.84        | 5.0                     | Tr                            |
|                |         | CN=1.6            | 2.7          | 1.00        | 6.0                     | Tr                            |
|                | 1/30000 | Cd=1.1<br>CN=0.5  | 4.0          | 2.25        | 21.0                    | 4.4                           |
|                | 1/40000 | Cd=0.86<br>CN=0.4 | 3.4          | 1.95        | 16.0                    | 0.51                          |
|                |         |                   | 3.8          | 1.95        | 16.0                    | Tr                            |
|                |         | 3.7               | 2.23         | 16.0        | ND                      |                               |
|                |         | 3.7               | 2.10         | 16.0        | Tr                      |                               |
|                |         | 3.5               | 1.80         | 16.0        | Tr                      |                               |
|                |         | 4.3               | 3.16         | 21.0        | Tr                      |                               |
|                |         | 3.5               | 1.71         | 21.0        | ND                      |                               |
|                |         | 3.6               | 1.85         | 21.0        | ND                      |                               |
|                |         | 3.7               | 1.85         | 40.0        | ND                      |                               |
|                |         | 3.6               | 1.84         | 68.0        | ND                      |                               |
| Cd-plating II  | 1/50    | Cd= 700           | 2.6          | 0.70        | 0.5                     | 11.43                         |
|                |         | CN=1370           | 2.8          | 0.97        | 2.0                     | 7.11                          |
|                |         |                   |              | mean        |                         | 9.27                          |
|                | 1/500   | Cd= 70            | 2.3          | 0.36        | 1.0                     | —                             |
|                |         | CN=137            | 2.4          | 0.50        | 1.0                     | 7.0                           |
|                | 1/5000  | Cd= 7             | 2.7          | 0.75        | 2.0                     | Tr                            |
|                |         | CN=13.7           | 2.9          | 1.10        | 4.0                     | ND                            |
|                | 1/10000 | Cd=3.5            | 2.4          | 0.6         | 1.0                     | ND                            |
|                |         | CN=7.0            | 2.9          | 1.15        | 5.5                     | Tr                            |
| Cd-plating III | 1/50    | Cd=724            | 3.0          | 1.00        | 7.0                     | 10.00                         |
|                |         |                   | 2.9          | 0.84        | 7.0                     | 11.90                         |
|                |         |                   |              | mean        |                         | 10.95                         |
|                | 1/500   | Cd=72.4           | 3.1          | 1.60        | 10.0                    | 4.06                          |
|                |         |                   | 3.2          | 1.24        | 15.0                    | 13.55                         |

文 献

- 1) 中村 亮: 日本公衛誌, 17, 766 (1967).
- 2) J. A. McCANN and R. L. JASPER: Trans. Amer. Fish. Soc., 2, 317-322 (1972).
- 3) J.E. HALVER, M. ASHLEY and R.R. SMITH: Trans. Amer. Fish. Soc., 98, 762-771 (1969).
- 4) 狩谷貞二・芳賀克子・芳賀秀雄・津田 勉: 日水誌, 33, 818-824 (1967).
- 5) 狩谷貞二・川瀬邦昭・芳賀秀雄・津田 勉: 日水誌, 34, 385-390 (1968).
- 6) 狩谷貞二・芳賀秀雄・芳賀克子・本村邦彦: 日水誌, 35, 1167-1171 (1969).
- 7) 狩谷貞二・秋場玲子・鈴木修子・津田 勉: 日水誌, 33, 311-314 (1967).