

短報-3

魚介類へのカビ臭の着臭および除臭に関する一考察

佐々木 道也

1. はじめに

近年、各地の湖沼でカビ臭が問題となっているが(橋本, 1978), 湖水にカビ臭がある場合, そこに生息している魚介類への影響が考えられる。

そこでここでは, 水中にカビ臭がある場合の, そこに生息する魚介類への着臭の可能性の有無や, 魚体に着臭している場合の加工段階における除臭方法などについて, 実験による若干の検討を加えたので報告する。

2. 方 法

カビ臭の原因物質としては, これまでの報告(杉浦, 1979, 1989) から 2-MIB (2-Methylisoborneol) と Geosmin の 2 種類とした。

(1) 着臭試験

試験にはテナガエビおよびヌマチチブを用いたが, これらの試料はいずれも霞ヶ浦で採捕したものを地下水で蓄養し, 魚体中から 2-MIB 並びに Geosmin が検出されないことを確認して試験に供した。

この処理済みのテナガエビおよびヌマチチブを, 2-MIB および Geosmin の標準物質を一定量水に溶解した水槽中で, 約 1 日間室温で放養後, 取り上げて魚体から 2-MIB および Geosmin を抽出してその濃度を測定した。

放養時のカビ臭物質の濃度は, 2-MIB では $100 \mu\text{g}/\ell$, Geosmin では $50 \mu\text{g}/\ell$ 並びに $100 \mu\text{g}/\ell$ としたが, 酸素欠乏による斃死を防ぐため, 放養中は緩やかに通気したので, これらの濃度は減少していることが予想される。

(2) 除臭試験

試験には 2-MIB および Geosmin の標準物質を溶

解した蒸留水を使用した試験, および 2-MIB 並びに Geosmin の標準物質を溶解した水中で放養し, 着臭させたヌマチチブを使用した試験の 2 種類について行った。

2-MIB および Geosmin の標準物質を溶解した蒸留水を用いての試験では, これらのカビ臭物質の抽出直前に, 硫酸と水酸化ナトリウム溶液を用いて目的の pH 値に調整した後, 抽出操作を行った。

着臭ヌマチチブを用いての試験の場合は, 先に述べたと同様の方法で, あらかじめ目的の pH 値に調整した煮熟用蒸留水に, 湿重で 25 g (25.2~25.7 g) のヌマチチブを投入して抽出操作を行った。したがって, ここでいう pH 値は実際の抽出時における pH 値ではない。

なお, pH の測定はガラス式水素イオン濃度計(東亜電波工業社製 HM-15A) によった。

また, カビ臭物質が同一濃度である試料を用いて, なんらかの処理を行って抽出操作をした際, 抽出量が少なくなった場合を指して除臭されたものとみなした。

(3) 分析方法

2-MIB および Geosmin の魚体等からの抽出は, バージトラップ装置による連続蒸留溶媒抽出法(青山, 1985) で, また, これらのカビ臭物質の分析はガスクロマトグラフ(検出器 FID) 法(佐々木, 1992) で行った。

抽出は魚体の全部位をそのまま用いて行ったが, 魚体に着臭しているカビ臭物質が, この抽出方法ですべて抽出されているかどうかの検証はできなかった。

しかし, これらの物質を溶解した蒸留水からの抽

出試験で、回収率が85% (佐々木, 1992) であったことや、一度抽出した魚体からの再抽出量が、極めて微量であることなどから考慮すると、魚体からの抽出量を、そのまま魚体に着臭している量とすることには問題があるが、抽出量が着臭量を反映している (例えば着臭量が多いと抽出量も多い) と思われたので、ここではこの考え方に沿って論を進めることとした。

3. 結果および考察

(1) テナガエビおよびヌマチチブへの着臭について

結果を図1および図2に示した。

これによると水中に2-MIBおよびGeosminがある場合、着臭量に大きな差異がみられるものの、テナガエビおよびヌマチチブともに、これらのカビ臭物質が魚体に着臭することがわかる。

しかし、この場合ヌマチチブへの着臭量に比較して、テナガエビへの着臭の度合いが、2-MIBおよびGeosminのいずれについても、極端に少なくなっているのが特徴的である。

すなわち、2-MIBが約100 $\mu\text{g}/\text{l}$ 溶解している水中に放養した場合、ヌマチチブからは約240 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (湿重) の2-MIBが抽出されたのに対し、テナガエビでは抽出限界値以下であった。

一方、Geosminでは50 $\mu\text{g}/\text{l}$ および100 $\mu\text{g}/\text{l}$ 溶解している水中に放養した場合、ヌマチチブからは約210 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (湿重) および約410 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (湿重) の

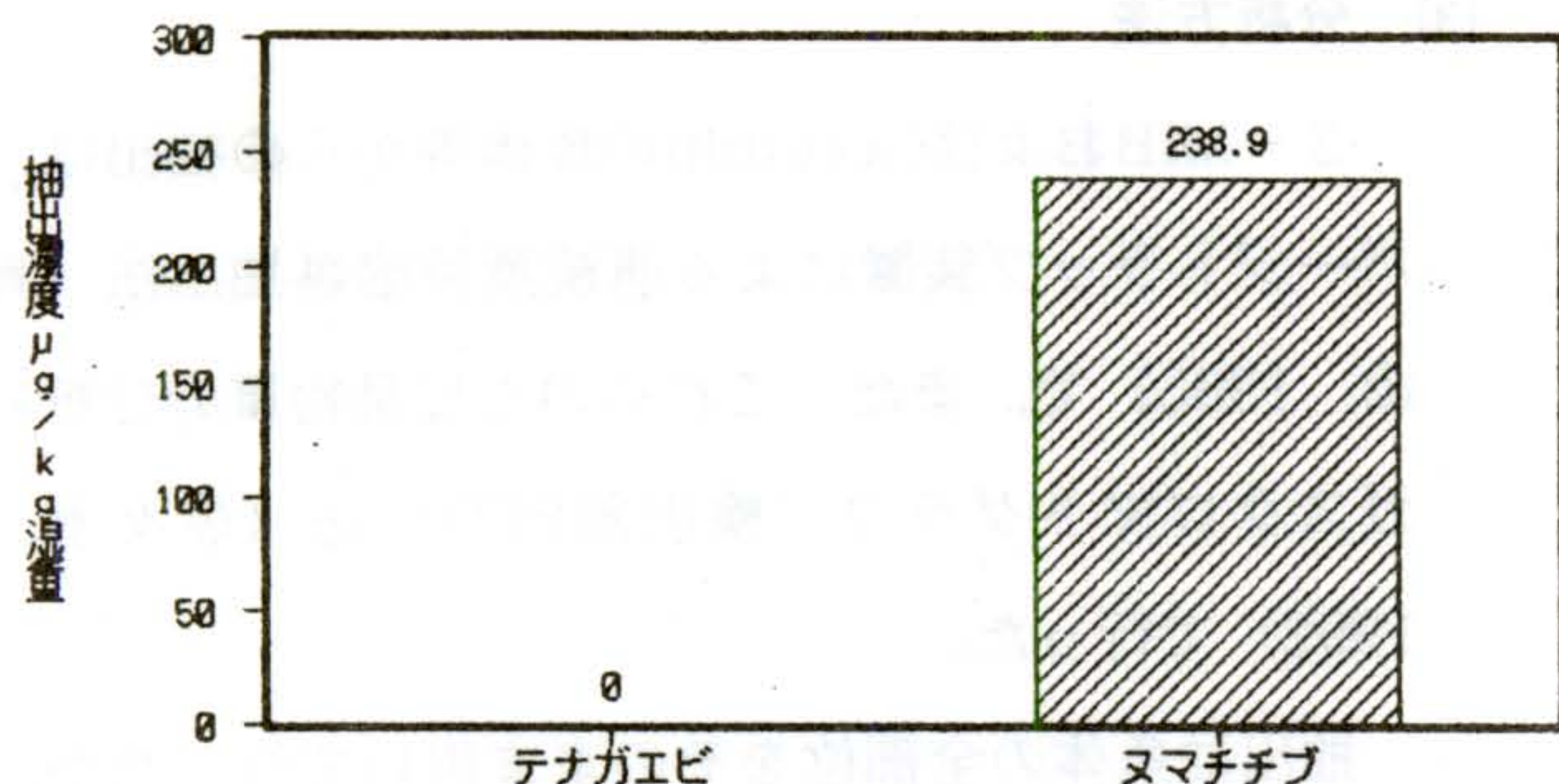


図1 2-MIBのテナガエビとヌマチチブへの着臭について
2-MIB 100 $\mu\text{g}/\text{l}$ の水中に約1日放養
表中の数字は抽出濃度

Geosminが抽出されたのに対し、テナガエビでは約10 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (湿重) および約20 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (湿重) とヌマチチブの約1/20の抽出量となっている。

このように放養水中にカビ臭物質がある場合、テナガエビとヌマチチブ (コイにも容易に着臭する (佐々木, 1992)) で着臭の程度が異なっていることから、テナガエビの体内でこれらのカビ臭物質を分解するか、あるいは体外に排泄するなんらかの機能を有しているのではないかと推測されたが、このような機能がテナガエビのみにみられるものなのか、又は広く甲殻類一般に特有なものなのかどうかなど、詳細については明らかではない。

また、先に示したデータからわかるように、テナガエビおよびヌマチチブを、2-MIB並びにGeosminがほぼ同じ濃度で溶解している水中で放養した場合、2-MIBの魚体からの抽出量はテナガエビおよびヌマチチブとも、Geosminに比較して小さくなっており、これらの臭い物質の着臭に差異があることがうかがわれる。

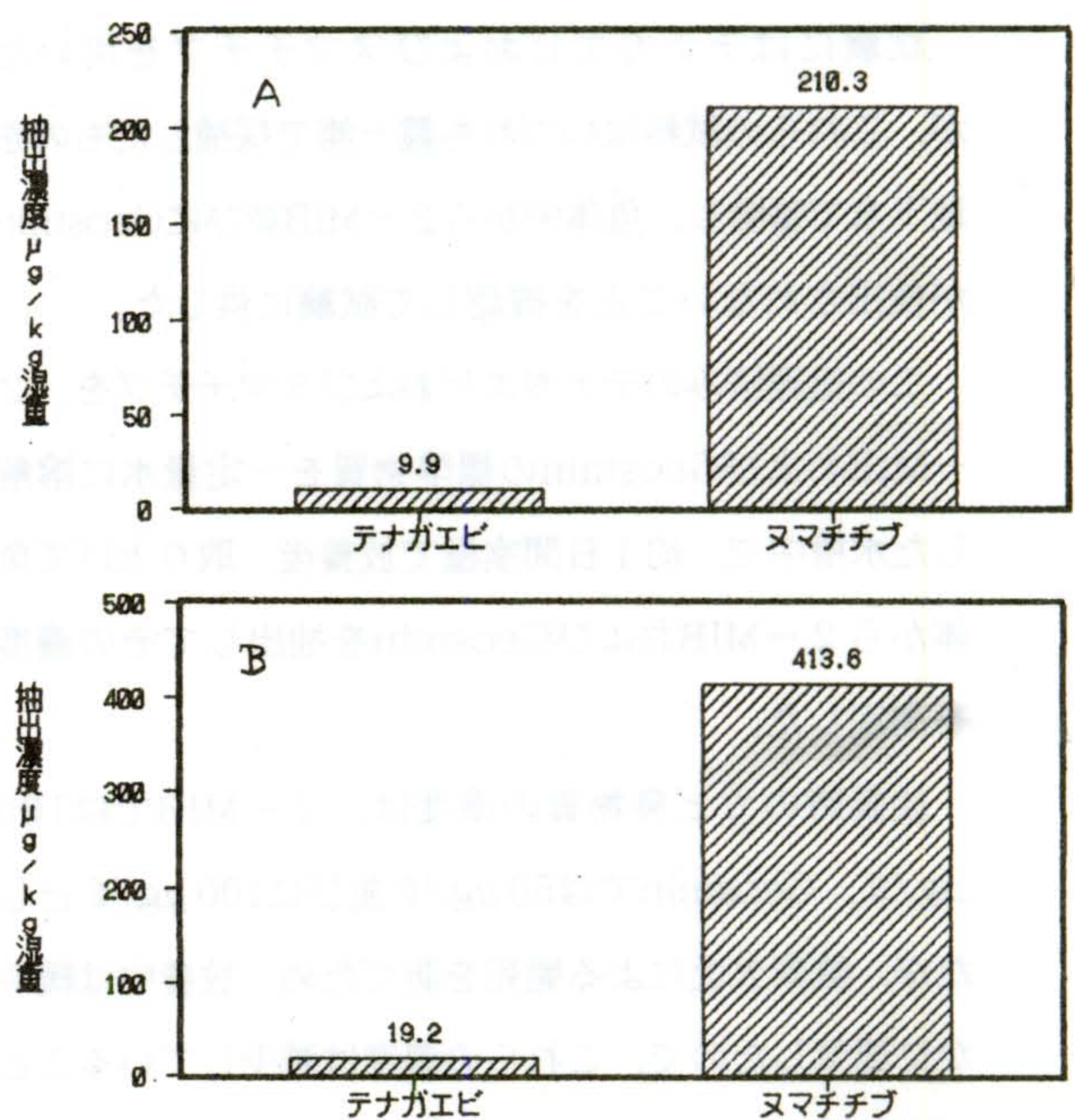


図2 Geosminのテナガエビとヌマチチブへの着臭について
A: Geosmin 50 $\mu\text{g}/\text{l}$ の水中に約1日放養
B: Geosmin 100 $\mu\text{g}/\text{l}$ の水中に約1日放養
表中の数字は抽出濃度

(2) pHとカビ臭の除臭について

図3は、2-MIBおよびGeosminの標準物質を溶解した蒸留水のpHを変えて、これらのカビ臭物質を抽出し、測定した結果を示したものである。

これによると2-MIBおよびGeosminともに、pH 6以上では抽出量はほぼ一定となっているが、逆にpH 6以下ではpHが低下するほど、抽出量が顕著に減少しており、水中のカビ臭物質の量が少なくなっていることを示唆している。

またこの場合、Geosminに比較して2-MIBのpH低下に伴う減少が急激になっており、2-MIBに対するpHの影響が大きいことがわかる。

図4は、2-MIBおよびGeosminを着臭させたヌマチチブを用いて、先の試験と同様に抽出用煮熟水のpHを種々に変えて、これらのカビ臭物質を抽出、測定した結果を示したものである。

なお、この試験では先の試験でカビ臭物質の抽出量に低下がみられた、pH 6以下について行った。

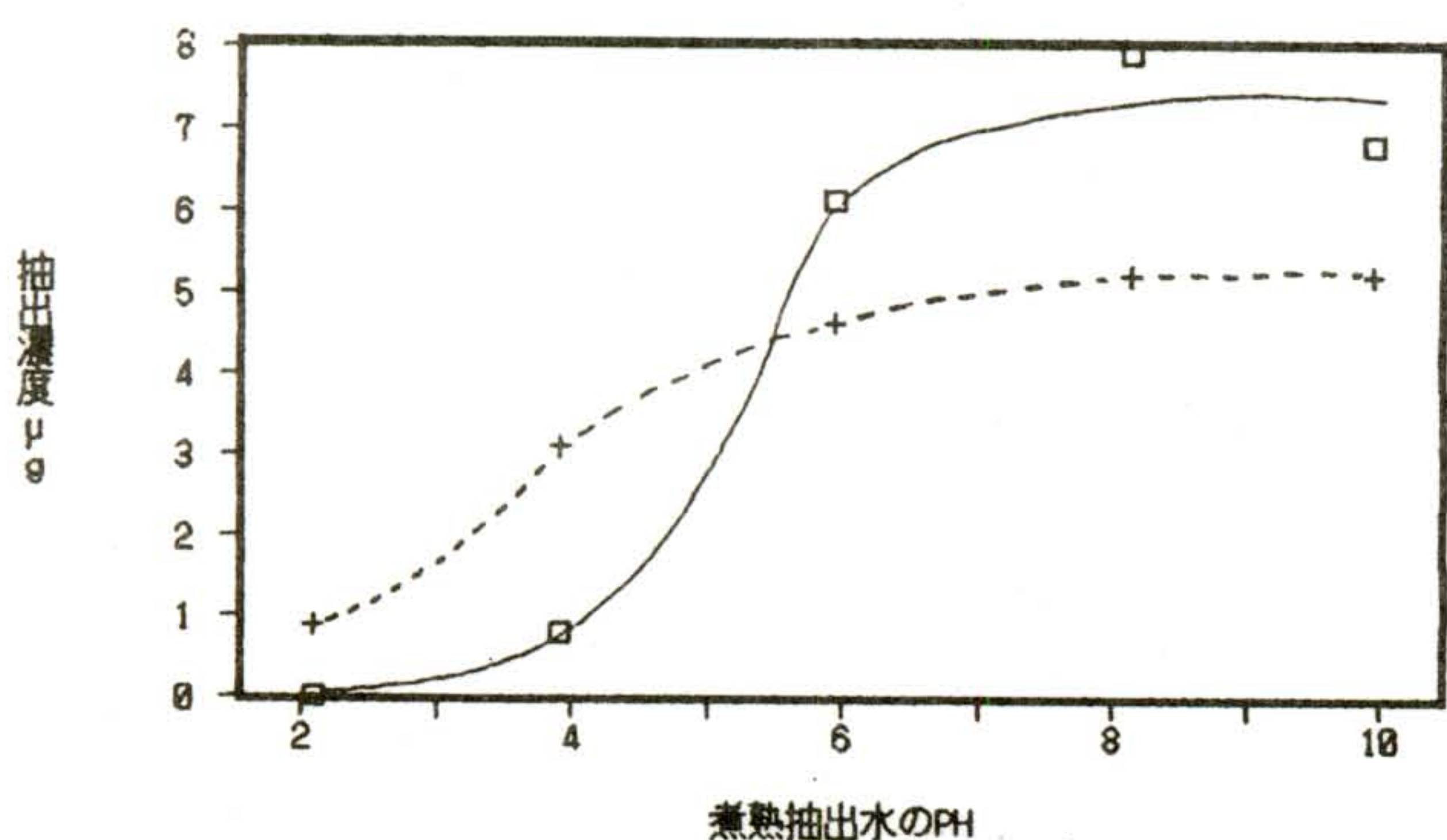


図3 pHと水中のカビ臭の除臭について
□ 2-MIB + Geosmin

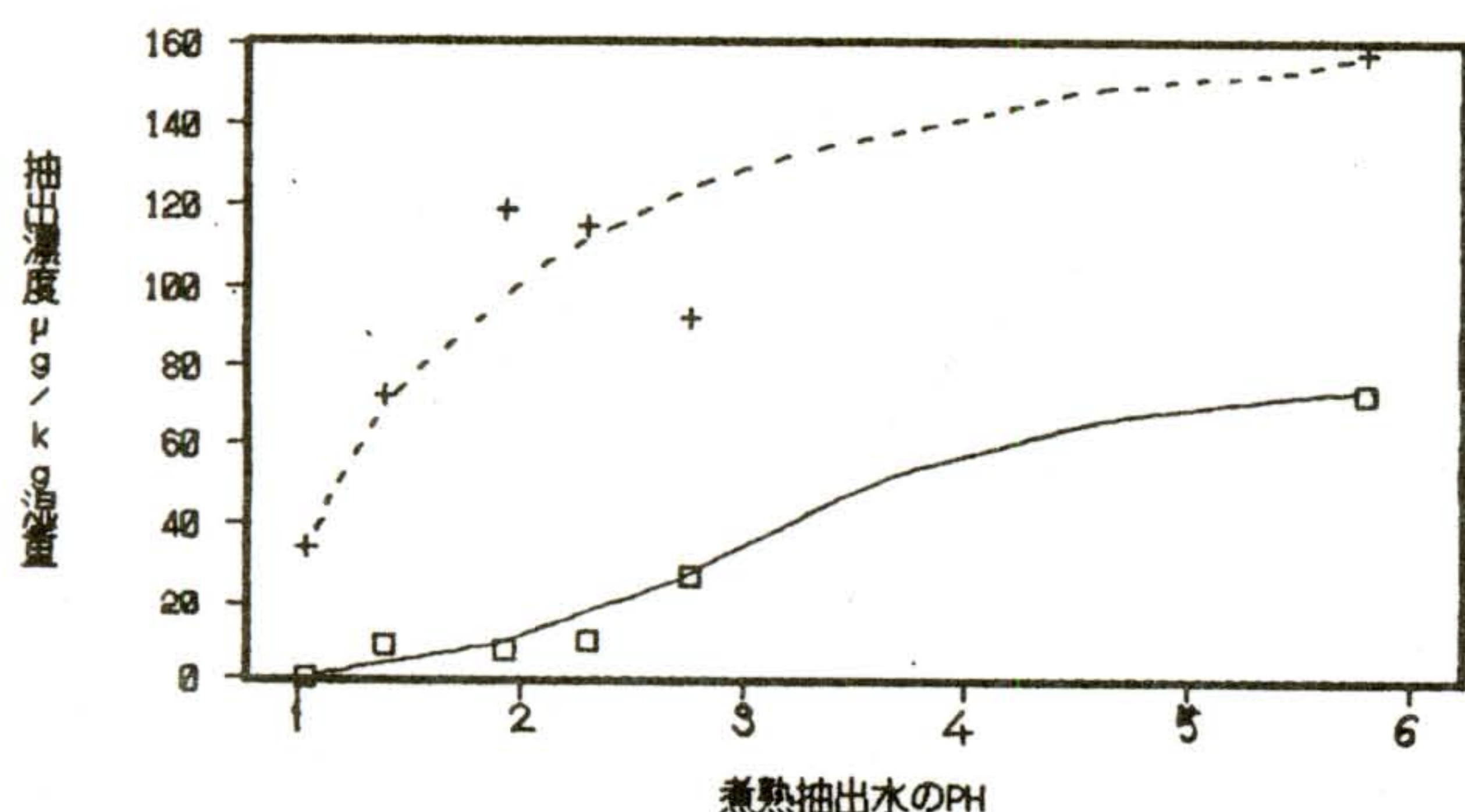


図4 pHと着臭ヌマチチブの除臭について
□ 2-MIB + Geosmin

これによると2-MIBおよびGeosminが着臭しているヌマチチブの場合も、pHが低くなるにつれて、これらカビ臭物質の抽出量が減少しており、魚体内に蓄積されているカビ臭物質の量が少なくなっていることを示唆している。

また、先に述べた試験結果と同様に、2-MIBの方がGeosminより抽出量が少なくなっており、魚に着臭している場合にも、pHの低下がこれらカビ臭の除臭に効果があることを示している。

以上のように2-MIB並びにGeosminの抽出量の低下は、抽出水のpHが強酸性になったことによつて、水中や魚体中の2-MIB並びにGeosminが分解するなどし、他の物質に変化した結果ではないかと推測される。

下表は2-MIBおよびGeosminの標準物質を溶解した蒸留水のpHを、種々の物質を用いて調整し、これらのカビ臭物質を抽出、測定した結果である。

これによると2-MIBについては、このpHの範囲内では添加した物質の種類による抽出量の違いはみられないが、Geosminについては抽出量にかなりの差異がみられており、pHの微妙な違いによる影響ではないかと思われる。

また添加する物質の種類を変えた今回の試験でも、Geosminに比較して2-MIBの抽出量が殆ど0となっており、pHの影響を大きく受けていることが明らかである。

添加物質の種類による除臭について

pH調整する添加物質の種類	添加量	pH	抽出量	
			2-MIB	Geosmin
対照 (蒸留水)	-	5.80	4.6 μg	4.2 μg
酒石酸	3.3 g/l	2.12	0.0	0.9
乳酸 (75%)	4.6 ml/l	2.22	0.0	2.9
クエン酸	3.3 g/l	2.26	0.1	3.2

引用文献

青山 幹・他 (1985) : カビ臭物質の定量に関する研究,
 用水と廃水, Vol. 27
 佐々木道也 (1992) : 異臭魚の着臭等に関する一考察, 茨
 内水試研報, No. 28
 杉浦則夫・他 (1979) : 霞ヶ浦から分離した放線菌の産生

する臭気物質, 用水と廃水, Vol. 21
 杉浦則夫 (1989) : 霞ヶ浦のカビ臭原因生物と環境要因,
 用水と廃水, Vol. 31
 橋本徳蔵・他 (1978) : 日本の湖沼, 貯水池におけるかび
 臭の実態, 水道協会雑誌, No. 531

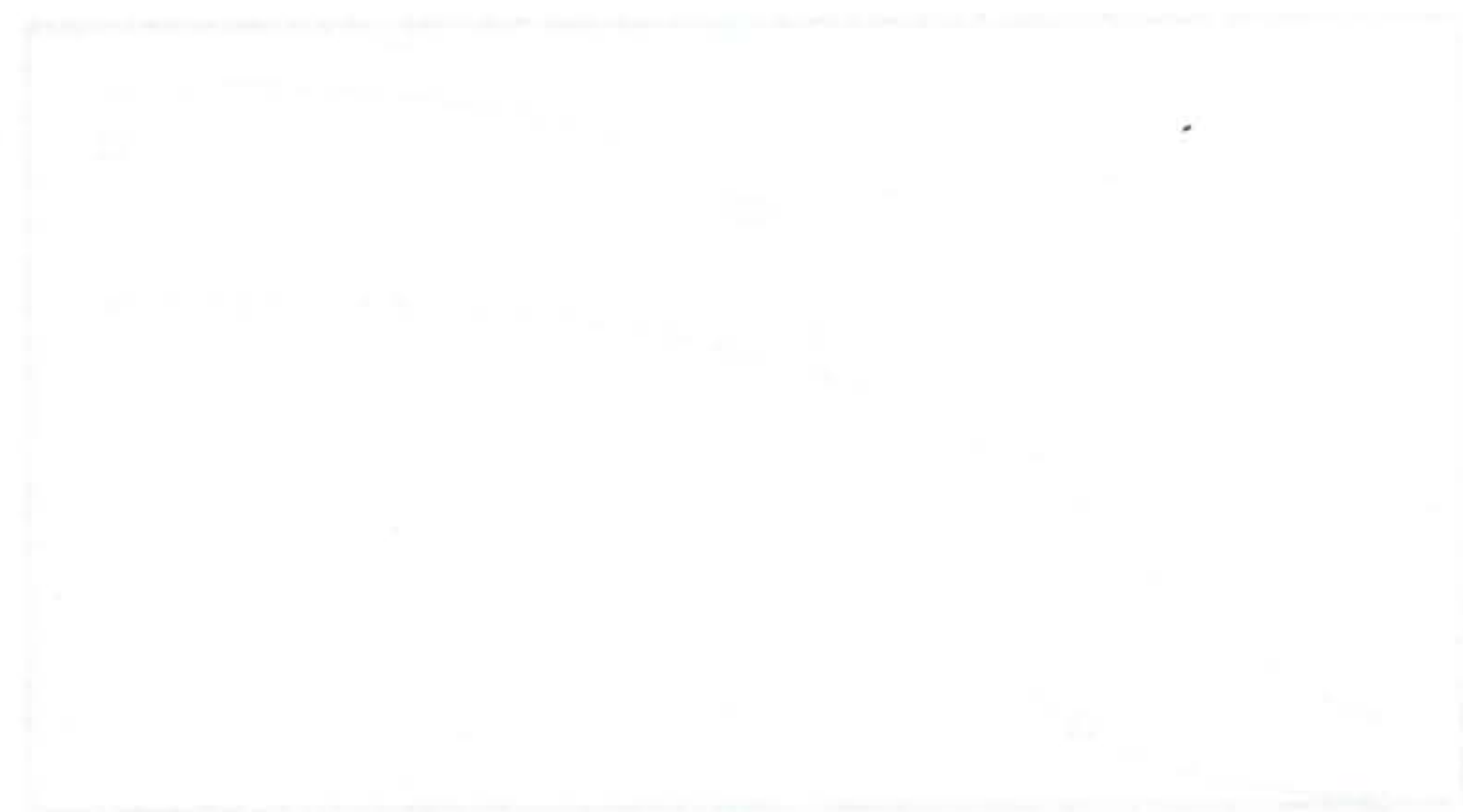


図1 下川川カビ菌の臭気成分であるHg₂Cl₂の濃度変化



図2 下川川カビ菌の臭気成分であるHg₂Cl₂の濃度変化