

# 異臭魚の発生と石油成分の食物連鎖

## 第 2 編

### 原油及び油処理剤懸濁海水で飼育した貝類への パラフィン系炭化水素の移行

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53年2月7日受稿）

#### 緒 言

最近の石油成分の海洋汚染によって、魚貝類への汚染が問題とされている。

石油成分のうち、*n*-パラフィンの魚貝類への移行については、国内は勿論、諸外国においても、数多く報告されている。

元広ら<sup>1)</sup>は、新潟市沖合の日本海で、ジュリアナ号が座礁した際、流出した原油に起因すると思われる *n*-パラフィンを、付近で採捕した魚類から検出している。Mackie ら<sup>2)</sup>は、ジーゼル油で汚染された川から捕獲されたカワマスから、 $C_{13}$ ～ $C_{16}$ を中心とする *n*-パラフィンを検出している。Blumer ら<sup>3)</sup>は、燃料油の流出事故で、カキやホタテガイの中に、直鎖及び分枝状炭化水素がみいだされた事実を報告している。その他、ロブスター<sup>4)</sup>、ニジマス<sup>5)</sup>、ボラ<sup>6)</sup>、カキ<sup>7)</sup>、ホタテガイ<sup>8)</sup> など、河川や海域をとわず、*n*-パラフィンやその他の石油成分が、魚貝類に移行した事実が報告されている。

著者ら<sup>9)</sup>は、原油懸濁液で飼育したウナギへの、パラフィン系炭化水素や有機硫黄化合物の移行とアサリへの有機硫黄化合物の移行について報告した。また、油処理剤を含んだ海水で飼育したウナギの肉中に、 $C_{13}$ ～ $C_{16}$ の *n*-パラフィンが移行することを認めた<sup>10, 11)</sup>。

今回は、原油懸濁液中で飼育したアサリへの、*n*-パラフィンの移行と脱離、及び、油処理剤、これに添加した  $C_{20}$ 、 $C_{22}$ 、 $C_{24}$  の *n*-パラフィンが、アサリに移行するか否かについて試験を行った。これらの成績について報告する。

#### 実験方法

##### I. アサリの飼育とガスクロマトグラフ前処理

A. 原油懸濁アサリへの *n*-パラフィンの移行と脱離。

1. アサリの飼育：アサリ（1個 15～20 g）は採集後、新鮮な海水で5日間飼育したものを、実験に供した。

原油（アラビアンライト原油80%・ズベア原油20%の混合油）を50 ppmになるように、予備水槽で調整し、よく攪拌した液30 lを飼育水槽に入れ、空気を僅かに通じて飼育した。なお、水槽の底部には、約10 cmの厚さに砂泥質の海底泥を敷き、アサリを潜入させて飼育した。

飼育水は、毎日浮上原油を海水でオーバーフローさせ、新たに調整した原油懸濁海水30 lを入れた。飼育開始後1日、4日、8日目にアサリを取り上げて分析した。

飼育8日目に、清浄海水に移して飼育をつづけ、アサリを1日、3日目に取り上げて分析した。

##### 2. 試料の調整

飼育水槽から取り上げたアサリは、殻をエチルエーテルで洗滌後、清浄海水中で30分間飼育した。その後、開殻し軟体部を取り出して、15分間ガーゼ上で水切りをした後分析した。

分析は、アサリ15 gを、2N KOH-エタノール100 mlで、100℃2時間加熱還流後、ろ過し、100 mlの *n*-ヘキサンで3回抽出した。抽出液は、3回水洗し、無水硫酸ナトリウムで脱水し、ロータリーエバポレーターで、3～5 mlに減圧濃縮した。その濃縮液を、

アルミナ 5g, シリカゲル10g (何れも 180℃, 4時間活性化後 5%の水を加えたもの)の重層カラム (内径15mm, 長さ300mm)に添加し, n-ヘキサン100mlで溶出した. 溶出液をロータリエバポレーターで2mlに減圧濃縮し, ガスクロマトグラフで分析した.

B. アサリの原油移行成分中の n-ヘキサン分画及びアセトニトリル分画のガスクロマトグラフによる検討.

1. アサリの飼育: 原油懸濁液の濃度を1,000 ppmとした外は, 前項と同じ方法で, 3日間飼育した.

図 1

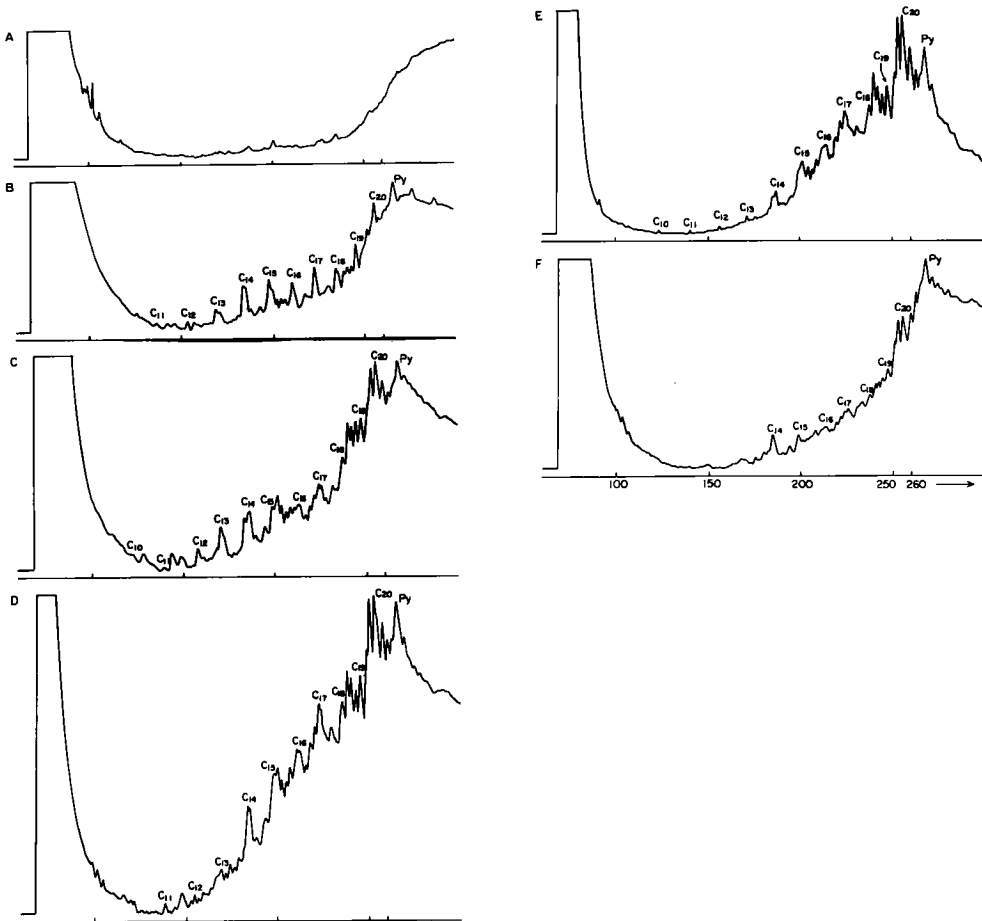


図1. 原油懸濁液で飼育し, その後清水で飼育したアサリの飼育期間に伴うパラフィン系炭化水素のガスクロマトグラム

A: 対照アサリ, B: 飼育1日後アサリ, C: 飼育4日後アサリ, D: 飼育8日後アサリ,  
E: 清浄水飼育1日後アサリ, F: 清浄水飼育3日後アサリ

Fig.1 Relation between time in the rearing crude oil suspension and concentration of paraffins etc, and between time in the rearing clean water and paraffins etc in the soft body of short-necked clams. Gas chromatograms.

A: 0 day B: 1 day C: 4 days D: 8 days reared in crude oil suspension and E: 1 day and F: 3 days reared in the clean sea water.

2. 試料の調整：前項と同じ方法で処理した n-ヘキサン 5 ml を、n-ヘキサン飽和アセトニトリル 50 ml で 3 回抽出し、アセトニトリル層を合わせアセトニトリル飽和の n-ヘキサン 50 ml で 2 回洗滌した。n-ヘキサンは、元の液と合わせ、一定量に濃縮した。また、洗滌後のアセトニトリル層は、ほとんど乾固するまでロータリーエバポレーターで濃縮した後、n-ヘキサンに溶解し、ガスクロマトグラフの試料とした。

C. 油処理剤及び n-パラフィン添加油処理剤飼育アサリへの n-パラフィンの移行

1. アサリの飼育：市販の油処理剤（8 種混合 G, C, K, P, M, Y, N, S 各社製）の、100 ppm の懸濁海水及び、n-パラフィン C<sub>20</sub>, C<sub>22</sub>, C<sub>24</sub>（各々 5 g/100 g）を油処理剤に添加したもの、100 ppm で飼育した。飼育方法は、A と同じである。飼育開始後、3 日及び 5 日目に取り上げて分析した。

2. 試料の調整：試料は A と同じ方法で処理した。

## II. ガスクロマトグラフの条件

機種：島津 4 BMPFE

充填剤：Silicon SE-30, AW-DMCS, 3%,  
60~80 mesh.

カラム：ガラスカラム φ 3 mm × 2 m,

温度：60~260°C 10°C/min, 昇温.

注入部, 検出器温度：300°C.

検出器：FID

キャリアーガス：N<sub>2</sub>, 40 ml/min.

H<sub>2</sub> 流量：45 ml/min.

Air 流量：900 ml/min.

注入量：5 μl.

感度：10<sup>3</sup> × 16, 32 及び 64

チャートスピード：10 mm/min.

## 実験結果

A. 原油懸濁液中の n-パラフィンのアサリへの移行と脱離

〔図 1〕は、50 ppm の原油懸濁海水飼育前及び、飼育後 1 日、4 日、8 日目のアサリ軟体部のパラフィン系炭化水素のガスクロマトグラフを示す。本図に示すごとく、C<sub>11</sub>~C<sub>28</sub> の n-パラフィンが、飼育経過に従って増加する事実が認められた。また、n-パラフィン峰の相互の間の峰は、芳香族炭化水素等によるものと推定される。一方において、原油懸濁海水で飼育 8 日目に、清浄海水に移して飼育したアサリ軟体部中の n-パラフィンは、1 日目、3 日目と飼

育日数に従って減少することが認められた。そして、低沸点の n-パラフィン（C<sub>11</sub>~C<sub>15</sub>）は、高沸点の n-パラフィン（C<sub>16</sub>~C<sub>20</sub>）に比較して、早く脱離する傾向が認められた。

図 2

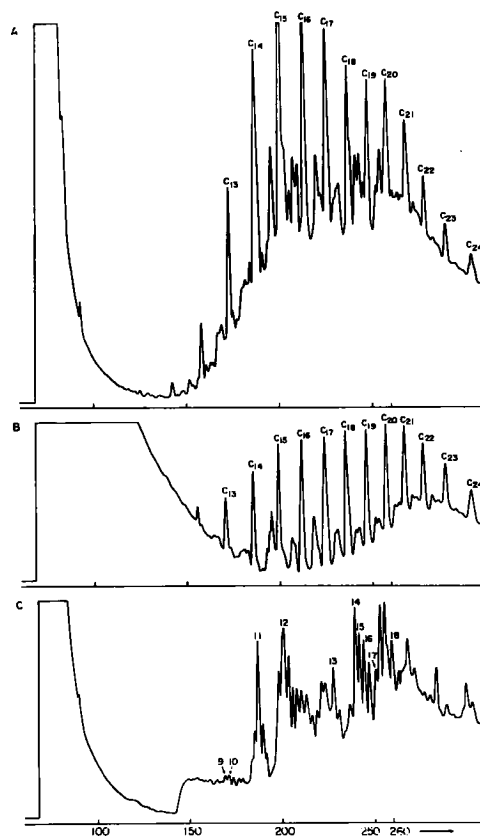


図 2. 原油懸濁液で飼育したアサリのクリーンアップ処理後の n-ヘキサン溶液のアセトニトリル分配前後のガスクロマトグラム

A: クリーンアップ処理液, B: 分配後のヘキサン層, C: 分配後のアセトニトリル層 (乾燥後, n-ヘキサン溶解) 図 C の番号は、ガスクロマトグラフ・マススペクトルグラムの分取番号

Fig. 2 Gas chromatogram of n-hexane solution after cleaned up treatment A: n-hexane solution B acetonitrile solution C after being extracted with acetonitrile.

(Sample; Short-necked clam).

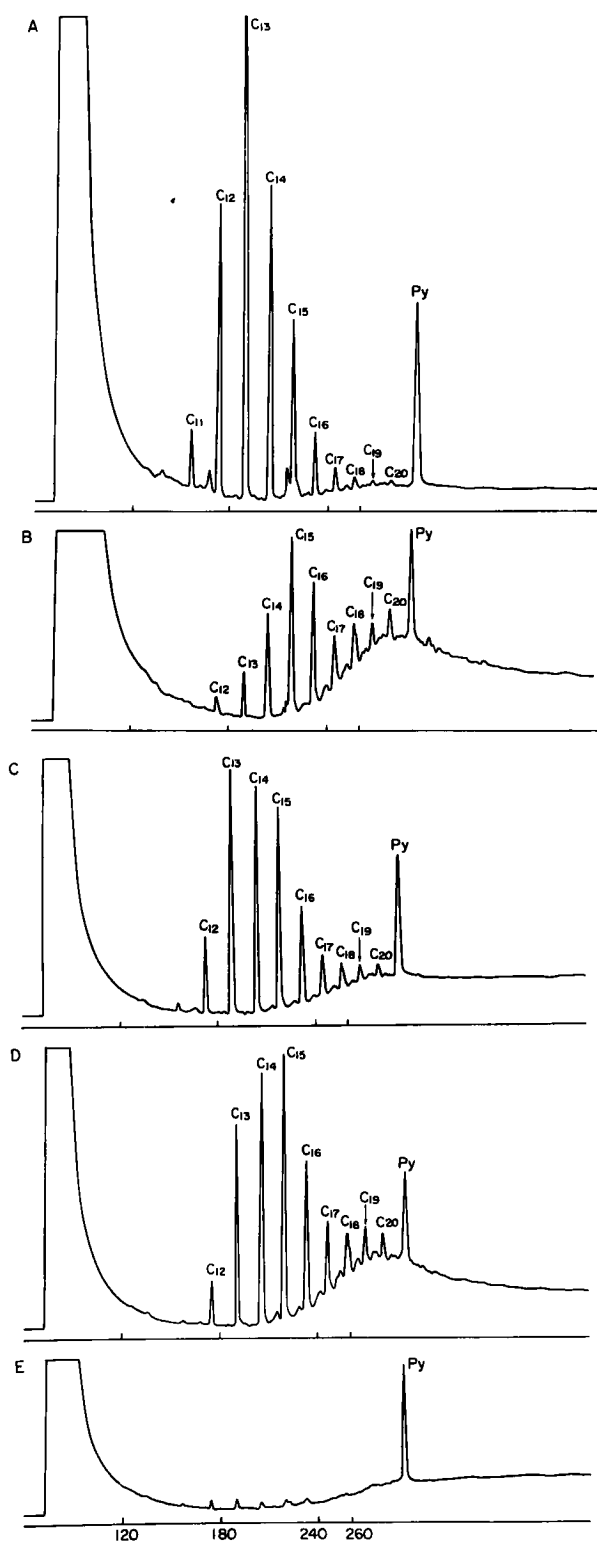


図3. 油処理剤飼育アサリの飼育時間に伴う可食部中の*n*-パラフィンのガスクロマトグラム

A: 処理剤, B: 飼育水, C: 飼育3日後アサリ (3g/ml), D: 飼育5日後 (1.5g/ml) アサリ, E: 対照アサリ

Fig.3 Relation between time in the rearing oil disperser and concentration of *n*-paraffins in the soft body of short-necked clam. Gas chromatogram A; oil disperser, B; rearing water, C; *n*-paraffins after being reared for 3 days, D; for 5 days, E; control.

B. アサリ軟体部に移行した原油成分の n-ヘキサン分画及びアセトニトリル分画のガスクロマトグラム

原油懸濁海水飼育のアサリ軟体部のガスクロマト

グラムには、n-パラフィンの他に、芳香族炭化水素が存在することが推定された。それゆえに、n-ヘキサン・アセトニトリル分配による相互の分離を行った。

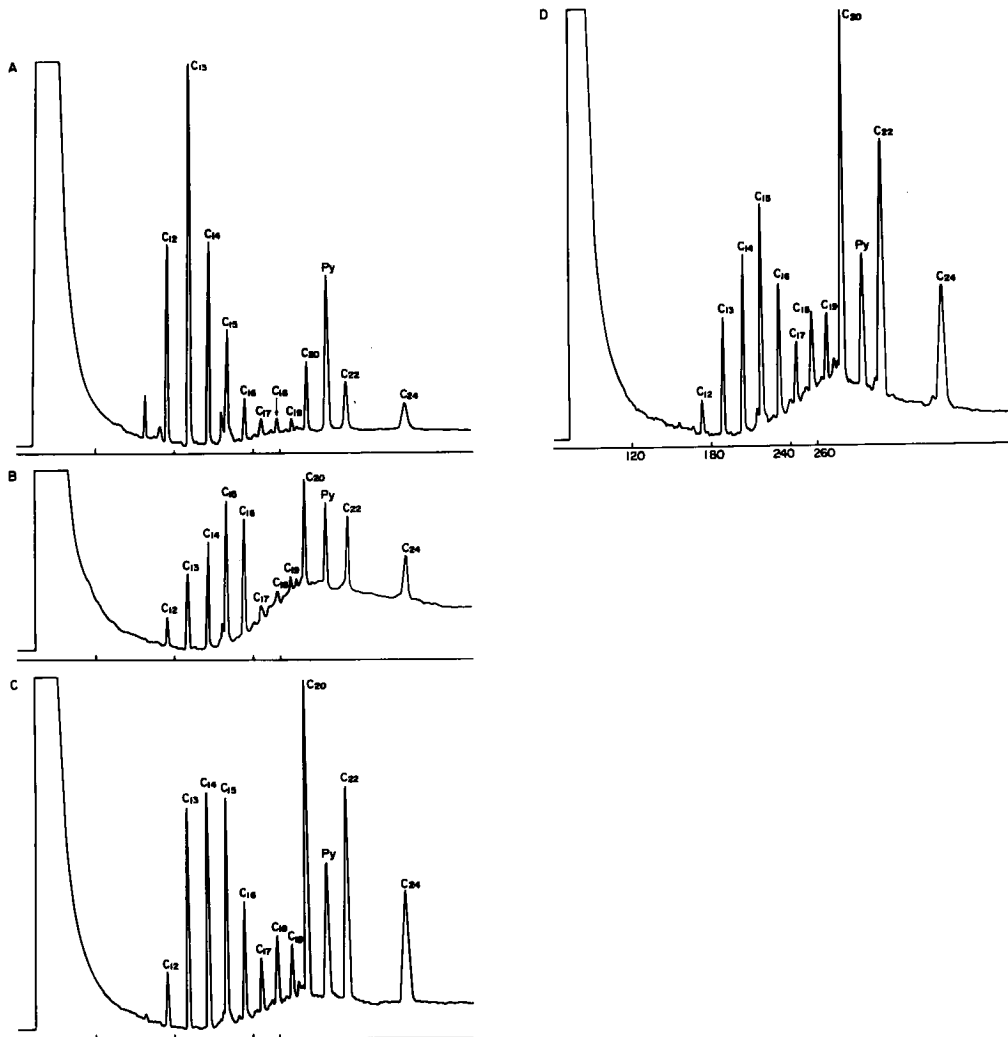


図4. n-パラフィン (C<sub>20,22,24</sub>) 添加油処理剤 (8種混合; G, C, K, P, M, Y, N, S) 飼育アサリの飼育時間に伴う可食部中の n-パラフィンのガスクロマトグラム  
A : n-パラフィン (C<sub>20,22,24</sub>) 添加油処理剤, B : 飼育水, C : n-パラフィン添加油, 処理剤飼育3日後アサリ, D : 飼育5日後アサリ

Fig. 4 Relation between time in the rearing oil disperser supplemented C<sub>20</sub>, C<sub>22</sub> and C<sub>24</sub> n-paraffines and concentration of n-paraffins in the soft body of short-necked clam.

Gas chromatogram; A : oil disperser supplemented C<sub>20</sub>, C<sub>22</sub> and C<sub>24</sub> n-paraffins. B : rearing water. C : short-necked clam reared for 3 days. D : for 5 days.

〔図2〕は、1,000 ppmの原油懸濁海水で、3日間飼育したアサリの軟体部のクリンアップ処理液の、アセトニトリル分配前のn-ヘキサン層〔図2, A〕、アセトニトリル分配後のn-ヘキサン層〔図2, B〕、及びアセトニトリル層をほとんど乾固し、n-ヘキサンに溶解したもの〔図2, C〕のガスクロマトグラムである。〔図2, B〕に示すごとく、比較的濃厚な原油懸濁海水でアサリを飼育した場合には、n-パラフィンの間に存在するピークが減少しており、n-パラフィンのC<sub>13</sub>~C<sub>24</sub>の移行が更に確実に認められた。

また、〔図2, C〕においては、主として、2環及び3環の芳香族炭化水素、及び有機硫黄化合物が推

定されている<sup>12)</sup>

C. 油処理剤及びn-パラフィン添加油処理剤飼育アサリのガスクロマトグラム

〔図3〕は、油処理剤、飼育水及び3日、5日間飼育後のアサリ軟体部のガスクロマトグラムを示す。

〔図4〕は、油処理剤にC<sub>20</sub>, C<sub>22</sub>, C<sub>24</sub>のn-パラフィンを添加（〔図3〕・Aに示すごとく、C<sub>20</sub>, C<sub>22</sub>, C<sub>24</sub>のn-パラフィンは、油処理剤には微量含有されるのみである）して飼育したアサリの軟体部のガスクロマトグラムである。

〔図3〕に示すごとく、処理剤のn-パラフィンのうち、C<sub>13</sub>~C<sub>15</sub>を中心に、C<sub>12</sub>~C<sub>20</sub>のn-パラフィン

表1 油処理剤、飼育海水、飼育3日目、5日目のアサリ中のn-パラフィンの濃度及び飼育5日目のアサリへの濃縮比

Table 1. Concentration of n-paraffins in oil disperser, rearing sea water, soft body of short necked clams reared for 3days and 5days, and average value of concentration ratio of n-paraffins in soft body of short necked clams reared for 5days.

Concentration ratio; concentration of n-paraffins in soft body of short necked clams reared for 5days/concentration of n-paraffins in rearing sea water.

|                 | 油 処 理 剤<br>(%) | 飼 育 海 水<br>(ppm) | 飼育3日目のアサリ<br>(ppm) | 飼育5日目のアサリ<br>(ppm) | 飼育5日目のアサリ<br>への濃縮比 |
|-----------------|----------------|------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| C <sub>12</sub> | 9.60±0.78      | 0.035±0.004      | 1.97±0.08          | 2.33±0.02          | 66.6±0.09          |
| C <sub>13</sub> | 18.42±0.99     | 0.068±0.005      | 7.21±0.25          | 12.03±0.98         | 176.9±4.26         |
| C <sub>14</sub> | 9.86±0.54      | 0.155±0.011      | 6.42±0.32          | 14.14±1.17         | 91.2±2.45          |
| C <sub>15</sub> | 5.31±0.38      | 0.198±0.011      | 6.31±0.39          | 16.59±1.79         | 83.8±1.92          |
| C <sub>16</sub> | 1.71±0.09      | 0.162±0.013      | 2.87±0.23          | 8.80±0.89          | 54.3±1.23          |

表2 n-パラフィン (C<sub>20</sub>, C<sub>22</sub>, C<sub>24</sub>) 添加油処理剤、飼育海水、飼育3日目、5日目のアサリ中のn-パラフィンの濃度及び飼育5日目のアサリへの濃縮比

Table 2. Concentration of n-paraffins in oil disperser supplemented C<sub>20</sub>, C<sub>22</sub> and C<sub>24</sub> n-paraffins, rearing sea water, soft body of short necked clams reared for 3days and 5days, and average value of concentration ratio of n-paraffins in soft body of short necked clams reared for 5days.

Concentration ratio; concentration of n-paraffins in soft body of short necked clams reared for 5days/concentration of n-paraffins in rearing sea water.

|                 | n-パラフィン添加油<br>処理剤 (%) | 飼 育 海 水<br>(ppm) | 飼育3日目のアサリ<br>(ppm) | 飼育5日目のアサリ<br>(ppm) | 飼育5日目のアサリ<br>への濃縮比 |
|-----------------|-----------------------|------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| C <sub>12</sub> | 7.07±0.80             | 0.040±0.008      | 1.03±0.08          | 1.63±0.25          | 40.8±0.85          |
| C <sub>13</sub> | 15.43±0.95            | 0.054±0.009      | 5.05±0.38          | 8.41±0.68          | 155.7±6.32         |
| C <sub>14</sub> | 7.31±0.58             | 0.138±0.011      | 5.48±0.25          | 11.04±0.82         | 80.0±0.99          |
| C <sub>15</sub> | 3.90±0.40             | 0.187±0.022      | 6.00±0.25          | 13.21±1.71         | 70.6±3.43          |
| C <sub>16</sub> | 1.37±0.11             | 0.160±0.018      | 2.50±0.17          | 6.42±0.49          | 40.1±1.73          |
| C <sub>20</sub> | 4.55±0.45             | 0.134±0.042      | 12.80±0.98         | 24.94±1.81         | 186.1±2.99         |
| C <sub>22</sub> | 4.38±0.42             | 0.128±0.073      | 10.46±0.39         | 20.65±1.84         | 161.3±4.25         |
| C <sub>24</sub> | 4.15±0.29             | 0.120±0.009      | 5.80±0.31          | 10.60±0.51         | 88.3±2.88          |

の移行が認められる。一方において、〔図4〕に示すように、油処理剤に加えられた、 $C_{20}$ 、 $C_{22}$ 、 $C_{24}$ のn-パラフィン、処理剤中のn-パラフィンと共に、それらのピークの移行が認められる。 $C_{20}$ 、 $C_{22}$ 、 $C_{24}$ のn-パラフィンは、油処理剤を添加することなくそのまま飼育水に添加した場合には、表面に浮上して、その移行はほとんど認められない。

〔図3〕及び〔図4〕のガスクロマトグラムから、それぞれの濃度を算出した結果は、〔表1〕及び〔表2〕に示すごとくである。

飼育海水中の、n-パラフィンが油処理剤、n-パラフィンを添加した油処理剤共に、計算値より少ないのは、飼育水槽の壁や底泥に付着したためと推定される。それゆえに、飼育海水中に存在するn-パラフィンの濃度を基準として検討を進めた。

飼育海水からアサリへの、n-パラフィンの濃縮比（アサリ肉中の各n-パラフィンの濃度/飼育海水中的各n-パラフィンの濃度）を計算した結果を〔表1〕及び〔表2〕に示した。

油処理剤から、アサリ軟体部へのn-パラフィンの濃縮比は、54 ( $C_{16}$ )~177 ( $C_{13}$ )の範囲であった。 $C_{13}$ のn-パラフィンの濃縮比の大きい原因は不明である。

$C_{20}$ 、 $C_{22}$ 、 $C_{24}$ のn-パラフィンを添加した油処理剤からアサリ軟体部への濃縮比は、 $C_{12}$ ~ $C_{16}$ においては、油処理剤のみと大差なく、40 ( $C_{12}$ )~155 ( $C_{13}$ )の範囲であった。添加されたn-パラフィンの濃縮比は、 $C_{20}$  : 186、 $C_{22}$  : 161、 $C_{24}$  : 81であった。

以上の成績から、2、3のn-パラフィンを除いて、貝における濃縮比は100前後であった。原油懸濁海水からアサリへの、有機硫黄化合物の濃縮比<sup>13)</sup>は、4日目で135前後、ベンズピレン<sup>14)</sup>は、4日目で79と大差がないと考える。

## 考 案

原油懸濁海水で飼育したアサリのガスクロマトグラムでは、主に、 $C_{13}$ ~ $C_{20}$ にいたるパラフィン系炭化水素の移行が著明であり、原油懸濁海水で飼育したウナギにおいて、 $C_{13}$ ~ $C_{15}$ のn-パラフィンの移行が著明であった点にくらべて、<sup>9)</sup>高沸点成分の移行傾向が認められる。

このパラフィン系炭化水素を、n-ヘキサン・アセトニトリル分配した場合には、ヘキサン分画には、n-パラフィンが含有され、アセトニトリル分画には、芳香族炭化水素が含有されることが認められた。この芳香族炭化水素は、 $\alpha$ -、 $\beta$ -メチルナフタリン、

di-及び tri-メチルナフタリン、di-ベンズチオフェン、mono-メチル di ベンズチオフェン、mono-メチルアントラセン、di-及び tri-メチル di ベンズチオフェン等である<sup>15)</sup>

前報において<sup>9)</sup>著者は、油処理剤中のn-パラフィンのウナギへの移行について報告した。今回は、油処理剤中の $C_{12}$ ~ $C_{16}$ のn-パラフィンが、アサリに移行する事実、及び、単独では移行し難い $C_{20}$ 、 $C_{22}$ 、 $C_{24}$ のn-パラフィンが、処理剤と共に与えることによって、アサリに移行する事実については、処理剤の使用上、今後の検討を要する。

なお、5日間、油処理剤を含む海水で、アサリを飼育した場合の濃縮比は、100前後を示すので、貝類は比較的外界のn-パラフィンを、濃縮しやすい傾向があると考えられる。

本研究によって、原油で汚染された海水から、貝類にn-パラフィンが移行することがわかった。また、油処理剤中のn-パラフィンや油処理剤に添加した高沸点のn-パラフィンも、貝類に移行することが確認された。

油処理剤から、貝類へのn-パラフィンの濃縮比は100前後であって、明らかに生体への濃縮が認められた。

この結果から、n-パラフィンが貝類から哺乳動物に移行することは明らかである。魚貝類や鳥獣肉及び人体脂肪中にn-パラフィンが、検出された事例も報告されている<sup>16)</sup>

n-パラフィンは、毒性は少ないとされているが、著者の最近の研究<sup>16)</sup>によれば、赤血球やミトコンドリア膜に作用して、 $K^+$ 遊出作用を促進させ、また、ミトコンドリアの酸化的リン酸化反応を脱共役させる作用を有することがわかった。

また、n-パラフィンは鼻のスプレーなどに使用されており、これを続けると肺の下葉に下降して、肉芽形成反応をおこし、線維症をおこしたり、包被を形成するという報告<sup>17)</sup>もある。このような事実から、n-パラフィンの毒性を全く無視することはできない。

以上のことから、石油成分の食品衛生上の一つの指標として、n-パラフィンを考える必要がある。

## 結 論

原油懸濁海水中で、アサリを8日間飼育し、さらにその後、清浄海水にかえてアサリの飼育を行った。そして、アサリ軟体部へのn-パラフィンの移行及び脱離について測定を行った。

また、アサリ軟体部の *n*-ヘキサン抽出液を、*n*-ヘキサン・アセトニトリル分配法によって、*n*-パラフィンと芳香族炭化水素を相互に分離した。ついで、油処理剤（8種混合）及び、 $C_{20}$ ,  $C_{22}$ ,  $C_{24}$  の *n*-パラフィン添加油処理剤でアサリを飼育し、*n*-パラフィンの移行を測定した。

その成績は以下のごとくである。

1. 原油中の *n*-パラフィンのうち、ガスクロマトグラフで、 $110^{\circ}\text{C}$ ~ $260^{\circ}\text{C}$  の間で溶出する  $C_{13}$ ~ $C_{20}$  の *n*-パラフィンが、アサリ軟体部に移行することが認められ、そして、飼育日数の増加に従って、アサリ軟体部の *n*-パラフィン濃度は増加した。
2. 原油懸濁海水中で、8日間飼育したアサリを、清浄海水中で飼育すると、*n*-パラフィンは脱離することが認められた。そして、*n*-パラフィンの脱離については、その成分中、低沸点成分 ( $C_{13}$ ~ $C_{15}$ ) は、

高沸点成分 ( $C_{16}$ ~ $C_{20}$ ) より早かった。

3. 1,000 ppmの原油懸濁海水で、3日間飼育したアサリの軟体部のクリーンアップ処理液を、*n*-ヘキサンとアセトニトリルで分配した。*n*-ヘキサン層に  $C_{13}$ ~ $C_{24}$  の *n*-パラフィンの移行、及び、アセトニトリル層に芳香族炭化水素の移行が確認された。

4. 油処理剤（8種混合）100 ppmで、アサリを飼育した場合、油処理剤中の  $C_{12}$ ~ $C_{16}$  の *n*-パラフィンが移行する事実、及び、油処理剤に添加した  $C_{20}$ ,  $C_{22}$ ,  $C_{24}$  の *n*-パラフィンが移行する事実が確認された。そして、5日間の各 *n*-パラフィンの濃縮比は、40~176の範囲であった。

稿を終るにあたり、御懇篤な御指導、御校閲を賜った緒方正名教授に厚く謝意を表します。また、実験について御援助戴いた吉田好江氏に感謝します。

## 文 献

- 1) Motohiro, T. and Inoue, N.: *n*-Paraffins in polluted fish by crude oil from "Juliana" wreck. Bull. Fac. Hokkaido Univ., 23, 204—208, 1970.
- 2) Mackie, P. R., McGill, A. S. and Hardy, R.: Diesel oil contamination of brown trout., Environ. Pollut., 3, 9—16, 1972.
- 3) Blumer, M., Souza, G. and Sass, J.: Hydrocarbon pollution of edible shellfish by an oil spill., Marine Biology, 5, 195—202, 1970.
- 4) Paradis, M. and Ackman, R. G.: Differentiation between natural hydrocarbons and low level diesel oil contamination in cooked lobster meat., J. Fish. Res. Board Can., 32, 316—320, 1975.
- 5) Ackman, R. G. and Noble, D.: Steam distillation: a simple technique for recovery of petroleum hydrocarbons from tainted fish., J. Fish. Res. Board Can., 30, 712—714, 1973.
- 6) Vale, G. L., Sidhu, W. A., Montgomery, W. A. and Johnson, A. R.: Studies on a kerosene-like taint in mullet (*Mugil cephalus*) II—chemical nature volatile constituents. J. Sci. Fd. Agric., 21, 433—436, 1970.
- 7) Ehrhardt, M.: Petroleum hydrocarbons in oysters from Galveston Bay., Environ. Pollut., 3, 257—271, 1972.
- 8) Motohiro, T. and Iseya, Z.: Effects of water polluted by oil on aquatic animals. II. *n*-paraffins, aromatic hydrocarbons and crude oil concentration on taint in scallop (*Pecten yessoensis*), Bull. Fac. Hokkaido Univ., 26, 367—371, 1976.
- 9) Ogata, M., Miyake, Y., Kira, S., Matsunaga, K. and Imanaka, M.: Transfer to fish of petroleum paraffins and organic sulfur compounds., Water Res., 11, 333—338, 1977.
- 10) 緒方正名, 三宅与志雄, 吉良尚平: *n*-パラフィンを主とする石油成分の魚への移行, 日本公衛誌23, 313—316, 1976.
- 11) 緒方正名, 三宅与志雄, 吉良尚平: 油臭魚のガスクロマトグラフィと石油成分の赤外分光測定, The HIT-ACHI scientific instrument news. 18, 2—6, 1975.



- 12) 緒方正名, 山崎吉郎, 三宅与志雄: 原油成分中, 魚類, 貝類への移行成分のガスクロマトグラフィマススペクトログラムによる同定, 文部省科学研究費補助金特定研究(1)海洋環境保全の基礎的研究, 「石油成分の海洋汚染に伴う異臭魚の発生と特にその医学的研究(昭和52年度)」25-31, 1978.
- 13) 緒方正名, 三宅与志雄: 原油懸濁液飼育貝類における有機硫黄化合物の移行と脱離, 文部省科学研究費補助金特定研究(1)海洋環境保全の基礎的研究, 「石油成分の海洋汚染に伴う異臭魚の発生と特にその医学的研究(昭和52年度)」1-9, 1978.
- 14) 緒方正名, 山崎吉郎: 多核芳香族添加原油懸濁液で飼育した貝類中の多核芳香族炭化水素の移行と脱離文部省科学費補助金特定研究(1)海洋環境保全の基礎的研究, 「石油成分の海洋汚染に伴う異臭魚の発生と特にその医学的研究(昭和52年度)」19-24, 1978.
- 15) 中西多恵, 斉藤行正, 武田明治, 内山充: 食品及び人体脂肪中のパラフィン系炭化水素について, 食衛誌 18, 182-190, 1977.
- 16) 三宅与志雄: 異臭魚の発生と石油成分の食物連鎖, 第5報, n-パラフィンの生体膜への作用岡山医学会雑誌90, (投稿中)
- 17) Jhienes, C. H. and Haley, I. J., Clinical toxicology. 5th ed. Lea & Febiger, Philadelphia, 192, 1972.

Occurrence of oily fish and food chain of  
petroleum compounds

Part 2. Transfer to shellfish of  
n-paraffins in petroleum and oil  
dispenser.

Yoshio MIYAKE

Department of Public Health, Okayama

University Medical School

(Director : Prof. Masana Ogata)

Short necked clams (*Venerupis Amygdala japonica*) were maintained in a controlled laboratory environment in sea water containing suspension of crude oil and then transferred to clean sea water.

Transferring and disappearance of n-paraffins in the soft body of short necked clams were examined by gaschromatography.

n-Hexane solution after clean up treatment was treated by distribution method with n-hexane and acetonitrile and were separated n-paraffins and aromatic hydrocarbons.

Short necked clams were reared in oil dispenser or supplement with  $C_{20}$ ,  $C_{22}$ ,  $C_{24}$  of n-paraffins and n-paraffins in soft body of short necked clams were analyzed by gaschromatography.

The following results were obtained.

1)  $C_{13}$ - $C_{20}$  of n-paraffins in crude oil were transferred in the soft body of short necked clams.

The concentration of n-paraffins increased with rearing time in crude oil suspension and decreased with clean sea water. The rate of disappearance of  $C_{10}$ - $C_{15}$  in n-paraffin were decreased faster than  $C_{16}$ - $C_{20}$  of n-paraffins.

2) Short necked clams were reared in the crude oil suspension (1,000 ppm) for 3 days.

n-Hexane solution after clean up was treated by distribution method. n-Paraffins remains in n-hexane and di-, tri-cyclic aromatic hydrocarbons transferred from n-hexane solution to acetonitrile solution.

3) Short necked clams were reared in oil dispenser solution (100 ppm). Gaschromatograms of soft body of short necked clams showed the presence of  $C_{12}$ - $C_{16}$  of n-paraffins.

Short necked clams were reared in oil dispenser solution supplemented with  $C_{20}$ ,  $C_{22}$ ,  $C_{24}$  of n-paraffins. Gaschromatogram of soft body of short necked clams showed the presence of  $C_{20}$ ,  $C_{22}$ ,  $C_{24}$  of n-paraffins except  $C_{12}$ - $C_{16}$  of n-paraffins of oil dispenser.