

【資 料】

魚のへい死事例の原因究明について

Investigating the cause of fish death cases

山本浩司, 大月史彦, 吉岡敏行

YAMAMOTO Koji, OTSUKI Fumihiko, YOSHIOKA Toshiyuki

要 旨

公共用水域等において発生した魚のへい死事例のうち農薬が原因と推定された3事例について報告する。各事例で水質試料と魚試料の農薬を迅速一斉分析法により分析した結果、それぞれの事例において水質試料と魚試料の両方からフェンプロパトリン、ペルメトリン又はエンドスルファンが検出され、それぞれの事例のへい死の原因物質と考えられた。

[キーワード：魚のへい死, 農薬, 迅速一斉分析法, GC-MS]

[Key words : Fish's death, Pesticide, Rapid simultaneous analysis method, GC-MS]

1 はじめに

河川や湖沼、海域の公共用水域において魚のへい死等の水質事故が発生した場合、住民や市町村又は管轄する県民局等（以下、「行政機関」という。）から迅速な原因究明が求められている。例年、岡山県が管轄する公共用水域において魚のへい死事例は10～20件程度発生しているが、魚のへい死原因の判明率は約50%程度であり、その中には農薬が原因であることもあった。そのため、当センターでは、平成12年度から水質試料中の約90農薬について迅速一斉分析法の開発を開始し、平成28年度末までに水質試料中294農薬、魚試料中214農薬を検体搬入後24時間以内に分析できる体制を構築して、魚のへい死等の水質事故時に活用している。今回、公共用水域において発生した魚のへい死事例について、当センターで開発した農薬の迅速一斉分析法を活用してその原因として疑われる物質の特定に至った3事例について報告する。

2 分析方法

2.1 前処理方法

水質試料は、緊急時における化学物質調査マニュアル¹⁾を参考に試料水に塩化ナトリウムを5%添加し、ジクロロメタンを用いて2回振とう抽出後、脱水・濃縮し、内標準物質を0.1 µg添加後、1 mLに定容した。

魚試料は、既報²⁾のとおり、えらの部分又は頭部を細切し、約2 gをジクロロメタン抽出後、アセトニトリル/ヘキサン分配及び連結カラム処理後、内標準物質を0.1 µg添加後、1 mLに定容した。

2.2 GC-MSの測定条件

使用機種：GC：Agilent7890A, MS：JMS-Q1000GC Mk II

使用カラム：DB-5MS+DG（Agilent製, 30 m×0.25 mm, 0.25 µm）

カラム温度：50 °C (2 min) → 20 °C/min → 120 °C (0 min) → 7 °C/min → 310 °C (5 min)

注入方法：スプリットレス 注入口温度：250 °C

キャリアーガス：ヘリウム (1 mL/min)

インターフェース温度：240 °C イオン源温度：210 °C

イオン化電圧：70 eV 検出モード：SCAN(*m/z* 50～500)

質量スペクトル化合物ライブラリ：NIST08

3 結果及び考察

3.1 事例1

平成30年10月に河川で大小100尾程度の魚やザリガニ等がへい死した事例が発生した。行政機関が周辺調査を実施し、当センターで水質試料5検体、へい死した魚試料（オイカワ）2検体を検査した。水質試料のpHと溶存酸素量に異常はなかったが、フェンプロパトリンが魚へい死地点の水質試料から0.18 µg/L、魚試料から0.08 µg/g-wet検出された。図1にクロマトグラム、図2にマススペクトルを示す。検出された農薬はGC-MS付属のNIST08で検索したところ、データベースのマススペクトルとほぼ一致した。

フェンプロパトリンは、ピレスロイド系殺虫剤で、魚類や甲殻類に強い毒性を示す魚毒性区分がC類の農薬で

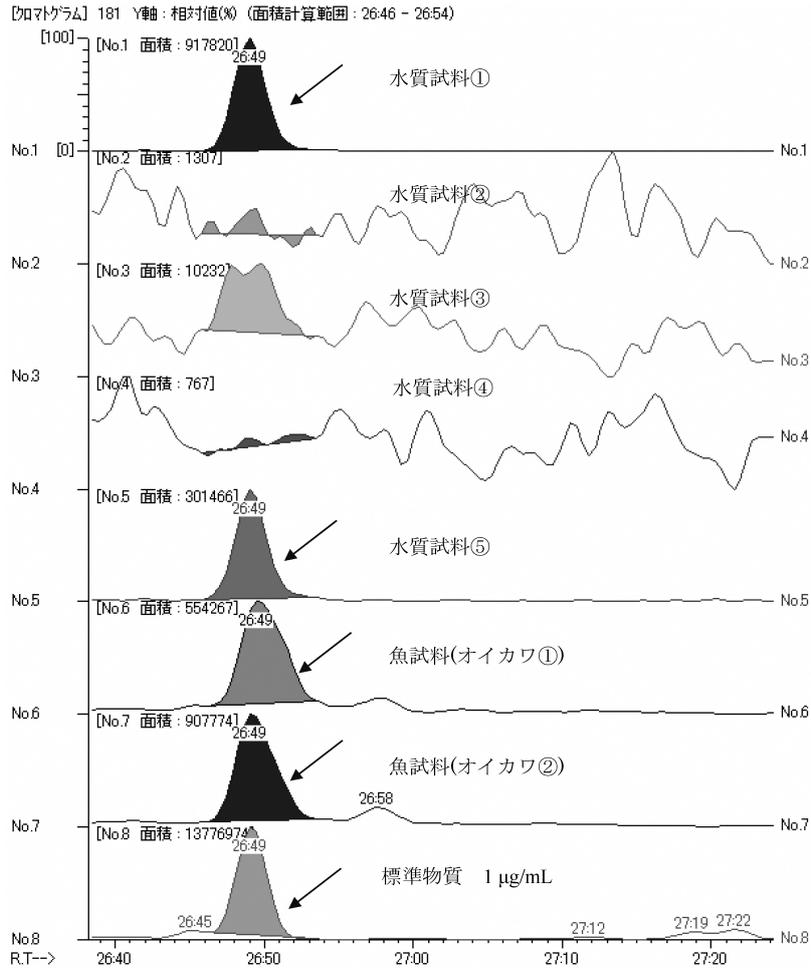


図1 フェンプロパトリンのクロマトグラム ($m/z = 181$)

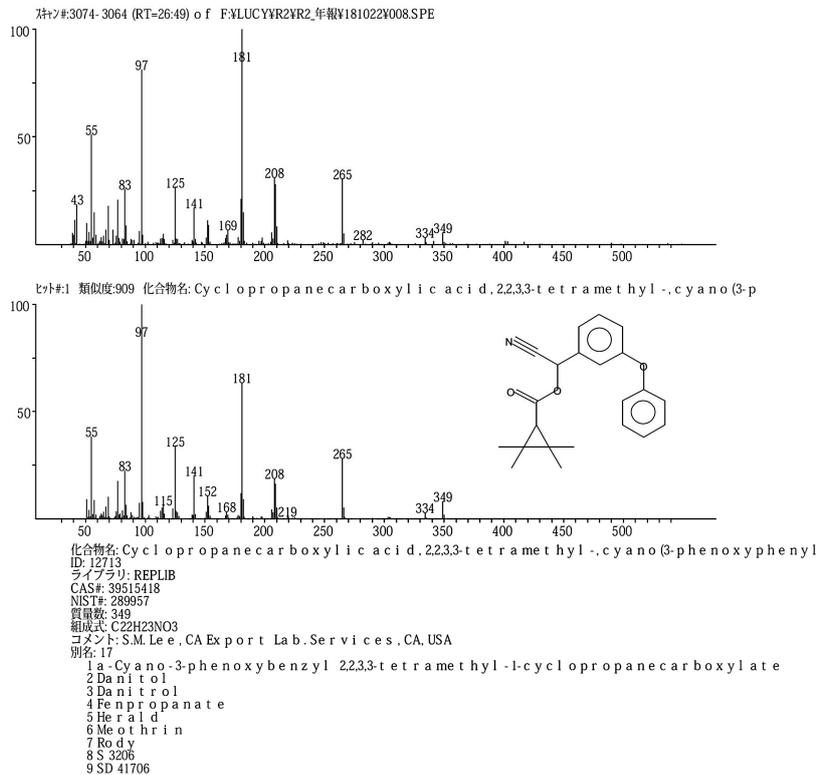


図2 フェンプロパトリンのマススペクトル (上: 水質試料①, 下: データベース)

あり、コイの96時間LC₅₀が15 µg/L、ブルーギルの48時間LC₅₀が1.95 µg/L、オオミジンコの48時間EC₅₀が80 µg/L、緑藻のEbC₅₀が>14.1 µg/Lである³⁾。水質試料の検出濃度は、ブルーギルの48時間LC₅₀の10分の1未満であったが、へい死した魚試料からも検出されたこと及び試料採取が事例発生の翌日で、原因物質が相当程度流下した可能性があることを考慮すれば、フェンプロパトリンが魚のへい死原因である可能性が高いと考えられた。

3.2 事例2

平成30年10月に水路で小魚数百尾とエビ数百匹がへい死した事例が発生した。行政機関が周辺調査を実施し、当センターで水質試料2検体、へい死した魚試料（ムギツク、タナゴ）を検査した。水質試料のpHと溶存酸素量に異常はなかったが、ペルメトリンが水質試料から0.23 µg/L及び1.4 µg/L、魚試料から0.9 µg/g-wet検出された。図3にクロマトグラム、図4にマススペクトルを示す。検出された農薬はGC-MS付属のNIST08で検

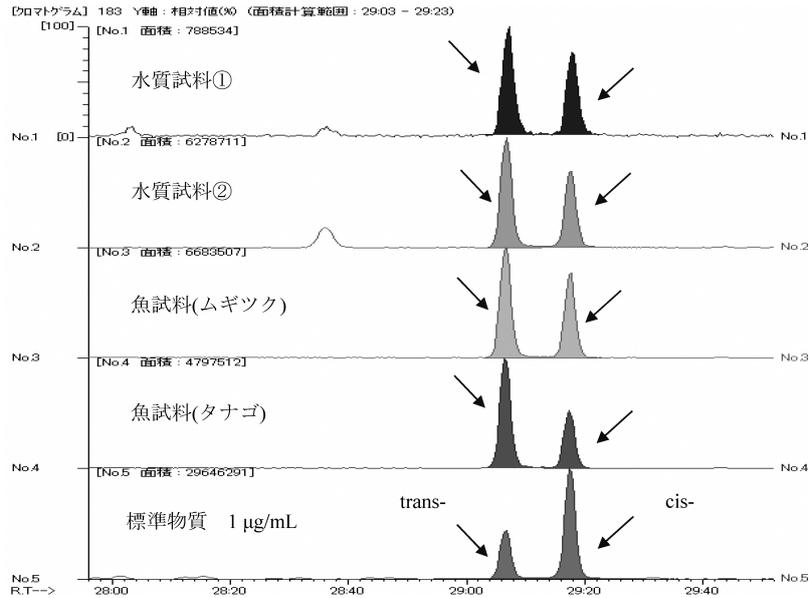


図3 ペルメトリンのクロマトグラム ($m/z = 183$)

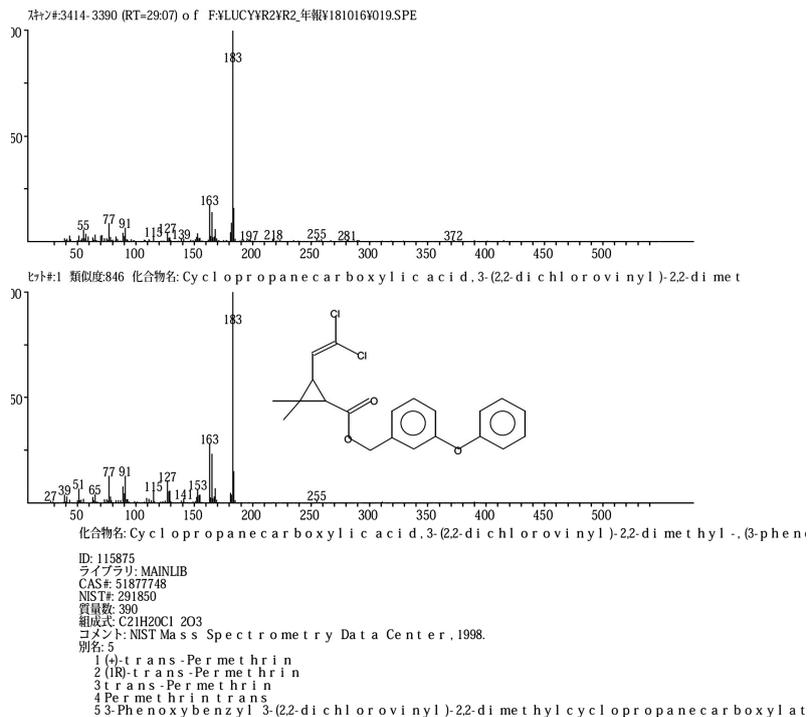


図4 ペルメトリンのマススペクトル (上: 水質試料①, 下: データベース)

索したところ、データベースのマススペクトルとほぼ一致した。なお、ペルメトリンには、cis-ペルメトリンとtrans-ペルメトリンの異性体があり、濃度は合計値である。

ペルメトリンは、ピレスロイド系の殺虫剤で、水産動物への急性毒性は、コイの96時間LC₅₀が240 µg/L、ニジマスの96時間LC₅₀が0.69 µg/L、ブルーギルの96時間LC₅₀が5.81 µg/L、オオミジンコの48時間EC₅₀が2.7 µg/L、緑藻の72時間EbC₅₀が540 µg/Lである³⁾。ペルメトリンは、魚類と甲殻類に強い毒性を示す農薬であり、今回検出された水質試料濃度は、魚類と甲殻類の急性毒性値に近い値であったことから、ペルメトリンが魚とエビのへい死原因である可能性が極めて高いと考えられた。

3.3 事例3

令和元年8月に用水路で小魚10尾程度がへい死し、用水路から取水しているいけすでも大型のコイ2尾がへい死した事例が発生した。行政機関が周辺調査を実施し、当センターで水質試料3検体、へい死したコイ試料を検査した。水質試料のpHに異常はなかったが、エンドスルファンがいけす水質試料から52.4 µg/L、用水路下水質試料から16 µg/L検出され、いずれもエンドスルファンの魚類急性毒性値7.2 µg/L⁴⁾を超過していた。また、へい死したコイ試料からもエンドスルファンが1.3 µg/g-wet

検出された。エンドスルファンは、α-エンドスルファンとβ-エンドスルファンの異性体があるが、いずれの異性体も検出され、また、エンドスルファンの代謝成分であるエンドスルファンサルフェートも検出された。したがって、魚のへい死原因がエンドスルファンである可能性が極めて高いと考えられた。図5及び図6にクロマトグラム、図7及び図8にマススペクトルを示す。検出された農薬はGC-MS付属のNIST08で検索したところ、データベースのマススペクトルとほぼ一致した。

エンドスルファンは、POPs条約(残留性有機汚染物質に関するストックホルム条約)の附属書A(廃絶)に指定され、製造・使用、輸出入が原則禁止されている⁵⁾。したがって、すでに国内においても農薬の販売及び使用が禁止されている。

また、イソプロチオランが全ての水質試料から0.3~0.4 µg/Lのごく微量の濃度で検出された。イソプロチオランは主に稲のイモチ病の殺菌剤として使用されており、水田に散布されたものが用水路に流出していたものと考えられた。検出された濃度は、イソプロチオランの魚類急性毒性値11.4 mg/L³⁾と比較して非常に低濃度であったため、魚のへい死原因がイソプロチオランである可能性は低いと考えられた。

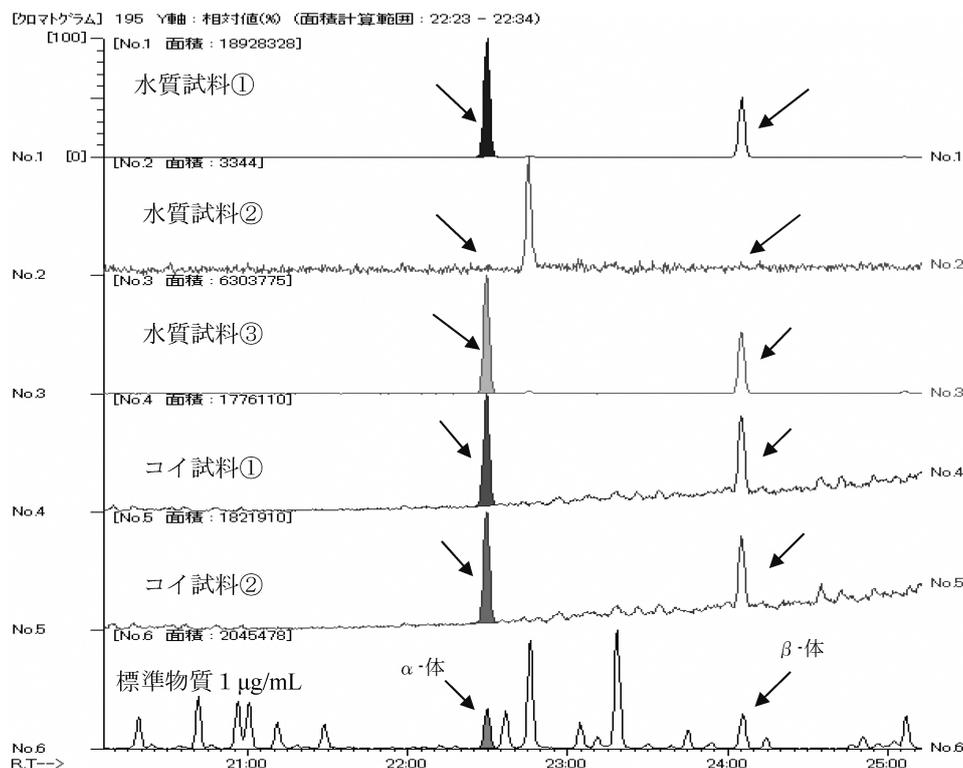


図5 エンドスルファンのクロマトグラム (m/z = 195)

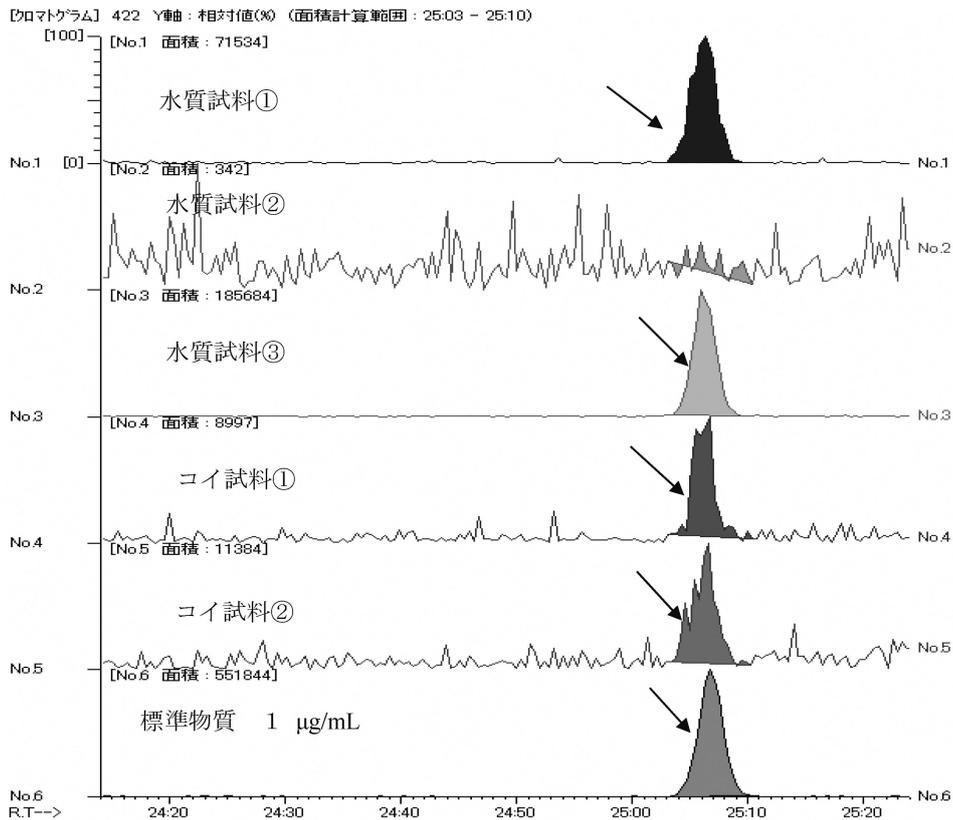


図6 エンドスルファンサルフェートのクロマトグラム ($m/z = 422$)

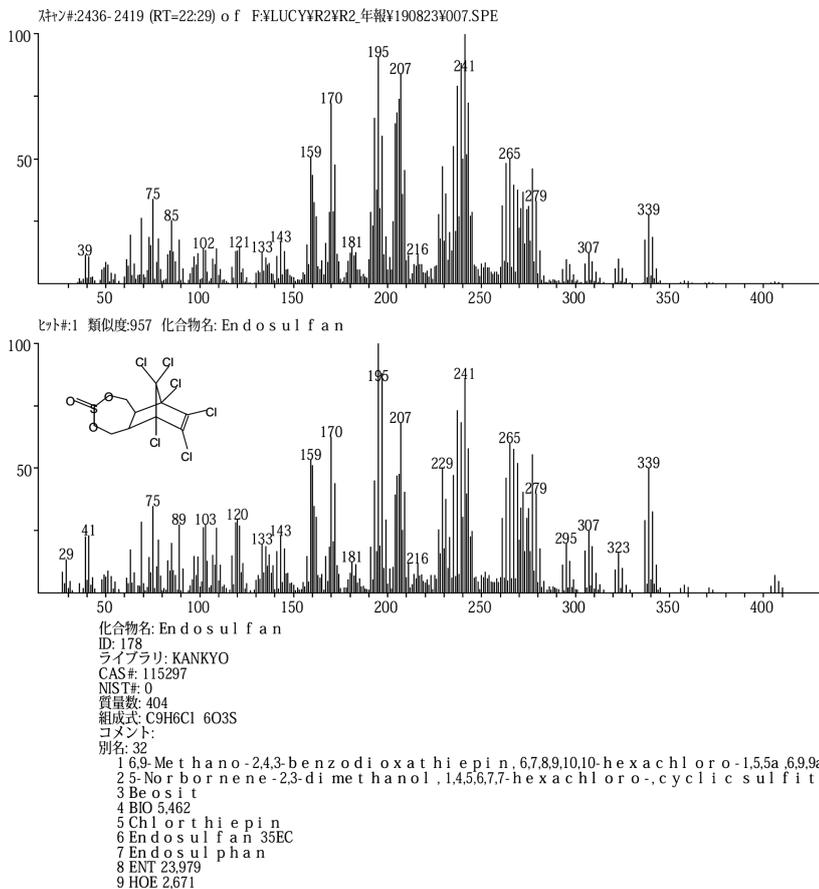


図7 エンドスルフানেরマススペクトル (上: 水質試料①, 下: データベース)

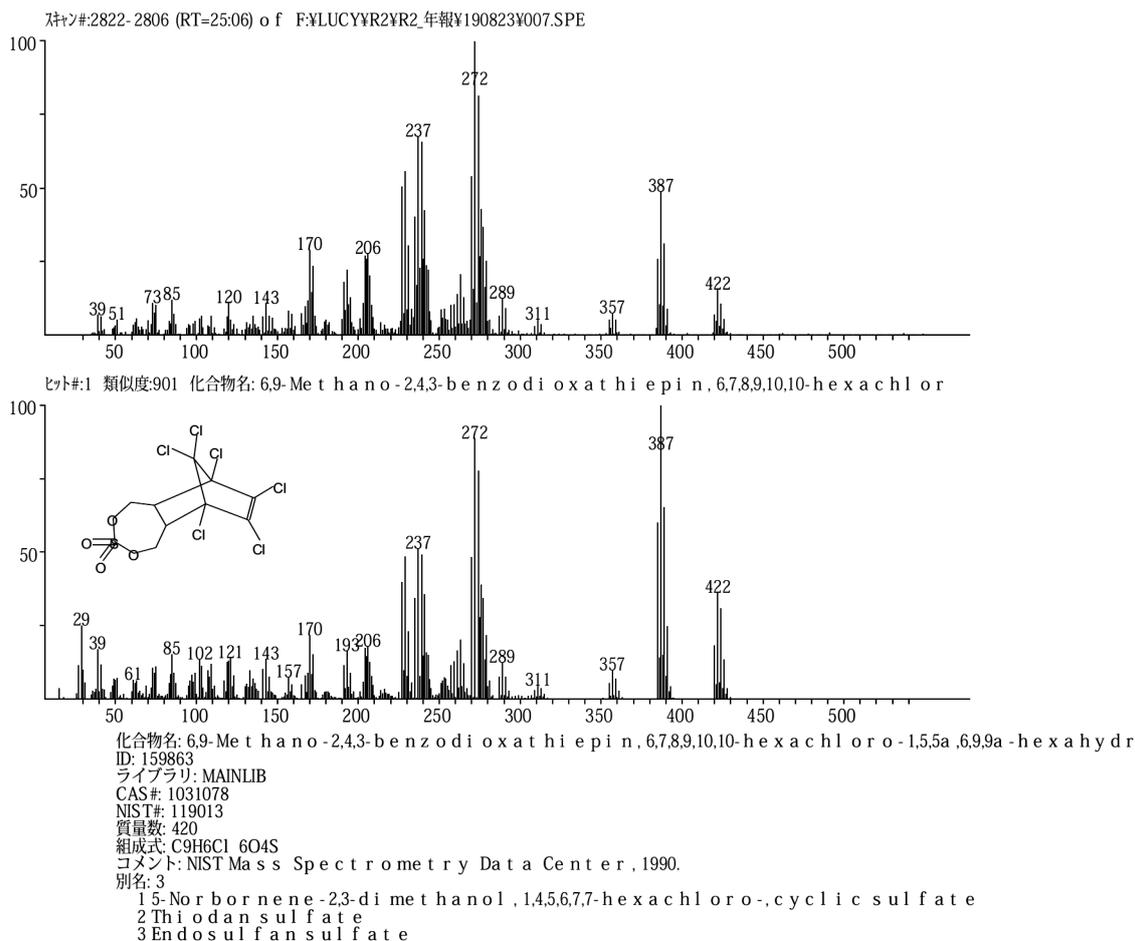


図8 エンドスルファンサルフェートのマススペクトル (上: 水質試料①, 下: データベース)

4 まとめ

魚へい死事例の際に水質試料と魚試料の農薬を迅速一斉分析法により分析した結果、それぞれの事例において水質試料と魚試料の両方からフェンプロパトリン、ペルメトリン又はエンドスルファンが検出され、それぞれの事例のへい死の原因物質と考えられた。

魚のへい死等の水質事故発生時は、環境汚染を最小限に抑え、健康被害を未然に防ぐため、可及的に緊急対応を図ることが必要である。その原因調査において最も重要な点は、迅速な初動調査である。発生から時間が経過すると、原因物質が流下したり、原因物質の濃度が低下したりすることが考えられる。また、へい死した魚が腐敗し、魚に吸着した原因物質の濃度が低下するなど検出が困難になる可能性も考えられる。したがって、今後も、魚のへい死等の水質事故が発生した場合には、関係機関と連携を密にし、早期の試料確保に努めるとともに、農薬の迅速一斉分析法を活用し、適時適切な原因究明に努める。

文 献

- 1) 財団法人日本食品分析センター：緊急時における化学物質調査マニュアル，6-16，1998
- 2) 吉岡敏行，浦山豊弘，山本浩司，肥塚加奈江，難波順子：事故時等緊急時の化学物質の分析技術の開発に関する研究－公共用水域における魚へい死時の農薬一斉分析法の検討－，岡山県環境保健センター年報，41，17-21，2017
- 3) 社団法人日本植物防疫協会：農薬ハンドブック2011年版，41-43，48-49，331-332，2011
- 4) 田中二良：水生生物と農薬－急性毒性資料編，サイエンティスト社，60-61，1995
- 5) 環境省：ストックホルム条約POPs，<https://www.env.go.jp/chemi/pops/treaty.html> (2020.5.20 アクセス)