

2. 安芸市内の河川におけるへい死魚調査事例（2010年度）

十川絃一*, 山村貞雄, 桑尾房子, 西山泰彦, 山崎靖久

Cause Investigation of Dead Fishes in the river in Aki city

Kouichi Sogawa, Sadao Yamamura, Fusako Kuwao, Yasuhiko Nishiyama, Yasuhisa Yamasaki

【要旨】 2010年度には4件の魚類のへい死事故の検査依頼があり、そのうち安芸市江ノ川水系で発生したへい死事故において、GC/MS法により魚毒性の高いトルフェンピラド等の農薬が検出された。

毎年周辺河川において同時期に起きている事案であったため、一部に農薬の取扱い方法に不十分な実態があることが示唆された。今後、同様なへい死事案の発生を防止するためにも、改めて農薬の取扱いを注意するよう県下の農協などに啓発紙を配布した。

Key words：農薬，魚類，へい死，トルフェンピラド

1. はじめに

高知県内において、人為的あるいは自然的要因により、魚類のへい死事故が毎年数件程度発生している。2010年度に当センターで取扱った事例は4件あり、そのうち安芸市江ノ川水系で発生した魚類へい死事故において、魚毒性の高い農薬が検出された。

そこで、上記魚類へい死事故の概況及び調査結果についてまとめたので報告する。

2. 概況

2010年度は4件の魚類へい死事故による検査依頼があり、それら事例を含む2009-2010年度のへい死事故事例を表1に示す。そのうち、農薬が検出されたのは、1件だけであった。

2010年11月26日に発生したへい死事故は、安芸市江ノ川水系の帯谷川で、ハヤ、コイ、ウナギ等約500匹のへい死が発見された。へい死事故発生現場の上流部にも死魚が見られ、その周辺にはハウス農園が広がっており、農薬による可能性が示唆された。また、帯谷川の支川には製紙工場があったため、工場排水の流入後の水についても採水を行った。なお、支川には死魚は発見されなかった。

試料の採取は、発見現場である江ノ川から上流

部の帯谷川の図1に示す箇所において、安芸福祉保健所職員により水試料2検体及び生物検体としてコイ3匹を採取した。採取後は、水試料は冷蔵保存し、コイは冷凍保存し、3日後検査を行った。

分析に用いたコイは、全て体長30cm以上、体重1.36~1.76kgと大きく、死後すぐに冷凍保存していたため非常に新鮮な状態であった。外傷、エラの出血等は見られなかった。



図1 水試料，へい死魚採取地点 縮尺：1/10000
(この背景地図データは、国土地理院の電子国土Webシステムから配信されたものである)

* 環境対策課

表1 2009-2010年度に高知県下で発生した魚へい死事故（検査依頼分）

発生年月日	市町村	河川名	魚種	農薬等の検出
2009年10月5日	安芸市	僧津川	ハヤ	
2010年6月13日	高知市	前田川	コイ	クレゾール
2010年8月19日	香美市	物部川	アユ, オイカワ	
2010年9月7日	北川村	奈半利川	アユ, オイカワ	
2010年11月26日	安芸市	江ノ川	コイ, ハヤ, ウナギ	トルフェンピラド

3. 分析

水試料及び生物試料を図2, 3に示す分析フローで前処理を行い, GC/MSフルスキャン法により分析を行った。GC/MS条件は, 表2に示す。

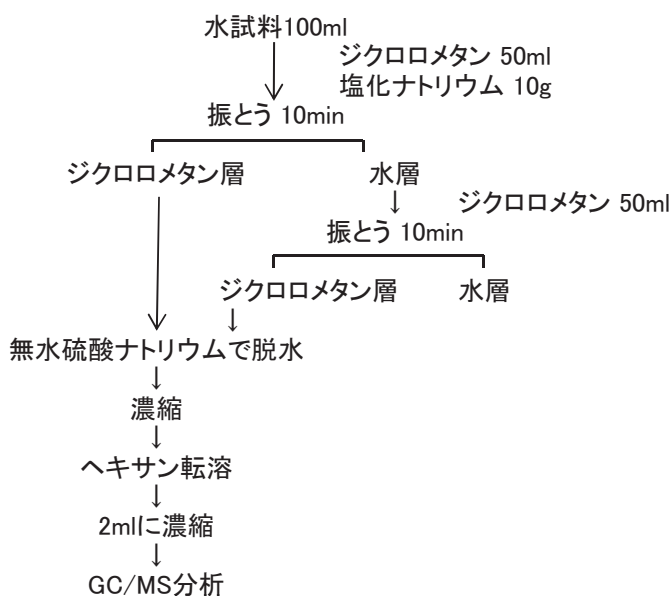


図2 水試料の農薬分析フロー

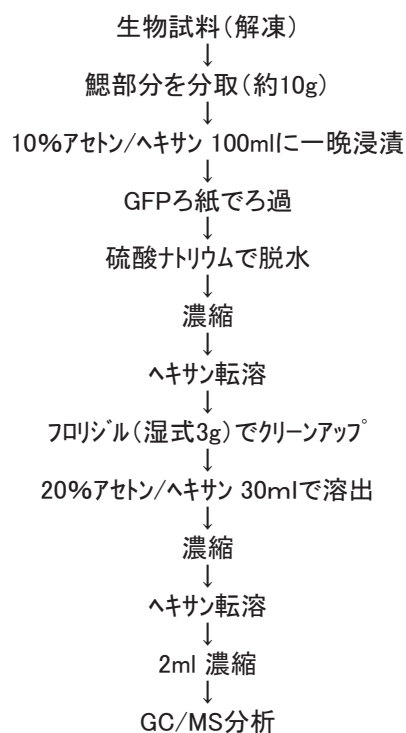


図3 生物試料の農薬分析フロー

表2 GC/MS条件

検査機器
GC/MS(JEOL 製): Agilent GC6890N(GC) / JMS-K9(MS)
カラム(Agilent 製): DB-5MS(30m,0.25mm,0.25 μ m,60°C~325°C(350°C))
昇温条件①:一斉分析
50°C(2min),25°C/min(to 125°C),4°C/min(to 133°C),25°C/min(to 158°C), 2°C/min(to 184°C),15°C/min(to 280°C),280°C(2min)
昇温条件②:トルフェンピラド
80°C(1min),20°C/min(to 180°C),15°C/min(to 300°C),300°C(5min)

表3 定量値, 推定値

検体 \ 検出物質	定量値(ppb)			推定値
	プロシミドン	トルフェンピラド	ナフタレン	メチルナフタレン
水1(帯谷川)	6.3	5.5	1.0	4.4
水2(支川)	ND	ND	ND	ND
コイ1(鰓)	15.1	4.8	7.5	26.2
コイ2(鰓)	18.9	20.2	12.1	62.8
コイ3(鰓)	18.9	22.2	14.7	58.4
魚毒性	A	C	C	B
LC50(ppb)	* ¹ 1.8×10^5	2.9 ¹⁾	110	* ² 3.7×10^3

*¹ LC50の値は, 製品での半数致死濃度

*² 1-, 2- メチルナフタレンの平均値

魚毒性A:LC50>10ppm, 魚毒性B:0.5ppm<LC50≤10ppm, 魚毒性C:LC50≤0.5ppm

水試料①からプロシミドン $6.3 \mu\text{g/L}$, トルフェンピラド $5.5 \mu\text{g/L}$, ナフタレン $1.0 \mu\text{g/L}$ が検出された。へい死魚のエラからはプロシミドン $15.1 \sim 18.9 \mu\text{g/kg}$, トルフェンピラド $4.8 \sim 22.2 \mu\text{g/kg}$, ナフタレン $7.5 \sim 14.5 \mu\text{g/kg}$ が検出された(表3)。

なお, 検出された農薬から, 製品を特定するため, 有効成分以外にその他の成分として, メチルナフタレン(ジメチルナフタレン等のナフタレン類 この部分削除)について, 検出したナフタレンとのピーク強度比から濃度を推定した(表3)。

検出された有害成分の定量値と半数致死濃度から, へい死の主たる原因はトルフェンピラドであると考えられた。

次に, 原因となった農薬製品の調査は,

- ①安芸地域で使用されている可能性のある検出物質を含む農薬製品をリストアップ
- ②そのうち有効成分にトルフェンピラドを含む。
- ③その他の物質としてナフタレン類を含んだ製品として絞り込んだ結果, 殺虫剤ハチハチ乳剤の可能性が示唆された。

検出されたトルフェンピラドは, 比較的最近製品化された製品であり, 高知県内の使用量は増加傾向²⁾にあるが(図4), 魚毒性の強さがC類と高く, 公共用水域周辺での施用や使用資材や残物の取り扱いに十分注意する必要がある。

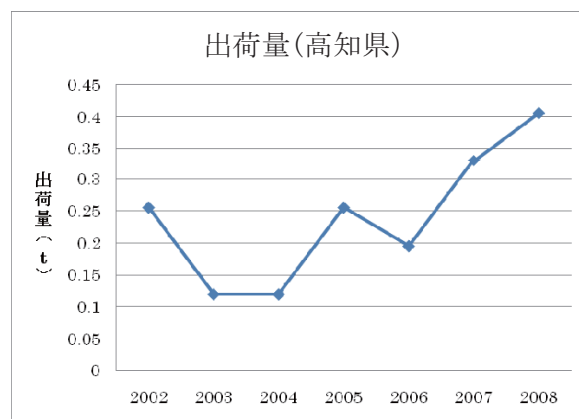


図4 高知県内におけるトルフェンピラドの出荷量

4. まとめ

2010年度は4件の魚類へい死事故による検査依頼があり, そのうち, 農薬が検出されたのは, 1件だけであった。

2010年11月26日に発生したへい死事故は, 安芸市江ノ川水系で, ハヤ, コイ, ウナギ等約500匹のへい死魚が発見された。調査した結果, 水試料からプロシミドン $6.3 \mu\text{g/L}$, トルフェンピラド $5.5 \mu\text{g/L}$, ナフタレン $1.0 \mu\text{g/L}$ が検出され, へい死魚のエラからはプロシミドン $15.1 \sim 18.9 \mu\text{g/kg}$, トルフェンピラド $4.8 \sim 22.2 \mu\text{g/kg}$, ナフタレン $7.5 \sim 14.5 \mu\text{g/kg}$ が検出された。安芸地域で使用されている可能性のある検出物質を含む農薬製品から, 殺虫剤ハチハチ乳剤がへい死事故原因である可能性が高いことが推察された。

河川での魚類へい死事故において, 水試料, 魚類からともに農薬成分が検出できた要因は, 事故発生後迅速に試料採取がなされたことが大きく,

初動対応の重要性を再認識させられた。

今回、殺虫剤トルフェンピラドの他に、殺菌剤成分（プロシミドン）も同時に検出されており、一部に農薬の取扱い方法に不十分な実態があることが示唆された。

このため、同様なへい死事案の発生を防止するため、啓発紙を作成し、改めて農薬の取扱いを注意するよう県下の農協などに呼びかけを行った。

5. 参考文献

- 1) 日本農薬株式会社：農薬抄録「トルフェンピラド」
- 2) 化学物質データベースWebKis-Plus検索サイト