

【資料】

## 河川における魚の死亡原因物質の特定について

吉岡敏行, 西島倫子, 山辺真一, 林隆義, 今中雅章 (水質第二科), 伊東清実 (水質第一科)  
 西山尚伸 (井笠地方振興局県民環境課), 横山佳昭 (環境管理課)

【キーワード：魚死亡, GC/MS, 未知物質の検索, 農薬流出】

### 1 はじめに

公共用水域における魚の死亡事故は毎年各地で起こっているが、その原因は様々である。河川で魚が死亡した場合、特に水道水源になっている河川においてはその原因究明に迅速な対応が求められる。しかし、河川の場合、初期対応が遅れると原因物質が流れてしまい、原因の特定が困難な場合が多い。今回、井笠地方振興局管内で生じた河川における魚大量死亡の原因を究明するために水質分析を実施したところ、原因物質がほぼ推定されたので報告する。

### 2 材料と方法

平成13年6月18日午前8時頃、矢掛町上小川の美山川で約2万匹のフナやハエ、ナマズ等が大量に死亡していることが判明したことから、井笠地方振興局県民環境課等の職

員が午前11時頃に魚が大量死亡していた地点とその上流の2地点で河川水を採取し、当センターに搬入した。直ちに魚の死亡原因を究明するために水質分析を実施した。また、6月19日午後1時から3時にかけて追跡調査のため、再度採取地点数を増やして採取された河川水についても、水質分析を実施した。図1に河川水の採取地点図を示す。

分析項目は、水質汚濁防止法に規定された一般項目 (pH, DO, BOD, COD) と健康項目 (PCB, チウラムを除く項目) 及びGC/MS (四重極型MS) で一斉分析可能な表1の農薬類 (89項目) とした。また、GC/MSで検索可能な未知物質についても定性解析を行った。一般項目と健康項目は「水質汚濁に係る環境基準について (昭和46年環境庁第59号)」に定められた試験法に準拠し、農薬類と未知物質の検索については「緊急時における化学物質調査マニュアル」<sup>1)</sup>に基づいて行った。

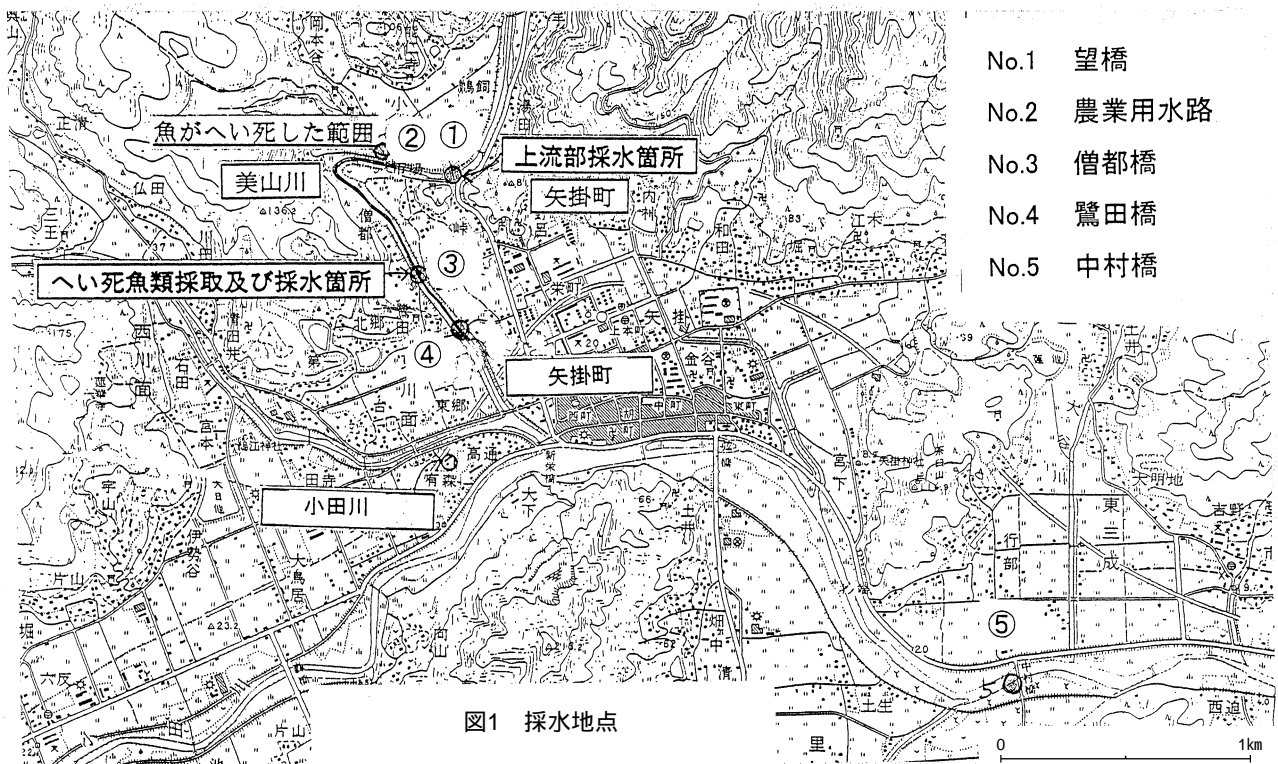


図1 採水地点

表1 GC/MSによる一斉分析可能な農業

GC/MS測定農業名	用途	GC/MS測定農業名	用途
1 エンドスルファン	殺菌剤	46 トリアジン	除草剤
2 クロチ	殺菌剤	47 NIP(ニトロフェン)	除草剤
3 ベンゾクロチ	殺菌剤	48 シアジン(CAT)	除草剤
4 トルカドスチル	殺菌剤	49 アヘナゾール	殺菌剤
5 メチルチ	殺菌剤	50 アサド	殺菌剤
6 キアチ	殺菌剤	51 フェルムン	殺菌剤
7 フトリ	殺菌剤	52 EDDP(エドフェンホス)	殺菌剤
8 マチ	殺菌剤	53 アロキサス	殺菌剤
9 イソプロチ	殺菌剤	54 クロヒンジレート	殺菌剤
10 クロヒンジレート	殺菌剤	55 CVMP(テトラカドヒンホス)	殺菌剤
11 イフェンホス	殺菌剤	56 トルカド(MTMC)	殺菌剤
12 ビロチ	殺菌剤	57 イソプロチ	殺菌剤
13 ベンゾチ	除草剤	58 XMC	殺菌剤
14 トルカド(MBPMC)	殺菌剤	59 エチチ	殺菌剤
15 ジチ	除草剤	60 チチ	殺菌剤
16 ベンゾチ	除草剤	61 クロヒンジレート	殺菌剤
17 チチ	除草剤	62 ジチ	殺菌剤
18 アチ	除草剤	63 $\alpha$ -CVP	殺菌剤
19 チチ	除草剤	64 $\beta$ -CVP	殺菌剤
20 ビロチ	殺菌剤	65 PAP(フェトレート)	殺菌剤
21 チチ	殺菌剤	66 チチ	殺菌剤
22 イフェンホス(IBP)	殺菌剤	67 アロキサス	殺菌剤
23 TPN(クロチ)	殺菌剤	68 MPP-sulfoxide	殺菌剤
24 イフェンホス	殺菌剤	69 MPP-sulfon(fenthion)	殺菌剤
25 ジチ	殺菌剤	70 チ	殺菌剤
26 フェンチ	殺菌剤	71 ベンチ	殺菌剤
27 EPN	殺菌剤	72 エトキサス	殺菌剤
28 ケイチ	殺菌剤	73 MCPB-ethyl	除草剤
29 M E P (フェンチ)	殺菌剤	74 シチ	殺菌剤
30 イチ	殺菌剤	75 アチ	殺菌剤
31 CNP(クロチ)	殺菌剤	76 アチ	殺菌剤
32 アチ	殺菌剤	77 エチ	殺菌剤
33 ビンチ	殺菌剤	78 MPP	殺菌剤
34 マチ	殺菌剤	79 トルカド	殺菌剤
35 ヒチ	殺菌剤	80 ベンチ	殺菌剤
36 $\alpha$ -エンドスルファン(ベンチ)	殺菌剤	81 アチ	殺菌剤
37 $\beta$ -エンドスルファン(ベンチ)	殺菌剤	82 アチ	殺菌剤
38 エンドスルファン(ベンチ)(SO <sub>2</sub> 体)	殺菌剤	83 チチ	殺菌剤
39 cis-ベンチ	殺菌剤	84 アチ	殺菌剤
40 trans-ベンチ	殺菌剤	85 エチ	殺菌剤
41 フェンチ	殺菌剤	86 エチ	殺菌剤
42 エフェンホス	殺菌剤	87 X-52(クロチ)	殺菌剤
43 NAC(carbaryl)	殺菌剤	88 ビフェンホス	殺菌剤
44 トルカド	殺菌剤	89 メフェナセット	除草剤
45 フチ	殺菌剤		

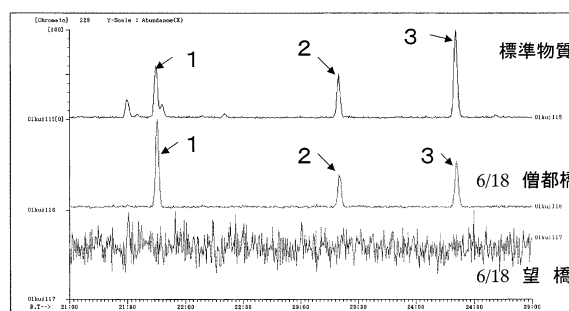
表3に検出された農薬の魚に対するLC50<sup>2)</sup>を示した。エンドスルファンのLC50は0.002mg/Lで、検出されたエンドスルファンの合計量は0.001mg/Lであることや、DO(溶存酸素)やpHは河川における通常値であったことから今回の魚が死亡した直接の原因物質はエンドスルファンであると推定された。

表3 検出された農薬の魚毒性

農薬名	魚毒性(LC50)
エンドスルファン	0.002mg/L(golden orfe:96hr)
イソプロチ	6.7mg/L(コイ)
プロモブチド	>10mg/L(コイ:48hr)
ベンディメタリン	0.2mg/L(ブルーギル)
ダイムロン	300mg/L(コイ:48hr)
メフェナセット	8mg/L(コイ)

golden orfe : ウグイの一種

図2にGC/MSのマスクロマトグラムを示す。エンドスルファンは、果樹や野菜に使用される殺虫剤で通常の使用状況では、魚が大量に死亡するほどの量が河川に流れ込むことは考えられない。今回は、農薬そのものが河川に流れたか、農薬散布に使用した容器が河川で洗浄されたことなどの可能性が考えられたが、特定するには至らなかった。その他の農薬のプロモブチド、ベンディメタリン、イソプロチオラン、ダイムロン、メフェナセットは、水田等で使用される除草剤、殺菌剤で魚毒性が比較的弱く<sup>2)</sup>、この時期には水田の影響がある河川水には日常的に検出されるレベルであるため、これらの農薬は魚が死亡した直接の原因ではないと推定された。



1:  $\alpha$ -エンドスルファン 2:  $\beta$ -エンドスルファン 3: エンドスルファンサルフェート

図2 GC/MSマスクロマトグラム

表4に6月19日の追跡調査結果を示す。エンドスルファンは、魚が大量死亡していた僧都橋でも検出されなかった。プロモブチド、イソプロチオラン、ダイムロン、メフェナセットは、いずれかの地点で依然として検出されていた。これは、6月18日午後から6月19日午前中にかけ

### 3 結果及び考察

試料中に存在する溶媒抽出可能な成分を抽出するために、まず、河川水を中性・酸性・アルカリ性下でジクロロメタン抽出し、脱水・濃縮し、ヘキサンに転溶して測定用試料液とした。測定用試料液をGC/MSで測定し、未知物質の検索を行ったところ、数種類の農薬が同定されたため、それらの農薬の定量を行った。

表2に検出された農薬の定量結果を示す。8種類の農薬が検出されたが、このうちエンドスルファンは、  
 体、  
 体、サルフェート体ともに魚が大量死亡していた僧都橋でのみ検出された。エンドスルファンは、毒物及び劇物取締法で毒物に指定され、また農薬取締法では水質汚濁性農薬に指定されており、魚毒性が非常に強いことがわかっている。

表2 農薬の定量結果 (6月18日)

農薬名		①望橋	③僧都橋
1 $\alpha$ -エンドスルファン	殺菌剤 (mg/L)	<0.0002	0.0005
2 $\beta$ -エンドスルファン	殺菌剤 (mg/L)	<0.0002	0.0003
3 エンドスルファンサルフェート	殺菌剤 (mg/L)	<0.0002	0.0002
4 イソプロチ	殺菌剤 (mg/L)	<0.0002	0.0007
5 プロモブチド	除草剤 (mg/L)	0.0002	0.0010
6 ベンディメタリン	除草剤 (mg/L)	<0.0002	0.0002
7 ダイムロン	除草剤 (mg/L)	0.0005	0.0025
8 メフェナセット	除草剤 (mg/L)	0.0005	0.0008

て降雨があり、河川が増水したこともあり、エンドスルファンは希釈されながら下流へ流され、その他の農薬は水田からの流出により前日よりさらに濃度が高くなったと考えられた。また、その他の水質分析結果を表5に示したが、特に異常を示す項目はなく、河川は通常の状態となったものと推定された。

今回の事例では、採水等の初期対応が早かったため原因物質が検出され、また、検出された農薬がいずれも魚の死亡等の苦情処理対応のために、当センターにおいて標準物質を保有しているものであったため、検体の搬入

から数時間で原因物質の特定と定量が可能であった。あらためて緊急時の初期対応と水質分析対応能力の重要性が判明した事例であった。

## 文 献

- 1) 緊急時における化学物質調査マニュアル - 平成9年度環境庁公害調査委託費による報告書 - , 財団法人日本食品分析センター, 101・126, 1998
- 2) 第3版最新農薬データブック, ㈱ソフトサイエンス社, 1997

表4 農薬の定量結果(6月19日)

農 薬 名			①望橋	②農業用水路	③僧都橋	鷺田橋	⑤中村橋
1	α-エンドスルファン	殺虫剤 (mg/L)	<0.0002	<0.0002	<0.0002	<0.0002	<0.0002
2	β-エンドスルファン	殺虫剤 (mg/L)	<0.0002	<0.0002	<0.0002	<0.0002	<0.0002
3	エンドスルファンサルフェート	殺虫剤 (mg/L)	<0.0002	<0.0002	<0.0002	<0.0002	<0.0002
4	イソプロチオラン	殺菌剤 (mg/L)	0.0008	0.0015	0.0008	0.0008	0.0003
5	プロモバチド	除草剤 (mg/L)	<0.0002	0.0010	<0.0002	<0.0002	0.0009
6	ペンテイメタリン	除草剤 (mg/L)	<0.0002	<0.0002	<0.0002	<0.0002	<0.0002
7	ダイムロン	除草剤 (mg/L)	0.0017	0.0081	0.0029	0.0025	0.010
8	メフェセツト	除草剤 (mg/L)	0.0005	0.0012	0.0007	0.0006	0.0023

表5 その他の水質分析結果

分 析 項 目	6/18 ①望橋	6/18 ③僧都橋	6/19 ①望橋	6/19 ②農業用水路	6/19 ③僧都橋	6/19 ④鷺田橋	6/19 ⑤中村橋
pH	8.1	8.0	7.2	7.4	7.4	7.4	7.4
DO (mg/L)	11.4	11.3	8.7	8.8	8.4	8.4	7.9
BOD (mg/L)	4.2	0.7	3.1	2.6	1.0	2.2	2.1
COD (mg/L)	4.9	5.3	7.0	8.5	6.5	6.4	6.9
カドミウム (mg/L)	-	<0.001	-	-	-	-	-
全シアン (mg/L)	-	ND	-	-	-	-	-
鉛 (mg/L)	-	<0.005	-	-	-	-	-
六価クロム (mg/L)	-	<0.02	-	-	-	-	-
砒素 (mg/L)	-	<0.005	-	-	-	-	-
総水銀 (mg/L)	-	<0.0005	-	-	-	-	-
アルキル水銀 (mg/L)	-	<0.0005	-	-	-	-	-
ジクロロメタン (mg/L)	-	<0.002	-	-	-	-	-
四塩化炭素 (mg/L)	-	<0.0002	-	-	-	-	-
1,2-ジクロロエタン (mg/L)	-	<0.0004	-	-	-	-	-
1,1-ジクロロエチレン (mg/L)	-	<0.002	-	-	-	-	-
トリス-1,2-ジクロロエチレン (mg/L)	-	<0.004	-	-	-	-	-
1,1,1-トリクロロエタン (mg/L)	-	<0.0005	-	-	-	-	-
1,1,2-トリクロロエタン (mg/L)	-	<0.0006	-	-	-	-	-
トリクロロエチレン (mg/L)	-	<0.002	-	-	-	-	-
テトラクロロエチレン (mg/L)	-	<0.0005	-	-	-	-	-
1,3-ジクロロプロパン (mg/L)	-	<0.0002	-	-	-	-	-
シマジン (mg/L)	<0.0003	<0.0003	<0.0003	<0.0003	<0.0003	<0.0003	<0.0003
チオベンカルブ (mg/L)	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002
ベンゼン (mg/L)	-	<0.001	-	-	-	-	-
セレン (mg/L)	-	<0.002	-	-	-	-	-