

## 魚へい死に係る農薬スクリーニング検査について

山口県環境保健センター

<sup>1</sup>下尾和歌子, 田中克正, 下濃義弘

<sup>1</sup>現所属: 山口県萩健康福祉センター

### Investigation into the cause of perished river fish by screening of agricultural chemicals using GC/MS

Wakako SHITAO

*Hagi Health and Welfare Office*

Katsumasa TANAKA, and Yoshihiro SHIMONO

*Yamaguchi Prefectural Institute of Public Health and Environment*

#### はじめに

県内では人為的あるいは自然発生的な要因により、魚のへい死事故が毎年発生している。当センターでは原因究明の依頼があった場合、分析項目を協議のうえ分析を行うが、農薬類に関してはまず少数の規制対象物質を対象とするため、原因物質が判明した事例は少ない。

当センターのガスクロマトグラフ質量分析計 (GC/MS) データベースには多種の化学物質についてのマススペクトルや保持時間、定量に必要な検量線情報が入っており、標準物質を測定することなく、短時間に多成分のスクリーニングを行うことができる。今年度県内で発生した魚へい死事故において、この方法を適用し、原因物質を推定することができた事例を報告する。

#### 魚へい死事故の概要

平成 23 年 7 月 13 日 9 時頃、県内の河川で魚へい死の通報が近隣住民よりあり、10 時半から健康福祉センターと関係各所 (警察署、水産事務所等) の合同で現地調査を行った。

当該河川は川幅約 1~2 m の小河川であり、河川水は農業用水として利用されている。へい死魚は大量 (数百匹程度) であり、約 1 km の区間にわたって確認された。へい死魚の外観に異常はなく、現地での水質検査 (水温, pH, 残留塩素) でも異常は認められなかった。

通報から約 2 時間後、最も多く魚がへい死している付近で水流が比較的滞留している地点及びその約 250 m 下流のへい死魚がほぼ確認できなくなった地点の 2 地点において採水を行った。また、水産事務所がへい死魚の採取を行い、水産研究センター内海研究部において検査することとなった。

現地調査での聞き取り及び水質検査から原因は不明であったが、付近の状況から酸欠や病死の可能性は低いと考えられた。

#### 当所の対応

魚へい死事故の連絡を受け、分析項目を協議した結果、農薬が原因である可能性があるため、排水基準項目に含まれる農薬としてシマジン、チウラム、チオベンカルブ及び有機リン化合物の分析を行うこととなった。その他に参考調査として、当センターが調査研究として行っている GC/MS データベースを用いた農薬スクリーニング検査を行うことになった。

#### 実験方法

##### 1 試薬

ヘキサン、アセトン、塩化ナトリウム、無水硫酸ナトリウムは残留農薬・PCB 試験用を使用した。

GC/MS 一斉分析用データベースを使用する際の試薬は内部標準物質として 4-クロロトルエン-d<sub>4</sub>、1,4-ジクロロベンゼン-d<sub>4</sub>、ナフタレン-d<sub>8</sub>、フェナンスレン

-d<sub>10</sub>, アセナフテン-d<sub>10</sub>, フルオランテン-d<sub>10</sub>の混合溶液, 保持時間補正用物質として *n*-アルカン(C<sub>7</sub>からC<sub>33</sub>)の混合溶液, GC/MS 装置性能評価標準物質として DFPP, エンドリン, *p, p'*-DDT の混合溶液(いずれも Restek Corporation [Bellefonte, PA, USA]) を使用した。

## 2 測定装置

GC/MS は島津製作所の GCMS-QP2010plus を使用し, 一斉分析用データベース(環境)(島津製作所, 北九州市立大学)により一斉分析の解析を行った。このデータベースには 942 物質の情報が含まれており, そのうち農薬類は 451 物質(殺虫剤: 184 物質, 除草剤: 118 物質, 殺菌剤: 116 物質, その他(植物成長調整剤等): 33 物質)である。

## 3 測定条件

測定条件はデータベース作成時と同条件にする必要がある。分析カラムは J&W DB-5MS(30 m×0.25 mm, 0.25 μm), カラム温度は 40℃(2分)-8℃/分-310℃(5分), 注入口温度は 250℃, インターフェース温度は 300℃, イオン源は 200℃, 注入法はスプリットレス(1分)で 1 μL 注入, キャリアーガスはヘリウム, 線速度は 40 cm/秒, 測定モードはスキャンとし, US EPA method 625 の条件でチューニングを行った。

## 4 河川水の前処理

試料 1 L に塩化ナトリウム 50 g を添加後, ジクロロメタン 100 mL と 50 mL で 2 回液々抽出を行い, ジクロロメタン層を分取した。ジクロロメタン層を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及び窒素気流下により 1 mL まで濃縮した試料を GC/MS で測定後, 一斉分析用データベース(環境)を用いて解析を行った。

## 5 排水基準項目の分析

排水基準項目に含まれる農薬は「排水基準を定める省令の規定に基づく環境大臣が定める排水基準に係る検定方法」(昭和 49 年 9 月 30 日環境庁告示第 64 号)に掲げられた方法により行った。

## 結果

農薬スクリーニング検査の結果, 2 地点から殺虫剤成分であるトルフェンピラドが検出された(表 1)。この結果を環境政策課に連絡, 協議し, 事故の影響がなくなったと考えられる時点で再度同地点の採水を行い, 原因物質かどうかの検証を行った。7 月 25 日採取の同地点の試料からはトルフェンピラドは不検出であった

(表 1)。

なお, 排水基準項目の農薬については, 2 地点とも全項目不検出であり, 水産研究センターによるへい死魚の検査で魚病は確認されなかった。

表 1 トルフェンピラド簡易定量値  
(検出下限値: 0.1 μg/L)

試料名	魚へい死現場		約 250m 下流	
	7 月 13 日 (10:50)	7 月 25 日 (15:05)	7 月 13 日 (11:00)	7 月 25 日 (15:15)
トルフェン ピラド*	0.2 μg/L	不検出	0.4 μg/L	不検出

## 考察

トルフェンピラドはピラゾール環を有する殺虫剤であり, 商品名はハチハチとして乳剤, フロアブル剤など 4 剤が市販されている<sup>1)</sup>。適用作物はキャベツ, はくさい, レタス, だいこん, トマトなど幅広く, 当該地域はだいこんとトマトの産地である。また, 山口県におけるトルフェンピラドの出荷量は平成 22 年度 0.045 t であり, 近年継続的な出荷がある(図 1)<sup>2)</sup>。魚毒性は, コイの急性毒性試験における 48 時間 LC<sub>50</sub> 値(48 時間の暴露でコイの半数が死亡する毒物の濃度)は 0.0042 mg/L(4.2 μg/L)と報告されており<sup>1)</sup>, 魚毒性分類では C 類に分類されている(表 2)。また, 他県においてもトルフェンピラドが原因とされる魚へい死が報告されている<sup>4)</sup>。

これらの情報と, 今回魚へい死直後(7 月 13 日採取)には検出されたが, 平常状態(7 月 25 日採取)では検出されなかったという結果から, 本件の原因物質はトルフェンピラドであると推察された。

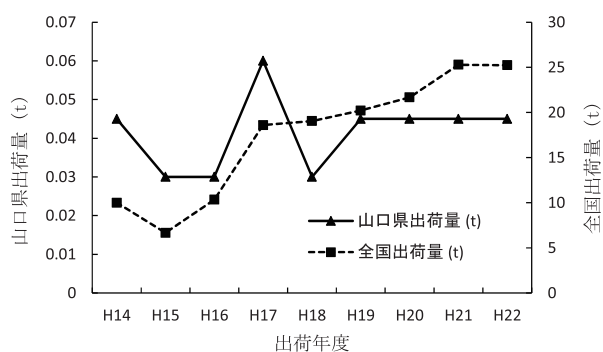


図 1 トルフェンピラドの出荷量<sup>2)</sup>

表2 魚毒性分類の基準<sup>3)</sup>

区分	コイのLC50(48時間)
A類	> 10 mg/L
B類	0.5 mg/L <, ≤ 10 mg/L
B-s類	≤ 2 mg/L
C類	≤ 0.5 mg/L

## 対応

検査結果を受けて、関係各所で協議した結果、6～7月は農薬の安全使用推進月間であることを利用して、農林事務所と健康福祉センターが協力して当該地域の農薬使用状況調査を行い、再発防止の観点から農林部としても県内全域で農薬の適正使用について注意喚起を行うことになった。

トルフェンピラドについては、山口県の出荷量は近年増減なく推移しているが、全国出荷量は増加しており(図1)、他県においても同様の魚へい死が報告されていることを考慮すると、その使用については十分な注意喚起が必要であると考えられる。

検出されたトルフェンピラドは最大で0.4 μg/Lであり、通常のスキャン分析では検出されなかった可能性がある。今回の事例によりデータベースを用いた農薬スクリーニング検査の有効性が確認できたため、今後同様の事例が発生した場合、行政依頼検査としての位置づけができるよう、環境政策課と協議し、「環境汚染に係る事故時の農薬スクリーニング検査実施要領」を作成した。また、緊急時に迅速な採水ができるよう各健康福祉センターに採水瓶を配布することになった。

当センターではこれまでデータベースを使用して県内の水系を調査しており、特に水田の代掻き期には検出される農薬もあるが、見た目の環境に影響があるわけではない。今回の事例により県内に流通している農薬のうち魚毒性の高いものが魚へい死事故の原因となる可能性が高いことが改めて示されたことから、データベースに含まれる農薬451物質の県内のお荷量及び魚毒性を確認した。その結果、平成21年度山口県に出荷されている農薬<sup>2)</sup>は451物質中135物質、135物質のうち、魚毒性はA類が37物質、B類が72物質、B-s類が5物質、C類が21物質であった(表2)。魚毒性の高いC類の21物質については標準物質を購入し、事故対応に備えている。

## まとめ

萩健康福祉センター管内で発生した魚へい死事故において、農薬スクリーニング検査を適用した結果、原因物質を推定することができた。本件は、健康福祉センターの迅速な現地調査及び試料採取、行政依頼検査の位置付けがない中での環境政策課による的確な指示等、関係各所の連携がとれたことにより原因究明に至った事例であり、また、関係部局との連携により再発防止にもつながっている。

GC/MS データベースを用いた農薬スクリーニング検査については、行政依頼検査としての位置づけもなされたことから、今後も同様の事例に備えて、原因究明につながる体制を整えていきたい。

## 参考文献

- 1) 日本農薬株式会社：トルフェンピラド，農薬抄録，p.51(平成18年)。
- 2) 化学物質データベース WebKis-Plus：http://w-chemdb.nies.go.jp/
- 3) 社団法人日本植物防疫協会：農薬要覧-2009-(2009)。
- 4) 矢幡良二，龍尾一俊，犬塚加代子，吉牟田博子：魚へい死における農薬検査結果について，佐賀県環境センター：http://www.pref.saga.lg.jp/web/at-contents/kankyo/shisetsu/kankyousenta.html