

希少魚類の生息水路における魚類へい死原因に関する調査事例

中島 淳・宮脇 崇

希少魚類の生息が確認されている福岡県筑後川水系の農業用水路において魚類へい死が発生した。当水路には事前調査で7種の魚類が確認されていたが、持ち込まれたへい死魚類を同定したところ、それらはカワムツと希少種のアブラボテの2種のみであった。へい死魚類の鰓、及び同時に採取された水を分析した結果、いずれからもクレゾールが検出された。

[キーワード: 淡水魚類、絶滅危惧種、生態系保全、化学物質]

1 はじめに

平成15年(2003年)に「生活環境の保全に関する環境基準」が改正され、水生生物の保全に係る水質環境基準が告示された¹⁾。この環境基準では、亜鉛を環境基準項目、クロロホルム、フェノール、ホルムアルデヒドを要監視項目として設定し、水生生物種とそれらの餌生物が生息する水域、あるいは産卵場所や仔稚魚の生育環境となる水域、に着目した類型区分を行うなど、水生生物とその生息環境の保全を目的としていることに、これまでとの大きな違いがある²⁾。したがって、今後の水質環境の保全・管理は、人間の健康や生活環境の観点からはもちろんのこと、水圏生態系の保全をも視野に入れていくことが必要となった。しかしながら、水質の悪化、なかでも農薬や殺虫剤等の化学物質による魚類の突発的なへい死事例は近年でも県内で発生しており³⁾、水圏生態系保全の観点からの各事例における原因の科学的究明と再発防止を目的とした啓発はまだまだ必要な状況にある。

本報では、筑後川水系の希少魚類が生息する農業用水路において発生した魚類へい死において、採取した水試料と魚の鰓を対象に化学物質の分析を試みたので、一事例としてここに報告する。

2 方法

2・1 へい死の状況と検体

魚類のへい死は、2012年2月19日朝に、福岡県内筑後川水系A川に流入する農業用水路において発生した。魚類のへい死は地元住民により発見され、その際に約350 mLの水と複数のへい死魚類が採集され、冷凍で保管された。

なお、へい死の起こった水路は主に二面コンクリートの農業用水路で、水深は20-50 cm程度で全体に緩やかな流速がある。本水路では、2011年11月24日にタモ網を用いて魚

類相の調査を行っており、その際にフナ*Carassius auratus*、カワムツ*Nipponocypris temminckii*、ヌマムツ*Nipponocypris sieboldii*、オイカワ*Zacco platypus*、ヤリタナゴ*Tanaka lanceolata*、ドジョウ*Misgurnus anguillicaudatus*、ドンコ*Odontobutis obscura*の7種の純淡水魚類の生息を確認している。

2・2 へい死魚類の同定

持ち込まれたへい死魚類を同定したところ、それらはカワムツ(5個体)とアブラボテ*Tanaka limbata*(4個体)であった。そこで、供試魚としてカワムツ(115 mm SL)およびアブラボテ(75 mm SL)1尾ずつを用いた。供試魚の右鰓を解剖鋏により切除し、これを分析試料とした。また、へい死魚が確認された場所で採取した水試料250 mLについても分析を行った。

2・3 分析方法

水試料の分析は、陣矢らの抽出法⁴⁾の一部を変更した方法で行った。試料水250 mLを500 mL容分液ロートに入れ、これに0.026 mol/Lリン酸緩衝液(Merck, pH7.0) 25 mLおよび塩化ナトリウム25 gを加え、ジクロロメタン50 mLで10分間の振とう抽出を2回繰り返して行った。その後、抽出液をあわせ、無水硫酸ナトリウムを用いて脱水を行った。その試料液をロータリーエバポレーター濃縮器(温度設定: 30°C)で2~3 mLまで濃縮した後、さらに窒素気流下で100 µL以下に濃縮した。これに内標準物質を100 ng添加し、100 µLにメスアップして測定用試料液とした。

一方、へい死魚の鰓の分析は既報⁵⁾に従い、次の手順で行った。抽出容器に試料1~2 gを入れ、これに水4 mL、ヘキサン6 mLの順に溶媒を加え、マイクロウェーブ抽出(マイルストーンゼネラル, ETHOS TC)を行った。抽出後、ヘキサン抽出液5 mLを分取して精製に供した。精製は、シリカゲルカラム(関東化学, 1.5 g)、InertSep NH₂カートリッジ(GLサイエンス, 360 mg)およびEnvi-carbカラム(スペルコ, 100 mg)を用いて処理を行った。その

精製液をロータリーエバポレーター濃縮器で濃縮した後、さらに窒素気流下で100 μ L以下に濃縮した。これに内標準物質を100 ng添加し、100 μ Lにメスアップして測定用試料液とした。

測定は四重極型質量分析計 (Agilent, 6890/5973N) を用いて行った。GC/MS条件は既報⁵⁾に従った。チューニング後にDFTPP を含むNAGINATA システム評価サンプルの測定を行い、得られたマススペクトルがEPA 625 の判定基準内であることを確認した。測定後、NAGINATA (西川計測) による解析を行い、検出物質の同定定量を行った。本研究では解析結果の5段階判定のうち、4以上を同定とし、検量線の範囲内の物質のみ定量を行った。なお、へい死魚の鰓および水試料の分析それぞれで操作ブランク試験を行い、検出された物質については、これを差し引いて濃度計算した。

3 結果

現場での聞き取り調査からはへい死の原因物質に関する情報が得られなかったため、農薬や殺虫剤等を網羅的に検知するスクリーニング法⁵⁾を適用して化学分析を行った。その結果、魚毒性を有する物質として、クレゾールが水試料およびへい死魚の鰓両方から検出された。そのクロマトグラムおよびマススペクトルの一例を図1に示す。

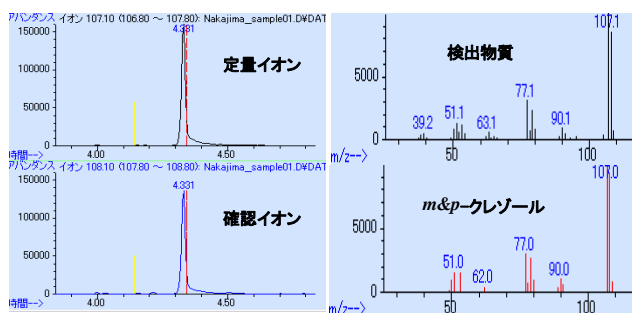


図1 鰓から検出されたクレゾールのクロマトグラムおよびマススペクトル

NAGINATAで解析した結果、検出されたピークは、保持時間、イオン強度比、マススペクトルの一致性から*m*-&*p*-クレゾール (合同ピーク) であると判定された。また、その異性体である*o*-クレゾールも検出された。それらの定量結果を表1および2に示す。

水試料における*m*-&*p*-クレゾールおよび*o*-クレゾールの実測濃度はそれぞれ2.99、0.32 μ g/Lであった (表1)。これは全国の公共用水域における測定結果⁶⁾ (*m*-クレゾール: 検出下限未満、*p*-クレゾール: 検出下限未満~0.60 μ g/L、*o*-クレゾール: 検出下限未満~0.21 μ g/L) に比べ、高濃度であり、*m*-&*p*-クレゾールについては約5倍の値であった。

一方、魚の鰓における*m*-&*p*-クレゾールおよび*o*-クレゾ

表1 水試料におけるクレゾールの実測濃度

化合物名	判定	検出濃度 (ng/ μ L)	実測濃度* (μ g/L)
<i>m</i> -& <i>p</i> -クレゾール	+++++ (5)	7.5	3.0
<i>o</i> -クレゾール	+++++ (3)	0.81	0.32

*実測濃度(μ g/L) = 検出濃度(ng/ μ L) \times 100 μ L \times 6/5 / 1000 / 試料量(L)

表2 へい死魚の鰓におけるクレゾールの実測濃度

化合物名	判定	検出濃度 (ng/ μ L)	実測濃度* (ng/g wt)
<i>m</i> -& <i>p</i> -クレゾール	+++++ (5)	4.0	350
<i>o</i> -クレゾール**	+++ (3)	0.088	4.4

*実測濃度(ng/g) = 検出濃度(ng/ μ L) \times 100 μ L \times 6/5 / 試料量(g)

**参考データ

ールの実測濃度はそれぞれ352、4.4 ng/g (湿重量) であった (表2)。この結果から、へい死魚の鰓に*m*-&*p*-クレゾールが残留していることが確認された。

4 考察

本事例では現場の水とへい死魚の鰓の両方から比較的高濃度のクレゾールが検出された。一般的にクレゾールは環境水中から検出されることがなく、へい死発生場所周辺でこの物質を含む何らかの製品が使用された可能性がある。クレゾールは農薬などの原料、防腐剤や消毒剤の成分、あるいは殺虫剤として直接使用されることが多いが、今回の調査ではその特定には至っていない。また、今回の事例ではへい死発生時の現場での詳細な水質検査も行っていないため、その原因を特定することは難しい。しかしながら、水試料だけでなく、へい死魚の鰓からもクレゾールが検出されたことから、これが今回のへい死に関与した可能性が考えられる。

一般的に水の移動がある水路や河川では、魚類のへい死が起こっても、すぐに水が入れ替わることから、酸欠やpH異常等の判定が困難な場合が多い。へい死魚の鰓からの原因特定についてはすでにいくつかの先行事例があり^{7,8)}、今後の魚類へい死の原因調査では、現場の水質検査に加え、へい死魚の鰓の分析を併用することで、より精度の高い原因究明ができるようになることが期待される。

今回、魚類へい死の起こった水路において、偶然に事前の魚類相調査を実施していたが、事前調査では7種の魚類が採集されていたものの、今回へい死魚類として持ち込まれたうちのアブラボテについては確認できていなかった。事前調査で最も個体数が多かったのはヌマムツ、ついでカワムツとオイカワであり、今回実際に大量へい死していたのはカワムツとアブラボテであったことから、同じような環境に生息する魚類であっても、その種によって毒物に対する感受性に大きな違いがあることが予想される。

平成15年 (2003年) に改正された「生活環境の保全に関する環境基準」では、淡水域については生物A (イワナ、サ

ケマス等)、生物B(コイ、フナ等)、生物特A(生物Aの産卵場・仔稚魚の生育場)、生物特B(生物Bの産卵場・仔稚魚の生育場)の4つの類型区分を採用し、生物種あるいは成長段階に基づいて区別した上で、生態系を保全することを念頭においている^{1,2)}。今回魚類へい死があった農業用水路は、生物B類型に該当する場所であると考えられるが、その中でもへい死した魚種に偏りが認められた。このことから、生態系保全を念頭に置いた場合には、種類ごとにより細かく化学物質への影響を調べていく必要があるだろう。

今回魚類へい死のあった周辺水路では、以前にも繰り返し同様の事例が発生しており、平成22年(2010年)11月には、環境省版・福岡県版の両レッドデータブックで絶滅危惧IA類に選定され、久留米市の天然記念物であるヒナモロコ *Aphyocypris chinensis* のへい死も確認されている。特に筑後川水系・矢部川水系とその周辺水路には、在来の純淡水魚類だけでも34種が確認されており⁹⁾、希少魚類も多く生息している¹⁰⁾。今回へい死した魚類のうち、アブラボテは環境省版レッドデータブックにおいて準絶滅危惧に選定されている希少種である¹¹⁾。したがって、突発的な事例とはいえ、県内でこれら希少種の大量へい死が今後も繰り返えし起こるようであると、生態系や社会に与える影響は大きい。今後同様の事例の発生を防ぐためにも、へい死魚類の正確な種同定データを伴う、原因物質の特定事例を蓄積し、何らかの啓発を行っていく必要があると考えられる。

文献

- 1) 環境省：水質汚濁に係る環境基準についての一部を改正する件の施行等について(通知)、平成15年11月5日、(<http://www.env.go.jp/hourei/syousai.php?id=05000106>)。
- 2) 富永恭司：水生生物の生息状況からみた亜鉛の環境基準について、i-net(建設・環境技術レポート&トピックス)、10, 2005。
- 3) 梶原祐介ら：ヒドロキシメチルフェノール類の河川への流出事例、全国環境研会誌、33, 88-92, 2008。
- 4) 陣矢大助ら：固相抽出法とGC-MS自動同定定量データベースシステム法による水試料中半揮発性化学物質の包括的分析法の開発、環境化学、21, 35-48, 2011。
- 5) 宮脇 崇ら：GC/MSデータベース法による土壌および底質中有機汚染物質の網羅的分析、第21回環境化学討論会講演要旨集、579-580, 2012。
- 6) 環境省水環境部水環境管理課：平成12年度要調査項目測定結果、環境省、2002。
- 7) 玉城不二美ら：沖縄県の公共水域におけるへい死魚調査事例、沖縄県衛生環境研究所報 第40号、175-178, 2006。
- 8) 大窪かおりら：LC/TOFMSを活用した水質事故時の農薬スクリーニング、佐賀県衛生薬業センター所報 第32号、70-73, 2010。
- 9) 中島 淳ら：福岡県における純淡水魚類の地理的分布パターン、魚類学雑誌、53, 117-131, 2006。
- 10) 福岡県環境部自然環境課：福岡県の希少野生生物-福岡県レッドデータブック2001, 福岡県、2001。
- 11) 環境省自然環境局野生生物課：改訂レッドリスト付属説明資料 汽水・淡水魚類、環境省、2010。