

資料

## 魚類のへい死について

馬場義輝

魚類のへい死について当所で原因究明を実施した事例をまとめた。昭和48年から平成23年度まで89件の検体が搬入され、原因が推定された検体は酸欠11件、pHの低下2件、アンモニア2件、フェノール(類)3件、農薬類3件、残留塩素3件であった。現在、へい死事例への対応は平成2年に行った文献調査結果に基づく項目を測定し、必要に応じて簡易魚毒性試験を実施している。ここでは、農薬のベンゾエピンを検出した事例、平成23年には残留塩素検出した事例について述べる。

[キーワード：魚類のへい死、へい死原因、グッピー試験、残留塩素、ベンゾエピン]

### 1 はじめに

行政において魚類のへい死への対応は重要な課題である。魚類のへい死事例が発生した場合、へい死現場の近くに住む住民は不安を感じ、河川や溜池で漁業を営む人々にとっては生活が脅かされることになる。また、水道水源になっている河川においては重大で、その原因究明に迅速な対応が求められる。

溜池や河川での魚類のへい死は毎年おこっているが、その原因は酸欠や有害物質など様々である。魚類のへい死では迅速な対応が必要であるが、そのためには情報の整理と準備は必要であり、いくつかの対応マニュアル<sup>1,2)</sup>も見られる。また、近年ではガスクロマトグラフ質量分析(GC/MS)による農薬を原因とする報告が多数みられる<sup>3,4)</sup>。

ここでは当所における魚類のへい死への対応事例について報告する。

### 2 魚類のへい死原因

魚類のへい死の原因は大きく3つに分けられる。①窒息死、②有害物質による死、③病死である。窒息死は酸素がなくなることによる場合(酸欠)と酸素があっても何らかの理由で呼吸できなくなる場合である。

魚類のへい死原因について平成2年に文献調査を行った結果を図1に示す。最も多いのが酸欠で25%であり、ついで酸及びアルカリによるもの18%、シアンによるもの15%、残留塩素によるもの6%、農薬によるもの3%であった。原因不明は38%であった。現在、この結果を基に、へい死事例への対応を行っている。

### 3 魚類のへい死時の対応

魚類のへい死事例が発生した場合の当所における対応

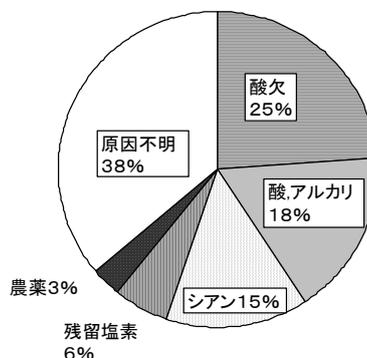


図1 魚類のへい死原因

を図2に示した。へい死事例が発生し試料が搬入された場合、図1の予想される原因について予備試験を行う。

酸欠に関連しては溶存酸素を測定すると共に、有機物量を推定するためCODのバックテストを行う。また、溜池で溶存酸素濃度が低下した状態で底泥からアンモニウムイオンが溶出し相乗的に魚のへい死を起こす場合もあるため<sup>5)</sup>アンモニアのバックテストを行う。シアン及び残留塩素のバックテストも行う。これらの予備試験で検出された場合、公定法で確認を行う。さらに必要な場合は簡易魚毒性試験、農薬及び重金属の分析を行う。

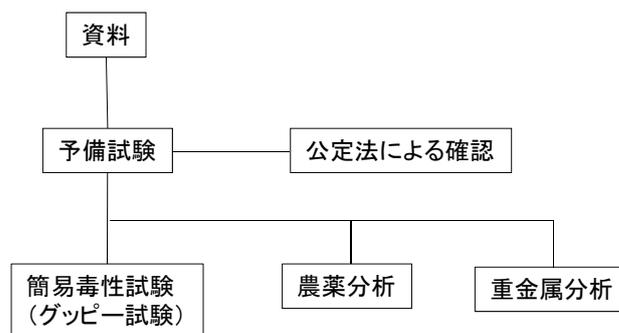


図2 魚類のへい死の対応フロー

#### 4 簡易魚毒性試験（グッピー試験）

魚類のへい死の水試料で魚（グッピー）が死ぬか否かを検討する。持ち込まれた試料の pH、溶存酸素を確認し、グッピーの生存に適した水温にした後試験を行う。原因物質が試料中に残留している場合、グッピーが短時間で死亡する場合もあるため有効である。また、死亡しない場合は、原因物質はすでに流下拡散して試料中に含まれないか、含まれていたとしても、その量は供試魚に対して影響を及ぼさない程度の少ない量であったと推定され、安全性の確認情報の一つとなる。

#### 5 農薬の分析

魚類のへい死の原因が農薬の可能性がある場合は当所に検体が持ち込まれる。図3に農薬分析のフローを示した。試料適量を固相抽出あるいは溶媒抽出を行いGC/MSでスキャンモードにより分析を行う。スキャンモードでの分析で明確なピークが認められた場合、フラグメントパターンでライブラリ検索を行い、原因物質を特定する。

原因物質が特定された場合、標準物質を用いて検量線を作成し定量する。

スキャンモードで農薬が検出されない場合は安全性確認のため環境基準農薬及び要監視項目の農薬のSIMモードでの分析を行う。なお環境基準農薬及び要監視項目の農薬の魚類にたいする急性毒性及び亜急性毒性を表1に示した<sup>1)</sup>。亜急性毒性の最も高いチウラムの濃度は0.8 mg/lであるが、通常の分析における定量下限値は0.0006 mg/lであり、約1000倍低い濃度を分析している。

#### 6 保健環境研究所が対応したへい死事例

魚類のへい死が起こった場合、保健福祉環境事務所や市町村に住民からの通報が入り、多くは保健福祉環境事務所に対応されるが一部が当所へ持ち込まれる。その件数を表2に示した。当所（元衛生公害センター）が設立された昭和48年から平成23年まで89件の検体が持ち込まれている。その内、原因が推定された検体は酸欠11件、pHの低下2件、アンモニア2件、フェノール（類）3件、農薬類3件、残留塩素3件であったが、原因が明らかにできない場合も多く見られた。

##### 6. 1 残留塩素を原因とする魚類のへい死

平成23年12月にK市で有害物質が原因と疑われる魚類のへい死が発生した。搬入された試料について予備試験を実施したところ、残留塩素のパックテストに反応があった、さらに、公定法により確認したところ0.3mg/lの残留塩素が検出された。現地調査の結果、高濃度の残留塩素を排出する事業所を特定した。

##### 6. 2 農薬（ベンゾエピン）を原因とする魚類のへい死

平成19年2月にA市で魚類のへい死が発生した。持ち込まれた試料について予備試験、グッピー試験、農薬分析を実施した。予備試験では何れも検出されなかった。グッピー試験では数分で異常な動きを示し、15分後には狂奔し、1時間後には死亡した。

農薬分析はヘキササン抽出とジクロロメタン抽出をそれぞれ行い、スキャンモードでGC/MS分析を行った結果、2本のピークが得られた（図4）。そのMSフラグメントのパターンでライブラリ検索を実施したところ $\alpha$ -ベンゾエピン、 $\beta$ -ベンゾエピンと一致した。それぞれの標準品で検量線を作成し、定量した。

表3にベンゾエピン濃度と簡易魚毒性試験（グッピー試験）の結果を示した。0.48 mg/lのベンゾエピンでは15分で狂奔し、2時間後には試験に供した7匹のグッピーは全て死亡した。0.038 mg/lでも1時間後には狂奔し、2時間後には、試験に供した2匹のグッピーは2匹ともへい死した。ベンゾエピン濃度0.017 mg/lでも20時間後には狂奔し、その後死亡した。試料中のベンゾエピン濃度と魚のへい死には明らかな関係が見られた。また、簡易魚毒性試験では一定時間後の生死で判断するが、その狂奔して死ぬなどの状況も重要であると考えられた。

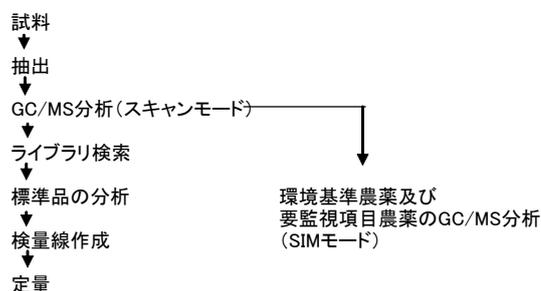


図3 魚類のへい死時の農薬分析のフロー

表1 環境基準農薬及び要監視項目農薬の急性毒性と亜急性毒性

	急性毒性		亜急性毒性	
	濃度	死亡までの時間	濃度	死亡までの時間
チウラム	40	60-70分	0.8	16-20時間
シマジン	4000	45-149分	160	21-25時間
チオベンカルブ	265	42-60分	27.1	13-18時間
フェントロチオン	41	18-240分	20.5	11-16時間
クロロタロニル	110	16-23分	1.1	16-20時間
フェノブカルブ	126	17-20分	50.8	7-20時間
イプロベンホス	51	17-20分	20.5	18-19時間
クロフニトルフェン	400	32-55分	75	12-18時間

濃度の単位: mg/l

表2 保健環境研究所に搬入された魚類のへい死事例

調査年度	件数	原因が推定されたもの
昭和	48	0
	49	4
	50	0
	51	0
	52	2
	53	3 溶存酸素欠乏状態が生じたと思われたもの2件
	54	3 八女の溜池のpHの異常低下1件、溶存酸素欠乏状態が生じたと思われたもの1件
	55	2 溶存酸素の欠乏状態が生じたと思われたもの1件
	56	2
	57	4
	58	2
	59	0
	60	4
	61	4
	62	2
	63	6 フェノールの流出によるもの1件、農薬のベンゾエピンによるものと推定されたもの1件
平成	1	5 農薬のベンゾエピンによるものと推定されたもの1件
	2	3 溶存酸素不足と思われたもの3件
	3	4 溶存酸素の急激な低下によるもの1件、毒物の可能性があるもの1件、農薬のクロロピリホスと洗剤の高濃度汚染によるもの1件
	4	4 フェノールが原因と推定されるもの1件、工場排水が原因と推定されるもの1件、酸欠と推定されるもの2件
	5	3 酸欠とアンモニアの相乗作用と推定されるもの1件、油分が原因と推定されるもの1件
	6	4 高いCOD値が検出され何らかの有機物に起因すると推定されるもの1件
	7	5 有機物濃度の高い工場排水が原因と推定されるもの1件、pHの低下によるものと推定されるもの1件
	8	1
	9	1
	10	2 廃酸によるもの1件
	11	1
	12	0
	13	2
	14	1 高濃度のアンモニアが検出されたもの1件
	15	2
	16	2
	17	2 高濃度のフェノール類を検出されたもの1件
	18	5 残留塩素の可能性のあるもの1件、ベンゾエピンを確認できたもの1件
	19	1 塩素系薬剤が推定されたもの1件
	20	1
	21	1
	22	0
	23	1 残留塩素が原因と判明

図4 へい死試料のスキャンモードによるGC/MS分析

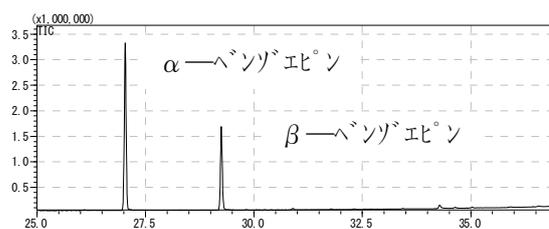


表3 ベンゾエピン濃度とグッピーの状態の関係

検体	グッピーの状態	α-ベンゾエピン	β-ベンゾエピン	合計
試料1	15分で狂奔、30分ではらを上にして狂奔、2時間後に7匹すべて死亡	0.26	0.22	0.48
試料2	24時間後、7匹すべて生存	< 0.0002	< 0.0002	< 0.0002
試料3	1時間後に狂奔、2時間後、2匹すべて死亡	0.022	0.016	0.038
試料4	3時間後、はらを上にし狂奔、24時間後、2匹すべて死亡	0.015	0.010	0.025
試料5	20時間後、はらを上にし狂奔、24時間後、2匹すべて死亡	0.009	0.008	0.017

ベンゾエピンの単位: mg/L

## 7 まとめ

当所における魚類のへい死事例をまとめた。昭和48年から平成23年度の間89件の検体が搬入され、その内、原因が推定された検体は酸欠11件、pHの低下2件、アンモニア2件、フェノール(類)3件、農薬類3件、残留塩素3件であった。現在、へい死事例への対応は平成2年に行った文献調査結果に基づき予備試験を行い、必要に応じて簡易魚毒性試験、農薬分析及び重金属分析を実施している。魚類のへい死事例で原因が明らかにできた2例について詳述し、特にベンゾエピンに関しては、その濃度とグッピーの死に方に明らかな関係が見られ、また、その死亡の様子も重要な知見と考えられた。

## 文献

- 1) 福井県県民生活部：魚類へい死事故対応手引き，平成5年3月。
- 2) 山口県環境生活部環境政策課：環境汚染に係る事故等対応の手引き，平成15年3月。
- 3) 吉岡他：河川における魚の死亡原因物質の特定について、岡山県環境保健センター年報，26,26-28, 2002。
- 4) 玉城不二美他：沖縄県の公共用水域におけるへい死調査事例，沖縄県衛生環境研究所年報，40, 175-178, 2006。
- 5) 斉藤直己、北村雅美、藤田和男：魚のへい死事象における水質調査，全国環境研会誌，30, 1, 33-39, 2005。