

沖縄県における魚類のへい死事故と農薬の検出状況について (2007～2015年度)

藤崎菜津子, 塩川敦司, 當間龍一¹⁾, 小渡亜紗美²⁾, 玉城不二美³⁾

Pesticides detected in fish kill incidents in Okinawa (FY2007 - FY2015)

Natsuko FUJISAKI, Atsushi SHIOKAWA, Ryuichi TOMA, Asami ODO and Fujimi TAMAKI

要旨 : 2007 年度から 2015 年度の 9 年間に魚類のへい死事故は 110 件発生し, そのうち 15 事例については河川水等あるいは魚体から 15 種類の農薬が検出された. 事故後に採水された試料から検出された農薬は 0.12 ~ 43 $\mu\text{g/L}$ の範囲にあり, 魚体中の農薬は, エラ部位は平均 1.7 $\mu\text{g/g}$, 消化管部位は平均 1.4 $\mu\text{g/g}$, 筋肉部位は平均 0.79 $\mu\text{g/g}$ であった. 既報と比較して, 検出濃度の低減化傾向が見られた.

Key words : 魚類, へい死事故, 死魚事例, 農薬

I はじめに

本県の公共用水域における魚類のへい死事故は, 例年 10 ~ 20 件程度発生しており, そのうち数件については河川水及び魚体から農薬が検出されている. 検出された農薬は概ね魚毒性が高いが, 河川水の流れなどにより希釈され, その検出濃度が致死濃度を大きく下回っていることが多い. 魚体についても, 検出された濃度が致死濃度であるかを判定するための参考資料が少なかったが, 既報¹⁾において, 玉城らが過去 15 年間 (1992 ~ 2006 年度) の死魚事例データを解析し, 農薬による中毒死を判定するための資料を示した.

今回は, その後の 9 年間 (2007 ~ 2015 年度) の魚類のへい死事故で検出された農薬について整理し, 既報との比較や最近の傾向についての考察を行ったので, その概要を報告する.

II 方法

河川水等はジクロロメタン抽出し 100 倍 ~ 1000 倍程度に濃縮する. 魚体はエラ, 内臓 (消化管), 筋肉の部位に分け 50 倍容量の 10%アセトン混合ヘキサンで一晩浸せき後濃縮し, PSA カートリッジを用いてクリーンアップを行う. 詳細の分析方法を図 1 および図 2 に示す. 試料は GC/MS でスキャンしてから検出されたピークの農薬を SIM で定量する.

III 結果と考察

1. 死魚事例における農薬の検出状況

表 1 は 9 年間の農薬の検出推移を表している. 2007 年度から 2015 年度の 9 年間に魚類のへい死事故は 110 件発生し, そのうち 15 事例については河川水あるいは魚体から農薬が検出された. 既報と比較すると, 年平均発生件数は 14 件/年から 12 件/年と微減であったが, 農薬検出率は 24 % から 14 % と約半減していた (表 2). また, 既報では農薬が検出されない年がなかったのに対し, 今回の調査期間では農薬が 1 件も検出されなかった年が 3 回あった. これらは, これまでの当所の魚類のへい死事故調査により, 農薬の適正使用等について行政指導等が的確に行われてきた結果の可能性が示唆される.

今回検出された農薬の種類は, 有機リン系 9 種類, 有機塩素系 3 種類, ピレスロイド系 1 種類, 及びその他 2 種類の計 15 種類で, 用途別では, 殺虫剤 10 種類, 殺菌剤 2 種類, 除草剤 1 種類であった. また, 魚毒性は比較的高い B 類以上の農薬がほとんどであったが, 比較的低い A 類に分類されるものも 2 種類あった (表 3).

クロルピリホスは既報では検出頻度が最多であったが, 2003 年 7 月に建築資材への防蟻剤使用禁止された後は検出事例が激減し, 今回はわずか 2 事例で検出頻度は 4 位であった. 前回, 検出頻度が 2 位だったメチダチオン (DMTP) が今回調査では 1 位となってい

1) 現 一般財団法人沖縄美ら島財団

2) 現 豊見城市役所

3) 現 環境政策課 基地環境特別対策室

た。既報で検出頻度 7 位以上の農薬は、フェンチオン (MPP) 以外は、いずれも今回調査でも 10 位以内であった。今回検出頻度 2 位のトルクロホスメチルと 3 位のプロチオホスは、既報では報告がなかった農薬であり、特にトルクロホスメチルは魚毒性が比較的低い A 類であった。しかし当該農薬が単独で検出された事例はなく、同時に B 類以上の農薬が検出されていることから、直接の死因は当該農薬ではないと考えられる (表 3)。

2. 検出された農薬の濃度

事故後に採水された試料から検出された農薬濃度は 0.12 ~ 43 µg/L の範囲にあり、全体の平均は 4.8 µg/L、中央値は 0.9 µg/L であった (表 4)。農薬の魚毒性分類 (農薬取締法における旧分類基準) は、その毒性強度から A ~ C 類及び指定に分類されるが、その中間にあたる B 類の規定がコイの LC₅₀(48 時間) ≤ 10 ppm ~ >0.5 ppm となっている²⁾。その中間値を 5 ppm (mg/L) とすると、今回の検水中平均濃度はその 1/1000 以下であった。これは既報の結果より 1/10 低い値となっている。

へい死事故で検出された魚体中の農薬濃度は、エラ部位は平均 1.7 µg/g、消化管部位は平均 1.4 µg/g、筋肉部位は平均 0.79 µg/g であった (表 5)。筋肉部位に比べエラ部位や消化管部位が高濃度で検出される傾向は既報と同様であった。

図 3 に試料ごとの濃度分布を示す。分布範囲が広いため濃度については軸を対数で表示する。全検出数が既報の 272 件に対し今回調査では 96 件と約 1/3 であるため一概に比較はできないが、河川水等においては既報での最多分布が 0.001 ~ 0.01 mg/L であったのに対し、今回は 0.0001 ~ 0.001 mg/L と 1/10 低い濃度となっていた。魚体では各部位とも最多濃度分布が 0.1 ~ 1.0 mg/kg であり、既報と同様であったが、エラまたは消化管から 0.1 mg/kg (µg/g) 以上の値で検出されている事例の割合は、既報の 9 割に対し、今回は 7 割となり、魚体中においてもより低濃度側にシフトしていることが伺えた。

IV まとめ

過去 9 年間の農薬の検出状況を調査することによって、農薬による中毒死を判定するための資料を得ることができた。また、前回調査時と比較して、農薬検出事例発生率の減少や検出濃度の低減化傾向がみられた。これらの結果は、当研究所の検査機器の検出感度の向上や、調査結果を受けての農薬の適正使用に対する行政指導の徹底等の効果によるものと推察される。

一方で、農薬検出事例の減少に伴い、原因不明となる割合は高くなる傾向にあるが、農薬以外のへい死原因として、玉城らの提唱した酸素欠乏及び遊離アンモニアによる呼吸障害³⁾の他にも魚毒性の高い物質を検

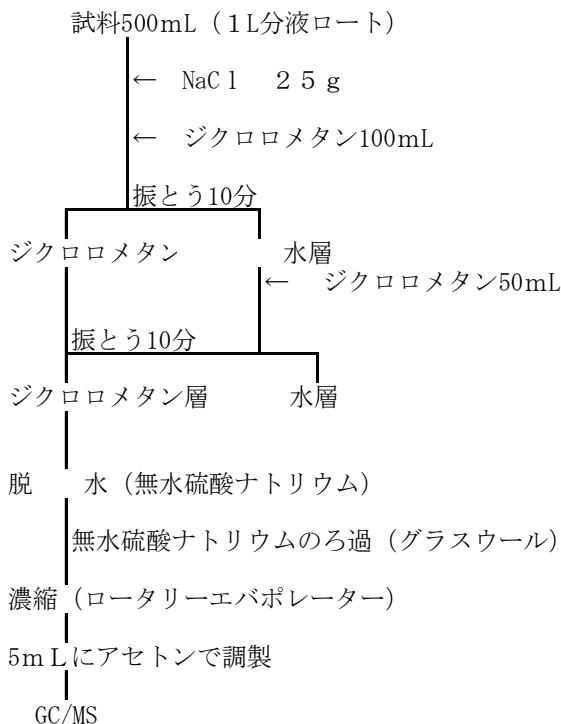
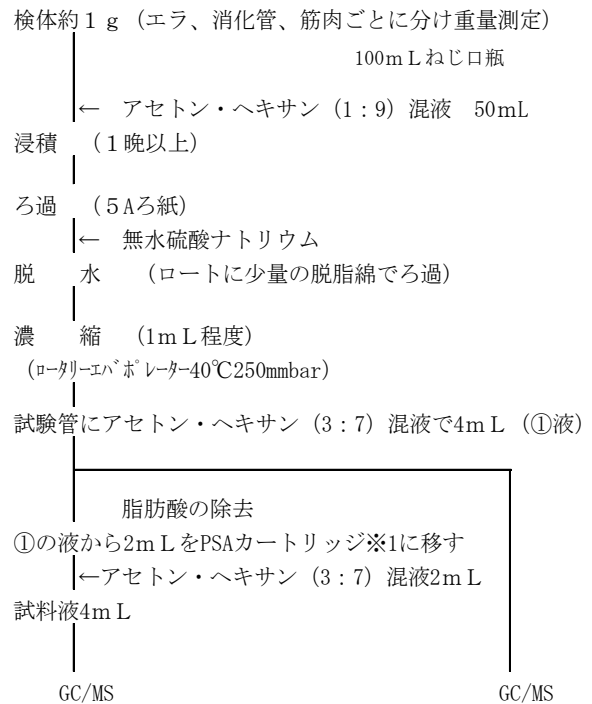


図1 河川水等の農薬分析方法



※1 PSAカートリッジ(Varian社製 BOND ELUT JR-PSA 500mg)はアセトン・ヘキサン (3:7) 混液5mL で洗っておく

図2 魚検体の農薬分析方法

索することが重要となり、県内発生各事例における現場周辺のより詳細な情報収集や、他県における事例の情報収集等が今後の課題と言える。

＜謝辞＞

当該調査を実施するにあたり、へい死事故発生現場における初動調査及び検体採取を実施して頂いている各保健所職員の方々と、当所の検査結果等を取りまとめ、関係各機関への周知を行って頂いている環境保全課の公共用水域担当者の方々に深謝いたします。

V 参考文献

- 1) 玉城不二美・宮城俊彦(2007) 沖縄県における魚類のへい死事故と農薬の検出状況について. 沖縄県衛生環境研究所報, 41: 219-221
- 2) 一般社団法人 日本植物防疫協会 (2014) VI付録 1 農薬の毒性及び魚毒性一覧表. 農薬要覧- 2014 -, (株)城北印刷所, 東京都, pp.645 - 653
- 3) 玉城不二美・仲宗根一哉・宮城俊彦(2011)水質指標を用いたロジスティック回帰モデルによる魚類のへい死事故の要因判別. 全国環境研会誌, Vol.36, No.4, 178-186.

表1 魚類のへい死事故で検出された農薬

| 年 度 | 計 | '07 | '08 | '09 | '10 | '11 | '12 | '13 | '14 | '15 |
|-------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| 死魚事例発生件数 | 110 | 10 | 26 | 9 | 10 | 17 | 11 | 8 | 13 | 6 |
| 農薬検出事例数 (疑い含む) | 15 | 2 | 6 | 0 | 0 | 3 | 1 | 2 | 0 | 1 |
| 検出された農薬の種類 (1事例複数あり) | 15 | 2 | 9 | 0 | 0 | 5 | 3 | 4 | 0 | 1 |
| メチダチオン (DMTP) | 4 | 1 | 1 | | | | | 1 | | 1 |
| トルクロホスメチル | 3 | | 1 | | | 2 | | | | |
| プロチオホス | 3 | | | | | 2 | 1 | | | |
| クロルピリホス | 2 | 1 | 1 | | | | | | | |
| ベンゾエピン | 1 | | 1 | | | | | | | |
| フェントエート (PAP) | 2 | | 1 | | | 1 | | | | |
| EPN | 2 | | 1 | | | | 1 | | | |
| フェニトロチオン (MEP) | 1 | | | | | | 1 | | | |
| マラソン (マラチオン) | 2 | | 1 | | | | | 1 | | |
| シフルトリン | 1 | | 1 | | | | | | | |
| クロロタロニル | 1 | | | | | 1 | | | | |
| クロロフェナピル | 1 | | | | | 1 | | | | |
| テトラジホン | 1 | | | | | | | 1 | | |
| ペンディメタリン | 1 | | | | | | | 1 | | |
| パラチオン | 1 | | 1 | | | | | | | |

表2 既報 (玉城ら2007) と本報との比較

| | 既報 | 本報 |
|-----------------|-----------|-----------|
| 調査年度 | 1992-2006 | 2007-2015 |
| 調査年数 (A) | 15 | 9 |
| 事故発生件数 (B) | 211 | 110 |
| 年平均発生件数 (B)/(A) | 14 | 12 |
| 農薬検出件数 (C) | 51 | 15 |
| 農薬検出率* (%) | 24 | 14 |

* (C)/(B)*100

表3 魚類のへい死事故で検出された農薬の概要 (検出頻度順)

| 順位 | 農薬名 | 分類 (構造) | 用途 | 魚毒性* | 既報順位 |
|----|----------------|------------|-----|------|------|
| 1 | メチダチオン (DMTP) | 有機リン系 | 殺虫剤 | B類 | 2 |
| 2 | トルクロホスメチル | 有機リン系 | 殺菌剤 | A類 | - |
| 2 | プロチオホス | 有機リン系 | 殺虫剤 | B類 | - |
| 4 | クロルピリホス | 有機リン系 | 殺虫剤 | C類 | 1 |
| 5 | ベンゾエピン | 有機塩素系 | 殺虫剤 | 指定** | 5 |
| 5 | フェントエート (PAP) | 有機リン系 | 殺菌剤 | B-s | 6 |
| 7 | EPN | 有機リン系 | 殺菌剤 | B-s | 7 |
| 8 | ペンディメタリン | ジニトロアニリン系 | 除草剤 | B類 | - |
| 8 | パラチオン | 有機リン系 | 殺虫剤 | B類 | - |
| 10 | フェニトロチオン (MEP) | 有機リン系 | 殺虫剤 | B類 | 3 |
| 11 | マラソン (マラチオン) | 有機リン系 | 殺虫剤 | B類 | 14 |
| 11 | シフルトリン | ピレスロイド系 | 殺虫剤 | C類 | - |
| 11 | クロロフェナピル | 有機塩素系 | 殺虫剤 | C類 | - |
| 11 | テトラジホン | ジフェニルスルホン系 | 殺虫剤 | A類 | - |
| 15 | クロロタロニル | 有機塩素系 | 殺菌剤 | C類 | - |

* 農薬取締法による分類 (旧分類基準で現在は廃止)

毒性強度: 指定 > C類 > B-s > B類 > A類

** 水質汚濁性農薬に指定されている農薬

表4 河川水等から検出された農薬とその濃度

| 農薬 | 検出数* | 検出濃度 ($\mu\text{g/L}$) | | |
|----------------|------|--------------------------|------|------|
| | | 平均値 | 最大値 | 最小値 |
| メチダチオン (DMTP) | 4 | 18 | 38 | 0.52 |
| トルクロホスメチル | 5 | 0.39 | 0.90 | 0.12 |
| プロチオホス | 3 | 2.0 | 4.1 | 0.15 |
| クロルピリホス | 4 | 16 | 43 | 0.3 |
| ベンゾエピン | 3 | 1.4 | 1.9 | 0.9 |
| フェントエート (PAP) | 3 | 1.3 | 1.6 | 0.9 |
| EPN | 2 | 1.1 | 1.2 | 0.9 |
| ペンディメタリン | 1 | 0.57 | 0.57 | 0.57 |
| パラチオン | 1 | 0.2 | 0.2 | 0.2 |
| フェニトロチオン (MEP) | 1 | 0.83 | 0.83 | 0.83 |
| マラソン (マラチオン) | 2 | 0.75 | 1.0 | 0.49 |
| シフルトリン | 2 | 1.8 | 2.5 | 1.0 |
| クロロフェナピル | 1 | 0.48 | 0.48 | 0.48 |
| テトラジホン | 0 | - | - | - |
| クロロタロニル | 1 | 0.49 | 0.49 | 0.49 |
| 総計 | 33 | 4.8 | 43 | 0.12 |
| 中央値 | | 0.9 | | |

*1事例1農薬で複数データある場合、各データを1件とする

表5 へい死魚から検出された農薬とその濃度

| 農 薬 | エラ部位 | | 消化管部位 | | 筋肉部位 | |
|----------------|------|-----------------------------|-------|-----------------------------|------|-----------------------------|
| | 検出数* | 平均濃度 ($\mu\text{g/g}$) | 検出数* | 平均濃度 ($\mu\text{g/g}$) | 検出数* | 平均濃度 ($\mu\text{g/g}$) |
| メチダチオン (DMTP) | 3 | 0.25 | 3 | 0.34 | 3 | 0.10 |
| トルクロホスメチル | 3 | 0.007 | 3 | 0.026 | 1 | 0.004 |
| プロチオホス | 3 | 0.45 | 3 | 0.13 | 3 | 0.066 |
| クロルピリホス | 2 | 6.9 | 2 | 9.6 | 2 | 2.4 |
| ベンゾエピン | 2 | 0.94 | 2 | 1.9 | 2 | 0.3 |
| フェントエート (PAP) | 2 | 7.0 | 2 | 1.6 | 2 | 2.4 |
| EPN | 2 | 0.47 | 2 | 0.75 | 2 | 0.20 |
| ペンディメタリン | 2 | 0.14 | 2 | 0.26 | 0 | - |
| パラチオン | 2 | 1.1 | 1 | 0.18 | 1 | 0.06 |
| フェニトロチオン (MEP) | 1 | 4.3 | 1 | 2.3 | 1 | 2.3 |
| マラソン (マラチオン) | 0 | - | 0 | - | 0 | - |
| シフルトリン | 0 | - | 0 | - | 0 | - |
| クロロフェナピル | 0 | - | 1 | 0.089 | 0 | - |
| テトラジホン | 1 | 0.61 | 1 | 0.46 | 0 | - |
| クロロタロニル | 0 | - | 0 | - | 0 | - |
| 全体検出数と平均値 | 23 | 1.7 | 23 | 1.4 | 17 | 0.79 |
| 中央値 | | 0.43 | | 0.35 | | 0.16 |

*1事例1農薬で複数データある場合、各データを1件とする

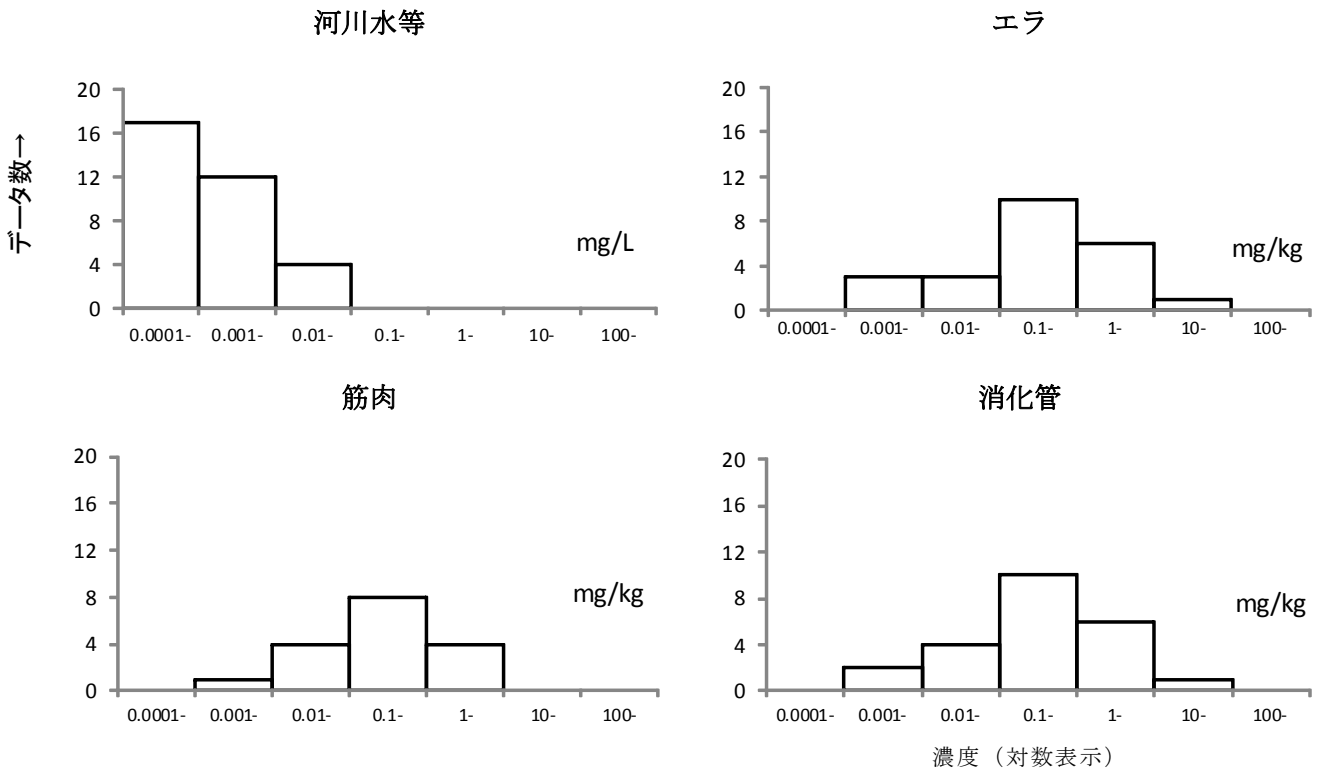


図3 検出された農薬の濃度分布