

## 魚へい死事故における農薬検査結果について(第2報)

犬塚加代子、龍尾一俊、松尾彩水、吉牟田博子、矢幡良二\* (\*現薬務課)

### 要 旨

当所において GC/MS 農薬スクリーニングソフトウェア NAGINATA (西川計測) を用いて、約 400 種の農薬のスクリーニング検査を行っているが、前報に引き続き平成 22 年～23 年度の発生状況と農薬スクリーニング検査による検出事例を報告する。

**キーワード**：魚へい死事故 農薬スクリーニング

### 1 はじめに

佐賀県内においては、魚へい死事故が毎年数件程度発生する。当センターでは、平成 21 年 9 月から GC/MS の更新に伴い農薬スクリーニングソフトウェア (NAGINATA) を導入した。これにより、検索可能な農薬数も約 400 種と大幅に増え、迅速な農薬スクリーニング検査が可能となった。

前報に引き続き、魚へい死事故の発生状況と農薬スクリーニング検査による検出事例を報告する。

### 2 水質事故の発生状況と農薬検出状況

前報以降から平成 23 年 3 月までの水質事故発生状況と農薬検出濃度を表 1 に示す。魚へい死事故は 10 件発生し、そのうち農薬を検出したのは 8 件であった。

### 3 測定方法

#### ① 試料の前処理

試料 1000ml

↓

抽出 自動固相抽出装置

↓

濃縮 1ml に定容

↓

↓ ←IS 添加

↓

GC-MS 測定

#### ② NAGINATA による解析

農薬約 400 種類が登録されているデータベースで検索

#### ③ ヒットした農薬について、標準品を用いて確認定量試験

表 1 水質事故発生状況及び農薬検査結果

発生年月日	事故概況	検出農薬	検出濃度
平成 22 年 8 月 30 日	① 田中川(徳須恵川支流) カワムツ・オイカワ等へい死	フラメトピル ブロモブチド	0.27ppb 0.18ppb
平成 22 年 10 月 7 日	② 井柳川調整池、井柳川魚へい死	検出せず	検出せず
平成 23 年 3 月 1 日	③ みやき町ため池フナへい死	トリフルラリン	0.001～0.2ppm

平成23年5月30日	④ 嬉野温泉地区ため池(新堤) コイ、フナ等へい死	検出せず	検出せず
平成23年5月31日	⑤ 佐賀市南川副町漁協南側水路 フナへい死	メタラキシル フェニトロチオン	0.24ppb 0.96ppb
平成23年6月6日	⑥ 佐賀市富士町池 コイへい死	メタラキシル ピロキノン メフェナセット イソプラチオラン	2.4ppb 0.35ppb 0.17ppb 0.16ppb
平成23年6月28日	⑦ 小城市三日月町クリーク 魚へい死	イソプラチオラン ピロキノン プレチラクロール プロモブチド	10ppb 3.8ppb 1.3ppb 37ppb
平成23年8月25日	⑧ 唐津市浜玉町南山(白岩用水路) コイ、ウグイ等へい死	メチダチオン *ターバシル	0.1ppb 未満 —
平成23年10月6日	⑨ 佐賀市久保泉町池 フナへい死	フルトラニル	0.1ppb 未満
平成23年10月25日	⑩ 佐賀市久保泉小南側水路 フナへい死	イソプラチオラン トリシクラゾール フルトラニル ブロマシル	0.3ppb 未満

\*ターバシルは標準品がないため、定量はおこなっていない。

#### 4 検出事象の概要と考察

##### ① 唐津北波多田中川(徳須恵川支流)魚へい死 (平成22年8月30日)

唐津市北波多町の田中川において、へい死後数日ほど経過したとみられるはカワムツ、オイカワ等が数100匹600mにわたって点在しているのが発見された。へい死後数日経過している。NAGINATAによるスクリーニングを実施し、フラメトピル、プロモブチドを検出し、定量試験を行ったところ、河川水からごく微量の農薬フルメトピルとプロモブチドが検出されたが、通常河川水から検出される濃度である。また魚のえらからは農薬は検出されなかったため、農薬がへい死の直接の原因かどうかは、わからなかった。

また有明水産振興センターでの解剖所見の結果、今回のへい死の原因が疾病である可能性は低かった。

##### ② 吉野ヶ里町井柳川調整池魚へい死 (平成22年10月7日)

吉野ヶ里町佐賀東部中核団地井柳川調整池水路から井柳川にかけて、へい死後4、5日ほど経過したとみられる魚が100~200匹死んでいた。

このとき調整池、河川水、魚のえらからは農薬は検出されなかった。

##### ③ みやき町白壁の水路における魚へい死 (平成23年3月1日)

みやき町白壁の千栗交差点から、500m南側の水路に約300匹の小ブナが水路でへい死していた。

有明水産振興センターでの解剖所見の結果、今回のへい死の原因が疾病である可能性は低く、農薬か薬物による可能性が疑われた。

持ち込まれた3検体をNAGINATAによるスクリーニングを実施したところ、チフルザミド、フルトラニル、トリフルラリンを検出し、濃度の高かったトリフルラリンについて定量試験を行ったところ1ppb~200ppbの範囲で検出された。

トリフルラリンは、水生生物に非常に強い魚毒性を示すジニトロアニリン系除草剤で、今回濃度が高かったことから、魚へい死の一因になっているものと推測する。

#### ④ 嬉野温泉区(新堤)ため池の魚へい死

(平成23年5月30日)

嬉野温泉区温泉のため池で、コイ、フナ等数100匹死んでいた。死後数日経過している。

持ち込まれた検体をNAGINATAによるスクリーニングを実施したところ、農薬は検出しなかった。

魚へい死の一因として、この地区は温泉地区であることから温泉水の成分である塩化物とフッ素が高かったことから、温泉水の流入も考えられる。

#### ⑤ 佐賀市南川副町大詫間漁協南側農業用水路における魚へい死(平成23年5月31日)

農業用水路(幅6m)に100mの範囲にわたり、フナが50~60匹へい死していた。

持ち込まれた検体をNAGINATAによるスクリーニングを実施したところ、メタラキシル、フェニトロチオン等数種の農薬を検出し、定量試験を行ったところ、メタラキシル、フェニトロチオンが微量検出された。へい死魚からは農薬は検出しなかった。

有明水産振興センターでの検査結果で、カラムナリス病菌が検出されている。魚へい死の原因として、カラムナリス病菌は、水中に常在しており、環境の悪化等で魚が弱り、菌が魚体内で増殖すると発病することから、環境の悪化と産卵期が重なったことにより、健全

度が低下したため、カラムナリス菌に感染し、大量へい死に至ったものと推測される。

#### ⑥ 佐賀市富士町の池での魚へい死

(平成23年6月6日)

湧水を使用している池の水の水量が少なかったため、河川から水を引き込んだところ、飼っているコイが死んでいるとのことである。

持ち込まれた検体をNAGINATAによるスクリーニングを実施したところ、メタラキシル、ピロキノン等6種類の農薬を検出し、定量試験を行ったところ、メタラキシル、ピロキノンが微量検出された。へい死魚からは農薬は検出しなかった

#### ⑦ 小城市三日月町クリーク魚へい死

(平成23年6月28日)

小城市三日月町のクリークで小魚が数100匹死んでいるのが発見された。周辺は住宅や田んぼに囲まれており、田んぼからの水も流れ込んでいるとの情報から、魚へい死の原因が農薬ではないかと推測され、NAGINATAによるスクリーニングを実施したところ、イソプラチオラン、ピロキノン、プレチラクロール、ブロモブチドが検出された。この4つの農薬の定量分析を行ったところ、ブロモブチドが37ppb、イソプラチオランが10ppb、ピロキノンが3.8ppb、プレチラクロールが1.3ppb検出された。またへい死魚からはブロモブチドが0.7ppb検出された。

イソプラチオラン及びピロキノンはイネのイモチ病の殺菌剤であり、プレチラクロール及びブロモブチドは水稻除草剤で、この時期は田植えの時期でもあり、これらの農薬がクリークに混入したものと思われる。

⑧ 唐津市浜玉町南山水路（白岩用水路）魚へい死（平成 23 年 8 月 25 日）

唐津市の南山水路で、コイ、ウグイ等数 100 匹死んでいるとの通報があり、周囲はハウスマカンの栽培が多く、現在は消毒の時期であるとの情報を受け、魚へい死の原因は農薬が疑われたため、NAGINATA によるスクリーニングを実施したところ、ターバシル、メチダチオンが検出された。魚毒性が B であるメチダチオンの定量を行ったところ、0.1ppb 未満でごく微量検出された。メチダチオンはみかんの殺虫剤であり、8 月中旬に散布される。検出濃度が LC50（半数致死濃度）より低いため、原因とは特定できない。採取時にすでに希釈されている可能性もあるので、魚へい死の原因の可能性もあると考えられる。

⑨ 佐賀市久保泉町ため池魚へい死（平成 23 年 10 月 6 日）

佐賀市久保泉町のため池で、へい死したフナが 300 匹見つかった。

NAGINATA によるスクリーニングを実施したところフルトラニルが検出され、定量した結果 0.1ppb 未満でごく微量検出された。へい死の原因はよくわからなかった。

⑩ 佐賀市久保泉小南側水路魚へい死（平成 23 年 10 月 25 日）

佐賀市久保泉小南側水路でへい死後数日経ったフナ 50 匹が発見され、原因は不明だったため、NAGINATA によるスクリーニングを実施したところ 4 つの農薬が検出されたが、0.3ppb 未満の低濃度だったため、定量は行っていない。

## 5 まとめ

前報に引き続き、平成 24 年 3 月までの農薬スクリーニング検査を行った魚へい死状況をまとめている。魚へい死事故時には、検査の迅速性が求められるが、NAGINATA を導入する

ことにより、農薬スクリーニング検査が実施できる体制が整い、平成 22 年度から引き続き行っている。

魚へい死事故時には検体としてへい死魚が搬入されることもある。その場合、魚えらのアセトニトリル抽出液について農薬検査を実施しているが、ここ 2 年の検査結果からは 1 検体検出されているだけである。検査方法についても再検討が必要と考えている。

また、農薬も 900 種類以上存在し、そのうち NAGINATA で測定できるのは約 400 種類ではない。そのため必要に応じ、衛生薬業センターに依頼し、LC/MS/MS によるスクリーニング検査も実施している。

今回の結果より魚へい死には、季節により、周辺環境にイネや果実等の栽培のために、除草剤や殺菌剤等の農薬を散布する時期があり、農薬が田んぼから河川水へ流れ込み、ひいては佐賀県はクリークが多いことからクリーク等の排水路に流れ込んでいる可能性があると考えられる。

よって河川水でのへい死だけでなく、クリーク等排水路での魚へい死も 10 件中 8 件発生している。

これから先も検査の経験を積み、知見を蓄積し、今後の水質事故の検査に生かさなければならぬと考える。

## 参考文献

平成 22 年度環境センター業務概要：矢幡良二ほか「魚へい死事故における農薬検査結果について」より