

魚へい死事故における農薬検査結果について

矢幡良二、龍尾一俊、犬塚 加代子、吉牟田博子

当初において GC/MS 更新に伴い農薬スクリーニングソフトウェア NAGINATA（西川計測）が導入され、約 400 種の農薬のスクリーニング検査が可能となった。平成 21～22 年度の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。

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、近年 GC/MS において農薬データベースを構築し、魚毒性の強い 40 種類の農薬を対象としたスクリーニング検査を実施していた。H21 年 9 月には 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。

平成 21～22 年度の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

平成 21 年度以降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 7 件発生し、そのうち農薬を検出したのは 4 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

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 21 年 4 月 3 日 | 玉島川アユへい死 | トルフェンピラド | 1.3ppb |
| 平成 21 年 9 月 1 日 | 玉島川アユへい死 | 検出されず | 検出せず |
| 平成 21 年 9 月 28 日 | 佐賀市嘉瀬の水路 | 検出されず | 検出せず |
| 平成 21 年 10 月 28 日 | ※多久市別府川魚へい死 | 検出されず | 検出せず |
| 平成 21 年 11 月 17 日 | ※三日月町魚へい死 | ペルメトリン | 9.0ppb |
| 平成 22 年 4 月 23 日 | ※牟田川魚へい死 | トルフェンピラド | 0.66ppb |
| 平成 22 年 6 月 16 日 | ※唐津河畔公園水路魚へい死 | 複数の農薬 | 0.14～5.7ppb |

※NAGINATA を用いて測定

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

4. 検出事故事例の概要と考察

① 玉島川アユへい死 (H21 年 4 月 3 日)

唐津市浜玉町の玉島川下流域においてアユ推定 1000 匹のへい死が発見され、河川水が搬入された。原因が農薬による可能性が疑われたため、GC/MS による 40 種農薬のスクリーニング検査を実施し、トルフェンピラドを検出した。発見時のトルフェンピラド濃度は 1.3ppb であったが、そのわずか 1 時間 20 分後に採水した河川水では 0.17ppb に減少していた。玉島川は流れの速い河川であり、採水までにより時間がかかれば、検出できなかった可能性が高いと思われた。

② 三日月町魚へい死 (H21 年 11 月 17 日)

小城市三日月町の農業用水路にてコイ、フナのへい死魚約 500 匹が発見され、死骸からみて死後 1 週間以上経過しているということであった。NAGINATA による農薬スクリーニング検査を実施し、ペルメトリン 9ppb を検出した。この農業用水路は、田んぼの脇にある流れの少ない水路で堰が閉められていたため、農薬が停滞していたものと推定された。

③ 唐津市牟田川魚へい死 (H22 年 4 月 23 日)

唐津市浜玉町の農業用水路から牟田川にかけてハヤ、フナ、ボラ、メダカ、ウナギのへい死魚約 500 匹が発見され、死骸からみて死後数時間経過しているということであった。NAGINATA による農薬スクリーニング検査を実施し、トルフェンピラド 0.66ppb を検出した。

唐津地域では、トルフェンピラドによる魚へい死が続いたことから、唐津農業協同組合では、農薬適正使用の啓発活動を強化するとともに、

河川流域では、当該農薬の使用は害虫の発生状況からやむを得ない場合を除き使用禁止とされた。

④ 唐津河畔公園水路魚へい死

唐津河畔公園水路において魚のへい死が発見された。搬入された河川水について、NAGINATA によるスクリーニングを実施し、トリシクラゾール、フラメトピル(*)、メタラキシル、ピリミノバックメチル、ピリダベン、プロモブチド(*)、チフルザミド(*)などを検出した。その後、魚毒性の高いもの及び濃度が高いもの(*)について定量試験を実施した。その結果は 0.14~5.7ppb であった。

⑤ 農薬が検出されなかった他の 3 つの事例については、もともと農薬が原因である可能性が低い事例であった。

5 まとめ

当所においても 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った。魚へい死事故時には、検査の迅速性が求められるが、GC/MS 装置は普段は農薬以外の測定に利用しているため、カラムの交換など装置自体の準備に戸惑うことも多い。今後の課題として GC/MS 装置のカラム交換などのメンテナンス技術の向上も必要である。

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検出されていない。検査方法についても再確認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 種類でしかない。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。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。