

# 【報文】 魚へい死事案の原因究明を目的とした

## 河川底質調査に関する初期検討

中曽根佑一

### Initial Study of River Sediment Survey for Investigation into the Cause of Fish Mortality

Yuichi NAKASONE

魚へい死事案の原因を究明するため河川底質調査を導入することを目指し、農薬類 64 物質を対象とし種々の検討を行った。本研究の分析方法はトリクロロホンの分析には不適切であるが、多くの農薬類が定量評価可能な手法であると判断した。様々な条件で河川底質に農薬類を吸着させ、その吸着量から簡易的な水中濃度予測式を作成し、魚へい死事案の原因究明調査等を実施した。今後、より高精度な予測式となるよう引き続き検討していく予定である。

**Key words :** 農薬 Agricultural Chemicals, 全自動同定・定量データベース AIQS-DB, 河川底質 River Sediment, 魚へい死 River Fish Mortality, 水中濃度予測 Estimation of concentration in river water

#### 1. はじめに

群馬県内では魚へい死事案が年間 15 件程度発生しているが、その原因究明率は 10%未滿と非常に低い。当研究所では、平成 25 年に全国の地方環境研究所に対し水質汚濁事故の原因究明調査に関するアンケート調査を実施した。その結果、原因究明のために地方環境研究所が分析を依頼される割合は、魚へい死事案発生時が 29.8%と最も高かった。また、その分析により原因を特定できた割合は、9.3%と最も低いことが判明した(佐藤ら、2014)。これらの結果から、全国的にも魚へい死事案は、原因究明率が低く妥当な予防・再発防止策を見いだせていないと考えられる。魚へい死事案の原因となり得るものは多くあるが、本研究では、まずは農薬を対象物質とし、農薬による魚へい死の割合を明らかにすることを目指している。

現状の原因究明調査は、魚へい死事案発生の通報を受けた後に発生現場にて河川水を採取し、分析するというものである。この手法では、採

水までに数時間程度要するため、原因物質は河川水と共に流下し検出できなくなる。使用する分析機器は GC/MS が多いが、従来の検量線法では標準品未所持の物質は定量できず毒性情報等との比較ができない。また、定量可能な物質であっても、平常時の状態が未把握の物質が非常に多く、異常時に濃度が増大したか確認できない。これらのことから、従来法では原因物質の特定が困難であると考えている。

従来法の問題を解決するため、本研究では河川底質と全自動同定・定量データベース(AIQS-DB)に着目し、これらを組み込んだ新しい原因究明調査を考案した。河川底質は農薬を高濃度で保持するとの報告がある(鈴木ら、2010, 内村ら、1988)。鈴木ら(2010)の報告では、一部の農薬は数ヶ月間保持されていたと述べられており、試料採取まで長時間経過している場合でも原因物質を検出できる可能性がある。また、河川底質への吸着量は河川水中濃度に依存するため、吸着量から異常時の河川水中濃度を予測で

きる可能性がある。AIQS-DBはGC/MSの条件を固定して分析し、化学物質のリテンションタイムやマススペクトルを登録したデータベースにより解析することで、標準物質を使用せずに多数の化学物質を同時に同定・定量できるというものである(門上ら、2004)。既にAIQS-DBを活用したモニタリング調査は開始しており、既報(中曽根ら、2017)にて報告した。本報ではAIQS-DBを用いた河川底質調査に関する初期検討の結果を報告する。また、本研究で作成を目指している事案発生時の水中濃度予測式について、現在想定している活用法の概要を紹介する。

## 2. 分析方法

### 2.1. 河川底質試料

魚へい死事案が比較的多く発生しており、既報(中曽根ら、2017)において河川水から農薬類が多く検出された広瀬川、早川、石田川の流域内の計11地点(図1)から採取した河川底質を使用した。採取した各地点の河川底質をアセトン洗浄し、風乾した後によく混合したものを検討用試料とし各検討に使用した。

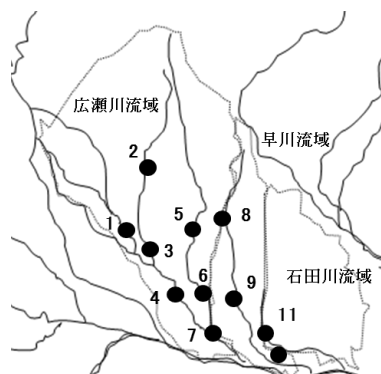


図1 河川底質採取地点

### 2.2. 対象物質及び測定方法

AIQS-DBに農薬は430物質が登録されている。農薬類混合標準液(Wako、66種農薬混合標準液水質-1-2、各20mg/L、アセトン溶液)に含まれるもののうち、キャプタンとジメタメトリンを除く64物質は定量評価が可能であるため、この64物質を対象物質として検討した。

前処理、GC/MSによる分析、定量解析は既報(中曽根ら、2017)と同じ手順で実施した。

### 2.3. 添加回収試験

農薬類混合標準液0.1mLを超純水1Lに添加し

農薬類含有水を作製した。農薬類含有水を河川水と同様の手法で分析し、同時に2mg/Lに希釈した農薬類混合標準液を測定した。農薬類含有水の面積値を混合標準液の面積値で除して固相抽出における各農薬類の回収率を算出した。

検討用試料20gを100mL共栓付遠沈管に分取し、農薬類混合標準液0.2mLを添加した後に激しく振とうし、農薬類添加試料を作製した。この試料を分析し、同時に4mg/Lに希釈した農薬類混合標準液を測定した。農薬類添加試料の面積値を混合標準液の面積値で除して各農薬類の検討用試料からの回収率を算出した。

### 2.4. 浸漬方法に関する検討

検討用試料20gを100mL共栓付遠沈管に分取し、0.2mg/L農薬類含有水10mLを添加した。その後、(1)室温で1時間静置、(2)室温で1時間振とう(200rpm、振り幅4cm)の2条件で浸漬した(n=5)。各条件で浸漬した検体を分析し、同時に2mg/Lに希釈した農薬類混合標準液を測定した。農薬類含有水に浸漬した検体の分析で得られた面積値を混合標準液の面積値で除して各農薬類の吸着率を算出した。

### 2.5. 水中濃度、浸漬時間、吸着量の関係

検討用試料20gを100mL共栓付遠沈管に分取し、農薬類含有水10mLを添加し、室温にて静置した。このときの農薬類含有水の濃度(0.2~2mg/L)と浸漬時間(1~120h)を変化させ、各条件での吸着量を測定した。農薬類含有水作製時の農薬類混合標準液の添加量は、濃縮することによって0.5mLを超過しないようにした。河川底質への吸着量を目的変数とし、農薬の水中濃度と浸漬時間を説明変数として重回帰分析した後、河川底質への吸着量から水中濃度を予測するための(1)式を得た。

$$C_w = aC_s + bT + c \quad (1)$$

ここで、 $C_w$ は農薬の水中濃度(mg/L)、 $C_s$ はその農薬の河川底質への吸着量( $\mu\text{g}/\text{kg-dry}$ )、 $T$ は浸漬時間(h)である。a、b、cはそれぞれの変数にかかる定数である。

## 3. 結果および考察

### 3.1. 添加回収試験

固相抽出における回収率が 120%を超過した農薬が 2 物質、70%以上 120%以下が 58 物質、70%未満が 3 物質で、トリクロロホンは回収率が 0%であった (図 2)。検討用試料からの回収率が 70%以上だった農薬が 21 物質、50%以上 70%未満が 20 物質、30%以上 50%未満が 15 物質、30%未満が 6 物質であった (図 3)。トリクロロホンとピロキロンは不検出であり 0%となった。この手法はトリクロロホンの分析には適さないと判断した。ピロキロンは固相抽出における回収率は 73.5%と比較的高いが、検討用試料からの回収率が 0%であったため、河川底質からアセトン抽出する際の回収率が低いと考えられる。半数以上の農薬類の回収率が 50%を超過して安定していることから、この手法により定量評価可能であると判断した。

### 3.2. 浸漬方法に関する検討

並行試験において全検体で不検出だったフェ

ントエイト、プレチラクロール、プロシミドン、ジメピペレート、トリクロロホンの 5 物質を C 群とした。並行試験の中で不検出となった検体があり参考値として吸着率を算出したものを B 群とし、それ以外を A 群とした。A 群と B 群の吸着率を図 4 に示す。トリクロロホンはこの試験においても検出されなかった。その他の C 群の農薬は添加回収試験では検出されたため、吸着量が少ない、または河川底質への吸着が遅いために不検出となったと考えられる。A 群の農薬の各条件での吸着率を比較すると、フェノブカルブ以外は振とうしたときの吸着率が静置したときの吸着量を上回っていた。各浸漬条件の吸着率の標準偏差を比較すると、静置では 0.50~8.9 (平均値 2.0)、振とうでは 0.58~13 (平均値 2.7) であり、静置したときの方が測定結果のばらつきが少なかった。吸着量の大小を比較する上で安定した結果を得られることは重要である。そのため、後の検討で農薬類含有水に検討用試料を浸漬する場合には室温で静置すること

表 1 各農薬類の a、b、c、重回帰分析の決定係数

名称	a	b	c	決定係数	名称	a	b	c	決定係数
DDVP	0.0746	0.00251	-2.11	0.963	Thiobencarb	0.00303	0.000846	-0.0147	0.984
Isoproc carb	0.00492	0.000426	0.0461	0.994	Pendimethalin	0.00365	0.00127	-0.149	0.980
Fenobucarb	0.00502	0.000263	-0.181	0.992	Methyl dymron	0.00688	-0.00298	0.223	0.863
Dimethoate	0.0118	-0.000494	-0.342	0.994	Dimepiperate	0.00306	-0.00288	0.222	0.994
Diazinon	0.00318	0.00166	0.0748	0.960	Butamifos	0.00320	0.00162	-0.111	0.970
Disulfoton	0.00564	0.00186	0.0304	0.977	Pretilachlor	0.00173	0.00193	0.185	0.941
Fenitrothion	0.00388	0.00133	-0.0882	0.976	Chlornitrofen	0.00390	0.00183	-0.203	0.963
Malathion	0.00296	0.000815	0.194	0.991	Thenylchlor	0.00261	0.000885	-0.017	0.983
Chlorpyrifos	0.00342	0.00141	-0.0899	0.982	Pyributicarb	0.00349	0.00130	-0.158	0.975
Fenthion	0.00316	0.00102	-0.0877	0.988	Piperophos	0.00338	0.00102	-0.0872	0.979
Isofenphos	0.00164	0.00173	0.187	0.960	Anilofos	0.00301	0.00131	0.0672	0.967
Phenthoate	0.00331	0.00169	0.187	0.963	Bifenox	0.00408	0.00218	-0.126	0.963
Methidathion	0.00375	0.00233	0.182	0.888	Mefenacet	0.00285	0.00133	0.190	0.980
Buprofezin	0.00273	0.000897	0.0520	0.979	Cafenstrole	0.00310	0.00123	0.131	0.983
Isoxathion	0.00269	0.00150	0.0897	0.978	Etridiazole	0.00733	0.00263	-0.204	0.902
Pyridaphenthion	0.00238	0.00144	0.00829	0.971	Chloroneb	0.00382	0.00111	0.105	0.987
EPN	0.00318	0.00318	0.00822	0.955	Pencycron	0.00538	0.00216	-0.109	0.924
Pyriproxyfen	0.00301	0.00144	-0.0486	0.977	Pyroquilon	0.00557	0.000233	0.198	0.998
Etofenprox	0.123	0.00253	0.186	0.850	Chlorothalonil	0.0139	0.00266	0.100	0.921
Dichlobenil	0.00374	0.000822	0.170	0.989	Iprobenfos	0.00579	0.000599	-0.451	0.988
Molinate	0.00386	0.000645	0.195	0.996	Tolclofos-methyl	0.00320	0.00176	0.164	0.968
Trifluralin	0.00526	0.00178	-0.153	0.968	Metalaxyl	0.00376	0.000595	0.191	0.995
Benfluralin	0.00468	0.00184	0.0129	0.968	Fthalide	0.00817	-0.00465	-0.138	0.929
Simazine	0.00396	0.000730	-0.0671	0.992	Procymidone	0.00185	0.00141	0.189	0.978
Atrazine	0.00456	0.000346	0.0123	0.991	Napropamide	0.00287	0.00166	-0.00516	0.833
Propyzamide	0.00336	0.00139	0.0386	0.931	Flutolanil	0.00308	0.000800	0.00727	0.988
Terbcarb	0.00474	0.00172	0.179	0.963	Isoprothiolane	0.00179	0.000609	0.0774	0.975
Bromobutide	0.00419	0.00179	0.186	0.955	Mepronil	0.00394	0.000760	-0.225	0.989
Alachlor	0.00399	0.000745	0.0367	0.981	Edifenphos	0.00461	0.00118	0.148	0.985
Simetryn	0.00589	0.000732	-0.198	0.993	Propiconazole	0.00372	0.000664	-0.232	0.987
Dithiopyr	0.00308	0.00152	-0.122	0.983	Iprodione	0.00499	0.00161	-0.394	0.969
Esprocarb	0.00205	0.00133	0.0896	0.970					

とした。

### 3.3. 水中濃度、浸漬時間、吸着量の関係

トリクロロホンを除く 63 物質について a、b、c と (1) 式を得るために行った重回帰分析の決定係数を表 1 に示す。なお、予測式を作成するための実験の条件は表 2 のとおりである。

表 2 各条件における吸着量 (Trifluralin)

浸漬時間 [h]	水中濃度 [mg/L]			
	0.2	0.5	1	2
1	62.3	—	—	—
3	65.2	—	—	—
6	65.6	—	—	—
24	65.4	—	—	—
120	60.6	61.8	148	386

※吸着量の単位:  $\mu\text{g}/\text{kg-dry}$

この実験系では農薬が水から底質に移行するにつれて水中の濃度が減少していく。河川水中の農薬の濃度がある程度の時間一定であった場合、吸着量を少なく見積もっていることとなる。すなわち、予測した濃度は実際の濃度より高い可能性がある。また、清浄な河川水による洗浄効果等については未検討である。現状の予測式は容易に制御できる条件を変更して得た結果から作成した簡易的なものであるが、重回帰分析の決定係数は十分に大きく (表 1)、ある程度の精度で水中濃度を予測できると考え、原因究明等に活用することとした。

## 4. 水中濃度予測式の活用事例

### 4.1 魚へい死事案の原因推定

平成 29 年 5 月 19 日に通報のあった太田市矢島町内の矢島排水路 (図 5) の魚へい死事案について原因究明調査を実施した。

矢島排水路は太田市の中心部を流れており、発生現場から 500m 程南下した後、西に曲がり八瀬川と合流する。主に雨水排水を行う排水路であり、生活排水等も流れ込むがその割合はごく少量である。天候により水量は大きく上下し、事案発生前は降雨により水量が増大していたと考えられるが、採水時は晴天で水深が数 cm 程度であった。へい死魚はコイ (50cm 程度) とフナ (20cm 程度) で合計 20 匹程度であり、魚体の大部分は水面から出ていた。通報を受けた際には既に数日経過しており、かなり腐敗していた。

発生現場にて河川水と河川底質を採取し分析したところ、河川水からは農薬類は検出されなかった。一方、河川底質からはジクロベニルが  $31.6\mu\text{g}/\text{kg-dry}$ 、トリフルラリンが  $111\mu\text{g}/\text{kg-dry}$  で検出された。3.3.で作成した予測式を活用し、浸漬時間を 72h と仮定して水中濃度を予測した。予測水中濃度はジクロベニルが  $0.646\text{mg}/\text{L}$  でトリフルラリンが  $0.141\text{mg}/\text{L}$  であった。コイの  $96\text{hLC}_{50}$  はジクロベニルが  $>5.1\text{mg}/\text{L}$ 、トリフルラリンが  $0.8\text{mg}/\text{L}$  であり、予測水中濃度はいずれも下回っていた。現場の状況と原因究明調査の結果から、この事案は農薬が原因ではないと推測した。

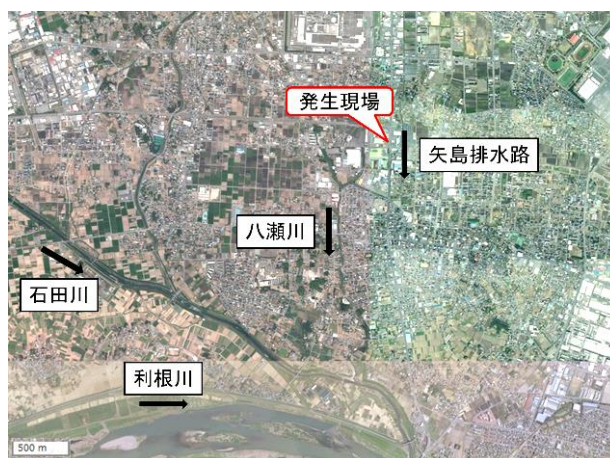


図 5 事案発生現場と周辺河川

### 4.2 水稻移植作業時期の調査

田植え時期には水田からの農薬の流出が多い。水田排水の流入河川において短期的な濃度上昇があるとの報告があり (海老瀬ら、2003、尾崎ら、1991)、魚介類等への影響が懸念されている。多くの定期モニタリング調査は月 1 回程度の頻度で実施されており、短期的な濃度上昇は把握しにくい。一方、河川底質調査はある一定期間の河川水中濃度を反映した結果となり、短期的な濃度上昇について何らかの知見を得られる可能性があるため、河川底質調査等を実施した。

試料採取地点は、周辺の水田排水が桃の木川に流入する直下の地点である (図 6)。水田に水が張られる前の平成 29 年 6 月 5 日、周辺の水田で水稻移植作業が始まった同年 6 月 16 日に河川水及び河川底質を採取した。

(1) 式の c は  $C_S = 0$  かつ  $T = 0$  のときの  $C_W$  であり河川底質に農薬が吸着する最低水中濃度を表す。河川水でのみ検出された 6 物質 (表 3) で



は検出濃度がcを下回っていたため、河川底質からは検出されなかったと考えられる。一方で、エスプロカルブとプレチラクロールは、河川水中の濃度がcを下回っていたにもかかわらず河川底質からも検出された。浸漬時間を24hと仮定し、6月19日の河川底質調査結果から水中濃度を予測するとエスプロカルブは0.168mg/L、プレチラクロールは0.232mg/Lとなる。これは、これらの農薬類の河川水中濃度が一時的に高くなったことを示唆しており、河川水調査では把握できなかった状況が河川底質調査により把握できた可能性がある。

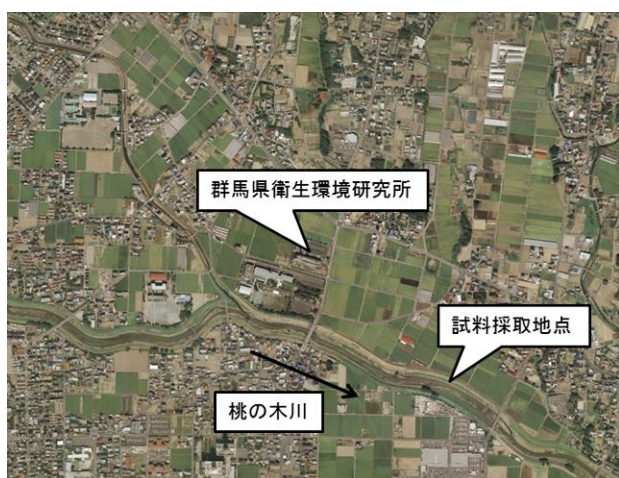


図6 試料採取地点

表3 検出された農薬類

名称	河川水 [μg/L]		河川底質 [μg/kg-dry]	
	6/5	6/19	6/5	6/19
Fenobucarb	1.26	1.23	N.D.	N.D.
Dichlobenil	N.D.	0.648	N.D.	N.D.
Molinate	N.D.	0.180	N.D.	N.D.
Bromobutide	0.996	1.32	N.D.	N.D.
Esprocarb	0.317	1.33	N.D.	22.5
Pretilachlor	N.D.	0.0100	N.D.	0.495
Mefenacet	N.D.	1.02	N.D.	N.D.
Isoprothiolane	N.D.	1.13	N.D.	N.D.

※ N.D. : 不検出

## 5. まとめ

河川底質は農薬類を長期間にわたって保持することができ、魚へい死事案の原因究明率の向上に貢献できる可能性がある。本研究では、AIQS-DBを用いた河川底質調査を魚へい死事案の原因究明調査に導入することを目指し、農薬類64物質を対象物質として河川底質調査に関する検討を行った。

添加回収試験により、この手法はトリクロル

ホンの分析には適さないが、その他の多くの物質の回収率が50%を超えて安定しており、定量評価可能であると判断した。

農薬類含有水への浸漬方法は、静置した方が安定した結果を得られるため、後の検討では静置することとした。

水中濃度と浸漬時間を変更した時の吸着量の変化を確認した。得られた結果から簡易的な水中濃度予測式を作成した。現状の予測式はデータ不足等の問題を抱えているため、他条件での吸着量測定や事案発生時の調査等により知見を蓄積していき、より高精度な予測式を作成したいと考えている。

河川底質調査により河川水調査を補足することで、より多くの状況を明らかにできる可能性があり、魚へい死事案の原因究明調査だけでなく平常時の調査にも活用できると考えている。

## 文献

- 内村豊, 篠原亮太. 北九州市内における水環境中のクロロベンゼン類の濃度. 水質汚濁研究, 1988; **11(2)**, pp.123-127
- 海老瀬潜一, 福島勝英, 尾池宣佳. 淀川本支流の農薬の流出特性と流出リスクの評価. 水環境学会誌. 2003; **26(11)**, pp.699-706
- 尾崎邦雄, 黒崎裕人, 旗本尚樹, 横山ひろみ, 川田邦明. 水田に空中散布された殺虫剤の水系への流出. 環境科学. 1991; **1(2)**, pp.313-318
- 門上希和夫, 棚田京子, 種田克行, 中川勝博. 有害化学物質一斉分析用ガスクロマトグラフィー/質量分析法データベースの開発. 分析化学, 2004; **53(6)**, pp.581-588
- 佐藤侑介, 町田仁, 松田錦弥, 小澤邦壽. 地方環境研究所等による水質汚濁事故原因究明への取り組みについて. 平成25年度全国環境研協議会日本水環境学会年会併設研究集会要旨集, 2014; pp.1-2.
- 鈴木元治, 竹峰秀祐, 吉田光方子, 松村千里, 英保次郎. 加古川水系における水田農薬の河川水質及び底質への汚染状況. 兵庫県環境研究センター紀要, 2010; **2**, pp.17-22
- 中曾根佑一, 梅澤真一. 県内河川中農薬流出実態の把握. 群馬県衛生環境研究所年報. 2017; **49** (投稿中)

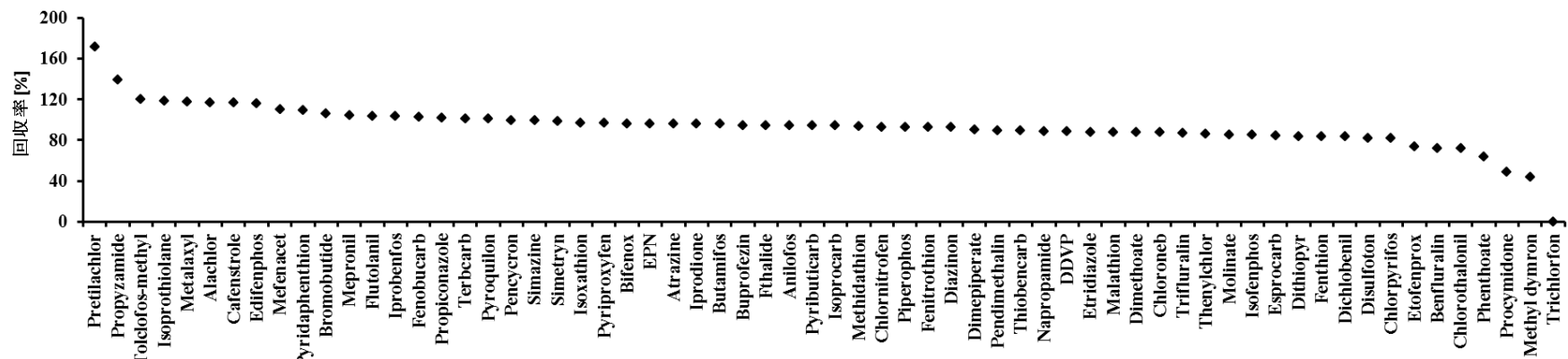


図2 固相抽出の回収率

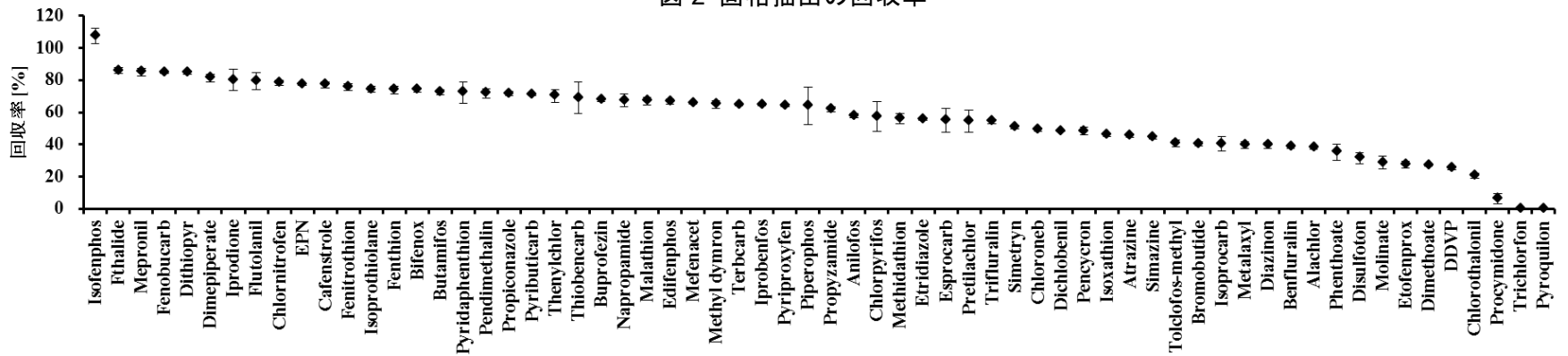


図3 検討用試料からの回収率

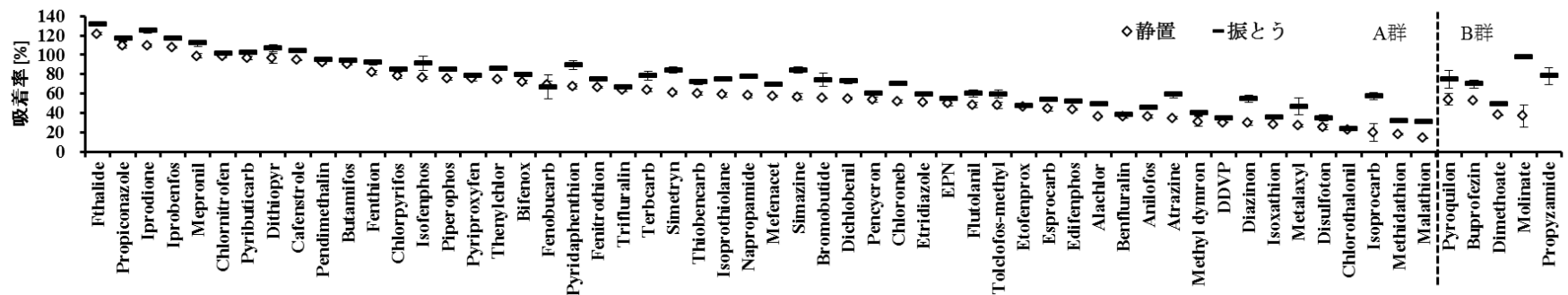


図4 吸着率の比較