

沖縄県におけるへい死魚調査事例－2021 年度－

城間一哲・比嘉元紀・井上豪・知花睦・座間味佳孝・比嘉彩也香・宮城真希子*

Fish Kill Investigations in Okinawa (FY2021)

Ittetsu SHIROMA, Yukinori HIGA, Gou INOUE, Chikashi CHIBANA, Yoshitaka ZAMAMI, Sayaka HIGA and Makiko MIYAGI

要旨：2021 年度は、当研究所あてのへい死魚調査依頼が 3 件あった。事例 1（漫湖水鳥・湿地センター付近）では水質試料からアンモニア態窒素が 13 mg/L と高濃度で検出されアンモニア毒性によるものと推定された。事例 2（港川漁港・雄樋川付近）ではトンガ諸島付近の海底火山の大噴火に伴う津波により、海水魚が河川にまで流され体内塩分濃度が低下しへい死した可能性、流された魚が陸に打ち上げられへい死した可能性、底質の巻き上げによりエラが詰まり窒息死した可能性が挙げられ、このいずれかの要因が単発的あるいは複合的に起きたことによるものと推定された。事例 3（立津ガー）では水質試料から塩化物イオンとナトリウムおよびその化合物が高濃度で検出されヘキサダイアグラムの形およびトリリニアダイアグラムの位置から事故発生時は、通常時と異なる水質であったことが推定された。

Key words：魚類，へい死事故，死魚事例，アンモニア毒性，呼吸障害，津波

I はじめに

本県では度々、へい死魚が発生しており 1993－2020 年の過去 28 年間で 384 件確認されている。その内訳は、急性中毒が 81 件 (21.1%)、DO 低下等による呼吸障害が 64 件 (16.7%)、その他が 25 件 (6.5%) および不明が 214 件 (55.7%) となっている。当研究所では死魚が発生した際、保健所からの依頼を受け原因究明を図るための調査を実施している。本報では 2021 年度において当研究所で調査した 3 件の事例から推定されるへい死因についてまとめたので報告する。

II 調査

1. 装置

当調査では農薬類、イオン類および重金属類を測定した。農薬類は、島津製作所製 GC-MS QP2010 Plus を用いて SCAN 測定および SIM 測定した。イオン類は、島津製作所製イオンクロマトグラフを用いて測定した。陽イオン分析には、ガードカラムに東ソー製 TSKgel guardcolumn IC-Cation I/II HR、分析カラムに同社製 TSKgel C-Cation I/II HR、溶離液に 2.5 mmol/L しゅう酸溶液（流速 1.0 mL/min）を用いた。陰イオン分析には、ガードカラムに東ソー製 TSKgel guardcolumn SuperIC-AZ、分析カラムに同社製 TSKgel SuperIC-AZ、

溶離液に 1.8 mmol/L 炭酸ナトリウム溶液および 1.7 mmol/L 炭酸水素ナトリウム溶液の混合溶液（流速 1.0 mL/min）を用いた。夾雑物の多いと推測された試料の窒素化合物では、硝酸性窒素および亜硝酸性窒素はビーエルテック製オートアナライザー SWATT 型、アンモニア態窒素は島津製作所製紫外可視分光光度計 UV-2600i を用いて測定した。重金属類は、前処理にはジーエルサイエンス製 DigiPREP Jr、測定には Agilent Technologies 製 ICP-MS 7900 を用いた。

2. 試薬

農薬類の前処理に用いた塩化ナトリウム、ジクロロメタン、無水硫酸ナトリウム、ヘキサンおよびアセトンはいずれも富士フイルム和光純薬工業製残留農薬・PCB 試験用を用いた。イオン類の測定に用いた標準液は各イオンの標準液 (Br⁻, NO₃⁻, Cl⁻, SO₄²⁻, K⁺, Mg²⁺, Na⁺, Ca²⁺: 1000 ppm) を混合し調製した。総アルカリ度の測定に用いた 0.01 mol/L 硫酸は富士フイルム和光純薬工業製容量分析用を用いた。重金属の前処理に用いた硝酸は富士フイルム和光純薬工業製電子工業用、超純水は Merck 製 Milli-Q 水を用いた。測定に用いた標準液は XSTC-760D ICP 汎用混合液 (30 µg/mL Fe, 10 µg/mL Al, B, Cu, Zn, 7 µg/mL Mo, 5 µg/mL Mn, 2 µg/mL Cr, 1 µg/mL As, Ni, Pb, Se, 0.3 µg/mL Cd, 0.2 µg/mL Sb, U)、内標準液は SPEX

*南部保健所

CertiPrep 製 Multi-element Internal Standard CLISS-1 (Bi, Ho, In, Li(6), Sc, Tb, Y 各 10 µg/L) および富士フィルム和光純薬工業製原子吸光用ベリリウム標準液 (100 mg/L) を用いた。

3. 試料

(1) 事例1 (漫湖水鳥・湿地センター付近)

保健所職員が 2021 年 12 月 23 日に採取した水質試料 1 検体を測定した。魚体試料 (1 魚種) 数匹も採取したが、体長約 5cm 未満と小ぶりで部位毎の採取が困難であったため、欠測となった。

(2) 事例2 (港川漁港・雄樋川付近)

保健所職員が 2022 年 1 月 18 日に採取した魚体試料 2 検体 (アイゴおよびドロクイ各 1 匹ずつ) と水質試料 1 検体の計 3 検体を測定した。魚体試料の体長はドロクイが約 23 cm, アイゴが約 15 cm であった。

(3) 事例3 (立津ガー)

通報者が 2022 年 2 月 12 日に水質試料 (以下、「2/12 試料」と呼称) 1 検体を採取した。その 2 日後、保健所職員が 2022 年 2 月 14 日に水質試料 (以下、「2/14 試料」と呼称) を採取した。その 1 ヶ月後、平常時データと採水バケツによる汚染の確認のための追加調査として保健所職員が 2022 年 3 月 17 日に水質試料 (以下、「3/17 試料」と呼称) を採取した。これらの水質試料 3 検体を測定した。魚体試料 (1 魚種) 数匹も採取したが、体長約 5cm 未満と小ぶりで部位毎の採取が困難であったため、欠測となった。

上述した事例 1-3 の事故発生状況を表 1 にまとめた。

表 1. 事故発生状況.

	事例1	事例2	事例3
発生日 (発生子測日)	2021.12.23	2022.1.15-16	2022.2.12
試料採取日	2021.12.23	2022.1.18	2022.2.12 2022.2.14 2022.3.17
水域タイプ	河川	汽水域	湧水
魚種 (死魚概数)	ボラ (50)	ドロクイ (数十) アイゴ (数十) ミナミクロダイ (数十)	グッピー (10) エビ (40) カニ (1)
測定項目 (魚体試料)	-	農薬類	-
測定項目 (水質試料)	農薬類 窒素化合物	農薬類	農薬類 イオン類 アルカリ度 重金属類

4. 実験方法

(1) 農薬類

水質試料は、試料 500 mL に塩化ナトリウム 25 g, ジクロロメタン 100 mL を加え 10 分間振とうした。静置後、

ジクロロメタン層を分取し、残った水層にジクロロメタン 50 mL を加え再度、10 分間振とうした。静置後、分液したジクロロメタン層を先のジクロロメタン層と合わせ無水硫酸ナトリウムで脱水、ガラス製脱脂綿でろ過した。ろ過した試料をロータリーエバポレーターで 1 mL 程度まで濃縮した。その後、アセトンで洗い込みながら 5 mL に定容し測定試料とした。

魚体試料は、エラ、内臓、筋肉ごとに切り分けた試料約 1 g をアセトン・ヘキサン (1:9) 混合液 50 mL に一晚以上浸漬した。混合液を無水硫酸ナトリウムで脱水、ガラス製脱脂綿でろ過した。ろ過した試料をロータリーエバポレーターで 1 mL 程度まで濃縮した。その後、アセトン・ヘキサン (3:7) 混合液で洗い込みながら 4 mL に定容した。これを前処理液とした。前処理のうち、2 mL を分取し PSA カートリッジ (洗浄済) に通した。その後、アセトン・ヘキサン (3:7) 混合液 2 mL を加え 4 mL とした。これを測定試料①とした。前処理液のうち、PSA カートリッジに通さなかった 2 mL をそのまま測定試料②とした。測定試料①は油分が除去され夾雑物の影響が低減され農薬類のピークが確認しやすく、測定試料②は夾雑物の影響はあるが、PSA カートリッジ処理により損失する農薬類も確認することができる。この前処理した測定試料①、②を SCAN 測定した。SCAN 測定は以下のライブラリーを用いた。SCAN 測定で検出された物質は、検量線を作成し SIM 測定をした。

- NIST05 (database 163198 compounds)
- NIST05S (database 27627 compounds)
- NIST27 (database 27750 compounds)
- NIST147 (database 147198 compounds)
- 農薬_EI (農薬ライブラリー第 4 版 318 compounds)

(2) イオン類

水質試料を 5C ろ紙 (Advantec 製) でろ過し、これを測定試料とした。測定試料を検量線の範囲内に収まるように適宜希釈しイオンクロマトグラフで測定した。

(3) 総アルカリ度

水質試料 50 mL を 200 mL ビーカーに取り、MR 混合指示薬数滴を加えた。軽く振り混ぜながら水相が赤紫色に呈するまで 0.01 mol/L 硫酸で滴定し、要した硫酸の mL 数を求めた。硫酸の mL 数 (a) から、次式によって試料 1 L 中の総アルカリ度 mg/L を算出した。f は滴定に用いた硫酸のファクターを指す。

総アルカリ度 (CaCO₃ mg/L) = a×f×(1000/試料量 mL)

(4) 重金属類

水質試料 50 mL に硝酸 2.5 mL 加え、130 °C の 2 時間加熱した。放冷後、超純水で 50 mL に定容しこれを測定試料とした。ICP-MS による測定は内標準補正法で行った。

内標準元素は、B (11) および Al (27) は Be (9) , Mo (95) および Cd (111) は In (115) , Pb (208) は Bi (209) , その他の元素は Sc (45) を用いた。セルガスは、B (11) , Al (27) は No Gas モード, Se (78) , Fe (56) は H₂ モードおよびその他の元素は He モードで測定した。ガス流量は、H₂ モードは 6 mL/min, He モードは 5 mL/min で調整した。

5. 解析方法

イオン類は、ヘキサダイアグラムおよびトリリニアダイアグラムを作成し解析した。これらを用いることで、事故時と通常時の水質特性を簡易に比較することができる。各イオン濃度を当量値 (me/L) として示した。トリリニアダイアグラムは城戸ら¹⁾を参考に①炭酸カルシウム型 (一般地下水型) , ②炭酸ナトリウム型 (停滞水型) , ③非炭酸カルシウム型 (温水・鉱化水・化石水型) , ④非炭酸ナトリウム型 (海水型) および⑤中間型 (河川型) の 5 つの類型に分類した。

Ⅲ 結果および考察

事例 1. 漫湖水鳥・湿地センター付近

保健所によるパックテストの結果、アンモニア態窒素濃度は 10 mg/L 以上と報告を受けたため、当研究所で窒素化合物および農薬類の測定をした。その結果、アンモニア態窒素濃度は 13 mg/L, 亜硝酸態窒素濃度は 0.21 mg/L, 硝酸態窒素濃度は 1.3 mg/L および農薬類は不検出であった。この結果を、玉城ら²⁾報告の「魚類へい死事故と水中アンモニアおよび溶存酸素の関連を推定するロジスティック回帰モデル」(溶存酸素が 7.0 mg/L 前後の場合、アンモニア態窒素が 12 mg/L 以上で事故発生が高くなる) に適用し検討した。その結果、アンモニア態窒素濃度が 13 mg/L という値は、溶存酸素 (DO) の値にかかわらず回帰モデルの外側 (死魚発生オッズ大) に位置し、高濃度のアンモニア態窒素により死魚が発生しやすい環境であったことが確認された。そのため、今事例の魚類へい死の原因はアンモニア毒性による影響の可能性が高いと考えられた。

事例 2. 港川漁港・雄樋川付近

(1) 農薬類の結果

魚体試料 2 検体 (アイゴおよびドロクイ) と水質試料 1 検体の計 3 検体を測定した結果、いずれも農薬類は検出されなかった。

(2) 呼吸障害の結果

水質試料を測定した結果、アンモニア態窒素濃度は 0.5 mg/L, 溶存酸素 (DO) は 6.2 mg/L であった。この結果は、玉城ら²⁾報告の回帰モデルの内側 (死魚発生オッズ小) に位置するため呼吸障害による魚類へい死の可能性は低いと考えられた。しかしながら、死魚発生から試料採取まで時間経過しているため、発生当時の水質とは異なる可能性があることに留意が必要である。

(3) 津波の影響

2022 年 1 月 15 日 (土) 13 時頃のトンガ諸島付近の海底火山フンガ・トンガ-フンガ・ハアパイの大規模噴火に伴い沖縄本島でも津波警報が発令された。気象庁³⁾によると、本島南部の検潮所 (南城市知念) で観測した津波は最大波 0.3 m (15 日 23 時 35 分到達) であった。隣町である八重瀬町の港川漁港付近でも同程度の津波が押し寄せていたと推測される。今回の津波は、図 1 に示す国土地理院⁴⁾の潮位データより干潮時に起きたことが確認される。実際に、気象庁⁵⁾による南城市知念の干潮時刻は 15 日 23 時 54 分であった。そのため、河川から海域に向け潮が流れていたが、津波が押し寄せたことで逆流し本来の潮の流れと異なる動きになったと推測される。また、図 1 の矢印で示した潮位の乱れから津波が到着してからしばらくの間は、潮位が不安定な状態であることが確認される。過去には、2011 年 3 月 11 日に起きた東日本大震災による津波の際に、河川や排水路に海水が逆流

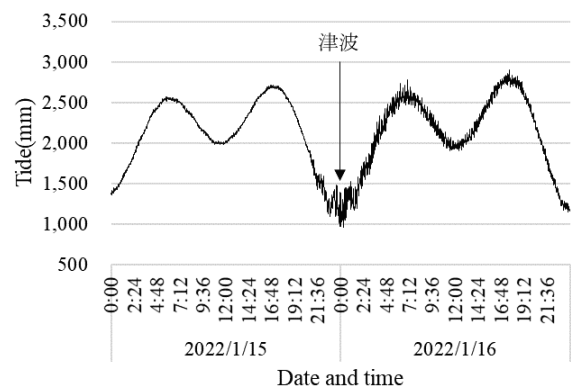


図 1. 2022 年 1 月 15 日 - 1 月 16 日の南城市知念における潮位。

したことで、死魚が発生したと推定される事例（糸満市報得川，沖縄市泡瀬雨水排水路）がある。

今事例の魚類へい死も同様な事例によるものだと推定される。主な死因として三つ考えられる。第一に、津波により河川（雄樋川）にまで流された海水魚の体内塩分の低下によるものである。流された海水魚は、浸透圧により体内に河川水が流入するが、体内からそれをはき出す機能を持たないため、体内の塩分が低下し死に至ったと考えられる。死魚発生現場も漁港内ではなく汽水域付近で起きていることからその影響を受けていた可能性があると考えられる。第二に、干潮時の津波であったため押し流されてきた魚が打ち上げられそのまま干上がったか、あるいは引き波の際に取り残されそのまま干上がり死に至ったと考えられる。第三に、津波により底質が巻き上がり、その懸濁水の中でエラが詰まり窒息死したと考えられる。大抵の死魚の場合、エラは淡紅色～鮮紅色になる場合が見受けられるが今事例では、図2よりエラに泥が付着し黒変していたことからその影響による可能性があると考えられる。以上より、このいずれかの要因が単発的に起こったかあるいは複合的に重なったことが、今事例の魚類へい死因である可能性が高いと考えられた。

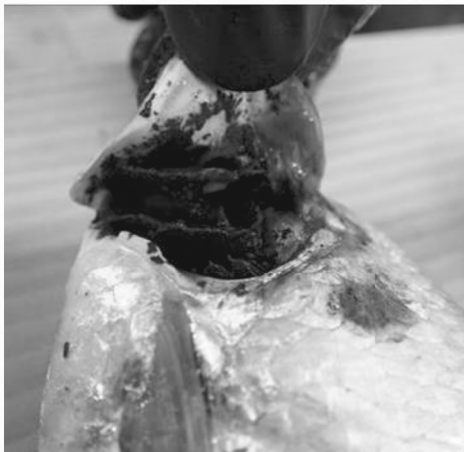


図2. 死魚のエラの写真.

事例3. 立津ガー

(1) 農薬類の結果

2/12 および2/14 試料を測定した結果、いずれも農薬類は検出されなかった。

(2) 呼吸障害の結果

2/12 試料（通報者が採水した死魚発生当日）は、溶存酸素 (DO) は欠測であったため、酸素欠乏による影響は不明である。アンモニア態窒素は、保健所のパケットでは 0.5 mg/L、当研究所のイオンクロマトグラフでは 0.1 mg/L 以下であった。そのため、アンモニア毒性による影響の可能性は低いと考えられた。2/14 試料(保健所が採水した死魚発生から2日後)は、溶存酸素 (DO) は 6.5 mg/L、アンモニア態窒素濃度はパケットでは 0.5 mg/L、イオンクロマトグラフで 0.1 mg/L 以下であった。この結果より、玉城ら²⁾報告の回帰モデルの内側(死魚発生オッズ小)に位置するため呼吸障害による魚類へい死の可能性は低いと考えられた。しかしながら、死魚発生から試料採取まで時間経過しているため発生当時の水質とは異なる可能性があることに留意する必要がある。

(3) 重金属類の結果

表2より2/12 試料（通報者バケツ 2day）から「亜鉛およびその化合物（以下、Zn という.）」が 1.2 mg/L、「鉄およびその化合物（以下、Fe という.）」が 0.22 mg/L と高濃度検出された。通報者が採水に用いたバケツの材質が亜鉛メッキされた鉄製の可能性が考えられたため、2022年3月17日に同地点で追加調査を実施し、通報者のバケツと保健所のバケツを用いて採水した3/17 試料を測定した。その結果、保健所が用いたバケツでは Zn および Fe が報告下限値未満であった。それに対し、通報者が用いたバケツでは Zn が1日浸け置きした試料（以下、通報者バケツ 1day）は 6.8 mg/L、5日浸け置きした試料（以下、通報者バケツ 5day）は 6.6 mg/L と高濃度検出された。また、Fe が通報者バケツ 1day では報告下限値未満であったが、通報者バケツ 5day では 0.13 mg/L と高濃度

表2. 立津ガーにおける重金属類およびイオン類の結果.

採水日	試料名	単位: mg/L																
		B	Cr	Fe	Zn	As	Se	Mo	Pb	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	Br ⁻	SO ₄ ²⁻	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	総アルカリ度
2022/2/12	通報者バケツ 2day	<0.05	<0.02	0.22	1.2	<0.002	<0.002	<0.007	<0.002	340	0.15	0.13	27	220	3.2	7.0	72	190
2022/2/14	保健所バケツ	<0.05	<0.02	0.04	<0.02	<0.002	<0.002	<0.007	<0.002	98	1.8	0.14	29	91	1.7	5.4	81	230
2022/3/17	保健所バケツ	<0.05	<0.02	<0.03	<0.02	<0.002	<0.002	<0.007	<0.002	73	1.9	0.14	35	68	1.3	5.5	96	250
2022/3/17	通報者バケツ 1day	<0.05	<0.02	<0.03	6.8	<0.002	<0.002	<0.007	<0.002	69	1.8	0.14	35	64	1.9	6.2	92	260
2022/3/17	通報者バケツ 5day	<0.05	<0.02	0.13	6.6	<0.002	<0.002	<0.007	<0.002	69	1.6	0.14	35	65	2.1	6.6	91	260

検出された。以上の結果より、高濃度検出された Zn および Fe は通報者のバケツ由来であり、魚類へい死の原因となる可能性は低いと考えられた。この事例から、へい死魚発生時に保健所に先立って通報者が採水している場合は、あらかじめ採水容器の材質等を確認しておく必要があると認識した。

(4) イオン類の結果

表 2 より 2/12 試料 (通報者バケツ 2day) から「塩化物イオン (以下, Cl⁻という.)」が 340 mg/L, 「ナトリウムおよびその化合物 (以下, Na⁺という.)」が 220 mg/L 検出された。この値は、後日採水した 2/14 および 3/17 試料 (保健所バケツ) と比較して高濃度であることが確認された。高濃度検出された 2/12 試料 (通報者バケツ 2day) が通常時の水質とどう異なっていたのかへキサダイアグラム (図 3) の形およびトリリニアダイアグラム (図 4) の位置を確認した。併せて、今回の検出値が魚類にどの程度の影響があるのかを確認した。

図 3 のへキサダイアグラムの形を確認すると県内の地下水, 2/14 および 3/17 試料 (保健所バケツ) は五角形に近い形であるのに対し, 2/12 試料 (通報者バケツ 2day) は二等辺三角形に近い形をしているのが確認された。この形 (「Cl⁻+NO₃⁻」と「Na⁺+K⁺」の値が高いことによる) は最終処分場内地下水および周辺地下水のへキサダイアグラムと近いことが確認された。次いで、図 4 のトリリニアダイアグラムの位置を確認すると県内の地下水, 2/14 および 3/17 試料 (保健所バケツ) は「①炭酸カルシウム型 (一般地下水型)」に位置したが, 2/12 試料 (通報者バケツ 2day) は「④非炭酸ナトリウム型 (海水型)」に位置していることが確認された。当該地点は海拔高度が高いため海水による影響は考えにくい (採水地点に近接した牧港小学校の海拔高度が 20.6 m⁶⁾)。また, 海水の Cl/Br 比= 280⁷⁾に対し, 2/12 試料 (通報者バケツ 2day) の Cl/Br 比= 2,600 と異なっていた。そのため, 今回の魚類へい死事故は海水ではない何かしらの要因により発生したものであると推測された。

木村らの魚類等への影響にかかる Cl⁻濃度 (参考値)⁸⁾によると, 魚毒性試験における半数致死濃度 (LC₅₀) はニジマスが 10,600 mg/L, コイとドジョウが 8,500 mg/L, ヒメダカが 11,500 mg/L, ミジンコ類が 3,500 mg/L とされている。また, 荒井⁹⁾によるグッピーの海水に対する適応性についての試験では, グッピーの抵抗限界濃度は,

成魚が塩分: 19 ‰ (Cl⁻: 10,500 mg/L)前後, 稚魚が塩分: 7 ‰ (Cl⁻: 3,870 mg/L)前後であったと報告されている。そのため, 今回の Cl⁻濃度は 340 mg/L であることから魚類へい死因となる濃度ではないと考えられた。しかしながら, 通報者が死魚を発見し採水した時には魚のへい死から時間経過している可能性があり, 実際どの程度影響していたかは不明である。

IV まとめ

2021 年度は, 当研究所あてのへい死魚調査依頼が 3 件あった。事例 1 (漫湖水鳥・湿地センター付近) では水質試料からアンモニア態窒素が 13 mg/L と高濃度で検出されアンモニア毒性によるものと推定された。事例 2 (港川漁港・雄樋川付近) ではトンガ諸島付近の海底火山の大噴火に伴う津波により, 海水魚が河川にまで流され体内塩分濃度が低下しへい死した可能性, 流された魚が陸に打ち上げられへい死した可能性, 底質の巻き上げによりエラが詰まり窒息死した可能性が挙げられ, このいずれかの要因が単発的あるいは複合的に起きたことによるものと推定された。事例 3 (立津ガー) では水質試料から塩化物イオンとナトリウムおよびその化合物が高濃度で検出されへキサダイアグラムの形およびトリリニアダイアグラムの位置から事故発生時は, 通常時と異なる水質であったことが推定された。

V 参考文献

- 1) 城戸由能・粟津進吾・バトル アブドレイム・鳥井宏之・中北英一 (2010) 京都盆地水系における表流水-地下水間の水・物質収支に関する観測調査。京都大学防災研究所年報, No. 53 B : 495-505.
- 2) 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.
- 3) 気象庁 (2022) 令和 4 年 1 月 15 日 13 時頃のトンガ諸島付近のフンガ・トンガ-フンガ・ハアパイ火山の大規模噴火に伴う潮位変化について。 <<https://www.jma.go.jp/jma/press/2201/16a/kaisetsu202201160200.pdf>>。2022 年 1 月アクセス。
- 4) 国土交通省国土地理院。潮位データ提供。 <<https://tide.gsi.go.jp/main.php?number=21>>。2022 年 1 月アクセス。

- 5) 気象庁. 潮位表. <https://www.data.jma.go.jp/gmd/kaiyou/db/tide/suisan/suisan.php?stn=ZO&ys=2022&ms=01&ds=13&ye=2022&me=01&de=27&S_HILO=on&LV=DL#hilo>. 2022年1月アクセス.
- 6) 沖縄県. 沖縄県地図情報システム海拔高度表示マップ. <<https://wagmap.pasco.asp.lgwan.jp/pref-okinawa2/Map?mid=75&mpx=127.7156781738&mpy=26.2676665066301&gprj=2&bsw=1349&bsh=598>>. 2022年1月アクセス.
- 7) 桑本融 (1984) 海水の無機成分—溶存化学種を中心に. 化学と生物, Vol.22, No.7 : 439—445.
- 8) 木村恵子・曾根真理・並河良治・桑原正明・角湯克典 (2007) 凍結防止剤散布と沿道環境. 国土技術政策総合研究所資料, No.412, pp. 参—6.
- 9) 荒井優実 (1976) グッピーの海水に対する適応性について. 日本水処理生物誌, Vol.12, No.2 : 9—14.

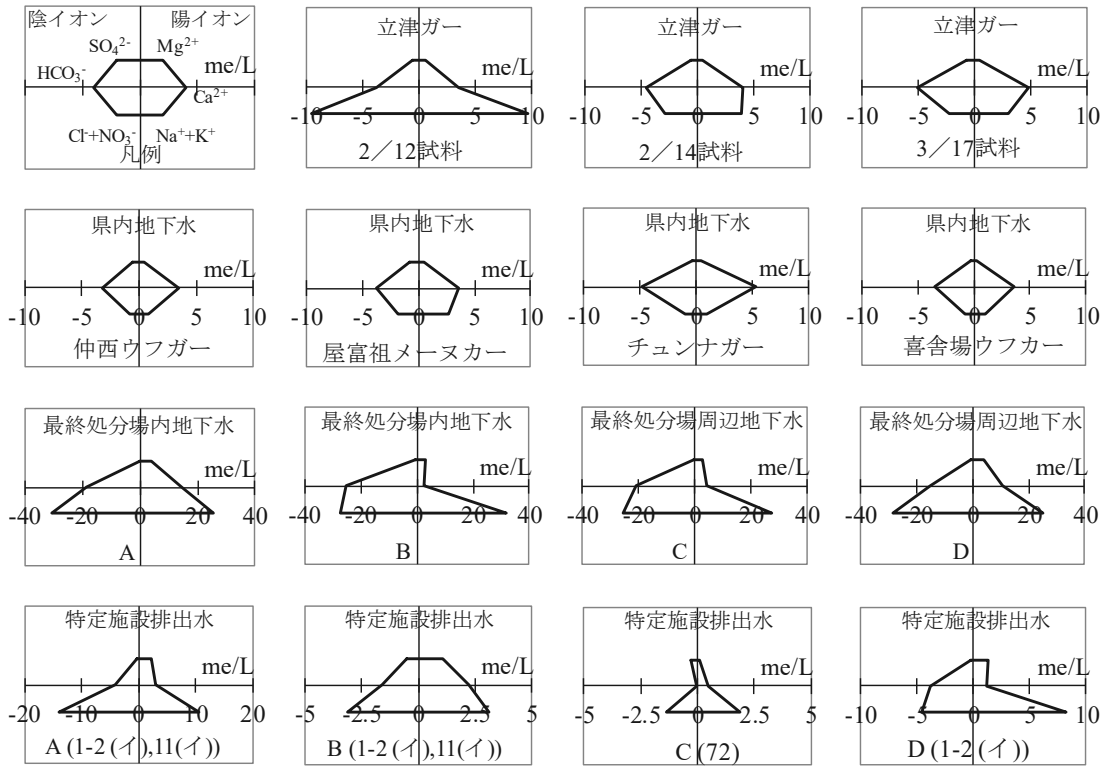


図3. ヘキサダイアグラム.

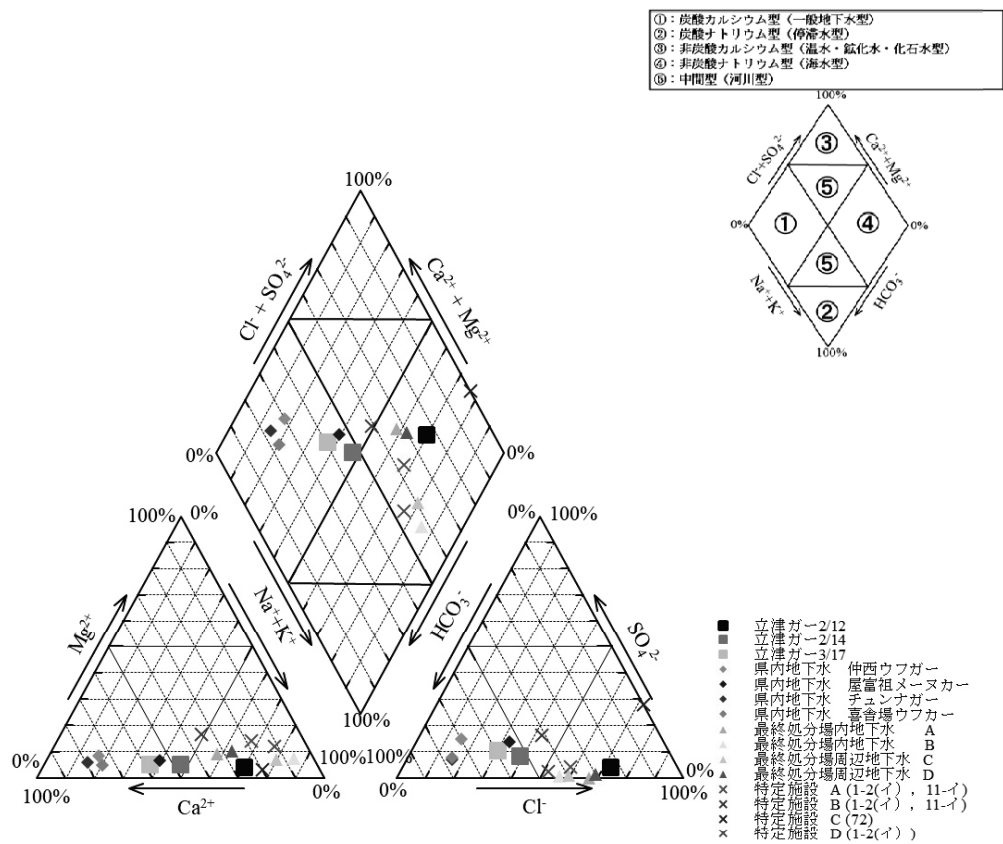


図4. トリリニアダイアグラム.