

漫湖における魚の死因調査について

衛生化学室 大山峰吉

〔1〕まえがき

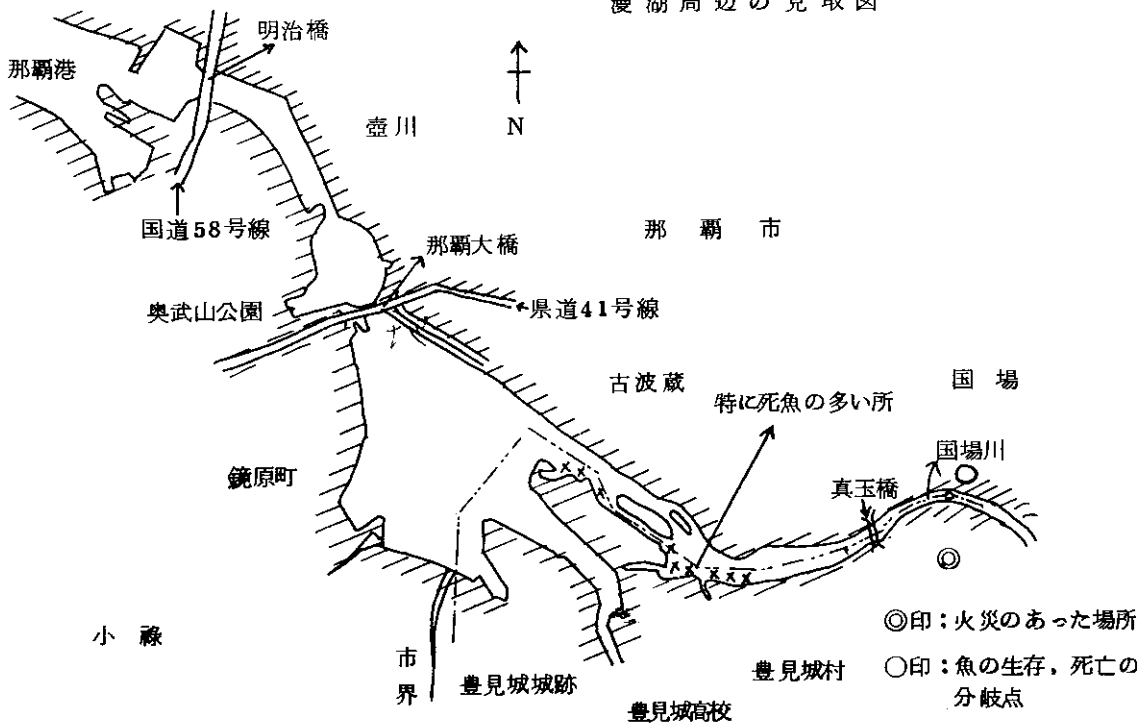
1972年11月17日に那覇市及び豊見城村に隣接する漫湖及び国場川で、きわめて大量の魚が斃死するという社会的 Impact の大きな事例が発生した。漫湖や国場川周辺には大、小、数多くの工場があり、この原因が工場廃水等の公害ではないかとの見方が強く、保健所や隣接市町村（那覇市、豊見城村、南風原村）の有機的な強い協力のもとで環境調査が2日後の19日から開始された。一方、死魚の悪臭の強い豊見城高校周辺では死魚の埋没やガソリン焼却等の努力がなされた。

当衛生化学室は採取又は送付された検体からの毒物検索を担当した。当時、当室には E、C、G、C がなかったため、F、I、D-G、C 及び T L C を用いその死因を究明することが出来たので報告したいと思います。



漫湖（豊見城高校近く）における死魚

漫湖周辺の見取図



本事例に関して那覇保健所が調査し作成した地図によると、魚の生存・死亡の分岐点は真玉橋のやゝ上流に位置しており、この点を中心に再調査を行った。

この地点には緑黄色の油状物が絶えず川縁から地下を浸透して国場川に流入しており更に汚染水の流入してくる上方数十米の所には約500坪以上にも及ぶ焼け跡があり、ここでは特異な薬品臭が著明に感知された。

この焼け跡には米軍払下げの殺虫剤等が大量に集積されていたとの事であり、又これらの薬剤（缶入りやドラム入り）は去る9月15日の火災で燃焼及び爆発飛散せる由、よってこの地下（砂地）を浸透してくる汚水は種々の薬物を含み、これが川へ流入してくるような状況であり先づは毒物源の疑いが濃厚となった。尙数日前に約30mmの降雨があった。

〔3〕 検 体

- (1) 魚（テラピア）数尾・平均約100g
11月19日採取
- (2) 水5ℓ（豊見城高校近くの漫湖より）
11月19日採取
- (3) 水2ℓ（国場川火災現場下方より）
11月25日採取
- (4) 土と灰（火災現場跡）11月25日採取
- (5) 焼け跡の缶（青色ペイント用物入り）
11月25日採取
- (6) 焼け跡の缶（ダイヤジノン含有表示）
11月30日採取

〔4〕 検査経過

1) 毒物の抽出及びクリーンアップ
FWPCA (USA) ^① の試験法に準じ検体(1)~(5)について抽出、クリーンアップを行った。魚についてはその背筋部約200gをとり凍結処理を行ったもの、その他の検体は適当量をとりヘキサ

ン抽出を行い、その濃縮液について常法によりヘキサナーアセトニトリルパチションを行い、活性アルミナカラム処理をなした。検体(6)についてはそのまゝ検査に供した。

2) 毒物の検索

(a) ガスクロマトグラフ (FID)

器種：柳本GCG-550FT

使用カラム：① SE-30, 1.5% 75cm

(クロモゾーフ G-60~80メッシュ)

② DEGS-1.5% 75cm

(クロモゾーフ W-60~80メッシュ)

試みにSE-30についてその使用条件を記すと次の通りである。

COL・T 160°C

INJ・T 190°C

N₂ GAS 40 ml/min

H₂ GAS 20 ml/min

air 0.5 ℓ/min

Chart-Speed 1 cm/min

検体(3)と(4)の抽出物は全く同一の結果で、そのいずれにも検体(6)に含有されるダイヤジノンのピークを示し又当室在のダイヤジノンにもそのピークは一致した。そのピークのSE-30に於けるR・Tは2.1分であった。尙検体(3),(4)には5.6分と11.7分にもピークを認めた。検体(1)(5)については同じく5.6分と11.7分にR・Tを有するピークを認めたがダイヤジノンは検出し得なかった。(この5.6分と11.7分にピークを有する化合物は検体(5)に含まれる成分だが、今これを未知化合物Xとしておく)。

(b) 薄層クロマトグラフ (TLC)

(FWPCA法) ^②

条 件：

薄層プレート：10% 石膏含有のアルミナ

展 開 液：1% エーテル含有 n-ヘキサン

Immobi le 剤：15% N-N・ジメチルホルム

アミド-エチルエーテル溶液

顕色剤：①テトラブロムフェノールフタレ
インーカリウムの0.2%アセトン
溶液(用時調製)

②AgNO₃溶液—0.5gのAgNO₃
を蒸留水25mlにとかしたのちに
アセトンを加え全100mlとする
(用時調製)

③クエン酸溶液—5gのクエン酸
を蒸留水50mlにとかしたものに
アセトンを加え全100mlとする。

常法により検体(ガスクロに使用した残り)を
プレートにスポットした後に、Immobilie 剤を
適量スプレーしてから展開する。展開終了後、
直ちに顕色剤①をスプレーし、更に顕色剤②をス
プレーする。約2分間経過後に顕色剤③をスプレ
ーする。有機燐剤のチオホスフェートタイプ(S
=P)が存在するならば青色スポットとして現
われる。オキソホスフェートタイプは発色せず。

検体(1)~(6)についての結果は次の通りであ
った。

検体(1)	(-)
(2)	(-)
(3)	(+)
(4)	(+)
(5)	(-)
(6)	(+)

検体(3)(4)(6)のRFはいずれも当室在のダイ
ジノンのそれに一致した。

Rf = 0.90 (Immobilie 剤使用時)

Rf = 0.10 (# 不使用時)

(c) その他の毒物検査

検体(1)~(5)については魚毒即ち有機塩素剤
(除草薬及び殺虫薬)、青酸塩、P-nitro系
有機燐剤等は検出し得なかった。

(d) COD及びPH

検体(2)の水についてはCOD 7.2, PH 6.7で
異常は認め得なかった。

(e) 魚に対する毒性試験

5cm大の金魚を用いて検体(2)(3)(4)(5)につ
いて行った結果は次の通りであった。

検体(2)	-
# (3)	卅
# (4)	卅
# (5)	-

備考 イ 検体(2)は水そのままを使用。

ロ 検体(3)はヘキサナーセトニトリル分
配法で得た緑黄色油状物1gに水500
mlを加え強振した後漏過した液に魚を入
れると5分間前後でもがき等の異常を呈
し30分後に死亡した。

ハ 検体(4)は約200gの土、灰の混合物
をとり水1ℓを加え軽くかくはんした浸
出液を漏紙で漏過しPHを7.0に調整後、
魚を入れるに15分で異常を呈し50分
後には死亡した。

ニ 検体(5)については缶の青色粘調物1g
をとり水500mlで強振し漏過した液に
魚を入れるも異常を認めない。(数日異
常がないので、急性毒は否定しうる。)

[5] 考 察

検体(3)(4)(6)にはダイジノンが証明され、魚
に対しても(3)(4)は強い毒性を示した。検体(1)か
らはダイジノンは証明し得なかったが毒物が有
機燐とするならば、魚の腐敗が著しい上に、有機
燐の分解が生体内では比較的速く、使用器種がF
ID-G.C.である点を考慮するならば当然かと思
われる。

しかし検体(1)(3)(4)(5)から未知化合物Xが証明
され、これは火災現場、国場川の水、魚肉の三つ
を結びつけるTracerとしての重要な意味を
有するものと解される。未知化合物Xが毒性のな
い点も又火災後2ヶ月を経過した時に魚が死する
という現象の解明に重要である。即ち、焼け跡に

は当時、米軍払下げの殺虫剤、化学物質、ペイント様物及び鉱油等が大量に集積され、また殺虫剤などは引火性の強い溶剤(ケロシン等)に溶かされ缶入りにされており、このような状況での火災であるから当然爆発や飛散が見られた。(沖縄タイムス、琉球新報にも当時の状況が記されている)であるから缶(5)や(6)の内容物も広範囲に飛散したであろうことは容易に理解される。更に当時消火のため大量の水が使用されている点に注意するならば、ここに溶媒系(水及び油)、溶質系(検体5や化学物質X等)、吸着系(砂、焼土、灰等で数十米の層を形成するもの)の因子が成立し更に2ヶ月という時間的な因子が加わるとここに一種のカラムクロマトに似た現象が出現すると見てよい。この2ヶ月間には適当な interval で降雨があり(9月29日118mm, 10月17日68mm, 11月3日28.5mm, 11月13日29mm), 降雨のたびに附近住民は殺虫剤様な特異臭(アース臭)になやまされていたとの事である。

このような点を考察するならば検体(5)の毒性のない未知化合物Xが吸着系に対して affinity が小で比較的早期から川に流出し、魚に摂取されたであろうが毒性がないため体内(筋肉中)に高濃度に蓄積されたのではないかと推察される。ダイアジノンに affinity が大きく2ヶ月経過後に11月13日の雨で大量に流出してきたのでは

ないかと思料される。これを実証するには本来ならば消火用水及び降雨量と鉱油の量等を正確に把握し、焼け跡の土砂等を用いてカラムクロマトを行うべきであったが溶媒系の数量やその割合等がつかめずそれを行って得なかった。

〔6〕 結 論

(1) 魚の死は焼け跡から浸出してくる汚染水に含まれるダイアジノンに起因すると判断される。

(2) 魚肉からは検体(5)の成分に一致する無毒の化学物質Xを検出したがこれは Tracer としての重要な意味を有する。

参 考 文 献

- ① Analysis of Pesticides in the Aquatic Environment, Federal Water Pollution Control Administration. U.S.A
- ② Kovacs M.F. Thin-Layer Chromatography For Organo Thiophate Pesticides Residue Determination. JAOAC VOL. 47, No. 6, 1097 (1964)

備考:この調査の要旨は昭和46年2月那覇市で行われた第4回沖縄薬学大会及び第2回沖縄公衆衛生学会において発表した。