

7 魚の死亡事故の原因究明手法

水尾寛己、二宮勝幸、樋口文夫

7-1 はじめに

事故時において、原因究明に必要なことは、現場で究明に有効な情報をどれだけ収集できるかである。事故の発見は、今までの実績から見て事故発生時からかなり時間を経過している場合が多い。そのような中で原因究明に必要な情報を収集することは容易ではない。魚の死亡事故は突発的に起きるわけであり、あらかじめ、事故発生時に必要な測定器及び必要な調査事項等を準備しておくことが望ましい。また、事故発生時の連絡体制についても整えておく必要がある。ここでは、特に事故現場での調査方法および原因究明手法について今までの事故の対応経験を踏まえて、既存の知見をも参考にしつつ述べる^{1~9)}。

7-2 事故時の調査

魚の死亡事故時における対応の一例として調査フローを図7-2-1に示した。

7-2-1 調査時に必要な測定器具

pHメータ、DO（溶存酸素）計、水温計、採水ポリビン、ガラスビン、魚採集用ビニール袋、クーラー（アイスノン入り）、携帯用エアポンプ、エアストーン、エア用ビニールチューブ、バケツ、魚採集網、胴付長靴、記録用紙、筆記用具、地図、カメラ、ストロボ、フィルムなど

7-2-2 事故発生源調査

7-2-2-1 通報時の対応

市民から通報があった場合には、まず通報者の氏名、連絡先の確認と事故現場の位置を聞き、その上で現場の状況を聞く。現場の状況としては、発見した時刻、水質の感想（色、濁りなど）、魚の状況（種類、大きさ、浮いているか沈んでいるか、生魚はいないか等）を聞く。さらに、可能ならば現場の水の採水を一升瓶等で依頼する。市民からの通報は区役所、市の公害対策局、警察などあてで、複数の市民から通報がある場合もあることから、事故時における連絡体制については整えておく必要がある。

7-2-2-2 現場での調査

魚の死亡事故は、水面に魚が浮上していることにより発見される場合が多い。そのため、事故後、かなり時間を経過している場合もしばしば見られる。発生源を追跡する場合も、死亡魚の分布状況が有力な指標となる。有害な水が河川に流入して起きた事故の場合は、事故の発生源としては死亡魚が分布している所より上流が考えられる。遊泳性のコイ、フナなどの魚の場合は上流から下流へ流されてしまう個体も多く、発生源がなかなか見つからない場合が多い。しかし、底生性のドジョウや底生動物のヒルなどが被害を受けている場合は、これらの生物は流されずに泥に体の半分をもぐらしたままでいたり、石に付着していたりしており、川底にいて比較的小さいため観察は容易ではないが発生源に近づくことは可能となる。事故例をあげて具体的に述べると、1974年に横浜市内の河川、鶴見川で魚の浮上事故があり現場調査をしたことがある。その場合、浮上して流れてくる魚はコイやフナで橋から確認するには

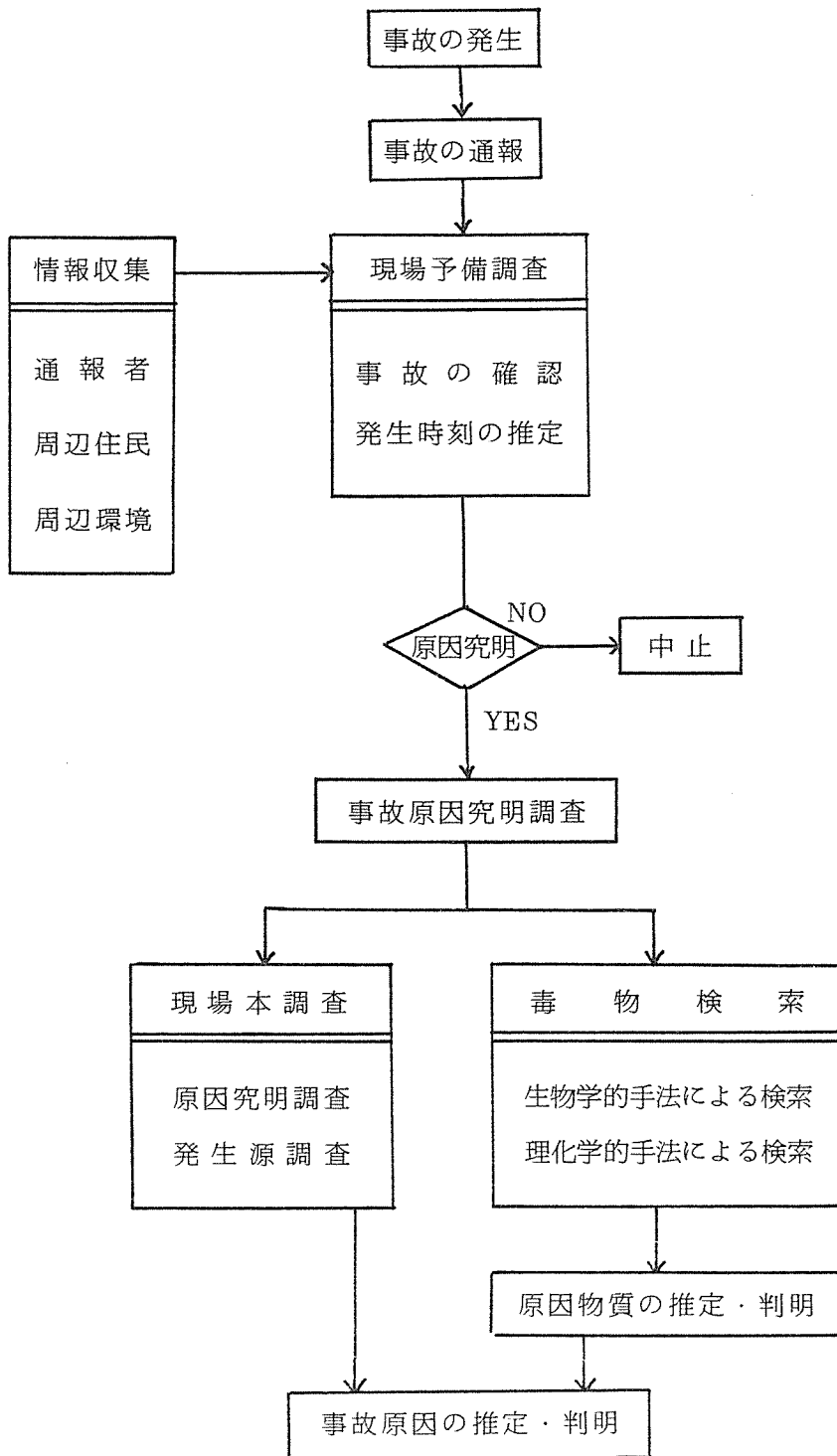


図7-2-1 事故時の調査

体長数十cmの大きさでないと難しい。また、かならずしも、どここの場所でも流れているわけではない。現場でコイやフナが確認出来ない場合でも、たまたま川底を覗くとたくさんのドジョウが泥に頭をつっこんで死亡していた。さらに注意して見ると、礫の上によく見られるシマイシヒルが死んでいた。ドジョウ及びシマイシヒルを調べて行くことによって、発生源までたどることができた。このときの事故は死亡原因物質は確定できなかったが、事故原因はシアンを含む産業廃液の不法投棄によるものであった。

7-2-2-3 死亡魚からの事故発生時刻の推定法（表7-2-1）

魚の死亡原因を究明する場合、事故が当日のものか、数日前におきたものかの判断が必要である。数日前の事故の場合は、水質も変化しており、魚も腐敗して原因の究明は不可能である。そのため、現場で事故発生時期の判断ができることが望ましい。死亡時刻の推定は、現場に残されている魚からの判断が求められる。狩谷¹⁾は眼球の網膜の変化から死亡時刻を推定しているが、現場で即対応するためには、もっと簡便な方法が望ましいと考える。簡便な方法としては、魚の眼球の白濁の程度や鰓の色などによる観察が考えられる。これらにより、死亡時刻をある程度把握するためには、気温、水温、湿度、水質、影響物質の違いとの関連性の検討が必要である。ここでは、比較的事故の多い夏期における経験と水温25℃のもとでの室内実験から得られた結果を基に、簡易な事故発生時刻の推定方法を示す。まず、魚の眼球が白濁していて、さらに鰓も白濁している場合は、死後数時間から十数時間以上経過している可能性が高い。このような状態の魚においては、内臓が腐敗している場合が多く、魚体からの事故原因の究明は難しい。魚の眼球が黒色で鰓が白濁している場合は、数時間以内の事故の可能性が考えられる。また、魚の眼球が黒色で鰓も赤味を帯びている場合は、死後比較的新しいと推定できる。しかし、魚の白濁や鰓の色の变化は、現場環境の温度に影響されるとともに、また毒性物質の種類によっても単時間に眼球白濁をおこさせる物質も存在するので注意を要する。

また、原因が毒性物質の場合でも、死亡魚の発見された近くに生存魚が見られる場合は、死亡魚が上流から流されてきたもので毒性物質の影響が少ないか、あるいは影響は見られるが比較的毒物に対し耐性の強い個体が残っていることが考えられる。

7-2-3 現場での事故原因究明手法（表7-2-2）

7-2-3-1 現場での瀕死魚及び死亡魚からの推定方法

(1) 瀕死魚及び死亡魚の採取と運搬

瀕死魚が発見できた場合には、網で採取し、その一部は現場での回復試験に用いる。採取尾数が1から2個体程度の場合は、全魚体を水の入ったビニール袋に移し、散気した状態で運搬する。採取尾数が多い場合にはそれらの一部を10%ホルマリン溶液の入ったポリビンの中に入れて固定する。

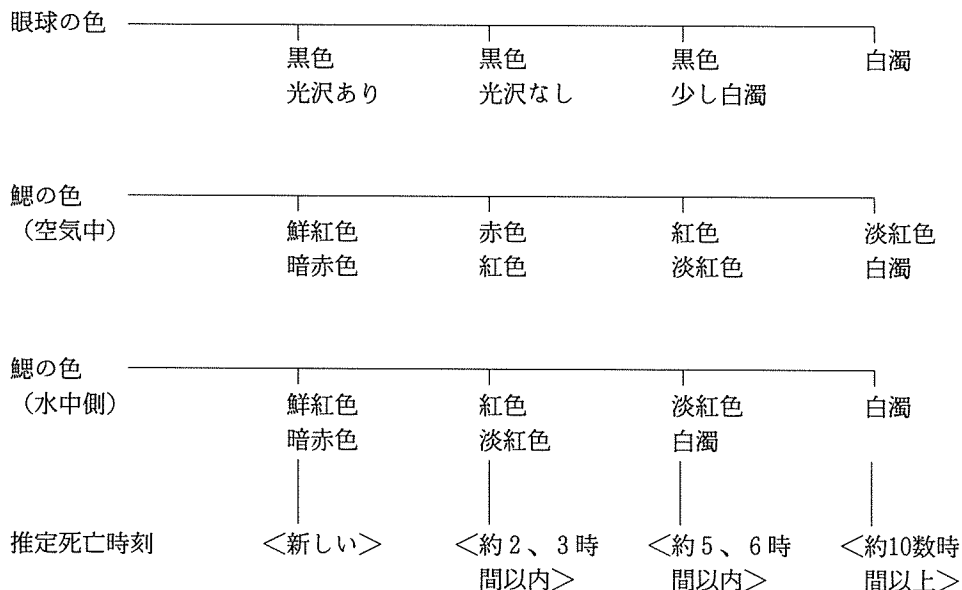
死亡魚については、死後比較的新しいと思われるものをできれば5個体以上採取し、ビニール袋に入れ、保冷材の入ったクールボックスに入れて運搬する。

(2) 死亡状態からの推定

(浮上死・沈下死からの推定) (図7-2-2)

市民が魚のへい死事故を確認し通報があったケースとしては、魚が水面で鼻上げしているような場合や魚が浮上し流されてきている場合、及び川岸に魚が横たわっている場合などがある。魚が水面で鼻上げしているような場合は、その症状は窒息状態を意味し、原因としては酸素欠乏による場合と窒息症状を起こさせる影響物質が考えられる。魚が浮上し流されてきている場合は、死後時間を経過して腐敗が進行し内臓にガスが溜り浮上している場合と窒息症状を起こし死亡し浮上している場合が考えられ

表 7-2-1 死亡時刻の簡易推定法



※この推定値は、水温25℃を標準とし、コイでの室内実験にもとづく。

表 7-2-2 現場での原因究明調査と死因推定

死因推定	遊泳行動	回復試験	死亡魚の状態	水質 (DO)
			死に方 大きさ 口 出血	
<酸欠>	鼻上げ	早い	浮 大 開口 無	激少
<窒息>	鼻上げ	早い	浮 大 開口 無	
<窒息> (+毒性)	鼻上げ 狂奔	遅い	浮上 沈下 開口 閉口	
<毒性等>	狂奔等	遅い なし	沈下 閉口	

※ 但し、死亡魚は事故後数時間程度のもの

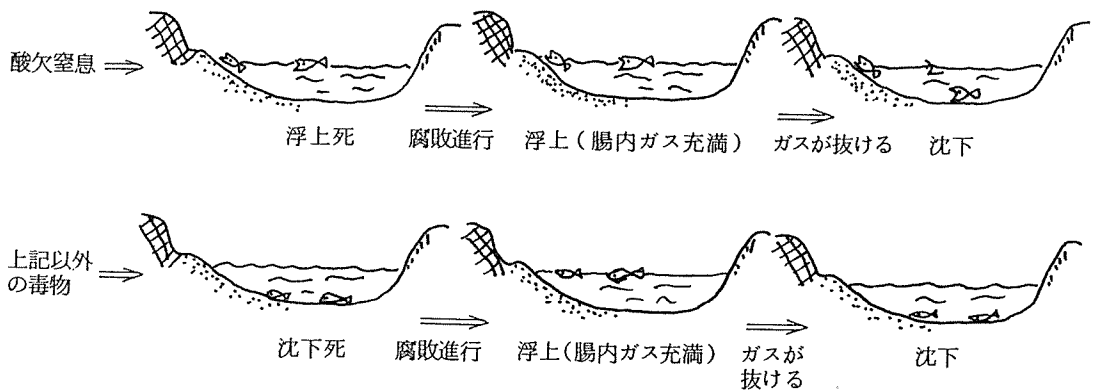


図7-2-2 浮上死・沈下死からの推定

る。窒息症状を起こし死亡した場合と浮上死との関係については室内実験により検討した¹⁰⁾。酸欠状態にした魚を延髄刺し水に戻すと、ほとんどの魚は水面に浮上する。酸欠状態にした魚を酸素を含む水に3から5分間入れ延髄刺し水に戻すと、水中の中層に浮かぶ。酸欠状態にした魚を酸素を含む水に10分以上入れておいてから延髄刺し水に戻すと、下層で横たわる。酸欠死においてなぜ浮上するかについて検討したところ、酸欠になるにつれ浮袋の空気圧が増すことによると思われた。空気圧が増すことにより魚は水面に自然と浮上しているわけであり、浮上のために余分なエネルギーの消費は必要ない。また、水中の酸素が少ない場合、比較的酸素の多い場所は空気と直接接触している水面であり、酸素が少なくなると浮上しやすくなることは酸素欠乏に対応していく上でも意味があると思われた。

硫酸銅や塩化亜鉛のような重金属に暴露され死亡した場合は、酸欠の場合とは異なり、ほとんどの魚は下層に横たわってしまう。死亡魚が川底に沈んでいて、しかも死後比較的新しいと思われる場合は、事故原因としては、窒息症状以外によるものと推定が可能である。また、川岸に魚が集まって死亡している場合は、窒息症状を起こさせる物質及び水の酸素欠乏が考えられる。

以上については、魚が浮上しているか、沈んでいるかによる死因推定法である。

(死亡魚の種類からの推定)

他に、死亡魚の種類、すなわちどのような生物に被害が見られるかを調べることも、原因究明にとり重要である。酸素欠乏や毒性物質の影響がある場合、まず、コイやフナよりも先にアブラハヤやウグイ、オイカワなどが弱ってしまう。それゆえ、例えばオイカワ、ウグイなどが元気でコイが死亡している場合は、かなり以前の事故時の魚など他の要因が考えられる。

(死亡魚の大きさからの推定)

次に、死亡魚の大きさからも、死因の推定が可能となる。例えばコイが死亡した事故について考えると、その死亡したコイが比較的大型のもので小型のものが少ない場合は、窒息死の疑いが強い。室内で酸欠による窒息実験をおこなったところ、まず大きめの魚から鼻上げし死亡してしまうが、小さめの魚はそれに遅れて鼻上げするが、空気中から溶け込む酸素で死亡を免れる個体も見られる。これは、大きめの魚は絶対量として必要な酸素量が小さな魚より多いことによる。一方、急性毒性による影響の場合においては、どちらかという小さい魚のほうが感受性が強く影響を受け易い場合が多いが、現場では、小さいために見逃しがちである。



図7-2-3 口の開閉の有無からの推定

(口の開閉の有無からの推定) (図7-2-3)

また、死亡魚の口の開閉の違いも、死因の推定に有効である。酸素欠乏により死亡した場合は、ほとんどの魚は口を開いて死ぬ。シアン(CN)などの薬物による窒息症状の場合には、口を開いて死ぬ魚が多くを占めるが、閉じて死ぬ魚も見られ、酸欠の場合とは異なる。しかし、鰓での酸素の通過を困難にさせるとされるオルトジクロロベンゼンに暴露した場合は、酸欠時と類似の症状を示し、ほとんどの魚が口を開いて死亡する。酸欠死との違いは、酸欠死の場合には大きな個体が先に弱るのに対し、オルトジクロロベンゼンによる死亡の場合は、魚の大きさの違いによる死亡魚の個体差が現れないことである。

以上から、口を閉じて死亡している場合は、窒息死以外の要因によるものと推定できる。

(3) 遊泳行動及び回復試験からの推定 (図7-2-4,5)



図7-2-4 遊泳行動

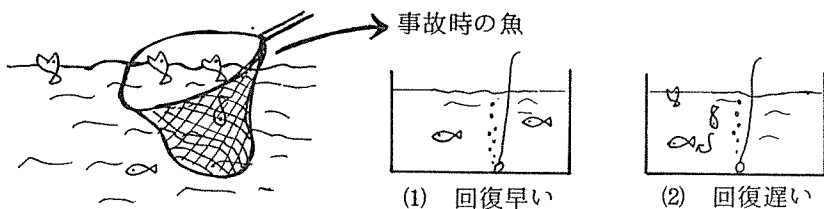


図7-2-5 回復試験

魚の浮上事故の場合、大概は事故が発生してからかなり時間を経過している場合が多く、遊泳行動を観察できるケースは比較的少ない。遊泳行動の観察できた例として、1983年に恵比寿運河付近で起きた魚の浮上事故を紹介すると、この事故の場合、事故の連絡が入ってから現場に着くのに1から2時間経過していたが、体長約7から15センチのマハゼが数万尾以上鼻上げ状態を示し、工場の排水口の水の落ち口に群れをなして集まっているのが観察できた。比較的大きい個体が口を開いて水面に浮上して死亡していた。この鼻上げ症状の個体を数尾すくい上げ、そこの海水の入ったバケツに入れ、バケツに空気を溶け込ますと鼻上げ症状を止め、回復の兆しを示した。魚の鼻上げ症状が海水中に含まれる有害物質の作用に大きく起因している場合は、先のように空気を送り込む処置を施しても回復しないはずである。排水の落ち口に魚が群れをなして鼻上げ症状を示しながら集まっていることやバケツでの結果から、水中の酸素欠乏によるものと推定が可能である。このことを、よりはっきりさせるためには、後に述べる水質の測定が不可欠である。また、1981年6月の扇島前面での事故においては、マアナゴ、クロアナゴなどの底生魚が浮上しており、このことから事故原因として、海底からの青潮の湧昇が考えられた。このようにどのような生物が浮上しているかを把握することは、7-2-3-1(2)の死亡状態からの推定で述べたように、事故原因の究明にとり重要である。

7-2-4 現場での水質測定結果からの推定法

7-2-4-1 採水場所

事故現場で水質測定を行う場合において一番戸惑うことは、どのような場所から採水したらよいかである。無作為に適当に採水を行っても、事故原因と関係する水を得ることはできない。また、その事故が現在進行中のものなのか、それとも事故後かなり時間の経過したものなのかなどによって、適切な対応が必要である。事故が現在進行中の場合においては、事故現場ないしはその近くでの水が採取できれば、原因究明には充分である。影響の範囲を知る必要がある場合には、その下流も採水する必要がある。しかし、実際には事故が進行中のものかどうかの判断は、調査者の経験の違いにもよるが、先の魚の死亡時刻の推定など判断の知識が必要であることと、事故発生現場を確認できるケースは少ないことから、その判断に時間を要する。事故後時間が経過するにつれ、水質は変化してしまう可能性もあることから、採水場所としては、事故現場から下流及び事故現場近くの、流れのある場所と流れの遅い水が滞留しやすい場所が適切かと考える。流れの遅い水の滞留しやすい場所を選ぶ理由は、事故後時間が経過している場合でも、事故原因物質が残留している可能性があると思われるためである。また、事故後、十数時間以上経過していると思われる場合については、一応現場で採水したとしても、原因究明にはほとんど役立たない。

7-2-4-2 採水及び運搬

採水量は濃縮毒性も考慮すると少なくとも2l必要で、5lあれば充分である。採水びんは通常はポリタンで差し支えないと考える。水質の変化を防止する上からは、クールボックスの中に入れて運搬することが望ましい。

7-2-4-3 現場での分析

現場での分析が比較的容易で、最小限測定しておかなければならない項目としては、水温、pH、溶存酸素(DO)があげられる。水温は水中の酸素飽和率や毒性物質の作用強度に関係するとともに、死亡魚の死後変化のスピードにも関係する。また、降雨時の時に見られるように急激に水温が変化している場合には、その変化に適応するためにかなりの体力的消耗も予測されることから、その水域の水温が

経時的にモニタリングされていれば、そのデータは事故原因と水温との関係を明らかにすることができる。水温変化の魚への影響については、一般に、5℃以上の急激な変化を与えた場合、特に5℃水温が下がる場合には魚病などを起し易いといわれている。

pHは、そのものの値による影響や毒性物質の特徴を知る上で必要であるとともに、水中に存在するアンモニア中の遊離のアンモニアの濃度を推定する上でも水温とともに不可欠である。

溶存酸素は、魚の死亡原因が酸欠によるものかどうかを判断する上で、欠くことのできない測定項目である。

7-2-5 まとめ

- (1) 事故の通報を受けてから現場調査までの間にどのような対応が必要か、それによりどのようなことが解明可能かについて検討し、現場での事故原因究明調査の流れを図7-2-1に示した。
- (2) 現場調査において、死亡魚の分布状況の把握の他、他の水生昆虫等の死亡状況の把握も、発生源を追跡する上で有効であることを示した。
- (3) 死亡魚からの簡易な死亡時刻の推定法を示した。
- (4) 瀕死魚および死亡魚から、事故原因が窒息によるのか、急性毒性によるのかの現場での判断手法を明らかにした。

7-3 生物学的手法による毒物検索

7-3-1 採取した水からの原因究明手法

7-3-1-1 生物検定

採取してきた水を分析するにあたって、事故時の水においては、原因物質をある程度特定できる場合については分析対応が可能であるけれども、事故の多くの場合は特定は難しい。特定の困難な検体から原因物質を究明するためには、まず、事故原因と思われる水が、魚に対し毒性があるかどうかを確認し、毒性が見られれば原因物質の究明も毒性との関連で有効であり、また生物検定からある程度物質を絞り込むことも可能である。

比較的水質のきれいな水域での事故の場合は、河川での事故後の経過時間による希釈なども考慮して、2から3倍に水を濃縮して毒性を調べるのも有効な方法である。その場合、その水域の平常時の水質について事前に把握されていなければならない。

7-3-1-2 生物検定による毒物検索

生物検定を用いた毒性物質の究明手法については、狩谷¹⁾、田端²⁾らがいくつか明らかにしている。筆者らも、先に述べた事故事例の非イオン系界面活性剤やオルト-ジクロロベンゼンのように、生物検定が、原因物質の究明において大きな手助けとなっている。生物検定方法についてはJIS K0102 工場排水試験方法に示されているが、実際の事故時においては採取試料が少ないケースもあることから、比較的入手が容易で試験魚としても調整されていて100mlの水量で試験が可能なアカヒレを用いるとよいと考える。また、水量が充分ある場合は、死亡した魚種を用いての試験で確認することが望ましい。さらに可能ならば、魚以外の生物、例えば試験生物として比較的入手が容易なヌカエビでの生物検定もおこなうことが望ましく、それにより魚に比べてより低濃度の毒性が把握できるとともに、原因物質が薄まっているような場合に有効と考える。

7-3-2 死亡魚及び瀕死魚からの原因究明手法

7-3-2-1 瀕死魚の回復実験

瀕死魚が持ち込まれた場合には、現場の水、並びに清浄な水による魚の回復実験を行う。現場の水の酸素が少ないと思われる場合には、通気した場合としない場合との比較を行う必要があるが、この通気試験はできれば現場で実施することが望ましい。現場の水で通気することにより魚が直ちに回復する場合には、酸欠に起因すると推定可能である。通気しても回復しない場合、及び回復が遅い場合は酸欠要因はかなり否定できる。清浄な水に移した方が現場の水に比べて回復がよい場合には、現場の水になにか問題があることを知ることができる。この先については（生物検定）及び（水質分析）を待たねばならない。

7-3-2-2 死亡魚体の分析

先にも述べたように、魚の死亡事故において、事故時の水が残っていて採取できるケースはきわめて少ない。酸欠死の場合は、事故時の水が得られなくても先に示したように推定することができるが、毒性物質が影響しているような場合には、推定は難しいし、原因物質の究明はできない。現場に影響物質が残っている可能性の高いものとしては、死亡魚体であり、死亡魚体からの分析手法が確立されれば、事故時の水がなくても、原因の究明は可能となる。この一例として、1987年11月2日に、柏尾川水域でシアンの流出事故があったが、この事故に際しては水質からは毒性はみられなかった。後に示すへい死魚の病理解析から、シアンの可能性も考えられたので、魚をホモジナイズして分析したところ、致死量のシアンが検出できた。

7-3-2-3 死亡魚及び瀕死魚の病理解析

瀕死魚については、なんらかの影響を受けている状態、ないしは受けてからあまり時間が経過していない可能性があり、外部及び内部形態を調べることの意義は、原因究明上有用である。しかし、化学物質と魚の形態への影響に関する情報については、ごく限られた物質についての断片的なものであり、また、魚の内部形態所見に関しては、専門的知識を必要とするので、専門家の協力も必要と考える。

死亡魚については、死後変化が考えられるが、死後数時間以内の魚においては、外部形態の観察も有用である。内部形態においては、死後の変化が早いため、鰓の顕微鏡観察を除いてはあまり役立たないと思われる。

以下に比較的簡単にできる観察項目と死亡原因の判断の目安について、コイを指標とした場合について示す。

(1) 外部形態学所見

- 口の開閉（現場観察）：口部が開いている場合は、窒息死によると推定でき、閉じているときは他の要因による死亡と考えられる。
- 眼珠の光沢、白濁：白濁状況から、死後の経過時間の長短が推定できる。
- 眼珠の出血：酸欠の場合には、見られない。シアン（CN）などの毒性物質で起きる場合がある。
- 鰓蓋出血：酸欠の場合には、見られない。しかし、死後数時間以上経過すると出血が見られる。
- 鰓の色：通常鰓の色は、鮮紅色で、酸素欠乏時においても死亡時は鮮紅色で時間の経過とともに退色していく。鰓の色が白濁な場合としては、死後変化による場合、寄生虫及び感染症による場合、毒性物質による場合がある。

- 体表の粘液異状分泌 : 細菌などの疾病による場合、窒息死の場合、毒性物質による場合などに見られる。体表が粘液で白濁し、著しい時には糸を引くほどになるが、その例としてNaOHなどのアルカリ物質が挙げられる。酸性物質の場合は体表はザラザラする。
- 体表の暗化 : 酸欠、感染症、毒性物質の影響等異常時に現れる。逆に明化現象のときもある。
- 体表の発赤・出血 : 熱症、感染症、毒性物質などが考えられる。
- 体表の潰瘍 : 寄生虫及び感染症の疑いがもたれる。
- 肛門の発赤・潰瘍 : 消化器の炎症が考えられ、寄生虫及び感染症による場合、毒性物質による場合などがある。酸欠の場合には、見られない。

(2) 内部形態学的所見

a. 鰓の顕微鏡観察所見

死亡魚及び瀕死魚の鰓形態像から、酸欠によるかそれ以外の要因かある程度推定ができる。(5 酸素欠乏等の魚への形態学的影響を参照)

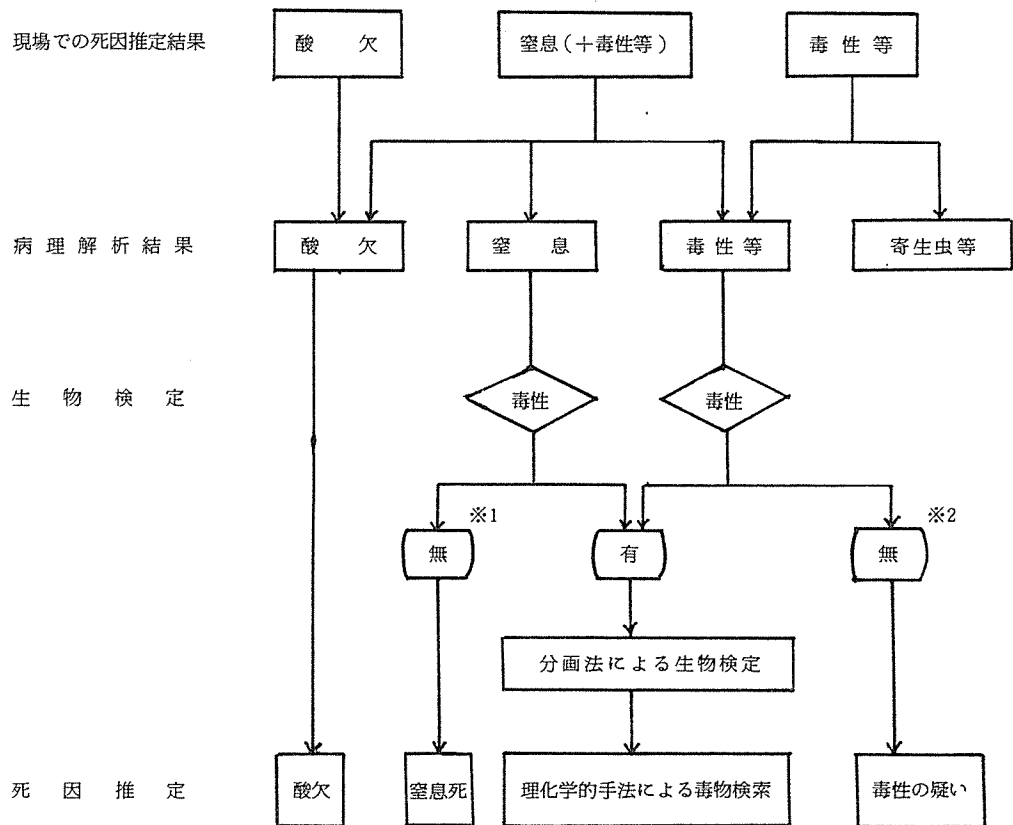
b. 解剖所見

ここでは、瀕死の魚での解剖所見からの死因推定について列記する。

- 腎臓や肝すい臓 : 色が薄い場合は、貧血による場合や脂肪が発達している場合が考えられる。腎臓や肝すい臓での血管のうっ血、出血は酸欠においては見られないが、感染症や毒性物質の影響において見られる場合がある。
- 内臓の癒着 : 酸欠では見られない。都市河川の魚の場合は通常でも癒着を起こしている個体が見られるために、本市においては事故との関連性の指標にはならない。
- 胆嚢の色 : 淡い場合は摂餌後の状態を示し、濃青緑色の場合は無摂餌の状態を示す。
- 消化管内の出血 : 出血が見られる場合は、寄生虫及び感染症の場合と毒性物質の関与した場合などが考えられる。
- その他 : 生殖腺の出血、浮き袋のうっ血、出血症状の現れる場合もあるが原因については、はっきりしない。

7-3-3 まとめ

生物学的手法による毒物検索について検討した。その結果、瀕死魚及び死亡魚の病理解析結果、生物検定等による死因推定法をまとめ、フローにして図7-3-1に示した。



無※1※2；生物検定で毒性が見られないということは、検定時に使用した試料に毒性が見られないのであって、事故発生時の水質の毒性をかならずしも示すものではない。

図7-3-1 生物学的手法による毒物検索

7-4 理化学的手法による毒物検索

7-4-1 毒物検索の要点

今まで述べたことと重複するところもあるが、ここでは毒物検索の要点についてまとめてみた。水域環境における魚の死亡事故の原因究明で最初に大切なことは、事故が起こった時点で早急にその場所あるいはその上下流の環境水、さらにできればその周辺や上流の疑わしい発生源廃水を採取することである。特に、事故現場の上下流の環境水を調べることによって、毒物の発生源が事故現場に近いところにあるのか、あるいはそれより上流にあるのかなど、発生源の位置を絞り込むことができる。もちろん、調査者が発生源を突き止めるなど事故原因を確認できれば一番よいわけであるが、そういう場合は少ない。事故原因が究明できるかどうかは、調査者の力量にかかっているとんでも過言ではない。これらのことは事故の発見が遅れるなどの理由で実際には難しいが、ある程度時間が経ち毒物が希釈された水質試料でも、分析機器が高度となり微量の物質でも検出できるようになっていることから、毒物が推定される可能性は高い。

次に大切なことは、原因がわからなくても現場の状況や事故発見者などの情報からある程度毒物を絞

り込むことができるかということである。死亡魚の形態や水質試料の臭気・色なども参考になろう。毒物が推定できれば、後はその毒物の確認だけをすればよいことになる。無駄な労力や時間を費やす必要がないわけである。

最後に大切なことは、後で述べることも関連するが、未知の毒物を系統的に検索することである。具体的には、水質試料を溶媒抽出などの方法で分画した後、どの分画に毒物が含まれているのかを生物検定で確認し、その問題の分画を調べるためにはどのような分析をすればよいかを考慮しながら、系統的に順序だって検索することである。但し、系統的検索に終始すると時間ばかりがかかってしまい毒物がわかったときにはその情報が無駄になる場合がある。事故対策には迅速性が求められるので、場合によっては検索過程で毒物の種類を予測し、系統的検索を飛び越したやり方で対応することも必要であろう。

7-4-2 毒物が既知の場合の対応

7-4-1で述べたように、事故の調査段階で毒物が特定できる場合はその既存の分析方法を用いて測定すればよい。具体的には、シアン、界面活性剤、殺虫剤ではJIS法などがある。但し、第6章のポリオキシエチレンアルキルエーテルによる事故で述べたように、界面活性剤は多種類あり種類によって毒性が異なることから、IRやNMRなどの定性機能の高い分析機器を使用してその毒物を特定する必要がある。また、殺虫剤については、毒物がひとつの場合はGC法やLC法で分析してもよいが、複数の殺虫剤が存在する可能性がある場合は強力な物質検索機能をもつGC-MSなどを用いた方がよい。いずれにしても、既存の分析方法に執着することなく、臨機応変に対応していくことが求められよう。毒物が特定できても既存の分析方法がない場合は、その毒物の物理化学的性質などから、適切な前処理を行い目的に合った分析機器を選択して定性・定量することになる。

7-4-3 毒物が未知の場合の対応

(1) 水質試料の事前チェック

現場調査段階では毒物はわからないことが多い。水質試料が大量にある場合には、可能性のある一般的な毒物すなわちシアン・界面活性剤・殺虫剤などを測定してみる。通常の方法でもよいが、物質によってはバックテストなどの簡易水質分析キットを用いると便利である。これでもわからない場合あるいは水質試料が少量しかない場合には、系統的に検索していかなければならない。この最初の段階で、水質試料のpH、電気伝導度（EC）、酸化還元電位（ORP）、全有機炭素（TOC）などを測定しておく、大ざっぱではあるが水質試料中に含まれている物質についての情報が得られる。pHがアルカリ性ならば塩基性物質、酸性ならば酸性物質が存在する可能性が高い。ECが高ければイオン性物質なかでも無機イオン、ORPが高いと酸化性物質例えば残留塩素、ORPが低いと還元性物質が考えられる。TOCは微量の水質試料で有機物の有無がわかる。TOCについてはCODで置き換えることもできよう。この段階である程度毒物の種類が予測できれば、7-4-2 毒物が既知の場合の対応に従って検索すればよい。予測できない場合は、系統的に検索していく必要がある。

(2) 毒物の系統的検索

毒物が予測できない場合は、まず水質試料を分画して、いくつかの群に分ける必要がある。この第一段階としては、測定すべき項目を無機物と有機物とに大別し、最初に水質試料をそのまま分析できる無機物について検索を行う。無機物は、さらに使用する分析機器を考慮して、カドミウム・銅などの重金属、塩素イオンなどの陰イオン、アンモニウムイオン・ナトリウム・カルシウムなどのアルカリおよび

アルカリ土類金属の陽イオンなどに群分けできる。それぞれに相当する分析機器は、重金属類では原子吸光・発光分光・蛍光X線、陰イオンではイオンクロマトグラフ、陽イオンではイオンクロマトグラフ・蛍光分光などがある。使用機器はいずれの場合も多成分の物質に対して、高い検出感度と定性機能をもつことが望ましい。水質試料がそのままでは感度的に対応できない場合は、必要に応じて加熱蒸発や錯体形成溶媒抽出による濃縮操作を行えばよい。

次に、有機物を検索するため、有機溶媒抽出を行う。毒物が親水基をもつすなわち水溶性の比較的大きい化合物である場合もあることから、抽出率を高めるため溶媒は極性溶媒を用い、また食塩を添加する。この段階では、有機物を酸・塩基に分画することを目的として、水質試料に酸やアルカリを添加しpHを変えて溶媒抽出すべきではない。毒物のなかでも農薬などは酸やアルカリによって分解や変質を起こすものがあるからである。また、ここで使用する溶媒量はなるべく少ない方がよい。少量の溶媒で抽出した場合は、多少抽出率が悪くてもその段階で濃縮もされており、後は脱水すればそのまま機器分析にかけることができる。その抽出溶媒を濃縮あるいは揮散させる操作が必要であっても、多くの時間を要しない。しかし、水質試料の液性を変えないで抽出した分画に毒物が認められなかった場合、次の段階に移りpHを調整した後同様な操作を行う。

このようにして前処理した試料をまずIRやNMRを用いて測定してみる。この段階で、どの様な官能基をもつ化合物が含まれているのかがわかり、場合によっては毒物そのものが特定できる。ここで重要なことは、検索の初期段階ではなるべく非破壊用分析機器を用いることである。非破壊測定法であれば、試料は再度使うことができ試料量に無駄がない。特に前処理した試料では処理に要する時間も節約できる。毒物が特定できなければ、多成分の微量物質に対して高精度の検索機能をもつGC-MSなどで測定することになる。

有機物のなかには、水溶性が大きいいため抽出されにくい化合物もある。そのような場合には、ロータリーエバポレーターなどを用いて水質試料から水分を留去して、その残留物をIRなどを用いて調べればよい。

場合によっては、毒物が固体あるいは揮発性物質の時もあろう。前者の場合は水質試料を濾過してその固体をIRや蛍光X線などを用いて、後者の場合はバイアル瓶に水質試料を入れ密栓した後その気相の一部をGC-MSやIRなどを用いて同定する方法が考えられよう。

また、毒物が単一物質ではなく、ガソリンや重油などのように混合物の場合もある。この場合には、IRやNMRよりもGCやLCなど分画機能をもつ分析機器で混合物のパターンを見た方が有用なことがある。IRやNMRは単一物質の同定には威力を発揮するが、混合物には弱い。具体例として、第5章のガソリンによる事故がある。もう一つの例として、魚の死亡事故ではないが、油の流出事故においてGCパターンを比較した結果、流出油は灯油でしかも炭素数が13の炭化水素成分を特異的に多く含有していたことがわかり、発生源を特定できたこともある。

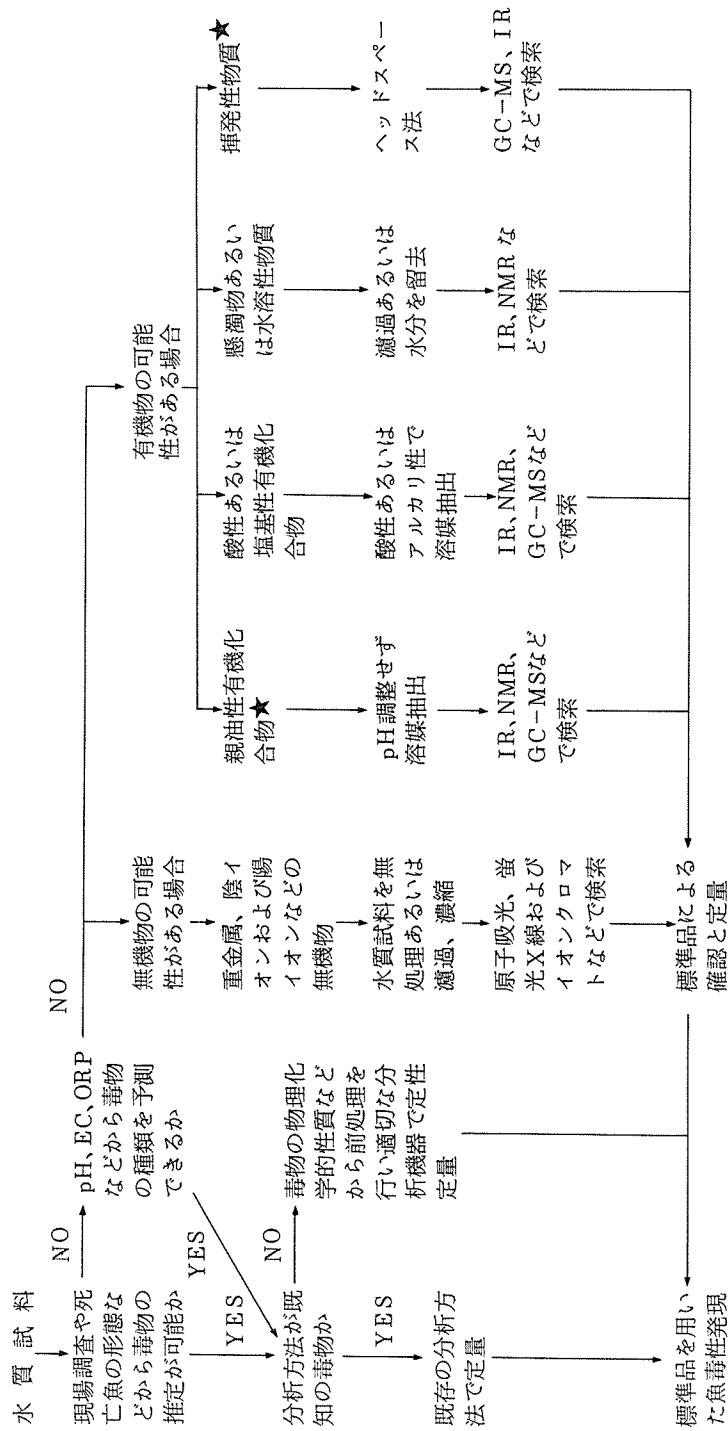
このようにして毒物が特定できた場合、最終的に分析機器を用いた標準品との比較確認、さらには標準品を用いた魚毒発現状況の確認も必要であろう。

7-4-4 毒物検索の操作手順

以上述べたことを操作フローにまとめたものが、図7-4-1である。

7-4-5 まとめ

当所で扱った事故をもとに、文献^{1,7,8)}も参考にしながら、理化学的手法による毒物検索についてまと



★ 石油製品など混合物についてはGCパターンを比較する方法を用いた方が良い。

図7-4-1 毒物検索フロー

めてみた。フロー図はあくまでも一例であり、もちろん完全な系統的手法ではない。実際の事故時には、フロー図の一部について行っているのが現状であり、臨機応変に対応している。事故には様々なケースがあり、その時々々の事故対応の参考になれば幸いである。

文献

- 1) 狩谷貞二：第8章 へい死事故原因調査法、新編水質汚濁調査指針、日本水産資源保護協会編（恒星社厚生閣）、450-514（1980）。
- 2) 田端健二：産業廃水の有害成分の推定-2、中性亜硫酸アンモニアベース・ケミカルパルプ蒸解廃液の急性毒性分について、東海区水産研究所報、31、283-287（1961）。
- 3) 田端健二：水質汚濁の調査研究におけるバイオアッセイの役割、水、10、91-95（1982）。
- 4) 水産庁：魚貝藻類のへい死等事故被害対策に関する手引き、1-40（1970）。
- 5) 三上敬二、山口 昭、平岩謙治：魚類へい死原因の究明について、生態化学、3(2)、31-40（1980）。
- 6) 奈良正人、馬場啓輔：水質汚濁へい死魚の死因判定に関する研究1～6、静岡水産試験場事業報告、（1966～1970）。
- 7) 加藤邦夫、村瀬秀也、伊藤啓一、下川 平：県下における魚類のへい死について（昭和45年度）、岐阜県公害研究所年報、6、51-56（1977）。
- 8) 清水正信、成瀬洋児、加藤豊雅、土山ふみ、村上哲生、鎌田敏幸：都市水域における魚類のへい死について、9、59-64（1979）。
- 9) 楠田理一：昭和53年度魚類の異常へい死原因の究明調査報告書、高知大学、1-20（1969）。
- 10) 水尾寛己：未発表。