＜報　　文＞

タンチョウへい死個体中の有機リン系農薬の分析*

田　原　るり子**・永　洞　真一郎**

キーワード　①タンチョウ　②フェンチオン　③ダイアジノン

要　　旨

釧路市立動物園に冷凍保管されている死因不明のタンチョウ７個体の筋肉組織中のフェンチオンおよびフェニトロチオンの定量と，その他の有機リン化合物のスクリーニングを行った。１個体の胸筋からフェンチオンが0.068mg/kg-wet の濃度で検出された。フェニトロチオンが検出された個体はなかったが，ダイアジノンが他の１個体から検出された。

1. はじめに

平成14年から平成16年にかけて北海道東部地域で発見されたタンチョウ死体のうち，中毒死が疑われる個体について，独立行政法人国立環境研究所および当センターで死因解明の分析を行い，４個体から有機リン系殺虫剤のフェンチオン（別名MPP）が検出された[1),2)]。平成17年７月以降厚生労働省等よりフェンチオン使用の自粛要請について通知されたが[3)]その後も死因不明のタンチョウが道東各地で発見されていることから，環境省北海道地方環境事務所釧路自然環境事務所の依頼を受けて，環境省請負業務で釧路市動物園に冷凍保管されている死因不明のタンチョウについて，筋肉組織中の有機リン化合物の分析を行った。本調査では，フェンチオンと北海道内での出荷量が多く，多くの商品が流通しているフェニトロチオン（別名 MEP）を定量し，その他の有機リン化合物45物質のスクリーニングを行った。

2. 調査方法

2.1　対象試料および分析対象物質

分析対象試料を**表 1** に示す。分析対象としたへい死個体は平成17年から平成21年にかけて，北海道東部で発見された７個体で，いずれも，釧路市動物園で冷凍保管されていたものである。

分析対象物質は，定量対象としたフェンチオンおよびフェニトロチオンの他，スクリーニング対象として和光純薬工業㈱製「有機りん農薬混合溶液 FA シリーズ」に含まれるもののうち，GC/MS で40pg（試料換算0.002mg/kg-wet）程度が十分に検

表 1　分析検体

試料 No.	性別	幼･成	保護場所	保護収容時期	測定部位
1	メス	成	浦幌町	2005年11月	大腿部
2	メス	幼	標茶町	2007年３月	胸筋
3	オス	成	中標津町	2007年５月	胸筋
4	メス	成	佐呂間町	2007年６月	胸筋
5	メス	成	浜中町	2008年２月	胸筋
6	メス	成	釧路市	2008年３月	胸筋
7	オス	成	本別町	2009年５月	胸筋

*Determination of Organic Phosphorus Pesticides in Carcasses of Japanese Cranes

**Ruriko TAHARA, Shinichiro NAGAHORA（地方独立行政法人北海道立総合研究機構環境・地質研究本部環境科学研究センター）Local Independent Administrative Agency Hokkaido Research Organization Environmental & Geological Research Department Institute of Environmental Sciences

出できた物質(EPN，アジンホスエチル，アジンホスメチル，イソキサチオン，イソフェンホス，イプロベンホス，エチオン，エディフェンホス，エトプロホス，エトリムホス，オメトエート，キナルホス，クロルピリホス，クロルピリホスメチル，クロルフェンビンホス，サリチオン，シアノフェンホス，シアノホス，ジクロフェンチオン，ジクロルボス，ジスルホトン，ジメチルビンホス，ジメトエート，スルプロホス，ダイアジノン，チオメトン，テルブホス，トルクロホスメチル，ピリミホスメチル，フェナミホス，フェンスルホチオン，フェントエート，ブタミホス，プロチオホス，プロパホス，プロフェノホス，ブロモホスエチル，ホサロン，ホスメット，ホルモチオン，ホレート，マラチオン，メタミドホス，メチダチオン，モノクロトホス)を分析した。

2.2 分析方法

試料の調製は京都市衛生公害研究所[4]，佐藤ら[5]および古謝ら[6]により報告されている農産物中の残留農薬の迅速な分析方法を参考とした。分析法のフローチャートを**図1**に示す。ここで，ODSカートリッジにはWaters社製Sep-Pak Vac C_{18} (1g/6mL)，Envi-Carb/PSAカートリッジにはSUPELCO社製Spelclean Envi-Carb Ⅱ/PSA(500mg/500mg/6mL)，SAX/PSAカートリッジには，Varian社製BondElut SAX(500mg/3mL)とVarian社製BondElut PSA(500mg/3mL)を連結させたものを用いた。測定は，イオントラップ型GC/MS(Varian 3800/Saturn 2000)を用い，50～390m/zの範囲で行った。定量対象であるフェンチオンとフェニトロチオンについては，重水素化体(フェンチオン-d_6およびフェニトロチオン-d_6)を用いたサロゲート法で定量し，その他の物質については標準溶液とのリテンションタイムおよびマススペクトルとの比較によりスクリーニングを行った。

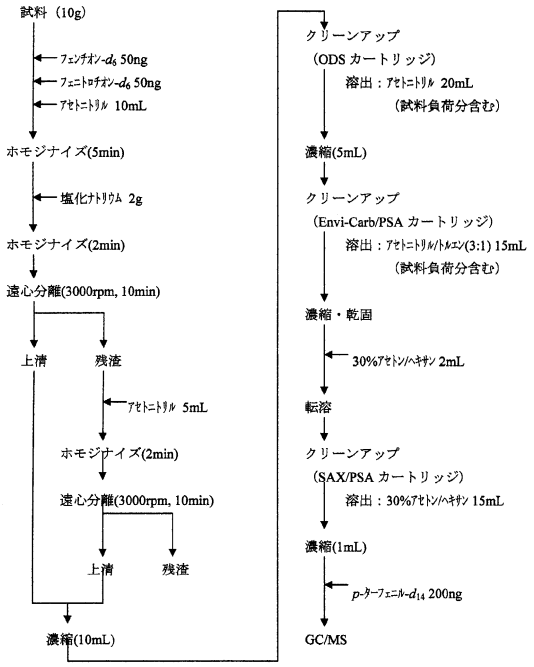

図1　分析フロー

3. 結果と考察

3.1 フェンチオンおよびフェニトロチオンについて

フェンチオンおよびフェニトロチオンの分析結果を**表2**に示す。

試料番号3の個体から0.068mg/kg-wetのフェンチオンが検出された。標準溶液と試料番号3の278m/zをモニターイオンとしたときのクロマトグラムを**図2**に，それぞれのピークのマススペクトルを**図3**に示す。**図3**の標準溶液のマススペクトルにおいて，フェンチオンとリテンションタイムが近いジメチルビンホスの影響が295m/z周辺に見られている。

フェンチオンは殺虫剤として農薬や家庭用防除剤に使用されている。農薬の原体としては，2007年度(農薬年度：平成18年10月から平成19年9月まで)に北海道内へ19.6t出荷されている[7]。フェンチオンを使用している主な商品は，農薬では「バイジット」[8]，家庭用防除剤では「バイテックス」等[9]があり，いずれの場合も，単独もしくは他の物質との混合剤として用いられている。フェンチオンは野生鳥類に対しての強い毒性が確認さ

表2　定量結果

試料 No.	測定部位	試料量 (g)	フェンチオン (mg/kg-wet)	フェニトロチオン (mg/kg-wet)
1	大腿部	11.905	不検出	不検出
2	胸筋	11.111	不検出	不検出
3	胸筋	9.603	0.068	不検出
4	胸筋	9.186	不検出	不検出
5	胸筋	11.723	不検出	不検出
6	胸筋	9.932	不検出	不検出
7	胸筋	9.697	不検出	不検出

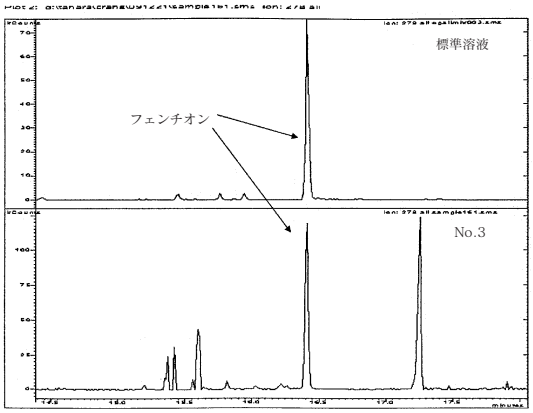

図 2　標準溶液と試料番号 3 のマスクロマトグラム(278m/z)
上　標準溶液　下　試料番号 3

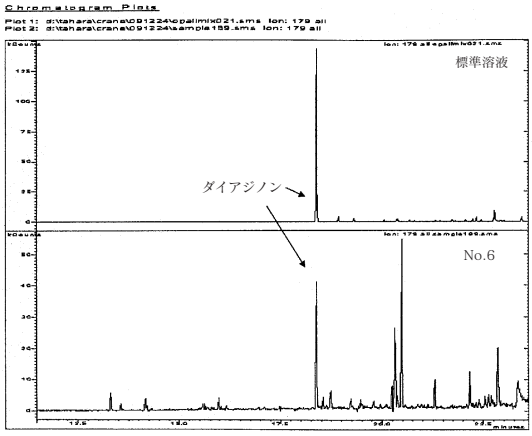

図 4　標準溶液と試料番号 6 のマスクロマトグラム(179m/z)
上　標準溶液　下　試料番号 6

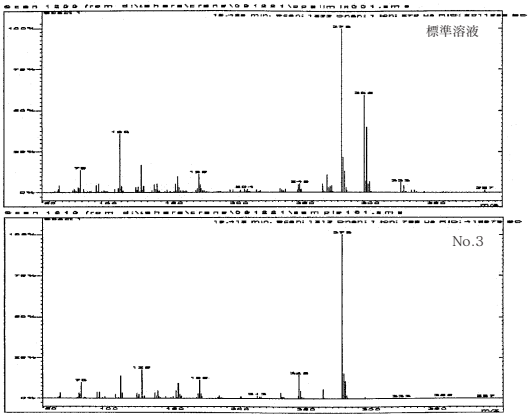

図 3　標準溶液と試料番号 3 に含まれるフェンチオンのマスクロマトグラム
上　標準溶液　下　試料番号 3

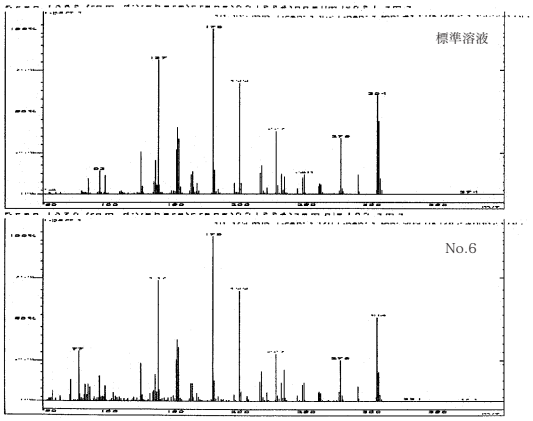

図 5　標準溶液と試料番号 6 に含まれるダイアジノンのマスクロマトグラム
上　標準溶液　下　試料番号 6

れており，マガモ，コリンウズラ，チョウゲンボウの半数致死量(LD_{50})は，それぞれ5.9mg/kg，4.6mg/kg，1.4mg/kg であり[10]，タンチョウに対しても強い毒性を持つことが予想される。

一方，フェニトロチオンはどの個体からも検出されなかった。

3.2　スクリーニングの結果について

この調査における定量対象物質はフェンチオンとフェニトロチオンであるが，他の有機リン化合物のうち，GC/MS で0.002mg/kg-wet 程度検出できるものをスクリーニング対象とした。この中には，他県における野鳥のへい死事案に対する調査で検出された物質(神奈川県内におけるシアノホスおよびジクロルボス[11]，埼玉県内における EPN[12])も含まれている。

スクリーニング対象とした物質のうち，ダイアジノンが試料番号 6 の個体から検出された。この物質は過去のタンチョウのへい死個体に対する調査においては分析されていない。標準溶液と試料番号 6 の179m/z をモニターイオンとしたときのクロマトグラムを**図 4** に，それぞれのピークのマススペクトルを**図 5** に示す。

ダイアジノンはフェンチオンと同様に殺虫剤に使用され，2007年度(農薬年度)における北海道への原体としての出荷量は40.87t[7]である。ダイアジノンが使われている主な商品に，農薬，家庭用

表 3　2007年度（農薬年度）に農薬の原体として北海道内に出荷された物質のうち野生鳥類への毒性が強い物質

一般名（別名）	系統名	主な農薬商品名	出荷量	急性毒性 LD_{50} mg/kg	薬事法指針（主な商品名）
EPN	有機リン系	EPN	1.6	コリンウズラ　220 キジ　>165 チョウゲンボウ　4.0	
アイオキシニル	ニトリル系	アクチノール	15	キジ　75 ニワトリ　200	
イミダタロプリド	ネオニコチノイド系	アドマイヤー	10	ニホンウズラ　31 コリンウズラ　152	
オキサミル	カーバメート系	バイデート	13	ニホンウズラ　4.18	
カルボスルフアン	カーバメート系	ガゼット	1.7	マガモ　8.1 ウズラ　8.2 キジ　26	
クロルピリホス	有機リン系	ダーズバン	3.3	マガモ　70 ニワトリ　32	
ジクロルボス（DDVP）	有機リン系	DDVP デス	38	マガモ　7.8 コリンウズラ　298	○（DDVP）
ジスルホトン（エチルチオメトン）	有機リン系	ダイシストン	28	マガモ　6.5	
ジメトエート	有機リン系	ジメトエート	10	マガモ　40 キジ　15	
ジラム	有機塩素系	ダイボルト	1.3	コリンウズラ　97	
ダイアジノン	有機リン系	ダイアジノン	41	マガモ　3.5 キジ　4.3	○（ダイアジノン）
チオシクラム	ネライストキシン系	エビセクト	1.1	ウズラ　3.45	
ピリミホスメチル	有機リン系	アクテリック	0.18	コリンウズラ　140 ニワトリ　30	
フェンチオン（MPP）	有機リン系	バイジット	20	マガモ　5.9 コリンウズラ　4.6 チョウゲンボウ　1.4	○（バイテックス）
プロチオホス	有機リン系	トクチオン	20	ニホンウズラ　100	
プロパホス	有機リン系	カヤホス	0.012	ニワトリ　2.5	
プロピザミド	酸アミド系	カーブ アグロマックス	1.7	マガモ　>14 ニホンウズラ　8770	
ベンゾエピン	有機塩素系	マリックス	1.2	マガモ　33 キジ　620 コリンウズラ　805	
ベンフラカルブ	カーバメート系	オンコル	3.2	ニワトリ（メス）　92	
メソミル	カーバメート系	ランネート	3.7	マガモ　15.9 キジ　15.4	
メチダチオン（DMTP）	有機リン系	スプラサイド	0.61	マガモ　23.6	

〔備考〕 LD_{50}が100mg/kg 以下のもの
系統名および主な農薬商品名はインデックス情報センター「農薬インデックス（http://www.agro.jp）登録農薬有効成分一覧」[8] によった
出荷量の単位は t または kl で，値は国立環境研究所「化学物質データベース（http://www.w-chemdb.nies.go.jp）農薬データベース」[7] により，有効数字２桁になるように四捨五入した
半数致死量は「農薬の環境特性と毒性データ集」[10] によった
薬事法指針において家庭用医薬品に使用される物質に○を記した
プロパホスは2007年に登録失効

防除剤共に「ダイアジノン」等があり[8),9)]，いずれの場合も，単独で用いられている商品と他の物質との混合剤として用いられている商品がある。ダイアジノンも野生鳥類に対して強い毒性を示すことが確認されており，マガモおよびキジの LD_{50} は，それぞれ3.5mg/kg，4.3mg/kg である[10)]。

3.3 今後の調査方法について

この調査においては，定量対象としてフェンチオンおよびフェニトロチオンを，スクリーニング対象として GC/MS で十分検出可能な有機リン化合物を測定した。**表 3** に2007年(農薬年度)に農薬の原体として北海道内に出荷された物質のうち，野生鳥類に対する強い毒性(LD_{50}＜100mg/kg)が確認されている物質を示す。**表 3** に示すように，北海道内では有機リン化合物の他にも，野生鳥類に対する毒性が強い物質が農薬に使用されている他，家庭用防除剤としてカーバメート系殺虫剤のプロポクスル(「アースレッドプロ」[9)]等，LD_{50} マガモ12mg/kg，ムクドリ15mg/kg[10)])が使用されている可能性があり，今後野生鳥類へい死個体中の農薬分析調査を行う際には，これらの物質についても検討する必要があり，より効率的な一斉分析法が求められる。また，農薬・家庭用防除剤どちらにおいても，複数の有効成分を使用している場合があり，へい死個体が摂取した商品を絞り込むには，検出された物質との混合剤として使用される物質についても検討する必要がある。

また，本調査においてフェンチオンおよびフェニトロチオン以外の有機リン化合物については緊急の調査だったことと，参考とした分析方法で有機リン化合物の回収率が確認されていたことから，回収率の確認は行わなかったが，検出されなかった物質については，スクリーニングにおいて確実に「不検出」を確認するために，対象物質の回収率を求めておく必要がある。

野生鳥類の農薬・家庭用防除剤による汚染は，人々の生活環境の近くで起こる人為的なものであり，これらの薬剤の適正な使用が求められるとともに，野生生物を含めた定期的な環境モニタリングが必要である。

4. ま と め

釧路市動物園で保管されていたタンチョウの死体７個体について，筋肉中の有機リン化合物の分析を行った。その結果，フェンチオンが0.068mg/kg-wet 検出された。分析は食品中の残留農薬の分析法を参考とし，野生鳥類筋肉中のフェンチオンの分析に適応できることが確認された。また，フェンチオンが検出されたものとは異なる１個体からダイアジノンが検出された。

本調査では，フェンチオンおよびフェニトロチオンを定量対象とし，その他の有機リン化合物をスクリーニング対象としたが，北海道内では有機リン化合物以外にも野生鳥類に対する毒性が強い物質が使われている可能性があり，今後このような調査を行う場合には，農薬に使用される有機リン化合物だけではなく，家庭用防除剤に使用される物質も含め，有機リン化合物以外の物質も分析対象として検討する必要がある。

また，農薬および家庭用防除剤の適正な使用とともに，野生生物を含めた定期的な環境モニタリングが求められる。

—引 用 文 献—

1) 高澤嘉一，吉兼光葉，柴田康行，森田昌敏：不審死のタンチョウに残留した有機汚染物質の同定．第13回環境化学討論会要旨集，758，2004
2) 田原るり子，永洞真一郎，渡辺ユキ，黒沢信道：タンチョウへい死個体中のフェンチオンの定量．山階鳥類学会誌，**38**，56–59，2006
3) 平成17年７月22日付健感発第0722001号「フェンチオンの鳥類に対する毒性調査の結果について」など
4) 加工食品中の有機リン系農薬簡易一斉分析法の検討．京都市衛生公害研究所年報，**74**，121–128，2008
5) 佐藤寛，青柳陽子，高田千恵子，都田路子，山田洋子，荻原勉，天川映子，大橋則雄，安田和男：アセトニトリル／ミニカラム精製を用いた GC/MS 及び GC による農産物中の有機リン系農薬の分析．東京都立衛生研究所年報，**52**，92–96，2001
6) 古謝あゆ子，玉那覇康二：沖縄県産野菜における残留農薬検査結果について—平成15年度—．沖縄県衛生環境研究所報，**38**，107–109，2004
7) 国立環境研究所：化学物質データベース，農薬データベース．http://w-chemdb.nies.go.jp
8) インデックス情報センター：農薬インデックス，登録農薬有効成分一覧．http://www.agro.jp/
9) 財団法人日本医薬情報センター，一般用医薬品データベース http://www.genome.jp/kusuri/japic_otc/list
10) 金澤純(編)：農薬の環境特性と毒性データ集．合同出版，東京，1996
11) 藤巻照久，佐藤久美子，岸美智子：へい死野鳥の農薬分析法について．神奈川県衛生研究所研究報告，**33**，83–88，2003
12) 細野繁雄，茂木守，野尻喜好，杉崎三男：野鳥へい死の原因調査における市販有機リン農薬検査キットの適用性について．埼玉県環境科学国際センター報，**7**，112–113，2006