

クロルピリホスの汚染調査と水生底生動物への影響

廣田敏郎・坂口寛

福岡市保健環境研究所環境科学部門

A survey on pesticides residue concentrations of the river water
and in correlation to "Rise and fall" of the Benthos Fauna
at downstream of the chlorpyrifos Pollution accident point

Toshiro HIROTA and Yutaka SAKAGUCHI

Environmental Science Division, Fukuoka City Institute for Hygiene and the Environment

要旨

福岡市の小河川で鯉(真鯉・錦鯉), オイカワ, モグズガニ等のへい死する事故が発生した。農薬の一斉分析を行ったところ, 河川からクロルピリホスが検出され, へい死した魚のエラからもクロルピリホスが検出された。またこの汚染は流域全体に拡がり, 検出されなくなるまで上流域で 12 日間, 中下流部流込では 30 日間要した。さらにこの汚染は底生動物へも影響し, 汚染のあったと思われる地点の上手とその地点を比較すると 23 種から 9 種へ種類数は減少した。

Key Words : クロルピリホス Chlorpyrifos, オイカワ *Zacco platypus*,
水質汚染 water Pollution, オオクママダラカゲロウ *Ephemerella okuma*,
ニッポンヨコエビ *Gammarus nipponensis*

はじめに

全国的に魚のへい死する事故が多発しているが, 原因が究明された事例は少ない。特に河川でのへい死の場合, 事故発生時からの時間経過とともに, 事故調査時には原因物質を含んだ水塊は流下してしまっていることが多く, 原因の特定に至ったことは殆んどない。今回福岡市内の小河川で魚の多量死が発生し, 河川水および魚のエラ等から殺虫剤であるクロルピリホスを検出した。

また, 本支流の農薬検査を継続して行い, 汚染の空間的, 時間的広がりも明らかにした。

さらに底生動物への影響についても調査したので, 併せて報告する。

調査および検査方法

1. へい死魚等のエラに付着したクロルピリホス

1) 試料

河川でへい死したオイカワ 15 尾(雄 5 尾, 雌 5 尾, 未成年 5 尾), ドンコ 5 尾その他モグズガニ, オナガサナエについて行った。

2) 試料の調整および水質検査

へい死魚等のエラをスピッツ管に取り, アセトン 5mL で 10min 超音波抽出した後, 蒸留水 50mL, 塩化ナトリウム 1.5g を加え, ヘキサン 10mL に 10 分間振とう 2 回繰り返して転溶, 無水硫酸ナトリウム加え脱水後窒素吹きつけ濃縮した。これを Sep-Pak フロリジルでクリーンアップした後濃縮し, クロルピリホス等を GC / MS で測定した¹⁾。

GC / MS 測定条件

(GC/MS) HP6890/Automass sun300

(注入方法) スプリットレス

(測定カラム) ULTRA2(i.d.0.2mm × 25m, 0.33 μ m)

(注入温度) 220

(キャリアガス流量) He 1.5mL/min (GC 負荷量) 2 μ L

(カラム温度) 50 -15 /min-105 -4 /min-205 -8

/min-280 (3min)

2. クロルピリホスによる河川流域の農業調査

1) 調査地点

クロルピリホス汚染のあったと思われる地点(A)から途中農業用水として地点(D)より取水され、還流後の流込が全ての合流する地点(M)までの本流で、この距離5kmの中から11ポイント、本流への流込地点として11ポイント。(流込1~9および水路K, 小川川L)

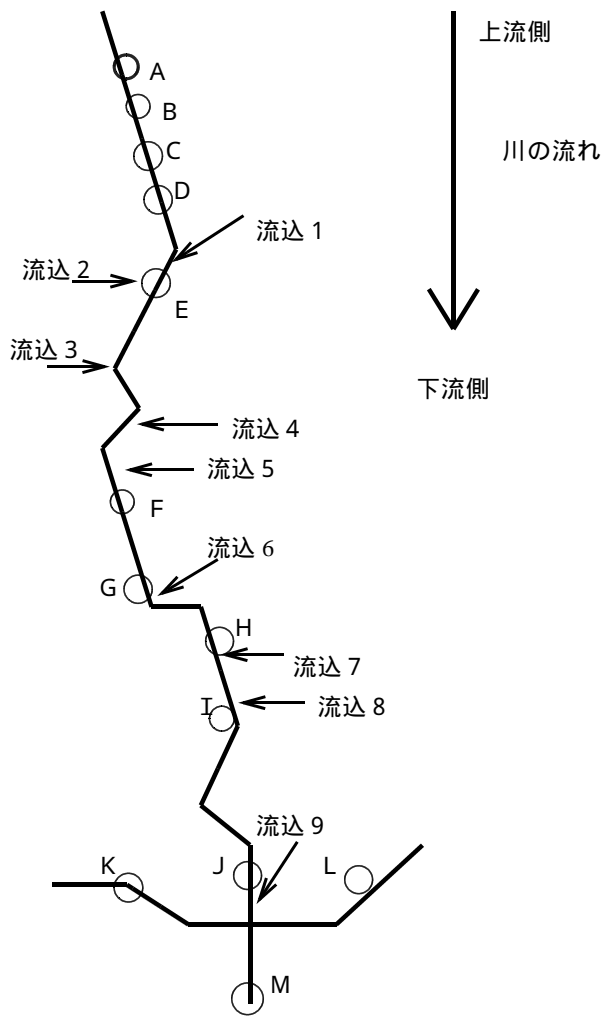


図1 油山川採水地点

2) 調査期間

汚染のあった6月8日からクロルピリホスが検出されなくなった7月22日まで実施した。

3) 検査方法

試料水を Sep-Pak Plus PS-2 カートリッジに吸着させ乾燥したものをアセトン 5mL で抽出し、濃縮後クロルピリホスをGC/MSで測定した。

3. クロルピリホス汚染後の河川流域の生物調査

1) 調査地点

調査地点は下記の6地点を選定した。調査地点を図2~

図7に示す。

クロルピリホス汚染のあったと思われる地点Aの上流30mの地点で周囲は住宅地である。水深20cm, 川底の石は手のひら大, 川底は砂質である。

クロルピリホス汚染のあったと思われるA地点で、水深25cm, 川底の石は手のひら大, 川底は砂質である。

中流域の高濃度のクロルピリホスが検出され、多くの魚のへい死が発見されたD地点で周囲は住宅地である。水深10cm, 川底の石はこぶし大, 川底は砂質である。

中流地点(F)で中流域の本流への大きな流込の影響がない地点で周囲は商業地で車の通り沿いである。水深10cm, 川底の石はこぶし大, 川底は砂質であり、水量は少ない。

大きな流込と合流する中流地点(G)で周囲は住宅地である。水深10cm, 川底はこぶし大がちらほら, 川底は砂質であり、農業用水の流込があるすぐ下の箇所である。

下流の汽水域との境地点(Iの上)で周囲は住宅地である。水深20cm, 川底の石はこぶし大, 川底は砂泥質である。

2) 調査時期および方法

へい死事故の7ヶ月経過後(2004年1月15日), キック・スリーブ法で底生生物を採取した。これを直ちに80%エチルアルコールで固定し、実体顕微鏡下で種類を同定し計数した。

結果及び考察

1. へい死魚等のエラに付着したクロルピリホス

測定結果を表1に示す。

表1 エラに付着したクロルピリホス濃度 ($\mu\text{g/g}$)

	重量g	重さ1g当たりエラ1g当りの吸着量(ug)				
		えらg	吸着量(ug)	の吸着量(ug)	の吸着量(ug)	
オイカワオス	1	29.8	0.78	22	0.74	28.2
	2	24.3	0.62	18.2	0.75	29.4
	3	21.5	0.59	28.5	1.3	48.3
	4	19.2	0.48	15.9	0.83	33.1
	5	15.0	0.57	22.8	1.5	40.0
	平均値	21.9	0.61	21.5	1.0	35.8
オイカワメス	1	14.3	0.5	17.7	1.2	35.4
	2	8.9	0.38	14.7	1.6	38.7
	3	12.0	0.44	22.5	1.9	51.1
	4	9.7	0.38	9.3	1.0	24.5
	5	8.9	0.36	20.5	2.3	56.9
	平均値	10.8	0.41	16.9	1.6	41.3
小オイカワ	1	6.0	0.35	11	1.8	31.4
	2	5.0	0.34	15.9	3.2	46.8
	3	5.5	0.25	15.3	2.8	61.2
	4	4.7	0.29	14.3	3.1	49.3
	5	4.2	0.25	12.5	3.0	50.0
	平均値	5.1	0.30	13.8	2.8	47.7
ドンコ	1	11.4	0.64	9.5	0.8	14.8
	2	4.7	0.14	3.7	0.8	26.4
	3	2.8	0.19	3.7	1.3	19.5
	4	2.9	0.17	8.4	2.9	49.4
	5	2.5	0.18	6.8	2.7	37.8
	平均値	4.8	0.26	6.4	1.7	29.6
モクスガニ		33.2	0.75	2.2	0.07	2.9
ザナエ		1.4	0.11	0.1	0.07	0.9

全ての検体にクロルピリホスの吸着が認められた。オイカワはエラ1g当たり24.5~61.2 μg , ドンコは14.8

～ 49.4 μg , モクズカニ 2.9 μg , オナガサナエについても 0.9 μg の吸着が認められた。オイカワとドンコの吸着量はほとんど同様で、魚種による差が認められなかったが、モクズカニおよびオナガサナエは魚類より感受性は高かった。また、オイカワの雄、雌および未成魚についてはそれぞれエラへの吸着量はエラ 1g 当たり 28.2 ～ 48.3, 24.5 ～ 56.9 および 31.4 ～ 61.2 μg であり、性別、大きさについての感受性は有意な差が認められなかった。

2. 河川流域のクロルピリホス残留調査

分析結果を表 2 に示す。

クロルピリホス汚染のあったと思われる地点 A では、汚染事故発生の日後 15 $\mu\text{g/L}$ であったが、8 日後に

は 0.079 $\mu\text{g/L}$ に減少し、12 日後にはこの下流の B ～ D 地点から検出されなくなった。また、汚染事故の発生日に採水しクロルピリホス濃度 30 $\mu\text{g/L}$ と高濃度を検出した D 地点でも 12 日後には検出されなくなった。汚染を受けた油山川本流の下流の汽水域地点 (J) も 12 日後には検出されなくなった。なお最下流の汽水域地点 (M) からは汚染 5 日後も検出されなかった。

へい死事故後しばらくは汚染地点に比較的近い A ～ D でのみ調査をしていたが、濃度低下が遅いこと、農業用水として取水され、広範囲の水田を巡って本流に還流することを考慮し、最下流まで流込も含め調査地点を増やしクロルピリホスが検出されなくなるまで調査を行った。農業用として取水利用され、本流へ還流する流込は、

表 2 河川流域のクロルピリホス残留調査

クロルピリホス	A	B	C	D	流込1	流込2	E	流込3	流込4	流込5	F	G	流込6	流込7	H	流込8	I	流込9	J	K	L	M	
6月8日				30																			
6月8日				8.8																			
6月10日	15	1.1	1.1	1.3																			
6月11日		0.29	0.29	0.18																			
6月12日		0.31	0.41	0.30																			
6月13日		0.16	0.25	0.24	0.30		0.28				0.076	0.091	0.094		0.059	ND	0.055	0.02	0.042	0.051	ND	ND	
6月16日	0.079	0.12	0.069	0.088	0.12		0.12		0.037		0.015	0.032	0.057		0.023	0.016	0.021	0.022	0.018	ND	0.027	ND	
6月20日		ND	ND	ND	0.022	0.019	0.021	0.019	0.016	0.017	ND	ND	0.019	0.017	ND	ND	ND	0.026	0.023	ND	0.032	ND	
6月26日					ND	ND	ND	ND	0.02	ND	ND		ND	ND				0.016	ND		ND	ND	
7月8日					ND	ND		ND	ND	ND			ND	ND		0.015	ND					0.019	
7月22日														ND		ND		ND				ND	ND

(6月8日は17時、22時採水)

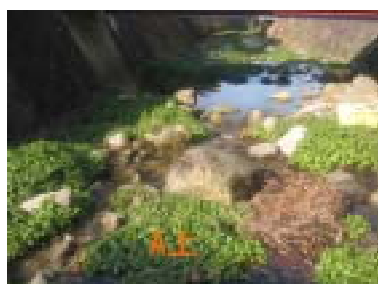


図 2 A 上地点

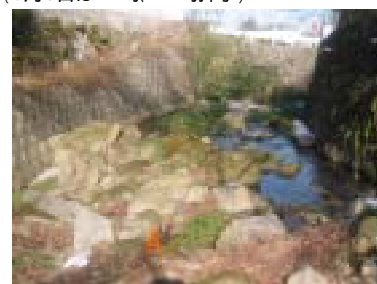


図 3 A 地点



図 4 D 地点



図 5 F 地点

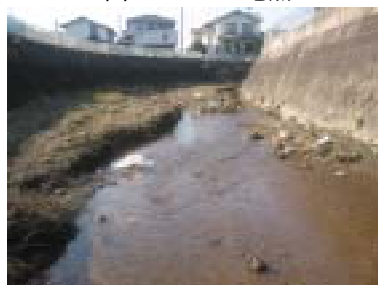


図 6 流込 6 付近本流

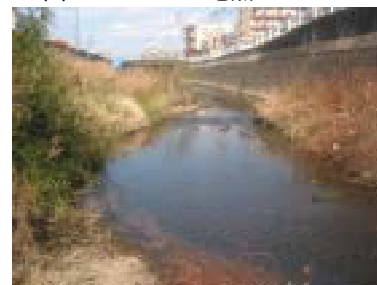


図 7 I 地点

汚染事故発生日の5日後には、中流地点(流込6)までクロルピリホス濃度 0.094 $\mu\text{g/L}$ 検出され、汚染が確認された。さらにこの汚染は下流域までおよび8日後には、最も下流域の合流地点である流込9やL地点からもそれぞれクロルピリホス濃度が 0.026 $\mu\text{g/L}$ 、0.032 $\mu\text{g/L}$ 検出され、汚染が確認された。

本流への流込は中流域(流込4)および下流域(流込9)では30日後にはクロルピリホスは不検出になったが、流込8や小河川Lでは30日後まで検出された。

3. クロルピリホス汚染後の河川流域の生物調査

水生底生動物調査結果を表3に示す。クロルピリホス汚染を受けなかったA地点の上流は23種、汚染のあった地点は9種の底生生物が検出された。汚染のあった地点では多数種の生物が減少した。特にオオクマダラカゲロウとニッポンヨコエビは顕著に減少していた。オオクマダラカゲロウは春に羽化することを考えると6月はすでに幼虫になっていると考えられ、ニッポンヨコエビと共にクロルピリホスにより死亡した可能性が高い。以前の状態で回復するにはオオクマダラカゲロウは1年以上、羽化せず定生生活しているニッポンヨコエビは移動性が少ないのでそれ以上かかるものと考えられる。

まとめ

クロルピリホスはトリクロルピリギル系の有機リン化合物で、主に果樹園における殺虫剤やシロアリ駆除剤として使用されている。毒性は劇物、魚毒性C類として区分され、養魚池や河川の周辺の使用は注意を要することや環境中では残留期間が長いことが知られているが、今回の調査により、クロルピリホスの環境域における以

下の毒性が確かめられた。

1. 小河川でクロルピリホスによりへい死した魚のオイカワ、ドンコについて、エラに吸着されたクロルピリホスを検査したところ魚種の差はなくエラ1g当たり14.8~61.2 μg が検出され感受性の差は認められなかった。またオイカワについては1g当たり24.5~61.2 μg 検出され、性別、大きさについて有意な感受性の差は認められなかった。節足動物であるモクズガニ、オナガサナエはエラ1g当り2.9 μg 、0.9 μg と感受性が強いことが認められた。

2. 本流上流で発生したクロルピリホス汚染が、河川水中最高30 $\mu\text{g/L}$ 検出された地点で検出されなくなるまでに12日間要した。またこの河川水は農業用水として取水され、水田を経由し本流へ還流するため、汚染は下流域まで広範囲におよび検出されなくなるまで1ヶ月を要した。

3. クロルピリホス汚染を受けたと思われる水域の底生動物調査では、オオクマダラカゲロウとニッポンヨコエビが減少していた。

今回の調査から、魚のエラに付着したクロルピリホスを検査することで原因が特定できること、また河川等でこの汚染が起これば、流域への拡がりやどれくらいの規模・期間となるか推定できることおよびこの汚染は流域に生息する水生生物への影響が大きいこと等が認められた。この結果は、クロルピリホスに限らず、流域への農薬汚染の発生時の調査には貴重な資料になると思われる。

今後は、生物調査を継続しモニタリングして行く予定である。

表3 水生底生動物調査結果

種	名	A 地点上	A	D	F	流込6付近	I	
ヨカゲノリ属	<i>Baetis spp</i>	24	112		8	27	4	6
オオタノヲカゲノリ	<i>Drunella basalis</i>	3						
クロマタノヲカゲノリ	<i>Ephemerella nigra</i>	4						
オオクマダラカゲノリ	<i>Ephemerella okumai</i>	22						
ウツケノマダラカゲノリ	<i>Ephemerella setigera</i>	2						
ヒメカゲノリ属	<i>Caenis spp.</i>				2			
キョウトキハタヒラタカゲノリ	<i>Heptagenia kyotoensis</i>	7						
ウツクスノモツカゲノリ	<i>Ephemera japonica</i>	2						
ヒメクノサナエ	<i>Lanthus tujiaicus</i>	3						
アオサナエ	<i>Nihonogomphus viridis</i>				2			
オナガサナエ	<i>Oryzogomphus viridicostus</i>					1		
ハクノトンボ	<i>P. rotonemura sp.</i>	4						
ナリカワトンボ	<i>Perlodidae sp.</i>	1						
ウルマノシマトビケラ	<i>Hydropsyche setensis</i>	21	19		29	8		
ヨカノシマトビケラ属	<i>Cheumatopsyche sp.</i>	59	18		14	12	5	2
ヤマトビケラ属	<i>Glossosoma spp</i>	2						
コエノリトビケラ属	<i>Apatania spp</i>	4						
マルヒラタノロムシ属	<i>Eubrianax spp</i>	1						
カノカノハノ科	<i>Prinosera sp</i>					2		
ウスハヒメカノカノハノ科	<i>Antocha spp.</i>					2		
シムリノ科	<i>Simuliidae</i>	1	2			12		3
ユスリカ科(腹鰭なし)	<i>Chironomidae</i>	15	47		1	35	6	38
ニッポンヨコエビ	<i>Gammarus nipponensis</i>	88						
ヌマエビ	<i>Paratya compressa</i>	1						
ミスノムシ	<i>Asellus hilgendorffii</i>	3	4		7	20	14	4
オミウスノムシ	<i>Dugesia japonica</i>	11			4	2		
ヒル類	H I R U D I N E A		1			1	4	1
サカサカイ	<i>Physa acuta</i>	2	1			3		
ヒラマキミスノマイ	<i>Gyraulus chinensis</i>	5	1					
ヒメモリアカイ	<i>Austropeplea ollula</i>				4			
ヒメタニシ	<i>Sinotata quadrata</i>					1		
マンシノミ	<i>Corbicula leana</i>					1	1	
総個体数		285	205		71	127	34	54
総種類数		23	9		9	14	6	6

文 献

- 1) 廣田敏郎・木下誠・廣中博見：へい死魚のエラに付着した農薬の分析法の検討，福岡市保健環境研究所所報 第 27 号，91-96(2002)