

水生昆虫（ザザ虫）を指標とした河川ダイオキシン類モニタリングの検討

Monitoring by using a Water bug (Zazamushi) as an indicator for PCDDs and related compounds in river water

岐阜県保健環境研究所

Gifu Prefectural Institute of Health and Environmental Sciences

村瀬秀也

Hideya MURASE

Abstract

Water bug (Zazamushi: net spinning caddis *Stenopsyche marmorata*) sample from midstream of the Naka River was analyzed for its PCDD/Fs level and pattern. The sample showed high value of PCDD/Fs (Total-PCDDs 780pg/g, Total-PCDFs 48pg/g) as fresh weight (f.w.). The main PCDD/F congeners detected in the sample were 1,3,6,8-TCDD (530pg/g), 1,3,7,9-TCDD (120pg/g) and 1,2,3,6,8-PeCDD (41pg/g). The variation of congener and homologue profiles and the primary component analysis showed that the PCDD/Fs contamination has been derived by herbicides including CNP and PCP. The water bug is distributed widely from the upper to middle stream of river. Monitoring by using a Water bug (Zazamushi) as an indicator for PCDDs and related compounds in the river water appeared to be available means.

1. はじめに

平成10年10月から12月にかけて、岐阜県を含む5自治体研究機関と国立環境研究所との共同研究において、環境大気、室内環境、土壌、底質¹⁾、水生生物²⁾などの環境試料中のダイオキシン類濃度を調査する機会を得た。ここでは、それら調査結果のうち水生生物について述べる。

河川のダイオキシン類モニタリングとして水、魚類等生物、底質等が分析されることが多い。しかし、水は多量の検体が必要であり一過性の検体である。底質は汚染のバックグラウンド的な要素を持ってはいるものの、生物への影響を示しているわけではない。魚類においては濃縮されることから、モニタリングの対象とされる場合があるが、魚種によって濃縮係数が違い、行動範囲が広く、加えて河川での生息域に限られる。また、試料の入手は漁協から購入するなど、手軽なモニタリング生物として問題がある。

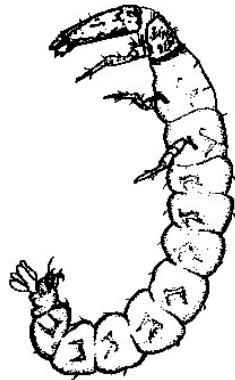
そこで、地方の研究所職員による採集が可能で、きれいな河川では上・中流域にわたり広い分布域をもつ水生生物、ヒゲナガカワトビケラを対象として、ダイオキシン類の濃度、採集の容易性などを調査し、ヒゲナガカワトビケラの、ダイオキシン類モニタリング指標生物としての有効性について検討を行った。

2. 試料（ヒゲナガカワトビケラ）

トビケラはチョウやガに近い昆虫の一種で、カゲロウと共に日本の河川で最も良く見られる生物である。その中でもヒゲナガカワトビケラの幼虫は成長すると3cm以上になる大型の生物で、図1³⁾に示すイモムシ様の形状をしている。石と石の間に網を張り、流れてくる藻類や有機物を捕集して食べる習性があり、年2回春と秋に羽化する。また、水質の汚染度が比較的少ない河川（水質類型AA～B）の瀬の部分に多く生息し、山地溪流から平地まで広く分布する⁴⁻⁶⁾。

以上のことから、食物連鎖の下位に位置し、比較的短期間における水質モニタリング生物種として位置付けることができる。なお、この生物は信州（長野県）では「ザザ虫（正確には川虫を意味し、捕獲された川虫の大部分がヒゲナガカワトビケラで占められる）⁷⁾」とも呼ばれ、昔から佃煮として食されてきており、最近ではかなり高価な珍味として売られている。以後、文中では簡単にザザ虫と表記する。なお、殆ど同形の種にチャバネヒゲナガカワトビケラも存在する。

ヒゲナガカワトビケラ



原図 日本産水生昆虫検索図説

図1 ザザ虫（ヒゲナガカワトビケラ）の形状

3. 調査方法

3.1 採集河川および採集月日

本調査では、図2に示す、栃木県から茨城県を流れる那珂川中流に位置する観光ヤナ場付近で平成10年12月1日採集した試料を使用した。

試料の採集方法は、河川の水深10~30cmの瀬の部分にあるこぶし大~頭大の石表面から直接、あるいは「大型底生動物による河川環境評価のための調査マニュアル⁸⁾」に従いキック・スイープしながらDフレームネットに採集した。そして、水洗、水切りした後個体数を数え、湿重量を測定、広口ガラス瓶に入れた。搬入、保存方法は、氷冷して持ち帰り分析まで凍結保存した。

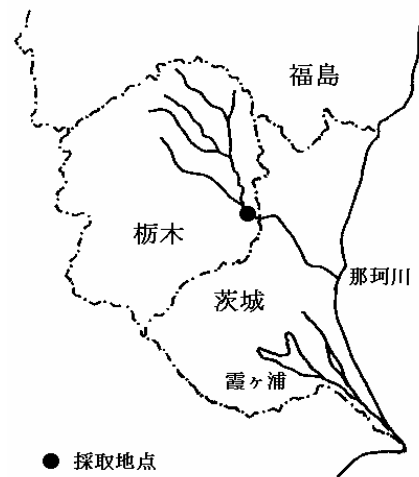


図2 調査河川

3.2 分析方法

分析は国立環境研究所の施設を使用した。前処理については、図3分析フローに示したように、環境庁の「ダイオキシン類に係る水生生物調査暫定マニュアル⁹⁾」に準拠する方法で行った。すなわち試料（水生生物100

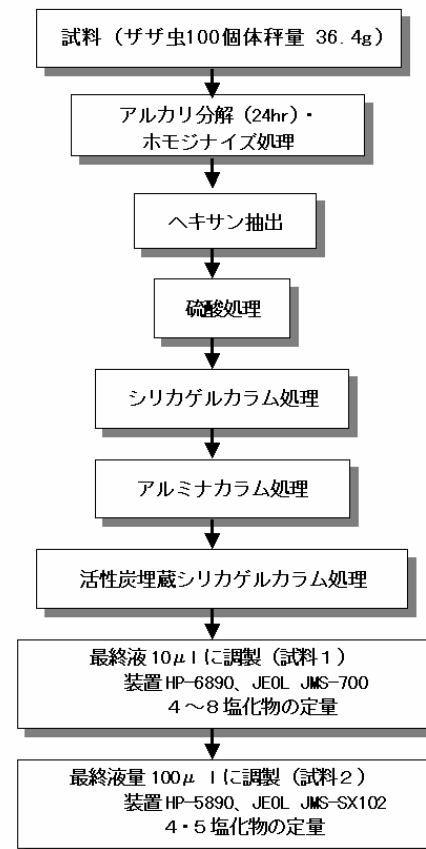


図3 分析フロー

個体秤量 36.4g) をアルカリ分解 (24hr)・大型乳鉢によるホモジナイズ処理の後、ヘキサン抽出、硫酸処理、シリカゲル、アルミナ、活性炭埋蔵シリカゲルなどのカラム処理を行った。なお、アルカリ処理液は石英ウールにてろ過し、ろ過残渣のソックスレー抽出処理は省略した。また、GC/MS 試料の最終液量を 10 μ l に調製 (試料 1) して 4~8 塩化物の定量を、装置 HP-6890、JEOL MS-700 にて行い、高濃度に存在した 4・5 塩化物については試料 1 を 10 倍に希釈 (試料 2) して、装置 HP-5890 II、JEOL JMS-SX102 にてダイオキシン測定を行った。なお、ダイオキシン類のピーク同定は J.J.Ryan らの報告¹⁰⁾を参照し、カラム CP-Sil 8CB-MS は DB-5 のデータを利用して行った。

4. 結果及び考察

4.1 分析結果

試料 1 の結果 PCDDs では 1368、1379-TCDD は MS のダイナミックレンジを越え定量不能であった。また、1237/1238-TCDD が 10pg/g、12368-PeCDD が 34pg/g、12478/12379-PeCDD が 5.7pg/g、12468/12479- PeCDD が 13pg/g、OCDD が 41pg/g であり、PCDFs では 2468-TCDF が 15pg/g と高濃度であった。

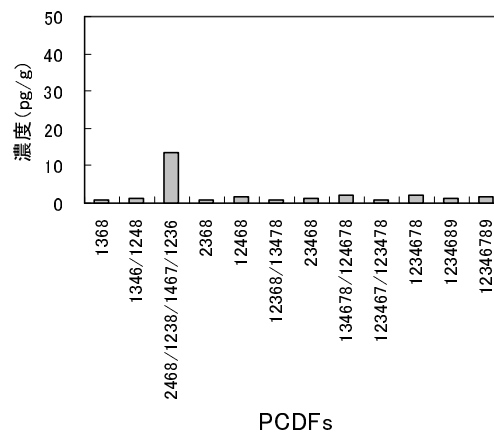
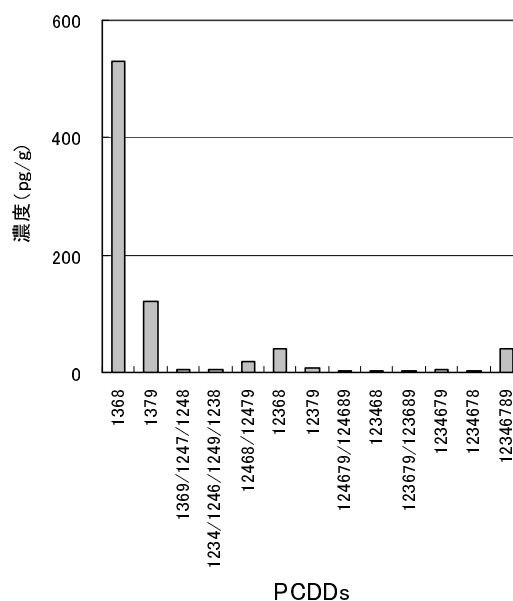


図 4 ザザ虫のダイオキシン類濃度

試料1測定条件

装置 GC:HP-6890 MS:JEOL MS-700
 GC条件
 カラム:CP-Sil 8CB 30m×0.25mm ϕ
 膜厚 0.25 μ m クロムハック社製
 カラム温度:140 $^{\circ}$ C(1.5min) \rightarrow 30 $^{\circ}$ C/min \rightarrow
 200 $^{\circ}$ C(0min) \rightarrow 5 $^{\circ}$ C/min \rightarrow
 240 $^{\circ}$ C(0min) \rightarrow 30 $^{\circ}$ C/min \rightarrow 290 $^{\circ}$ C
 注入法:スプリットレス(ハージ1.0min)
 注入量:1 μ l(手打ちホットニードル・ソルベントフラッシュ法)
 カラムヘッド圧:100 kPa 注入口温度:270 $^{\circ}$ C
 キャリアーガス流量:1.0ml/min
 MS条件
 イオン化電流:800 μ A 加速電圧:10kV
 測定モード:EI(+) データ採取方法:SIM
 イオン源温度:260 $^{\circ}$ C イオン化電圧:42eV
 インターフェース温度:270 $^{\circ}$ C インレットパイプ温度:270 $^{\circ}$ C
 PFKインレット温度:80 $^{\circ}$ C 分解能: \geq 10,000
 (10% valley)

試料2測定条件

装置 GC:HP-5890 MS:JEOL SX-102
 GC条件
 カラム:SP-2331 30m×0.25mm ϕ
 膜厚 0.25 μ m スベルコ社製
 カラム温度:120 $^{\circ}$ C(1min) \rightarrow 20 $^{\circ}$ C/min \rightarrow
 180 $^{\circ}$ C(0min) \rightarrow 3 $^{\circ}$ C/min \rightarrow
 260 $^{\circ}$ C(8.34min)
 注入法:スプリットレス(ハージ1.0min)
 注入量:2 μ l(オートサンプラー-HP7673A)
 カラムヘッド圧:100 kPa 注入口温度:270 $^{\circ}$ C
 キャリアーガス流量:1.0ml/min
 MS条件
 イオン化電流:600 μ A 加速電圧:10kV
 測定モード:EI(+) データ採取方法:SIM
 イオン源温度:260 $^{\circ}$ C イオン化電圧:40eV
 インターフェース温度:270 $^{\circ}$ C インレットパイプ温度:270 $^{\circ}$ C
 PFKインレット温度:80 $^{\circ}$ C 分解能: \geq 9,000
 (10% valley)

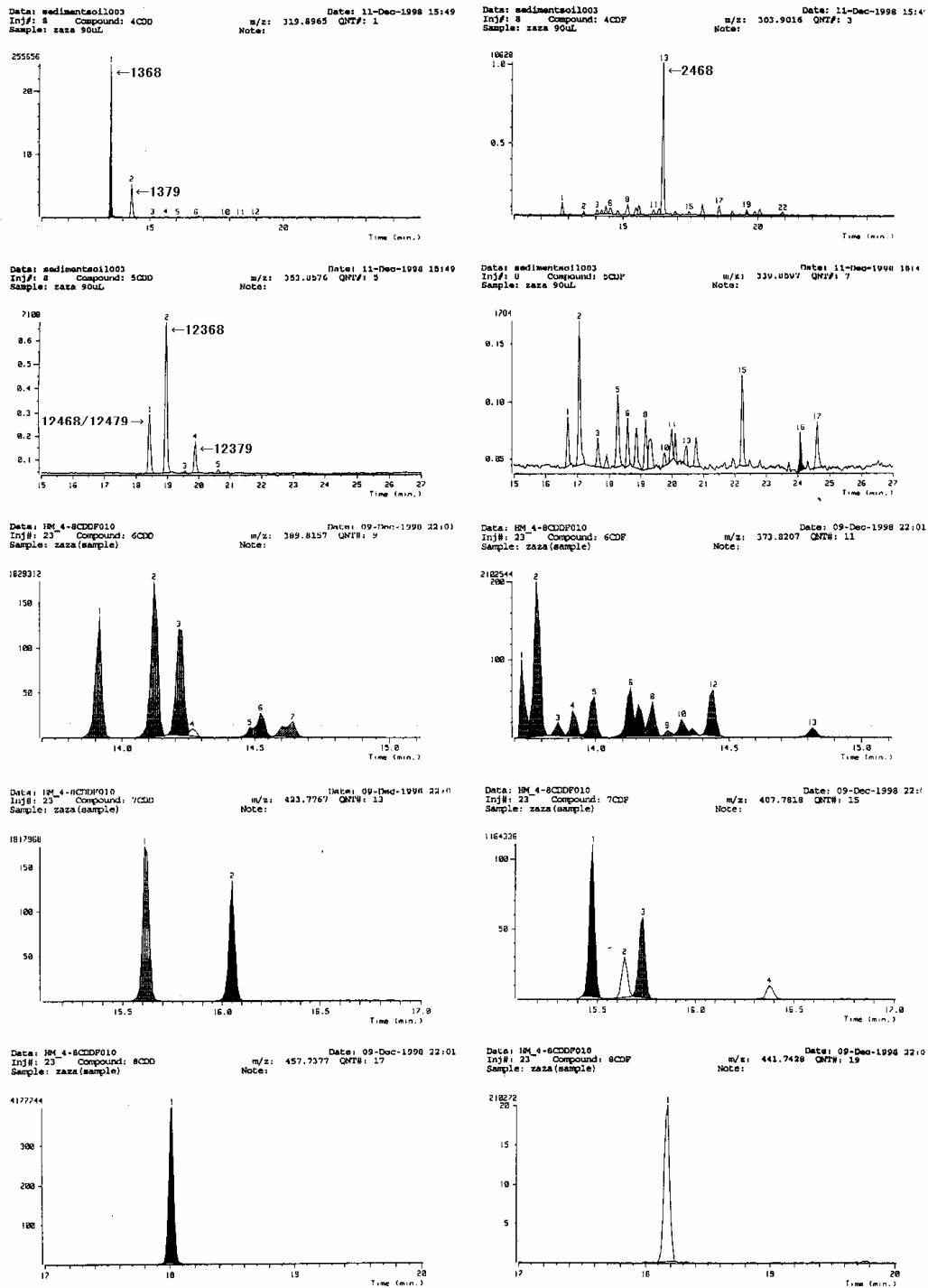


図5 ザザ虫中のダイオキシン類異性体分布

試料2の結果 試料1では定量が出来なかった4・5塩化ダイオキシン類の測定を行った。1368-TCDDと1379-TCDDはそれぞれ530pg/g、120pg/gであることが分かった。また、その他高濃度に存在するダイオキシン類は

12368-PeCDDの41pg/g、12468/12479-PeCDDの19pg/g、12379-PeCDDの8.6pg/g、2468/1238/1467/1236-TCDFの14pg/gであった。

図4にザザ虫中のダイオキシン類各異性体

濃度、図5にクロマトグラムを示したが、PCDDs、PCDFs共に毒性の強い2378体は殆ど存在しなかった。

4.2 ザザ虫のダイオキシン濃度とTEQによる毒性評価

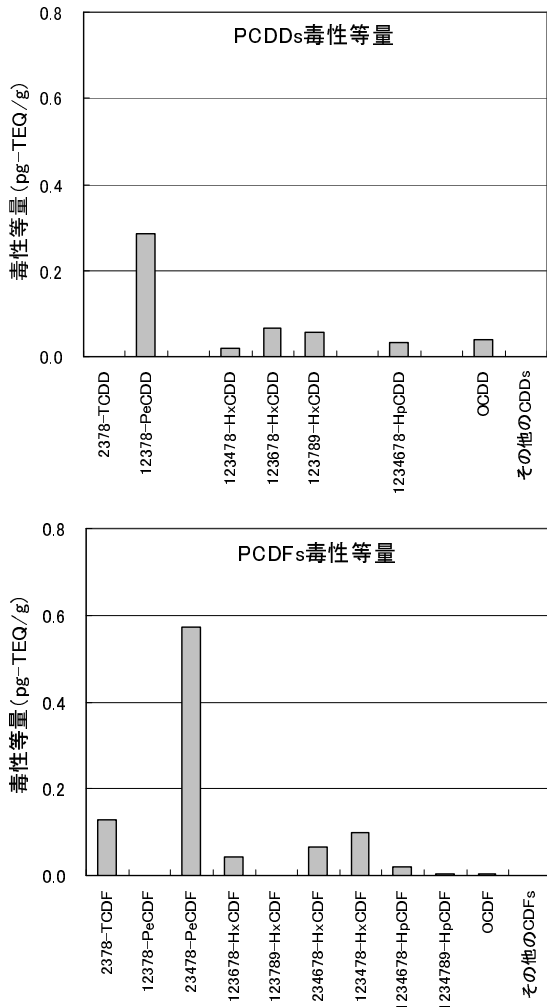


図6 ザザ虫のTEQ値

ザザ虫のダイオキシン類濃度は、Total-PCDDsが780pg/g、Total-PCDFsが48pg/gであり、清家ら¹¹⁾が松山平野の農業用貯水池内のダイオキシン類の分布として発表した魚類の平均濃度PCDDs 1.46pg/g、PCDFs 0.97pg/gを遙かに超え、胃腸内容物の濃度PCDDs 450pg/g、PCDFs 2.85pg/gと同程度であった。TEQによるザザ虫の毒性評価を図6に示した。TEQは4-5塩素化ダイオキシン類の寄与が大きい、量的には極めて小さい値であり、PCDDsで0.50pg-TEQ/g、PCDFsで0.94pg-TEQ/gとなった。すなわち、ダイオキシン類の総量と比較して1/100~1/1000となり、高濃度に存在してもTEQには殆ど影響しなかった。

4.3 ザザ虫のダイオキシン類の由来

図4、5の結果をもとに、ザザ虫のダイオキシン類の由来について考察した。濃度の高いPCDDsは1368-TCDDが530pg/g、1379-TCDDが120pg/g、次いで12368-PeCDDの41pg/g、12468/12479-PeCDDの19pg/g、12379-PeCDDの8.6pg/gであった。PCDFsでは2468-PeCDFが15pg/gであった。表1で示したCNP由来ダイオキシン類の存在比率大小関係¹²⁾と比較するとよく一致した。また、OCDDについても42pg/gと高濃度に存在した。以上から、ザザ虫中のダイオキシン類は、その殆どが除草剤CNP、有機塩素系農薬PCP由来と考えられた。

表1 CNP由来のダイオキシン存在比大小関係

CNP由来ダイオキシンの存在比率大小関係	
PCDDs	1368 > 1379 >> 12368 > 12379 > 12468 , 12479
ザザ虫測定値(pg/g)	530 120 41 8.6 <----- 19 ----->
CNP由来フランの存在比率大小関係	
PCDFs	2468 > 1236 , 1238 , 1467
ザザ虫測定値(pg/g)	<----- 14 -----> 試料2
	15 試料1

注)記号の意味 >>: 桁違いの大小関係 >: 同じ桁の大小関係 , : 殆ど同じレベル

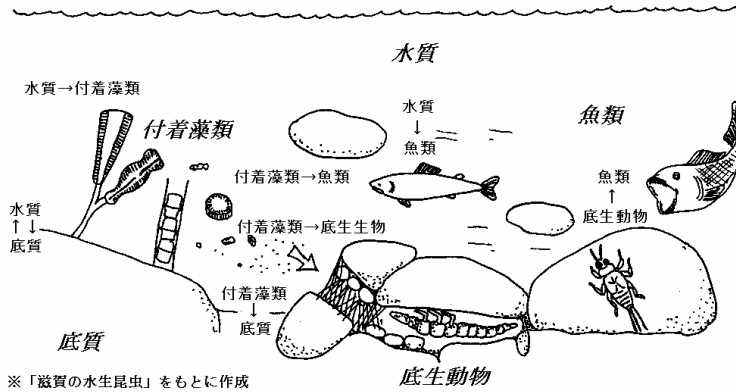


図7 水環境中のダイオキシン類の動態

ザザ虫出現個体数 (岐阜県河川平成7年度調査)

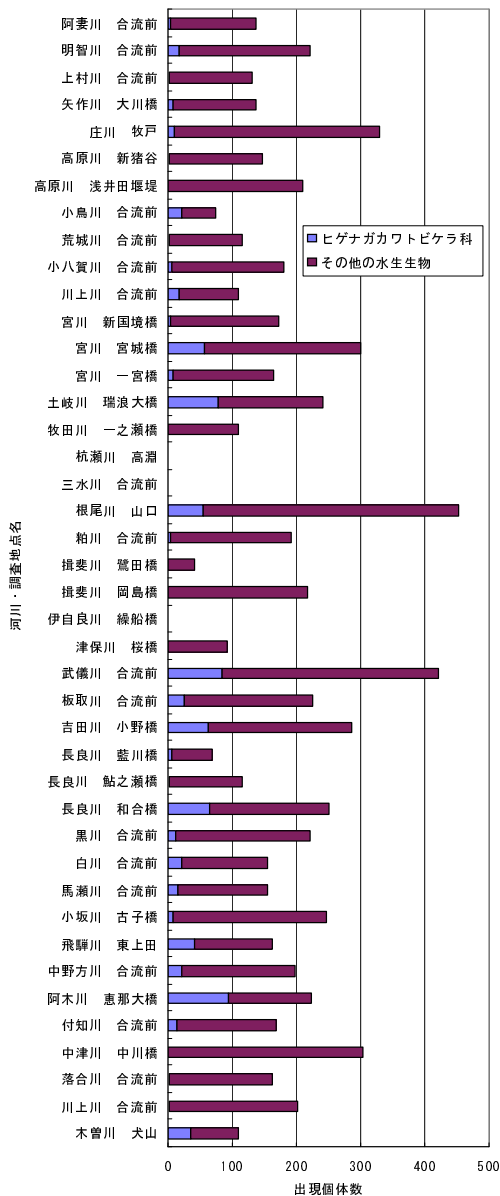


図8 ザザ虫出現個体数

4.4 ザザ虫のモニタリング生物としての検討

図7にザザ虫の食物連鎖の位置及び水質、底質、魚類等との関連についてイメージ図を示した。はじめに述べたように、ザザ虫は食物連鎖の下位に位置し、食物である付着藻類、底質の影響を強く受ける可能性がある重要な位置にある。

日本の河川における底生動物群集の中にトビケラが占める比率は高く、現存量の50～90%を占めるといわれている。なかでも、ヒゲナガカワトビケラは水質類型がAA～B類型の、上流から中流域で流速流量の安定した河川において現存量の最大値を示す傾向にある⁴⁾。

「大型底生生物による水域環境評価のための調査マニュアル」に従い、平成7～8年度にかけて岐阜県内全域河川42地点について調査した結果では、出現科はカゲロウ目、カワゲラ目、トビケラ目に多く、殆どの地点でヒラタカゲロウ科、コカゲロウ科、マダラカゲロウ科、ヒゲナガカワトビケラ科、シマトビケラ科が出現した¹³⁾。この結果を図8ザザ虫出現個体数にまとめた。

本調査では100個体のザザ虫を分析に供したが、予想以上の高濃度ダイオキシン類が検出され、分析に多量の検体を必要としないことが示唆された。また、図8はキック・スワイプ法によって採集(1回1分、3回採集)した個体数を表示しており、多くの地点で2～30匹の採集は可能である。以上から、河川環境中のダイオキシン類モニタリング生物として、ザザ虫の利用が有効な手段であることが示唆された。

5. 最後に

本調査を実施して以下、モニタリング生物として扱うにはいくつか問題点が出てきた。なかでも、農薬由来ダイオキシンのモニタリング生物としての利用の可能性が出てきたが、ザザ虫を取り囲む水環境中のダイオキシン類の動態は不明な点が多い。その解明には水質、底質、付着藻類、ザザ虫、魚類、魚類内蔵等を含めた調査が必要である。これに関しては平成 11 年度の共同研究でも取り上げており、今後とも継続して調査、検討していきたい。

謝辞

共同研究実施に当たり、国立環境研究所の森田昌敏統括研究官、伊藤裕康主任研究員、橋本俊次主任研究員、山本貴士研究員に本調査実施の機会と、指導・助言をいただいた。また、大高広明、今 博幸、佐々木裕子、中村朋之、植野康成、内藤季和の各共同研究者が本調査に協力いただいた。ここに深謝いたします。

参考文献

- 1) 中村朋之, 佐々木裕子, 村瀬秀也, 内藤季和, 植野康成, 橋本俊次, 伊藤裕康, 森田昌 : 底質中におけるダイオキシン類分析の検討, 第 8 回環境化学討論会講演要旨集, 228-229, 1999.
- 2) 村瀬秀也, 中村朋之, 佐々木裕子, 内藤季和, 植野康成, 橋本俊次, 伊藤裕康 : 水生昆虫(ザザ虫)のダイオキシン類分析法の検討, 第 8 回環境化学討論会講演要旨集, 208-209, 1999.
- 3) 川合禎次編 : 日本産水生昆虫検索図説, 東海大学出版会, 1985.
- 4) 森下郁子 : 生物からみた日本の河川, 山海堂, 1979.
- 5) 滋賀県小中学校教育研究会理科部会編 : 滋賀の水生昆虫・図説ハンドブック 自然観察シリーズ No.3, 新学社, 1991.
- 6) 石綿進一, 野崎隆夫編 : 相模川水系の水生動物, 神奈川県環境部水質保全課, 1997.
- 7) 牧田 豊 : 伊那の冬の風物詩 ざざ虫, 天竜川上流工事事務所調査課, 1999.
- 8) 環境庁水質保全局 : 大型底生動物による河

- 川環境評価のための調査マニュアル (案), 1992.
- 9) 環境庁水質保全局水質管理課 : ダイオキシン類に係る水生生物調査暫定マニュアル, 1998.
 - 10) J.J.Ryan, H.B.S.Conacher, L.G.Panopio, B.P.-Y.Lau, J.A.Hardy and Y.Masuda : J.Chromatography, 541, 131-183, 1991.
 - 11) 清家伸康, 松田宗明, 脇本忠明 : 水圏中のダイオキシン類の挙動, II. 松山平野の農業用貯水池のダイオキシン類の分布, 環境化学, Vol.5, No.2, 414-415, 1995.
 - 12) 村上智文 : 愛媛大学大学院農学研究科学位論文「土壌環境中の PCDDs、PCDFs の分布と挙動」, EC・MS-33(88), 1998.
 - 13) 岐阜県環境局 : 岐阜県水生生物水質判定事業調査結果報告書, 1997.