

福井県におけるネオニコチノイド系農薬の実態調査

竹内靖子・西澤憲彰

Survey of Pesticide Concentrations, Including Neonicotinoids,
in Fukui Prefecture

Yasuko TAKEUCHI, Noriaki NISHIZAWA

1. はじめに

ネオニコチノイド系農薬は、1990年代から使用されてきた神経毒性の殺虫剤であり、残効性に優れているため効果が長期間続き、また、水に溶けやすく浸透移行性も高いため殺虫成分が根や種子などから植物全体に移行していく、という特徴を持つ。このため、万能な農薬として現在も広く使われているが、近年、ミツバチが減少する原因物質として疑われてきており、EU諸国など使用を規制する国もでてきている。

日本でもネオニコチノイド系農薬との関連が疑われるミツバチへの死やトンボの減少が報告されており、生態系への影響が懸念されている中で、水環境中からの検出事例が報告されている。そこで今回、福井県内における汚染実態を調査するため、分析方法を確立し河川水中濃度の測定を行い、農薬出荷量等から検出要因を考察した。

2. 方法

2.1 調査対象化合物

ジノテフラン、ニテンピラム、チアメトキサム、イミダクロプリド、クロチアニジン、アセタミプリド、チアクロプリド、フィプロニル

2.2 標準物質および内部標準物質

林純薬製 PL 農薬混合標準溶液（8種類混合）ネオニコチノイド系 各成分 20 µg/mL アセトニトリル溶液、林純薬製 PL 農薬サロゲート混合標準溶液Ⅶ（7種類混合）ネオニコチノイド系・Ⅱ 各成分 10 µg/mL アセトニトリル溶液

2.3 分析方法

河川水 200 mL にサロゲート混合標準液 10 µL 添加し、アセトン 10 mL、メタノール 5 mL、超純水 5 mL でコンディショニングした固相カートリッジ（Waters 製 OASIS-HLB plus LP）に 10 mL/min で通水した。通水した固相カートリッジは遠心分離および窒素通気により乾燥後、アセトン 5 mL、メタノール 5 mL で溶出した。溶出溶液は、窒素で乾固寸前まで濃縮後、50%メタノール水溶液で 1 mL までメスアップし、液体クロマトグラフターナデム型質量分析計（以下、LC/MS/MS という。）で測定した。前処理フローを図 1 に示す。

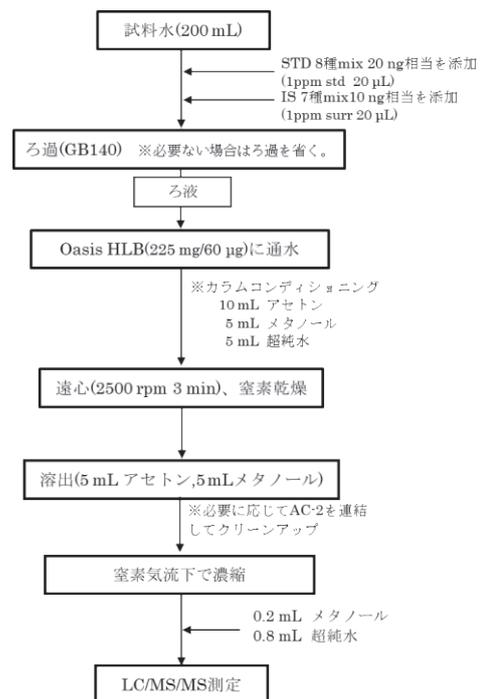


図 1 河川水の前処理フロー

2.4 調査地点

調査地点の選定に当たり、平成 29 年 8 月と 10 月に水稲栽培の盛んな坂井地区および奥越地区において、公共用水域監視地点から各 4 地点（図 2）を選定し、事前調査を行った。調査結果を図 3 に示す。坂井地区は奥越地区に比べ、高濃度のネオニコチノイド系農薬が検出されたため、本調査は坂井地区から図 4 に示す 5 地点（九頭竜川本川 2 地点、九頭竜川支川 3 地点）を選定した。調査期間は、平成 30 年 4 月から 11 月までとし、毎月 1 回採水した。また、九頭竜川本川地点（三国大橋）については、負荷量算出のため 7 月および 8 月に流量を測定した。



図2 事前調査地点

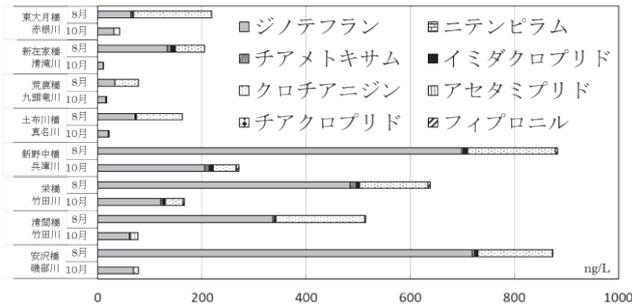


図3 事前調査の結果 (H29. 8月、10月)



図4 本調査5地点

3. 結果と考察

3.1 分析方法の確立

対象化合物8種類について、LC/MS/MS (Shimadzu 社製 LCMS-8050) を用いた一斉分析を検討した。

LC 条件は、先行事例⁹⁾等を参考にカラム、グラジエーション条件等を選定し、MS/MS 条件は、Shimadzu 社製 LCMS-8050 の最適化プログラムを用いて各化合物のMRM 条件を選定した。決定した測定条件を表1に示す。

検量線は、0.5 ppb から 40 ppb の範囲で作成し、決定係数 0.997~0.999、添加回収試験結果 95~118 % と良好であった。なお、全ての検量点の乖離率、S/N は良好であることを確認した。結果を表2に示す。

表1 LC/MS/MS 条件

LC			
Column	ZORBAX Eclipse Plus Phenyl-Hexyl Rapid	Resoutior	
	φ2.1×50 mm, 1.8 μm		
Mobile phase	A : 0.1% CH ₂ -O ₂ - H ₂ O B : 0.1% CH ₂ -O ₂ - MeOH		
Flow rate	0.3 ml/min		
Column oven temp	40 °C		
Injection volume	3 μL		
Gradient condition	A : 80 % (0 min) → 80 % (2 min) → 55 % (6 min) → 0 % (7.5 min) → 0 % (12 min) → 80 % (12.1 min) → 80 % (14.5 min)		
MS/MS			
Ionization	ESI(+/-)		
Polarity mode	+ 4.00 kv/- 3.00 kv		
Scan type	MRM		
DL temp	250 °C		
Heater temp	400 °C		
Nebulizer gas	3 L/h		
Heater gas	10 L/h		
m/z	ブリアカーサーイオン>プロダクトイオン		
ネイティブ/サロゲート	定量用	確認用	サロゲート
Dinotefuran/d3	203.10 > 100.15	203.10 > 129.05	206.10 > 132.05
Nitenpyram/d3	271.10 > 56.15	271.10 > 224.90	274.10 > 228.15
Thiamethoxam/d3	292.00 > 211.10	292.00 > 180.95	295.00 > 213.95
Imidacloprid/d4	256.05 > 208.95	256.05 > 175.00	260.05 > 179.25
Clothianidin/d3	250.00 > 132.00	250.00 > 168.95	253.00 > 171.95
Acetamiprid/d3	223.05 > 126.05	-	226.05 > 126.00
Thiacroprid/d4	253.00 > 126.10	-	257.00 > 126.10
Fipronil/	434.90 > 330.10	-	295.00 > 213.95

フィプロニルのサロゲートはチアメトキサム-d3で代用した。

表2 下限値等および添加回収試験結果

化合物名	Dinotefuran	Nitenpyram	Thiamethoxam	Clothianidin
検量線最低濃度 μg/L	0.5	0.5	0.5	0.5
決定計数R ²	0.9997	0.9986	0.9996	0.9993
試料換算検出下限値 ng/L	1.55	0.53	0.82	0.76
試料換算定量下限値 ng/L	3.99	1.36	2.11	1.95
添加回収 %	112	111	118	98
化合物名	Imidacloprid	Acetamiprid	Thiacroprid	Fipronil
検量線最低濃度 μg/L	0.5	0.5	0.5	0.5
決定計数R ²	0.9972	0.998	0.9995	0.999
試料換算検出下限値 ng/L	0.68	0.39	0.22	0.29
試料換算定量下限値 ng/L	1.75	1.01	0.57	0.74
添加回収 %	111	110	114	95

3.2 検出状況と農業出荷量、使用量との関連性

全ての地点において、ジノテフラン、クロチアニジン、チアメトキサム、イミダクロプリドの順で検出頻度、濃度が高く、ニテンピラムは検出されなかった。アセタミプリド、チアクロプリド、フィプロニルは、検出されたが、前述の4物質と比べて濃度は低かった。結果の概要を表3に示す。

地点毎にみると、支川は本川に比較して高い濃度で検出される傾向にあり、近辺の水稻栽培等の影響をより受けていることが考えられた。また8月が高濃度であったこと、ジノテフラン、クロチアニジンの検出頻度が高かったことは、全地点に共通していた(図5-1~5)。

表3 月毎の検出頻度と物質毎の最大最小値

	検出頻度 (検出数/地点数)									MAX	MIN
	4月	5月	6月	7月	8月	9月	10月	11月	ng/L		
ジノテフラン	5/5	4/4	5/5	5/5	5/5	5/5	5/5	5/5	5/5	270	10
ニテンピラム	0/5	0/4	0/5	0/5	0/5	0/5	0/5	0/5	0/5	ND	ND
チアメトキサム	3/5	4/4	5/5	5/5	5/5	4/5	5/5	5/5	5/5	76	ND
クロチアニジン	5/5	4/4	5/5	5/5	5/5	5/5	5/5	5/5	5/5	130	2.3
イミダクロプリド	5/5	4/4	5/5	5/5	5/5	5/5	5/5	4/5	5/5	55	ND
アセタミプリド	0/5	1/4	1/5	2/5	5/5	2/5	3/5	0/5	0/5	1.2	ND
チアクロプリド	0/5	3/4	2/5	1/5	5/5	0/5	0/5	0/5	0/5	1.2	ND
フィプロニル	3/5	4/4	5/5	5/5	5/5	3/5	3/5	1/5	5/5	4.5	ND

※5月は長屋橋が欠測

■ ジノテフラン
■ チアメトキサム
■ イミダクロプリド
■ チアクロプリド
■ ニテンピラム
■ クロチアニジン
■ アセタミプリド
■ フィプロニル

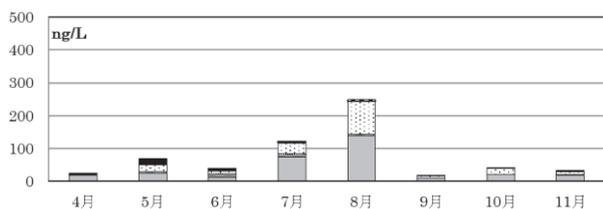


図5-1 三国大橋_九頭竜川の検出状況

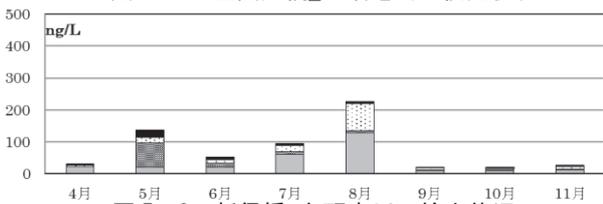


図5-2 新保橋_九頭竜川の検出状況

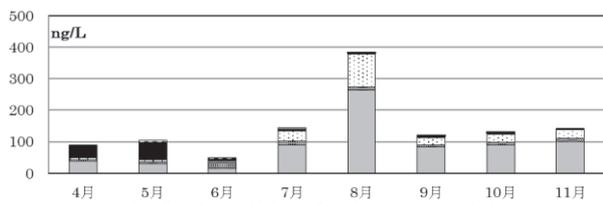


図5-3 新野中橋_兵庫川の検出状況

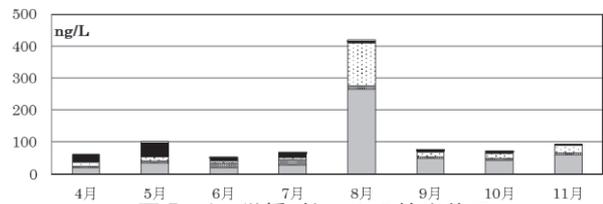


図5-4 栄橋_竹田川の検出状況

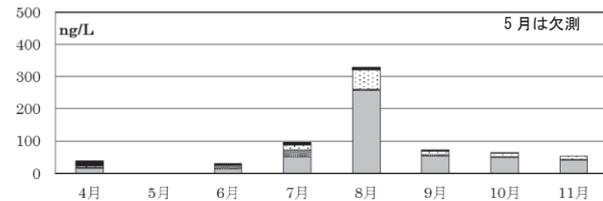


図5-5 長屋橋_田島川の検出状況

今回の検出状況は、福井県の原別農薬出荷量 (図6)²⁾ と類似しており、H24年度からH28年度の福井県内の年平均出荷量と、今回調査した4月から11月の5地点の月平均濃度に相関 ($R^2=0.98$) が認められた (図7)。

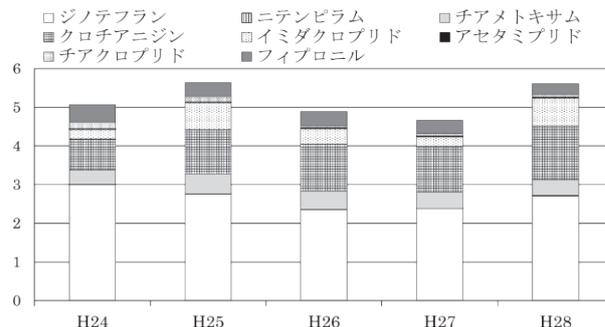


図6 福井県の原別年間農薬出荷量 (H24-28)

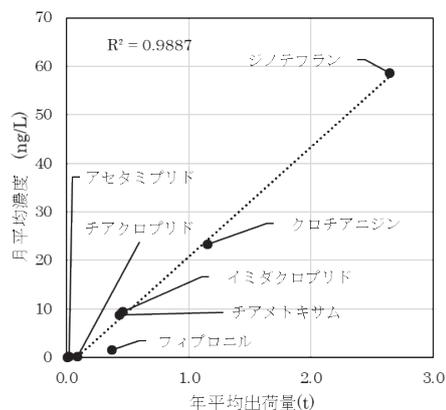


図7 原別年平均農薬出荷量と月平均濃度との相関

ただし、フィプロニルについては、年平均農薬出荷量に対して月平均濃度がやや低めであった。フィプロニルは、他のネオニコチノイド系農薬より毒性が強いため水稲では育苗期に施用する方法でのみ使用が認められており、坂井地区においても育苗期に苗箱施薬 (防除剤) として使用実績がある。このため、フィプロニル含有の農薬は河川へ流出しにくく、年平均農薬出荷量に対して濃度が低くなったと考えられる。

福井県内のPRTR^{※1)} (化学物質排出移動量届出制度) データによると、フィプロニルは届出排出量の実績はなく、届出外排出量^{※2)}のみであった。届出外排出量の内訳は、農薬 (田) が大部分を占めており、殺虫剤 (業務用シロアリ駆除、家庭医用不快害虫用) はわずかであった (図8、9)。このことから、フィプロニルの検出状況は水稲栽培における農薬の使用方法によるところが大きいと考えられる。

※1 PRTR (Pollutant Release and Transfer Register) とは、有害性のある多種多様な化学物質が、どのような発生源から、どれくらい環境中に排出されたか、あるいは廃棄物に含まれて事業所の外に運び出されたかというデータを把握し、集計し、公表する仕組み。フィプロニルは、PRTRの対象化学物質である第一種指定化学物質に指定されている。

※2 PRTR制度で届出が義務付けられている対象事業者から届けられた排出量以外の環境への排出量で、想定される主要な排出源を対象に国が推計している。

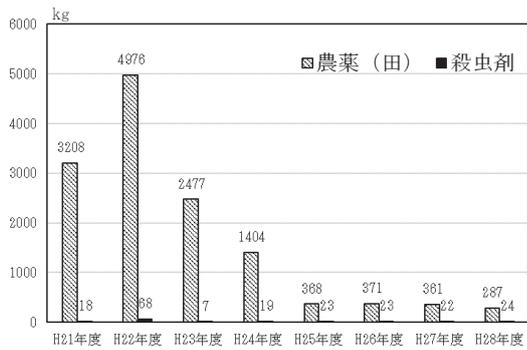


図8 排出源別フィプロニルの届出外排出量推計の推移

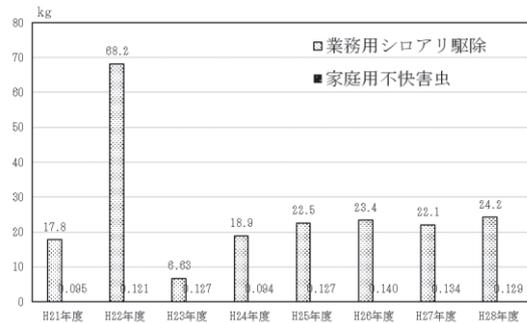


図9 殺虫剤に係るフィプロニルの届出外排出量推計結果の内訳

また、化合物毎の全地点平均値に経月変動のあった化合物について図10-1~3に示した。ジノテフラン、クロチアニジンの濃度が7月から8月にかけて上昇しているのは、稲収穫前に使用する同化合物含有の防除剤が影響していると考えられた(図10-1)。

チアメトキサムの濃度が5月から8月に上昇しているのは、野菜や果樹に使用する同化合物含有の殺虫剤が影響していると考えられ(図10-2)、イミダクロプリドが4月から5月にかけて上昇しているのは、種蒔時(稲)に使用する同化合物含有の粉衣剤が影響していると考えられた(図10-3)。なお、農薬の使用状況等に関する情報は、JA花咲ふくいから提供いただいた。

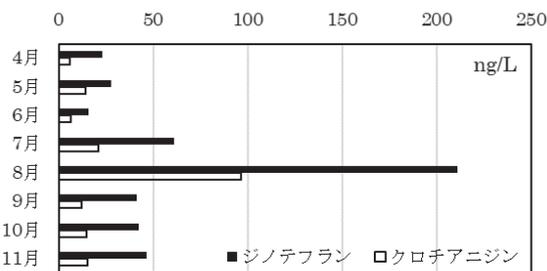


図10-1 ジノテフラン、クロチアニジンの検出状況

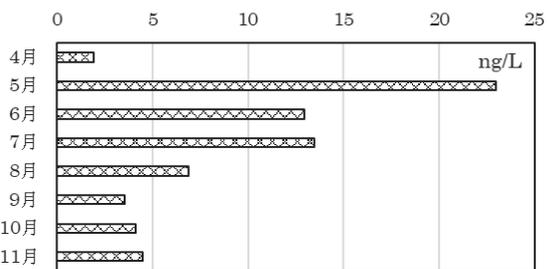


図10-2 チアメトキサムの検出状況

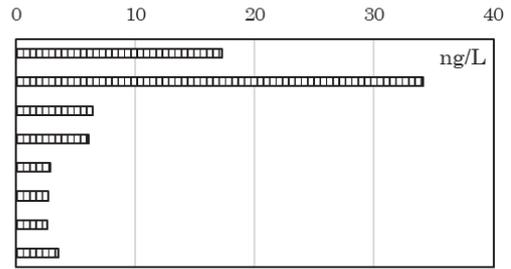


図10-3 イミダクロプリドの検出状況

アセタミプリド、チアクロプリド、フィプロニルの全地点平均値は、顕著な経月変動は見られなかった(図9-4~6)。

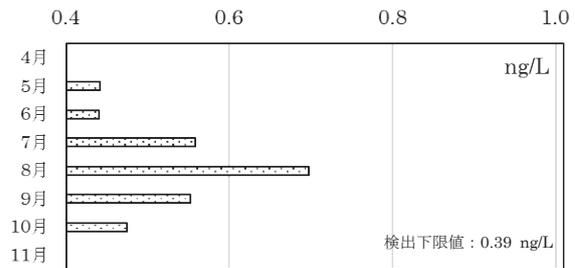


図10-4 アセタミプリドの検出状況

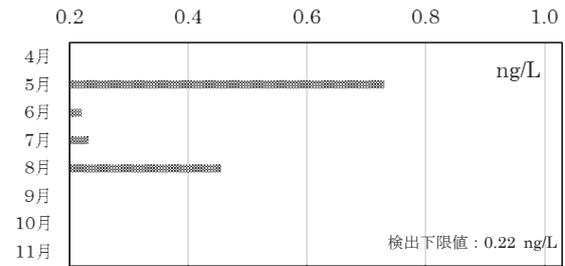


図10-5 チアクロプリドの検出状況

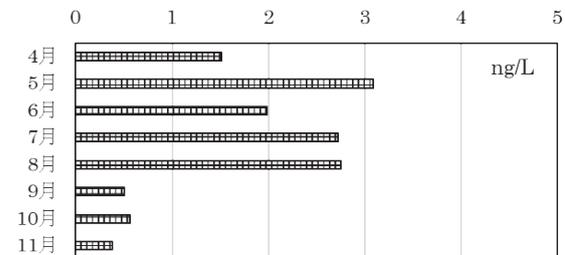


図10-6 フィプロニルの検出状況

参考までに、濃度の比較的濃度の高かった7月、8月のジノテフランおよびクロチアニジンについて、九頭竜川本川の三国大橋における負荷量を算出した(表4)。

表4 三国大橋の7月、8月の負荷量

		7月	8月
ジノテフラン	流量 (m ³ /日)	17,363,484	11,247,012
	濃度 (µg/m ³)	74	140
	負荷量 (g/日)	1293	1575
クロチアニジン	濃度 (µg/m ³)	31	98
	負荷量 (g/日)	541	1102

3.3 評価基準値との比較

今回調査した河川濃度は全て、水産動植物の被害防止に係る農薬登録保留基準値³⁾は下回っていたが、Morrissey⁴⁾らの提案する水生無脊椎動物群に対する影響を回避する

ための閾値と比較したところ、短期基準（200 ng/L）、または、長期基準（35 ng/L）で超過する地点、時期が認められた。詳細を表5に示す。

表5 評価基準値との比較

	超過地点（ア；三国大橋 イ；新保橋 ウ；新野中橋 エ；栄橋 オ；長屋橋）									超過検体数／総検体数	
	4月	5月	6月	7月	8月	9月	10月	11月	短期基準	長期基準	
ジノテフラン	ウ	エ	—	ア,イ,エ,オ	ア,イ,ウ,エ,オ (ウ,エ,オ)	ウ,エ,オ	ウ,エ,オ	—	3/39	17/39	
ニテンピラム	—	—	—	—	—	—	—	—	0/39	0/39	
チアメトキサム	—	イ	—	—	—	—	—	—	0/39	1/39	
クロチアニジン	—	—	—	—	ア,イ,ウ,エ,オ	—	—	—	0/39	5/39	
イミダクロプリド	ウ	ウ,エ	—	—	—	—	—	—	0/39	3/39	
アセタミプリド	—	—	—	—	—	—	—	—	0/39	0/39	
チアクロプリド	—	—	—	—	—	—	—	—	0/39	0/39	
フィプロニル	—	—	—	—	—	—	—	—	0/39	0/39	

() 内は短期基準を超過した地点、() 外は長期基準を超過した地点

4. まとめ

謝辞

全ての地点において、ジノテフランおよびクロチアニジンの検出頻度が高く、ニテンピラムは検出されなかった。今回の検出状況は、福井県の原体別農薬出荷量と類似しており、年平均出荷量と月平均濃度に高い相関 ($R^2=0.98$) が見られた。フィプロニルの月平均濃度が年平均出荷量に対して低かったのは、同化合物含有の農薬の使用方法が、育苗期での施用（苗箱施薬）のみに制限されているため、河川への流出が抑えられたと考えられた。

ジノテフラン、クロチアニジンの濃度が7月から8月にかけて上昇しているのは、稲収穫前に使用されている同化合物含有の防除剤が影響していると考えられた。

チアメトキサムの濃度が5月から8月にかけて上昇しているのは、果樹や野菜に使用されている同化合物含有の殺虫剤が影響していると考えられた。

イミダクロプリドの濃度が4月から5月にかけて上昇しているのは、種蒔時に使用されている同化合物含有の粉衣剤が影響していると考えられた。

今回調査した河川濃度は全て、水産動植物の被害防止に係る農薬登録保留基準値は下回っていた。

これらの濃度を、Morrissey らの提案する水生無脊椎動物群に対する影響を回避するための閾値と比較したところ、短期基準（200 ng/L）、または、長期基準（35 ng/L）で超過する地点、時期が認められた。

II型共同研究「高リスクが懸念される微量化学物質の実態解明に関する研究」参加機関の方々のご指導を賜りましたことを感謝します。

参考文献

- 1) 平井知里 他:QuEChERS法を用いた蜂蜜および玄米中ネオニコチノイド系農薬等の一斉分析法の検討, 福井県衛生環境研究センター年報, **14**, 32-39(2015)
- 2) 国立環境研究所 農薬データベース
- 3) 環境省 水産動植物の被害防止に係る農薬登録基準として環境大臣が定める基準の設定に関する資料
- 4) Christy A. Morrissey et al:Environmental International,**74**,291-303(2015)