

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
(国立環境研究所Ⅱ型共同研究)

環境中におけるネオニコチノイド系農薬の 汚染実態調査

平成28～30年度(3年間) 中間報告

福井県衛生環境研究センター 環境部 大森靖子
各自治体の地方環境研究所等

背景

○ネオニコチノイド系農薬とは

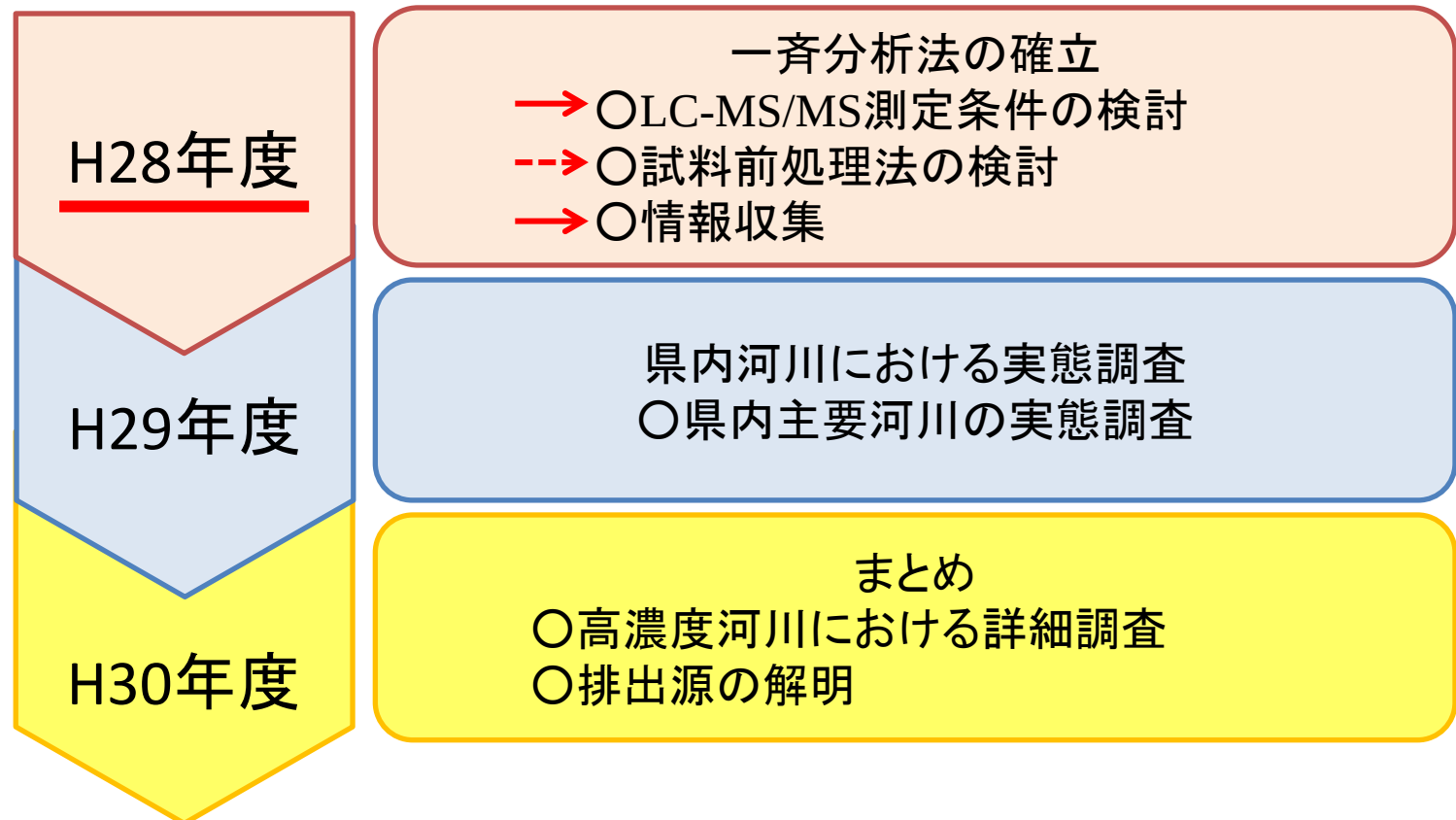
1990年代から使用されてきた**神経毒性**の殺虫剤で、適用害虫が広い。また、水溶性であるため植物体への**浸透移行性が高い**ことから適用植物の範囲も広く、**残留性も高い**。

近年では・・・

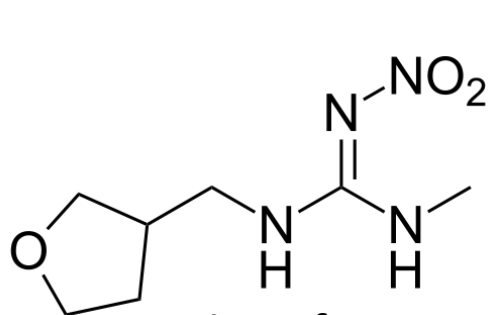
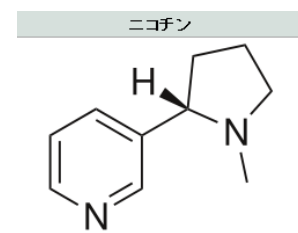
ネオニコチノイド系農薬は蜜蜂が減少する原因物質として疑われており、使用を規制する国も出てきており、日本でも水環境中からの検出が報告されていることから環境中濃度の把握が必要

目的と研究内容

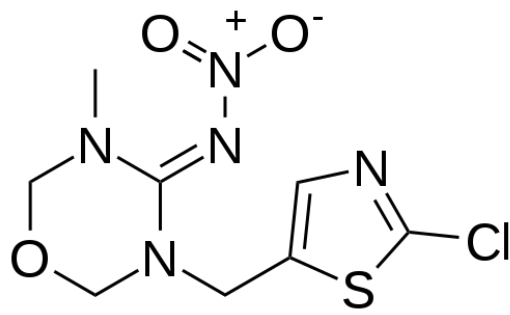
ネオニコチノイド系農薬の一斉分析法を確立し、
県内河川における水質の汚染実態および排出源
を解明する。



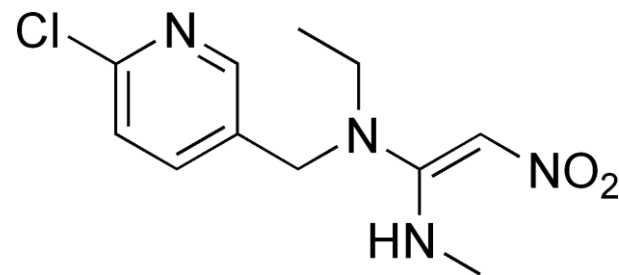
対象8物質 ★は、EU諸国で規制されている。



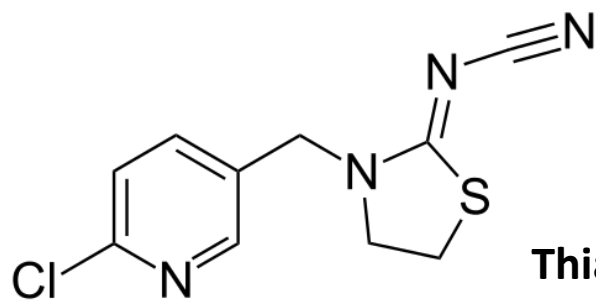
Dinotefuran



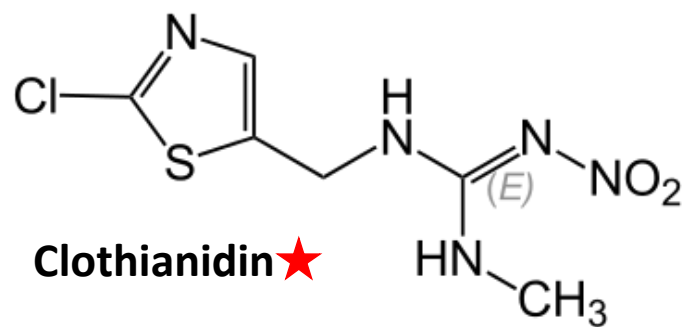
Thiamethoxam★



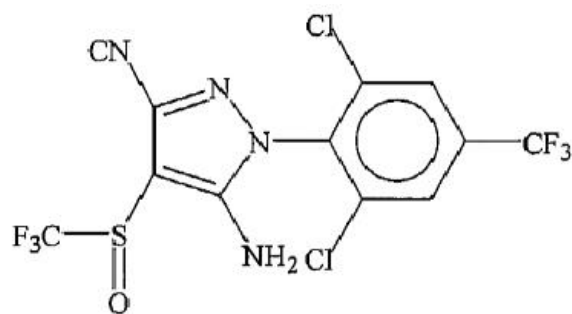
Nitenpyram



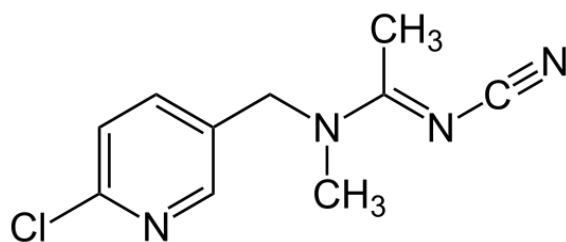
Thiacloprid



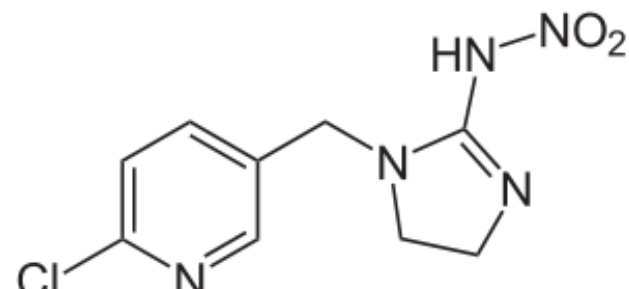
Clothianidin★



Fipronil



Acetamiprid



Imidacloprid★

検討内容

検討に当たり「平井他：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，平成27年度福井県衛生環境研究センター年報」を参考にした。

LC-MS/MS条件の検討

- ・文献等によりLC条件を設定
- ・最適化プログラムによりMS/MS条件を設定



LC-MS/MS条件の確認

- ・混合標準の測定、感度ピーク形状を確認



定量法、前処理法の検討

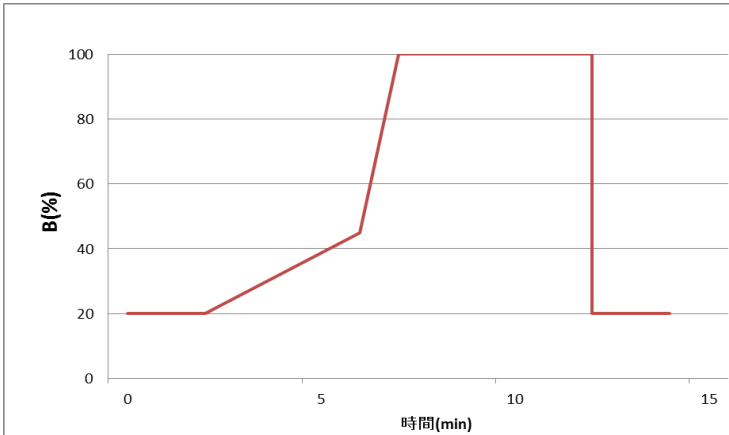
- ・検量線濃度範囲の決定
- ・装置の検出、定量下限値の算出
- ・前処理法の検討、添加回収試験実施



一斉分析法決定

LC条件

先行事例、文献等を参考に条件を設定した。

装置	Shimadzu LC-20 series		
分析カラム	ZORBAX Eclipse Plus Phenyl-Hexyl Rapid Resoution φ2.1×50 mm,1.8 μm		
移動相	A:0.1% ぎ酸 - H ₂ O B:0.1% ぎ酸 - MeOH		
移動相条件	初期	A: 80 % B: 20 %	
	0→2 min	A: 80 % B: 20 %	
	2→6 min	A: 55 % B: 45 %	
	6→7.5 min	A: 0 % B: 100 %	
	7.5→12 min	A: 0 % B: 100 %	
	Stop: 12→12.1 min	A: 80 % B: 20 %	
	平衡化: 12.1→14.5 min	A: 80 % B: 20 %	
移動相流量	0.3 ml/min		
注入量	3.0 μL		
カラム温度	40 °C		

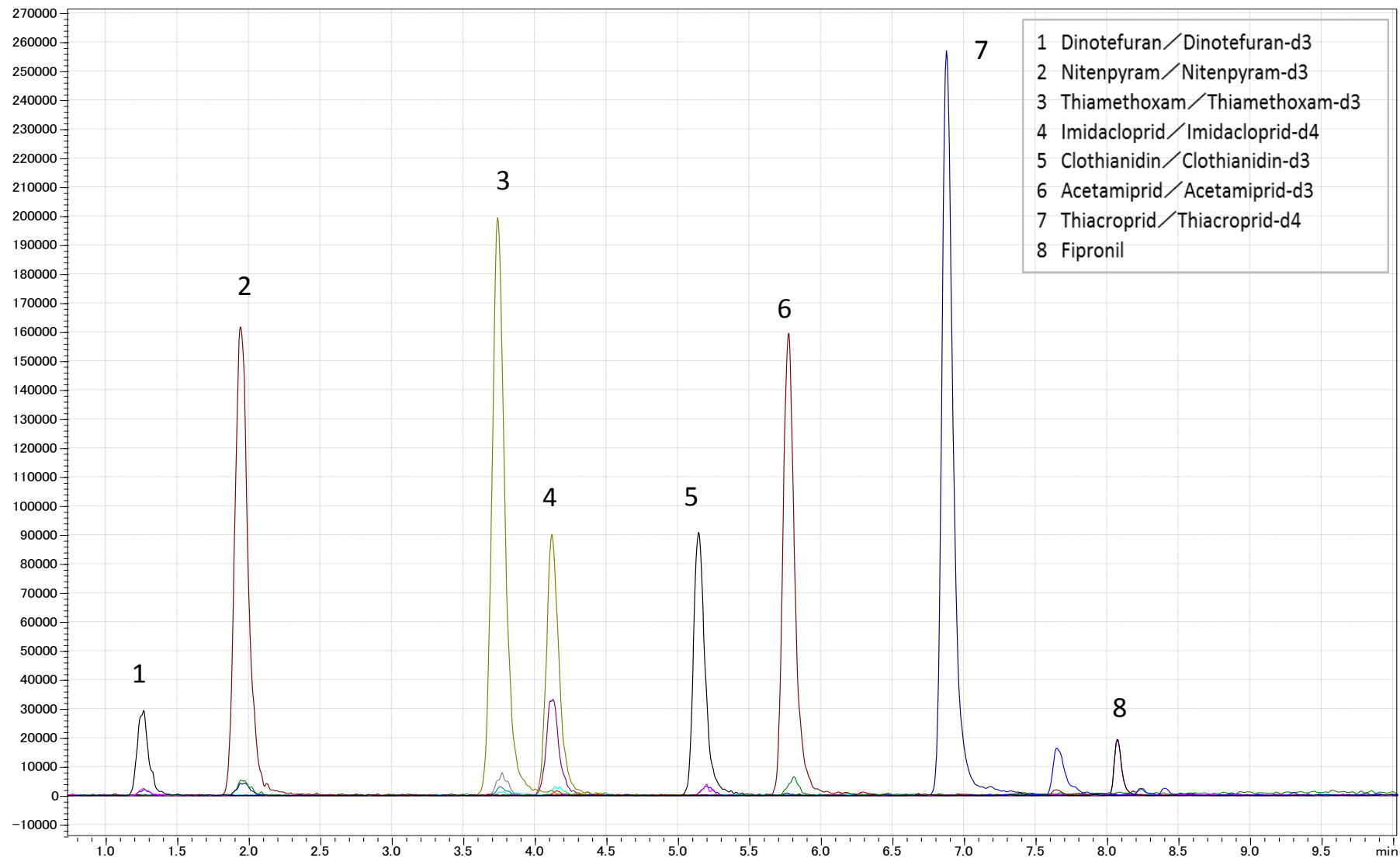
MS/MS条件

最適化プログラムを用いてメソッドを設定した。(100ppbの混合標準を使用)

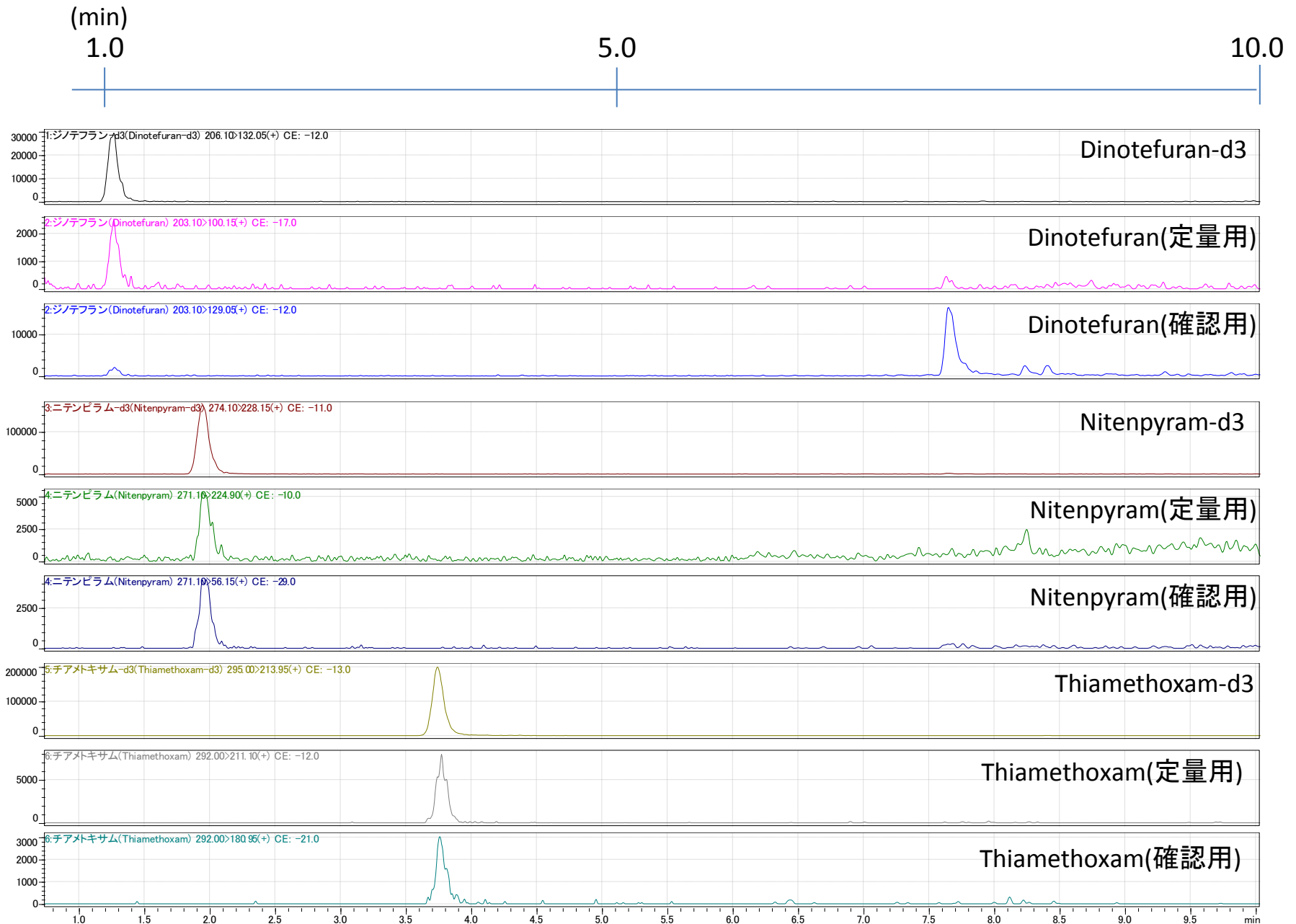
装置	Shimadzu社製 LCMS-8050		
イオン化モード／プローブ電圧	ESI(+/-)／+ 4.00 kv/- 3.00 kv		
ネブライズガス流量	3 L/min		
ドラインガス流量	10 L/min		
DL温度／ヒートブロック温度	250 °C／400 °C		
m/z ネイティブ体／サロゲート	定量用	確認用	サロゲート
	(プリカーサーイオン > プロダクトイオン)		
Dinotefuran／Dinotefuran-d3	203.10 > 100.15	203.10 > 129.05	206.10 > 132.05
Nitenpyram／Nitenpyram-d3	271.10 > 56.15	271.10 > 224.90	274.10 > 228.15
Thiamethoxam／Thiamethoxam-d3	292.00 > 211.10	292.00 > 180.95	295.00 > 213.95
Imidacloprid／Imidacloprid-d4	256.05 > 208.95	256.05 > 175.00	260.05 > 179.25
Clothianidin／Clothianidin-d3	250.00 > 132.00	250.00 > 168.95	253.00 > 171.95
Acetamiprid／Acetamiprid-d3	223.05 > 126.05	—	226.05 > 126.00
Thiacroprid／Thiacroprid-d4	253.00 > 126.10	—	257.00 > 126.10
Fipronil／Thiamethoxam-d3	434.90 > 330.10	—	295.00 > 213.95

クロマトグラム

0.1 ppb



クロマトグラム(posi, 0.1 ppb)



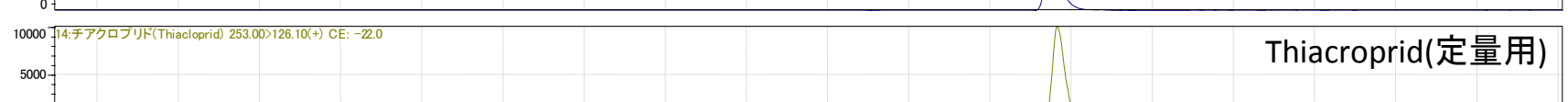
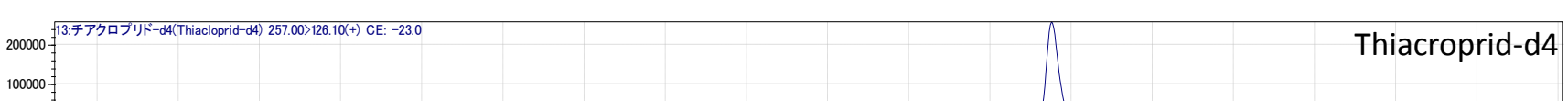
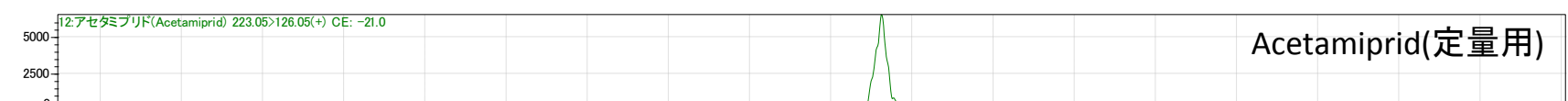
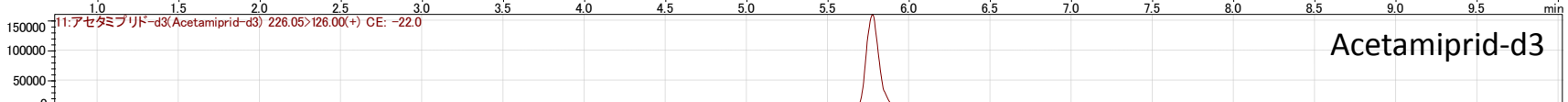
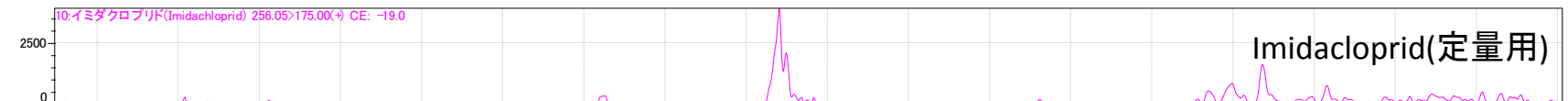
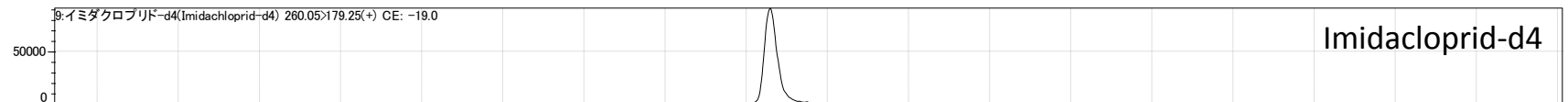
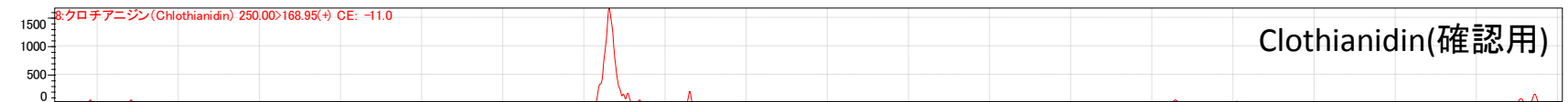
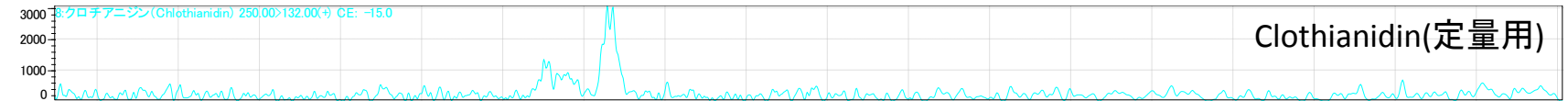
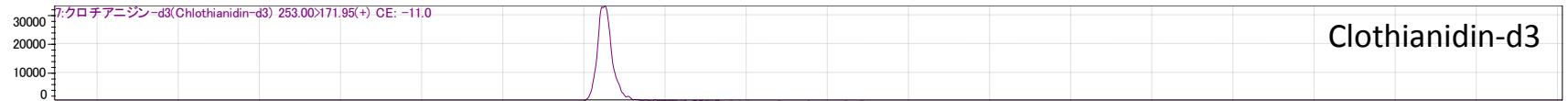
クロマトグラム(posi, 0.1ppb)

(min)

1.0

5.0

10.0

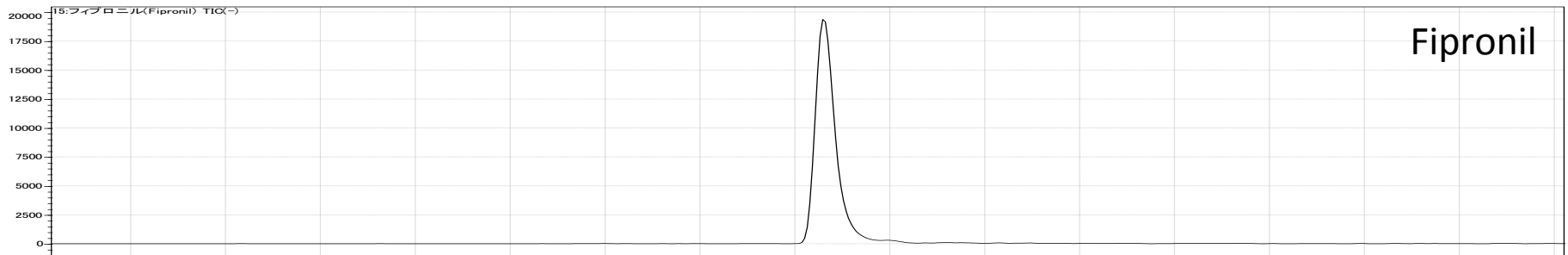


クロマトグラム(nega, 0.1 ppb)

(min)

6.25

10.0



検量線の濃度範囲

単位: $\mu\text{g/L}$

化合物名	STD1	STD2	STD3	STD4	STD5	STD6	r^2
Dinotefuran	0.1	0.5	1	10	20	40	0.998
Nitenpyram	0.1	0.5	1	10	20	40	0.996
Thiamethoxam	0.1	0.5	1	10	20	40	0.998
Imidacloprid	0.1	0.5	1	10	20	40	0.999
Clothianidin	0.1	0.5	1	10	20	40	0.998
Acetamiprid	0.1	0.5	1	10	20	40	0.999
Thiacroprid	0.1	0.5	1	10	20	40	0.996
Fipronil	0.1	0.5	1	10	20	40	0.899

MeOH/H₂O(2:8)で希釈し作成

試料前処理法

(添加回収試験ver)

試料水

超純水200 mL

← STD 8種mix 20 ng相当を添加

← IS 7種mix 10 ng相当を添加

InertSep PharmaFF※に通水

※カラムコンディショニング
12 mL Acetone
12 mL H₂O



10 mL/min

遠心分離(2500 rpm 10min)、乾燥

InertSep PharmaFF※の下に
InertSep GCを連結

※カラムコンディショニング
12 mL Acetone
12 mL H₂O

← Acetone 5 mL

溶出(クリーンアップ含む)

1秒/滴

窒素気流下で濃縮

← 0.5 mL MeOH
0.5 mL H₂O

LC/MS/MS測定

各化合物の下限値・添加回収試験結果

化合物名	単位	Dinotefuran	Nitenpyram	Thiamethoxam	Clothianidin
検量線最低濃度	μg/L	0.5	0.5	0.5	0.5
検出下限値	μg/L	0.24	0.081	0.096	0.052
定量下限値	μg/L	0.62	0.21	0.25	0.13
試料換算検出下限値	ng/L	1.2	0.40	0.48	0.26
試料換算定量下限値	ng/L	3.1	1.0	1.2	0.67
添加回収	%	131 (44)	95 (55)	99 (90)	116 (68)

化合物名	単位	Imidacloprid	Acetamiprid	Thiacroprid	Fipronil
検量線最低濃度	μg/L	0.5	0.5	0.5	0.5
検出下限値	μg/L	0.13	0.10	0.11	0.12
定量下限値	μg/L	0.33	0.26	0.28	0.31
試料換算検出下限値	ng/L	0.65	0.51	0.54	0.61
試料換算定量下限値	ng/L	1.7	1.3	1.4	1.6
添加回収	%	103 (87)	107 (81)	97 (79)	118 (69)

()内はサロゲート補正なしの回収率

超純水を用いた操作ブランク試験の結果: すべて検出下限値未満

今後の展開

今年度

- 前処理法を再検討し、ジノテフランd体の回収率およびフィプロニルの決定計数 R^2 の改善
- 河川水を用いて添加回収試験を実施し、マトリックス効果を確認

→ 前処理法を確立

- 8月、9月、10月、11月に県内主要河川について河川水をサンプリングし、濃度を測定

→ 高濃度河川を選定

H30年度

高濃度河川において詳細調査を実施