

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 竹内靖子

西澤憲彰(全般調整)
川村恭平(リン酸エステル難燃剤)
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？



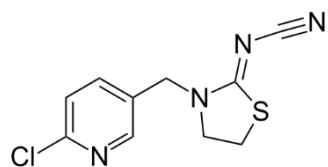
神経毒性の殺虫剤
1990年代～使用

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**。

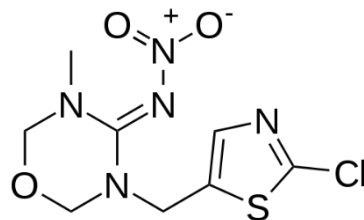
近年では・・・

- ❑ **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いる。
- ❑ 食品衛生研究G,H27-28「福井県内に流通する蜂蜜および玄米中のネオニコチノイド系農薬等の残留実態調査」
- ❑ 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**

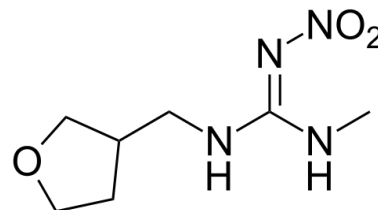
対象8物質 ★は、EU諸国で規制されている。



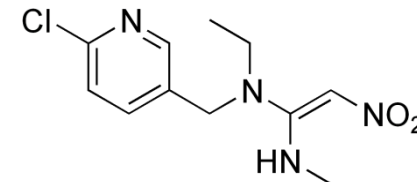
Thiacloprid



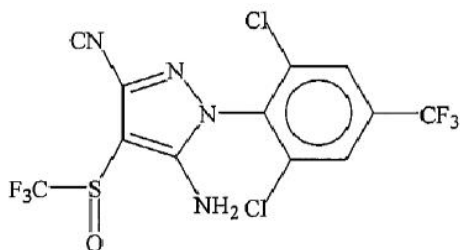
Thiamethoxam★



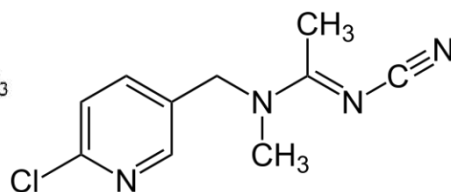
Dinotefuran



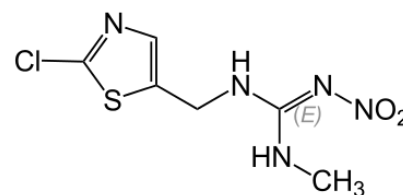
Nitenpyram



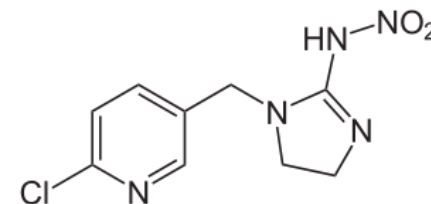
Fipronil



Acetamiprid



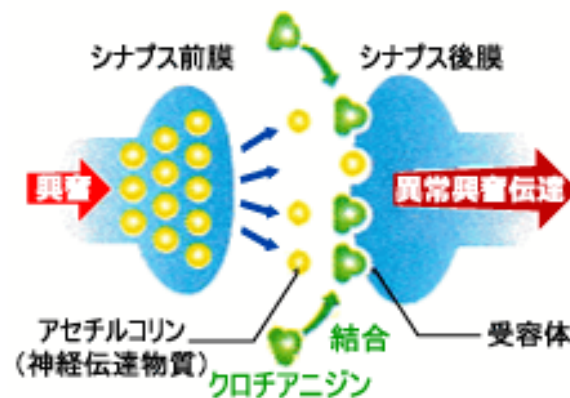
Clothianidin★



Imidacloprid★

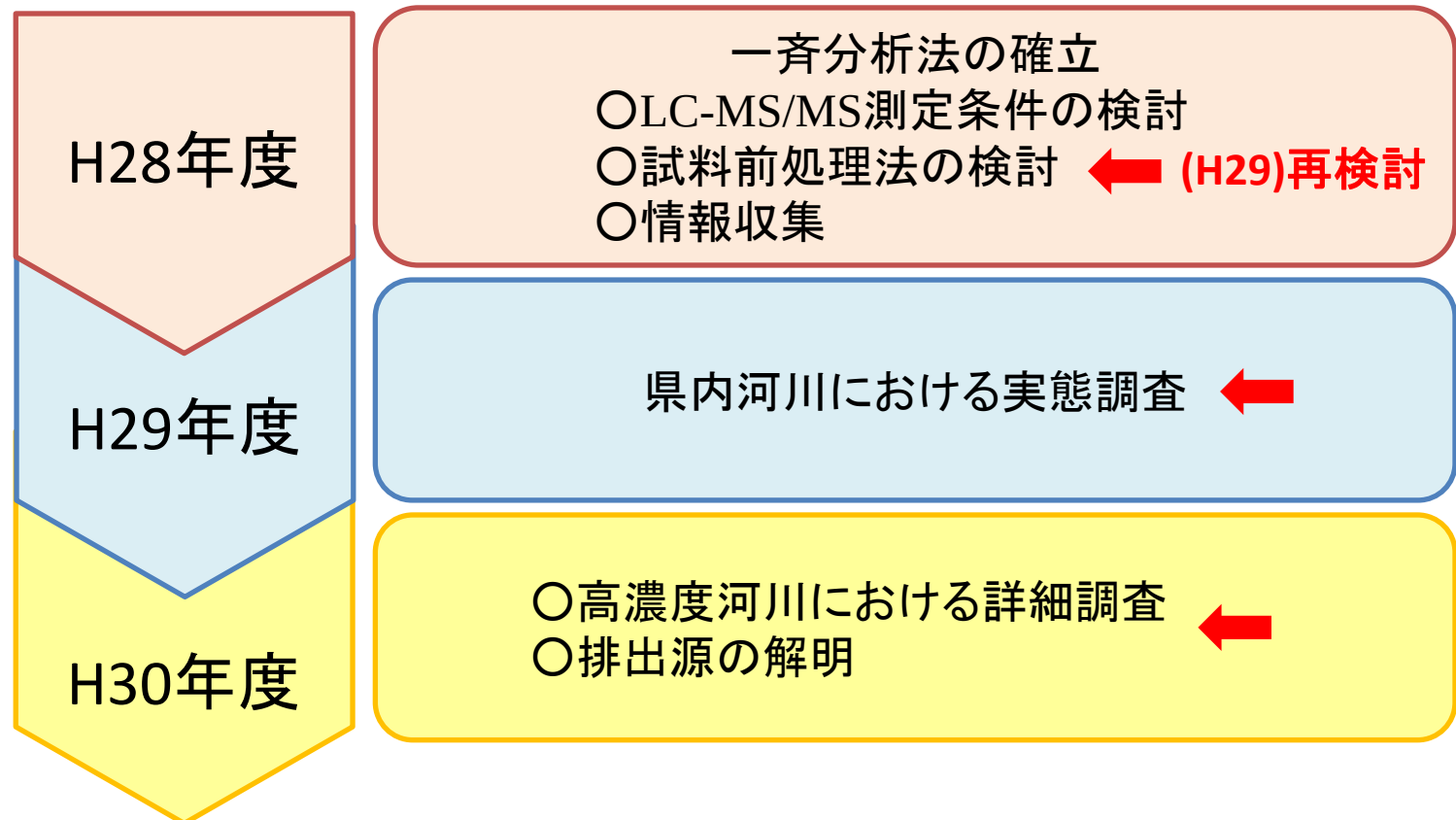


興奮時



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を把握し、農薬出荷量等との関連を調査する。



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
8 mL Acetone
4 mL × 2 H₂O



10 mL/min

遠心分離 (2500 rpm 10 min)、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(前回報告)

化合物名	単位	ジノテフラン	ニテンピラム	チアメトキサム	クロチアニジン
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
検量線R ²		0.998	0.996	0.998	0.999
添加回収	%	131 (44)	95 (55)	99 (90)	116 (68)

化合物名	単位	イミダクロプリド	アセタミプリド	チアクロプリド	フィプロニル
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
検量線R ²		0.998	0.999	0.996	0.899
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

実試料(8月・10月河川水)測定時の サロゲート補正なしの回収率

化合物	サロゲート補正なしの回収率※
ジノテフラン	24 % ~ 65 %
ニテンピラム	38 % ~ 107 %
チアメトキサム	75 % ~ 102 %
クロチアニジン	69 % ~ 95 %
イミダクロプリド	40 % ~ 100 %
アセタミプリド	77 % ~ 121 %
チアクロプリド	47 % ~ 107 %
フィプロニル	—

※サロゲート体回収率をサロゲート補正なしのときの回収率とみなした。

- ・荒鹿橋_九頭竜川
- ・清間橋_竹田川
- ・栄橋_竹田川
- ・新野中橋_兵庫川
- ・土布川橋_真名川
- ・安沢橋_磯部川
- ・新在家橋_清滝川
- ・東大月橋_赤根川

前処理法の再検討

- ジノテフラン、ニテンピラムなど疎水性の小さい化合物の回収率が低い。

logPow ジノテフラン(-0.549)、ニテンピラム(-0.66)、チアメトキサム(-0.13)、クロチアニジン(0.7)
イミダクロプリド(0.57)、アセタミプリド(0.8)、チアクロプリド(1.26)、フィプロニル(4.0)

<考えられる原因>

- 対象化合物の固相カートリッジへの吸着が弱い、悪い。
- 固相カートリッジ脱水(遠心分離)の際に、飛んでしまう。

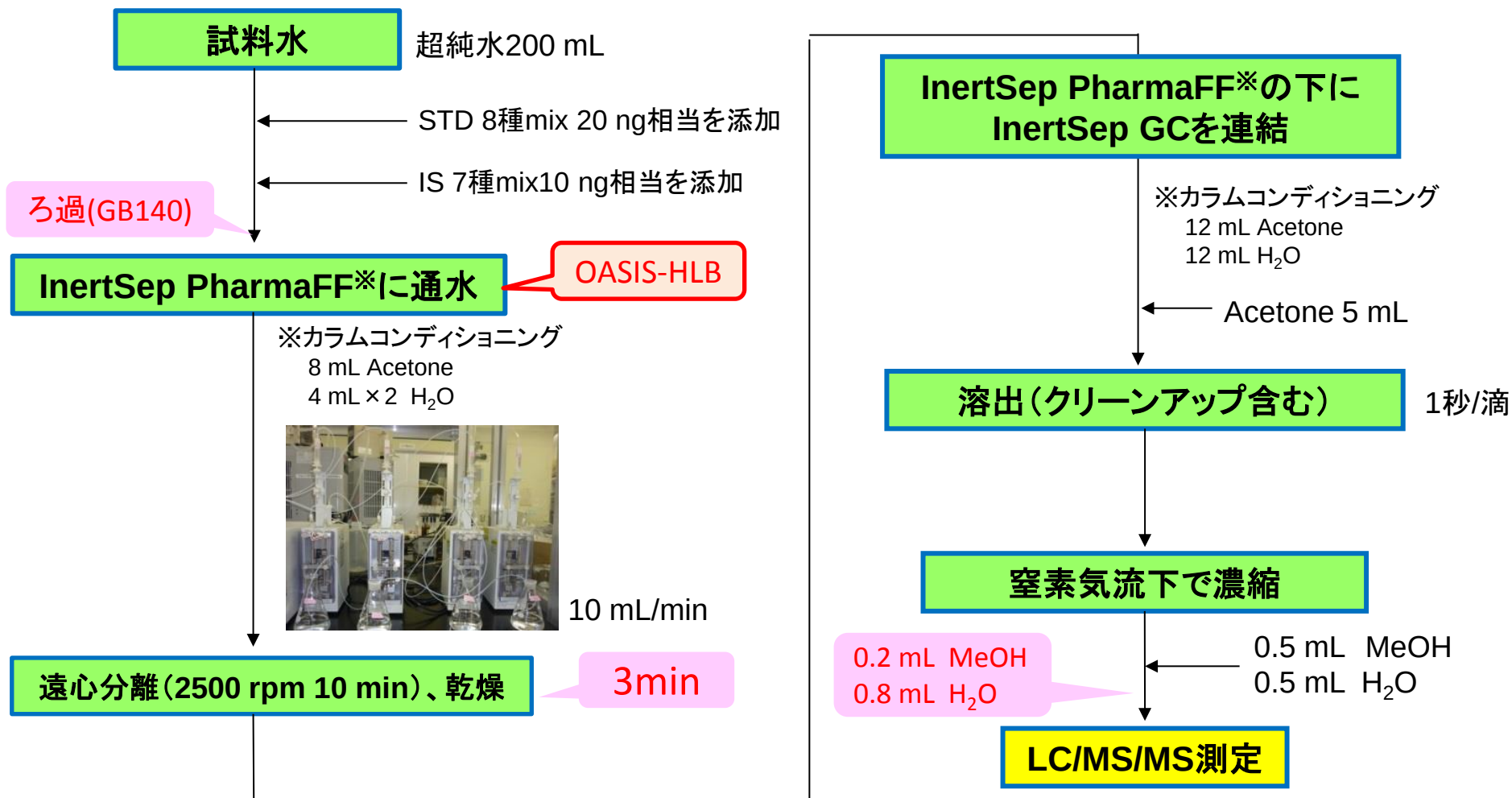
- 濁度の比較的高い河川水の回収率が悪い。

<考えられる原因>

- SS分が対象化合物の固相への吸着を邪魔する。

試料前処理法

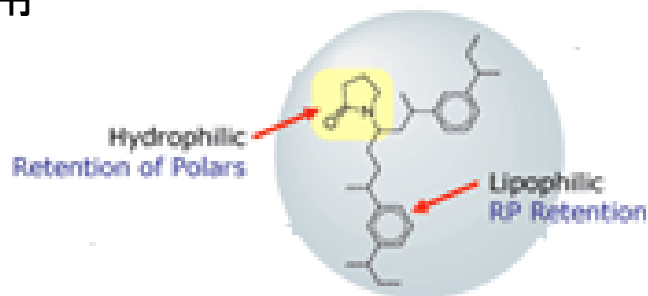
(添加回収試験ver)



OASIS HLB Plus LP

○ ジビニルベンゼン-N-ビニルピロリドン

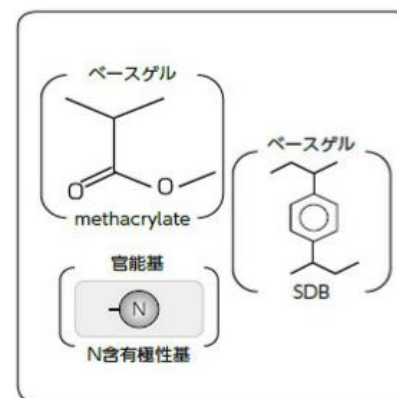
- ・ 親水性と親油性のバランスのとれた汎用性の高いポリマー
- ・ コンデショニング後に乾燥しても高い保持能を維持
- ・ 酸性～塩基性まで幅広い化合物に適用



InertSep PharmaFF

○ N含有のメタクリレートとスチレンジビニルベンゼン系の複合ポリマー

- ・ 生体試料中医薬品化合物の一斉スクリーニングを目的に開発された、医薬品分析専用



添加回収試験結果

サロゲート補正なしの回収率が
60%以下の化合物を比較

単位%

()内は、(サロゲート補正なし回収率)

	OASIS-HLB	InertSep PharmaFF
ジノテフラン	112 (50)	106 (51)
ニテンピラム	111 (86)	90 (45)
チアメトキサム	118 (100)	94 (92)
クロチアニジン	98 (90)	93 (75)
イミダクロプリド	111 (72)	91 (73)
アセタミプリド	110 (92)	93 (85)
チアクロプリド	114 (90)	96 (86)
フィプロニル	95 (87)	92 (74)

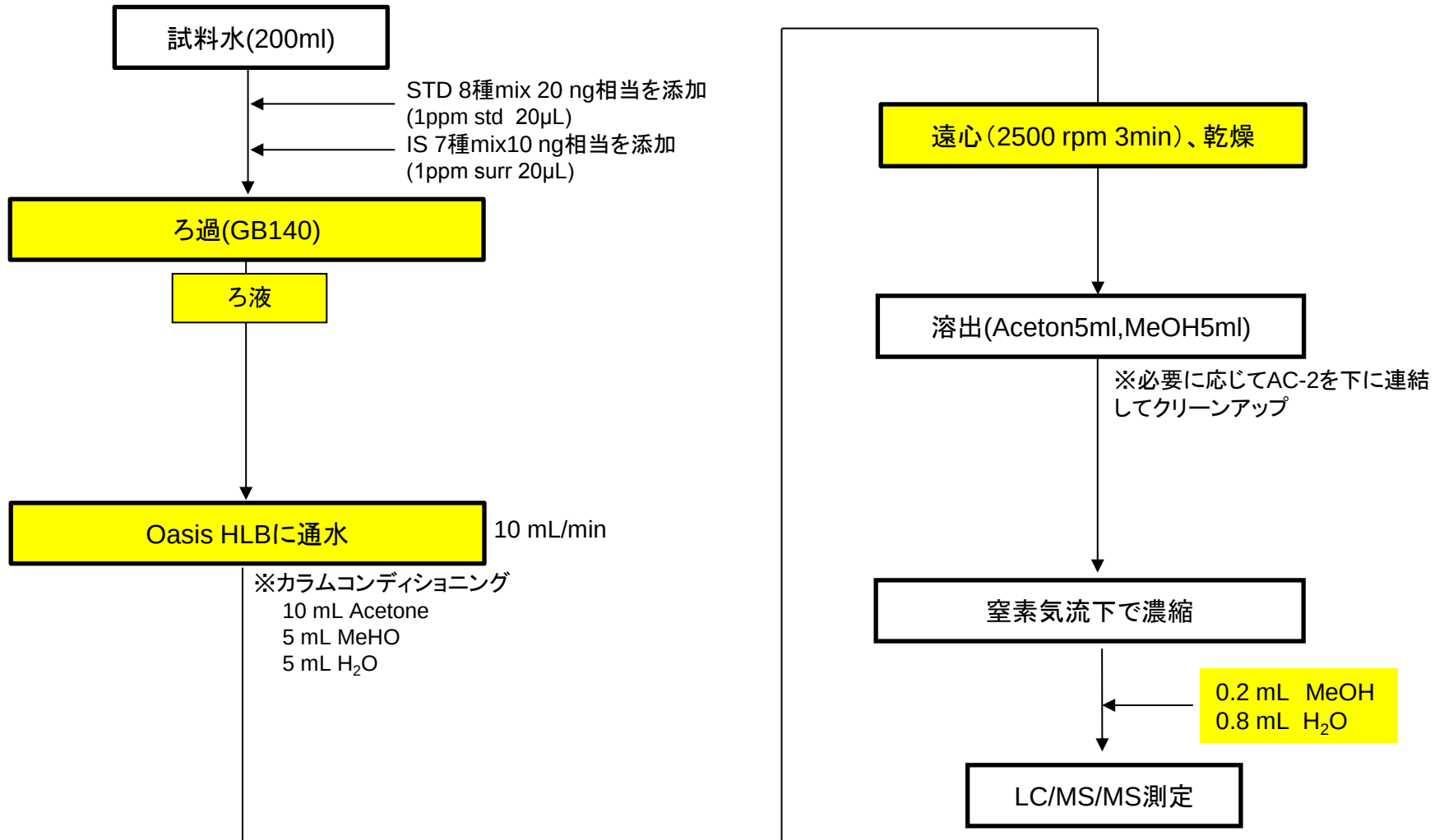
参考: 実試料測定時のサロゲート補正なしの回収率※

	安沢橋(10月採水)		東大月橋(10月採水)	
	OASIS-HLB	InertSep	OASIS-HLB	InertSep
ジノテフラン	42	45	53	55
ニテンピラム	81	64	79	52
チアメトキサム	106	109	115	107
クロチアニジン	94	84	106	73
イミダクロプリド	66	67	92	92
アセタミプリド	110	99	115	104
チアクロプリド	92	79	118	101
フィプロニル	-	-	-	-

※サロゲート体回収率をサロゲート補正なしのときの回収率とみなした。

検討後の前処理法

変更した箇所



各化合物の下限値・添加回収試験結果（検討後）

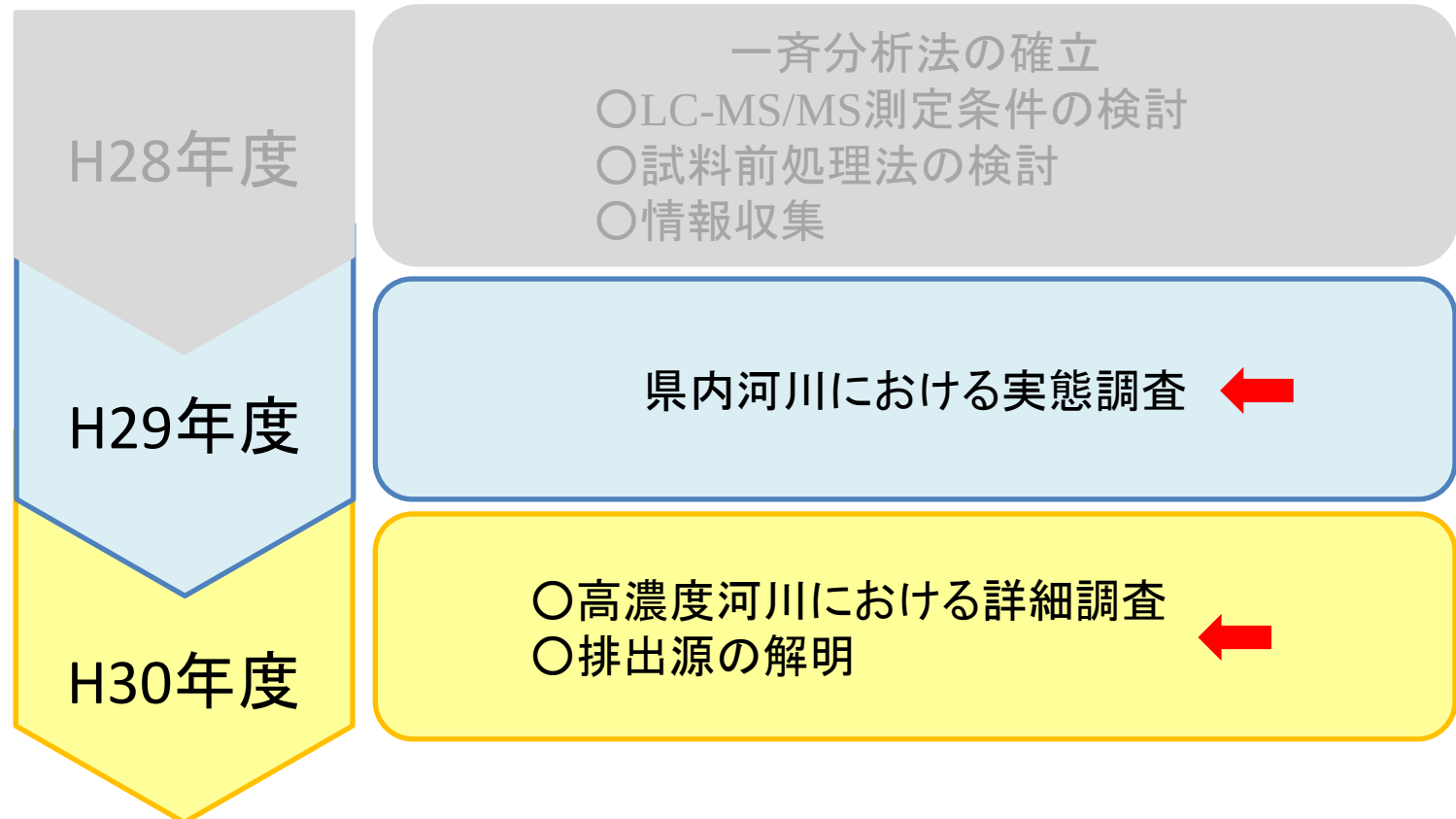
化合物名	単位	ジノテフラン	ニテンピラム	チアメトキサム	クロチアニジン
検量線最低濃度	μg/L	0.5	0.5	0.5	0.5
検出下限値	μg/L	0.31	0.11	0.16	0.15
定量下限値	μg/L	0.80	0.27	0.42	0.39
試料換算検出下限値	ng/L	1.5	0.53	0.82	0.76
試料換算定量下限値	ng/L	4.0	1.4	2.1	1.9
検量線R ²		0.9997	0.9986	0.9996	0.9993
添加回収	%	112 (50)	111(86)	118 (100)	98 (90)

化合物名	単位	イミダクロプリド	アセタミプリド	チアクロプリド	フィプロニル
検量線最低濃度	μg/L	0.5	0.5	0.5	0.5
検出下限値	μg/L	0.14	0.078	0.044	0.058
定量下限値	μg/L	0.35	0.20	0.11	0.15
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	1.8	1.0	0.57	0.74
検量線R ²		0.9972	0.9980	0.9995	0.9990
添加回収	%	111 (72)	110 (92)	114 (90)	95 (87)

()内は、サロゲート補正なしの回収率

目的と研究内容

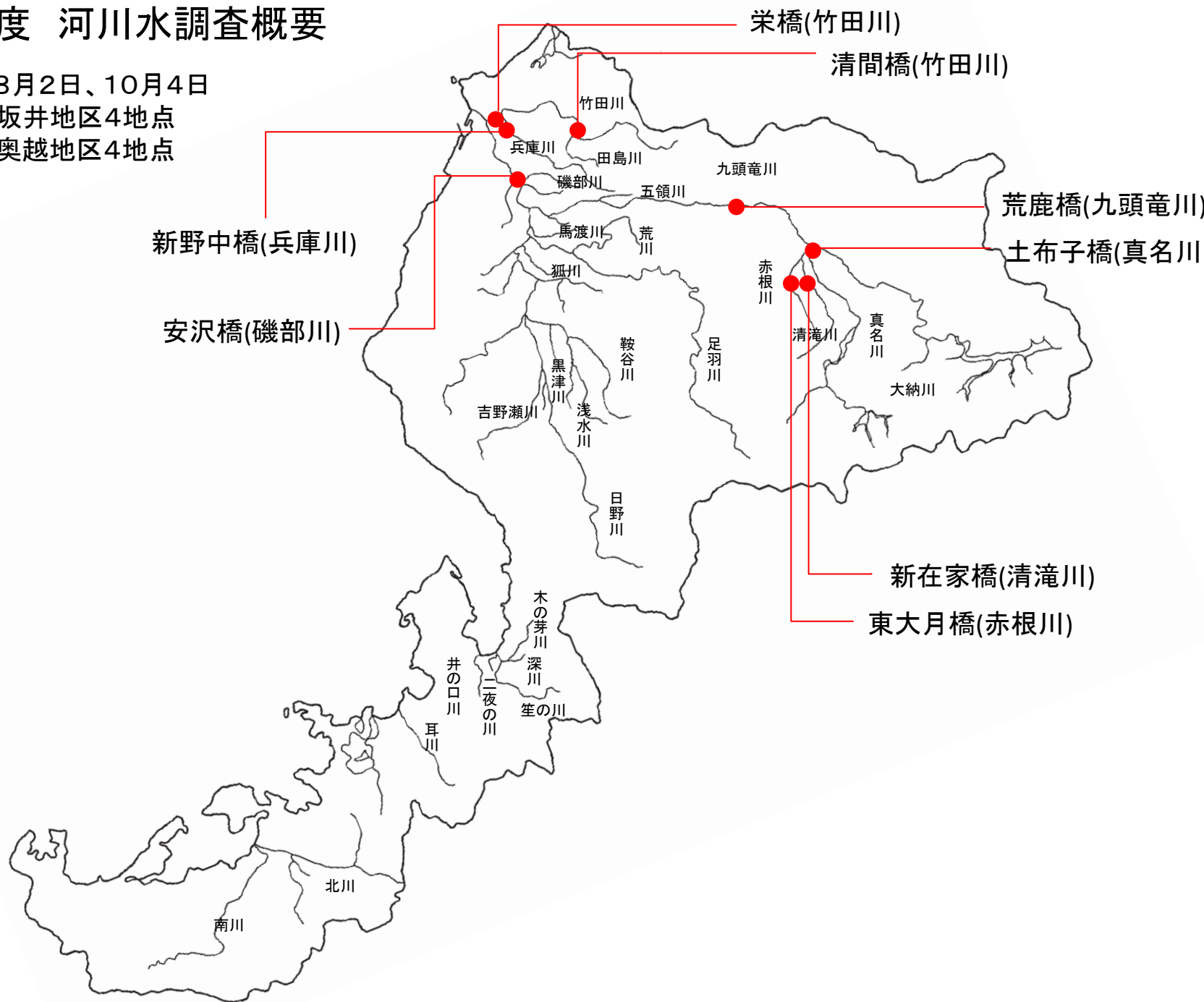
ネオニコチノイド系農薬の一斉分析法を確立し、
県内河川における水質の汚染実態および排出源
を解明する。



平成29年度 河川水調査概要

採水日: 8月2日、10月4日

採水地点: 坂井地区4地点
奥越地区4地点

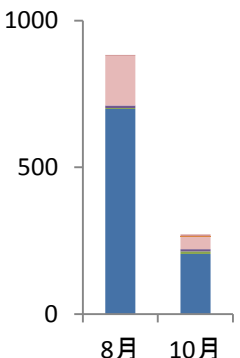
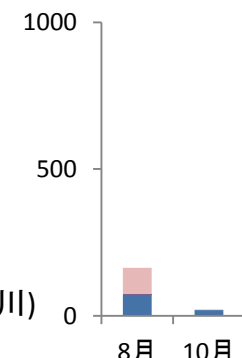
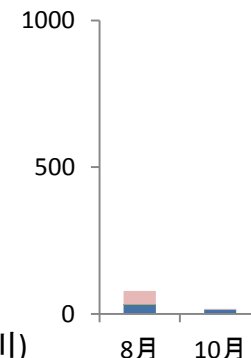
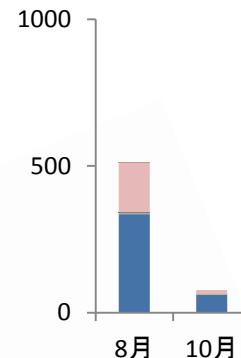
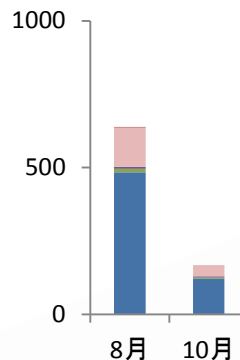


平成29年度 河川水調査結果

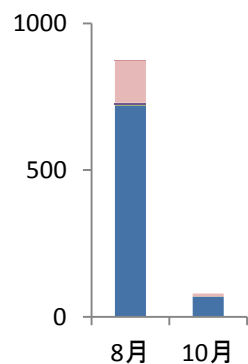
検出数／総検体数

ジノテフラン	16／16
ニテンピラム	0／16
チアメトキサム	10／16
イミダクロプリド	9／16
クロチアニジン	16／16
アセタミプリド	1／16
チアクロプリド	0／16
フィプロニル	6／16

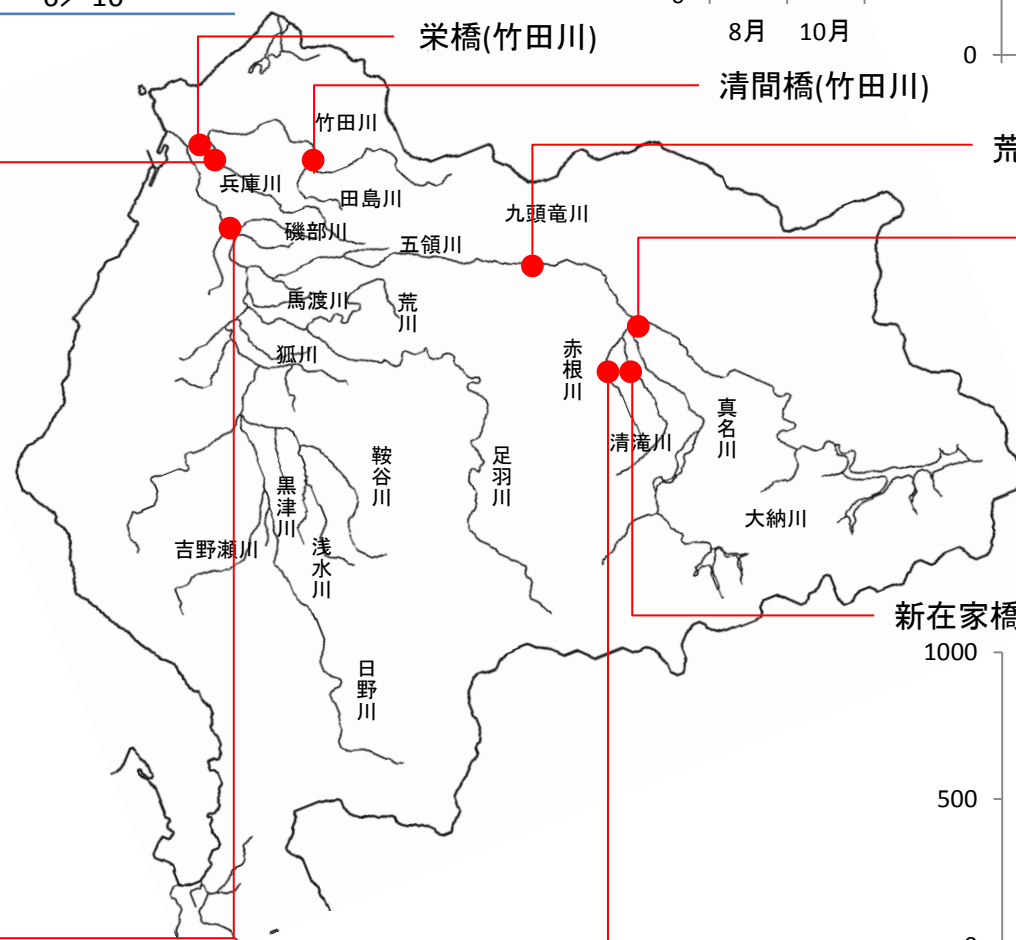
■ ジノテフラン ■ ニテンピラム ■ チアメトキサム ■ イミダクロプリド
■ クロチアニジン ■ アセタミプリド ■ チアクロプリド ■ フィプロニル



新野中橋(兵庫川)



安沢橋(磯部川)



荒鹿橋(九頭竜川)

土布子橋(真名川)

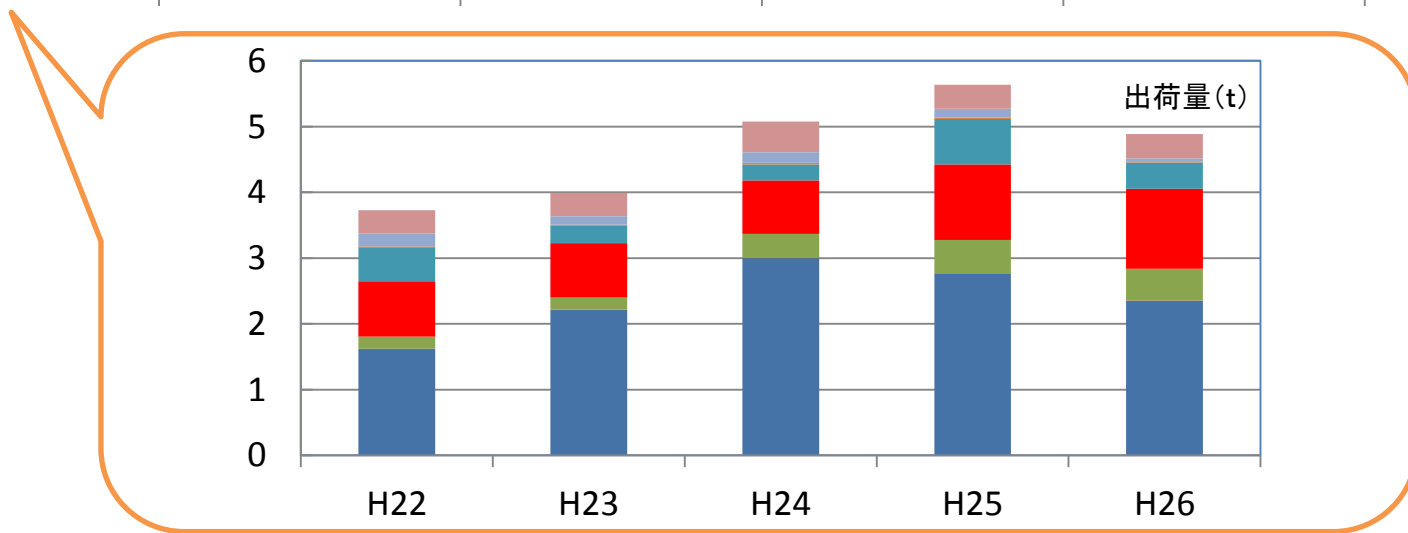
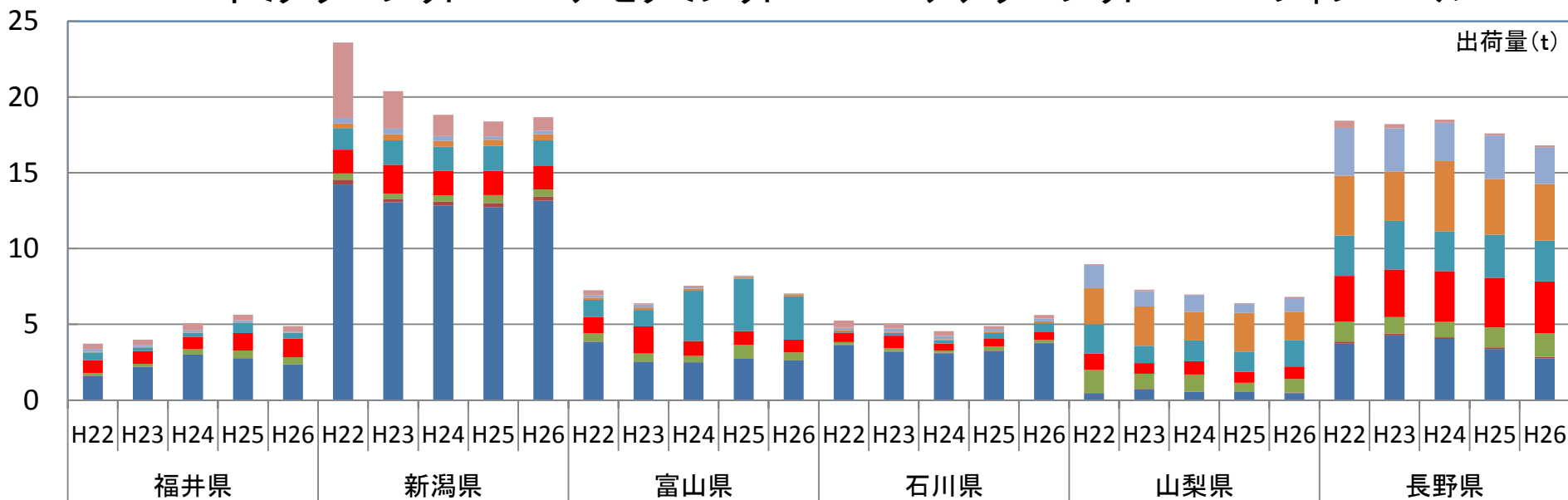
新在家橋(清滝川)

東大月橋(赤根川)

8月 10月

(参考) 甲信越・北陸のネオニコチノイド系農薬の出荷量

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



評価基準

○水産動植物の被害防止に係る農薬登録保留基準値

化合物（濃度範囲 ng/L）	農薬登録保留基準値 ng/L	超過数／総検体数
ジノテフラン（11 ～ 720）	12,000	0 ／ 16
ニテンピラム（ND）	11,000	0 ／ 16
チアメトキサム（ND ～ 12）	3,500	0 ／ 16
イミダクロプリド（ND ～ 8.6）	1,900	0 ／ 16
クロチアニジン（0.77 ～ 170）	2,800	0 ／ 16
アセタミプリド（ND ～ 1.1）	5,700	0 ／ 16
チアクロプリド（ND）	3,600	0 ／ 16
フィプロニル（ND ～ 5.4）	24	0 ／ 16

○水生無脊椎動物群に対する影響を回避するための閾値※

	短期基準 200 ng/L	長期基準 35 ng/L
	超過数／総検体数	超過数／総検体数
ジノテフラン（11 ～ 720）	5 ／ 16	11 ／ 16
クロチアニジン（0.77 ～ 170）	0 ／ 16	9 ／ 16
その他の化合物	閾値以内	

※Christy A. Morrissey et al:Environmental International,74,291-303(2015)

まとめ

前処理法の再検討

- ❑ 固相カートリッジ、遠心分離による脱水時間、試料溶媒濃度を変えることでd体回収率が向上した。
- ❑ 固相カートリッジの違いによる回収率については、ニテンピラムにおいてOASIS-HLBの方が高い回収率を得られた。

河川水調査結果

- ❑ 全ての地点でジノテフラン、クロチアニジンの検出割合が高く、一方でニテンピラム、チアクロプリドは全ての地点で検出下限値以下であった。
- ❑ 検出状況と福井県内の農薬出荷量に関連性があることが推測された。
- ❑ 奥越平野より坂井平野の濃度が高く、10月より8月の濃度が高かった。
- ❑ これらの濃度は全て、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、短期基準で5検体、長期基準で17検体超過していた。

今後の展開(H30年度計画)

- ◆ ネオニコチノイド系農薬は、月(用途)によって使用状況が変わる。
- ◆ 毎月1回測定し、年間の濃度変動を把握し、農薬出荷量等との関連を調査する。

