

福井県におけるネオニコチノイド系農薬の 汚染実態調査

福井県衛生環境研究センター
竹内靖子、西澤憲彰

背景

ネオニコチノイド系農薬とは？



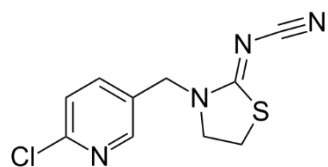
神経毒性の殺虫剤
1990年代～使用

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**。

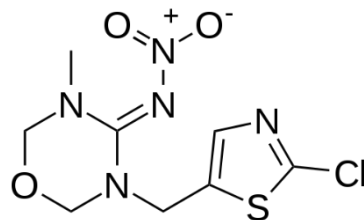
近年では・・・

- ❑ **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。
- ❑ 当センター,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**

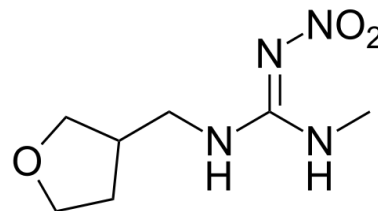
対象8物質 ★は、EUで規制されている。



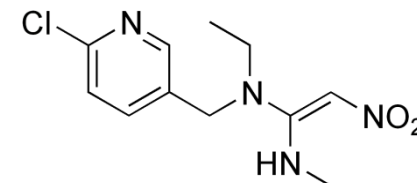
Thiacloprid



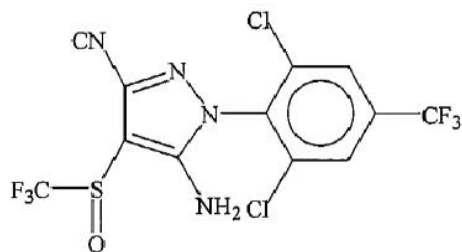
Thiamethoxam★



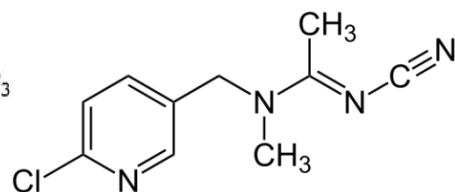
Dinotefuran



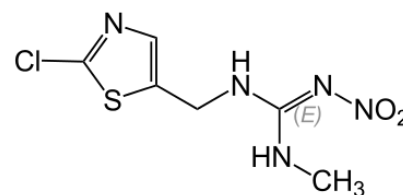
Nitenpyram



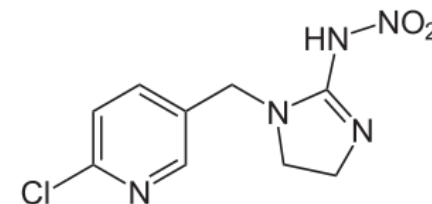
Fipronil★



Acetamiprid



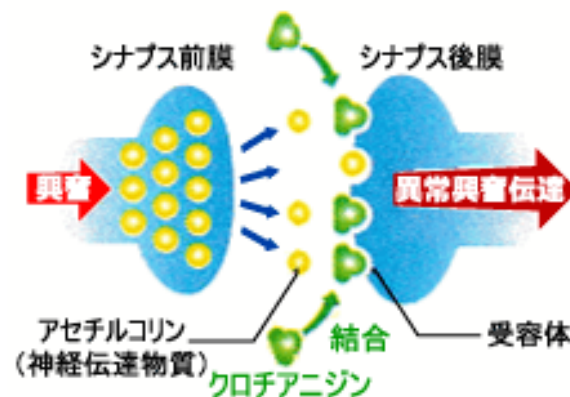
Clothianidin★



Imidacloprid★

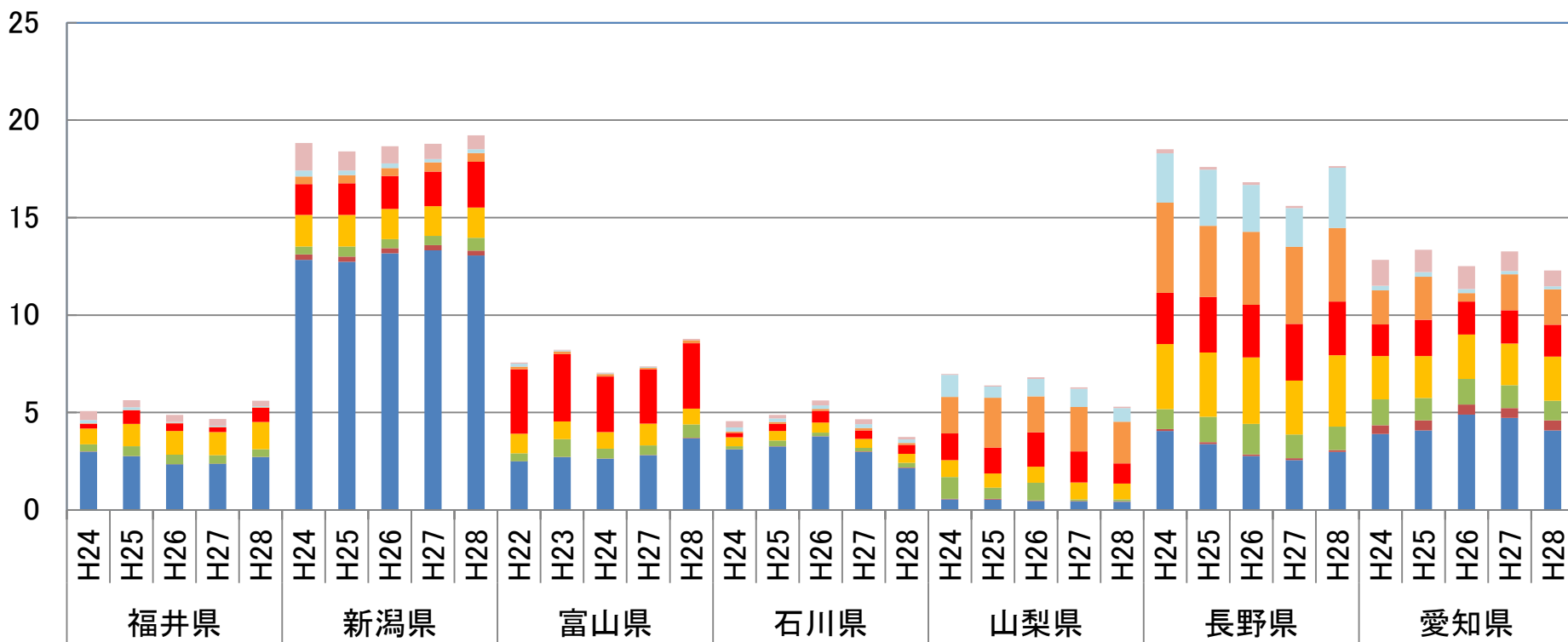


興奮時



甲信越・北陸のネオニコチノイド系農薬の出荷量(t)

■ ジノテフラン ■ ニテンピラム ■ チアメトキシム ■ 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



ジノテフラン、クロチアニジンが多い

出典: 国立環境研究所環境リスク研究センター「化学物質データベースWebKis-Plus(農薬データベース)」

調査概要

目的

年間の濃度変動を把握し、農薬出荷量等により検出要因を調査する。

○調査媒体／調査地点

河川水／坂井地区5地点（本川2地点、支川3地点）

○調査頻度

1回/月（H30.4～H30.11）

○測定項目

ネオニコチノイド系農薬8種の濃度

平成29年度 事前調査

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



坂井地区

新野中橋(兵庫川)

安沢橋(磯部川)

栄橋(竹田川)

清間橋(竹田川)

竹田川

兵庫川

田島川

磯部川

九頭竜川

五領川

馬渡川

荒川

狐川

鞍谷川

吉野瀬川

黒津川

浅水川

足羽川

日野川

木の芽川

深川

笙の川

井の口川

二夜の川

耳川

北川

南川

荒鹿橋(九頭竜川)

土布子橋(真名川)

赤根川

清滝川

真名川

大納川

奥越地区

新在家橋(清滝川)

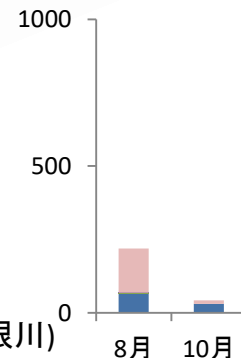
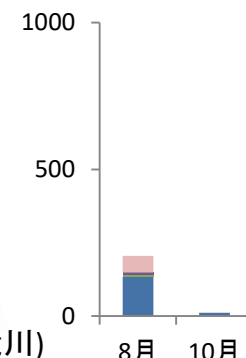
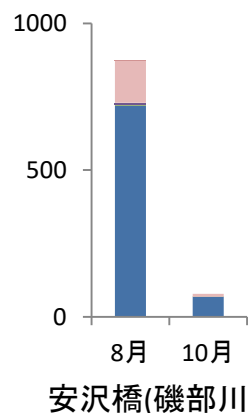
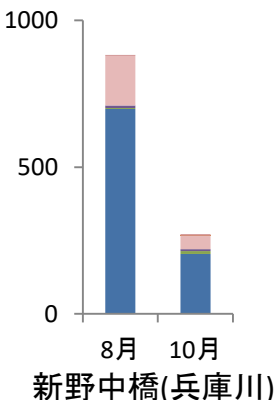
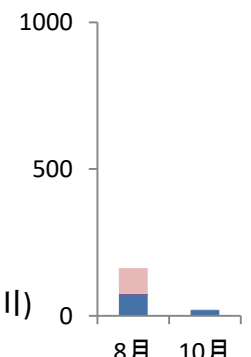
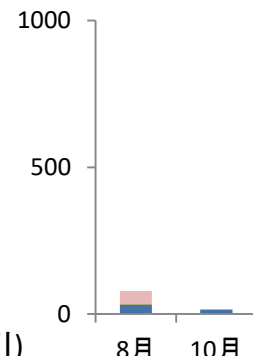
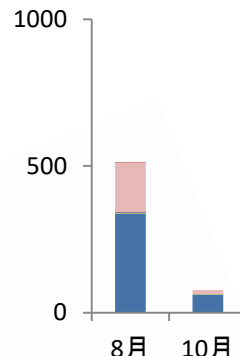
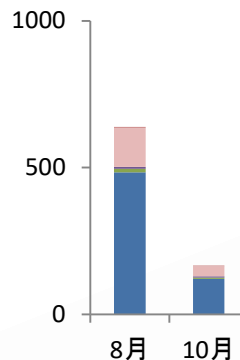
東大月橋(赤根川)

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



詳細調査地点

九頭竜川流域の5地点

<本川>

- 新保橋
- 三国大橋

<支川>

- 栄橋(竹田川)
- 新野中橋(兵庫川)
- 長屋橋(田島川)



測定条件

LC

先行事例を参考にした。

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
移動相流量	0.3 mL/min
注入量	3.0 μL
カラム温度	40 °C

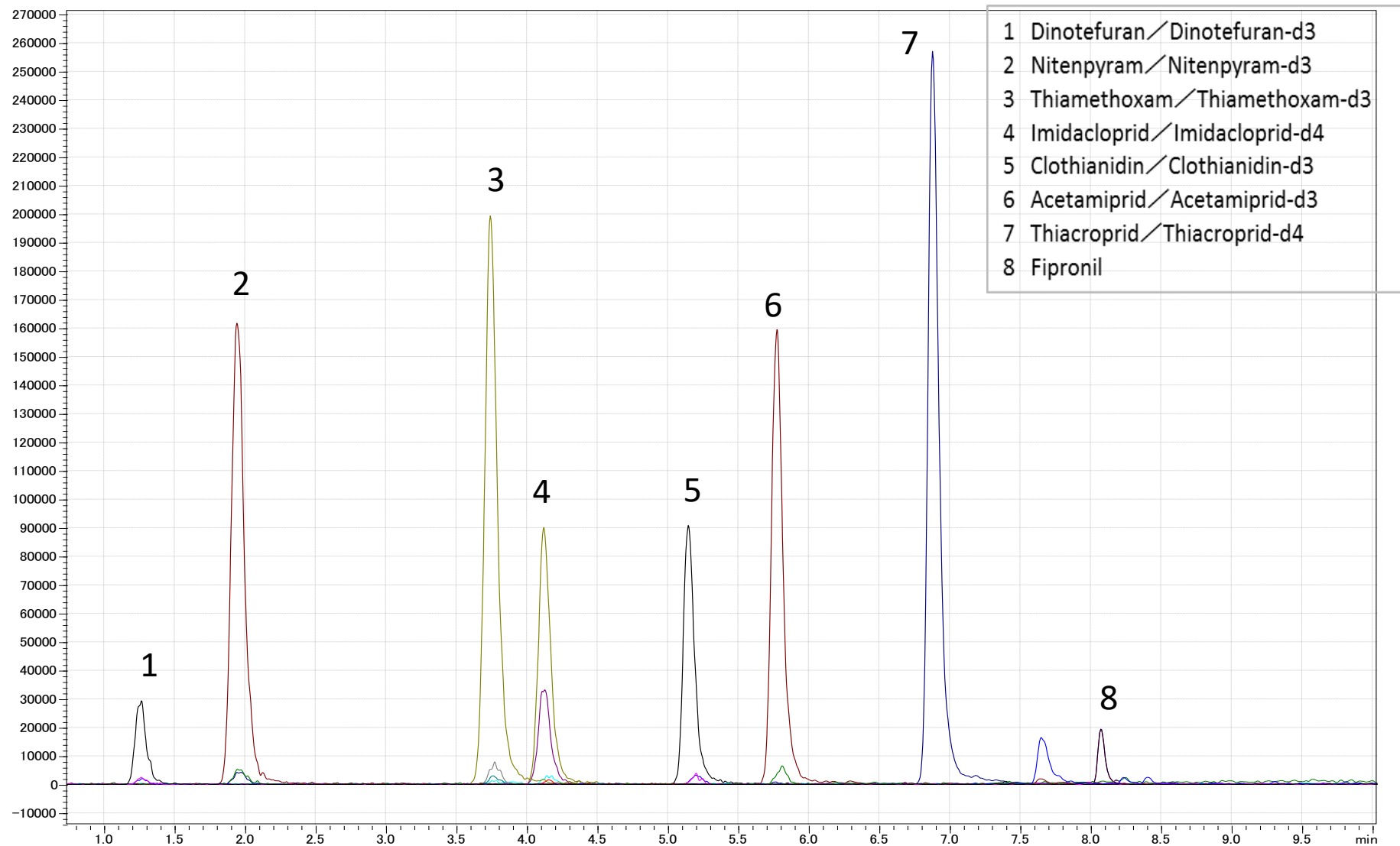
MS/MS

FIAでMRMイベントを最適化した。

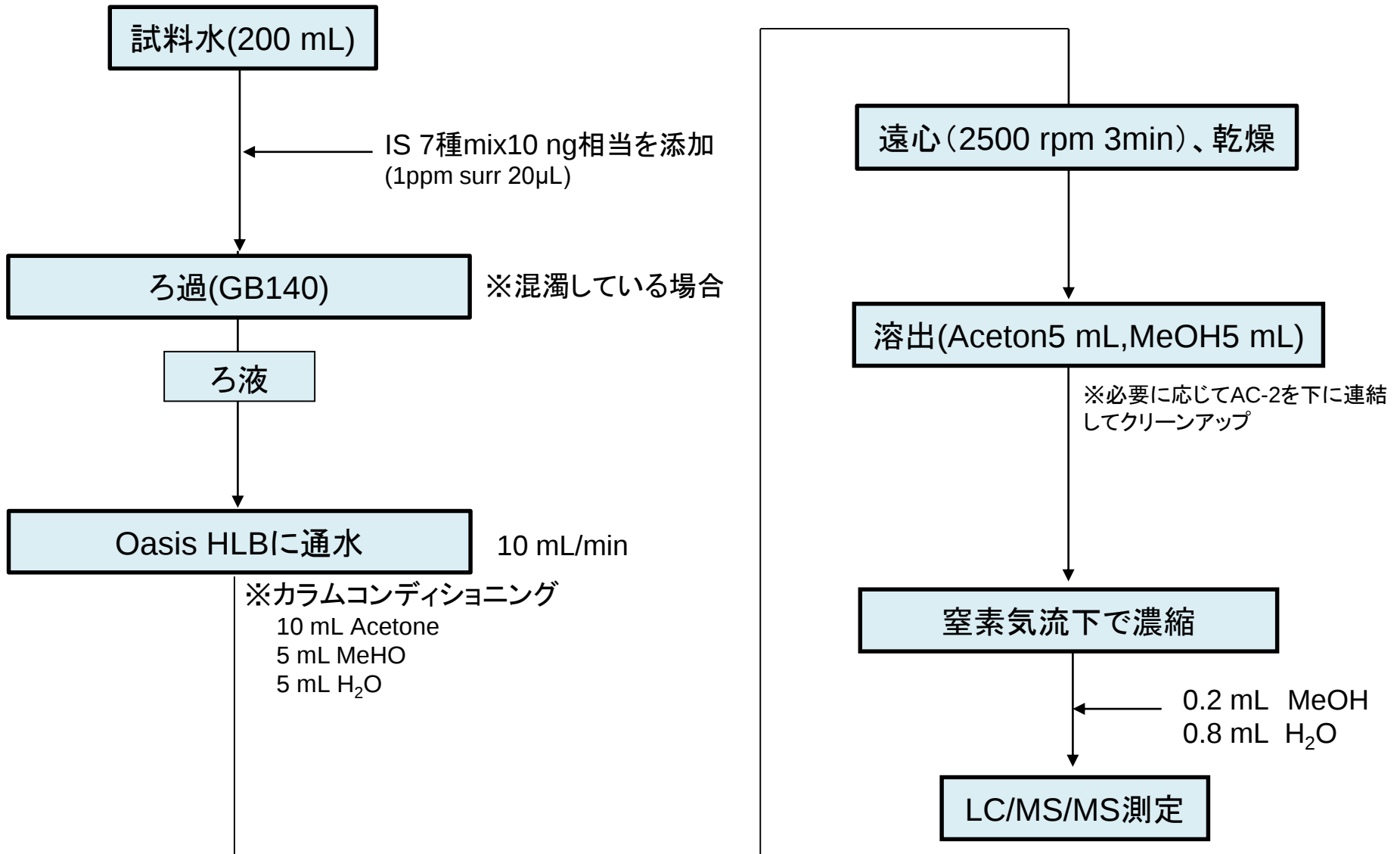
装置	Shimadzu社製 LCMS-8050
イオン化モード／プローブ電圧	ESI(+/-)／+ 4.00 kv/- 3.00 kv
ネブライズガス流量	3 L/min
ドラインガス流量	10 L/min
DL温度／ヒートブロック温度	250 °C／400 °C

クロマトグラム

0.1 ppb



分析フロー



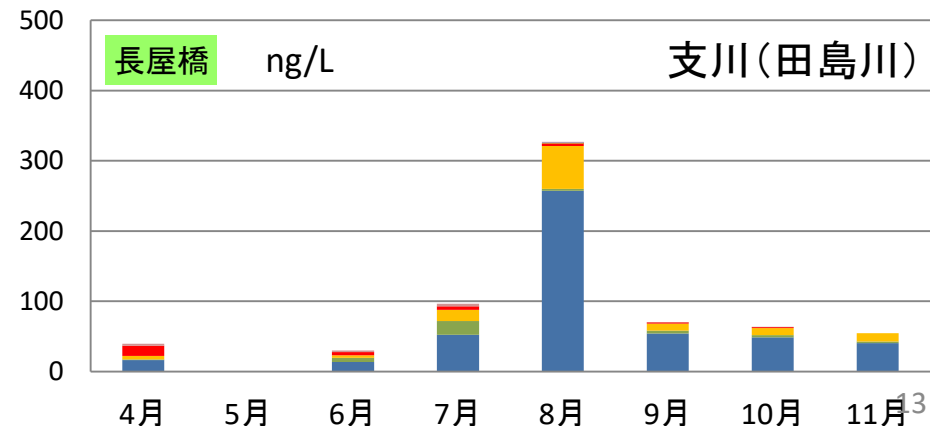
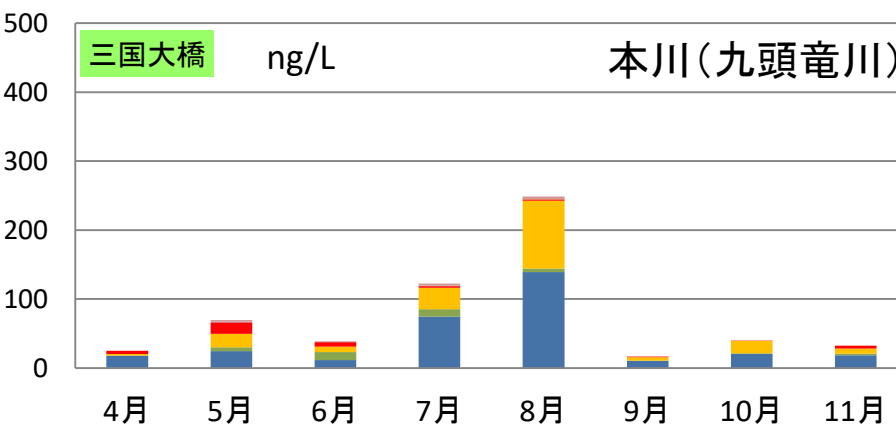
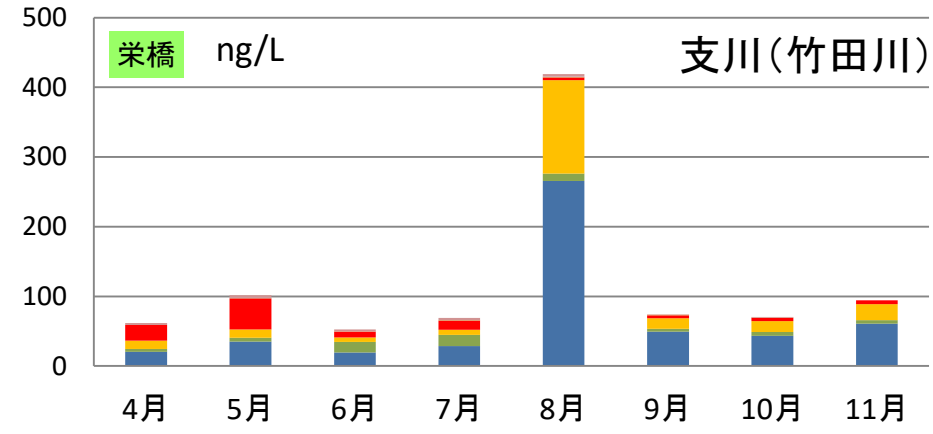
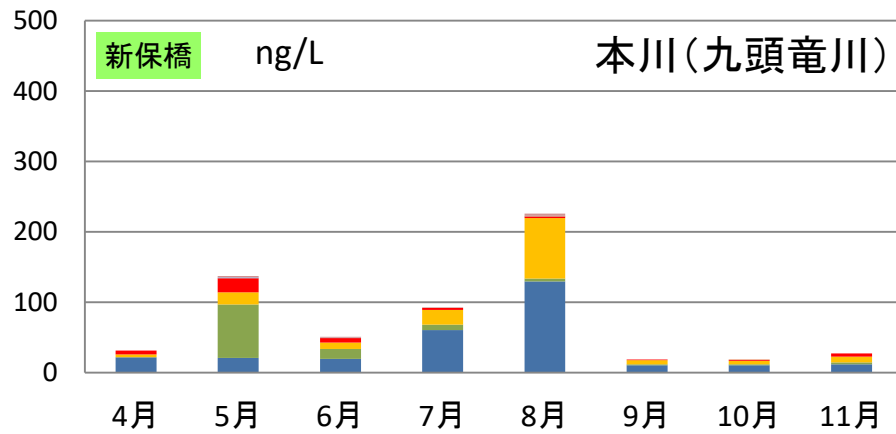
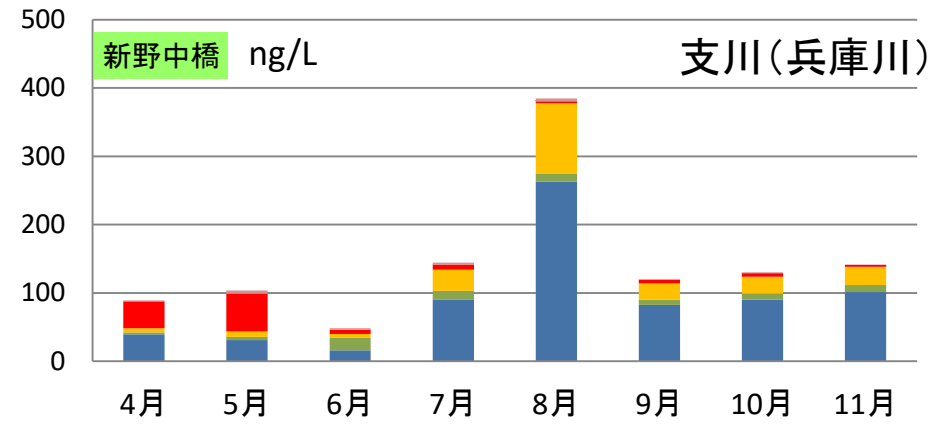
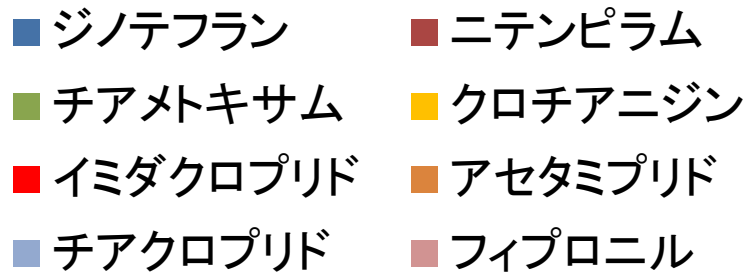
検出下限値と添加回収試験結果

		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
検量線決定係数 R^2		0.9997	0.9986	0.9996	0.9993
添加回収	%	112 (50)	111(86)	118 (100)	98 (90)

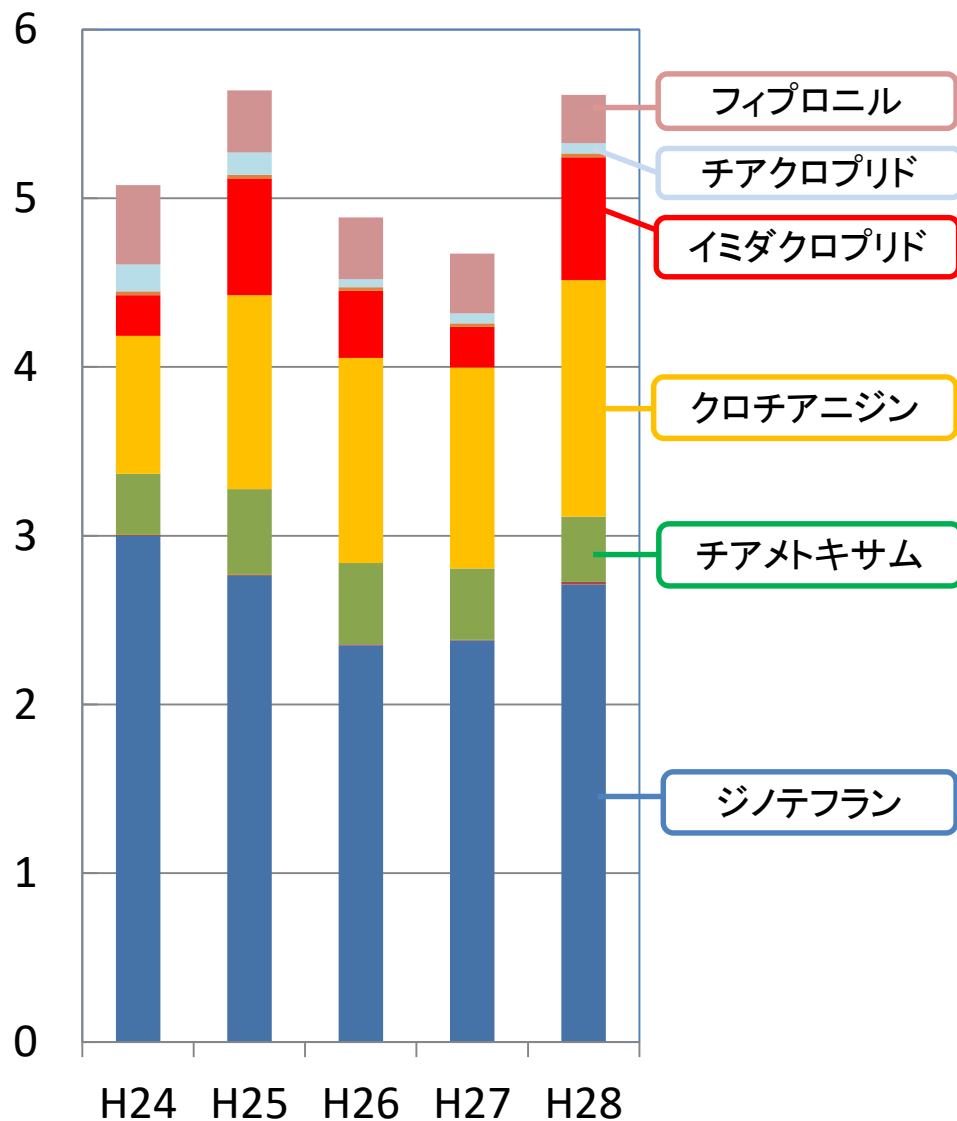
		イミダクロプリド	アセタミプリド	チアクロプリド	フィプロニル
検量線最低濃度	μg/L	0.5	0.5	0.5	0.5
検出下限値	μg/L	0.14	0.078	0.044	0.058
定量下限値	μg/L	0.35	0.20	0.11	0.15
試料換算検出下限値	ng/L	0.68	0.39	0.22	0.29
試料換算定量下限値	ng/L	1.8	1.0	0.57	0.74
検量線決定係数 R^2		0.9972	0.9980	0.9995	0.9990
添加回収	%	111 (72)	110 (92)	114 (90)	95 (87)

()は、サロゲート補正なしの回収率

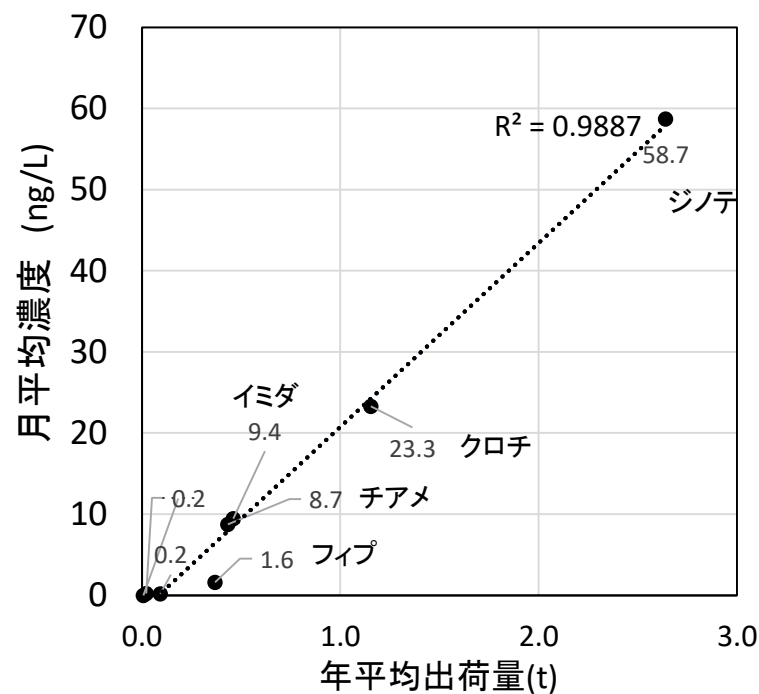
地点毎の濃度推移【4月～11月】



福井県のネオニコチノイド系農薬の出荷量(t)



年平均出荷量と月平均濃度の相関



	平均農薬出荷量 (t)	平均濃度(ng/L)
ジノテフラン	2.641	59
ニテンピラム	0.007	0
チアメトキサム	0.433	8.7
クロチアニジン	1.154	23
イミダクロプリド	0.460	9.4
アセタミプリド	0.022	0.23
チアクロプリド	0.092	0.17
フィプロニル	0.369	1.6

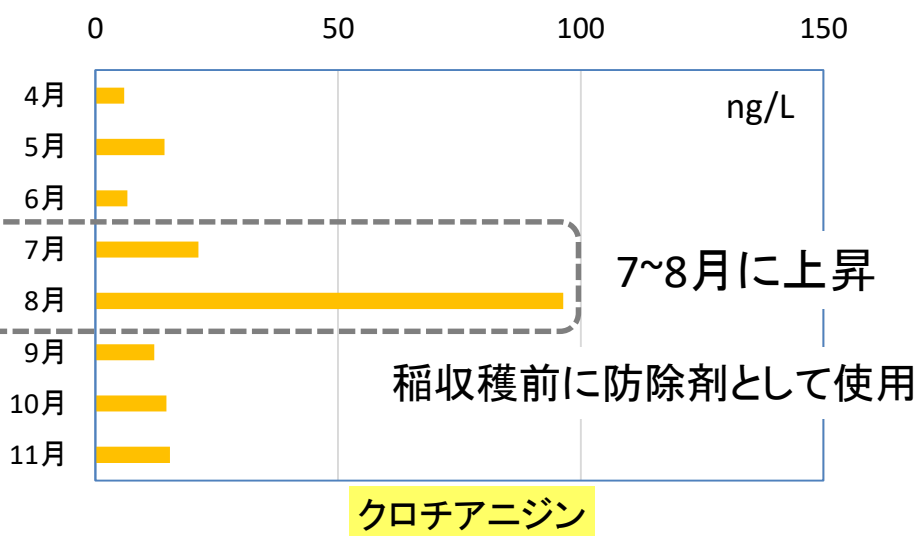
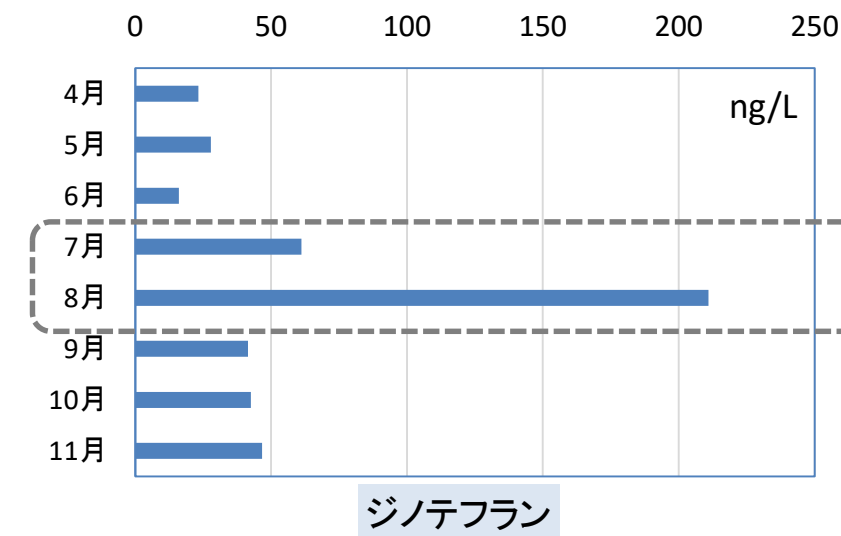
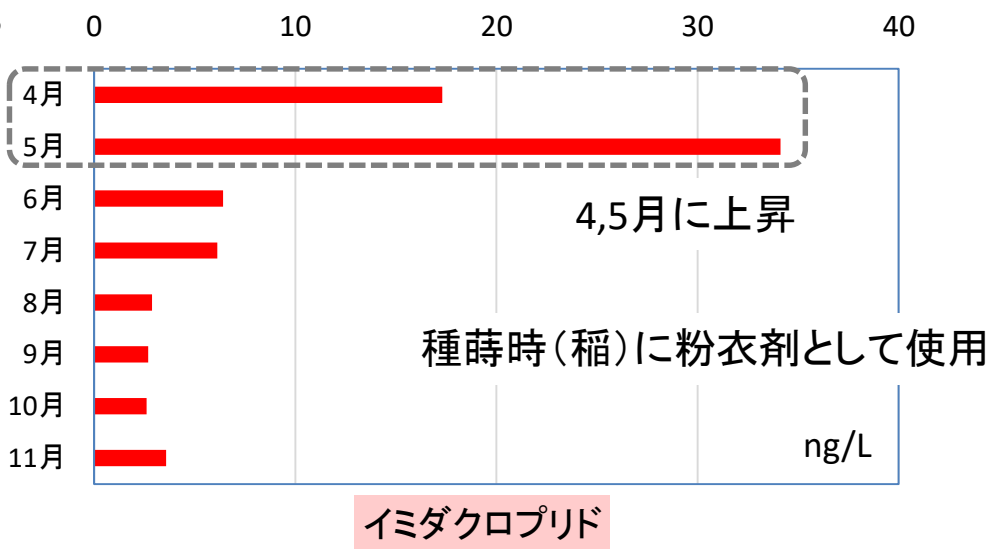
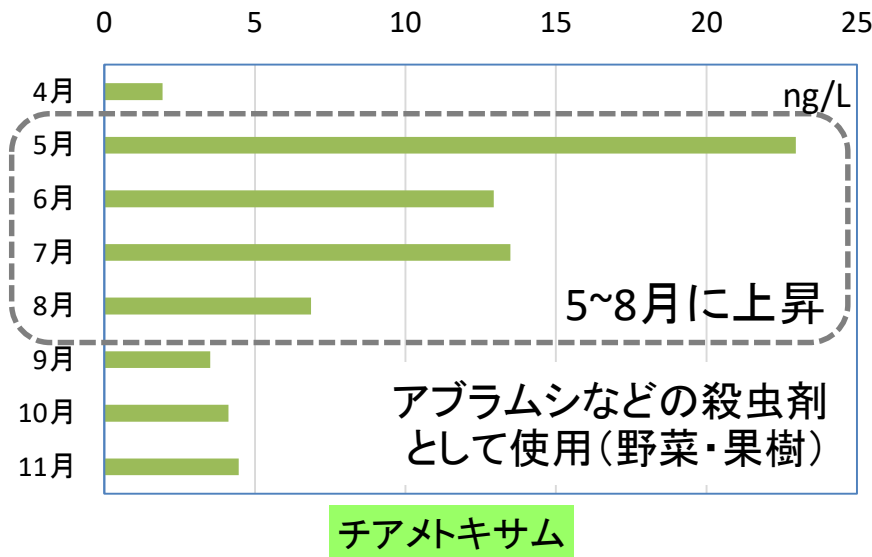
出典: 国立環境研究所環境リスク研究センター「化学物質データベースWebKis-Plus(農薬データベース)」

化合物毎の経月変動(1)

※情報提供:JA花咲ふくい

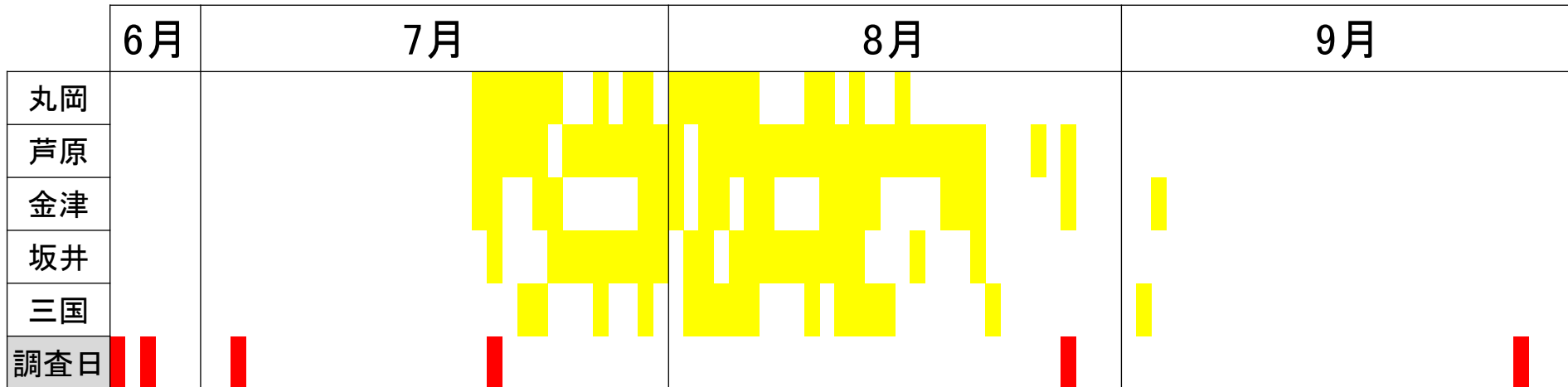
○8化合物中4化合物について、顕著な変動がみられた。

○春にピークとなる化合物、夏にピークとなる化合物の2パターンの変動が確認された。

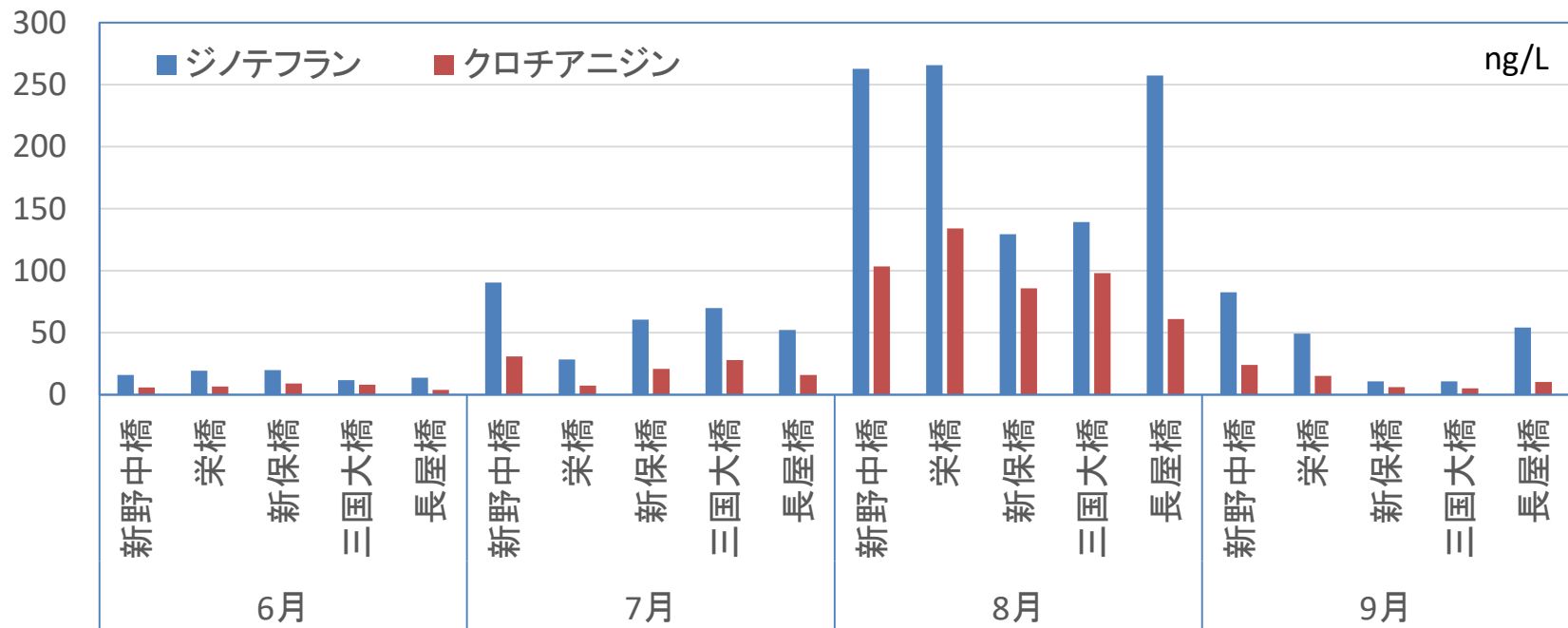


農薬散布(ジノテフラン・クロチアニジン)期間前後の濃度変動

散布日
調査日

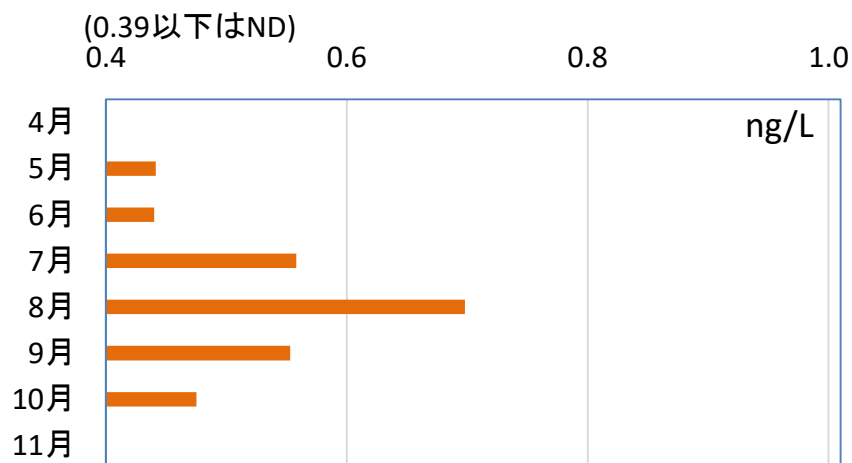


※情報提供:JA花咲ふくい

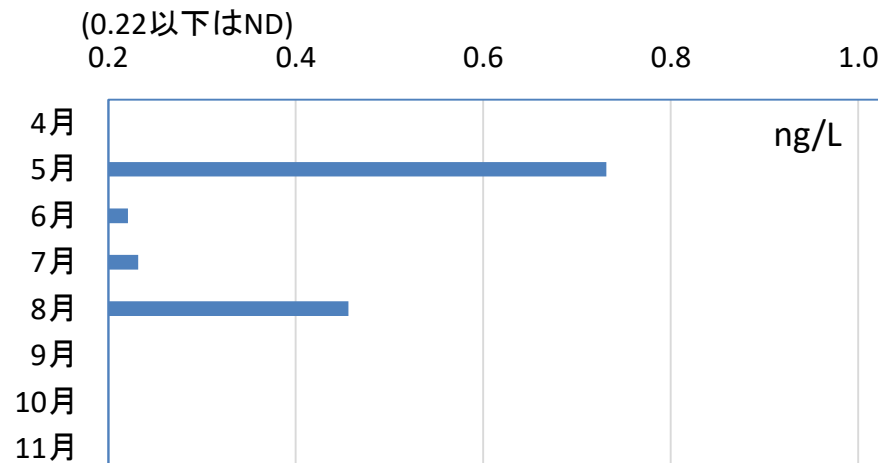


化合物毎の経月変動(2)

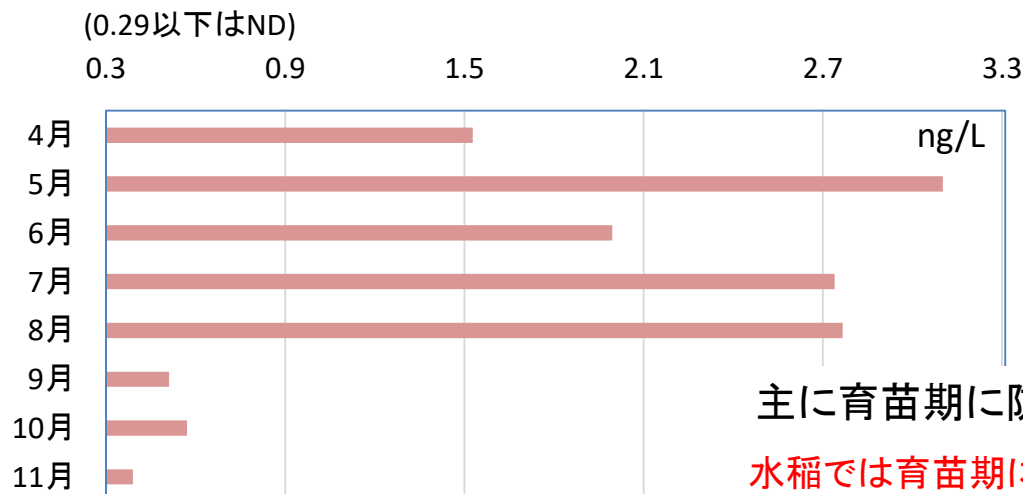
比較的低濃度であった3化合物は、顕著な変動は確認できなかった。



アセタミプリド



チアクロプリド



フィプロニル

主に育苗期に防除剤として使用

水稻では育苗期に施用する方法でだけ
使用が認められている。

三国大橋の7,8月の負荷量

		7月 (17,363,484 m ³ /日)	8月 (11,247,012 m ³ /日)
ジノテフラン	濃度 (ng/L)	74	140
	負荷量 (g/日)	1,293	1,575
クロチアニジン	濃度 (ng/L)	31	98
	負荷量 (g/日)	541	1,102

評価基準

○環境省「水産動植物の被害防止に係る農薬登録基準値」

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 ～ 270）	12,000	0 ／ 39
ニテンピラム（ND）	11,000	0 ／ 39
チアメトキサム（ND ～ 76）	3,500	0 ／ 39
イミダクロプリド（ND ～ 55）	1,900	0 ／ 39
クロチアニジン（2.3 ～ 130）	2,800	0 ／ 39
アセタミプリド（ND ～ 1.2）	5,700	0 ／ 39
チアクロプリド（ND ～ 1.2）	3,600	0 ／ 39
フィプロニル（ND ～ 4.5）	24	0 ／ 39

○水生無脊椎動物群に対する影響を回避するための閾値※

化合物（濃度範囲 ng/L）	短期基準 200 ng/L 超過数／検体数	長期基準 35 ng/L 超 超過数／検体数
ジノテフラン（11 ～ 270）	3 ／ 39	17 ／ 39
チアメトキサム（ND ～ 76）	0 ／ 39	1 ／ 39
クロチアニジン（2.3 ～ 130）	0 ／ 39	5 ／ 39
イミダクロプリド（ND ～ 55）	0 ／ 39	3 ／ 39
その他の化合物	基準値内	

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

まとめ

農薬出荷量、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。これは、福井県の農薬出荷量と類似しており、関連性が示唆された。年平均出荷量と月平均濃度に相関が見られた。
- ❑ チアメトキサムの濃度が5～8月に上昇しているのは、果樹や野菜に使用されている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4～5月に上昇しているのは、種蒔時に使用されている粉衣剤が影響していると考えられた。
- ❑ ジノテフラン、クロチアニジンの濃度が7～8月に上昇しているのは、稲収穫前に使用されている防除剤が影響していると考えられた。

評価基準との比較

- ❑ 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3検体、長期基準で26検体超過していた。