

福井県内におけるネオニコチノイド系農薬の汚染実態について

福井県衛生環境研究センター

○竹内靖子、西澤憲彰

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、浸透移行性、残留性が高く万能な農薬で、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

(1) 分析方法

河川水 200 mL にサロゲート混合標準液 10 μ L 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、LC/MS/MS(Shimadzu 社製 LCMS-8050)を用いて測定した。

(2) 調査地点

図 1 の 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、平成 30 年 4 月から 11 月に毎月 1 回採水した。また、九頭竜川本線地点(三国大橋)については、負荷量算出のため 7 月から 10 月に流量を測定した。



図 1 採取地点

(3) 対象化合物

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

3 結果および考察

(1) 分析方法の確立

対象化合物 8 種類について、液体クロマトグラフ-タンデム型質量分析計(LC/MS/MS)を用いた一斉分析を検討した。

LC 条件は、先行事例¹⁾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 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 測定条件

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℃		
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(+ 4.00 kv / - 3.00 kv)		
m/z	ブリーカー-サイオン> 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	μ g/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 1.5	0.53	0.82	0.76
試料換算定量下限値	ng/L 4	1.4	2.1	1.9
添加回収	% 112	111	118	98

化合物名	Imidacloprid	Acetamiprid	Thiacroprid	Fipronil
検量線最低濃度	μ g/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 1.8	1	0.57	0.74
添加回収	% 111	110	114	95

(2) 検出状況と農薬出荷量、使用量との関連性

全ての地点において、ジノテフラン、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(表 3)。今回の検出状況は、福井県の農薬別出荷量(図 2)²⁾と類似しており、H24~H28 の平均出荷量と 4 月から 11 月の月平均濃度との相関が認められた(図 3)。

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 ng/L	MIN ng/L
	4月	5月	6月	7月	8月	9月	10月	11月				
ジノテフラン	5/5	4/4	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			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			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			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			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			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			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			4.5	ND

※5月は長屋橋が欠測

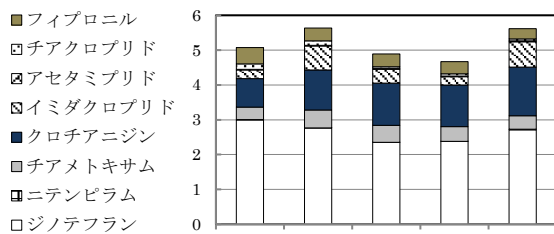


図 2 福井県内の農薬別出荷量(t または kL)

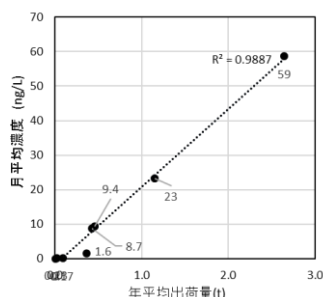


図 3 年平均出荷量と月平均濃度の相関

また、化合物毎の全地点平均値に変動のあった化合物について図 4~6 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 4)。

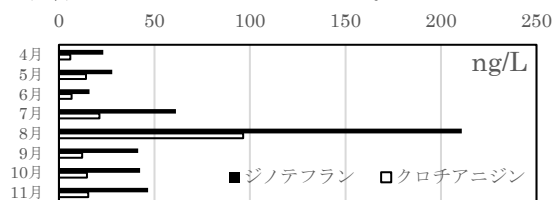


図 4 ジノテフラン、クロチアニジンの経月変動

チアメトキサムの濃度が 5 月~8 月に上昇しているのは、野菜や果樹に使用される同化合物含有の殺虫剤が影響していると考えられ(図 5)、イミダクロプリドが 4 月に上昇しているのは、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 6)。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。

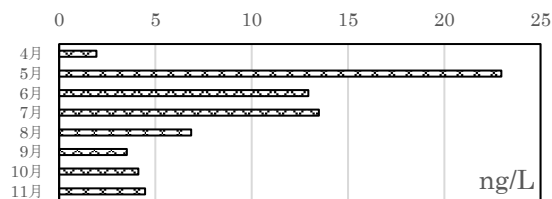


図 5 チアメトキサムの経月変動

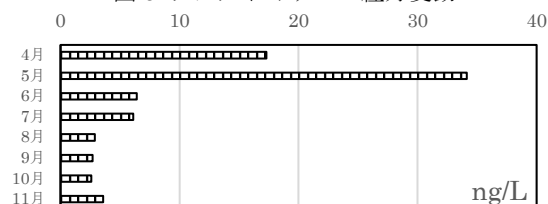


図 6 イミダクロプリドの経月変動

参考までに、濃度の比較的高かった 7,8 月のジノテフランおよびクロチアニジンについて、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 7,8 月の負荷量

	流量 (m ³ /日)	三国大橋	
		7月	8月
ジノテフラン	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) 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)で 3 検体、長期基準(35 ng/L)で 26 検体超過していた。このことから、今後も濃度変動を注視していく必要がある。

4 参考文献

- 1) 平井ら:平成 27 年度福井県衛生環境研究センター年報,P32-39
- 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)

5 謝辞

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いたします。