

中讃地域河川のネオニコチノイド系農薬の実態調査

Survey of Neonicotinoid Pesticides Concentrations in Rivers in the Chusan Region

藤田 直希
Naoki FUJITA豊田 みちる*
Michiru TOYOTA紙本 佳奈**
Kana KAMIMOTO安永 恵
Megumi YASUNAGA

要 旨

ネオニコチノイド系農薬は殺虫剤として農作物に汎用されているが、環境水へ流出したネオニコチノイド系農薬による生態系への影響が懸念されている。そこで、河川水中のネオニコチノイド系農薬の一斉分析法を検討し、中讃地域7河川8地点について四半期ごとにネオニコチノイド系農薬濃度を調査した。すべての試料から6種類のネオニコチノイド系農薬を検出したが、検出濃度は「水域の生活環境動植物の被害防止に係る農薬登録基準」の登録基準値を大幅に下回っていた。

キーワード：ネオニコチノイド系農薬、河川水、液体クロマトグラフ質量分析計

I はじめに

ネオニコチノイド系農薬は、1990年代から使用され始めた殺虫剤で、農作物等に汎用されている。日本におけるネオニコチノイド系農薬の出荷量は、1990年代から2000年代にかけて、販売開始から右肩上がりに増加していき、2008年付近をピークに現在は横ばいで、香川県の出荷量も似た推移を辿っている¹⁾。

環境省は、農薬の昆虫類への影響に関する検討会による「我が国における農薬がトンボ類及び野生ハナバチ類に与える影響について」²⁾を公表しているが、農薬以外の要因があること、農薬の暴露量の把握が十分ではないことなどから、ネオニコチノイド系農薬がトンボ類や野生ハナバチ類に与える影響については明らかになっておらず、引き続き知見の集積を進めることとなっている。

国内河川におけるネオニコチノイド系農薬濃度調査は各地で実施されているが^{3~6)}、香川県内の河川におけるデータはない。そこで、河川水中ネオニコチノイド系農薬の一斉分析法を検討し、その一斉分析法を用いて県内中讃地域河川におけるネオニコチノイド系農薬濃度の実態調査を実施した。

II 方法

1 調査対象農薬

ネオニコチノイド系農薬及びその代謝物として、アセタミプリド、イミダクロプリド、クロチアニジン、ジノテフラン、チアクロプリド、チアクロプリドアミド、チ

アメトキサム、ニテンピラム、CPF、CPMF、フィプロニル、フィプロニルスルホンの計12項目を対象とした。

2 試薬等

(1) 試薬

アセトンは残留農薬試験用、溶出及び試料溶解用のメタノールはHPLC用、移動相のメタノール、ギ酸はLC/MS用を使用した。

(2) 標準品

富士フィルム和光純薬(株)製ネオニコチノイド系農薬混合標準液(各20 µg/mLアセトニトリル溶液)、富士フィルム和光純薬(株)製フィプロニル標準物質、富士フィルム和光純薬(株)製フィプロニルスルホン標準品を用いた。

(3) 固相抽出、精製用ミニカラム

固相抽出用ミニカラムはWaters社製Oasis PRiME HLB 6 cc(200 mg)、精製用ミニカラムにはGL Sciences社製InertSep Slim GC 400 mgを用いた。

3 装置及び測定条件

(1) 装置：液体クロマトグラフ・タンデム型質量分析計 ACQUITY Xevo TQD/ACQUITY UPLC H-Class(Waters社製)

(2) 測定条件

分析カラム：Waters ACQUITY UPLC BEH C18(2.1×100 mm、粒子径1.7 µm)(Waters社製)

移動相1：A液—5 mmol/L酢酸アンモニウム0.05%ギ酸水溶液、B液—5 mmol/L酢酸アンモニウム0.05%ギ酸

*香川県薬務感染症対策課

**香川県中讃保健福祉事務所

含有メタノール溶液

グラジエント条件: B液濃度5% (0分) → 40% (1分)
→ 65% (2分) → 100% (8分) → 5% (8.1分) → 5%
(13分)

移動相2: A液-0.5 mmol/L 酢酸アンモニウム水溶液、
B液-0.5 mmol/L 酢酸アンモニウム含有メタノール溶液
グラジエント条件: B液濃度5% (0分) → 40% (1分)
→ 65% (2分) → 100% (8分) → 5% (8.1分) → 5%
(13分)

カラム温度: 40°C、流速: 0.3 mL/min

試料注入量: 5 µL

イオン化法: エレクトロスプレーイオン化 (ESI) 法、
ポジティブモード、ネガティブモード

デソルベーション温度: 450°C

移動相1の分析対象: アセタミプリド、クロチアニジン、
ジノテフラン、チアクロプリド、チアクロプリドアミド、
チアメトキサム、ニテンピラム、CPF、CPMF

移動相2の分析対象: イミダクロプリド、フィプロニル、
フィプロニルスルホン

MRM条件を表1に示す。

表1 MRM条件

成分名	保持時間 (分)	ESI (+/-)	定量イオン (m/z)	CV (%)	CE (V)
アセタミプリド	3.51	+	223>126	34	20
イミダクロプリド	3.34	+	256>175	34	20
クロチアニジン	3.38	+	250>169	24	12
ジノテフラン	2.76	+	203>129	25	10
チアクロプリド	3.66	+	253>126	41	20
チアクロプリドアミド	3.38	+	271>126	28	28
チアメトキサム	3.10	+	292>211	28	12
ニテンピラム	2.97	+	271>126	31	25
CPF	3.53	+	199>128	22	18
CPMF	2.75	+	212>126	30	18
フィプロニル	5.91	-	435>330	15	14
フィプロニルスルホン	6.23	-	451>415	46	14

CV: コーン電圧, CE: コリジョンエネルギー

4 試験溶液の調製

試料約250 mLを5Aろ紙で吸引ろ過し、ろ過した試料200 mLを固相抽出カラムに負荷する。約10 mL/分の速さになるよう陰圧にして通水する。通水後、水10 mLで洗う。精製カラムをコンディショニングし、固相抽出カラムに接続した後、アセトン10 mLで溶出する(フラクションA)。その後、1%ギ酸メタノール10 mLで溶出する(フラクションB)。それぞれのフラクションを濃縮し、水:メタノール(1:1)1 mLに溶解後、メンブレンフィルター(0.20 µm以下)でろ過したものを試験溶液とした。フラクションAはCPMF以外の項目、フラクションBはCPMFを対象とした。

5 試料

(1) 一斉分析法検討

河川水をポリプロピレン製容器に採取して分析法検討用試料として用いた。

(2) 実態調査

香川県中讃地域の環境基準点8地点(青海川・青海橋、綾川・雲井橋、大東川1・富士見橋、大東川2・新町橋、西汐入川・塩屋橋、金倉川・水門橋、桜川・金毘羅橋、弘田川・潮止水門上)を対象とした。試料採取は四半期ごとに実施した(2020年5月14日、8月5~6日、11月5日、2021年2月24~25日)。試料はポリプロピレン製容器に採取して実験室に持ち帰り、試験溶液の調製に従って処理した。

III 結果

1 分析法検討

各農薬がS/N比10程度となる濃度(0.5~2.0 ng/L)で分析法検討用試料に添加し、試験溶液の調製に従って処理した結果(n=7)を表2に示す。「化学物質環境実態調査実施の手引き(平成27年度版)」⁷⁾に従って、一斉分析法の検出下限値及び定量下限値を算出した。

表2 添加回収率、検出下限値及び定量下限値

成分名	添加濃度 (ng/L)	回収率		MDL (ng/L)	MQL (ng/L)
		平均 (%)	CV (%)		
アセタミプリド	0.5	101	9.8	0.19	0.49
イミダクロプリド	1.5	106	6.5	0.40	1.04
クロチアニジン	2.0	121	3.2	0.30	0.77
ジノテフラン	0.5	87	7.8	0.13	0.34
チアクロプリド	0.5	96	4.0	0.07	0.19
チアクロプリドアミド	0.5	103	7.2	0.14	0.37
チアメトキサム	0.5	111	5.8	0.12	0.32
ニテンピラム	1.0	93	9.4	0.34	0.87
CPF	0.5	119	6.0	0.14	0.36
CPMF	0.5	108	4.7	0.10	0.25
フィプロニル	1.0	105	5.0	0.20	0.52
フィプロニルスルホン	0.5	82	10.5	0.17	0.43

CV: 変動係数, MDL: 検出下限値, MQL: 定量下限値

各農薬の回収率は82~121%で、検出下限値は0.07~0.40 ng/L、定量下限値は0.19~1.04 ng/Lだった。

イミダクロプリド、フィプロニル、フィプロニルスルホンは、移動相2による測定の方が、検出下限値及び定量下限値が低かったため、移動相2を用いた。

2 実態調査

河川、農薬、採取月ごとの河川水中農薬濃度を表3に示す。イミダクロプリド、クロチアニジン、ジノテフラン、チアメトキサム、CPMF、フィプロニルスルホンは、すべての試料から検出した。その他の農薬の検出率(n=32)

表3 河川水中農薬濃度

河川	アセタミプリド(ng/L)				イミダクロプリド(ng/L)				クロチアニジン(ng/L)				ジノテフラン(ng/L)			
	5月	8月	11月	2月	5月	8月	11月	2月	5月	8月	11月	2月	5月	8月	11月	2月
青海川	120	ND	ND	Tr	4.1	37	3.6	2.3	9.2	14	8.1	6.4	95	2100	440	220
綾川	1.5	Tr	0.50	ND	Tr	7.7	1.8	Tr	1.5	2.9	3.1	1.0	35	190	150	70
大東川1	18	5.1	8.8	1.0	33	23	1.8	Tr	4.7	8.0	6.0	3.0	130	1900	250	150
大東川2	11	2.5	1.6	1.3	30	18	1.7	5.4	5.7	7.2	6.7	3.5	130	1300	250	100
西汐入川	8.9	0.75	2.7	36	6.9	2.8	2.2	Tr	11	8.4	3.4	2.8	89	680	150	89
金倉川	28	Tr	9.0	Tr	3.3	2.3	2.8	1.1	8.9	9.5	8.3	3.9	120	350	300	110
桜川	19	0.55	0.60	0.85	5.1	5.1	2.7	Tr	9.0	6.7	4.5	5.3	140	940	210	83
弘田川	17	0.95	1.9	1.5	4.8	4.4	Tr	Tr	9.3	4.6	5.2	2.0	110	780	200	78

河川	チアクロプリド(ng/L)				チアクロプリドアミド(ng/L)				チアメトキサム(ng/L)				ニテンピラム(ng/L)			
	5月	8月	11月	2月	5月	8月	11月	2月	5月	8月	11月	2月	5月	8月	11月	2月
青海川	ND	Tr	ND	ND	ND	1.2	ND	ND	3.9	6.8	1.9	2.6	ND	ND	ND	ND
綾川	ND	ND	ND	ND	0.45	Tr	Tr	ND	0.90	0.65	5.2	0.55	ND	ND	ND	ND
大東川1	7.4	0.20	ND	ND	3.2	1.4	0.40	Tr	4.1	5.4	21	4.7	ND	ND	ND	ND
大東川2	4.1	Tr	ND	ND	2.9	0.60	0.40	ND	3.0	3.9	21	4.5	ND	ND	ND	ND
西汐入川	0.45	ND	0.20	ND	ND	Tr	Tr	ND	3.0	5.3	10	20	ND	ND	ND	ND
金倉川	ND	ND	Tr	ND	ND	ND	ND	ND	3.3	3.4	11	17	ND	ND	ND	ND
桜川	ND	ND	Tr	ND	ND	ND	ND	ND	18	2.8	24	2.8	ND	ND	ND	ND
弘田川	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	1.8	1.8	12	1.8	ND	ND	ND	ND

河川	CPF(ng/L)				CPMF(ng/L)				フィプロニル(ng/L)				フィプロニルスルホン(ng/L)			
	5月	8月	11月	2月	5月	8月	11月	2月	5月	8月	11月	2月	5月	8月	11月	2月
青海川	ND	ND	ND	ND	1.4	0.50	0.30	0.45	1.7	Tr	Tr	Tr	1.1	0.95	0.45	Tr
綾川	ND	ND	ND	ND	1.4	0.30	0.25	Tr	0.75	2.2	0.75	ND	1.4	4.3	2.8	0.80
大東川1	0.60	Tr	ND	ND	2.4	0.65	0.25	0.35	3.2	5.4	2.6	1.4	3.9	14	3.1	2.1
大東川2	ND	ND	ND	ND	2.4	0.75	0.35	0.35	4.2	6.1	3.3	2.3	3.8	13	3.7	2.0
西汐入川	Tr	Tr	Tr	ND	2.3	0.30	0.95	1.5	3.0	5.8	1.8	2.5	3.0	10	2.8	1.6
金倉川	Tr	Tr	ND	ND	0.60	0.30	1.4	0.45	1.5	1.9	0.80	1.1	2.0	5.4	2.5	1.6
桜川	ND	ND	ND	ND	1.2	0.35	0.90	0.35	2.9	3.7	2.7	1.9	3.8	10	4.0	1.4
弘田川	ND	Tr	ND	ND	0.75	0.30	0.95	0.30	2.9	2.7	1.3	1.0	2.6	6.9	2.3	1.2

ND: 検出下限値未滿

Tr: 検出下限値以上定量下限値未滿

は、アセタミプリド(91%)、チアクロプリド(28%)、チアクロプリドアミド(41%)、ニテンピラム(0%)、CPF(25%)、フィプロニル(97%)だった。

各農薬(ニテンピラム、代謝物を除く)の最大濃度を表4に示す。ジノテフランが2.1 µg/L(青海川・8月)で最も高い濃度だった。「水域の生活環境動植物の被害防止に係る農薬登録基準」⁸⁾における基準値を超える農薬はなかった。

表4 検出された最大濃度と基準値

成分名	最大濃度(µg/L)	基準値(µg/L)
アセタミプリド	0.12	2.5
イミダクロプリド	0.037	1.9
クロチアニジン	0.014	2.8
ジノテフラン	2.1	12
チアクロプリド	0.0074	3.6
チアメトキサム	0.024	3.5
フィプロニル	0.0061	0.024

基準値: 水域の生活環境動植物の被害防止に係る農薬登録基準

IV 考察

1 分析法検討

河川水中農薬濃度は雨水等によって希釈されているため、移動相の検討においては、農薬標準液0.2 ng/mL(試料濃度として1 ng/L)を定量下限値の目標とした。しかし、移動相1では、フィプロニル標準液1 ng/mL(試料濃度として5 ng/L相当)のS/N比が10を下回っており、目標の定量下限値を得られないと考えられた。そこで、酢酸アンモニウムの濃度を下げ、ギ酸を含まない移動相2を用いた結果、フィプロニル標準液0.2 ng/mL(試料濃度として1 ng/L相当)のS/N比が10を上回ったため、フィプロニルの定量には移動相2を用いた。

イミダクロプリド及びフィプロニルスルホンでは、移動相2の方が定量下限値は小さくなるため、移動相2を用いた。

溶出液の検討の際、アセトンによる溶出ではCPMFが溶出されなかった(n=3、回収率: 3~4%)が、1%ギ酸メタ

ノールを用いると回収率が改善した (n=3、回収率: 78%~89%) ため、CPMF のみ 1%ギ酸メタノールを用いて溶出したフラクション B で定量することとした。

今回検討した一斉分析法は、河川水中ネオニコチノイド系農薬 12 項目を分析可能だった。定量下限値は、イミダクロプリドの 1.04 ng/L を除いてすべて 1 ng/L 未満であり、良好な検出感度を得られた。今回対象としなかった県内の他の河川においても、この一斉分析法を使用すれば、ネオニコチノイド系農薬濃度の実態を調査できると考えられる。

2 実態調査

すべての試料からネオニコチノイド系農薬 6 項目を検出しており、いずれの流域においてもこれらのネオニコチノイド系農薬が汎用されていると推測された。

ジノテフランの濃度推移では、すべての地点において 8 月に濃度が最も高かった。ジノテフランは水稻に使用される農薬であり、この地域の使用時期は 7 月~9 月である⁹⁾ことから、水稻に使用されたジノテフランが田面水から河川へ流出しており、それを反映していると考えられた。河川のジノテフラン濃度の季節変動は他地域でも報告^{4,5)}されており (大阪府内河川: 8 月下旬から 9 月に上昇、福井県内河川: 8 月に上昇)、香川県も同様の結果であった。

今回、ニテンピラムはまったく検出されなかったが、香川県内の出荷量がネオニコチノイド系農薬で最も少ない (26 L または kg、2018 年)¹⁾ ことと、自然水中光分解の半減期が短い (約 30 分)¹⁰⁾ ことが要因として考えられる。

「水域の生活環境動植物の被害防止に係る農薬登録基準」の基準値に対する最大濃度の割合が高かった農薬は、フィプロニル (25%)、ジノテフラン (17%) で、他の農薬は基準値の 5% 未満だった。フィプロニルの最大濃度は 6.1 ng/L で、他の農薬の最大濃度と比較して低い値だった。しかし、フィプロニルは他のネオニコチノイド系農薬と比較して水産動植物への急性毒性が高いことから、基準値が低く設定¹¹⁾ されているため、基準値に対する最大濃度の割合が高かった。

今回の調査はデータ数が少ないため、降水量や香川県の河川の特徴、農業の特徴が、河川水中ネオニコチノイド系農薬濃度に与える影響を考察できなかった。また、対象地域の農薬使用実態 (使用量、使用時期) を調査していないため、流出率についても把握できていない。今

後の調査はこれらの課題を解決できる手法で行う必要がある。

ジノテフラン及びクロチアニジンを地下水から検出した尼崎市の報告¹²⁾や、瀬戸内海の海水からジノテフランを検出した報告¹³⁾など、河川水だけでなく地下水や海水からもネオニコチノイド系農薬は検出されている。今回、香川県中讃地域の河川水を調査したが、県内他地域の河川水や地下水においても、ネオニコチノイド系農薬は流出していると推測される。

V まとめ

検討した一斉分析法は、河川水中のネオニコチノイド系農薬 12 項目をまとめて分析可能で、検出感度良好だった。実態調査では、すべての河川から農薬 6 項目を検出し、最大濃度はジノテフラン 2.1 µg/L だったが、「水域の生活環境動植物の被害防止に係る農薬登録基準」における基準値を超える試料はなかった。

文献

- 1) 国立研究開発法人 国立環境研究所: 化学物質データベース Webkis-Plus
https://www.nies.go.jp/kisplus/src_chem/chem
(令和3年9月14日閲覧)
- 2) 環境省: 我が国における農薬がトンボ類及びハナバチ類に与える影響について
https://www.env.go.jp/water/dojo/noyaku/ecol_risk/konchurui.html (令和3年9月14日閲覧)
- 3) 志水信弘, 柏原学, 古閑豊和: 福岡県内河川におけるネオニコチノイド系農薬及びフィプロニルの動態, 福岡県保健環境研究所年報, 第44号, 72-76, 2017
- 4) 大山浩司, 矢吹芳教, 伴野有彩: 大阪府内の河川水中におけるネオニコチノイド系農薬濃度の季節変動の把握及び生態リスク評価, 水環境学会誌, Vol. 42, No. 6, 277-284, 2019
- 5) 竹内靖子, 西澤憲彰: 福井県におけるネオニコチノイド系農薬の実態調査, 福井県衛生環境研究センター年報, 第17巻, 71-75, 2018
- 6) 佐藤学, 上村仁, 小坂浩司, 浅見真理, 鎌田素之: 神奈川県相模川流域における河川水及び水道水のネオニコチノイド系農薬等の実態調査, 水環

境学会誌, Vol. 39, No. 5, 153-162, 2016

- 7) 環境省：化学物質環境実態調査実施の手引き（平成27年度版），2015
- 8) 環境省：水域の生活環境動植物の被害防止に係る農薬登録基準
<https://www.env.go.jp/water/sui-kaitei/kijun.html>（令和3年9月14日閲覧）
- 9) JA香川県：各地区水稻栽培しおり
<https://www.kw-ja.or.jp/farmer/paddy/>（令和3年9月14日閲覧）
- 10) 環境省：水産動植物の被害防止に係る農薬登録保留基準として環境大臣が定める基準の設定に関する資料 ニテンピラム
https://www.env.go.jp/water/sui-kaitei/kijun/rv/351nitenpyram_1.pdf（令和3年9月14日閲覧）
- 11) 環境省：水産動植物の被害防止に係る農薬登録保留基準として環境大臣が定める基準の設定に関する資料 フィプロニル
https://www.env.go.jp/water/sui-kaitei/kijun/rv/352fipronil_1.pdf（令和3年9月14日閲覧）
- 12) 三宅謙，篠原紘恵，中井良人：尼崎市内の地下水におけるネオニコチノイド系農薬の濃度分布，尼崎市立衛生研究所報，第46号，31-33，2019
- 13) 羽野健志，河野久美子：瀬戸内海燧灘および大阪湾におけるネオニコチノイド系農薬の濃度，環境毒性学会誌，23巻，2号，47-51，2020