

河川水中のネオニコチノイド系農薬およびフィプロニル、

その分解物の調査

中村 玄、伊原 裕、山本 直美、神藤 正則

要旨

ネオニコチノイド系農薬は、諸外国においてその一部の使用が制限されるなど、近年注目されている農薬であり、国内においても、水環境中の存在実態や生態系への影響等が各関係機関により調査されている。我々は、平成28年度より地域の水環境中のネオニコチノイド系農薬およびフィプロニルの調査を実施しており、令和元年度はこれら農薬に加え、フィプロニルの代表的な4種の分解物を追加し調査を実施した。河川水の調査の結果、ネオニコチノイド系農薬およびフィプロニルについて、水域の生活環境動植物の被害防止に係る農薬登録基準を超えて検出されたものはなかったが、フィプロニルは下水処理場放流水流入後の河川下流において農薬登録基準に近い値で検出された。新たに調査項目に加えたフィプロニルの4種の分解物は、全ての試料において検出されたが、特に、河川上流において高濃度で検出された。

1 はじめに

ネオニコチノイド系農薬は水溶性、難分解性という特性を持つことから、広く環境水中に残効すると考えられ、害虫以外の非標的昆虫への作用も懸念¹⁾されている。諸外国では、一部のネオニコチノイド系農薬の使用を制限する動きもあり、地域の水環境中の濃度把握は極めて重要であると考えられることから、各地方環境研究所等により調査が実施されている²⁻⁵⁾。当所では、平成28年度より河川水、下水処理場放流水中のネオニコチノイド系農薬（7種）および類似の作用をもつフェニルピラゾール系農薬フィプロニルの実態調査を実施している⁶⁾。これまでの調査において、ネオニコチノイド系農薬等は広く河川水中から検出されたが、

特にフィプロニル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⁷⁾（以下「農薬登録基準」という。）に近い値で検出され、フィプロニルだけでなくその分解物まで含めた詳細な調査が必要であると考えられた。そこで令和元年度の調査では、河川水中のネオニコチノイド系農薬等の調査に加え、フィプロニルの代表的な4種の分解物についても合わせて調査を実施したので報告する。

2 方法

1) 調査対象農薬

ネオニコチノイド系農薬ジノテフラン、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、チアクロプリドおよびフェニル

ピラゾール系農薬フィプロニル、フィプロニルの分解物であるフィプロニルアミド、フィプロニルデスルフィニル、フィプロニルスルホン、フィプロニルスルフイドの計 12 種類を調査対象農薬とした。

2) 試料

下水処理場放流水が流入する内陸の河川から 4 地点（上流、下水放流口前、下水放流口後、下流）を選定し試料とした。採水は令和元年度 5 月～9 月（温暖期）、11 月～3 月（寒冷期）に月 1 回（晴天時）、計 10 回実施した。

3) 標準品

PL 農薬混合標準溶液（8 種類混合）ネオニコチノイド系、PL 農薬サロゲート混合標準溶液VII（林純薬）、フィプロニルデスルフィニル、フィプロニルスルフイド（Accu Standard）、フィプロニルスルホン（富士フィルム和光純薬）、フィプロニルアミド、フィプロニル-¹³C₄（Sigma-Aldrich）を用いた。

4) 試薬・器材

アセトン、メタノール、酢酸アンモニウム（富士フィルム和光純薬）、InertSep Pharma FF 500 mg/6 mL、InertSep GC 150 mg/3 mL（GL サイエンス）、ガラス纖維ろ紙 GB-140（アドバンテック東洋）を用いた。

5) 分析方法

試料 200 mL をガラス纖維ろ紙で吸引ろ過した。得られたろ液にサロゲート混合標準液（PL 農薬サロゲート混合標準溶液VII と フィプロニル-¹³C₄ の混合液）を添加した。これをアセトン、超純水でコンディショニングした InertSep Pharma

FF 500 mg/6 mL に通水し、カラムを 3000 rpm で 10 分間遠心脱水後、窒素乾燥した。このカラムの下部にアセトンでコンディショニングした InertSep GC 150 mg/3 mL を接続し、アセトン 8 mL で溶出した。溶出液をエバポレーターで濃縮乾固しメタノール 1 mL で溶解後、超純水 1 mL を加え測定溶液とした。これを LC-MS/MS を用いて測定した。

6) LC-MS/MS 条件

LC-MS/MS 条件を表 1 に示す。

表 1 LC-MS/MS 条件

LC	SCIEX Exion LC AC
MS	SCIEX QTRAP 5500 System
カラム	InertSustainC18 HP 3 μ m, 2.1 \times 150mm
カラム温度	40 °C
流速	200 μ L/min
注入量	5 μ L
移動相	A : 2 mmol/L 酢酸アンモニウム溶液 B : アセトニトリル
グラジェント条件	A:B (90:10) 1 min - (13 min) - (5:95) 5 min - (90:10) 6 min
イオン化モード	ESI (+) (-)

7) 検出下限値 (IDL)

文献⁸⁾に従い、各物質の検出下限値 (IDL) および IDL 試料換算値を求めた。結果を表 2 に示す。

表 2 IDL および IDL 試料換算値

	試料量 (mL)	最終液量 (mL)	注入液 濃度 (ng/mL)	注入量 (μ L)	IDL (ng/mL)	IDL 試料 換算値 (ng/L)
ジノテフラン	200	2	0.01	5	0.0059	0.0119
ニテンピラム	200	2	0.01	5	0.0023	0.0047
チアメトキサム	200	2	0.01	5	0.0014	0.0028
イミダクロブリド	200	2	0.01	5	0.0032	0.0065
クロナフニジン	200	2	0.01	5	0.0037	0.0075
アセタミブリド	200	2	0.01	5	0.0010	0.0021
チアクロブリド	200	2	0.01	5	0.0006	0.0012
フィプロニル	200	2	0.01	5	0.0005	0.0010
フィプロニルアミド	200	2	0.01	5	0.0014	0.0029
フィプロニルデスルフィニル	200	2	0.01	5	0.0008	0.0016
フィプロニルスルホン	200	2	0.01	5	0.0010	0.0021
フィプロニルスルフイド	200	2	0.01	5	0.0010	0.0020

3 結果

1) ネオニコチノイド系農薬調査結果

ネオニコチノイド系農薬の検出状況を図 1 に示す。ニテンピラムを除く 6 種のネオニコチノイド系農薬が検出され、農

薬の散布時期である6月から9月において濃度が高くなる傾向であった。ジノテフランは6月以降、河川上流において濃度が上昇し、9月に最大濃度2,120 mg/Lを記録した。カメムシ防除目的での散布によるものと考えられる。クロチアニジン

およびイミダクロプリドは、6月から7月にかけて高濃度で検出された。これらはウンカ等の除去のため水田に散布されたものと考えられる。11月以降の寒冷期においては、いずれの農薬も濃度が低下し、おおむね一定の濃度で推移した。

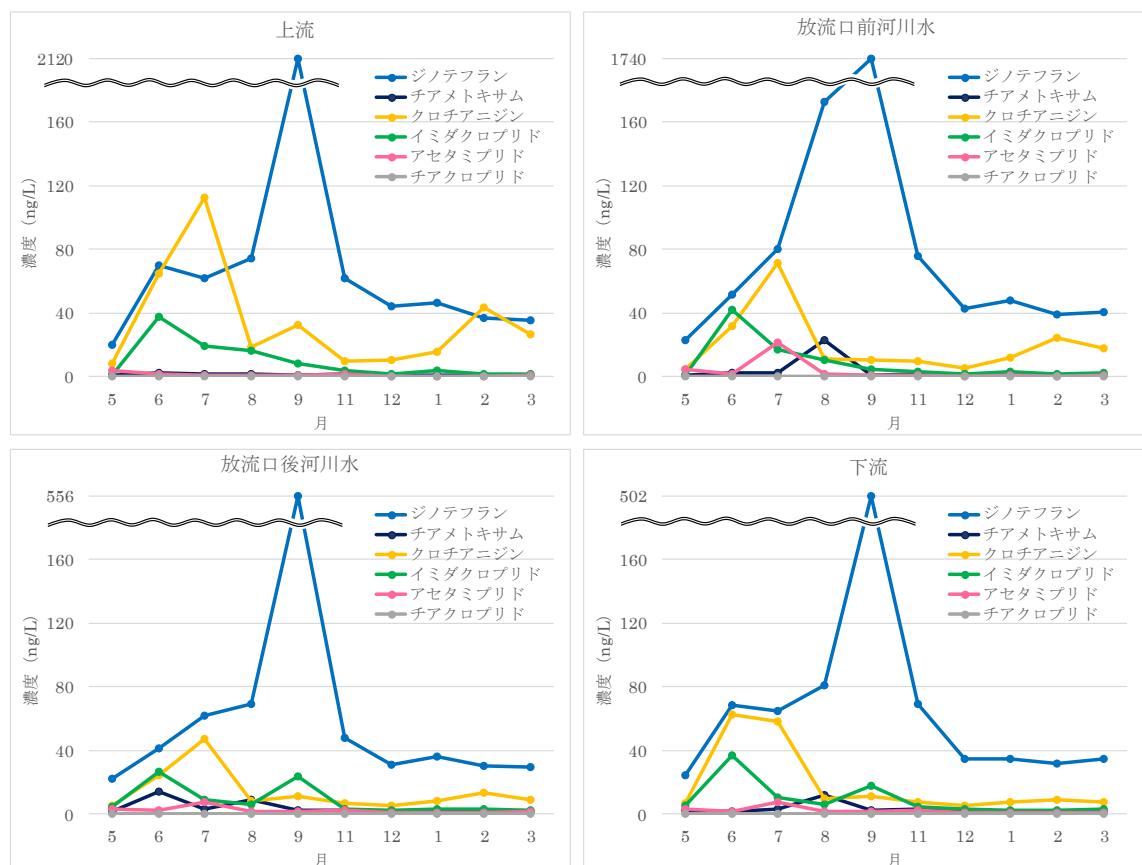


図1 ネオニコチノイド系農薬の検出状況

2) フィプロニル等の調査結果

フィプロニルおよび4種の分解物の検出状況を図2に示す。フィプロニルはすべての採水地点で検出され、特に下水処理場放流水が流入する下流の2地点で高濃度（最大：15 ng/L）となった。既報⁶⁾と同様、下水処理場放流水の影響と考えられる。分解物は、すべての採水地点で検出されたが、特に河川上流においてフ

ィプロニルスルフィド（最大11 ng/L）、フィプロニルスルホン（最大5.6 ng/L）およびフィプロニルアミド（最大4.6 ng/L）が高濃度で検出された。また、6月の河川下流においてフィプロニルスルフィドが高濃度で検出された。採水日の3日前に本地域で1時間雨量5 mm以上の大雨を観測しており、影響が考えられるが詳細は不明である。

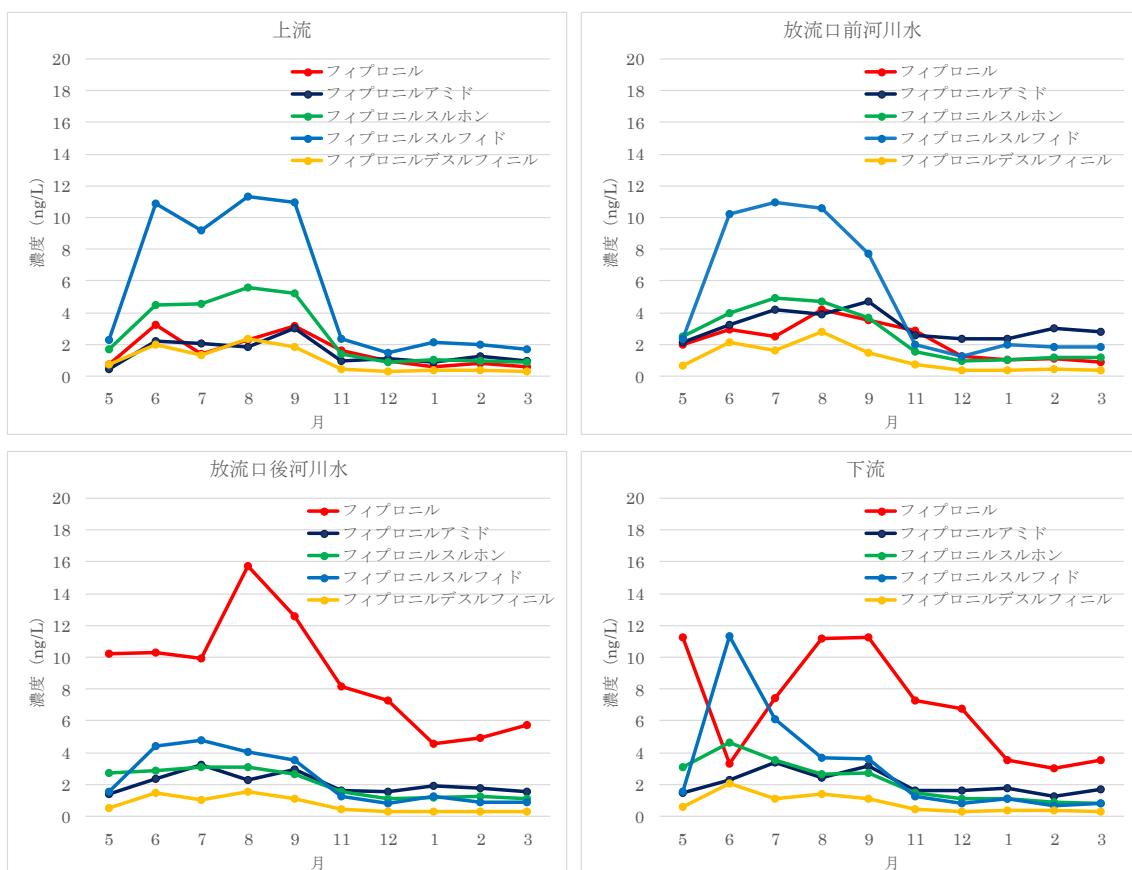


図2 フィプロニルおよび4種の分解物の検出状況

4 考察

1) 農薬登録基準との比較

河川水中ネオニコチノイド系農薬の測定結果を評価するにあたり、農薬登録基準と比較した。農薬登録基準は、水産動植物の毒性試験結果に基づき環境大臣が定める値であり、当該農薬の公共用水域における環境中予測濃度(PEC)がこの値に適合しない場合は農薬の登録ができないこととなっている。表3に、河川水における各農薬の最大検出濃度および農薬登録基準をまとめた。測定した農薬において、農薬登録基準を超えて検出したものは無かったが、フィプロニルは農薬登録基準に近い値で検出されていた。ま

た、フィプロニルの分解物をその分子量よりフィプロニルに換算し、すべてをフィプロニルと仮定して加算したところ、農薬登録基準を超過した地点があり、分解物の情報は今後無視できないことが分かった。

表3 農薬登録基準との比較

名称	河川水での最大検出濃度(ng/L)	水域の生活環境動植物の被害防止に係る農薬登録基準(ng/L)
ジノテフラン	2,120	12,000
ニテンビラム	<0.01	11,000
チアメトキサム	23.0	3,500
イミダクロブリド	42.1	1,900
クロチアニジン	112	2,800
アセタミブリド	21.2	2,500
チアクロブリド	0.143	3,600
フィプロニル (フィプロニル + 分解物)	15.7 (26.7)	24 —

2) フィプロニル等の構成比の変化

フィプロニルおよび4種の分解物の構成比を図3に示す。下水処理場放流水が流入する前の河川2地点では、フィプロニルおよび分解物の構成比は分解物がおよそ8割を占めており、この傾向は年間を通して見られた。当該地域における下水道は汚水、雨水分流式であり、上流において農薬散布等で使用されたフィプロニルは、側溝や雨水管等より河川へ流入すると考えられるが、この間に光分解や

酸化・還元、土壤細菌による分解等が進み、河川へ流入した時点では分解物の割合が高くなったと考えられる。一方、下水処理場放流水が流入した後の河川2地点では、フィプロニルの割合が大きく増加していた。し尿・糞便由来の未代謝フィプロニルが、各家庭より直接配管を通り下水処理場へ流入するため、分解が進行する前に河川へ放流されている可能性があると考える。

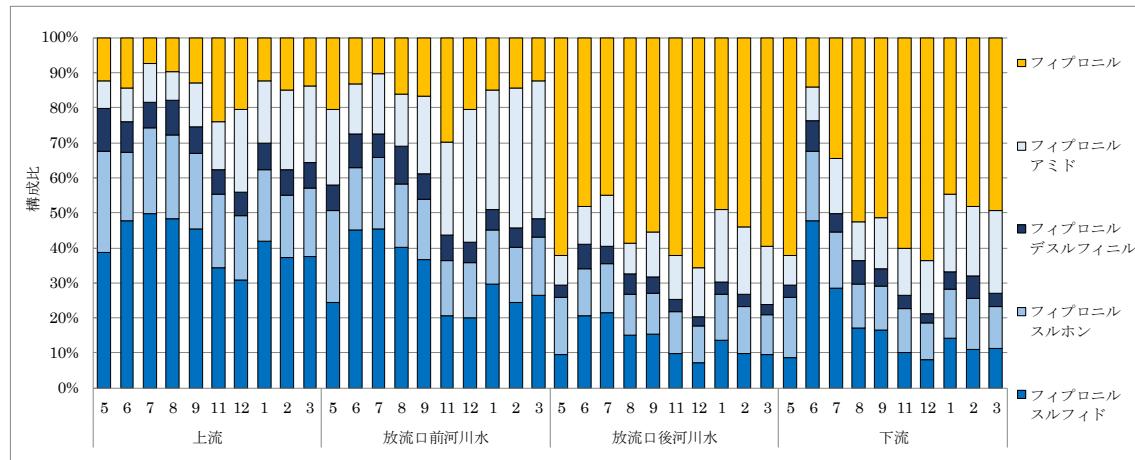


図3 フィプロニルおよび分解物の構成比

5まとめ

河川水中のネオニコチノイド系農薬およびフィプロニル、その分解物を対象に調査を実施したところ、ニテンピラムを除くすべての調査対象物質が検出された。今回の調査より対象項目に加えたフィプロニルの分解物については、特に河川の上流において高濃度で検出された地点があった。分解物の中には毒性が保持されるものもあり、今後フィプロニルによる環境汚染、生態リスクについて議論するうえで、分解物の情報はより重要となる

と考えられる。フィプロニル分解物の検出については他の地域でも報告されており⁹⁾、本地域特有のものではないと考えられるが、環境水中のネオニコチノイド系農薬およびフィプロニルの実態把握の一助として、今後も調査を継続する必要があると考えられる。

6参考文献

- 環境省、環境研究総合推進費終了研究等成果報告書、ネオニコチノイド系農薬による陸域昆虫類に対する影響評価研究、

5-1047、平成 26 年度・28 年度

- 2) 大塚宜寿、他、野通川における河川水中ネオニコチノイド系殺虫剤濃度の季節変動、埼玉県環境科学国際センター報、16、96-98、2015.
- 3) 佐藤学、他、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 39(5)、153-162、2016.
- 4) 志水信弘、他、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 44、72-76、2017.
- 5) 西野貴裕、他、東京都内河川におけるネオニコチノイド系農薬等の実態調査、東京都環境科学研究所年報 2018、64-65.
- 6) 中村 玄、他、河川水および下水処理

場流入水、放流水中のネオニコチノイド系農薬の調査、堺市衛生研究所年報、36、54-59、2018.

- 7) 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 ジノテフラン (2017)、ニテンピラム (2017)、チアメトキサム (2016)、イミダクロプリド (2017)、クロチアニジン (2016)、アセタミプリド (2018)、チアクロプリド (2017)、フィプロニル (2017)
- 8) 環境省、化学物質環境実態調査の手引き (平成 27 年度版)
- 9) 古閑豊和、他、環境水中のフィプロニルとその代謝分解物の実態調査、全国環境研会誌、43(4)、37-42、2018.