

川崎市内水環境中におけるネオニコチノイド系農薬等の

実態調査結果(2016~2018年度)

Research of Neonicotinoid Pesticides in Water Environment in Kawasaki City (2016-2018)

伊東 優介
鈴木 義浩
井上 雄一Yusuke ITO
Yoshihiro SUZUKI
Takekazu INOUE藤田 一樹
江原 均Kazuki FUJITA
Hitoshi EHARA

要旨

本市では、2016年度から水質試料におけるネオニコチノイド系農薬及びフィプロニルの分析法の検討を行い、2017年6月から市内河川で調査を実施してきた。調査は通年調査と詳細調査からなり、通年調査は5地点、詳細調査は通年調査地点5地点の流域において数箇所の調査地点を増やし、面的に調査を実施した。通年調査では、全体的に農作物の収穫前の夏季・秋季にネオニコチノイド系農薬の総濃度が高くなる傾向が見られた。また、詳細調査においては、各地域での周辺の施設や農作物等に特徴があり、使用が推測されるネオニコチノイド系農薬との相関がみられた地域もあった。

キーワード: 化学物質と環境、ネオニコチノイド系農薬

Key words: Chemicals in the Environment, Neonicotinoid Pesticides

1 はじめに

ネオニコチノイド系農薬はニコチンに類似した化学構造をしており、浸透移行性（植物の根から吸収されて植物体内へ移行する性質）や様々な害虫に対する高い防除効果を持つ殺虫剤である。2002年にイミダクロプリドが初めて登録されて以降、2018年3月現在で7種のネオニコチノイド系農薬が国内で使用されており、更に、1996年にはネオニコチノイド系農薬と同様に浸透移行性を持つフィプロニル（フェニルピラゾール系）が国内登録され、現在も使用されている。しかし、使用量の増加に伴いミツバチの生態系に影響を及ぼしているのではないかと懸念の声が進んでおり、欧州では2013年に一部のネオニコチノイド系農薬等の使用規制を行った。また、日本においては、トンボ等の水生生物の生態系への影響把握・検証が進められている。

本市では、2016年度より水質試料におけるネオニコチノイド系農薬及びフィプロニルの分析法の検討を行い、

2017年6月から市内河川で調査を実施してきた。

本稿では、市内河川の5地点において、1年目は通年調査（毎月調査）、2年目は詳細調査（面的な調査）をそれぞれ実施したので、それらの結果について報告する。

2 調査方法

2.1 調査対象物質

調査対象物質を図1に示す。^{1)~8)}

2.2 分析方法

分析フローチャートを図2、LC/MS/MSによる分析条件を表1に示す。

環境試料200mLにサロゲート内標準物質を各10ng添加し、コンセントレーターを用いてInertSep Pharma FF（事前にアセトン10mL、精製水10mLでコンディショニング）に5mL/minで通水させた。固相抽出後、遠心脱水及び窒

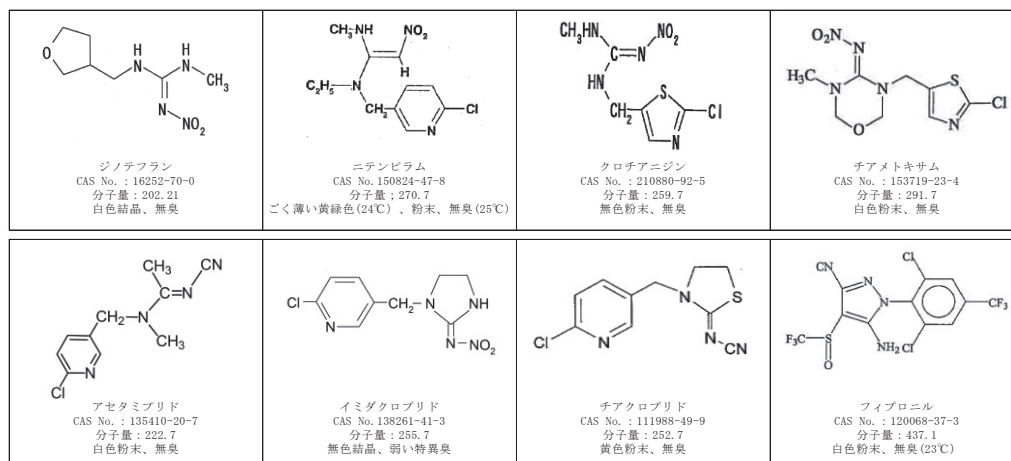


図1 調査対象物質

素吹付でカートリッジを乾燥させ、InertSep GC（事前にアセトン10mLでコンディショニング）を連結し、アセトン9mLで溶出した。溶出液にメタノール1mLを添加後、窒素吹付装置で0.25mL程度まで濃縮した。濃縮した試料をメタノールで0.5mL、引き続き精製水で1mLまで定容し、シリンジスパイク内標準物質を10ng添加し試料液とした。試料液をLC/MS/MSで分析し、サロゲート法により定量を行った。なお、サロゲート物質には各物質の重水素置換体を用いたが、フィプロニルについては、チアクロプリド-d₄をサロゲート物質として用いた。また、シリンジスパイク内標準物質はジクロロボス-d₆を用いた。

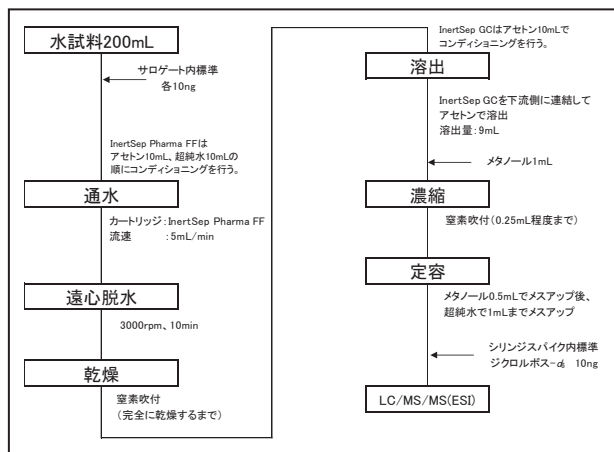


図2 分析フローチャート

表1-1 LC/MS/MS 条件-1

LC機器	Exion LC AD
カラム	waters ACQUITY BEH Phenyl (3mm I.D. × 75mm, 1.7 μm)
溶離液	A: 0.5mM酢酸アンモニウム水溶液 B: 0.5mM酢酸アンモニウムメタノール溶液 0~0.5分 A: 95% B: 5% 0.5~10分 A: 95%→35% B: 5%→65% 10~11分 A: 35%→0% B: 65%→100% 11~14分 A: 0% B: 100% 14~14.1分 A: 0%→95% B: 100%→5% 14.1~19分 A: 95% B: 5%
流速	0.4mL/min
カラム槽温度	40℃
注入量	5 μL
MS-MS機器	SCIEX QTRAP 4500
イオン化モード	ESI-(+)/(−)
カーテンガス	30psi
コリジョンガス	9psi
イオンスプレー電圧	5000V/-4500V
温度(℃)	600℃
イオンソースガス1	50psi/30psi
イオンソースガス2	80psi

表1-2 LC/MS/MS 条件-2

	定量イオンと検出条件				
	m/z	DP ⁺ (V)	EP ⁺ (V)	CE ⁺ (V)	CXP ⁺ (V)
ジノテフラン	203.0>129.0	20	10	15	10
ジノテフラン-d ₃	206.0>132.0	20	10	15	10
ニテンピラム	270.9>125.9	40	10	35	10
ニテンピラム-d ₃	273.9>126.1	40	10	40	5
クロチアニジン	249.9>168.9	30	10	20	10
クロチアニジン-d ₃	252.9>172.1	10	10	20	5
チアメトキサム	291.9>211.0	20	10	20	15
チアメトキサム-d ₃	295.0>214.0	30	10	20	10
アセタミプリド	222.9>125.7	50	10	30	10
アセタミプリド-d ₃	226.0>125.9	40	10	30	10
イミダクロプリド	256.0>175.0	30	10	25	5
イミダクロプリド-d ₄	260.1>178.9	10	10	30	15
チアクロプリド	252.9>126.0	50	10	25	10
チアクロプリド-d ₄	256.9>125.7	20	10	30	10
フィプロニル	436.8>329.8	-40	-10	-25	-15
ジクロロボス-d ₆	226.9>114.9	40	10	25	10

*DP: コーン電圧 EP: エントランス電位 CE: コリジョンエネルギー CXP: コリジョンセルイグジット電位

表1-3 LC/MS/MS 条件-3

	確認イオンと検出条件				
	m/z	DP ⁺ (V)	EP ⁺ (V)	CE ⁺ (V)	CXP ⁺ (V)
ジノテフラン	203.0>113.9	40	10	25	10
ジノテフラン-d ₃	206.1>116.0	10	10	15	10
ニテンピラム	270.9>98.9	50	10	20	15
ニテンピラム-d ₃	271.9>257.0	10	10	20	10
クロチアニジン	249.9>131.8	20	10	30	10
クロチアニジン-d ₃	252.9>113.0	20	10	35	10
チアメトキサム	291.9>181.0	20	10	30	5
チアメトキサム-d ₃	295.0>184.1	10	10	30	10
アセタミプリド	222.9>72.9	50	10	75	5
アセタミプリド-d ₃	225.9>73.1	50	10	75	10
イミダクロプリド	255.9>209.0	40	10	25	10
イミダクロプリド-d ₄	260.1>212.9	20	10	25	15
チアクロプリド	252.9>98.9	60	10	55	10
チアクロプリド-d ₄	256.9>99.0	50	10	60	10
フィプロニル	436.8>331.9	-50	-10	-25	-15
ジクロロボス-d ₆	226.9>82.9	40	10	40	10

*DP: コーン電圧 EP: エントランス電位 CE: コリジョンエネルギー CXP: コリジョンセルイグジット電位

2.3 調査地点及び試料採取日

調査地点を図3に示す。

調査地点は①～⑤の5地点、詳細調査地点は通年調査地点を含む全18地点である。また、試料の採取状況は表2のとおりである。なお、試料採取にあたっては、いずれもステンレス製バケツを用いて表層水を採取し、冷暗状態で研究所に持ち帰り、分析時まで4℃以下で保存した。

通年調査地点の5地点では、2017年6月から2018年5月までは月1回、2018年6月から2019年3月までは年4回の調査（7、9、12、3月）並びに各地点の濃度傾向の特徴に合わせた詳細調査の際の1地点としてそれぞれ測定を実施した。

詳細調査地点は、通年調査地点の河川を中心とし、2017年6月から2018年5月までのデータと河川の流域調査を基に選定した。その試料採取時期や地点の選定基準等は概ね以下のとおりである。

詳細調査地点の選定基準について

・試料採取時期

2017年6月から2018年5月までのデータからネオニコチノイド系農薬の総濃度が最も高い月とその前後1か月とした。

・測定地点

河川の流域調査から、当該河川の上流、中間地点（概ね1km～2km間隔）、当該河川に流入する河川の合流地点（流入する河川側を測定地点）とした。

・測定地域

通年調査地点の①～⑤の河川の流域をそれぞれ測定地域とするが、②、③については近接しており、また、濃度推移の傾向も類似（ともに2017年6月からの2018年5月までの通年調査では7月が最も高濃度）であったことから、同じ地域として扱った。

検体も存在した。一方で、ニテンピラムはほとんどの検体で検出下限値未満であった。

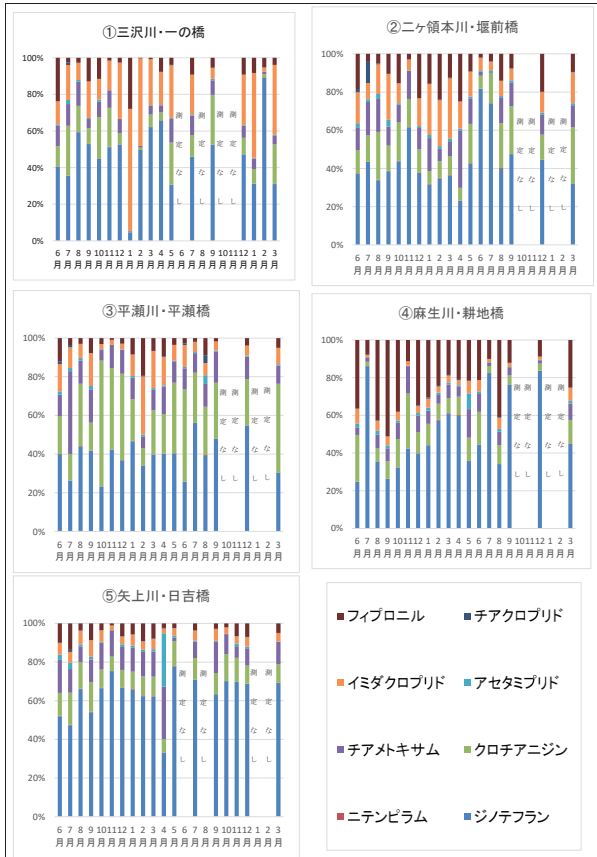


図4 通年調査地点における濃度組成の経月推移 (2017年6月～2019年3月)

3.1.2 経月推移

全地点における総濃度の経月推移を図5に示す。

年間の全体の傾向を見ると、地点によって突発的に濃度が高くなった月があるものの、全体的に夏季・秋季に総濃度が高くなる傾向が見られた。調査対象物質は農薬として田畑や果樹園等で使用されており、収穫前の害虫が発生しやすい時期に使用がピークとなることから濃度が高くなった可能性が考えられる。

また、地点④では他の調査地点と比較してフィプロニルの濃度及び濃度組成が年間を通じて高かった。耕地橋のすぐ上流側に大規模な下水処理場が存在する点から処理場に流入してきたフィプロニルが処理しきれずに濃縮されて河川に排水されている可能性が考えられる。

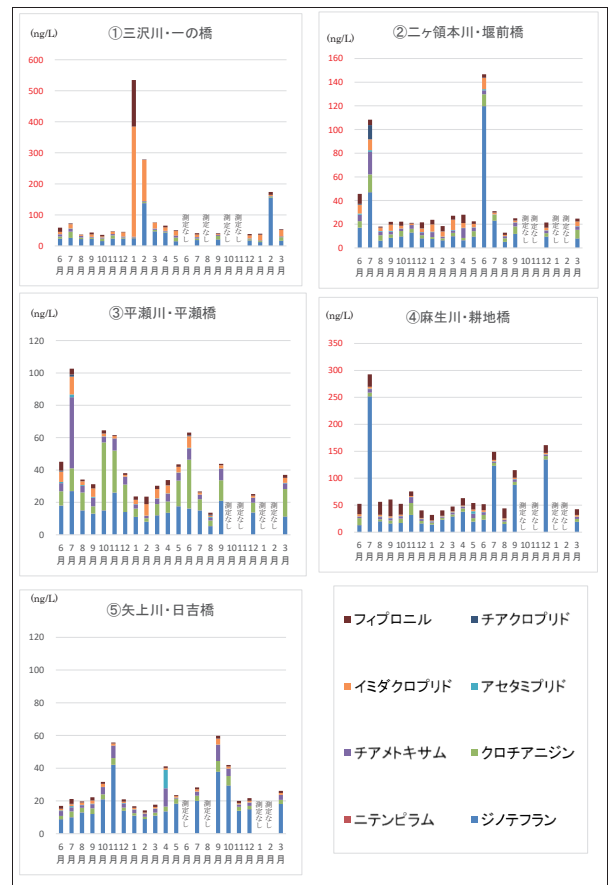


図5 通年調査地点における濃度組成の経月推移 (2017年6月～2019年3月)

3.2 詳細調査

3.2.1 三沢川詳細調査結果

3.2.1.1 試料採取時期

2018年12月～2019年2月

3.2.1.2 結果と考察

詳細調査地点を図6、調査結果を図7に示す。

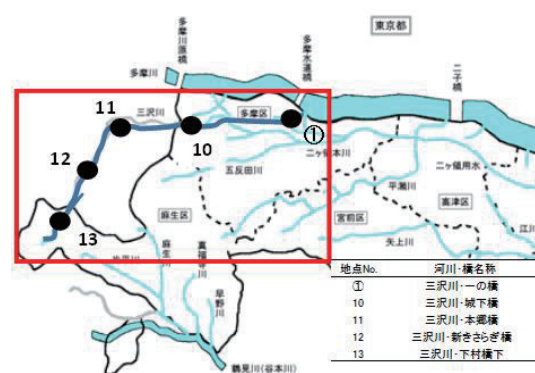


図6 三沢川詳細調査地点図

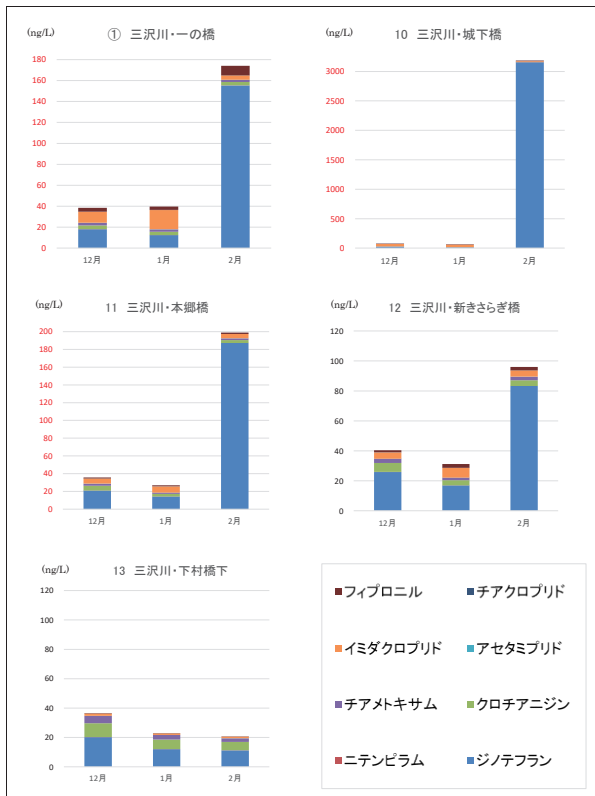


図7 三沢川詳細調査における総濃度の経月推移

図5の地点①より、本地域では、2018年1月にイミダクロプリド・フィプロニルの濃度が突発的に高くなったことから、2018年12月から2019年2月にかけて面的な調査を実施したが、2018年と同様な傾向は確認されなかった。しかし、各地点の濃度組成をみると地点①から上流の地点12まではイミダクロプリドがやや高い濃度(5~45ng/L程度)で検出されるが、地点13では低い濃度(1ng/L程度)となっており、地点①及び10~12と地点13の濃度組成は大きく異なっていた。地点12の地域的な特徴として農地以外に大きなゴルフ場があることから、地点12より下流はこれらの影響を受けている可能性が考えられる。また、2019年2月の地点10においては、ジノテフランが3200ng/Lの高濃度で検出、また、地点①、11、12においても比較的に高濃度で検出された。ジノテフランの使用状況について、平成30年度病害虫発生予察情報¹⁰⁾で確認したところ、ジノテフランが含まれる農薬を使用する必要が示されたのは、ダイコンへのアブラムシ防除のみであり、防除の要否も「必要に応じて使用」であったことから、広範囲・高頻度で使用された可能性は低く原因については不明である。

3.2.2 平瀬川・二ヶ領本川詳細調査結果

3.2.2.1 試料採取時期

2018年6月~2018年8月

3.2.2.2 結果と考察

詳細調査地点を図8、調査結果を図9に示す。



図8 平瀬川・二ヶ領本川詳細調査地点図

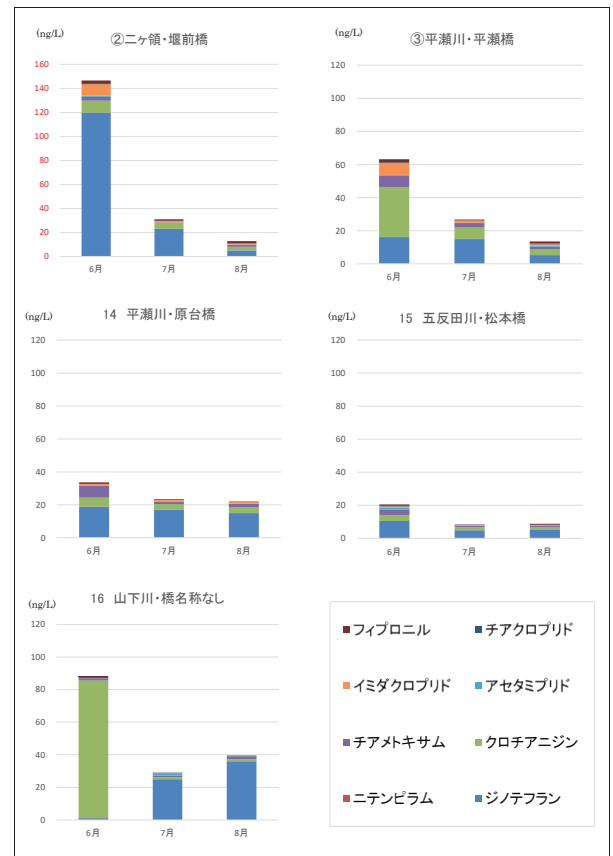


図9 平瀬川・二ヶ領本川詳細調査における総濃度の経月推移

平瀬川(地点③)は上流の地点14と比較してクロチアニジンの濃度が高くなっていったが、流入する河川(地点②:二ヶ領本川)の濃度と濃度組成とは大きく異なっており、他河川からの影響は確認できなかった。また、二ヶ領本川(地点②)においても、流入する河川(地点15・16:五反田川・山下川)の濃度と濃度組成は大きく異なっており、他河川からの影響は確認できなかった。濃度の傾向としては、多摩川寄りの地点②、③、16でジノテフラン・クロチアニジンが比較的に高い濃度となったが、この地域では広範囲に果樹園が広がっており、平成30年度病害虫発生予察情報¹¹⁾では、果実に対してジノテフラン・クロチアニジンが含まれる農薬がそれぞれ示されていることから、地点付近の果樹園等で使用された農薬である可能性が考えられる。

3.2.3 麻生川詳細調査結果

3.2.3.1 試料採取時期

2018年6月～2018年8月

3.2.3.2 結果と考察

詳細調査地点を図10、調査結果を図11に示す。

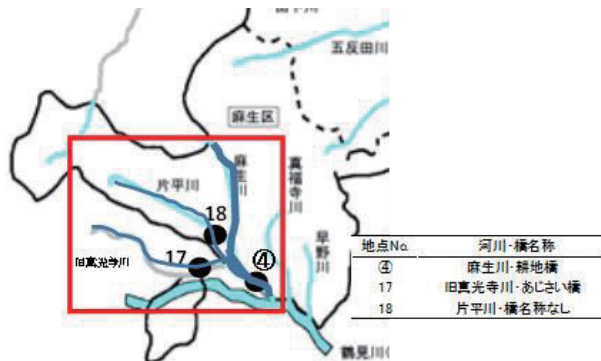


図10 麻生川詳細調査地点図

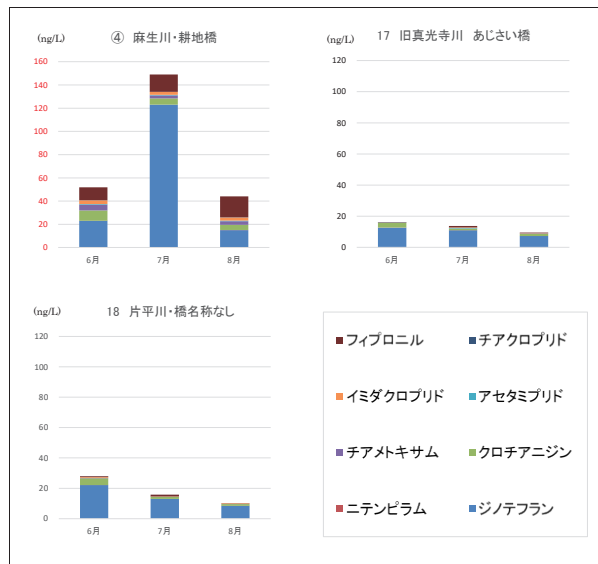


図11 麻生川詳細調査における総濃度の経月推移

麻生川は2017年6月から2018年5月までの通年調査と同様の傾向で7月に高濃度、特にジノテフランが高くなる結果となった。ジノテフランは主にカメムシ・ウンカ防除で使用される農薬であり、7月は水稻、野菜類、果実等広く使用されることから、時期も合致している。ただし、この傾向は麻生川のみにもみられ、当該河川に流入する旧真光寺川・片平川では濃度変動が少なかった。濃度が高くなる要因については、地点④及び麻生川の上流は田畑や果樹園が多く存在していることから、これらで使用された農薬である可能性が推測される。

3.2.4 矢上川詳細調査結果

3.2.4.1 試料採取時期

2018年10月～2018年12月

なお、地点19の江川せせらぎは、11月の採水時は、清掃活動のため導水が停止していたことから採水ができず欠測とした。

3.2.4.2 結果と考察

詳細調査地点を図12、調査結果を図13に示す。

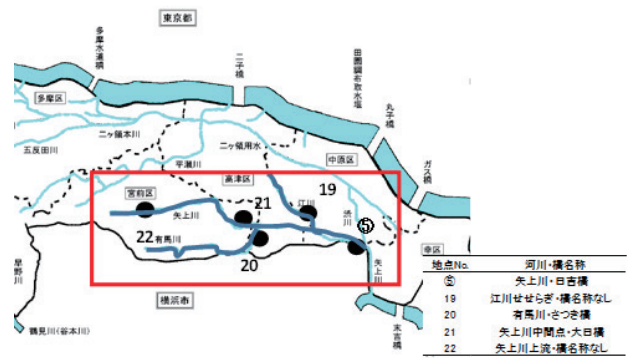


図12 矢上川詳細調査地点図

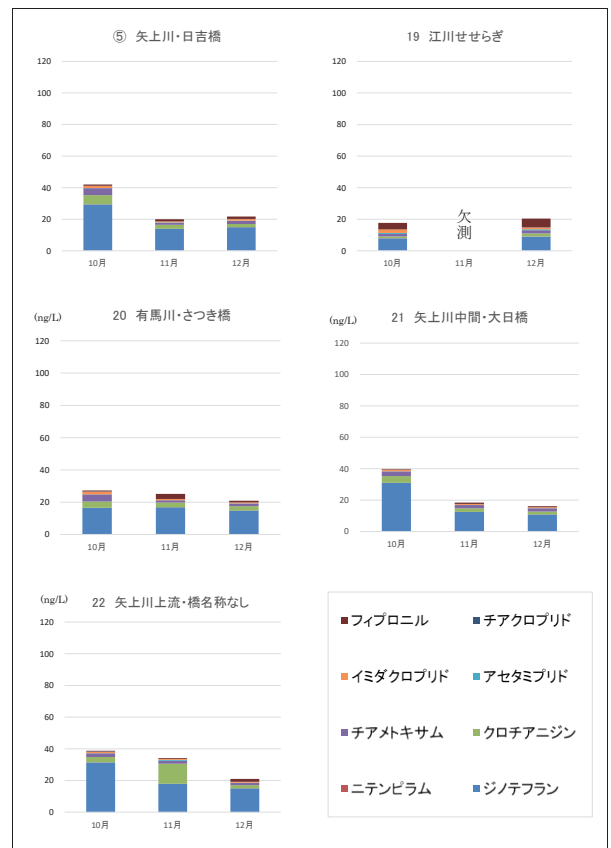


図13 矢上川詳細調査における総濃度の経月推移

地点⑤は他の通年調査地点と比較すると、年間を通じて総濃度が低かった。また、2017年度の調査では11月が最も高い濃度となったが、2018年度では9月が最も高い濃度となり、年間の濃度変動や濃度組成に明確な傾向はみられなかった。市内における矢上川の主な流域である中原区・高津区・宮前区は、3区の合計で市内の約半分を占める耕地面積があるが、突出して耕地面積が広い品目もないことから、様々な種類の農地が混在しているためだと考えられる。¹²⁾一方、地点19は他の地点と比較してフィプロニルの濃度組成が高くなる傾向がみられた。

4 まとめ

本市では、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」に2016年度から参画し、ネオニコチノイド系農薬の分析法検討・環境実態の調査に着手してきた。

通年調査においては、全体的に農作物の収穫前の夏季・秋季に総濃度が高くなる傾向が見られた。また、詳細調査においては、各地域での周辺の施設や農作物等の特徴があり、使用が推測されるネオニコチノイド系農薬との相関がみられた地域もあった。

謝辞

本調査の実施にあたり、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」参加機関の国立環境研究所及び地方環境研究所の方々から多大なる御指導と御鞭撻を賜りました。ここに深謝の意を表します。

文献

- 1) 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
https://www.env.go.jp/water/sui-kaitei/kijun/rv/350dinotefuran_1.pdf
- 2) 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
- 3) 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 クロチアニジン
<https://www.env.go.jp/water/sui-kaitei/kijun/rv/302clothianidin.pdf>
- 4) 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 チアメトキサム
<https://www.env.go.jp/water/sui-kaitei/kijun/rv/305thiamethoxam.pdf>
- 5) 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 アセタミプリド
<https://www.env.go.jp/water/sui-kaitei/kijun/rv/369acetamiprid.pdf>
- 6) 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 イミダクロプリド
https://www.env.go.jp/water/sui-kaitei/kijun/rv/349imidacloprid_1.pdf
- 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 チアクロプリド
https://www.env.go.jp/water/sui-kaitei/kijun/rv/353thiacloprid_1.pdf
- 8) 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
- 9) 環境省：水産動植物の被害防止に係る農薬登録保留基準
<http://www.env.go.jp/water/sui-kaitei/kijun.html#list06-ha>
- 10) 神奈川県農業技術センター：平成30年度病害虫発生予察情報(第10号)1・2月予報(2018年12月27日)
- 11) 神奈川県農業技術センター：平成30年度病害虫発生予察情報(第3号)6月予報(2018年5月31日)
- 12) 川崎市都市農業振興センター：平成29年度川崎市農業実態調査、1～10(2018年5月)