

印旛沼におけるネオニコチノイド系農薬の水質濃度調査

栗原正憲¹⁾ 清水 明 山本 徹 石井栄勇²⁾ 吉井直美

(1：千葉県環境生活部水質保全課 2：千葉県水道局柏井浄水場)

1 目的

ネオニコチノイド系農薬は、殺虫剤として、稲作や果樹栽培等の農業用のほか、家庭用やペット用として日常生活でも使用されており、環境水中でも検出されている¹⁾²⁾。今回、千葉県の印旛沼及び流入河川において、ネオニコチノイド系農薬の水質中の濃度を調査したので報告する。

なお、この調査は国立環境研究所Ⅱ型共同研究として実施したものである。

2 調査方法等

2・1 調査期間

2017年4月～2018年2月 1回/月採水

2・2 調査地点(図1)

双子橋、平方橋、阿宗橋(新川)、鹿島橋(鹿島川)及び師戸橋(師戸川)

2・3 調査方法

(1) 調査対象物質(図2)

国内で農薬登録しているネオニコチノイド系農薬7物質(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、アセタミプリド、ニテンピラム及びチアクロプリド)と、ニテンピラム代謝物の*N*-(6-クロロ-3-ピリジルメチル)-*N*-エチルホルムアミド(CPF)、チアクロプリド代謝物のチアクロプリドアミド及びネオニコチノイド系農薬と同じ浸透系殺虫剤のフィプロニルの計10物質を対象とした。



図1 試料採取地点

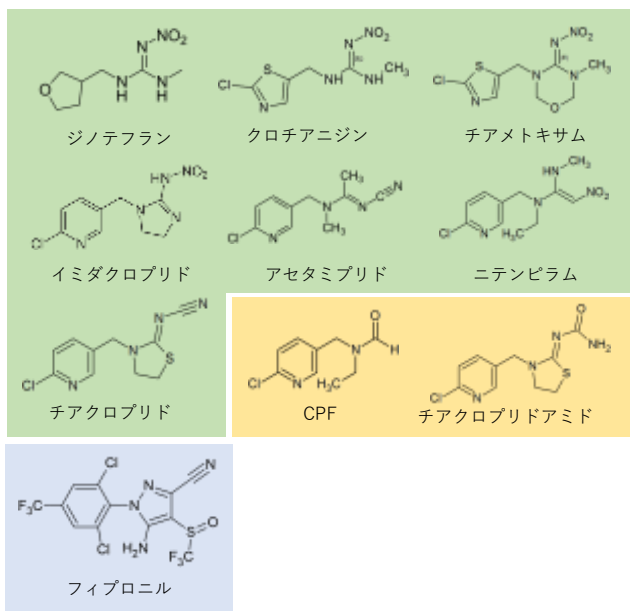


図2 調査対象物質

(2) 分析方法

試料 100mL に内標準物質（サロゲート）を添加し、アセトン 10mL と水 10mL でコンディショニングした固相カートリッジ（Inertsep PharmaFF）に 10mL/min の速度で通水した。Inertsep PharmaFF の下流に Inertsep GC を連結し、アセトン 6mL で溶出した。窒素吹き付けで 0.5mL 未満まで濃縮し、50%メタノールで 1mL に定容し、LC/MS/MS を用い、表 1 の測定条件で測定した。

標準品は和光純薬工業㈱のネオニコチノイド系農薬混合標準液及びフィプロニルを用いた。サロゲート物質には林純薬㈱製の ¹³C ラベル化体の混合標準液を用い、サロゲートの無いものは表 1 のとおり、リテンションタイムの近いものを内部標準として補正した。

表 1 LC/MS/MS 条件

LC/MS/MS測定条件			SRM条件							
LC	機種名	Waters Alliance e2695	物質名	ESI	モニターイオン (m/z)	プロダクトイオン (m/z)	コロン電圧 (V)	コリジョンエネルギー (eV)	R.T. (min)	内部標準
	カラム	Waters Atlantis T3(2.1mm×150mm×3μm)	Dinotefuran	(+)	203.1	129.1	17	12	15.1	Dinotefuran- <i>d</i> ₃
	流量	0.2mL/min	Nitenpyram	(+)	271.2	126.0	23	24	17.6	Nitenpyram- <i>d</i> ₃
	カラム温度	40℃	Thiamethoxam	(+)	292.0	211.2	18	13	21.2	Thiamethoxam- <i>d</i> ₃
	注入量	5μL	Clotianidin	(+)	250.0	169.0	20	14	27.0	Clotianidin- <i>d</i> ₃
	グラジエント条件	A: 0.1%ギ酸+5mM酢酸アンモニウム B: 水 C: メタノール 0 min A: B: C = 5: 85: 10 0 → 5min A: 5 C: 10 → 20 5 → 15min A: 5 C: 20 → 40 15 → 16min A: 5 C: 40 → 95 16 ~ 21min A: B: C = 5: 0: 95 21 ~ 25min A: B: C = 2: 0: 98 25 → 36min A: B: C = 5: 85: 10	Imidacloprid	(+)	256.0	132.1	23	15	27.2	Imidacloprid- <i>d</i> ₄
			Acetamiprid	(+)	223.0	126.1	27	20	30.7	Acetamiprid- <i>d</i> ₃
			Thiacloprid	(+)	253.0	126.0	28	20	34.3	Thiacloprid- <i>d</i> ₄
			Thiacloprid-amide	(+)	271.0	125.8	23	25	28.3	Imidacloprid- <i>d</i> ₄
			CPF	(+)	199.1	128.1	30	19	29.8	Acetamiprid- <i>d</i> ₃
			Fipronil	(-)	435.0	330.0	25	15	38.5	Thiacloprid- <i>d</i> ₄
			Acetamiprid- <i>d</i> ₃	(+)	226.2	126.0	26	22	30.7	
			Clotianidin- <i>d</i> ₃	(+)	253.0	172.1	20	13	27.0	
MS	機種名	Waters Xevo TQ-S micro	Dinotefuran- <i>d</i> ₃	(+)	206.1	132.1	17	12	15.1	
	イオン化法	ESI	Imidacloprid- <i>d</i> ₄	(+)	260.2	213.2	22	15	27.2	
	測定モード	SRM	Nitenpyram- <i>d</i> ₃	(+)	274.2	126.0	23	24	17.6	
	キャピラリー電圧	0.8kV	Thiacloprid- <i>d</i> ₄	(+)	257.1	126.0	30	20	34.3	
	ソース温度	120℃	Thiamethoxam- <i>d</i> ₃	(+)	295.2	214.1	18	13	21.2	
	デシレーション温度	500℃								
	コールドガス流量	50L/hr								
	デシレーションガス流量	800L/hr								

3 調査結果

調査結果は表 2 のとおりであり、ニテンピラムと CPF はすべての地点で 2ng/L 未満だった。各調査地点の年間濃度を図 3～7 に示す。なお、全期間で水産動植物の被害防止に係る農薬登録基準値以下であった。

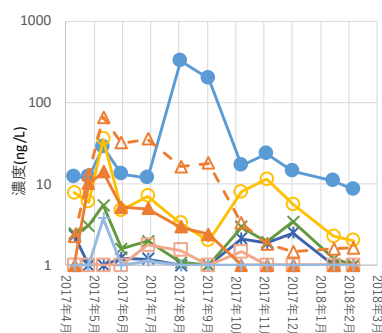


図 3 双子橋（沼内）

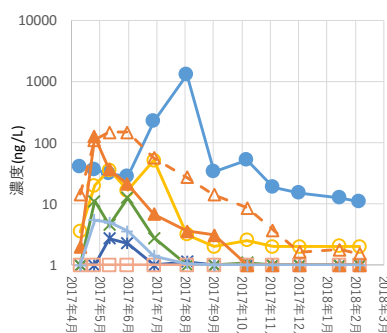


図 4 平方橋（中央排水路）

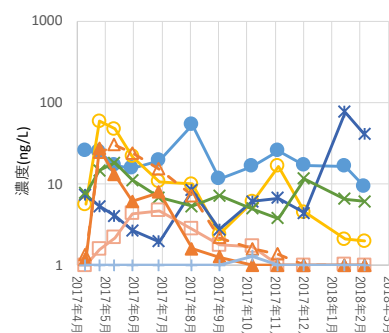


図 5 阿宗橋（流入河川）

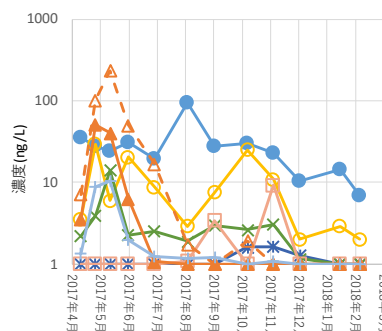


図 6 鹿島橋（流入河川）

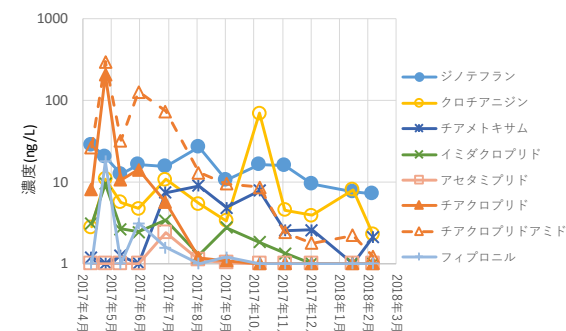


図 7 師戸橋（流入河川）

表2 印旛沼におけるネオニコチノイド系農薬の年間濃度測定結果

単位 ng/L

採水日	2017/4/24	2017/5/9	2017/5/25	2017/6/13	2017/7/11	2017/8/15	2017/9/13	2017/10/18	2017/11/14	2017/12/12	2018/1/24	2018/2/14
ジノテフラン (12000)												
双子橋	12	12	28	13	12	320	200	17	23	14	11	8.5
平方橋	40	37	31	28	230	1300	33	53	19	15	12	11
阿宗橋	25	25	17	16	19	53	12	16	26	17	17	9.4
鹿島橋	35	28	24	31	19	96	28	30	23	10	14	7.0
師戸橋	28	20	13	16	15	26	11	16	16	9.5	7.6	7.2
クロチアニジン (2800)												
双子橋	7.8	6	35	4.8	7.0	3.3	2未満	8.0	11	5.6	2.3	2未満
平方橋	3.6	20	36	17	52	3.2	2未満	2.5	2未満	2未満	2.0	2未満
阿宗橋	5.6	59	48	22	11	9.9	2.4	6.0	17	4.5	2.1	2未満
鹿島橋	3.6	30	6.0	20	8.7	2.9	7.5	25	11	2未満	2.9	2未満
師戸橋	2.8	11	5.7	4.7	11	5.4	3.3	70	4.5	3.9	8.0	2.3
チアメトキサム (3500)												
双子橋	2.3	1未満	1未満	1.2	1.2	1未満	1未満	2.1	1.9	2.5	1未満	1未満
平方橋	1未満	1未満	2.8	2.3	1未満	1.1	1未満	1未満	1未満	1未満	1未満	1未満
阿宗橋	7.2	5.0	4.0	2.7	2.0	8.4	2.8	6.1	6.7	4.4	76	41
鹿島橋	1未満	1未満	1未満	1未満	1未満	1未満	1.0	1.6	1.6	1.3	1未満	1未満
師戸橋	1.2	1未満	1.2	1未満	7.4	9.0	4.8	7.9	2.5	2.6	1未満	2.1
イミダクロプリド (1900)												
双子橋	2.4	3.1	5.4	1.6	2.0	1.1	1未満	2.9	1.9	3.4	1.2	1未満
平方橋	1未満	11	4.6	13	2.8	1未満	1未満	1.1	1未満	1未満	1未満	1未満
阿宗橋	7.7	15	18	11	6.8	5.3	7.1	5.0	3.8	12	6.5	6.1
鹿島橋	2.2	3.9	14	2.3	2.5	1.9	3.0	2.6	3.1	1.2	1未満	1未満
師戸橋	3.1	9.5	2.6	2.5	3.4	1.3	2.7	1.8	1.3	1未満	1未満	1未満
アセタミプリド (2500)												
双子橋	1未満	1未満	1未満	1未満	1.8	1.5	1未満	1.5	1未満	1未満	1未満	1未満
平方橋	1未満	1未満	1未満	1未満	1未満	1未満	1未満	1未満	1未満	1未満	1未満	1未満
阿宗橋	1未満	1.6	2.2	4.3	4.7	2.8	1.8	1.7	1未満	1未満	1.0	1未満
鹿島橋	1未満	1未満	1未満	1未満	1未満	1.1	3.4	1未満	9.2	1未満	1未満	1未満
師戸橋	1未満	1未満	1未満	1未満	2.4	1.1	1.0	1未満	1未満	1未満	1未満	1未満
チアクロプリド (3600)												
阿宗橋	1.2	27	13	6.1	7.9	1.6	1.3	1未満	1未満	1未満	1未満	1未満
鹿島橋	3.5	51	40	6.3	1.1	1未満	1未満	1未満	1未満	1未満	1未満	1未満
師戸橋	8.0	210	11	14	5.7	1.2	1.1	1未満	1未満	1未満	1未満	1未満
双子橋	1.0	10	14	5.2	5.0	2.9	2.4	1未満	1未満	1未満	1未満	1未満
平方橋	2.0	130	37	21	6.8	3.6	3.1	1未満	1未満	1未満	1未満	1未満
チアクロプリドアミド												
双子橋	2.2	13	65	32	36	16	18	3.3	1.8	1.5	1.6	1.6
平方橋	15	110	150	150	57	27	14	8.8	3.7	1.6	1.8	1.5
阿宗橋	1.3	24	30	24	15	7.2	2.2	1.6	1.4	1未満	1未満	1未満
鹿島橋	7.1	100	230	50	17	1.7	1.0	1.9	1未満	1未満	1未満	1未満
師戸橋	27	300	32	130	74	13	9.4	8.6	2.4	1.8	2.2	1.2
フィプロニル (24)												
双子橋	1未満	1未満	3.8	1未満	1.1	1未満	1未満	1未満	1未満	1未満	1未満	1未満
平方橋	1未満	5.5	5.0	3.6	1.4	1.1	1未満	1未満	1未満	1未満	1未満	1未満
阿宗橋	1未満	1未満	1未満	1未満	1未満	1未満	1未満	1.3	1未満	1未満	1未満	1未満
鹿島橋	1.4	8.8	10	2.0	1.2	1.2	1.2	1未満	1.1	1未満	1未満	1未満
師戸橋	1未満	18	1.0	3.1	1.6	1未満	1.2	1未満	1未満	1未満	1未満	1未満

() 内は、水産動植物の被害防止に係る農薬登録基準値

4 参考文献

- 1) 農林水産省：農薬による蜜蜂の危害を防止するための我が国の取組（Q&A）（2016.11月改訂）
http://www.maff.go.jp/j/nouyaku/n_mitubati/qanda.html
- 2) 埼玉県環境科学国際センター：「ネオニコチノイド系殺虫剤」って何ですか？
<https://www.pref.saitama.lg.jp/cess/cess-kokosiri/cess-koko23.html>