

B-9 水環境中におけるネオニコチノイド系農薬の存在実態と処理性について

○直井 啓^{1*}・鎌田 素之²

¹関東学院大学大学院 工学研究科 土木工学専攻 (〒236-8501神奈川県横浜市金沢区六浦東1-50-1)

²関東学院大学 工学部 社会環境システム学科 (〒236-8501神奈川県横浜市金沢区六浦東1-50-1)

* E-mail: m0945003@kanto-gakuin.ac.jp

1. はじめに

近年、我が国では害虫駆除のため有機リン系農薬が広く使用されてきたが、病害虫が農薬に対する耐性が有してきたことや人体等への毒性の問題から有機リン系農薬に替わり新たにネオニコチノイド系農薬が使用されるようになった。中でもアセタミプリド、イミダクロプリド等の使用量は全世界的に増加傾向にある。しかし、環境試料を対象としたネオニコチノイド系農薬の分析法は十分に確立しておらず、水環境中におけるネオニコチノイド系農薬の存在実態も明らかになっていない。

本研究ではLC/MS(高速液体クロマトグラフ質量分析計)を用い、水環境中におけるネオニコチノイド系農薬の実態調査を行うとともにこれらの農薬の浄水処理性に関する基礎的な検討を行った。

2. 方法

(1) 分析方法

本研究では、ネオニコチノイド系農薬の中から、出荷金額の高いアセタミプリド(以下ACE)、イミダクロプリド(以下IMI)、チアクロプリド(以下THI)を測定対象物質とした。測定対象物質の構造式を図1に示した。

分析器機は高速液体クロマトグラフ質量分析計(LC:Waters製2690 MS:Waters製micromassZQ)、カラムはSymmetry C18内径2.1×150mm(Waters製)を用いた。分析条件は表1に示した通りである。分析方法は溶媒としてメタノール(以下MeOH)及び0.1%ギ酸水を用い、流速0.2mL/minでMeOHが5%から95%の濃度勾配条件で測定した。カラム温度は20℃、注入量は10μLとした。

固相抽出に関しては、Oasis HLB Plus(Waters製)を用いて、回収率の検討を行った。方法として、あらかじめ

MeOH5mL, Milli-Q水5mLで洗浄及びコンディショニングした固相に、ギ酸にてpH3.0に調整し各物質の濃度が10μg/Lとなるように3種混合標準溶液を添加したMilli-Q水又は河川水(250mL)を流速5mL/minで通水した。その後、乾燥を行い、MeOH10mLを用いてバックフラッシュ法により溶出させ、窒素気流下で1mLまで濃縮を行い、LC/MSを用いて測定を行った。

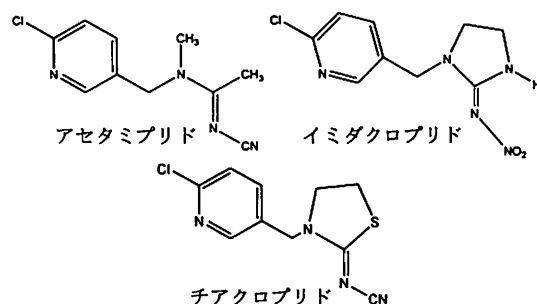


図1 測定対象物質とその構造式

表1 分析条件

MS条件	LC条件
ソース:ES+(ポジティブ)	移動相
キャピラリー:3.50(KV)	A:メタノール
コーン:40.0(V)	B:0.1%ギ酸水
エクストラクター:3.00(V)	時刻 A(%) B(%) カーブ
RFレンズ:0.5	0.0 5.0 95.0 1
ソース温度:120℃	2.0 40.0 60.0 6
脱溶媒温度:350℃	15.0 95.0 5.0 6
コーンガス流量:50(L/Hr)	20.0 5.0 95.0 1
脱溶媒ガス流量:600(L/Hr)	
	注入量:10(μL)
	流速:0.2mL/L
	カラム温度:20℃

(2) 実態調査

本研究では、水環境中におけるネオニコチノイド系農薬の存在実態を把握する為、主に農業用水として利用されている鶴見川流域を測定対象河川とした。採水地点は、市街地が多いが一部に水田や農地があり、国土交通省河川局が所管する観測所が設けられている亀の子橋とした。試料の採取は平成21年5月4日から週1回行った。

また、鶴見川流域における地域差を調査する為、鶴見川流域の下流から上流まで調査した。採水地点は上流から寺家、田奈、千代橋、都橋、大綱橋、末吉橋、亀の子橋を含む計7地点とした。特に寺家及び田奈は水田や農地が多い地域である。各採水地点の位置関係は図2に示した通りである。試料の採取は平成21年6月15日、6月28日、7月13日、8月16日、9月22日の計5回行った。尚、田奈に関しては平成21年8月16日から採水を行った。



図2 採水地点の位置関係

(3) 塩素処理

本研究では、水道水原水中のネオニコチノイド系農薬の浄水過程での処理性の評価を行う為、浄水場で行われている処理工程の一つである塩素処理を想定した検討を行った。方法として、ACE及びIMIの標準溶液を初期濃度が1mg/LになるようにMilliQ水(20mL)に調製し、その後、次亜塩素酸ナトリウム(和光純薬製)を遊離残留塩素1mg/Lになるように添加し、暗所で塩素処理を行った。反応時間は0、30、60、90、120分とし、所定の反応時間経過後にアスコルビン酸を添加することで、脱塩素処理を行い、LC/MSを用いて測定を行った。尚、反応時間0分は塩素未添加の試料とした。各試料の遊離残留塩素濃度は経時後、直ちにDR-4000D(HACH社製)を用いて測定した。

3. 結果及び考察

(1) 分析方法の検討結果

表2に各物質の標準試薬を用いて分析条件を検討した結果を示した。各物質のモニターイオン、コーン電圧、上記の方法で繰り返し測定を行い、定量下限値が決定した。表3に固相抽出法による添加回収試験の結果を示し

た。測定は全5回行い、その平均から回収率を算出した結果、Oasis HLB Plus(Waters製)を用いた各物質の回収率はMilliQ水を用いた場合、92.9~102.8%であり、河川水を用いた場合、74.5~91.2%とまずまず良好な回収率を得ることができた。

表2 分析方法の検討結果

	モニターイオン	コーン電圧(V)	定量下限値 原水中(μg/L)
ACE	223/225	22	0.004
IMI	256/258	27	0.004
THI	253/256	40	0.004

表3 各物質の回収率

	回収率(%)	
	Milli-Q水	河川水
ACE	102.8	91.2
IMI	102.3	74.5
THI	92.9	75.7

(2) 実態調査結果

表4に亀の子橋付近における実態調査結果を示した。ACEは22回の測定中11回検出され、濃度はn.d.~0.054μg/Lであり、平均値は0.028μg/Lであった。IMIはすべての測定で検出され、濃度は0.044~0.219μg/Lであり、平均値は0.103μg/Lであった。THIは2回検出され、濃度はn.d.~0.181μg/Lであった。これらの結果より、鶴見川流域においてネオニコチノイド系農薬の存在が確認された。図3に月毎の平均濃度の変動を示した。ACE、IMIの検出濃度ピークが6月に確認された。これは、ネオニコチノイド系農薬の主な散布期間が6月である為、この時期に比較的高い濃度で検出されたと推察できる。

次に鶴見川流域における地域差の調査結果を表5、表6に示した。田奈は、ACEが不検出、IMIが0.164~0.320μg/L、寺家はACEがn.d.~0.056μg/L、IMIが0.080~0.418μg/L、千代橋はACEがn.d.~0.062μg/L、IMIが0.087~0.214μg/L、都橋はACEがn.d.~0.035μg/L、IMIが0.039~0.345μg/L、大綱橋はACEがn.d.~0.017μg/L、IMIがn.d.~0.119μg/L、末吉橋はACEが不検出、IMIがn.d.~0.136μg/L、の濃度範囲で検出された。尚、THIに関しては全て不検出だった。鶴見川流域の上流部にある寺家及び田奈は、ACE、IMI共に比較的高濃度で検出された。一方、鶴見川流域の下流部にある大綱橋及び末吉橋は農地が少なく、流量が高い為、比較的低濃度で検出された。鶴見川中流部の亀の子橋よりも寺家及び田奈のような農地が多く、流量が少ない地域では濃度が高くなる傾向がみられた。また、亀の子橋と同様に6月、7月に比較的高い濃度でACE及

び IMI が検出された。

水道の水質管理に適用されている総農薬方式に基づき、検出値を目標値で除した個別農薬評価値を算出したところ、最大で ACE は 0.0002, IMI は 0.0011, THI は 0.0043 であった。各物質の検出値は、目標値の 1/100 以下となり、水質管理上問題ないと考えられる。尚、水質管理目標値が設定されていない ACE, THI に関しては ADI (一日摂取許容量) から一般的な値を用いて算出した。

表 4 実態調査結果

物質名	検出数	検出濃度 (μg/L)	水質管理目標値
ACE	11/22	n.d.~0.054	249
IMI	22/22	0.044~0.219	200
THI	2/22	n.d.~0.181	42

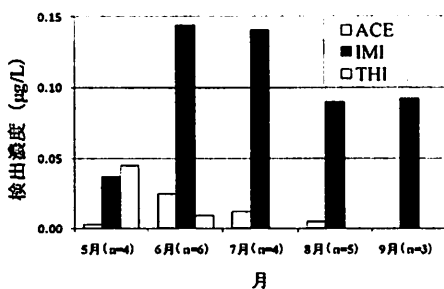


図 3 月毎の平均濃度

表 5 各採水地点における ACE の検出濃度

採水日	検出濃度(μg/L)						
	田奈	寺家	千代橋	都橋	亀の子橋	大綱橋	末吉橋
6月15日	未測定	0.056	0.062	0.035	0.031	0.017	n.d.
6月28日	未測定	0.016	n.d.	0.007	n.d.	n.d.	n.d.
7月13日	未測定	0.013	n.d.	0.028	n.d.	n.d.	n.d.
8月16日	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
9月22日	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
平均	-	0.028	0.062	0.023	0.031	0.017	-

表 6 各採水地点における IMI の検出濃度

採水日	検出濃度(μg/L)						
	田奈	寺家	千代橋	都橋	亀の子橋	大綱橋	末吉橋
6月15日	未測定	0.189	0.214	0.039	0.158	0.072	0.067
6月28日	未測定	0.272	0.087	0.165	0.182	0.069	0.052
7月13日	未測定	0.418	0.153	0.125	0.193	0.119	0.136
8月16日	0.320	0.170	0.132	0.345	0.133	0.106	0.056
9月22日	0.164	0.080	0.184	0.159	0.089	n.d.	n.d.
平均	0.242	0.226	0.154	0.167	0.151	0.092	0.078

(3) 塩素処理性の検討結果

ACE, IMI における塩素処理の結果を図 4 に示した。初期濃度に対する各反応時間における割合を残存率と表記した。ACE は反応時間 120 分における残存率が 93.6% であり、IMI は 85.9% であった。反応時間が 120 分でも処理されにくく、塩素との反応性は低い結果が示された。

また、各物質とも塩素を消費することから、初期塩素濃度を 2mg/L に上げて検討を行ったが、初期塩素濃度 1mg/L 時とほぼ同様の結果となった。

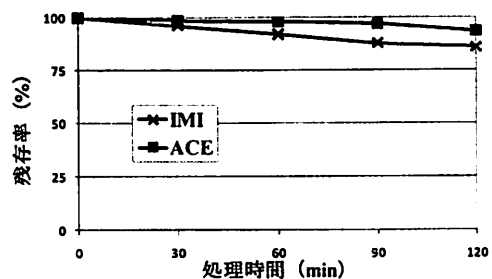


図 4 各物質の塩素処理による反応性

4. まとめ

検討した分析方法及び前処理方法を用い、鶴見川流域における実態調査を実施したところ、各物質とも検出が認められた。ネオニコチノイド系農薬の使用時期が主に 6 月である為、ACE, IMI 共に検出濃度のピークは 6 月であった。鶴見川流域の上流部から下流部で調査した結果、上流部(寺家, 田奈)では流量が少なく、検出濃度が高くなる傾向が見られた。しかし、各採水地点の農薬負荷量について明らかではないことから、今後より詳細な調査を行う必要がある。6 月をピークに各物質の検出濃度は低くなる傾向にあるが、IMI に関しては頻繁に検出が確認されることから引き続き実態調査を続けていく予定である。また、検出された各物質の最大濃度は水質管理上問題ないと考えられる。しかし、ネオニコチノイド系農薬は代謝産物の蓄積性¹⁾も指摘されており、農薬原体だけではなく環境中における分解物の挙動や実態に關しても今後検討を行っていく必要があると考える。

塩素処理性を検討した結果、各物質とも塩素との反応性が低く、処理されにくいことが示された。今後は、存在実態や実際の処理条件を考慮した検討や反応生成物についても検討を行う予定である。また、塩素処理性が良好でないことから活性炭処理との併用試験を行い、ネオニコチノイド系農薬の浄水処理性について評価していく予定である。尚、活性炭処理性に関しては発表時に報告を行う予定である。

参考文献

- 1) Ford KA., Casida JE., Chloropyridinyl Neonicotinoid Insecticides: Diverse Molecular Substituents Contribute to Facile Metabolism in Mice, Chem. Res. Toxicol., vol.19, pp.944-951.2006.