

B-46 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浄水処理性の評価

○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為、有機リン系農薬が殺虫剤として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使用を制限されつつある。その有機リン系農薬に替わり徐々に市場に浸透しつつあるのがネオニコチノイド系農薬である。これらに関する知見は農作物の浸透移行性、食品における残留実態、土壌分解性などが明らかになってきた。しかし、水環境分野に関しては、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いないことや水環境における存在実態は明らかになっておらず、浄水処理性についても明らかにされていない。

本研究では、LC/MS(高速液体クロマトグラフ質量分析計)を用いた環境試料を対象とした分析方法の検討を行い、検討した分析方法を用いて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った。併せて浄水処理性に関する検討を行い、ネオニコチノイド系農薬の中で優先して監視すべき農薬を選定した。

2. 方法

(1) 分析方法及び前処理

対象とする農薬原体は国内で登録のあるネオニコチノイド系農薬 7 種: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), クロチアニジン(以下 CLO), ジノテフラン(以下 DIN), チアメトキサム(以下 TMX), ニテンピラム(以下 NIT)とした。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。標準溶液は各物質の標準試薬を 0.1%ギ酸水に溶解して使用した。

前処理方法に関しては、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 MeOH 5mL, 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 7 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。通水後、窒素ガスによる乾燥を行い、MeOH 10mL を用いてバックフラッシュ法により溶出した。その後、窒素気流下で 0.1mL まで濃縮を行い、0.1%ギ酸水で 1mL に定容し、LC/MS を用いて測定を行った。

表 1 LC/MS による分析条件

MS条件	LC条件				
	移動相	時間(分)	A (%)	B (%)	カーブ
ソース:ESI (ポジティブ)	メタノール				
キャピラリー:3.50 (KV)	A:メタノール				
エクストラクター:3.00 (V)	B:0.1%ギ酸水				
コーン:40 (V)		0.0	5.0	95.0	1
RFレンズ:40 (V)		2.0	40.0	60.0	6
ソース温度:120℃		15.0	95.0	5.0	6
脱溶媒温度:350℃		20.0	5.0	95.0	11
コーンガス流量:50 (L/Hr)	注入量:10 (μL)				
脱溶媒ガス流量:600 (L/Hr)	流速:0.2mL/min				
	カラム温度:20℃				

(2) 実態調査

本研究では、平成 21 年度の調査¹⁾を継続し、横浜市内を流れる鶴見川を対象河川とした。鶴見川流域におけるネオニコチノイド系農薬の実態を把握する為、鶴見川流域の下流から上流まで一斉調査を行った。採水地点は上流から寺家地区上流及び下流(横浜市青葉区)、田奈(鶴見川支流恩田川 横浜市青葉区)、都橋(鶴見川支流恩田川 横浜市緑区)、千代橋(横浜市都筑区)、亀の子橋(横浜市港北区)の計 7 地点とした。試料の採取は平成 22 年 3 月 14 日~9 月 12 日まで月 1~2 回の頻度で行った(全 12 回)。次に

河川農薬流出実態の把握を行う為、寺家付近を流れる農業用水路 2 か所及び寺家地区の水田、川崎地区から寺家川に放流される用水路及び付近の水田、田奈付近の水田 2 か所から試料を採取した。試料の採取は平成 22 年 4 月 24 日~7 月 18 日と水田の落水時期まで調査した(全 8 回)。採水地点の位置関係は図 1 に示した通りである。

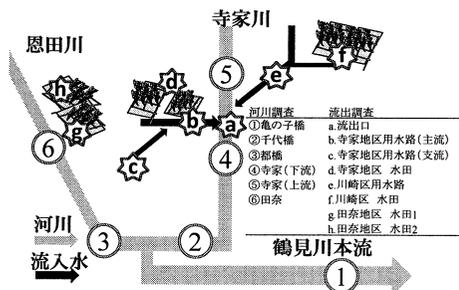


図 1 採水地点の位置関係

(3) 浄水処理性

水道水原水中に存在するネオニコチノイド系農薬の浄水過程での処理性を評価する為、広く浄水場で行われている塩素処理、活性炭処理を想定した検討を行った。対象物質はネオニコチノイド系農薬 7 種とした。尚、今回は多種類の農薬が共存した際の影響を想定し対象とした 7 種すべてを混合して検討を行った。

塩素処理の検討方法として、各標準溶液を初期濃度が 200µg/L になるように pH7.0 に調製した 1mM リン酸緩衝液(全量 50mL)に添加した。その後、次亜塩素酸ナトリウム(Wako 製)を遊離残留塩素濃度 1mg/L になるように添加した。容器を密閉後、試料を十分に攪拌させ、暗所、20±1°C の条件で静置し、塩素処理を行った。反応時間は 0, 0.25, 1, 4, 24 時間(0 時間は塩素未添加とする)とし、所定の反応時間経過後に 5w/v(%)アスコルビン酸ナトリウムを添加することで、脱塩素処理を行い、LC/MS を用いて測定を行った。各試料の遊離残留塩素濃度は経時後、直ちに DR/4000D(HACH 製)を用いて測定した。尚、本実験の方法は新井らの研究方法²⁾に準じて行った。

活性炭処理の検討方法として、各標準溶液を初期濃度が 200µg/L になるように pH7.0 に調製した 1mM リン酸緩衝液(全量 1L)に添加した。その後、粉末活性炭(Wako 製)を

5mg/L になるように添加し、暗所、20±1°C の条件で処理を行った。処理時間は 0, 0.25, 0.5, 1, 4, 24 時間とし、所定の処理時間経過後に試料を分取し、粉末活性炭を除去する為、孔径 0.45µm メンブレンフィルター(Advantech 製)を用い、ろ過を行い、LC/MS を用いて粉末活性炭による吸着除去性について検討を行った。

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及び添加回収試験結果を示した。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。定量下限値は各物質とも原水で 0.004µg/L であった。また、Oasis HLB Plus を用いた各物質の回収率は Milli-Q 水を用いた場合、72.5~104.2%であり、河川水を用いた場合、71.7~92.4%とまずまず良好な回収率を得ることができた。

表 2 分析条件と添加回収試験結果

	Log Kow	モニターイオン	保持時間 (min)	回収率(%) n=2	
				Milli-Q水	河川水
ACE	0.80	223/225	10.60	96.9	91.0
IMI	0.57	256/258	9.81	101.1	74.4
THI	1.26	253/255	11.39	100.6	81.2
TMX	0.70	292/294	8.81	94.3	71.7
CLO	-0.13	250/252	10.16	104.2	80.1
DIN	-0.64	203/157	7.71	72.5	72.1
NIT	-0.66	271/273	7.15	89.7	92.4

(2) 実態調査結果

鶴見川流域の 7 地点を対象とした河川調査結果を表 3 に示した。鶴見川流域では ACE, IMI, DIN, NIT と 4 種類の農薬が検出された。ACE が 8 月 15 日に千代橋において最も高い濃度で検出された。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、0.008 と水質管理目標値の 1/100 以下となり水質管理上問題ないといえる。IMI に関しては、平成 21 年度の実態調査と同様に頻りに検出が確認されたが、濃度は昨年度と比べ低い結果となった。流出調査に関しては、寺家地区の河川調査で検出された ACE, IMI, DIN が寺家及び川崎地区の用水路で検出が確認された。その

表 3 河川調査結果

	寺家上流		寺家下流		田奈		都橋		千代橋		亀の子橋	
	検出数	最大濃度	検出数	最大濃度	検出数	最大濃度	検出数	最大濃度	検出数	最大濃度	検出数	最大濃度
ACE	1/12	0.199	0/12	-	2/9	0.173	2/9	0.165	1/9	0.209	0/9	-
IMI	10/12	0.076	9/12	0.083	5/9	0.048	3/9	0.079	3/9	0.069	4/9	0.110
THI	0/12	-	0/12	-	0/9	-	0/9	-	0/9	-	0/9	-
TMX	0/12	-	0/12	-	0/9	-	0/9	-	0/9	-	0/9	-
CLO	0/12	-	0/12	-	0/9	-	0/9	-	0/9	-	0/9	-
DIN	1/12	0.157	1/12	0.139	1/9	0.160	1/9	0.177	1/9	0.128	0/9	-
NIT	0/12	-	0/12	-	0/9	-	0/9	-	1/9	0.142	0/9	-

単位: µg/L

中で IMI は 6 月 15 日の放流口にて 0.072 $\mu\text{g/L}$ と最も高い濃度で検出された。水田に関しては、寺家及び川崎地区では不検出だったものの、IMI が田奈地区の水田 1 で、CLO が田奈地区の水田 2 でそれぞれ検出された。最大濃度は IMI が 0.103 $\mu\text{g/L}$ 、CLO が 0.076 $\mu\text{g/L}$ であった。

(3) 塩素処理性の検討結果

各物質における塩素処理実験の結果を図 2 に示した。NIT は処理後 15 分で初期濃度に対する割合が 0.3% と速やかに処理された。しかし、NIT 以外の物質に関しては、24 時間後の初期濃度に対する割合が 78.9–84.5% と高い残存率を示した。農薬未添加の場合と比較し、塩素消費量に大きな差が認められなかった為、NIT 以外の物質は塩素との反応性が低いことが示された。

次に各物質の活性炭処理による吸着除去性を図 3 に示した。活性炭処理により、最も除去された物質は THI であり、処理時間 24 時間で初期濃度に対する割合が 24.7% であった。吸着除去性が低い物質は DIN, TMX, NIT であり、処理時間 1 時間でほぼ平衡に達した。表 2 に示した各農薬の Log Kow と活性炭処理性には一定の関係性が認められ、ネオニコチノイド系農薬の中で疎水性が高い ACE, IMI, THI, CLO は比較的高い吸着除去性が認められた。一方、親水性が高い物質は、比較的除去性が悪く、十分な除去が期待できない。

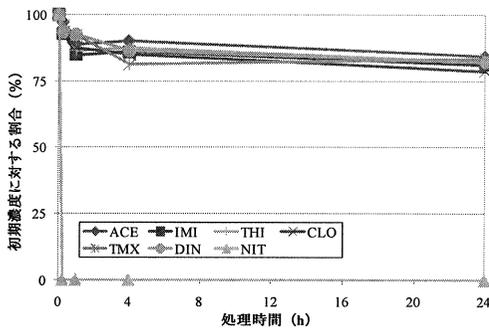


図 2 各物質の塩素処理による反応性

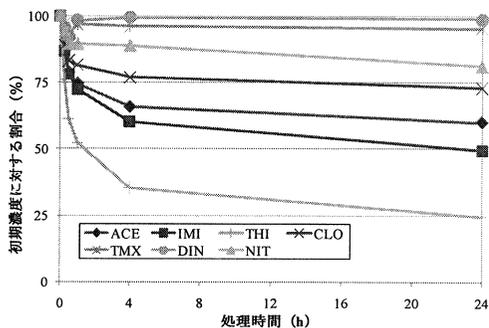


図 3 各物質の活性炭処理による吸着除去性

4. まとめ

検討した分析条件を基に実態調査を行ったところ、鶴見川流域で ACE, IMI, DIN, NIT の 4 種類が検出された。流出調査では上記の物質に加えて CLO の検出が確認された。最大濃度は ACE の 0.209 $\mu\text{g/L}$ であったが、個別農薬評価値は 0.008 と目標値の 1/100 となり、水質管理上問題ないことが考えられる。しかし、農薬要覧 2009³⁾ により得た農薬製剤出荷量と農薬原体含有率から算出した農薬原体の出荷量を算出したところ、実態調査で検出されたネオニコチノイド系農薬 5 種のうち 4 種 (ACE: 75t, IMI: 74t, DIN: 144t, CLO: 51t) の全国出荷量が 50t を超えている。先の水道水質基準の改定の際、第二群農薬の選定基準が全国出荷量 50t 以上であり、これらの農薬の存在実態や浄水処理性を踏まえ、優先して管理を行うべき農薬を判断する必要がある。

今回、検討した塩素処理性では、実態調査で検出された農薬のうち NIT が処理時間 15 分で速やかに処理されたが、ACE, IMI, DIN, CLO の 4 種に関しては、処理時間 24 時間でもほとんど処理されることはなかった。また、活性炭処理性を検討した結果、活性炭処理性は Log Kow に対応していた。塩素処理が十分に見込めなかった 4 種の農薬のうち DIN は活性炭でも除去が見込めなかった。

これらの結果を踏まえ、活性炭での除去が期待できるものの検出率が高く、塩素との反応性が低い IMI や、原体出荷量が最も多く、浄水処理が十分に期待できない DIN に関しては今後、優先して監視する必要があると考える。

今後、ネオニコチノイド系農薬に対しては塩素処理が有効でないことから活性炭処理と併用することや、各農薬の吸着特性を明らかにし、詳細な浄水処理性を評価する予定である。

参考文献

- 1) 直井啓, 鎌田素之: 水環境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, 土木学会第 46 回環境工学研究フォーラム講演集, pp.59-61, 2009.
- 2) 新井崇子, 鎌田素之, 島崎大, 浅見真理, 相澤貴子: 農薬の分子構造別の塩素分解性に関する研究, 水環境学会誌, Vol.28, No.7, pp.437-444, 2005.
- 3) 農林水産省・安全局農産安全管理課・植物防疫課: 農薬要覧 2009, pp.218-530, 2009.