

短報(Short Report)

大気及び降下物中のネオニコチノイド系農薬の分析法の検討

中山駿一, 三島聡子
(調査研究部)

Investigation of analytical methods for neonicotinoid pesticides in the air and in fallout
Shunichi NAKAYAMA and Satoko MISHIMA
(Research Division)

キーワード：ネオニコチノイド系農薬, 大気, 大気降下物

1 はじめに

ネオニコチノイド農薬は、ニチアジン類似構造をもち神経作用を有する殺虫剤である。

1992 年に初めてイミダクロプリドが農薬登録されその利用が始まり、害虫には毒性が高いがヒトには安全であるとされ、その高い選択性からヒトへの神経毒性が高い有機リン系農薬に替わって全世界で使われるようになった。イミダクロプリドに加えてクロチアニジン、チアメトキサム、ジノテフラン、ニテンピラム、アセタミプリド、チアクロプリドの7種類が水稻、野菜、果樹などの害虫防除に使用されている¹⁾一方、諸外国では蜂群崩壊症候群 (CCD) が問題となり、欧州委員会は 2013 年にネオニコチノイド農薬のイミダクロプリド、クロチアニジン、チアメトキサム及び同じく神経作用を有し、ヒトへの有害性も懸念されているフェニルピラゾール系農薬のフィプロニルの使用を制限した¹⁾(以下、ネオニコチノイド農薬とフィプロニルを併せてネオニコチノイド系農薬と称する。)

陸域生態系の保護のためには、環境中の農薬濃度を把握し影響評価を行うことが重要である。最近になって河川水中²⁾及び大気中³⁻⁶⁾のネオニコチノイド系農薬に関する様々な調査がなされているが大気等の一斉分析法は確立されていない。そこで本研究では大気中及び大気を降下するこれらの物質の分析法を検討した。

2 方法

2.1 対象物質及び試薬等

試薬類, 標準品類, 前処理器具類及び LC/MS 用溶離液等は既報によった⁷⁾。

2.2 分析方法

2.2.1 大気中のネオニコチノイド系農薬の分析法の検討

大気中のネオニコチノイド系農薬の分析法について検討した。大気試料についてはアセトン 8 mL で洗浄した後 1 分間窒素吹付け乾燥した InertSep® Pharma FF (以下, FF と称する。)にネオニコチノイド系農薬等標準品及び安定同位元素ネオニコチノイド系農薬標準品をそれぞれ 10 ng となるように添加して、当センター4階ベランダに設置した携帯型ガス採取装置 (ガステック社製 GSP-250FT) に装着し、流速 200 mL/min で一定時間環境大気を通気した。捕集時間は、5 時間、16 時間及び 24 時間を検討した。サンプル数(n)は 3 とした。FF には、太陽光が当たらないように筒状のアルミホイルで遮光した。通気後の FF は、アセトン 8 mL で洗浄した InertSep® GC (以下, GC と称する。)を連結してアセトン 8 mL で溶出し、窒素ガス吹付けをして 0.5 mL のメタノール溶液にし、シリンジスパイクの NAC-d₇ をそれぞれ 10 ng となるように加え、超純水 (富士フイルム和光純薬工業社製 PFOS・PFOA 分析用超純水) を加えて 1 mL に定容し LC/MS に導入して分析した。捕集時には、同時に安定同位元素ネオニコチノイド系農薬標準品のみをそれぞれ 10 ng となるように添加したのものについても環境大気を通気し、大気から検出されるか確認した。本研究では、ネオニコチノイド系農薬を対象としたが、ニテンピラムやチアクロプリドの変化についても考察するため、これらの変化物である CPF 及びチアクロプリド-アミドも測定した。操作ブランクの試料の測定では対象物質が溶出する位置にピークがなく、装置検出下限 (IDL) の試料換算値

を定量下限値とした。分析全般における補正、測定イオンの分離条件、開裂条件及びIDLの算出は既報によった⁷⁾。IDL 試料換算値を表1に示す。

2. 2. 2 大気降下ネオニコチノイド系農薬の分析法の検討

大気降下物中のネオニコチノイド系農薬の分析法について検討した。大気降下物についてはアセトンに10分浸漬洗浄3回、1昼夜乾燥した直径55 mmの石英繊維ろ紙（東京ダイレック社製 PALLFLEX Membrane Filters）にネオニコチノイド系農薬等標準品及び安定同位元素ネオニコチノイド系農薬標準品をそれぞれ10 ngとなるように添加して、当センター4階ベランダに設置した容量300 mL、内径約74 mm、高さ約100 mmのガラス製ビーカーにいれ、一定時間環境中に置き、これを用いた。捕集時間は、1時間、2時間及び5時間を検討した。サンプル数(n)は7とした。大気降下物捕集後の石英繊維

ろ紙は、10 mL 遠沈管に入れてアセトン8 mLで10分超音波抽出し、石英ウールでろ過して遠沈管に受け、窒素ガス吹付けをして3 mLのメタノール溶液にし、アセトン8 mLで洗浄したGCに通し、遠沈管をアセトン3 mLで洗った洗液も加え、さらに窒素ガス吹付けにより0.5 mLにまで濃縮をして、シリンジスパイクのNAC-d₇をそれぞれ10 ngとなるように加え、超純水（富士フィルム和光純薬工業社製 PFOS・PFOA 分析用超純水）を加えて1 mLに定容しLC/MSに導入して分析した。分析全般における補正、測定イオンの分離条件、開裂条件及びIDLの算出は既報によった⁷⁾。IDL 試料換算値を表1に示す。捕集時には、同時に安定同位元素ネオニコチノイド系農薬標準品のみをそれぞれ10 ngとなるように添加したのものについても大気降下物を捕集し、大気から検出されるか確認した。

表1 ネオニコチノイド系農薬のIDL 試料換算値，熱分解温度，加水分解性及び水中光分解性

和名	イミダクロプリド	アセタミプリド	チアクロプリド	ニテンピラム	チアトキサム	クロチアニジン	ジノテフラン	フィプロニル
大気試料IDL (ng/m ³)	6.7	3.3	3.0	17	7.4	15	3.7	18
降下物試料IDL (ng/m ³)	34	17	15	85	37	74	19	92
沸点(°C)	測定不能	200°Cで分解	270°Cで分解	約200°Cで分解	約147°Cで分解	200°Cで分解	208°Cで分解	220°C以上で分解
加水分解性 (推定半減期)	安定	安定	安定	450日	1180日	安定	1年以上	安定
水中光分解性 (推定半減期)	57.9分	20.1日	42.5日	16.1分	4.3時間	52分	3.8時間	0.21日

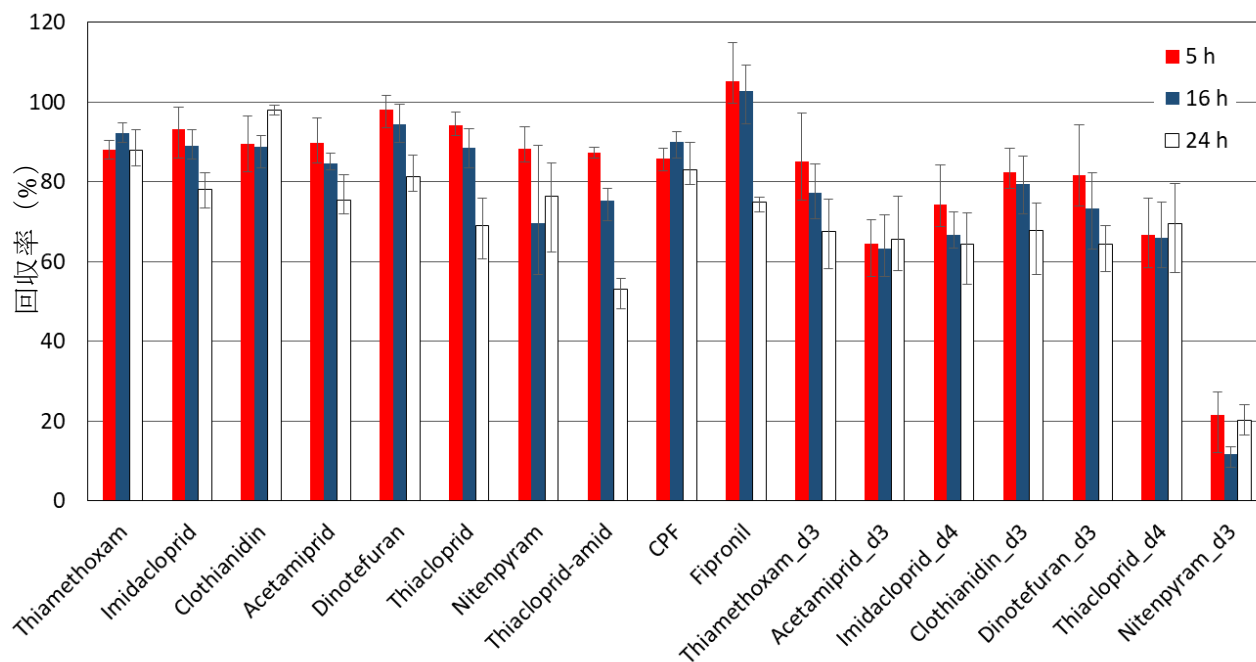


図1 大気中各農薬の回収率

2. 3 実験畑におけるネオニコチノイド系農薬の分析

実際の畑における捕集を検討するため、ネオニコチノイド系農薬水溶剤希釈液を噴霧器で施用した神奈川県農業技術センター実験圃場畑（以下、実験畑と称する。）において大気及び大気降下物中のネオニコチノイド系農薬の分析を行った。実験畑は縦 12.9 m、横 13.1 m 四方の中に縦 9.9 m、横 0.9 m のトマト栽培畝が 7 本あり、2017 年の 7 月 10 日の試料採取日は、9 時 45 分～10 時 5 分の間に 16%水溶剤を 4000 倍希釈して 25 L としたもの（クロチアニジン 1.0 g 相当）を噴霧器で施用した。実験畑の四隅①北西、②北東、③南東及び④南西に、FF を装着した携帯型ガス採取装置及び石英繊維ろ紙入りビーカーを設置し、大気及び大気降下物を採取した。FF 及び石英繊維ろ紙は、安定同位元素ネオニコチノイド系農薬標準品をそれぞれ 10 ng となるように添加した。また、FF には、太陽光が当たらないように筒状のアルミホイルで遮光した。クロチアニジン噴霧前の 10 時～11 時、噴霧中を含む 11 時～12 時、噴霧後の 12 時 20 分～13 時 20 分、13 時 30 分～14 時 30 分及び 14 時 40 分～15 時 40 分の計 5 回、大気及び大気降下物を採取した。

3 結果及び考察

3. 1 大気中のネオニコチノイド系農薬の分析

大気捕集におけるネオニコチノイド系農薬の回収率を図 1 に示す。捕集時間 5 時間では、対象としたすべてのネオニコチノイド系農薬が回収率 80%以上であったが、分析全般における補正のためのサロゲート物質の安定同位体についてニテンピラム- d_3 が 22%と、50%未満であった。それ以外の安定同位体については、環境省化学物質環境実態調査実施の手引き⁸⁾ で示された 50%～120%の範囲内であった。捕集時間 16 時間では、ニテンピラムが 70%となったが、分析全般における補正のためのサロゲート物質の安定同位体についてニテンピラム- d_3 が 11%と、50%未満であった。それ以外の安定同位体については、50%～120%の範囲内であった。捕集時間 24 時間では、イミダクロプリドが 78%、アセタミプリドが 76%、チアクロプリドが 69%、ニテンピラムが 76%となったが、分析全般における補正のためのサロゲート物質の安定同位体についてニテンピラム- d_3 が 28%と、50%未満となった。それ以外の安定同位体については、50%～120%の範囲内であった。捕集時間は 5 時間でもニテンピラム- d_3 の回収率が低いため、ニテンピラムについては分析項目から除くこととした。

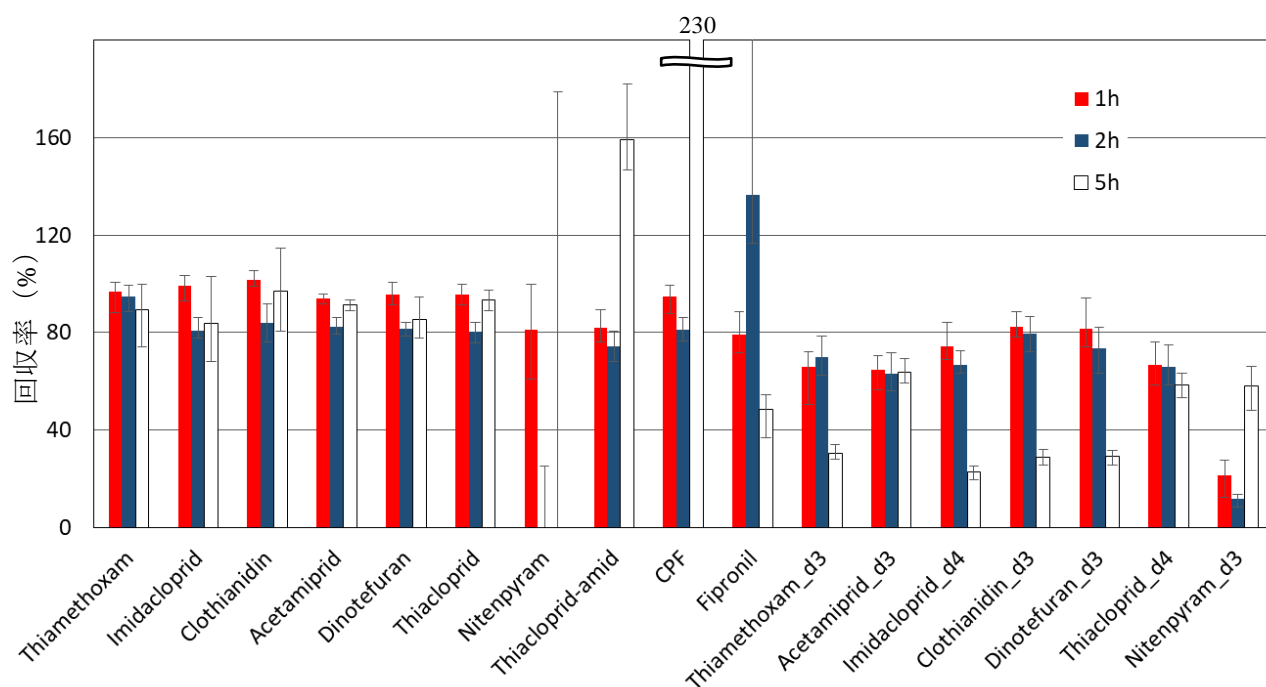


図 2 降下物中各農薬の回収率

ネオニコチノイド系農薬の熱分解温度及び光分解性について表1に示す⁹⁾。捕集に用いたFFは、太陽光が直接当たらないように筒状のアルミホイルで遮光したが、ニテンピラムは、他のネオニコチノイド系農薬と比較して光分解の半減期が16.1分りと短く、また、水中のニテンピラム-d₃の分析における回収率は50%以上と良好であり、分析操作室内では直接太陽光には当てなかった^{2,7)}。これらのことから、捕集中に水分や太陽の反射光等の影響により分解したと考えられる。また、捕集時間が5時間を超えると、分解あるいは破過する物質が増加したため、捕集時間は5時間以内とした。安定同位元素ネオニコチノイド系農薬標準品のみをそれぞれ10 ngとなるように添加したものからはネオニコチノイド系農薬は検出されなかった。

3.2 大気降下ネオニコチノイド系農薬の分析

大気降下ネオニコチノイド系農薬の回収率を図2に示す。捕集時間1時間では、対象としたすべてのネオニコチノイド系農薬が回収率79%以上であったが、分析全般における補正のためのサロゲート物質の安定同位体については、ニテンピラム-d₃が5.2%と、50%未満となった。それ以外の安定同位体については、50%~120%の範囲内であった。捕集時間2時間では、ニテンピラムが0%であり、安定同位体については、ニテンピラム-d₃が4.0%と、50%未満となった。それ以外の安定同位体については、50%~120%の範囲内であった。捕集時間5時間では、ニテンピラムが0%であり、安定同位体については、チアメトキサム-d₄が30%、クロチアニジン-d₃が29%、イミダクロプリド-d₄が23%及びジノテフラン-d₃が29%と、光分解の半減期が1日に満たないもの⁹⁾が50%未満となった。光分解の半減期が20日以上⁹⁾のチアクロプリド-d₄及びアセタミプリド-d₃については、50%~120%の範囲

内であった。捕集時間は1時間でもニテンピラム-d₃の回収率が低いため、ニテンピラムについては分析項目から除くこととした。捕集時間5時間ではニテンピラムの変化物 CPF が200%を超えるなどしたこと⁹⁾から、ニテンピラムは大気降下物捕集時にも水分や太陽光の影響により分解したと考えられる。また、捕集時間が1時間を超えると、分解する物質が増加したため、捕集時間は1時間以内とした。安定同位元素ネオニコチノイド系農薬標準品のみをそれぞれ10 ngとなるように添加したものからはネオニコチノイド系農薬は検出されなかった。

3.3 実験畑におけるネオニコチノイド系農薬の分析

実験畑においては、噴霧したクロチアニジンが検出された。クロチアニジンの大気中濃度、及び捕集時の風向風速の結果を表2に示す。捕集時は南又は南南東の風が風速3.2~4.2 m/sで吹いていた。大気中のクロチアニジンについては、噴霧中を含む11時~12時に北側の①北西及び②北東で68~5,300 ng/m³検出されたが、その後は検出されなかった。各試料の安定同位体の回収率は、ニテンピラム-d₃を除いて、50~120%を満たしていた。安定同位体のあるチアメトキサム、クロチアニジン、イミダクロプリド、チアクロプリド及びアセタミプリドについては、実験畑においても良好に分析できると判断できる。また、クロチアニジン等のネオニコチノイド系農薬は浸透性農薬であり、クロチアニジンの噴霧については、水溶液を植物体にかけるように行っていた。噴霧の方法が、大気捕集高さ1.3 mまでクロチアニジンが飛散しにくい方法であったため、噴霧中の風下のみにクロチアニジンが検出されたと考えられる。

大気降下物量については、クロチアニジンが噴霧中及び噴霧後に検出されたが、各試料の安定同位体の回収率については、ニテンピラム-d₃

表2 クロチアニジンの大気中濃度、大気降下量及び実験畑における捕集時の風向風速

時間帯	地点名	大気中濃度[ng/m ³]				降下量[ng/m ²](参考値)				風向風速	
		①北西	②北東	③南東	④南西	①北西	②北東	③南東	④南西	風向	風速[m/s]
10:00~11:00		0	0	0	0	0	0	0	0	N.D.	N.D.
11:00~12:00		68	5,300	0	0	130,000	5,800,000	0	280	南	4.2
12:20~13:20		0	0	0	0	2,100	1,900	350	300	南	3.3
13:30~14:30		0	0	0	0	2,200	1,100	0	210	南	3.4
14:40~15:40		0	0	0	0	730	1,200	0	0	南南東	3.2

が 0.87~7.5%, チアメトキサム- d_4 が 20~49%, クロチアニジン- d_3 が 24~46%, イミダクロプリド- d_4 が 14~43%, チアクロプリド- d_4 が 36~66%, 及びアセタミプリド- d_3 が 40~65%であり, 1時間の捕集でニテンピラム- d_3 以外の安定同位体についても, 50%に満たない場合もあった。ネオニコチノイド系農薬の拡散は, 散布場所の水分の蒸発, 高温乾燥等によって促進される⁹⁾。また, 気象庁の小田原観測所データ¹⁰⁾によると, 2017年の7月10日は, 1時間の大気降水量を検討した2017年の4月3日と比較して気温29.3~30.2℃及び湿度60~71%で4月3日の気温13.9℃, 湿度が50%以下と比べて高かった。日照時間については1時間と同じであったが, 紫外線の強さ(UVインデックス)¹¹⁾は7月10日の方が強かった。ネオニコチノイド系農薬の分解温度は100℃以上⁹⁾であるので, 気温の影響は少なかったと考えられる。また, クロチアニジンは水溶液で噴霧しており, 水蒸気も多かった。安定同位体の分解については, 紫外線等の太陽光や水分の影響が大きいと考えられる。

4 まとめ

大気中及び大気降下ネオニコチノイド系農薬の分析について当センター及び実験畑において検討した。当センターにおける検討については, ニテンピラムの回収率が低かったが, それ以外の農薬の回収率は良好であった。実験畑においては, 大気については, ニテンピラム以外の安定同位体農薬の回収率は良好であったが, 大気降下ネオニコチノイド系農薬の分析については, ニテンピラム以外の安定同位体についても, 50%に満たない場合もあった。

大気についてはニテンピラム, 大気降下物については対象としたすべてのネオニコチノイド系農薬について, 太陽光や水分の影響について更に検討する必要があると考えられる。

謝辞

本研究における実験畑での分析に協力していただいた神奈川県農業技術センター大矢武志氏に厚く謝意を表す。

参考文献

1) 農林水産省消費・安全局農産安全管理課農薬対策室: 農薬による蜜蜂の危害を防止す

るための我が国の取組

https://www.maff.go.jp/j/nouyaku/n_mitubati/index.html

- 2) 大塚宜寿, 茂木守, 野尻喜好, 蓑毛康太郎, 堀井勇一: 河川水中ネオニコチノイド系殺虫剤濃度の年間変動, 埼玉県環境科学国際センター報, 15 (1), p.173 (2015)
- 3) 市川有二郎, 盛山充, 本山直樹: 群馬県で松林にスパウターを用いて散布されたアセタミプリド液剤の飛散状況, 日本農薬学会誌, 33(3), p.281-288 (2008)
- 4) 斎藤育江, 大貫文, 鈴木俊也, 栗田雅行: ネオニコチノイド系殺虫剤の大気中への拡散に及ぼす水分, 温湿度及び粒子状物質の影響, 臨床環境医学, 24(1), p.37-47 (2015)
- 5) 斎藤育江, 大貫文, 鈴木俊也, 栗田雅行: シロアリ駆除剤由来のネオニコチノイド系殺虫剤による室内環境汚染, 東京都健康安全研究センター年報, 66, (1), p.225-233 (2015)
- 6) 竹ノ内敏一, 青井透: 液体クロマトグラフィー/ タンデム型質量分析法によるネオニコチノイド系殺虫剤チアクロプリド空中散布における飛散量分析の調査報告, 環境化学, 26 (1), p.27-32 (2016)
- 7) 中山駿一, 三島聡子: 神奈川県におけるネオニコチノイド系農薬等の環境実態, 神奈川県環境科学センター研究報告, 42(1), p.23-27 (2019)
- 8) 環境省環境保健部環境安全課: 化学物質環境実態調査実施の手引き (平成 27 年度版) (2016)
<https://www.env.go.jp/chemi/kurohon/tebiki/mat01.pdf>
- 9) 内閣府食品安全委員会: 農薬・動物用医薬品評価書
- 10) 気象庁: 各種データ・資料
<https://www.jma.go.jp/jma/menu/menureport.html>
- 11) 気象庁: 紫外線に関するデータ
https://www.data.jma.go.jp/gmd/env/uvhp/info_uv.html