

<報 文>

高知県の水稻栽培地域における ネオニコチノイド系農薬の実態調査*

高橋 紗希**・富田 比菜***・山下 浩**

キーワード ①農薬 ②ネオニコチノイド ③フィプロニル ④河川水 ⑤水稻

要 旨

近年、生態系への影響が懸念されているネオニコチノイド系農薬を評価するうえで、その実態を把握する必要があるが、本県の水環境における実態報告はない。そこで、ネオニコチノイド系農薬7種とフェニルピラゾール系農薬フィプロニルの計8種の農薬について、水稻栽培地域の河川及び水路における濃度を1年間調査した。その結果、本県で水稻に使用される5種の農薬全てがいずれかの調査地点で検出され、そのうちジノテフラン、クロチアニジン、フィプロニルは全ての地点で検出された。また、農薬の検出時期や濃度の変化は、水稻の栽培時期や河川流域の水田面積との関連がみられ、検出された農薬については、フィプロニルを除いて環境中予測濃度（水域PEC及び水濁PEC）を下回った。

1. はじめに

ネオニコチノイド系農薬は、日本において1992年に初めてイミダクロプリドが登録されてから、現在まで7種が農薬取締法に基づいて登録されている。この農薬は、昆虫に対し神経作用を有しており、特に吸汁性昆虫に対し高い防除効果が認められる。また、浸透移行性の高さから残効性が高く、その適用作物の範囲は広い¹⁾。

しかし、世界的には生態系への影響が問題視されており、EUは2018年にイミダクロプリド、クロチアニジン、チアメトキサムの屋外での使用を禁止することを決定し、他国においても使用を制限する動きがある。一方で、日本では使用に対する規制は行われていない。

ネオニコチノイド系農薬の生態系への影響を評価する上で、その実態を把握することが重要であり、全国の地方環境研究所から数多く実態調査が報告されている²⁾⁻⁵⁾。

高知県においてもネオニコチノイド系農薬は水稻、野菜、果樹などに広く使用されているが、その水環境中の存在実態はわかっていない。なかでも水稻への使用には無人航空機を使った空中散布が広く行われるため、生態系への影響が特に懸念されている。そこで、ネオニコチノイド系農薬7種と環境への影響が同様に危惧されているフェニルピラゾール系農薬のフィプロニルを加えた計8種について、水稻栽培地域の河川及び水路における濃度を1年間調査したので報告する。

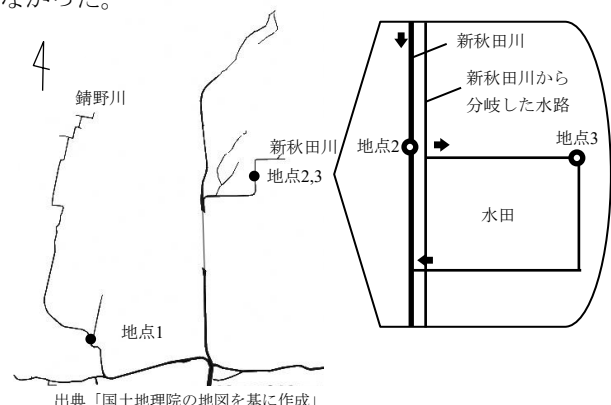
2. 調査方法

2.1 調査期間及び調査地点

調査地域では3月下旬から田植えを行うため、調査時期は田植えから翌年の田植え直前までの2020年3月から2021年3月の1年間とした。

調査は高知県で最も水稻の作付面積が大きい南国市で行い、約200haの水田地帯を流れる鏑野川（川幅10m）（地点1）、約40haの水田間を流れる新秋田川（川幅6m）（地点2）及びその東にある水田脇の水路（幅50cm）（地点3）の3地点を選定した（図1）。

採水頻度は稲刈りが終わる8月末までは週1回、それ以降は月1回とした。2021年3月の地点3は水が無く調査できなかった。



出典「国土地理院の地図を基に作成」

図1 調査地点

*Survey of Environmental Concentration of Neonicotinoid Pesticides in Rivers in Rice-Paddy Area

**Saki TAKAHASHI, Hiroshi YAMASHITA (高知県衛生環境研究所) Kochi Public Health and Environmental Science Research Institute

***Hina TOMITA (高知県中央西福祉保健所) Kochi Chuo-Nishi Welfare and Public Health Center

2.2 測定対象農薬

測定対象とした農薬を表1に示す。標準品としてネオニコチノイド系農薬混合標準溶液（8種）（林純薬工業製）を使用した。

なお、これらの農薬については後述する前処理、測定方法で添加回収率が70～110%であった。

2.3 前処理方法

採水した試料200mLをガラス繊維ろ紙(GS-25, ADVANTEC社製)でろ過した。自動固相抽出装置(AutoTrace280, Thermo社製)を用いて固相カートリッジ(InertSep HLB, GL Sciences社製)をアセトン10mL, メタノール5mL, 超純水5mLでコンディショニングし、ろ過した試料水全量を流速10mL/minで通水し、超純水10mLで固相カートリッジを洗浄後、窒素ガスを60分通気し乾燥させた。続いて、固相カートリッジにアセトン2mLを通して1分待ち、さらにアセトン3mLを通して溶出液を得た。これを窒素雰囲気下で乾固し、50%メタノール水溶液(v/v)に溶解した後、1mLに定容し測定試料とした。

表1 測定対象農薬のMS測定条件

化合物	測定モード ESI + / -	定量イオン (m/z)	コーン電圧 (V)	コリジョン エネルギー (eV)	確認イオン (m/z)
ジノテフラン	+	203>113	15	11	203>129
ニテンピラム	+	271>126	27	28	271>189
チアメキサム	+	292>211	17	20	292>132
イミダクロプリド	+	256>175	27	19	256>209
クロチアニジン	+	250>169	21	13	250>132
アセタミプリド	+	223>126	33	20	223>90
チアクロプリド	+	253>126	34	21	253>90
フィプロニル	-	435>330	24	69	435>332

表2 測定機器条件

LC条件			
装置名	ACQUITY UPLC H-Class (Waters社製)		
移動相	A: 5mM酢酸アンモニウム5%メタノール水溶液 B: 5mM酢酸アンモニウムメタノール		
流速	0.2 mL/min		
グラジエント条件	min	A(%)	B(%)
	0	100	0
	2	60	40
	3.5	25	75
	7	5	95
	11	5	95
注入量	5 μL		
カラム	ACQUITY UPLC HSS T3 Column 1.8 μm, 2.1 mm×100 mm		
カラムヒーター温度	40℃		
MS条件			
装置名	ACQUITY TQD (Waters社製)		
キャピラリー電圧	3 kV		
脱溶媒温度	350℃		

2.4 測定方法

測定はLC-MS/MS (Acquity UPLC H-Class/TQD, Waters社製)を用いた。測定条件について表1及び表2に示す。

定量は絶対検量線法で行った。また、検量線の最低濃度を5回測定し標準偏差σを求め、3σを装置検出下限値、10σを装置定量下限値とした。

3. 調査結果及び考察

3.1 各農薬の地点別年間検出率

各農薬について、2019年の高知県への原体出荷量⁶⁾、高知県における水稲への使用有無⁷⁾、地点別の年間検出率を表3に示す。ニテンピラム、チアクロプリドは水稲への適用があるが、高知県ではほとんど使用されていないため使用なしとした。本田への農薬使用方法は、主に無人航空機による空中散布で行われる。年間検出率は時期によって調査回数に差があるため、月ごとの検出率の合計を月数で除して求めた。

原体出荷量が100kgまたはL未満のニテンピラム、チアクロプリドは、全ての地点で未検出であった。アセタミプリドは水稲への使用がないにも関わらず地点1で検出されたことから、地点1は水稲以外の作物へ使用する農薬の影響を受けることがわかる。

水稲へ使用される5種全てがいずれかの地点で検出され、そのうちジノテフラン、クロチアニジン、フィプロニルの3種が全ての地点で検出された。これらの検出された5種の農薬について、次項で水稲栽培と関連させて考察する。

表3 農薬年間検出率

化合物	高知県出荷量 ⁶⁾ (kgまたはL)	高知県における水稲への使用 ⁷⁾		年間検出率(%)		
		育苗箱	本田	地点1	地点2	地点3
ジノテフラン	1,718	-	有	95.8	54.2	30.0
イミダクロプリド	738	有	-	39.2	0	0
クロチアニジン	507	有	有	37.9	20.4	6.4
アセタミプリド	395	-	-	14.2	0	0
チアメキサム	296	有	-	12.5	4.2	0
フィプロニル	233	有	-	22.9	10.4	6.8
ニテンピラム	39	-	-	0	0	0
チアクロプリド	37	-	-	0	0	0

3.2 検出農薬と田植えの関連

高知県で水稲に使用される農薬5種の検出時期と河川濃度について、水稲の栽培暦との比較を図2に示す。栽培暦は、調査地域で最も栽培面積が大きい早生のコシヒカリ及び超早生の南国そだちを参照する⁸⁾。

この年の調査地域では、3月下旬から4月中旬に田植えが行われ、育苗箱に使用される4種全てが田植えの時期にいずれかの地点で検出された。そのうちフィプロニルは、全ての地点で継続して検出され、特に地点1の検出期間は

				3月			4月			5月			6月			7月			8月			
				下	上	中	下	上	中	下	上	中	下	上	中	下	上	中	下	上	中	下
コシヒカリ栽培暦 [※] 南国そだち栽培暦 [※] 航空防除時期					移植期	移植期							出穂期 1回目	出穂期 2回目	成熟期			成熟期				
化合物	育苗	水田	地点	河川中濃度 () $\geq 0.1 \mu\text{g/L}$ () $\geq 0.01 \mu\text{g/L}$ () $< 0.01 \mu\text{g/L}$																		
ジノテフラン		○	1 2 3	[濃度変化のマトリクス]																		
クロチアニジン	○	○	1 2 3	[濃度変化のマトリクス]																		
イミダクロプリド	○		1 2 3	[濃度変化のマトリクス]																		
フィプロニル	○		1 2 3	[濃度変化のマトリクス]																		
チアメトキサム	○		1 2 3	[濃度変化のマトリクス]																		

図2 水稲の栽培暦と水稲使用農薬の地点別濃度

他の地点と比較して長かった。この要因として、地点1は流域の水田面積が大きいために低濃度の溶出が集積し、検出できる濃度に達しやすいことや田植え時期そのものにばらつきがあることが考えられる。

フィプロニル以外の育苗箱に使用するクロチアニジン、イミダクロプリド、チアメトキサムは地点1または地点2で断続的に検出された。このことから、これらの農薬はフィプロニルよりも育苗箱への使用が少ない、または育苗箱以外で使用されたと推察される。

以上の結果から、育苗箱に使用した農薬は田植え時に河川へ流出することが示唆された。

3.3 検出農薬と航空防除の関連

本田において行われる航空防除は、カメムシの吸汁加害による斑点米の発生を防ぐことを目的として、出穂前に1回目、その約10日後に2回目の散布が実施される。この年の調査地域では、1回目が6月下旬頃に、2回目が7月中旬頃に実施された。

全ての地点で、1回目散布後の6月下旬から7月上旬にかけてジノテフランとクロチアニジンの濃度が上昇、2回目散布後の7月下旬にジノテフラン濃度が上昇した。クロチアニジンは2回目散布後に検出されなかったことから、2回目散布の薬剤中に含まれていないと推察される。

7月上旬の地点1の定期採水後に付近で無人航空機による空中散布が始まったため、参考として散布中に採水を行った。この散布前後の河川濃度を比較した結果、ジノテフラン濃度は散布前0.31 $\mu\text{g/L}$ 、散布後0.68 $\mu\text{g/L}$ と約2倍上昇した。クロチアニジンも同時に検出されたが、散布前後の濃度は0.1 $\mu\text{g/L}$ よりも低く、散布による濃度の変化はなかった。この結果から、空中散布による河川への農薬のドリフト（直接飛散）が確認された。

3.4 調査地点の特性と濃度変化の関連

全ての地点で検出率が最も高いジノテフランの地点別濃度変化を図3に示す。

はじめに、地点1と地点2を比較し、流域の水田面積の差による違いを考察する。地点2は航空防除時期の7月上旬と7月下旬に濃度が上昇し二峰性がみられるが、地点1は単峰となった。地点1は地点2より流域の水田面積が大きく、流域の農薬散布時期にばらつきがあるため、継続して検出されたと考えられる。地点1の濃度が地点2よりも高い要因も同様に水田面積の差による違いと考えられ、面積が大きい方が河川に溶出する農薬量も多いと推察される。

最も検出濃度が高くなったのは、地点3（水田脇水路）で、2回目散布後の7月下旬であった。一方で、地点3横の水田では他地点と同時期に空中散布が2回行われているにも関わらず、1回目散布後における濃度上昇は地点1、2と比較して小さかった。以上の結果から、水田脇の水路のような水量が少ない場所では、農薬散布によって河川より濃度が高くなりやすいが、その水環境への影響は一時的であることが示唆された。

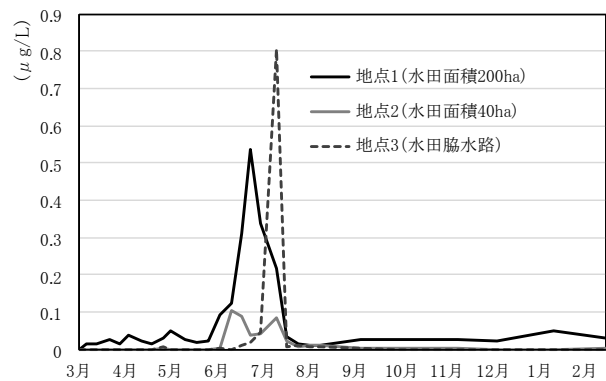


図3 地点別濃度変化（ジノテフラン）

また、地点1においてジノテフランは年間検出率95.8%と通年検出された(表3)。使用時期以外にも検出された要因として、ジノテフランの土壤吸着係数は $K_{F_{oc}}^{ads} = 23.3 \sim 33.6^9$ 、オクタノール/水分分配係数は $\log Pow = -0.549 (25^\circ C)^9$ であり、土壤吸着性が低く、水に分配しやすい性質から、土壤に飛散したジノテフランが灌水や降雨によって水に溶け、河川に流出したことが考えられる。このような土壤からの溶出は、他地点の水田でも起きていると考えられるが、地点1のみ確認されたのは、流域の水田面積が大きいことから、低量の溶出が集積し検出できる濃度に達したためと推察される。

3.5 検出濃度と評価値の比較

各農薬の地点別最高濃度と各種評価値を表4に示す。評価値には、水域PEC(水域の生活環境動植物被害の評価の観点から予測した濃度)、水域の生活環境動植物の被害防止に係る農薬登録基準、水濁PEC(水質汚濁に係る環境中予測濃度)及び水質汚濁に係る農薬登録基準を用いた。

PECとは環境中予測濃度のことであり、各農薬が登録されるにはPECが登録基準値を下回る必要がある。PECの算出は水田使用時及び非水田使用時のそれぞれについて3段階(非水田時の水域PECは2段階)あり、1段階目は環境モデル及び標準的シナリオを用いた数値計算により算出される。2段階目は水質汚濁試験等のデータを用いて算出され、3段階目は実際の圃場での試験結果によって算出される。1段階目で算出されたPECが登録基準を下回れば、それ以降の計算は行われず、ほとんどの農薬は1段階目のPECを採用している。

水域PECは当該農薬を一般的に使用した際の最高濃度として算出され、水域の生活環境動植物の被害防止に係る農薬登録基準値は魚類、甲殻類、藻類それぞれの急性毒性試験の結果から算出される。水濁PECは水質汚濁に係る人の長期的な健康影響を評価するために算出するものであるため、公共用水域における年間平均の予測濃度を算定すること¹¹⁾とされ、水質汚濁に係る農薬登録基準は、ADI(許容一日摂取量)を用いて算出される。

各農薬の地点別最高濃度のうち地点1及び2のフィプロニルにおいて、水域PEC及び水域の生活環境動植物の被害防止に係る農薬登録基準値を超えた。また、地点2のフィプロニル濃度は水濁PECも超えたが、年間の検出率は10.4%であり(表3)、年平均値では水濁PECを超えない。

ネオニコチノイド系農薬で水域PEC及び水濁PECを超えたものはなく、最も評価値に近い値であったのは水稻に使用されないアセタミプリドで水濁PECの約0.67倍であった。

表4 地点別最高濃度と評価基準

化合物	検出最高濃度(μg/L)			水域PEC ⁹⁾ (μg/L)	水域農薬登録基準 ⁹⁾ (μg/L)	水濁PEC ¹⁰⁾ (μg/L)	水濁農薬登録基準 ¹⁰⁾ (μg/L)
	地点1	地点2	地点3				
ジノテフラン	0.53	0.10	0.80	9.0	12	27	580
イミダクロプリド	0.21	N.D.	N.D.	1.0	1.9	15	150
クロチアニジン	0.075	0.010	0.0077	0.79	2.8	12	250
アセタミプリド	0.12	N.D.	N.D.	1.1	2.5	0.18	180
チアメトキサム	0.0030	0.0065	N.D.	0.58	3.5	14	47
フィプロニル	0.070	0.20	0.0055	0.020	0.024	0.13	0.50
ニテンピラム	N.D.	N.D.	N.D.	6.0	11	22	1,400
チアクロプリド	N.D.	N.D.	N.D.	0.45	3.6	2.1	31

N.D. 未検出

4. まとめ

今回、ネオニコチノイド系農薬7種とフェニルピラゾール系農薬フィプロニルの計8種について、水稻栽培地域の河川及び水路中の濃度を1年間調査した。

育苗箱に使用するイミダクロプリド、クロチアニジン、チアメトキサム、フィプロニルが田植え後に検出されたことから、育苗箱に使用した農薬は田植え後に河川や水路に流出することが確認された。また、無人航空機による空中散布に用いられるジノテフランは、河川や水路への飛散が確認された。流域の水田面積が大きい調査地点では、検出された農薬の種類数と検出率が最も高くなった。また、この地点では航空防除に使用するジノテフランが通年検出されたことから、土壤に吸着した後に河川へ流出することが示唆された。

検出農薬の濃度について水域PEC及び水濁PECとの比較を行った結果、地点1及び2のフィプロニルの最高濃度が水域PECを超え、地点2では水濁PECも超えたが、年平均値では水濁PECを下回った。ネオニコチノイド系農薬は水域PEC及び水濁PECを超えるものはなかった。

2018年の農薬取締法の改正によって、全ての農薬について、定期的に、最新の科学的知見に基づき安全性等の再評価を行う仕組みが導入された。既に登録されている農薬の再評価は、国内で使用量の多い農薬から優先的に行われる予定であり、ネオニコチノイド系農薬5種とフィプロニルは優先度が最も高い優先度Aに位置づけられている¹²⁾。

本調査の結果、ネオニコチノイド系農薬は各種環境中予測濃度を超えなかったが、今後の再評価による新たな安全評価基準を満たせない可能性も否定できない。農薬は農作物の生産において重要な役割を担う一方で、生態系に与える影響も小さくない。農薬の生態系への影響を適切に評価することが重要であり、今後も生態系への影響が懸念される農薬の環境中実態を把握する必要がある。

5. 引用文献

- 1) 社団法人 日本植物防疫協会：農薬ハンドブック2011年版（改訂新版），p. 65，社団法人 日本植物防疫協会，東京，2011
- 2) 大塚宜寿，蓑毛康太郎，野尻喜好，茂木守，堀井勇一：野通川における河川水中ネオニコチノイド系殺虫剤濃度の季節変動．埼玉県環境科学国際センター報，**16**，96-98，2015
- 3) 佐藤学，上村仁，小坂浩司，浅見真理，鎌田素之：神奈川県相模川流域における河川水及び水道水のネオニコチノイド系農薬等の実態調査．水環境学会誌，**39**，5，153-162，2016
- 4) 志水信弘，柏原学，古閑豊和：福岡県内河川におけるネオニコチノイド系農薬及びフィプロニルの動態．福岡県保健環境研究所年報，**44**，72-76，2017
- 5) 西野貴裕，加藤みか，下間志正：東京都内河川におけるネオニコチノイド系農薬等の実態調査．東京都環境科学研究所年報，64-65，2018
- 6) 国立研究開発法人国立環境研究所：化学物質データベース Webkis-Plus 農薬出荷量 2018年度データ，<https://www.nies.go.jp/kisplus/>（2021. 11. 4アクセス）
- 7) 一般社団法人 日本植物防疫協会：農薬要覧 2020，一般社団法人 日本植物防疫協会，東京，2021
- 8) 高知県：令和3年度 水稲耕種基準，2021
- 9) 環境省：水域の生活環境動植物の被害防止に係る農薬登録基準，<https://www.env.go.jp/water/sui-kaitei/kijun.html>（2021. 11. 12アクセス）
- 10) 環境省：水質汚濁に係る農薬登録基準，https://www.env.go.jp/water/dojo/noyaku/odaku_kijun/kijun_list01.html（2021. 10. 29アクセス）
- 11) 環境省：平成17年度水質汚濁に係る環境中予測濃度（水濁 PEC）算定方法検討調査，2006
- 12) 農林水産省：農薬の再評価，<https://www.maff.go.jp/j/nouyaku/saihyoka/>（2021. 11. 12アクセス）