

〈研究発表〉

神奈川県内河川におけるフェニルピラゾール系殺虫剤と
その分解物の残留実態調査

川 寄 悦 子¹⁾, 鎌 田 素 之²⁾, 久 保 明日香¹⁾
中 田 俊 芳¹⁾, 須 戸 幹³⁾

¹⁾ (株) 日吉 技術部

(〒 523-8555 近江八幡市北之庄町 908 番地 E-mail: e.kawasaki@hiyoshi-es.co.jp)

²⁾ 関東学院大学 理工学部

(〒 236-8501 横浜市金沢区六浦東 1-50-1 E-mail: motoyuki@kanto-gakuin.ac.jp)

³⁾ 滋賀県立大学 環境科学部

(〒 522-8533 彦根市八坂町 2500 E-mail: sudo@ses.usp.ac.jp)

概 要

フェニルピラゾール系殺虫剤で世界的に広く使用されているフィプロニル（以下 FIP）とその分解物、及び日本国内で出荷量が増加しているエチプロール（以下 ETH）について神奈川県内 11 河川で残留実態調査を実施した。その結果、流域に水田が多い河川で FIP 分解物が FIP より高い濃度で継続的に検出された。また ETH は FIP と同程度の検出濃度だったが検出時期は異なった。FIP は ADI が低く、我が国の水道水質管理において監視の必要性の高い農薬に挙げられているが、分解物についてはモニタリングが十分ではない。今後、知見の集積が必要であると考えられる。

キーワード：フィプロニル，エチプロール，農薬分解物，河川水，水道水質管理

原稿受付 2018.7.10

EICA: 23(2・3) 90-93

1. は じ め に

フィプロニル（以下 FIP）は世界的に広く利用されているフェニルピラゾール系殺虫剤で、稲の育苗箱や野菜圃場への散布などの農業用途以外に、家庭用のゴキブリ駆除剤やシロアリ駆除剤、ペット用のノミ、ダニの駆除剤としても使用されている¹⁾。2017 年には、家畜小屋など食品流通に連なる場所での使用が禁止されているにもかかわらず、オランダ、ベルギー、台湾など世界 40 カ国で、養鶏場から出荷された鶏卵から検出され、大量の卵が回収されたことは記憶に新しい^{2,3)}。フィプロニルの環境中における分解物としてフィプロニルスルフォン（以下 FIP+O）、フィプロニルスルフィド（以下 FIP-O）、フィプロニルデスルフィニルなどの検出事例が海外で報告されている⁴⁾。FIP は、我が国で登録されている殺虫剤の中でも特に ADI が低い物質であることから、水道において監視の必要性の高い農薬として、「対象農薬リスト掲載農薬類」に分類されている⁵⁾。また農薬は水道水質管理において、水質管理上留意すべき項目として「水質管理目標設定項目」に設定され、各農薬ごとに ADI などから求められた目標値が設定されている。さらに検出値を目標値で割った値の和（検出指標値）が 1 を超えないこととする「総農薬方式」が採用されており⁶⁾、

ADI の低い農薬は目標値が低く設定されることから、検出指標値への寄与が高くなる。このため FIP は、水道水源となる河川や浄水をはじめとして各地で調査が行われているが、FIP の分解物のモニタリングは行われていない。このような背景を踏まえ、本研究では神奈川県内の 11 河川において、FIP とその分解物である FIP+O と FIP-O の残留実態調査を実施した。また同じくフェニルピラゾール系の殺虫剤であり、最近我が国で出荷量が増加しているエチプロール（以下 ETH）についても調査を実施し、検出実態の把握を行うこととした。

2. 方 法

2.1 調査対象農薬

今回調査対象とした FIP とその分解物である FIP+O、FIP-O、および ETH の構造式を Fig. 1 に示す。

2.2 調査対象河川と地点

調査対象河川は神奈川県内の水道水源河川である相模川とその支川の小鮎川、中津川、玉川、小出川、目久尻川、および町田市、横浜市を流れる都市型河川である鶴見川、流域に水田が多い金目川水系の渋田川、

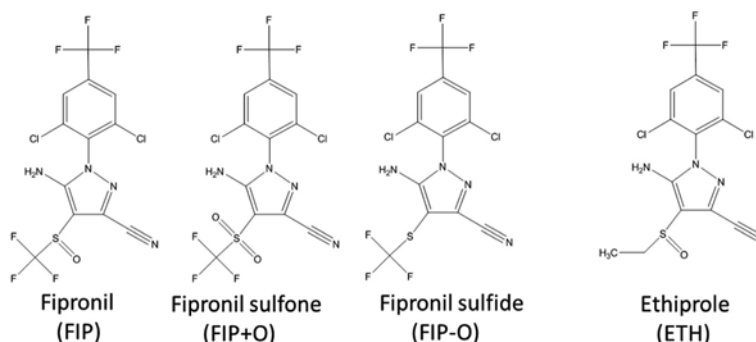


Fig. 1 Structural formulas of FIP and decomposition products FIP+O, FIP-O, and ETH

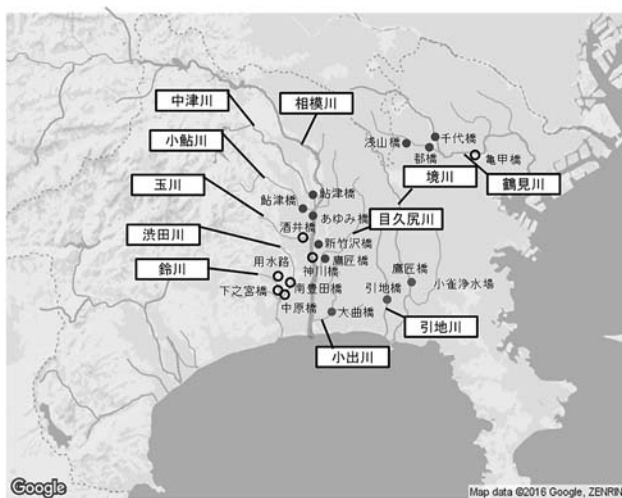


Fig. 2 Survey target river and survey spot

鈴川, それに境川, 引地川の計 11 河川とし, 計 18 地点で採水を行った。Fig. 2 に対象河川と採水地点を示す。

2.3 調査期間と採水頻度

調査は主に 2016 年 5 月～12 月, 一部 2017 年 5 月～10 月に実施した。

採水頻度は, Fig. 2 で示した採水地点の白抜き丸印の 7 地点は農薬の使用時期である 5 月～8 月に概ね 1 週間に 1 回, それ以外の期間は概ね 1 カ月に 1 回程度とした。その他の地点は概ね 1 カ月に 1 回採水を行った。

2.4 分析方法

河川水は採水後, 既報⁷⁾による前処理を行った後, LC/MS-MS で測定を行い, FIP, FIP-O, FIP+O, ETH を定量した。前処理方法を Fig. 3 に, 測定機器と測定条件を Table 1 に示す。

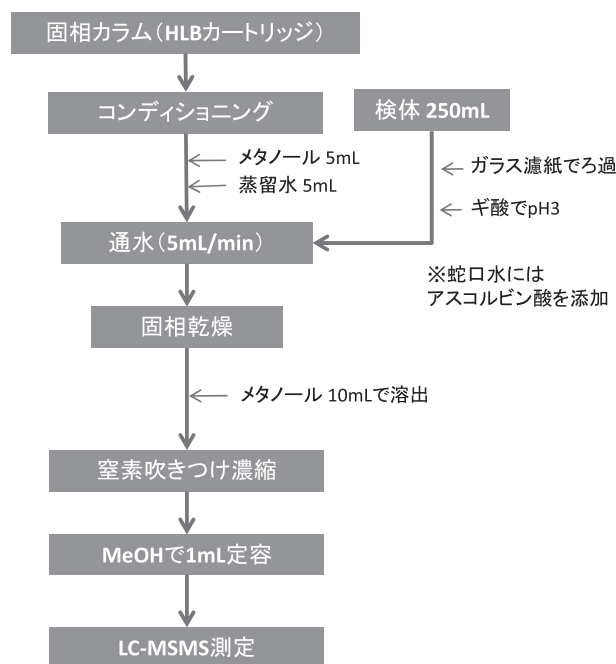


Fig. 3 Analysis method : Pretreatment method

3. 結果と考察

採水頻度が高かった 7 地点のすべてで FIP が検出された。検出状況が特徴的な事例として, 流域に水田が多い河川と都市河川の結果を比較する。流域に水田が多い河川として洪田川の中原橋と水道水源河川でもある相模川の神川橋を Fig. 4 と Fig. 5 に, 都市河川である鶴見川の亀甲橋を Fig. 6 に, それぞれ 2016 年の FIP および分解物の検出結果の経時変動を示す。

洪田川中原橋では FIP の検出濃度は 6 月初旬から下旬にかけて最も高い値を示し, 最高濃度は 6 月 25 日の 7.5 ng/L であった。その後, 検出濃度は徐々に低下する傾向を示した。これに対し FIP の分解物である FIP-O の検出濃度は, すべての試料において FIP の検出濃度より高く, FIP 濃度が低下した 7 月以降も高い値を示し, 12 月まで検出された。また FIP+O の検出濃度も 8 月以降の FIP 濃度が低下して

Table 1 分析方法：測定機器と測定条件

Analysis method: Measuring equipment and measurement conditions

【LC 条件】

装置：ACQUITY UPLC SYSTEM (Waters 社製)

カラム：ACQUITY UPLC C18 HSS T3
(2.1×100 mm, 1.8 μm)

移動相：A 液 0.1% ギ酸 B 液 メタノール

グラジエント条件 (A液)：95 % (0 min)→55 % (1 min)→15 % (1 min)→
5 % (8 min)→0 % (1 min)

注入量：5 μL カラム温度：40℃

2016 年度

【MS/MS 条件】

装置：Quattro Premier XE (Waters 社製)

イオン化法：ES+ (ポジティブ)

キャピラリー：0.7 kV

ソース温度：120℃

脱溶媒温度：450℃

コーンガス流量：50 L/hr

脱溶媒ガス流量：800 L/hr

定量下限値：0.004 μg/L

2017 年度

【MS/MS 条件】

装置：AB SCIEX QTRAP 5500 (AB SCIEX 社製)

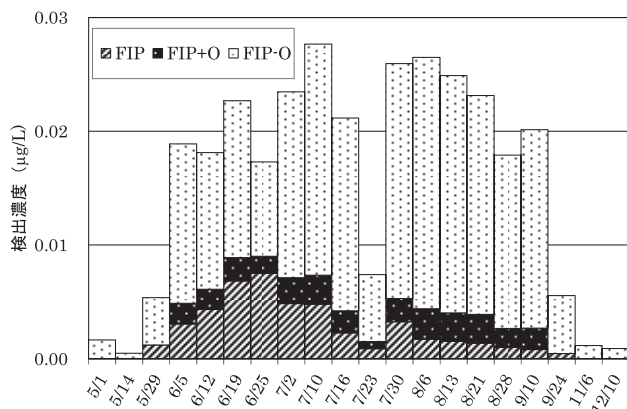
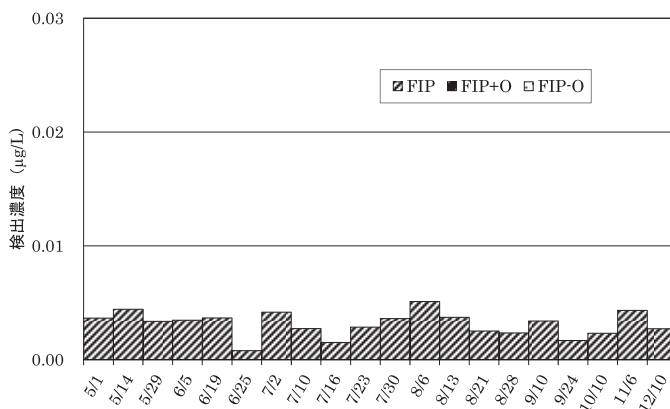
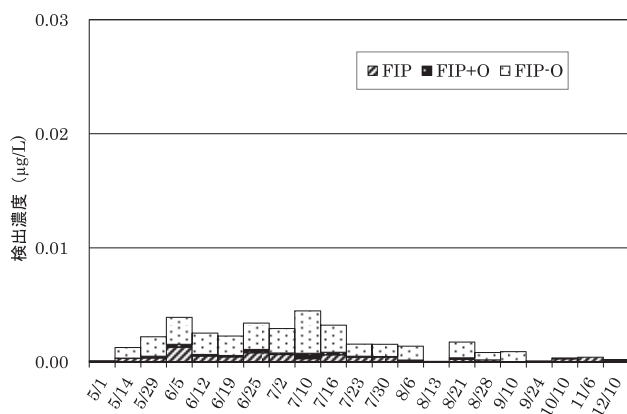
イオン化法：ESI (+, -)

Curtain Gas：40 psi Collision Gas：10 psi

IonSpray Voltage：5000 V Temperature：350℃

Ion Source Gas1：70 psi Ion Source Gas2：60 psi

定量下限値：0.0004 μg/L

**Fig. 4** Detection results of FIP and decomposition products : Shibuta River Nakahara Bridge (2016)**Fig. 6** Detection results of FIP and decomposition products : Tsurumi River Kamenokou Bridge (2016)**Fig. 5** Detection results of FIP and decomposition products : Sagami River Kamikawa Bridge (2016)

のちも、FIP 濃度より高い値を示した。

他の調査河川においても、概ね FIP 分解物が FIP と同程度、もしくはそれよりも高い濃度で検出されており、水道水源河川である相模川においても同様であった。相模川神川橋での FIP の最高検出濃度は 6 月 5 日の 1.3 ng/L であったが、分解物を合わせた濃度は 3.9 ng/L であった。FIP は ADI が低く、そのため目標値も 0.0005 mg/L (500 ng/L) と「対象農薬リスト掲載農薬類」の中で CNP に次いで低い⁵⁾。また水道水の「水質検査の実施に当たっては、原則として目標値の 100 分の 1 まで測定し」水質の安全性を監視することとされている⁸⁾。FIP の目標値の 100 分の 1 は 5 ng/L となるが、前述のように相模川神川橋の最

高検出濃度が、FIP 単独では 1.3 ng/L であったが、分解物を合わせた濃度が 3.9 ng/L となったことから、分解物の影響は大きいと考えられる。

一方、鶴見川亀甲橋では全ての試料から FIP が検出されたが、最高濃度は 8 月 6 日の 5.1 ng/L であり、それ以降も 12 月までほぼ同程度で検出され続けており、渋田川やその他の河川とは異なる傾向となった。これは FIP が農薬として農地で使用される以外に家庭用殺虫剤等としても使用されることや、鶴見川が都市河川であり、農作業により農地から排出される排水の混入が少なく、農用地河川のような農作業と関係した濃度の変動が起こりにくいのではないかと推測された。また分解物である FIP-O と FIP+O はまったく検出されておらず、この点においても渋田川やその他の河川と検出実態が大きく異なった。これは、鶴見川流域に多くの下水処理場が存在しているため、下水処理過程において分解物が処理された可能性がうかがわれた。

次に、渋田川中原橋における 2017 年の ETH と FIP の検出濃度の経時変動を Fig. 7 に示す。ETH の検出濃度は FIP とほぼ同レベルであったが、最も高い濃度が検出されたのは 8 月 13 日で、FIP の最高濃度検出日である 6 月 26 日より 2 カ月近く遅かった。FIP は田植え前の稲の育苗箱に、ETH は稲の出穂後にカメムシ対策として散布されることが多く、これらの農薬の使用時期の違いによって、検出時期が異なると考えられた。

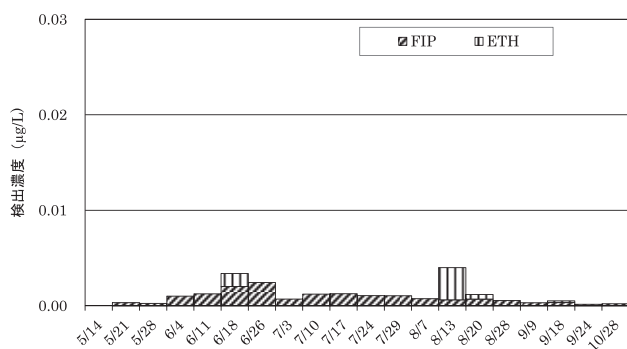


Fig. 7 Detection results of FIP and ETH : Shibuta River Nakahara Bridge (2017)

4. 結 論

神奈川県内の 11 河川を対象に FIP とその分解物および ETH の残留実態調査を行ったところ、流域に農地を多くかかえる河川において、分解物である FIP-O と FIP+O が FIP よりも高い検出濃度で継続的に検出されることが明らかとなった。また水道水源河川である相模川からは、FIP と FIP-O、FIP+O の合計濃度が、水道水質の安全性を監視する精度として

求められている水道水質目標値の 100 分の 1 近くの濃度で検出され、FIP 分解物の影響が大きいと考えられた。

水道水質管理においては、監視の必要性の高い 118 農薬が「対象農薬リスト掲載農薬類」に分類されており、FIP もその中の一つであるが、これらの中の有機リン系農薬 (EPN, イソキサチオン, イソフェンホス, クロロピリホス, ダイアジノン, フェニトロチオン (MEP), ブタミホス, マラチオン (マラソン)) の濃度については、それぞれの分解物の濃度も測定し、原体の濃度に、分解物の濃度を原体に換算した濃度を合計して算出することとされている⁵⁾。今年 4 月からは新たに、プロチオホスについて、分解物であるプロチオホスオキシソンの測定が義務付けられたところである⁹⁾。これに対して FIP の分解物に関しては、これまで、十分な知見が得られておらず、モニタリングも十分ではない。このため、今後、更なる知見を集積し、必要に応じて分解物のモニタリングと負荷源の特定を行う必要があると考える。また、ETH も検出されていることから、その分解物の存在実態についても把握する必要があると考える。

謝 辞

本研究の一部は、公益財団法人 河川財団の河川基金助成事業によって実施した。

参 考 文 献

- 1) 「保健師・薬剤師・看護師向け中毒情報【フィプロニル】Ver. 1.00」公益財団法人 日本中毒情報センター (2009)
- 2) 「平成 29 年度輸入食品等モニタリング計画」の実施について(鶏卵のフィプロニル)(平成 29 年 8 月 31 日付け薬生食輸発 0831 第 1 号)
- 3) 「殺虫剤フィプロニルが混入した卵、EU 加盟国など世界 40 カ国で発見」ニューズウィーク日本版 (2017 年 9 月 5 日)
- 4) McMahan, R.L., et al. (2016). "Comparison of fipronil sources in North Carolina surface water and identification of a novel fipronil transformation product in recycled wastewater." Science of The Total Environment 569-570: 880-887.
- 5) 「水質基準項目と基準値(51 項目) 注: 農薬類(水質管理目標設定項目 15)の対象農薬リスト」(平成 30 年 4 月 1 日施行)
- 6) 「水質基準の見直し等について」厚生科学審議会生活環境水道部会水質管理専門委員会(平成 15 年 4 月)
- 7) 川寄悦子ら: 水道水源などにおける新たな農薬類に関する検討, 第 25 回環境化学討論会 (2016)
- 8) 「水質基準に関する省令の制定及び水道法施行規則の一部改正等並びに水道水質管理における留意事項について」「別添 4 水質管理目標設定項目の検査方法」(平成 15 年 10 月 10 日健水発第 1010001 号[最終改正平成 30 年 3 月 28 日生食水発 0328 第 1 号])
- 9) 「水質基準に関する省令の規定に基づき厚生労働大臣が定める方法の一部改正等における留意事項について」(平成 30 年 3 月 28 日付け薬生水発 0328 第 4 号)