

LC/MS を用いた水環境中におけるネオニコチノイド系農薬の分析方法と存在実態

関東学院大学大学院工学研究科 ○直井 啓

関東学院大学工学部 鎌田 素之

Analytical Method and Existence Realities of Neonicotinoid Pesticide in Water Environment.

by Hiromu NAOI, Motoyuki KAMATA (Kanto Gakuin Univ.)

1. はじめに

近年、我が国では有機リン系農薬に替わる殺虫剤としてネオニコチノイド系農薬の使用が増加し、特にアセタミプリド、イマダクロプリド等の使用量が増えている。しかし、これらの農薬の水環境試料を対象とした分析法は十分に確立しておらず、その存在実態についても明らかになっていない。

そこで、本研究ではネオニコチノイド系農薬の水環境中における存在実態の把握を行う為、LC/MS により検討した分析方法を用いて実態調査を行った。

2. 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)、イマダクロプリド(以下 IMI)、チアクロプリド(以下 THI)を測定対象物質とした。

分析器機は LC/MS (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。

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、あらかじめメタノール 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 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、メタノール 10mL 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。

実態調査に関しては、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・農地があり、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。

3. 結果及び考察

表 2 に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、定量下限値を決定した。

表 3 に固相抽出法による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、各物質の回収率は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 4 に実態調査結果を示した。ACE は 10 回の測定中 7 回検出され、濃度は n.d.~0.054µg/L であり、平均値は 0.006µg/L であった。IMI はすべての測定で検出され、濃度は 0.044~0.182µg/L であり、平均値は 0.117µg/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。

表 4 に示した通り、ACE, IMI において 5 月と 6 月での平均濃度の差が確認された。これは、ネオニコチノイド系農薬の主な散布期間が 5 月下旬~6 月である為、6 月に比較的高い濃度で検出されたと推察できる。また、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、最大でも ACE は 0.0002, IMI は 0.0009, 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、目標値が設定されていない ACE, THI に関しては ADI から一般的な値を用いて算出した。

ネオニコチノイド系農薬は代謝産物の蓄積性も指摘されており¹⁾、農薬原体だけでなく環境中における分解物の挙動や実態についても今後検討を行っていく必要があると考える。

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°C	2.0 40.0 60.0 6
脱溶媒温度:350°C	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:0.2(mL/min)
	カラム温度:20°C

表 2 各物質のモニターイオン, コーン電圧, 定量下限値

	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	22	0.004
IMI	256	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

表 4 亀の子橋における各物質の検出濃度

物質名	検出数	検出濃度 (µg/L)	平均値(µg/L)			目標値 (µg/L)
			全体(n=10)	5月(n=4)	6月(n=6)	
ACE	7	n.d.~0.054	0.006	0.003	0.025	249
IMI	10	0.044~0.182	0.117	0.037	0.144	200
THI	2	n.d.~0.181	0.024	0.045	0.009	42

参考文献

1)Ford KA., Casida JE., (2006) Chloropyridinyl Neonicotinoid Insecticides: Diverse Molecular Substituents Contribute to Facile Metabolism in Mice, Chem. Res. Toxicol.,19, 944-951.