

## 浸透性農薬とその環境代謝物による沿岸域海水汚染に関する アクト・ビヨンド・トラストの独自調査結果

アクト・ビヨンド・トラスト科学顧問・宮田秀明  
(摂南大学名誉教授/環境科学、食品衛生学、公衆衛生学)

### 【はじめに】

ネオニコチノイド系農薬およびフィプロニルは浸透性農薬と称され、農作物に浸透して長期間にわたって農薬としての効力が持続する。また、ゴキブリ、ノミ、ダニ、シロアリ、松食い虫など、ヒトや動物および植物に対する有害昆虫にも殺虫効力を発揮する。そのために、農薬だけでなく、犬・猫のノミとりやダニとり、シロアリ駆除剤、ゴキブリ駆除剤、コバエ駆除剤、アリ駆除剤、松食い虫駆除剤など、広範囲な用途に使用されている。これらの主要なものは1990年代後半～2000年代初期にかけて農薬登録されたため、それ以降、使用量は急増の一途を辿っている。このように浸透性農薬は、わが国において約20年間にわたって使用されている主要な農薬・殺虫剤である。

水田、農地、果樹園、森林、家庭などで殺虫剤として使用・散布された浸透性農薬は、使用場所から河川や地下水などに移行し、水系経由で最終的には海洋に流入すると思われる。したがって、本調査では、終末の汚染場所としての海洋における浸透性農薬の汚染状況を明らかにする目的で、日本各地の沿岸域の海水について調査を実施した。

海洋中に存在する環境汚染物質の濃度は、気候条件、海流、深度などにより大きく変動する。したがって、信頼性のある汚染濃度を得るためには、経時的に採取した多くの海水試料の採取が必要となり、試料採取に多大の時間と経費を要する。そのため、海水を利用して汚染実態を明らかにすることはきわめて困難である。

一方、海洋沿岸に定住している貝類は、海水に含まれている環境汚染物質に常時暴露されていることから、その汚染濃度は海水における汚染物質の平均濃度を反映している。そのため、わが国では、従来から日本の広範囲な沿岸域に生息するムラサキイガイ（ムール貝）を指標生物として、貝内に蓄積している目的物質濃度を測定し、その測定結果を基にして沿岸域の汚染度を調査する手法（いわゆる「ムゼルウオッチ」による手法）が使用されてきた。

したがって、本調査も、当初は「ムゼルウオッチ」手法を用いて、日本各地の沿岸域における浸透性農薬の汚染状況を調べる計画を予定していた。しかし、選抜した調査沿岸域におけるムラサキイガイの生育状況を調べた結果、ほとんどの沿岸域でムラサキイガイの生存が確認できなかった。おそらく、近年、異常気象による海水温の上昇が起因して、ムラサキイガイの生育が困難になり、死滅したものと推測される。このような事前の調査結果により、「ムゼルウオッチ」手法を利用し

た調査は断念することになった。したがって、この手法に代わる信頼性の高い代替法を見つけ出すことが急務となった。

幸いにも、千葉工業大学の亀田豊准教授によって開発された「パッシブサンプラー」手法は、海洋域の浸透性農薬汚染調査に有効であることが示唆された。この手法は、水中に含まれる浸透性農薬について、調査期間中における平均汚染濃度の計測を可能とする。そのため、本調査が目的とする日本各地の沿岸域における浸透性農薬の汚染実態究明のために極めて有用な手法である。本手法の概要を以下に示す。

- ① 「パッシブサンプラー」を調査地点の水質中に1ヶ月程度浸漬・放置する。
- ② 浸漬・放置期間中に水質中に含まれている浸透性農薬が経時的に「パッシブサンプラー」に吸収・蓄積される。
- ③ 水質中から「パッシブサンプラー」を取り出す。
- ④ 「パッシブサンプラー」に吸収・蓄積された浸透性農薬を抽出・精製する。
- ⑤ 液体クロマトグラフ・質量分析計（LC/MS）を用いて浸透性農薬を定量する。
- ⑥ 分析定量値を基にして、水質における浸透性農薬の平均汚染濃度を算出する。

## 【調査地点】

表1に本調査における調査沿岸域の詳細を示す。本調査では9箇所の沿岸域で調査を進めていたが、調査期間中に「パッシブサンプラー」装置が2箇所で盗難された。そのため、表1には「パッシブサンプラー」装置が回収できた7箇所について記載している。

この表に示すように、今回調査した沿岸域の周辺環境は、自然林、水田、果樹園、畑地あるいは住宅地・工業地などと、調査沿岸域によって大きく相違している。

表1. 「パッシブサンプラー」手法による調査沿岸域7箇所とその周辺環境

調査地点 番号	調査地点	周辺環境
No.1	北海道	自然林、流入河川周辺に牧場・牧草地
No.2	東京都江戸川区	住宅地、流入河川周辺に水田
No.3	東京都三宅島	自然林
No.4	静岡県浜松市	調査地点および流入河川周辺に果樹園
No.5	静岡県静岡市	調査地点および流入河川周辺に果樹園
No.6	静岡県静岡市	住宅地、工業用地
No.7	長崎県	調査地および流入河川周辺に畑地

## 【調査浸透性農薬】

今回、浸透性農薬8種類とその環境代謝物4種類を対象として調査した。その詳細を表2に示す。①～④および⑥～⑨の化合物は浸透性農薬、⑤、⑩～⑫の化合物は環境代謝物である。浸透性農薬の内訳は、①～④と⑥～⑧がネオニコチノイド系農薬、⑨がフェニルピラゾール系殺虫剤である。

⑤のニトロイミダクロプリドは、④のイミダクロプリドからニトロ基が脱離した環境代謝物である。わが国の代表的なミジンコであるセスジユスリカ幼虫を用いた遊泳阻害試験では、環境代謝物のニトロイミダクロプリドは、母化合物のイミダクロプリドよりも毒性が1/70程度低いことが判明している。

一方、⑩のフィプロニルスルフィド、⑪のフィプロニルデスルフィニル、⑫のフィプロニルスルホンは、いずれも⑨のフィプロニルの環境代謝物である。これらの環境代謝物は、母化合物のフィプロニルよりも水生生物に対して強い急性毒性を示す。

ニジマスを用いた96時間暴露実験では、フィプロニルデスルフィニルとフィプロニルスルホンの急性毒性は、それぞれフィプロニルよりも8倍および6倍も強い。また、オオミジンコに対するフィプロニルスルフィドの急性毒性は、フィプロニルよりも1.5倍強い。したがって、毒性を考慮すると、フィプロニルによる汚染を評価する場合、フィプロニルの環境代謝物を含めることが必要である。

表 2. 調査した浸透性農薬、農薬登録年およびその環境代謝物

浸透性農薬・環境代謝物	農薬登録年	備 考
①ジノテフラン	2002	ネオニコチノイド系農薬
②ニテンピラム	1995	ネオニコチノイド系農薬
③チアメキサム	2000	ネオニコチノイド系農薬
④イミダクロプリド	1992	ネオニコチノイド系農薬
⑤デスニトロイミダクロプリド	—	④イミダクロプリドの環境代謝物
⑥クロチアニジン	2001	ネオニコチノイド系農薬
⑦アセタミプリド	1995	ネオニコチノイド系農薬
⑧チアクロプリド	2001	ネオニコチノイド系農薬
⑨フィプロニル	1996	フェニルピラゾール系殺虫薬
⑩フィプロニルスルフィド	—	⑧フィプロニルの環境代謝物
⑪フィプロニルデスルフィニル	—	⑧フィプロニルの環境代謝物
⑫フィプロニルスルホン	—	⑧フィプロニルの環境代謝物

## 【調査結果】

今回調査した沿岸域7箇所における浸透性農薬とその環境代謝物の汚染濃度を表3に示す。この表に示すように、調査沿岸域2箇所（No.3 東京都三宅島、No.5 静岡県静岡市）を除く、沿岸域5箇所は、浸透性農薬とその環境代謝物による汚染を受けていることが明らかとなった。

汚染が検出されなかった No.3 東京都三宅島における調査沿岸域の周辺は、自然林であり、浸透性農薬の使用量が極めて少ないか、または皆無であったと推測される。今回の調査結果は、この推測を反映したものである。

また、No.5 静岡県静岡市でも汚染は確認できなかった。一般的に、果樹園においては殺虫目的で浸透性農薬が多量散布される。散布農薬は地表に落下したのち、雨水等に溶解し、地下へ移動する。その後、地下水などの水系を通して河川や海洋へ移行する。しかし、今回の調査結果では汚染が確認できないことから、果樹園に起因する地下水の経路は、調査沿岸域とは異なる方向に向かっている可能性が高いと推察される。

一方、汚染が確認された沿岸域5箇所における浸透性農薬とその環境代謝物の合計濃度は、3.1～71.8 ng/L (ng は  $10^{-9}$ ) の範囲で検出され、調査沿岸域間において大きな汚染の相違が観察された。

汚染が確認された沿岸域5箇所の中、2箇所（No.2 東京都江戸川区、No.4 静岡県浜松市）は、他の3箇所と比較して汚染濃度が顕著に高い。それらの汚染濃度は、No.2 東京都江戸川区で 71.8 ng/L および No.4 静岡県浜松市で 35.0 ng/L である。No.2 東京都江戸川区の汚染は、調査沿岸域周辺に存在する水田に起因するものと推測される。稲栽培において、育苗の段階および田植え後の段階において殺菌・殺虫を目的として浸透性農薬が使用される。その結果として、水田は浸透性農薬に汚染されていることが多く、汚染された水田水が河川水に流入し、結果として沿岸域を汚染した可能性が強いと推測される。

一方、No.4 静岡県浜松市の調査沿岸域の汚染は、周辺地域に存在する果樹園に起因するものと推測される。No.5 静岡県静岡市の場合と異なり、この周辺地の果樹園に起因する地下水や浸透水の経路は、調査沿岸域や調査沿岸域に流入する河川に向かっているものと推定される。即ち、果樹園に散布された浸透性農薬が降雨などに溶解し、浸透水、あるいは地下水を経由して調査沿岸域、あるいは調査沿岸域への流入河川に移行した結果であると考えられる。

表3. 各調査地点における浸透性農薬と環境代謝物の検出濃度

浸透性農薬・環境代謝物	各調査地点における検出濃度 (ng/L)						
	No.1	No.2	No.3	No.4	No.5	No.6	No.7
①ジノテフラン	0.0	4.3	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
②ニテンピラム	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
③チアメトキサム	0.0	0.0	0.0	1.3	0.0	0.0	0.0
④イミダクロプリド	0.0	8.2	0.0	14.8	0.0	0.0	0.0
⑤デスニトロイミダクロプリド	0.0	0.0	0.0	6.9	0.0	0.0	3.1
⑥クロチアニジン	4.9	9.6	0.0	8.3	0.0	0.0	0.0
⑦アセタミプリド	0.0	1.6	0.0	1.4	0.0	0.4	0.0
⑧チアクロプリド	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
⑨フィプロニル	1.1	8.4	0.0	0.0	0.0	5.9	0.0
⑩フィプロニルスルフィド	0.0	13.5	0.0	0.5	0.0	0.0	0.0
⑪フィプロニルデスルフィニル	0.0	11.2	0.0	0.9	0.0	0.0	0.0
⑫フィプロニルスルホン	0.0	15.0	0.0	0.9	0.0	0.0	0.0
合計	6.0	71.8	0.0	35.0	0.0	6.3	3.1

表4には高濃度の汚染が認められた No.2 東京都江戸川区と No.4 静岡県浜松市の沿岸海域における浸透性農薬とその環境代謝物の構成比を示す。

東京都江戸川区の沿岸域では5種類の浸透性農薬（ジノテフラン、イミダクロプリド、クロチアニジン、アセタミプリド、フィプロニル）による複合的な汚染が確認された。とくに、イミダクロプリド、クロチアニジンおよびフィプロニルの濃度が高く、主要な構成成分を形成している。注目すべきことは、フィプロニルの環境代謝物であり、フィプロニルよりも毒性が強いフィプロニルスルフィド、フィプロニルデスルフィニルおよびフィプロニルスルホンが、フィプロニルよりも高濃度で検出されたことである（表3参照）。しかも、これら3種類の環境代謝物は、総汚染濃度の55.3%も占めている（表4参照）。この調査結果から、フィプロニルは環境へ放出された後、環境中で比較的容易に化学的変化を起こし、毒性の強い環境代謝物に変わることが示唆された。

一方、No.4 静岡県浜松市の沿岸海域においても、4種類の浸透性農薬（チアメトキサム、イミダクロプリド、クロチアニジン、アセタミプリド）による複合汚染が認められた。イミダクロプリドとクロチアニジンが主要な汚染浸透性農薬であった。最も濃度が高い農薬はイミダクロプリドであり、その環境代謝物であるデスニトロイミダクロプリドを合わせた構成比は62%にも達する（表4参照）。また、フィプロニルは検出されなかったが、その環境代謝物のフィプロニルスルフィ

ド、フィプロニルデスルフィニルおよびフィプロニルスルホンも低濃度ながら、その存在が確認された。この結果は、上記の東京都江戸川区におけるフィプロニルとその環境代謝物の検出状況を加味すると、フィプロニルは環境中で比較比較的容易に環境代謝物に変化すると共に、それらの環境代謝物はフィプロニルよりも強い環境残留性を有することが示唆された。

表 4. 高濃度汚染が確認された東京都江戸川区と静岡県浜松市の沿岸域における浸透性農薬と環境代謝物の構成比

浸透性農薬・環境代謝物	浸透性農薬・環境代謝物の構成比 (%)	
	No.2 東京都江戸川区	No.4 静岡県浜松市
①ジノテフラン	6.0	0.0
②ニテンピラム	0.0	0.0
③チアメトキサム	0.0	3.7
④イミダクロプリド	11.4	42.3
⑤デスニトロイミダクロプリド	0.0	19.7
⑥クロチアニジン	13.4	23.7
⑦アセタミプリド	2.2	4.0
⑧チアクロプリド	0.0	0.0
⑨フィプロニル	11.7	0.0
⑩フィプロニルスルフィド	18.8	1.4
⑪フィプロニルデスルフィニル	15.6	2.6
⑫フィプロニルスルホン	20.9	2.6
合 計	100.0	100.0

表 3 に示すように、No.1 北海道および No.6 静岡県静岡市の沿岸域でも、低濃度であるが浸透性農薬が検出された。いずれも浸透性農薬の複合汚染であり、No.1 北海道ではクロチアニジンとフィプロニル、No.6 静岡県静岡市ではアセタミプリドとフィプロニルによる汚染であった。

No.1 北海道の調査沿岸域における周辺地域は自然林や牧場・牧草地、No.6 静岡県静岡市の場合には住宅地・工業地である。これらの周辺地域では浸透性農薬の使用量は極めて少ないと推定される。しかし、今回の調査で汚染が確認されたことから、今後、これらの周辺地域における使用実態の究明が必要と思われる。

一方、No.7 長崎県の調査沿岸域では、イミダクロプリドの環境代謝物であるデスニトロイミダ

クロプロリドのみの汚染が明らかとなった。母化合物のイミダクロプロリドが検出されなかったことから、デスニトロイミダクロプロリドはイミダクロプロリドよりも強い環境残留性が示唆された。

## 【まとめ】

北海道、東京都、静岡県および長崎県の周辺環境が異なる沿岸海域7箇所において、8種類の浸透性農薬（ジノテフラン、ニテンピラム、チアメトキサム、イミダクロプロリド、クロチアニジン、アセタミプリド、チアクロプロリド、フィプロニル）と4種類のその環境代謝物（デスニトロイミダクロプロリド、フィプロニルスルフィド、フィプロニルデスルフィニル、フィプロニルスルホン）を対象とした汚染状況を調査した。その結果、調査沿岸域7箇所の中、5箇所において汚染が確認でき、わが国の広範囲な沿岸域が浸透性農薬やその環境代謝物で汚染されている実態が明らかになった。

5箇所における浸透性農薬と環境代謝物の合計濃度は、3.1～71.8 ng/L であり、調査沿岸域によって汚染濃度は大きく相違した。高濃度汚染が認められた沿岸域の汚染は、水田や果樹園で使用された浸透性農薬に起因する可能性が高い。また、フィプロニルの環境代謝物（フィプロニルスルフィド、フィプロニルデスルフィニル、フィプロニルスルホン）は、母化合物のフィプロニルよりも検出濃度が高く、強い環境残留性を有する化合物であることが示唆された。しかも、これらの環境代謝物は、母化合物のフィプロニルよりも毒性がかなり強いことから、注目すべき汚染物質であることが強調される。