

令和元年6月21日現在

機関番号：82405

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2018

課題番号：15K00573

研究課題名(和文) ネオニコチノイド系殺虫剤の下水処理場からの排出実態解明と河川水における排出源解析

研究課題名(英文) Emission of neonicotinoid insecticides from sewage treatment plants and their source analysis in river water

研究代表者

大塚 宜寿(OHTSUKA, Nobutoshi)

埼玉県環境科学国際センター・化学物質・環境放射能担当・担当部長

研究者番号：30415393

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：下水処理場放流水から複数のネオニコチノイド系殺虫剤成分とフィプロニル、アセタミプリド分解物を検出した。これらの濃度レベルは河川水と同程度であったが、濃度構成比に特徴がみられた。河川水中の本殺虫剤成分は、農業等で使用し河川に到達したもののだけでなく、下水処理場を経由するものがあることがわかった。検出された本殺虫剤成分等は、流入水でも放流水と同程度の濃度で検出され、処理過程で除去されにくいことが示唆された。埼玉県内の河川水の測定データに非負値行列因子分解を適用したところ、平均して河川水中濃度の約1割が下水処理場放流水に由来すると推算された。汚染源解析における非負値行列因子分解の有効性を確認した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

海外に比べて多種類のネオニコチノイド系殺虫剤が使用されている背景のもと、環境汚染物質として注目されつつある本殺虫剤成分の環境への排出源のひとつと疑われていた下水処理場から河川への排出実態を初めて解明した。また、環境化学分野でほとんど利用されてこなかった非負値行列因子分解を排出源解析に活用した。河川水の測定データに対して行う排出源解析において、下水処理場からの放流水を実測して得た化合物濃度構成比をあらかじめ計算過程に導入しておくことで良好な結果を得た。本研究により、困難となっていたネオニコチノイド系殺虫剤成分の環境への排出実態を把握できたことは、効果的な排出抑制を検討する上で意義がある。

研究成果の概要(英文)：Neonicotinoid insecticides, fipronil, and decomposition product of acetamiprid were detected in effluents from sewage treatment plants. Although the concentrations were generally comparable to those of river waters, the concentration composition ratios were characteristic. It was found that neonicotinoid insecticides in the river water were not only from agricultural use, but also from the sewage treatment plants. The level of the insecticides in effluent was almost the same as those in influent water. This suggested that it is difficult to remove neonicotinoid insecticides in the treatment processes. By applying non-negative matrix factorization to the concentration data of neonicotinoid insecticides in river waters, the emission of these insecticides from sewage treatment plants into the river waters was estimated at about 10% on average. We applied non-negative matrix factorization to the environmental data and confirmed the effectiveness of the method in source analysis.

研究分野：環境化学

キーワード：ネオニコチノイド 殺虫剤 河川水 下水処理場 排出実態 汚染源解析 非負値行列因子分解

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19（共通）

1. 研究開始当初の背景

(1) ネオニコチノイド系殺虫剤

ネオニコチノイド系殺虫剤（イミダクロプリド，ニテンピラム，アセタミプリド，チアメトキサム，チアクロプリド，クロチアニジン，ジノテフラン）は，昆虫の神経伝達を阻害することで殺虫活性を発現し，適用害虫の範囲が広いという特徴がある。また，水溶性で植物体への浸透移行性が高く，植物体中や環境中で分解されにくいことなどから残効性を有し，効果的に害虫を駆除することができる。そのため，本殺虫剤は，各種農産物等の生産性向上や家庭での不快害虫の駆除などの目的で広く使用され，特に日本では海外に比べて多種類のネオニコチノイド系殺虫剤が使用されているために，その環境中への排出実態の把握は困難となっている。近年，ネオニコチノイド系殺虫剤は，脊椎動物や昆虫に対して免疫機能や生殖機能を低下させるなどの慢性毒性が報告されるようになり，直接および間接的な生態系への影響が懸念されている。ネオニコチノイド系殺虫剤は，その用途および物理化学的性質から水環境へ移行し，河川水等からの検出が考えられるが，汚染実態は明らかとなっていなかった。そこで，われわれは，ネオニコチノイド系殺虫剤7化合物の同時分析法を開発し，埼玉県内の河川水から高頻度で検出されることを報告した。ネオニコチノイド系殺虫剤成分は，図1に示すように，農作物や水道水からも検出され，体内に取り込まれた本殺虫剤成分は，主に尿として排出される。しかし，生活排水に含まれる本殺虫剤成分は，下水処理場を経由して河川へと放流されている可能性があるが未解明となっていた。下水道整備が進んだ埼玉県などの河川において下水処理場放流水の量は無視できない。

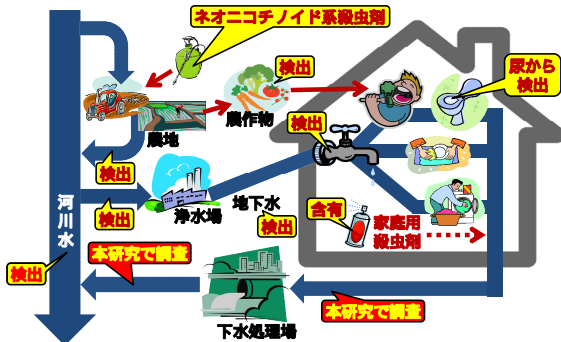


図1 ネオニコチノイド系殺虫剤の河川水への汚染経路

(2) 非負値行列因子分解

近年，注目されるようになった多変量解析の手法に非負値行列因子分解(non-negative matrix factorization)がある。これはゼロ以上の要素のみからなる行列を，非負制約の下で2つの行列に分解する方法である。これを環境試料の化合物別濃度データに適用すれば，各排出源の化合物濃度構成比と各試料における各排出源からの寄与量が得られることが期待される。しかしながら本解析法は，環境化学分野においてほとんど使用されてこなかった。

2. 研究の目的

ネオニコチノイド系殺虫剤成分は，河川水から高頻度で検出され，直接的・間接的な生態系へのリスクが懸念されているが，農業だけでなく家庭でも広く使用されているため，排出実態の把握が困難となっていた。水道水や尿からの検出も報告されており，生活排水やし尿中の本殺虫剤成分が下水処理場を経由して河川へ放流される可能性が高いが，その実態は未解明であった。そこで，本研究では，下水処理場から河川への排出実態を明らかにするとともに，実測で得た河川水中濃度データに非負値行列因子分解を適用し，河川水中における下水処理水に由来するネオニコチノイド系殺虫剤成分の寄与を把握することを目的とした。

3. 研究の方法

(1) 調査対象物質

我々は，ネオニコチノイド系殺虫剤7化合物とフェニルピラゾール系殺虫剤フィプロニルの同時分析法をすでに開発していた。フィプロニルは，ネオニコチノイド系殺虫剤と同様に生態系への影響が懸念されている殺虫剤成分である。我々が行った先行研究において河川水からの検出率が低かったニテンピラムとチアクロプリドは，環境中あるいは生体中で分解されて他の化合物に変化していることが考えられるため，本研究では，これらの殺虫剤化合物のそれぞれの代表的な分解生成物である *N*-(6-クロロ-3-ピリジルメチル)-*N*-エチルホルムアミド(CPF)とチアクロプリドアミドを測定対象物質に追加することとした。また，ヒトの尿からの検出が報告されているアセタミプリドの分解生成物である *N*-デスマチルアセタミプリド(IM-2-1)も測定対象物質に追加することとした。また，ネオニコチノイド系殺虫剤に作用機作が似た殺虫剤成分であるスルホキシミン系殺虫剤スルホキサフルも研究開始時点では未登録であったが測定対象物質に追加することとした。

(2) 下水処理場の放流水と流入水

埼玉県内にある流域下水道の処理場（全9施設A～I，処理人口は埼玉県人口の約7割に相当）の放流水と流入水を調査した。また，農業集落排水施設12施設からの放流水についても調査した。

(3) 排出源の解析

河川水データ

非負値行列因子分解による汚染源解析の対象データを得るため、埼玉県内に環境基準点を有する全 35 河川の最下流の環境基準点（35 地点）に、荒川の 2 地点および利根川の 1 地点を加えた合計 38 地点について、2016 年 8 月、2017 年 4 月および 8 月の計 3 回、調査を行った。

非負値行列因子分解

非負値行列因子分解には、一般化 Kullback-Leibler 情報量基準を目的関数とし、Newton 法で解くアルゴリズムを用いた。このアルゴリズムでの非負値行列因子分解を河川水中のダイオキシン類の測定データに適用したところ、得られた各汚染源の異性体別濃度構成比と各試料における各汚染源からの寄与量は、指標異性体法というダイオキシン類用の汚染源解析法で得られる結果と矛盾しなかったことにより、その有効性を確認した。

4. 研究成果

(1) 分析法の改良

すでに開発していたネオニコチノイド系殺虫剤 7 化合物とフェニルピラゾール系殺虫剤フィプロニルの同時分析法を基に、ニテンピラムの分解生成物である CPF、チアクロプリドの分解生成物であるチアクロプリドアミド、アセタミプリドの分解生成物である IM-2-1、スルホキシイミン系殺虫剤スルホキサフロルも同時に測定できるように分析法を改良した。

(2) 下水処理水

下水処理場のうち施設 A について、その放流水を 2016 年 4 月から 12 月にかけて 7 回調査を行った。すべての試料から、ジノテフラン、クロチアニジン、イミダクロプリド、チアメトキサム、アセタミプリド、フィプロニル、IM-2-1 が検出され、検出濃度もほぼ同程度であったことから、これらの化合物が継続的に放流されていることが示唆された。

施設 A を除く 8 施設の放流水を 2016 年 10 月に調査した。施設 C では処理の異なる 2 つの放流水を採取した。すべての放流水から、ジノテフラン、クロチアニジン、イミダクロプリド、チアメトキサム、IM-2-1、フィプロニルを検出した。調査した放流水には、処理方法が異なるものもあったが、検出濃度はどの施設においてもほぼ同程度であった。河川水の調査結果でも見られたように、出荷量の多いジノテフランの濃度は、他に比べて高く、出荷量の少ないチアクロプリドとニテンピラムおよび国内未登録のスルホキサフロル、分解生成物であるチアクロプリドアミドと CPF は、放流水から検出されなかった。

下水処理場放流水から複数のネオニコチノイド系殺虫剤とフィプロニル、アセタミプリド分解生成物 (IM-2-1) を検出し、その濃度レベルは河川水と同程度であったが、フィプロニルやイミダクロプリド、IM-2-1 の占める割合が大きいという特徴がみられた。このように、放流水と河川水での化合物濃度比に差異がみられたことから、非負値行列因子分解による汚染源解析の可能性が示唆された。

また、すべての流入水試料から放流水と同様に、ジノテフラン、クロチアニジン、イミダクロプリド、チアメトキサム、IM-2-1、フィプロニルを検出した。ネオニコチノイド系殺虫剤は、ヒトの尿や水道水からの検出が報告されている。したがって、生活排水中にもネオニコチノイド系殺虫剤が含まれていると考えられ、下水処理場への流入水から検出されたと考えられる。下水処理場への流入量と処理人口から下水への一人当たりの日排出量はジノテフランが 7 μg 、クロチアニジン、イミダクロプリド、チアメトキサム、フィプロニルがそれぞれ 2 μg と概算された。図 2 に示すように、ジノテフラン、クロチアニジン、イミダクロプリド、チアメトキサム、IM-2-1、フィプロニルは、流入水と放流水で検出され、同じ施設では同程度の濃度で検出されていることから、これらの化合物は下水処理場での処理過程で分解や除去がされにくいことが示唆された。

下水処理水の測定データを補完するために、農業集落排水施設 12 施設からの放流水を調査した。流域下水道の処理場の放流水と比較して施設によって濃度構成比に違いがみられたものの、平均すると流域下水道での結果と良好に一致した。これは、流域下水道の処理場は農業集落排水施設より処理人口が多く、より平均的な下水が流入するためと考えられる。

下水処理場 9 施設および農業集落排水施設 12 施設の放流水の測定結果から下水処理場放流水の平均的な濃

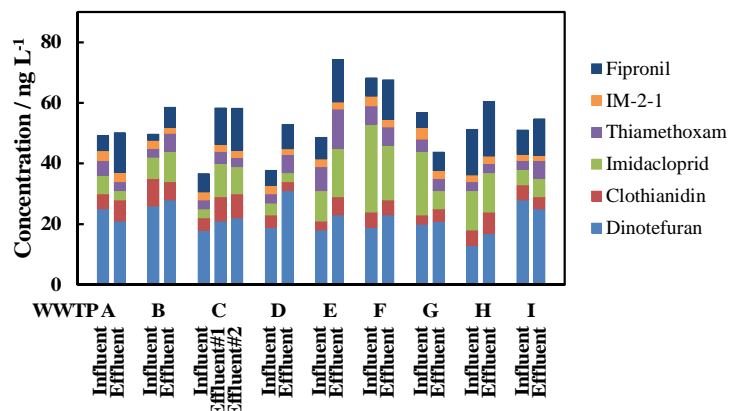


図 2 各施設の流入水と放流水の濃度

度構成比を得た。河川水の濃度構成比に比べて、フィプロニル、イミダクロプリド、IM-2-1の占める割合が高かった。

以上のことから、河川水中のネオニコチノイド系殺虫剤およびフィプロニルは、農業等で使用し移行したもののだけでなく、下水処理場を経由するものがあることがわかった。

(3) 排出源の解析

下水処理場(施設A)の放流口、放流先の河川における放流口から上流約760mの地点およびその地点までに流入する支川の放流口から上流約1,000mの地点、放流口から下流約1,940mの地点について、調査対象化合物の濃度と流量を調査したところ、物質収支は良好であった。このことから、放流水や河川水で検出された化合物についてその分解は無視できるものと考え、河川水データに対して非負値行列因子分解を適用できると判断した。

埼玉県内38地点の河川水調査は、2013年から2017年まで8月の調査は毎年、4月の調査は隔年で実施してきた。4月、8月のどちらの調査においても、2013年以降の濃度レベルはそれぞれ同程度で推移しており、濃度レベルの低下は確認できなかった。国内出荷量も毎年同程度で増減が小さかったことから考えると、この期間において使用実態に大きな変化はなかったと考えられる。

2016年8月、2017年4月および8月の調査で得られた河川水の測定データ(107試料)に非負値行列因子分解を行ったところ、因子数を増やしても下水処理場放流水の平均的な濃度構成比(図3(a))を有する因子を得ることはできなかったが、その特徴であるフィプロニル、イミダクロプリドを主とし、IM-2-1も構成成分とする濃度構成比(図3(b))を有する因子が得られた。これは、農業で使用し河川に移行したものと下水処理場放流水との濃度構成比の違いがひとつの因子として得られたためと考えられる。

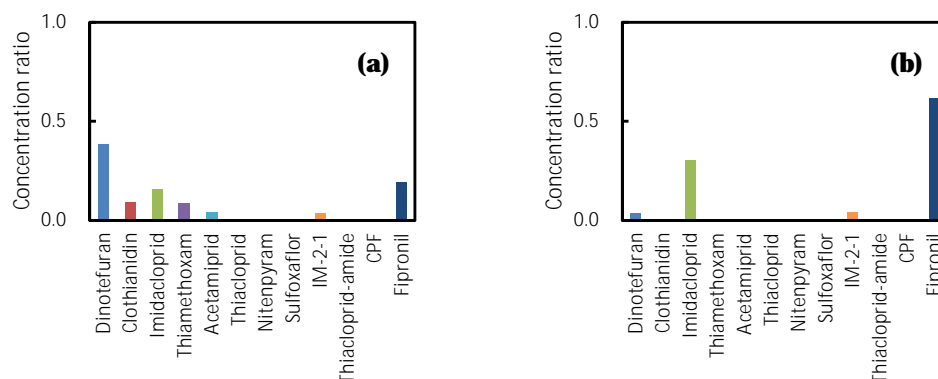


図3 下水処理場放流水の平均濃度構成比(a)と因子数を5として得られた因子のうちのひとつの濃度構成比(b)

そこで、下水処理場放流水をひとつの因子と想定して、その濃度構成比を実測で得た下水処理場放流水のそれとし、これを変化させない条件下で非負値行列因子分解を行った。河川水の測定データ(107試料)にこの条件下での非負値行列因子分解を行ったところ、因子数を4としたときに得られた濃度構成比と寄与で測定データを十分に再現することができ、下水処理場の影響が予想される試料では、下水処理場放流水の因子の濃度が高いなど、妥当な結果が得られた。濃度において下水処理場放流水の因子の占める割合は、ゼロのものからほとんどを占めるものまでさまざまであったが、平均すると約1割であり、概して埼玉県内の河川水中濃度の約1割が下水処理場放流水に由来すると推算された。また、他の因子をみると、それぞれ濃度が高い地域が異なり、地域的な特徴がみられたが、この理由を解明するためにはさらなる調査が必要と考えられる。

以上のように、非負値行列因子分解は、河川水中のネオニコチノイド系殺虫剤成分の排出源解析に有効であり、埼玉県の河川において下水処理場放流水に由来するものは比較的になく、農業等で使用し河川に移行したものの割合が高いと推察された。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計2件)

Ohtsuka, N., Minomo, K., Hashimoto, S., Source Analysis of Dioxins in River Water using Non-negative Matrix Factorization, *Organohalogen Compounds*, 査読有, Vol.79, 2017, pp.813-816

Ohtsuka, N., Minomo, K., Motegi, M., Nojiri, K., Horii, Y., Takemine, S., Occurrence of chloronicotinyl insecticides in river waters in Saitama Prefecture, Japan, *Organohalogen Compounds*, 査読有, Vol.78, 2016, pp.1095-1098

[学会発表](計11件)

大塚 宜寿, 蓑毛 康太郎, 埼玉県の河川水中ネオニコチノイド系殺虫剤の排出源解析, 日本

環境化学会第 28 回環境化学討論会, 2019 年

大塚 宜寿, 埼玉県における河川水中のネオニコチノイド系殺虫剤濃度の推移, 環境ホルモン学会第 21 回環境ホルモン学会研究発表会, 2018 年 (招待講演)

大塚 宜寿, 蓑毛 康太郎, 下水処理施設におけるネオニコチノイド系殺虫剤およびフィプロニルの除去効果, 日本環境化学会第 27 回環境化学討論会, 2018 年

Ohtsuka, N., Minomo, K., Occurrence of neonicotinoid insecticides and fipronil in river waters in Saitama, Japan, Society of Environmental Toxicology and Chemistry (SETAC) North America 38th Annual Meeting, 2017 年

大塚 宜寿, 蓑毛 康太郎, 茂木 守, 野尻 喜好, 堀井 勇一, 竹峰 秀祐, 山崎 俊樹, 伊藤 武夫, 埼玉県における河川水中のネオニコチノイド系殺虫剤濃度の推移, 日本水環境学会第 20 回日本水環境学会シンポジウム, 2017 年

Ohtsuka, N., Minomo, K., Hashimoto, S., Source Analysis of Dioxins in River Water using Non-negative Matrix Factorization, 37th International Symposium on Halogenated Persistent Organic Pollutants, 2017 年

大塚 宜寿, 蓑毛 康太郎, 川羽田 圭介, 山崎 宏史, 茂木 守, 堀井 勇一, 竹峰 秀祐, 下水処理施設からのネオニコチノイド系殺虫剤およびフィプロニルの排出実態, 日本環境化学会第 26 回環境化学討論会, 2017 年

Ohtsuka, N., Minomo, K., Motegi, M., Nojiri, K., Horii, Y., Takemine, S., Occurrence of chloronicotinyl insecticides in river waters in Saitama Prefecture, Japan, 36th International Symposium on Halogenated Persistent Organic Pollutants, 2016 年

大塚 宜寿, 竹峰 秀祐, 蓑毛 康太郎, 野尻 喜好, 茂木 守, 堀井 勇一, 埼玉県の野通川におけるネオニコチノイド系殺虫剤の季節変動, 日本環境化学会第 25 回環境化学討論会, 2016 年

大塚 宜寿, 蓑毛 康太郎, 茂木 守, 野尻 喜好, 堀井 勇一, ネオニコチノイド系殺虫剤の埼玉県からの流出量の推計, 日本環境化学会第 25 回環境化学討論会, 2016 年

大塚 宜寿, 野尻 喜好, 蓑毛 康太郎, 茂木 守, 堀井 勇一, 農業排水路におけるネオニコチノイド系殺虫剤の季節変動, 日本環境化学会第 24 回環境化学討論会, 2015 年

[その他]

大塚 宜寿, 生態系へ悪影響? ネオニコチノイドによる環境汚染を探る, 埼玉県環境科学国際センター ニュースレター, 40 号, 2018 年

<https://www.pref.saitama.lg.jp/cess/center/documents/newsletter40.pdf>

大塚 宜寿, 県内河川における浸透性殺虫剤の汚染実態 - ネオニコチノイド系殺虫剤とフィプロニルについて -, 埼玉県環境科学国際センター 講演会, 2017 年

<https://www.pref.saitama.lg.jp/cess/torikumi/yoshi/documents/youshisyyu-ootuka.pdf>

大塚 宜寿, 埼玉県環境科学国際センター 出前講座「殺虫剤(ネオニコ)のはなし」など 講演 14 件

6. 研究組織

(1) 研究分担者

研究分担者氏名: 蓑毛 康太郎

ローマ字氏名: (MINOMO, Kotaro)

所属研究機関名: 埼玉県環境科学国際センター

部局名: 化学物質・環境放射能担当

職名: 主任研究員

研究者番号(8桁): 40415394

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。