

【5-1406】ネオニコチノイド系農薬の環境変化体の探索とその生態影響の調査（H26～H28 累計予算額 162,655 千円）

研究代表者 高梨 啓和（鹿児島大学）

1. 研究実施体制

- （1）精密質量解析による環境変化体の探索と半定量技術の開発（国立大学法人鹿児島大学）
- （2）環境変化体の合成と精製（国立大学法人鹿児島大学）
- （3）環境変化体の生態毒性の調査（いであ株式会社）

2. 研究開発目的

本研究では、高分解能質量分析計などを用いて NNI の PTPWs を探索するとともに、PTPWs 等の測定方法を検討・開発した。開発した技術を用いて、PTPWs 等の検出率や表流水中濃度を測定した。また、NNI の一種であるイミダクロプリドを中心に、市販が確認できない PTPWs を合成して急性毒性試験を実施した。以上により、NNI 等の PTPWs の生態リスクを評価することを本研究の目的とした。

この目的を達成するために、3つのサブテーマを設定して検討を行った。すなわち、サブテーマ（1）では、日本で登録されている NNI 等を対象として、その PTPWs を探索して一部の物質の構造を推定した。また、表流水中の親農薬類と様々な PTPWs の濃度を網羅的、包括的かつ迅速、安価に分析する技術を開発して、PTPWs 等による表流水の汚染が進んでいる事例を探索した。サブテーマ（2）では、NNI の一種であるイミダクロプリドの PTPWs を中心に合成を検討した。その際、親農薬のトキシコフォアが保存されていると考えられる PTPWs を中心に検討した。合成に成功した PTPWs は、サブテーマ（1）およびサブテーマ（3）に供給した。サブテーマ（3）では、NNI やその既知・市販 PTPWs、サブテーマ（1）および（2）で構造推定・合成した PTPWs を対象に、水生生物のユスリカおよびオオミジンコを用いた急性毒性試験を実施し、試験生物に対する PTPWs 等の致死および亜致死の毒性影響を調査した。さらに、得られた有害性情報をサブテーマ（1）で調査した環境濃度と比較することにより、PTPWs 等の生態リスクを評価した。

3. 本研究により得られた主な成果

（1）科学的意義

NNI を含む 14 種の農薬、合成した 6 種類の PTPWs を含む 28 種類の PTPWs について、LC/MS/MS を用いた一斉分析のメソッドを開発した。NNI の PTPWs については、LC/MS/MS を用いた高感度測定方法がほとんど報告されていないため、同情報は、多くの研究者が NNI の PTPWs を環境モニタリングするのに有効と考えられる。同情報は、無料公開されている学会の公式実測マススペクトルデータベースへの収録が予定されていることから、国内外へ広く周知されることが期待される。

さらに、市販されていないなどの理由により試薬を入手できない場合でも、農薬原体などの親化合物から調製した混合試料、田面水などの高濃度試料があれば、LC/MS/MS を用いた高感度分析が可能になった。これまでは、新たな環境汚染物質の存在が疑われるたびに標品を合成・精製し、実環境中からの検出を確認する必要があった。確認の結果、実環境中からほとんど検出されない場合には、時間、労力とコストを要する標品の合成・精製が徒労に終わる場合があった。しかし、本研究開発の成果により、標品を合成・精製することなく、親化合物から調製した変化体などの未精製の物質を用いて実環境試料の高感度分析が可能となり、実環境中からの検出実態を確認してから標品の合成・精製を行えるようになった。今後益々多様化すると考えられる環境汚染物質、中でも変化体の環境研究に貢献する技術と考えられる。同技術の内容を紹介する講演会を学会主催で開催することが決まっており、広く周知されることが期待される。

また、既報の合成手法を改良するなどして、市販が確認されない PTPWs の合成・精製を行った。PTPWs

を合成した研究例はほとんど発見することができないため、本研究が契機となり、有機合成化学者の合成対象物質として PTPWs が着目され、新たな分野が開拓されると期待される。

さらに、NNI の一種であるイミダクロプリド、ジノテフランおよびイミダクロプリドの PTPWs について、水生昆虫のユスリカおよび標準試験生物種のオオミジンコに対する急性毒性を調査した。また、NNI の比較対象農薬として殺虫スペクトラムが広いピレスロイド系殺虫剤エトフェンプロックスに着目し、農薬および PTPWs について急性毒性を調査した。農薬の生態影響については、これまでに数多くの報告があるが、PTPWs の水生生物に対する有害性を調べた報告はほとんどないため、科学的意義が深い。とくに、一部の PTPWs がオオミジンコに対して農薬とは異なる毒性作用をもつ可能性を示したこと、農薬原体と同程度の強度の毒性を有することを発見したことは着目される。本研究で PTPWs の毒性を明らかにしたことにより、農薬のみならず、その PTPWs も考慮した農薬の環境リスク評価が必要となる可能性を示したことは、科学的な意義が大きいと考えられる。

(2) 環境政策への貢献（研究代表者による記述）

<行政が既に活用した成果>

特に記載すべき事項はない。

<行政が活用することが見込まれる成果>

ネオニコチノイド系農薬の生態系への影響が懸念されている中、代表的なネオニコチノイド系農薬であり、日本における使用量が比較的多いイミダクロプリドおよびジノテフランを対象に、セスジユスリカを用いた遊泳阻害試験を実施した。その結果、オオミジンコへの遊泳阻害および致死と比較してセスジユスリカへの遊泳阻害が強いことを明らかにしている。このように、イミダクロプリドおよびジノテフランはオオミジンコへの毒性は低いがセスジユスリカへの毒性が高いことを示しているが、その毒性強度は、ピレスロイド系殺虫剤エトフェンプロックスと比較して弱いことを明らかにしており、農薬の環境安全管理に資することが期待される。

農薬を含めた様々な化学物質の環境安全管理は、生態系に対する影響を定量的に評価して行う必要がある。しかし、現在の環境安全管理のほとんどは、親農薬などの親化合物に着目した管理と言っても過言ではない。そのような中、本研究の成果は、親化合物と同程度の毒性強度を有する環境変化体が存在すること、親化合物とは異なる毒性作用を有する環境変化体が存在することを示している。さらに、環境変化体が親化合物と同程度以上の濃度レベルで検出される事例があること、また、親農薬の登録保留基準と同程度の濃度で環境変化体が検出される事例があることを示しており、環境変化体のさらなる環境モニタリングの必要性を示している。これらの成果は、親化合物を対象とした現在の環境安全管理のあり方を環境変化体に拡張する必要性を示す可能性があり、環境政策への貢献が期待される。

4. 委員の指摘及び提言概要

科学的に大変おもしろく、行政にも有用な成果が得られている。標準試薬のない状況で環境変化体の半定量技術を開発し、また、環境試料の測定においても信頼性の高いデータを提供している。農薬施用による有害影響の把握に不可欠な分解代謝物について、市販されていない標準物質の作製方法を確立した点は、ネオニコチノイド農薬にとどまらず、他の農薬等の化学物質の研究を進める上で有用と考えられるが、甲殻類短期毒性試験の結果でリスク評価が行われており不十分である。

5. 評点

総合評点：A