

水中に溶解している窒素、リンおよび ネオニコチノイド系農薬の水生植物への吸収

張野 宏也^{*1}、辻本 絢香^{*2}、
津村沙也香^{*2}、八束 絵美^{*3}

Absorption of Nitrogen, Phosphorous and Neonicotinoid Insecticides
in Water Samples by Aquatic Plant

HARINO Hiroya^{*1}, TSUJIMOTO Ayaka^{*2},
TSUMURA Sayaka^{*2}, YATSUZUKA Emi^{*3}

*1 神戸女学院大学 人間科学部 環境・バイオサイエンス学科 教授

*2 神戸女学院大学 人間科学部 環境・バイオサイエンス学科 卒業生

*3 神戸女学院大学 人間科学部 環境・バイオサイエンス学科 元嘱託教学職員、
三浦市立三崎小学校 教諭

連絡先：張野宏也 harino@mail.kobe-c.ac.jp

要 旨

水生植物を用いることにより、窒素、リンおよびネオニコチノイド系農薬の除去を試みた。クロモとナヤスにより、水中に溶解している窒素とリンを除去することができた。これらの植物に対する吸収速度を比較すると、リンは窒素よりも早かった。水中のネオニコチノイド系農薬を除去するために、クロモ、ナヤス、コウキクサ、ホテイアオイおよびヨシが用いられた。ホテイアオイを用いると、水中のクロチアニジン、イミダクロプリドおよびチアクロプリドが減少した。また、ヨシを用いると、水中のチアクロプリドの濃度が減少した。しかし、他の植物によるネオニコチノイド系農薬の減少はみとめられなかった。このように、水生植物を用いることにより、窒素とリンは容易に除去することができ、ネオニコチノイド系農薬のいくつかは除去できる可能性が示唆された。

キーワード：ファイトレメディエーション、水生植物、窒素、リン、ネオニコチノイド系農薬

Abstract

The removal of nitrogen, phosphorous and neonicotinoid insecticides (clothianidin, dinotefuran, imidacloprid, nitenpyram, thiacloprid, thiamethoxam) in water samples by aquatic plants was investigated. Nitrogen and phosphorus were removed from water samples by *Hydrilla verticillata* and *Najas sp.*. The absorption rates of phosphorous were higher than those of nitrogen. The removal of neonicotinoid insecticides by *Hydrilla verticillata*, *Najas sp.*, *Lemna minor*, *Eichhornia crassipes* and *Phragmites australis* was also investigated. The concentrations of clothianidin imidacloprid and thiachloprid were decreased by *E. crassipes*, and the concentration of thiachloprid was also decreased by *P. australis*. However, no decreases in the concentrations of the other neonicotinoid insecticides were observed.

Keywords: phytoremediation, aquatic plant, nitrogen, phosphorous, neonicotinoid insecticides

1 はじめに

食料自給率がカロリーベースで約40%¹⁾と低いわが国では、国内での農作物の生産性を高め、食料自給率を向上する必要がある。しかし、若い世代の農業従事者の減少のなか、効率良く農作物を育てる必要があり、そのためには化学肥料および農薬は必要不可欠となる。現在使用されている化学肥料の主な成分の一つは硫酸アンモニウム、尿素、硝酸アンモニウム、石灰窒素等であり、これらを総称して窒素肥料と呼ぶ。窒素肥料が土壌中に蒔かれるとアンモニア態窒素に変化し、さらに土中や水中の微生物などにより酸化、分解され、最終的には硝酸態窒素となり、植物に吸収される。また、窒素肥料にならぶ主成分である過リン酸石灰や熔成リン肥などはリン酸肥料と呼ばれ、これらが蒔かれた後は土壌中の微生物等によりリン酸態リンとなり植物に吸収される。しかし、これらの化学肥料が過剰に蒔かれると、雨水等により環境中に流出するため、河川水中の硝酸態窒素やリン酸態リンの濃度が上昇し、富栄養が生じる。海域が富栄養化状態となると、植物プランクトンが異常発生し赤潮が生じ、それに伴い水中が貧酸素状態となり、魚等をはじめ多くの水生生物が死滅する。また、池の水が富栄養化状態になると、アオコが大量発生し、景観の悪化や異臭が生じる。これらのことから、我が国では水質汚濁に関わる水質基準値が定められている。基準値は水の利用目的により異なるが、海域では全窒素が0.2-1.0 mg/L以下、全リンが0.02-0.09 mg/L以下、湖沼では全窒素が0.1-1.0 mg/L以下、全リンが0.005-0.1 mg/L以下に設定されている。一方、河川域における水質基準値は設けられていない²⁾。

農作物の生産性を高めるためには、農薬の使用も重要な点である。様々な種類の農薬が使用されているが、現在注目されているのはネオニコチノイド系農薬である。ネオニコチノイド系農薬はカメムシ目をはじめとして稲の害虫などに対しても高い毒性を有すると同時に、選択毒性が高いため人に対して優しい殺虫剤として世界中で使用されてきた³⁾。しかし、大量死したミツバチからネオニコチノイド系農薬が検出されたことから、蜂群崩壊症候群の原因物質として注目されるようになった⁴⁾。さらに、ネオニコチノイド系農薬の環境への影響は、ミツバチに対してだけでなく、トンボ、鳥類、無脊椎動物、強いてはワカサギやウナギの個体数の減少⁵⁻⁷⁾に導いていることが報告された。

水環境中でのネオニコチノイド系農薬による汚染の現状を把握するために世界中のさまざまな地域でモニタリング調査が実施されている。カナダのブリティッシュコロンビアにあるブルーベリーが栽培されている畑の周辺の溝に溜まっている水からイミダクロプリドが3.6-1,459 ng/Lで、クロチアニジンが4.9-49 ng/Lで検出された⁸⁾。日本においても神奈川県相模流域で、6種のネオニコチノイド系農薬が検出され、チアメトキサムは最大濃度202 ng/Lで検出されたと報告されている⁹⁾。大阪府南部の河川域でもこれらの農薬が検出され、物質ごとに季節による濃度の変化が異なり、それらは使用実態および流域の状況に関係することが報告されている¹⁰⁾。また、大阪湾や燧灘ではジノテフランの検出頻度が高く、濃度も数 ng/Lで検

出されている¹¹⁾。また、鶴見川流域では、イミダクロプリドが 29 検体中 24 検体検出され最大値 219 ng/L、平均値 79 ng/L、チアクロプリドが 29 検体中 2 検体検出、最大値が 181 ng/L と報告されている¹²⁾。また、埼玉県内に流れる 35 の河川での水質調査では、ジノテフラン及びクロチアニジンの検出率が 90% 以上と高く、4 月調査における濃度はジノテフランが <0.8-250 ng/L、クロチアニジンは <0.7-29 ng/L であった¹³⁾。このように河川や海域でネオニコチノイド系農薬の検出例が多く報告されている。さらに、ネオニコチノイド系農薬は、浄水場で行われている凝集沈殿処理や、塩素処理では処理されにくいいため、水道水に混入する可能性が示唆されている¹²⁾。

ネオニコチノイド系農薬に対する各国の規制状況をみると、EU では 3 種のネオニコチノイド系農薬が禁止され、フランスではすべてのネオニコチノイド系農薬の全面禁止、米国では屋外に限り使用禁止されている。しかし、日本では現在ネオニコチノイド系農薬に対する規制はない¹⁴⁾。

近年、水中の化学物質を除去する方法として、持続可能な資源であるバイオマスを使用すると同時に高度な維持管理操作を必要としないファイトレメディエーションが注目されている。ファイトレメディエーションとは、汚染水中で植物を育成することで、汚染水中に含まれる有機物や化学物質を植物が分解または吸収することで、水を再生する環境に優しい浄化技術である¹⁵⁾。ファイトレメディエーションで使用する水生植物は、大きく分けると抽水植物、浮水植物、沈水植物、浮葉植物に分類することができる。これらの植物は一長一短あるが、各々の特性を利用し、水中に過剰に含まれている有機物、栄養塩類、内分泌かく乱化学物質、農薬等の除去が報告されている¹⁶⁻¹⁸⁾。さらに研究レベルにとどまらず、沈水植物を有機汚濁の進んだ池や河川の浄化に利用している例もある¹⁵⁾。

本研究では、農作物を育てるには欠かせない化学物質であるにもかかわらず、水中から検出頻度の高い硝酸態窒素とリン酸態リンおよびネオニコチノイド系農薬を対象として、沈水植物、浮水植物、抽水植物を用いて水中の濃度の減衰をみることで、ファイトレメディエーションの可能性について検討する。

2 実験

2-1 実験に使用した水生植物

本実験に用いた水生植物は、沈水植物としてクロモ (*Hydrilla verticillata*) とナヤス (*Najas* sp.)、浮水植物としてコウキクサ (*Lemna minor*) とホテアオイ (*Eichhorniacrassipes*)、抽水植物としてヨシ (*Phragmites australis*) を用いた。クロモはクロモ属トチカガミ科に属し、日本やアフリカの湖沼、池、川などに群生する沈水性の多年草である。茎の節から濃緑色の葉を多く輪生する。ナヤスはイバラモ属に属し、日本をはじめ世界各地でみられ、約 40 種が知られている。形状は細い茎に 2-3 mm の針型の葉をつけ、一本の長い根を出して砂に固定する。コウキクサは、アオウキクサ属コウキクサ科に属し、世界のいたるところに分布する常緑の植物である。一つの葉につき一本の根がついている。分裂によって増殖し、成長速度が速い。ホテアオイはホテアオイ属ミズアオイ科に属し、葉柄が浮き袋の役割をしており短いロゼット状

の葉を水面に浮かべる。日照量の高い場所でよく繁殖する。ヨシはヨシ属イネ科に属し、温帯から熱帯にかけての湖沼や河川の水辺に分布する多年草である。暑い夏ほどよく成長し、茎は一年に2-6 m、地下茎は5 m 伸びることもある。

硝酸態窒素とリン酸態リンの除去にはクロモとナヤスを、ネオニコチノイド系農薬の除去にはクロモ、ナヤス、コウキクサ、ホテイアオイ、ヨシを用いた。

2-2 植物による吸収実験

2-2-1 硝酸態窒素およびリン酸態リン

蒸留水 500 mL を 1 L 容のビーカーに取り、硝酸態窒素およびリン酸態リンの各々を加えることにより、1 mg/L の水溶液を調製した。また、硝酸態窒素およびリン酸態リンの混合溶液を調整し、それを蒸留水 500 mL を含むビーカーに加えることにより、1 mg/L の硝酸態窒素およびリン酸態リンを含む水溶液を調製した。それらのビーカーにクロモまたはナヤスを各々 1 g 加え、経日毎に採水し、硝酸態窒素およびリン酸態リンの濃度を測定した。また、コントロール区として、硝酸態窒素およびリン酸態リンのみを加えたビーカーを作成し、経日毎に濃度を測定した。

2-2-2 ネオニコチノイド系農薬

ネオニコチノイド系農薬であるクロチアニジン、ジノテフラン、イミダクロプリド、ニテンピラム、チアクロプリドおよびチアメトキサムの各々の濃度が 1000 mg/L になるようにネオニコチノイド系農薬混合溶液を調製した。蒸留水 1000 mL にネオニコチノイド系農薬混合溶液を加えることで 1 mg/L または 10 mg/L になるように調製した。ネオニコチノイド系農薬を含む蒸留水が入っているビーカーに、クロモ、ナヤス、コウキクサは水面を覆う量である 1.5 g、ホテイアオイとヨシは 1 株を、1 種類ずつ入れた。また、コントロール区として、ネオニコチノイド系農薬のみの試水も調製した。それらを日のあたる場所におき、経日毎に採水し、フォトダイオードアレイ付き高速液体クロマトグラフィー (LC/PDA) で濃度を測定した。

2-3 光分解実験

2-3-1 硝酸態窒素およびリン酸態リン

オートクレーブにより滅菌した蒸留水を 500 ml ずつビーカーに分取した。各々のビーカーに硝酸態窒素とリン酸態リンを添加することで各々 1 mg/L を含む溶液を調製した。浮遊細菌が混入しないように上部を滅菌したアルミ箔で覆い、明所と暗所に放置した。それらから経日毎に採水し、各々の物質の濃度を測定した。

2-3-2 ネオニコチノイド系農薬

滅菌した 100 mL 容ビーカーに、滅菌蒸留水 100 mL とネオニコチノイド系農薬混合溶液を加え、初期濃度が 10 mg/L になるように調製した。それらを明所と暗所に静置し、経日毎に採水し LC/PDA で測定した。また、滅菌状態が保たれていることを確認するために一般細菌

の測定も行った。一般細菌は普通寒天培地に作成した試料を 1 mL 塗布し、 36 ± 1 °C の恒温槽の中に 24 ± 2 時間培養後コロニー数を計測した。

2-4 化学分析

2-4-1 硝酸態窒素およびリン酸態リン

硝酸態窒素は JIS K 0102 45.2 に記載されている紫外線吸光光度法で、リン酸態リンは JIS K 0102 46.3.1 に記載されているモリブデンブルー法で測定した。硝酸態窒素の定量限界は 0.05 mg/L、リン酸態リンの定量限界は 0.03 mg/L であった。

2-4-2 ネオニコチノイド系農薬

高速液体クロマトグラフィーは SHIMAZU 社製 LC-20AB を使用し、PDA は SD-M20A を用いた。分離カラムは wakosil-II 5C18 HG (3.0 mm × 150 mm)、カラム恒温槽は 40°C に保った。移動相は蒸留水 75%、メタノール 25% のアイソクラティック方式で、流量は 0.8 mL/min で行った。各々のネオニコチノイド系農薬は 254 nm の吸収光を用いることで測定した。S/N = 3 から定量限界を求めると、ジノテフランとチアメトキサムは 0.001 mg/L、その他の 4 種のネオニコチノイド系農薬は 0.01 mg/L であったため、本研究の定量限界を 0.01 mg/L に統一した。

3 結果と考察

3-1 硝酸態窒素とリン酸態リン

3-1-1 植物存在下での硝酸態窒素およびリン酸態リンの濃度の変化

硝酸態窒素を蒸留水に加えることにより 1 mg/L の水溶液を調製した (Fig. 1 (a))。この溶液の濃度を測定すると初期濃度 0.98 mg/L であった。それにクロモまたはナヤスを加え放置すると、3 日後の濃度はクロモでは 0.21 mg/L ナヤスでは 0.11 mg/L になった。また、コントロール区でも 3 日後 0.61 mg/L と若干濃度が減少したが、その減少率はクロモやナヤスを入れたものに比べて低かった。つまり、クロモとナヤスには硝酸態窒素を吸収する能力を有することがわかった。

次にリン酸を蒸留水に加え 1 mg/L の水溶液を調製し、濃度の推移をみた (Fig. 1 (b))。その時の実測値は 1.1 mg/L であった。植物を加え 8 日間放置すると、クロモの入っている水溶液の濃度は 0.16 mg/L、ナヤスは 0.10 mg/L と初期濃度の 1/10 となった。また、コントロール区の濃度は 8 日後 0.55 mg/L と若干減少したが、クロモやナヤス存在下の方が減少率が顕著であった。以上の事からクロモとナヤスにはリン酸態リンも吸収することがわかった。

次に、窒素とリンを各々 1 mg/L に調製した混合溶液を加えたピーカーにクロモまたはナヤスを入れ、濃度の推移をみた (Fig. 1 (c), (d))。硝酸態窒素の濃度の変化をみると、クロモでは、窒素のみ添加時の硝酸態窒素の濃度は 3 日後では 0.21 mg/L となったが、硝酸とリンを同時添加した時の硝酸態窒素の濃度は 0.41 mg/L であり、リンを含まない時のほうがクロモは硝酸態窒素を吸収した。一方、リン酸態リンについては、硝酸態窒素の有無に関わらず、8 日後の濃度は 0.20 mg/L 前後であり、ほぼ同じであった。このことから、クロモはリン酸態リン

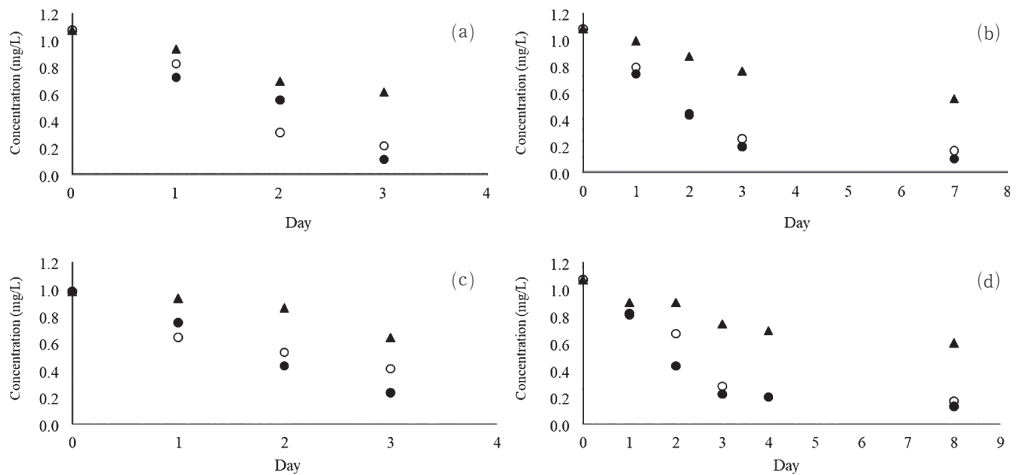


Fig. 1 Changes of nitrate nitrogen and phosphorous phosphate concentrations in water samples due to removal by *Hydrilla verticillata* and *Najas sp.* in a water sample

- (a) A water sample to which only nitrogen has been added
 - (b) A water sample to which only phosphorous has been added
 - (c) A water sample to which nitrogen and phosphorous have been added
 - (d) A water sample to which nitrogen and phosphorous have been added
- *Hydrilla verticillata* ● *Najas sp.* ▲ Control

が硝酸態窒素に比べて吸収しやすいことが考えられる。

ナヤスでは、窒素とリンを同時に添加した際の3日後の濃度は0.23 mg/L、硝酸態窒素液のみの添加では0.11 mg/Lとなり、クロモと同様、リン酸態リンが硝酸態窒素に比べて吸収しやすい傾向がみとめられた。リン酸態リンの濃度については窒素の有無に関わらず同じ傾向を示し、7日後には窒素共存下でのリン酸態リンの濃度は0.13 mg/L、リン酸態リン単独では0.11 mg/Lとほぼ同じであった。

3-1-2 硝酸態窒素およびリン酸態リンの濃度の減少と水草の量との関係

窒素およびリンの減少量と水草の量との関係をみた。クロモを用いた時、1日後の硝酸態窒素の濃度は、1gを用いた時は0.49 mg/L、2gの時は0.33 mg/Lとなり、2gを使用したほうが濃度の減少率が低かったが、4日後には1gまたは2gを使用した場合も水溶液中から窒素は検出されなかった (Fig. 2(a))。リンについては、クロモ1gを使用した時は、8日後のリン酸態リンの濃度は0.19 mg/Lであったが、2gの時は0.09 mg/Lとなり、クロモを2g用いたほうが減少率は高かった (Fig. 2(b))。

ナヤスを用いた場合、1gまたは2gでも4日後には蒸留水中から窒素は検出されなかった (Fig. 2(c))。リンについては、10日後にはナヤスを1g使用時は0.28 mg/L、2gを使用時は0.18 mg/Lとなり、ナヤス2gを用いた方が、リンの減少率は高かった (Fig. 2(d))。

以上のことからクロモやナヤスは水草の量を増やすと水中の窒素およびリンを早く除去することがわかった。

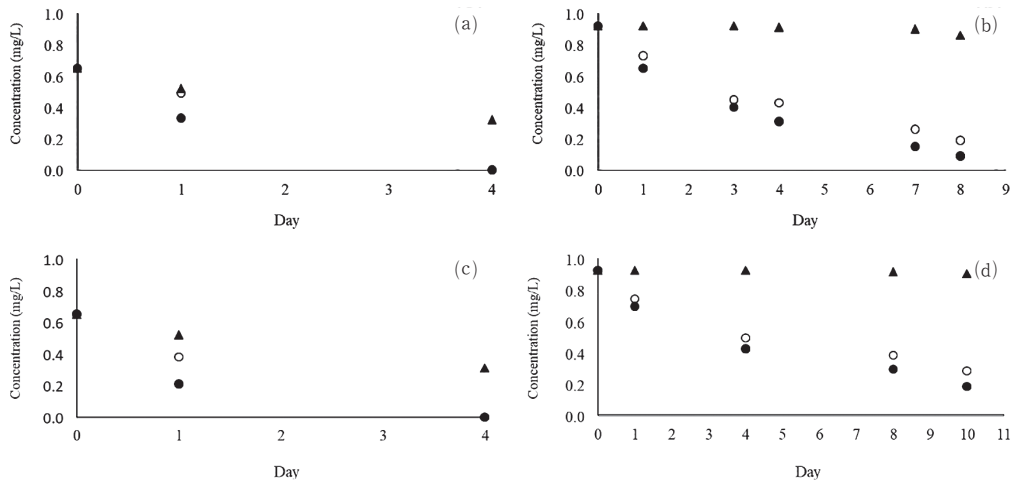


Fig. 2 Relationship between the amount of aquatic plants and changes of chemical substances concentrations

- (a) Chemical substance: nitrate nitrogen, aquatic plant: *Hydrilla verticillata*
 - (b) Chemical substance: phosphorous phosphate, aquatic plant: *Hydrilla verticillata*
 - (c) Chemical substance: nitrate nitrogen, aquatic plant: *Najas sp.*
 - (d) Chemical substance: phosphorous phosphate, aquatic plant: *Najas sp.*
- 1 g ● 2 g

3-1-3 コントロール区における硝酸態窒素およびリン酸態リン濃度の減少の要因

コントロール区とした、水草を加えていない蒸留水中においても硝酸態窒素およびリン酸態リンの濃度が減少していた。その原因として、これら化合物の光分解または微生物分解が考えられる。そこで、実験に使用した器具類等をすべて滅菌し微生物分解がおこらない状況下で光分解性試験を行った。

硝酸態窒素を含む水溶液を明所に放置した場合、4日後には初期濃度より低い0.7 mg/Lになったことから、コントロール区における硝酸性窒素の濃度の減少の要因として、光分解の可能性が示唆された (Fig. 3(a))。一方、リン酸態リンの濃度は明所であっても暗所であっても、3日後のリン酸態リンの濃度は初期濃度の1.08 mg/Lとほとんど変わらなかった (Fig. 3(b))。

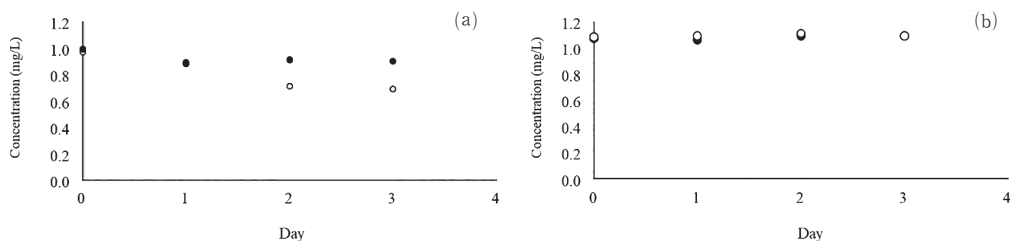


Fig. 3 Photo degradations of nitrate nitrogen and phosphorous phosphate

- (a) Nitrate nitrogen (b) Phosphorous phosphate
- Light ● Dark

このことから、リン酸態リンのコントロール区の減少は、光分解ではなく微生物の可能性が示唆される。

3-2 ネオニコチノイド系農薬

3-2-1 植物存在下でのネオニコチノイド系農薬の濃度の変化

5種類の異なる植物を使用した場合のネオニコチノイド系農薬6種類の濃度の変化をみた(Fig. 4)。10 mg/Lに初期濃度を調製した時、ホテイアオイを用いた場合、クロチアニジン、イミダクロプリドおよびチアクロプリドの濃度が若干減少し、15日後には7.1 mg/L、6.0 mg/Lおよび2.9 mg/Lになった。この時の濃度を初期濃度で除することで残存率を求めた。クロチアニジン、イミダクロプリドおよびチアクロプリドの残存率は69%、59%及び30%であった。ヨシを用いた場合は、イミダクロプリドとチアクロプリドのみが若干減少し、15日後には、7.2 mg/Lと8.1 mg/Lになり、残存率を算出すると70%と83%であった。

初期濃度を1 mg/Lに調製した時も同様、ホテイアオイではクロチアニジン、イミダクロプリドおよびチアクロプリドは13日後で0.74 mg/L、0.66 mg/Lおよび0.49 mg/Lになり、クロチアニジンの残存率は70%、イミダクロプリドは65%、チアクロプリドは52%となった(Fig. 5)。ジノテフランとチアメトキサムも若干減少し各々0.75 mg/Lと0.64 mg/Lになり、残存率を算出すると、71%と82%であった。ヨシを用いた場合は、チアクロプリドのみが減少し、13日後には0.64 mg/Lになり、残存率は68%であった。

一方、クロモ、ナヤス、コウキクサを用いた時は水中のネオニコチノイド系農薬の減少はみとめられなかった。ホテイアオイやヨシでネオニコチノイド系農薬の減少がみとめられたのは、これらの植物は根の数が多かったことにより、水の給水量が一日平均約50 mLであり、他の植物に比べて約10倍多かったことが要因のひとつであると考えられる。また、ホテイアオイとヨシでは、10 mg/Lに設定した場合と1 mg/Lに設定した場合において残存率はほとん

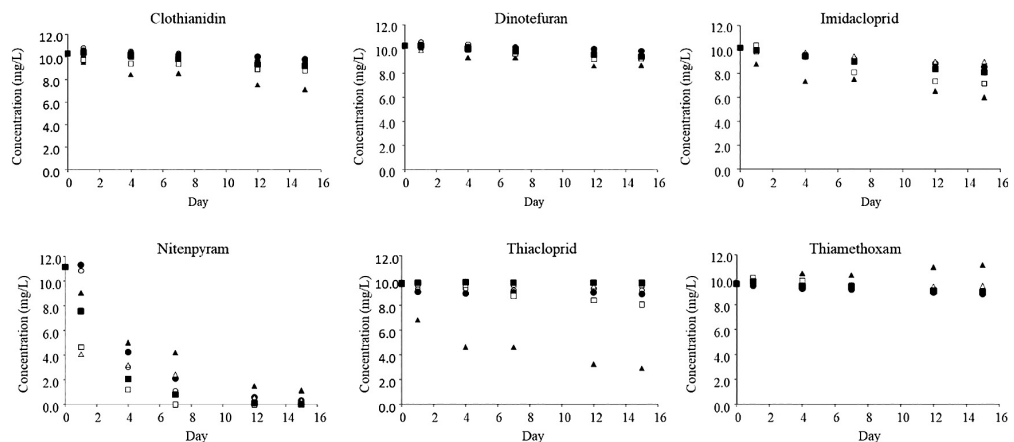


Fig. 4 Change of neonicotinoid concentrations by aquatic plant

Initial concentration 10 mg/L

○ *Hydrilla verticillata* ● *Najas* sp. △ *Lemna minor* ▲ *Eichhorniacrassipes* □ *Phragmites australis* ■ Control

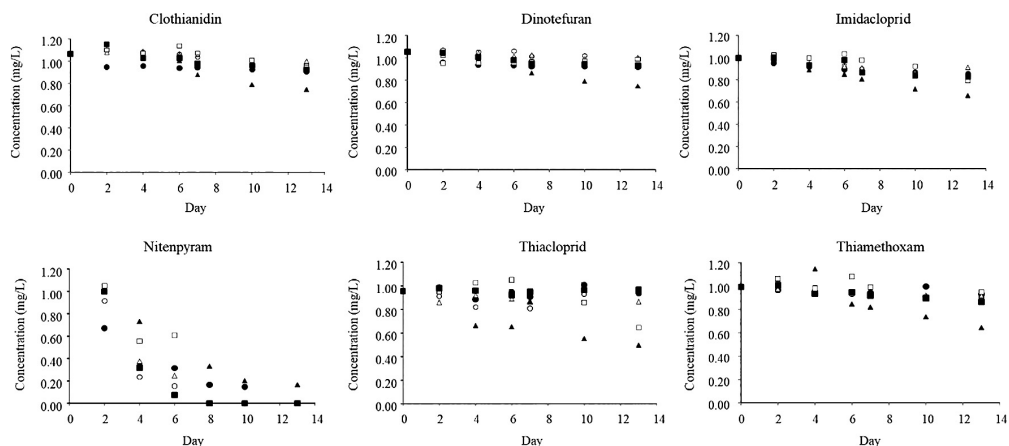


Fig. 5 Change of neonicotinoid concentrations by aquatic plant

Initial concentration 1 mg/L

○ *Hydrilla verticillata* ● *Najas sp.* △ *Lemna minor* ▲ *Eichhorniacrassipes* □ *Phragmites australis* ■ Control

どかわらなかった。

ニテンピラムは初期濃度を 10 mg/L および 1 mg/L のいずれの場合もコントロール区で顕著に減少し、植物による浄化を検討することができなかった。

3-2-2 ネオニコチノイド系農薬の濃度の減少の要因

コントロール区においてネオニコチノイド系農薬の濃度が減少する要因として、加水分解、光分解および微生物分解が考えられる。その要因を解明するために、滅菌状態で 10 mg/L に調製した 6 種のネオニコチノイド系農薬を含む蒸留水を明所と暗所に放置し、濃度の変化をみた。暗所に放置したネオニコチノイド系農薬の濃度の変化に注目すると、25 日間放置しても濃度に変化はみとめられなかった (Fig. 6(a))。つまり、ネオニコチノイド系農薬は水中では加水分解しないことがわかる。つぎに明所に放置した各々のネオニコチノイド系農薬の濃度の変化をみると、ニテンピラムが 1 日後には 0.94 mg/L と約 1/10 の濃度となり、4 日後には検出されなくなった (Fig. 6(b))。次いで、イミダクロプリドは 4 日後に 5.5 mg/L と約 1/2 の濃度となり、18 日後には 0.95 mg/L と 1/10 の濃度となった。チアメトキサムはゆっくりと減少し、4 日後には 6.6 mg/L となり、18 日以降は 2-3 mg/L となった。クロチアニジンやジノテフランは 6 日後から減少傾向がみとめられ、25 日後には各々 1.8 mg/L と 0.26 mg/L になった。チアクロプリドは 25 日でも減少傾向はみとめられなかった。

これらの結果から、ネオニコチノイド系農薬は、加水分解は受けにくいだが、光により分解することがわかった。光に対する分解のしやすさは、ニテンピラム > イミダクロプリド > クロチアニジン、ジノテフラン、チアメトキサム > チアクロプリドの順であった。最も光分解しにくいチアクロプリドが溶存している水溶液にホテイアオイやヨシを加えることにより、濃度が減少した。つまり、これら植物の根圏微生物により分解されたか、体内に吸収されたかは不明であるが、浄化への適用の可能性が伺える。

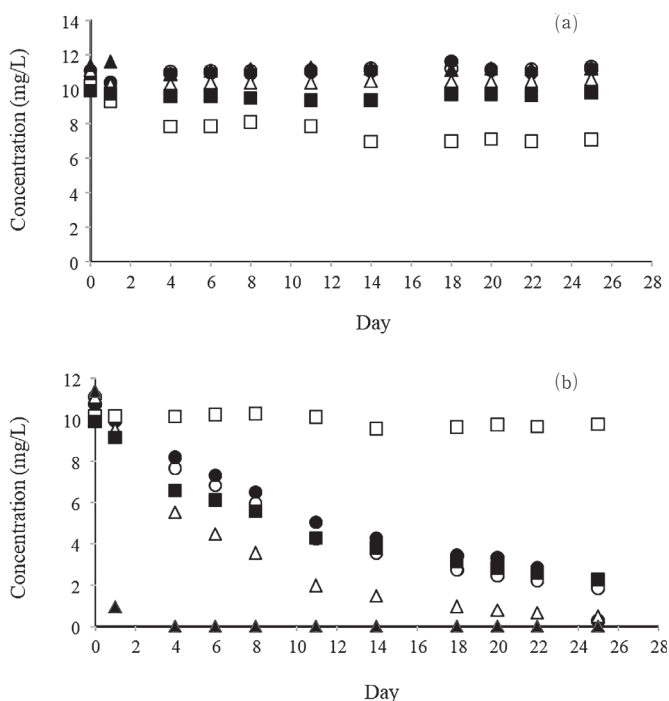


Fig. 6 Degradation of neonicotinoid insecticides in water samples

(a) Hydrolysis (Dark) (b) Photolysis (Light)

○ Clothianidin ● Dinotefuran △ Imidacloprid ▲ Nitenpyram □ Thiacloprid ■ Thiamethoxam

3-3 植物による窒素、リンおよびネオニコチノイド系農薬の半減期

本実験の結果から半減期を算出した。化学物質が1次反応により減少すると仮定すると(1)の式に従う。

$$dC/dt = -kC \quad (1)$$

ここで、 C は t 時間後の減少した濃度、 t は時間、 k は反応速度定数である。

時間 $t = 0$ の時のネオニコチノイド系農薬の初期濃度を C_0 として積分すると(2)になる。

$$C = C_0 e^{-kt} \quad (2)$$

両辺の対数をとると、式(3)になる。

$$\ln C = -kt + \ln C_0 \quad (3)$$

半減期を $t_{1/2}$ として、その時の $C = C_0/2$ として(3)に代入すると(4)になる。

$$t_{1/2} = \ln 2/k = 0.693/k \quad (4)$$

つまり、式(3)から k をもとめて、その値を式(4)に代入すると半減期を算出することができる。

水生植物を加えた時の窒素およびリンの半減期を Table 1 に示す。クロモおよびナヤスを使用した場合、硝酸態窒素のみを添加すると半減期は 1.1 日であり、硝酸態窒素とリン酸態リンを混合で加えた時は 1.3-1.7 日となり、硝酸態窒素とリン酸態リンを混合で加えた時は、単独で加えた時よりも硝酸態窒素の半減期が若干長くなった。リンについては、単独で加えた場合は 1.4-1.5 日、混合で加えた場合は 1.5 日となり、単独または混合でも半減期はほとんど変わらなかった。

ネオニコチノイド系農薬については、ホテアオイとヨシを使用した場合のみの半減期を Table 2 に示す。ホテアオイについては、初期濃度が 10 mg/L の時、クロチアニジンは 5.6 日、ジノテフランは 10 日、イミダクロプリドは 4.0 日、チアクロプリドは 1.7 日となった。また、初期濃度を 1 mg/L とすると、クロチアニジンは 5.1 日、ジノテフランは 5.6 日、イミダクロプリドは 4.6 日、チアクロプリドは 2.9 日、チアメトキサムは 4.6 日となった。ヨシは、初期濃度が 10 mg/L の時、イミダクロプリドの半減期は 5.0 日、チアクロプリドは 10 日であった。また、初期濃度が 1 mg/L の時のチアクロプリドの半減期は 8.6 日であった。今回は初期濃度が 10 mg/L や 1 mg/L と環境中で検出される濃度の 10^4 倍程度高い濃度で半減期が算出されている。しかし、現実ではさらに低い濃度で存在するため、これらの植物を用いることにより、本研究で算出された半減期よりさらに短くなることが推測される。

Table 1 Half-lives of nitrate nitrogen and phosphorous phosphate

| Aquatic plant | Compositions in water sample | Concentrations | |
|------------------------------|-----------------------------------------|--------------------|--------------------|
| | | NO ₃ -N | PO ₄ -P |
| <i>Hydrilla verticillata</i> | NO ₃ -N | 1.1 | 1.5 |
| | NO ₃ -N + PO ₄ -P | 1.7 | 1.5 |
| <i>Najas sp.</i> | NO ₃ -N | 1.1 | 1.4 |
| | NO ₃ -N + PO ₄ -P | 1.3 | 1.5 |

Initial concentration: 1 mg/L

Day

NO₃-N: nitrate nitrogen, PO₄-P: phosphorous phosphate

Table 2 Half-lives of neonicotinoid insecticides

| | Initial concentration | Clothianidin | Dinotefuran | Imidacloprid | Thiacloprid | Thiamethoxam |
|-----------------------------|-----------------------|--------------|-------------|--------------|-------------|--------------|
| <i>Eichhorniacrassipes</i> | 10 mg/L | 5.6 | 10 | 4.0 | 1.7 | — |
| | 1 mg/L | 5.1 | 5.6 | 4.6 | 2.9 | 4.6 |
| <i>Phragmites australis</i> | 10 mg/L | — | — | 5.0 | 10 | — |
| | 1 mg/L | — | — | — | 8.6 | — |

Day

4 まとめ

沈水植物であるクロモ、ナヤスを用いて、水中のリンと窒素の除去を試みた。これらの植物は窒素やリンを吸収し、半減期を算出すると約1日であった。また、沈水植物としてクロモとナヤス、浮水植物としてコウキクサとホテイアオイ、抽水植物としてヨシを用いて、水中のネオニコチノイド系農薬の除去を検討した。ホテイアオイを用いると、水中に存在するクロチアアニジン、イミダクロプリド、チアクロプリドを除去することができた。ヨシを用いるとチアクロプリドを吸着することができたが、ホテイアオイに比べて除去率は低かった。

本研究を行うことにより、クロモやナヤスを用いることにより窒素およびリン、ホテイアオイやヨシを用いることにより、ネオニコチノイド系農薬を除去する可能性が示唆された。今後は浄化に使用する植物の量、育成条件等を検討し、さらに除去効率を高める必要がある。

引用文献

- 1) 農林水産省：https://www.maff.go.jp/j/zyukyu/zikyu_ritu/011.html, 2021年3月3日現在
- 2) 環境省：<http://www.env.go.jp/kijun/mizu.html>, 2021年3月3日現在
- 3) Simon-Delso, N, Amaral-Rogers, V, Belzunces, LP, Bonmatin, JM, Chagnon, M, Downs, C, Furlan, L, Gibbons, DW, Giorio, C, Girolami, V, Goulson, DP, Kreuzweiser, DP, Krupke, CH, Liess, M, Long, E, McField, M, Mineau, P, Mitchell, EAD, Morrissey, CA, Noome, DA, Pisa, L, Settele, J, Stark, JD, Tapparo, A, Van Dyck H, Van Praagh, J., Van der Sluijs, JP, Whitehorn, PR, Wiemers, M,: Systematic insecticides (neonicotinoids and fipronil): trends, uses, mode of action and metabolites. *Environ Sci and Pollut Res*, **22**, 5-34 (2015)
- 4) Kessler, SC, Tiedeken, E.J, Simocock, KL, Derveau, S., Mitchell, J., Softyley, S., Radcliffe, A., Stout, J.C., Wright, A.: Bees prefer foods containing neonicotinoid pesticides. *Nature*, 14414 (2015)
- 5) Goulson, D., Pickard, C.J., Needs, R.J.: Pesticides linked to bird decline. *Nature*. **511**, 295-296 (2014)
- 6) Yamamuro, M., Komuro, T., Kamiya, H., Kato, T., Hasegawa, H., Kameda, Y.: Neonicotinoids disrupt aquatic food webs and decrease fishery yields. *Science*. **366**, 620-623 (2019)
- 7) Hallmann, C.A., Foppen, R.P.B., van Turnhout, C.A.M., de Kroon, H., Jongejans, E.: Declines in insectivorous birds are associated with high neonicotinoid concentrations. *Nature*, 13531 (2014)
- 8) Bishop, C.A., Woundneh, M.B., Maisonneuve, F., Common, J., Elliott, J.E., Moran, A.J.: Determination of neonicotinoids and butenoid residues in avian and insect pollinators and their ambient environment in Western Canadian (2017, 2018). *Sci, Total Environ*, **373**, 139386 (2020)
- 9) 佐藤学, 上村仁, 小坂浩司, 浅見真理, 鎌田素之: 神奈川県相模川流域における河川水及び水道水中のネオニコチノイド系農薬等の実態調査, 水環境学会誌, **39**, 153-162 (2016)
- 10) 大山浩司, 矢吹芳教, 伴野有彩: 大阪府内の河川水質中におけるネオニコチノイド系農薬の濃度の季節変動の把握及び生態リスク評価, 水環境学会誌, **42**, 277-284 (2019)
- 11) 羽野健志, 河野久美子: 瀬戸内海燧灘および大阪湾におけるネオニコチノイド系農薬の濃度, 環境毒性学会誌, **23**, 41-51 (2020)
- 12) 直井啓, 鎌田素之: ネオニコチノイド系農薬の水環境中における存在実態と浄水処理性評価, 関東学院大学工業総合研究所報, **39**, 11-17 (2011)
- 13) 大塚宜寿, 野尻喜好, 藁毛康太郎, 茂木守, 堀井勇一: 埼玉県における河川水中のネオニコチノイド系殺虫剤の存在実態, 環境化学討論会要旨集, **23**, P-112 (2014)
- 14) 一般社団法人アクト・ビヨンド・トラスト：<https://www.actbeyondtrust.org/project-neonico>, 2021年2月27日現在

- 15) 長谷川有紀, 八束絵美, 張野宏也: ファイトレメディエーションによる水質浄化, 神戸女学院大学論集, **60**(2), 20-30 (2013)
- 16) 長谷川有紀, 酒井万里奈, 佐々木佑季, 八束絵美, 山尾千晶, 張野宏也: ユリオプスデージーによるアセトアミノフェンの除去, 神戸女学院大学論集, **65**(1), 1-10 (2018)
- 17) 赤松良久, 池田駿介, 金井誠一郎, 大澤秀一, 大澤和敏: ファイトレメディエーションによる都市河川水中の内分泌攪乱化学物質の除去に関する研究, 土木学会論文集 G, **66**, 201-210 (2010)
- 18) 石掛桂士, 山下陽一, 阿立真嵩, 上野秀人, 本田克久, 上田佑子: 植物によるドリソ類農薬汚染: 土壌の浄化 愛媛大学農学部農場報告, **30**, 11-14 (2008)

(原稿受理日 2021年3月12日)