

## 液体クロマトグラフタンデム型質量分析計を用いた ゴルフ場使用農薬の実態調査について（第3報）

坂元 宏成、五木田 正、平山 雄一

(環境保健研究所 環境科学課)

**要旨** 液体クロマトグラフタンデム型質量分析計 (LC-MS/MS) を用いたゴルフ場農薬の一斉分析法が示されている。この方法の対象となる農薬及びその代謝物等 44 物質について、昨年度に引き続き千葉市内7ゴルフ場で実態調査を行った。その結果、13 農薬が検出され、いずれも指針値を下回ったが、シデュロンとトリクロピルがそれぞれ 140 µg/L、20 µg/L と高濃度で検出された。

**Key Words** : ゴルフ場農薬, LC-MS/MS, 実態調査

### 1. はじめに

平成 25 年 6 月 18 日に、「ゴルフ場で使用される農薬による水質汚濁の防止に係る暫定指導指針」が改正され<sup>1)</sup>、その別表に示された農薬のほか、農薬取締法第 3 条第 1 項第 7 号に基づく水質汚濁に係る農薬登録保留基準が設定された農薬についても、当該水濁基準値に基づいた指針値が設定、追加されるとともに、検査方法についても大幅な見直しが行われた。この中で、液体クロマトグラフタンデム型質量分析計を用いた一斉分析法が示されているが、この方法の対象となっている農薬及びその代謝物等 44 物質について、市内 7 ゴルフ場で実態調査を行った。

### 2. 方法

#### 2. 1 対象農薬

対象農薬は、暫定指針において、検査方法として LC-MS/MS を用いた多成分同時分析法が示されている 44 物質とした (表 1)。

#### 2. 2 試薬及び器具

塩酸及び酢酸アンモニウムは特級 (和光純薬製)、メタノールは LC/MS 用 (和光純薬製)、固相抽出装置は、日本ウォーターズ社製固相抽出装置を使用した。固相カートリッジは、Waters 社製 Oasis HLB Plus (225mg) を用いた。

#### 2. 3 測定装置及び測定条件

質量分析計は Waters Quattro Micro API を、分離カラムは Waters 社製 Atlantis dC18 (3 µm, 2.1×150 mm) を使用し、5 mmol/L 酢酸アンモニウム水溶液とメ

タノールでグラジエント分析を行った。測定条件は第 1 報に準じた。

#### 2. 4 標準原液

農薬の標準原液は、農薬混合標準液 65 (ゴルフ場農薬 LC/MS 対象 43 種) (関東化学製、各 10 µg/mL メタノール溶液) 及びフェニトロチオン (Dr. Ehrenstorfer 社製) を使用した。

#### 2. 5 前処理

試料 200 mL を 4 mol/L 塩酸を用いて pH 3.5 とし、固相抽出装置を用いて濃縮後、遠心脱水、窒素パージ乾燥を行い、アセトン 30 ml で溶出した。アセトニトリル 2ml を添加後、濃縮乾固し、水/メタノール混液 5ml で定容し、試験溶液とした。

### 3. 結果

千葉市内のゴルフ場 7 か所について、平成 26 年 7 月 9 日に実態調査を行い、その結果を表 1 に示した。

0.1 µg/L 以上検出された農薬が 13 種類、特に、フェニル尿素系除草剤のシデュロンとフェノキシ酸系除草剤のトリクロピルがそれぞれ 140 µg/L、20 µg/L と高濃度で検出された。指針値より低い値ではあるが、トリクロピル濃度は指針値の約 3 分の 1 であった。この 2 種については、昨年度はどのゴルフ場においても検出されなかった。また、文献<sup>2)</sup>によると、静岡県下のあるゴルフ場では、6 月にトリクロピルを使用しており、千葉市でも大きく気候は変わらないと思われることから、今回、同様の時期に使用したものと推測される。

その他の物質については、ネオニコチノイド系殺虫剤であるクロチアニジンが 2 か所から、フェノキシ酸系除草剤のメコプロップと酸アミド系殺菌剤のチフルザミドがそれぞれ 1 か所から 1 µg/L 以上検出されたが、いずれも指針値と比べ、非常に低い値であった。この 3 種については、昨年度も 1 µg/L 以上検出されており、特に、クロチアニジンは A ゴルフ場において、チフルザミドは E ゴルフ場において昨年度に引き続き 1 µg/L 以上検出された。

今回、特に検出率の高かった農薬はストロビルリン系殺菌剤のアゾキシストロビンが 7 か所中 5 か所から、

クロチアニジンとトリアゾール系殺菌剤のテブコナゾールが 4 か所から、フェニル尿素系殺菌剤のペンシクロロンが 3 か所から検出された。

## 文 献

- 1) 環境省：ゴルフ場で使用される農薬による水質汚濁の防止に係る暫定指導指針  
(最終改正平成 25 年 6 月 18 日環水大土発第 1306181 号)
- 2) 化学工業日報社：ゴルフ場管理と農薬の手引き，1992.

表 1 調査結果

(µg/L)

測定対象物質	保持時間 (min)	指針値 (µg/L)	調査ゴルフ場						
			A	B	C	D	E	F	G
Acetamiprid	8.36	1,800	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Azoxystrobin	13.37	4,700	(0.08)	0.3	0.3	<0.1	0.1	0.5	0.3
Bensulide	16.89	1,000	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Boscalid	13.69	1,100	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	(0.02)	<0.1	<0.1
Butamifos	18.4	200	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Cafenstrole	14.8	70	<0.1	(0.07)	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Cafenstrole Metabolite	8.95	(70)	0.6	<0.1	<0.1	(0.08)	(0.03)	<0.1	<0.1
Clothianidin	7.73	2,500	3.5	1.4	<0.1	<0.1	0.6	0.7	<0.1
Cumyluron	14.35	200	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Cyclosulfamuron	9.95	800	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Cyproconazole	14.91	300	<0.1	0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Diazinon	17.89	50	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Difenoconazole	19.31	300	<0.1	(0.05)	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Dithiopyr	19.67	95	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Ethoxysulfuron	8.74	1,000	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Fenitrothion	19.77	30	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Flazasulfuron	7.25	300	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Flutolanil	13.81	2,300	(0.02)	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Halosulfuron-Methyl	8.25	2,600	<0.1	0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Imidacloprid	7.78	1,500	<0.1	(0.03)	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Iprodione	15.91	3,000	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Isoprothiolane	14.32	2,600	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Isoxathion	18.59	80	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Mecoprop	8.69	470	1.7	(0.02)	0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Mepronil	13.81	1,000	<0.1	0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Metalaxyl	11.61	580	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Oxaziclomefone	19.82	240	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Pencycuron	18.65	1,400	(0.07)	0.1	0.1	(0.02)	0.4	(0.07)	<0.1
Pendimethalin	13.81	1,000	(0.02)	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Propiconazole	18.02	500	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	(0.02)	<0.1
Propyzamid	13.69	500	(0.02)	(0.06)	(0.02)	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Pyributycarb	20.69	230	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Siduron	12.77	3,000	<0.1	140	0.1	(0.02)	<0.1	(0.02)	<0.1
Simazine	10.06	30	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Simeconazole	15.49	220	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Tebuconazole	17.46	770	0.1	0.1	(0.02)	(0.05)	<0.1	0.2	0.1
Tebufozide	16.57	420	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Terbucarb	19.06	200	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Tetraconazole	15.82	100	<0.1	<0.1	(0.02)	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Thiamethoxam	6.05	470	0.2	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Thifluzamide	15.97	500	(0.02)	(0.02)	0.3	(0.02)	1.8	(0.04)	(0.05)
Triclopyr	8.48	60	<0.1	20	(0.02)	(0.02)	0.1	<0.1	<0.1
Triflumizole	19.72	500	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Triflumizole Metabolite	15.02	(500)	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1

\* 検出され、定量下限値(0.1 µg/L)未満の農薬は括弧書きで示した。