

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2報）

金井祐貴¹、五木田 正²、平山雄一²

（1 現 下水道営業課 2 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の併せて 44 物質について、平成 24 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ので結果を報告する。その結果、9 農薬が検出されたが、指針値を大きく下回っている。

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、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の併せて 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、暫定指針で LC-MS/MS を用いた多成分同時分析法として示されている 44 物質を対象農薬とした。表 1 に対象農薬を示す。

2. 2 試薬及び器具

農薬の標準品は、関東化学製を使用した。塩酸は特級（和光純薬製）、メタノールは LC/MS 用（和光純薬製）、酢酸アンモニウムは高速液体クロマトグラフ用 1 mol/L 酢酸アンモニウム溶液（和光純薬製）を用いた。固相抽出装置は、日本ウォーターズ社製固相抽出装置 concentrator 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 試薬及び器具

質量分析計は Waters Quattro Micro API を、分離カ

ラムは Waters 社製 AcquityHSS C18 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 報と同様である。

2. 4 標準原液

農薬混合標準液 65(ゴルフ場農薬 LC/MS 対象 43 種) (各 10 μ g/ml メタノール溶液)、フェニトロチオン (10 μ g/ml メタノール溶液)。

2. 5 前処理

試料 200 mL を 4 mol/L 塩酸を用いて pH 3.5 に調整し、固相抽出装置を用いて濃縮後、遠心脱水、窒素パーズ乾燥を行い、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 LC/MS/MS で測定した。

3. 結果

千葉市内のゴルフ場 7 か所について、平成 25 年 7 月 10 日に実態調査を行い、その結果を表 1 に示した。その結果、0.1 μ g/L 以上検出された農薬が 9 種類、そのうちネオニコチノイド系殺虫剤であるクロチアニジンが 1 か所から、酸アミド系殺菌剤のチフルザミドとフェノキシ酸系除草剤のメコプロップがそれぞれ 1 か所から 1 μ g/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。今回は最終定容を 5ml にすることにより、定量下限値を 0.1 μ g/L まで下げることができ、9 種、延べ 19 か所で定量された。特に検出率の高かった農薬はトリアゾール系殺菌剤のテブコナゾールが 7 か所中 5 か所から、クロチアニジンが 4 か

所から、ストロビルリン系殺菌剤のアゾキシストロビン、メコプロップ、チフルザミドが3か所から検出されている。

定量下限値を下回るが検出(0.02 μg/L以上)された農薬はその他にも8種あった。

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) 環境省総合環境政策局環境保健部環境安全課：化学物質環境実態調査実施の手引き(平成20年版)
- 3) 京都府保健環境研究所年報第57号(2012) 102-106

表1 調査結果

測定対象物質	R.T.	指針値 (ug/L)	A	B	C	D	E	F	G
Acetamiprid	8.44	1,800	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Azoxystrobin	14.4	4,700	0.2	(0.02)	<0.1	(0.02)	(0.08)	0.1	0.2
Bensulide	17.27	1,000	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Boscalid	14.05	1,100	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Butamifos	18.65	200	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Cafenstrole	15.22	70	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Cafenstrole Metabolite	9.00	(70)	<0.1	(0.05)	0.1	(0.05)	<0.1	<0.1	<0.1
Clothianidin	8.12	2,500	3.4	0.6	<0.1	<0.1	0.8	0.2	<0.1
Cumyluron	14.79	200	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Cyclosulfamuron	11.05	800	(0.02)	<0.1	<0.1	<0.1	(0.02)	<0.1	<0.1
Cyproconazole	15.35	300	<0.1	<0.1	<0.1	(0.05)	<0.1	<0.1	<0.1
Diazinon	18.21	50	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Difenoconazole	19.5	300	<0.1	(0.04)	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Dithiopyr	19.82	95	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Ethoxysulfuron	8.83	1,000	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Fenitrothion	20.41	30	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Flazasulfuron	7.45	300	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Flutolanil	14.21	2,300	(0.02)	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Halosulfuron-Methyl	8.32	2,600	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Imidacloprid	7.86	1,500	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Iprodione	16.51	3,000	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	0.2
Isoprothiolane	14.71	2,600	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Isoxathion	18.78	80	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Mecoprop	8.86	470	0.1	1.2	0.2	<0.1	<0.1	<0.1	(0.05)
Mepronil	14.27	1,000	<0.1	0.7	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Metalaxyl	11.85	580	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	(0.05)	<0.1
Oxaziclonofone	19.96	240	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Pencycuron	18.84	1,400	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	(0.05)	(0.08)	(0.02)
Pendimethalin	14.16	1,000	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Propiconazole	18.27	500	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	(0.04)	<0.1
Propyzamid	14.1	500	<0.1	<0.1	(0.08)	(0.08)	<0.1	<0.1	<0.1
Pyributycarb	20.79	230	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Siduron	13.18	3,000	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Simazine	10.19	30	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Simeconazole	15.89	220	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Tebuconazole	17.78	770	0.1	(0.03)	0.2	0.2	<0.1	0.1	0.2
Tebufenozide	17.08	420	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Terbucarb	19.25	200	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Tetraconazole	16.15	100	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Thiamethoxam	6.48	470	0.7	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Thifluzamide	16.44	500	<0.1	0.1	(0.09)	(0.08)	1.0	0.1	(0.03)
Triclopyr	8.65	60	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Triflumizole	19.82	500	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Triflumizole Metabolite	15.49	(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()書き。