

ゴルフ場農薬に関する調査(元年度)について

Studies on Pesticide in Water around Golf Links

藤田 久雄 増井 武彦
Hisao FUJITA Takehiko MASUI

1. はじめに

近年、ゴルフ場における農薬使用の問題が社会的に大きな関心を呼んでおり、環境への影響が懸念されている。平成元年12月現在、県内には既設ゴルフ場が17カ所あり、増設を含め4カ所のゴルフ場開発計画の申請がされているほか、十数カ所が計画中となっている。このような状況を踏まえ、県では「ゴルフ場農薬安全使用指導要綱」を平成元年11月28日より施行しているところである。この要綱の施行に先立ち、当所では環境庁の通達に基づき、ゴルフ場における周辺の水質の農薬汚染実態を把握し、水質保全のための基礎資料を得る目的で、昭和63年11月及び平成元年6月に実態調査を実施した。

これらの調査の時点では、ゴルフ場農薬の公的分析法が定められていなかったため、食品等の個別分析法であ

る「残留農薬分析法」^{1)・2)}等を参考に分析方法の検討を行い、それをもとに実試料の分析を行った。環境中の農薬分析法には、高性能のキャピラリーGC/MSやキャピラリーGCによる多成分分析法^{5)・6)・7)}が報告されているが、当所では施設の制約等から、一般的なパッドカラムGCによる分析法を検討し、調査を行った。本報では平成元年度に行ったゴルフ場農薬に関する分析方法の検討及び実試料の調査結果について報告する。

2. 調査方法

2-1 調査対象

2-1-1 調査時期

平成元年6月19～30日(農薬使用が集中する夏期に実施)

表1 調査対象農薬の物性・毒性等

原体名	構造式	商品名	融点 mp.c (°C)	蒸気圧 VP.c (mmHg)	水への溶解度 (ppm)	ADI mg/kg	LD ₅₀ 値 mg/kg	魚毒性	毒劇
殺菌剤 T P N		ダコニール ダコグリーン ダコスモーフ	250～251	9.2/170.4*	0.6/25*	0.003	R>10,000	C	毒
殺菌剤 ホアブタン		ホアブタン オーソサイド	178	<1×10 ⁻⁵ /25*	3.3/室温	0.1	R>9,000	C	毒
殺菌剤 フルトラニル		モンカット (ダラステン)	108	1.77 mJ/20*	9.6/20*	-	R>10,000	B	毒
殺菌剤 イップロチオラン		アジワロン (ダラステン)	54.5	-	48/20*	-	M1350(3)	B	毒
殺菌剤 アセフェート		オルトラン	91～92	1.7×10 ⁻⁵ /24*	約650 g	-	R 945(5)	A	毒
殺菌剤 ダイアジン		ダイアジノン エネソジノン	-	1.4×10 ⁻⁴ /20*	40/20*	0.002	R 250(±)	B-s	劇
殺菌剤 M E P		シミチオン シミバイン	-	6×10 ⁻⁵ /20*	14/30*	0.005	R 800	B	毒
殺菌剤 E P N		E P N	36	3×10 ⁻⁵ /100*	1s	-	R 35～45	B-s	毒
殺菌剤 C A T		シマジン {リアトルル} {ローンベスト}	225～227	6.1×10 ⁻⁵ /20*	5/20*	-	R>5,000	A	毒
殺菌剤 ベンテメタリン		フェイアブ エネガソール	56～57	3×10 ⁻⁵ /25*	0.05/20* 0.3	-	R 1,050 - 1.25	B	毒

◎ 「最新農薬データブック」³⁾及び「ゴルフ場における芝生の病害虫、雑草防除の手引」⁴⁾引用

2-1-2 調査地点

県内の全ゴルフ場（17カ所）の排水口近傍の用水路、ため池及び河川等公共用水域を対象に1ゴルフ場につき2地点（計25地点）で採水した。

2-1-3 調査対象農薬

使用量の多いもの及び魚毒性等安全性が懸念されるもののうちから選定した。

表1に調査農薬の物性、毒性等を示す。

2-2 試薬

- 1) ジクロロメタン、アセトン、n-ヘキサン、酢酸エチル、無水硫酸ナトリウム（和光純薬工業㈱、残留農薬用）
- 2) NaCl: 塩化ナトリウム（和光純薬工業㈱試薬特級）を650℃で6時間以上加熱し、デシケーター中で放冷した。
- 3) 標準品：和光純薬工業㈱、農薬標準品

2-3 器具及び装置

- 1) ロータリーエバポレーター：柴田製RE111型
- 2) 振とう器：池本理化製40-307型
- 3) ホモジナイザー：池本理化製LB-3
- 4) ガスクロマトグラフ：3台
 - ① 島津製GC-7AG (FTD)
 - ② 島津製GC-7AG (FPD)

③ 島津製GC-7AG (FTD)

2-4 分析方法の検討

2-4-1 分析方法概要

分析方法の概要を図1に示す。多成分を同時に抽出するため、塩析法を用いたジクロロメタン抽出を行い、必要に応じてカラムクロマトで精製を行う。アセフェートは、ジクロロメタンで抽出できないため、酢酸エチル-無水硫酸ナトリウムによるホモジナイザーを使用した高速攪拌抽出を行った。検出は、多くの農薬がP、S、N及びハロゲンの元素を有することから、FPD (P、S)、FTD (N、P)、ECD (ハロゲン等)の選択性検出器を有するGCを用いて行った。検出した物質は、極性等性質の異なる複数のカラムを用いて、分離条件を変えて確認した。

2-4-2 試料の採取及び処理

あらかじめよく水洗した後、アセトンで洗浄し、乾燥した2ℓガラス瓶に試料を採水し、24時間以内に抽出操作を行った。

2-4-3 抽出操作

試料の抽出は図2に示す分析方法はフローシートのとおり行った。

A) ジクロロメタン抽出

試料1,000 mlにNaCl 100 g及びジクロロメタン100

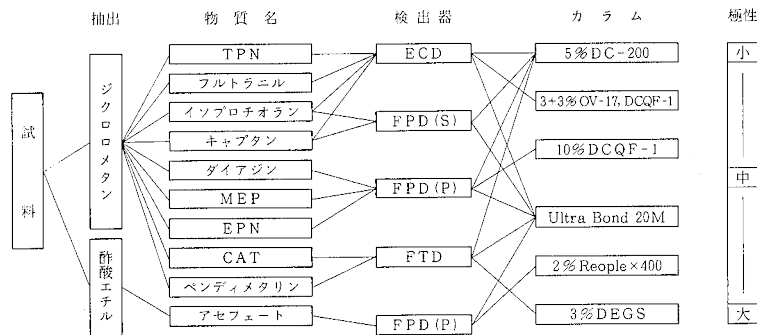


図1 農薬の分析方法概要

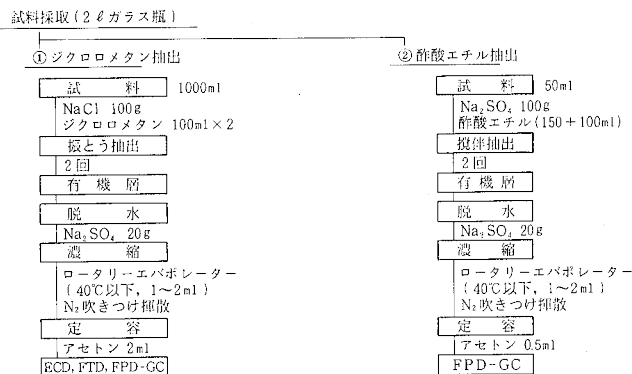


図2 分析方法フローシート

mlを加え、5分間振とう抽出する。静置後、ジクロロメタン層を分取し、水層にジクロロメタン100mlを加え、同様な抽出操作を繰り返す。ジクロロメタン層を合わせて、無水硫酸ナトリウムで一昼夜脱水した後、40°C以下の水浴上で1~2mlまで濃縮し、窒素気流を吹き付け完全に揮散させた後、アセトンに溶解し2ml定容とした。

B) 酢酸エチル-無水硫酸ナトリウム抽出

水に可容なアセフェートの抽出は、試料50mlに無水硫酸ナトリウム100g及び酢酸エチル150mlを加え、5分間間欠で30分間高速撹拌した。上層の酢酸エチル層を傾斜法で分取し、下層残に酢酸エチル100mlを加えて5分間高速撹拌した後、同様の操作を行った。酢酸エチル層を合わせて、無水硫酸ナトリウムで一昼夜脱水した後、40°C以下の水浴中で1~2mlに濃縮し窒素気流を吹き付け溶媒を完全に揮散させた後、アセトンに溶解し0.5ml定容とした。

2-4-4 定量操作

ガスクロマトグラフの条件を表2に示す。カラム温度は、表に示すもののほか、対象物質の適温で行った。

3. 結果及び考察

3-1 添加回収率

表3 添加回収結果

農薬名	抽出法	添加濃度 (μg/l)	回収率 (%)		検出器
			蒸留水	河川水	
T P N	ジクロロメタン	0.05	65	59	ECD
		5.0	94	83	FTD
イソプロチオラン	ジクロロメタン	0.4	88	69	ECD
		1.0	94	-	FPD(S)
フルトラニル	ジクロロメタン	1.0	94	94	ECD
		5.0	95	-	FTD
キャブタン	ジクロロメタン	0.2	87	57	ECD
		2.0	90	-	FPD(S)
ダイアジン	ジクロロメタン	0.2	98	80	FPD(P)
M E P	ジクロロメタン	0.4	95	86	FPD(P)
E P N	ジクロロメタン	0.4	90	86	FPD
C A T	ジクロロメタン	1.0	80	81	FTD
ベンディメタリン	ジクロロメタン	2.0	92	83	FTD
アセフェート	酢酸エチル-無水硫酸ナトリウム	10	91	91	FPD(P)
		1.0	93	-	

カラム: ECD (3+3)%OV-17+DCQF-1, FTD Ultra Bond 20M, FPD(P) 10% DCQF-1, FPD(S) 5% DC-200

蒸留水及び河川水に各標準物質のアセトン溶液を表3に示す濃度で添加し、本法により分析したところ、回収率は57~98%でほぼ良好であった。アセフェートを除く9種類の農薬はジクロロメタンで同時抽出できたが、水に可溶性なアセフェートは、ジクロロメタンでは抽出できなかったため、酢酸エチル-無水硫酸ナトリウムによる高速撹拌脱水抽出方法を用い、91~93%と良好な回収率が得られた。しかし、操作が煩雑なため、今後の検討を要する。

表2 ガスクロマトグラフの条件

装置	島津GC-4 BM			島津GC-7 AG
	ECD	FPD(P)	FPD(S)	FTD
検出器	ECD	FPD(P)	FPD(S)	FTD
カラム	1×3mmφ, ガラス	1×3mmφ, ガラス	1×3mmφ, ガラス	1×3mmφ, ガラス
充填材④	①(3+3%)OV-17, DCQF-1 ②5%DC-200 ③Ultra Bond 20M	①10%DCQF-1 ②Ultra Bond 20M ③5%DC-200 ④2%Reoplex 400	①Ultra Bond 20M ②5%DC-200	①Ultra Bond 20M ②3%DEGS ③5%DC-200
カラム温度	① 200°C ② 190°C ③ 190°C	① 200°C ② 190°C ③ 190°C ④ 190°C	① 190°C ② 190°C	① 180°C ② 200°C ③ 180°C
気化室温度	240°C	240°C	240°C	240°C
検出器温度	240°C	260°C	260°C	240°C
キャリアガス	N ₂ 40ml/min	N ₂ 40ml/min	N ₂ 40ml/min	He 50ml/min
④	① 5%DC-200	on Chromosorb W(60/80mesh), AW, DMCS		
	② (3+3%)OV-1, DCQF-1	on Chromosorb W(60/80mesh), AW, DMCS		
	③ 10%DCQF-1	on Uniport HPS(60/80mesh)		
	④ Ultra Bond 20M	(80/100mesh)		
	⑤ 2%Reoplex 400	on Uniport HPS(60/80mesh)		
	⑥ 3%DEGS	on Chromosorb W(60/80mesh), AW, DMCS		

3-2 分離の検討

3-2-1 相対保持時間

調査対象農薬10種類及びその他ゴルフ場で使用されると思われる農薬9種類(計19種類)の相対保持時間を表4に示す。

相対保持時間の重なり(ピークの重なり程度)を図3に示す。

ピークの重なりは、極性の異なるカラムを使用することにより分離が可能であった。また、アセフェートはUltra Bond 20M及び2%Replex 400カラムにおいて適正なピークが得られた。

実試料の分析では、他の共存物質とのピークの重なりが考えられるため、複数のカラムを使用し、選択性検出器付きGCで分離定量する必要があると思われる。

表4 相対保持時間

(MEP = 1.00)

No.	カラム	5%DC-200		3+3% OV-17 DCQF-1	10% DCQF-1	Ultra Bond 20M		3%DEGS
		N40ml	He 50ml	N40ml	N40ml	N40ml	He50ml	He 50ml
		190 °C	190 °C	200 °C	200 °C	190 °C	180 °C	200 °C
検出器		ECD	FTD	ECD	ECD	ECD	FTD	FTD
1	ベスロジン	0.42	0.42	0.25	0.37	0.14	0.12	0.11
2	C A T	0.49	0.47	0.40	0.28	0.80	0.79	0.74
3	ダアジノン	0.62	0.62	0.39	0.24	0.26	0.23	0.15
4	プロピザミド	0.62	0.60	0.39	0.34	0.64	0.65	0.55
5	アセフェート	—	—	—	—	0.42	0.42	—
6	T P N	0.63	—	0.74	0.78	0.48	0.44	—
7	トルクロホスメチル	0.86	0.87	0.72	0.49	0.54	0.52	0.45
8	M E P	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
9	クロルピリホス	1.20	1.20	0.85	0.51	0.52	0.50	0.36
10	キャプタン	1.41	1.41	1.62	1.26	1.51	1.53	—
11	ペンディメタリン	1.55	1.50	1.17	1.04	0.60	0.58	0.49
12	ブタミホス	2.09	2.09	1.84	1.51	1.53	1.59	1.21
13	ナプロバミド	—	2.10	—	—	—	1.28	—
14	イソプロチオラン	2.15	—	2.53	1.46	2.40	—	—
15	フルトラニル	2.28	2.17	2.05	1.87	4.54	—	3.62
16	イソキササンチン	2.62	2.62	2.58	1.89	2.50	2.66	—
17	イブロジオン	5.66	5.61	5.85	4.53	8.33	—	—
18	E P N	5.68	5.69	6.14	4.40	7.13	—	6.14
19	ピリダフェンチオン	5.70	5.85	7.45	5.37	8.71	—	—

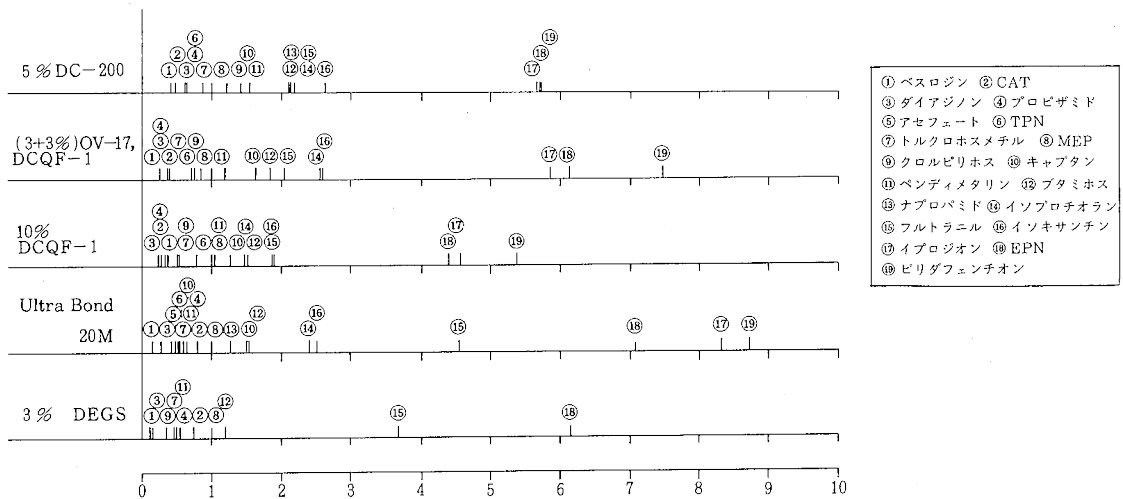


図3 ピークの重なり程度(相対保持時間MEP = 1.00)

3-2-2 クロマトグラム

標準品及び実試料のクロマトグラムの例を図4に示す。農薬のピーク形状はいずれも良好で他の共存物質と十分に分離している。

3-2-3 調査結果

県内の全ゴルフ場（17カ所）を対象に排水路近傍の用水路やため池及び河川等公共用水域25カ所で採水し、10種類の農薬について調査した結果を表5に示す。

除草剤のCATが25カ所のうち13カ所から検出されたほか、殺菌剤のイソプロチオランが7カ所、殺虫剤のM E Pが5カ所、殺虫剤のフルトラニルが3カ所から検出された。検出された量は、MEPが0.0007~0.001 mg/lで、世界保健機関（WHO）が定めた1日摂取許容量の

表6 WHO・FAOの一日摂取許容量（ADI）を水質に換算

農薬名	最検濃 (mg/l)	高出度 (mg/kg)	ADI (mg/kg)	LD ₅₀ (mg/kg)	ADI ¹⁾ を水質 に換算 (mg/l)
イソプロチオラン	0.0033	-	-	1350	-
フルトラニル	0.0030	-	-	>10000	-
M E P	0.0007	0.005	0.005	330	0.125
C A T	0.012	-	-	>5000	-

1) ADIを水質に換算例（MEP）
 ADI * 仮定した体重 / 仮定した摂取量
 = 0.005 mg/kg * 50 kg / 2ℓ
 = 0.125 mg/ℓ

0.005mg（表6）をはるかに下回っている。また、他の3物質もごく微量で、人体には影響ないものと考えられる。

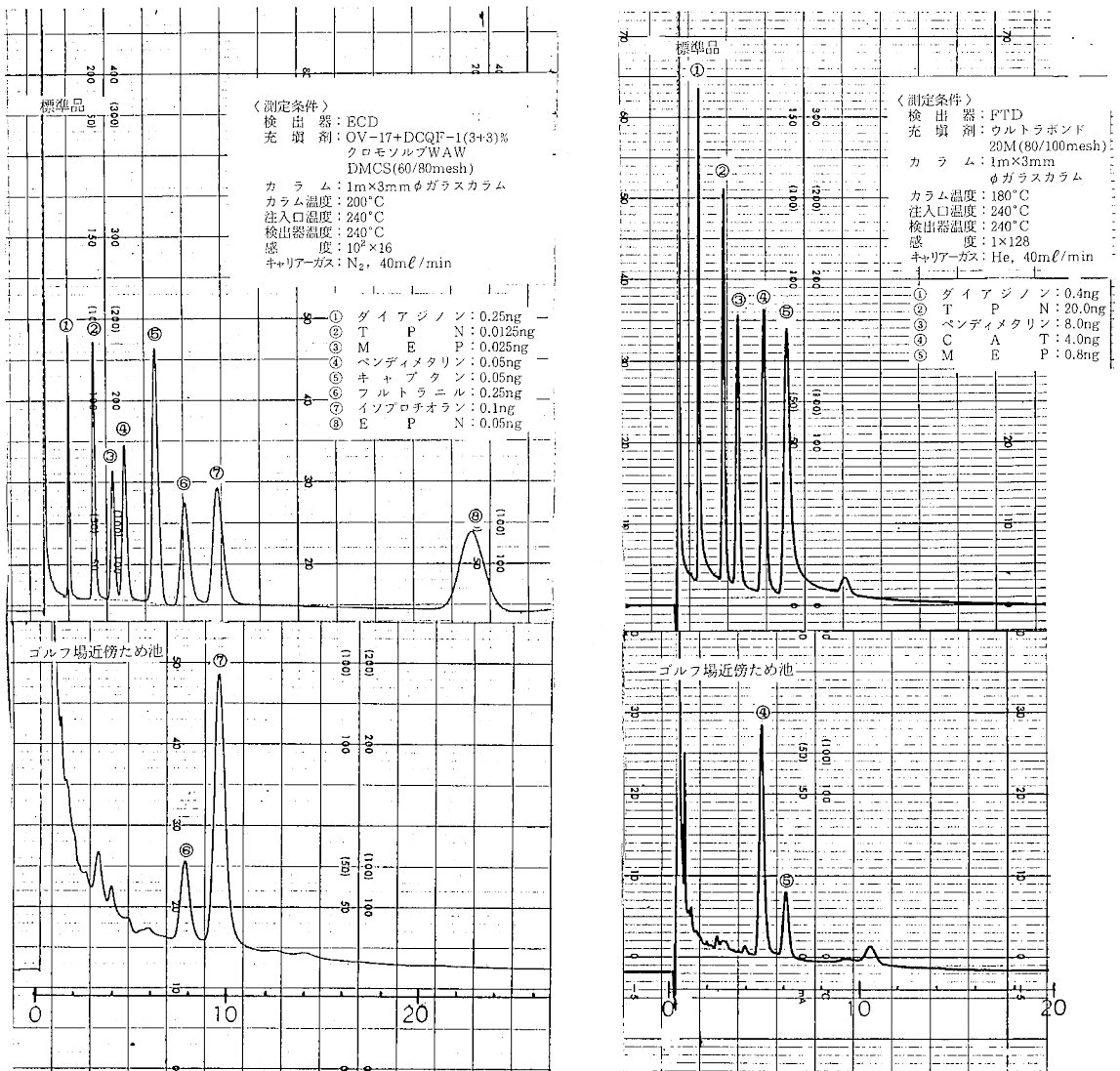


図4 標準品及び実試料のクロマトグラフの例

表5 平成元年度ゴルフ場に係る農薬汚染実態調査結果

単位: mg/ℓ

ゴルフ場	殺菌剤				殺虫剤				除草剤	
	TPN	キャプタン	フルトラニル	イソプロチオロン	アセフェート	ダアジノン	MEP	EPN	CAT	ペンディメタリン
1	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.0007	ND	0.0008	ND
	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
2	ND	ND	ND	0.0004	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	ND	ND	ND	0.0001	ND	ND	ND	ND	ND	ND
3	ND	ND	ND	0.0001	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
4	ND	ND	0.0008	0.0003	ND	ND	0.0001	ND	0.0005	ND
	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
5	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.0007	ND
6	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.0045	ND
	ND	ND	ND	0.0001	ND	ND	ND	ND	ND	ND
7	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.012	ND
	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
8	ND	ND	ND	0.0001	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.0001	ND	0.012	ND
9	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
10	ND	ND	0.0030	0.0033	ND	ND	ND	ND	0.0091	ND
	ND	ND	0.0013	0.0014	ND	ND	ND	ND	0.0035	ND
11	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.0016	ND
	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
12	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.0005	ND	0.0052	ND
	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.0022	ND
13	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
14	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	ND	ND	ND	0.0001	ND	ND	0.0001	ND	ND	ND
15	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.0017	ND
	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.0019	ND
16	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.0023	ND
	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
17	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
検出限界	0.0001	0.001	0.0005	0.0001	0.001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0005	0.0005
検出状況/地点	0/25	0/25	3/25	7/25	0/25	0/25	5/25	0/25	13/25	0/25
検出範囲	ND	ND	0.0008 ~ 0.0030	0.0001 ~ 0.0033	ND	ND	0.0001 ~ 0.0007	ND	0.0005 ~ 0.012	ND

4. まとめ

ゴルフ場近傍水域の農薬汚染状況を調査するため、使用量の多いもの及び魚毒性等安全性が懸念される農薬10種類(TPN, イソプロチオロン, フルトラニル, キャプタン, ダイアジノン, MEP, EPM, CAT, ペンディメタリン, アセフェート)について分析方法を検討し、実試料の調査を行い次の結果を得た。

- 1) ジクロロメタン抽出法により、調査対象農薬10種類のうち、アセフェートを除く9種類の農薬を同時に抽出できた。アセフェートは酢酸エチル-無水硫酸ナトリウム脱水抽出により抽出できた。全体の回収率は57~98%とほぼ良好であった。
- 2) 極性の異なる5種類のバックドカラムで、調査対象農薬及びその他ゴルフ場で使用されると思われる農薬9種類(計19種類)の相対保持時間を測定し、分離状況を調べた。バックドカラムは分離能が劣るため、わずかに19種類の農薬であるが、農薬間ピークの重なりがみられた。ピークの重なりは極性の異なるカラムを複

数使用することにより分離が可能であった。

- 3) 県内の全ゴルフ場(17カ所)近傍の用水路、ため池及び河川等公共用水域で10種類の農薬を調査し、25検体中フルトラニルが3検体、イソプロチオロンが7検体、MEPが5検体、CATが13検体から検出した。検出した農薬は、いずれも極微量でWHOのADI(1日摂取許容量)及びLD₅₀(半致死量)と比べると、特に問題になる量ではないと思われる。

文 献

- 1) 後藤真康, 加藤誠哉; 「増補残留農薬分析法」(昭和62年11月15日)ソフトサイエンス社
- 2) 厚生省生活衛生局食品化学課編; 「残留農薬分析法」
- 3) 宮長次郎, 上路雅子, 腰岡政二; 「最新農薬データブック」(1989)ソフトサイエンス社
- 4) 香川県農林部; 「ゴルフ場における芝生の病害虫, 雑草防除の手引」
- 5) 環境庁保健調査室; 昭和62年度化学物質分析法開発調査報告書p134(昭和63年5月)

- 6) 剣持堅玉, 今中雅章, 日野誠二; 岡山県環境保健センター年報, **11**, p97~103 (1987)
- 7) 土屋悦輝; 環境と測定技術, **16**, 10 (1989)