

# ゴルフ場と農薬

## —農薬分析法の現状について—

分析科学部分析課 黒田俊夫\*

### 1. 法制度と使用状況

平成元年11月24日の朝刊の見出しに“ゴルフ場農薬で魚大量死”とある。これによると北海道の某ゴルフ場に近接した養殖池に放流されていたヤマメ等が約9万尾死んだが、降雪のシーズンを迎え芝の雪腐れ防止にゴルフ場が散布した殺菌剤であるオキシン銅が降雨で池に流入したのが原因と断定されている。農薬取締法に適合した方法で使用されていたにもかかわらず事故が発生したのは、平年より降雪が遅れ農薬が散布された直後に雨が降り洗い流されたのも一因であるとの結びになっている。

この新聞記事は一例であり、最近急速に増加しているゴルフ場の農薬、肥料等による環境汚染への懸念が社会問題へ発展して来ている。湖や沼で富栄養化によるアオコの発生は、ゴルフ場の肥料に含まれている窒素やリンが原因ではないかとの記事も二、三みられるが、統計上は一般家庭排水が最も多く、つぎに工場排水となっており、地域環境として総合的に対応していく必要があると考えられる。

つぎに、ゴルフ場の農薬については從来農薬取締法に基づき総括的な指導がなされていたが、最近の状況を踏まえ平成2年5月に、

ゴルフ場で使用される代表的な21種の農薬について、厚生省から水道水としての暫定水質目標値が、また環境庁からゴルフ場排水の暫定指針値（上限値）がそれぞれ都道府県知事宛通知された。各基準値を表-1に示す。なお、排水指針値が水道水質目標値の10倍となっているのは、排水中の農薬が流出したのち川や地下水を通して飲料水となるまでに経験的に10倍程度以上希釈されることによるとの考え方からである。

表-1 ゴルフ場農薬に関する水質基準値

農薬名	排出水の指導指針値 (mg/l)	水道水の目標値 (mg/l)
(殺虫剤)		
イソキサチオン	0.08	0.008
イソフェンホス	0.01	0.01
クロルビリホス	0.04	0.004
ダイアジノン	0.05	0.005
トリクロルホン (D E P)	0.3	0.03
フェニトロチオン (M E P)	0.1	0.01
(殺菌剤)		
イソプロチオラン	0.4	0.04
イブロジオン	3	0.3
オキシン銅 (有機銅)	0.4	0.04
キャブターン	3	0.3
クロロタロニル (T P N)	0.4	0.04
チウラム (チラム)	0.06	0.006
トルクロホスマチル	0.8	0.08
フルトラニル	2	0.2
(除草剤)		
アシュラム	2	0.2
シマジン (C A T)	0.03	0.003
ナプロバミド	0.3	0.03
ブタミホス	0.04	0.004
プロビザミド	0.08	0.008
ベンスリド (S A P)	1	0.1
ベンディメタリン	0.5	0.05

\*当協会分析科学部分析課長

同時に環境庁から、都道府県知事にゴルフ  
場周辺の水質実態調査を依頼した結果も発表  
された。内容を表-2に示す。

表-2 ゴルフ場周辺水質実態調査

(参考1)

都道府県におけるゴルフ場周辺の水質調査の概要 (平成2年3月末現在)

調査結果の取りまとめが行われている都道府県 30

調査対象となったゴルフ場 394ヶ所

調査対象農薬数 計 74種類 (うち検出29)

殺虫剤 33種類 (うち検出 7)

殺菌剤 17種類 (うち検出 8)

除草剤 24種類 (うち検出14)

総検体数 約13,800 (うち約94%は不検出)

(参考2)

対象農薬に係る都道府県調査結果の概要 (平成2年3月末現在)

農薬名	注(1) 濃度範囲 (mg/l)	指針値を超えた 検体数	備考		
			注(2) 総検体数	不検出	検出
(殺虫剤)					
イソキサチオン	ND	0	124	124	0
イソフェンホス	ND	0	142	141	1
クロルピリホス	ND~0.0017	0	478	464	14
ダイアジノン	ND~0.005	0	928	889	39
トリクロルホン (DEP)	ND	0	75	75	0
フェニトロチオン (MEP)	ND~0.0035	0	819	796	23
(殺菌剤)					
イソプロチオラン	ND~0.028	0	618	442	176
イブロジオン	ND	0	218	218	0
オキシン銅 (有機銅)	ND~0.021	0	156	147	9
キャブタン	ND~0.0002	0	1059	1052	7
クロロタロニル (TPN)	ND~0.0005	0	1129	1124	5
チウラム (チラム)	ND~1.2	1	473	468	5
トルクロホスメチル	—	—	26	26	0
フルトラニル	ND~0.044	0	454	345	109
(除草剤)					
アシュラム	ND~0.0024	0	313	308	5
シマジン (CAT)	ND~0.067	3	878	591	287
ナプロパミド	ND~0.008	0	422	391	31
ブタミホス	ND	0	251	251	0
プロビザミド	ND~0.024	0	351	307	44
ベンスリド (SAP)	ND	0	51	51	0
ペンディメタリン	ND~0.0003	0	381	380	1

(注)

測定地点別の検体数、検出状況が必ずしも明確でない。このため、

(1); 排水口のほか場内の調整池など場外の水域に流出するまでの間の地点のもの  
と判断されるデータによった。

(2); 場外の水域を含む検体の合計である。

一方、各都道府県ではゴルフ場農薬の安全使用に関する要綱、指針、マニュアル等を作成し各ゴルフ場の指導を実施してきている。これらの要綱等では各県等の実態に応じて、使用方法、農薬分析、県等への報告を指導しているが、前記21種以外の農薬についても対象としている自治体が少なくない。福岡県においては、平成元年9月にゴルフ場農薬安全使用指針が策定され指導がなされて来た。これでは、水質検査について代表的な排水口等において農薬3種以上、年2回以上の自主検査を義務づけている。さらに、平成3年4月1日付で改正された最新のゴルフ場農薬適正使用指導要綱では内容が満たされ、水質検査についても原則として使用する農薬全てが対象となり、各流域毎の排水口、調整池等における年2回以上の自主検査が義務づけられ地下水等も検査対象とするよう求め、比較的厳しい内容となっている。

一言に農薬といつても極めて種類が多く、日本では從来から芝用農薬以外に水田用、畑地用、果樹用他用途別に除草剤を初めとする種々の農薬がある。ゴルフ場芝登録農薬（商品名）に限っても平成3年4月現在で除草剤約70種、殺虫剤約20種、殺菌剤約60種、その他約10種、合計約160種にのぼっている。数年前までは一部のゴルフ場では芝登録農薬以外のトレファノサイド乳剤やバサジット粒剤も使用していたが、現在では芝登録農薬のみの使用になっており、実際に使用しているのは地域性にもよるが、一つのゴルフ場で10～30種程度である。なお、これらの散布は常時行われているものではなく、春には除草剤、夏には殺虫剤、殺菌剤、秋には除草剤、殺菌剤が使用されている。

## 2. 最近の農薬分析法及び問題点

世の中には物質が無数といってよい程ありこの分析法もまた無数にあるといつても過言ではないが、そのほとんどは目的の物質を他から分離し、濃縮しなんらかの方法で検出すことに尽きる。農薬についても種類が多いことは先に述べたが、分析法については現在ではクロマトの原理を応用して実施するのが主流となってきている。これは図-1の様にカラム（細い管）に目的の農薬と吸着等の反応をする充てん剤を詰め、これに気体または液体（キャリヤー）を常時流しておき、カラム入口に農薬を含むサンプルを注入すると農薬等の物質は充てん剤と反応してキャリヤーの流れからとり残され、その移動に“遅れ”を生じる結果出口から遅れて出て来るを利用することで、物質と充てん剤が結合する程完全に反応するとカラムから出てこないし、

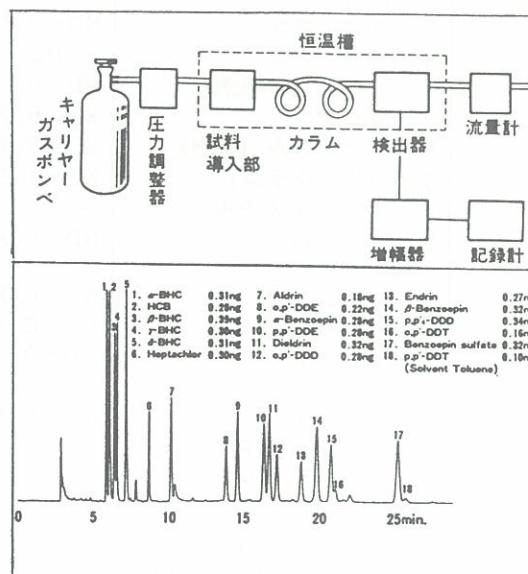


図-1 クロマト装置と記録結果（ガスクロの例）

全く反応しなければキャリヤーと一緒に移動する。適度に吸着等の反応が起こる条件を選べば物質はその性質に応じて遅れの時間（リテンションタイム）が変化し、各物質が時間的に分離してくる。例は悪いが、会社の帰りに誘惑（反応）が多い程帰宅の時間がおそくなるようなもので、反応が強すぎると家庭争議の基ともなる。要するに、この遅れて出て来たものを時間的にきちんと整理し適当な方法で検出すれば分析が可能となる。

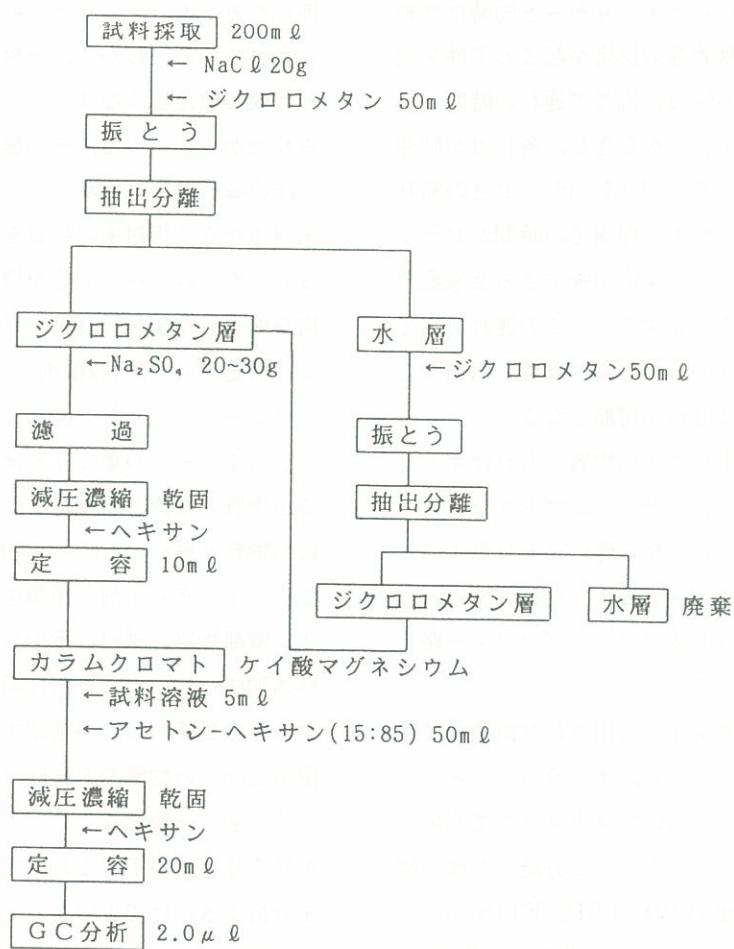
実際には気化しやすい物質であればキャリヤーに気体を用い（ガスクロマトグラフィー略してガスクロ）、気化し難いまたは気化のための加温により分解するような物質であれば液体を用いて（液体クロマトグラフィー略して液クロ）分析を行う。

厚生省及び環境庁から出された21項目に限定すると、アシュラム、チウラム、オキシン銅以外の18項目についてはガスクロで対応可能である。クロマトカラムで分離した後の検出器は主に3種（FPD、ECD、FTD）あり、FPDはリン及び硫黄を含む物質に、ECDは塩素等のハロゲンを含む物質に、またFTDは窒素及びリンを含む物質に感度が高い特徴があり経験的に使い分けている。このように、各検出器は農薬そのものを検出するのではなく物質に含まれる元素または基等に対応するものであり、その前段のクロマト分離においても充てん剤との反応による時間的遅れをみているだけにすぎない。通常、比較的有機性汚染のみられる試料をそのままガスクロに導入すると、記録紙（チャート）上に数十本の検出ピークが現れることは希ではなくピークの重なりも多い。近年は充てん剤の代わりにクロマト分離性の良い長いガラス毛細管を処

理したカラム（キャピラリーカラム）も実用化されている。しかし、分析対象の標準物質と比較し似たようなリテンションタイムが得られたからといって、その農薬が検出されたと決めるわけにはいかない。そこで通常は、試料水から分析対象の物質を抽出し濃縮し、さらにカラムクロマト等を通して分析の妨害物を除去した後（前処理）、ガスクロに導入する。前処理の一例（殺菌剤イソプロチオラン）をフローシートとして図一2に示す。

これでピークの重なり等はかなり改善できるが物質の確認という点では完全ではない。目的物質と思われるピークを検出した場合は、さらに1) 充てん剤の種類を変えて分析する  
2) 標準物質を試料に添加して分析する（標準添加法）の一つ、または両方共実施して本当にその農薬かどうか確認する必要がある。標準と同一の物質であれば、いかに条件を変えても必ず一致することによる。以上の工程を経て分析は終了するわけであるが、18物質を分析するだけでも少なくとも3回（検出器が3種のため）、実際は前記確認等のために5～10回程度分析することも多い。それでもピークの重なり等を完全には除去できないケースもみられる。

近年、物質の確認が分析と同時に完全な形で行えるガスクロマトグラフィー質量分析装置（GC-MS）が、農薬分析においても実用されるようになってきた。条件を選べば前処理を含め18物質の分析が1回で可能であり、しかも物質分別能が高いため試料の前処理工程が簡略化できる利点もある。原理的には、充てん剤によるクロマト分離は同一であるが、検出器として質量分析計を使用する点に特徴があるといえる。質量分析の原理の細詳は専



検出器 : ECD

図-2 農薬分析前処理例（イソプロチオラン）

門書に委ねるとして、簡単に述べると、クロマト分離された各物質（分子）を電気的、化学的な方法で刺激し切断する。このとき分子は種々の質量をもったイオンの破片（フラグメント）にちぎれ、これを電場または磁場の中を通すとフレミングの法則により電荷・質量比 ( $m/Z$ ) に応じて各イオンの移動方向が変わる。コイン選別機で重さの異なるコインを分けるのに似ている。各物質のちぎれ方の

パターン（これを記録したものを質量スペクトルと呼ぶ）は物質固有のものであり、人間の指紋と同様全く同じものは存在しないため、物質の確認が可能である。図-3に除草剤ペンディメタリンの質量スペクトル例を示す。横軸は各フラグメント ( $m/Z$ ) であり、その一つ一つが切断されたイオンとなっている。また縦軸はその量を表す。

GC-MS 分析に当たっては、クロマト分離

STD 4  
SAMPLE NO. : 10000 SCAN NO. : 327-317 TIME(MIN): 12.3

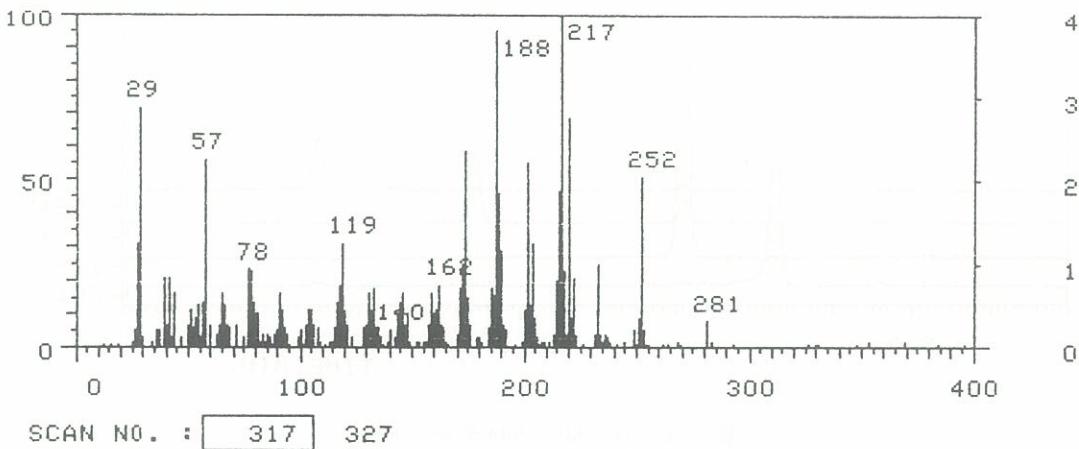


図-3 GC-MS 質量スペクトル例 (ベンディメタリン)

により検出されたピークの質量スペクトルを一つずつとり、目的の農薬と合致するかチェックしていくれば一応分析は可能ではあるが、ピークを一つずつチェックするのは作業量が大となる上、ピークが重なり目的のピークの位置がわからなくなることも多いため、実際にはその物質を代表するイオンの一つ（モニターイオン）でクロマトをモニターし、検出されたピークについて質量スペクトルをとり物質の確認をするのが一般的である。シングルイオンモニター法(SIM法)と呼ばれる方法である。厚生省の通達による各物質のモニターイオン例を表-3に示す。

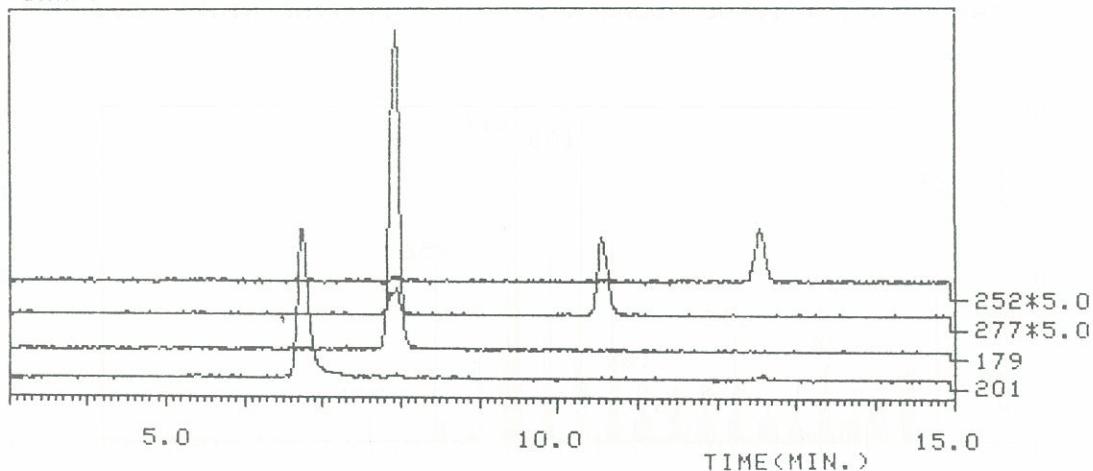
この方法により検出されるピークの数が大きく減り、クロマト上のピークの分離性も格段に向上升し、かつ質量スペクトルをとる回数も減少する。また、近年はコンピューターによる解析も進みm/Zの異なる多数のシングルイオンについて同時にモニターでき、検出し

表-3 ガスクロマトグラフィー質量分析法におけるモニターイオン(m/z)

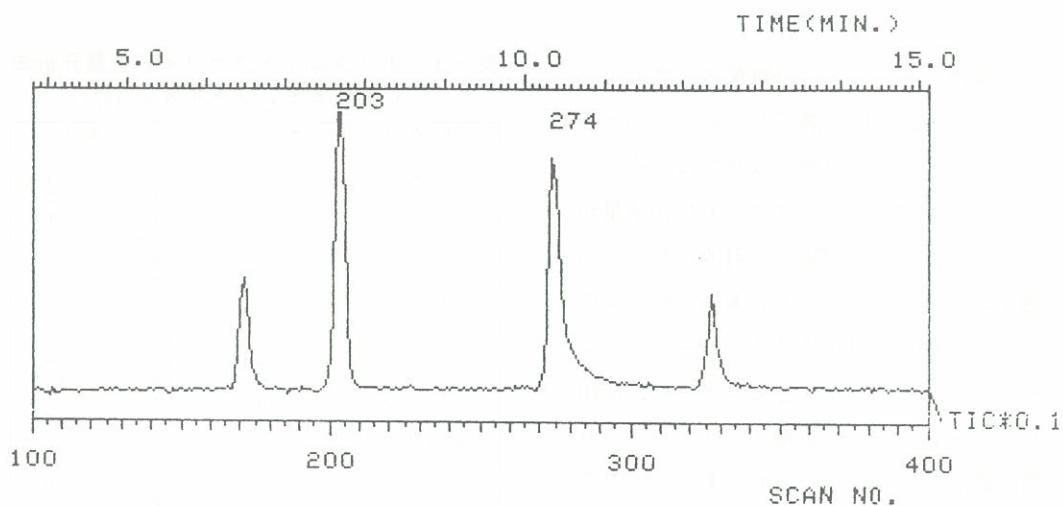
農薬名	基準ピーク	第2ピーク	第3ピーク
<hr/>			
(殺虫剤)			
イソキサチオノン	105	77	177
イソフェンホス	58	213	236
クロルビリホス	97	197	199
ダイアジノン	137	179	152
トリクロロホン	109	185	79
フェニトロチオノン	125	109	277
<hr/>			
(殺菌剤)			
イソプロチオラン	118	162	189
イブロジオン	70	314	187
キャブタン	79	149	80
クロロタロニル	266	281	323
トルクロホスメチル	265	125	93
フルトナリニル	173	281	323
<hr/>			
(除草剤)			
シマジン	201	186	67
ナブロバミド	72	128	100
ブタミホス	286	200	202
プロビザミド	173	175	145
ベンスリド	215	131	130
ベンディメタリン	252	162	253

たピークの質量スペクトルをリアルタイムでとり標準物質のそれと比較する装置が普及して来ている。例として4種の農薬(シマジン、ダイアジノン、フェニトロチオノン、ベンディメタリン)のみを添加した試料のSIMチャートを図-4に、また同試料をガスクロで分析したチャート(TICで代用)を図-5に示す。

SAMPLE : 10001 STD 4 SIM



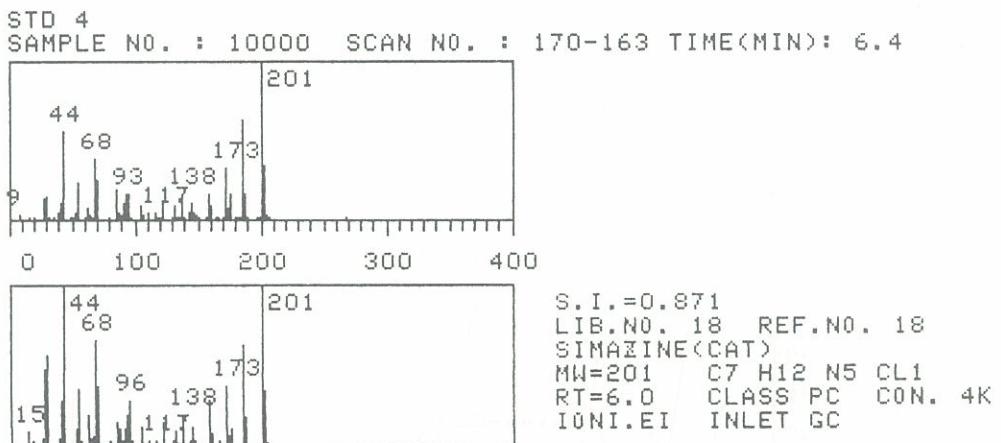
図一4 GC-MS SIM チャート例



図一5 ガスクロチャート例

四つのイオン( $m/Z$ で201, 179, 277, 252)は各農薬の代表モニターイオンに相当している。通常のガスクロでは4本のピークがみられるが、GC-MS のシングルイオンでモニターしたものは各イオンにおけるピークは一つである。ここで、シマジンのモニターイオン( $m/Z$ :201)でモニターしたシマジンのリ

テンションタイム(ここでは約6分40秒)に近いピークの質量スペクトルをとると図一6の上段に示したパターンが得られ、これをマイコンにより標準物質ライブラリー(当協会では現在約10万物質)と比較して得られた同質パターン(図一6の下段)からシマジンと確認できる。



図一6 質量スペクトルによる物質の検策

これら4種の農薬のみに限定したケースではガスクロでも十分対応可能であるが、前述のように実際のサンプルではガスクロ分析の場合多数のピークが発生し、時としてピークが重なり多大な労力を要する。以上のように、農薬の分析にGC-MSを利用すると信頼性が著しく向上し省力化にもつながるが、装置の価格がガスクロに比べ1ケタ高いのが難点であり、幅広い普及を妨げているようである。

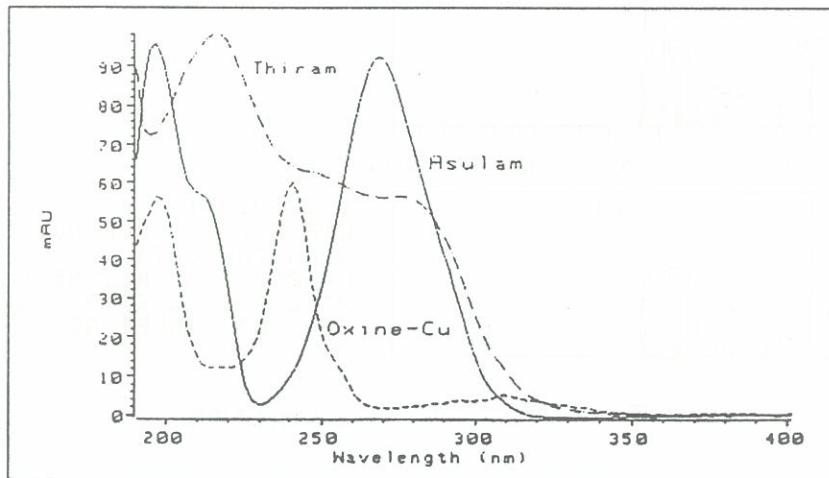
つぎに、ガスクロ及びGC-MSでは分析困難な物質、厚生省通達の21項目に限るとアシュラム、チウラム、オキシン鋼の3物質については液クロによる分析が採用されている。液クロの原理を応用した分析の歴史は古いが、従来からのものはクロマトの分離性及び作業の時間効率の面から今一つであった。近年、充てん剤の微粉化等による改良、カラムの小型化、送液ポンプの高性能化等によって、高圧で短時間に処理できる高速液体クロマトグラフィー(HPLC)が出現し多用されている。さらに、最近は検出器に質量分析計を装着したLC-MSも出て来ているが、高価であり、

農薬分析に繁用されるに至っていない。

HPLCによる農薬分析はガスクロと共に通ずる面はあるが、異なるのは検出器である。農薬に限れば紫外分光検出器、蛍光分光検出器が主に用いられているが、これらは分光のため各物質に応じた波長でクロマトチャートをとることが望ましく、厚生省の3物質では2~3回の操作を必要とする。もちろんクロマトの検出ピークが重ならない時の話であり、ピークが重なるとガスクロ同様煩雑となり、物質の確認精度もガスクロと大差ないといえる。最近、これらの短所を補う目的で、多数の波長を同時にモニターしながら分析できるダイオードアレイ検出器が出現し実用され始めている。この装置も近年のエレクトロニクス工業の発達に負うところが大きく、使用に当たってはマイコンと組み合わせて1回の操作で各波長(アシュラム、チウラム、オキシン鋼の場合これらの分子吸光はそれぞれ270, 220, 240 nm)を同時にモニターしてチャートをとり、目的の物質付近にピークが検出された時はその分光スペクトルをとり標準物質の

それと比較し物質の確認が行えるようになっている。図一7に上記3物質の紫外吸光スペ

クトルを示す。



図一7 農薬の紫外吸光スペクトル（3物質）

#### おわりに

以上、当協会で実施している分析を例にとり、最近の農薬分析手法及びその問題点等述べたが、試料としては水以外に魚介類、底質、土壤、植物等も増加して来ており、さらには大気中の粒子状、ガス状農薬の分析手法も検討し実用化に至っている。今後、ますます農薬分析の必要性は増大してくるものと思われ、万一の事故等の折には分析の迅速性も要求されるため、さらなる研鑽に励み分析を通して農薬等の適正使用に対して少しでも貢献したいと考えている。

#### 参考文献

厚生省生活衛生局通達「ゴルフ場使用農薬に係る水道水の安全対策について」(平成2年5月31日)

環境庁水質保全局通達「ゴルフ場使用農薬に係る暫定指導指針について」(平成2年5月23日)

福岡県ゴルフ場農薬安全使用指針(平成元年9月6日)

福岡県ゴルフ場農薬適正使用指導要綱(平成3年4月1日)

農薬ハンドブック (社)日本植物防疫協会