

奈良県内河川（紀の川水系）におけるゴルフ場使用農薬の環境実態調査

浦西 洋輔・浦西 克維・山下 浩一

Monitoring of Pesticide Residues in the Kinokawa River in Nara Prefecture

Yosuke URANISHI・Katsushige URANISHI and Hirokazu YAMASHITA

奈良県内河川（紀の川水系）について、ゴルフ場での使用頻度が高い農薬40種を対象に環境実態調査を行い、農薬残留状況を明らかとした。農薬の測定はLC-MS/MSを用いた。結果、除草剤7種、殺虫剤4種、殺菌剤6種の計17種の農薬が検出された。除草剤は、春先に水田用除草剤、晩秋には芝用除草剤が検出され、季節依存性が見られた。殺虫剤はClothianidinが9月に比較的高濃度で検出され、稲収穫前に使用されたと考えられた。殺菌剤はThifluzamideが通年で検出され、残留したThifluzamideが継続して流出したと考えられた。

1. 緒言

農薬は、農地・ゴルフ場などの開放系で散布されるため、その一部が水環境中へ移行し、防除対象である雑草・病害虫以外の生物に対して影響を及ぼすことが懸念されている¹⁾。1988年には、山添村でゴルフ場下流の水道水源から農薬が検出される²⁾など、ゴルフ場使用農薬による環境汚染が大きな社会問題となった。本事例等を契機として、環境省は平成2年5月、ゴルフ場における農薬使用の適正化を推進し、水質汚濁の防止を図る観点から、「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」（以下、「指導指針」）を策定した³⁾。「指導指針」における指導対象農薬は年々増加し続けており、2018年11月15日現在では、水濁指針値314種、水産指針値407種（重複有）まで達していることから、多種多様な農薬の検査体制整備・使用実態把握が求められている。

そのため本研究においては、より多くの農薬を一斉分析できる検査体制を構築した。さらに、県内河川へ流出したゴルフ場使用農薬の残留状況を調査・把握し、水産動植物等の生態系への影響の有無を評価することを目的とした。

2. 方法

2.1 採水地点・時期

採水地点は、田畑やゴルフ場が比較的密集している紀の川水系を対象とし、ゴルフ場周辺の紀の川支川より13ヶ所（図1）を選定した。採水期間は、農薬の一般的な適用期間である春期から秋期とし、2018年5月から12月まで月1回の頻度で月末に計8回の採水

を行った。

2.2 測定対象農薬

測定対象農薬は、奈良県内の各ゴルフ場の散布計画表に記載されている農薬及びその代謝物を中心に、LC-MS/MSにて一斉分析可能な農薬として、表1に示す40種類（代謝物を含めて42種類）とした。

2.3 試薬

アセトン、ヘキサンは残留農薬・PCB試験用、メタノール、酢酸アンモニウム溶液はLC-MS分析用、農薬混合標準原液は、農薬混合標準液GF-1を使用した（以上、富士フイルム和光純薬(株)製）。標準原液はメタノールで適宜希釈して調製した。精製水は、小松電子(株)製うるぴゅあKE-0147Aで作製した超純水を用

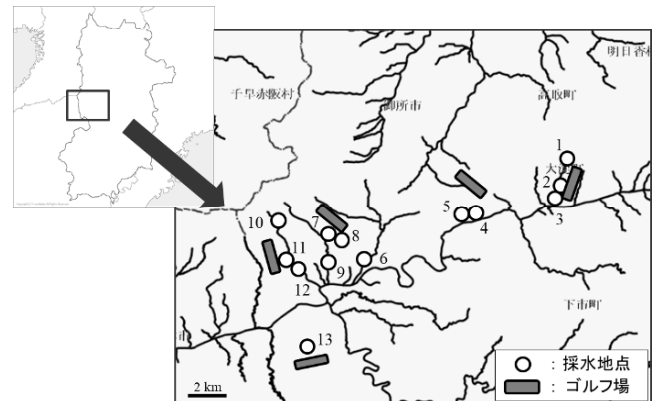


図1. 紀の川水系の河川流域図と採水地点

（出典）白地図：<http://www.sekaichizu.jp>

河川流域図：国土交通省国土政策局国土情報課：
国土情報ウェブマッピングシステムを元に加工

表 1. 測定対象農薬及び測定条件,
装置検出下限値 (IDL), 添加回収率, 分析法の定量下限値 (MQL) 算出結果

No.	pesticide	R.T. (min)	ESI	Target ion (Pre.>Pro.) [m/z]		算出試験		IDL (n=7)		MQL (n=7)		定量 下限値	水濁 指針値	水産 指針値
				Quantification	Confirmation	添加濃度		0.05		0.05				
						装置注入量		1 µL		1 µL				
				装置感度	CV	IDL	添加 回収率	CV	MQL					
1	Acetamiprid	3.6	Posi	223.09 > 126.02	223.09 > 56.00	1%	0.002	82%	6%	0.02	0.1	1800	25	
2	Azoxystrobin	8.0	Posi	404.22 > 372.01	404.22 > 328.97	3%	0.006	91%	2%	0.01	0.1	4700	280	
3	Bensulide	9.6	Posi	398.15 > 158.00	398.15 > 76.97	7%	0.016	82%	6%	0.02	0.1	-	-	
4	Boscalid	8.4	Posi	343.06 > 307.08	343.06 > 139.96	6%	0.011	84%	4%	0.01	0.1	1100	5000	
5	Butamifos	10.1	Posi	333.16 > 180.02	333.16 > 95.93	5%	0.011	91%	5%	0.02	0.1	200	620	
6	Cafenstrole	8.8	Posi	351.22 > 99.95	351.22 > 71.97	6%	0.011	93%	4%	0.01	0.1	70	20	
7	CafenstroleMetabolite	5.2	Nega	250.03 > 186.08	250.03 > 66.85	4%	0.006	82%	4%	0.02	0.1	-	-	
8	Clothianidin	3.2	Posi	250.03 > 168.93	250.03 > 131.91	3%	0.007	79%	14%	0.05	0.1	2500	28	
9	Cumyluron	8.8	Posi	303.13 > 184.97	303.13 > 124.95	6%	0.012	94%	3%	0.01	0.1	200	900	
10	Cyclosulfamuron	6.9	Posi	422.15 > 260.98	422.15 > 218.02	2%	0.003	87%	2%	0.01	0.1	800	35	
11	Cyproconazole	9.0 8.6	Posi	292.15 > 69.96	292.1595 > 124.95	4%	0.007	85%	4%	0.01	0.1	300	2000	
12	Diazinon	9.9	Posi	305.15 > 168.99	305.15 > 153.01	3%	0.005	86%	4%	0.02	0.07	50	0.77	
13	Difenoconazole	10.3	Posi	406.15 > 251.03	408.15 > 253.03	5%	0.010	81%	4%	0.01	0.1	250	750	
14	Dithiopyr	10.4	Posi	402.15 > 354.02	402.15 > 272.00	8%	0.016	86%	7%	0.03	0.1	95	560	
15	Ethoxysulfuron	5.4	Posi	399.159 > 260.99	399.15 > 218.03	4%	0.007	89%	4%	0.01	0.1	1400	3000	
16	Flazasulfuron	3.6	Posi	408.15 > 182.02	408.15 > 82.94	5%	0.009	87%	12%	0.05	0.1	300	170	
17	Flutolanil	8.5	Posi	324.16 > 262.07	324.16 > 242.04	2%	0.004	90%	3%	0.01	0.1	2300	3100	
18	HalosulfuronMethyl	4.6	Posi	435.09 > 182.03	435.09 > 82.94	2%	0.003	82%	8%	0.03	0.1	2600	50	
19	Imidacloprid	3.2	Posi	256.09 > 175.05	256.09 > 209.09	2%	0.004	83%	11%	0.04	0.1	1500	19	
20	Isoprothiolane	8.5	Posi	291.09 > 230.96	291.09 > 188.92	3%	0.006	88%	3%	0.01	0.1	2600	9200	
21	Isoxathion	10.1	Posi	314.09 > 104.95	314.09 > 96.85	4%	0.007	90%	4%	0.01	0.1	80	-	
22	Mecoprop	5.6	Nega	212.96 > 140.93	214.96 > 142.93	6%	0.012	105%	7%	0.03	0.1	470	81000	
23	Mepronil	8.6	Posi	270.23 > 119.04	270.23 > 90.99	3%	0.006	91%	3%	0.01	0.1	1000	4200	
24	Metaxyl	7.2	Posi	280.23 > 220.10	280.23 > 192.10	1%	0.002	92%	3%	0.01	0.1	580	95000	
25	Oxaziclomefone	10.6	Posi	376.09 > 190.07	376.09 > 161.04	3%	0.006	87%	4%	0.01	0.1	240	8300	
26	Pencycuron	10.2	Posi	329.22 > 125.02	329.22 > 89.11	4%	0.008	87%	3%	0.01	0.1	1400	1000	
27	Pendimethalin	8.5	Posi	282.16 > 130.01	282.16 > 242.03	7%	0.015	96%	4%	0.02	0.1	3100	140	
28	Propiconazole	9.9	Posi	342.15 > 158.92	344.15 > 160.92	9%	0.016	86%	3%	0.01	0.1	500	5600	
29	Propyzamide	8.5	Posi	256.09 > 189.99	258.09 > 191.99	7%	0.014	90%	5%	0.02	0.1	500	-	
30	Pyributycarb	10.8	Posi	331.23 > 181.01	331.23 > 108.00	2%	0.004	75%	5%	0.02	0.1	230	100	
31	Siduron	8.0 8.2	Posi	233.15 > 137.02	233.15 > 93.97	3%	0.006	89%	4%	0.01	0.1	-	-	
32	Simazine	5.6	Posi	202.15 > 124.0	202.15 > 95.99	2%	0.003	94%	4%	0.02	0.1	30	1700	
33	Simeconazole	9.2	Posi	294.15 > 70.02	294.15 > 73.01	5%	0.010	85%	4%	0.01	0.1	220	14000	
34	Tebuconazole	9.8	Posi	308.22 > 69.96	310.22 > 69.96	2%	0.004	81%	2%	0.01	0.1	770	2600	
35	Tebufenozide	9.6	Posi	353.28 > 133.06	353.28 > 297.16	6%	0.011	95%	5%	0.02	0.1	420	830	
36	Terbucarb	10.3	Posi	278.1595 > 166.04	278.15 > 108.98	5%	0.011	87%	5%	0.02	0.1	-	-	
37	Tetraconazole	9.2	Posi	372.15 > 158.99	372.15 > 70	7%	0.014	82%	6%	0.02	0.1	100	2800	
38	Thiamethoxam	2.7	Posi	292.03 > 210.96	292.03 > 181.01	2%	0.003	80%	8%	0.03	0.1	470	35	
39	Thifluzamide	9.4	Posi	528.90 > 148.00	528.90 > 167.94	8%	0.016	87%	5%	0.02	0.1	370	1400	
40	Triclopyr	8.5	Nega	253.96 > 227.96	255.96 > 229.96	5%	0.009	109%	9%	0.05	0.1	60	-	
41	Triflumizole	10.5	Posi	346.15 > 278.00	348.15 > 280.00	6%	0.013	85%	3%	0.01	0.1	390	860	
42	TriflumizoleMetabolite	9.1	Posi	295.16 > 175.94	295.16 > 214.99	9%	0.015	90%	12%	0.05	0.1	-	-	

単位: µg/L

いた。

2.4 装置, 器具

固相抽出カラムは, Waters 社製の Oasis HLB (200 mg, 6 cc) を用い, アセトン, 精製水各 5 mL を順次吸引注入して活性化, 洗浄した後, 使用した。

LC-MS/MS は Waters 社製 ACQUITY UPLC 及び Xevo TQ MS を使用した。

2.5 分析方法

分析法は, 環境省の一斉分析法³⁾(図2)を参考とした。本研究では, LC-MS/MS による一斉分析が可能な農薬のみを対象としたこと, 及び「指導指針」値の 1/10 が測定できることを定量下限の目標値としたことから, 環境省の方法から改変を行った。

本法における分析法を図3に示す。また, 環境省の方法から改変した内容は図2・3中に①～⑥で示した。

①試料によって pH が異なるため, 一律に塩酸を加えるのではなく, 試料の pH が 3.0 になるよう塩酸を加えることとした。

②固相使用量削減のため固相量を 500 mg から 200 mg に変更した。

③固相量減少に伴い, アセトン抽出量についても, 30 mL から 10 mL に変更した。

④ GC-MS 測定用試験溶液を調整する必要が無いため, 減圧濃縮操作を省略し, 抽出液の濃縮操作を 1 回のみとした。

⑤水/メタノール (1:1) では不溶な標準品があったため, メタノールを最終溶媒とした。

⑥より低い濃度を測定できるよう, 濃縮倍率を 4 倍から 200 倍に変更した。

改変した分析法を用いて得られた試料を, LC-MS/MS を用いて測定した。LC-MS/MS による分析条件は, Waters のアプリケーションノート⁴⁾を参考とし, 表2のとおりとした。

2.6 分析条件の検証

上記の分析方法の検証のため, 「化学物質環境実態調査実施の手引き」⁵⁾(以下, 手引き)に従い, 装置検出下限値 (以下, IDL) 及び分析法の定量下限値 (以下, MQL), 添加回収率を算出した。

IDL は, 検量線に用いる最低濃度の標準液 (10 µg/L, 試料換算濃度 0.05 µg/L) を繰り返し 7 回測定して算出した。MQL は, 検水中の各農薬濃度が 10 µg/L となるよう, ブランク試料である河川水 200 mL に対し, 各農薬濃度が 100 µg/L の農薬混合標準液 100 µL を添

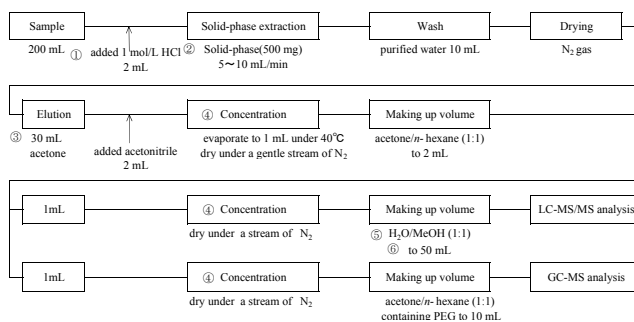


図2. 環境省分析法

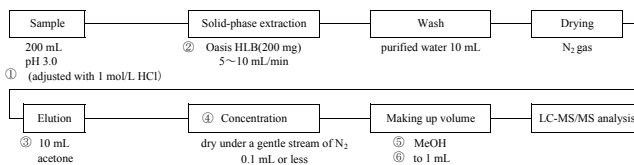


図3. 本法における分析法

表2. LC-MS/MS 分析条件

LC-MS/MS	
LC system	Acquity UPLC system (Waters)
Column	ACQUITY UPLC HSS C18 1.7 µm, 2.1 × 100 mm
Mobile Phase	A: 5 mM Ammonium acetate (aq) B: Methanol
Percentage of mobile phase A	95% (0 min) → 95% (0.7 min) → 70% (1.5 min) → 30% (8.5 min) → 5% (10.5 min) → 95% (12 min)
Flow Rate	0.4 mL/min
Column Temp	40 °C
Injection Volume	5 µL, 3 µL, 1 µL
MS/MS system	Xevo TQ MS (Waters)
Ionization mode	ESI-Positive, ESI-Negative
Capillary voltage	0.5 kV (Positive, Negative)
Source temperature	150 °C
Desolvation Temp	600 °C
Desolvation gas	Nitrogen, 1000 L/hr

加し, 2.5 の方法により測定し算出した (n = 7)。添加回収率は, MQL 算出試験結果を用い, 回収率: 70 ~ 120% 以内, 変動係数 (以下, CV): 20 % 以内であれば良好な結果であると判断した。

2.7 生態系への影響評価

検証した分析条件を用いて県内河川 (紀の川水系) を調査し得られた結果について, 生態系への影響の有無を評価した。「指導指針」で定められている水濁指針値, 及び水産指針値は, ゴルフ場排水における生態系への毒性を基に設定されており, 本研究はゴルフ場農薬について調査を行ったことから, これら指針値を評価指標として用いた。また, 日本では農薬取締法に基づく農薬登録を受けなければ, 農薬を製造・加工・輸入してはならないと定められている。農薬登録基準である水濁基準値, 水産基準値は, 公共用水域における生態系への毒性を基に設定されており, 本調査は河川水を対象としたことから, 農薬取締法における水濁

基準値、及び水産基準値についても、評価指標として用いた。「指導指針」と農薬取締法との関係を表3に示す。

3. 結果と考察

3.1 分析方法の検証

分析方法の検証結果を表1に示す。最適化した条件を用いてIDLを求めた結果、IDL:0.002~0.016 µg/L, CV:1~9%であった。

添加回収試験を実施した結果、装置への注入量が5 µLの際、回収率が70~120%以内から外れた農薬が数種類見られた。これは、LC-MS/MSによる測定時に検体(河川水)中に存在する夾雑物質(マトリックス)による影響を受けたためと推定された。そこで、装置に注入する試料の量を減らすことで、マトリックス濃度を低減し、マトリックスによる影響を回避できないか検討した(図4)。装置への注入量を変化させた結果、注入量を最も減らした1 µLの場合、分析法の検討を行った全42種の農薬について良好な結果を得ることが確認された。

添加回収試験結果よりMQLを算出したところ、MQL:0.01~0.05 µg/L, CV:2~14%であった。よって本法においては、指針値の1/10の濃度が定量できる性能を満たすよう、Diazinonについては水産指針値:0.77 µg/Lの1/10である0.07 µg/Lを定量下限値と定め、その他41種の農薬については、0.1 µg/Lを定量下限値と定めた。

3.2 環境実態調査

3.1にて検証した分析方法を用いて、奈良県内河川の環境実態調査を実施した結果、5~12月までの8ヵ月間で計17種の農薬が検出された。以下、農薬の種類別(除草剤、殺虫剤、殺菌剤)に詳細を記す。

3.2.1 除草剤

除草剤は計7種検出された。月別の検出状況を表4に示す。5~6月に検出された除草剤は、Pendimethalinを除き水田用に使用される除草剤の含有成分であった。5~6月は田植時期であることから、これらの農薬が田植の際に使用され、降雨による流出や中干しによる排水により、水田から流出したと推察された。一方、11~12月の秋冬期には、春期とは別種の、主に芝に使用される除草剤が検出された。これらの農薬は、秋冬期の雑草発生抑制目的で使用されたと推察された。

表3. 指導指針と農薬取締法との関係

	算出根拠	対象地点	対象生物	目的
農薬取締法	水濁基準値	一日摂取許容量(ADI)	公共用河川	人畜
	水産基準値	急性影響濃度(AEC)		水産動植物
「指導指針」	水濁指針値	水濁基準値×10*	ゴルフ場排水	人畜
	水産指針値	水産基準値×10		水産動植物

*水濁基準値が設定されていない農薬については、別途設定

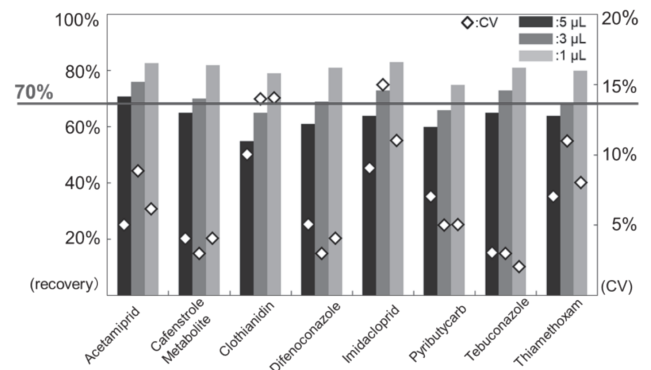


図4. 添加回収試験検証結果

表4. 除草剤の月別検出推移及び最大検出濃度

農薬名	用途 ^{6,7)}	検出月						最大検出濃度(µg/L)	水濁指針値(µg/L)	水産指針値(µg/L)
		5月	6月	7月	8月	9月	10月			
Cafenstrole	稲、芝	■	■					2.3	70	20
Cyclosulfamuron	水稲、芝	■	■					0.1	800	35
Flazasulfuron	芝						■	0.2	300	170
HalosulfuronMethyl	水稲、芝	■	■					1.7	2600	50
Pendimethalin	陸稲、芝	■						0.3	3100	140
Propyzamide	芝					■	■	1.5	500	-
Triclopyr	芝						■	1.3	60	-

*Cafenstroleは、Cafenstroleの値とCafenstrole Metaboliteに1.39を乗じた値との合計を示している。

検討した注入条件全てにおいて良好な回収率が得られた農薬については記載を省略し、Acetamipridのみ記載した。

3.2.2 殺虫剤

殺虫剤は計4種検出された。月別の検出状況を表5に示す。殺虫剤では、Clothianidinが比較的高頻度・高濃度で検出された。そこで、Clothianidinの最大検出濃度を月毎に比較した(図5)。その結果、Clothianidinは9月に最も高濃度で検出された。ダントツ®水溶剤等のClothianidinを有効成分とする殺虫剤は稲収穫前の使用を推奨しており⁷⁾、同化合物含有の殺虫剤を稲収穫前に使用した影響と考えられた。

3.2.3 殺菌剤

殺菌剤は計6種検出された。月別の検出状況を表6に示す。殺菌剤は主に5月から8月にかけて検出されたが、Thifluzamideのみ経年的に検出された。そこで、Thifluzamideの最大検出濃度を月毎に比較した(図6)。その結果、5~6月および9月に比較的高濃度で検出された。イカルガ®35SC等のThifluzamideを有効成分とする殺菌剤は、葉腐病(ラージパッチ)やフェアリーリング病に対して防除作用があり⁷⁾、秋に散布すれば翌春まで予防効果が続く⁸⁾とされている。5~6月および9月に高濃度で検出されたことから、Thifluzamideを春と秋の年2回使用した影響と考えられた。

また、Thifluzamideは同一地点において毎月検出された。Thifluzamideが検出された地点は、流量が少なく、上流部にはため池がある。Thifluzamideは、成分が土壤中に留まりやすく⁸⁾、暗所かつ水中では安定して存在する⁹⁾性状を有している。そのため、残留したThifluzamideが継続して流出した可能性がある。

3.2.4 指針値等との比較

今回検出された農薬はいずれも、「指導指針」における水濁指針値、水産指針値を下回っていた(表4~6)。

一方、農薬登録基準と比較すると、Cafenstroleが水産動植物の被害防止に係る農薬登録基準値(Cafenstrole: 2 µg/L)をわずかに上回る値(2.3 µg/L)で6月に検出された。水産動植物の被害防止に係る農薬登録基準値は、水産動植物(魚類、甲殻類、藻類)への毒性評価を基に定められており、Cafenstroleにおける2 µg/Lは藻類に対する半数生長阻害濃度が基になっている。そのため、検出地点において藻類に対する影響(成長阻害)の有無が懸念される。

総Cafenstrole濃度は、Cafenstrole濃度に加え、代謝物であるCafenstrole Metabolite(代謝物)濃度に1.39を乗じた値との合計値で算出される。今回検出されたCafenstroleの最大濃度(2 µg/L)は、Cafenstrole: 0.5 µg/LとCafenstrole代謝物: 1.3 µg/Lで構成されており、Cafenstrole代謝物は水産動植物への毒性評価がなされていないため、本数値が水産動植物に対してどの程度影響を与えたかは不明である。また、今回採水した地点は環境基準点より上流部であり、水量も少ない場所であったことや、Cafenstrole代謝物の検出濃度を考慮しても、総Cafenstrole濃度は農薬登録基準値をわずかに超える値に留まっていた。そのため、紀の川水系における水産動植物への影響は、採水地点付近のみの限定的なものと推察された。

表5. 殺虫剤の月別検出推移及び最大検出濃度

農薬名	用途 ^{6,7)}	検出月												最大検出濃度(µg/L)	水濁指針値(µg/L)	水産指針値(µg/L)
		5月	6月	7月	8月	9月	10月	11月	12月							
Clothianidin	稲、芝													3.1	2500	28
Imidacloprid	稲													0.1	1500	19
Tebufozoxide	稲、芝													0.3	420	830
Thiamethoxam	稲、芝													0.7	470	35

表6. 殺菌剤の月別検出推移及び最大検出濃度

農薬名	用途 ^{6,7)}	検出月												最大検出濃度(µg/L)	水濁指針値(µg/L)	水産指針値(µg/L)
		5月	6月	7月	8月	9月	10月	11月	12月							
Cyproconazole	芝													0.1	300	2000
Flutolanil	稲、芝													0.3	2300	3100
Isoprothiolane	稲、芝													0.2	2600	9200
Penicuron	稲、芝													0.2	1400	1000
Simeconazole	稲、芝													0.4	220	14000
Thifluzamide	稲、芝													2.9	370	1400

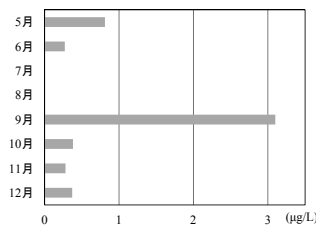


図5. Clotianidin

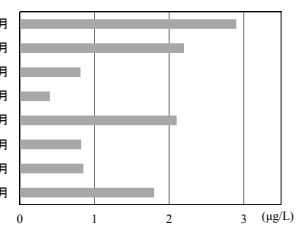


図6. Thifluzamide

最大検出濃度の経月変動 最大検出濃度の経月変動

4. まとめ

LC-MS/MSによる農薬一斉分析法を用いて、県内河川水中の実態調査を行った。結果、河川水から農薬計17種が検出された。検出された農薬は、使用目的に伴い季節依存性が見られたものや継続して検出されたもの、水産基準値をわずかに超過したもの等があった。このような情報を集積し、水産動植物への影響の有無を評価することは、生態系保全の観点から、水産動植物への被害防止の行政施策を検討する際の基礎情報として有益であると考えられる。

本調査においては、河川中残留農薬の発生源特定には至っていないが、今後は対象農薬の拡大や環境中の農薬の濃度変動・挙動、発生源解析等の調査を続け、県内農薬残留状況の解明に努める予定である。

5. 参考文献

- 1) 石原悟: 農業環境技術研究所報告, 25, 1-92 (2008)
- 2) 平成二年五月二十九日第百十八回国会衆議院環境委員会議録第四号
- 3) 平成29年3月9日付け環水大土発第1703091号環境省水・大気環境局長通知「ゴルフ場で使用される農薬による水質汚濁の防止及び水産動植物被害の防止に係る指導指針」
- 4) <http://www.waters.com/webassets/cms/library/docs/2011020001j.pdf>, (2011)

- 5) 環境省環境保健部環境保全課：化学物質環境実態調査実施の手引き, (平成 27 年度版)
- 6) 環境省：水産動植物の被害防止に係る農薬登録残留基準の設定に関する資料
- 7) 日本植物防疫協会：農薬適用一覧表, (2004 年版)
- 8) 日産化学工業株式会社：イカルガ[®]35SC 製品紹介
- 9) 食品安全委員会：農薬評価書「チフルザミド (第 2 版)」, (2016)