

平成28年度

河川における農薬濃度モニタリング調査委託業務

調査報告書

平成29年3月

株式会社エスコ

目次

平成28年度 河川における農薬濃度モニタリング調査委託業務（茨城県）..... 1-1

平成28年度 河川における農薬濃度モニタリング調査委託業務（青森県）..... 2-1

平成28年度
河川における農薬濃度モニタリング調査委託業務
(茨城県)

調査報告書

平成29年3月
株式会社エスコ

目次

1	業務名	1-3
2	目的	1-3
3	調査実施機関	1-3
4	調査内容	1-3
4-1	調査地域	1-3
4-2	調査対象農薬	1-4
4-3	調査日及び調査回数	1-5
4-4	調査方法	1-5
4-5	対象農薬の分析方法	1-5
4-6	その他の調査	1-6
5	調査結果	1-6
5-1	田植え等の進捗状況	1-6
5-2	農薬使用実態	1-6
5-3	河川水中の農薬濃度	1-6
5-4	推定農薬流出率	1-6
6	考察	1-7

表及び図

図 1	調査地点の模式図、調査地点地図	1-10
表 1	流域の概要	1-12
表 2	調査対象農薬の使用実態	1-13
表 3	採水時の状況	1-14
表 4	河川流量、比流量	1-17
図 2	河川流量、比流量	1-19
表 5	河川水中農薬濃度	1-21
図 3	河川水中農薬濃度	1-22
表 6	負荷量	1-23
図 4	負荷量	1-24
表 7	推定流出量及び推定流出積算量	1-25
図 5	推定流出積算量	1-26
表 8	推定農薬流出率	1-27

資料

資料 1	気象データ	1-28
資料 2	農薬分析方法	1-36
資料 3	クロマトグラムの一例	1-44
資料 4	採水時の写真	1-53

1 業務名

平成 28 年度 河川における農薬濃度モニタリング調査委託業務（茨城県）

2 目的

水産動植物の被害防止に係る農薬登録保留基準（以下、「水産基準値」という。）及び水質汚濁に係る登録保留基準（以下、「水濁基準値」という。）と環境中予測濃度（P E C）が近接している農薬等について、河川における濃度実態を調査するとともに、その調査結果に基づき環境省で環境中農薬濃度が当該基準値等を超えないようにするための措置の検証が行えるように必要な情報を収集することを目的とする。

3 調査実施機関

名 称：株式会社エスコ

所在地：長野県長野市大字富竹 173-2

4 調査内容

4-1 調査地域

(1) 調査対象地域の概要

調査対象農薬とする水稻除草剤が使用され、水田排水が河川に流入することが想定される水田地帯を含む地域として茨城県常陸太田市南部地域を選定した。

常陸太田市は茨城県の北部に位置し、東西が約 15 km、南北が約 40 km に及ぶ南北に長い地形をしている。常陸太田市の南側は、東西に久慈川が流れ、その支流である浅川、山田川、里川等が南北に縦断している。これらの河川に沿って平地が開け、常陸太田市の南部は標高 10 m 前後の水田地帯となっている。常陸太田市の気候は、典型的な太平洋気候型に属し、降水量は梅雨期から台風期にかけて多い。年平均降水量は約 1,300 mm であり、日本の平均 1,700 mm、関東地方の平均 1,500 mm に比べ降水量は少ない。

(2) 調査対象河川の概要

久慈川は、その源を福島県・栃木県・茨城県の県境に位置する八溝山（標高 1,022 m）に発し、福島県の山間部を北東に流れた後に南流し、八溝山地と阿武隈山地との間の谷底平野を流れて茨城県に入り、山間狭窄部の奥久慈溪谷を経て、沖積平地を下り、浅川、山田川、里川等を合わせて太平洋に注ぐ幹線流路延長 124 km、流域面積 1,490 km² の一級河川である。久慈川流域は、南北に長く、上流部は山地であるが、中下流部は肥沃な平野を形成し、農産物の産出も多い。また、水利用は上流部では主に農業用水、発電用水として、中下流部では農業用水、水道用水及び工業用水等として利用されている。

浅川は、旧金砂郷町と旧水府村の境の鷹取山（標高 424.2 m）に源を発し、旧金砂郷町を南流し、久慈川に合流する幹線流路延長約 22 km の一級河川である。

山田川は、旧里見村の鍋足山（標高 551.5 m）を源に旧水府村を南流し、金砂郷町、常陸太田市を流下して久慈川に合流する幹線流路延長約 36 km の一級河川である。

里川は、福島県との県境、旧里見村の阿武隈山地を源流域として南西に流れ、旧

里見村永戸で南に方向を変え、久慈川の河口近くで合流する幹線流路延長約 49 km の一級河川である。

調査対象河川は水田地帯を流下する浅川、山田川及び里川の3つの河川とした。

(3) 調査地点

調査対象地域は各河川に沿って水田が広がる地域であり、使用された農薬が河川に流入することが想定される。また、「平成 27 年度 河川における農薬濃度モニタリング調査委託事業」においても当該地域においてプレチラクロールが河川水中から検出されていることから、以下の調査地域及び調査地点は河川における農薬濃度モニタリング調査に相当であると判断し選定した。

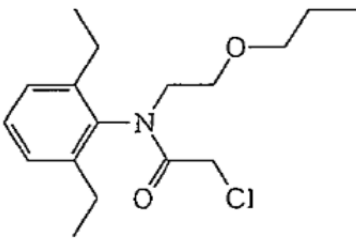
番号	河川名及び調査地点名	所在地	区分
①	浅川 浅川橋	常陸太田市大方町	評価地点 (環境基準点)
②	山田川 東橋	常陸太田市上河合町	評価地点 (環境基準点)
③	里川 新落合橋	常陸太田市落合町	評価地点 (環境基準点)

流域の概要は表 1 に、調査地点の地図は図 1 に示した。

4-2 調査対象農薬

調査対象農薬は水稻除草剤のプレチラクロールとした。

プレチラクロール

化学名	2-クロロ-2',6'-ジエチル-N-(2-プロポキシエチル)アセトアニリド		
分子式	C ₁₇ H ₂₆ ClNO ₂	分子量	311.9
CAS NO.	51218-49-6		
構造式			
外観・臭気	ごく薄い黄色の液体、無臭 (25℃)	土壌吸着係数	K _{F^{ads}_{oc}} =400-3,400 (25℃)
融点	常温で液体のため試験省略	オクタノール / 水分配係数	logPow=3.9 (25℃)
沸点	55℃ (27mPa)	生物濃縮性	BCF _{ss} =280、BCF _k =260 (40 μg/L)
蒸気圧	6.5×10 ⁻⁴ Pa (25℃)	密度	1.1 g/cm ³ (20℃)
加水分解性	半減期 >200 日 (pH1、5、7、及び9、25℃)		742 時間 (pH1、70℃) 514 時間 (pH7、70℃) 2.56 時間 (pH13、70℃)

水溶解度	$7.4 \times 10^4 \mu\text{g/L}$ (25°C)
水中光分解性	半減期 >20 日 (滅菌蒸留水、25°C、55W/m ² 、300-400nm) 約 2 日 (東京春季太陽光換算約 14 日) (滅菌自然水、25°C、55W/m ² 、300-400nm) 15.7 日 (東京春季太陽光換算約 50.7 日) (滅菌自然水、25±2°C、25.1W/m ² 、300-400nm)
水田 PEC _{Tier2}	1.1 $\mu\text{g/L}$
水産基準値	2.9 $\mu\text{g/L}$
水濁 PEC _{Tier1}	16 $\mu\text{g/L}$
水濁基準値	47 $\mu\text{g/L}$

(引用文献)

- ・ 環境省 水産動植物の被害防止に係る農薬登録保留基準の設定に関する資料
- ・ 環境省 水質汚濁に係る農薬登録保留基準の設定に関する資料

4-3 調査日及び調査回数

以下のとおり調査は水田初期除草剤の使用初期となる 4 月 20 日から開始し、2 回/週の頻度で 5 月 24 日までに計 10 回実施した。

平成 28 年	4 月	20 日	26 日	29 日					
	5 月	3 日	6 日	10 日	13 日	17 日	20 日	24 日	

4-4 調査方法

調査対象農薬分析用の試料は、ステンレス製の容器を用いて各調査地点の河川流心から採水し、褐色ガラス瓶に移し入れた。試料を入れた容器は保冷剤の入ったクーラーボックスに収納して(株)エスコに輸送し、一旦冷暗所に保管して採水翌日～採水 3 日以内に分析を行った。(なお、対象農薬の 7 日間の保存安定性試験を実施した結果、回収率は 101%であり良好であった。(資料 2 参照))

採水時に採水時刻及び環境条件(天候、気温、水温、pH、導電率(EC)、透視度)を調査し、河川状況の写真撮影を行った。また、河川流量算定のため流水断面積と流速を測定した。

水質及び流量測定に用いた機器を下記に示す。

水温：横河電機社製 パーソナル pH メーター PH71

pH：横河電機社製 パーソナル pH メーター PH71

EC：横河電機社製 パーソナル SC メーター SC72

流量：流速(浮子法又は流速計法で測定。流速計法は横河電機社製 電磁流速計 ES7603 により測定。)に断面積を乗じて算出した。

採水時の環境条件の調査結果は表 3 に、河川流量は表 4 及び図 2 に示した。

また、採水時の写真は資料 4 に示した。

4-5 対象農薬の分析方法

河川水をろ過後、固相抽出カラム(GL Science 社製 InertSep mini RP-1)を用いて対象農薬を抽出し、高速液体クロマトグラフ - 質量分析計 (Waters ACQUITY UPLC H-Class, Waters Xevo TQ-S micro)で測定した。

分析方法の詳細は資料 2 に示した。また、資料 3 にはクロマトグラムの一例を示した。

4-6 その他の調査

- ① 採水時の観察及び聞き取り等により、調査地域における田植え等の進捗状況及び調査対象農薬の使用時期等を調査した。
- ② 対象農薬の普及率及び流出率を算出するため、調査地域の流域面積と農地面積を明らかにし、現地の農薬販売機関等から調査対象農薬の使用量の聞き取り調査を行った。
- ③ 調査期間中の日降水量等の調査のために、調査地域に近接した茨城県常陸大宮市のアメダス観測所の気象データを取りまとめ、資料 1 に示した。

5 調査結果

5-1 田植え等の進捗状況

調査流域における田植え等の進捗状況を表 5 に示した。

水稻移植は 4/26 頃から 5/24 頃にかけて行われ、最盛期は 5/6 から 5/10 頃であると推測された。作物の作付状況は当該地域において平年並みであった。

5-2 農薬使用実態

調査地域 (常陸太田市) における調査対象農薬の使用実態を表 2 に示した。

プレチラクロールの普及率は 18.5%であった。普及率は農薬製剤ベースで、使用回数 1 回として算出した。

5-3 河川水中の農薬濃度

各調査地点における河川水中の農薬濃度を表 5 及び図 3 に示した。

プレチラクロールは 4/20 から 5/24 までの調査期間中を通して検出された。各調査地点における最大濃度(最大濃度検出日)は、浅川橋では 2.16 $\mu\text{g/L}$ (4/29)、東橋では 1.88 $\mu\text{g/L}$ (5/3)、新落合橋では 1.54 $\mu\text{g/L}$ (5/3)であった。

5-4 推定農薬流出率

河川水中の農薬濃度 ($\mu\text{g/L}$) と河川流量 (m^3/s) の積から負荷量 (mg/s) を算出した。さらに農薬成分の推定流出率を算定するため、次式により推定流出積算量を算出した。

$$L = \Sigma (L_{i-1} + L_i) (T_i - T_{i-1}) / 2 / 1000$$

L ; 推定流出積算量 (g)

L_i ; T_i における負荷量 (mg/s)

T_i ; 調査日

更に前記で求めた推定流出積算量を用いて、各調査地点における推定農薬流出率を次式により算出した。

$$\text{推定農薬流出率 (\%)} = \text{推定流出積算量 (g)} / \text{農薬出荷量}^* \text{ (g)} \times 100$$

$$* \text{ 農薬出荷量} = \text{常陸太田市における農薬出荷量} \times \text{各調査河川流域の水田面積} / \text{常陸太田市の水田面積}$$

各調査地点・調査日における負荷量を表 6 に、推定流出量及び推定流出積算量を表 7 に、推定流出率を表 8 に示した。

調査対象農薬であるプレチラクロールの推定流出率は、浅川橋 19.5%、東橋 30.8%、新落合橋 40.0%であった。

6. 考察

(1) 河川水中農薬濃度と PEC 及び基準値との比較

プレチラクロールの水産 PEC 及び基準値、水濁 PEC 及び基準値と、評価地点における最大検出濃度は以下の通りであった。(次表参照)

① 水産 PEC 及び基準値との比較〔評価地点(環境基準点)〕

最大濃度は浅川橋で 2.16 $\mu\text{g/L}$ であり PEC を超過したが基準値を下回った。同様に東橋(1.88 $\mu\text{g/L}$)、新落合橋(1.54 $\mu\text{g/L}$)においても PEC を超過したが基準値を下回った。

② 水濁 PEC 及び基準値との比較〔評価地点(環境基準点)〕

最大濃度は浅川橋で 2.16 $\mu\text{g/L}$ であり PEC 及び基準値を下回った。同様に東橋(1.88 $\mu\text{g/L}$)、新落合橋(1.54 $\mu\text{g/L}$)においても PEC 及び基準値を下回った。

PEC及び基準値と河川水中最大濃度の比較

農薬成分	水産 ($\mu\text{g/L}$)			水濁 ($\mu\text{g/L}$)		
	PEC	基準値	最大濃度 ^{*1}	PEC	基準値	最大濃度 ^{*1}
プレチラクロール	1.1	2.9	2.16	16	47	2.16

*1 : 評価地点 (環境基準点) における最大濃度

(2) プレチラクロール剤の使用時期

調査地域において使用されているプレチラクロールを含む商品は、代掻き後～移植7日前、移植時、または移植直後～ノビエ1葉期が使用時期とされている。調査地域の田植え等の進捗状況及び農薬濃度の変動(表5)から、4月29日から5月3日の濃度ピークは移植前に使用された剤の影響であり、5月13日にみられた濃度の上昇は移植時あるいは移植直後に使用された剤の影響であると推察された。

(3) プレチラクロールの河川水中最大濃度の年度による変動要因

平成 28 年度は前年度と比較して、プレチラクロールの普及率及び流出率が増加または同等の傾向であったのに対し、河川水中最大濃度は減少した。この要因の一つとして、流量が昨年度より増加したために希釈効果によりプレチラクロール濃度が減少したと考えられる。この要因は昨年度の当事業報告書（平成 27 年度河川における農薬濃度モニタリング調査委託業務報告書）において考察されており、それを支持する結果であった。（下表「浅川橋における流量とプレチラクロール最高濃度の比較」及び次頁表「東橋及び新落合橋における流量とプレチラクロール最高濃度の比較」参照）

このことから当地域では、水稻初期剤の最大濃度が想定される 4 月下旬から 5 月上旬においては河川流量（水位や降水量等）に注意し、河川流量が少ない場合には農薬の河川流出を抑える対策を一層徹底することが重要であると考えられる。

浅川橋における流量とプレチラクロール最高濃度の比較

項目	年度				
	H24	H25	H26	H27	H28
プレチラクロール最大濃度 ($\mu\text{g/L}$)	2.04	2.76	7.48	4.16	2.16
最大濃度日 流量 (m^3/s) ^{※1}	0.68	0.49	0.25	0.08	1.22
最大濃度日 比流量 ($\text{m}^3/\text{s}/100\text{ km}^2$) ^{※1}	1.62	1.17	0.60	0.19	2.90
検出期間 流量中央値 (m^3/s) ^{※2}	0.75	0.28	0.29	0.31	0.58
検出期間 比流量中央値 ($\text{m}^3/\text{s}/100\text{ km}^2$) ^{※2}	1.79	0.67	0.69	0.74	1.38
推定流出率 (%) ^{※3}	13.5	6.54	37.8	10.6	19.5
普及率 (%) ^{※3}	17.4	19.7	21.0	14.6	18.5

※1：浅川橋における平成 24 年度から 28 年度調査までのプレチラクロール最大濃度検出日（5 月 1 日前後）における流量及び比流量を示す。

※2：プレチラクロールの主な検出期間（4 月下旬～5 月下旬までの約 1 ヶ月間）における流量及び比流量を示す。

※3：平成 27 年度及び 28 年度においては、出荷されたプレチラクロール剤が、浅川、山田川、里川流域（常陸太田市）にて均等に散布されたと仮定した場合の推定流出率及び普及率を示す。

・平成 24 年度から 26 年度のデータは環境省：農薬残留対策総合調査（茨城県）を基に算出した。

・平成 27 年度のデータは「平成 27 年度河川における農薬濃度モニタリング調査委託業務報告書」を用いた。

東橋及び新落合橋における流量とプレチラクロール最高濃度の比較

項目	山田川：東橋		里川：新落合橋	
	H27	H28	H27	H28
プレチラクロール最大濃度 ($\mu\text{g/L}$)	3.51	1.88	3.56	1.54
最大濃度日 流量 (m^3/s) ※ ¹	0.15	2.40	2.90	6.93
最大濃度日 比流量 ($\text{m}^3/\text{s}/100\text{ km}^2$) ※ ¹	0.15	2.36	1.36	3.26
検出期間 流量中央値 (m^3/s) ※ ²	1.32	2.24	4.24	5.89
検出期間 比流量中央値 ($\text{m}^3/\text{s}/100\text{ km}^2$) ※ ²	1.30	2.20	1.99	2.77
推定流出率 (%) ※ ³	24.9	30.8	42.5	40.0
普及率 (%) ※ ³	14.6	18.5	14.6	18.5

※¹：プレチラクロール最大濃度検出日における流量及び比流量を示す。

※²：プレチラクロールの主な検出期間（4月下旬～5月下旬までの約1ヶ月間）における流量及び比流量を示す。

※³：出荷されたプレチラクロール剤が、浅川，山田川，里川流域（常陸太田市）にて均等に散布されたと仮定した場合の推定流出率及び普及率を示す。

- ・平成27年度のデータは「平成27年度河川における農薬濃度モニタリング調査委託業務報告書」を用いた。

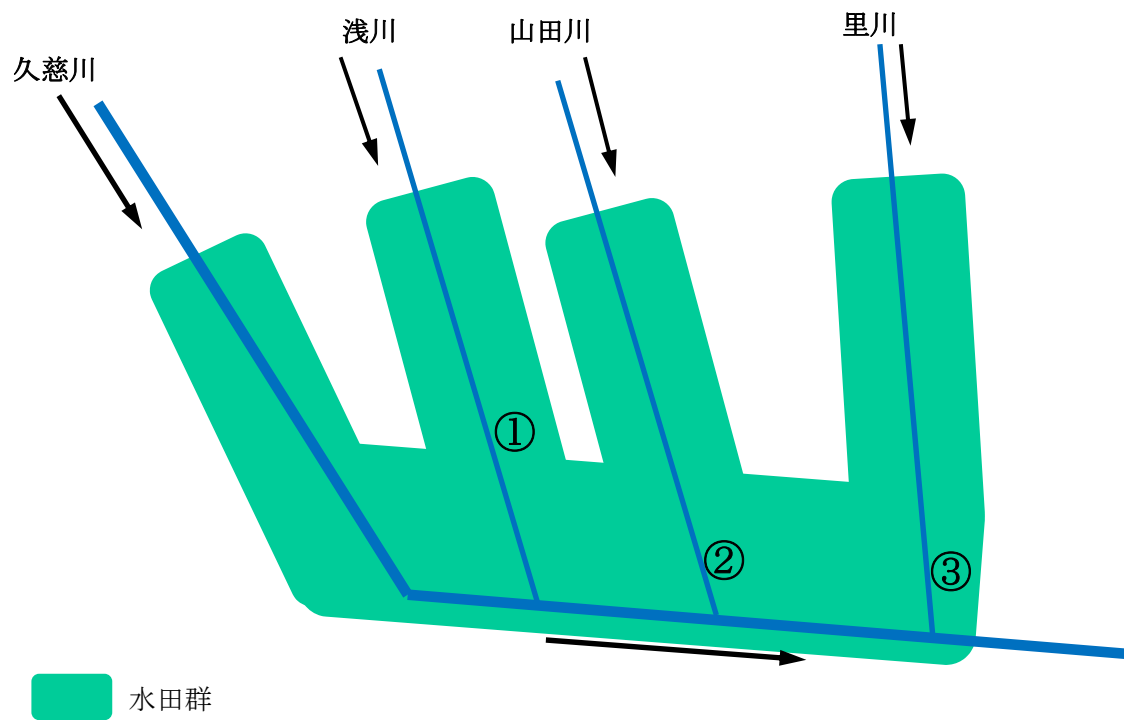


図 1-1 調査地点の模式図

- ① 浅川 : 浅川橋 (評価地点、環境基準点)
- ② 山田川 : 東橋 (評価地点、環境基準点)
- ③ 里川 : 新落合橋 (評価地点、環境基準点)



図 1-2 調査地点地図

地理院地図 (http://maps.gsi.go.jp/#14/36.517535/140.476556/&base=std&Is=std%7C_ort&blend=0&disp=10&lcd=_ort&vs=c0j010u0f0) を基に作成

表1 流域の概要

河川名	①浅川	②山田川	③里川
流域面積 (km ²)	42.0	101.6	212.9
水田面積 (km ²)	2.7 (6.4%)	3.7 (3.6%)	6.6 (3.1%)
畑地面積 (km ²)	1.0 (2.3%)	1.1 (1.1%)	1.8 (0.8%)
果樹面積 (km ²)	0.1 (0.2%)	0.2 (0.2%)	0.6 (0.3%)
林野面積 (km ²)	22.4 (53.2%)	70.1 (69.0%)	160.0 (75.1%)
流量(中央値) (m ³ /s)	0.58	2.24	5.89
比流量(中央値) (m ³ /s/100 km ²)	1.38	2.20	2.77

- ・流域面積に占める面積(割合)は、2010年農林業センサスを基に算出した
- ・流量(中央値)は、調査期間中に測定・算出した河川流量の中央値を示す
- ・比流量(中央値)は、流域面積100 km²あたりの河川流量の中央値を示す

表2 調査対象農薬の使用実態

農薬成分名	主な農薬製剤商品名	情報等
プレチラクロール	農将軍フロアブル	主用途 : 水稻除草剤
	ユニハーブフロアブル	使用時期 : 初期剤及び一発剤
	アピロキリオMX1キロ粒剤51	使用面積 : 241 ha
		使用量 : 60.6 kg (成分量)
		普及率 : 18.5%

- ・使用面積、使用量及び普及率は常陸太田市における値を示す。
- ・使用面積は、農薬製剤毎の使用量と単位面積当たり使用量から算出した使用面積を、成分毎に総和した値を示す。
- ・使用量は、農薬製剤毎に含まれる成分量を総和した値を示す。

表3-1 採水時の状況

①浅川 浅川橋

調査日	時刻	天候	気温 (°C)	水温 (°C)	pH	EC (mS/m)	透視度 (cm)
4/20	10:18	晴	16.8	14.8	7.5	24.0	44
4/26	9:39	晴	20.5	17.6	7.3	32.3	28
4/29	13:24	晴	18.0	18.4	7.0	26.6	16
5/3	9:43	曇	22.0	18.0	7.4	34.0	18
5/6	9:27	曇	21.8	18.1	7.2	32.6	30
5/10	9:35	曇	19.5	18.7	7.3	35.6	21
5/13	9:37	晴	23.8	20.1	7.3	34.6	22
5/17	9:47	雨	18.0	18.3	7.4	32.3	14
5/20	9:35	曇	19.5	17.2	7.4	28.6	39
5/24	9:37	曇	26.5	22.0	7.3	33.1	39

表3-2 採水時の状況

②山田川 東橋

調査日	時刻	天候	気温 (°C)	水温 (°C)	pH	EC (mS/m)	透視度 (cm)
4/20	11:00	晴	16.2	16.0	7.4	15.3	46
4/26	10:20	晴	22.0	18.1	7.2	14.8	18
4/29	14:00	晴	18.2	18.1	7.3	14.8	7
5/3	10:18	曇	22.0	18.3	7.3	16.1	12
5/6	10:13	曇	22.5	17.9	7.2	15.2	28
5/10	10:24	曇	20.5	19.3	7.4	15.6	18
5/13	10:24	晴	24.5	20.2	7.4	16.3	26
5/17	10:25	雨	17.0	18.4	7.4	14.9	18
5/20	10:07	曇	18.5	18.6	7.3	14.5	34
5/24	10:18	曇	25.0	22.3	7.3	15.8	43

表3-3 採水時の状況

③里川 新落合橋

調査日	時刻	天候	気温 (°C)	水温 (°C)	pH	EC (mS/m)	透視度 (cm)
4/20	11:32	晴	16.0	16.4	7.3	15.8	40
4/26	10:54	晴	22.0	19.0	7.2	17.6	8
4/29	14:32	晴	18.5	19.5	7.2	16.9	7
5/3	10:50	曇	25.0	19.0	7.2	18.9	9
5/6	10:47	曇	21.2	17.6	7.2	18.1	15
5/10	10:53	曇	20.0	18.8	7.2	17.4	15
5/13	10:57	晴	24.5	20.8	7.1	19.9	23
5/17	11:11	雨	18.0	18.4	7.3	17.5	12
5/20	10:39	曇	20.0	17.9	7.2	17.0	35
5/24	10:57	曇	25.5	23.2	7.3	17.8	37

表4-1 河川流量

調査日	河川流量(m ³ /s)		
	①浅川 浅川橋	②山田川 東橋	③里川 新落合橋
4/20	0.92	2.08	1.98
4/26	0.38	2.01	3.90
4/29	1.22	3.44	7.26
5/3	0.64	2.40	6.93
5/6	0.42	1.33	4.85
5/10	0.87	3.00	12.65
5/13	0.22	2.01	2.23
5/17	1.63	5.22	25.96
5/20	0.52	2.74	7.29
5/24	0.18	1.73	3.80
中央値 [*]	0.58	2.24	5.89

^{*} 調査期間中における流量測定値の中央値を示す。

表4-2 比流量

調査日	比流量(m ³ /s/100 km ²)		
	①浅川 浅川橋	②山田川 東橋	③里川 新落合橋
4/20	2.19	2.05	0.93
4/26	0.90	1.98	1.83
4/29	2.90	3.39	3.41
5/3	1.52	2.36	3.26
5/6	1.00	1.31	2.28
5/10	2.07	2.95	5.94
5/13	0.52	1.98	1.05
5/17	3.88	5.14	12.19
5/20	1.24	2.70	3.42
5/24	0.43	1.70	1.78
中央値 [*]	1.38	2.20	2.77

^{*} 調査期間中における比流量測定値の中央値を示す。

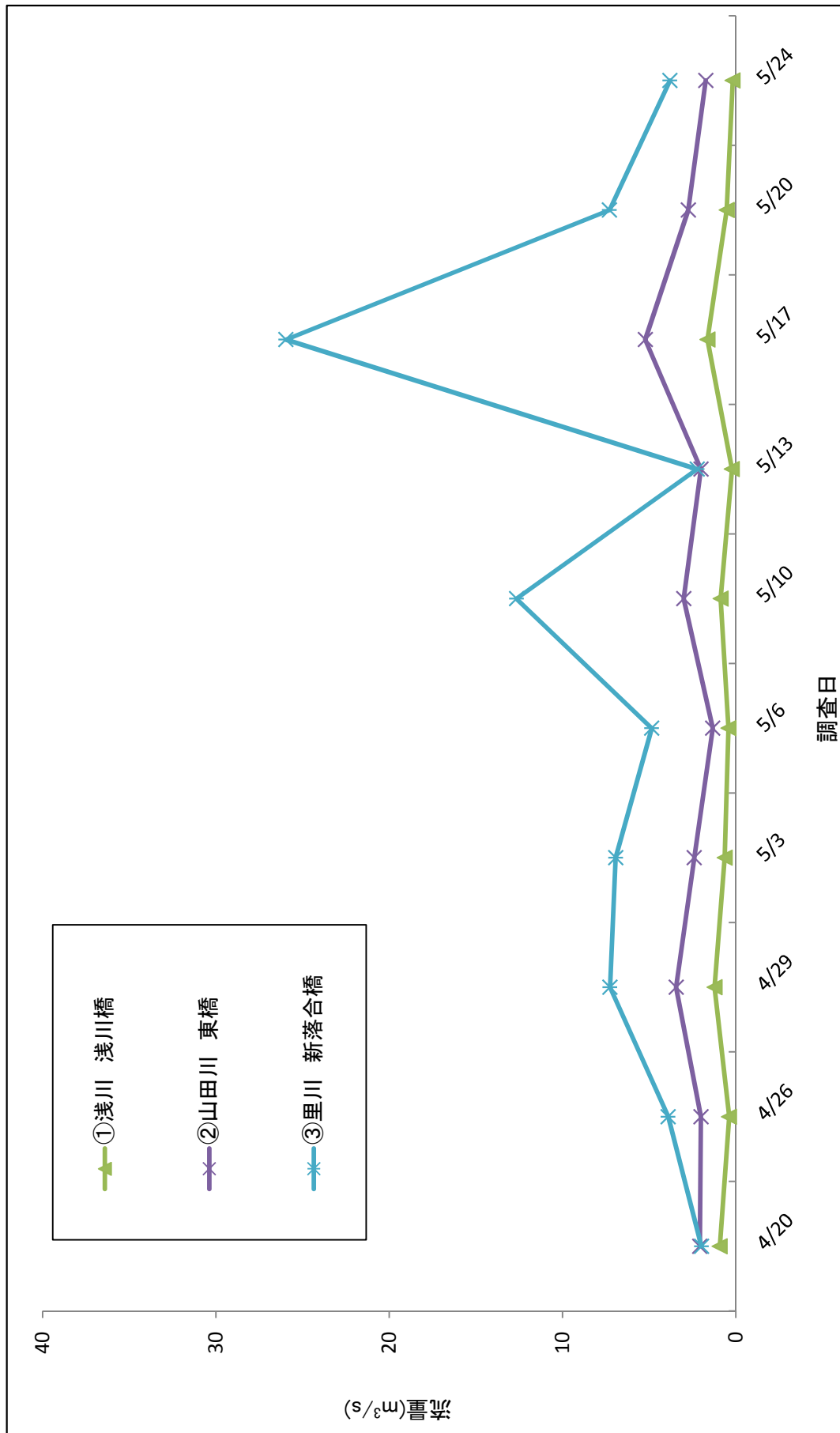


図2-1 河川流量

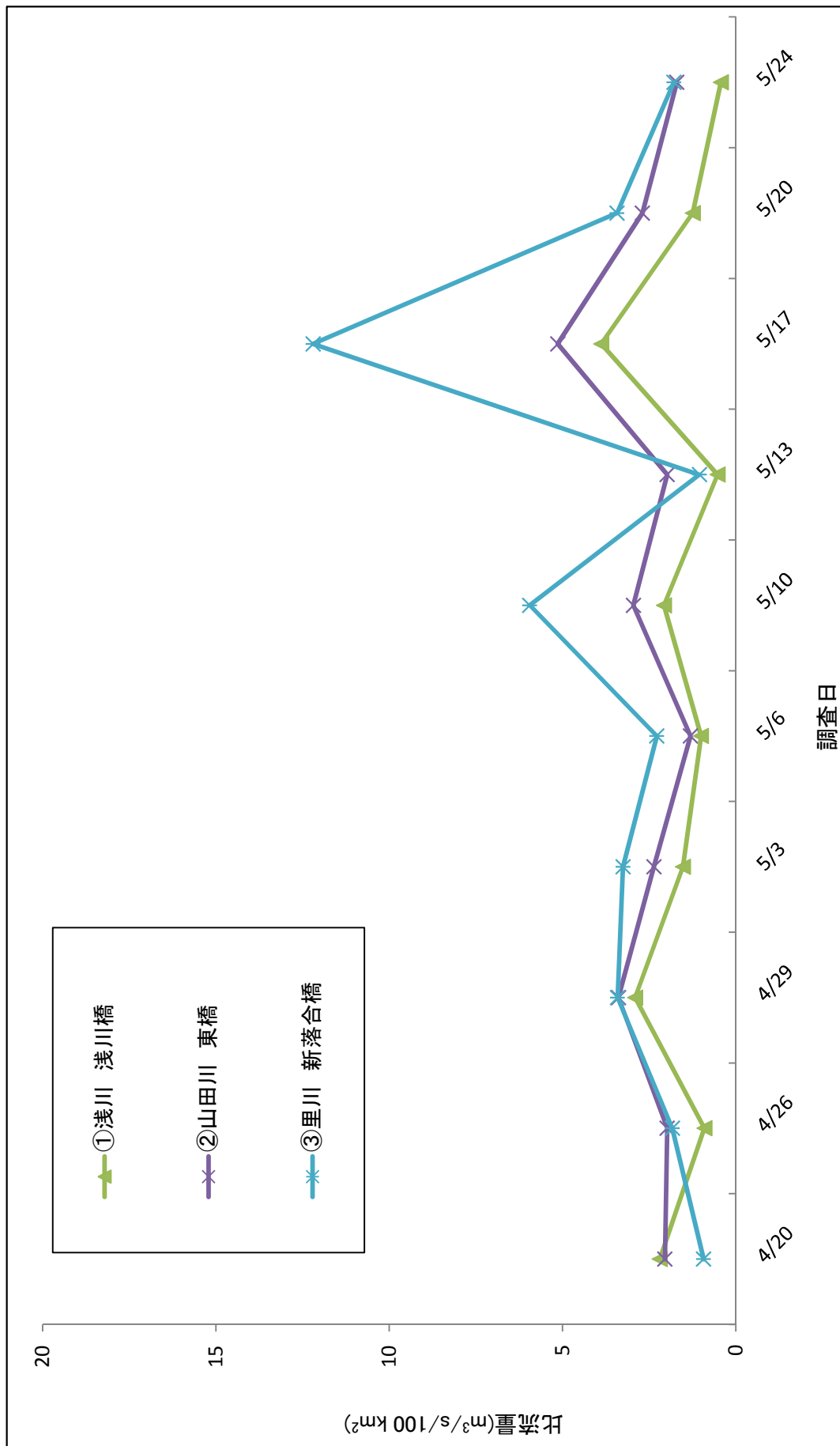


図2-2 比流量

表5 河川水中農薬濃度(プレチラクロール)

調査日	田植え等の 進捗状況	河川水中濃度(μ g/L)		
		①浅川 浅川橋	②山田川 東橋	③里川 新落合橋
4/20	代掻き開始	0.016	0.009	0.005
4/26	田植え開始	0.748	0.345	0.184
4/29		2.16	1.61	1.08
5/3	田植え最盛期	1.27	1.88	1.54
5/6		0.376	0.624	1.12
5/10		0.220	0.532	0.463
5/13		0.394	0.560	0.668
5/17		0.172	0.392	0.529
5/20		0.098	0.312	0.220
5/24	田植え終盤	0.056	0.220	0.173
平均濃度 *		0.587	0.668	0.614

定量限界:0.001 μ g/L

* : 調査期間中の加重平均

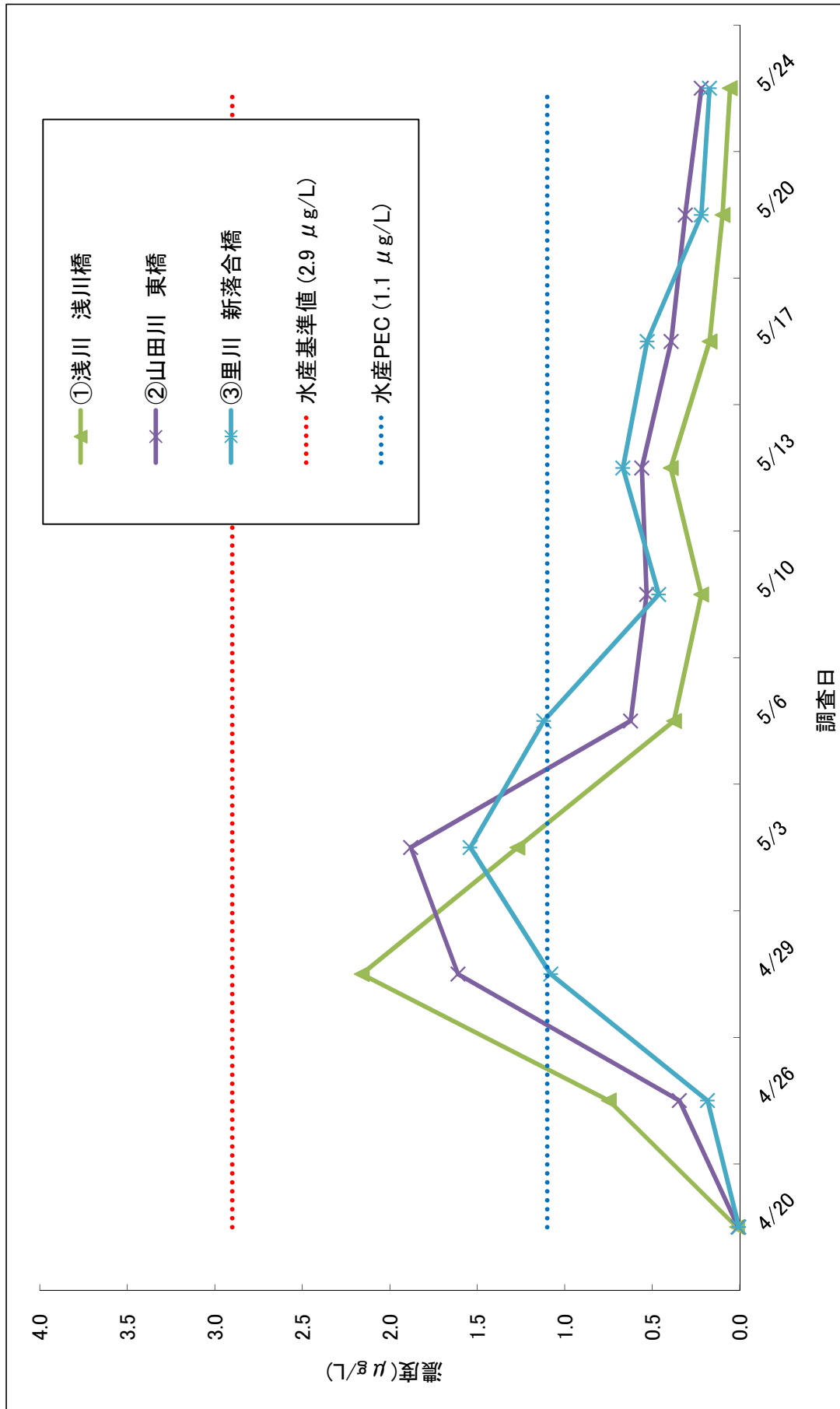


図3 河川水中農薬濃度(プレチアクロール)

表6 負荷量(プレチラクロール)

調査日	負荷量(mg/s)		
	①浅川 浅川橋	②山田川 東橋	③里川 新落合橋
4/20	0.015	0.019	0.010
4/26	0.284	0.693	0.718
4/29	2.635	5.538	7.841
5/3	0.813	4.512	10.672
5/6	0.158	0.830	5.432
5/10	0.191	1.596	5.857
5/13	0.087	1.126	1.490
5/17	0.280	2.046	13.733
5/20	0.051	0.855	1.604
5/24	0.010	0.381	0.657

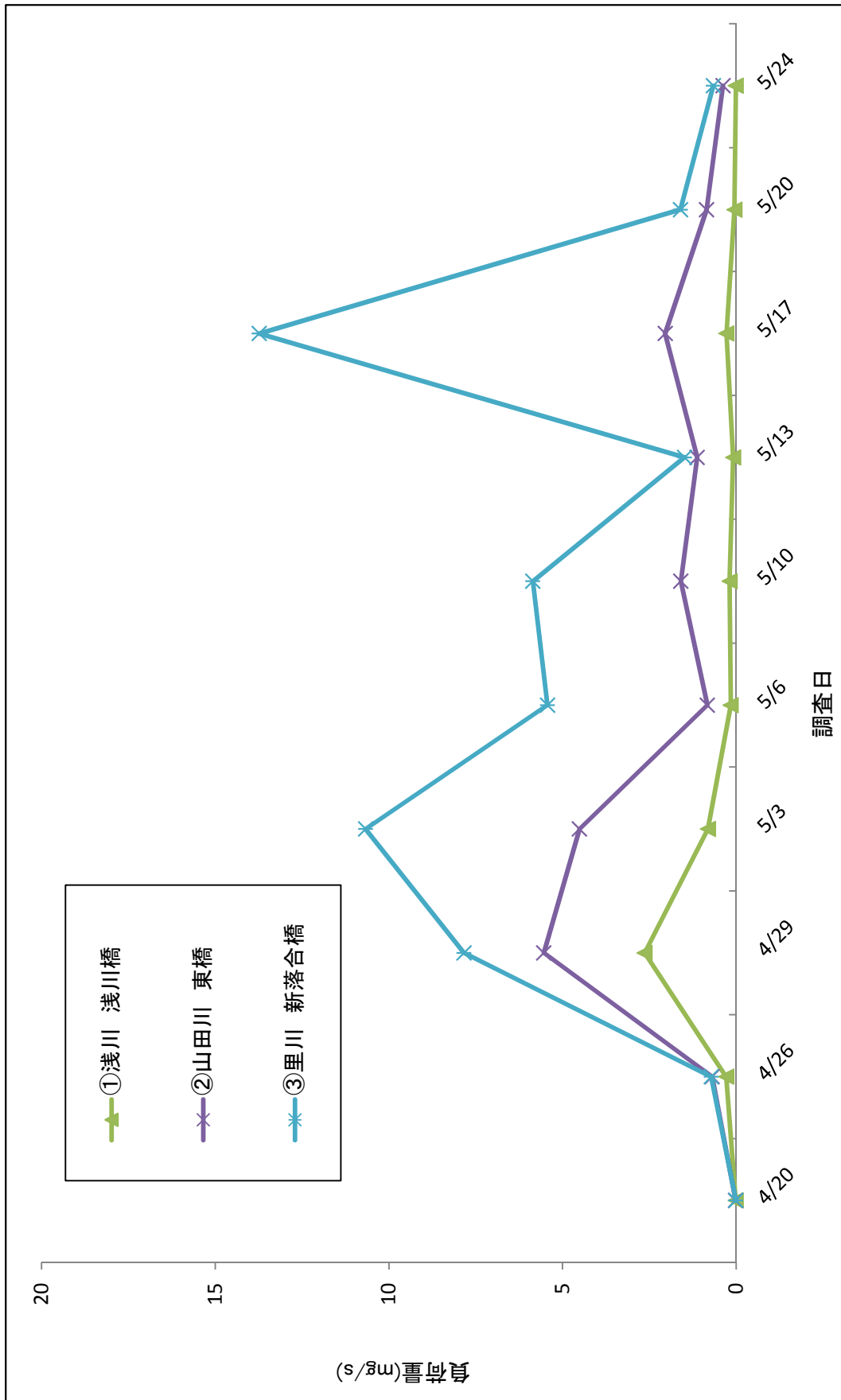


図4 負荷量(プレチラクロール)

表7 推定流出量及び推定流出積算量(プレチラクロール)

調査日	①浅川 浅川橋		②山田川 東橋		③里川 新落合橋	
	負荷量 (mg/s)	推定流出 積算量 (g)	負荷量 (mg/s)	推定流出 積算量 (g)	負荷量 (mg/s)	推定流出 積算量 (g)
	4/20	0.015	—	0.019	—	0.010
4/26	0.284	77.5	0.693	184.6	0.718	188.6
4/29	2.635	378.4	5.538	807.6	7.841	1109.2
5/3	0.813	595.8	4.512	1736.7	10.672	3199.0
5/6	0.158	125.8	0.830	692.3	5.432	2087.1
5/10	0.191	60.4	1.596	419.2	5.857	1950.7
5/13	0.087	36.0	1.126	352.7	1.490	952.1
5/17	0.280	63.4	2.046	548.1	13.733	2630.4
5/20	0.051	42.9	0.855	376.0	1.604	1987.6
5/24	0.010	10.5	0.381	213.5	0.657	390.7
		1390.8		5330.8		14495.5

— : 求められず(推定流出量及び推定流出積算量の算出の際には0として計算した)

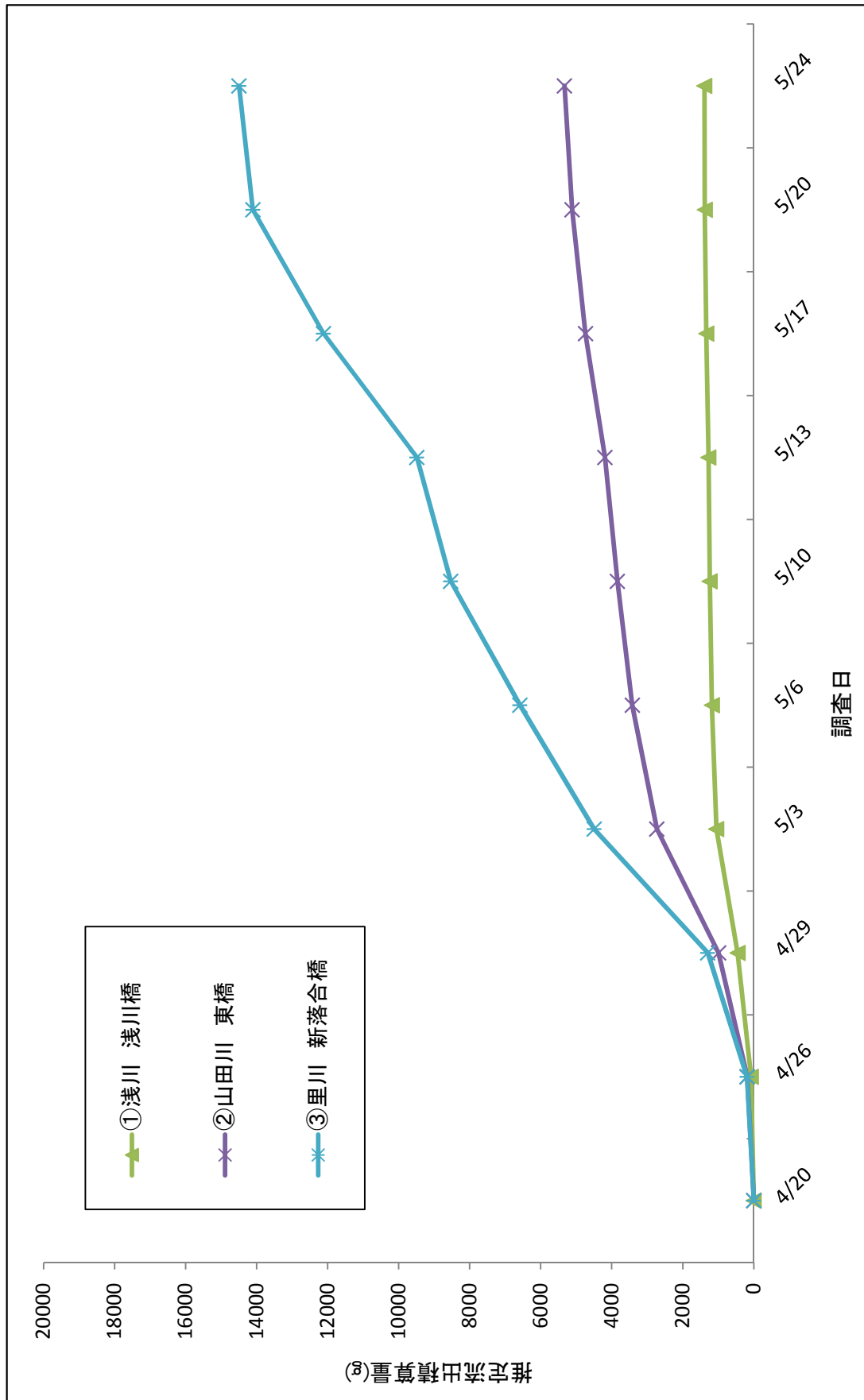


図5 推定流出積算量(プレチラクロール)

表8 推定農薬流出率

農薬成分名	項目	①浅川 浅川橋	②山田川 東橋	③里川 新落合橋
	推定流出積算量 (g)	1,391	5,331	14,496
プレチラクロール	農薬出荷量 (g)	7,144	17,283	36,216
	推定農薬流出率 (%)	19.5	30.8	40.0

推定流出積算量及び出荷量は農薬成分量を示す。

資料 1 気象データ

表1 降水量(mm)

茨城県常陸大宮(2016年)

観測日	4月		5月	
	日降水量	最大 1時間 降水量	日降水量	最大 1時間 降水量
1	0	0	0	0
2	0	0	0	0
3	0.5	0.5	0	0
4	14.0	6.5	6.5	4.5
5	0.5	0.5	0	0
6	0	0	0	0
7	35.0	7.0	0	0
8	0.5	0.5	0	0
9	0	0	3.0	1.5
10	0	0	14.5	3.0
11	0	0	6.0	1.5
12	0	0	0	0
13	3.5	2.5	0	0
14	29.5	8.0	0	0
15	0	0	0	0
16	0	0	0	0
17	0	0	37.5	5.5
18	0.5	0.5	0	0
19	2.5	1.0	0	0
20	0	0	0	0
21	13.0	6.0	0	0
22	1.0	1.0	0	0
23	0	0	0	0
24	0.5	0.5	0	0
25	0	0	0	0
26	0	0	0	0
27	0	0	4.5	3.0
28	29.5	9.0	0	0
29	0	0	0	0
30	2.5	2.5	4.5	2.5
31			1.5	1.0
月極値	35.0	9.0	37.5	5.5
旬合計 上旬	50.5		24.0	
旬合計 中旬	36.0		43.5	
旬合計 下旬	46.5		10.5	
月合計	133.0		78.0	

日降水量：1日の合計降水量

最大1時間降水量：任意の1時間値で最も多い値

表2 気温(°C)

茨城県常陸大宮(2016年)

観測日	4月			5月			
	平均	最高	最低	平均	最高	最低	
1	9.7	17.5	4.4	13.9	22.0	7.3	
2	9.5	13.6	6.7	13.7	19.3	10.1	
3	12.7	17.9	8.2	18.5	25.4	11.5	
4	12.7	17.8	8.1	18.5	26.6	11.2	
5	8.2	11.2	3.2	16.4	25.1	8.6	
6	10.2	20.4	0.7	14.9	21.1	6.5	
7	10.4	12.6	6.9	20.1	26.9	13.2	
8	12.7	20.7	7.7	18.4	25.7	11.5	
9	13.6	22.3	4.6	16.4	22.0	10.7	
10	13.1	22.2	7.0	17.0	21.1	14.2	
11	7.8	13.2	0.8	16.7	20.6	13.6	
12	6.7	14.2	-0.9	17.1	26.3	10.7	
13	11.1	17.0	5.7	17.6	26.1	9.7	
14	14.3	18.7	11.0	16.7	22.5	10.1	
15	11.9	17.0	2.5	13.5	20.9	7.4	
16	9.2	16.3	0.0	15.2	19.3	8.9	
17	15.6	23.1	7.0	14.8	18.5	10.3	
18	14.2	20.4	9.8	15.5	24.5	7.3	
19	10.7	18.5	6.2	15.7	25.2	7.5	
20	9.5	17.4	2.7	13.7	18.8	7.1	
21	12.6	18.4	6.6	16.3	24.5	8.0	
22	15.4	22.7	10.8	18.7	28.5	12.0	
23	15.6	20.9	11.5	19.6	29.9	10.4	
24	13.2	18.3	10.1	19.6	28.3	11.4	
25	13.6	19.8	9.2	19.0	23.9	15.1	
26	16.0	24.8	8.0	21.2	27.5	14.3	
27	14.9	20.9	10.8	17.4	20.5	14.7	
28	13.0	15.1	11.6	17.1	23.4	13.2	
29	11.7	18.1	4.4	19.6	27.2	11.9	
30	11.0	20.5	1.6	16.8	21.1	14.9	
31				18.9	24.8	14.3	
月極値		24.8	-0.9		29.9	6.5	
旬平均	上旬	11.3	17.6	5.8	16.8	23.5	10.5
	中旬	11.1	17.6	4.5	15.7	22.3	9.3
	下旬	13.7	20.0	8.5	18.6	25.4	12.7
月平均		12.0	18.4	6.2	17.0	23.8	10.9

最高(日最高気温)：任意の時分の観測値で最も高い値

最低(日最低気温)：任意の時分の観測値で最も低い値

表3 日照時間(h)

茨城県常陸大宮(2016年)

観測日	4月	5月
1	6.8	7.3
2	0.1	1.1
3	0.4	4.2
4	0.0	5.9
5	0.0	10.7
6	10.1	2.9
7	0.0	9.7
8	6.4	11.1
9	10.4	4.2
10	4.9	0.0
11	7.8	0.0
12	11.3	12.4
13	0.0	9.2
14	0.1	7.0
15	11.5	9.6
16	3.1	2.4
17	0.9	0.0
18	0.4	12.4
19	5.2	11.4
20	10.6	4.0
21	0.0	7.9
22	9.4	11.9
23	2.8	12.1
24	2.2	8.0
25	6.1	0.0
26	9.5	3.3
27	7.0	0.0
28	0.0	0.8
29	7.3	10.2
30	9.3	0.4
31		3.7
月極値	11.5	12.4
旬合計 上旬	39.1	57.1
旬合計 中旬	50.9	68.4
旬合計 下旬	53.6	58.3
月合計	143.6	183.8

表4 風向風速(m/s)

茨城県常陸大宮(2016年)

観測日	4月			5月		
	平均	最大	最多風向	平均	最大	最多風向
1	1.4	3.8	東南東	1.0	3.4	南
2	1.0	2.7	北	1.1	2.9	南
3	1.6	4.5	南	2.4	5.6	南
4	1.1	3.8	南南東	2.9	6.0	南南東
5	1.3	3.0	南	1.3	5.2	北
6	1.3	4.2	北	1.7	4.8	南南東
7	0.7	3.2	北	1.4	3.3	北北西
8	1.6	5.0	南南東	1.9	4.4	北北西
9	1.7	4.8	北	2.1	5.1	南南東
10	1.2	4.3	南	1.0	2.8	北北西
11	3.4	8.4	北北西	0.9	3.6	北北西
12	1.8	5.1	北	1.3	3.9	北
13	1.2	5.1	北	1.2	3.9	北
14	1.4	3.1	北北西	1.3	4.0	南南東
15	3.3	7.1	北北西	1.6	4.9	北
16	1.4	4.0	北	0.9	3.2	南
17	3.1	7.5	南	1.1	4.9	北北東
18	1.0	3.2	南	1.7	4.5	南南東
19	1.1	4.2	北北東	1.1	3.4	北
20	1.6	5.4	南南東	1.1	2.9	南南東
21	1.0	3.2	北	1.2	3.8	北
22	1.6	4.4	南	1.3	5.1	北北西
23	1.0	3.3	南	1.4	4.0	北北西
24	1.8	5.0	南	1.3	4.1	北北西
25	1.3	4.4	北	1.1	3.8	南南東
26	1.3	4.5	北	1.5	3.7	南
27	1.4	5.3	南南東	1.2	3.1	南南東
28	0.8	2.8	北	0.8	2.6	南南東
29	3.0	8.8	北北西	1.3	3.5	南南東
30	1.0	3.7	北	1.1	3.4	北北西
31				1.1	3.4	南南東
月極値	3.4	8.8		2.9	6.0	
旬平均	1.3			1.7		
中旬	1.9			1.2		
下旬	1.4			1.2		
月平均	1.5			1.4		

平均風速：10秒毎の値を積算して24時間で割った値

最大風速：10分間毎の風速のうち最も大きい値

最多風向：観測した風向のうち最も回数の多かった風向

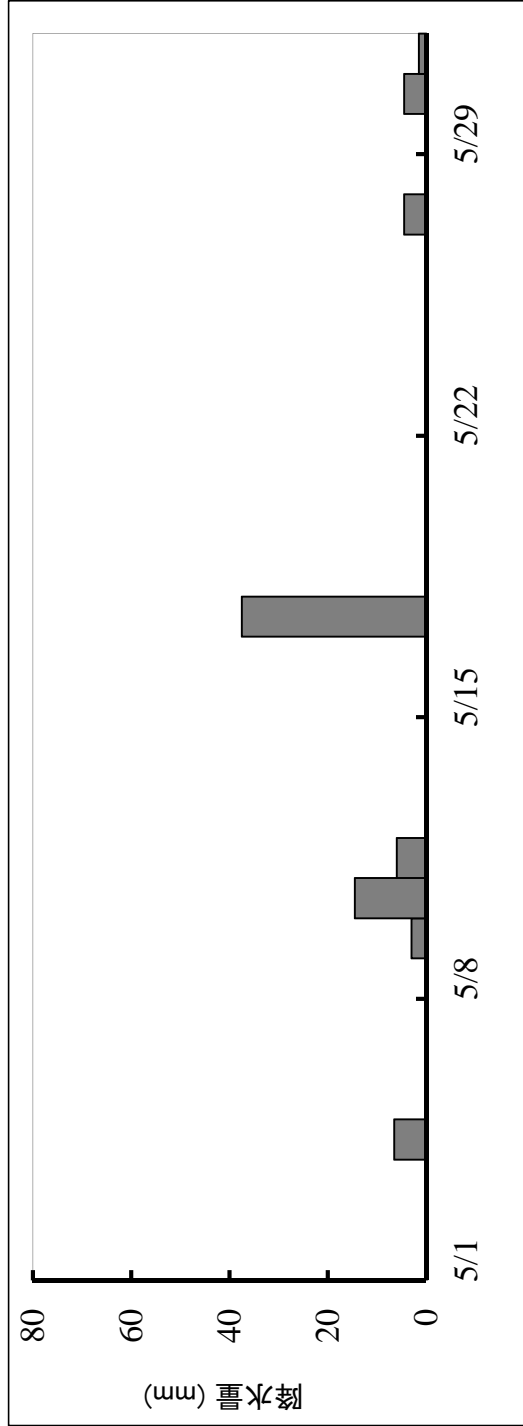
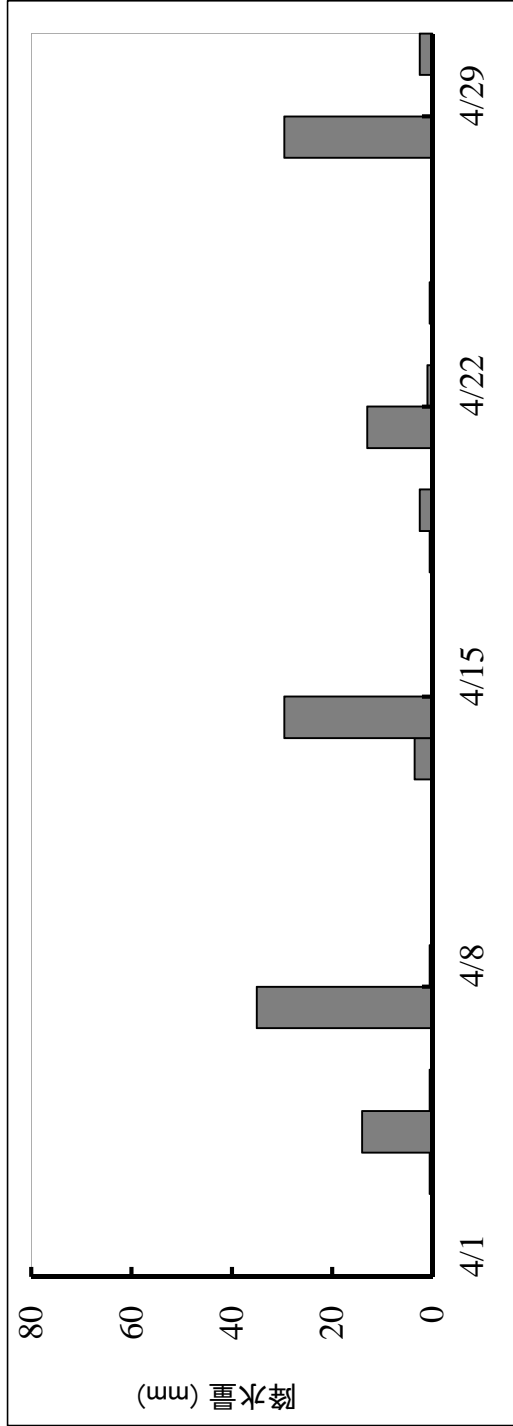


図1 降水量

茨城県常陸大宮(2016年)

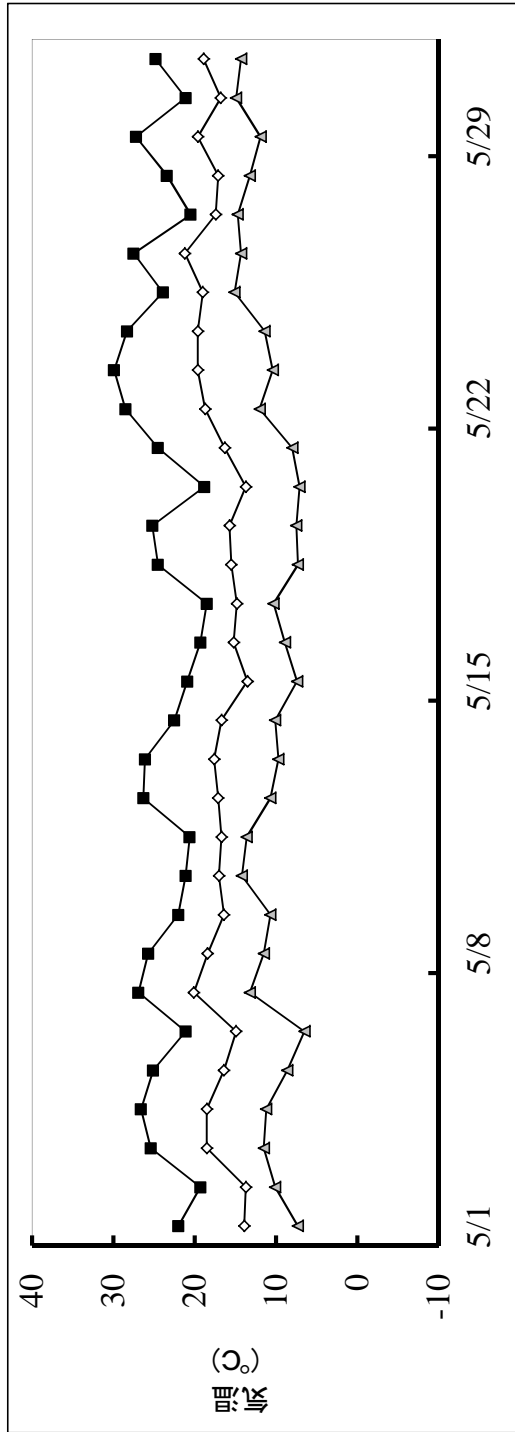
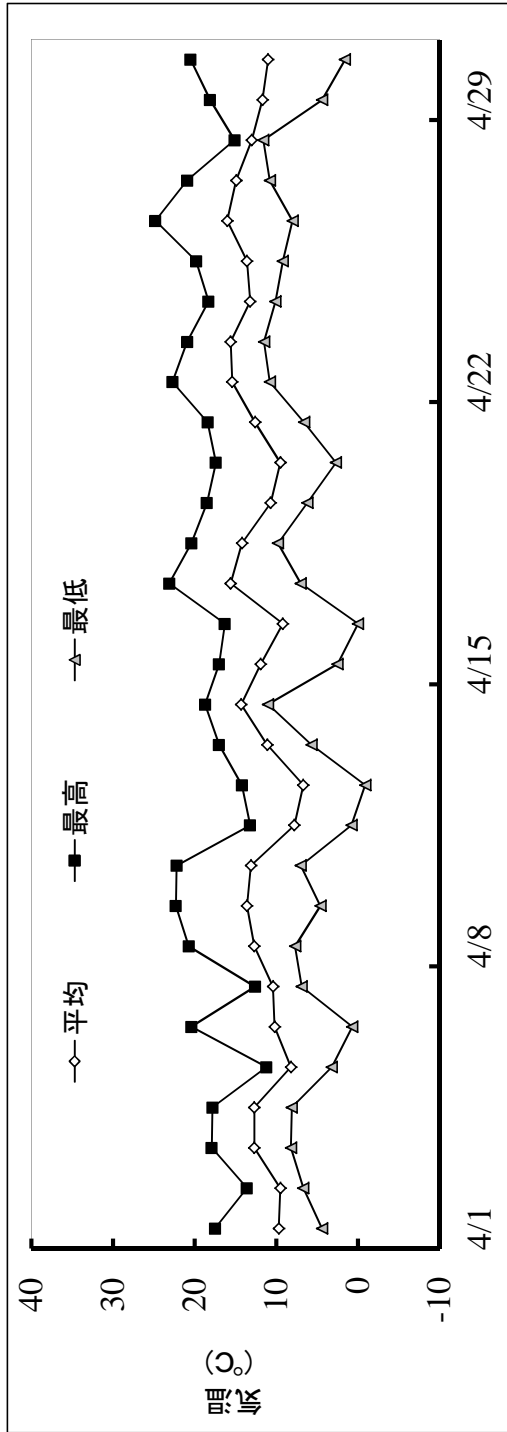


図2 気温 (平均・最高・最低)

茨城県常陸大宮 (2016年)

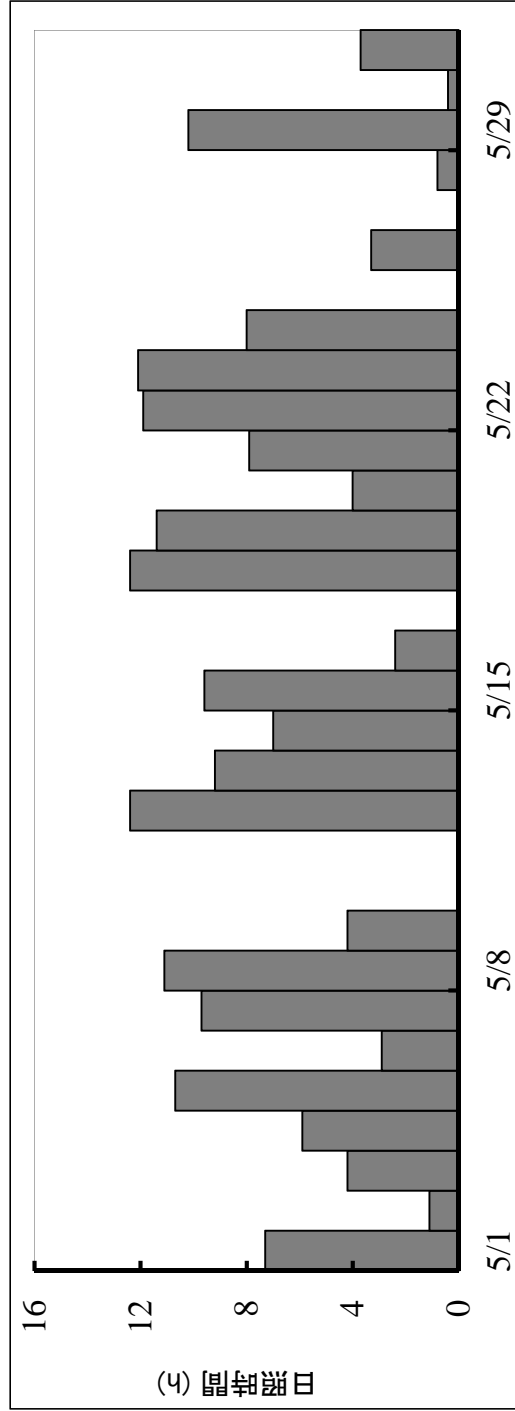
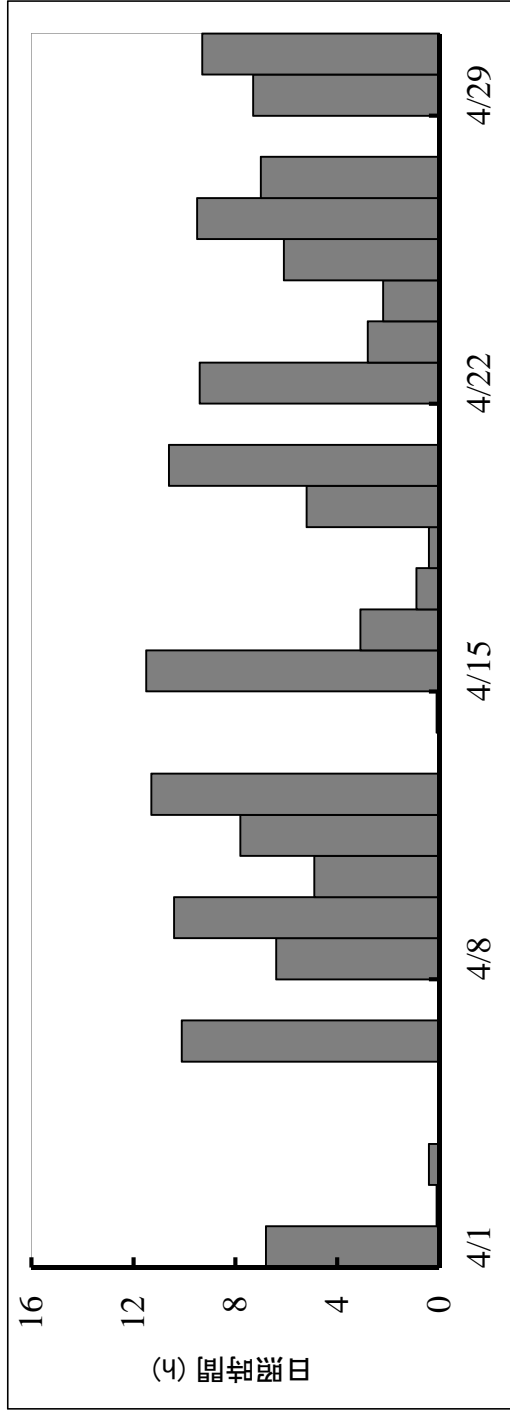


図3 日照時間

茨城県常陸大宮(2016年)

資料2 農薬分析方法
(プレチラクロール)

1 試薬及び機器

プレチラクロール標準品	: 和光純薬 残留農薬試験用
アセトニトリル	: SIGMA-ALDRICH HPLC用
	: 関東化学 LC/MS用
ギ酸	: 和光純薬 LC/MS用
蒸留水	: 関東化学 LC/MS用
アセトン	: 関東化学 特級
ガラス繊維ろ紙	: Whatman GF/B 径60 mm
固相抽出カラム	: GL Science InertSep mini RP-1 (230 mg)
固相抽出装置	: GL Science AQUA LoaderⅢ SPL798
精製水製造装置	: ヤマト科学 WA33
ロータリーエバポレーター	: 東京理化器械 N-1110
ウォーターバス	: 東京理化器械 SB-1200
シリンジフィルター	: Agilent エコノフィルタ (孔径0.2 μ m)

高速液体クロマトグラフ - ダンデム型質量分析計 (LC-MS/MS)

高速液体クロマトグラフ部	: Waters ACQUITY UPLC H-Class
質量分析計部	: Waters Xevo TQ-S micro
データ処理ソフト	: Waters MassLynx 4.1

2 LC-MS/MS操作条件

① 高速液体クロマトグラフ操作条件

分離カラム : GL Science InertSustainC18
 内径 2.1 mm×長さ 100 mm、粒径 2 μm
 移動相組成 : 移動相 C 0.1% ぎ酸水溶液
 移動相 D 0.1% ぎ酸含有アセトニトリル溶液
 グラジエント溶離プログラム :

時間 (min)	移動相 C (%)	移動相 D (%)
0.00	85.0	15.0
0.40	60.0	40.0
1.40	60.0	40.0
2.40	50.0	50.0
3.20	45.0	55.0
7.00	5.0	95.0
10.00	0.0	100.0
12.00	0.0	100.0
12.20	85.0	15.0
15.00	85.0	15.0

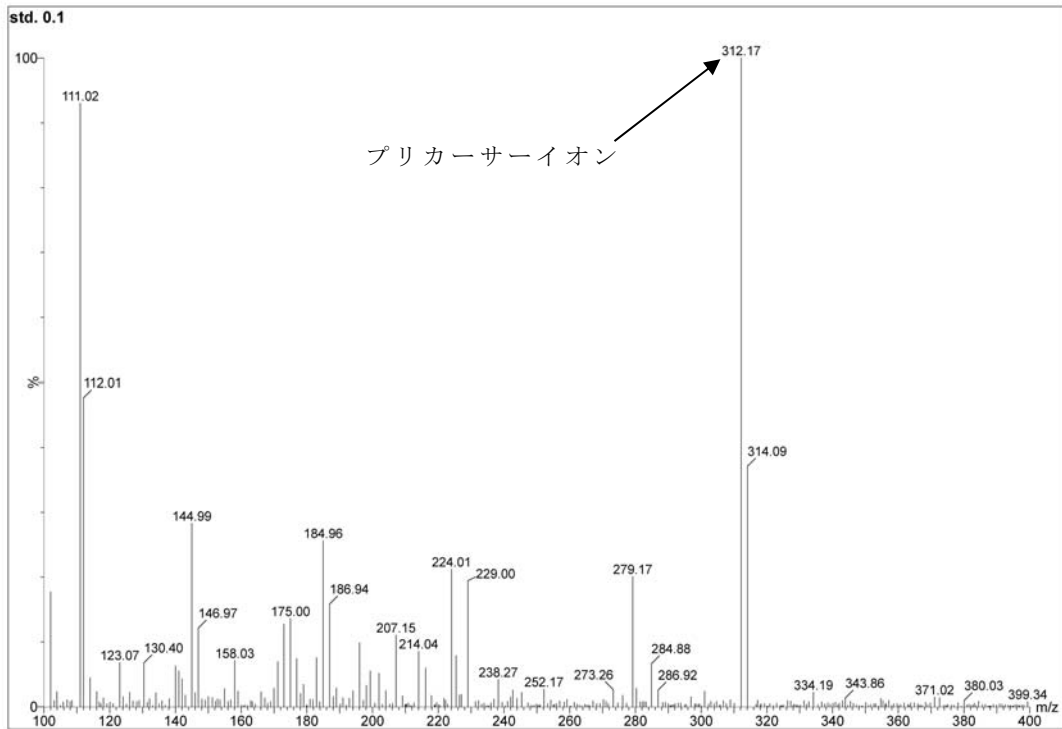
注入量 : 2 μL
 移動相流速 : 0.4 mL/min
 カラムオープン温度 : 40°C

② 質量分析計操作条件

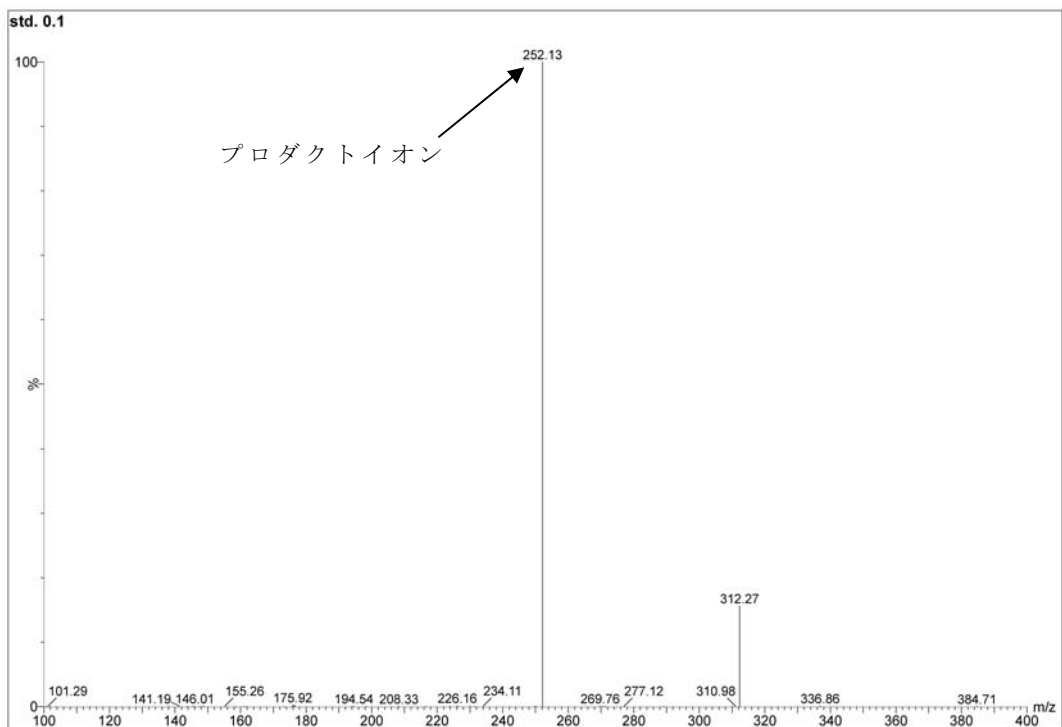
イオン化モード : エレクトロスプレーイオン化法 (ESI)
 測定モード : MRM
 極性モード : 正イオンモード
 スプレー電圧 : 0.4 kV
 イオン源温度 : 150°C
 コーンガス流量 : 50 L/h
 脱溶媒温度 : 500°C
 脱溶媒ガス流量 : 1000 L/h

測定イオン

化合物名	プリカーサーイオン (<i>m/z</i>)	プロダクトイオン (<i>m/z</i>)
プレチラクロール	312	252



プレチラクロールの MS スペクトル



プレチラクロール (プリカーサーイオン m/z 312) の MS/MS スペクトル

3 定量限界及び検出限界

試料水0.2 L、測定用試料溶液2 mL、高速液体クロマトグラフ注入量2 μ Lとした。プレチラクロールの定量限界相当量は0.0002 ng、最小検出量は0.0001 ngとした。これらの条件より定量限界及び検出限界は次式より求めた。

< 定量限界 >

$$\frac{\frac{0.0002}{1000} (\mu\text{g}) \times 2 (\text{mL})}{\frac{2}{1000} (\text{mL}) \times 0.2 (\text{L})} = 0.001 (\mu\text{g/L})$$

< 検出限界 >

$$\frac{\frac{0.0001}{1000} (\mu\text{g}) \times 2 (\text{mL})}{\frac{2}{1000} (\text{mL}) \times 0.2 (\text{L})} = 0.0005 (\mu\text{g/L})$$

4 回収試験

回収試験はプレチラクロールの濃度が0.001 μ g/L、0.1 μ g/L及び3 μ g/Lとなるように河川水に標準溶液を添加した。抽出操作は「7 抽出操作」、定量は「8 定量操作」に従って行った。併行繰り返し数は3回とした。回収試験の結果を次表に示した。

表 回収試験結果

化合物名	添加濃度 (μ g/L)	回収率 (%)			平均回収率 (%)	変動係数 (%)
		1	2	3		
プレチラクロール	0.001	99	95	92	95	3.7
	0.1	93	92	90	92	1.7
	3	96	94	94	95	1.2

5 保存安定性試験

保存安定性試験として設定濃度0.1 μ g/Lとなるように河川水に標準溶液を添加し、7日間冷蔵保存した。その後抽出操作は「7 抽出操作」、定量は「8 定量操作」に従って行った。併行繰り返し回数は2回とした。保存安定性試験の結果を次表に示した。

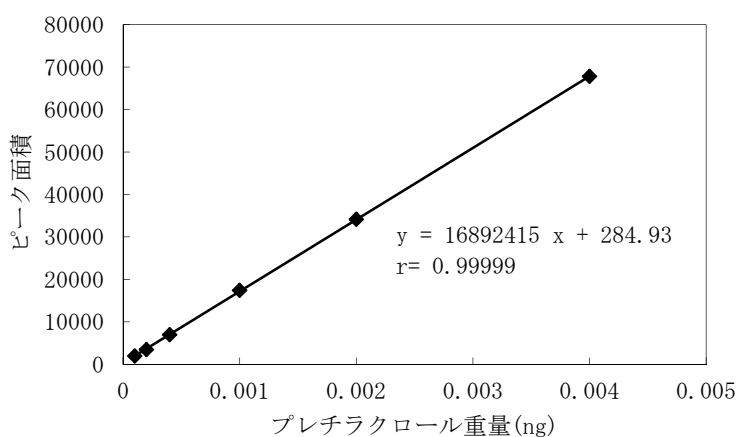
表 保存安定性試験結果

化合物名	添加濃度 (μ g/L)	回収率 (%)		平均回収率 (%)
		1	2	
プレチラクロール	0.1	101	101	101

6 検量線の作成

プレチラクロール標準品12.5 mg（純度100%換算値）を25 mL容のメスフラスコにとり、アセトニトリルで定容して500 mg/L標準原液とした。この標準原液をアセトニトリルで希釈して0.00005、0.0001、0.0002、0.0005、0.001及び0.002 mg/Lの標準溶液を調製し、検量線溶液とした。

これらの検量線溶液2 μ LをLC-MS/MSに注入し、縦軸にピーク面積、横軸にプレチラクロール重量をプロットし、最小二乗法により検量線を作成した。



プレチラクロール検量線の一例

7 抽出操作

- ① 試料水をガラス繊維ろ紙でろ過し、少量のアセトンでガラス繊維ろ紙を洗い試料に合わせた。
- ② 固相抽出カラム（mini RP-1）をアセトニトリル5 mL次いで精製水10 mLでコンディショニングした。
- ③ 固相抽出カラムに試料水を流速10 mL/minで20分間通水した（計200 mL）。
- ④ 精製水5 mLを通水した後、約1分間カラム内を吸引して脱水した。
- ⑤ 固相抽出カラムにアセトニトリルを流速5 mL/minで2分間注入し（計10 mL）、溶出液をナス型フラスコに受けた。
- ⑥ 40℃以下の水浴中でロータリーエバポレーターを用いて溶媒を留去し、窒素気流下で乾固させた。

- ⑦ 残留物にアセトニトリルを加えて溶解し、(溶液中のプレチラクロール濃度として0.0001~0.002 mg/L；最小液量2 mL) 測定用試料溶液とした。
この溶液の一部をシリンジフィルターに通して測定液とした。

8 定量操作

「7 抽出操作」で前処理した試料を「2 LC-MS/MS操作条件」に設定した条件でプレチラクロールを測定した。「6 検量線の作成」で作成した検量線を用い、得られたピーク面積から測定液中のプレチラクロールの量 (ng) を求めた。

試料中のプレチラクロール濃度は次式より算出した。

$$\frac{\frac{A}{1000} (\mu\text{g}) \times B (\text{mL})}{\frac{2}{1000} (\text{mL}) \times 0.2 (\text{L})} = \text{試料中のプレチラクロール濃度} (\mu\text{g/L})$$

A：検量線より得られた測定液中のプレチラクロールの量 (ng)

B：測定用試料溶液の量 (mL)

【分析フローチャート】

試 料

ガラス繊維ろ紙 (GF/B) でろ過
ガラス繊維ろ紙を少量のアセトンで洗浄

固相抽出 (mini RP-1、230 mg)

mini RP-1 をアセトニトリル 5 mL、精製水 10 mL でコンディショニング
試料水を通水 (10 mL/min、20 分 合計 200 mL)
精製水 5 mL を通水
吸引乾燥 1 分

溶 出

アセトニトリル 10mL で溶出 (5 mL/min)
減圧濃縮、窒素気流下で溶媒除去
アセトニトリル定容
シリンジフィルターろ過

LC/MS/MS 定量

資料3 クロマトグラムの一例

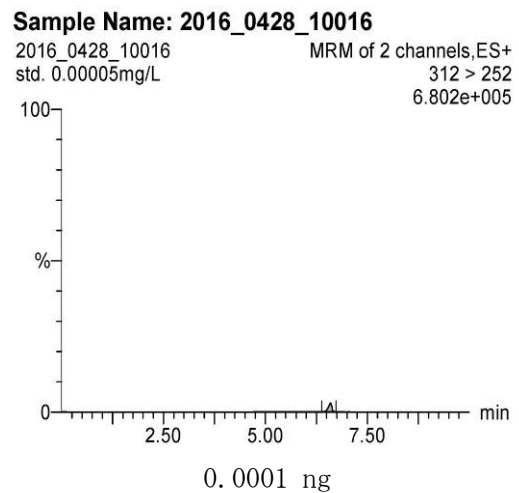
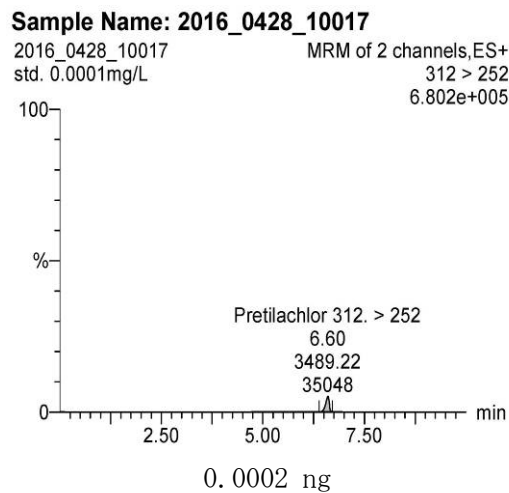
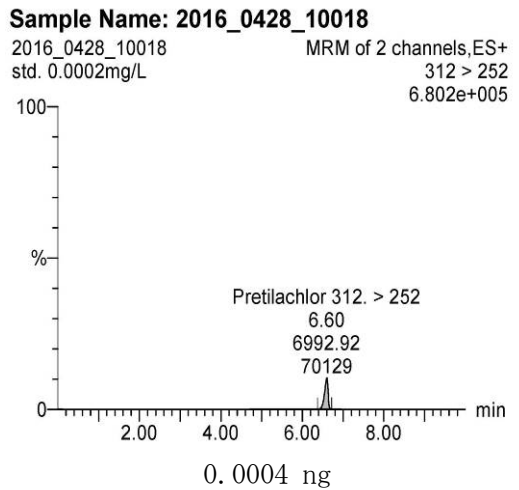
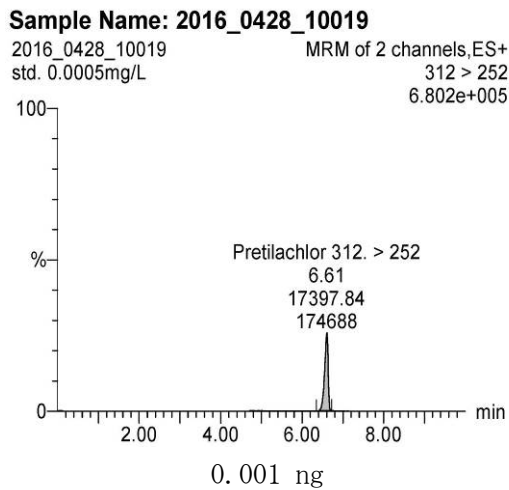
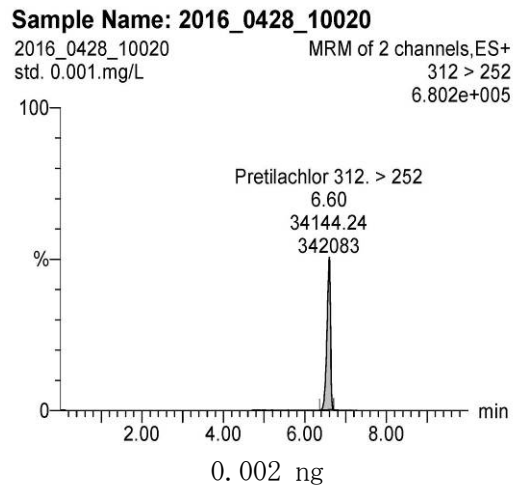
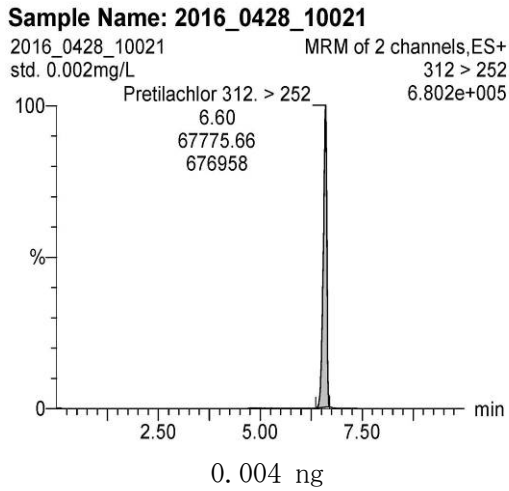
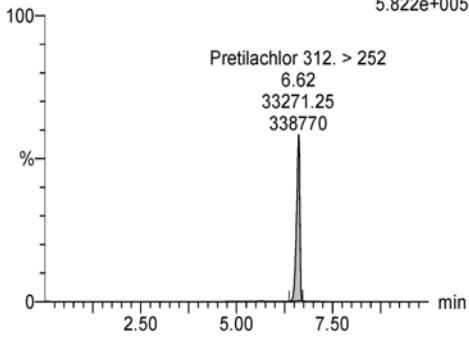


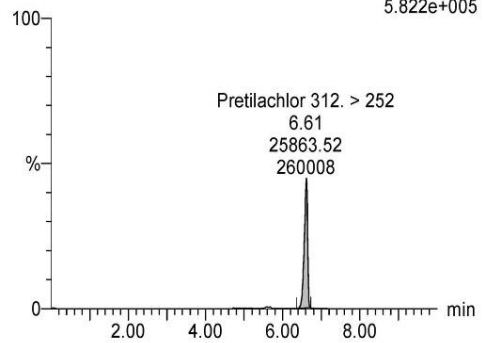
図1 プレチラクロール標準品のクロマトグラム

Sample Name: 2016_0525_10048
 2016_0525_10048 MRM of 2 channels, ES+
 R-1(3ug/L)[500mL] 312 > 252
 5.822e+005



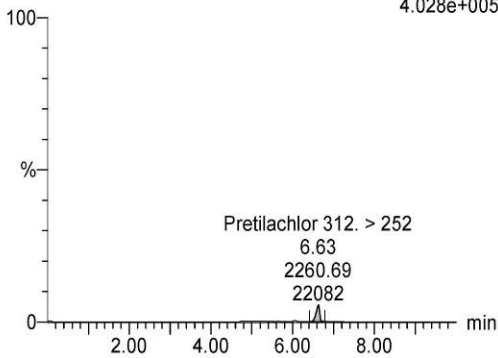
2 μ L/500 mL/0.2 L
 (3 μ g/L)

Sample Name: 2016_0525_10045
 2016_0525_10045 MRM of 2 channels, ES+
 R-1(0.1ug/L)[20mL] 312 > 252
 5.822e+005



2 μ L/20 mL/0.2 L
 (0.1 μ g/L)

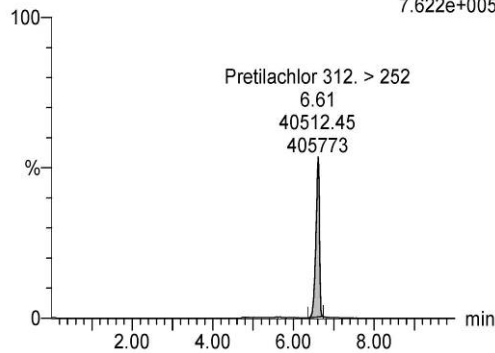
Sample Name: 2016_0530_10013
 2016_0530_10013 MRM of 2 channels, ES+
 r-1 0.001 ug/L[2mL] 312 > 252
 4.028e+005



2 μ L/2 mL/0.2 L
 (0.001 μ g/L)

図2 プレチラクロール回収試験のクロマトグラム

Sample Name: 2016_0615_10008
 2016_0615_10008 MRM of 2 channels, ES+
 SR-1(0.1ppb)[20mL] 312 > 252
 7.622e+005



2 μ L/20 mL/0.2 L
 (0.1 μ g/L 7日間保存)

図3 プレチラクロール保存安定性試験のクロマトグラム

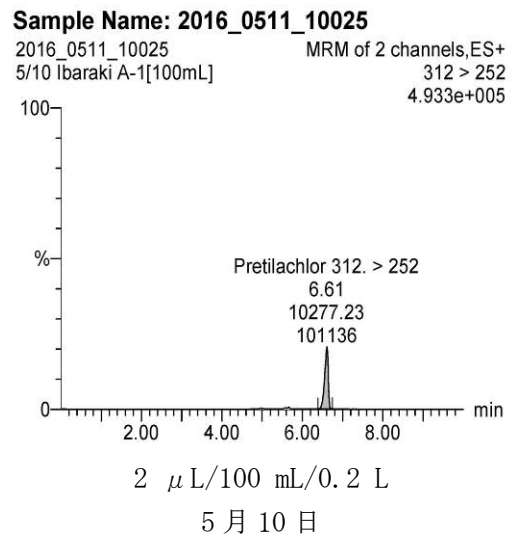
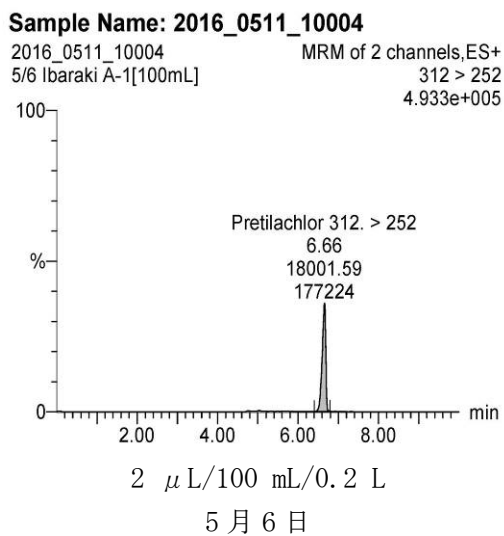
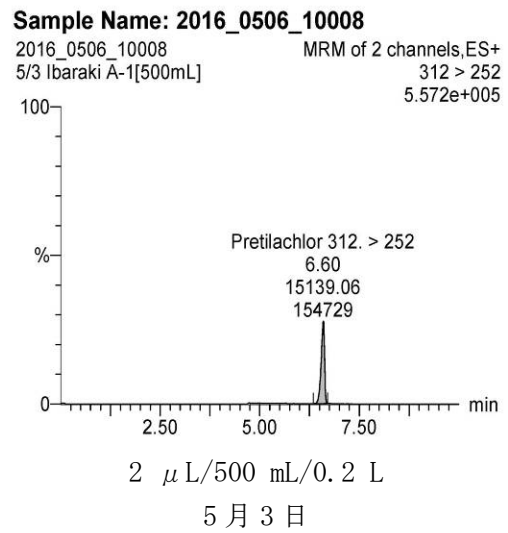
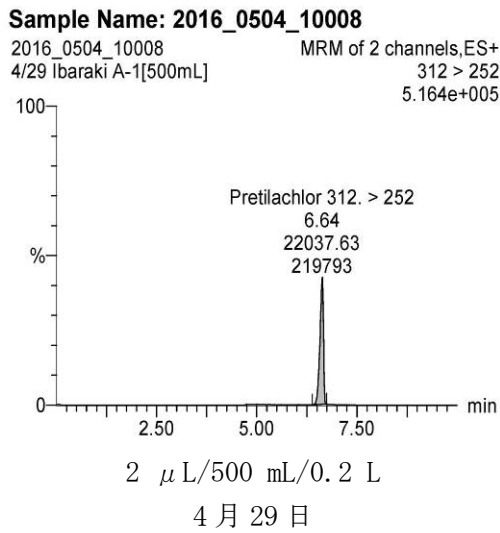
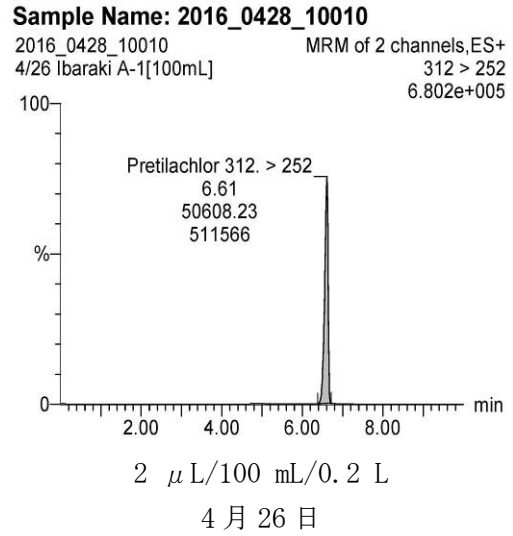
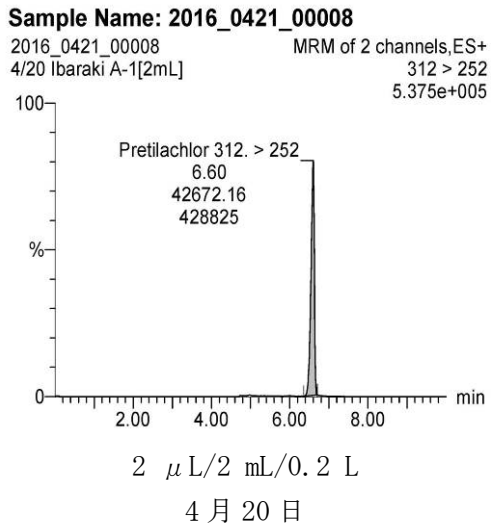
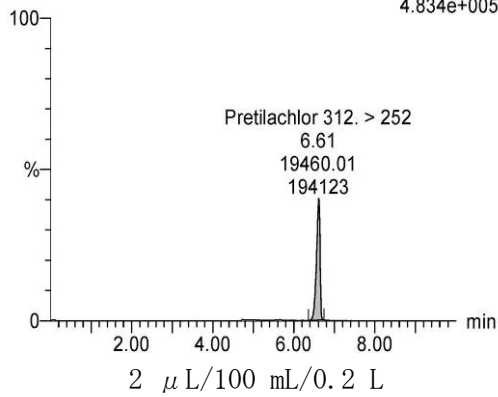


図 4-1 試料のクロマトグラム(プレチラクロール 浅川橋)

Sample Name: 2016_0518_10011

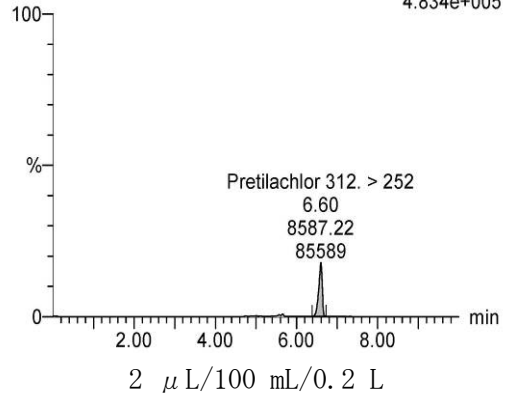
2016_0518_10011 MRM of 2 channels, ES+
5/13 Ibaraki A-1[100mL] 312 > 252
4.834e+005



5月13日

Sample Name: 2016_0518_10032

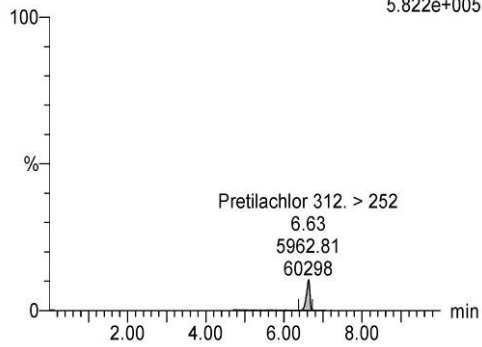
2016_0518_10032 MRM of 2 channels, ES+
5/17 Ibaraki A-1[100mL] 312 > 252
4.834e+005



5月17日

Sample Name: 2016_0525_10011

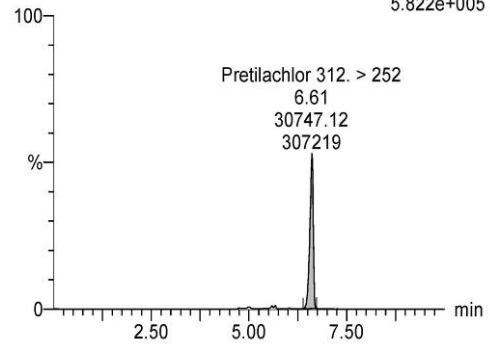
2016_0525_10011 MRM of 2 channels, ES+
5/20 Ibaraki A-1[100mL] 312 > 252
5.822e+005



5月20日

Sample Name: 2016_0525_10025

2016_0525_10025 MRM of 2 channels, ES+
5/24 Ibaraki A-1[10mL] 312 > 252
5.822e+005

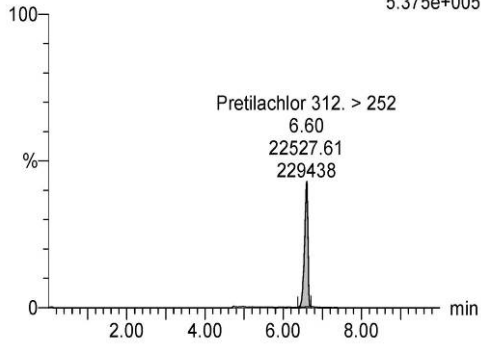


5月24日

図 4-2 試料のクロマトグラム(プレチラクロール 浅川橋)

Sample Name: 2016_0421_00010

2016_0421_00010 MRM of 2 channels, ES+
4/20 Ibaraki B-1[2mL] 312 > 252
5.375e+005

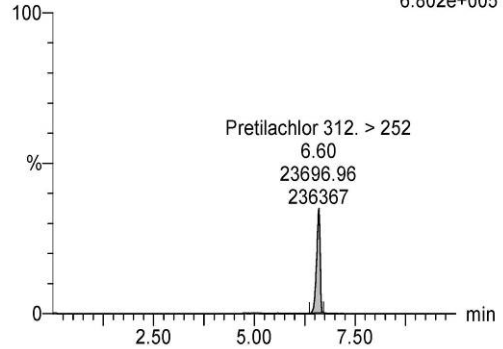


2 μ L/2 mL/0.2 L

4月20日

Sample Name: 2016_0428_10012

2016_0428_10012 MRM of 2 channels, ES+
4/26 Ibaraki B-1[100mL] 312 > 252
6.802e+005

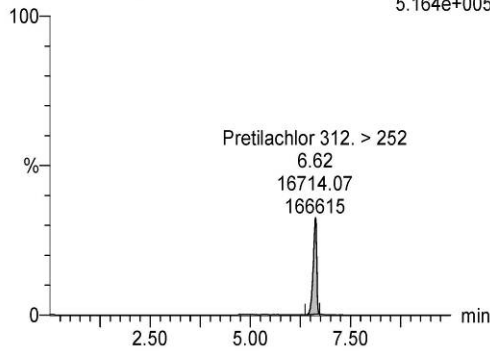


2 μ L/100 mL/0.2 L

4月26日

Sample Name: 2016_0504_10010

2016_0504_10010 MRM of 2 channels, ES+
4/29 Ibaraki B-1[500mL] 312 > 252
5.164e+005

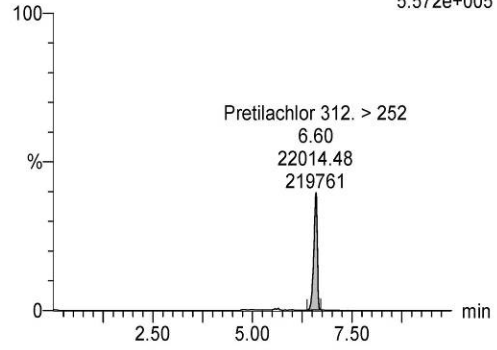


2 μ L/500 mL/0.2 L

4月29日

Sample Name: 2016_0506_10010

2016_0506_10010 MRM of 2 channels, ES+
5/3 Ibaraki B-1[500mL] 312 > 252
5.572e+005

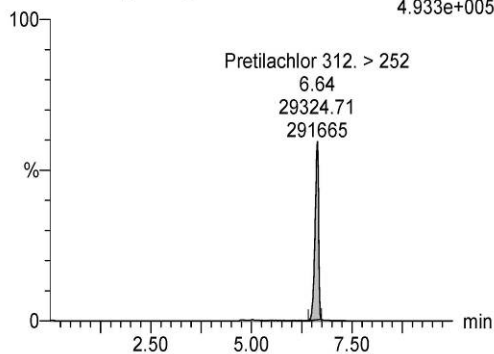


2 μ L/500 mL/0.2 L

5月3日

Sample Name: 2016_0511_10006

2016_0511_10006 MRM of 2 channels, ES+
5/6 Ibaraki B-1[100mL] 312 > 252
4.933e+005

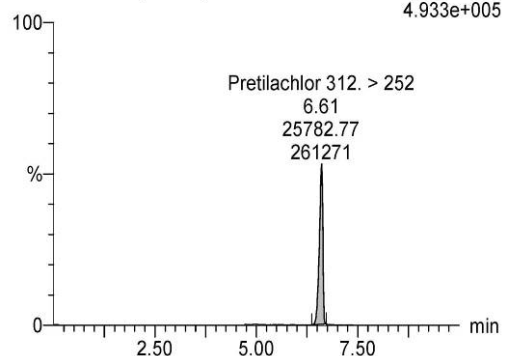


2 μ L/100 mL/0.2 L

5月6日

Sample Name: 2016_0511_10027

2016_0511_10027 MRM of 2 channels, ES+
5/10 Ibaraki B-1[100mL] 312 > 252
4.933e+005



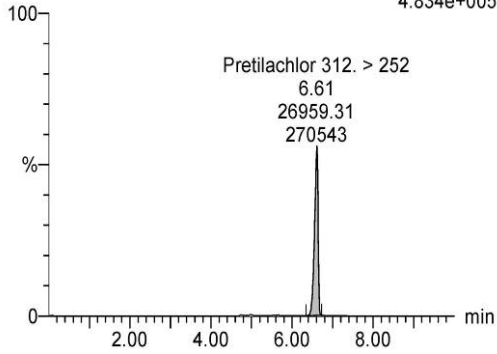
2 μ L/100 mL/0.2 L

5月10日

図 5-1 試料のクロマトグラム(プレチラクロール 東橋)

Sample Name: 2016_0518_10013

2016_0518_10013 MRM of 2 channels, ES+
5/13 Ibaraki B-1[100mL] 312 > 252
4.834e+005

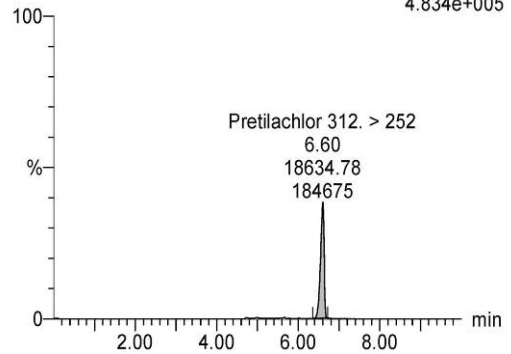


2 μ L/100 mL/0.2 L

5月13日

Sample Name: 2016_0518_10034

2016_0518_10034 MRM of 2 channels, ES+
5/17 Ibaraki B-1[100mL] 312 > 252
4.834e+005

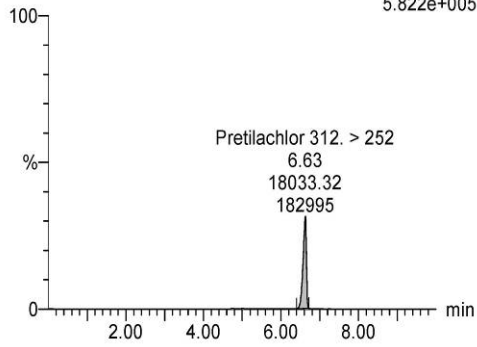


2 μ L/100 mL/0.2 L

5月17日

Sample Name: 2016_0525_10013

2016_0525_10013 MRM of 2 channels, ES+
5/20 Ibaraki B-1[100mL] 312 > 252
5.822e+005

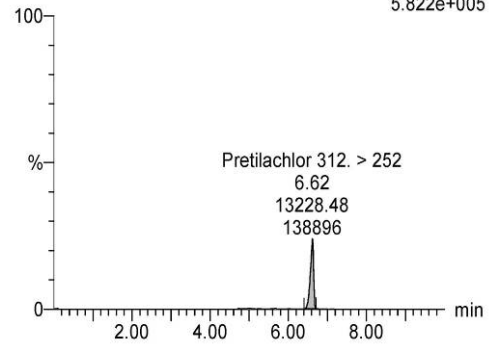


2 μ L/100 mL/0.2 L

5月20日

Sample Name: 2016_0525_10034

2016_0525_10034 MRM of 2 channels, ES+
5/24 Ibaraki B-1[100mL] 312 > 252
5.822e+005



2 μ L/100 mL/0.2 L

5月24日

図 5-2 試料のクロマトグラム(プレチラクロール 東橋)

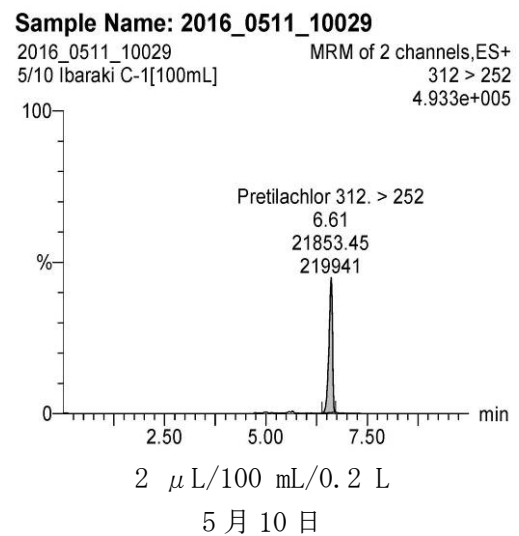
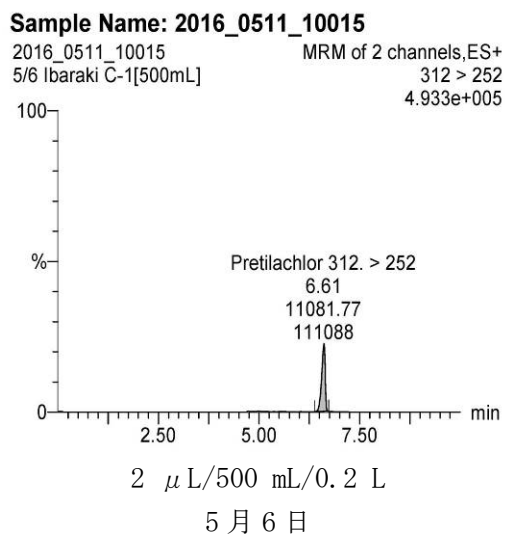
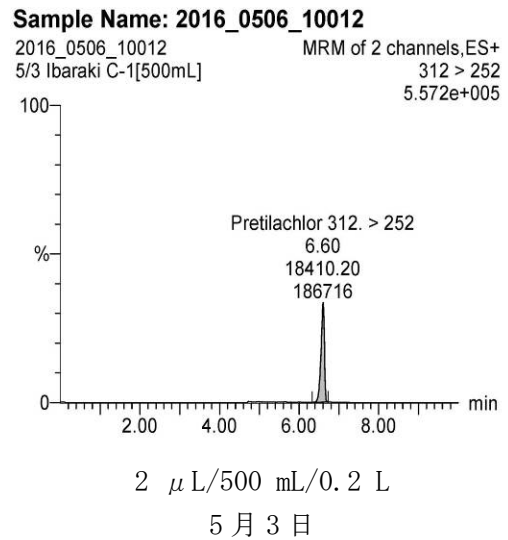
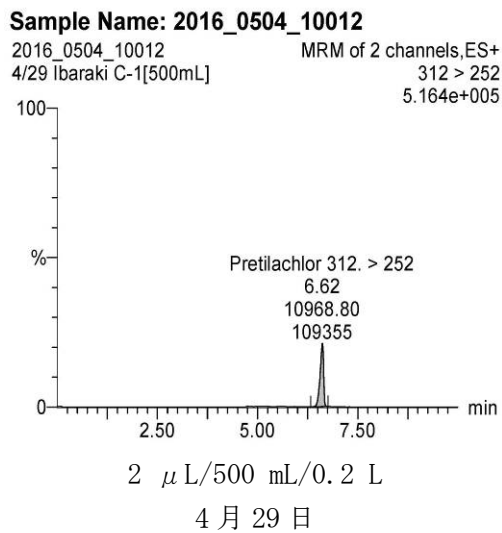
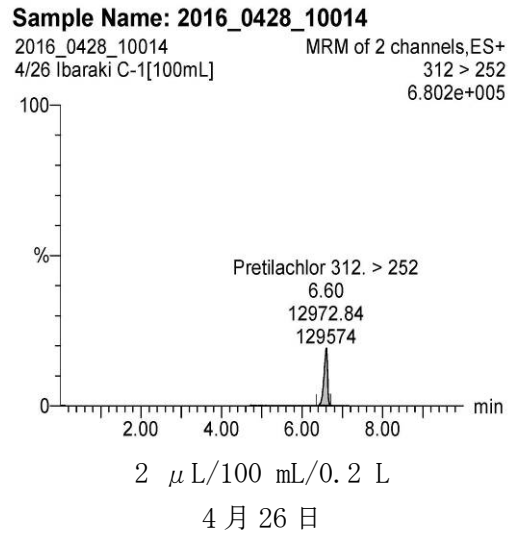
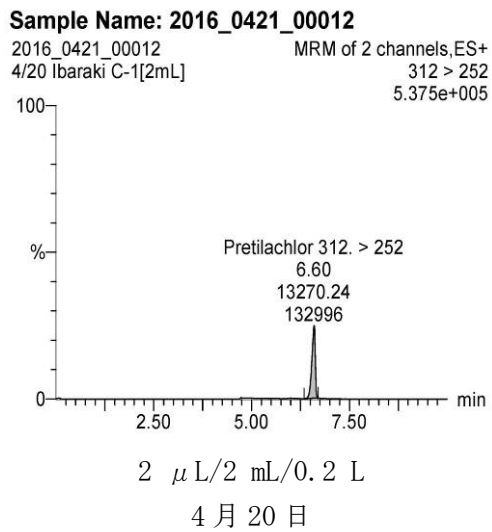
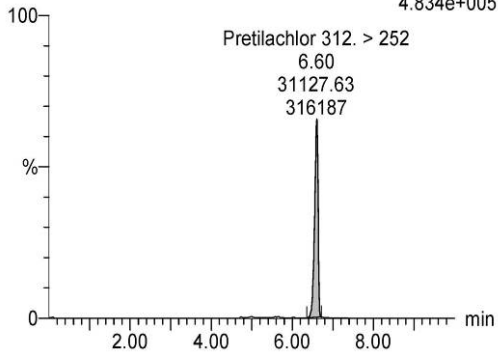


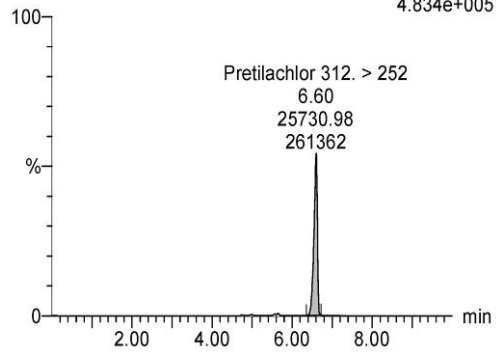
図6-1 試料のクロマトグラム(プレチラクロール 新落合橋)

Sample Name: 2016_0518_10015
 2016_0518_10015 MRM of 2 channels, ES+
 5/13 Ibaraki C-1[100mL] 312 > 252
 4.834e+005



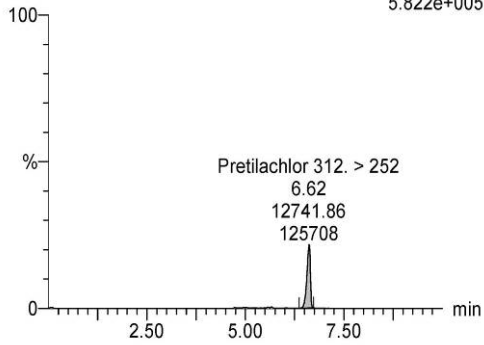
2 μ L/100 mL/0.2 L
 5月13日

Sample Name: 2016_0518_10036
 2016_0518_10036 MRM of 2 channels, ES+
 5/17 Ibaraki C-1[100mL] 312 > 252
 4.834e+005



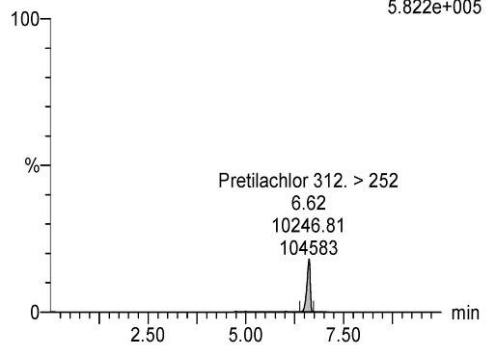
2 μ L/100 mL/0.2 L
 5月17日

Sample Name: 2016_0525_10015
 2016_0525_10015 MRM of 2 channels, ES+
 5/20 Ibaraki C-1[100mL] 312 > 252
 5.822e+005



2 μ L/100 mL/0.2 L
 5月20日

Sample Name: 2016_0525_10036
 2016_0525_10036 MRM of 2 channels, ES+
 5/24 Ibaraki C-1[100mL] 312 > 252
 5.822e+005



2 μ L/100 mL/0.2 L
 5月24日

図6-2 試料のクロマトグラム(プレチラクロール 新落合橋)

資料4 採水時の写真

<p>業務名： 平成28年度 河川における農薬濃度 モニタリング調査</p> <p>作業工程： 河川状況</p> <p>調査地点： 浅川橋</p> <p>撮影日時： 平成28年4月20日</p>	
<p>業務名： 平成28年度 河川における農薬濃度 モニタリング調査</p> <p>作業工程： 河川状況</p> <p>調査地点： 浅川橋</p> <p>撮影日時： 平成28年4月26日</p>	
<p>業務名： 平成28年度 河川における農薬濃度 モニタリング調査</p> <p>作業工程： 河川状況</p> <p>調査地点： 浅川橋</p> <p>撮影日時： 平成28年4月29日</p>	

<p>業務名： 平成28年度 河川における農薬濃度 モニタリング調査</p> <p>作業工程： 河川状況</p> <p>調査地点： 浅川橋</p> <p>撮影日時： 平成28年5月3日</p>	 <p>A photograph of a river with a sign in the foreground. The sign reads: 平成28年度 河川における 農薬濃度モニタリング調査, 浅川橋, 河川状況, 5月3日, 株エスコ.</p>
<p>業務名： 平成28年度 河川における農薬濃度 モニタリング調査</p> <p>作業工程： 河川状況</p> <p>調査地点： 浅川橋</p> <p>撮影日時： 平成28年5月6日</p>	 <p>A photograph of a river with a sign in the foreground. The sign reads: 平成28年度 河川における 農薬濃度モニタリング調査, 浅川橋 河川状況, 2016年5月6日, 株エスコ.</p>
<p>業務名： 平成28年度 河川における農薬濃度 モニタリング調査</p> <p>作業工程： 河川状況</p> <p>調査地点： 浅川橋</p> <p>撮影日時： 平成28年5月10日</p>	 <p>A photograph of a river with a sign in the foreground. The sign reads: 平成28年度 河川における 農薬濃度モニタリング調査, 浅川橋 河川状況, 2016年5月10日, 株エスコ.</p>

<p>業務名： 平成28年度 河川における農薬濃度 モニタリング調査</p> <p>作業工程： 河川状況</p> <p>調査地点： 浅川橋</p> <p>撮影日時： 平成28年5月13日</p>	 <p>A photograph of a river flowing through a green landscape under a blue sky with scattered white clouds. A person's hand is visible in the bottom right corner holding a white sign. The sign contains the following text: 平成28年度 河川における 農薬濃度モニタリング調査, 浅川橋 河川状況, 2016年5月13日, 株エスコ.</p>
<p>業務名： 平成28年度 河川における農薬濃度 モニタリング調査</p> <p>作業工程： 河川状況</p> <p>調査地点： 浅川橋</p> <p>撮影日時： 平成28年5月17日</p>	 <p>A photograph of a river flowing through a green landscape under an overcast, grey sky. A person's hand is visible in the bottom right corner holding a white sign. The sign contains the following text: 平成28年度 河川における 農薬濃度モニタリング調査, 浅川橋 河川状況, 2016年5月17日, 株エスコ.</p>
<p>業務名： 平成28年度 河川における農薬濃度 モニタリング調査</p> <p>作業工程： 河川状況</p> <p>調査地点： 浅川橋</p> <p>撮影日時： 平成28年5月20日</p>	 <p>A photograph of a river flowing through a green landscape under a grey, overcast sky. A person's hand is visible in the bottom right corner holding a white sign. The sign contains the following text: 平成28年度 河川における 農薬濃度モニタリング調査, 浅川橋 河川状況, 2016年5月20日, 株エスコ.</p>

業務名：
平成28年度
河川における農薬濃度
モニタリング調査

作業工程：
河川状況

調査地点：
浅川橋

撮影日時：
平成28年5月24日



業務名：
平成28年度
河川における農薬濃度
モニタリング調査

作業工程：
河川状況

調査地点：
東橋

撮影日時：
平成28年4月20日



業務名：
平成28年度
河川における農薬濃度
モニタリング調査

作業工程：
河川状況

調査地点：
東橋

撮影日時：
平成28年4月26日



業務名：
平成28年度
河川における農薬濃度
モニタリング調査




作業工程：
河川状況

調査地点：
東橋

撮影日時：
平成28年4月29日



<p>業務名： 平成28年度 河川における農薬濃度 モニタリング調査</p> <p>作業工程： 河川状況</p> <p>調査地点： 東橋</p> <p>撮影日時： 平成28年5月3日</p>	
<p>業務名： 平成28年度 河川における農薬濃度 モニタリング調査</p> <p>作業工程： 河川状況</p> <p>調査地点： 東橋</p> <p>撮影日時： 平成28年5月6日</p>	
<p>業務名： 平成28年度 河川における農薬濃度 モニタリング調査</p> <p>作業工程： 河川状況</p> <p>調査地点： 東橋</p> <p>撮影日時： 平成28年5月10日</p>	

<p>業務名： 平成28年度 河川における農薬濃度 モニタリング調査</p> <p>作業工程： 河川状況</p> <p>調査地点： 東橋</p> <p>撮影日時： 平成28年5月13日</p>	
<p>業務名： 平成28年度 河川における農薬濃度 モニタリング調査</p> <p>作業工程： 河川状況</p> <p>調査地点： 東橋</p> <p>撮影日時： 平成28年5月17日</p>	
<p>業務名： 平成28年度 河川における農薬濃度 モニタリング調査</p> <p>作業工程： 河川状況</p> <p>調査地点： 東橋</p> <p>撮影日時： 平成28年5月20日</p>	

業務名：
平成28年度
河川における農薬濃度
モニタリング調査

作業工程：
河川状況

調査地点：
東橋

撮影日時：
平成28年5月24日



<p>業務名： 平成28年度 河川における農薬濃度 モニタリング調査</p> <p>作業工程： 河川状況</p> <p>調査地点： 新落合橋</p> <p>撮影日時： 平成28年4月20日</p>	
<p>業務名： 平成28年度 河川における農薬濃度 モニタリング調査</p> <p>作業工程： 河川状況</p> <p>調査地点： 新落合橋</p> <p>撮影日時： 平成28年4月26日</p>	
<p>業務名： 平成28年度 河川における農薬濃度 モニタリング調査</p> <p>作業工程： 河川状況</p> <p>調査地点： 新落合橋</p> <p>撮影日時： 平成28年4月29日</p>	

<p>業務名： 平成28年度 河川における農薬濃度 モニタリング調査</p> <p>作業工程： 河川状況</p> <p>調査地点： 新落合橋</p> <p>撮影日時： 平成28年5月3日</p>	 <p>A photograph of a river flowing through a green field. A person is holding a white sign in the foreground. The sign contains the following text: 平成28年度 河川における 農薬濃度モニタリング調査, 新落合橋 河川状況, 5月3日 株エスコ.</p>
<p>業務名： 平成28年度 河川における農薬濃度 モニタリング調査</p> <p>作業工程： 河川状況</p> <p>調査地点： 新落合橋</p> <p>撮影日時： 平成28年5月6日</p>	 <p>A photograph of a river flowing through a green field. A person is holding a white sign in the foreground. The sign contains the following text: 平成28年度 河川における 農薬濃度モニタリング調査, 新落合橋 河川状況, 2016年5月6日 株エスコ.</p>
<p>業務名： 平成28年度 河川における農薬濃度 モニタリング調査</p> <p>作業工程： 河川状況</p> <p>調査地点： 新落合橋</p> <p>撮影日時： 平成28年5月10日</p>	 <p>A photograph of a river flowing through a green field. A person is holding a white sign in the foreground. The sign contains the following text: 平成28年度 河川における 農薬濃度モニタリング調査, 新落合橋 河川状況, 2016年5月10日 株エスコ.</p>

<p>業務名： 平成28年度 河川における農薬濃度 モニタリング調査</p> <p>作業工程： 河川状況</p> <p>調査地点： 新落合橋</p> <p>撮影日時： 平成28年5月13日</p>	 <p>A photograph of a river channel with a concrete-lined bank on the left and a grassy bank on the right. A person is holding a white sign in the foreground. The sign contains the following text: 平成28年度 河川における 農薬濃度モニタリング調査, 新落合橋 河川状況, 2016年5月13日 株エスコ.</p>
<p>業務名： 平成28年度 河川における農薬濃度 モニタリング調査</p> <p>作業工程： 河川状況</p> <p>調査地点： 新落合橋</p> <p>撮影日時： 平成28年5月17日</p>	 <p>A photograph of the same river channel under an overcast sky. A person is holding a white sign in the foreground. The sign contains the following text: 平成28年度 河川における 農薬濃度モニタリング調査, 新落合橋 河川状況, 2016年5月17日 株エスコ.</p>
<p>業務名： 平成28年度 河川における農薬濃度 モニタリング調査</p> <p>作業工程： 河川状況</p> <p>調査地点： 新落合橋</p> <p>撮影日時： 平成28年5月20日</p>	 <p>A photograph of the same river channel. A person is holding a white sign in the foreground. The sign contains the following text: 平成28年度 河川における 農薬濃度モニタリング調査, 新落合橋 河川状況, 2016年5月20日 株エスコ.</p>

業務名：
平成28年度
河川における農薬濃度
モニタリング調査

作業工程：
河川状況




調査地点：
新落合橋

撮影日時：
平成28年5月24日



<p>業務名： 平成28年度 河川における農薬濃度 モニタリング調査</p> <p>作業工程： 水田状況</p> <p>調査地点： 浅川橋</p> <p>撮影日時： 平成28年4月20日</p>	
<p>業務名： 平成28年度 河川における農薬濃度 モニタリング調査</p> <p>作業工程： 水田状況</p> <p>調査地点： 浅川橋</p> <p>撮影日時： 平成28年4月26日</p>	
<p>業務名： 平成28年度 河川における農薬濃度 モニタリング調査</p> <p>作業工程： 水田状況</p> <p>調査地点： 浅川橋</p> <p>撮影日時： 平成28年4月29日</p>	

<p>業務名： 平成28年度 河川における農薬濃度 モニタリング調査</p> <p>作業工程： 水田状況</p> <p>調査地点： 浅川橋</p> <p>撮影日時： 平成28年5月3日</p>	
<p>業務名： 平成28年度 河川における農薬濃度 モニタリング調査</p> <p>作業工程： 水田状況</p> <p>調査地点： 浅川橋</p> <p>撮影日時： 平成28年5月6日</p>	
<p>業務名： 平成28年度 河川における農薬濃度 モニタリング調査</p> <p>作業工程： 水田状況</p> <p>調査地点： 浅川橋</p> <p>撮影日時： 平成28年5月10日</p>	

<p>業務名： 平成28年度 河川における農薬濃度 モニタリング調査</p> <p>作業工程： 水田状況</p> <p>調査地点： 浅川橋</p> <p>撮影日時： 平成28年5月13日</p>	
<p>業務名： 平成28年度 河川における農薬濃度 モニタリング調査</p> <p>作業工程： 水田状況</p> <p>調査地点： 浅川橋</p> <p>撮影日時： 平成28年5月17日</p>	
<p>業務名： 平成28年度 河川における農薬濃度 モニタリング調査</p> <p>作業工程： 水田状況</p> <p>調査地点： 浅川橋</p> <p>撮影日時： 平成28年5月20日</p>	

業務名：
平成28年度
河川における農薬濃度
モニタリング調査

作業工程：
水田状況

調査地点：
浅川橋

撮影日時：
平成28年5月24日



平成28年度
河川における農薬濃度モニタリング調査委託業務
(青森県)

調査報告書

平成29年3月
株式会社エスコ

目次

1	業務名	2-3
2	目的	2-3
3	調査実施機関	2-3
4	調査内容	2-3
4-1	調査地域	2-3
4-2	調査対象農薬	2-4
4-3	調査日及び調査回数	2-6
4-4	調査方法	2-6
4-5	対象農薬の分析方法	2-7
4-6	その他の調査	2-7
5	調査結果	2-7
5-1	作物生育状況	2-7
5-2	農薬使用実態	2-7
5-3	河川水中の農薬濃度	2-7
5-4	推定農薬流出率	2-8
6	考察	2-8

表及び図

図 1	調査地点の模式図、調査地点地図	2-10
表 1	流域の概要	2-12
表 2	調査対象農薬の使用実態	2-13
表 3	採水時の状況	2-14
表 4	河川流量、比流量	2-17
図 2	河川流量、比流量	2-19
表 5	河川水中農薬濃度	2-21
図 3	河川水中農薬濃度	2-23
表 6	負荷量	2-25
図 4	負荷量	2-27
表 7	推定流出量及び推定流出積算量	2-29
図 5	推定流出積算量	2-31
表 8	推定農薬流出率	2-33

資料

資料 1	気象データ	2-34
資料 2	農薬分析方法	2-42
資料 3	クロマトグラムの一例	2-58
資料 4	採水時の写真	2-87

1 業務名

平成 28 年度 河川における農薬濃度モニタリング調査委託業務（青森県）

2 目的

水産動植物の被害防止に係る農薬登録保留基準（以下、「水産基準値」という。）及び水質汚濁に係る登録保留基準（以下、「水濁基準値」という。）と環境中予測濃度（P E C）が近接している農薬等について、河川における濃度実態を調査するとともに、その調査結果に基づき環境省で環境中農薬濃度が当該基準値等を超えないようにするための措置の検証が行えるように必要な情報を収集することを目的とする。

3 調査実施機関

名 称：株式会社エスコ

所在地：長野県長野市大字富竹 173-2

4 調査内容

4-1 調査地域

(1) 調査対象地域の概要

調査対象農薬が使用される果樹地帯を含む地域として青森県五所川原市の五所川原地域を選定した。

五所川原市は、五所川原地域その他、金木地域及び市浦地域の 3 地域で構成される。五所川原地域及び金木地域は、青森県津軽平野のほぼ中央に位置し、東は津軽山地の稜線を境に青森市と蓬田村、西は岩木川を挟んでつがる市、南は鶴田町と板柳町、北は中泊町中里地域に接している。五所川原地域及び金木地域は、東側の標高約 400～600 m 級の山々が連なる津軽山地の稜線部から西側へ向かい、市域中央部付近の平野部に至るまで山地、丘陵地と続き、さらに五所川原市の西側を南北に貫流する岩木川まで平野部が続いている。五所川原市の気候は、日本海の影響を受ける典型的な日本海型気候で、夏は比較的温暖だが、最高気温は 35℃を超えることもある。冬は平均気温がマイナスとなり、強い北西季節風と降雪による地吹雪が特徴となっている。

(2) 調査対象河川の概要

岩木川は青森県西部の日本海側に位置し、青森・秋田県境の白神山地（標高 500～1,000 m）の雁森岳（標高 987 m）に水源を発し、弘前市付近で流れを北に変え、平川、十川、旧十川の支流をあわせて津軽平野を貫流し、十三湖に至り日本海に注ぐ、幹川流路延長 102 km、平均流量 88.2 m³/s、流域面積 2,540 km²の一级河川である。

流域は、津軽地方の拠点都市である弘前市、五所川原市をはじめ、黒石市、つがる市等 6 市 5 町 2 村からなり、流域内地域における社会・経済・文化の基盤を成している。流域の土地利用は、山地等が約 72%、水田や畑地等の農地が約 26%、宅地等の市街地が約 2%となっており、耕地面積の比率が非常に高くなっている。リンゴの収穫量は青森県が全国の約 5 割を占め、そのうち 98%が岩木川流域の市町村で生

産されている。

岩木川流域は、温帯冷涼型気候に属し、暑くて短い夏と、低温で長い冬になること、また、夏季に比べ、冬季の降水量の方が多いことが特徴である。本州の北端付近に位置する岩木川流域では、台風や梅雨による降雨は少ないが、冬季の降雪や低気圧による降雨が多く、流域の年平均降水量は山地部で約 1,600 mm、平野部で約 1,200 mm となっている。降雪は秋田県境の岩木川上流山地および浅瀬石川上流山地に多く、最深積雪が 2 m 前後の多雪地帯であるが、五所川原市等の平野部、岩木山東方部の弘前市、黒石市地区の平野部は比較的少雪である。

岩木川の流況は、冬季の降雪により 3 月から 5 月の融雪期の流量が多いものの、灌漑用水の利用が多く梅雨や台風の影響が小さいため、夏季の流量が少ないことが特徴である。

五所川原大橋で岩木川に合流する十川は、その源を黒森山（標高 606 m）に発し、黒石市市街地の北部から北に流れ、水田地帯を貫流し、長坂川、高館川、本郷川、浪岡川、前田野目川等の支川を合わせ、流路延長約 31 km、流域面積 323.8 km²の河川である。

十川が岩木川と合流する五所川原市では、過去 10 年間の年平均気温は 10.6℃、年間平均降水量は約 1300 mm であり、全国平均（約 1,700 mm）よりやや少ない。日本海の影響を受ける典型的な日本海型気候であり、夏は比較的温暖だが、冬期間の強い北西季節風と降雪による地吹雪が特徴である。なお、十川流域の農地利用状況は、水田 23.9%、畑地 0.9%、果樹 13.7%である。

(3) 調査地点

調査対象地域は各河川に沿って果樹園及び水田が広がる地域であり、使用された農薬が河川に流入することが想定される。また、評価地点である三好橋流域にはおおよそ 16,400 ha の果樹園が存在すると推定される（2010 農林業センサスより算出）ことから、以下の調査地域及び調査地点は河川における農薬濃度モニタリング調査に適当であると判断し選定した。

番号	河川名及び調査地点名	所在地	区分
①	岩木川 三好橋	五所川原市鶴ヶ丘	評価地点（補助地点）
②	十川 五所川原大橋	五所川原市不魚住	動態観測点
③	岩木川 鶴寿橋	北津軽郡鶴田町鶴田	上流部観測点（補助地点）

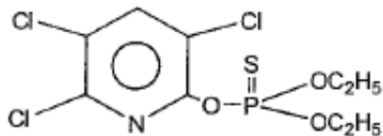
流域の概要は表 1 に、調査地点の地図は図 1 に示した。

4-2 調査対象農薬

調査対象農薬は果樹殺虫剤のクロルピリホス及び果樹殺菌剤のオキシシン銅とした。

(1) クロルピリホス

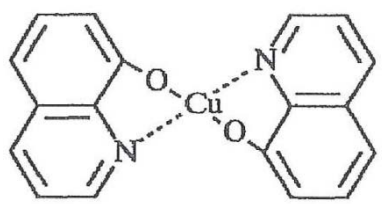
化学名	0, 0-ジエチル-0-3, 5, 6-トリクロロ-2-ピリジルホスホロチオエート		
分子式	C ₉ H ₁₁ O ₃ Cl ₃ NPS	分子量	350.56
CAS NO.	2921-88-2		

構造式			
外観・臭気	白色結晶、メルカプタン臭	土壌吸着係数	$K_{oc}=1,700-11,000$ (25°C)
融点	42°C	オクタノール／水分配係数	$\log P_{ow}=4.70$ (20°C)
沸点	測定不能	生物濃縮性	BCF _k =1,400 (0.37 μg/L)
蒸気圧	2.66×10^{-3} Pa (25°C)	密度	1.5 g/cm ³ (21°C)
加水分解性	半減期 72日 (pH5 及び 7、25°C) 16日 (pH9、25°C)	水溶解度	9.41×10^2 μg/L (25°C)
水中光分解性	半減期 26.4日 (滅菌緩衝液) 33.8日 (自然水) (20°C、自然太陽光 (北緯 40° 夏季)、1.65W/m ² 、290-320nm)		
非水田 PEC _{Tier1}	0.044 μg/L		
水産基準値	0.046 μg/L		

(引用文献)

- ・環境省 水産動植物の被害防止に係る農薬登録保留基準の設定に関する資料

(2) オキシシン銅

化学名	ビス (キノリン-8-オラト) 銅		
分子式	C ₁₈ H ₁₂ CuN ₂ O ₂	分子量	351.8
CAS NO.	10380-28-6		
構造式			
外観・臭気	暗黄緑色粉末個体、無臭	土壌吸着係数	土壌への吸着性が強い ため測定不能
融点	> 300°C	オクタノール／水分配係数	$\log P_{ow}=2.46$ (25°C)
沸点	熱分解のため測定不能	生物濃縮性	—
蒸気圧	4.6×10^{-8} Pa (25°C)	密度	1.7 g/cm ³ (20°C)
加水分解性	半減期 1年以上 (pH5、7、9 : 25°C)	水溶解度	1.04×10^3 μg/L (20°C)

水中光分解性	半減期 9.2日（東京春季太陽光換算 50日） （滅菌蒸留水、pH5.77、25℃、535.2W/m ² 、300-800nm） 7.9日（東京春季太陽光換算 43日） （滅菌自然水、pH6.91、25℃、535.2W/m ² 、300-800nm） 1日（滅菌自然水、25℃、870W/m ² 、300-800nm） 14日（滅菌蒸留水、25℃、870W/m ² 、300-800nm） 2日（自然水、25℃、870W/m ² 、300-800nm）
非水田 PEC _{Tier1}	0.33 μg/L
水産基準値	1.8 μg/L
水濁 PEC _{Tier1}	4.1 μg/L
水濁基準値	20 μg/L

（引用文献）

- ・ 環境省 水産動植物の被害防止に係る農薬登録保留基準の設定に関する資料
- ・ 環境省 水質汚濁に係る農薬登録保留基準の設定に関する資料

4-3 調査日及び調査回数

以下のとおり調査対象農薬の使用前となる6月23日から開始し、2回/週の頻度で9月1日までに計20回実施した。

平成28年	6月	23日	30日				
	7月	4日	7日	11日	14日	19日	22日
		25日	28日				
	8月	1日	4日	8日	12日	15日	18日
		22日	25日	29日			
	9月	1日					

4-4 調査方法

調査対象農薬分析用の試料は、ステンレス製の容器を用いて各調査地点の河川流心から採水し、褐色ガラス瓶に移し入れた。試料を入れた容器は保冷剤の入ったクーラーボックスに収納して冷蔵宅配便を用いて(株)エスコに輸送し、採水翌日あるいは一旦冷暗所に保管し採水2~3日以内に分析を行った。(なお、対象農薬の7日間の保存安定性試験を実施した結果、回収率はクロルピリホスが81%、オキシメチル銅が85%であり良好であった。(資料2参照))

採水時に採水時刻及び環境条件(天候、気温、水温、pH、導電率(EC)、透視度)を調査し、河川状況の写真撮影を行った。また、河川流量算定のため流水断面積と流速を測定した。

水質及び流量測定に用いた機器を下記に示す。

水温：ペッテンコーヘル水温計

pH：東亜ディーケーケー製 pHメーター HM-50G

EC：堀場製作所製 電気伝導率計 DS-71

流量：流速(流速計法で測定。流速計法は東邦電探製 CM-1BXにより測定。)に

断面積を乗じて算出した。

なお、試料の採水及び現地での測定については、一般社団法人青森県薬剤師会衛生検査センターに委託した。

採水時の環境条件の調査結果は表 3 に、河川流量は表 4 及び図 2 に示した。
また、採水時の写真は資料 4 に示した。

4-5 対象農薬の分析方法

河川水をろ過後、固相抽出カラム(GL Science 社製 InertSep mini RP-1)を用いて対象農薬を抽出し、高速液体クロマトグラフ - 質量分析計 (クロルピリホス：島津製作所 Prominence20A, AB SCIEX API4000), (オキシシン銅：Waters ACQUITY UPLC H-Class, Waters Xevo TQ-S micro) で測定した。
分析方法の詳細は資料 2 に示した。また、資料 3 にはクロマトグラムの一例を示した。

4-6 その他の調査

- ① 採水時の観察等により、調査地域における作物生育状況及び調査対象農薬の使用時期等を調査した。
- ② 対象農薬の普及率及び流出率を算出するため、調査地域の流域面積と農地面積を明らかにし、文献値 (農薬要覧 2016) から調査地域における対象農薬の使用量を推定した。
- ③ 調査期間中の日降水量等の調査のために、調査地域に近接した青森県五所川原市のアメダス観測所の気象データを取りまとめ、資料 1 に示した。

5 調査結果

5-1 作物生育状況

JA 津軽みらい板柳地区の農事情報によると、平成 28 年のりんご (ふじ) の開化は 5/3、落花は 5/13 であり、開化・落花ともに平年より 6 日早かった。

5-2 農薬使用実態

調査地域 (岩木川 三好橋流域) における調査対象農薬の使用実態を表 2 に示した。
各農薬の普及率はクロルピリホス (51.0%)、オキシシン銅 (32.0%) であった。普及率は農薬製剤ベースで、使用回数はクロルピリホス 2 回、オキシシン銅 4 回として算出した。

5-3 河川水中の農薬濃度

各調査地点における河川水中の農薬濃度を表 5 及び図 3 に示した。

(1) クロルピリホス

クロルピリホスは評価地点の三好橋 (岩木川) においては 6/23 から 8/29 までの期間に検出され、9/1 は不検出 ($0.001 \mu\text{g/L}$ 未満) であった。他の調査地点においても概ね同様の検出傾向を示した。各調査地点における最大濃度 (最大濃度検出日)

は、三好橋では 0.027 $\mu\text{g/L}$ (8/4)、五所川原大橋では 0.038 $\mu\text{g/L}$ (8/4)、鶴寿橋では 0.020 $\mu\text{g/L}$ (8/4)であった。

(2) オキシシン銅

オキシシン銅は評価地点の三好橋(岩木川)においては6/23は不検出(0.01 $\mu\text{g/L}$ 未満)であり、6/30から7/22までの期間に検出され、7/25に不検出となったが、7/28及び8/1に再び検出され、8/4から9/1までは不検出であった(但し、8/18のみ検出)。他の調査地点においても概ね同様の検出期間であった。各調査地点における最大濃度(最大濃度検出日)は、三好橋では0.04 $\mu\text{g/L}$ (7/7)、五所川原大橋では0.05 $\mu\text{g/L}$ (7/28)、鶴寿橋では0.05 $\mu\text{g/L}$ (6/30)であった。

5-4 推定農薬流出率

河川水中の農薬濃度($\mu\text{g/L}$)と河川流量(m^3/s)の積から負荷量(mg/s)を算出した。さらに農薬成分の推定流出率を算定するため、次式により推定流出積算量を算出した。

$$L = \Sigma (L_{i-1} + L_i) (T_i - T_{i-1}) / 2 / 1000$$

L ; 推定流出積算量 (g)

L_i ; T_i における負荷量 (mg/s)

T_i ; 調査日

更に前記で求めた推定流出積算量を用いて、各調査地点における推定農薬流出率を次式により算出した。

$$\text{推定農薬流出率 (\%)} = \text{推定流出積算量 (g)} / \text{農薬出荷量 (g)} \times 100$$

各調査地点・調査日における負荷量を表6に、推定流出量及び推定流出積算量を表7に、推定流出率を表8に示した。

各調査対象農薬の推定流出率(三好橋、五所川原大橋、鶴寿橋)は、クロルピリホス(0.009%, 0.011%, 0.009%)、オキシシン銅(0.006%, 0.008%, 0.008%)であった。

6. 考察

(1) 河川水中農薬濃度とPEC及び基準値との比較

各農薬成分の水産PEC及び基準値、水濁PEC及び基準値と、評価地点における最大検出濃度は以下の通りであった。(次頁表参照)

① 水産PEC及び基準値との比較〔評価地点(補助地点)〕

- ・クロルピリホス

三好橋における最大濃度は0.027 $\mu\text{g/L}$ でありPEC及び基準値を下回った。

- ・オキシシン銅

三好橋における最大濃度は0.04 $\mu\text{g/L}$ でありPEC及び基準値を下回った。

② 水濁 PEC 及び基準値との比較〔評価地点(補助地点)及び動態観測点〕

- ・クロルピリホス

(水濁基準未設定であり比較なし。)

- ・オキシシン銅

最大濃度は五所川原大橋で 0.05 $\mu\text{g/L}$ であり PEC 及び基準値を下回った。同様に三好橋(0.04 $\mu\text{g/L}$)においても PEC 及び基準値を下回った。

PEC及び基準値と河川水中最大濃度の比較

農薬成分	水産 ($\mu\text{g/L}$)			水濁 ($\mu\text{g/L}$)		
	PEC	基準値	最大濃度 ^{※1}	PEC	基準値	最大濃度 ^{※2}
クロルピリホス	0.044	0.046	0.027	—	—	0.038
オキシシン銅	0.33	1.8	0.04	4.1	20	0.05

※1：評価地点(補助地点)における最大濃度

※2：評価地点(補助地点)及び動態観測点における最大濃度

(2) 農薬流出の要因

河川水中濃度の上昇傾向が認められた時期は、クロルピリホス及びオキシシン銅共に農薬散布初期とほぼ一致していた。ただし、クロルピリホスの最大濃度が検出された日は8/4であり、農薬散布時期(7月下旬)よりも後であった(表5参照)。この要因としては以下の考察の通り、前者はドリフトによる影響が、後者は主に地表流出による影響が想定される。

ドリフトによる影響は果樹園の分布状況によるものと想定される。調査地域における果樹園の分布は、平野部では集落や水田と隣接して点在し、また川沿いに線状に広がって分布している。このため果樹園で散布された農薬がドリフト等により河川や排水路に流入したことにより河川水中から検出され、濃度上昇時期と散布初期とがほぼ一致したと推測される。

また、表面流出による影響は降雨の影響によるものと想定される。調査地点の五所川原におけるアメダスでは、7/31に1mm程度の降雨が観測されたのみであったが、調査地点よりも上流の地域では同日にまとまった降雨が観測された(大鰐:32.0mm, 黒石:53.5mm)。当該地域においても果樹栽培が盛んであり、防除暦等から調査対象農薬が使用されていることが想定されることから、クロルピリホスの最大濃度はこうした上流域での降雨により散布されたクロルピリホスが地表流出し、下流域の調査地点で検出されたのではないかと推測される。

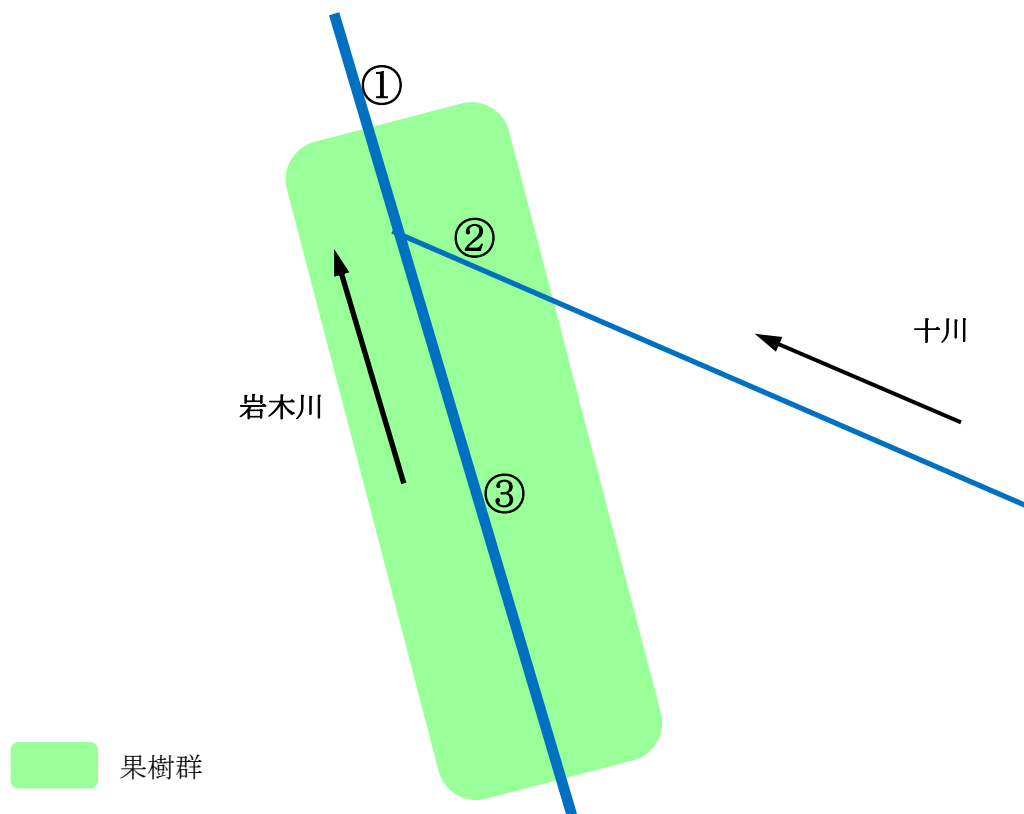


図 1-1 調査地点の模式図

- ① 岩木川：三好橋（評価地点、補助地点）
- ② 十川：五所川原大橋（動態観測点）
- ③ 岩木川：鶴寿橋（上流部観測点、補助地点）

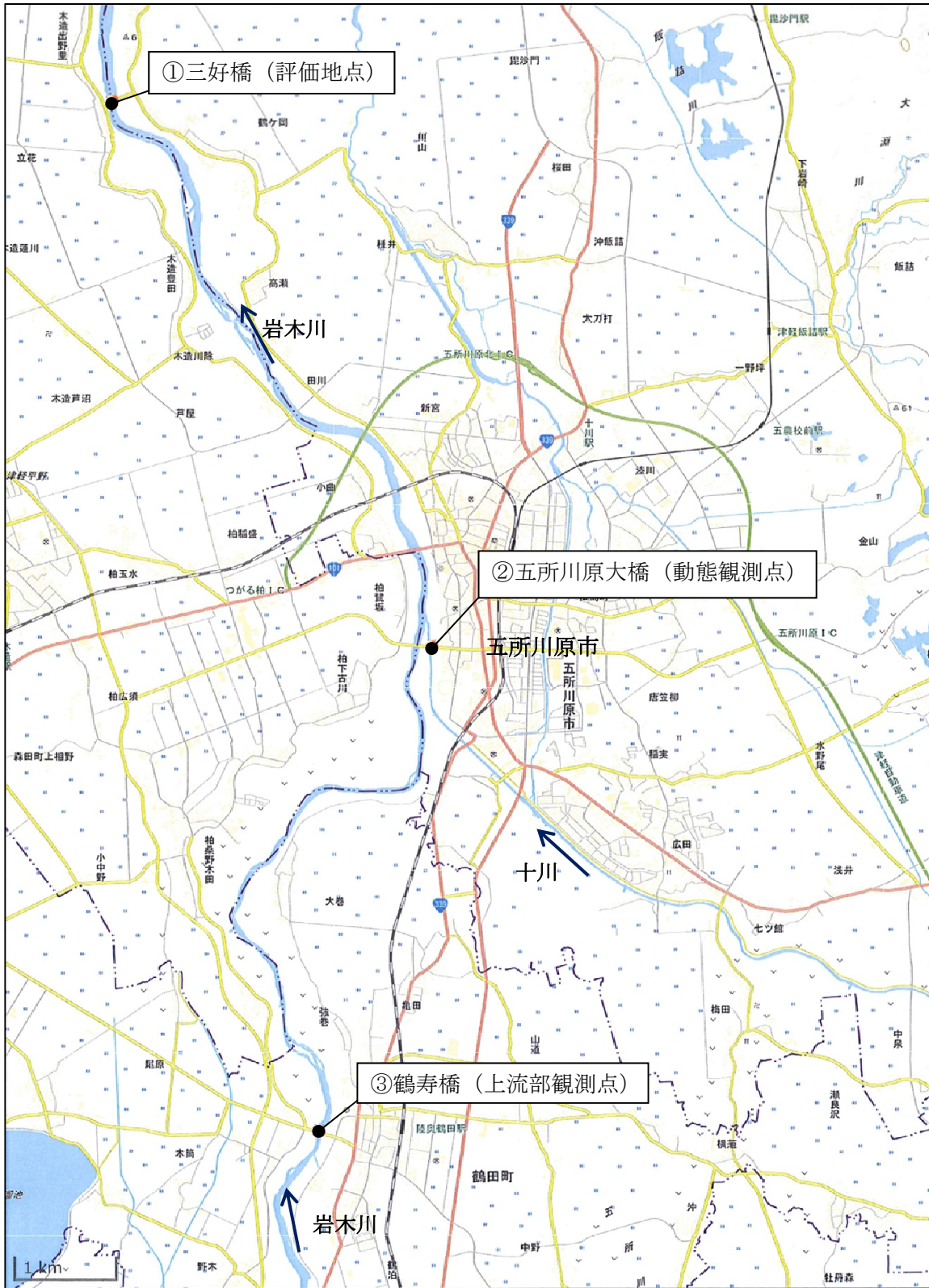


図 1-2 調査地点地図

地理院地図 (<http://maps.gsi.go.jp/#14/40.759090/140.426044/&base=std&ls=std&disp=1&vs=c0j010u0f0>) を基に作成

表1 流域の概要

河川名	岩木川 (三好橋)	十川 (五所川原大橋)	岩木川 (鶴寿橋)
流域面積 (km ²)	1,740	323.8	1,308
水田面積 (km ²)	164.8 (9.5%)	77.3 (23.9%)	96.8 (7.4%)
畑地面積 (km ²)	15.7 (0.9%)	3.1 (0.9%)	11.6 (0.9%)
果樹面積 (km ²)	164.0 (9.4%)	44.3 (13.7%)	114.0 (8.7%)
林野面積 (km ²)	930.0 (53.4%)	93.9 (29.0%)	758.7 (58.0%)
流量(中央値) (m ³ /s)	34.3	7.50	28.3
比流量(中央値) (m ³ /s/100 km ²)	1.97	2.32	2.16

- ・流域面積に占める面積(割合)は、2010年農林業センサスを基に算出した
- ・流量(中央値)は、調査期間中に測定・算出した河川流量の中央値を示す
- ・比流量(中央値)は、流域面積100 km²あたりの河川流量の中央値を示す

表2 調査対象農薬の使用実態

農薬成分名	主な農薬製剤商品名	情報等
クロルピリホス	ダーズバンDF	主用途 : 果樹殺虫剤 使用時期 : 収穫14日前まで (りんご)※ 使用面積 : 16732 ha 使用量 : 18824 kg (成分量) 普及率 : 51.0% (使用回数2回として算出)※
オキシシン銅 (有機銅)	オキシンドー水和剤 オキシラン水和剤 有機銅剤	主用途 : 果樹殺菌剤 使用時期 : 収穫14日前まで (りんご) 使用面積 : 20998 ha 使用量 : 56071 kg (成分量) 普及率 : 32.0% (使用回数4回として算出)

- ・使用面積、使用量及び普及率は、岩木川(三好橋)における推定値を示す。
- ・使用面積は、農薬製剤毎の使用量と単位面積当たり使用量から算出した使用面積を、成分毎に総和した値を示す。
- ・使用量は、農薬製剤毎に含まれる成分量を総和した値を示す。

※ 平成28年10月5日付けで登録変更

りんご 使用時期:変更前「収穫14日前まで」→変更後「収穫45日前まで」

りんご 使用回数:変更前「2回以内」→変更後「1回」

表3-1 採水時の状況

①岩木川 三好橋

調査日	時刻	天候	気温 (℃)	水温 (℃)	pH	EC (mS/m)	透視度 (cm)
6/23	11:43	曇	15.8	19.0	7.2	20.7	79
6/30	11:58	晴	26.5	25.0	7.2	21.8	76
7/4	11:23	曇	22.0	21.5	7.4	22.2	81
7/7	14:45	曇	19.2	20.0	7.0	13.3	52
7/11	14:15	晴	21.6	21.5	7.2	22.8	>100
7/14	11:15	雨	18.7	22.0	7.3	23.2	95
7/19	12:21	曇	23.6	22.3	7.2	20.0	>100
7/22	14:19	晴	25.3	24.2	7.2	20.2	>100
7/25	11:55	晴	24.4	25.5	7.4	22.7	87
7/28	11:48	雨	25.3	23.6	7.2	20.2	78
8/1	12:01	晴	29.9	26.0	7.1	12.9	29
8/4	11:56	晴	27.8	26.5	7.3	18.5	86
8/8	11:52	晴	31.0	30.0	7.2	23.3	97
8/12	11:34	晴	25.0	25.4	7.3	24.0	>100
8/15	10:47	晴	31.4	27.4	7.2	24.5	>100
8/18	11:09	晴	30.9	22.5	7.0	11.5	17
8/22	10:35	曇	29.4	23.6	7.1	15.9	65
8/25	11:45	晴	27.8	24.0	7.2	13.8	34
8/29	11:30	晴	27.6	22.4	7.2	13.9	46
9/1	12:19	晴	26.2	24.5	7.2	13.0	43

表3-2 採水時の状況

②十川 五所川原大橋

調査日	時刻	天候	気温 (℃)	水温 (℃)	pH	EC (mS/m)	透視度 (cm)
6/23	11:03	曇	18.1	20.5	7.3	19.1	68
6/30	11:10	晴	26.4	24.0	7.2	19.0	66
7/4	10:40	曇	18.6	20.5	7.5	25.4	58
7/7	11:25	曇	19.1	20.0	7.0	14.6	52
7/11	13:40	晴	21.1	23.1	7.6	25.4	78
7/14	10:12	雨	19.3	22.0	7.5	31.1	68
7/19	11:39	曇	22.2	22.5	7.4	21.4	78
7/22	13:32	晴	25.9	24.1	7.3	23.7	73
7/25	11:15	晴	27.4	24.8	7.4	22.2	59
7/28	11:06	雨	25.1	23.3	7.2	16.8	49
8/1	11:09	晴	28.5	26.5	7.1	13.4	48
8/4	11:09	晴	27.9	26.1	7.3	17.0	62
8/8	11:02	晴	32.7	29.0	7.4	20.0	73
8/12	10:48	晴	29.4	25.9	7.4	19.6	74
8/15	11:34	晴	30.6	26.5	7.4	20.5	70
8/18	9:45	晴	29.5	24.0	7.0	13.3	30
8/22	9:55	曇	28.1	24.8	7.2	17.6	63
8/25	11:00	晴	32.1	25.0	7.3	15.7	46
8/29	10:55	晴	28.9	23.5	7.3	17.3	49
9/1	11:34	晴	27.7	23.8	7.3	17.9	46

表3-3 採水時の状況

③岩木川 鶴寿橋

調査日	時刻	天候	気温 (°C)	水温 (°C)	pH	EC (mS/m)	透視度 (cm)
6/23	10:34	曇	19.4	20.5	7.1	23.1	98
6/30	10:08	晴	21.8	22.5	7.1	24.4	>100
7/4	9:49	曇	18.3	20.8	7.3	22.2	82
7/7	9:55	曇	18.5	18.0	7.0	13.3	51
7/11	12:05	晴	20.5	21.5	7.2	21.3	73
7/14	8:30	雨	20.8	21.5	7.2	21.2	90
7/19	10:37	曇	23.4	22.5	7.1	18.0	81
7/22	12:45	晴	26.0	24.3	7.0	21.0	>100
7/25	10:25	晴	26.7	24.0	7.2	23.2	>100
7/28	10:16	雨	24.8	23.0	7.2	19.5	66
8/1	10:08	晴	27.7	23.5	7.3	14.7	32
8/4	10:11	晴	27.6	24.6	7.1	22.0	>100
8/8	9:58	晴	30.8	27.5	7.1	23.2	>100
8/12	9:49	晴	26.8	24.3	7.1	25.0	>100
8/15	9:47	晴	30.8	25.2	7.2	25.3	>100
8/18	8:25	晴	25.0	20.3	7.1	11.8	28
8/22	11:28	曇	28.7	22.4	7.2	15.7	42
8/25	10:05	晴	31.7	22.0	7.4	13.3	29
8/29	10:10	晴	28.6	21.0	7.2	12.7	60
9/1	10:35	晴	30.2	20.8	7.2	13.6	30

表4-1 河川流量

調査日	河川流量(m ³ /s)		
	①岩木川 三好橋	②十川 五所川原大橋	③岩木川 鶴寿橋
6/23	21.0	6.42	18.0
6/30	31.8	26.00	16.4
7/4	24.5	4.32	17.3
7/7	70.5	13.50	90.6
7/11	36.7	3.07	28.2
7/14	38.7	3.77	48.0
7/19	16.0	0.51	28.3
7/22	14.8	2.63	20.8
7/25	19.4	2.67	18.3
7/28	54.6	30.10	39.5
8/1	70.2	10.20	54.9
8/4	23.1	9.17	18.2
8/8	11.3	6.23	9.8
8/12	13.5	4.26	9.9
8/15	14.0	3.58	14.8
8/18	145.0	23.00	156.0
8/22	40.3	8.58	70.1
8/25	86.6	15.20	71.0
8/29	93.8	14.00	75.1
9/1	103.0	12.50	109.0
中央値 [※]	34.3	7.50	28.3

※ 調査期間中における流量測定値の中央値を示す。

表4-2 比流量

調査日	比流量 (m ³ /s/100 km ²)		
	①岩木川 三好橋	②十川 五所川原大橋	③岩木川 鶴寿橋
6/23	1.21	1.98	1.38
6/30	1.83	8.03	1.25
7/4	1.41	1.33	1.32
7/7	4.05	4.17	6.93
7/11	2.11	0.95	2.16
7/14	2.22	1.16	3.67
7/19	0.92	0.16	2.16
7/22	0.85	0.81	1.59
7/25	1.11	0.82	1.40
7/28	3.14	9.30	3.02
8/1	4.03	3.15	4.20
8/4	1.33	2.83	1.39
8/8	0.65	1.92	0.75
8/12	0.78	1.32	0.76
8/15	0.80	1.11	1.13
8/18	8.33	7.10	11.93
8/22	2.32	2.65	5.36
8/25	4.98	4.69	5.43
8/29	5.39	4.32	5.74
9/1	5.92	3.86	8.33
中央値 [※]	1.97	2.32	2.16

※ 調査期間中における比流量測定値の中央値を示す。

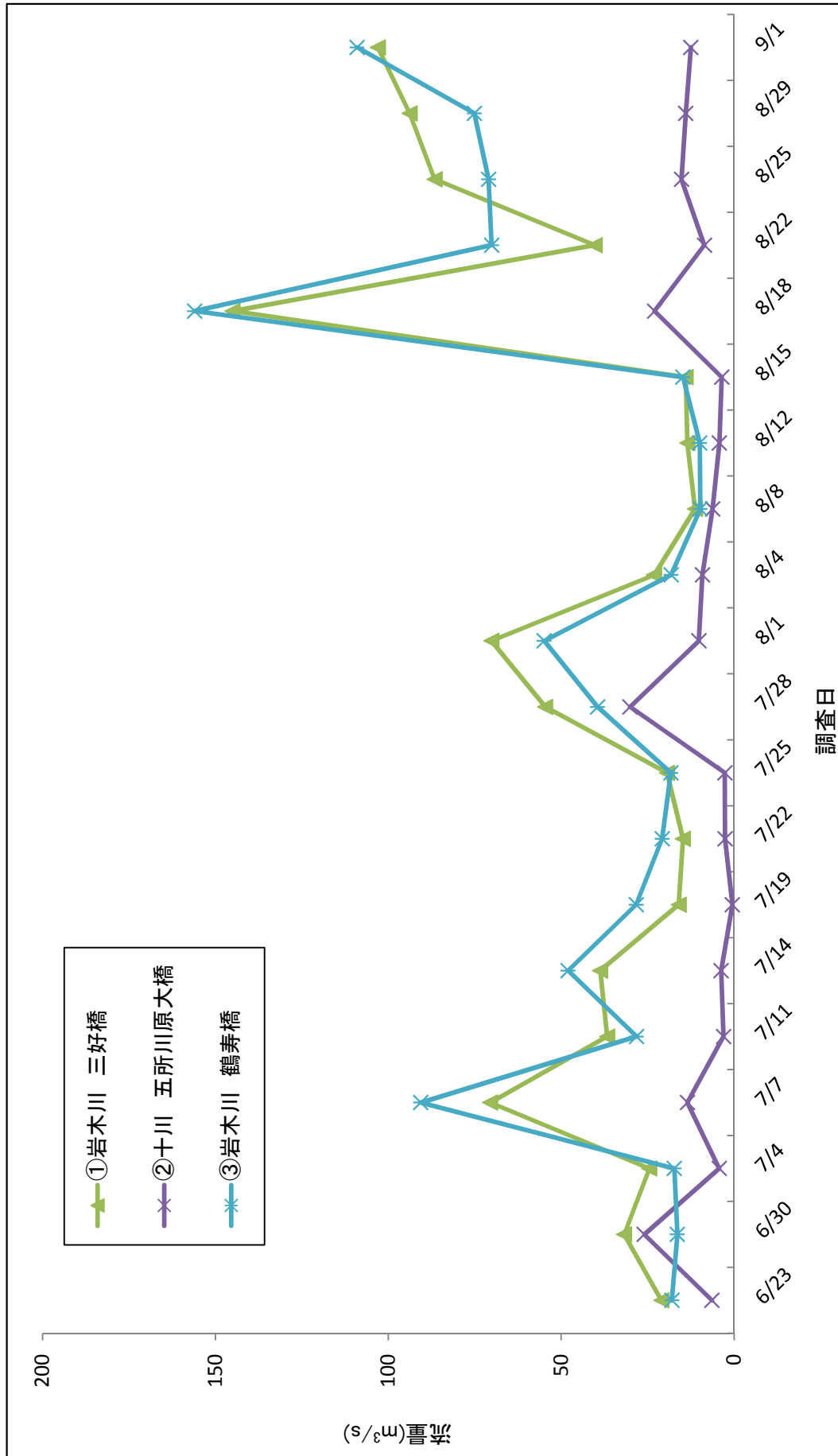


図2-1 河川流量

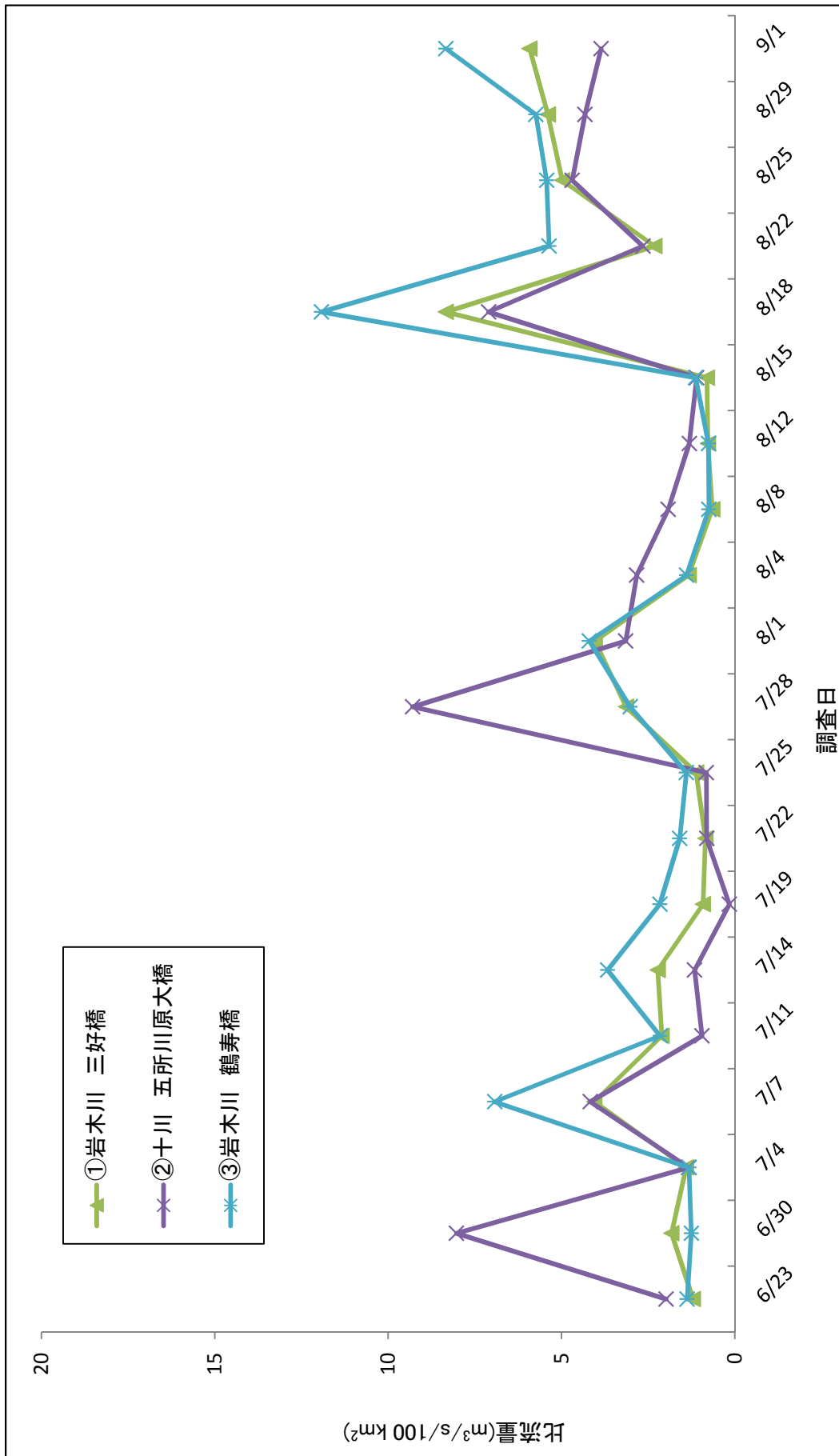


図2-2 比流量

表5-1 河川水中農薬濃度(クロルピリホス)

調査日	農薬使用時期等	河川水中濃度($\mu\text{g/L}$)		
		①岩木川 三好橋	②十川 五所川原大橋	③岩木川 鶴寿橋
6/23	クロルピリホス剤 散布時期	0.003	0.004	0.003
6/30		0.002	0.002	0.002
7/4		0.003	0.004	0.003
7/7		0.002	0.003	0.002
7/11		0.002	0.004	0.001
7/14		0.002	0.005	0.002
7/19		0.003	0.004	0.002
7/22		0.003	0.005	0.003
7/25		0.004	0.008	0.006
7/28		0.016	0.016	0.016
8/1		0.018	0.024	0.015
8/4		0.027	0.038	0.020
8/8		0.018	0.021	0.013
8/12		0.006	0.006	0.006
8/15		0.010	0.006	0.009
8/18		0.006	0.009	0.004
8/22		0.004	0.007	0.003
8/25		0.003	0.005	0.003
8/29		0.002	0.004	0.002
9/1		<0.001	0.002	<0.001
年間平均濃度		0.003	0.004	0.003

定量限界:0.001 $\mu\text{g/L}$

表5-2 河川水中農薬濃度(オキシシン銅)

調査日	農薬使用時期等	河川水中濃度(μ g/L)		
		①岩木川 三好橋	②十川 五所川原大橋	③岩木川 鶴寿橋
6/23	オキシシン銅剤 散布時期	<0.01	<0.01	<0.01
6/30		0.02	0.03	0.05
7/4		0.03	0.03	0.04
7/7		0.04	0.04	0.03
7/11		0.01	0.03	0.02
7/14		0.02	0.02	0.02
7/19		0.02	0.02	0.03
7/22		0.02	0.02	0.02
7/25		<0.01	0.02	0.02
7/28		0.02	0.05	0.03
8/1		0.02	0.01	0.02
8/4		<0.01	0.01	0.02
8/8		<0.01	<0.01	0.01
8/12		<0.01	<0.01	<0.01
8/15		<0.01	<0.01	<0.01
8/18		0.01	<0.01	<0.01
8/22		<0.01	<0.01	<0.01
8/25		<0.01	<0.01	<0.01
8/29		<0.01	<0.01	<0.01
9/1		<0.01	<0.01	<0.01
年間平均濃度		0.01	0.01	0.01

定量限界:0.01 μ g/L

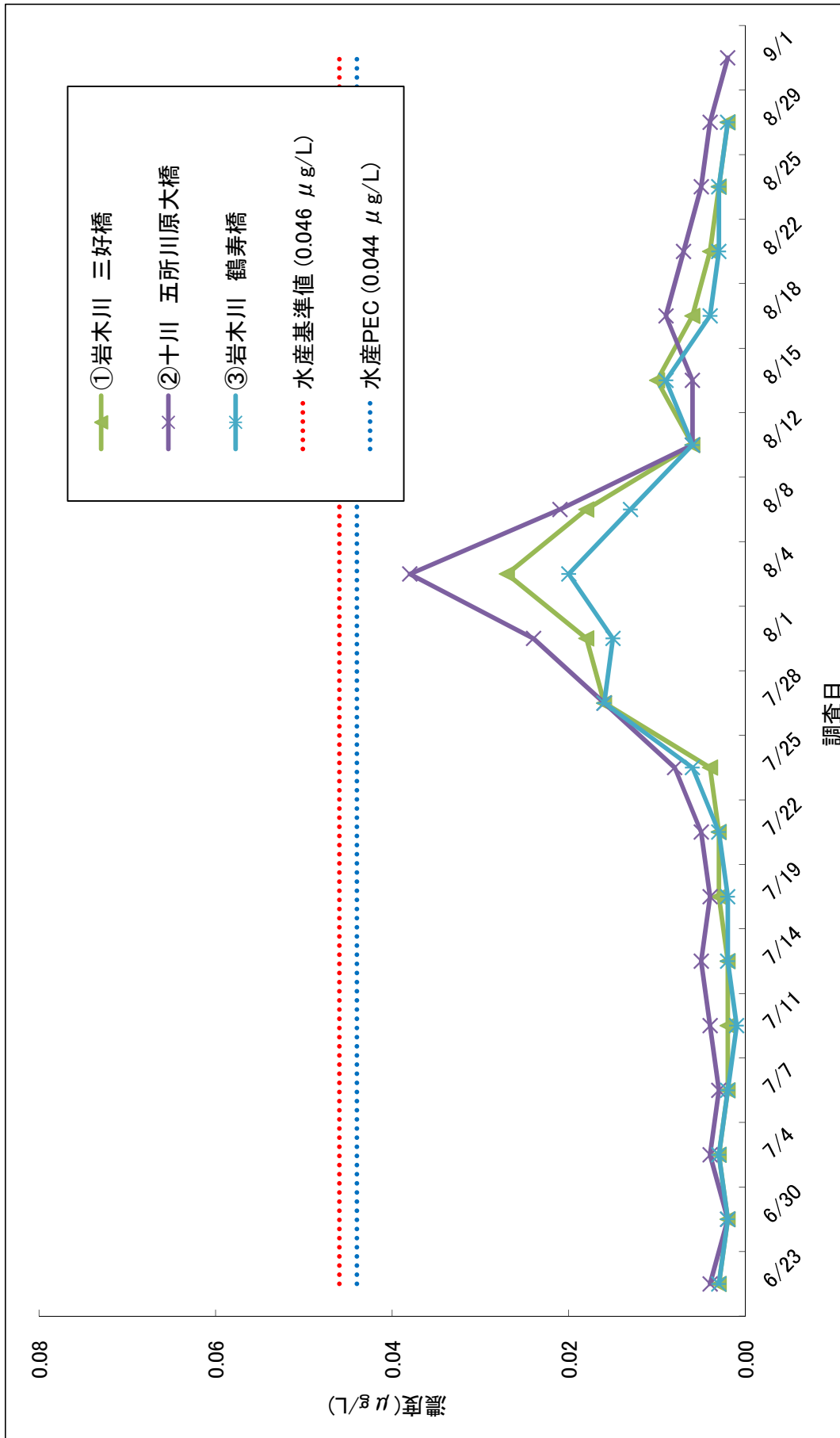


図3-1 河川水中農薬濃度(クロルピリホス)

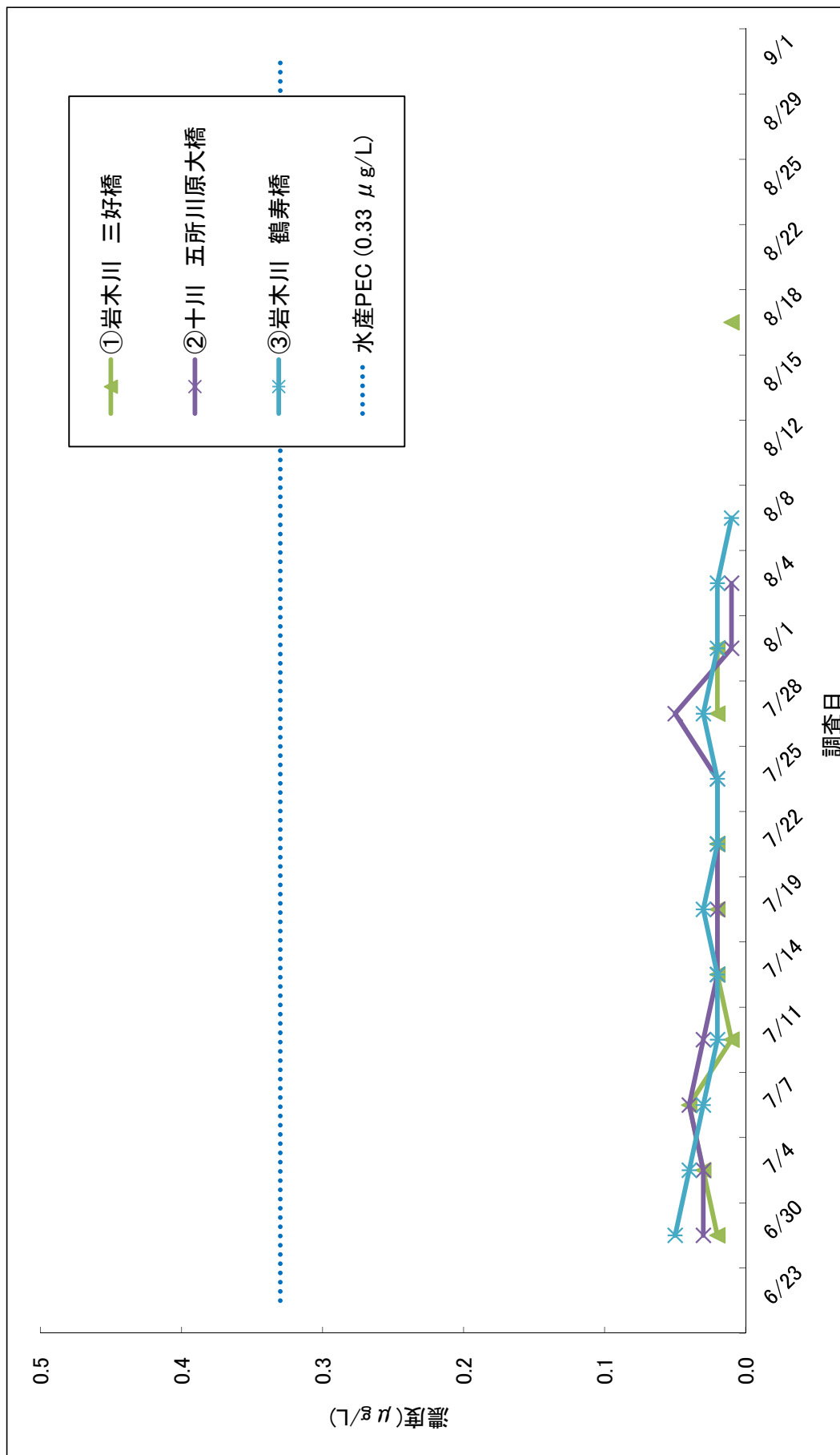


図3-2 河川水中農薬濃度(オキシシン銅)

表6-1 負荷量(クロルピリホス)

調査日	負荷量(mg/s)		
	①岩木川 三好橋	②十川 五所川原大橋	③岩木川 鶴寿橋
6/23	0.063	0.026	0.054
6/30	0.064	0.052	0.033
7/4	0.074	0.017	0.052
7/7	0.141	0.041	0.181
7/11	0.073	0.012	0.028
7/14	0.077	0.019	0.096
7/19	0.048	0.002	0.057
7/22	0.044	0.013	0.062
7/25	0.078	0.021	0.110
7/28	0.874	0.482	0.632
8/1	1.264	0.245	0.824
8/4	0.624	0.348	0.364
8/8	0.203	0.131	0.127
8/12	0.081	0.026	0.060
8/15	0.140	0.021	0.133
8/18	0.870	0.207	0.624
8/22	0.161	0.060	0.210
8/25	0.260	0.076	0.213
8/29	0.188	0.056	0.150
9/1	—	0.025	—

- : 算出できず

表6-2 負荷量(オキシソ銅)

調査日	負荷量(mg/s)		
	①岩木川 三好橋	②十川 五所川原大橋	③岩木川 鶴寿橋
6/23	—	—	—
6/30	0.636	0.780	0.820
7/4	0.735	0.130	0.692
7/7	2.820	0.540	2.718
7/11	0.367	0.092	0.564
7/14	0.774	0.075	0.960
7/19	0.320	0.010	0.849
7/22	0.296	0.053	0.416
7/25	—	0.053	0.366
7/28	1.092	1.505	1.185
8/1	1.404	0.102	1.098
8/4	—	0.092	0.364
8/8	—	—	0.098
8/12	—	—	—
8/15	—	—	—
8/18	1.450	—	—
8/22	—	—	—
8/25	—	—	—
8/29	—	—	—
9/1	—	—	—

—: 算出できず

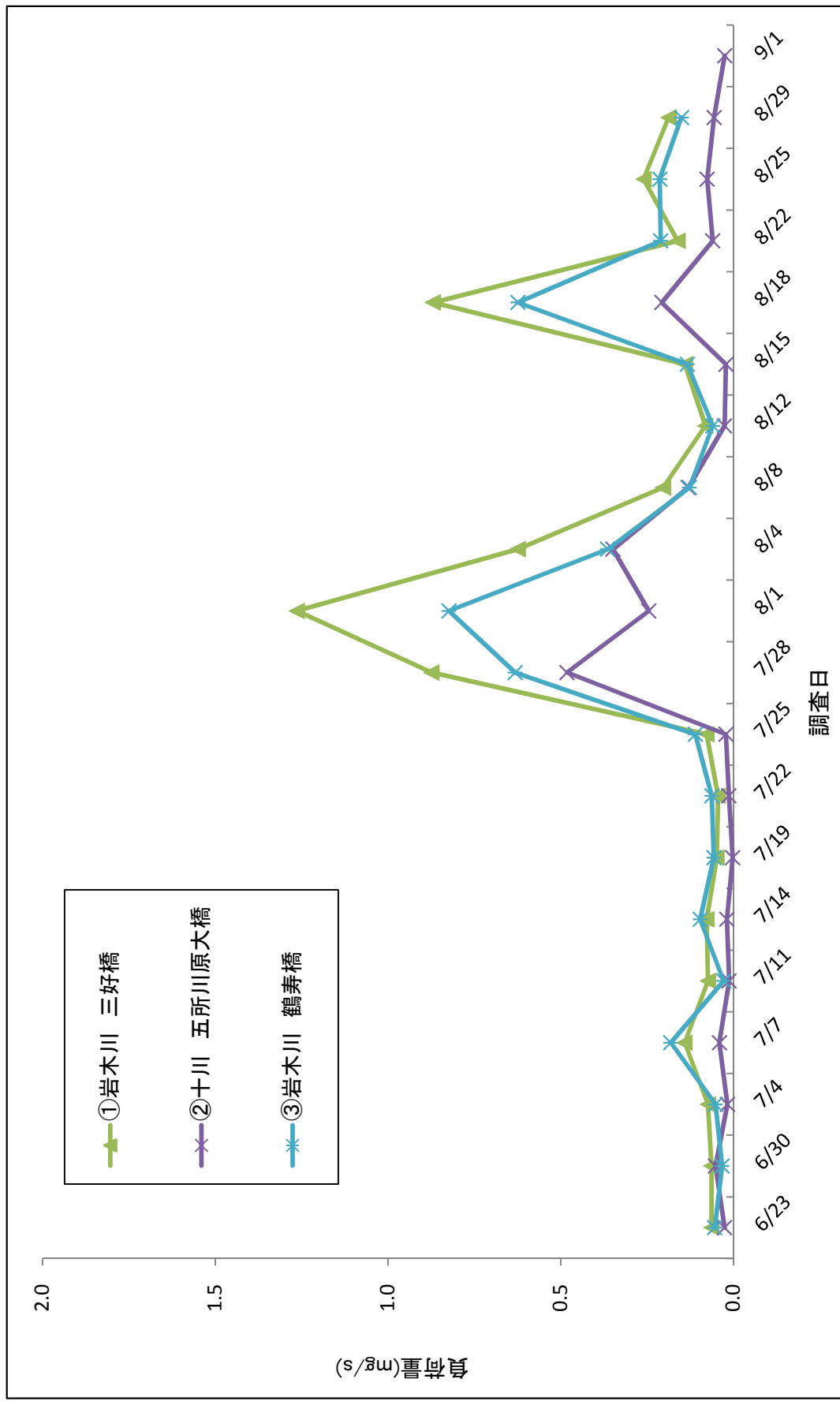


図4-1 負荷量(クロルピリホス)

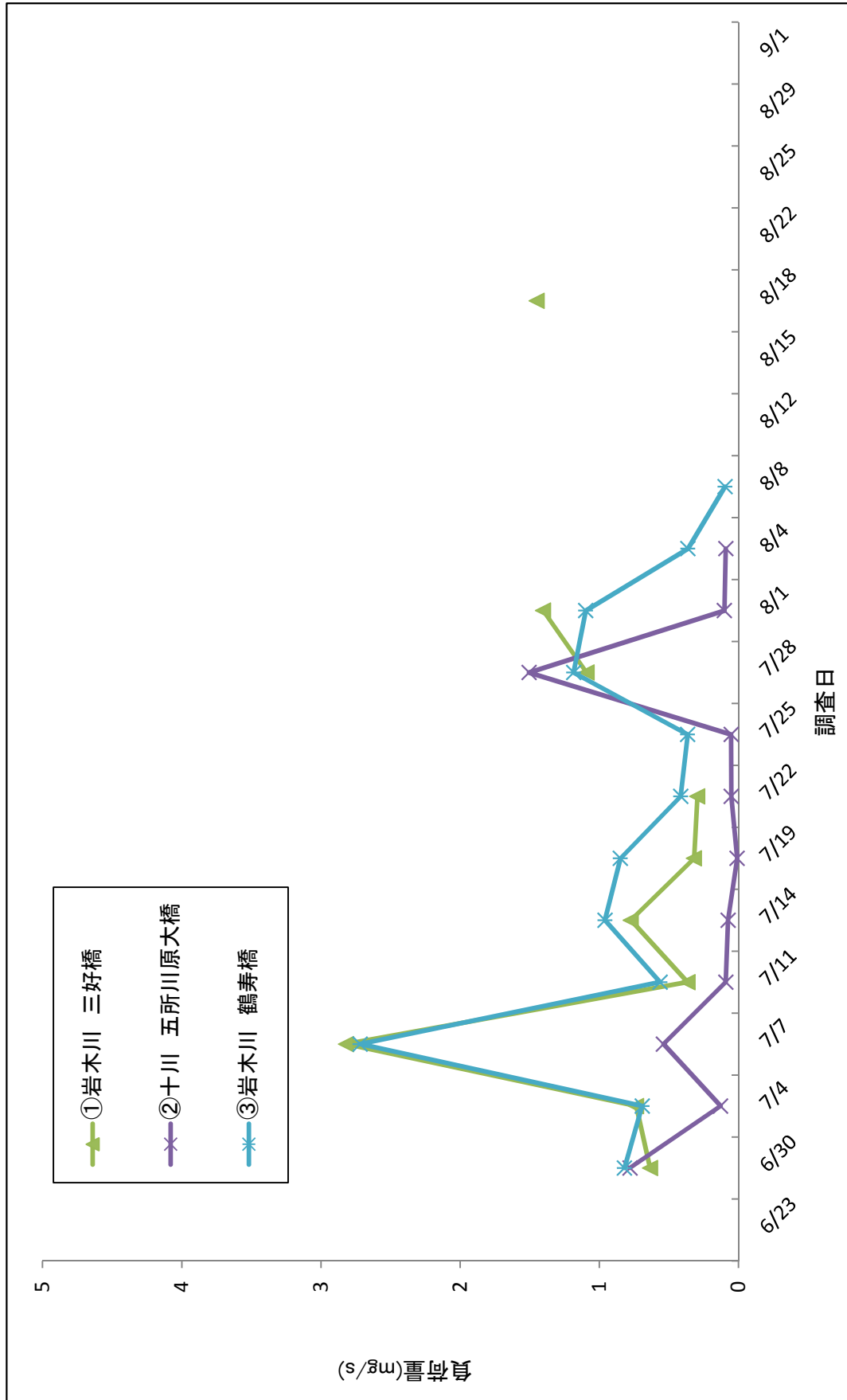


図4-2 負荷量(オキシシン銅)

表7-1 推定流出量及び推定流出積算量(クロルピリホス)

調査日	①岩木川 三好橋			②十川 五所川原大橋			③岩木川 鶴寿橋		
	負荷量 (mg/s)	推定流出量 (g)	推定流出 積算量 (g)	負荷量 (mg/s)	推定流出量 (g)	推定流出 積算量 (g)	負荷量 (mg/s)	推定流出量 (g)	推定流出 積算量 (g)
6/23	0.063	—	—	0.026	—	—	0.054	—	—
6/30	0.064	38.3	38.3	0.052	23.5	23.5	0.033	26.2	26.2
7/4	0.074	23.7	62.0	0.017	12.0	35.5	0.052	14.6	40.9
7/7	0.141	27.8	89.8	0.041	7.5	43.0	0.181	30.2	71.1
7/11	0.073	37.0	126.8	0.012	9.1	52.1	0.028	36.2	107.3
7/14	0.077	19.5	146.4	0.019	4.0	56.1	0.096	16.1	123.4
7/19	0.048	27.1	173.5	0.002	4.5	60.6	0.057	33.0	156.3
7/22	0.044	12.0	185.4	0.013	2.0	62.6	0.062	15.4	171.8
7/25	0.078	15.8	201.2	0.021	4.5	67.1	0.110	22.3	194.1
7/28	0.874	123.3	324.5	0.482	65.2	132.2	0.632	96.1	290.2
8/1	1.264	369.3	693.8	0.245	125.5	257.8	0.824	251.5	541.7
8/4	0.624	244.6	938.4	0.348	76.9	334.7	0.364	153.9	695.6
8/8	0.203	142.9	1081.3	0.131	82.8	417.5	0.127	84.9	780.5
8/12	0.081	49.1	1130.5	0.026	27.0	444.5	0.060	32.3	812.8
8/15	0.140	28.6	1159.1	0.021	6.1	450.6	0.133	25.0	837.7
8/18	0.870	130.9	1290.0	0.207	29.6	480.2	0.624	98.1	935.9
8/22	0.161	178.2	1468.2	0.060	46.1	526.4	0.210	144.2	1080.0
8/25	0.260	54.6	1522.8	0.076	17.6	544.0	0.213	54.9	1134.9
8/29	0.188	77.3	1600.1	0.056	22.8	566.8	0.150	62.8	1197.7
9/1	—	24.3	1624.4	0.025	10.5	577.3	—	19.5	1217.1

—：求められず(推定流出量及び推定流出積算量の算出の際には0として計算した)

表7-2 推定流出量及び推定流出積算量(オキシソ銅)

調査日	①岩木川 三好橋				②十川 五所川原大橋				③岩木川 鶴寿橋			
	負荷量 (mg/s)	推定流出量 (g)	推定流出 積算量 (g)		負荷量 (mg/s)	推定流出量 (g)	推定流出 積算量 (g)		負荷量 (mg/s)	推定流出量 (g)	推定流出 積算量 (g)	
6/23	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
6/30	0.636	192.3	192.3	0.780	235.9	235.9	0.820	248.0	248.0	248.0	248.0	
7/4	0.735	236.9	429.2	0.130	157.2	393.1	0.692	261.3	509.2	509.2	509.2	
7/7	2.820	460.7	890.0	0.540	86.8	479.8	2.718	441.9	951.2	951.2	951.2	
7/11	0.367	550.7	1440.7	0.092	109.2	589.1	0.564	567.1	1518.3	1518.3	1518.3	
7/14	0.774	147.9	1588.6	0.075	21.7	610.8	0.960	197.5	1715.8	1715.8	1715.8	
7/19	0.320	236.3	1824.9	0.010	18.5	629.3	0.849	390.7	2106.6	2106.6	2106.6	
7/22	0.296	79.8	1904.7	0.053	8.1	637.4	0.416	163.9	2270.5	2270.5	2270.5	
7/25	—	38.4	1943.0	0.053	13.7	651.1	0.366	101.3	2371.9	2371.9	2371.9	
7/28	1.092	141.5	2084.6	1.505	202.0	853.1	1.185	201.0	2572.9	2572.9	2572.9	
8/1	1.404	431.3	2515.9	0.102	277.7	1130.8	1.098	394.5	2967.4	2967.4	2967.4	
8/4	—	182.0	2697.8	0.092	25.1	1155.9	0.364	189.5	3156.8	3156.8	3156.8	
8/8	—	—	2697.8	—	15.8	1171.7	0.098	79.8	3236.6	3236.6	3236.6	
8/12	—	—	2697.8	—	—	1171.7	—	16.9	3253.5	3253.5	3253.5	
8/15	—	—	2697.8	—	—	1171.7	—	—	3253.5	3253.5	3253.5	
8/18	1.450	187.9	2885.8	—	—	1171.7	—	—	3253.5	3253.5	3253.5	
8/22	—	250.6	3136.3	—	—	1171.7	—	—	3253.5	3253.5	3253.5	
8/25	—	—	3136.3	—	—	1171.7	—	—	3253.5	3253.5	3253.5	
8/29	—	—	3136.3	—	—	1171.7	—	—	3253.5	3253.5	3253.5	
9/1	—	—	3136.3	—	—	1171.7	—	—	3253.5	3253.5	3253.5	

—：求められず(推定流出量及び推定流出積算量の算出の際には0として計算した)

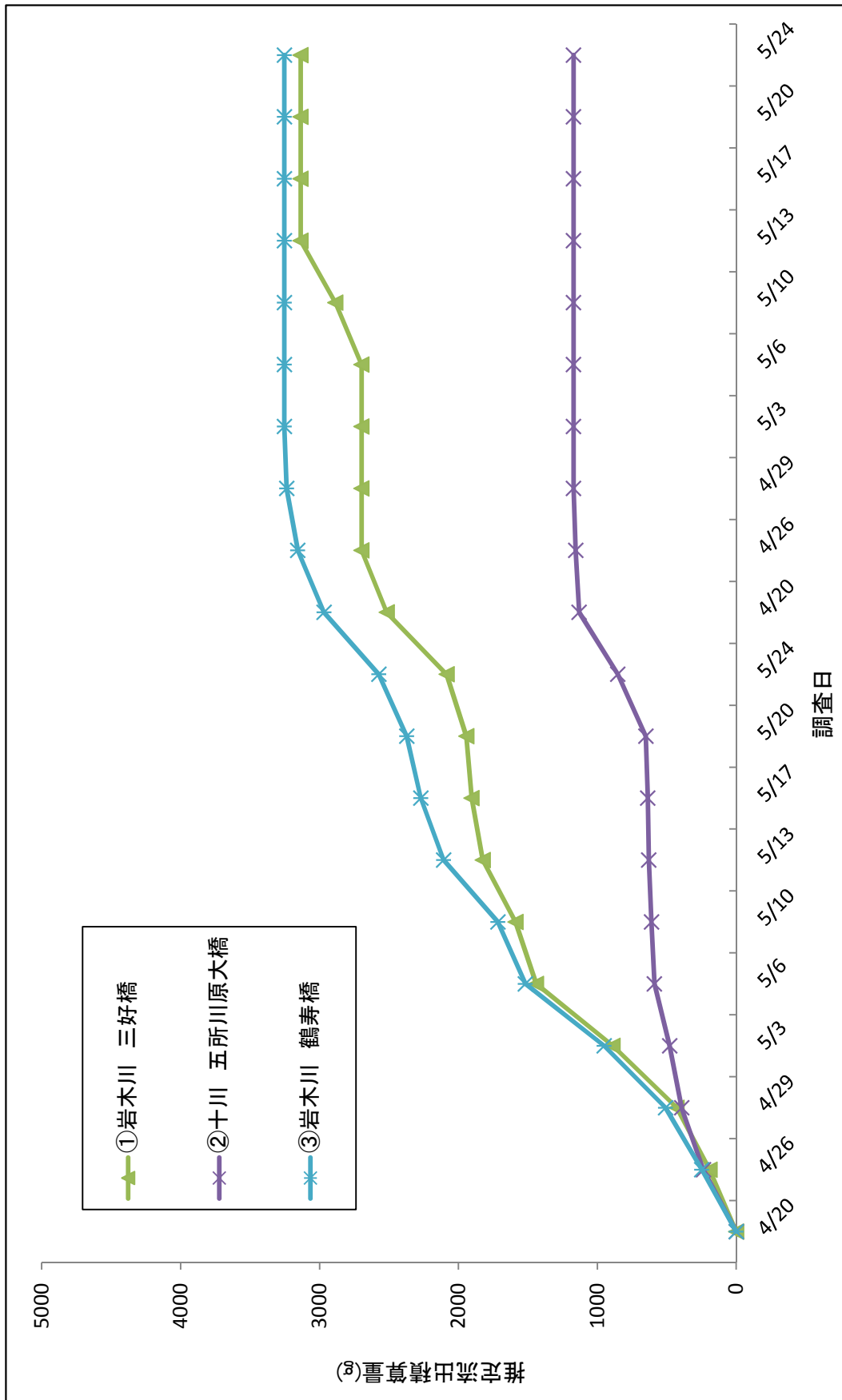


図5-2 推定流出積算量(オキシシン銅)

表8 推定農薬流出率

農薬成分名	項目	①岩木川 三好橋	②十川 五所川原大橋	③岩木川 鶴寿橋
クロルピリホス	推定流出積算量 (g)	1,624	577	1,217
	農薬出荷量 (g)	18,823,500	5,086,350	13,076,325
	推定農薬流出率 (%)	0.009	0.011	0.009
オキシシン銅	推定流出積算量 (g)	3,136	1,172	3,254
	農薬出荷量 (g)	56,071,000	15,151,100	38,951,450
	推定農薬流出率 (%)	0.006	0.008	0.008

推定流出積算量及び出荷量は農薬成分量を示す。

資料 1 気象データ

表1 降水量(mm) 青森県五所川原(2016年)

観測日	6月		7月		8月		9月	
	日降水量	最大1時間降水量	日降水量	最大1時間降水量	日降水量	最大1時間降水量	日降水量	最大1時間降水量
1	11.5	4.5	0	0	0	0	0	0
2	0	0	7.0	4.0	0	0	0	0
3	0	0	0	0	0	0	0	0
4	2.5	1.0	0	0	0	0	0	0
5	0	0	0	0	0	0	0	0
6	0	0	49.5	11.5	0	0	3.5	1.5
7	0	0	0	0	0	0	0	0
8	2.5	1.5	0.5	0.5	0	0	15.5	5.5
9	8.5	2.0	0	0	0	0	13.0	4.0
10	0	0	0	0	0	0	6.5	6.0
11	0	0	0.5	0.5	0	0	0	0
12	0	0	0	0	0	0	0	0
13	2.5	1.0	0	0	0	0	1.0	0.5
14	1.0	1.0	20.5	7.0	0	0	0	0
15	0	0	0.5	0.5	0	0	0	0
16	10.5	4.5	0	0	2.5	1.0	0	0
17	26.5	11.5	4.0	2.5	25.0	5.0	11.0	7.0
18	0	0	2.0	1.5	0	0	0	0
19	0	0	0	0	0	0	0	0
20	7.5	2.0	0	0	0	0	0	0
21	0	0	0	0	0	0	0	0
22	0	0	0	0	37.0	8.5	13.5	5.0
23	0	0	0	0	19.5	7.0	11.0	2.5
24	0	0	0	0	0	0	0	0.5
25	0.5	0.5	0	0	0	0	0	0
26	1.5	1.5	0	0	10.5	5.0	0	0
27	1.0	0.5	11.0	4.0	0	0	11.0	5.0
28	0	0	20.5	11.5	0	0	6.0	3.0
29	0	0	0	0	0	0	1.5	1.0
30	0	0	1.0	1.0	9.0	4.5	0	0
31			1.0	0.5	0	0		
月極値	26.5	11.5	49.5	11.5	37.0	8.5	15.5	7.0
上旬	25.0		57.0		0.0		38.5	
中旬	48.0		27.5		27.5		12.0	
下旬	3.0		33.5		76.0		43.0	
月合計	76.0		118.0		103.5		93.5	

日降水量：1日の合計降水量
 最大1時間降水量：任意の1時間値で最も多い値

表2 気温(℃) 青森県五所川原(2016年)

観測日	6月			7月			8月			9月		
	平均	最高	最低	平均	最高	最低	平均	最高	最低	平均	最高	最低
1	12.9	16.8	10.4	23.5	27.7	20.0	26.0	31.4	22.4	24.8	30.5	20.3
2	13.3	16.5	11.5	24.5	28.9	21.8	25.7	29.8	22.7	23.7	28.3	20.1
3	15.3	18.9	11.1	21.2	24.4	18.0	25.1	28.7	22.8	23.9	29.7	19.3
4	16.6	21.1	13.1	18.2	20.4	16.2	25.6	29.6	21.8	23.1	28.1	19.1
5	14.3	18.0	10.8	19.4	25.6	15.9	26.8	33.5	21.5	24.0	28.1	20.9
6	15.9	22.2	9.5	16.1	17.9	15.1	25.9	30.4	22.0	23.9	29.3	22.0
7	19.2	26.6	13.1	18.4	23.1	15.4	28.6	35.4	23.2	23.0	27.4	19.4
8	18.2	21.9	16.6	20.0	24.1	16.6	28.2	33.8	23.2	20.0	23.4	17.9
9	18.0	19.9	16.6	22.2	26.5	19.1	25.7	29.7	23.1	20.5	24.2	17.8
10	16.5	18.7	14.7	21.2	26.1	18.7	23.3	26.2	19.4	20.6	24.0	18.3
11	19.3	27.0	14.0	18.8	21.5	15.4	23.1	29.5	17.7	20.0	25.2	16.6
12	18.7	25.3	15.6	20.0	25.4	14.4	24.3	31.7	17.8	19.7	24.1	15.4
13	18.7	23.3	16.1	22.8	29.8	16.1	24.7	31.3	19.4	19.6	23.5	17.8
14	18.0	21.1	16.4	19.6	20.9	18.4	23.8	29.5	18.0	20.5	24.0	18.6
15	19.0	23.4	14.8	20.2	24.1	17.8	24.5	30.4	18.9	20.9	26.8	16.9
16	18.4	21.9	16.2	22.2	28.1	18.0	24.8	29.1	21.4	20.5	27.0	15.6
17	19.8	22.8	17.5	20.9	22.4	19.4	23.4	25.1	21.9	20.1	25.7	16.7
18	17.1	19.0	16.0	22.0	24.7	20.0	25.1	30.0	20.9	19.4	24.5	15.4
19	18.6	22.8	15.5	21.5	24.3	19.9	25.3	30.5	21.2	16.9	21.9	12.3
20	20.1	24.9	17.2	21.4	24.8	18.8	26.3	31.7	23.0	16.0	21.5	12.2
21	19.5	25.5	17.0	21.1	26.1	17.3	25.6	28.2	23.6	16.4	23.2	9.4
22	19.1	24.1	15.7	20.7	26.8	16.1	24.4	28.1	23.0	17.7	24.3	11.5
23	16.6	19.1	15.1	20.4	26.2	15.3	24.2	28.3	20.7	18.9	23.0	16.8
24	17.3	21.4	14.8	21.1	27.1	17.0	24.2	30.4	18.9	20.2	26.1	16.0
25	22.2	27.1	17.1	21.7	27.5	17.1	25.5	30.9	20.1	19.9	25.8	15.5
26	15.5	20.5	13.7	23.0	27.7	19.4	21.5	26.2	16.8	20.2	25.8	16.4
27	16.4	20.4	13.5	23.1	25.6	20.9	19.4	25.2	13.9	20.9	25.8	17.3
28	20.3	27.0	14.0	25.9	30.6	22.5	21.3	26.7	14.7	21.3	25.0	19.0
29	21.1	27.3	15.3	28.0	33.4	24.8	25.1	29.1	20.2	17.4	20.9	13.3
30	22.5	28.7	16.9	27.6	32.2	24.8	25.6	29.6	21.7	15.7	21.0	11.1
31				26.3	31.3	23.4	24.4	30.8	20.8			
月極値		28.7	9.5	33.4	33.4	14.4	26.1	35.4	13.9	22.8	30.5	9.4
上旬	16.0	20.1	12.7	20.5	24.5	17.7	26.1	30.9	22.2	22.8	27.3	19.5
中旬	18.8	23.2	15.9	20.9	24.6	17.8	24.5	29.9	20.0	19.4	24.4	15.8
下旬	19.1	24.1	15.3	23.5	28.6	19.9	23.7	28.5	19.5	18.9	24.1	14.6
月平均	17.9	22.4	14.7	21.7	26.0	18.5	24.8	29.7	20.5	20.3	25.3	16.6

最高(日最高気温)：任意の時分の観測値で最も高い値
 最低(日最低気温)：任意の時分の観測値で最も低い値

表3 日照時間(h)

青森県五所川原(2016年)

観測日	6月	7月	8月	9月
1	2.5	7.1	10.3	8.9
2	7.1	0.7	2.9	8.8
3	0.2	4.4	3.2	11.3
4	3.0	1.9	7.0	11.1
5	7.3	9.7	8.7	7.9
6	12.0	0.0	5.5	1.9
7	7.4	4.2	12.6	6.0
8	0.4	7.5	11.9	0.4
9	0.0	3.5	6.1	1.1
10	0.8	1.5	4.9	2.1
11	10.7	4.0	12.6	8.4
12	5.8	13.4	13.1	4.4
13	0.0	14.1	13.0	0.2
14	0.1	0.0	13.2	1.3
15	7.3	7.5	8.5	9.3
16	0.0	5.1	0.3	6.5
17	3.9	0.0	0.2	1.4
18	1.7	1.6	8.1	6.5
19	6.8	1.6	3.9	6.9
20	2.8	2.2	6.5	3.5
21	5.5	7.6	3.2	11.2
22	6.9	12.1	0.3	2.8
23	3.4	12.2	7.8	0.8
24	0.3	13.3	9.9	8.4
25	3.0	11.5	9.2	6.4
26	0.3	8.7	0.0	4.2
27	9.4	0.0	10.4	0.0
28	10.3	0.8	11.6	0.9
29	14.0	9.3	11.8	1.1
30	10.6	5.5	7.7	6.3
31		4.0	7.4	
月極値	14.0	14.1	13.2	11.3
旬合計				
上旬	40.7	40.5	73.1	59.5
中旬	39.1	49.5	79.4	48.4
下旬	63.7	85.0	79.3	42.1
月合計	143.5	175.0	231.8	150.0

表4 風向風速(m/s) 青森県五所川原(2016年)

観測日	6月			7月			8月			9月		
	平均	最大	最多風向	平均	最大	最多風向	平均	最大	最多風向	平均	最大	最多風向
1	4.8	7.9	西	1.9	5.5	北西	2.0	4.8	北東	1.5	4.4	北西
2	4.6	7.6	北西	2.8	6.0	南東	1.2	2.9	西北西	1.9	5.1	北東
3	2.5	5.7	西南西	5.1	9.2	西	1.7	4.5	北西	2.5	6.1	北東
4	2.1	5.5	南東	3.4	6.6	西北西	2.7	6.6	西	2.6	6.5	東北東
5	2.4	4.1	西北西	3.1	6.6	東北東	2.1	5.5	西北西	2.1	6.1	北東
6	1.6	4.4	東南東	2.0	5.1	東北東	1.6	4.1	北西	2.3	6.9	南南東
7	1.5	5.4	南東	2.2	4.9	北東	1.5	4.3	北東	1.5	3.9	北西
8	0.9	3.2	北	2.0	5.2	北北西	1.7	4.2	北東	2.5	7.4	東北東
9	1.3	3.4	西北西	2.0	5.7	西北西	3.0	6.0	西	2.1	5.8	東北東
10	2.9	5.1	西北西	2.9	6.9	西北西	2.7	4.9	西北西	2.5	5.8	西
11	1.3	2.9	北	2.8	4.8	北西	1.6	4.2	南東	1.3	3.6	南東
12	2.5	7.1	北東	1.9	4.1	北西	1.6	4.2	南東	1.8	5.0	東北東
13	1.4	3.3	東北東	2.5	6.4	北東	2.3	5.8	東北東	2.0	4.7	東北東
14	2.2	4.1	北東	2.1	3.4	東北東	2.5	6.1	北東	1.7	4.6	北東
15	2.8	6.4	北東	3.0	6.1	東北東	1.6	4.6	南東	1.4	4.0	西北西
16	1.6	3.9	北東	1.6	4.2	北東	1.1	3.7	南東	1.2	3.8	南東
17	2.7	7.3	西	0.8	2.6	北北東	1.6	4.8	西南西	1.8	6.2	南南東
18	3.2	5.5	西北西	1.7	3.6	西北西	1.4	3.8	北北東	1.4	3.4	南東
19	2.3	6.0	北東	2.5	6.7	西北西	1.5	4.2	北東	1.6	4.5	北西
20	1.5	4.6	西北西	1.6	3.3	北北西	1.8	5.1	東北東	1.3	3.4	南東
21	2.3	5.1	北東	1.8	5.1	北東	2.1	4.6	北東	1.9	5.2	東北東
22	2.7	4.7	北東	2.5	6.4	北東	1.1	4.7	北北西	1.3	3.7	南東
23	3.4	5.8	東北東	2.8	6.2	東北東	2.6	5.2	西北西	1.0	3.2	南南東
24	2.5	4.5	東北東	3.1	6.4	東北東	1.5	3.6	東北東	1.3	4.1	南東
25	4.2	8.7	南南西	2.8	6.4	北東	1.5	4.1	北西	1.4	3.7	南東
26	5.3	9.7	西	2.1	5.6	北東	1.9	6.4	北北西	1.2	3.5	南南東
27	2.6	4.8	北北西	1.5	3.2	東南東	1.7	5.2	東北東	1.1	3.2	南東
28	1.4	3.4	東南東	2.1	3.9	南東	2.3	5.4	東北東	2.6	7.0	西
29	1.5	4.2	北西	1.9	4.7	南東	4.0	7.1	東北東	1.9	5.5	西北西
30	1.6	4.6	南	1.4	4.2	北西	5.3	10.5	東北東	1.6	3.0	南東
31				1.1	4.4	南東	1.8	5.2	南東			
月極値	5.3	9.7		5.1	9.2		5.3	10.5		2.6	7.4	
月上旬	2.5			2.7			2.0			2.2		
月中旬	2.2			2.1			1.7			1.6		
月下旬	2.8			2.1			2.3			1.5		
月平均	2.5			2.3			2.0			1.7		

平均風速：10秒毎の値を積算して24時間で割った値

最大風速：10分間毎の風速のうち最も大きい値

最多風向：観測した風向のうち最も回数が多かった風向

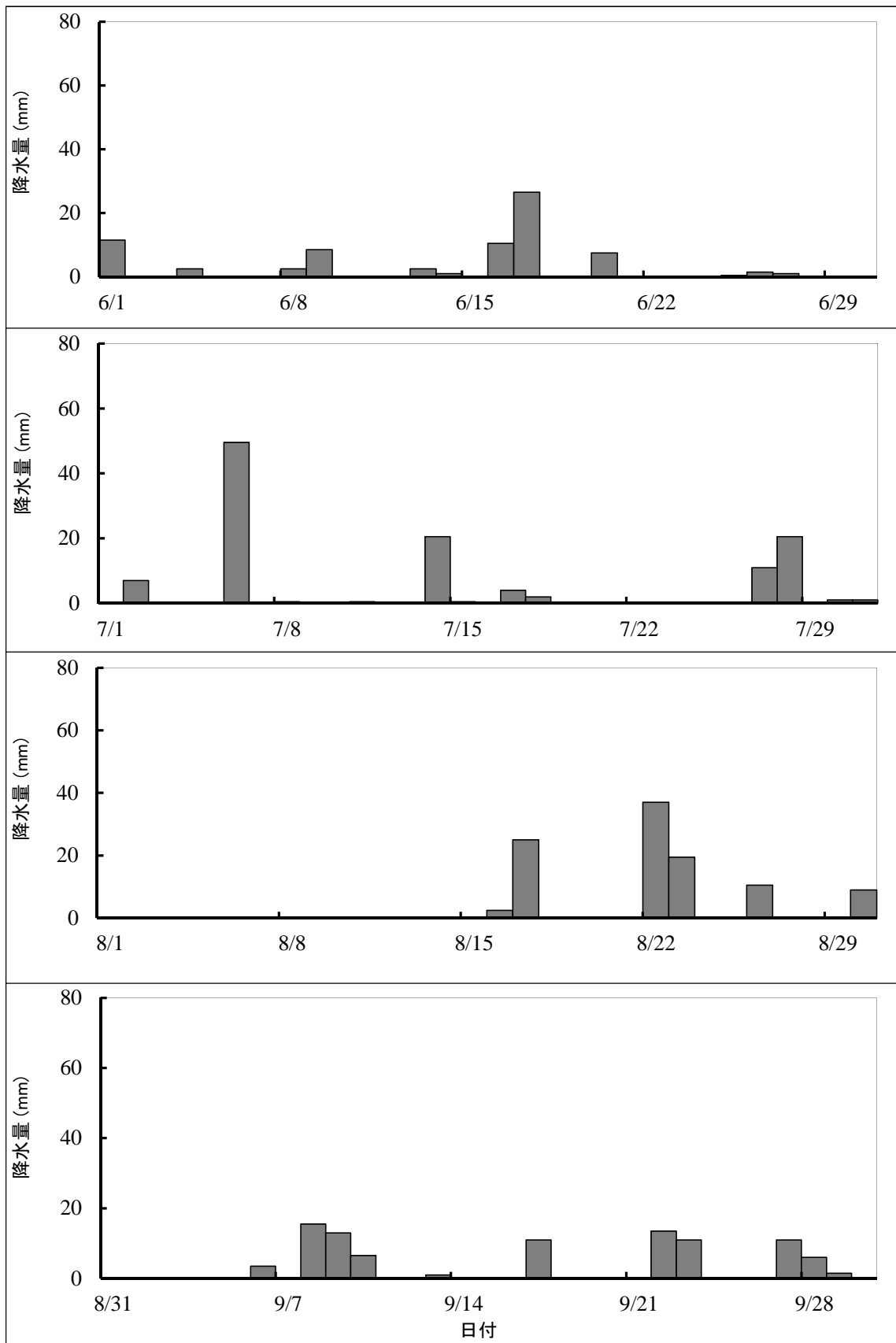


図1 降水量

青森県五所川原(2016年)

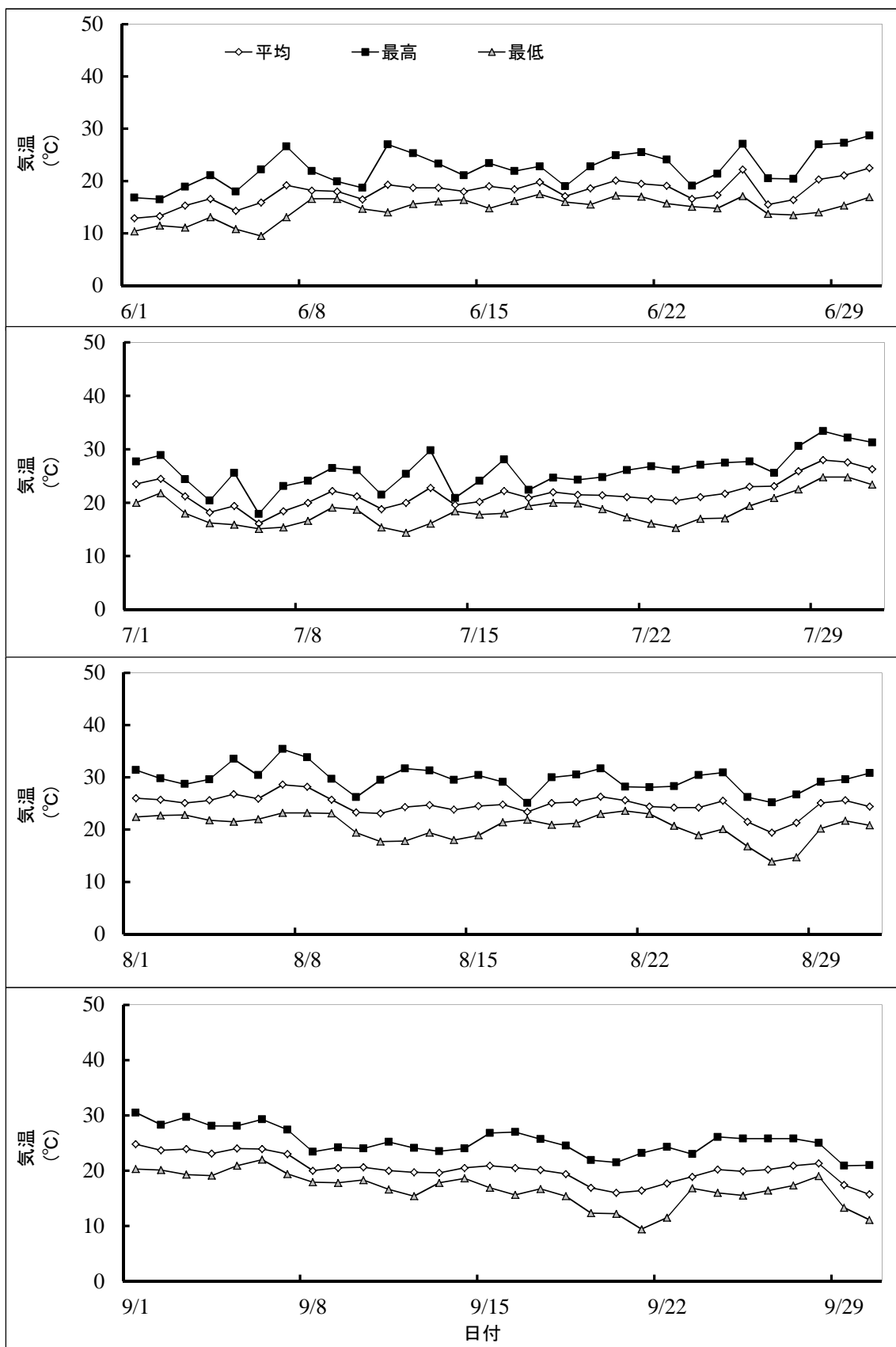


図2 気温 (平均・最高・最低)

青森県五所川原 (2016年)

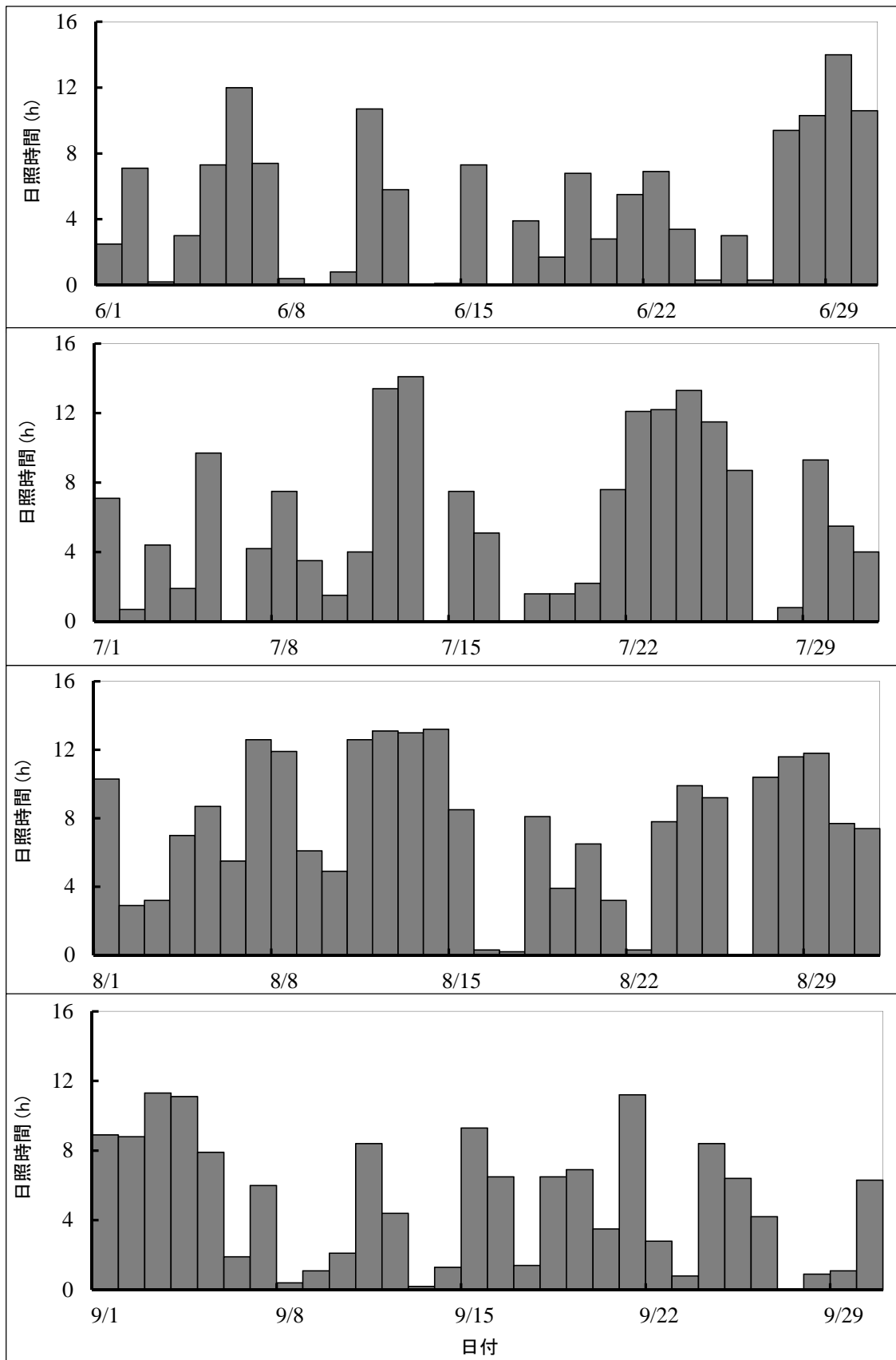


図3 日照時間

青森県五所川原(2016年)

資料2 農薬分析方法
(クロルピリホス)

1 試薬及び機器

クロルピリホス標準品	: 和光純薬 残留農薬試験用
アセトニトリル	: SIGMA-ALDRICH HPLC用
	: 関東化学 LC/MS用
ギ酸	: 和光純薬 LC/MS用
蒸留水	: 関東化学 LC/MS用
アセトン	: 関東化学 特級
ガラス繊維ろ紙	: Whatman GF/B 径60 mm
固相抽出カラム	: GL Science InertSep mini RP-1 (230 mg)
固相抽出装置	: GL Science AQUA LoaderⅢ SPL798
精製水製造装置	: ヤマト科学 WA33
ロータリーエバポレーター	: 東京理化器械 N-1110
ウォーターバス	: 東京理化器械 SB-1200
シリンジフィルター	: Agilent エコノフィルタ(孔径0.2 μ m)

高速液体クロマトグラフ - ダンデム型質量分析計(LC-MS/MS)

高速液体クロマトグラフ部	: 島津製作所 Prominence20A
質量分析計部	: AB SCIEX API4000
データ処理ソフト	: AB SCIEX Analyst ver.1.5.1

2 LC-MS/MS操作条件

① 高速液体クロマトグラフ操作条件

分離カラム : GL Science InertSustainC18
 内径 2.1 mm×長さ 150 mm、粒径 3 μm
 移動相組成 : 移動相 A 0.1% ぎ酸水溶液
 移動相 B 0.1% ぎ酸含有アセトニトリル溶液
 グラジエント溶離プログラム :

時間 (min)	移動相A (%)	移動相B (%)
0.00	20.0	80.0
5.50	20.0	80.0
5.60	0.0	100.0
9.00	0.0	100.0
9.10	20.0	80.0
17.00	20.0	80.0

注入量 : 20 μL
 移動相流速 : 0.25 mL/min
 カラムオーブン温度 : 40°C

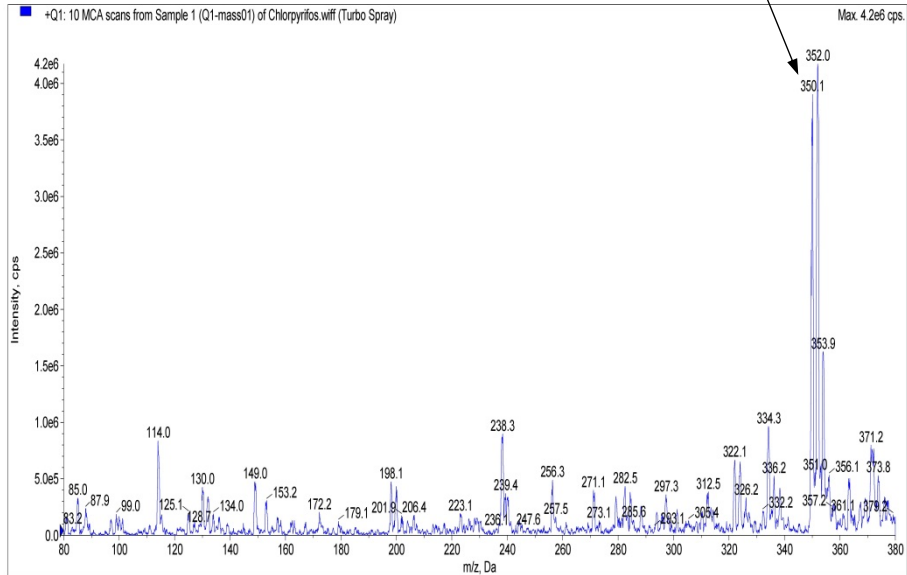
② 質量分析計操作条件

イオン化モード : エレクトロスプレーイオン化法 (ESI)
 測定モード : MRM
 極性モード : 正イオンモード
 イオンスプレー電圧 : 5500 V
 ネブライザーガス (GS1) : 70 psi
 ターボガス (GS2) : 80 psi
 ガス温度 : 650°C

測定イオン

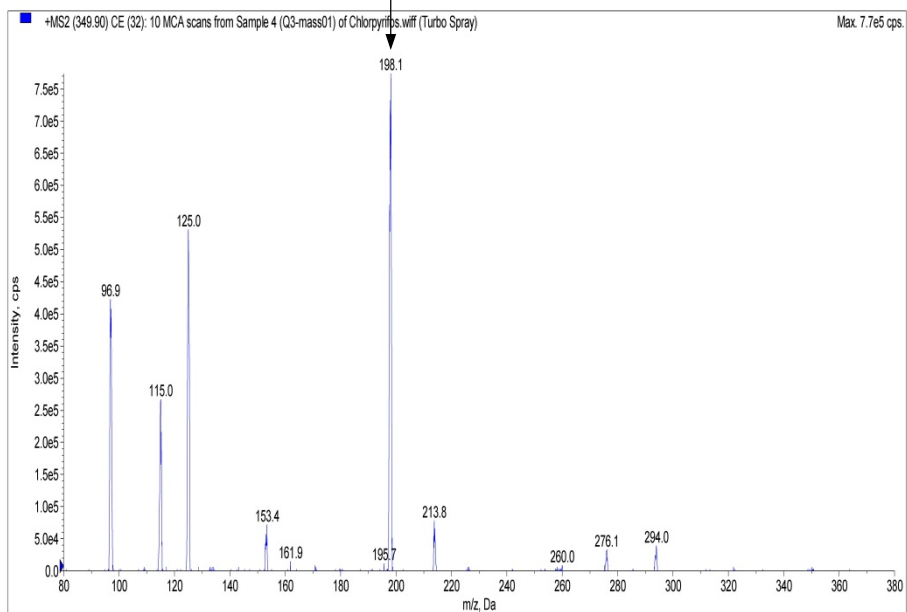
化合物名	プリカーサーイオン (<i>m/z</i>)	プロダクトイオン (<i>m/z</i>)
クロルピリホス	350	198

プリカーサーイオン



クロルピリホスの MS スペクトル

プロダクトイオン



クロルピリホス (プリカーサーイオン m/z 350) の MS/MS スペクトル

3 定量限界及び検出限界

試料水0.5 L、測定用試料溶液10 mL、高速液体クロマトグラフ注入量20 μ Lとした。クロルピリホスの定量限界相当量は0.001 ng、最小検出量は0.0005 ngとした。これらの条件より定量限界及び検出限界は次式より求めた。

< 定量限界 >

$$\frac{\frac{0.001}{1000} (\mu\text{g}) \times 10 (\text{mL})}{\frac{20}{1000} (\text{mL}) \times 0.5 (\text{L})} = 0.001 (\mu\text{g/L})$$

< 検出限界 >

$$\frac{\frac{0.0005}{1000} (\mu\text{g}) \times 10 (\text{mL})}{\frac{20}{1000} (\text{mL}) \times 0.5 (\text{L})} = 0.0005 (\mu\text{g/L})$$

4 回収試験

回収試験はクロルピリホスの濃度が0.001 μ g/L及び0.1 μ g/Lとなるように河川水に標準溶液を添加した。抽出操作は「7 抽出操作」、定量は「8 定量操作」に従って行った。併行繰り返し数は3回とした。回収試験の結果を次表に示した。

表 回収試験結果

化合物名	添加濃度 (μ g/L)	回収率 (%)			平均回収率 (%)	変動係数 (%)
		1	2	3		
クロルピリホス	0.001	92	89	85	89	3.9
	0.1	79	75	74	76	3.5

5 保存安定性試験

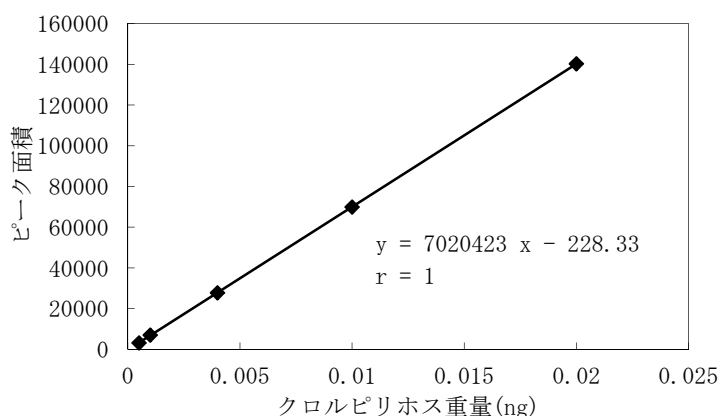
保存安定性試験として設定濃度0.1 μ g/Lとなるように河川水に標準溶液を添加し、7日間冷蔵保存した。その後抽出操作は「7 抽出操作」、定量は「8 定量操作」に従って行った。併行繰り返し回数は2回とした。保存安定性試験の結果を次表に示した。

表 保存安定性試験結果

化合物名	添加濃度 (μ g/L)	回収率 (%)		平均回収率 (%)
		1	2	
クロルピリホス	0.1	81	81	81

6 検量線の作成

クロルピリホス標準品12.5 mg（純度100%換算値）を25 mL容のメスフラスコにとり、アセトニトリルで定容して500 mg/L標準原液とした。この標準原液をアセトニトリルで希釈して0.000025、0.00005、0.0002、0.0005、0.001 mg/Lの標準溶液を調製し、検量線溶液とした。これらの検量線溶液20 μ LをLC-MS/MSに注入し、縦軸にピーク面積、横軸にクロルピリホス重量をプロットし、最小二乗法により検量線を作成した。



クロルピリホス検量線の一例

7 抽出操作

- ① 試料水をガラス繊維ろ紙でろ過し、少量のアセトンでガラス繊維ろ紙を洗い試料に合わせた。
- ② 固相抽出カラム（mini RP-1）をアセトニトリル5 mL次いで精製水10 mLでコンディショニングした。
- ③ 固相抽出カラムに試料水を流速20 mL/minで25分間通水した（計500 mL）。
- ④ 精製水5 mLを通水した後、約1分間カラム内を吸引して脱水した。
- ⑤ 固相抽出カラムにアセトニトリルを流速5 mL/minで1.8分間注入し（計9 mL）、溶出液を目盛付試験管に受けた。
- ⑥ アセトニトリルで10 mLに定容し、（溶液中のクロルピリホス濃度として

0.00005~0.001 mg/L；最小液量10 mL) 測定用試料溶液とした。この溶液の一部をシリンジフィルターに通して測定液とした。

8 定量操作

「7 抽出操作」で前処理した試料を「2 LC-MS/MS操作条件」に設定した条件でクロルピリホスを測定した。「6 検量線の作成」で作成した検量線を用い、得られたピーク面積から測定液中のクロルピリホスの量 (ng) を求めた。

試料中のクロルピリホスの濃度は次式より算出した。

$$\frac{\frac{A}{1000} (\mu\text{g}) \times B (\text{mL})}{\frac{20}{1000} (\text{mL}) \times 0.5 (\text{L})} = \text{試料中のクロルピリホス濃度} (\mu\text{g/L})$$

A：検量線より得られた測定液中のクロルピリホスの量 (ng)

B：測定用試料溶液の量 (mL)

【分析フローチャート】

試 料

ガラス繊維ろ紙 (GF/B) でろ過
ガラス繊維ろ紙を少量のアセトンで洗浄

固相抽出 (mini RP-1、230 mg)

mini RP-1 をアセトニトリル 5 mL、精製水 10 mL でコンディショニング
試料水を通水 (20 mL/min、25 分 合計 500 mL)
精製水 5 mL を通水
吸引乾燥 1 分

溶 出

アセトニトリル 9mL で溶出 (5 mL/min)
アセトニトリルで 10mL に定容
シリンジフィルターろ過

LC/MS/MS 定量

農薬分析方法
(オキシシン銅)

1 試薬及び機器

オキシシン銅標準品	: 和光純薬 残留農薬試験用
アセトニトリル	: SIGMA-ALDRICH HPLC用
	: 関東化学 LC/MS用
ぎ酸	: 和光純薬 LC/MS用
蒸留水	: 関東化学 LC/MS用
アセトン	: 関東化学 特級
塩酸	: 和光純薬 特級
ガラス繊維ろ紙	: Whatman GF/B 径60 mm
固相抽出カラム	: GL Science InertSep mini RP-1 (230 mg)
固相抽出装置	: GL Science AQUA Loader III SPL798
精製水製造装置	: ヤマト科学 WA33
ロータリーエバポレーター	: 東京理化器械 N-1110
ウォーターバス	: 東京理化器械 SB-1200
シリンジフィルター	: Agilent エコノフィルタ (孔径0.2 μ m)

高速液体クロマトグラフ - ダンデム型質量分析計 (LC-MS/MS)

高速液体クロマトグラフ部	: Waters ACQUITY UPLC H-Class
質量分析計部	: Waters Xevo TQ-S micro
データ処理ソフト	: Waters MassLynx 4.1

2 LC-MS/MS操作条件

① 高速液体クロマトグラフ操作条件

分離カラム : GL Science InertSustainC18
 内径 2.1 mm×長さ 100 mm、粒径 2 μm
 移動相組成 : 移動相 C 0.1% ぎ酸水溶液
 移動相 D 0.1% ぎ酸含有アセトニトリル溶液

グラジエント溶離プログラム :

時間 (min)	移動相 C (%)	移動相 D (%)
0.00	80.0	20.0
2.00	80.0	20.0
2.10	2.0	98.0
4.00	2.0	98.0
4.10	80.0	20.0
6.00	80.0	20.0

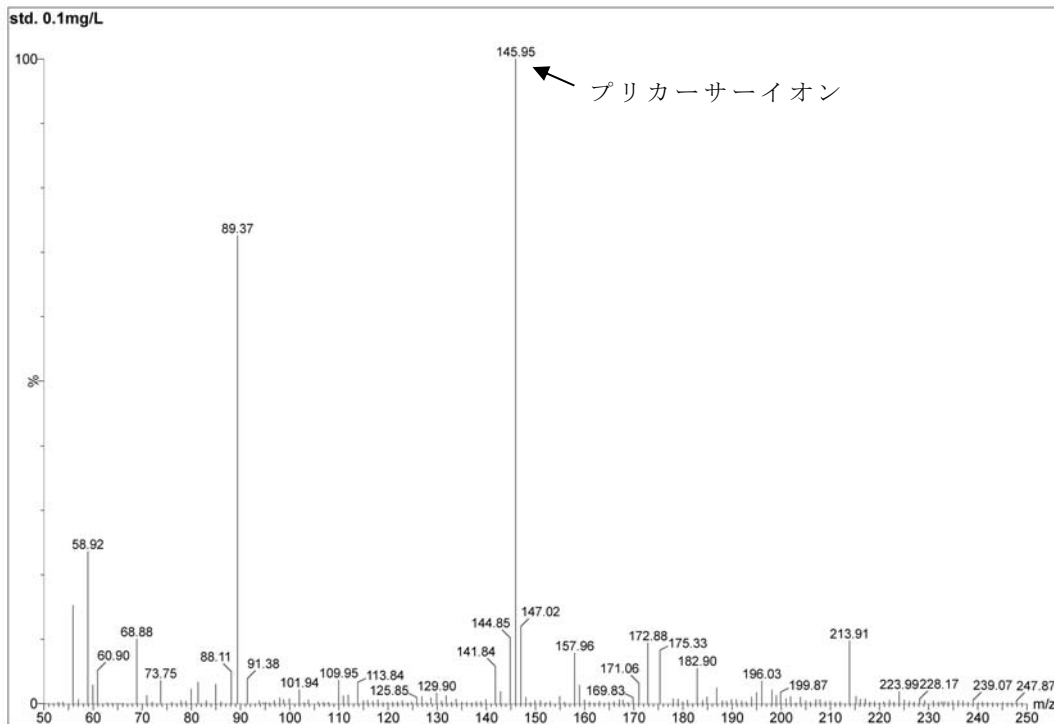
注入量 : 5 μL
 移動相流速 : 0.4 mL/min
 カラムオープン温度 : 40°C

② 質量分析計操作条件

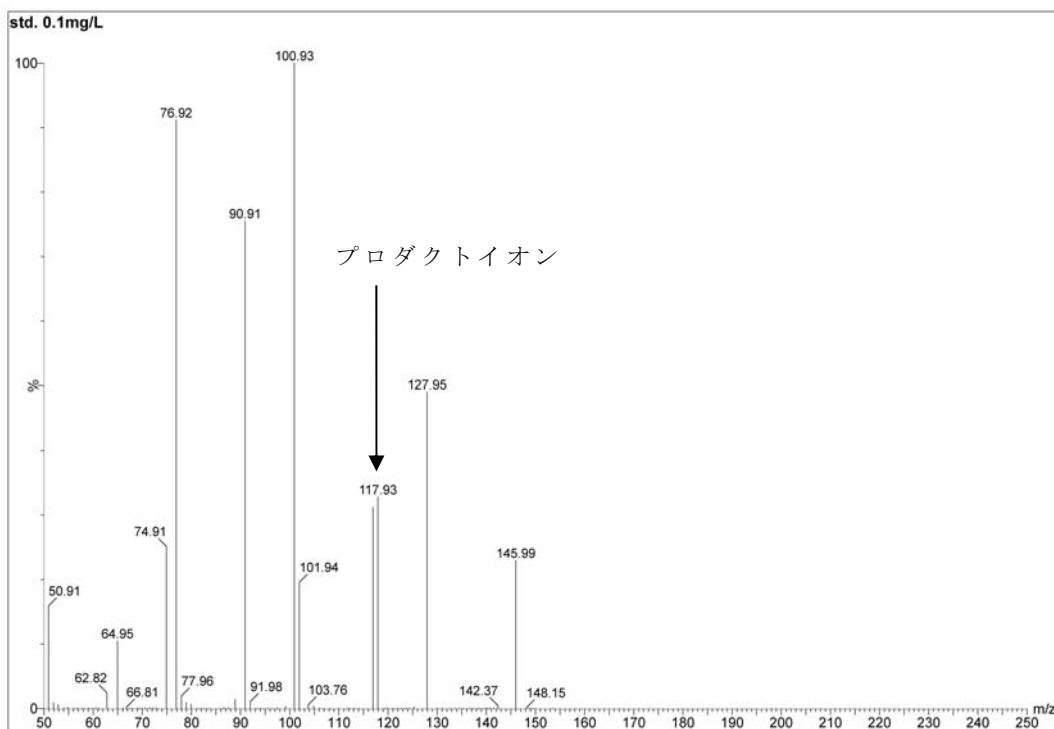
イオン化モード : エレクトロスプレーイオン化法 (ESI)
 測定モード : MRM
 極性モード : 正イオンモード
 スプレー電圧 : 0.3 kV
 イオン源温度 : 150°C
 コーンガス流量 : 50 L/h
 脱溶媒温度 : 500°C
 脱溶媒ガス流量 : 1000 L/h

測定イオン

化合物名	プリカーサーイオン (<i>m/z</i>)	プロダクトイオン (<i>m/z</i>)
オキシシン銅	146	118



オキシ銅の MS スペクトル



オキシ銅 (プリカーサーイオン m/z 146) の MS/MS スペクトル

3 定量限界及び検出限界

試料水0.2 L、測定用試料溶液20 mL、高速液体クロマトグラフ注入量5 μ Lとした。オキシシン銅の定量限界相当量は0.0005 ng、最小検出量は0.00025 ngとした。これらの条件より定量限界及び検出限界は次式より求めた。

< 定量限界 >

$$\frac{\frac{0.0005}{1000} (\mu\text{g}) \times 20 (\text{mL})}{\frac{5}{1000} (\text{mL}) \times 0.2 (\text{L})} = 0.01 (\mu\text{g/L})$$

< 検出限界 >

$$\frac{\frac{0.00025}{1000} (\mu\text{g}) \times 20 (\text{mL})}{\frac{5}{1000} (\text{mL}) \times 0.2 (\text{L})} = 0.005 (\mu\text{g/L})$$

4 回収試験

回収試験はオキシシン銅の濃度が0.01 μ g/L及び1 μ g/Lとなるように河川水に標準溶液を添加した。抽出操作は「7 抽出操作」、定量は「8 定量操作」に従って行った。併行繰り返し数は3回とした。回収試験の結果を次表に示した。

表 回収試験結果

化合物名	添加濃度 (μ g/L)	回収率 (%)			平均回収率 (%)	変動係数 (%)
		1	2	3		
オキシシン銅	0.01	105	99	97	100	4.2
	1	87	86	85	86	1.2

5 保存安定性試験

保存安定性試験として設定濃度1 μ g/Lとなるように河川水に標準溶液を添加し、7日間冷蔵保存した。その後抽出操作は「7 抽出操作」、定量は「8 定量操作」に従って行った。併行繰り返し回数は2回とした。保存安定性試験の結果を次表に示した。

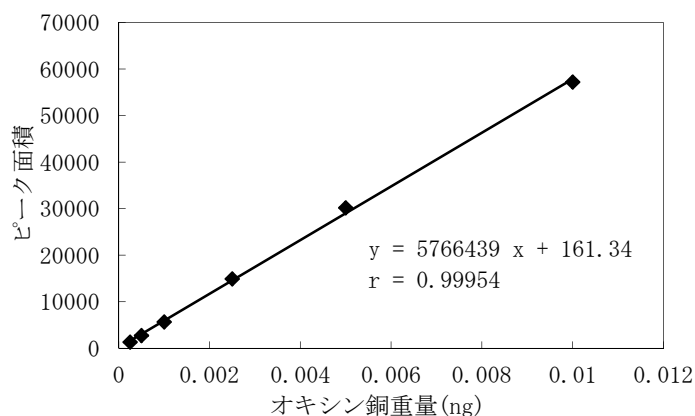
表 保存安定性試験結果

化合物名	添加濃度 (μ g/L)	回収率 (%)		平均回収率 (%)
		1	2	
オキシシン銅	1	87	83	85

6 検量線の作成

オキシシン銅標準品5 mg（純度100%換算値）を100 mL容のメスフラスコにとり、メタノールで定容して50 mg/L標準原液とした。この標準原液をアセトニトリル/精製水(1/1, v/v)で希釈して0.00005、0.0001、0.0002、0.0005、0.001及び0.002 mg/Lの標準溶液を調製し、検量線溶液とした。

これらの検量線溶液5 μ LをLC-MS/MSに注入し、縦軸にピーク面積、横軸にオキシシン銅重量をプロットし、最小二乗法により検量線を作成した。



オキシシン銅検量線の一例

7 抽出操作

- ① 試料水をガラス繊維ろ紙でろ過し、少量のアセトンでガラス繊維ろ紙を洗い試料に合わせた。
- ② 試料水に1 mol/L塩酸を加えpHを3.5に調製した。
- ③ 固相抽出カラム (mini RP-1) をアセトン5 mL次いで精製水10 mLでコンディショニングした。
- ④ 固相抽出カラムに試料水を流速10 mL/minで20分間通水した(計200 mL)。
- ⑤ 精製水5 mLを通水した後、約1分間カラム内を吸引して脱水した。
- ⑥ 固相抽出カラムにアセトンを流速5 mL/minで2分間注入し(計10 mL)、溶出液をナス型フラスコに受けた。
- ⑦ 40℃以下の水浴中でロータリーエバポレーターを用いて溶媒を留去し、

窒素気流下で乾固させた。

- ⑧ 残留物にアセトニトリル/精製水(1/1, v/v)を加えて溶解し、(溶液中のオキシシン銅濃度として0.0001~0.002 mg/L; 最小液量20 mL) 測定用試料溶液とした。この溶液の一部をシリンジフィルターに通して測定液とした。

8 定量操作

「7 抽出操作」で前処理した試料を「2 LC-MS/MS操作条件」に設定した条件でオキシシン銅を測定した。「6 検量線の作成」で作成した検量線を用い、得られたピーク面積から測定液中のオキシシン銅の量(ng)を求めた。

試料中のオキシシン銅濃度は次式より算出した。

$$\frac{\frac{A}{1000} (\mu\text{g}) \times B (\text{mL})}{\frac{5}{1000} (\text{mL}) \times 0.2 (\text{L})} = \text{試料中のオキシシン銅濃度} (\mu\text{g/L})$$

A: 検量線より得られた測定液中のオキシシン銅の量(ng)

B: 測定用試料溶液の量(mL)

【分析フローチャート】

試 料

ガラス繊維ろ紙 (GF/B) でろ過
ガラス繊維ろ紙を少量のアセトンで洗浄
1 mol/L 塩酸を加え pH を 3.5 に調製

固相抽出 (mini RP-1、230 mg)

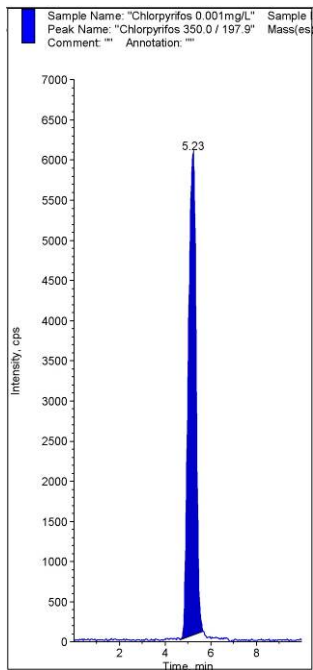
mini RP-1 をアセトン 5 mL、精製水 10 mL でコンディショニング
試料水を通水 (10 mL/min、20 分 合計 200 mL)
精製水 5 mL を通水
吸引乾燥 1 分

溶 出

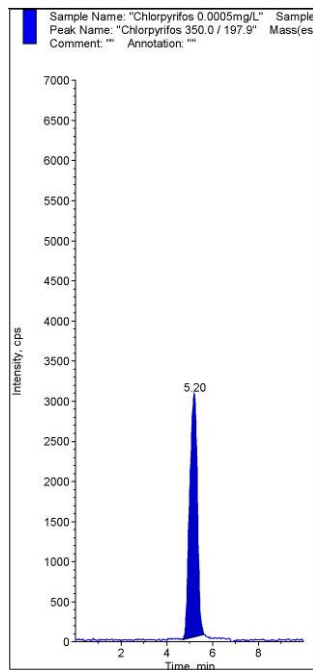
アセトン 10mL で溶出 (5 mL/min)
減圧濃縮、窒素気流下で溶媒除去
アセトニトリル/精製水 (1/1, v/v) 定容

LC/MS/MS 定量

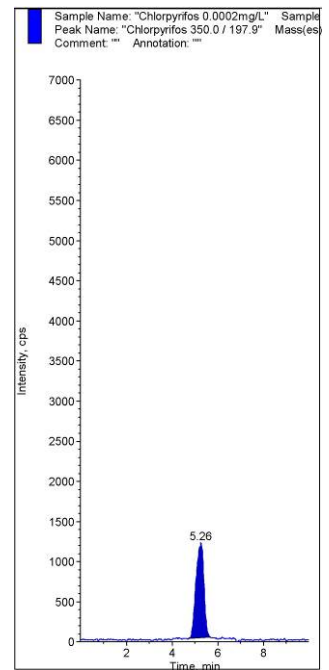
資料3 クロマトグラムの一例



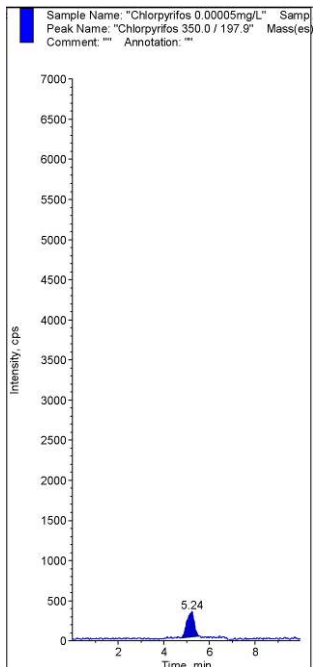
0.02 ng



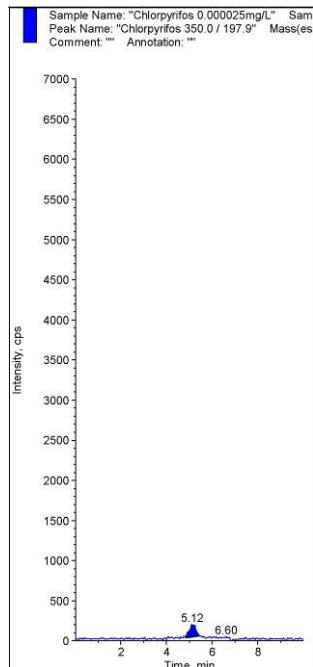
0.01 ng



0.004 ng

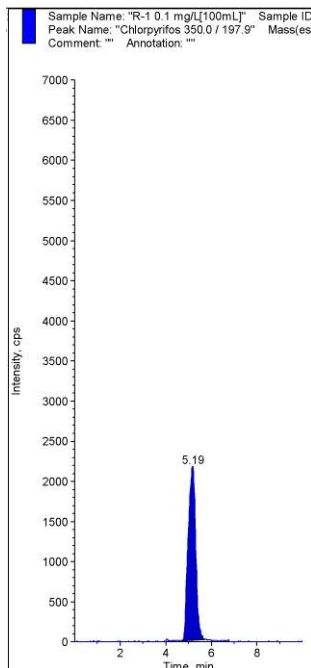


0.001 ng

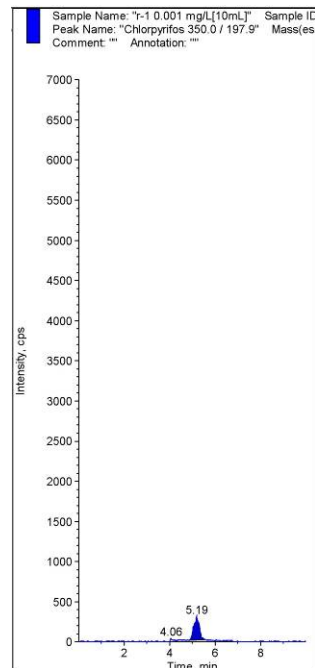


0.0005 ng

図 1-1 クロルピリホス標準品のクロマトグラム

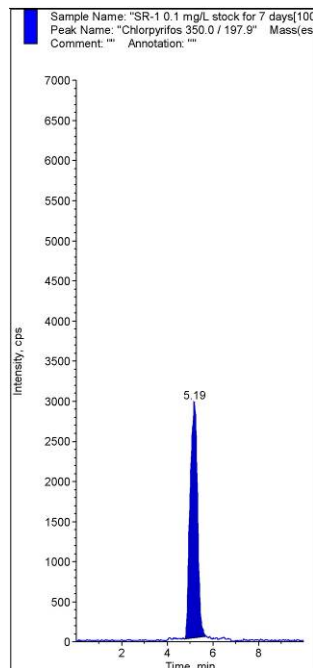


20 μ L/100 mL/0.5 L
(0.1 μ g/L)



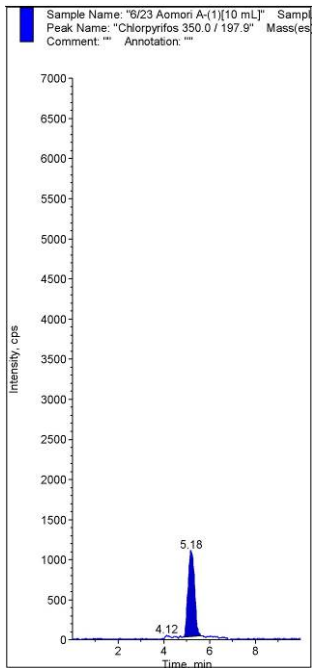
20 μ L/10 mL/0.5 L
(0.001 μ g/L)

図 1-2 クロルピリホス回収試験のクロマトグラム

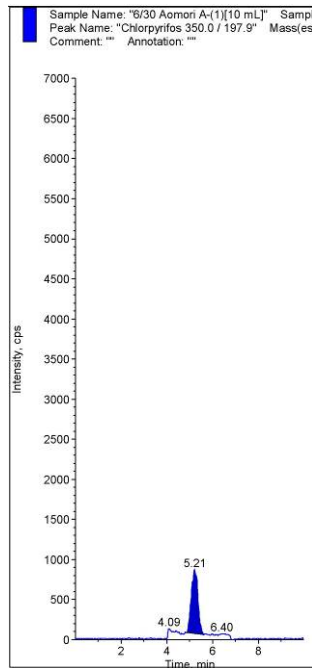


20 μ L/100 mL/0.5 L
(0.1 μ g/L 7日間保存)

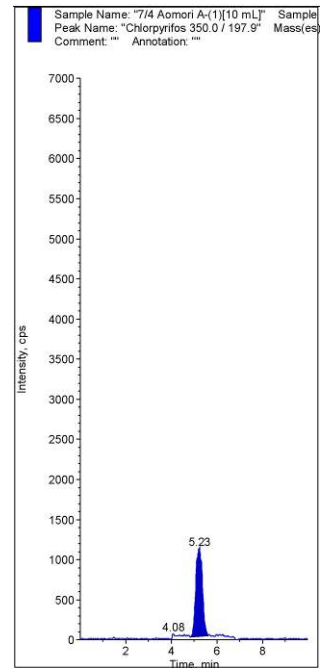
図 1-3 クロルピリホス保存安定性試験のクロマトグラム



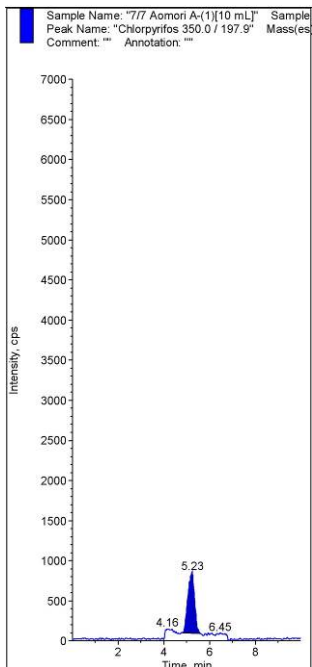
20 μ L/10 mL/0.5 L
6月23日



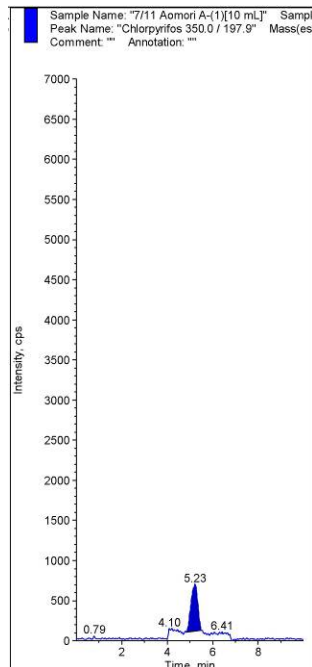
20 μ L/10 mL/0.5 L
6月30日



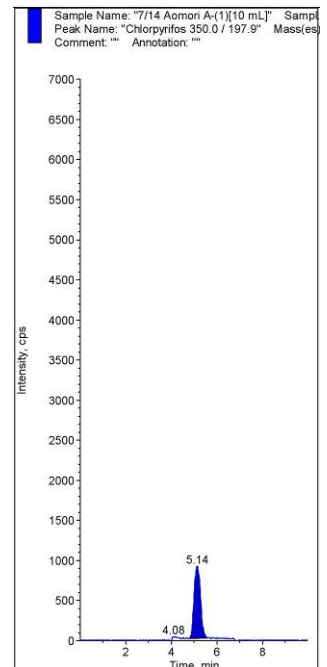
20 μ L/10 mL/0.5 L
7月4日



20 μ L/10 mL/0.5 L
7月7日

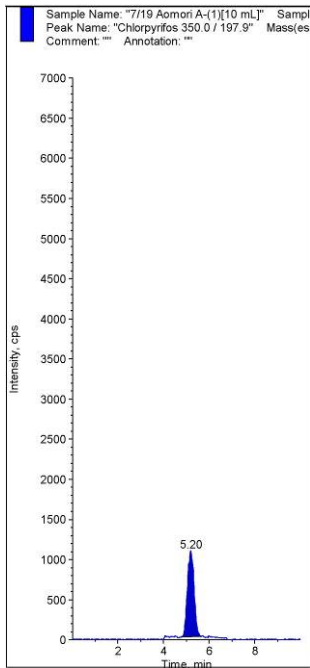


20 μ L/10 mL/0.5 L
7月11日

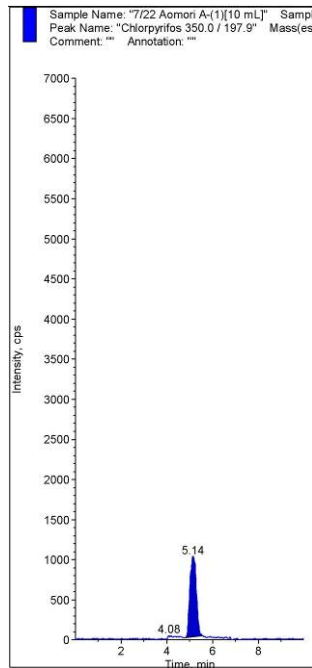


20 μ L/10 mL/0.5 L
7月14日

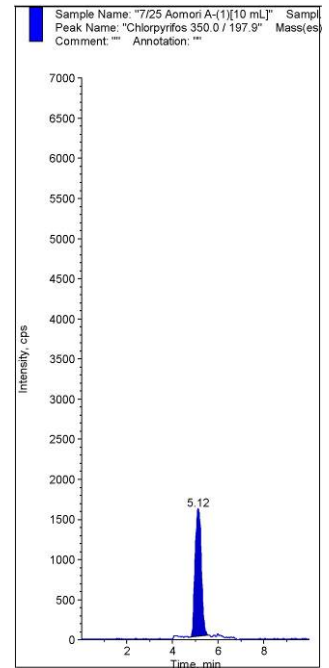
図 1-4-1 試料のクロマトグラム(クロルピリホス 三好橋)



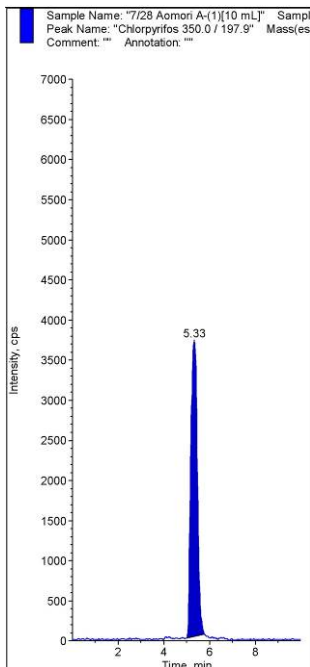
20 μ L/10 mL/0.5 L
7月19日



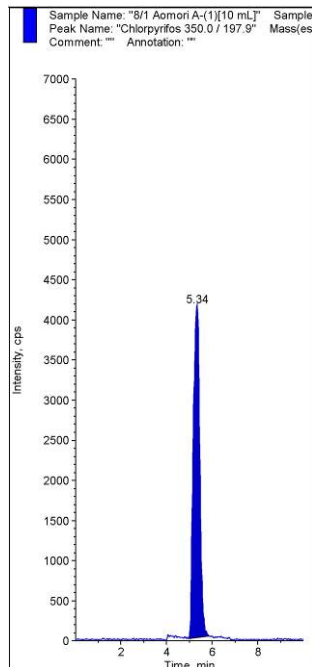
20 μ L/10 mL/0.5 L
7月22日



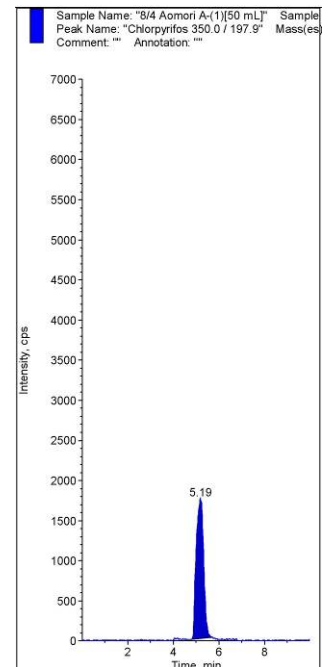
20 μ L/10 mL/0.5 L
7月25日



20 μ L/10 mL/0.5 L
7月28日

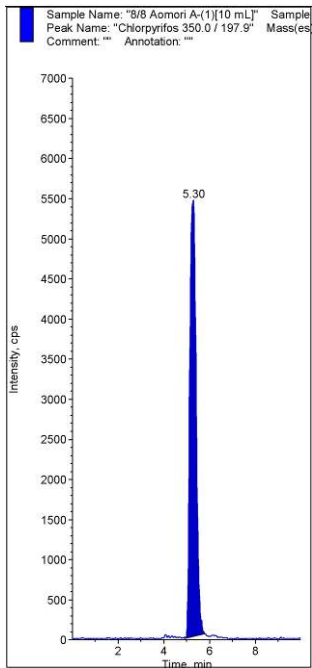


20 μ L/10 mL/0.5 L
8月1日

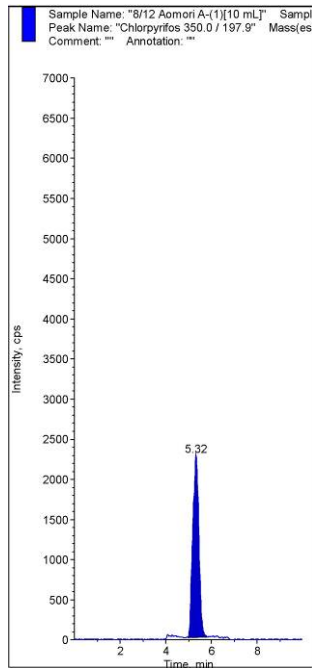


20 μ L/50 mL/0.5 L
8月4日

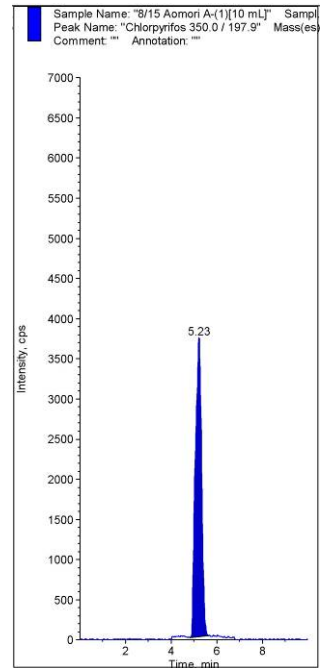
図 1-4-2 試料のクロマトグラム(クロルピリホス 三好橋)



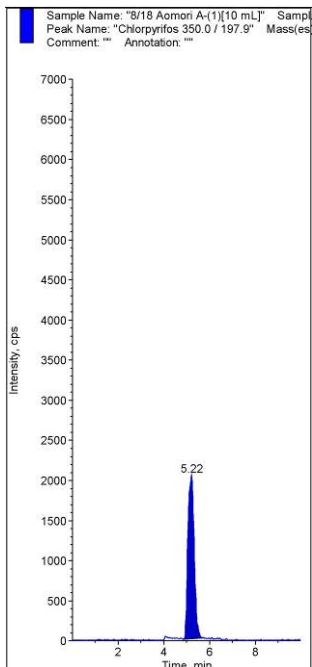
20 μ L/10 mL/0.5 L
8月8日



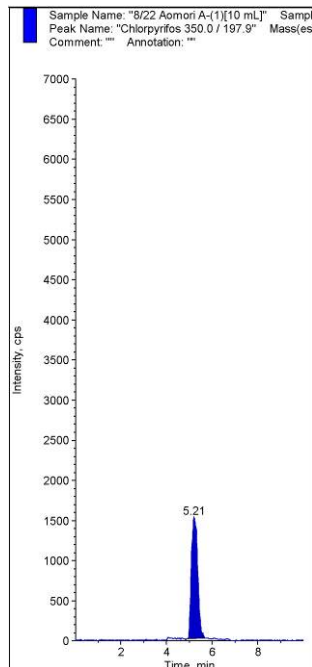
20 μ L/10 mL/0.5 L
8月12日



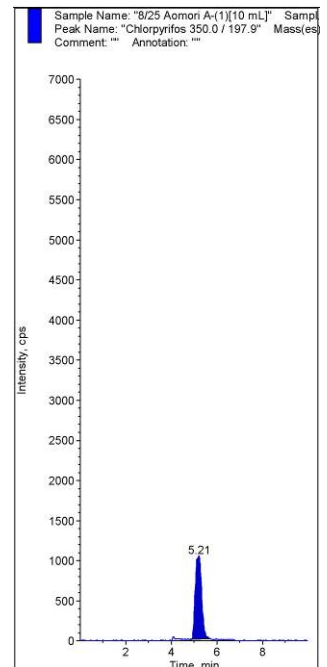
20 μ L/10 mL/0.5 L
8月15日



20 μ L/10 mL/0.5 L
8月18日

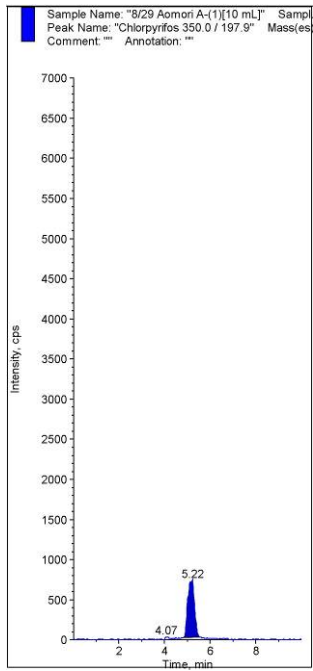


20 μ L/10 mL/0.5 L
8月22日

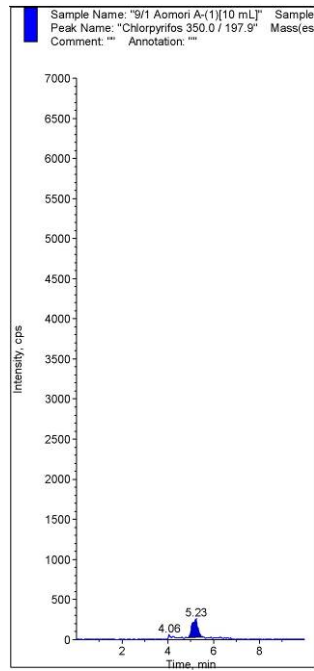


20 μ L/10 mL/0.5 L
8月25日

図 1-4-3 試料のクロマトグラム(クロルピリホス 三好橋)

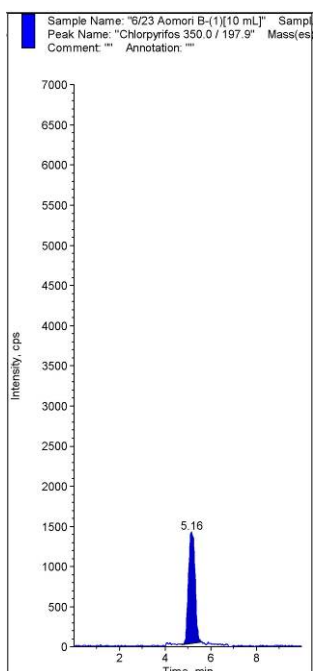


20 μ L/10 mL/0.5 L
 8月29日

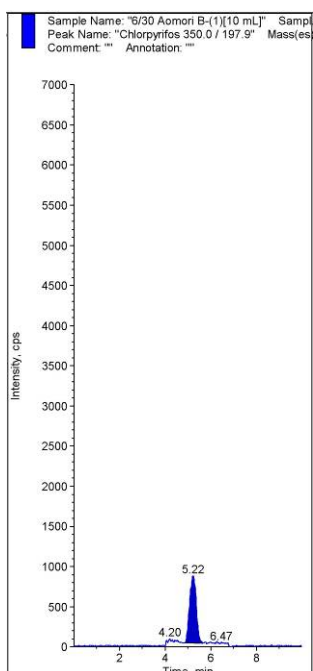


20 μ L/10 mL/0.5 L
 9月1日

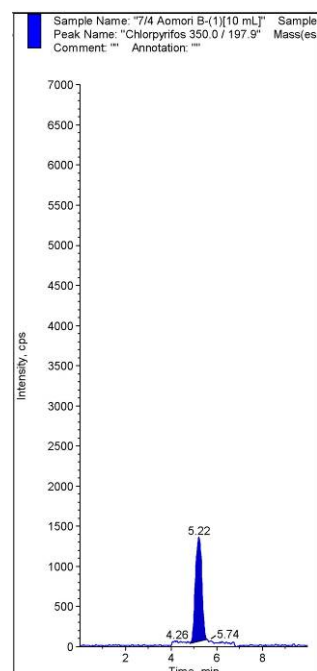
図 1-4-4 試料のクロマトグラム(クロルピリホス 三好橋)



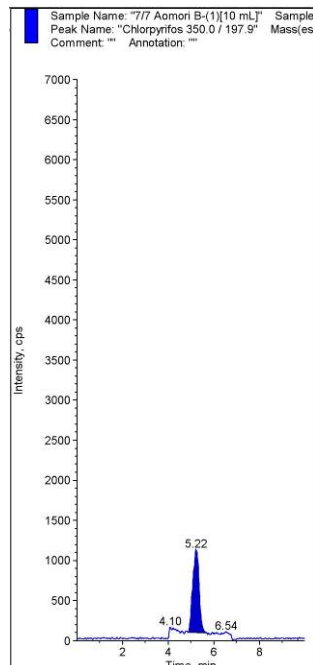
20 μ L/10 mL/0.5 L
6月23日



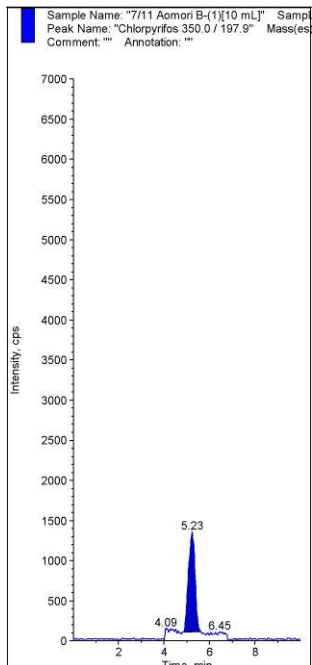
20 μ L/10 mL/0.5 L
6月30日



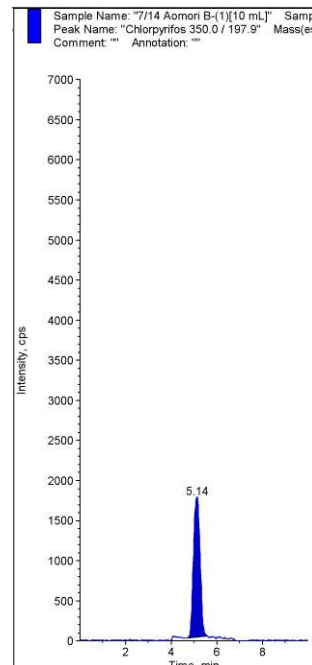
20 μ L/10 mL/0.5 L
7月4日



20 μ L/10 mL/0.5 L
7月7日

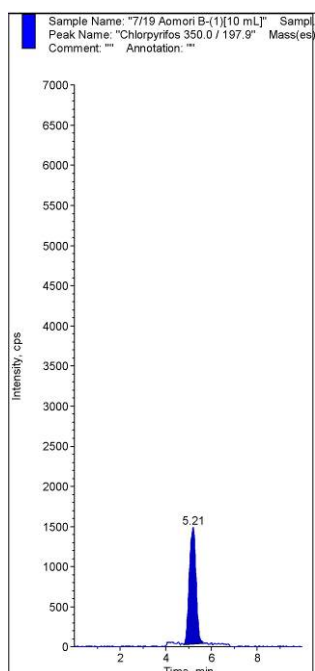


20 μ L/10 mL/0.5 L
7月11日

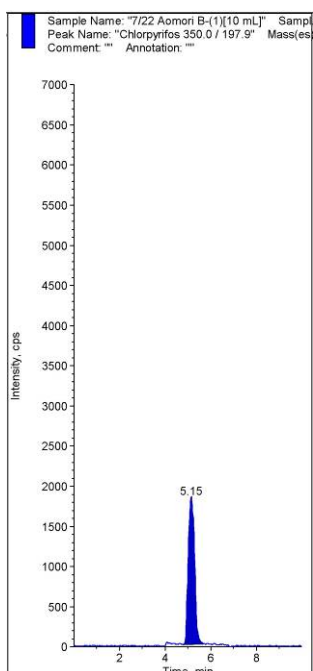


20 μ L/10 mL/0.5 L
7月14日

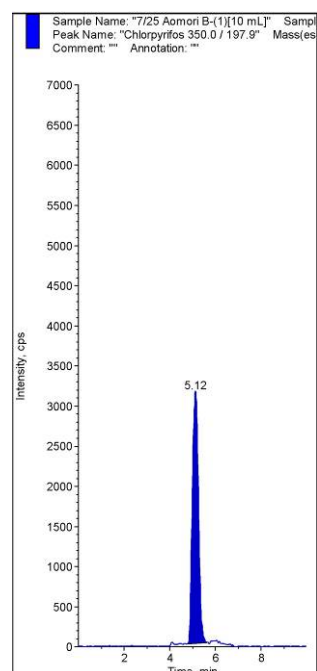
図 1-5-1 試料のクロマトグラム(クロルピリホス 五所川原大橋)



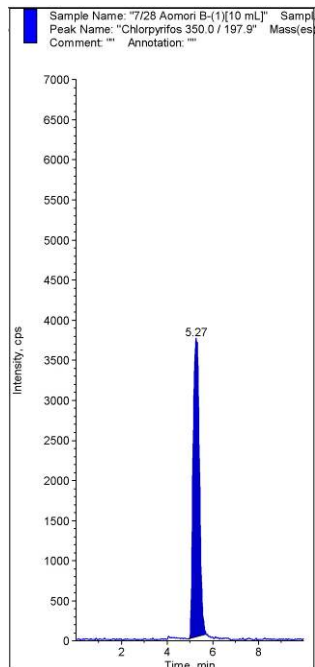
20 μ L/10 mL/0.5 L
7月19日



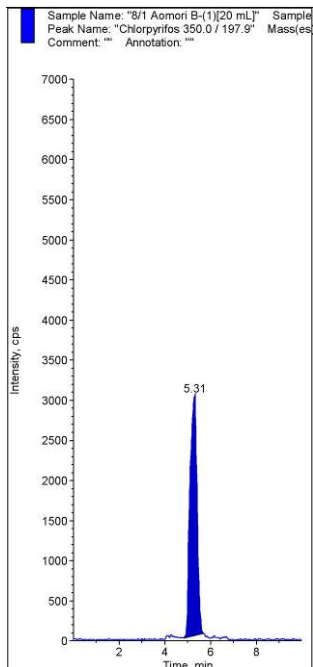
20 μ L/10 mL/0.5 L
7月22日



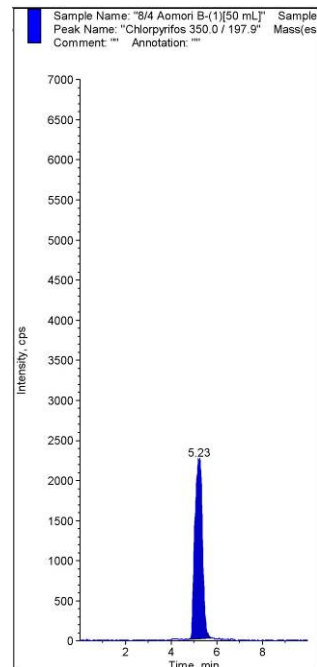
20 μ L/10 mL/0.5 L
7月25日



20 μ L/10 mL/0.5 L
7月28日

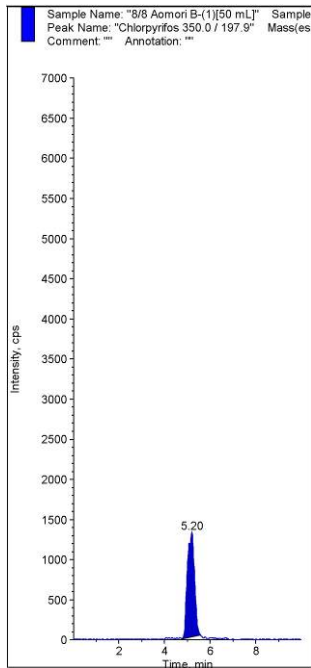


20 μ L/20 mL/0.5 L
8月1日

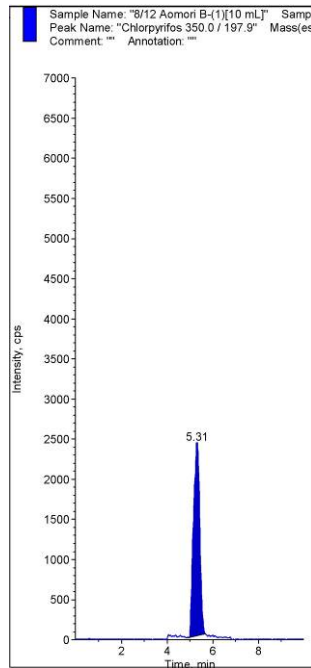


20 μ L/50 mL/0.5 L
8月4日

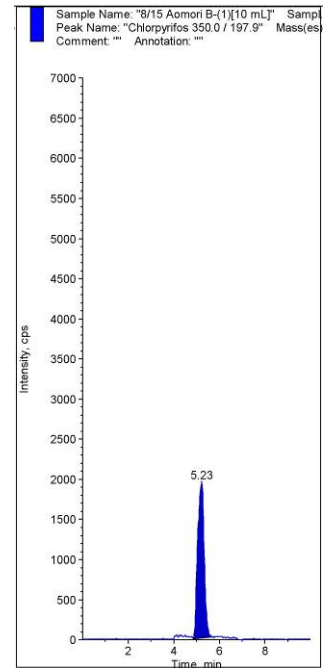
図 1-5-2 試料のクロマトグラム(クロルピリホス 五所川原大橋)



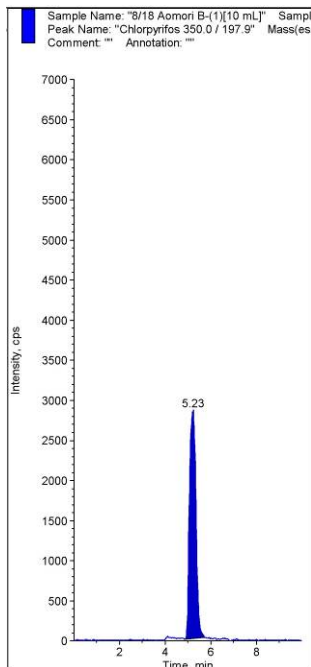
20 μ L/50 mL/0.5 L
8月8日



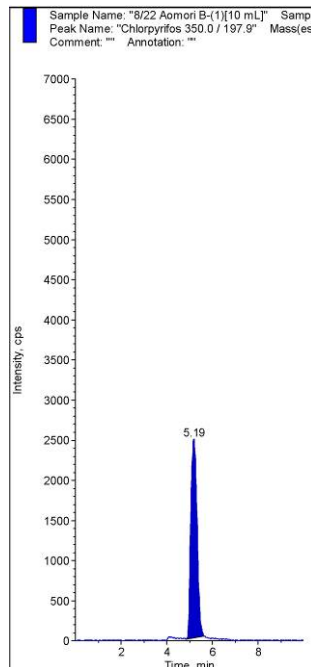
20 μ L/10 mL/0.5 L
8月12日



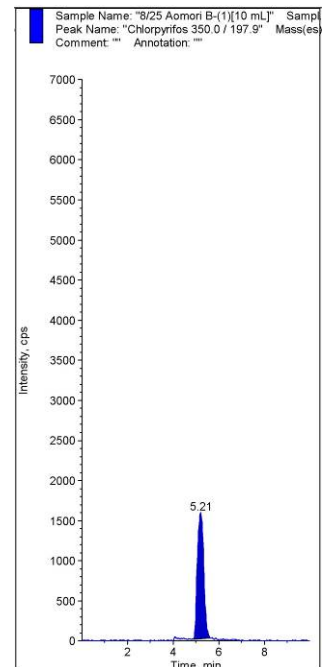
20 μ L/10 mL/0.5 L
8月15日



20 μ L/10 mL/0.5 L
8月18日

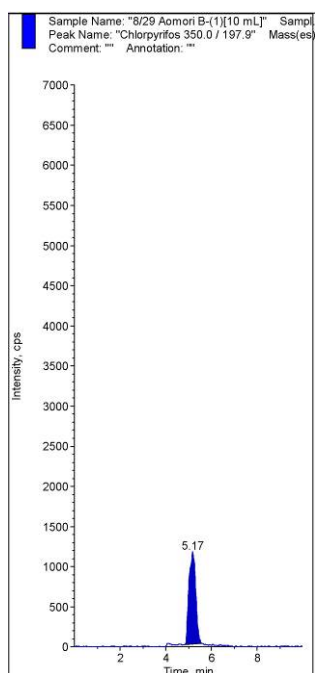


20 μ L/10 mL/0.5 L
8月22日



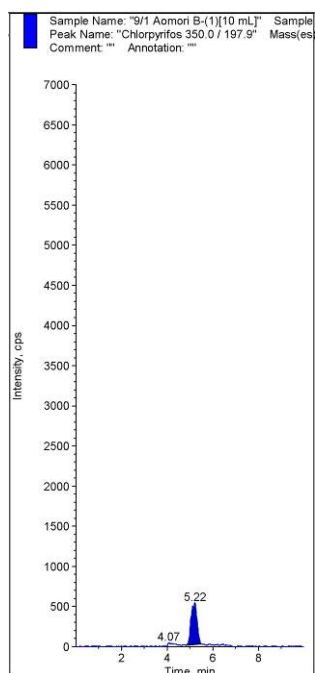
20 μ L/10 mL/0.5 L
8月25日

図 1-5-3 試料のクロマトグラム(クロルピリホス 五所川原大橋)



20 μ L/10 mL/0.5 L

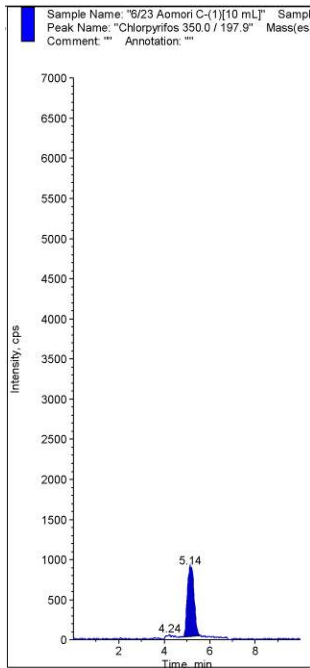
8月29日



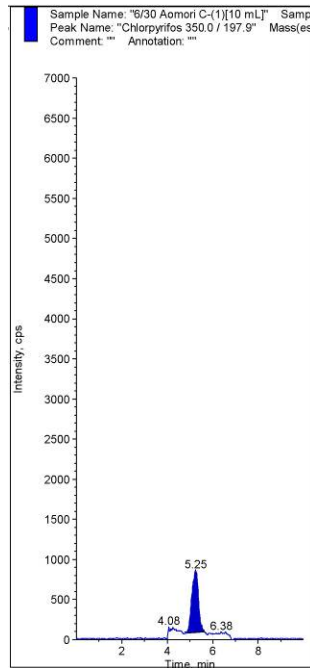
20 μ L/10 mL/0.5 L

9月1日

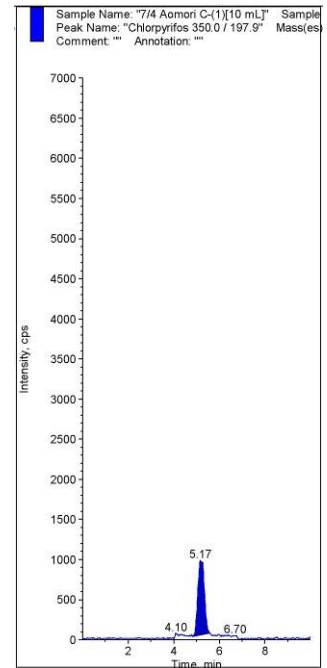
図 1-5-4 試料のクロマトグラム(クロルピリホス 五所川原大橋)



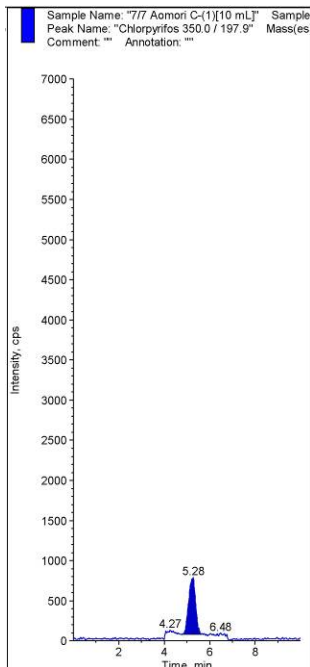
20 μ L/10 mL/0.5 L
6月23日



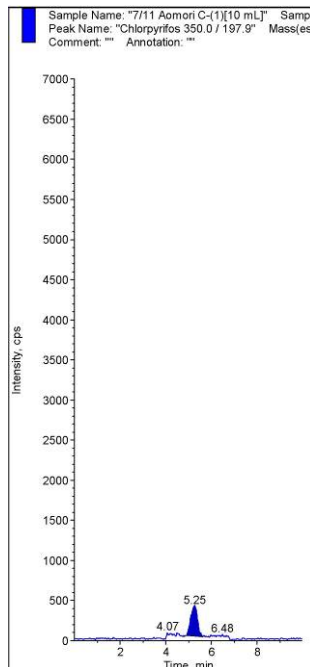
20 μ L/10 mL/0.5 L
6月30日



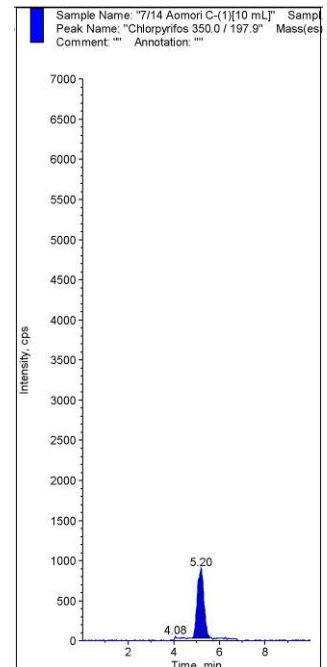
20 μ L/10 mL/0.5 L
7月4日



20 μ L/10 mL/0.5 L
7月7日

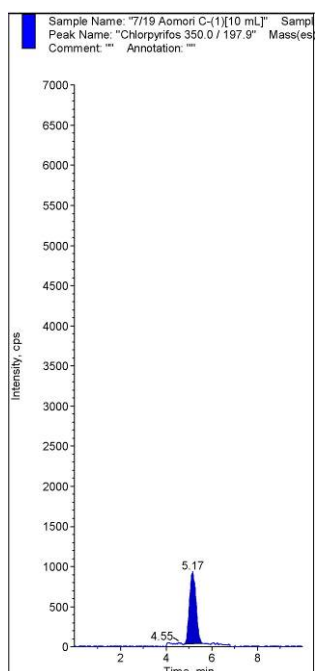


20 μ L/10 mL/0.5 L
7月11日

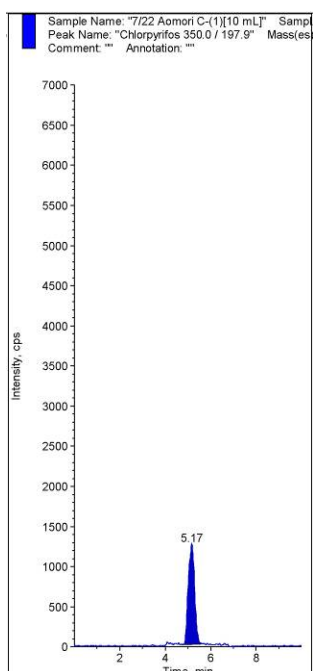


20 μ L/10 mL/0.5 L
7月14日

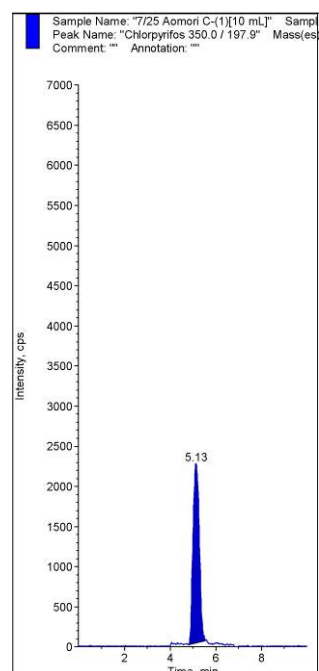
図 1-6-1 試料のクロマトグラム(クロルピリホス 鶴寿橋)



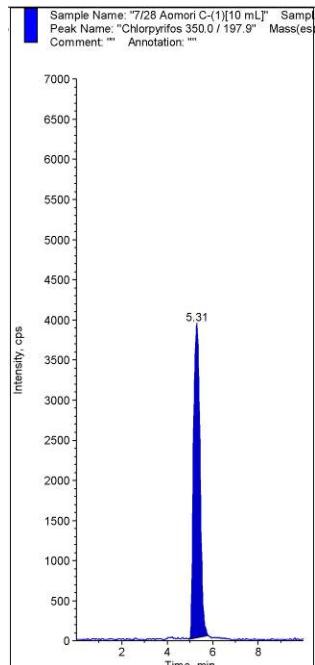
20 μ L/10 mL/0.5 L
7月19日



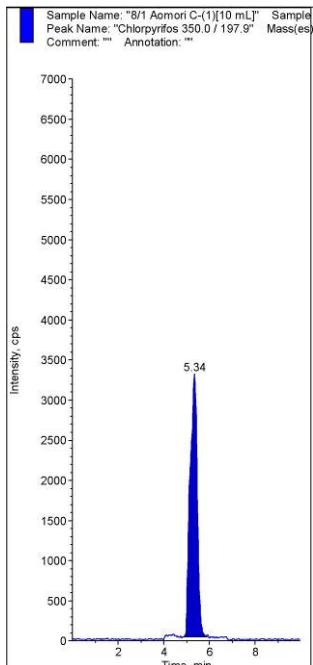
20 μ L/10 mL/0.5 L
7月22日



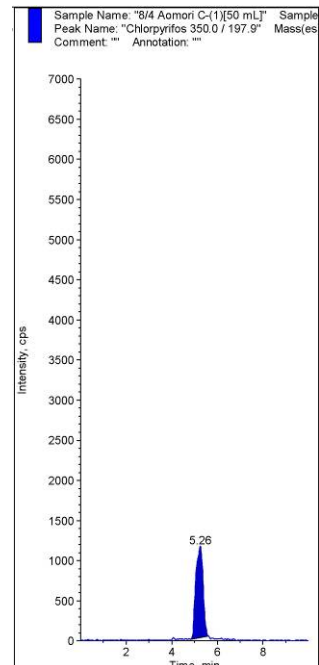
20 μ L/10 mL/0.5 L
7月25日



20 μ L/10 mL/0.5 L
7月28日

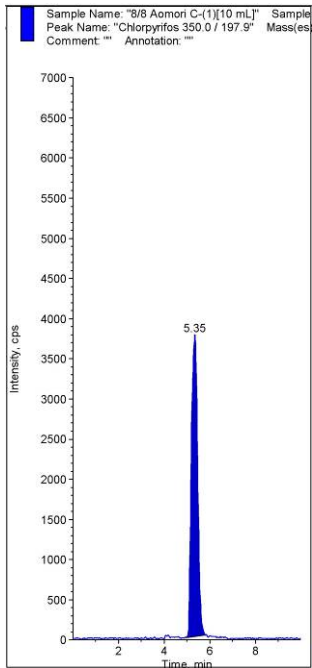


20 μ L/10 mL/0.5 L
8月1日

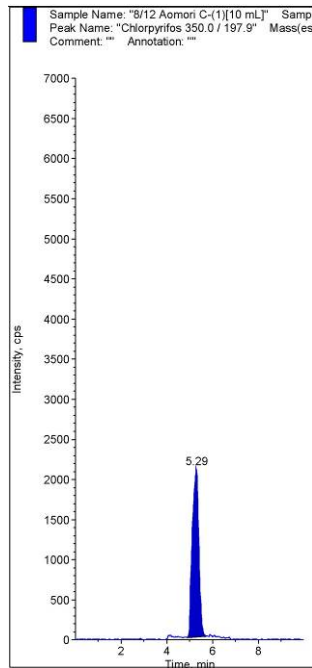


20 μ L/50 mL/0.5 L
8月4日

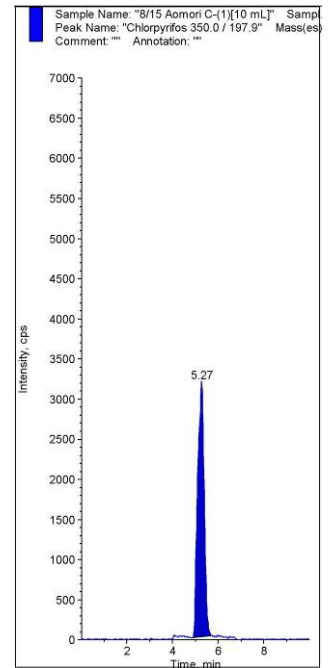
図 1-6-2 試料のクロマトグラム(クロルピリホス 鶴寿橋)



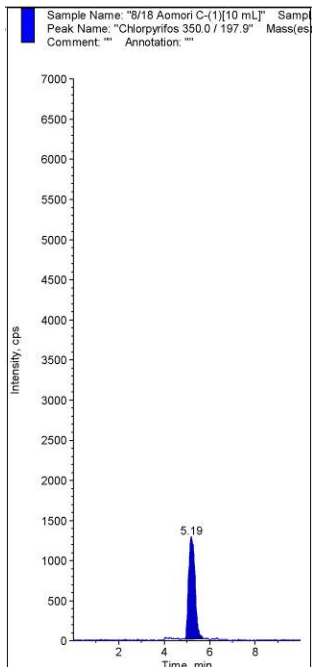
20 μ L/10 mL/0.5 L
8月8日



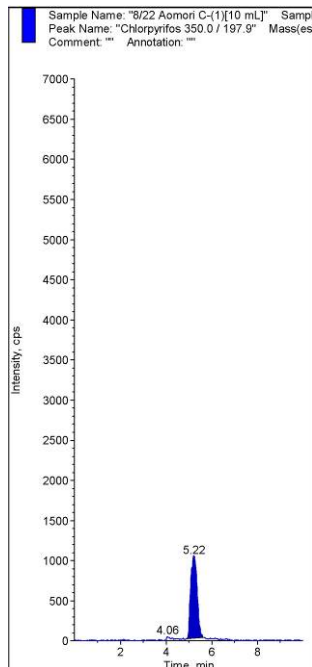
20 μ L/10 mL/0.5 L
8月12日



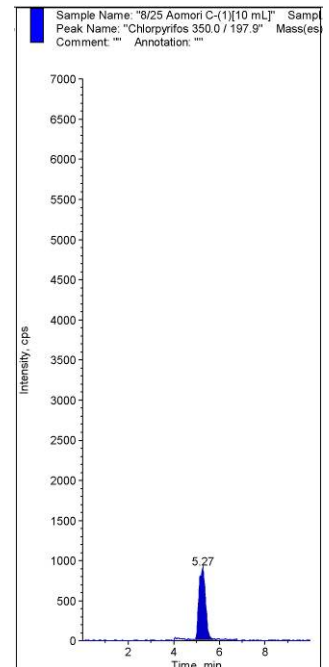
20 μ L/10 mL/0.5 L
8月15日



20 μ L/10 mL/0.5 L
8月18日

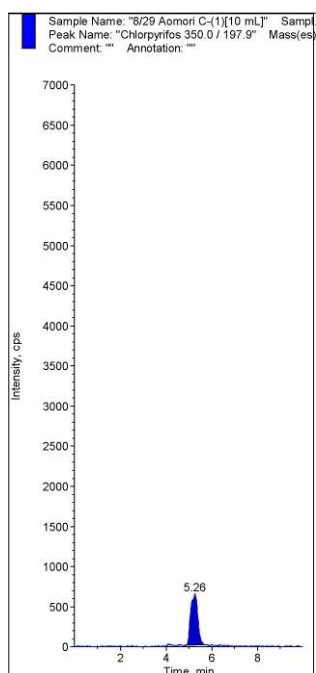


20 μ L/10 mL/0.5 L
8月22日



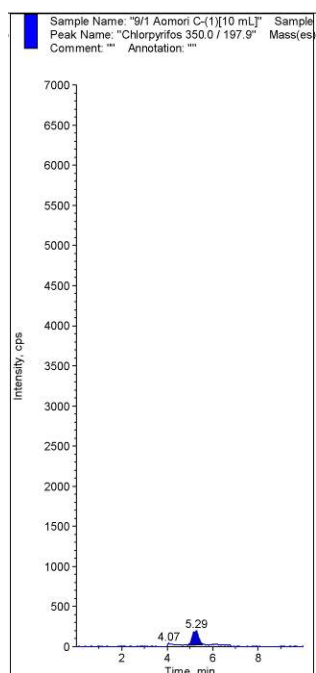
20 μ L/10 mL/0.5 L
8月25日

図 1-6-3 試料のクロマトグラム(クロルピリホス 鶴寿橋)



20 μ L/10 mL/0.5 L

8月29日



20 μ L/10 mL/0.5 L

9月1日

図 1-6-4 試料のクロマトグラム(クロルピリホス 鶴寿橋)

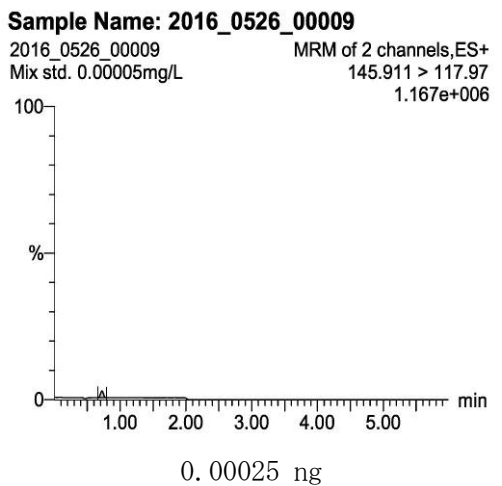
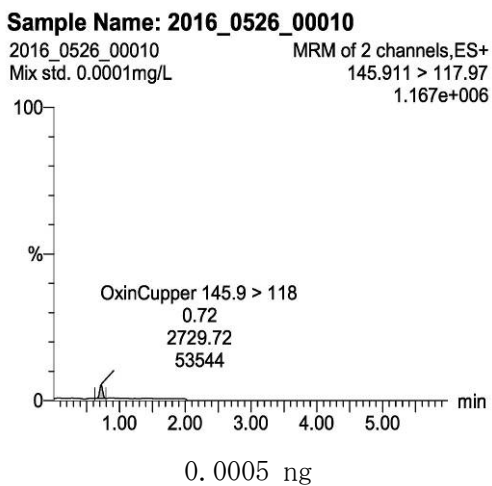
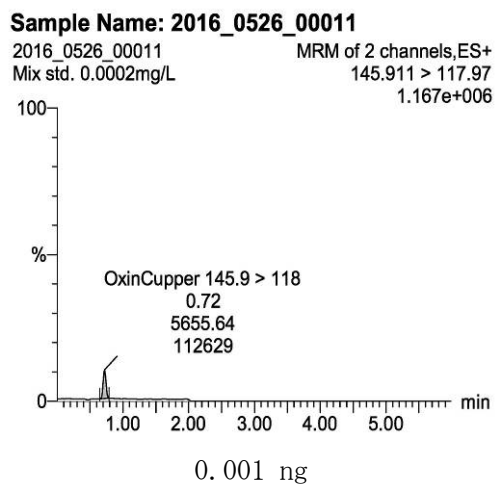
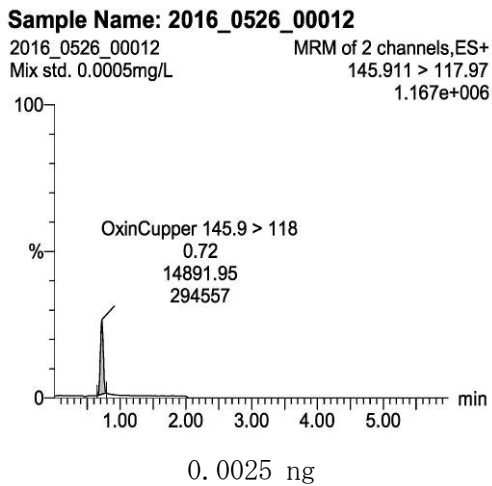
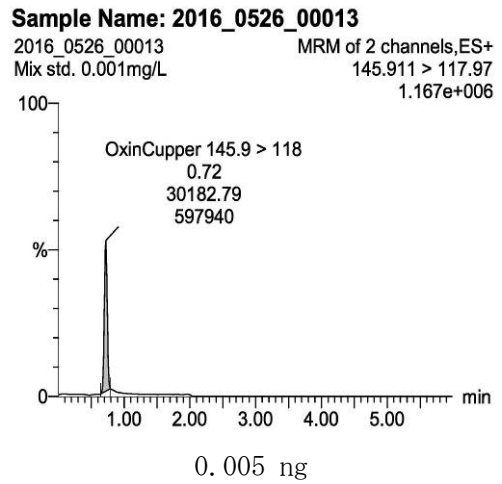
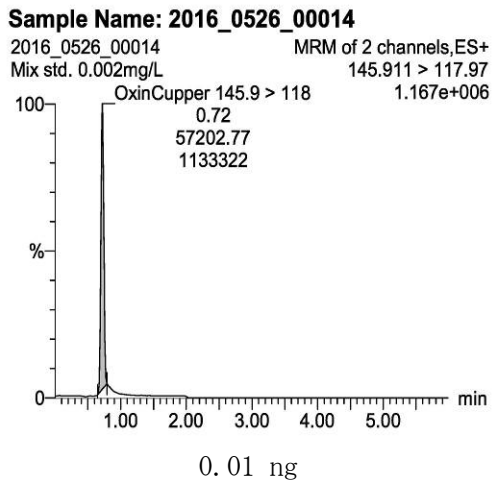
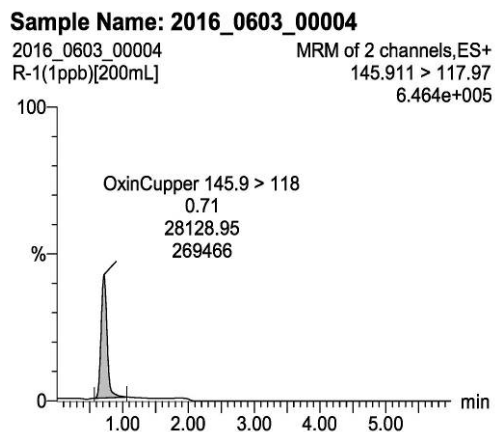
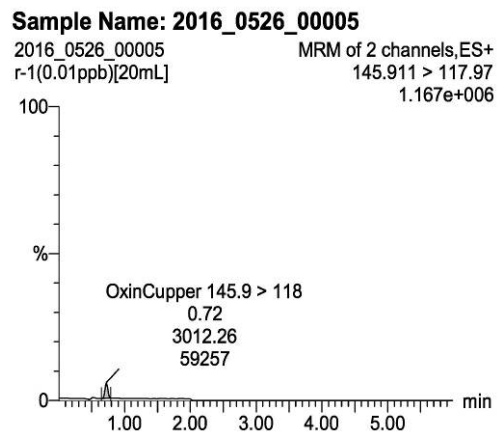


図 2-1 オキシ銅標準品のクロマトグラム

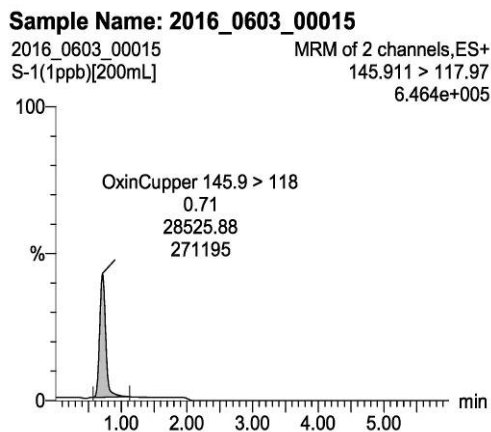


5 μ L/200 mL/0.2 L
 (1 μ g/L)



5 μ L/20 mL/0.2 L
 (0.01 μ g/L)

図 2-2 オキシシン銅回収試験のクロマトグラム

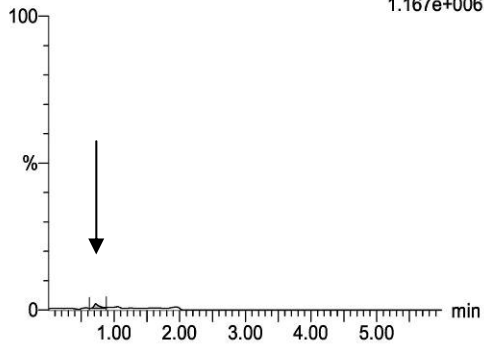


5 μ L/200 mL/0.2 L
 (1 μ g/L 7日間保存)

図 2-3 オキシシン銅保存安定性試験のクロマトグラム

Sample Name: 2016_0627_00029

2016_0627_00029 MRM of 2 channels,ES+
6/23 Aomori A-1[20mL] 145.911 > 117.97
1.167e+006

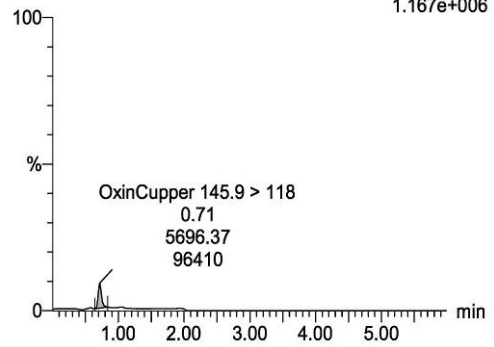


5 μ L/20 mL/0.2 L

6月23日

Sample Name: 2016_0704_00016

2016_0704_00016 MRM of 2 channels,ES+
6/30 Aomori A-1[20mL] 145.911 > 117.97
1.167e+006

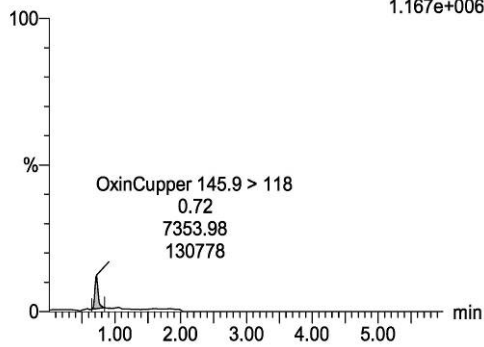


5 μ L/20 mL/0.2 L

6月30日

Sample Name: 2016_0706_00016

2016_0706_00016 MRM of 2 channels,ES+
7/4 Aomori A-1[20mL] 145.911 > 117.97
1.167e+006

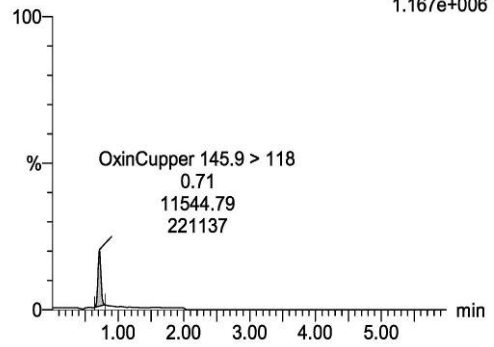


5 μ L/20 mL/0.2 L

7月4日

Sample Name: 2016_0713_00008

2016_0713_00008 MRM of 2 channels,ES+
7/7 Aomori A-1[20mL] 145.911 > 117.97
1.167e+006

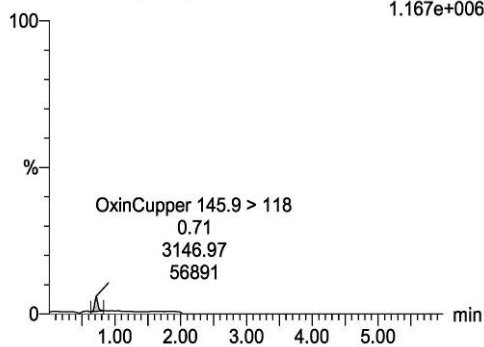


5 μ L/20 mL/0.2 L

7月7日

Sample Name: 2016_0713_00022

2016_0713_00022 MRM of 2 channels,ES+
7/11 Aomori A-1[20mL] 145.911 > 117.97
1.167e+006

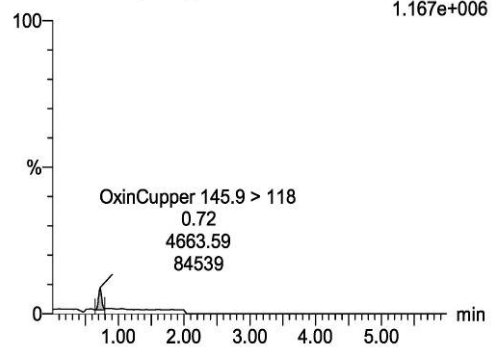


5 μ L/20 mL/0.2 L

7月11日

Sample Name: 2016_0722_00008

2016_0722_00008 MRM of 2 channels,ES+
7/14 Aomori A-1[20mL] 145.911 > 117.97
1.167e+006



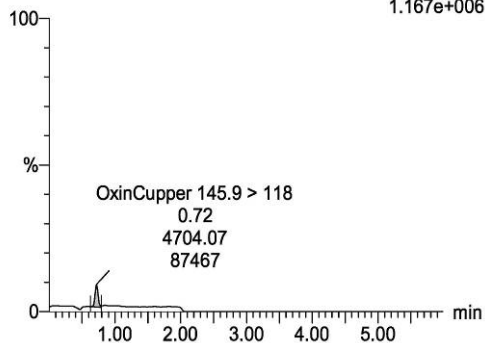
5 μ L/20 mL/0.2 L

7月14日

図 2-4-1 試料のクロマトグラム(オキシ銅 三好橋)

Sample Name: 2016_0722_00022

2016_0722_00022 MRM of 2 channels, ES+
7/19 Aomori A-1[20mL] 145.911 > 117.97
1.167e+006

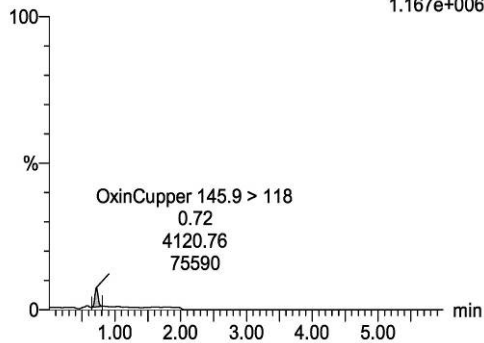


5 μL/20 mL/0.2 L

7月19日

Sample Name: 2016_0727_00008

2016_0727_00008 MRM of 2 channels, ES+
7/22 Aomori A-1[20mL] 145.911 > 117.97
1.167e+006

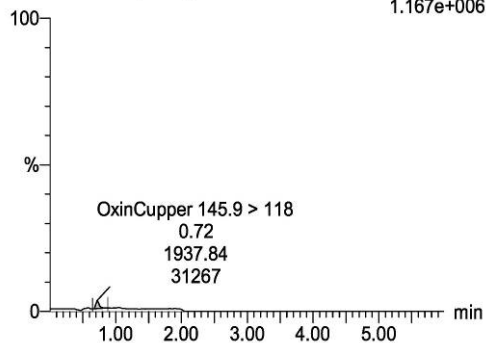


5 μL/20 mL/0.2 L

7月22日

Sample Name: 2016_0727_00022

2016_0727_00022 MRM of 2 channels, ES+
7/25 Aomori A-1[20mL] 145.911 > 117.97
1.167e+006

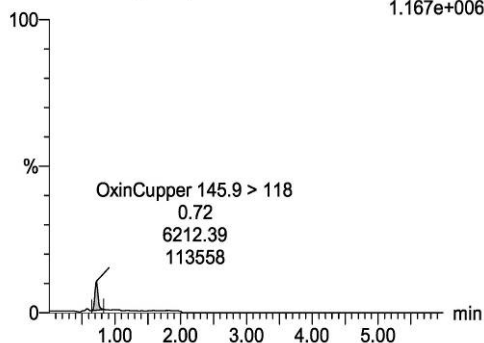


5 μL/20 mL/0.2 L

7月25日

Sample Name: 2016_0805_00008

2016_0805_00008 MRM of 2 channels, ES+
7/28 Aomori A-1[20mL] 145.911 > 117.97
1.167e+006

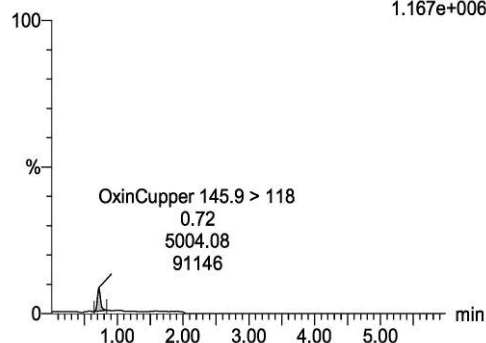


5 μL/20 mL/0.2 L

7月28日

Sample Name: 2016_0805_00022

2016_0805_00022 MRM of 2 channels, ES+
8/1 Aomori A-1[20mL] 145.911 > 117.97
1.167e+006

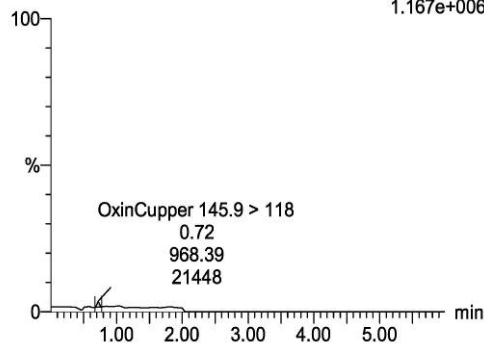


5 μL/20 mL/0.2 L

8月1日

Sample Name: 2016_0817_00010

2016_0817_00010 MRM of 2 channels, ES+
8/4 Aomori A-1[20mL] 145.911 > 117.97
1.167e+006

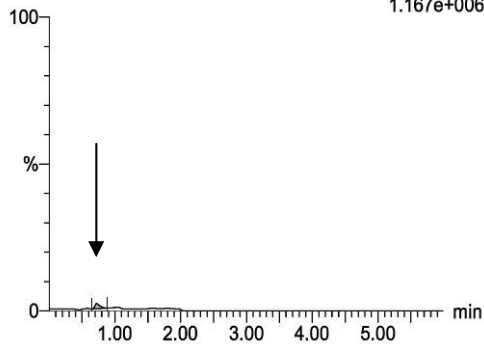


5 μL/20 mL/0.2 L

8月4日

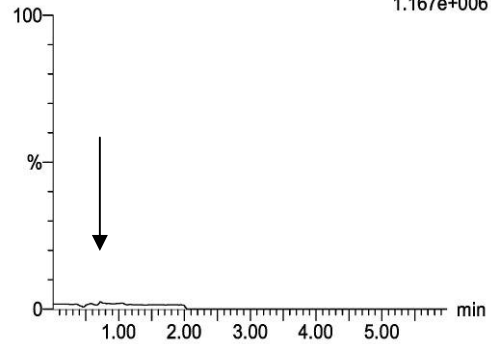
図 2-4-2 試料のクロマトグラム(オキシ銅 三好橋)

Sample Name: 2016_0809_00022
 2016_0809_00022 MRM of 2 channels,ES+
 8/8 Aomori A-1[20mL] 145.911 > 117.97
 1.167e+006



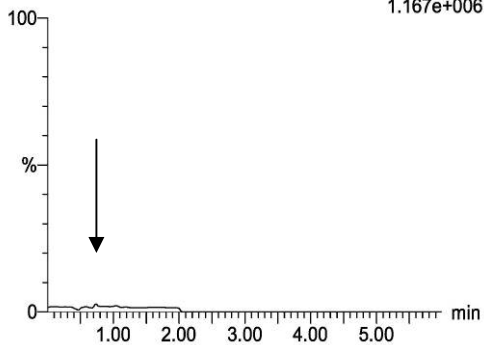
5 μ L/20 mL/0.2 L
 8月8日

Sample Name: 2016_0817_00027
 2016_0817_00027 MRM of 2 channels,ES+
 8/12 Aomori A-1[20mL] 145.911 > 117.97
 1.167e+006



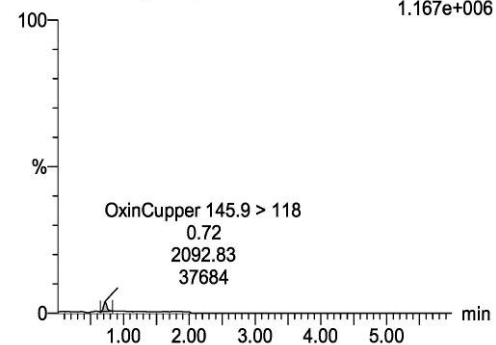
5 μ L/20 mL/0.2 L
 8月12日

Sample Name: 2016_0817_00039
 2016_0817_00039 MRM of 2 channels,ES+
 8/15 Aomori A-1[20mL] 145.911 > 117.97
 1.167e+006



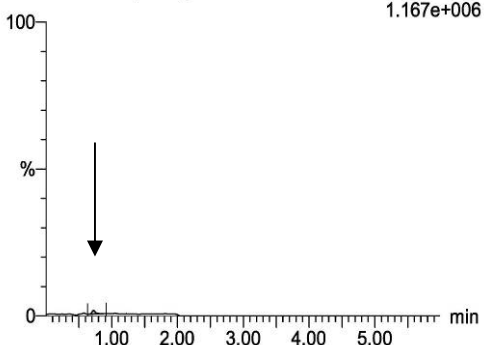
5 μ L/20 mL/0.2 L
 8月15日

Sample Name: 2016_0824_00008
 2016_0824_00008 MRM of 2 channels,ES+
 8/18 Aomori A-1[20mL] 145.911 > 117.97
 1.167e+006



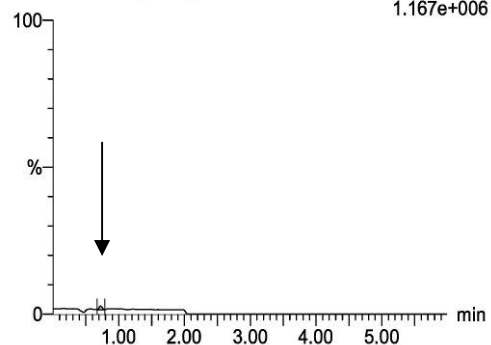
5 μ L/20 mL/0.2 L
 8月18日

Sample Name: 2016_0824_00022
 2016_0824_00022 MRM of 2 channels,ES+
 8/22 Aomori A-1[20mL] 145.911 > 117.97
 1.167e+006



5 μ L/20 mL/0.2 L
 8月22日

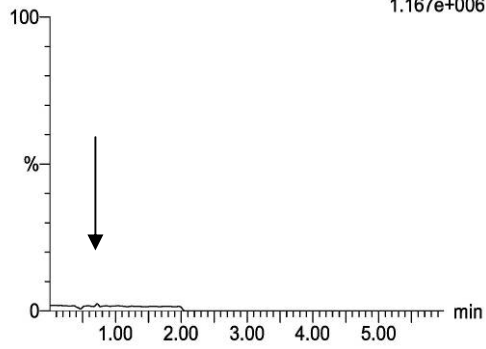
Sample Name: 2016_0831_00015
 2016_0831_00015 MRM of 2 channels,ES+
 8/25 Aomori A-1[20mL] 145.911 > 117.97
 1.167e+006



5 μ L/20 mL/0.2 L
 8月25日

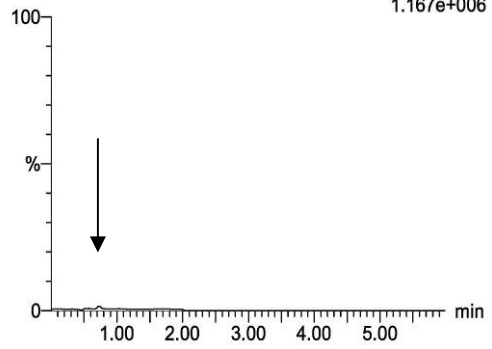
図 2-4-3 試料のクロマトグラム(オキシ銅 三好橋)

Sample Name: 2016_0831_00029
2016_0831_00029 MRM of 2 channels,ES+
8/29 Aomori A-1[20mL] 145.911 > 117.97
1.167e+006



5 μ L/20 mL/0.2 L
8月29日

Sample Name: 2016_0909_00008
2016_0909_00008 MRM of 2 channels,ES+
9/1 Aomori A-1[20mL] 145.911 > 117.97
1.167e+006



5 μ L/20 mL/0.2 L
9月1日

図 2-4-4 試料のクロマトグラム(オキシシン銅 三好橋)

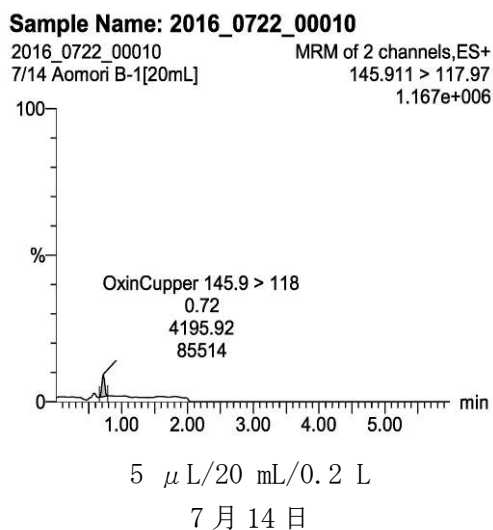
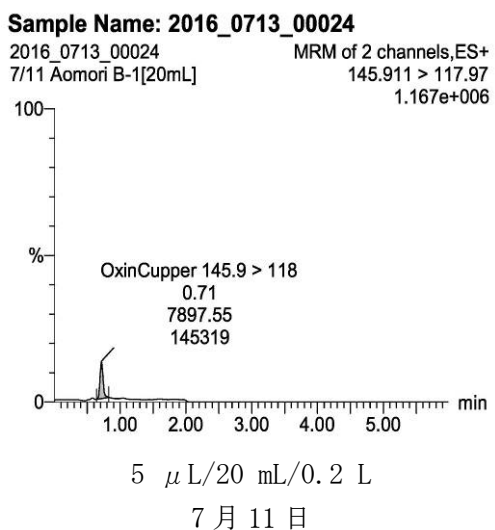
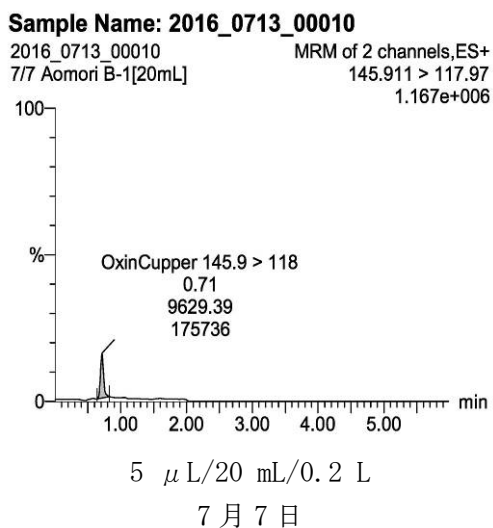
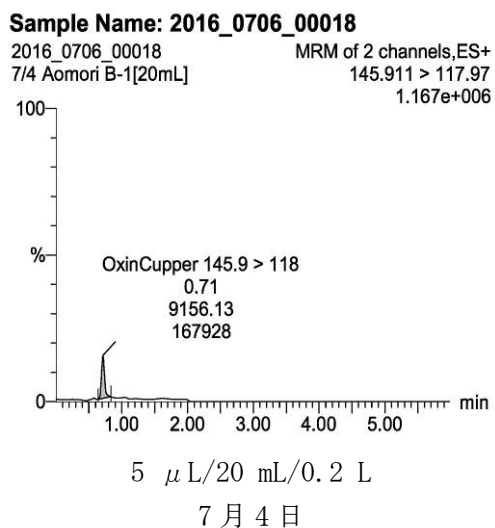
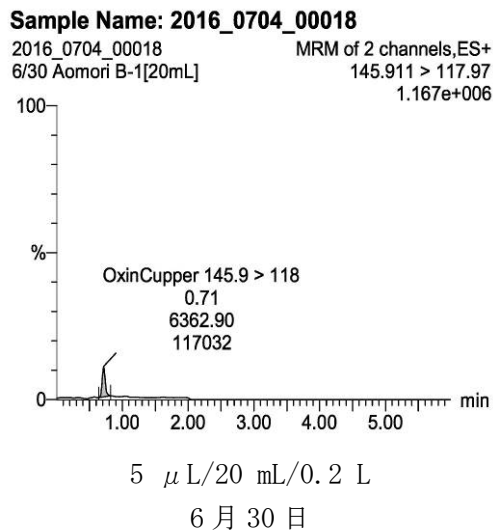
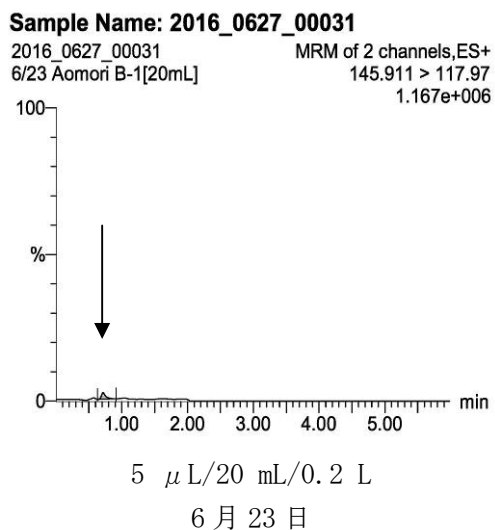
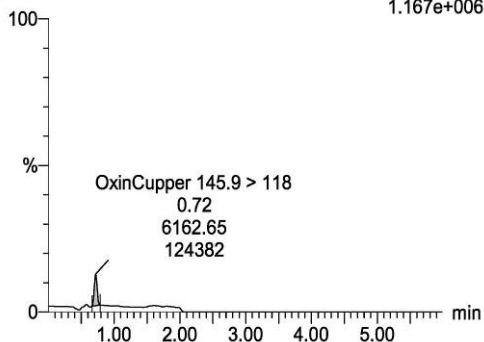


図 2-5-1 試料のクロマトグラム(オキシ銅 五所川原大橋)

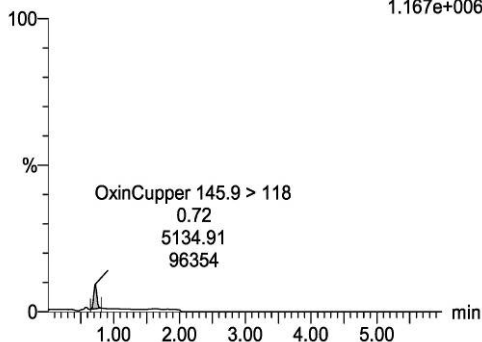
Sample Name: 2016_0722_00024
 2016_0722_00024 MRM of 2 channels,ES+
 7/19 Aomori B-1[20mL] 145.911 > 117.97
 1.167e+006



5 μ L/20 mL/0.2 L

7月19日

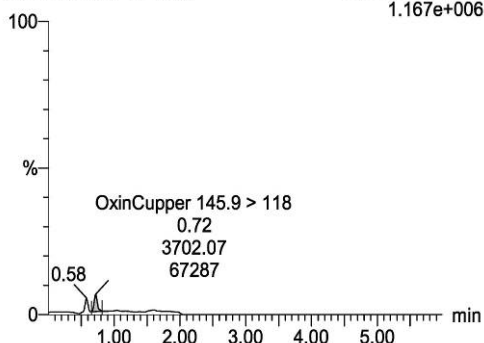
Sample Name: 2016_0727_00010
 2016_0727_00010 MRM of 2 channels,ES+
 7/22 Aomori B-1[20mL] 145.911 > 117.97
 1.167e+006



5 μ L/20 mL/0.2 L

7月22日

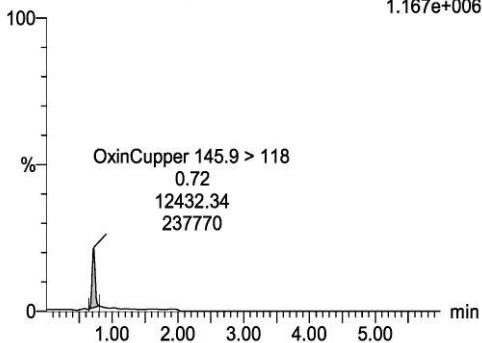
Sample Name: 2016_0727_00024
 2016_0727_00024 MRM of 2 channels,ES+
 7/25 Aomori B-1[20mL] 145.911 > 117.97
 1.167e+006



5 μ L/20 mL/0.2 L

7月25日

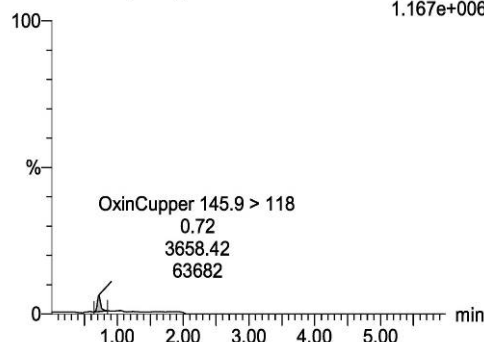
Sample Name: 2016_0805_00010
 2016_0805_00010 MRM of 2 channels,ES+
 7/28 Aomori B-1[20mL] 145.911 > 117.97
 1.167e+006



5 μ L/20 mL/0.2 L

7月28日

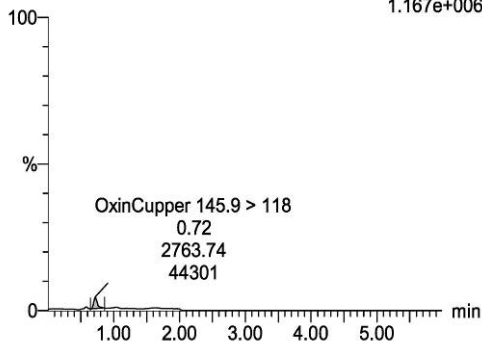
Sample Name: 2016_0805_00024
 2016_0805_00024 MRM of 2 channels,ES+
 8/1 Aomori B-1[20mL] 145.911 > 117.97
 1.167e+006



5 μ L/20 mL/0.2 L

8月1日

Sample Name: 2016_0809_00010
 2016_0809_00010 MRM of 2 channels,ES+
 8/4 Aomori B-1[20mL] 145.911 > 117.97
 1.167e+006

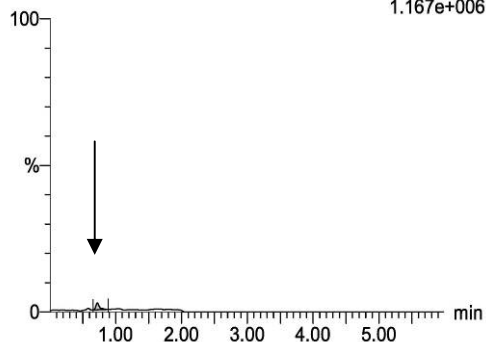


5 μ L/20 mL/0.2 L

8月4日

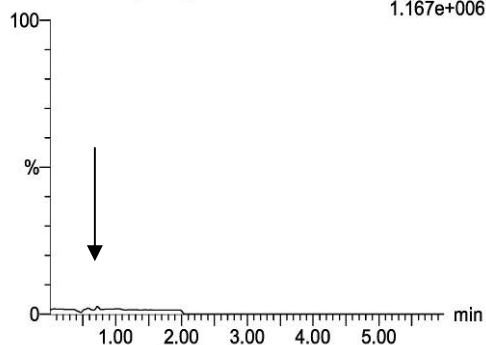
図 2-5-2 試料のクロマトグラム(オキシ銅 五所川原大橋)

Sample Name: 2016_0809_00024
 2016_0809_00024 MRM of 2 channels,ES+
 8/8 Aomori B-1[20mL] 145.911 > 117.97
 1.167e+006



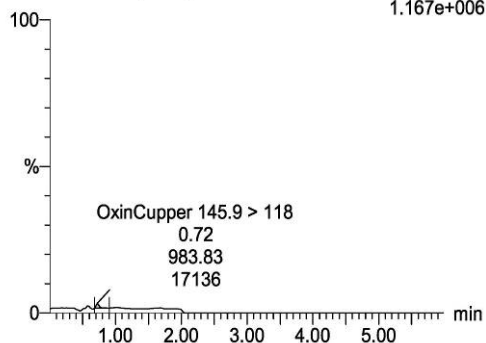
5 μ L/20 mL/0.2 L
 8月8日

Sample Name: 2016_0817_00029
 2016_0817_00029 MRM of 2 channels,ES+
 8/12 Aomori B-1[20mL] 145.911 > 117.97
 1.167e+006



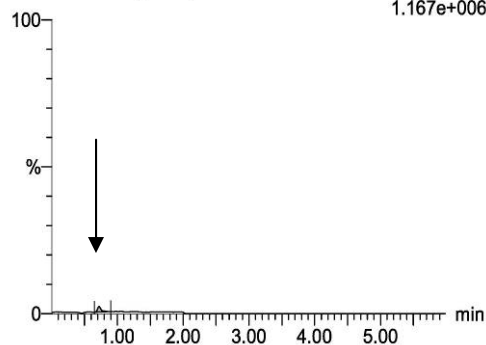
5 μ L/20 mL/0.2 L
 8月12日

Sample Name: 2016_0817_00041
 2016_0817_00041 MRM of 2 channels,ES+
 8/15 Aomori B-1[20mL] 145.911 > 117.97
 1.167e+006



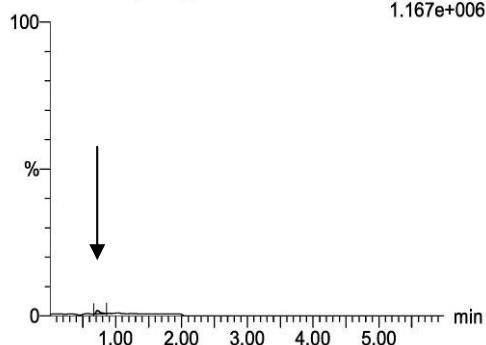
5 μ L/20 mL/0.2 L
 8月15日

Sample Name: 2016_0824_00010
 2016_0824_00010 MRM of 2 channels,ES+
 8/18 Aomori B-1[20mL] 145.911 > 117.97
 1.167e+006



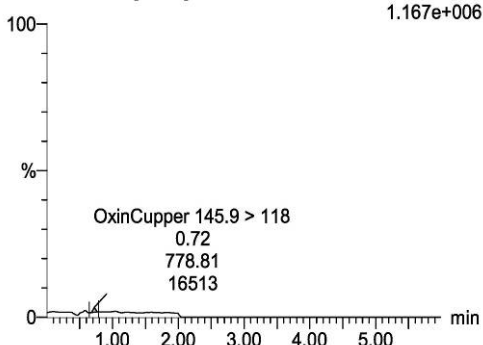
5 μ L/20 mL/0.2 L
 8月18日

Sample Name: 2016_0824_00024
 2016_0824_00024 MRM of 2 channels,ES+
 8/22 Aomori B-1[20mL] 145.911 > 117.97
 1.167e+006



5 μ L/20 mL/0.2 L
 8月22日

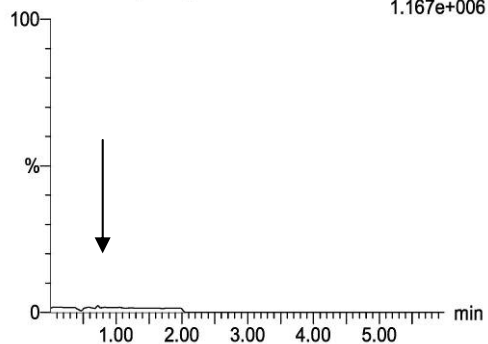
Sample Name: 2016_0831_00017
 2016_0831_00017 MRM of 2 channels,ES+
 8/25 Aomori B-1[20mL] 145.911 > 117.97
 1.167e+006



5 μ L/20 mL/0.2 L
 8月25日

図 2-5-3 試料のクロマトグラム(オキシ銅 五所川原大橋)

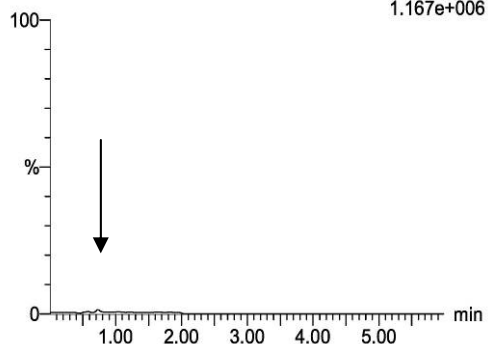
Sample Name: 2016_0831_00031
2016_0831_00031 MRM of 2 channels,ES+
8/29 Aomori B-1[20mL] 145.911 > 117.97
1.167e+006



5 μ L/20 mL/0.2 L

8月29日

Sample Name: 2016_0909_00010
2016_0909_00010 MRM of 2 channels,ES+
9/1 Aomori B-1[20mL] 145.911 > 117.97
1.167e+006

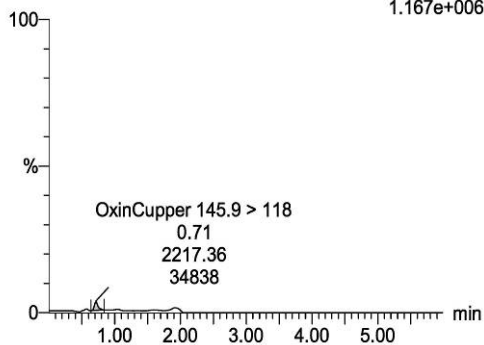


5 μ L/20 mL/0.2 L

9月1日

図 2-5-4 試料のクロマトグラム(オキシシン銅 五所川原大橋)

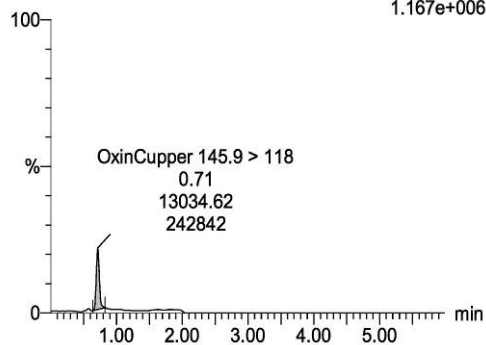
Sample Name: 2016_0627_00033
 2016_0627_00033 MRM of 2 channels,ES+
 6/23 Aomori C-1[20mL] 145.911 > 117.97
 1.167e+006



5 μL/20 mL/0.2 L

6月23日

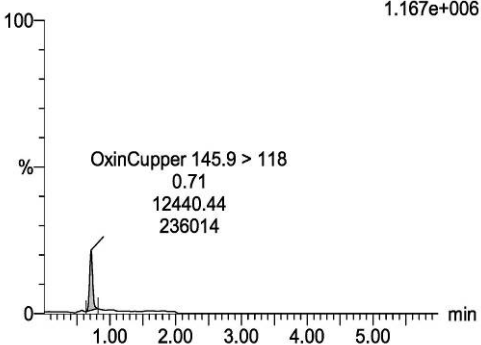
Sample Name: 2016_0704_00020
 2016_0704_00020 MRM of 2 channels,ES+
 6/30 Aomori C-1[20mL] 145.911 > 117.97
 1.167e+006



5 μL/20 mL/0.2 L

6月30日

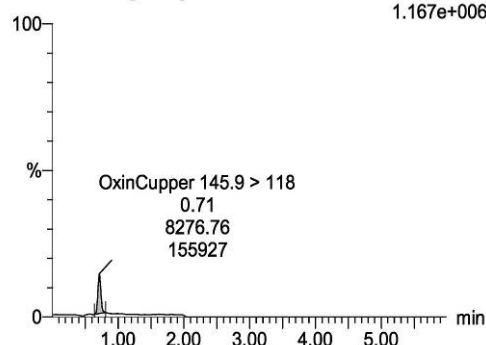
Sample Name: 2016_0706_00020
 2016_0706_00020 MRM of 2 channels,ES+
 7/4 Aomori C-1[20mL] 145.911 > 117.97
 1.167e+006



5 μL/20 mL/0.2 L

7月4日

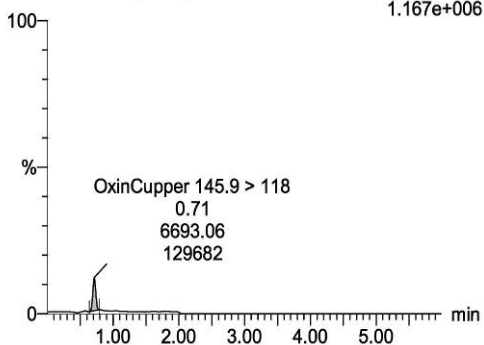
Sample Name: 2016_0713_00012
 2016_0713_00012 MRM of 2 channels,ES+
 7/7 Aomori C-1[20mL] 145.911 > 117.97
 1.167e+006



5 μL/20 mL/0.2 L

7月7日

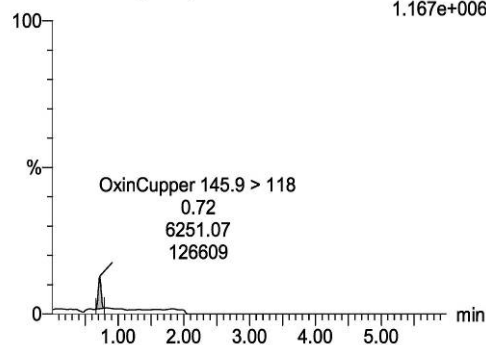
Sample Name: 2016_0713_00026
 2016_0713_00026 MRM of 2 channels,ES+
 7/11 Aomori C-1[20mL] 145.911 > 117.97
 1.167e+006



5 μL/20 mL/0.2 L

7月11日

Sample Name: 2016_0722_00012
 2016_0722_00012 MRM of 2 channels,ES+
 7/14 Aomori C-1[20mL] 145.911 > 117.97
 1.167e+006

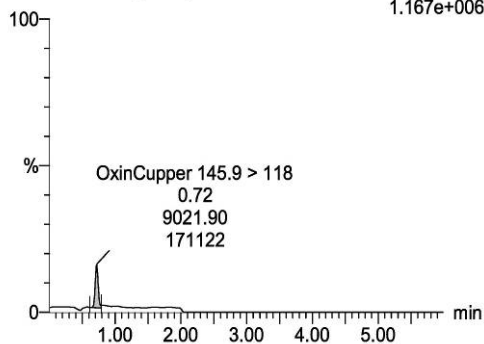


5 μL/20 mL/0.2 L

7月14日

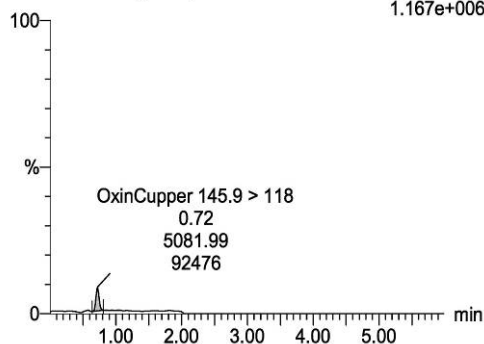
図 2-6-1 試料のクロマトグラム(オキシ銅 鶴寿橋)

Sample Name: 2016_0722_00026
 2016_0722_00026 MRM of 2 channels,ES+
 7/19 Aomori C-1[20mL] 145.911 > 117.97
 1.167e+006



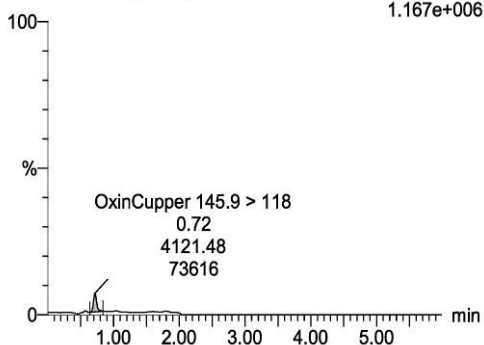
5 μ L/20 mL/0.2 L
 7月19日

Sample Name: 2016_0727_00012
 2016_0727_00012 MRM of 2 channels,ES+
 7/22 Aomori C-1[20mL] 145.911 > 117.97
 1.167e+006



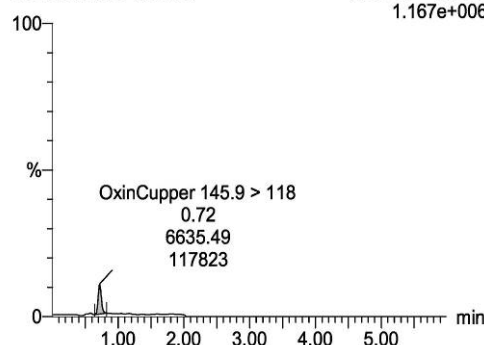
5 μ L/20 mL/0.2 L
 7月22日

Sample Name: 2016_0727_00026
 2016_0727_00026 MRM of 2 channels,ES+
 7/25 Aomori C-1[20mL] 145.911 > 117.97
 1.167e+006



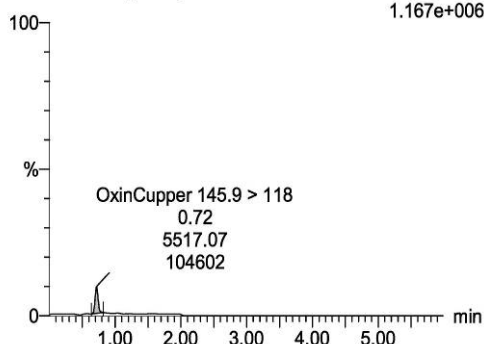
5 μ L/20 mL/0.2 L
 7月25日

Sample Name: 2016_0805_00012
 2016_0805_00012 MRM of 2 channels,ES+
 7/28 Aomori C-1[20mL] 145.911 > 117.97
 1.167e+006



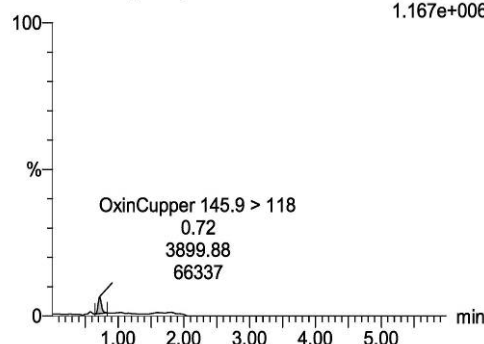
5 μ L/20 mL/0.2 L
 7月28日

Sample Name: 2016_0805_00026
 2016_0805_00026 MRM of 2 channels,ES+
 8/1 Aomori C-1[20mL] 145.911 > 117.97
 1.167e+006



5 μ L/20 mL/0.2 L
 8月1日

Sample Name: 2016_0809_00012
 2016_0809_00012 MRM of 2 channels,ES+
 8/4 Aomori C-1[20mL] 145.911 > 117.97
 1.167e+006



5 μ L/20 mL/0.2 L
 8月4日

図 2-6-2 試料のクロマトグラム(オキシ銅 鶴寿橋)

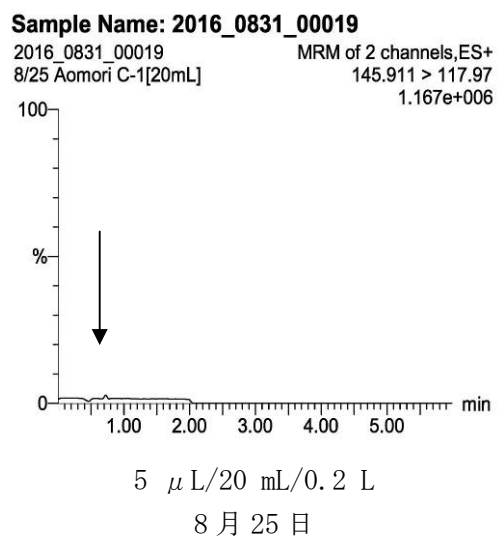
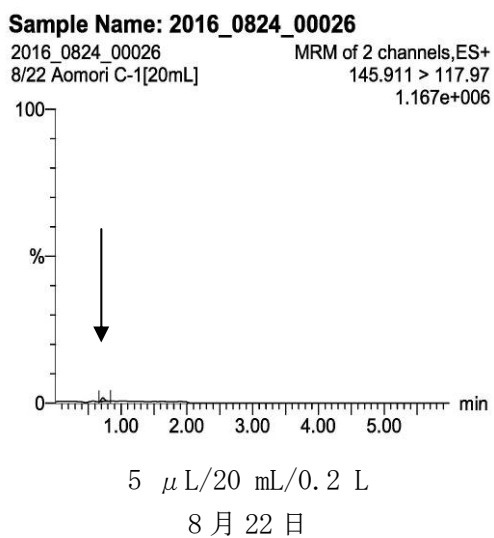
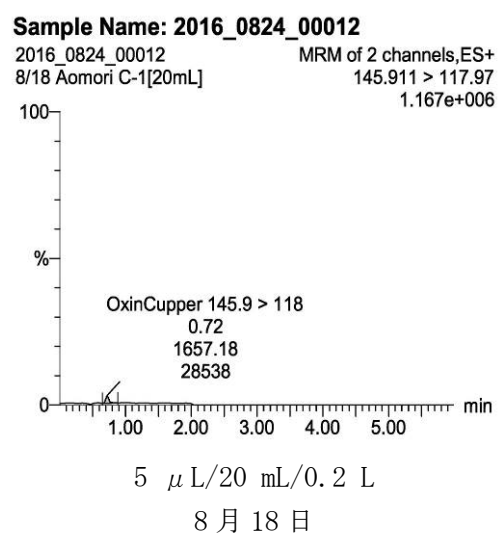
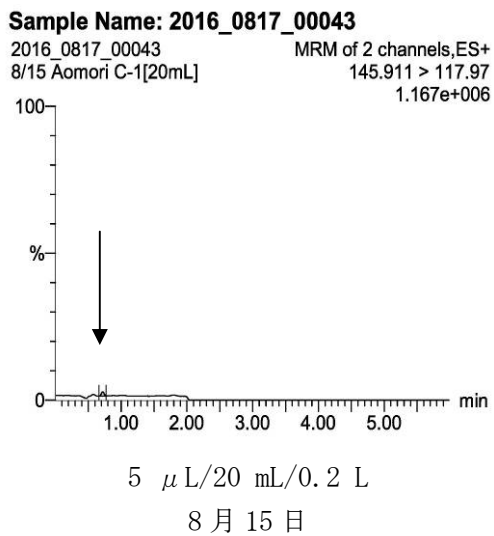
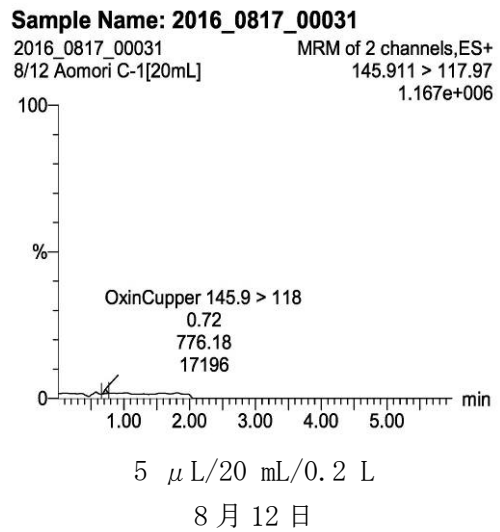
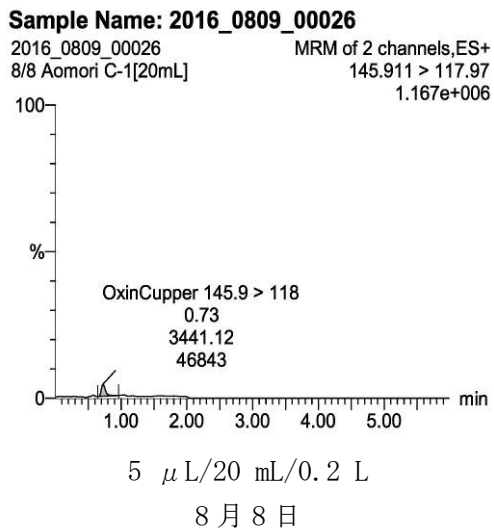
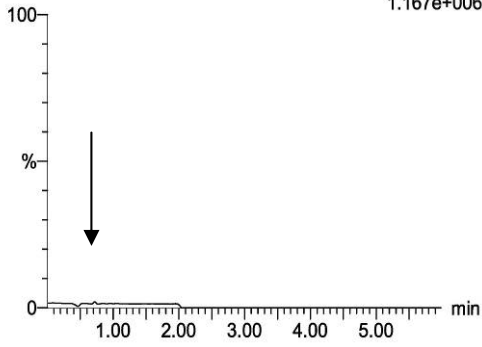


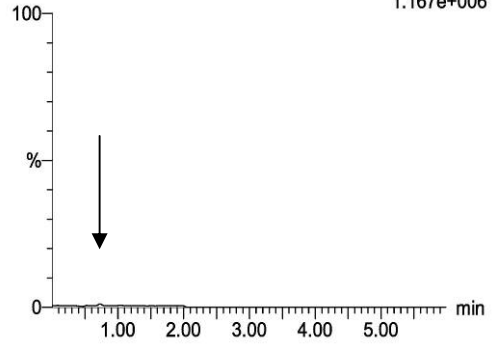
図 2-6-3 試料のクロマトグラム(オキシ銅 鶴寿橋)

Sample Name: 2016_0831_00033
2016_0831_00033 MRM of 2 channels,ES+
8/29 Aomori C-1[20mL] 145.911 > 117.97
1.167e+006



5 μ L/20 mL/0.2 L
8月29日

Sample Name: 2016_0909_00012
2016_0909_00012 MRM of 2 channels,ES+
9/1 Aomori C-1[20mL] 145.911 > 117.97
1.167e+006



5 μ L/20 mL/0.2 L
9月1日

図 2-6-4 試料のクロマトグラム(オキシシン銅 鶴寿橋)

資料4 採水時の写真

<p>業務名： 平成28年度 河川における農薬濃度 モニタリング調査</p> <p>作業工程： 河川状況</p> <p>調査地点： 三好橋</p> <p>撮影日時： 平成28年6月23日</p>	
<p>業務名： 平成28年度 河川における農薬濃度 モニタリング調査</p> <p>作業工程： 河川状況</p> <p>調査地点： 三好橋</p> <p>撮影日時： 平成28年6月30日</p>	
<p>業務名： 平成28年度 河川における農薬濃度 モニタリング調査</p> <p>作業工程： 河川状況</p> <p>調査地点： 三好橋</p> <p>撮影日時： 平成28年7月4日</p>	

業務名：
平成28年度
河川における農薬濃度
モニタリング調査

作業工程：
河川状況

調査地点：
三好橋

撮影日時：
平成28年7月7日



業務名：
平成28年度
河川における農薬濃度
モニタリング調査

作業工程：
河川状況

調査地点：
三好橋

撮影日時：
平成28年7月11日



業務名：
平成28年度
河川における農薬濃度
モニタリング調査

作業工程：
河川状況

調査地点：
三好橋

撮影日時：
平成28年7月14日



業務名：
平成28年度
河川における農薬濃度
モニタリング調査

作業工程：
河川状況

調査地点：
三好橋

撮影日時：
平成28年7月19日



業務名：
平成28年度
河川における農薬濃度
モニタリング調査

作業工程：
河川状況

調査地点：
三好橋

撮影日時：
平成28年7月22日



業務名：
平成28年度
河川における農薬濃度
モニタリング調査

作業工程：
河川状況

調査地点：
三好橋

撮影日時：
平成28年7月25日



業務名：
平成28年度
河川における農薬濃度
モニタリング調査

作業工程：
河川状況

調査地点：
三好橋

撮影日時：
平成28年7月28日



業務名：
平成28年度
河川における農薬濃度
モニタリング調査

作業工程：
河川状況

調査地点：
三好橋

撮影日時：
平成28年8月1日



業務名：
平成28年度
河川における農薬濃度
モニタリング調査

作業工程：
河川状況

調査地点：
三好橋

撮影日時：
平成28年8月4日



<p>業務名： 平成28年度 河川における農薬濃度 モニタリング調査</p> <p>作業工程： 河川状況</p> <p>調査地点： 三好橋</p> <p>撮影日時： 平成28年8月8日</p>	
<p>業務名： 平成28年度 河川における農薬濃度 モニタリング調査</p> <p>作業工程： 河川状況</p> <p>調査地点： 三好橋</p> <p>撮影日時： 平成28年8月12日</p>	
<p>業務名： 平成28年度 河川における農薬濃度 モニタリング調査</p> <p>作業工程： 河川状況</p> <p>調査地点： 三好橋</p> <p>撮影日時： 平成28年8月15日</p>	

業務名：
平成28年度
河川における農薬濃度
モニタリング調査

作業工程：
河川状況

調査地点：
三好橋

撮影日時：
平成28年8月18日



業務名：
平成28年度
河川における農薬濃度
モニタリング調査

作業工程：
河川状況

調査地点：
三好橋

撮影日時：
平成28年8月22日



業務名：
平成28年度
河川における農薬濃度
モニタリング調査

作業工程：
河川状況

調査地点：
三好橋

撮影日時：
平成28年8月25日



業務名：
平成28年度
河川における農薬濃度
モニタリング調査

作業工程：
河川状況

調査地点：
三好橋

撮影日時：
平成28年8月29日



業務名：
平成28年度
河川における農薬濃度
モニタリング調査

作業工程：
河川状況

調査地点：
三好橋

撮影日時：
平成28年9月1日



業務名：
平成28年度
河川における農薬濃度
モニタリング調査

作業工程：
河川状況

調査地点：
五所川原大橋

撮影日時：
平成28年6月23日



業務名：
平成28年度
河川における農薬濃度
モニタリング調査

作業工程：
河川状況

調査地点：
五所川原大橋

撮影日時：
平成28年6月30日



業務名：
平成28年度
河川における農薬濃度
モニタリング調査

作業工程：
河川状況

調査地点：
五所川原大橋

撮影日時：
平成28年7月4日



業務名：
平成28年度
河川における農薬濃度
モニタリング調査

作業工程：
河川状況

調査地点：
五所川原大橋

撮影日時：
平成28年7月7日



業務名：
平成28年度
河川における農薬濃度
モニタリング調査

作業工程：
河川状況

調査地点：
五所川原大橋

撮影日時：
平成28年7月11日



業務名：
平成28年度
河川における農薬濃度
モニタリング調査

作業工程：
河川状況

調査地点：
五所川原大橋

撮影日時：
平成28年7月14日



業務名：
平成28年度
河川における農薬濃度
モニタリング調査

作業工程：
河川状況

調査地点：
五所川原大橋

撮影日時：
平成28年7月19日



業務名：
平成28年度
河川における農薬濃度
モニタリング調査

作業工程：
河川状況

調査地点：
五所川原大橋

撮影日時：
平成28年7月22日



業務名：
平成28年度
河川における農薬濃度
モニタリング調査

作業工程：
河川状況

調査地点：
五所川原大橋

撮影日時：
平成28年7月25日



業務名：
平成28年度
河川における農薬濃度
モニタリング調査

作業工程：
河川状況

調査地点：
五所川原大橋

撮影日時：
平成28年7月28日



業務名：
平成28年度
河川における農薬濃度
モニタリング調査

作業工程：
河川状況

調査地点：
五所川原大橋

撮影日時：
平成28年8月1日



業務名：
平成28年度
河川における農薬濃度
モニタリング調査

作業工程：
河川状況

調査地点：
五所川原大橋

撮影日時：
平成28年8月4日



業務名：
平成28年度
河川における農薬濃度
モニタリング調査

作業工程：
河川状況

調査地点：
五所川原大橋

撮影日時：
平成28年8月8日



業務名：
平成28年度
河川における農薬濃度
モニタリング調査

作業工程：
河川状況

調査地点：
五所川原大橋

撮影日時：
平成28年8月12日



業務名：
平成28年度
河川における農薬濃度
モニタリング調査

作業工程：
河川状況

調査地点：
五所川原大橋

撮影日時：
平成28年8月15日



業務名：
平成28年度
河川における農薬濃度
モニタリング調査

作業工程：
河川状況

調査地点：
五所川原大橋

撮影日時：
平成28年8月18日



業務名：
平成28年度
河川における農薬濃度
モニタリング調査

作業工程：
河川状況

調査地点：
五所川原大橋

撮影日時：
平成28年8月22日



業務名：
平成28年度
河川における農薬濃度
モニタリング調査

作業工程：
河川状況

調査地点：
五所川原大橋

撮影日時：
平成28年8月25日



業務名：
平成28年度
河川における農薬濃度
モニタリング調査

作業工程：
河川状況

調査地点：
五所川原大橋

撮影日時：
平成28年8月29日



業務名：
平成28年度
河川における農薬濃度
モニタリング調査

作業工程：
河川状況

調査地点：
五所川原大橋

撮影日時：
平成28年9月1日



業務名：
平成28年度
河川における農薬濃度
モニタリング調査

作業工程：
河川状況

調査地点：
鶴寿橋

撮影日時：
平成28年6月23日



業務名：
平成28年度
河川における農薬濃度
モニタリング調査

作業工程：
河川状況

調査地点：
鶴寿橋

撮影日時：
平成28年6月30日



業務名：
平成28年度
河川における農薬濃度
モニタリング調査

作業工程：
河川状況

調査地点：
鶴寿橋

撮影日時：
平成28年7月4日



業務名：
平成28年度
河川における農薬濃度
モニタリング調査

作業工程：
河川状況

調査地点：
鶴寿橋

撮影日時：
平成28年7月7日



業務名：
平成28年度
河川における農薬濃度
モニタリング調査

作業工程：
河川状況

調査地点：
鶴寿橋

撮影日時：
平成28年7月11日



業務名：
平成28年度
河川における農薬濃度
モニタリング調査

作業工程：
河川状況

調査地点：
鶴寿橋

撮影日時：
平成28年7月14日



業務名：
平成28年度
河川における農薬濃度
モニタリング調査

作業工程：
河川状況

調査地点：
鶴寿橋

撮影日時：
平成28年7月19日



業務名：
平成28年度
河川における農薬濃度
モニタリング調査

作業工程：
河川状況

調査地点：
鶴寿橋

撮影日時：
平成28年7月22日



業務名：
平成28年度
河川における農薬濃度
モニタリング調査

作業工程：
河川状況

調査地点：
鶴寿橋

撮影日時：
平成28年7月25日



<p>業務名： 平成28年度 河川における農薬濃度 モニタリング調査</p> <p>作業工程： 河川状況</p> <p>調査地点： 鶴寿橋</p> <p>撮影日時： 平成28年7月28日</p>	 <p>A photograph showing a wide river with a concrete bridge railing in the foreground. A hand holds a white sign with Japanese text. The sign reads: '工事名 平成28年度 河川における農薬濃度モニタリング調査', '撮影月日 2016年7月28日', '三好橋 河川状況', and '(株)エスコ'. The background shows a lush green riverbank under a cloudy sky.</p>
<p>業務名： 平成28年度 河川における農薬濃度 モニタリング調査</p> <p>作業工程： 河川状況</p> <p>調査地点： 鶴寿橋</p> <p>撮影日時： 平成28年8月1日</p>	 <p>A photograph showing a river winding through a green landscape. A hand holds a white sign with Japanese text. The sign reads: '工事名 平成28年度 河川における農薬濃度モニタリング調査', '撮影月日 2016年8月1日', '鶴寿橋 河川状況', and '(株)エスコ'. The background shows a wide river with green banks under a blue sky with light clouds.</p>
<p>業務名： 平成28年度 河川における農薬濃度 モニタリング調査</p> <p>作業工程： 河川状況</p> <p>調査地点： 鶴寿橋</p> <p>撮影日時： 平成28年8月4日</p>	 <p>A photograph showing a river winding through a green landscape. A hand holds a white sign with Japanese text. The sign reads: '工事名 平成28年度 河川における農薬濃度モニタリング調査', '撮影月日 2016年8月4日', '鶴寿橋 河川状況', and '(株)エスコ'. The background shows a wide river with green banks under a blue sky with light clouds.</p>

<p>業務名： 平成28年度 河川における農薬濃度 モニタリング調査</p> <p>作業工程： 河川状況</p> <p>調査地点： 鶴寿橋</p> <p>撮影日時： 平成28年8月8日</p>	
<p>業務名： 平成28年度 河川における農薬濃度 モニタリング調査</p> <p>作業工程： 河川状況</p> <p>調査地点： 鶴寿橋</p> <p>撮影日時： 平成28年8月12日</p>	
<p>業務名： 平成28年度 河川における農薬濃度 モニタリング調査</p> <p>作業工程： 河川状況</p> <p>調査地点： 鶴寿橋</p> <p>撮影日時： 平成28年8月15日</p>	

業務名：
平成28年度
河川における農薬濃度
モニタリング調査

作業工程：
河川状況

調査地点：
鶴寿橋

撮影日時：
平成28年8月18日



業務名：
平成28年度
河川における農薬濃度
モニタリング調査

作業工程：
河川状況

調査地点：
鶴寿橋

撮影日時：
平成28年8月22日



業務名：
平成28年度
河川における農薬濃度
モニタリング調査

作業工程：
河川状況

調査地点：
鶴寿橋

撮影日時：
平成28年8月25日



業務名：
平成28年度
河川における農薬濃度
モニタリング調査

作業工程：
河川状況

調査地点：
鶴寿橋

撮影日時：
平成28年8月29日



業務名：
平成28年度
河川における農薬濃度
モニタリング調査

作業工程：
河川状況

調査地点：
鶴寿橋

撮影日時：
平成28年9月1日



業務名：
平成28年度
河川における農薬濃度
モニタリング調査

作業工程：
果樹園状況

調査地点：
十川流域

撮影日時：
平成28年6月23日



業務名：
平成28年度
河川における農薬濃度
モニタリング調査

作業工程：
果樹園状況

調査地点：
十川流域

撮影日時：
平成28年6月30日



業務名：
平成28年度
河川における農薬濃度
モニタリング調査

作業工程：
果樹園状況

調査地点：
十川流域

撮影日時：
平成28年7月4日



業務名：
平成28年度
河川における農薬濃度
モニタリング調査

作業工程：
果樹園状況

調査地点：
十川流域

撮影日時：
平成28年7月7日



業務名：
平成28年度
河川における農薬濃度
モニタリング調査

作業工程：
果樹園状況

調査地点：
十川流域

撮影日時：
平成28年7月11日



業務名：
平成28年度
河川における農薬濃度
モニタリング調査

作業工程：
果樹園状況

調査地点：
十川流域

撮影日時：
平成28年7月14日



業務名：
平成28年度
河川における農薬濃度
モニタリング調査

作業工程：
果樹園状況

調査地点：
十川流域

撮影日時：
平成28年7月19日



業務名：
平成28年度
河川における農薬濃度
モニタリング調査

作業工程：
果樹園状況

調査地点：
十川流域

撮影日時：
平成28年7月22日



業務名：
平成28年度
河川における農薬濃度
モニタリング調査

作業工程：
果樹園状況

調査地点：
十川流域

撮影日時：
平成28年7月25日



業務名：
平成28年度
河川における農薬濃度
モニタリング調査

作業工程：
果樹園状況

調査地点：
十川流域

撮影日時：
平成28年7月28日

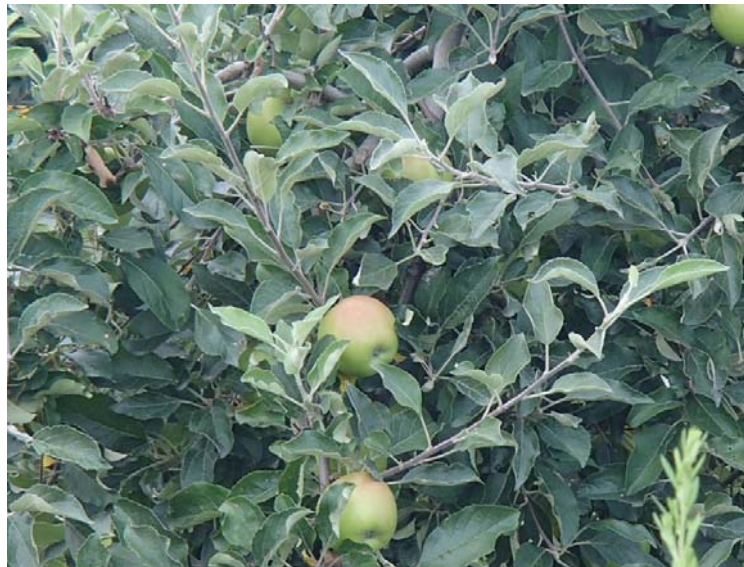


業務名：
平成28年度
河川における農薬濃度
モニタリング調査

作業工程：
果樹園状況

調査地点：
十川流域

撮影日時：
平成28年8月1日



業務名：
平成28年度
河川における農薬濃度
モニタリング調査

作業工程：
果樹園状況

調査地点：
十川流域

撮影日時：
平成28年8月4日



業務名：
平成28年度
河川における農薬濃度
モニタリング調査

作業工程：
果樹園状況

調査地点：
十川流域

撮影日時：
平成28年8月8日



業務名：
平成28年度
河川における農薬濃度
モニタリング調査

作業工程：
果樹園状況

調査地点：
十川流域

撮影日時：
平成28年8月12日



業務名：
平成28年度
河川における農薬濃度
モニタリング調査

作業工程：
果樹園状況

調査地点：
十川流域

撮影日時：
平成28年8月15日



業務名：
平成28年度
河川における農薬濃度
モニタリング調査

作業工程：
果樹園状況

調査地点：
十川流域

撮影日時：
平成28年8月18日



業務名：
平成28年度
河川における農薬濃度
モニタリング調査

作業工程：
果樹園状況

調査地点：
十川流域

撮影日時：
平成28年8月22日



業務名：
平成28年度
河川における農薬濃度
モニタリング調査

作業工程：
果樹園状況

調査地点：
十川流域

撮影日時：
平成28年8月25日



業務名：
平成28年度
河川における農薬濃度
モニタリング調査

作業工程：
果樹園状況

調査地点：
十川流域

撮影日時：
平成28年8月29日



業務名：
平成28年度
河川における農薬濃度
モニタリング調査

作業工程：
果樹園状況

調査地点：
十川流域

撮影日時：
平成28年9月1日

