

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。

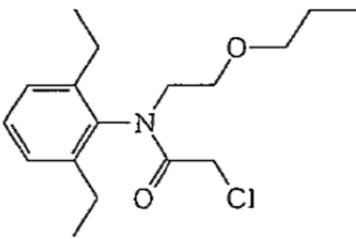
番号	河川名及び調査地点名	所在地	区分
①	浅川 浅川橋	常陸太田市大方町	評価地点 (環境基準点)
②	山田川 東橋	常陸太田市上河合町	評価地点 (環境基準点)
③	里川 新落合橋	常陸太田市落合町	評価地点 (環境基準点)

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°C)	土壌吸着係数	$K_{F_{oc}^{ads}}=400-3,400$ (25°C)
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	$\log Pow=3.9$ (25°C)
沸点	55°C (27mPa)	生物濃縮性	BCF _{ss} =280、BCF _k =260 (40 µg/L)
蒸気圧	6.5×10^{-4} Pa (25°C)	密度	1.1 g/cm ³ (20°C)
加水分解性	半減期 >200 日 (pH1、5、7、及び9、25°C)	742 時間 (pH1、70°C) 514 時間 (pH7、70°C) 2.56 時間 (pH13、70°C)	

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える。

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。

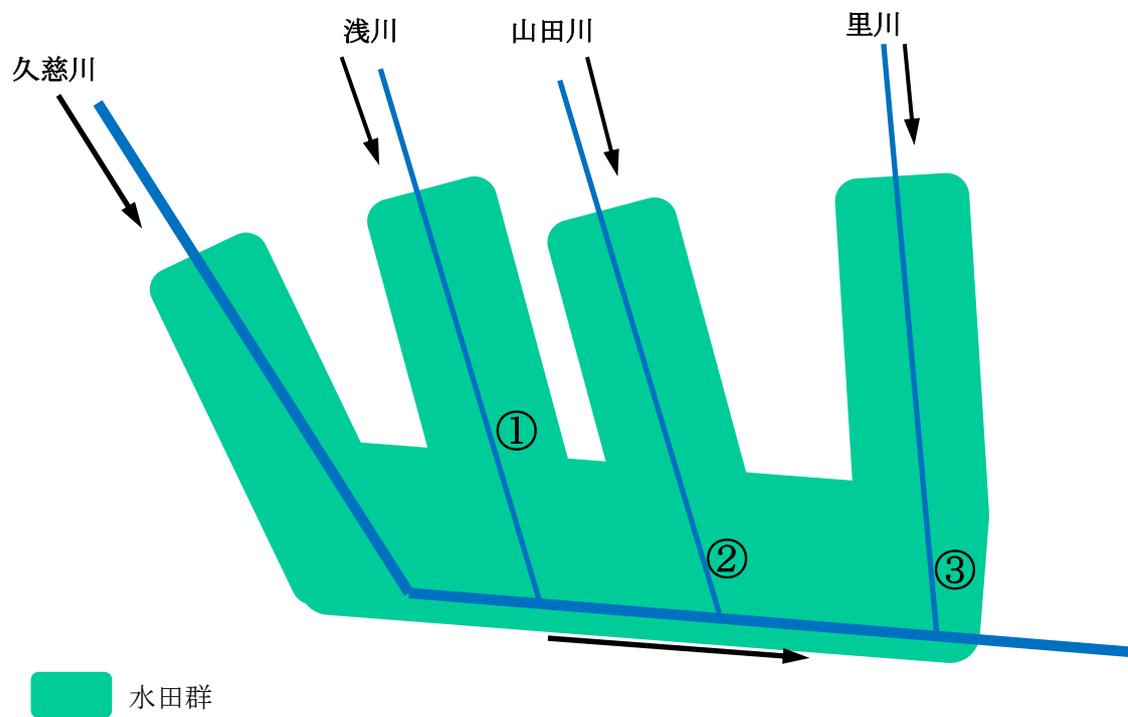


図 1-1 調査地点の模式図

- 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。

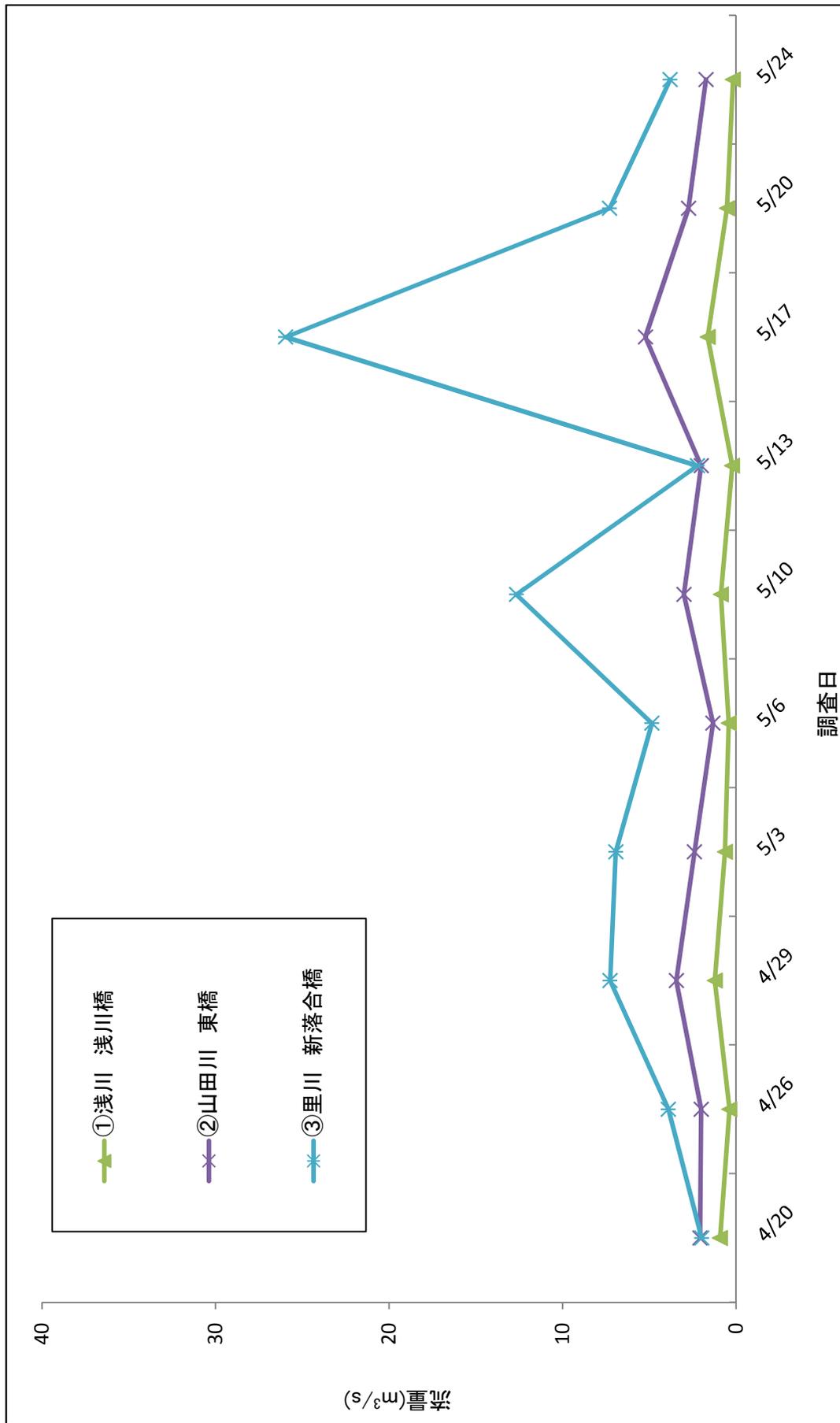


図2-1 河川流量

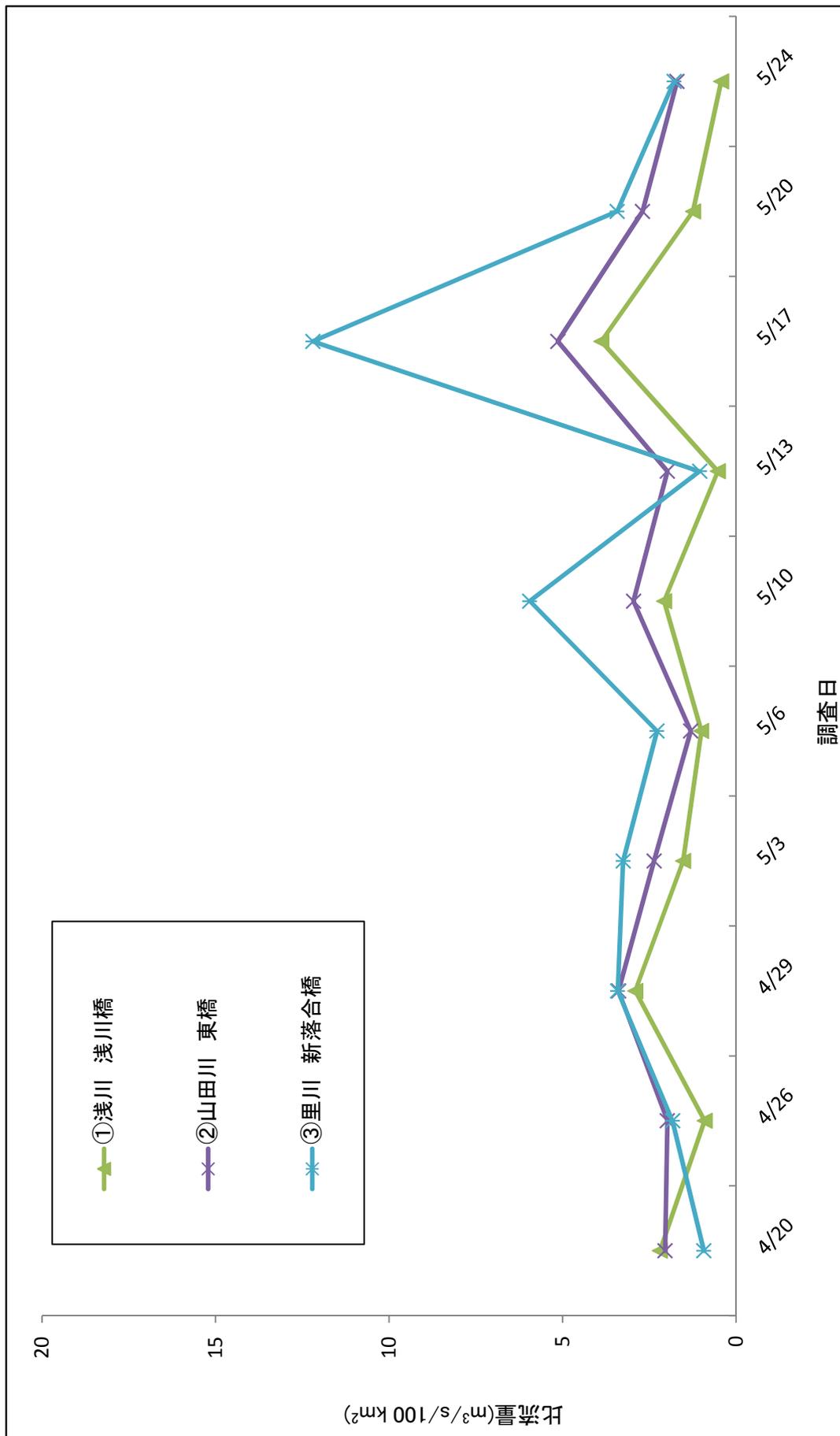


図2-2 比流量

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

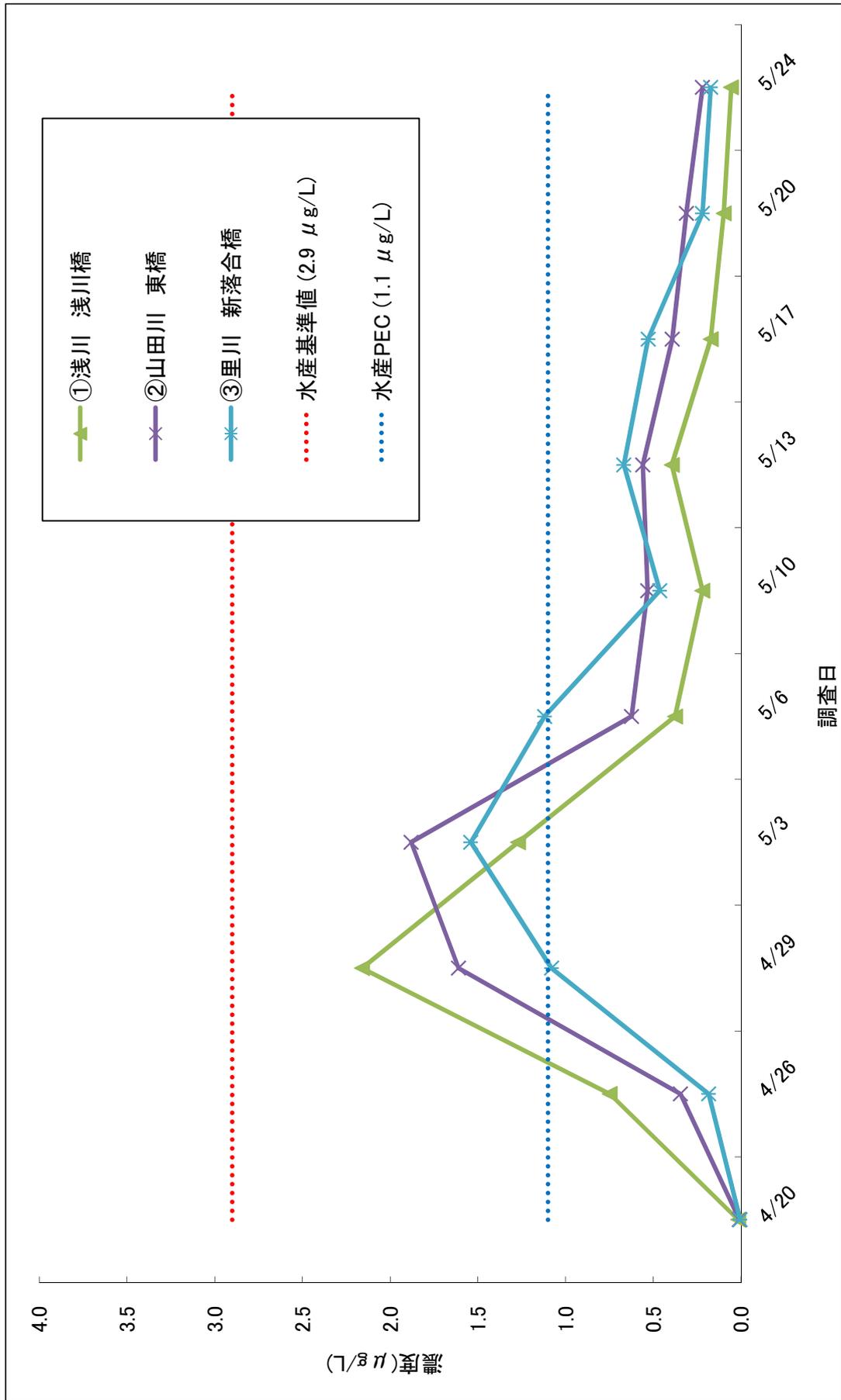


図3 河川水中農薬濃度(プレチアクロール)

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

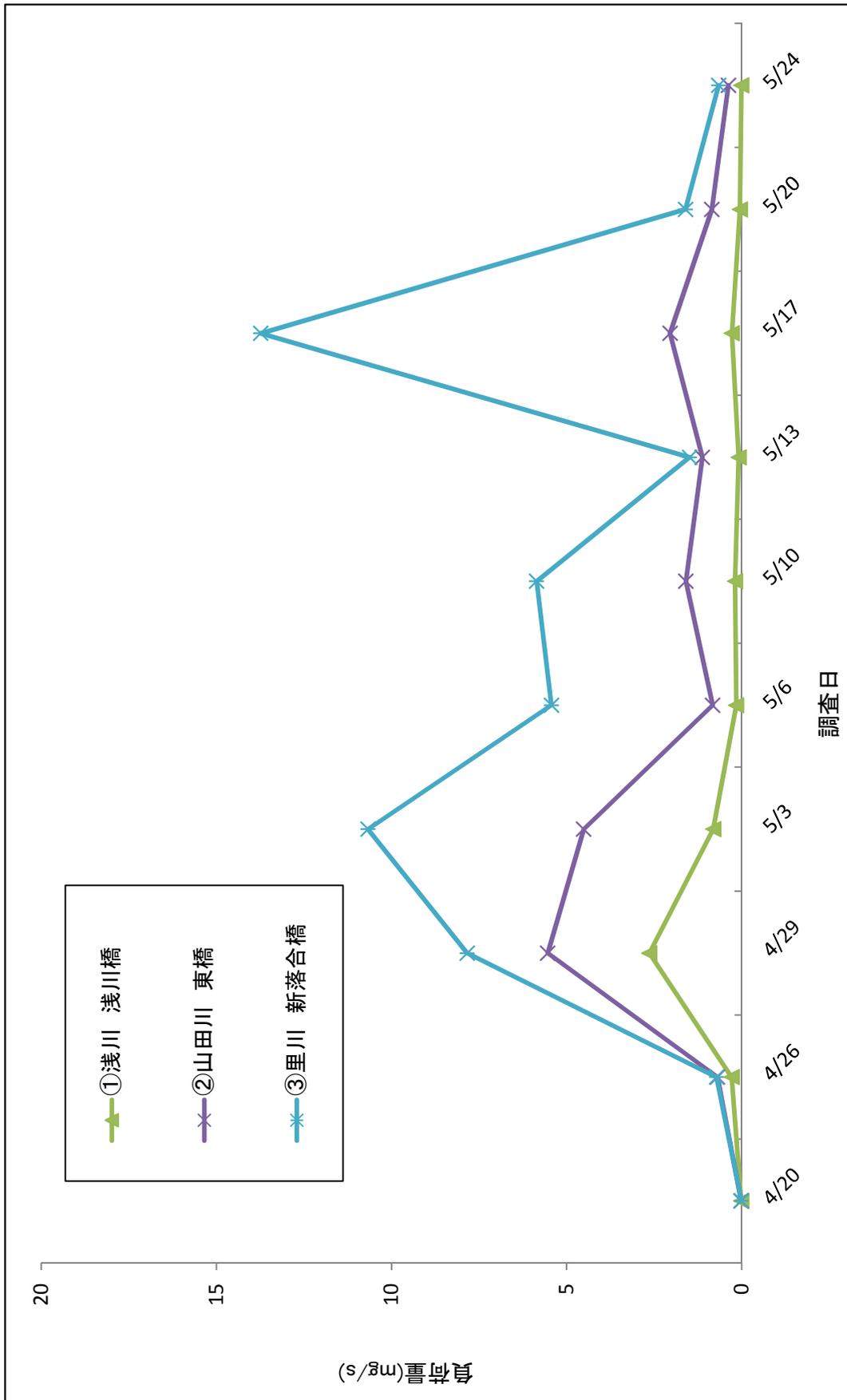


図4 負荷量(プレチラクロール)

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)
	4/20	0.015	—	—	0.019	—	—	0.010	—
4/26	0.284	77.5	77.5	0.693	184.6	184.6	0.718	188.6	188.6
4/29	2.635	378.4	455.8	5.538	807.6	992.2	7.841	1109.2	1297.7
5/3	0.813	595.8	1051.7	4.512	1736.7	2729.0	10.672	3199.0	4496.8
5/6	0.158	125.8	1177.5	0.830	692.3	3421.3	5.432	2087.1	6583.9
5/10	0.191	60.4	1237.8	1.596	419.2	3840.5	5.857	1950.7	8534.6
5/13	0.087	36.0	1273.9	1.126	352.7	4193.2	1.490	952.1	9486.7
5/17	0.280	63.4	1337.3	2.046	548.1	4741.3	13.733	2630.4	12117.2
5/20	0.051	42.9	1380.2	0.855	376.0	5117.3	1.604	1987.6	14104.8
5/24	0.010	10.5	1390.8	0.381	213.5	5330.8	0.657	390.7	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)

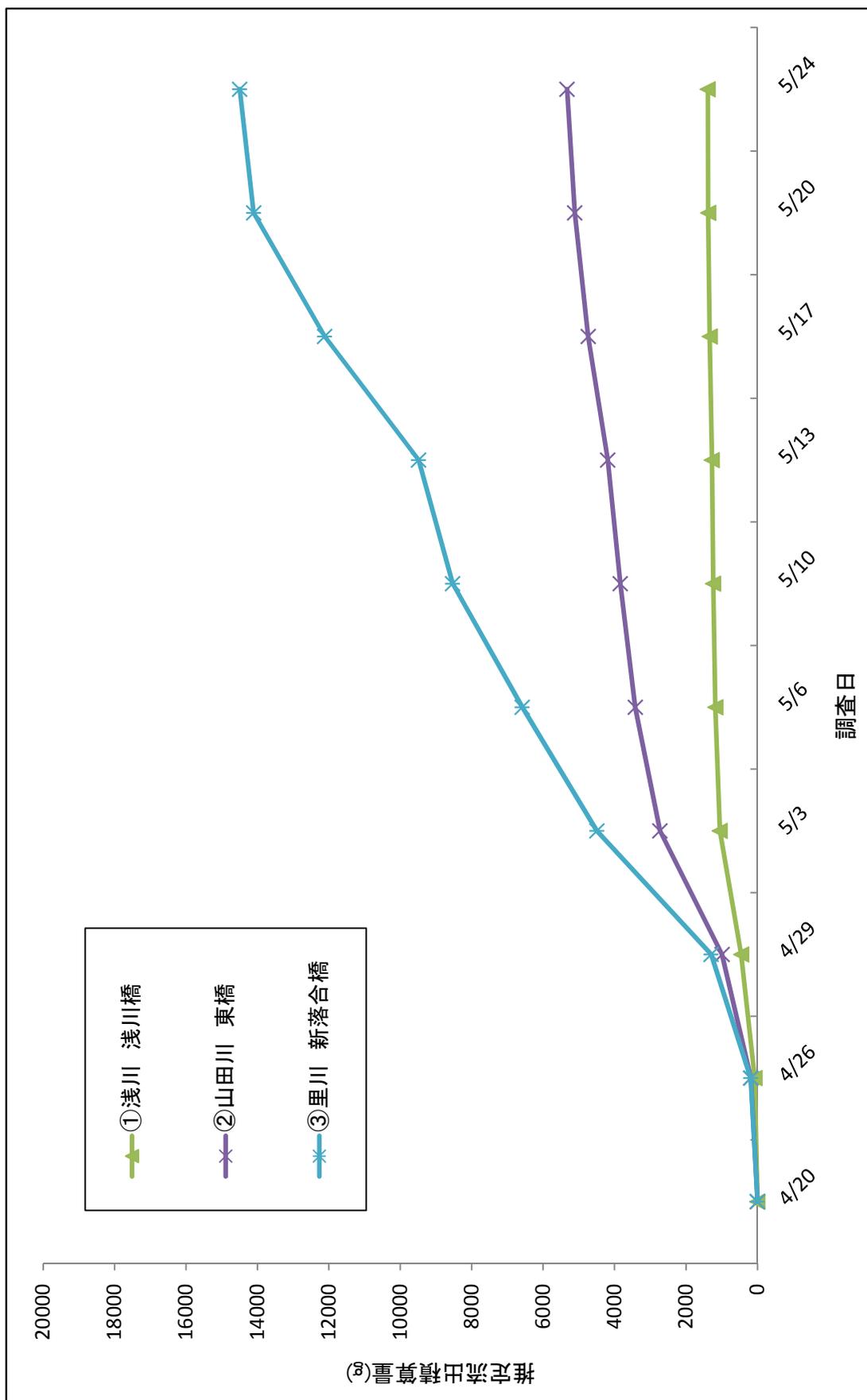


図5 推定流出積算量(プレチラクロール)

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
プレチラクロール	推定流出積算量 (g)	1,391	5,331	14,496
	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

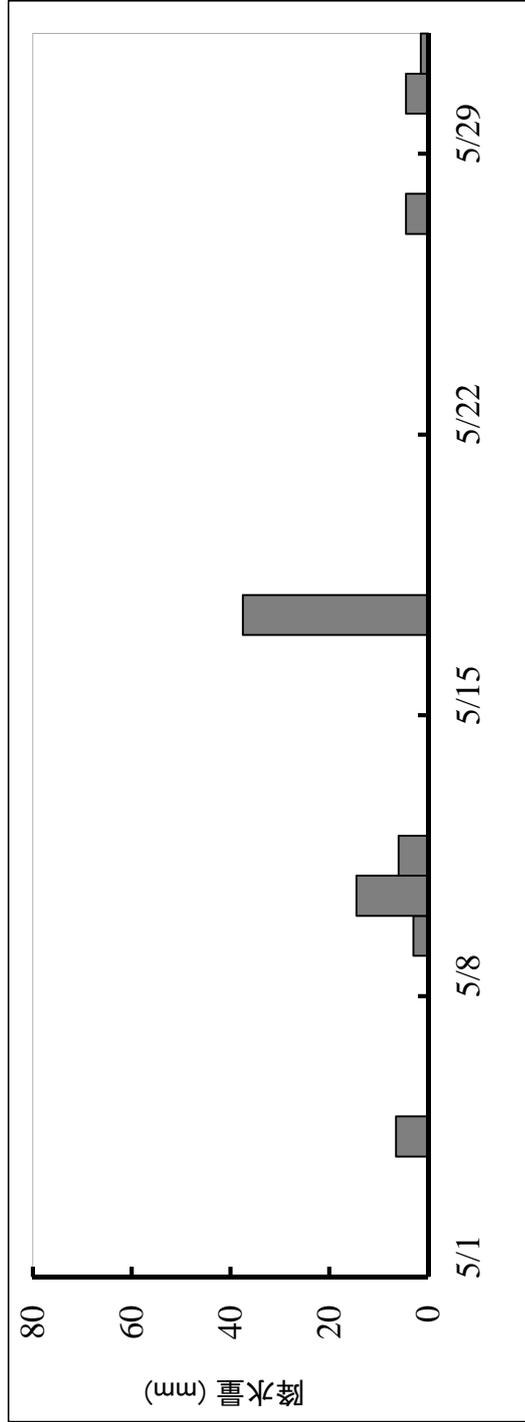
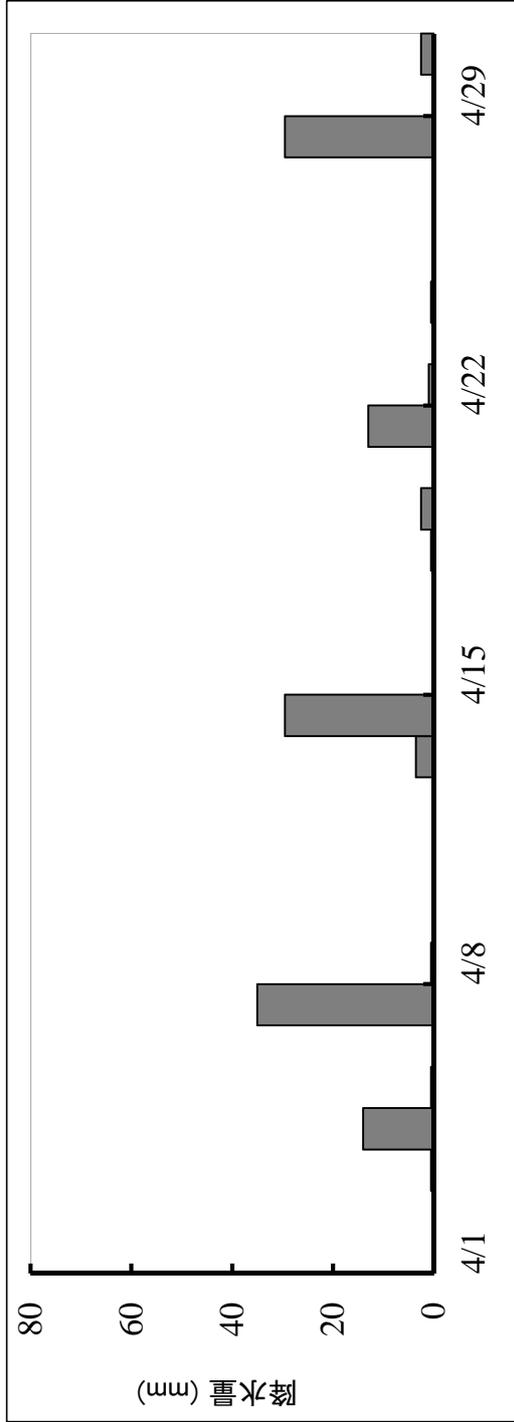


図1 降水量

茨城県常陸大宮(2016年)

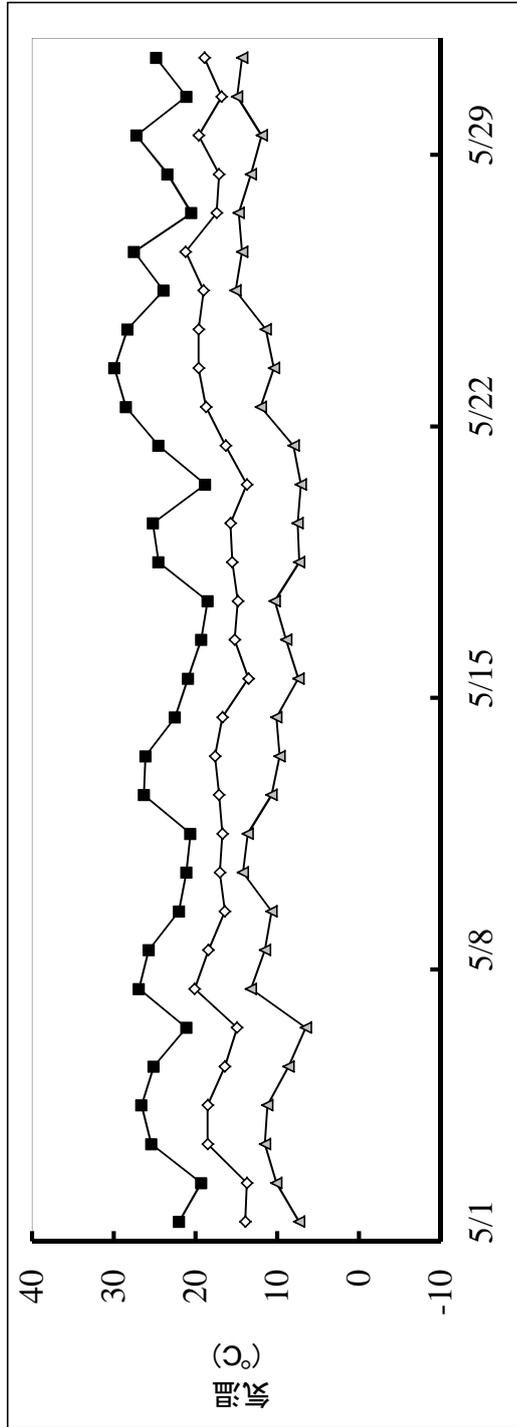
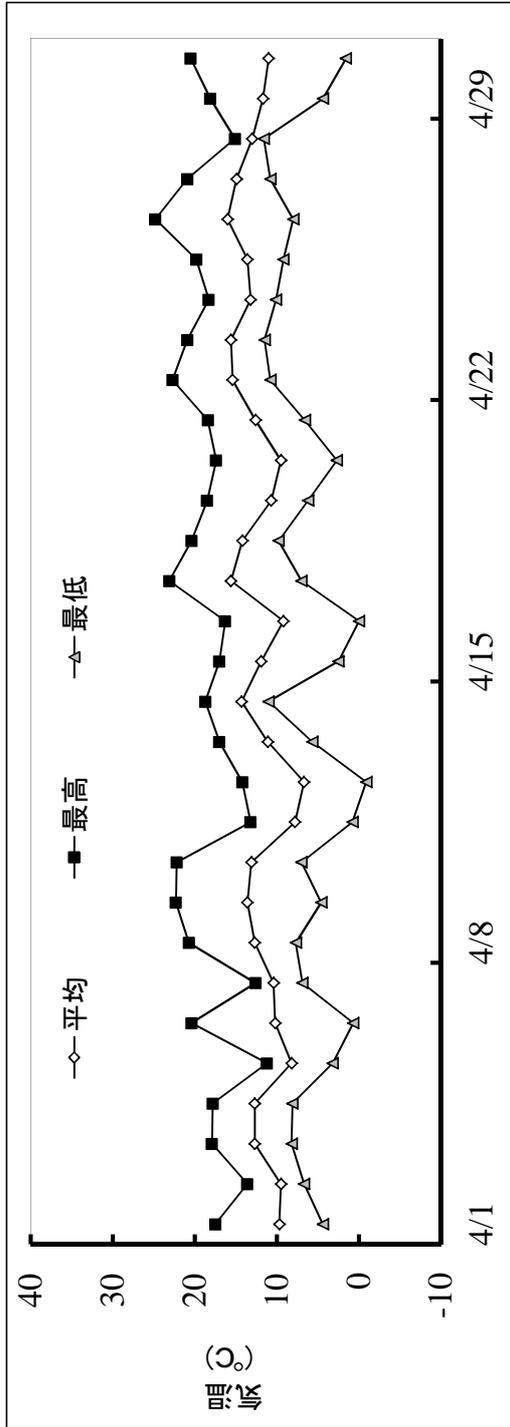


図2 気温 (平均・最高・最低)

茨城県常陸大宮 (2016年)

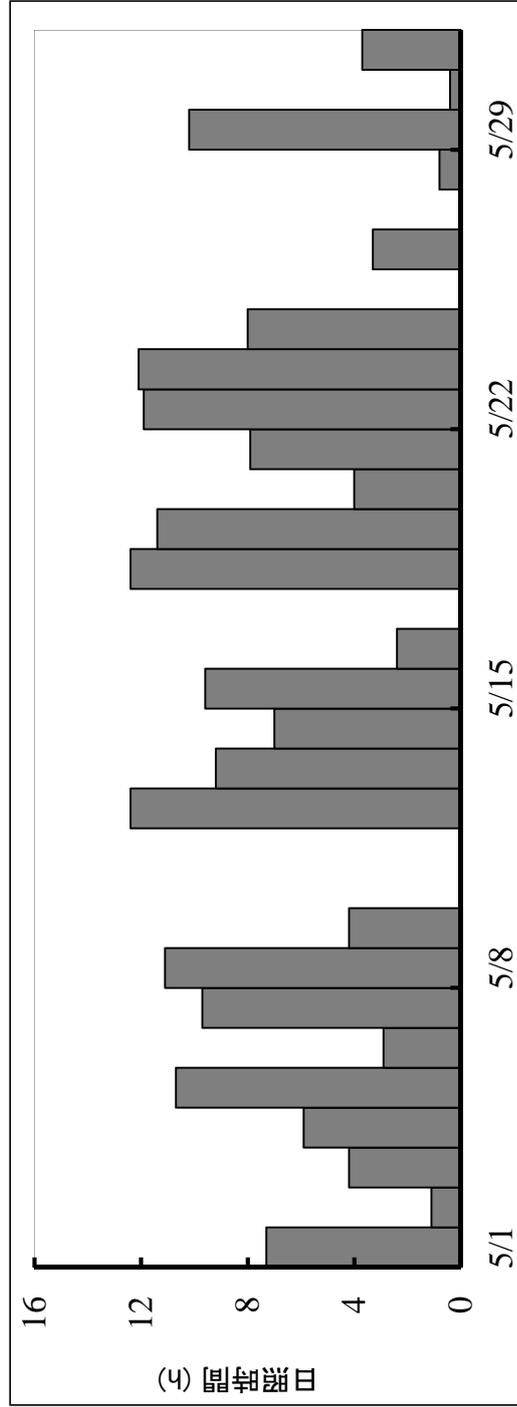
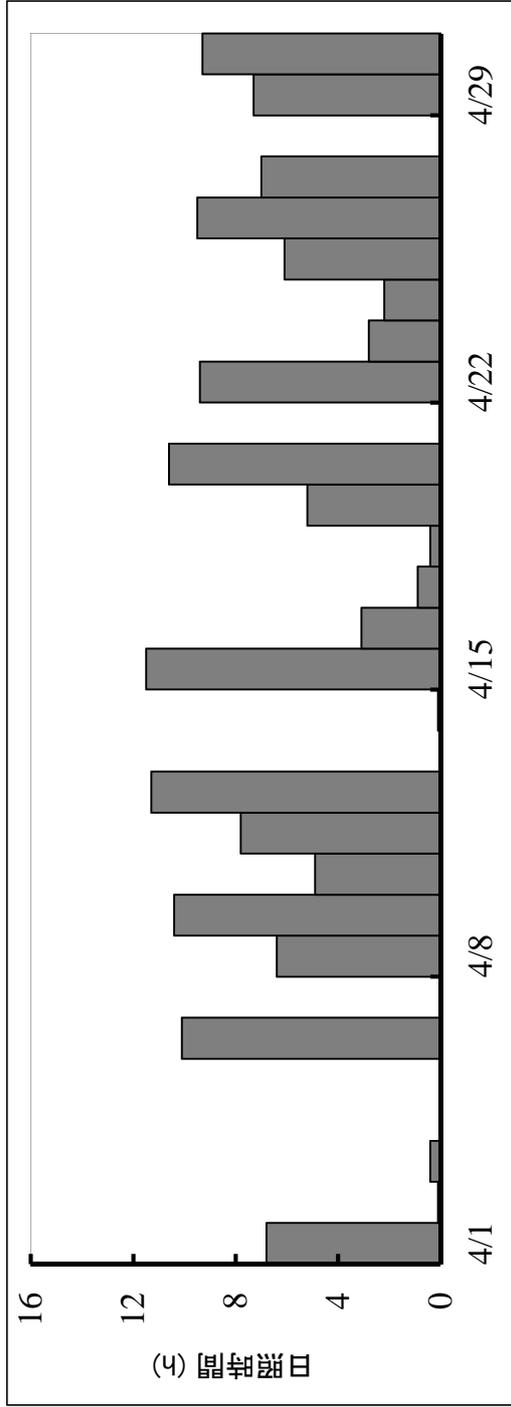


図3 日照時間

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 μm)

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

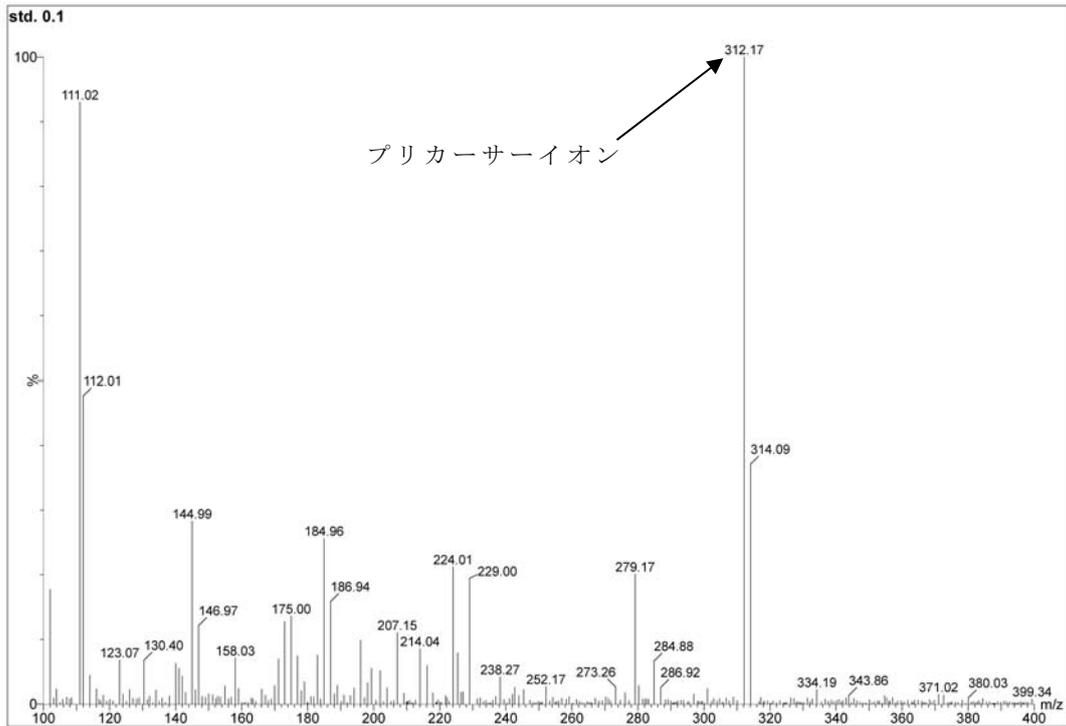
注入量 : 2 μL
 移動相流速 : 0.4 mL/min
 カラムオープン温度 : 40°C

② 質量分析計操作条件

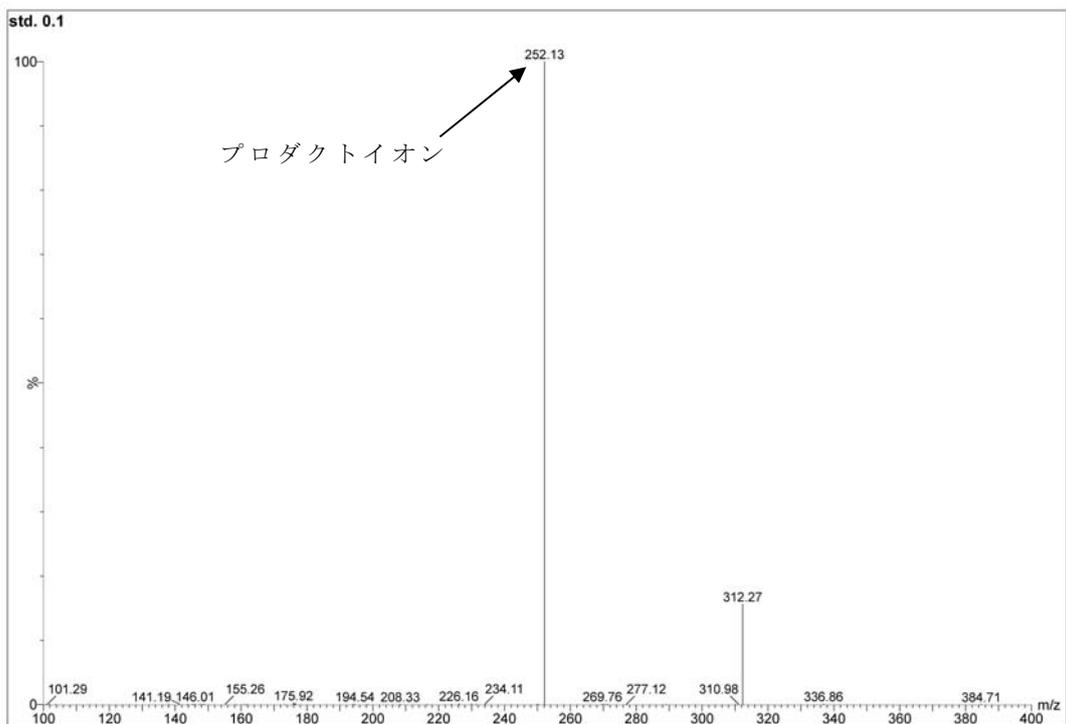
イオン化モード : エレクトロスプレーイオン化法 (ESI)
 測定モード : MRM
 極性モード : 正イオンモード
 スプレー電圧 : 0.4 kV
 イオン源温度 : 150°C
 コーンガス流量 : 50 L/h
 脱溶媒温度 : 500°C
 脱溶媒ガス流量 : 1000 L/h

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。

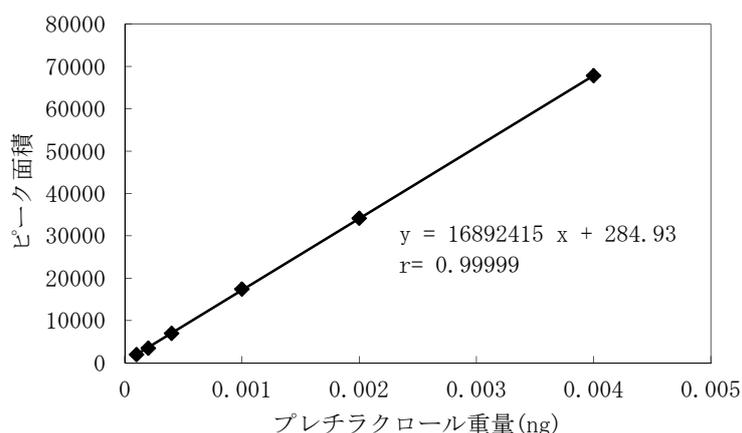
表 保存安定性試験結果

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