

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 m<sup>3</sup>/s、流域面積 2,540 km<sup>2</sup>の一級河川である。

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たことが特徴である。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 km<sup>2</sup>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）

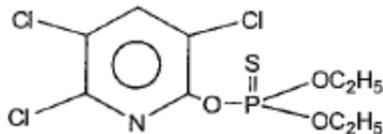
流域の概要は表 1 に、調査地点の地図は図 1 に示した。

## 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

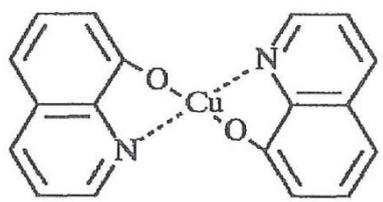
化学名	0, 0-ジエチル-0-3, 5, 6-トリクロロ-2-ピリジルホスホロチオエート		
分子式	C <sub>9</sub> H <sub>11</sub> O <sub>3</sub> Cl <sub>3</sub> NPS	分子量	350.56
CAS NO.	2921-88-2		

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 <sub>k</sub> =1,400 (0.37 μg/L)
蒸気圧	$2.66 \times 10^{-3}$ Pa (25°C)	密度	1.5 g/cm <sup>3</sup> (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	$9.41 \times 10^2$ 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 <sup>2</sup> 、290-320nm)		
非水田 PEC <sub>Tier1</sub>	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 <sub>18</sub> H <sub>12</sub> CuN <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	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	$4.6 \times 10^{-8}$ Pa (25°C)	密度	1.7 g/cm <sup>3</sup> (20°C)
加水分解性	半減期 1年以上 (pH5、7、9 : 25°C)	水溶解度	$1.04 \times 10^3$ 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 <sup>2</sup> 、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 <sup>2</sup> 、300-800nm） 1日（滅菌自然水、25℃、870W/m <sup>2</sup> 、300-800nm） 14日（滅菌蒸留水、25℃、870W/m <sup>2</sup> 、300-800nm） 2日（自然水、25℃、870W/m <sup>2</sup> 、300-800nm）
非水田 PEC <sub>Tier1</sub>	0.33 μg/L
水産基準値	1.8 μg/L
水濁 PEC <sub>Tier1</sub>	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( $\text{m}^3/\text{s}$ )の積から負荷量( $\text{mg/s}$ )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 <sup>※1</sup>	PEC	基準値	最大濃度 <sup>※2</sup>
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。

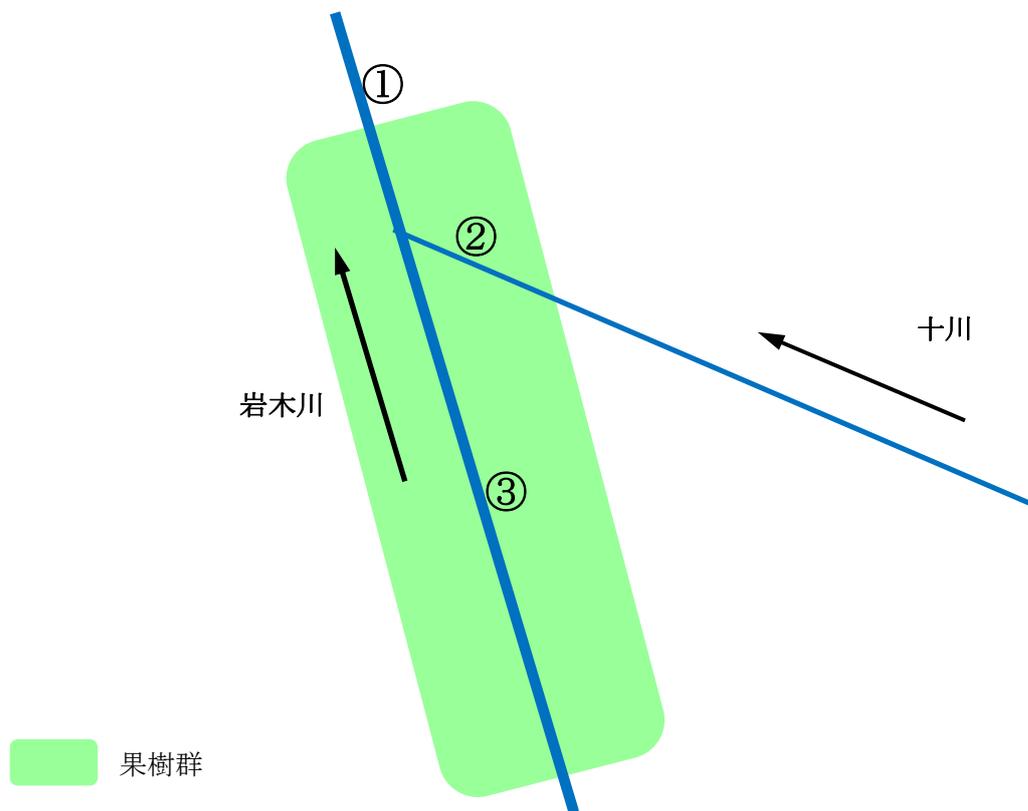


図 1-1 調査地点の模式図

- 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 <sup>2</sup> )	1,740	323.8	1,308
水田面積 (km <sup>2</sup> )	164.8 (9.5%)	77.3 (23.9%)	96.8 (7.4%)
畑地面積 (km <sup>2</sup> )	15.7 (0.9%)	3.1 (0.9%)	11.6 (0.9%)
果樹面積 (km <sup>2</sup> )	164.0 (9.4%)	44.3 (13.7%)	114.0 (8.7%)
林野面積 (km <sup>2</sup> )	930.0 (53.4%)	93.9 (29.0%)	758.7 (58.0%)
流量(中央値) (m <sup>3</sup> /s)	34.3	7.50	28.3
比流量(中央値) (m <sup>3</sup> /s/100 km <sup>2</sup> )	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 km<sup>2</sup>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 (°C)	水温 (°C)	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 (°C)	水温 (°C)	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 <sup>3</sup> /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 <sup>※</sup>	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 <sup>3</sup> /s/100 km <sup>2</sup> )		
	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 <sup>※</sup>	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。

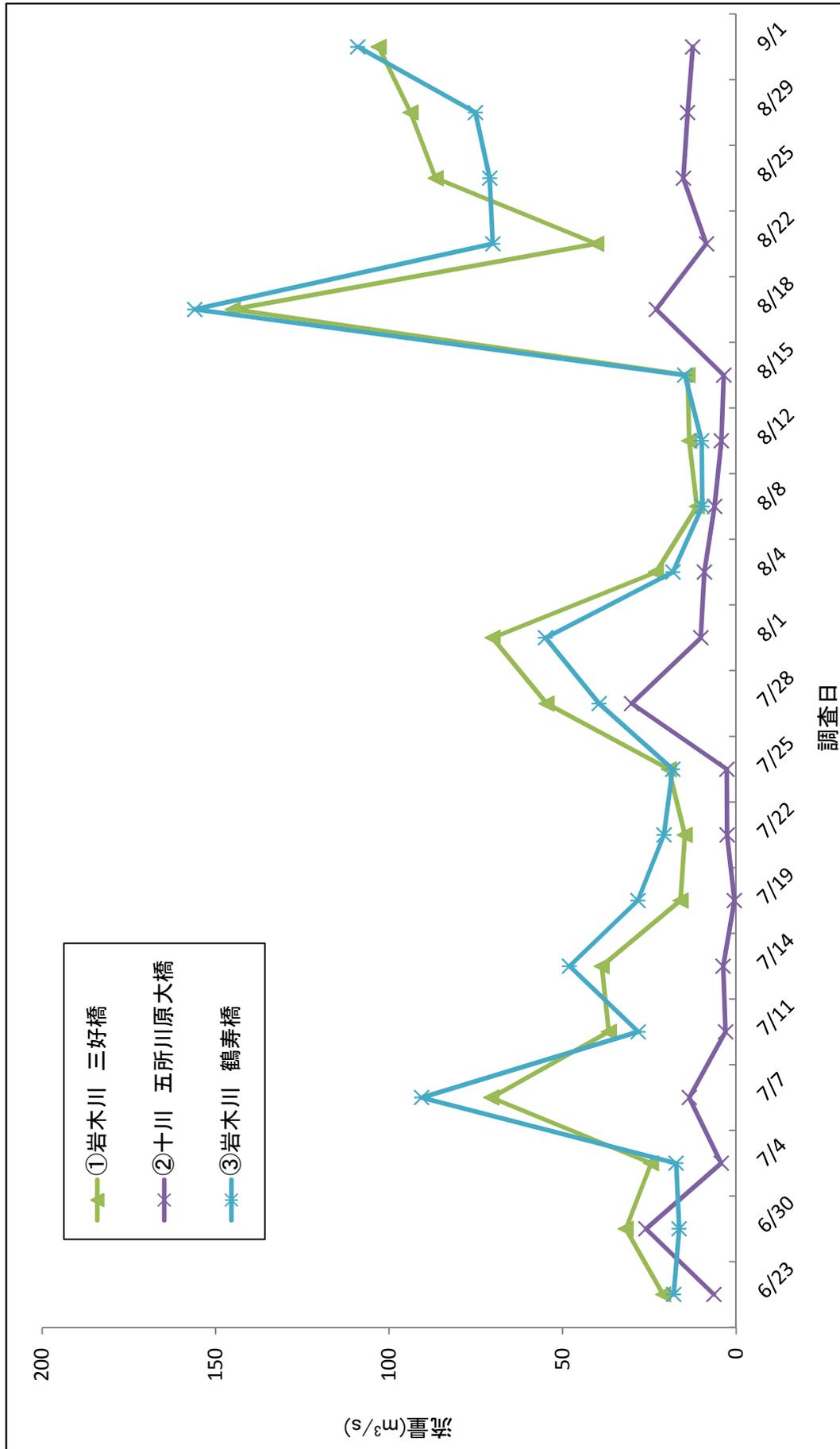


図2-1 河川流量

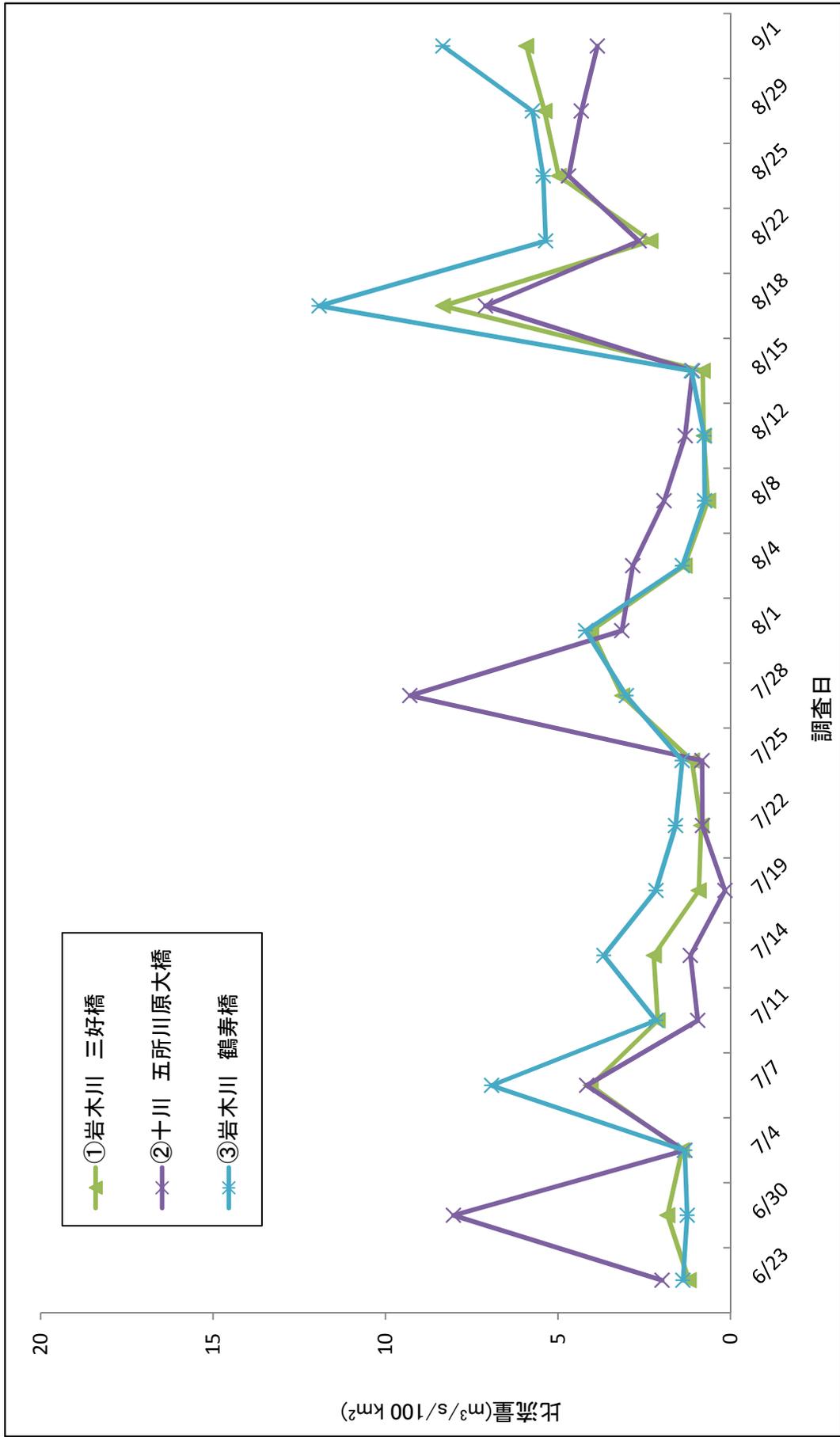


図2-2 比流量

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( $\mu$ 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  $\mu$  g/L

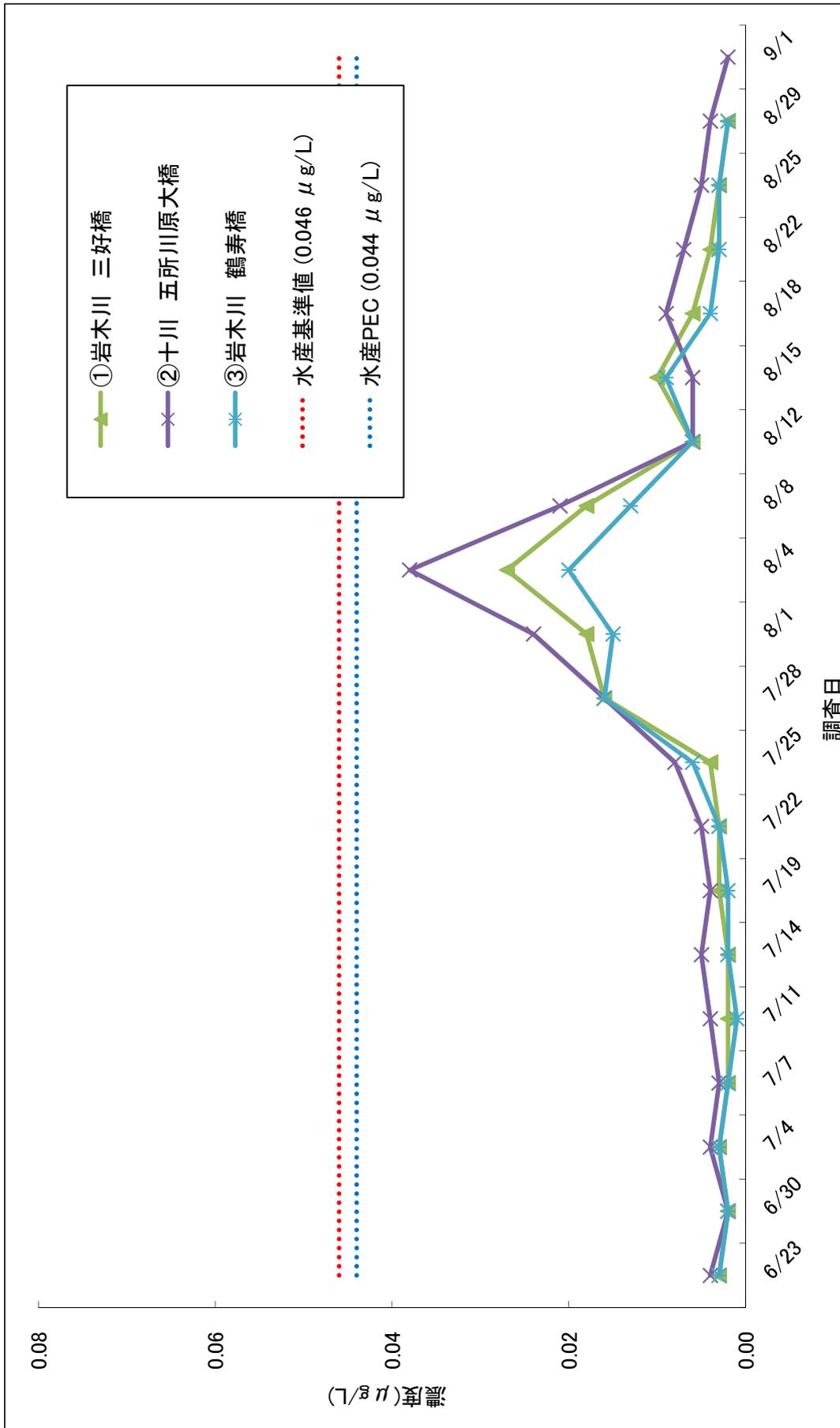


図3-1 河川水中農薬濃度(クロルピリホス)

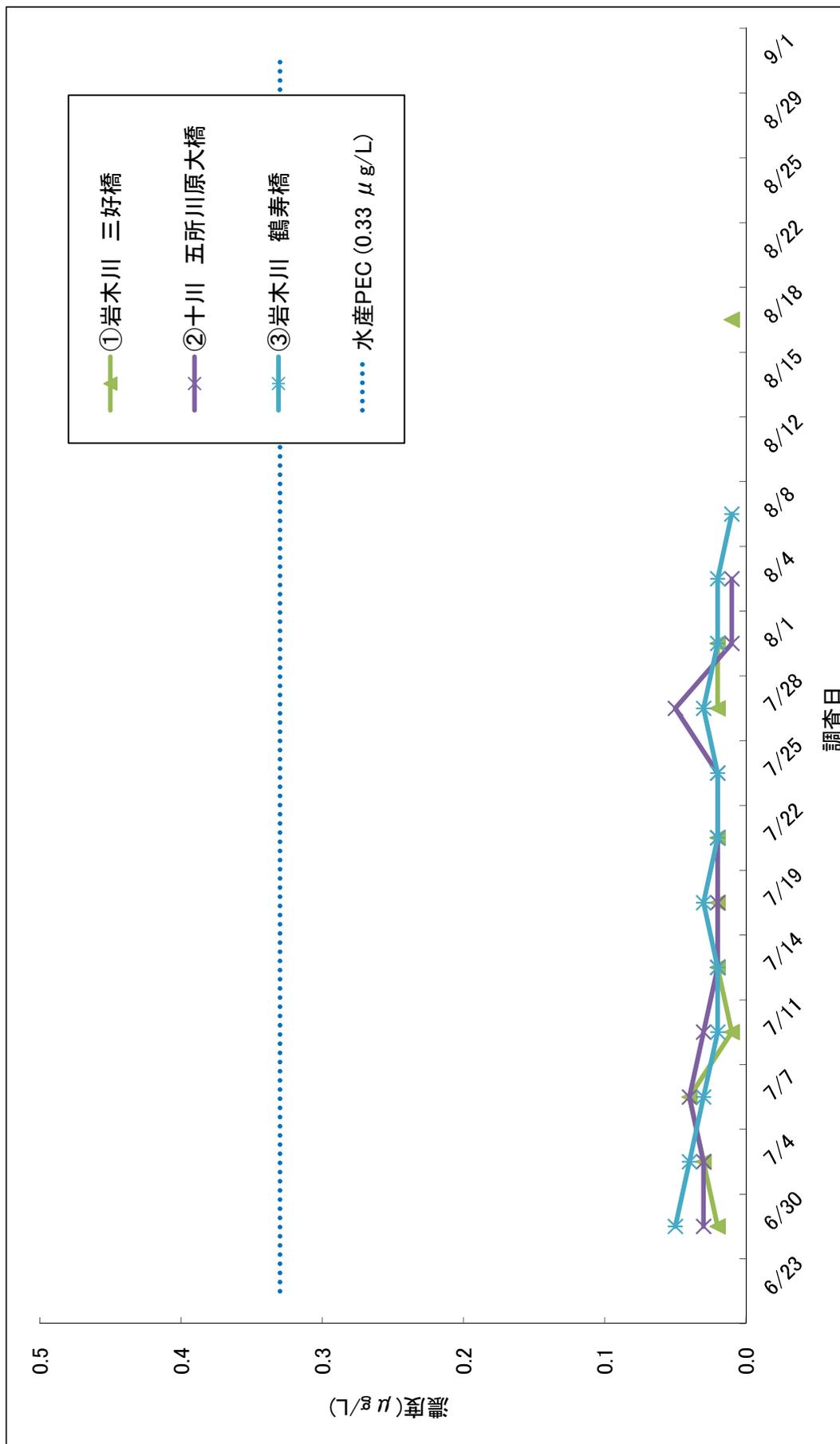


図3-2 河川水中農薬濃度(オキシシン銅)

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

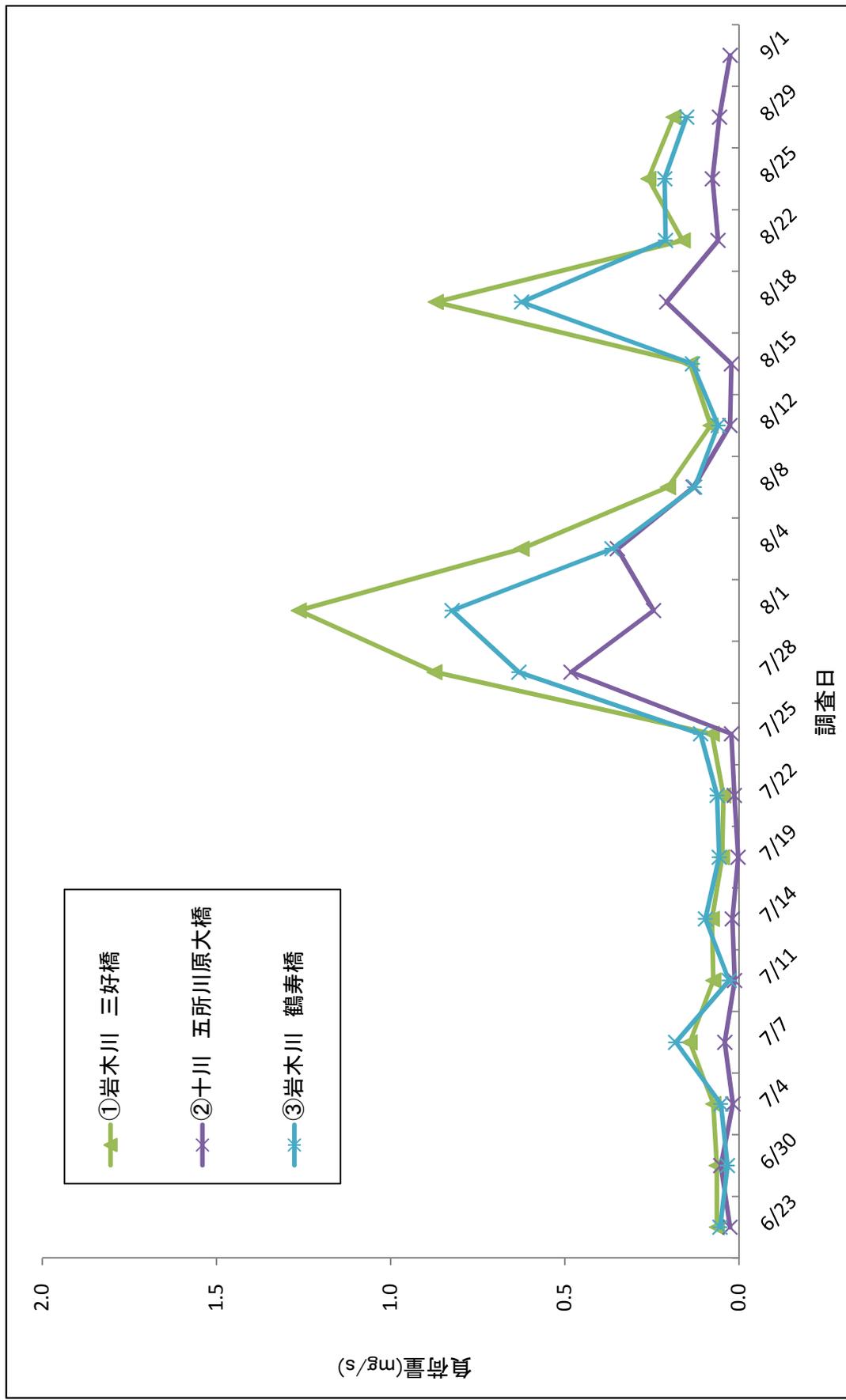


図4-1 負荷量(クロルピリホス)

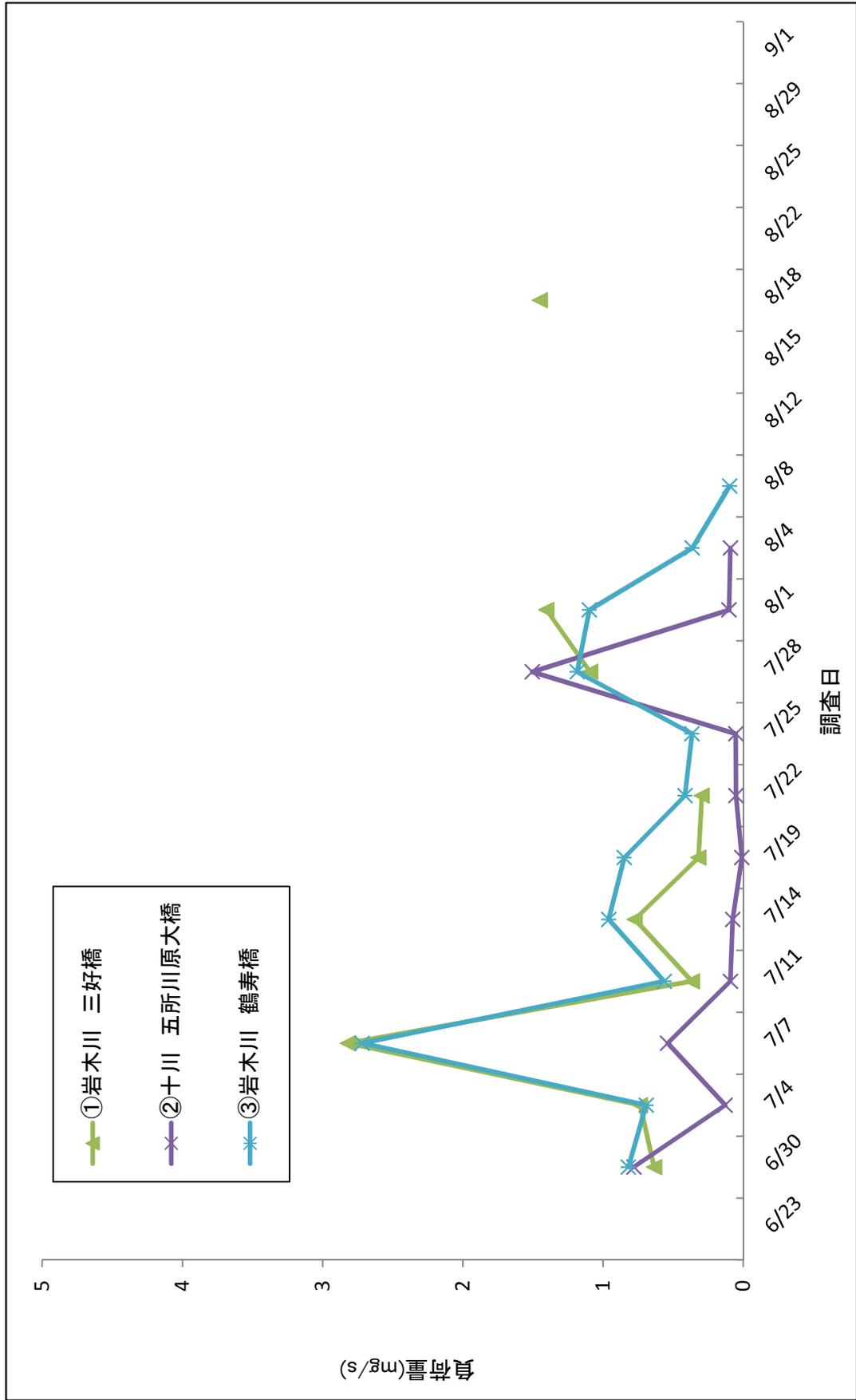


図4-2 負荷量(オキシシン銅)

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
7/4	0.735	236.9	429.2	0.130	157.2	393.1	0.692	261.3	509.2
7/7	2.820	460.7	890.0	0.540	86.8	479.8	2.718	441.9	951.2
7/11	0.367	550.7	1440.7	0.092	109.2	589.1	0.564	567.1	1518.3
7/14	0.774	147.9	1588.6	0.075	21.7	610.8	0.960	197.5	1715.8
7/19	0.320	236.3	1824.9	0.010	18.5	629.3	0.849	390.7	2106.6
7/22	0.296	79.8	1904.7	0.053	8.1	637.4	0.416	163.9	2270.5
7/25	—	38.4	1943.0	0.053	13.7	651.1	0.366	101.3	2371.9
7/28	1.092	141.5	2084.6	1.505	202.0	853.1	1.185	201.0	2572.9
8/1	1.404	431.3	2515.9	0.102	277.7	1130.8	1.098	394.5	2967.4
8/4	—	182.0	2697.8	0.092	25.1	1155.9	0.364	189.5	3156.8
8/8	—	—	2697.8	—	15.8	1171.7	0.098	79.8	3236.6
8/12	—	—	2697.8	—	—	1171.7	—	16.9	3253.5
8/15	—	—	2697.8	—	—	1171.7	—	—	3253.5
8/18	1.450	187.9	2885.8	—	—	1171.7	—	—	3253.5
8/22	—	250.6	3136.3	—	—	1171.7	—	—	3253.5
8/25	—	—	3136.3	—	—	1171.7	—	—	3253.5
8/29	—	—	3136.3	—	—	1171.7	—	—	3253.5
9/1	—	—	3136.3	—	—	1171.7	—	—	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)



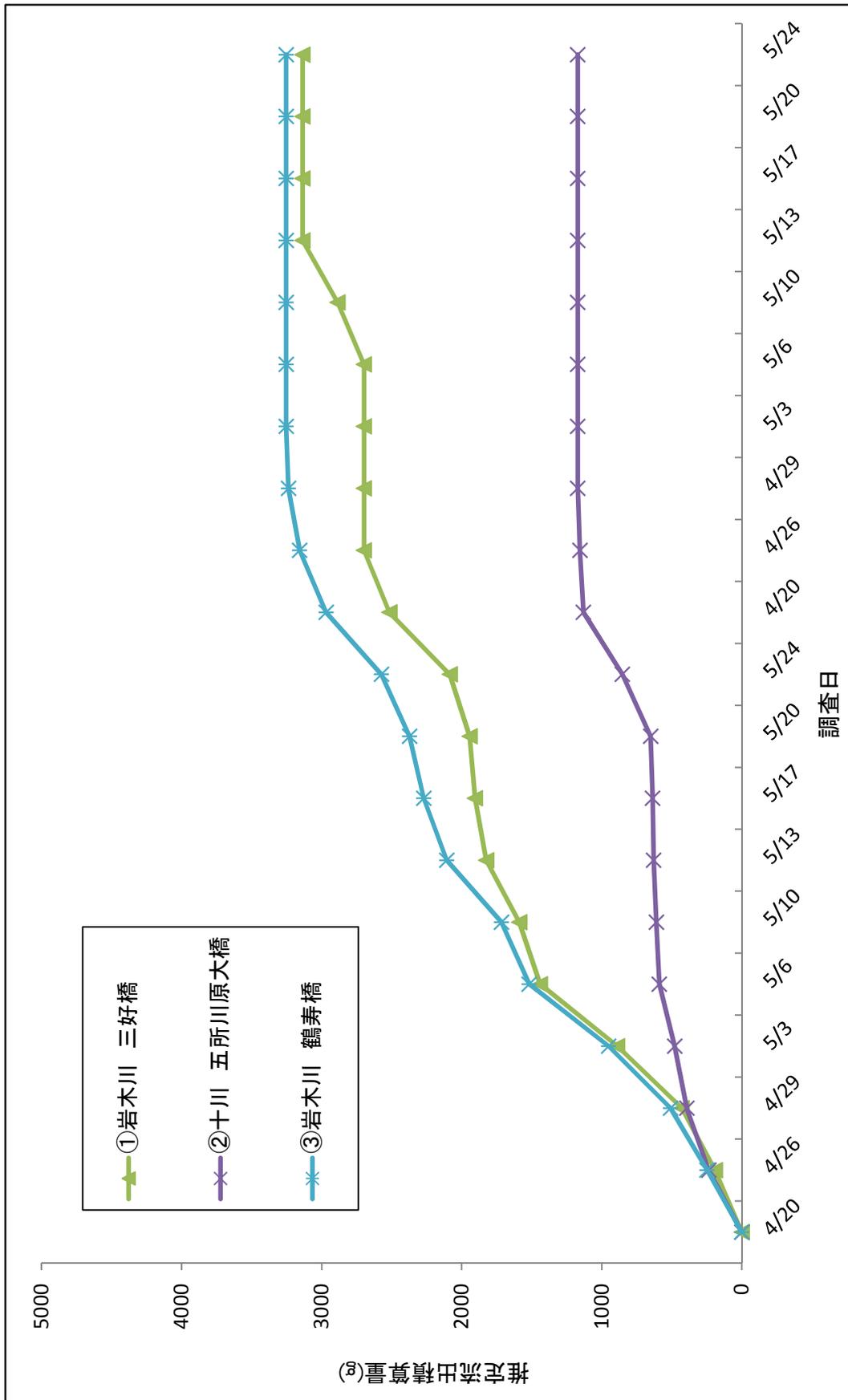


図5-2 推定流出積算量(オキシシン銅)

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									
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

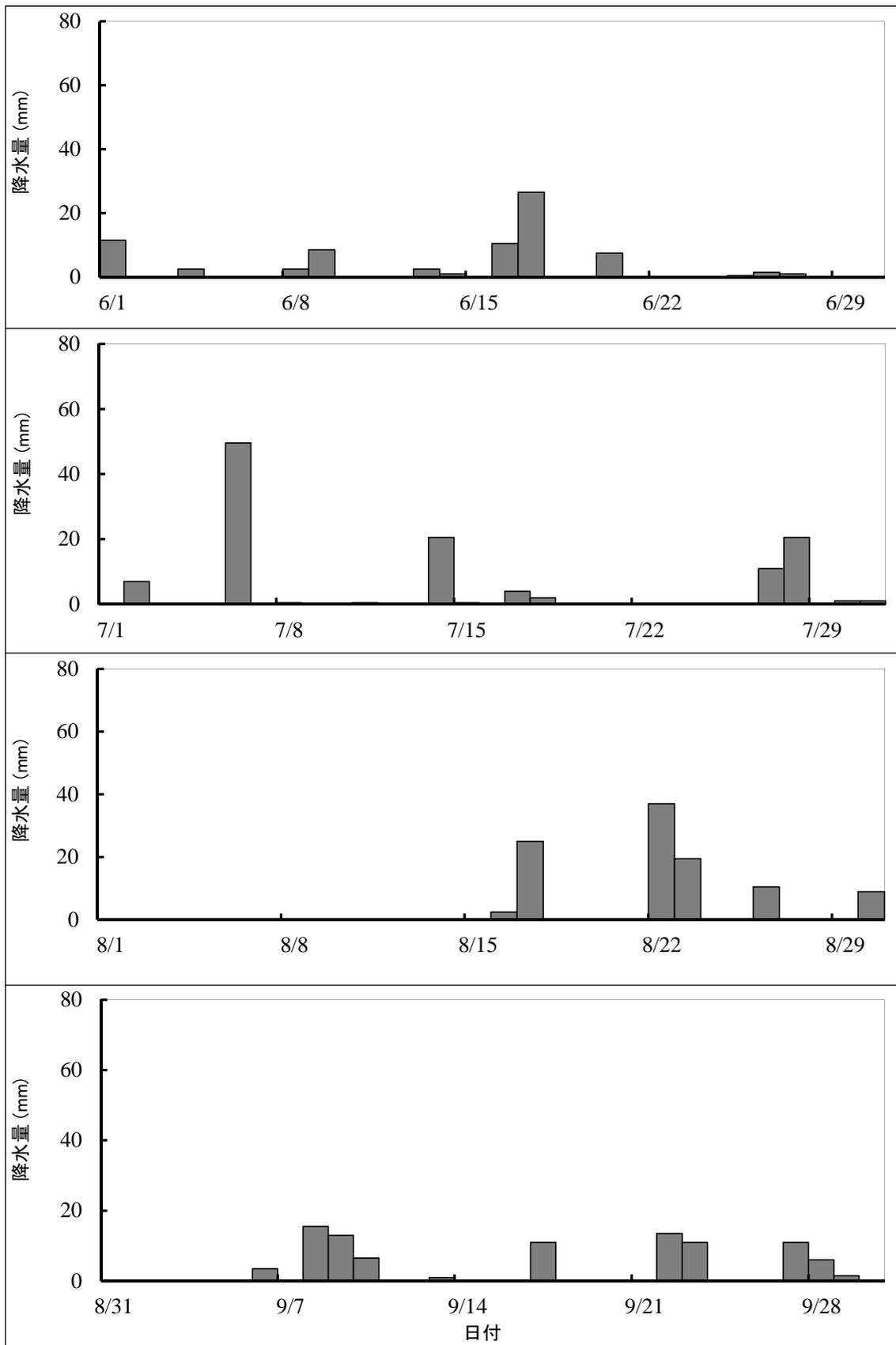


図1 降水量

青森県五所川原(2016年)

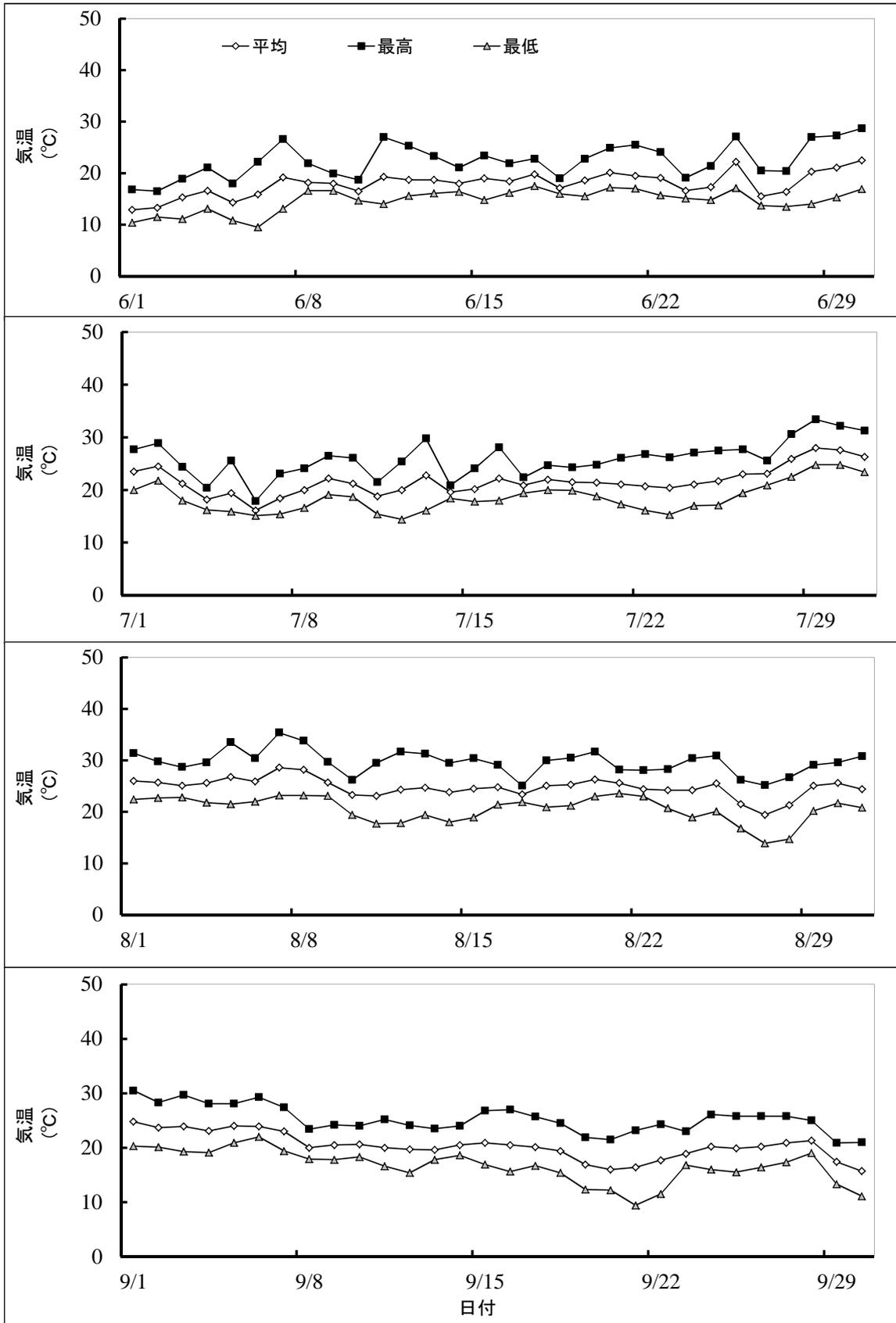


图2 气温 (平均・最高・最低)

青森県五所川原(2016年)

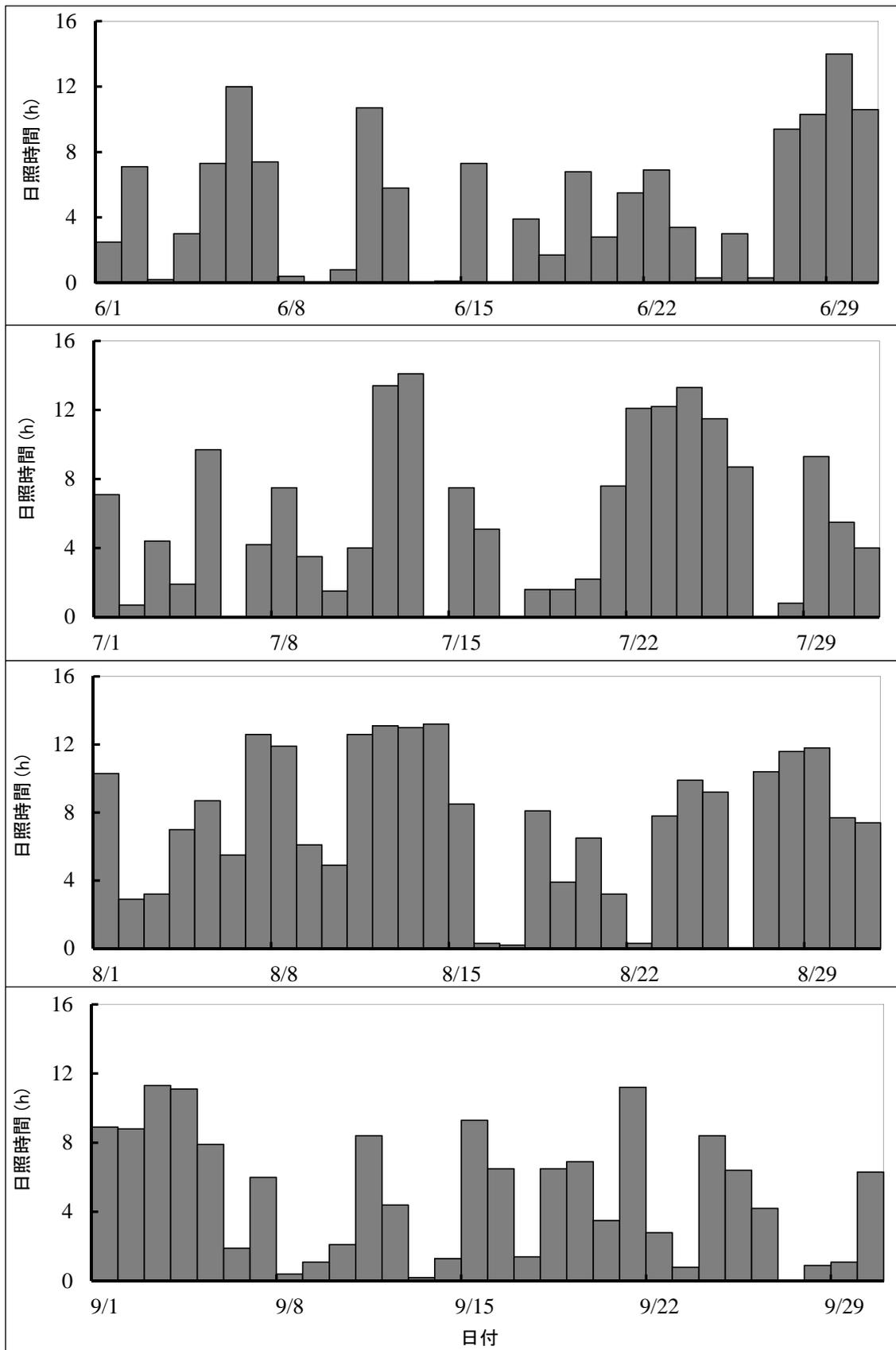


図3 日照時間

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 $\mu$ 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

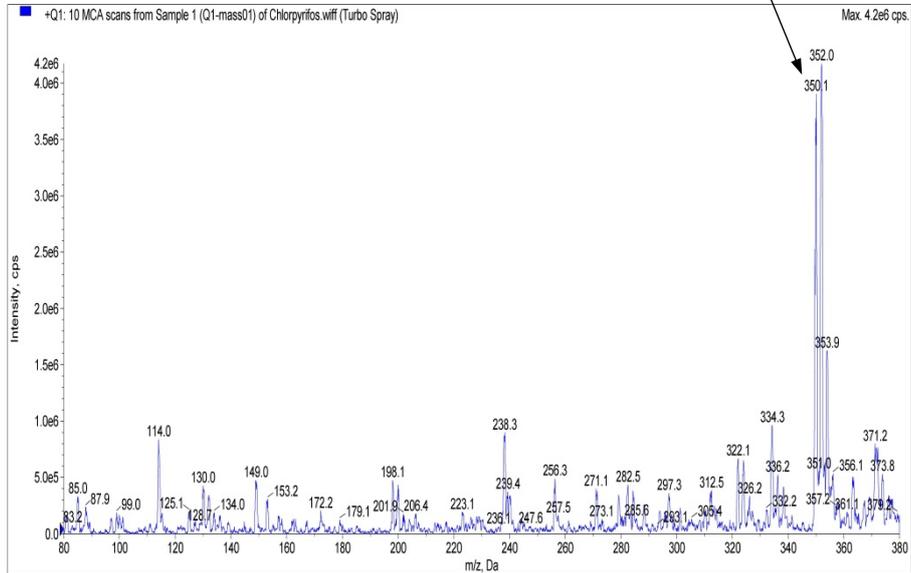
### ② 質量分析計操作条件

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

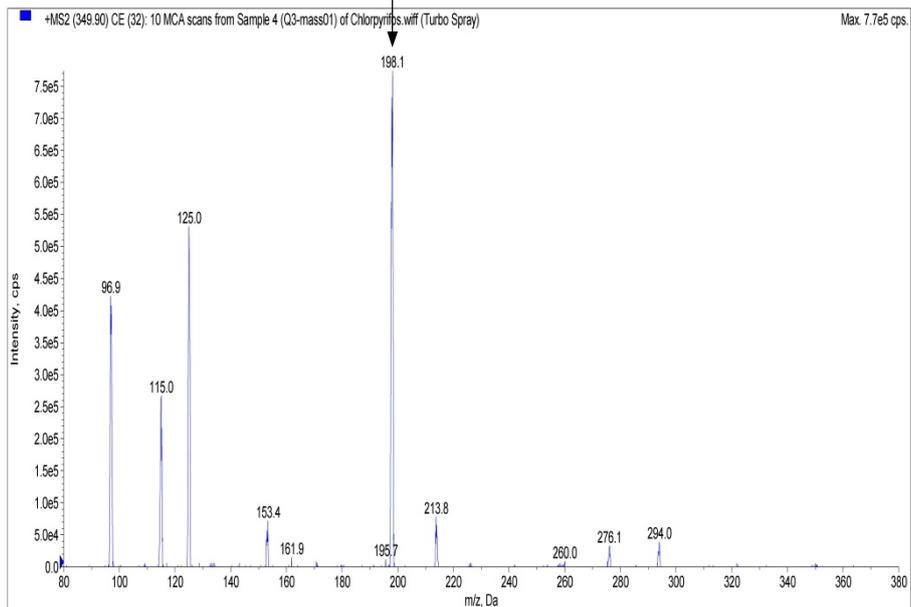
化合物名	プリカーサーイオン ( <i>m/z</i> )	プロダクトイオン ( <i>m/z</i> )
クロルピリホス	350	198

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  $\mu$ 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  $\mu$ g/L及び0.1  $\mu$ 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 ( $\mu$ 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

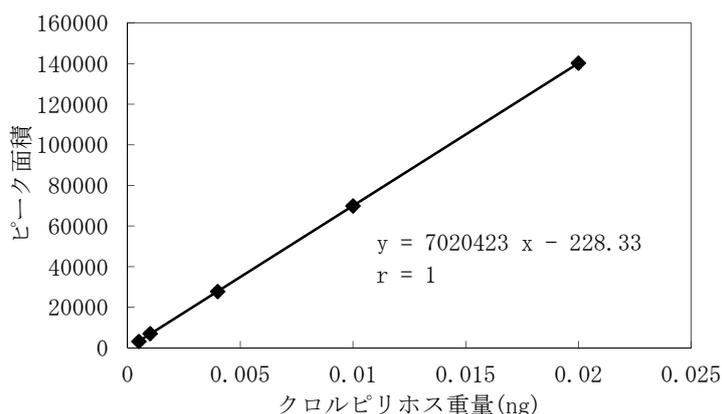
保存安定性試験として設定濃度0.1  $\mu$ g/Lとなるように河川水に標準溶液を添加し、7日間冷蔵保存した。その後抽出操作は「7 抽出操作」、定量は「8 定量操作」に従って行った。併行繰り返し回数は2回とした。保存安定性試験の結果を次表に示した。

表 保存安定性試験結果

化合物名	添加濃度 ( $\mu$ 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  $\mu$  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
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
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 $\mu$ 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

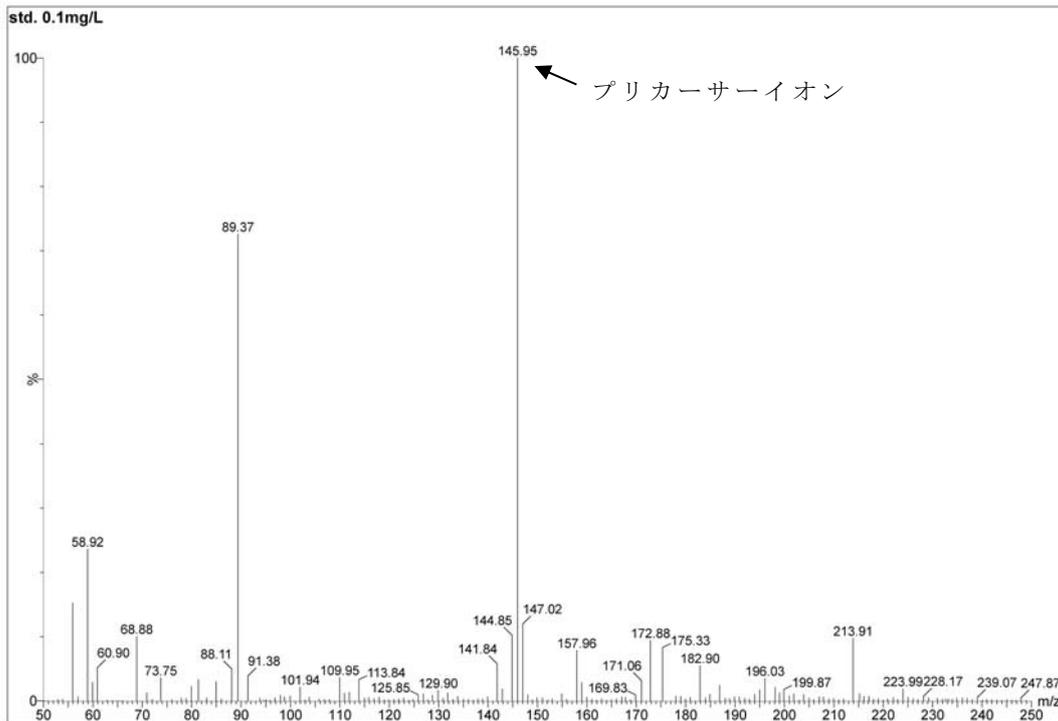
注入量 : 5 μL  
 移動相流速 : 0.4 mL/min  
 カラムオープン温度 : 40°C

### ② 質量分析計操作条件

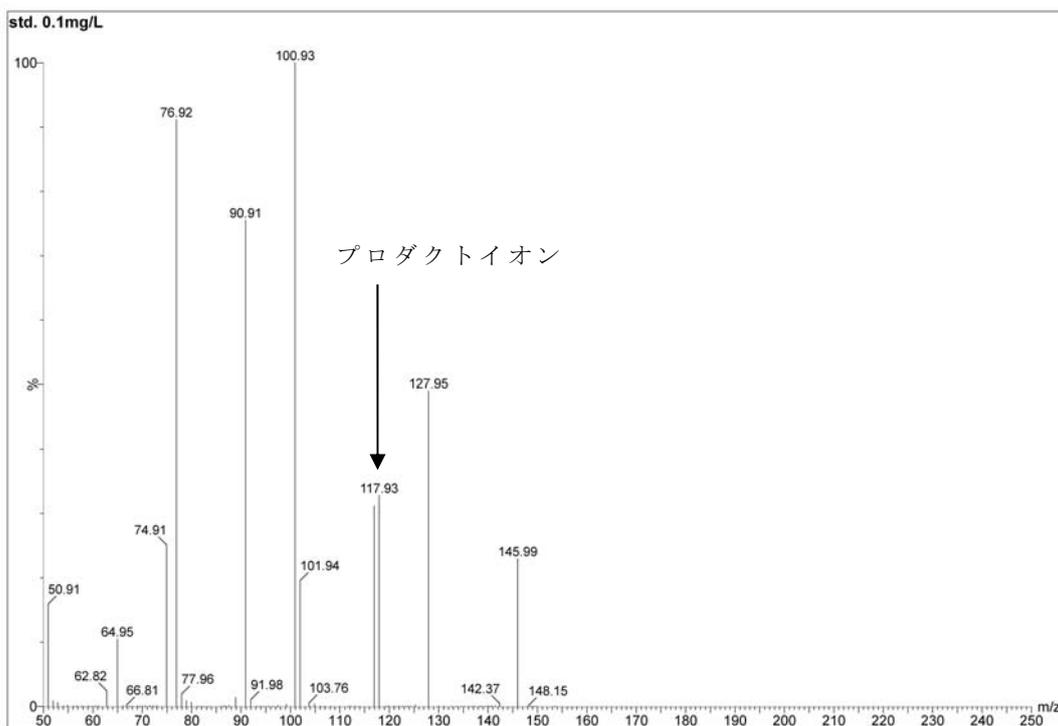
イオン化モード : エレクトロスプレーイオン化法 (ESI)  
 測定モード : MRM  
 極性モード : 正イオンモード  
 スプレー電圧 : 0.3 kV  
 イオン源温度 : 150°C  
 コーンガス流量 : 50 L/h  
 脱溶媒温度 : 500°C  
 脱溶媒ガス流量 : 1000 L/h

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  $\mu$  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  $\mu$  g/L及び1  $\mu$  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 ( $\mu$ 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  $\mu$  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。

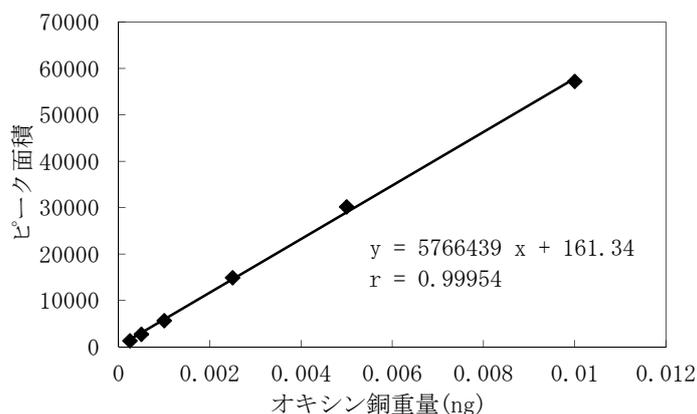
表 保存安定性試験結果

化合物名	添加濃度 ( $\mu$ 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  $\mu$ 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