

令和 3 年 度

# 新潟市衛生環境研究所年報

( 調査研究編 )

第 46 号

*Annual Report*

*of*

*Niigata City Institute of Public Health and Environment*

新潟市衛生環境研究所

**NIIGATA CITY INSTITUTE OF PUBLIC HEALTH AND ENVIRONMENT**

## 目 次

### 調査研究報告

(衛生科学室)

- 1 当所における新型コロナウイルスの検査状況について ----- P1
- 2 甘味料及び保存料の一斉分析法の検証について ----- P6
- 3 サーモンの動物用医薬品検査の妥当性評価 ----- P12
- 4 残留農薬の状況について ----- P17

(環境科学室)

- 5 新潟市沿岸海域における水質汚濁要因調査(2021年度) ----- P26
- 6 新潟市河川における水生生物実態調査(第20報) ----- P39
- 7 枝豆における香気成分分析について ----- P57
- 8 飛灰処理物中六価クロム化合物試験法の検討について ----- P61

### ノート

- 固形食品に含まれる食品添加物の抽出効率に関する調査 ----- P69

# 当所における新型コロナウイルスの検査状況について

衛生科学室 微生物担当

## 1 はじめに

新型コロナウイルス感染症（COVID-19）は新型コロナウイルス（SARS-CoV-2）を原因とする感染症であり、2019年12月、中国において初めて報告され、その後世界中に急速に拡大し、日本では2020年1月に初めて患者が確認された。

厚生労働省からは各自治体宛に検査協力依頼の文書が発出され、当所においても検査実施に向け体制を整備し、同年2月から検査を開始した。また、繰り返し出現する変異株についての調査も要請の都度対応してきた。

当所におけるこれまでの約3年間の検査状況および結果について報告する。

## 2 経緯

新型コロナウイルス遺伝子検査にあたり、原則として国立感染症研究所（以下「感染研」）により提示された病原体検出マニュアル「2019-nCoV 検出マニュアル」および「SARS-CoV-2 遺伝子検出・ウイルス分離マニュアル」（以下、「マニュアル」）に準拠し実施した。

しかしながら、検査資材等の供給不足や検体数の増加に伴い、核酸抽出方法やPCR反応試薬および反応条件などを見直し、一部変更するとともに、機器や設備を増設し対応を図ってきた。（表1）

2022年12月現在、検査人員は正職員5名、会計年度任用職員3名の他に、休日対応として、他部署からの応援職員1～2名/日に対応している。

表1 新型コロナウイルス検査対応として増設した主な備品類

	装置 製品名	増設数	購入年月
リアルタイム PCR システム	7500Fast (applied biosystems)	2	2020年3月
	Quant Studio3(applied biosystems)	1	2022年1月
自動核酸抽出装置	King Fisher DuoPrime (Thermo Fisher)	3	2020年10月
	King Fisher APEX(Thermo Fisher)	1	2021年12月
安全キャビネット	ESCO クラスII	1	2021年2月
遠心機	卓上微量高速遠心機 CT15E(himac)	1	2020年5月
	微量高速遠心機 CF15RN (himac)	1	2021年1月
	プレート専用遠心機 Platespin3(クボタ)	1	2021年3月

## 3 検査状況

### (1) リアルタイム PCR 法による SARS-CoV-2 検査

当市所管課から依頼された検体（喀痰、鼻咽頭拭い液、唾液）について、検査を実施した。当所では検体からRNA抽出・精製後、TaqManプローブ法によるone-step RT-リアルタイムPCR反応を実施した。装置は表1に示した3台を含め、検体数のピーク時は最大5台を使用した。

## 1) RNA の抽出・精製

### (a) カラム精製法

当初はマニュアルに記載されている QIAamp Viral RNA Mini Kit (QIAGEN) を使用していたが、2020 年 4 月頃から供給不足が生じたため、国産の製品 Nucleo Spin RNA Virus (タカラバイオ) 及び NIPPONGENE ISOSPIN RNA Virus (ニッポンジーン) に切り替えた。

### (b) 磁気ビーズによる自動抽出・精製法 (2020 年 10 月より採用)

検査数の増加に対応するため、磁気ビーズによる自動核酸抽出装置を導入した。これにより、KingFisherAPEX を使用した場合、1 回あたり 96 件 25 分で核酸抽出が可能となった。従来のカラム精製法と比較して、職員の作業負担が軽減化し、検査に要する時間も格段に短縮した。試薬類は、MagMax Viral/Pathogen Nucleic Acid Isolation Kit (Thermo Fisher Scientific) を使用した。

## 2) リアルタイム PCR

1) により抽出した抽出・精製 RNA を使用して PCR 反応を行った。通常はマニュアルに記載のあるプライマーおよびプローブ、PCR 反応試薬を使用しているが、迅速性を要求された場合や検体数の多い場合などは、TaqPath 新型コロナウイルスリアルタイム PCR 検出キット (Thermo Fisher Scientific) を使用してきた。ターゲット領域および測定時間等は表 2 のとおりである。

表 2 リアルタイム PCR のターゲット領域等

方法	ターゲット領域	測定時間	備考
2019-nCoV 検出マニュアル	N2、S2* *2021.2 から実施	約 100 分	反応試薬は MasterMix (applied biosystems) を使用
TaqPath 新型コロナウイルスリアルタイム PCR 検出キット	ORF1ab、N、S	約 70 分	multiplex RT-PCR 法

### (2) リアルタイム PCR 法による変異スクリーニング検査

新型コロナウイルスはこれまで変異を繰り返しながら流行を続けており、2020 年 11 月 11 日には特に懸念される変異株 (VOC) の発生状況について積極的疫学調査の要請がなされた。

2021 年 1 月に N501Y 変異 (アルファ株)、同年 5 月に L452R 変異 (デルタ株) のリアルタイム PCR 検査法が感染研で開発され、運用方法が示された。当所においても、陽性と判定された検体の中から一定数を抽出し、精製 RNA の残余液を使用して変異スクリーニング検査を実施した。

また同年 4 月、注目すべき変異株 (VOI) として扱われていた E484K 変異を有する R.1 系統株 (後に VOI からは除外) が関東・東北地方を中心に広がり始めたことを受け、同年 5 月よりスクリーニング検査を開始した。

さらに 2021 年 11 月には、B.1.1.529 系統の変異株（オミクロン株）が VOC として指定された。10 月に一旦終了していた変異株スクリーニング検査を再開し、L452R 変異陰性（デルタ株でないこと）を確認するとともに、感染研より地方衛生研究所へ情報共有された「G339D 変異識別法」による変異スクリーニング検査を実施した。また、オミクロン株に置き換わった後は、オミクロン株亜種 BA.1 系統と BA.2 系統を識別するためのスクリーニング検査として、ins214EPE の有無を確認した。

当所でこれまでに実施した変異株スクリーニング検査および検査実施期間等は表 3 のとおりである。

変異スクリーニング検査に関しては、感染研が提示した試薬以外にも様々なメーカーの製品が販売されており、当所ではタカラバイオ社の製品(プライマー及びプローブのセット)も使用した。

表 3 変異株スクリーニング検査の実施期間等

変異株	変異		検査実施期間
アルファ株	N501Y	陽性	2021 年 2 月 25 日～2021 年 9 月 28 日
(R.1 系統株)	E484K※	陽性	2021 年 5 月 7 日～2021 年 8 月 27 日
デルタ株	L452R	陽性	2021 年 5 月 25 日～2021 年 10 月 25 日
オミクロン株	L452R	陰性	2021 年 12 月 1 日～2022 年 3 月 29 日
	N501Y	陽性	2021 年 12 月 8 日～2021 年 12 月 31 日
	G339D※	陽性	2022 年 1 月 5 日～2022 年 6 月 9 日
オミクロン BA.1	ins214EPE※	陽性	2022 年 3 月 15 日～2022 年 6 月 9 日
オミクロン BA.2		陰性	

※ 積極的疫学調査としての報告対象外

## 4 結果

### (1) リアルタイム PCR 法による SARS-CoV-2 検査

月別検査件数及び陽性数、陽性率を図 1 に示す。

2020 年 1 月に検査を開始し、これまでに検査数は 72,000 件を超えた。第 6 波中の 2022 年 1 月がピークとなり、同月 31 日に 1 日の検査数としてはこれまで最大の 420 件となった。第 7 波以降は検査数が減少し、これは同年 9 月 27 日以降全数届出が見直されたことや、本市が濃厚接触者の調査に抗原検査での対応を推進したことなどによるものと考えられた。

その一方で、陽性数は第 7 波中に、陽性率は第 8 波中に最大となった。なお、波の期間に明確な定義はないため、図には目安を記載している。

### (2) リアルタイム PCR 法による変異スクリーニング検査

#### 1) N501Y、L452R、G339D 変異スクリーニング検査

検査件数および変異陽性件数を図 2 に示す。アルファ株 (N501Y) は 2021 年 2 月下旬に初めて確認され、同年 5 月末には従来株からほぼ置き換わった。同年 8 月からはアルファ株からデルタ株 (L452R) への置き換わりが始まり、同年 9 月には終了した。オ

ミクロン株（G339D）は2022年1月に初めて確認後、1週間程度ではほぼ置き換わりが終了した。その置き換わりの速さから、アルファ株やデルタ株と比較し、オミクロン株は強い感染力をもつことが推測された。また、アルファ株が第4波、デルタ株が第5波、オミクロン株が第6波の主流株を形成していることが確認された。

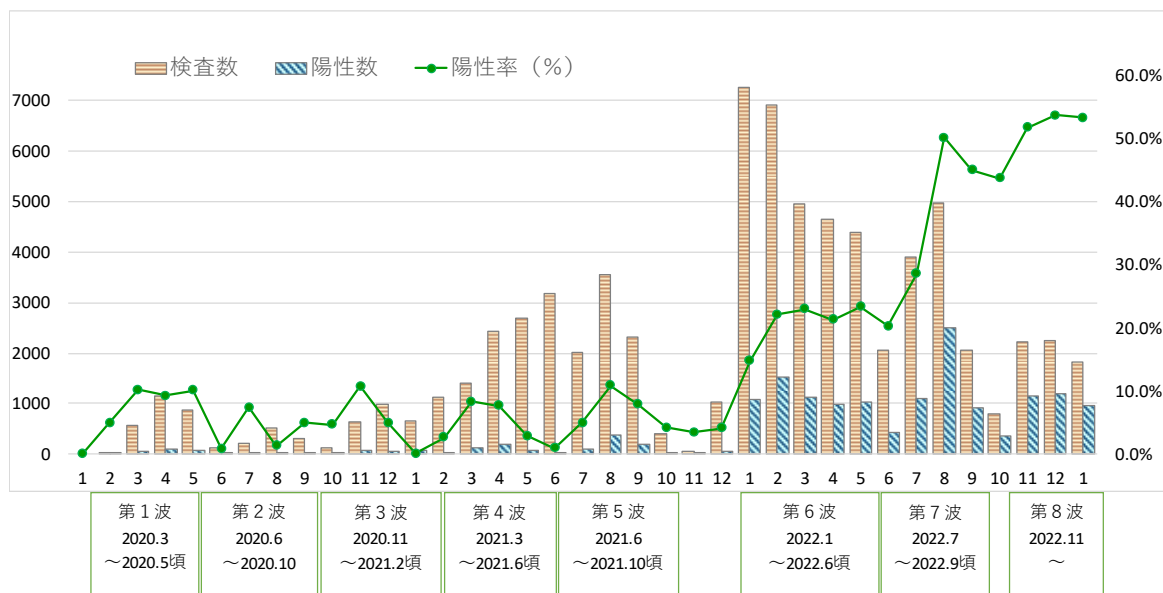


図1 SARS-CoV-2 月別検査数と陽性数および陽性率

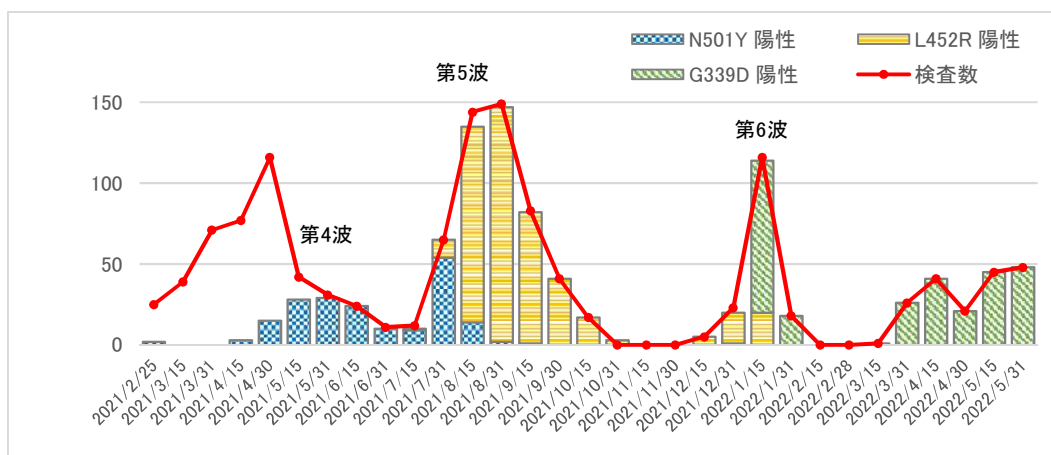


図2 変異スクリーニング検査数、陽性数

## 2) E484K 変異のスクリーニング検査

E484K 変異スクリーニング検査にあたり、VOC である N501Y 変異を併せ持つ南アフリカ系統およびブラジル系統と E484K 変異のみをもつ R.1 系統を識別するため、N501Y 変異スクリーニング検査を併行して実施した。結果は表 4 のとおりである。231 件実施し、R.1 系統である株が 6 件確認された。N501Y 変異を併せ持つ株は確認されなかった。

2021年7月17日、R.1 系統の国内発生が著しく減少傾向にあったことから、VOI から

除外された。

表 4 E484K / N501Y 変異スクリーニング検査

検査実施年月	検査数 (件)	E484K 変異(+)	
		N501Y 変異(-)	N501Y 変異(+)
2021年5月	58	4	0
2021年6月	35	0	0
2021年7月	85	1	0
2021年8月	53	1	0
計	231	6	0

### 3) ins214EPE の有無のスクリーニング検査

オミクロン株亜種 BA.1 系統と BA.2 系統の識別のためのスクリーニング検査では、ins214EPE を有するものがオミクロン株亜種 BA.1 系統であるとされる。

検査件数と BA.1 と BA.2 の割合を図 3 に示す。2022 年 3 月下旬ころから BA.1 系統から BA.2 系統への置き換わりが始まり、同年 5 月中旬にはほぼ BA.2 系統へ置き換わったことが確認された。

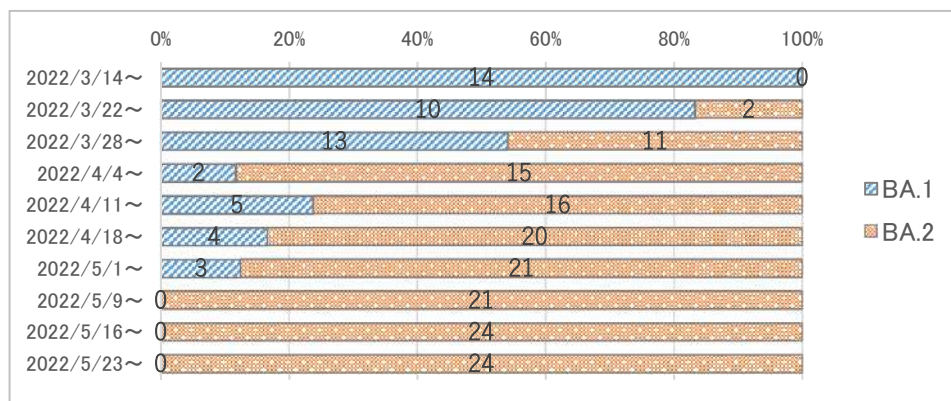


図 3 ins214EPE スクリーニング検査数と BA.1 と BA.2 の割合

## 5 まとめ

新型コロナウイルス感染症の流行が起こる毎に検査数が増大し、対応を迫られた 3 年間であった。

さらに、第 4 波からは、変異株スクリーニング検査も追加された。2021 年 2 月頃からの約 1 年間で VOC の変異株はアルファ株、デルタ株、オミクロン株へと置き換わり、以降オミクロン株の派生型が数多く出現している。

現在、ゲノム解析にあたり、本市では新潟県の協力のもと連携して実施してきたが、今後はゲノム解析の普及により、本市主体の検査体制整備が求められるであろう。

今後も、地方衛生研究所として、新しい感染症への迅速な検査対応や発生初期からの緊急検査対応、さらなる技術や知識の向上を目指していくよう努めていきたい。

# 甘味料及び保存料の一斉分析法の検証について

衛生科学室 食品担当 伊藤 千代子

## 概 要

令和 2 年度の調査研究では、当所で実施している甘味料及び保存料の検査の簡便化を図るため、透析法による一斉分析法<sup>1)</sup>（以下、「一斉分析法」という。）を新たに検討した。成分組成の異なる 4 種類の食品試料で、甘味料 3 種及び保存料 8 種の添加回収率は 70.8%～105.8%と良好であった。

令和 3 年度は、食品添加物が実際に使用されている食品を用い、現行法（透析法、蒸留法または溶媒抽出法）と一斉分析法の定量値を比較した。結果は、同等もしくは一斉分析法が高い値となる傾向であったが、スクリーニング法としては有効な方法と考えられた。

## 1 はじめに

現在、当所では、甘味料（サッカリンナトリウム、アセスルファムカリウム、サイクラミン酸）の検査は透析法、保存料（ソルビン酸、安息香酸、デヒドロ酢酸、パラオキシ安息香酸エステル類 5 種）の検査は水蒸気蒸留法で行っている。さらに保存料のパラオキシ安息香酸エステル類は、成分組成（脂質とタンパク質の合計が 10g/100g 以上）によっては溶媒抽出法となり、輸入食品など多種多様な検体に対して、検査法が煩雑となっている。

そこで、昨年度は、甘味料及び保存料の一斉分析法を新たに検討したが、今年度は、その一斉分析法を用いて実際に食品添加物が使用されている食品を測定し、現行法との比較を行った。

## 2 方 法

### (1) 検査試料及び対象項目

検査試料及び対象項目は表 1 のとおり。

表 1 検査試料及び対象項目

	検体名	対象項目	基準値(g/kg)	成分組成 (栄養成分表示より)	
				脂質(g/100g)	タンパク質(g/100g)
1	たくあん	アセスルファムK	1.0	0.1	0.9
2	かまぼこ	ソルビン酸	2.0	0.8	12.0
3	奈良漬	ソルビン酸	1.0	0.4	2.9
4	サラミ	ソルビン酸	2.0	33.8	23.8
5	ウインナー	ソルビン酸	2.0	28.5	9.2
6	煮豆	ソルビン酸	1.0	1.4	5.7
7	醤油	PHBA 類	0.25 <sup>※</sup>	0.0	7.3

(※については g/L)



## (2) 対象項目

- ・甘味料；アセスルファムカリウム（AK）
- ・保存料：ソルビン酸（SoA）、パラオキシ安息香酸エチル（PHBA—Et）、パラオキシ安息香酸イソプロピル（PHBA-iPr）、パラオキシ安息香酸プロピル（PHBA-Pr）、パラオキシ安息香酸イソブチル（PHBA-iBu）、パラオキシ安息香酸ブチル（PHBA-Bu）

## (3) 試薬等

### 1)標準品

- ・AK、SoA、PHBA-Et、PHBA-Pr及びPHBA-Buは和光純薬工業(株)製を、PHBA-iPr及びPHBA-iBuは東京化成工業(株)製をそれぞれ用いた。

### 2)標準原液

- ・AKは、標準品 200mg を正確に秤量し、水で溶解して 100mL とした。(2000 $\mu$ g/mL)
- ・SoAは、標準品 100mg を正確に秤量し、水で溶解して 100mL とした。(1000 $\mu$ g/mL)
- ・PHBA-Et、PHBA-Pr、PHBA-Bu、PHBA-iPr及びPHBA-iBuは、各標準品を 50mg 正確に秤量し、それぞれ 60%メタノールで溶解して 100mL とした。(各 500 $\mu$ g/mL)

### 3) 固相カラム

- ・Oasis HLB 200mg、500 mg（Waters 社製）
- ・C<sub>18</sub>カートリッジカラム：Sep-Pak Vac C<sub>18</sub> 1000mg（Waters 社製）
- ・強陰イオン交換型カラム：Bond Elut SAX 500mg（Agilent 社製）

### 4) イオンペア試薬：0.1mol/L TPA-Br（臭化テトラ-n-プロピルアンモニウム）溶液

### 5) 透析膜チューブ

- ・透析用セルロースチューブ 36/32（Viskase 社製）

### 6) シリンジフィルター

- ・TRAST Disk PTFE、MCE（直径 25mm、孔径 0.45 $\mu$ m）（島津 GLC 社製）

## (4) 装置及び測定条件

対象項目の測定には、高速液体クロマトグラフ（Waters 社製 e2695 + PDA 検出器 2998）を使用した。各種条件は表 2 のとおり。

表 2 HPLC 測定条件

項目	分析カラム/温度	移動相
AK	Inertsil NH2, 5 $\mu$ m, $\phi$ 4.6 × 250mm /40 $^{\circ}$ C	1w/v%リン酸:アセトニトリル = 7:3
SoA	Inertsil ODS-2, 5 $\mu$ m, $\phi$ 4.6 × 250mm /40 $^{\circ}$ C	5mmol/L クエン酸: アセトニトリル:メタノール = 7:2:1
PHBA 類	Inertsil ODS-2, 5 $\mu$ m, $\phi$ 4.6 × 250mm /40 $^{\circ}$ C	5mmol/L クエン酸:メタノール = 4:6

(5) 試験溶液の調製

試験操作の概要は図1のとおり。

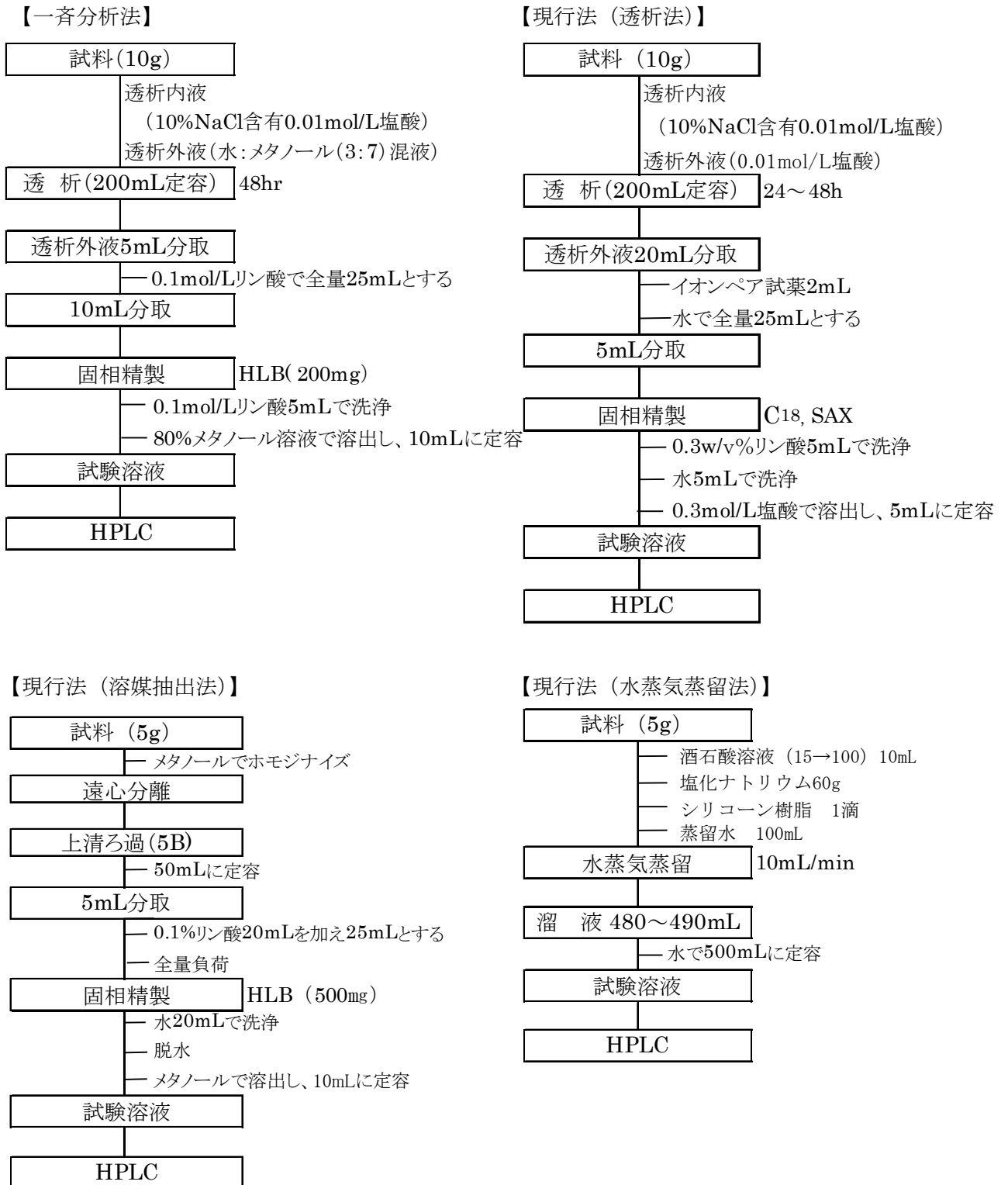


図1 各試験操作の概要

### 3 結果及び考察

現行法と一斉分析法の結果を表3に示す。現行法を100%とした場合、一斉分析法は100.2%～126.9%と、高めの値が出る傾向にあった(図2)。また、RSD(%)は現行法0.19～3.16、一斉分析法は0.27～3.27でいずれも良好であった。

高脂質・高タンパク食品であるサラミについては、現行法よりも一斉分析法によるものの方が、20%以上測定値が高かったため、表4に示す追加検証を実施した。

表3 現行法と検討法での測定結果

上段:測定値(g/kg)、下段:RSD%、n=3

検体名	検査項目	現行法	一斉分析法
たくあん	AK	透析法 0.142 (0.19)	0.144 (2.12)
かまぼこ	SoA	水蒸気蒸留法 0.629 (1.06)	0.684 (0.51)
奈良漬	SoA	水蒸気蒸留法 0.657 (1.95)	0.658 (0.67)
サラミ	SoA	溶媒抽出法 0.636 (1.58)	0.807 (1.5)
ウインナー	SoA	溶媒抽出法 1.080 (2.10)	1.143 (0.27)
煮豆	SoA	水蒸気蒸留法 0.438 (3.16)	0.530 (0.22)
醤油	PHBA-Bu	水蒸気蒸留法 0.0371 (1.27)	0.0379 (3.27)

追加検証

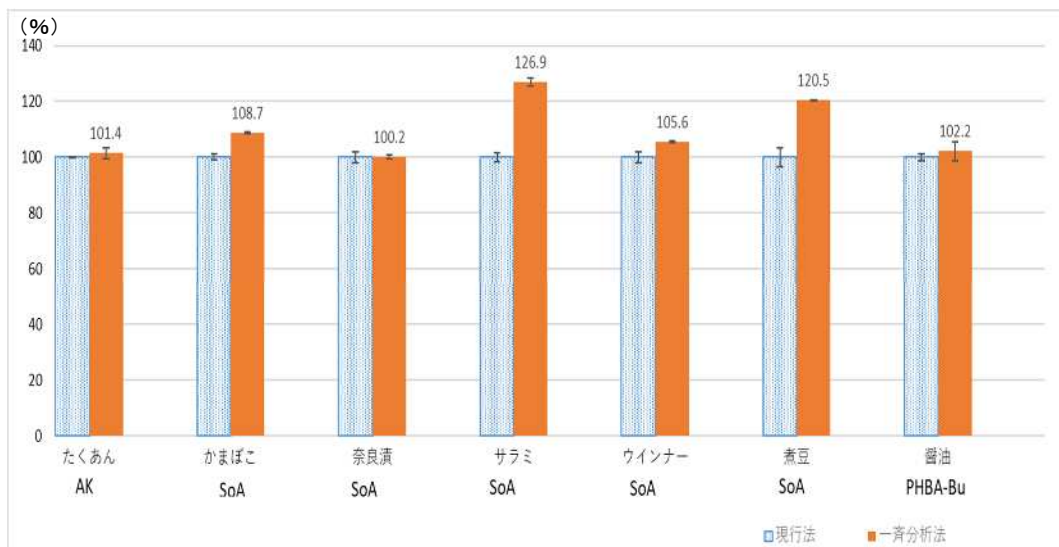


図2 現行法を100%とした場合の比較

表 4 サラミ中のソルビン酸検査内容別測定結果

上段：測定値 (g/kg)、下段：RSD%、n=3

検査方法		検査の内容	結果
現 行 法	溶媒抽出法	メタノールでホモジナイズ→抽出→固相精製	0.636 (1.58)
	水蒸気蒸留法①	細切→水蒸気蒸留	0.651 (0.76)
	水蒸気蒸留法②	水でホモジナイズ→水蒸気蒸留	0.759 (1.36)
一斉分析法①		細切→透析(精製なし)	0.816 (2.91)
一斉分析法②		細切→透析→固相精製	0.807 (1.50)

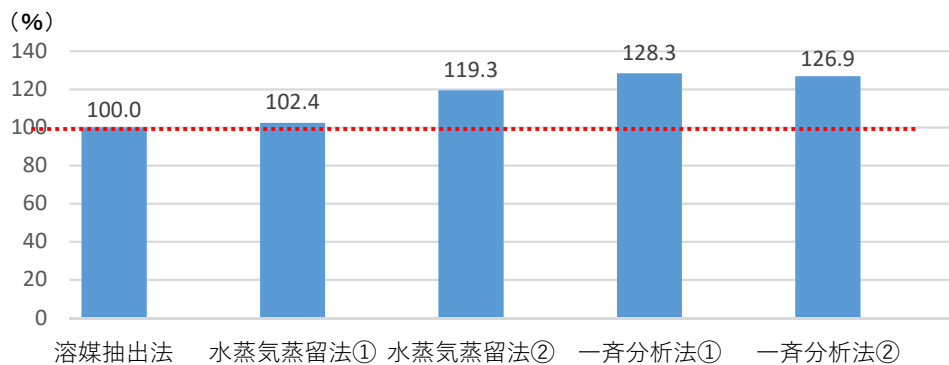


図 3 サラミ中のソルビン酸の溶媒抽出法を 100%とした場合の比較

サラミ中のソルビン酸の溶媒抽出法の結果を 100%とした場合の比較を図 3 に示した。通知法である溶媒抽出法と、細切した検体の水蒸気蒸留法①は、ほぼ同等の値であった。

一斉分析法①②の測定値は、現行法である溶媒抽出法及び水蒸気蒸留法①による測定値より高い値となった。透析法は、水蒸気蒸留法に比べ高い測定値が得られることが知られているが<sup>2)</sup>、水蒸気蒸留法でも、検体をホモジナイズした場合（水蒸気蒸留法②）には、通常の水蒸気蒸留法に比べ約 20%高い測定値となり、一斉分析法との差異が小さくなった。これは、ホモジナイズにより検体からの抽出が促進されたためと考えられた。溶媒抽出法と一斉分析法の測定値の差異に関しては、別途検証が必要と思われた。

#### 4 まとめ

透析法による一斉分析法を用いて、食品添加物が実際に使用されている食品を測定し、現行法との比較を行った。

今回の測定では、一斉分析法は各現行法と同等、もしくは、高い値となった。一斉分析法が各現行法より低い値となることはなく、スクリーニング法としては、有効な検査法であり、この一斉分析法が実用化されれば、検査の簡略化に貢献できる。

今後は一斉分析法の実用化に向け、未検証項目を含め、様々な食品試料を用いた検証データの蓄積を行っていきたい。

## 文 献

- 1) 伊藤千代子、笹川さゆ理、池乗敬昭、小池敬信：新潟市衛生環境研究所年報（2021 調査研究編）、45、1-8
- 2) 小川麻萌、日向綾子、佐藤千鶴子、他：東京健安研セ年報、68、171-175、2017

# サーモンの動物用医薬品検査の妥当性評価

衛生科学室 食品担当 池乗敬昭 松田哲明 伊藤千代子

## 概 要

当所で整備する動物用医薬品等の試験法「LC/MS/MS による動物用医薬品等の一斉分析法（畜水産物）」による、サーモンの動物用医薬品検査の妥当性評価を行った。

評価対象 17 項目中、クロルテトラサイクリン及びゼラノールを除く 15 項目において、マトリックス検量線により検査の妥当性が確認された。

### 1 はじめに

現在、当所では、「HPLC による動物用医薬品等の一斉試験法Ⅲ（畜水産物）」（以下「通知法」という。）に準拠した方法「LC/MS/MS による動物用医薬品等の一斉分析法（畜水産物）」（以下「準拠法」という。）を整備しており、これまで、牛、豚及び鶏の筋肉、鶏卵並びに蜂蜜について、妥当性評価を行った上で検査を実施してきた。

この度、サーモンの動物用医薬品検査について食品収去担当部局から打診を受けたことを契機に、準拠法によるサーモンの動物用医薬品検査の妥当性評価を実施したので報告する。

### 2 方 法

#### （1）対象項目

準拠法の分析対象化合物である動物用医薬品 17 種を対象項目とした。（表 1）

表 1 分析対象化合物(17 種)

分 類	化合物名
抗生物質（3 種）	オキシテトラサイクリン、クロルテトラサイクリン、テトラサイクリン
合成抗菌剤（10 種）	オキシリン酸、オルメトプリム、スルファキノキサリン、スルファジミジン、スルファジメトキシシ、スルファメラジン、スルファモノメトキシシ、チアンフェニコール、トリメトプリム、ピリメタミン
寄生虫駆除剤（1 種）	フルベンダゾール
ホルモン剤（3 種）	$\alpha$ -トレンボロン、 $\beta$ -トレンボロン、ゼラノール

## (2) 試料

市販のサーモン（切身）を用意し、フードミルでペースト状にしたものを試料とした。

## (3) 試験溶液の調製方法

試料 5.0g を遠沈管にとり、抽出溶媒（アセトニトリル：メタノール：0.2%メタリン酸（1：1：3）混液）を 50mL 加えホモジナイズし、冷却遠心分離（4℃、3000rpm、10min）した後、上清を 5B 濾紙で吸引濾過して濾液を回収した。残渣に抽出溶媒 30mL を加えガラス棒で攪拌し、冷却遠心分離後、吸引濾過し、先の濾液に合わせた。さらに抽出溶媒 20mL で同じ操作を行った後、集まった濾液を抽出溶媒で 100mL に定容し、抽出溶液とした。

タンパク質等の固形分が沈降するまで静置した後、抽出溶液の上清を 10mL 分取し、減圧濃縮によりメタノール及びアセトニトリルを極力除去した。これを、予めメタノール、水の順に各 10mL を通液しコンディショニングした固相カラム（Oasis HLB、200mg/6cc）に負荷し、固相カラムを水 10mL で洗浄し、遠心脱水及び窒素パーージを施した後、メタノール 10mL を通液して溶出液を全量回収した。

回収した溶出液を 40℃以下、窒素気流下で乾固させ、残留物にメタノール 0.4mL を加えて溶解した後、水 1.6mL を加えて混和したものを精製溶液とした。これを孔径 0.2μm のメンブランフィルターでろ過したものを試験溶液とした。（図 1）

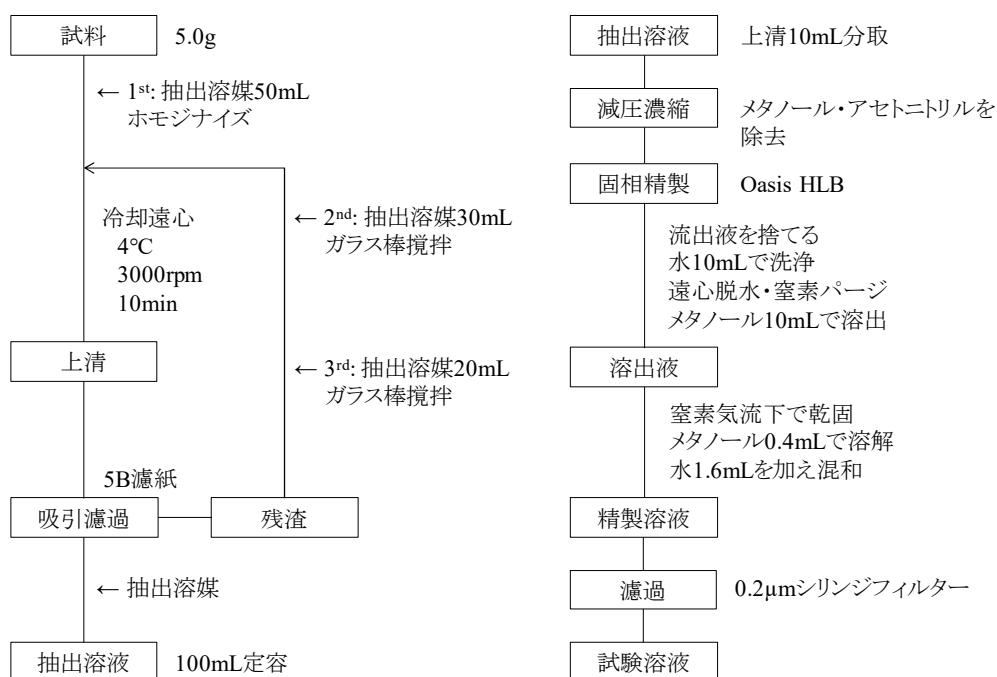


図 1 試験溶液の調製フロー

## (4) 標準溶液

各動物用医薬品の標準品について、100μg/mL メタノール溶液（オキシリン酸のみ 50μg/mL）を調製し、標準原液とした。各標準原液を分取し、メタノールで希釈して 5μg/mL

溶液としたものを混合標準液とした。混合標準液を段階的に分取し、0.1~200ng/mLの水：メタノール（8：2）溶液としたものを検量線（SC: Solvent Calibration）用標準溶液とした。そのうち、0.5~200ng/mLの溶液について、図1中の精製溶液調製におけるメタノール及び水の分量を半分にして調製した2倍濃度マトリックス溶液で1：1に希釈し、0.25~100ng/mLとしたものをマトリックス検量線（MC: Matrix-matched Calibration）用標準溶液とした。

(5) 測定条件

表2及び表3に示すとおり。

表2 測定条件

装置	LC: ACQUITY UPLC H-Class      MS: Waters Xevo TQD																					
カラム	Waters ACQUITY UPLC BEH C18 (1.7 μm, 2.1×100 mm)      50°C																					
LC 条件	注入量:10μL      流量: 0.4mL/min グラジエント (ESI+)																					
	<table border="1"> <tr> <th>時間 [min]</th> <td>0.0</td> <td>1.0</td> <td>3.5</td> <td>8.0</td> <td>10.0</td> <td>15.5</td> </tr> <tr> <th>A [%]</th> <td>92</td> <td>92</td> <td>80</td> <td>30</td> <td>1</td> <td>92</td> </tr> <tr> <th>B [%]</th> <td>8</td> <td>8</td> <td>20</td> <td>70</td> <td>99</td> <td>8</td> </tr> </table>	時間 [min]	0.0	1.0	3.5	8.0	10.0	15.5	A [%]	92	92	80	30	1	92	B [%]	8	8	20	70	99	8
	時間 [min]	0.0	1.0	3.5	8.0	10.0	15.5															
	A [%]	92	92	80	30	1	92															
	B [%]	8	8	20	70	99	8															
	グラジエント (ESI-)																					
<table border="1"> <tr> <th>時間 [min]</th> <td>0.0</td> <td>1.0</td> <td>3.5</td> <td>8.0</td> <td>10.0</td> <td>15.5</td> </tr> <tr> <th>C [%]</th> <td>92</td> <td>92</td> <td>80</td> <td>30</td> <td>1</td> <td>92</td> </tr> <tr> <th>B [%]</th> <td>8</td> <td>8</td> <td>20</td> <td>70</td> <td>99</td> <td>8</td> </tr> </table>	時間 [min]	0.0	1.0	3.5	8.0	10.0	15.5	C [%]	92	92	80	30	1	92	B [%]	8	8	20	70	99	8	
時間 [min]	0.0	1.0	3.5	8.0	10.0	15.5																
C [%]	92	92	80	30	1	92																
B [%]	8	8	20	70	99	8																
A: 0.05%ギ酸水溶液    B: メタノール    C: 5mmol/L 酢酸アンモニウム水溶液																						
MS 条件	イオン化モード: ESI(+/-)      キャピラリー電圧: 0.75V/1.0V イオンソース温度: 150°C      コーンガス流量: 33L/hr 脱溶媒ガス温度: 650°C      脱溶媒ガス流量: 1200L/hr																					



表 3 MRM 条件等

項 目	R.T. [min]	ESI	CV [V]	CE [eV]	Q1 > Q3 [m/z]
オキシテトラサイクリン	5.12	+	34	18	461.1 > 426.1
クロルテトラサイクリン	6.20	+	34	18	479.1 > 444.1
テトラサイクリン	5.02	+	30	18	445.1 > 410.1
オキシリン酸	6.61	+	32	19	262.1 > 244.1
オルメトプリム	5.04	+	40	28	275.1 > 259.2
スルファキノキサリン	6.70	+	32	30	301.1 > 92.2
スルファジミジン	4.61	+	35	30	279.1 > 92.0
スルファジメトキシシ	6.49	+	36	20	311.1 > 156.0
スルファメラジン	3.50	+	35	25	265.1 > 92.0
スルファモノメトキシシ	5.17	+	35	35	281.0 > 92.0
チアンフェニコール	3.87	-	-25	20	354.0 > 184.9
トリメトプリム	4.38	+	40	30	291.3 > 123.0
ピリメタミン	6.52	+	40	40	249.2 > 177.1
フルベンダゾール	8.30	+	45	25	314.1 > 282.0
$\alpha$ -トレンボロン	8.87	+	35	25	271.0 > 253.0
$\beta$ -トレンボロン	8.67	+	35	25	271.0 > 199.0
ゼラノール	8.92	-	-40	30	321.0 > 277.0

### (6) 妥当性評価方法

妥当性の評価にあたっては、「食品中に残留する農薬等に関する試験法の妥当性評価ガイドライン」の手順に従い、3名・2併行・2日(5試験)で添加回収試験を行い、選択性、真度(回収率)、併行精度及び室内精度について評価した。なお、添加濃度は、基準値が設定された項目に関しては各基準値を、基準値が設定されていない項目に関しては一律基準(0.01 $\mu$ g/g)を、 $\alpha$ -トレンボロン及び $\beta$ -トレンボロンに関しては通知法の定量限界(0.002 $\mu$ g/g)を、それぞれ採用した。

## 3 結 果

妥当性評価結果の一覧を表4に示す。LC/MS/MS測定において、ブランク試料の妨害ピークは許容範囲未満であり、良好な選択性が確認された。添加回収試験(10試料平均)で評価した真度(回収率)について許容範囲(70~120%)を満たしたものは、SC検量線では17項目中12項目であったが、MC検量線では17項目中15項目に改善した。2併行 $\times$ 5試験で評価した併行精度及び室内精度は、MC検量線によるゼラノールを除き、許容範囲を満たした。

結果、評価対象17項目中、クロルテトラサイクリン及びゼラノールを除く15項目でMC

検量線により妥当性が確認された。

表 4 妥当性評価結果一覧

項目	添加濃度 ng/g	選択性	真度 [%]		併行精度 [%]		室内精度 [%]	
			SC	MC	SC	MC	SC	MC
オキシテトラサイクリン	200	○	93.3	98.7	2.1	2.9	5.6	5.2
クロルテトラサイクリン	10	○	<u>26.7</u>	<u>49.6</u>	5.8	6.1	13.0	13.6
テトラサイクリン	10	○	96.4	95.3	7.9	7.4	8.9	8.5
オキシリン酸	100	○	80.6	84.8	3.8	3.0	5.4	4.9
オルメトプリム	100	○	98.9	100.5	1.6	1.5	3.0	2.9
スルファキノキサリン	10	○	72.8	89.6	2.1	1.9	3.3	3.0
スルファジミジン	10	○	116.2	101.2	2.4	2.4	2.5	2.5
スルファジメトキシ	100	○	<u>62.0</u>	93.8	6.4	5.6	7.7	5.2
スルファメラジン	10	○	118.5	99.2	1.2	1.2	1.3	1.4
スルファモノメトキシ	100	○	81.5	99.3	1.0	0.7	2.2	1.9
チアンフェニコール	10	○	<u>134.3</u>	106.3	3.7	3.6	5.8	5.6
トリメトプリム	80	○	105.2	104.7	2.1	2.1	2.0	2.1
ピリメタミン	10	○	70.7	98.6	3.5	3.1	6.5	5.7
フルベンダゾール	10	○	92.8	85.1	0.9	0.9	1.5	1.5
α-トレンボロン	2	○	70.9	91.7	10.7	4.9	8.9	6.3
β-トレンボロン	2	○	<u>57.2</u>	97.0	7.4	5.6	8.2	6.9
ゼラノール	2	○	<u>37.7</u>	<u>60.0</u>	21.5	<u>30.3</u>	22.9	<u>32.3</u>

SC: Solvent Calibration, MC: Matrix-matched Calibration, 下線: 許容範囲外

#### 4 まとめ

準拠法によるサーモンの動物用医薬品検査の妥当性評価を行った。評価対象 17 項目中、クロルテトラサイクリン及びゼラノールを除く 15 項目において、MC 検量線により検査の妥当性が確認された。

今後は、食品収去担当部局のニーズを踏まえながら、検査可能品目の拡充を検討したい。

# 新潟市における農産物の残留農薬の検出状況について

衛生科学室 食品担当 松田 哲明

## 概 要

2016年度から2020年度までに農産物27種類324検体の検査を実施したところ、107検体から36種類の農薬が検出された。殺菌剤のアゾキシストロビン及びフルジオキシニルが多く検出されたが、殺虫剤のクロチアニジン、クロルピリホス及びブプロフェジンも多く検出された。この期間内で基準を超過したのは2検体3項目で違反率は0.6%であった。

### 1 はじめに

当所では、当市保健所食の安全推進課が食品衛生監視指導計画に基づき収去した市内に流通している農産物の残留農薬検査を行っている。2016年度から2020年度の5年間の検査結果をまとめたので報告する。

### 2 方 法

#### (1) 検体

2016年度から2020年度の5年間に収去された農産物27種類324検体（国産農産物24種類274検体、輸入農産物3種類50検体）

#### (2) 検査対象農薬

表1に内訳を示した。2016年度は農薬384種類、2017年度及び2018年度は345種類、2019年度及び2020年度は340種類を対象とした。

#### (3) 検査方法

当所の標準作業書に定める一斉分析法によって検査を行った。ただし、農産物の種類により、妥当性評価の結果、検査不能により検査対象外としたものや、基準値が定量限界値より下回るもの、添加回収率が70～120%の範囲外であったものは成績から除外している。なお、定量限界値を超えて成績になったものをここでは「検出」とする。

#### (4) 検査機器

ガスクロマトグラフ質量分析計(GC-MS/MS) Agilent社製 7000C

液体クロマトグラフ質量分析計(LC-MS/MS) Waters社製 Xevo TQD/H

### 3 結 果

#### (1) 年度別検出状況

2016年度から2020年度までの各年度における検体数、検出数及び検出数中の違反数等を表2に示した。2020年度は新型コロナウイルスの影響により、収去回数が減少し、検体数が他の年度より少なかった。違反数等の詳細については後述する。

## （２）農薬別検出状況

農薬別検出状況を表 3 で示した。農作物 324 検体のうち 107 検体から 36 種類の農薬が検出された。用途別では殺虫剤が一番多かった。検出された農薬は殺菌剤のフルジオキシニル（23 検体）とアゾキシストロビン（12 検体）が多く、その他では殺虫剤のブプロフェジン（13 検体）、クロチアニジン（13 検体）、クロルピリホス（12 検体）が多かった。

## （３）作物別検出状況

作物別検出状況を表 4 に示した。野菜 253 検体中 54 検体から、果実 71 検体中 53 検体から農薬が検出された。農薬の種類が一番多かったのは、野菜ではこまつなで 10 検体から 13 種類の農薬が検出され、果実ではオレンジで 23 検体から 9 種類の農薬が検出された。輸入柑橘系では殺菌剤のアゾキシストロビン及びフルジオキシニルの他、殺虫剤のクロルピリホスやブプロフェジンも多く検出された。検出結果は延べ 177 項目のうち 174 項目(98.3%)が基準値以下であった。

## （４）基準値を超過した農作物

2018 年度にチンゲンサイ 1 検体からエトフェンプロックス(13.4ppm 基準値 0.01ppm)、こまつな 1 検体からフェリムゾン(0.02ppm 基準値 0.01ppm)とフサライド(0.03ppm 基準値 0.01ppm)が基準値を超過して検出された。いずれも行政による農薬の適正使用に関する周知、生産者による自主回収等の措置がとられた。

## 4. まとめ

2016 年度から 2020 年度までに農産物 27 種類 324 検体の検査を実施したところ、107 検体から 36 種類の農薬が検出され検出率は 33.0%であった。殺菌剤のアゾキシストロビン及びフルジオキシニルが多く検出されたが、殺虫剤のクロチアニジン、クロルピリホス及びブプロフェジンも多く検出された。この期間内で基準を超過したのは 2 検体 3 項目で違反率は 0.6%であった。

農薬の使用は、農産物の安定した収穫や生産性の向上のため必要不可欠なものとなっている。一方で、消費者の残留農薬に対する不安も根強く、食の安心・安全を確保するため残留農薬検査は重要である。

今後も引き続き残留農薬検査を実施し、農薬の検出状況を把握することにより、食の安心・安全の確保に役立てたい。

表 1 検査対象農薬(384 種類 ただし※は 2016 年度まで、※※は 2018 年度まで対象)

1,1-ジクロロ-2,2-ビス(4-エチルフェニル)エタン	※※エトリムホス	シクロスルフアムロン
1-ナフタレン酢酸	エポキシコナゾール	ジクロトホス
2-(1-ナフチル)アセタミド	※※エンドスルフアン	ジクロフェンチオン
※2, 4-D	エンドリン	※ジクロフルアニド
4-クロルフェノキシ酢酸	オキサジアゾン	ジクロホップメチル
BHC	オキサジキシル	ジクロメジン
※※DDT	オキサジクロメホン	ジクロラン
EPN	オキサミル	ジクロルプロップ
※EPTC	オキシカルボキシ	※ジクロルボス
※MCPA	オキシフルオルフェン	ジスルホトン
MCPB	オリザリン	シニドンエチル
TCMTB	カズサホス	シノスルフロン
XMC	カフェンストール	シハロトリン
γ-BHC	※カプタホール	シハロホップブチル
アイオキシニル	カルバリル	ジフェナミド
アクリナトリン	カルフェントラゾンエチル	ジフェノコナゾール
アザコナゾール	カルプロバミド	シフルトリン
※アザメチホス	※カルボキシ	シフルフェナミド
アシフルオルフェン	※カルボフラン	ジフルフェニカン
※アシベンゾラル-S-メチル	※キザロホップエチル	ジフルベンズロン
アジムスルフロン	キナルホス	シプロコナゾール
アジンホスメチル	キノキシフェン	シプロジニル
アセタミプリド	キノクラミン	シペルメトリン
※アセトクロール	※キノメチオネート	※ジベレリン
※アセフェート	※キャプタン	シマジ
アゾキシストロビン	キントゼン	シメコナゾール
アトラジン	クミルロン	ジメタメトリン
アニロホス	クレソキシムメチル	ジメチピン
※アバメクチン	クロキントセットメキシル	ジメチリモール
アメトリン	クロジナホップ酸	ジメチルビンホス
アラクロール	クロゾリネート	ジメテナミド
※※アラマイト	クロチアニジン	ジメトエート
※アルジカルブ及びアルドキシカルブ	クロフェンセット	ジメトモルフ
※※アルドリ	クロフェンテジン	シメトリン
アレスリン	クロプロップ	ジメピペレート
イオドスルフロンメチル	クロマゾ	シラフルオフェン
イサゾホス	クロマフェノジド	スピノサド
イソキサチオン	クロメプロップ	スピロキサミン
※イソキサフルトール	クロランスラムメチル	スピロジクロフェン
イソフェンホス	クロリダゾ	スルフェントラゾ
イソプロカルブ	クロリムロンエチル	スルホスルフロン
イソプロチオラン	クロルエトキシホス	ゾキサミド
※イプロジオン	クロルスルフロン	ターバシル
イプロバリカルブ	クロルタールジメチル	ダイアジ
イプロベンホス	クロルピリホス	ダイアレート
イマザキン	クロルピリホスメチル	ダイムロン
イマザメタベンズメチルエステル	クロルフェナビル	チアクロプリド
イマザリル	クロルフェンソ	チアベンダゾール
イミダクロプリド	クロルフェンビンホス	チアメキサム
※イミベンコナゾール	クロルブファム	※チオジカルブ及びメソミル
インダノファン	クロルプロファム	チオベンカルブ
インドキサカルブ	クロルベンシド	チオメ
ユニコナゾール p	クロロクスロン	チジアズロン
エスプロカルブ	クロロネブ	チフェンスルフロンメチル
エタメツルフロメチル	クロロベンジレート	チフルザミド
エタルフルラリン	シアナジン	テクナゼン
エチオフェンカルブ	シアノホス	テトラクロルビンホス
エチオン	ジウロン	テトラコナゾール
エディフェンホス	ジエトフェンカルブ	テトラジホ
エトキサゾール	ジオキサチオン	テニルクロール
エトキシスルフロン	シクラニリド	テブコナゾール
エトフェンブロックス	シクロエート	テブチウロン
※エトフメセート	※ジクロシメット	テブフェノジド
エトプロホス	ジクロスラム	テブフェンピラド

テフルトリン	フェントロチオン	ブロマシル
テフルベンズロン	フェノキサニル	プロメトリン
デトシ-S-メチル	※フェノキサプロップエチル	プロモキシニル
※デルタメトリン及びトラロメトリン	フェノキシカルブ	※プロモブチド
テルブトリン	フェノチオカルブ	プロモプロピレート
テルブホス	フェントリン	プロモホス
※トラルコキシジム	フェノブカルブ	プロモホスエチル
トリアジメノール	フェリムゾン	フロラスラム
トリアジメホン	フェンアミドン	ヘキサコナゾール
トリアスルフロン	フェンクロルホス	ヘキサジノン
トリアゾホス	フェンスルホチオン	ヘキサフルムロン
トリアレート	※フェンチオン	ヘキシチアゾクス
トリクロピル	フェントエート	ペナラキシル
※トリクロルホン	フェンバレレート	ペノキサコール
トリシクラゾール	フェンピロキシメート	ペノキススラム
トリチコナゾール	フェンブコナゾール	ヘプタクロル
トリデモルフ	フェンプロパトリン	ペルメトリン
トリブホス	フェンプロピモルフ	ペンコナゾール
トリフルムロン	フェンヘキサミド	ペンシクロン
トリフルラリン	フェンメディファム	ベンスルフロンメチル
トリフロキシストロビン	フサライド	ベンゾフェナップ
トリフロキシスルフロン	ブタクロール	ベンダイオカルブ
トルクロホスメチル	ブタフェナシル	ペンディメタリン
トルフェンピラド	ブタミホス	ベンフルラリン
ナブタラム	※ブチレート	ベンフレセート
ナプロアニリド	ブピリメート	ホサロン
ナプロバミド	ブプロフェジン	ボスカリド
ニトロタールインプロピル	フラザスルフロン	ホスチアゼート
ノバルロン	フラチオカルブ	ホスファミドン
ノルフルラゾン	フラムプロップメチル	ホスメット
パクロフトラゾール	フラメピル	ホメサフェン
パラチオン	フルアクリピリム	ホラムスルフロン
パラチオンメチル	※フルアジホップ	ホルクロルフェニユロン
ハルフェンブロックス	フルキンコナゾール	ホルモチオン
ハロキシホップ	フルジオキソニル	ホレート
ハロスルフロンメチル	フルシトリネート	マラチオン
ピコリナフェン	フルシラゾール	マイクロブタニル
ピテルタノール	フルチアセットメチル	メカルバム
ピフェノックス	フルトラニル	メコプロップ
ピフェントリン	フルトリアホール	メソスルフロンメチル
ピペロニルブトキシド	フルバリネート	メタベンズチアズロン
ピペロホス	※フルフェナセット	※メタミドホス
ピラクロストロビン	フルフェノクスロン	メタラキシル及びメフェノキサム
ピラクロホス	フルフェンピルエチル	※メチオカルブ
ピラゾスルフロンエチル	フルミオキサジン	メチダチオン
ピラゾホス	フルミクロラックペンチル	メトキシクロール
ピラゾリネート	フルメツラム	メトキシフェノジド
ピラフルフェンエチル	フルリドン	メスラム
ピリダフェンチオン	フルロキシピル	メスルフロンメチル
ピリダベン	ブレチラクロール	メブレン
ピリフェノックス	プロシミドン	メミノストロビン
ピリフタリド	プロチオホス	メトラクロール
ピリブチカルブ	プロバキサホップ	※メバニピリム
ピリプロキシフェン	※プロバクロール	メビンホス
ピリミカーブ	プロバジン	メフェナセット
ピリミジフェン	プロバニル	メフェンピルジエチル
ピリミノバックメチル	プロパホス	メプロニル
ピリミホスメチル	プロパルギット	モノクロトホス
ピリメタニル	プロピコナゾール	モノリニユロン
ピロキロン	プロピザミド	ラクトフェン
ピンクロソリン	プロヒドロジャスモン	リニユロン
フィプロニル	プロフェノホス	ルフエヌロン
フェナミホス	※プロボキシカルバゾン	レスメトリン
フェナリモル	プロボキシル	レナシル

表2 年度別検出状況

年度	2016	2017	2018	2019	2020	2016~2020
検体数	77	77	76	70	24	324
検出数	22	18	30	24	13	107
(うち違反数)	0	0	2	0	0	2
(違反率(%))	0.0	0.0	2.6	0.0	0.0	0.6

表3 農薬別検出状況

農薬	用途	作物	検体数	検出数
2,4-D	除草剤	(輸入)オレンジ	23	2
		(輸入)レモン	22	2
4-クロルフェノキシ酢酸	植物成長調整剤	なす	14	4
アセタミプリド	殺虫剤	こまつな	33	2
		すいか	12	2
		チンゲンサイ	6	1
		(輸入)オレンジ	23	1
		(輸入)レモン	22	1
アゾキシストロビン	殺菌剤	いちじく	6	2
		トマト	9	2
		ねぎ	15	1
		メロン	5	1
		(輸入)オレンジ	23	1
		(輸入)レモン	22	5
イミダクロプリド	殺虫剤	こまつな	33	2
		さといも	8	1
		すいか	12	1
		トマト	9	2
		なす	14	4
		(輸入)レモン	22	1
インドキサカルブ	殺虫剤	メロン	5	1
エトフェンプロックス	殺虫剤	えだまめ	20	5
		チンゲンサイ	6	1
		なす	14	1
クロチアニジン	殺虫剤	いちじく	6	1
		えだまめ	20	2
		こまつな	33	1
		チンゲンサイ	6	1
		トマト	9	1
		日本なし	11	1
		なす	14	1
		ねぎ	15	4
		ぶどう	2	1
クロルピリホス	殺虫剤	(輸入)オレンジ	23	5
		(輸入)グレープフルーツ	5	1
		(輸入)レモン	22	6
クロルフェナピル	殺虫剤	きゅうり	6	3
		こまつな	33	1
		チンゲンサイ	6	2
		トマト	9	2
		日本なし	11	2
		メディー Tomato	2	1

農薬	用途	作物	検体数	検出数
ジエトフェンカルブ	殺菌剤	なす	14	1
		メデイートマト	2	1
シプロジニル	殺菌剤	ぶどう	2	1
ジメチリモール	殺菌剤	きゅうり	6	1
シラフルオフエン	殺虫剤	えだまめ	20	2
		こまつな	33	1
チアメトキサム	殺虫剤	いちじく	6	1
		えだまめ	20	1
		こまつな	33	1
		(輸入)オレンジ	23	1
チオジカルブ	殺虫剤	トマト	9	1
		(輸入)レモン	22	2
テトラコナゾール	殺菌剤	こまつな	33	1
テトラジホン	殺虫剤	日本なし	11	1
		ぶどう	2	1
テブフェンピラド	殺虫剤	いちじく	6	6
トリフルラリン	除草剤	こまつな	33	1
トリフロキシストロビン	殺菌剤	(輸入)オレンジ	23	3
ピラクロストロビン	殺菌剤	日本なし	11	2
ピリメタニル	殺菌剤	(輸入)オレンジ	23	2
フェリムゾン	殺菌剤	こまつな	33	1
フェンバレレート	殺虫剤	なす	14	1
フェンピロキシメート	殺虫剤	いちじく	6	1
		日本なし	11	1
フサライド	殺菌剤	こまつな	33	1
ブプロフェジン	殺虫剤	日本なし	11	1
		(輸入)オレンジ	23	8
		(輸入)レモン	22	4
フルジオキソニル	殺菌剤	(輸入)オレンジ	23	2
		(輸入)レモン	22	21
フルフェノクスロン	殺虫剤	こまつな	33	1
		すいか	12	1
プロシミドン	殺虫剤	こまつな	33	1
		メロン	5	2
プロチオホス	殺虫剤	日本なし	11	4
ボスカリド	殺菌剤	こまつな	33	1
		すいか	12	3
		トマト	9	2
		日本なし	11	3
ホスチアゼート	殺虫剤	なす	14	2
メパニピリム	殺菌剤	トマト	9	1
リニューロン	除草剤	にんじん	5	2



表 4 作物別検出状況

作物		検体数	検出数	検出率 (%)	検出項目	検出数	結果 (ppm) (検出値を小さい値から順に記載)					基準値 (ppm)
野菜	えだまめ	20	8	40.0	エトフェンプロックス	5	0.05	0.07	0.07	0.19	0.39	3
					クロチアニジン	2	0.01	0.06			2	
					シラフルオフエン	2	0.02	0.07			2	
					チアメトキサム	1	0.11			0.3		
	えのきだけ	44	0	-		0						
	きゅうり	6	3	50.0	クロルフェナピル	3	0.02	0.02	0.02			0.5
					ジメチリモール	1	0.01				0.3	
	こまつな	33	10	30.3	アセタミプリド	2	0.01	1.22				5
					イミダクロプリド	2	0.02	0.03			5	
					クロチアニジン	1	0.03				10	
					クロルフェナピル	1	0.10				5	
					シラフルオフエン	1	0.01				0.01	
					チアメトキサム	1	0.35				5	
					テトラコナゾール	1	0.01				0.01	
					トリフルラリン	1	0.01				0.05	
					フェリムゾン	1	0.02 (基準超過)				0.01	
					フサライド	1	0.03 (基準超過)				0.01	
					フルフェノクスロン	1	0.04				10	
プロシミドン					1	0.01				5		
ボスカリド	1	0.01				40						
さつまいも	52	0	-		0							
さといも	8	1	12.5	イミダクロプリド	1	0.02					0.4	
すいか	12	5	41.7	アセタミプリド	2	0.01	0.02				0.3	
				イミダクロプリド	1	0.01				0.5		
				フルフェノクスロン	1	0.04				0.2		
				ボスカリド	3	0.01	0.03	0.1		0.2		
だいこん	8	0	-		0							
チンゲンサイ	6	4	66.7	アセタミプリド	1	0.56					5	
				エトフェンプロックス	1	13.4 (基準超過)				0.01		
				クロチアニジン	1	0.15				10		
				クロルフェナピル	2	0.13	0.35			10		

作物		検体数	検出数	検出率 (%)	検出項目	検出数	結果 (ppm) (検出値を小さい値から順に記載)					基準値 (ppm)	
野菜	トマト	9	4	44.4	アゾキシストロビン	2	0.01	0.03					3
					イミダクロプリド	2	0.01	0.02					2
					クロチアニジン	1	0.04						3
					クロルフェナピル	2	0.02	0.03					1
					チオジカルブ	1	0.02						0.5
					ボスカリド	2	0.06	0.11					5
					メパニピリム	1	0.03						5
					なす	14	9	64.3	4-クロルフェノキシ酢酸	4	0.01	0.01	0.01
					イミダクロプリド	4	0.01	0.02	0.03	0.13		2	
					エトフェンプロックス	1	0.01					2	
					クロチアニジン	1	0.08					1	
					ジエトフェンカルブ	1	0.02					5	
					フェンバレレート	1	0.08					1	
					ホスチアゼート	2	0.01	0.02				0.2	
		なめこ	2	0	-		0						
	にら	4	0	-		0							
	にんじん	5	2	40.0	リニュロン	2	0.02	0.03				1	
	ねぎ	15	4	26.7	アゾキシストロビン	1	0.01					10	
クロチアニジン					4	0.02	0.03	0.03	0.04		1		
	ばれいしょ	2	0	-		0							
	ぶなしめじ	2	0	-		0							
	メディートマト	2	1	50.0	クロルフェナピル	1	0.01					1	
ジエトフェンカルブ					1	0.01					5		
	メロン	5	3	60.0	アゾキシストロビン	1	0.02					1	
インドキサカルブ					1	0.02					0.1		
プロシミドン					2	0.02	0.04				0.5		
	レタス	4	0	-		0							
	小計	253	54	21.3		80							
果実	いちじく	6	6	100.0	アゾキシストロビン	2	0.06	0.09				5	
					クロチアニジン	1	0.02					4	
					チアメトキサム	1	0.02					2	
					テブフェンピラド	6	0.02	0.02	0.02	0.02	0.03	0.5	
					フェンピロキシメート	1	0.06					0.5	

作物		検体数	検出数	検出率 (%)	検出項目	検出数	結果 (ppm) (検出値を小さい値から順に記載)					基準値 (ppm)	
果実	なし (日本なし)	11	8	72.7	クロチアニジン	1	0.01						1
					クロルフェナピル	2	0.01	0.03					1
					テトラジホン	1	0.17						1
					ピラクロストロビン	2	0.01	0.03					0.7
					フェンピロキシメート	1	0.01						1
					ブプロフェジン	1	0.03						6
					プロチオホス	4	0.01	0.01	0.01	0.03			0.1
					ボスカリド	3	0.02	0.03	0.05				3
					ぶどう	2	2	100.0	クロチアニジン	1	0.14		
					シプロジニル	1	0.06					5	
					テトラジホン	1	0.01					1	
	もも	2	0	-		0							
(輸入) オレンジ	23	15	65.2	2,4-D	2	0.02	0.02				2		
				アセタミプリド	1	0.03					2		
				アゾキシストロビン	1	0.02					10		
				クロルピリホス	5	0.01	0.01	0.01	0.04	0.04	1		
				チアメトキサム	1	0.01					1		
				トリフロキシストロビン	3	0.02	0.02	0.02			3		
				ピリメタニル	2	0.78	1.1				10		
				ブプロフェジン	8	0.01	0.01	0.02	0.02	0.02	2		
						0.04	0.05	0.07					
				フルジオキサニル	2	0.11	1.25				10		
(輸入) グレープフルーツ	5	1	20.0	クロルピリホス	1	0.02					1		
(輸入) レモン	22	21	95.5	2,4-D	2	0.03	0.03				2		
				アセタミプリド	1	0.02					2		
				アゾキシストロビン	5	0.08	0.22	0.38	0.53	0.53	10		
				イミダクロプリド	1	0.01					0.7		
				クロルピリホス	6	0.02	0.03	0.03	0.04	0.06	1		
						0.13							
				チオジカルブ	2	0.20	0.49				10		
				ブプロフェジン	4	0.01	0.02	0.04	0.04		3		
				フルジオキサニル	21	0.02	0.03	0.13	0.34	0.42	10		
						0.42	0.45	0.45	0.56	0.57			
						0.58	0.59	0.63	0.67	0.74			
						0.74	0.81	0.82	0.87	0.90			
						0.92							
小計	71	53	74.6		97								
合計	324	107	33.0		177								

# 新潟市沿岸海域における水質汚濁要因調査（2021年度）

環境科学室 青木幹彦 中川拓哉 齋藤真

## 概 要

新潟市では2009年度より海域の汚濁要因調査を実施してきた。新潟海域は、2005年度頃まではCODが上昇傾向であり、その後低下に転じたものの、近年はほぼ横ばいである。弥彦・米山地先海域（弥彦地先）は、2019年度までは上昇傾向であったが、2020年度以降は環境基準を達成している。

2021年度の調査では、新潟海域 No.6、10 のCOD年間75%値は環境基準(2mg/L)を超過した。また、新潟海域 No.1、3、4、7 及び弥彦・米山地先海域 No.1～3 は環境基準を達成した。

環境基準を超過した新潟海域 No.6、10 について、詳細に調査したところ、これまでと同様に河川水や植物プランクトンの影響が確認された。近年では、CODが上昇するときの原因を確認するために、内部生産量の推計を行っているが、2021年度は、天候の影響でその推計の一部に誤差が生じる結果となった。

## 1 はじめに

新潟市では、新潟県が定める水質測定計画<sup>1)</sup>に基づき、水質汚濁防止法第16条第1項に規定する公共用水域の水質測定を実施してきた。過去に遡ると、2000～2006年度にかけて市沿岸海域のCODが高い状況が続いた時期があり、その状況を受け、2009年度から海域の汚濁要因調査を開始し、これまで継続してきたところである。直近（2020年度）の環境基準値への適合状況は、市内河川に関しては、全調査地点で適合していたが、海域については、弥彦・米山地先海域（弥彦地先）では全3地点中3地点が適合していたものの、新潟海域で適合していたのは6地点中4地点であった。

以下、これまでの水質測定結果を踏まえ、2021年度に行った調査結果について報告する。なお、以降、調査地点の表記においては、新潟海域を「新潟」、弥彦・米山地先海域（弥彦地先）を「弥彦」と略記する。

## 2 調査方法

### （1）調査期間及び頻度

2021年4月～10月（8月を除く。）の月1回

### （2）試料採取

水質測定計画<sup>1)</sup>に基づく海水域の調査日程に合わせて試料採取を行った。なお、新潟 No.6、10 及び弥彦 No.2 に関しては、表層（海表0m）、中層（海表-3m）、下層（海底+1m）の層別の試料採取も行った。また、流入河川の状況把握のため同採取期日に河川水（表層）についても試料採取を行った。調査地点は図1に示すとおりである。

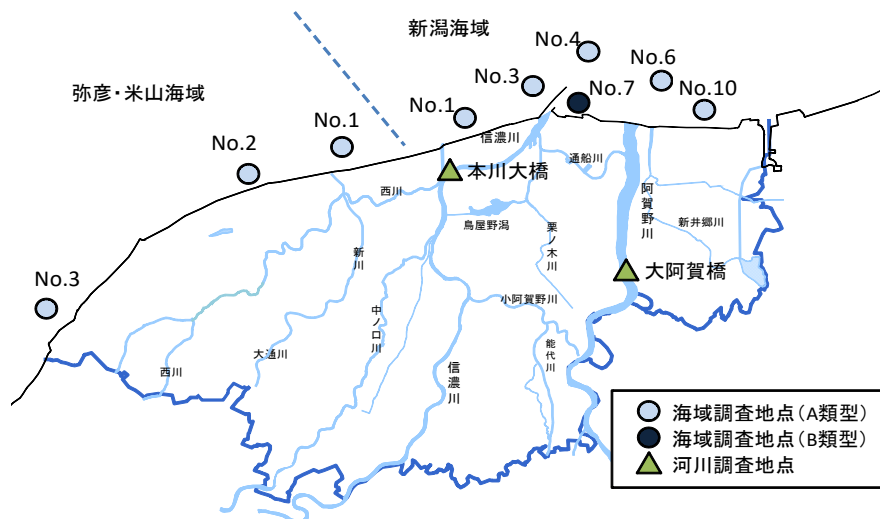


図 1 海域及び河川の調査地点図

### (3) 調査項目

水質測定計画<sup>1)</sup>に定める測定項目に加え、表 1 に示す内容についても調査した。

表 1 本調査で追加実施した調査内容(○印は実施項目)

水域・調査地点		項目	電気伝導率	塩化物イオン	クロロフィル a	COD	全窒素	全りん	溶存態COD	硝酸亜硝酸態窒素	リン酸態リン	BOD
			○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
新潟	No.6	混合物	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
		表層	○	○	—	○	○	○	—	—	—	—
		中層	○	○	—	○	○	○	—	—	—	—
		下層	○	○	—	○	○	○	—	—	—	—
	No.10	混合物	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
		表層	○	○	—	○	○	○	—	—	—	—
		中層	○	○	—	○	○	○	—	—	—	—
弥彦	No.2	混合物	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
		表層	○	○	—	○	○	○	—	—	—	—
		中層	○	○	—	○	○	○	—	—	—	—
		下層	○	○	—	○	○	○	—	—	—	—
流入河川	阿賀野川	大阿賀橋	○	—	○	○	○	○	—	○	○	○
	信濃川	本川大橋	○	—	○	○	○	○	—	○	○	○

## 3 結果と考察

### (1) 2021 年度の測定結果について

2021 年度の COD の結果を表 2 に示した。測定結果の詳細は付録を参照のこと。  
新潟 No.6、10 の 2 地点が基準を超過し、他 7 地点は基準値を達成した。

表 2 2021 年度 COD 測定結果一覧 (単位 mg/L)

	類型 (基準値)	4月6日	5月18日	6月1日	7月12日	9月7日	10月19日	75%値
新潟No.1	A (2)	1.4	1.4	1.3	1.8	1.6	1.6	1.6
新潟No.3		1.3	1.8	1.2	1.4	1.2	1.5	1.5
新潟No.4		1.3	1.3	1.2	1.6	1.6	1.5	1.6
新潟No.6		1.6	1.5	1.6	2.4	2.1	2.2	2.2
新潟No.7	B (3)	1.7	1.7	2.0	2.1	2.2	2.2	2.2
新潟No.10	A (2)	1.7	1.4	2.0	2.6	2.2	2.3	2.3
弥彦No.1		1.4	1.3	1.5	2.1	1.4	1.4	1.5
弥彦No.2		1.3	1.5	1.4	1.7	1.5	1.4	1.5
弥彦No.3		1.3	1.6	1.3	2.1	1.6	1.4	1.6

(色付き背景は基準値を超過したもの)

## (2) 2021 年度の各海域の COD 概況

### ア 新潟 No.1、3、4

いずれの地点も年間を通して COD の変動が小さかった。新潟 No.1 と No.3 でそれぞれ 1 回だけ基準値に近い値があったが、環境基準は達成した。

### イ 新潟 No.6、10

夏季にかけて高値を示す傾向はこれまでの調査と一致していた。両地点とも基準を超過したが、No.6 については前年度よりは低い値で推移した。

### ウ 新潟 No.7

No.6、10 と同じく夏季にかけて高い値を示した。他の地点に比べて高い値を示しているが、No.7 のみ B 類型の指定を受けているため、環境基準 (3mg/L) を達成した。

### エ 弥彦 No.1~3

3 地点とも 4 月及び 10 月に低い値を示し、7 月に高い値を示したが、環境基準を達成した。

## (3) 流入河川の影響について

新潟 No.6、10 は環境基準 (2mg/L) を超過していた。近年はこの状況が続いていることから、ここでは新潟 No.6、10 に焦点をあて、弥彦 No.2 と比較し考察した。

各地点の層別の塩化物イオン濃度を図 2 に示した。平成 29 年度既報<sup>2)</sup>のとおり、新潟 No.6、10 においては表層で塩化物イオン濃度の低下、すなわち河川水の流入がみられる。なお、新潟 No.6 の 6 月及び新潟 No.10 の 7 月では表層の塩化物イオン濃度の低下が少ないようであった。

一方、流入河川のない弥彦 No.2 の表層では 5 月と 7 月に若干の塩化物イオン濃度の低下がみられた。降雨や、降雨に伴う放水等による影響も考えられる。

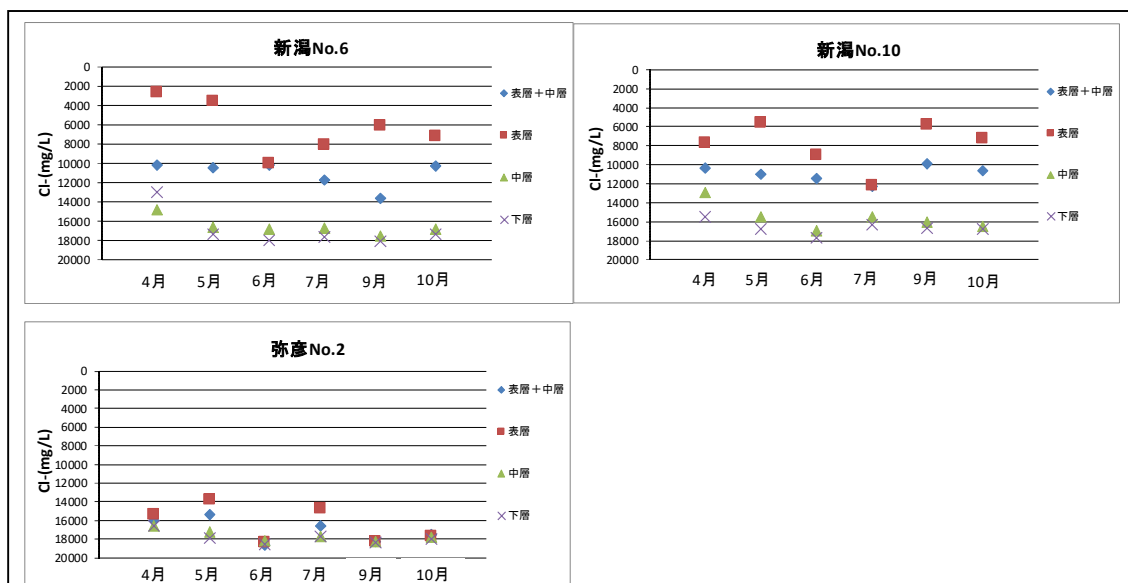


図2 層別の塩化物イオン濃度

各地点の層別のCODを図3に示した。新潟No.6、10は概ね表層でCODが高い結果がみられた。特に7月に表層が高い原因は、天候が荒れたことによるものと考えられる。

新潟No.10及び弥彦No.2の6月で表層+中層の測定値が表層のみの測定値より高値であったが原因は不明であった。

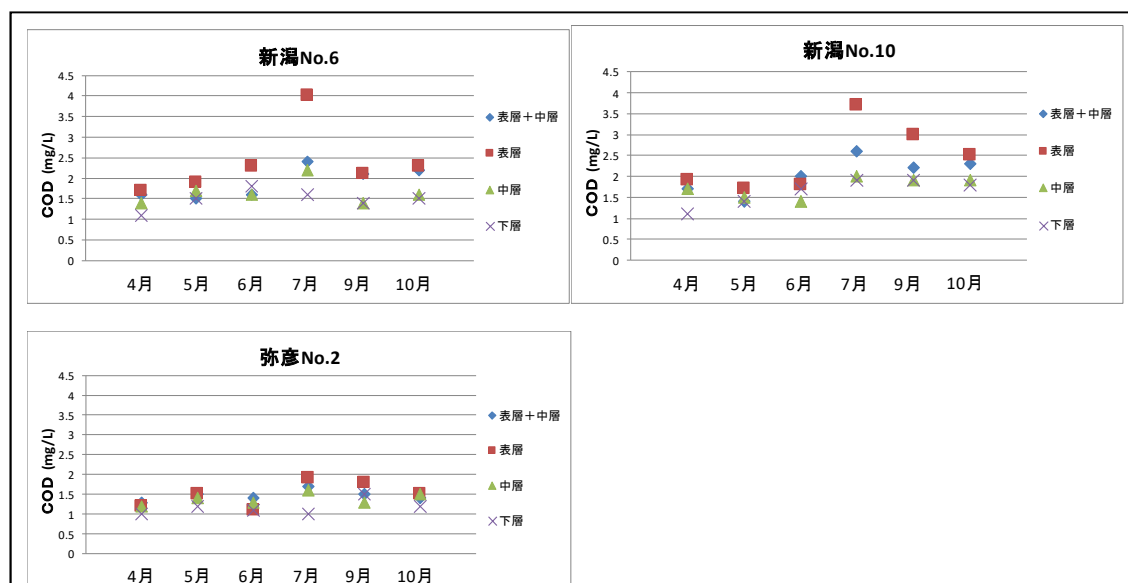


図3 層別のCOD

層別に測定した塩化物イオンと全窒素の関係を図4に示した。新潟No.6、10は塩化物イオンの低下、すなわち河川水の流入に伴って全窒素が高くなっている。一方、河川水の流入が基本的にない弥彦No.2は大きな変動はみられなかった。なお、全りんは全窒素と同様の傾向を示した。

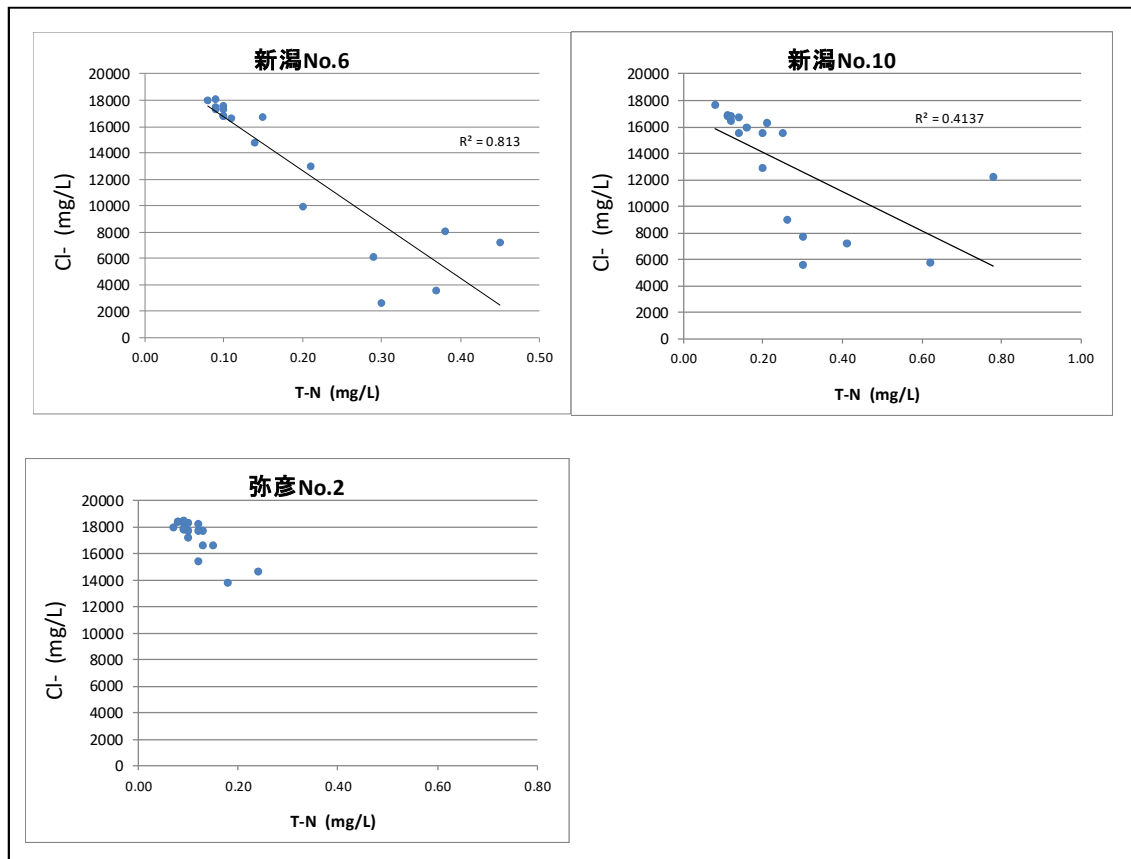


図4 新潟 No.6、10、弥彦 No.2 の塩化物イオンと全窒素(T-N)の関係

新潟 No.6、10、弥彦 No.2 の COD とクロロフィル a (以下 Chl.a) の関係を図 5 に示した。河川流入の影響が大きい新潟 No.6、10 の COD と Chl.a は平成 29 年度既報<sup>2)</sup>で述べたとおり、正の相関 ( $r=0.5071$ ) がみられたが、前年よりは相関性は低かった。なお、弥彦 No.2 の COD と Chl.a に相関はみられなかった。

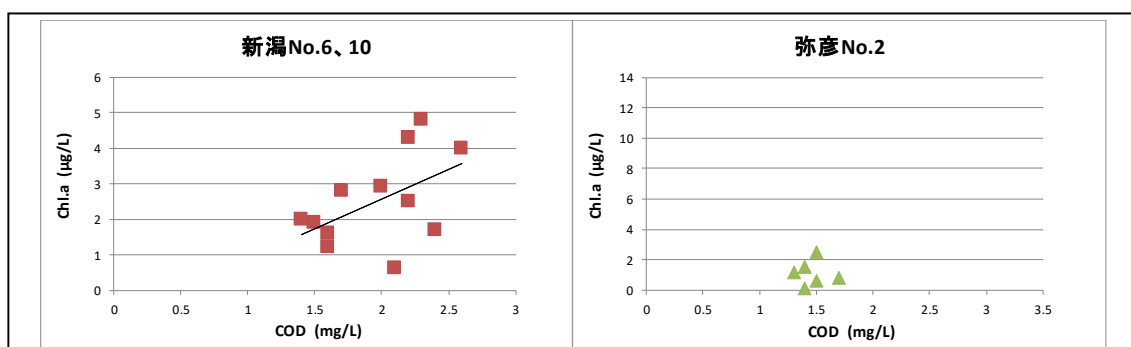


図5 新潟 No.6、10、弥彦 No.2 の COD と Chl.a の関係



海水と同日に採水した信濃川と阿賀野川の COD を図 6 に示した。両河川とも 7 月の COD が他の月の約 2 倍～3 倍の値となっている。

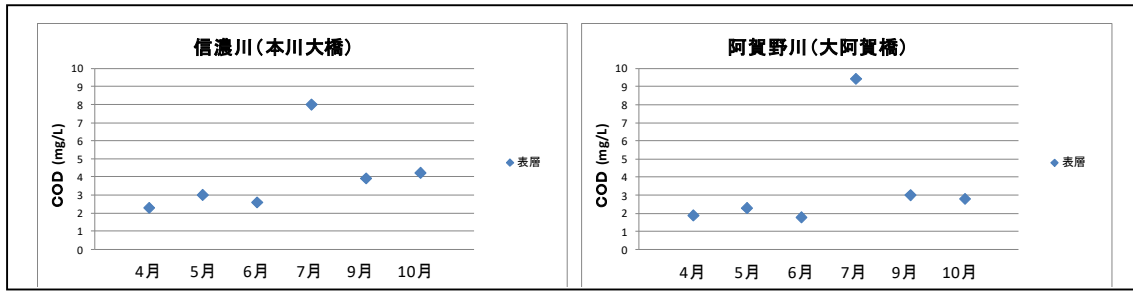


図 6 河川水の COD

新潟 No.6、10、弥彦 No.2（表層+中層）及び信濃川、阿賀野川（表層）の Chl.a を図 7 に示した。4 月～10 月全ての月で Chl.a はどの地点も突出して高いものはない。

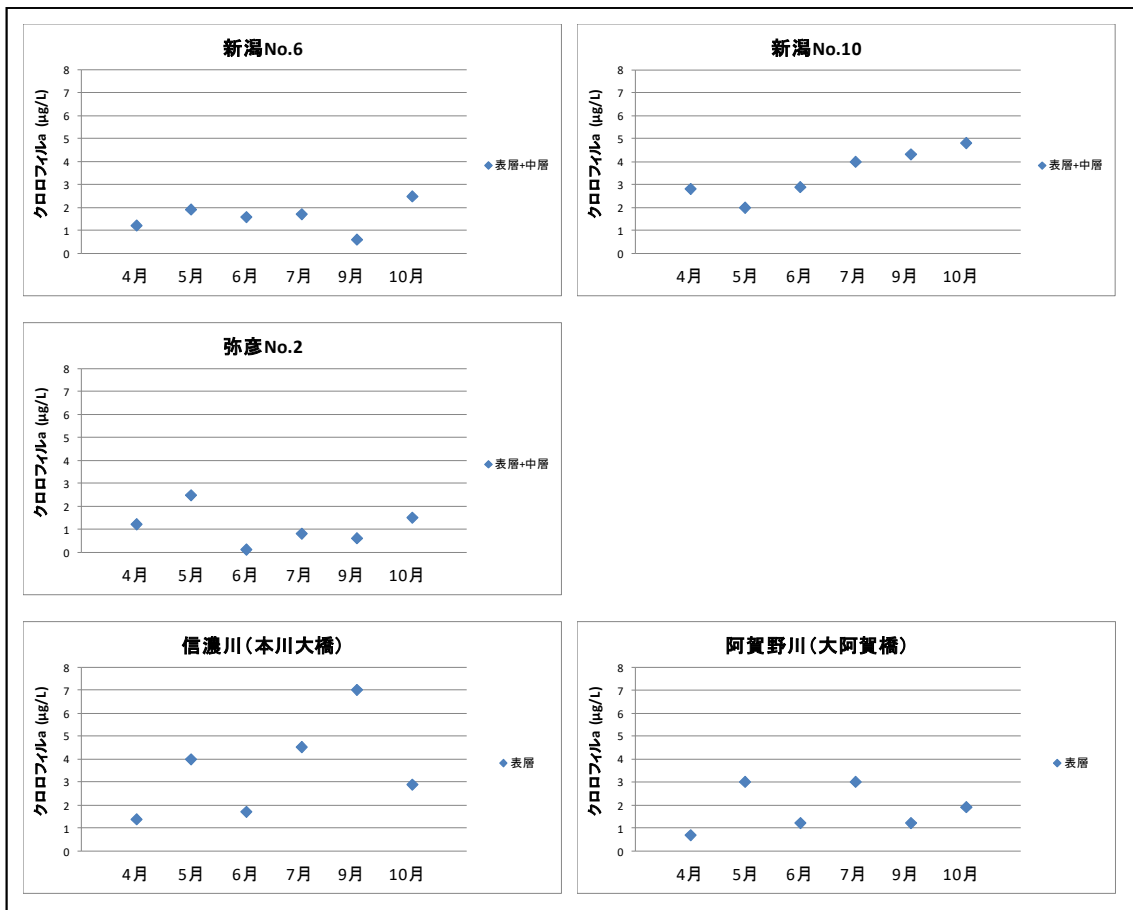


図 7 新潟 No.6、10、弥彦 No.2 及び河川水の Chl.a

新潟 No.6、10 は概ね表層で COD が高い結果がみられた。特に 7 月に表層が高い原因は、天候が荒れたことによるものと考えられる。

気象庁の気象観測データ<sup>3)</sup>によると、7 月 4 日から採水日当日の 12 日までの 9 日間で計 200mm 以上の降水があり、河川の底質の巻き上げ等により河川の COD が上昇し、それが海に流入したことで、

表層の COD も高くなったと考えられる。植物プランクトンに関しては流速等が安定せず、増殖しにくい状況であったため、Chl.a は高くならなかったと推測される。

また、流入河川のない弥彦 No.2 の表層において 5 月と 7 月に若干の塩化物イオン濃度の低下がみられたのは、採水日当日に降水があったためと推測される。

#### (4) 内部生産量等の推計

平成 30 年度既報<sup>4)</sup>にある内部生産量の推計方法に基づき、新潟 No.6、10 の内部生産量等の割合を推計した。河川水の流入がない弥彦 No.2 の結果をみると、表層、中層、下層に COD、全窒素（8 月を除く）の値に大きな違いがないことから、No.6、10 においても、河川水の流入がない下層のデータを「海本来の値（河川水の流入が無い場合の値）」にとらえ、推計を行った。なお、表層で生産された物質の下層への移動はないものとしている。推計法の概要は以下のとおりである。

- ① 電気伝導率及び塩化物イオンの平均より検体における海水および河川水の割合を算出
- ② 全窒素濃度より、河川水中の阿賀野川、信濃川の割合を算出
- ③ 上記①②から、検体 COD の、海水由来、河川由来(阿賀野川、信濃川)を算出
- ④ 実測値と③の合計値との差を内部生産量とする

図 8、9 に両地点の内部生産量の 2017～2021 年度の推計値を、図 10、11 に両地点の表層塩化物イオンの 2017～2021 年度の数値を示した。

図 8 及び図 9 のとおり、2021 年度は内部生産量がマイナスの値となったものが多かった。これは、河川水の COD が高くなったことが主な原因である。具体的には③の河川由来 COD が高くなることで、海水由来と河川由来を合計して推計した COD の値が高くなる。④においてこの推計した COD を実測の COD の値から差し引いた分が内部生産量となるが、推計した COD が高いとマイナスの値となる。

河川水の COD が高くなる原因としては、降雨時及び降雨後において、河川の底質の巻き上げや雨とともに陸上から流れ出る様々な影響を受けることが挙げられる。気象庁の気象観測データ<sup>5)</sup>から、内部生産量がマイナスの値となった採水日は、数日前からの降雨が確認できる。

また、図 10 及び図 11 の表層塩化物イオン濃度は、低い時に河川が多く流入していることを示している。底質の巻き上げ等の状況が河川の COD の値に影響すると思われるため、河川の流入量がそのまま海水の COD の上昇に比例するわけではないが、少なくとも河川水が表層に流れ込み、影響を与えていると考えられる。

これらのことから、採水地点の河川水が新潟 No.6 や No.10 の地点に到達するまでの時間が 2～3 日程度と仮定すると、降雨により海水の COD に影響を与えるのは降雨から 2～3 日後ということになる。採水の数日前に比較的強い雨が降った場合には、河川水の影響で新潟 No.6 や No.10 の COD を高くすることがあると考えられ、このような時は、表層塩化物イオン濃度は低くなりやすく、実測の COD は高くなると思われる。

ただし、採水日当日までの降雨による河川の底質の巻き上げ等の影響で、河川水の COD が高い場合、内部生産量がマイナスの値になり、評価できない。環境省が公布している水質検査方法<sup>6)</sup>を参考に、採水日は、採水日前において比較的晴天が続き水質が安定している日を選ぶことが望ましいと考えられる。

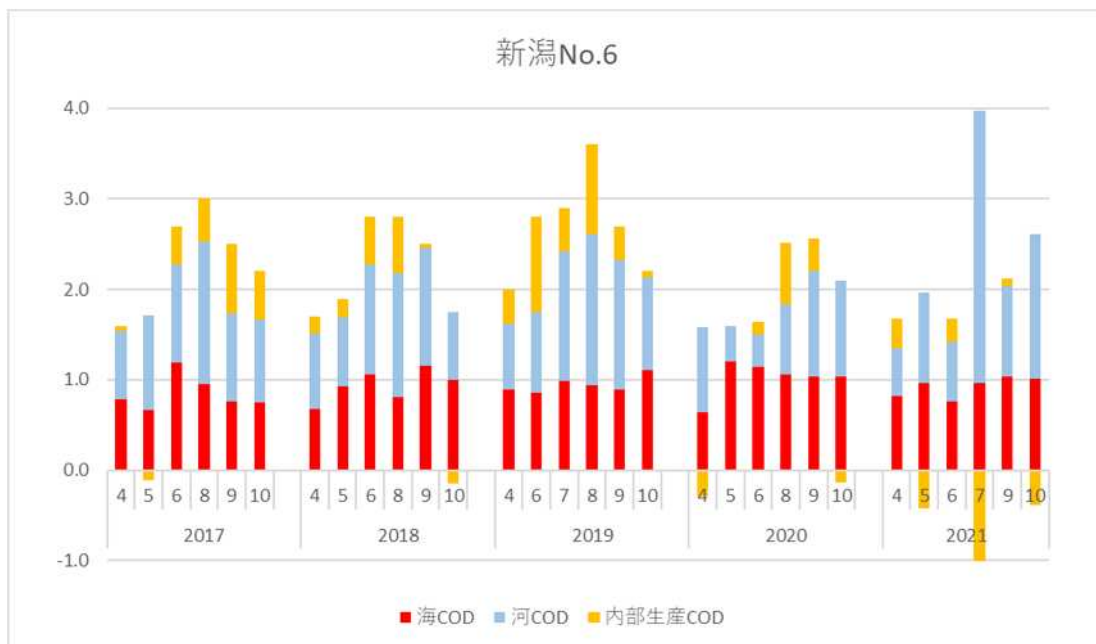


図 8 新潟 No.6 COD 内訳推計

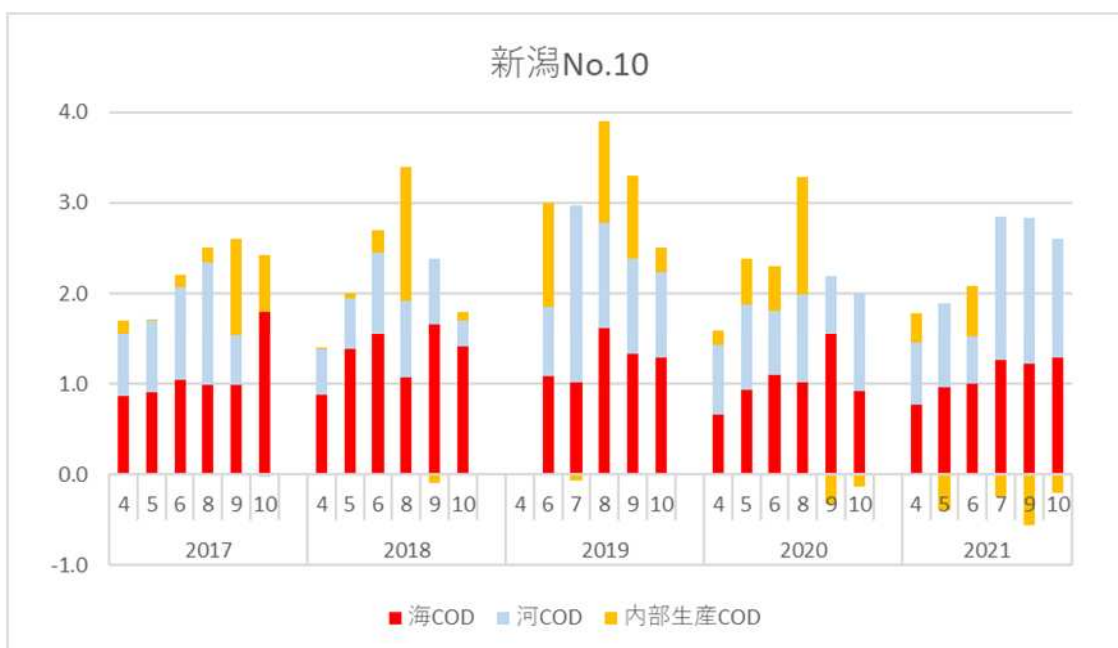


図 9 新潟 No.10 COD 内訳推計

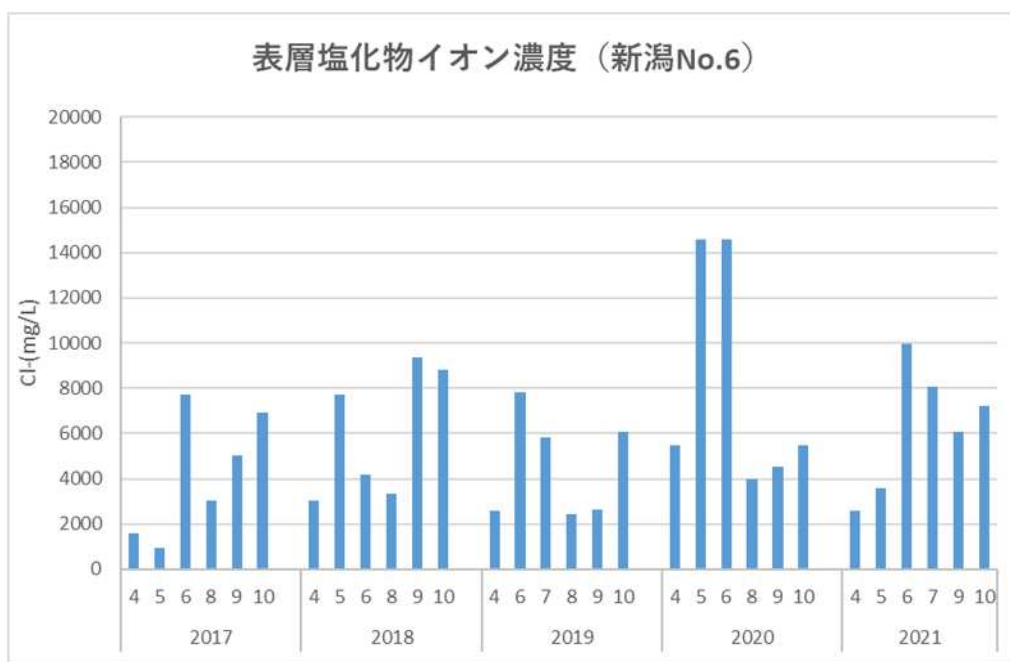


図 10 表層塩化物イオン濃度(新潟 No.6)

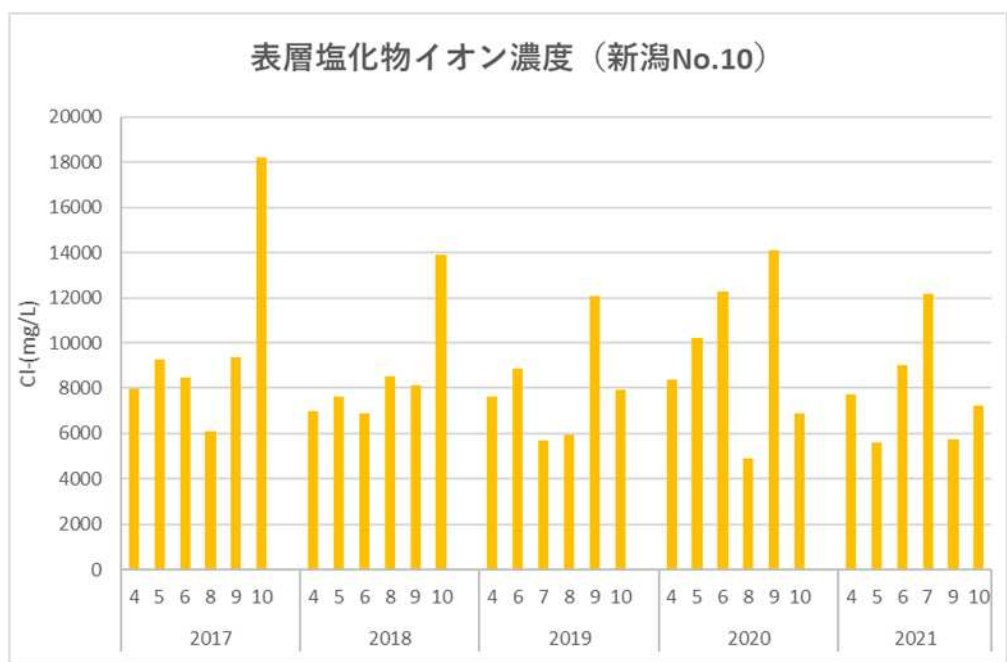


図 11 表層塩化物イオン濃度(新潟 No.10)

#### 4 まとめ

2021年度の調査では、新潟 No.6、10の地点においてCODの年間75%値は環境基準(2mg/L)を超過した。また、弥彦 No.1~3は近年漸増傾向が続いているが、今年度は環境基準を達成した。

新潟 No.6、10は概ね表層でCODが高い結果となった。特に7月の表層が高い原因は、天候が荒れたことによるものと思われ、河川の底質の巻き上げ等によるものと考えられる。

また、新潟 No.6の5、7、10月は天候の荒れ模様等により、普段と状況が異なり、河川水のCODが高いことで内部生産量がマイナスの値になったと考えられる。新潟 No.10の5、7、9、10月も同様であ

る。

弥彦 No.2 の表層は、5 月と 7 月に若干の塩化物イオン濃度の低下がみられ、降雨や雨に伴う放水等による影響も考えられるが、弥彦海域の漸増傾向については、特段原因は明らかにはならなかった。

## 5 今後の展開

2020年度までの調査では、新潟No.6、10について、河川水の流入に伴ってCOD が上昇し、植物プランクトンの寄与があることが確認されている。また、内部生産量は夏季に増加する結果が得られており、今後は水温や日照時間等との関連を整理していきたい。

2021年度の調査では夏季に天候が荒れることが多く、河川のCODが高くなり、内部生産量について評価できない月が多かったが、河川水の水質が直接、新潟No.6、10の海域の水質に影響し得る結果が得られたとも考えられる。

弥彦・米山地先海域（弥彦地先）全体の漸増傾向において、特段原因は明らかにはならなかった。今後は COD 上昇要因について調査方法等の検討を進めていきたい。全国的にも漸増傾向であるが、原因は不明であり、モニタリングとともに全国の状況も注視していきたい。

## 文 献

- 1) 新潟県：令和 3 年度 公共用水域及び地下水の水質測定計画
- 2) 新潟市衛生環境研究所：平成 29 年度新潟市衛生環境研究所年報（調査研究編）,42,72-87
- 3) 気象庁：気象観測データ「過去の気象データ検索」（2021.12.15 閲覧）  
<http://www.data.jma.go.jp/obd/stats/etrn/index.php>
- 4) 新潟市衛生環境研究所：平成 30 年度新潟市衛生環境研究所年報（調査研究編）,43,57-72
- 5) 水質調査方法：昭和 46 年 9 月 30 日公布 環水管 30 号 各都道府県知事・政令市長あて環境庁水質保全局長通達

付 録

環境基準監視（一部を抜粋）

調査地点			COD [mg/L]					
			21/4/6	21/5/18	21/6/1	21/7/12	21/9/7	21/10/19
新潟海域	(甲水域)	No.1	1.4	1.4	1.3	1.8	1.6	1.6
新潟海域	(甲水域)	No.3	1.3	1.8	1.2	1.4	1.2	1.5
新潟海域	(乙水域)	No.4	1.3	1.3	1.2	1.6	1.6	1.5
新潟海域	(乙水域)	No.6	1.6	1.5	1.6	2.4	2.1	2.2
新潟海域	(丙水域)	No.7	1.7	1.7	2.0	2.1	2.2	2.2
新潟海域	(甲水域)	No.10	1.7	1.4	2.0	2.6	2.2	2.3
弥彦・米山海域	(弥彦地先)	No.1	1.4	1.3	1.5	2.1	1.4	1.4
弥彦・米山海域	(弥彦地先)	No.2	1.3	1.5	1.4	1.7	1.5	1.4
弥彦・米山海域	(弥彦地先)	No.3	1.3	1.6	1.3	2.1	1.6	1.4

調査地点			塩化物イオン [mg/L]					
			21/4/6	21/5/18	21/6/1	21/7/12	21/9/7	21/10/19
新潟海域	(甲水域)	No.1	15300	16900	18100	14600	17400	16000
新潟海域	(甲水域)	No.3	15200	16800	17400	15900	18400	17400
新潟海域	(乙水域)	No.4	16000	17000	18500	17400	18300	17100
新潟海域	(乙水域)	No.6	10200	10400	10200	11700	13600	10300
新潟海域	(丙水域)	No.7	12200	12500	12100	12100	10100	13600
新潟海域	(甲水域)	No.10	10400	11000	11500	12300	9930	10600
弥彦・米山海域	(弥彦地先)	No.1	16000	16500	18500	17300	17200	17500
弥彦・米山海域	(弥彦地先)	No.2	16000	15400	18600	16600	18300	17500
弥彦・米山海域	(弥彦地先)	No.3	16600	14600	18600	14200	18400	17300

調査地点			全窒素 [mg/L]					
			21/4/6	21/5/18	21/6/1	21/7/12	21/9/7	21/10/19
新潟海域	(甲水域)	No.1	0.15	0.17	0.13	0.29	0.15	0.17
新潟海域	(甲水域)	No.3	0.20	0.13	0.13	0.19	0.13	0.08
新潟海域	(乙水域)	No.4	0.15	0.11	0.09	0.16	0.10	0.09
新潟海域	(乙水域)	No.6	0.25	0.23	0.20	0.26	0.23	0.39
新潟海域	(丙水域)	No.7	0.27	0.29	0.34	0.41	0.48	0.31
新潟海域	(甲水域)	No.10	0.26	0.24	0.18	0.45	0.48	0.34
弥彦・米山海域	(弥彦地先)	No.1	---	---	---	---	---	---
弥彦・米山海域	(弥彦地先)	No.2	0.12	0.17	0.10	0.18	0.11	0.08
弥彦・米山海域	(弥彦地先)	No.3	---	---	---	---	---	---

調査地点			全リン [mg/L]					
			21/4/6	21/5/18	21/6/1	21/7/12	21/9/7	21/10/19
新潟海域	(甲水域)	No.1	0.016	0.014	0.012	0.042	0.016	0.021
新潟海域	(甲水域)	No.3	0.022	0.012	0.015	0.022	0.009	0.013
新潟海域	(乙水域)	No.4	0.018	0.010	0.012	0.016	0.009	0.013
新潟海域	(乙水域)	No.6	0.019	0.030	0.023	0.041	0.024	0.025
新潟海域	(丙水域)	No.7	0.025	0.029	0.036	0.037	0.048	0.046
新潟海域	(甲水域)	No.10	0.019	0.022	0.016	0.069	0.038	0.029
弥彦・米山海域	(弥彦地先)	No.1	---	---	---	---	---	---
弥彦・米山海域	(弥彦地先)	No.2	0.010	0.018	0.011	0.021	0.009	0.014
弥彦・米山海域	(弥彦地先)	No.3	---	---	---	---	---	---

調査項目

調査地点	区分	電気伝導率 [mS/m]					
		21/4/6	21/5/18	21/6/1	21/7/12	21/9/7	21/10/19
新潟海域(乙水域)No.6	混合物	2800	2900	2900	3200	3000	3200
	表層	890	1100	2800	1600	1700	2100
	中層	4100	4400	4400	4300	4500	4300
	下層	4000	4600	4700	4500	4600	4400
新潟海域(甲水域)No.10	混合物	2900	3000	3500	3400	2700	3200
	表層	2100	1700	2500	2100	1600	2100
	中層	3600	4200	4500	4000	4100	4200
	下層	4300	4500	4700	4200	4300	4200
弥彦米山海域(弥彦地先)No.2	混合物	4400	4100	4800	4200	4600	4500
	表層	4200	3800	4800	3800	4600	4500
	中層	4500	4500	4800	4500	4600	4500
	下層	4600	4700	4900	4100	4600	4500
阿賀野川(大阿賀橋流心)	表層	5	5	6	5	7	7
信濃川(本川大橋流心)	表層	6	8	9	7	12	11

調査地点	区分	塩化物イオン [mg/L]					
		21/4/6	21/5/18	21/6/1	21/7/12	21/9/7	21/10/19
新潟海域(乙水域)No.6	表層	2600	3580	9950	8070	6070	7210
	中層	14800	16600	16800	16700	17500	16800
	下層	13000	17300	18000	17600	18100	17300
新潟海域(甲水域)No.10	表層	7720	5610	9030	12200	5750	7220
	中層	12900	15500	16900	15500	16000	16500
	下層	15500	16800	17700	16300	16700	16800
弥彦米山海域(弥彦地先)No.2	表層	15400	13800	18400	14700	18300	17700
	中層	16600	17200	18200	17700	18300	17800
	下層	16600	17900	18500	17700	18400	18000

調査地点	区分	クロロフィルa [µg/L]					
		21/4/6	21/5/18	21/6/1	21/7/12	21/9/7	21/10/19
新潟海域(乙水域)No.6	混合物	1.2	1.9	1.6	1.7	0.6	2.5
新潟海域(甲水域)No.10	混合物	2.8	2.0	2.9	4.0	4.3	4.8
弥彦米山海域(弥彦地先)No.2	混合物	1.2	2.5	0.1	0.8	0.6	1.5
阿賀野川(大阿賀橋流心)	表層	0.7	3.0	1.2	3.0	1.2	1.9
信濃川(本川大橋流心)	表層	1.4	4.0	1.7	4.5	7.0	2.9

調査地点	区分	COD [mg/L]					
		21/4/6	21/5/18	21/6/1	21/7/12	21/9/7	21/10/19
新潟海域(乙水域)No.6	表層	1.7	1.9	2.3	4.0	2.1	2.3
	中層	1.4	1.7	1.6	2.2	1.4	1.6
	下層	1.1	1.5	1.8	1.6	1.4	1.5
新潟海域(甲水域)No.10	表層	1.9	1.7	1.8	3.7	3.0	2.5
	中層	1.7	1.5	1.4	2.0	1.9	1.9
	下層	1.1	1.4	1.7	1.9	1.9	1.8
弥彦米山海域(弥彦地先)No.2	表層	1.2	1.5	1.1	1.9	1.8	1.5
	中層	1.2	1.4	1.3	1.6	1.3	1.5
	下層	1.0	1.2	1.1	1.0	1.5	1.2
阿賀野川(大阿賀橋流心)	表層	1.9	2.3	1.8	9.4	3.0	2.8
信濃川(本川大橋流心)	表層	2.3	3.0	2.6	8.0	3.9	4.2

調査地点	区分	全窒素 [mg/L]					
		21/4/6	21/5/18	21/6/1	21/7/12	21/9/7	21/10/19
新潟海域(乙水域)No.6	表層	0.30	0.37	0.20	0.38	0.29	0.45
	中層	0.14	0.11	0.10	0.15	0.09	0.10
	下層	0.21	0.10	0.08	0.10	0.09	0.09
新潟海域(甲水域)No.10	表層	0.30	0.30	0.26	0.78	0.62	0.41
	中層	0.20	0.14	0.11	0.25	0.16	0.12
	下層	0.20	0.11	0.08	0.21	0.14	0.12
弥彦米山海域(弥彦地先)No.2	表層	0.12	0.18	0.08	0.24	0.09	0.10
	中層	0.13	0.10	0.12	0.13	0.10	0.09
	下層	0.15	0.09	0.09	0.12	0.08	0.07
阿賀野川(大阿賀橋流心)	表層	0.29	0.30	0.26	0.69	0.38	0.38
信濃川(本川大橋流心)	表層	0.50	0.63	0.77	1.0	0.87	0.84

調査地点	区分	全リン [mg/L]					
		21/4/6	21/5/18	21/6/1	21/7/12	21/9/7	21/10/19
新潟海域(乙水域) No.6	表層	0.029	0.040	0.027	0.069	0.032	0.038
	中層	0.012	0.014	0.013	0.016	0.010	0.017
	下層	0.019	0.013	0.010	0.012	0.007	0.014
新潟海域(甲水域) No.10	表層	0.025	0.030	0.025	0.11	0.050	0.041
	中層	0.019	0.014	0.011	0.036	0.019	0.018
	下層	0.024	0.011	0.009	0.030	0.016	0.021
弥彦米山海域(弥彦地先) No.2	表層	0.012	0.022	0.011	0.031	0.009	0.014
	中層	0.013	0.011	0.009	0.014	0.011	0.012
	下層	0.016	0.012	0.009	0.014	0.011	0.011
阿賀野川(大阿賀橋流心)	表層	0.027	0.038	0.022	0.15	0.034	0.027
信濃川(本川大橋流心)	表層	0.050	0.085	0.076	0.23	0.10	0.088

調査地点	区分	溶存態COD [mg/L]					
		21/4/6	21/5/18	21/6/1	21/7/12	21/9/7	21/10/19
新潟海域(乙水域) No.6	混合物	1.3	1.4	1.6	2.0	1.6	1.7
新潟海域(甲水域) No.10	混合物	1.2	1.2	1.4	2.0	1.7	2.0
弥彦米山海域(弥彦地先) No.2	混合物	1.1	1.1	1.2	1.6	1.4	1.0

調査地点	区分	硝酸態-亜硝酸態窒素 [mg/L]					
		21/4/6	21/5/18	21/6/1	21/7/12	21/9/7	21/10/19
新潟海域(乙水域) No.6	混合物	0.10	0.10	0.091	0.099	0.10	0.12
新潟海域(甲水域) No.10	混合物	0.11	0.096	0.067	0.14	0.15	0.11
弥彦米山海域(弥彦地先) No.2	混合物	0.019	0.048	0.006	0.058	0.003	0.008
阿賀野川(大阿賀橋流心)	表層	0.22	0.21	0.21	0.27	0.24	0.26
信濃川(本川大橋流心)	表層	0.38	0.41	0.57	0.59	0.57	0.63

調査地点	区分	リン酸態リン [mg/L]					
		21/4/6	21/5/18	21/6/1	21/7/12	21/9/7	21/10/19
新潟海域(乙水域) No.6	混合物	0.004	0.004	0.006	0.008	0.009	0.010
新潟海域(甲水域) No.10	混合物	0.001	0.003	0.002	0.020	0.004	0.008
弥彦米山海域(弥彦地先) No.2	混合物	0.005	0.003	0.005	0.005	0.001	0.003
阿賀野川(大阿賀橋流心)	表層	0.004	0.005	0.006	0.012	0.014	0.014
信濃川(本川大橋流心)	表層	0.010	0.021	0.023	0.029	0.030	0.032

調査地点	区分	BOD [mg/L]					
		21/4/6	21/5/18	21/6/1	21/7/12	21/9/7	21/10/19
新潟海域(乙水域) No.6	混合物	<0.5	<0.5	<0.5	0.8	<0.5	0.7
新潟海域(甲水域) No.10	混合物	<0.5	<0.5	0.5	1.1	0.7	1.0
弥彦米山海域(弥彦地先) No.2	混合物	<0.5	<0.5	<0.5	0.6	<0.5	0.5
阿賀野川(大阿賀橋流心)	表層	<0.5	<0.5	<0.5	1.0	<0.5	<0.5
信濃川(本川大橋流心)	表層	<0.5	0.6	<0.5	0.7	0.7	0.6



# 新潟市河川における水生底生生物実態調査（第 20 報）

環境科学室 青木幹彦 中川拓哉

## 概 要

当所では、新潟市の河川について平成 5 年度から水生底生生物調査を実施している。平成 14 年度からは、「生物等による水環境評価マニュアル」（平成 11 年環境省）のスコア法に基づく評価を開始した。

平成 26 年度より、公共用水域の常時監視地点を考慮した地点において調査を行っており、令和 3 年度は、同様の手法で阿賀野川水系の 4 回目の調査を行った。令和 3 年度及び令和元年度の ASPT 値を平均した値で河川水質の良好性をみると、全ての地点で「良好」の評価となった。

阿賀野川のような河川では、経年変化を見ていくことで長期間にわたる水環境の評価をすることができると考えており、今後も調査を継続して行っていきたい。

また、令和 3 年度はじゅんさい池公園の 2 地点についても調査を行った。「生物等による水環境評価マニュアル」は本来、河川の評価に用いられるものであるが、じゅんさい池のような湖沼でも指標生物を採集することができ、一定の評価を行うことができた。

## 1 はじめに

当所では、新潟市内の公共用水域の水質検査を定期的実施している。しかし理化学検査結果のみでは、個々の項目については環境基準等から判断できるものの、水環境を総合的に評価することは難しい。一方、水生底生生物による生物指標では、その地点での水質等の理化学要因に加え、水温や流速、底質等の環境要因を含む総合的な水環境を評価することができ、その値は河川等の長期的な状況を反映するとされている。

そこで、公共用水域の理化学検査結果とあわせて水環境を総合的に把握するため、これまでも市内の主な河川について水生底生生物調査を実施してきたが、令和 3 年度についても引き続き調査を実施した。

また、新潟市東区には「じゅんさい池」があり、かつては湧水で維持されていたが、現在は水量が不足し工業用水が供給されている。現在、東区では「じゅんさい池みらいプロジェクト」が進行しており、行政と地域住民で活用と保全が図られ、これまでに鳥類、魚類等の調査が実施された。しかし、水生底生生物の調査は未実施であったことから、令和 3 年度は新規調査として、じゅんさい池公園内の池 2 地点でも調査を実施した。

## 2 調査方法

### (1) 調査日及び調査地点 (図 1、2)

#### 1) 阿賀野川水系 (令和 3 年 4 月 26 日)

St-阿 1 羽下地先

(早出川、秋葉区)

St-阿 2 馬下橋

(阿賀野川、五泉市)

St-阿 3 横雲橋

(阿賀野川、江南区)

#### 2) じゅんさい池 (令和 3 年 4 月 27 日)

St-じゅ東 東池

(じゅんさい池公園、東区)

St-じゅ西 西池

(じゅんさい池公園、東区)

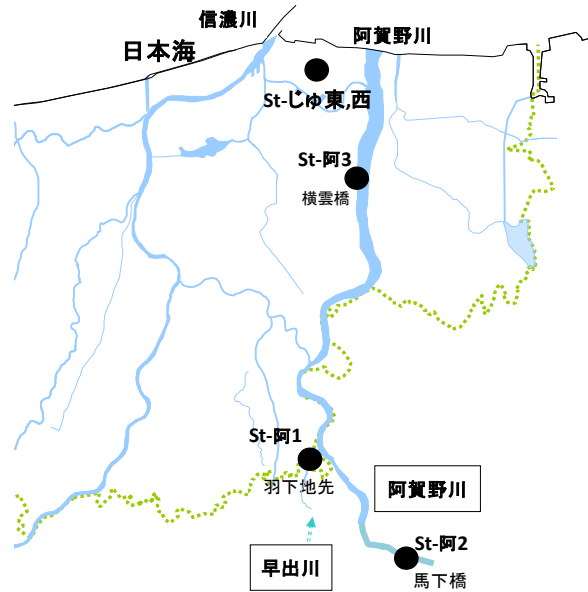


図 1 調査地点

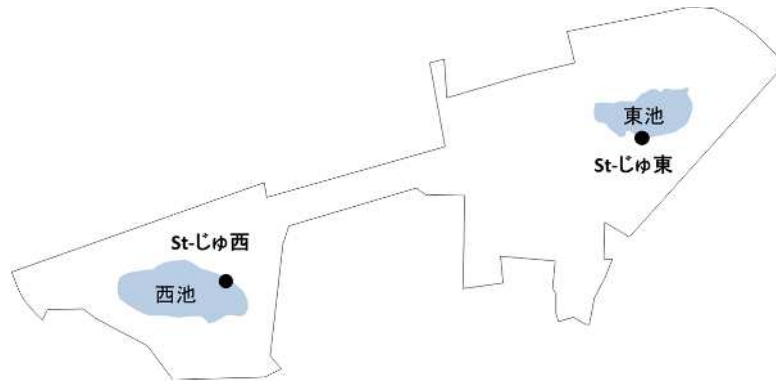


図 2 じゅんさい池公園調査地点

### (3) 調査項目

水生底生生物を採集し、科レベルの分類を行った。あわせて、気温、水温、透視度、pH、溶存酸素 (DO)、浮遊物質 (SS)、電気伝導率、底質の乾燥減量及び強熱減量の理化学調査を行った。

### (4) 河川環境の評価方法

水生生物による河川環境の評価はスコア法、水質階級法、多様性の目安として科ごとの個体数で Shannon 指数を算出した。

#### 1) スコア法

71 の科レベルの指標生物に 1~10 までのスコアが設定され、きれいな川に住む生物ほど数字が大きいく。地点ごとに、採集された指標生物の平均スコア値 (以下 ASPT 値という) を算定し、ASPT 値が 10 に近いほど汚濁の程度が少なく自然環境に近い人為的影響の少ない河川環境であると評価する方法。(環境庁水質保全局「生物等による水環境評価マニュアル」より)

なお、標記のスコア法は平成 29 年 3 月に改訂されており、以前の指標生物 18 目 62 科から 18 目 71 科に増え、スコアも一部変更となっている。そのため、経年変化を確認する際は改訂前のスコアによっても評価を実施した。【この場合、スコア (旧)、ASPT 値 (旧) 等と表示している。】平均スコア値 (ASPT 値) の階級は下記のとおり。(環境省「水生生物による水質評価法マニュアル～日本版平均スコア法～」より)

表1 平均スコア値の階級

平均スコア値(ASPT 値)の範囲	河川水質の良好性
7.5 以上	とても良好
6.0 以上 7.5 未満	良好
5.0 以上 6.0 未満	やや良好
5.0 未満	良好とはいえない

## 2) 水質階級法

33 種類の指標生物を、きれいな水（水質階級I）、ややきれいな水（水質階級II）、きたない水（水質階級III）、とてもきたない水（水質階級IV）の4階級に分類し、多くの種類が採集された生物の階級で河川環境の評価を行う方法。（環境省水・大気環境局 国土交通省水管理・国土保全局編「川の生き物を調べよう」より）

## 3) Shannon 指数（Shannon & Weaver, 1963）

種多様度の程度を示す指標で、数値が大きくなるほど種多様性が高いことを示す（(財)ダム水源地環境整備センター「水辺の環境調査」より）。本来は種ごとの個体数を用いるが、種の分類が困難な個体も存在したため、科ごとの個体数で算出し、多様性の目安とした。（S：科数 N：総個体数  $n_i$ ：i 番目の科の個体数）

$$H' = - \sum_{i=1}^S \frac{n_i}{N} \ln \frac{n_i}{N}$$

## 3 調査結果

### (1) 現場調査結果

河川及び周辺の状況を表2に示した。表3に河川及びびじゅんさい池の(a)スコア法及び(b)水質階級法による水質評価結果を示し、巻末に調査地点及び生物の写真を示した。また、総個体数及びShannon指数について表6に示したが、個体数については、採集範囲が均一ではないため参考とした。

#### 1) 阿賀野川水系

##### ① St-阿1 早出川羽下地先

川幅 30m、採集地点の水深 20 cmで、流速約 20 cm/s だった。川底は泥で、草や低木が生え、左岸には公園があった。河畔は水田や畑地で、住宅が見られた。指標生物はスコアの高いカゲロウ目、カワゲラ目、ヨコエビ目の他、スコア 6 のユスリカ（腹鰓なし）やスコア 4 のミミズも採集された。

スコア法により分類された総科数は7、ASPT 値は7.0 で表1より水質は「良好」と、水質階級法では「I」と判定された。前回調査と比べASPT 値は大きくかわらなかった。個体数はスコア法の指標生物が51、指標外生物が2でShannon 指数は前回調査の2.0 から1.6に低下した。

##### ② St-阿2 阿賀野川馬下橋

川幅 50m、採集地点の水深 40 cmで、川底は砂で、水深は深いものの、流速は約 50 cm/s と速かった。左岸上流に消波ブロックがあり、右岸下流に人工的に礫がまかれていた。左岸の河畔には草や低木の間に畑地があり、右岸には山があった。指標生物はスコアの高いカゲロウ目、カワゲラ目の他、スコア 6 のユスリカ（腹鰓なし）やスコア 4 のミミズも採集された。

スコア法により分類された総科数は5、ASPT 値は5.8 で表1より水質は「やや良好」と、水質階級法では「I」と判定された。前回調査と比べASPT 値が低くなったのは比較的スコアの高いカゲロウ目やカワゲラ目の採集科数が少なく、スコアの低いミミズやヒルが採集された

ためであると考えられた。個体数はスコア法の指標生物が 18、指標外生物が 3 で Shannon 指数は前回調査の 2.0 から 1.7 に低下した。

③ St-阿 3 阿賀野川横雲橋

例年、大阿賀橋と横雲橋の間にある公園(新潟市江南区小杉)付近の水辺にて採集している。採集地点は川幅 700m, 採集地点の水深 40 cmで、川底は泥で水草が生え、滞留していた。両岸とも草や低木が繁り、左岸には公園があった。河畔は水田や畑地で、左岸には住宅が見られた。指標生物はスコアの高いカゲロウ目、カワゲラ目、ヨコエビ目の他、スコア 6 のユスリカ(腹鰓なし) やスコア 4 のミミズなどが採集された。

スコア法により分類された総科数は 5、ASPT 値は 7.0 で表 1 より水質は「良好」と、水質階級法では「I」と判定された。前回調査と比べ、ASPT 値が高くなったのは比較的スコアの高いカワゲラ目やヨコエビ目が採集され、水質階級法では「III」から「I」に判定されたのはヨコエビ類が採集されたためであると考えられた。個体数はスコア法の指標生物が 10、指標外生物が 7 で Shannon 指数は前回調査の 1.4 から 2.1 に上昇した。

2) じゅんさい池

スコア法や水質階級法は本来、河川に適用される方法であるが、その方法を準用し、水環境の評価を行った。

① St-じゅ東 東池

採集地点の水深 10 cmで、池底は砂であった。池周辺は草や木が生えていた。指標生物はスコア 8 のヨコエビ目の他、スコア 6 のユスリカ(腹鰓なし) やスコア 4 のミミズも採集された。

スコア法により分類された総科数は 5、ASPT 値は 6.0 で表 1 より水質は「良好」と、水質階級法では「I」と判定された。個体数はスコア法の指標生物が 7、指標外生物が 9 で Shannon 指数は 1.8 であった。

② St-じゅ西 西池

採集地点の水深 40 cmで、池底は砂であった。池周辺は草や木が生えていた。指標生物はスコア 6 のコカゲロウ科とユスリカ(腹鰓なし) が採集された。

スコア法により分類された総科数は 2、ASPT 値は 6.0 で表 1 より水質は「良好」と判定されたが、総科数が少ないため、ASPT 値の精度は高くない可能性があった。

なお、水質階級法では指標生物が採集されず、判定不能であった。個体数はスコア法の指標生物が 2、指標外生物が 12 で Shannon 指数は 1.6 であった。

表2 河川及び周辺の状況

調査項目	調査地点	St-阿1	St-阿2	St-阿3
		早出川羽下地先	阿賀野川馬下橋	阿賀野川横雲橋
		秋葉区下新	五泉市馬下	江南区小杉
川幅(m)		30	50	700
水深(cm)		20	40	40
採集範囲(m)		左岸, 阿賀野川との合流地点上流側, 10m	左岸, 馬下橋下流500m地点, 10m	左岸, 大阿賀橋上流側, 10m
流速(cm/s)		20	50	滞留, 波あり
水際線	(右岸)	草, 泥	草, 石	草, 泥, コンクリート護岸
	(左岸)	草, 泥	草, 砂, 上流にテトラポット	草, 泥
川床型		瀬	深い, 流速は速い	淵
川底		泥	砂	泥
河原	(右岸)	草・低木繁茂	草生息, 木まばら	泥, 草・木繁茂
	(左岸)	草・低木繁茂, 公園	草生息, 木まばら, (畑)	泥, 草・木繁茂, 公園
河畔の状況	(右岸)	木・草まばら 水田・畑地, 住宅まばら	木・草繁茂 住宅まばら, 山地	木・草まばら 水田, 畑地
	(左岸)	木・草まばら 水田・畑地, 住宅まばら	木・草繁茂 畑, 住宅まばら	木・草まばら 水田まばら, 公園

表3 水質評価結果

(a)スコア法

指標生物			阿賀野川水系						じゅんさい池	
			St-阿1		St-阿2		St-阿3		St-じゅ東	St-じゅ西
目	科	スコア	早出川 羽下地先		阿賀野川 馬下橋		阿賀野川 横雲橋		東池	西池
			R1	R3	R1	R3	R1	R3	R3	R3
カゲロウ目	ヒメフタオカゲロウ科	8	○	○	○		○	○		
	ヒラタカゲロウ科	9	○		○					
	コカゲロウ科	6		○	○					○
	マダラカゲロウ科	8			○	○				
	モンカゲロウ科	8	○		○					
トンボ目	カワトンボ科	6	○							
	サナエトンボ科	7	○							
カワゲラ目	アミメカワゲラ科	9	○	○	○	○		○		
	カワゲラ科	9			○					
トビケラ目	ヒゲナガトビケラ科	8			○					
	ヒゲナガカワトビケラ科	9			○					
	ニンギョウトビケラ科	7	○							
コウチュウ目	ゲンゴロウ科	5					○			
	ガムシ科	4							○	
ハエ目	ガガンボ科	8	○	○						
	ユスリカ科(腹鰓なし)	6	○	○	○	○	○	○	○	○
ミミズ綱	ミミズ綱	4	○	○		○	○	○	○	
ヒル綱	ヒル綱	2	○			○				
ヨコエビ目	ヨコエビ科	8						○		
	キタヨコエビ科	8	○	○					○	
	アゴナガヨコエビ科	8							○	
総スコア			82	49	80	29	23	35	30	12
総科数			12	7	10	5	4	5	5	2
ASPT値(平均スコア)			6.8	7.0	8.0	5.8	5.8	7.0	6.0	6.0

(b)水質階級法

水質階級	指標生物	阿賀野川水系						じゅんさい池	
		St-阿1		St-阿2		St-阿3		St-じゅ東	St-じゅ西
		早出川 羽下地先		阿賀野川 馬下橋		阿賀野川 横雲橋		東池	西池
		R1	R3	R1	R3	R1	R3	R3	R3
I (きれいな水)	ヒラタカゲロウ	○		●					
	カワゲラ	○	○	○	○		○		
	ヨコエビ類	●	●				○	●	
	サワガニ								
II (ややきれいな水)	シマトビケラ								
	カワニナ								
	コオニヤンマ	○							
III (きたない水)	ミズムシ								
	ヒル				○				
	タニシ								
	イソコツブムシ	○				●			
IV (とてもきたない水)	アメリカザリガニ							○	
	ユスリカ(腹鰓あり)								
	エラミズ					○			
	サカマキガイ								
水質階級の判定		I	I	I	I	III	I	I	-

○：採集された生物

●：数が多く採集された生物

表4 総個体数

指標生物			阿賀野川水系						じゅんさい池	
			St-阿1 早出川 羽下地先		St-阿2 阿賀野川 馬下橋		St-阿3 阿賀野川 横雲橋		St-じゅ 東 東池	St-じゅ 西 西池
目	科	スコア	R1	R3	R1	R3	R1	R3	R3	R3
カゲロウ目	ヒメフタオカゲロウ科	8	16	21	4		3	3		
	ヒラタカゲロウ科	9	3		12					
	コカゲロウ科	6		2	6					2
	マダラカゲロウ科	8			2	2				
	モンカゲロウ科	8	1		2					
トンボ目	カワトンボ科	6	1							
	サナエトンボ科	7	3							
カワゲラ目	アミメカワゲラ科	9	1	6	1	4		1		
	カワゲラ科	9			4					
トビケラ目	ヒゲナガトビケラ科	8			1					
	ヒゲナガカワトビケラ科	9			1					
	ニンギョウトビケラ科	7	1							
コウチュウ目	ゲンゴロウ科	5					2			
	ガムシ科	4							1	
ハエ目	ガガンボ科	8	1	1						
	ユスリカ科(腹鰓なし)	6	4	6	2	7	1	3	1	4
ミミズ綱	ミミズ綱	4	1	1		4	1	2	2	
ヒル綱	ヒル綱	2	1			1				
ヨコエビ目	ヨコエビ科	8					1			
	キタヨコエビ科	8	10	14					1	
	アゴナガヨコエビ科	8							2	
総個体数			43	51	35	18	7	10	7	6

<ASPT指標外>

生物			阿賀野川水系						じゅんさい池	
			St-阿1 早出川 羽下地先		St-阿2 阿賀野川 馬下橋		St-阿3 阿賀野川 横雲橋		St-じゅ 東 東池	St-じゅ 西 西池
目	科	スコア	R1	R3	R1	R3	R1	R3	R3	R3
トンボ目	イトトンボ科						1		7	5
ワラジムシ目	コツツムシ科		6	2		2	6	2		
エビ目	ヌマエビ科						3			
	アメリカザリガニ科								1	
半翅目	ミズムシ科									4
	マルミズムシ科									3
ハエ目	不明				1		1			
不明	不明								1	
総個体数			6	2	0	3	6	7	9	12

※総個体数は採取範囲が年度によって異なるため年度間の比較はできない。



## (2) 理化学調査結果及び生物指標のまとめについて

### 1) 阿賀野川水系

表 5 に理化学調査結果を示した。水質の目安となる pH、電気伝導率は地点や年度で差はなかったが、St-阿 3 では SS が上昇していた。これは採水地点の底質が泥で流れは停留していたことから、底質の巻き上げなどにより状況が変動しやすいと思われた。また、前回調査と比べ St-阿 1～3 で気温が 10°C 程度低く、St-阿 1 及び 2 は水温が 10°C 程度低くかった。R1 年度を含む過去の調査時の水温は 10～15°C 程度の時に行っており、今回の調査は St-阿 1 及び 2 では低めの水温下で行われた。スコア法の指標生物は前回と比べ、St-阿 1 は 12 から 8 科、St-阿 2 は 10 から 7 科となっており、今後は水温と採集科数の関係性も注視していきたい。

表 6 に生物指標のまとめについて示した。前述のとおり前回調査と比べ、St-阿 2 の ASPT 値が低く St-阿 3 の ASPT 値が高かったが、前回調査との平均で見るとどの地点も「良好」と判定できた。また、水質階級法は St-阿 3 が「III」から「I」となった。

### 2) じゅんさい池

表 5 に理化学調査結果を示した。水質の目安となる pH、SS、電気伝導率は特に問題となるような結果ではなかった。

表 6 に生物指標のまとめについて示した。どちらの調査地点でもスコア法は「良好」と判定された。なお、西池はスコア法の指標生物が 2 科しか採集されず ASPT 値の精度は高くない可能性があったが、隣接する東池と同値となり、一定の評価はできると考えられた。水質階級法は東池で「I」、西池で「判定不能」となった。

表 5 理化学調査結果

調査地点 調査項目	阿賀野川水系						じゅんさい池	
	St-阿1		St-阿2		St-阿3		St-じゅ東	St-じゅ西
	早出川 羽下地先		阿賀野川 馬下橋		阿賀野川 横雲橋		東池	西池
	R1	R3	R1	R3	R1	R3	R3	R3
天候	晴れ	晴れ	晴れ	晴れ	晴れ	晴れ	晴れ	晴れ
気温(°C)	26.5	11.1	26.4	11.0	28.6	13.5	15.0	14.0
水温(°C)	17.0	7.7	19.5	9.4	17.0	16.2	14.4	17.0
透視度(度)	50以上	50以上	50以上	50以上	44.0	20	50以上	30
pH	6.9	6.6	6.9	6.8	6.9	6.8	6.3	6.5
DO (mg/l)	11	12	11	12	11	10	5.8	7.2
SS (mg/l)	3	7	5	11	5	34	5	10
電気伝導率(mS/m)	5	5	6	6	6	7	5	8
底質の乾燥減量(%)	19	46	---	35	29	49	25	25
底質の強熱減量(%)	1.8	5.7	---	2.7	57	4.4	0.8	1.1

表 6 生物指標まとめ

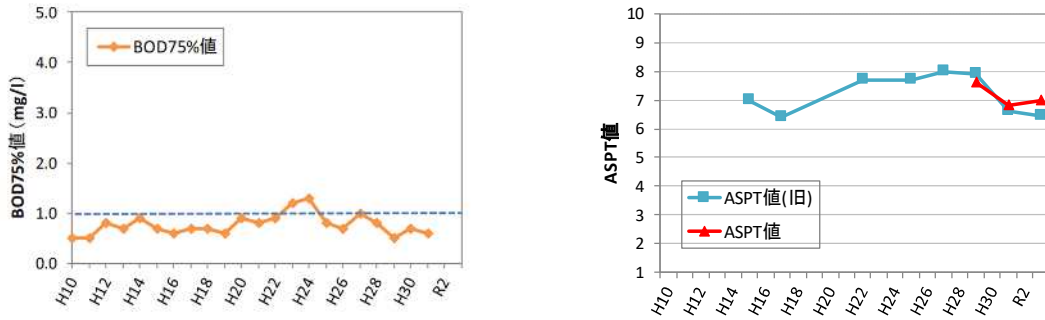
調査地点 調査項目	阿賀野川水系						じゅんさい池	
	St-阿1		St-阿2		St-阿3		St-じゅ東	St-じゅ西
	早出川 羽下地先		阿賀野川 馬下橋		阿賀野川 横雲橋		東池	西池
	R1	R3	R1	R3	R1	R3	R3	R3
ASPT値	6.8	7.0	8.0	5.8	5.8	7.0	6.0	6.0
ASPT値の平均	6.9		6.9		6.4			
総科数	12	8	10	7	4	9	8	5
総科数の平均	10		8.5		6.5			
総個体数	43	53	35	21	7	17	16	18
多様性指数 (Shannonの式)	2.0	1.6	2.0	1.7	1.4	2.1	1.8	1.6
水質階級の判定	I	I	I	I	III	I	I	-

### (3) 各河川の BOD75%値および ASPT 値の経年変化

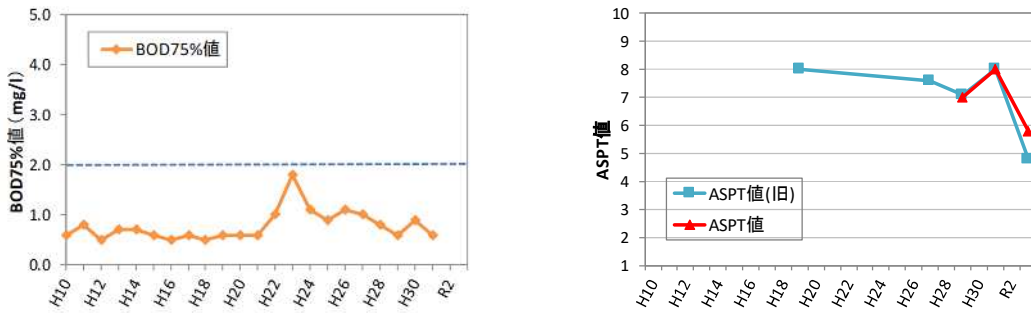
図 2 に各河川の BOD75%値及び ASPT 値の経年変化を示した。

St-阿 1～3 の 3 地点では、平成 23 年度や 24 年度頃に BOD75%値がやや高くなったが、平成 10 年度からの約 20 年間を通してみると、ほぼ横ばい傾向だった。

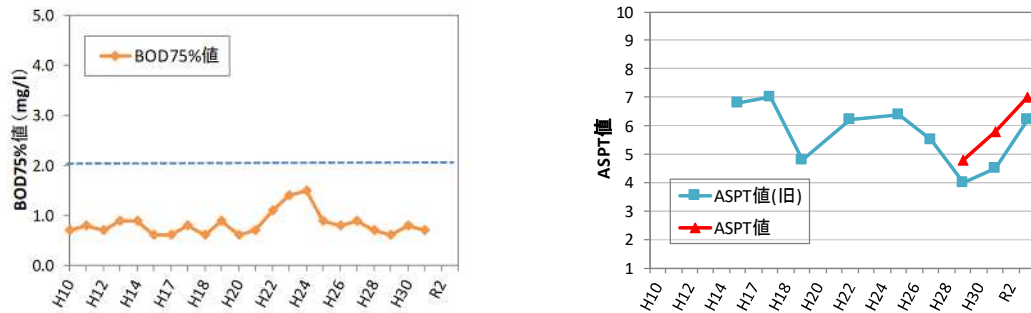
また、ASPT 値は上流側である St-阿 1 は近年、7 前後の横ばい傾向で、St-阿 2 では 7～8 の間で推移していたが、今年度は 5.8 と低下した。下流域の St-阿 3 は近年、上昇傾向であった。



St-阿 1 早出川羽下地先



St-阿 2 阿賀野川馬下橋



St-阿 3 阿賀野川横雲橋

図 2 各河川の BOD75%値及び ASPT 値(旧)の経年変化(阿賀野川水系)

#### 4 まとめ

令和3年度の河川環境の良好性を、スコア法で評価すると St 阿-1 は 7.0 で「良好」、St 阿-2 は 5.8 で「やや良好」、St 阿-3 は 7.0 で「良好」となった。水質階級法で評価すると 3 地点ともに「I」（きれいな水）となった。概ね、両評価方法とも、同じような結果を示したと思われる。また、今年度初調査となったじゅんさい池公園はスコア法で評価すると St-じゅ東、西ともに 6.0 で「良好」と判定された。

なお、St-じゅ西はスコア法の指標生物が 2 科であり、ASPT 値の精度が高くない可能性があったものの、隣接する東池と同値となり、一定の評価は出来ると考えられた。また、水質階級法で評価すると St-じゅ東は「I」、St-じゅ西は「判定不能」となった。

#### 5 今後に向けて

今後も阿賀野川や信濃川では引き続き調査を継続し、経年変化を見ていくことで長期的な水環境の評価を行っていききたい。

また、じゅんさい池について初めて調査を実施した。今回の結果を所管課に提供し、じゅんさい池の活用と保全、魅力づくりに活用できるよう取り組んでいきたい。

#### 文 献

- 1) 環境省：「水生生物による水質評価マニュアル～日本版平均スコア法～」
- 2) 川合禎次：日本産水生昆虫検索図説，東海大学出版会，1958
- 3) 山崎正敏：河川の生物学的な水域環境評価基準の設定に関する研究，全国公害研会誌 Vol . 21 No.3, 1996
- 4) 環境庁水質保全局：平成 11 年度水生生物等による水環境評価手法検討調査，p19，2000
- 5) (財)ダム水源地環境整備センター監修・出版：水辺の環境調査，p325，1994
- 6) 新潟県：公共用水域及び地下水の水質測定結果

## 調査地点及び採集された生物の写真

### 阿賀野川水系

#### (1) 調査地点写真

St-阿1 羽下地先



St-阿2 馬下橋



St-阿3 横雲橋



St-じゅ東 東池



St-じゅ西 西池



(2) 採取生物写真

St-阿1 早出川羽下地先

写真 阿 1- 1	
分類 目	カゲロウ目
科	ヒメフタオカゲロウ科



写真 阿 1- 2	
分類 目	カゲロウ目
科	コカゲロウ科



写真 阿 1- 3	
分類 目	カワゲラ目
科	アミメカワゲラ科



写真 阿 1- 4	
分類 目	ヨコエビ目
科	キタヨコエビ科



写真 阿 1- 5	
分類 目	ハエ目
科	ユスリカ科(腹鰓なし)



写真 阿 1- 6	
分類 目	ミミズ綱
科	ミミズ綱



写真 阿 1- 7	
分類 目	ワラジムシ目
科	コツブムシ科



写真 阿 1- 8	
分類 目	ハエ目
科	ガガンボ科



St-阿2 阿賀野川馬下橋

写真 阿 2-1	
分類 目	カワゲラ目
科	アミメカワゲラ科



写真 阿 2-2	
分類 目	カゲロウ目
科	マダラカゲロウ科



写真 阿 2-3	
分類 目	ワラジムシ目
科	コツツムシ科



写真 阿 2-4	
分類 目	ハエ目
科	ユスリカ科(腹鰓なし)



写真 阿 2-5	
分類 目	ミミズ綱
科	ミミズ綱



写真 阿 2-6	
分類 目	ヒル綱
科	ヒル綱



写真 阿 2-7	
分類 目	ハエ目
科	不明



St-阿3 阿賀野川横雲橋

写真 阿 3-1	
分類 目	エビ目
科	ヌマエビ科



写真 阿 3-2	
分類 目	ヨコエビ目
科	ヨコエビ科



写真 阿 3-3	
分類 目	カゲロウ目
科	ヒメフタオカゲロウ科



写真 阿 3-4	
分類 目	ワラジムシ目
科	コツブムシ科



写真 阿 3-5	
分類 目	ハエ目
科	ユスリカ科(腹鰓なし)



写真 阿 3-6	
分類 目	ミミズ綱
科	ミミズ綱



写真 阿 3-7	
分類 目	カワゲラ目
科	アミメカワゲラ科



写真 阿 3-8	
分類 目	トンボ目
科	イトトンボ科



写真 阿 3-9	
分類 目	ハエ目
科	不明





St-じゅ東 東池

写真じゅ東-1	
分類 目	エビ目
科	アメリカザリガニ科



写真じゅ東-2	
分類 目	ヨコエビ目
科	キタヨコエビ科



写真じゅ東-3	
分類 目	ヨコエビ目
科	アゴナガヨコエビ科



写真じゅ東-4	
分類 目	コウチュウ目
科	ガムシ科



写真じゅ東-5	
分類 目	ミミズ綱
科	ミミズ綱



写真じゅ東-6	
分類 目	ハエ目
科	ユスリカ科(腹鰓なし)



写真じゅ東-7	
分類 目	トンボ目
科	イトトンボ科



写真じゅ東-8	
分類 目	不明
科	不明



St-じゅ西 西池

写真 じゅ西-1	
分類 目	トンボ目
科	イトトンボ科



写真 じゅ西-2	
分類 目	カゲロウ目
科	コカゲロウ科



写真 じゅ西-3	
分類 目	ハエ目
科	ユスリカ科(腹鰓なし)



写真 じゅ西-4	
分類 目	半翅目
科	マルミズムシ科



写真 じゅ西-5	
分類 目	半翅目
科	ミズムシ科



# 枝豆における香気成分分析について

環境科学室 坂井香月

## 概 要

新潟市では、農業のコメ依存から脱却し、園芸作物を振興することで農家の所得・安定化を図る取り組みの1つとして、園芸作物の高付加価値化を行っている。

そこで、主に新潟市の名産品であるチューリップ等の花きや、イチゴ・梅等の果実について香気成分分析を行い、他品種との香りの違いを明らかにし、農業関連所管課に情報提供することで、それらのブランド化・高付加価値化の一助とする取り組みを行っている。

令和3年度は、「くろさき茶豆」と他品種の枝豆について香気成分を比較した。その結果、豆だけでなく莢にも有意に多い成分があることが判明し、所管課に情報提供することができた。

### 1 はじめに

西区で生産される「くろさき茶豆」は、新潟市食と花の銘産品として指定されており、また県内で初めてGI登録された重要な農産物である。枝豆は甘み、旨味のほか、風味も重要な品質特性とされていることから、そのブランディングの一助とすべく、令和2年度より香気成分分析の検討を開始した。令和3年度は、他品種と比較して香気成分に差異があるか調査した。

### 2 方 法

#### (1) 比較品種

- 新潟市西区で生産されたくろさき茶豆(以下、品種 A)
- 群馬県産枝豆系統品種(以下、品種 B)
- 山形県産茶豆系統品種(以下、品種 C)

#### (2) 試料の調整及び測定

各枝豆試料をパンフレットりに示された方法により茹で(図1)、莢から豆をとり分け、それぞれ4分割程度に破碎したもの(図2)を試料とした。

破碎した試料を、洗浄したガラス製容器(バイアル)に豆試料を約15g、莢試料を約10gそれぞれ正確に量り取った。各品種とも豆試料5検体、莢試料5検体を調整した。バイアル上部の空間に捕集材(Monotrap RC C18、GLサイエンス製)を設置し、60°Cで4時間放置し、香気成分を捕集した。

(図3)(図4)

捕集材を別のバイアルにうつし、ジクロロメタンを200 $\mu$ L加えて超音波を5分照射し、香気成分を抽出した。その得られたジクロロメタン抽出液をガスクロマトグラフ質量分析装置(GC/MS)で測定した。



図1 ゆでた枝豆

図2 破碎

図3 バイアルに分取

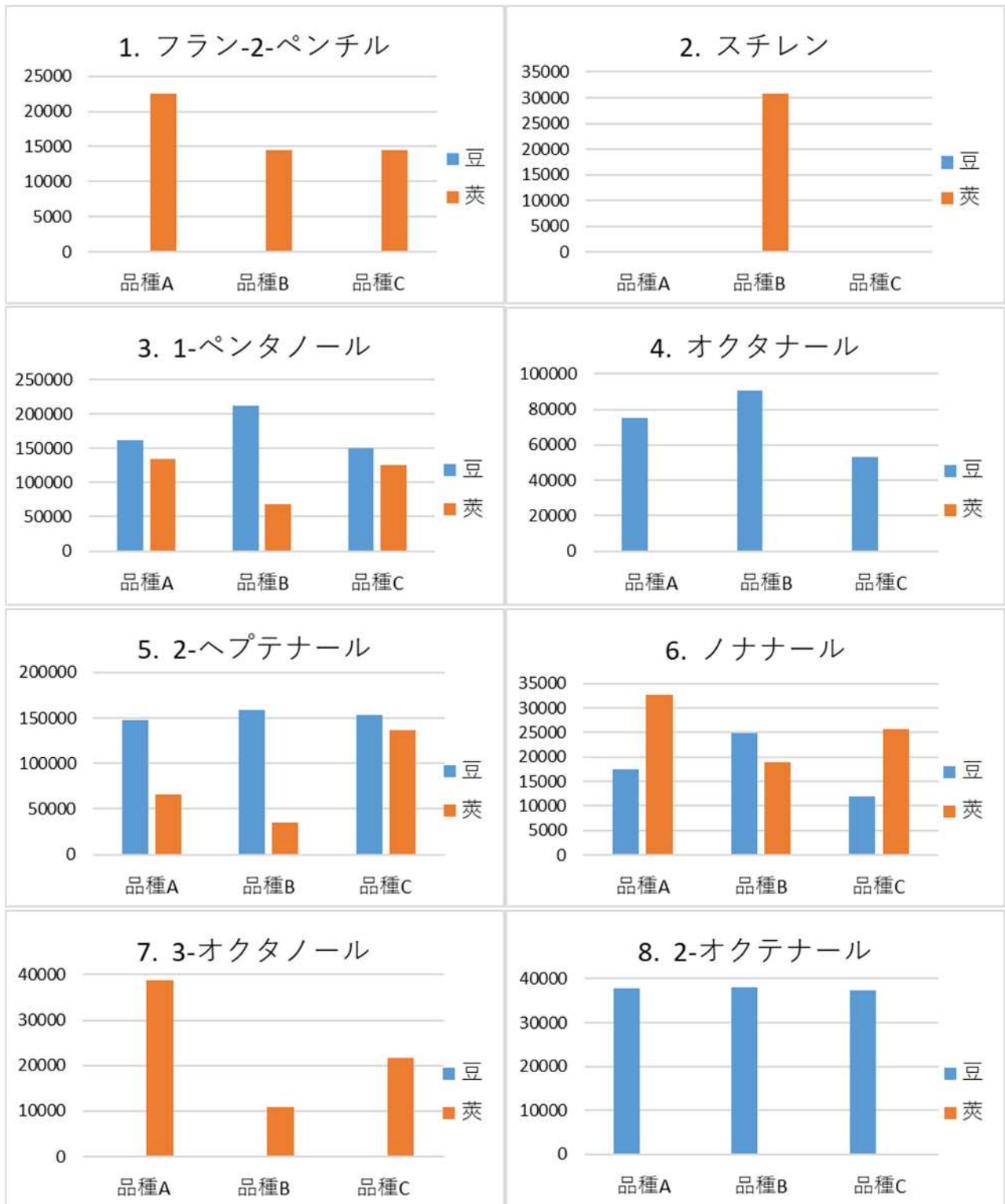
図4 60°C4時間放置

### 3 結果

検出されたピークのマスマスペクトルを抽出してライブラリー検索を行い、ライブラリーのデータとマスマスペクトルの一致率が 80%以上となった化合物をその成分と推定した。各香気成分のピーク面積値 (N=5) について、Smirnov-Grubbs 検定(p<0.05)を行い、その平均値について品種間で有意差があるか検定 (両側検定,p<0.05) を行った。その結果を保持時間 (リテンションタイム: Rt) 順に表 1 に示した。かおりの特徴は、「食品中の化学物質について<sup>2)</sup>」によった。香気成分別に、その面積値から 3 品種を比較したグラフを図 5 に示した。

表 1 品種による香気成分の有意差を比較

ピーク No.	Rt.	香気成分名	かおりの特徴	有意差	
				豆	莢
1	12.1	フラン-2-ペンチル	・フルーティ ・甘い	検出なし	A>B, A>C 品種 A が一番多い
2	12.7	スチレン	・プラスチック	検出なし	B>A=C
3	12.8	1-ペンタノール	・アルコール ・ヨードホルム臭 ・酸化臭	B>A=C	A=C>B
4	13.8	オクタナール	・脂肪臭 ・オレンジピールの香り	B>A>C	検出なし
5	14.7	2-ヘプテナール	・グリーン臭 ・脂肪臭	A=B=C	C>A>B
6	16.8	ノナナール	・脂肪臭 ・フルーティな香り ・柑橘系	B>A>C	A>B, A>C 品種 A が一番多い
7	17.0	3-オクタノール	・マッシュルーム臭	検出なし	A>B, A>C 品種 A が一番多い
8	17.7	2-オクテナール	・脂肪臭 ・ナッツ系	A=B=C	検出なし
9	18.4	1-オクテン-3-オール	・マッシュルーム臭 ・切ったばかりの芝 ・代表的な豆臭	A>B, A>C 品種 A が一番多い	A>B, A>C 品種 A が一番多い
10	20.0	ベンズアルデヒド	・アーモンド臭 ・ビターアーモンド臭	A>B, A>C 品種 A が一番多い	A=C>B
11	21.4	ジメチルスルフィド	・硫化物臭 ・腐った臭い	B>A>C	A<B, A<C 品種 A が一番少ない
12	22.6	2-オクテン-1-オール	・脂肪臭 ・鼻につく	A>B, A>C 品種 A が一番多い	検出なし





# 飛灰処理物中六価クロム化合物試験法の検討について

環境科学室 齋藤真 藤田裕美

## 概 要

令和元年度に実施された「産業廃棄物に含まれる金属等の検定方法」精度管理調査において、六価クロム化合物の一部の結果報告値で、Grubbs 検定で外れ値となった。この原因について検討した結果、当所で実施した JIS K0400-65-20 による前処理での回収が不十分であったことが原因と考えられた。これを受け、この前処理を実施せずに同検定方法で指定されているいわゆる逆添加法の適用について検討した。その結果、飛灰処理物の溶出液においては可能な限り希釈すること、目視で懸濁がなくとも孔径 0.45 $\mu$ m のメンブレンフィルターでろ過することが重要であることが分かった。

## 1 はじめに

当研究所では、廃棄物焼却施設からの依頼に基づき、キレート剤で処理を行った飛灰（以下、飛灰処理物という。）の金属類の測定を行っている。その中で六価クロム化合物の測定については、JIS K0102 65.2.5によるICP/MS法（鉄共沈法で三価クロムを除去）、もしくはJIS K0102 65.2.1によるジフェニルカルバジド（以下、DPCという。）吸光光度法で行ってきた。しかしながら、鉄共沈法では良好な回収率が得られにくく、DPC吸光光度法では白色沈殿や着色を生じるなど対応に苦慮してきた。飛灰処理物には硫黄、塩化物、カルシウム、臭素、バリウム等の妨害物質が多く含まれていることが確認できており、JIS K0400-65-20には妨害物質への対応が詳細に記載されていることから、近年前処理にこの方法を採用して試験を行ってきた。令和元年10月に「産業廃棄物に含まれる金属等の検定方法」（以下、告示法という）が改正され、六価クロム化合物の測定法もいわゆる逆添加法に変更となった<sup>1)</sup>。同年11月に実施された同検定方法の精度管理調査（以下、精度管理調査という。）に参加したが、配布溶出液においてGrubbs 検定で外れ値となった。このことについて原因調査等を行い、いくつか知見を得たので報告する。

## 2 材料および方法

### (1) 試薬・機器類

本報で使用した機器・試薬は以下の通りである。

亜硫酸塩確認用パックテスト：共立理化学研究所、ヨウ化カリウム-でんぷん試験紙：

ADVANTEC

恒温槽：CB-302（井内盛栄堂）、ICP/MS：Agilent7700x（アジレント・テクノロジーズ）

分光光度計、オートシッパ（10mmセルに相当）：U5300（日立ハイテク）

孔径0.45 $\mu$ mメンブレンフィルター：A045A047A（ADVANTEC）

超純水：RFU665DA（ADVANTEC）で精製

DPC：富士フィルム和光純薬 クロム（VI）測定用（調製後に不溶物がある場合はろ紙5種B（ADVANTEC）でろ過した。）

硫酸：富士フィルム和光純薬 有害金属測定用、クロム（VI）標準液：関東化学 原子吸光分析用

次亜塩素酸ナトリウム溶液：富士フィルム和光純薬化学用

その他の試薬は全て富士フィルム和光純薬製の特級試薬を使用した。

## (2) 方法

当所では飛灰処理物の六価クロム化合物の測定はJIS K0400-65-20の前処理を行い、妨害物質を除去した後に比色操作をする方法を採用していたため、精度管理調査においてもこの方法を一部採用した。同方法では比色操作の際に標準液にりん酸を添加することとされているが、告示法に従い、硫酸を使用した逆添加法で行った。試験操作の概要を図1に示した。

この時の定量下限値は0.025mg/Lで、報告下限値0.05mg/Lを確保するには2倍希釈が限界であった。

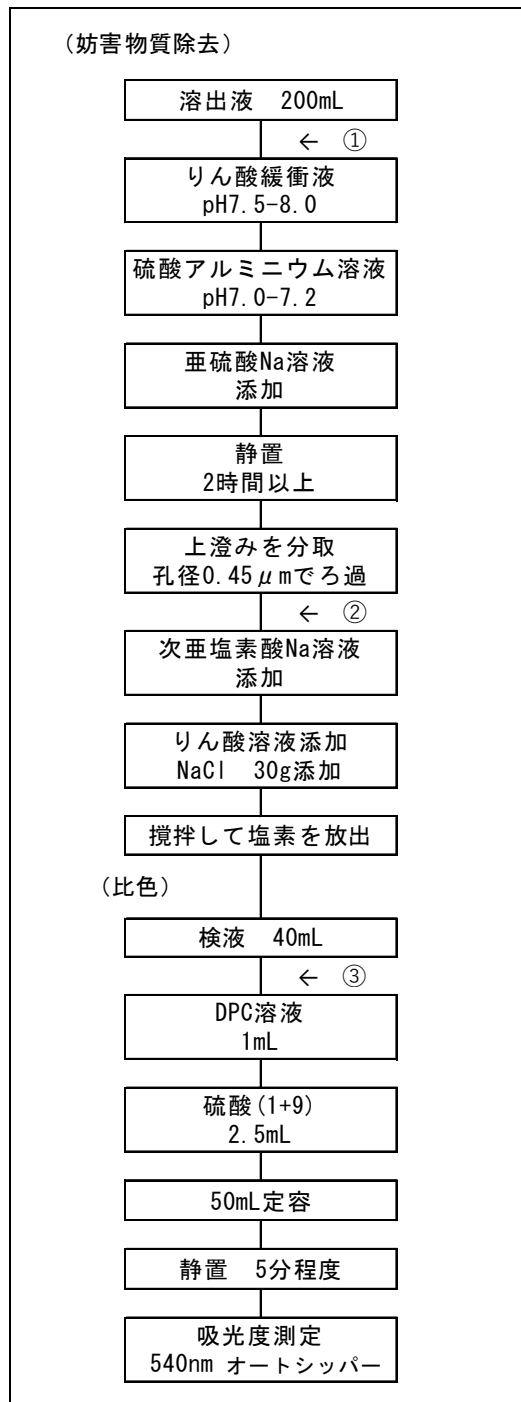


図1 JIS K0400-65-20を採用した試験操作の概要



### 3 精度管理調査の結果

精度管理調査における、外れ値棄却後の基本統計量及び当所の提出した結果を表1に示した<sup>2)</sup>。表中の平均値、中央値は外れ値棄却後の値であり、添加回収率は比色操作時に標準を添加した時の値である。

配布標準液の結果は全体の平均値及び中央値とほぼ同じだったが、ばいじん試料及び配布溶出液については6割程度の値と低い傾向だった。精度管理調査結果報告書には、比色時の発色異常を避ける目的で可能な限り希釈することが望ましいこと、希釈倍率が低い機関においては低い値となっているという指摘があったが、当所の場合、比色時に標準を添加した場合に概ね100%の回収率が得られていることから、発色異常はなかったと考えられる。当所の結果が低い値となった原因として、前処理中に六価クロム化合物が失われた可能性が考えられた。

表1 精度管理調査結果

	ばいじん試料 (3回平均値)	配布溶出液	配布標準液		ばいじん試料 (3回平均値)	配布溶出液	配布標準液
回答数	83	78	80	当所提出値 (mg/L)	0.277	0.260	0.996
平均値 (mg/L)	0.351	0.400	0.985	提出値変動係数 (%)	5.4	-	-
標準偏差 (mg/L)	0.0951	0.0268	0.0389	希釈倍率	3.125	3.125	10
最小値 (mg/L)	0.0521	0.312	0.873	添加回収率 (%)	100	99	99
最大値 (mg/L)	0.511	0.480	1.09	提出値/平均値 (%)	64.7	65.0	101
中央値 (mg/L)	0.367	0.402	0.987	提出値/中央値 (%)	61.9	64.7	101
変動係数 (%)	27.1	6.7	3.9	当所で採用した分析法	JISK0400-65-20 逆添加法		逆添加法

### 4 前処理における添加回収試験

超純水に対して、金属イオンや酸化性物質、還元性物質等の妨害物質を除去する操作の前に標準液を添加し、その回収率を確認した。(添加濃度：+0.075mg/L)  
その結果を表2に示した。

回収率は60%程度と低く、精度管理調査の結果における当所の提出値と中央値の比に近い傾向を示しており、この回収率が外れ値となる原因と考えられた。

次に飛灰処理物の溶出液における回収率を確認した。試料を無希釈、2倍希釈、4倍希釈したものに同様に標準を添加し、回収率を確認した。ここでは試料からは検出されないとして評価した。その結果を表3に示した。

希釈倍率の増加により回収率の改善の傾向は見られたものの、4倍希釈でも16%と低く、良好な回収率を得るにはさらなる希釈が必要と考えられた。

表2 添加回収試験結果(超純水)

希釈倍率	測定濃度 (mg/L)	回収率 (%)
1	0.00728	9.7
2	0.00768	10
4	0.0117	16

表3 添加回収試験結果(試料)

検体No.	測定濃度 (mg/L)	回収率 (%)
1	0.0441	58.7
2	0.0438	58.4
3	0.0437	58.2
4	0.0446	59.5
5	0.0445	59.3

次に、前処理のどの段階で六価クロム化合物が失われているか確認するため、図1中の番号①～③の各段階で標準液の添加を行った。（無希釈試料、添加濃度：+0.075mg/L）その結果を表4に示した。

表4 前処理の各段階での添加回収試験結果

添加のタイミング	測定濃度 (mg/L)	回収率 (%)
①妨害金属イオン及び酸化性物質除去前	0.000275	0.4
②還元性物質除去前	0.000325	0.4
③比色前	0.0697	93

比色段階においては回収率が90%を超えており、発色を妨害する成分は除去できていると考えられたが、妨害金属イオン及び酸化性物質の除去の段階、還元性物質除去の段階ともに回収率は1%未満と低く、回収率の改善には課題が多い結果であった。

## 5 前処理を行わない逆添加法の検証

### (1) 低濃度標準液の直線性

精度管理調査においては、多くの機関が逆添加法を採用しており、またJIS K0400-65-20による前処理を行ったとの報告はなかった。これを受け、飛灰処理物の溶出液を希釈し、JIS K0400-65-20による前処理を行わずに逆添加法で並行試験、添加回収試験を行った。また、試料の希釈を行わない場合、硫酸を加えると白濁して正確な比色操作が困難となり、回収率が5%未満となることが確認できていたことから、比色セルを50mmセルとして、試料を希釈した。逆添加法の概要を図2に示した。

この時、0.1 $\mu$ g/50mLから2 $\mu$ g/50mLの範囲で良好な直線性 ( $r^2=0.9999$ ) を示した。0.1 $\mu$ g/50mLは試料換算で0.0025mg/Lであり、報告下限値が0.05mg/Lであることから最大で20倍希釈が可能であった。

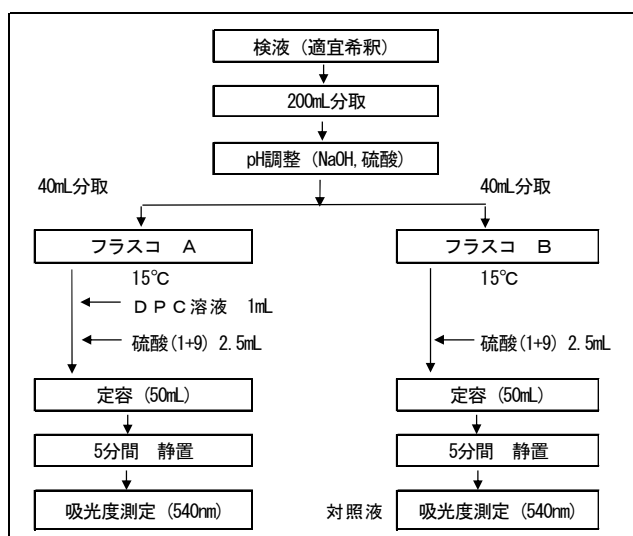


図2 逆添加法の概要

## (2) pH調整の検証

試料を5倍、10倍、20倍に希釈したものを調製し、硫酸でpHを7付近に調整した後の様子を図3に示した。

5倍希釈、10倍希釈液は、硫酸によるpH調整の際に白濁し、比色操作は困難と考えられた。この時、20倍希釈液は目視では着色と懸濁は認められなかった。pH調整の際に懸濁を生じないように、可能な限り希釈するのが望ましいと考えられた。



図3 希釈した試料の様子(pH調整後)  
(左から、5倍希釈、10倍希釈、20倍希釈、純水)

後日改めて20倍希釈液を5つ調製し、添加回収試験を行った。この時、わずかに白濁するものが見られ、pH調整の手順で懸濁の発生に違いが出るものと考えられた。調製した5つそれぞれから測定用試料、添加回収試験用試料、対照液を調製し、並行精度および回収率を確認した。検量線の範囲は0.1~2 $\mu$ g/50mLで、添加回収試験は0.5 $\mu$ gを添加して行った。その結果を表5に示した。

表5 20倍希釈試料の添加回収試験結果

	測定値 ( $\mu$ g)		回収率 (%)
	試料	添加試料	
溶出液①	0.219	0.691	94
溶出液②	0.579	0.849	54
溶出液③	0.514	0.879	73
溶出液④	0.301	0.657	71
溶出液⑤	0.299	0.667	74
RSD (%)	40.6	14.2	19.6

試料は同様にpH調整を行ったが、それぞれわずかに色調が異なる様子が見られた。溶出液①の回収率が最も良好だったことから、発色妨害はなかったと考えられるが、測定値は最も低値であった。一方で、回収率の最も低い溶出液②は、発色妨害を受けていると考えられるが、測定値は最も高いことから異常発色があったと考えられた。5つの測定値は大きくバラつき、課題が残る結果であった。

これらのバラつきの原因がpH調整の操作によるものと考え、上記と同じ試料を20倍に希釈してpHを調整したものを500mL程度作成し、ここから測定用試料、添加回収試験用試料をそれぞれ5つと対照液を調製し、並行精度と回収率を確認した。回収率は試料測定値の平均値と添加試料の測定値から算出した。その結果を表6に示した。

表6 20倍希釈試料の添加回収試験結果(同一pH調整)

	測定値 (μg)		回収率 (%)
	試料	添加試料	
溶出液①	0.146	0.603	91
溶出液②	0.140	0.558	82
溶出液③	0.149	0.627	95
溶出液④	0.149	0.598	90
溶出液⑤	0.168	0.554	81
平均値	0.150	0.588	87.8
RSD (%)	7.0	5.3	6.9

機器定量下限値付近の濃度においてRSDが7.0%と良好な結果を得ており、回収率も告示法で望ましいとされている回収率の範囲である80%から120%の間を満足していることから、良好に発色できていると考えられた。このことから、上記の表5の測定値が大きくバラつく原因はpH調整、すなわち硫酸の添加によるものと考えられた。

### (3) 懸濁物質の除去

検討の中で、目視でDPCによるピンク色の発色が認められるにも関わらず、定量値が明らかに低値を示す場合があった。これは作成した対照液が高い吸光度を示すことが原因として考えられた。比色操作時にも硫酸を添加することから、精度管理調査説明会（令和元年11月6日開催）で説明があったように、目視で判別できない懸濁が生じている可能性が考えられた。また、上記のpH調整の例のように硫酸の添加により生じる懸濁は一樣ではないことから、目視で懸濁が認められない場合であっても、懸濁により検液と対照液の不一致が生じる場合が予想されたため、吸光度の測定の前に孔径0.45μmのメンブレンフィルターでろ過する操作を加えた。また、発色妨害や異常発色が予想されることから、さらなる希釈とそれに伴う測定の高感度化が望ましいと考えられた。これにより使用するセルを100mmとし、標準液の感度と直線性を確認したところ、0.05~1μg/50mLの範囲（試料換算で0.00125mg/Lから0.025mg/L）において良好な結果（表7、図4）が得られた。この時、試料は40倍希釈が可能であった。

表7 標準液濃度と吸光度および定量計算値

標準液濃度 (μg/50mL)	吸光度	定量値 (μg)
0	0.00009	-0.002
0.05	0.00843	0.048
0.1	0.01741	0.101
0.2	0.03524	0.206
0.5	0.08586	0.505
1.0	0.16922	0.997

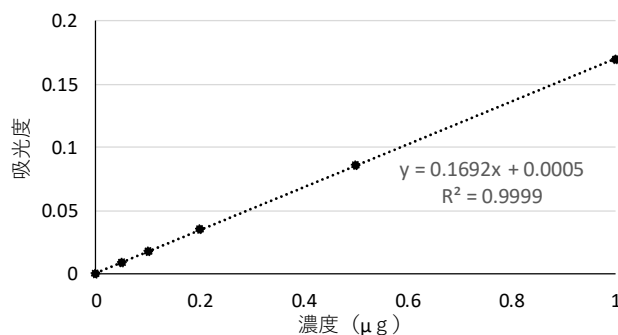


図4 DPC六価クロムの検量線

また、0.05、0.1 $\mu$ g/50mLの標準液の再現性を確認したところ、いずれもRSD 4%程度を示し、良好な結果（表8）であった。

試料を40倍に希釈してpH調整したものを500mL程度作成し、ここから測定用試料、添加回収試験用試料をそれぞれ5つと対照液を調製し、並行精度と回収率を確認した。いずれも良好な再現性と回収率（表9）であった。

表8 標準液の並行精度

	0.05 $\mu$ g/50mL	0.1 $\mu$ g/50mL
	吸光度	吸光度
1	0.00561	0.01360
2	0.00615	0.01534
3	0.00616	0.01496
4	0.00616	0.01532
5	0.00610	0.01506
6	0.00629	0.01534
7	0.00598	0.01528
平均値	0.00606	0.01499
RSD (%)	3.6	4.2

表9 40倍希釈試料の添加回収試験結果(同一pH調整)

	測定値 ( $\mu$ g)		回収率 (%)
	試料	添加試料	
溶出液①	0.0602	0.5309	94
溶出液②	0.0597	0.5503	98
溶出液③	0.0598	0.5422	96
溶出液④	0.0627	0.5479	97
溶出液⑤	0.0602	0.5514	98
平均値	0.0605	0.5445	
RSD (%)	2.0	1.5	

## 6 試験法改善後の結果

飛灰処理物は月に1回の頻度で試験を行っている。令和3年5月から12月の期間において、逆添加法で六価クロム化合物を試験すると同時に、異常値判定の目的でICP/MSで全クロムを測定した。逆添加法での測定値および添加回収率、ICP/MSで測定した全クロムの測定値を表10に示した（但し、6月と9月の六価クロムの定量値は定量下限値（0.05 $\mu$ g）未満の為、参考値）。添加回収率はおおむね80~100%であったが、72%という結果もあった。また、六価クロムの全クロムに占める割合は3割から6割程度と幅広かった。

表10 六価クロムと全クロムの測定結果一覧

	六価クロム			全クロム	六価/ 全クロム (%)
	定量値 ( $\mu$ g)	試料換算濃度 (mg/L)	添加 回収率 (%)*	濃度 (mg/L)	
5月	0.0910	0.0910	72	0.1856	49
6月	(0.0312)	0.0312	83	0.1157	27
7月	0.0670	0.0670	93	0.1243	54
8月	0.0501	0.0501	98	0.1801	28
9月	(0.0154)	0.0154	99	0.1353	11
10月	0.0605	0.0605	94	0.0928	65
11月	0.1418	0.1418	94	0.2651	53
12月	0.1184	0.1184	84	0.2563	46

\* 0.5  $\mu$ g 添加

## 7 まとめ

廃棄物中の六価クロム化合物について、告示法に従い、逆添加法の分析条件の検討および添加回収試験を行った。

試料中の成分や、硫酸の添加によって生じる懸濁が測定を妨害すると考えられたことから、試料を可能な限り希釈して妨害を生じにくくするとともに、吸光度測定前にろ過すること、光路長の長いセルを使用することで良好な結果を得ることができた。添加回収試験の一部の結果においては、告示法で望ましいとされている回収率（80%～120%）を満たさない結果もあった。近年、六価クロム化合物は、水道水質基準の強化に伴って環境基準も強化されたことから、いずれは廃棄物の基準の強化も見込まれる。このような状況の中、当研究所でも引き続きこの試験法の検証や検討を行っていききたい。

## 文 献

- 1) 環境省：産業廃棄物の検定方法に係る分析操作マニュアル（第2版）、2019
- 2) 環境省：令和元年度「産業廃棄物に含まれる金属等の検定方法」精度管理調査結果、2020

## ノート

### 固形食品に含まれる食品添加物の抽出効率に関する調査

#### <概要>

漬物や魚肉練り製品などの固形食品試料においては、食品添加物は試料内部に含まれているため、細切・均質化处理により、内部の添加物をいかに抽出するかが重要となってくる。そこで細切の大きさでどの程度抽出されているか調査した。

ソルビン酸を使用している奈良漬及びかまぼこ、アセスルファムカリウムを使用しているたくあん漬を試料とし、試料の大きさは3 cm角状、5 mm角状、ペースト状の3通りとした。ソルビン酸は水蒸気蒸留法で、アセスルファムカリウムは透析法で測定した。

結果は水蒸気蒸留法では3 cm角状と5 mm角状で測定値に1.58倍～2.08倍の差が見られた。透析法では3 cm角状と5 mm角状にほとんど差が見られなかった。また、どちらの検査方法においても、5 mm角状とペースト状による差は見られなかった。





新潟市衛生環境研究所は、SDGs の 4 つのゴール、5 つのターゲットに関連する本市の取組を、科学技術的な側面から支援しています。



ゴール 3：あらゆる年齢のすべての人々の健康的な生活を確保し、福祉を促進する

ターゲット 3.3 2030 年までに、エイズ、結核、マラリア及び顧みられない熱帯病といった伝染病を根絶するとともに肝炎、水系感染症及びその他の感染症に対処する

ターゲット 3.9 2030 年までに、有害化学物質、ならびに大気、水質及び土壌の汚染による死亡及び疾病の件数を大幅に減少させる



ゴール 6：すべての人々の水の衛生の利用可能性と持続可能な管理を確保する

ターゲット 6.3 2030 年までに、汚染の減少、投棄廃絶と有害な化学物や物質の放出の最小化、未処理の排水の割合半減及び再生利用と安全な再利用の世界的規模での大幅な増加により、水質を改善する



ゴール 11：包摂的で安全かつ強靱（レジリエント）で持続可能な都市および人間居住を実現する

ターゲット 11.6 2030 年までに、大気の大気質及び一般並びにその他の廃棄物の管理に特別な注意を払うことによるものを含め、都市の一人当たりの環境上の悪影響を軽減する



ゴール 14：持続可能な開発の丹寧海洋。海洋資源を保全し、時速可能な形で利用する

ターゲット 14.1 2025 年までに、海洋堆積物や富栄養化を含む、特に陸上活動による汚染など、あらゆる種類の海洋汚染を防止し、大幅に削減する

## 新潟市衛生環境研究所の案内図



- JR：越後線寺尾駅（新潟駅から15分）下車，徒歩20分
- バス：JR新潟駅前よりBRT萬代橋ライン乗車－「青山」下車（乗り換え）  
大堀線W4乗車－「坂井東2丁目」下車，徒歩7分
- 自家用車：新潟西バイパス 小新インターまたは亀貝インターから5分

### 新潟市衛生環境研究所年報 (調査研究編)

第 4 6 号  
令和 3 年度  
令和 5 年 3 月 発行

編集・発行 新潟市衛生環境研究所  
〒950-2023 新潟市西区小新 2151 番地 1  
TEL 025(231)1231  
FAX 025(230)5818  
e-mail: eisei.rc@city.niigata.lg.jp