

令和 6 年 度

# 新潟市衛生環境研究所年報

( 調査研究編 )

第 49 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 新潟市における 2024/25 シーズンのインフルエンザウイルス検出状況について P 1
- 2 新潟市における CRE 感染症とその菌株に関する調査 (2024) P 7

(環境科学室)

- 3 新潟市沿岸海域における水質汚濁要因調査 (2024 年度)  
ーCOD に及ぼす溶存有機物の影響ー P11
- 4 鳥屋野潟の水質に及ぼす溶存有機物の影響調査 P22
- 5 新潟市内のダイコン圃場における土壌調査  
ー土壌中の微量要素から見たダイコンの生育不良についてー P30
- 6 災害時等における化学物質の網羅的簡易迅速測定法の習得について P40

### ノート

- 1 下水中の新型コロナウイルスのモニタリングについて P53
- 2 保護猫を対象とした急性熱性血小板減少症候群 (SFTS) 調査 P54
- 3 LC-MS/MS によるテトラミン分析法の検討 P55
- 4 鳥屋野潟水域弁天橋における溶存有機物調査  
有機物と錯体を形成していない鉄の簡易的な除去方法について P58

# 新潟市における 2024/25 シーズンのインフルエンザウイルス検出状況について

衛生科学室 坂井 香月・小池 一斗・北 弘美

## 概 要

新潟市における 2024/25 シーズンのインフルエンザは、2024 年 11 月に 1 医療機関あたりの患者報告数が 1.00 を超え流行開始となり、2024 年 12 月にピークを迎え、2025 年 5 月に 1.00 を下回った。この推移は新型コロナウイルス感染症流行以前と類似しており、流行期間が長期化した 2023/24 シーズンよりも患者報告数は減少した。

シーズンを通して A/H1pdm09 亜型が主流であったが、2025 年に入ってから A/H3 亜型の検出が増加した。B/Victoria 系統はシーズンを通して数株検出された。分離ウイルス 59 株の HI 試験による抗原性解析では、すべてワクチン株と抗原性類似株であることを確認した。また、抗インフルエンザ薬剤耐性サーベイランスでは、S247N 変異株が 1 株確認された。

## 1 はじめに

冬季を中心に流行するインフルエンザウイルスは、呼吸器系疾患の原因となる病原体のひとつであり、国立感染症研究所（以下「感染研」）が主体となったサーベイランスが行われている。全国地方衛生研究所により分離されたウイルスについて、総合的に遺伝子系統樹解析や抗原性解析等が行われ、順次情報が還元されている。当所においても感染症発生動向調査の一環として採取された検体について毎シーズンサーベイランスを実施している。

当市では、新型コロナウイルス感染症の流行以降、インフルエンザウイルスの流行は警報レベルを下回る傾向にあったが、2023/24 シーズンに引き続き警報レベルを上回る流行がみられた。本報では、2024/25 シーズン発生動向と分離状況について報告する。

## 2 2024/25 シーズン患者発生状況

全国における 2024/25 シーズンのインフルエンザは、2024 年第 44 週（10 月 28 日～）に定点当たり報告数が 1.04 となり、流行開始の指標である 1.00 を上回った。第 52 週（12 月 23 日～）に 64.4 となりピークを迎え、以降は減少し、2025 年第 18 週（4 月 28 日～）に 1.00 を下回った。しかし、その後は定点当たり報告数が 0.3 程度と、例年より比較的高い水準で推移した。<sup>1)</sup>

当市においては 2024 年第 46 週（11 月 11 日～）に定点当たり報告数が 1.64 となり、流行が始まった。その後、流行は徐々に拡大し、第 52 週に警報レベルの 30 を上回りピークを迎えた。その後は減少し、2025 年第 18 週には 1.00 を下回り、低い水準で推移した。2023/24 シーズンと比較すると、流行開始は遅かったが収束は同時期であり、これらの動向は新潟県や全国の推移と類似していた。（図 1）

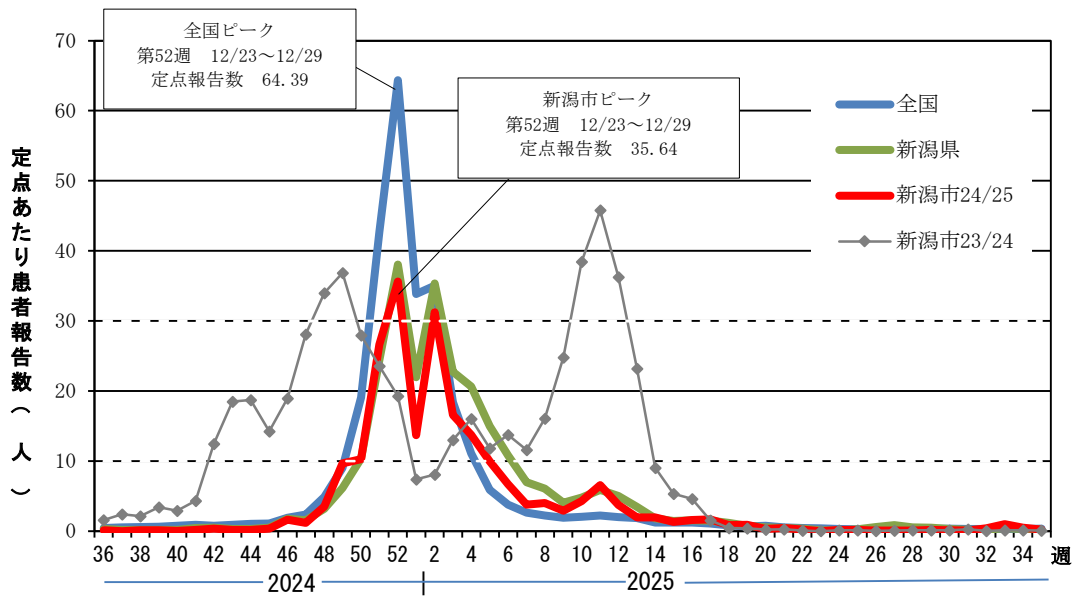


図1 2024/25 シーズンインフルエンザウイルス定点患者報告数（全国・新潟県・新潟市）<sup>2)3)</sup>

### 3 病原体サーベイランス

#### 3.1 材料

2024年9月から2025年5月末までに、病原体定点医療機関等2施設でインフルエンザあるいはインフルエンザ様疾患と診断された患者より採取された咽頭拭い液60件、鼻腔拭い液4件を材料とした。なお、6月から8月末までは、急性呼吸器感染症（ARI）定点から搬入された検体でインフルエンザ陽性となったものはなかった。

#### 3.2 方法

##### 3.2.1 インフルエンザウイルスの分離

分離方法は、原則として病原体検出マニュアル「インフルエンザ診断マニュアル(第5版)」<sup>4)</sup>（以下「病原体検出マニュアル」）に従って実施した。24穴プレートに4日間単層培養したMDCK細胞、CaCo-2細胞等に臨床検体100 $\mu$ Lを接種し、維持培地を用いて5%CO<sub>2</sub>、33°Cで培養した。

細胞変性効果（以下「CPE」）が確認された時点で培養上清を回収した。14日間観察しCPEが見られなかったものについては、2代目まで継代培養を行った。

その後、0.75%モルモット血球を用いて得られた培養上清中のHA（赤血球凝集）活性を測定し、8HA/mL以上のウイルス株について、亜型同定および抗原性解析に進んだ。

##### 3.2.2 分離ウイルスの亜型同定および抗原性解析

HA価が8HA/mL以上得られた分離ウイルス株については、感染研から配布された「2024/25シーズン用インフルエンザウイルス亜型系統同定キット」（以下「同定キット」）を用い、赤血球凝集抑制（HI）試験による亜型同定試験を実施した。

HA価が8HA/mL未満の株については、リアルタイムPCRにより亜型を同定した。

### 3.2.3 抗インフルエンザ薬 耐性マーカー (NA H275Y 及び S247N) の同定

分離された A/H1pdm09 亜型ウイルスについて、感染研から配布された「A(H1N1) pdm09 NA H275Y/NA S247N 耐性株検出法 実験プロトコール (2025年6月 ver.5)」に従って、Taq Man RT-PCR 法によりノイラミニダーゼ阻害薬耐性マーカーである NA 遺伝子上の H275Y 及び S247N について変異の有無を調べた。

### 3.2.4 抗インフルエンザ薬 耐性マーカー (PA I38X) の同定

分離されたウイルスについて、病原体検出マニュアルに準じ、シーケンス法を用いて、バロキサビル耐性マーカーである PA 遺伝子上の I38X 変異の有無を調べた。

## 4 結果

### 4.1 ウイルスの分離検出状況

培養の結果、64 検体中 59 検体からウイルスが分離された。型・亜型別割合は、A/H1pdm09 亜型が 34 株 (57.6%)、A/H3 亜型が 21 株 (35.6%)、B/Victoria 系統が 4 株 (6.8%) であった。B/山形系統は検出されなかった。(図 2)

検体採取週別では、シーズンを通して主に A/H1pdm09 亜型が検出され、第 3 週以降は A/H3 亜型の検出が増加した。B/Victoria 系統はシーズンを通して数株検出された。(図 3)

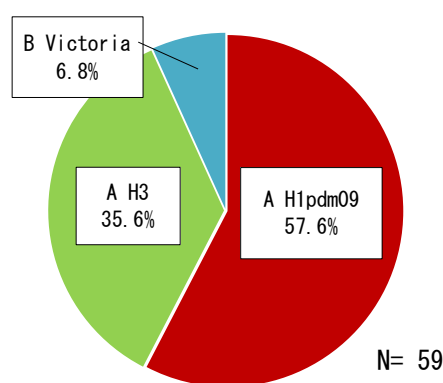


図 2 分離ウイルス亜型割合 (新潟市 2024/25 シーズン)

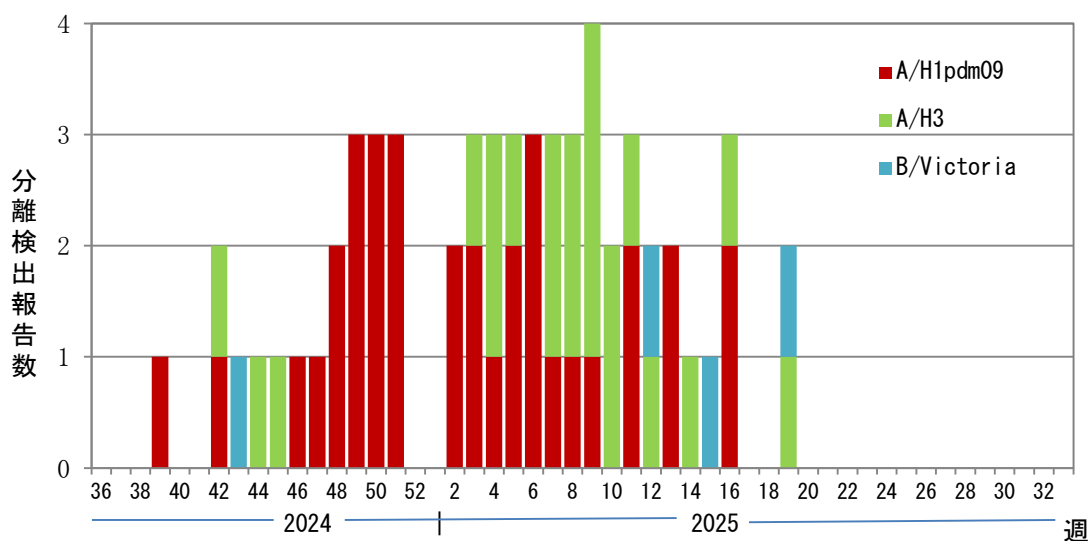


図 3 検体採取週別インフルエンザウイルス分離・検出数 (新潟市 2024/25 シーズン)

#### 4.2.1 分離ウイルスの抗原性解析

分離株 59 株すべてで HA 価が 8 HA/mL 以上得られ、同定キットを用いた HI 試験を実施した。

分離株の HI 価をホモ HI 価と比較し、4 倍以内の値を示した株を抗原性類似株、8 倍以上の値を示した株を抗原性変異株と判定した。この結果、8 倍以上の値を示した株はなく、すべて抗原性類似株であった。(図 4)

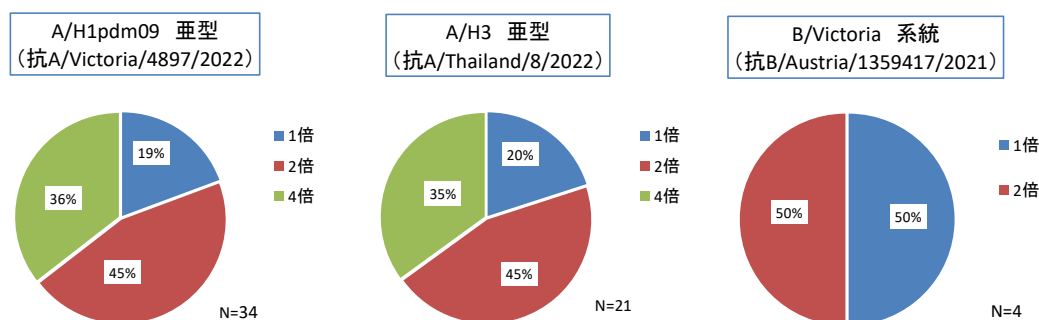


図 4 ホモ HI 価と分離株 HI 価の比較

#### 4.2.2 感染研に分与した株の解析結果

分離株の一部 (17 株) を感染研へ分与し、抗原性解析及び遺伝子系統樹解析が行われ、その結果が還元された。(表 1)

表 1 感染研での解析結果

No	当所分離株 No	検体採取日	型/亜型・系統	抗原性解析	サブクレード
1	A/24156/2024	2024/9/23	A/H1pdm09	類似株	C.1.9
2	A/24158/2024	2024/10/17	A/H1pdm09	類似株	C.1.9
3	A/24164/2024	2024/11/23	A/H1pdm09	類似株	C.1.9.3
4	A/24166/2024	2024/12/1	A/H1pdm09	類似株	C.1.9.3
5	A/25111/2025	2025/2/2	A/H1pdm09	類似株	C.1.9.3
6	A/25135/2025	2025/3/30	A/H1pdm09	異なる株	D.3.1
7	A/25140/2025	2025/4/16	A/H1pdm09	類似株	D.3.1
8	A/24157/2024	2024/10/14	A/H3	類似株	J2.2
9	A/24160/2024	2024/11/3	A/H3	類似株	J2.2
10	A/24161/2024	2024/11/8	A/H3	類似株	J2.2
11	A/25113/2025	2025/1/29	A/H3	類似株	J2
12	A/25117/2025	2025/2/16	A/H3	類似株	J2.2
13	A/25132/2025	2025/3/22	A/H3	類似株	J2.2
14	A/25144/2025	2025/5/10	A/H3	類似株	J.2.2
15	B/24159/2024	2024/10/23	B/Victoria	類似株	C.5.6
16	B/25133/2025	2025/3/23	B/Victoria	類似株	C.5.7
17	B/25142/2025	2025/5/5	B/Victoria	類似株	C.5.1

この結果によると、表 1 の No6. A/H1pdm09 亜型 1 株において、抗原性がワクチン株と異なる株と判定された。なお、当所の HI 試験においては、抗 A/Victoria/4897/2022 ウサギ血清を使用した。感染研では、これとは別のワクチン推奨株 Wisconsin/67/22 (サブクレ

ード C.1.1) に対する血清を用いて HI 試験を行ったために生じた差の可能性がある。

また、この株は HA 抗原部位にアミノ酸置換が 5 カ所に認められた (I460T、V520A、R113K、K156N、Q193K) が、HA 遺伝子系統樹上特異的なサブクレードに属するものではなく、No7 とともにサブクレード D.3.1 に分類され、国内流行株と一致していた。

この分離株以外は、すべてワクチン株と抗原性が類似していると判定された。

#### 4.3 抗インフルエンザ薬耐性マーカーの同定

A/H1pdm09 亜型 34 株について、ノイラミニダーゼ阻害薬耐性マーカーである NA 遺伝子上の H275Y 及び S247N 変異の有無を調べた結果、1 株について S247N 変異が確認された。

PA 遺伝子上の I38X 変異のシーケンス解析では、解析を実施した A/H1pdm09 亜型 11 株、A/H3 亜型 12 株、B/Victoria 系統 4 株について変異は確認されなかった。

### 5 まとめと考察

新潟市における 2024/25 シーズンのインフルエンザ患者の発生状況は、流行開始及び収束は全国の推移とほぼ同時期であり、流行のピークについては同じ週であった。前シーズンと比較すると、流行開始は遅かったが収束は同時期であり、これらの動向は新潟県や全国の推移と類似していた。

当所が分離検出したウイルスは、シーズンを通して A/H1pdm09 亜型が主となり、2025 年以降は A/H3 亜型の検出が増加した。B/Victoria 系統はシーズンを通して数株検出された。

また、感染研が実施した国内株および海外株についての HA 遺伝子系統樹解析によると、国内では A 型において、A/H1pdm09 亜型はサブクレード C.1.9.3、C.1.9、D.3.1 などが検出され、シーズン後半では D.3.1 が主流であった<sup>1)</sup>。当所が感染研へ分与した 7 株 (表 1 No. 1~7) と全国の流行株および流行時期は一致していた。

一方、A/H3 亜型の国内流行株は J.2、J.2.2、B/Victoria 系統の国内流行株は C.5.7、C.5.6、C.5.1、C.5.6.1 であったが<sup>2)</sup>、当所が分与した A/H3 亜型 7 株 (表 1 No. 8~14)、B/Victoria 系統 3 株 (表 1 No.15~17) もこれらと一致していた。

A/H3 亜型ウイルスに関しては、MDCK 細胞での分離効率の低下<sup>4)</sup> が報告されており、当所が 2024/25 シーズンに分離した株においても 21 株中 5 株について MDCK 細胞での CPE が確認できず、その内 3 株について HA 試験を実施したが HA 価の上昇は認められなかった。

抗インフルエンザ薬耐性株サーベイランスでは、オセルタミビル耐性 H275Y 変異及びパロキサビル耐性 I38X 変異を有するウイルスの検出は、これまで国内では散発的ではあるが、日本は世界最大の抗インフルエンザ薬使用国であることから、薬剤耐性株の検出状況を迅速に把握することは、公衆衛生上重要である<sup>5)</sup>。今シーズンにおいては、A/H1pdm09 亜型 1 株において S247N 変異を検出したことから、引き続き感染研が行っているサーベイランスに協力する必要があると考えられる。

## 謝辞

検査材料の採取にご協力いただきました医療機関の方々に深謝いたします。

## 参考文献

- 1) 病原微生物検出情報（月報）Vol.46 No.11（No.549）2025年11月発行
- 2) 厚生労働省 インフルエンザウイルスに関する報道発表資料  
[https://www.mhlw.go.jp/stf/seisakunitsuite/bunya/kenkou\\_iryuu/kenkou/kekaku-kansenshou01/houdou\\_00014.html](https://www.mhlw.go.jp/stf/seisakunitsuite/bunya/kenkou_iryuu/kenkou/kekaku-kansenshou01/houdou_00014.html)
- 3) 新潟市:新潟市感染症情報（週報）  
[https://www.city.niigata.lg.jp/iryuu/kenkou/yobou\\_kansen/400kansen/0403shuho\\_1.html](https://www.city.niigata.lg.jp/iryuu/kenkou/yobou_kansen/400kansen/0403shuho_1.html)
- 4) 国立感染症研究所 病原体検出マニュアル インフルエンザ診断マニュアル（第5版）  
令和5年8月
- 5) 抗インフルエンザ薬剤耐性株サーベイランス（2025年12月4日現在）  
<https://www.niid.go.jp/niid/ja/influ-resist/>



# 新潟市における CRE 感染症とその菌株に関する調査（2024）

衛生科学室 坂井 裕生、岩本 幸

## 1. 概要と目的

広域抗菌薬であるカルバペネム系抗菌薬に対して耐性を持ったカルバペネム耐性腸内細菌目細菌（以下、CRE）感染症が世界的に問題となっている。健常人の腸管内にも常在する一部の菌において、抗菌薬の不適切使用などを原因として、抗菌薬に抵抗性を持つものが増えている状況の中、当市においても CRE 感染症およびその菌株についての実態把握が重要性を増している。本調査では、当市における CRE 感染症およびその菌株の検査結果を総括した。

## 2. 方法

### 1) 対象の症例および供試菌株

2022 年度から 2025 年度までに感染症法に基づき新潟市保健所に届出がされ、菌株提供のあった 31 症例 33 株について、届出に記載された情報に基づき、分離検体、年代、性別および、耐性の判定に用いた薬剤について集計し、その菌株を供試した。

### 2) 菌種同定およびカルバペネマーゼ産生スクリーニング試験

菌種同定には、菌種同定キット API 20E を用いた。

スクリーニング試験は、メロペネム、セフトラジジムおよびセフメタゾールディスクと各種  $\beta$ -ラクタマーゼに特異的な阻害剤を用いて病原体検出マニュアルに記載された方法<sup>1)</sup>に従い実施した。阻害剤は、メタロ- $\beta$ -ラクタマーゼには、メルカプト酢酸ナトリウム（SMA）ディスクを、セリン- $\beta$ -ラクタマーゼ（KPC 型カルバペネマーゼおよび AmpC 型  $\beta$ -ラクタマーゼ（以下、AmpC））には、3-アミノフェニルボロン酸とクロキサシリンを使用した。

### 3) $\beta$ -ラクタマーゼ遺伝子の検出および型別

カルバペネマーゼ遺伝子（IMP 型、NDM 型、KPC 型、OXA-48 型、VIM 型、GES 型）および AmpC 遺伝子（FOX 型、ACC 型、CIT 型、DHA 型、EBC 型、MOX 型）は PCR 法<sup>2)</sup>で検出した。また、得られた産物はシーケンス解析を行った。

## 3. 結果

届出情報の集計結果および菌株の解析結果を表 1 にまとめた。

### 1) 検体数

2022 年度 14 株、2023 年度 7 株、2024 年度 12 株で計 33 株であった。平均すると年 11 件であり、増加傾向はみられなかった。全国は、2022 年 2,016 株、2023 年 2,113 株、2024 年 2,044 株（2024 年 11 月 27 日時点届出数）だった<sup>2)</sup>。

表1 2022年度から2024年度までに届出された症例とその菌株一覧

No.	性別	年齢	薬剤(届出)	分離検体	菌種(API)	β-ラクタマーゼ遺伝子		阻害剤を用いたβ-ラクタマーゼ産生性				
						カルバペネマーゼ遺伝子	AmpC遺伝子	SMA	ボロン酸		クロキサシリン	
									MPM	CMZ	MPM	CMZ
1	男	0	MPM, IPM+CMZ	尿	<i>Klebsiella aerogenes</i>	-	EBC型	-	+	-	-	-
2	女	84	IPM+CMZ	血液	<i>Enterobacter cloacae</i>	IMP型 (IMP-1)	EBC型	+	-	-	-	-
3	女	97	IPM+CMZ	尿	<i>Escherichia coli</i>	IMP型 (IMP-1)	-	+	-	-	-	-
4	女	69	IPM+CMZ	血液	<i>Klebsiella aerogenes</i>	-	-	-	-	+	-	+
5	男	66	IPM+CMZ	血液	<i>Klebsiella pneumoniae</i>	-	-	-	-	-	-	-
6			IPM+CMZ	血液	<i>Klebsiella pneumoniae</i>	-	-	-	-	+	-	-
7	男	77	MPM	膿(腹壁膿瘍)	<i>Klebsiella aerogenes</i>	-	-	-	+	-	+	-
8	男	79	IPM+CMZ	血液	<i>Serratia marcescens</i>	-	-	-	-	+	-	+
9	男	77	IPM+CMZ	胆汁	<i>Klebsiella aerogenes</i>	-	-	-	-	+	-	+
10	女	91	IPM+CMZ	血液	<i>Klebsiella aerogenes</i>	-	EBC型	-	-	+	-	+
11			IPM+CMZ	尿	<i>Klebsiella aerogenes</i>	-	EBC型	-	-	+	-	-
12	男	71	IPM+CMZ	尿	<i>Klebsiella aerogenes</i>	-	EBC型	-	-	+	-	+
13	男	86	IPM+CMZ	血液	<i>Enterobacter cloacae</i>	-	-	-	-	-	-	+
14	女	94	MPM, IPM+CMZ	血液	<i>Klebsiella aerogenes</i>	-	EBC型	-	-	+	-	+
15	女	74	IPM+CMZ	胆汁	<i>Klebsiella aerogenes</i>	-	EBC型	-	-	+	-	+
16	女	91	IPM+CMZ	尿	<i>Enterobacter cloacae</i>	-	-	-	-	+	-	+
17	男	81	IPM+CMZ	喀痰	<i>Klebsiella aerogenes</i>	-	-	-	+	-	-	-
18	男	80	MPM, IPM+CMZ	喀痰	<i>Klebsiella aerogenes</i>	-	-	-	+	-	-	-
19	女	76	MPM	腹水	<i>Klebsiella oxytoca</i>	GES型 (GES-24/50)*	-	-	-	+	-	-
20	男	96	MPM	血液	<i>Klebsiella pneumoniae</i>	-	-	-	-	-	-	-
21	女	92	IPM+CMZ	肝膿瘍	<i>Enterobacter cloacae</i>	-	-	-	-	+	-	+
22	女	46	MPM	尿	<i>Enterobacter cloacae</i>	IMP型 (IMP-1)	EBC型	+	-	-	-	-
23	女	85	MPM, IPM+CMZ	血液	<i>Enterobacter cloacae</i>	-	EBC型	-	-	+	-	-
24	女	49	MPM, IPM+CMZ	血液	<i>Escherichia coli</i>	-	-	-	-	-	-	-
25	男	71	IPM+CMZ	血液	<i>Enterobacter cloacae</i>	IMP型 (IMP-1)	-	+	-	-	-	-
26	男	87	IPM+CMZ	血液	<i>Klebsiella aerogenes</i>	-	EBC型	-	-	+	-	+
27	男	81	IPM+CMZ	喀痰	<i>Enterobacter cloacae</i>	-	EBC型	-	-	+	-	+
28	男	80	IPM+CMZ	尿	<i>Klebsiella aerogenes</i>	-	EBC型	-	-	+	-	+
29	男	81	IPM+CMZ	喀痰	<i>Enterobacter asburiae</i>	-	EBC型	-	-	+	-	+
30	男	95	MPM	喀痰	<i>Enterobacter asburiae</i>	-	EBC型	-	-	+	-	+
31	男	87	MPM, IPM+CMZ	喀痰	<i>Pantoea spp</i>	-	DHA型	-	+	-	-	-
32	男	80	IPM+CMZ	尿	<i>Escherichia coli</i>	-	-	-	+	-	+	+
33	男	71	MPM, IPM+CMZ	腹水	<i>Klebsiella oxytoca</i>	-	-	-	-	-	-	-

\*: GES-24とGES-50はプライマー領域の変異のため区別できなかった。  
*Enterobacter aerogenes*は、*Klebsiella aerogenes*とした。  
*Enterobacter cloacae*および*Enterobacter asburiae*は、*Enterobacter cloacae complex*に含まれる。

## 2) 基本情報

年齢の中央値は、80歳であった。年代は、60歳以上が全体の90%を占めた。性別は、男性が19例(58%)、女性が12例(42%)であった。全国は、年齢の中央値は、77歳であった。性別は、男性が61.4%、女性が38.6%であった。

当市の患者属性も高齢者が多く、男性比率が高い全国と同様の傾向がみられた。

### 3) 検査結果

菌種同定の結果は、*Enterobacter aerogenes* 13 株 (39.4%)、*Enterobacter cloacae complex* 10 株 (30.3%)、*Klebsiella pneumoniae* 3 株 (9.1%)、*Escherichia coli* 3 株 (9.1%)、*Klebsiella oxytoca* 2 株 (6.1%)、*Serratia marcescens* 1 株 (3.0%) および、その他 1 株 (3.0%) であった。上位 4 菌種では、菌種およびその割合ともに全国とほぼ同様の結果だった<sup>2)</sup>。

スクリーニング試験およびβ-ラクタマーゼ遺伝子の検出の結果は、SMA 陽性だった株は 4 株であり、いずれも IMP 型カルバペネマーゼ遺伝子陽性であった。ボロン酸陽性であった株は 6 株であり、いずれもカルバペネマーゼ遺伝子陰性であった。

また、セフメタゾールに対するボロン酸およびクロキサシリンを用いた AmpC 産生性の鑑別で陽性判定だった 16 株のうち、AmpC 遺伝子を検出した株は 10 株であった。逆に陰性判定だった 17 株のうち、遺伝子を検出した株が 2 株であり、β-ラクタマーゼ遺伝子検査の結果と必ずしも一致しなかった。

菌種毎のβ-ラクタマーゼ遺伝子の検出状況を表 2 に示す。また、全国の同時期のデータでは、カルバペネマーゼ遺伝子の検出割合は 14%程度であった。

表 2 菌種毎のβ-ラクタマーゼ遺伝子検出状況

菌名	カルバペネマーゼ遺伝子		AmpC 遺伝子		遺伝子陰性
	IMP	GES	DHA	EBC	
<i>Enterobacter aerogenes</i>				8	5
<i>Enterobacter cloacae complex</i>	3*			6*	3
<i>Klebsiella pneumoniae</i>					3
<i>Escherichia coli</i>	1				2
<i>Klebsiella oxytoca</i>		1			1
<i>Serratia marcescens</i>					1
その他			1		
計	4 (12.1%)	1 (3%)	1 (3%)	14 (42.4%)	

\*: *Enterobacter cloacae complex* のうち 2 株は、IMP、EBC 型の 2 つのβ-ラクタマーゼ遺伝子を検出

主要 4 菌種のカルバペネマーゼ遺伝子検出率(カッコ内は全国での検出率)は、*Klebsiella aerogenes* 0% (1%)、*Enterobacter cloacae complex* 9% (14%)、*Klebsiella pneumoniae* 0% (33%)、*Escherichia coli* 3% (47%) であった。主要 4 菌種におけるカルバペネマーゼ遺伝子検出率いずれも全国より低く、特に *Escherichia coli* と *Klebsiella pneumoniae* において顕著だった。

### 4) 届出基準による薬剤耐性遺伝子検出状況

CRE 感染症届出時に、医療機関において分離菌株の耐性を確認した薬剤別のカルバペネマーゼ遺伝子検出株数および検出率を表 3 に示す。

メロペネム (MPM) による届出株は、イミペネム (IPM) とセフメタゾール (CMZ) による届出株よりカルバペネマーゼ遺伝子の検出率が高かった。また、AmpC 遺伝子の検出

率はどちらも同程度だった。

表 3 使用薬剤によるカルバペネマーゼ、AmpC 遺伝子検出株数および割合

薬剤名	カルバペネマーゼ遺伝子	AmpC 遺伝子	陰性
MPM	2 (40%)	2 (40%)	2 (40%)
IPM+CMZ	3 (14.3%)	9 (42.9%)	10 (47.6%)
併用	0	4 (57.1%)	3 (42.9%)

MPM と IPM+CMZ による届出株において、カルバペネマーゼおよび AmpC 遺伝子を両方検出した株をそれぞれ 1 株含む。

#### 4. 考察

本調査では、当市における 2022 年度から 2025 年度における CRE 感染症およびその菌株の実態把握を行った。当市において CRE 感染症菌株として提出された菌株の CPE の割合は全国データと同程度の結果だった。

また、本調査では以下の事象がみられ、今後の対応について考察した。

GES 型カルバペネマーゼ遺伝子を 1 件検出した。同様の報告は、全国でも同年に 5 件程度であり<sup>3)</sup>、まれなカルバペネマーゼであるため、今後の発生動向を注視したい。

スクリーニング試験のボロン酸陽性株においては、いずれもカルバペネマーゼ遺伝子陰性であった。当所で行っているβ-ラクタマーゼ検査で捕捉できないβ-ラクタマーゼの可能性もあるため、病原体検出マニュアルで原則実施になっている検査項目以外の検査の実施も検討したい。

*Klebsiella pneumoniae* および *Escherichia coli* の CPE の割合は全国データと比較して低かった。近畿、中国・四国地域において *Klebsiella pneumoniae* および *Escherichia coli* の IMP 型カルバペネマーゼ遺伝子検出率が高く東日本においては低いことが報告されているため<sup>4)</sup>、地域差による可能性が考えられた。

届出基準の判定に使用される薬剤によりカルバペネマーゼおよび AmpC 遺伝子の検出率に違いがみられ、メロペネム使用例でカルバペネマーゼ遺伝子の検出率が高い傾向がみられた。2025 年度の届出基準の改定による影響を注視したい。

以上、本調査で全国データとの比較を通して、希少事例の探知や当市における CRE 感染症の特徴を把握できた。当所においては、搬入される CRE の検体が少ないため、今後も CRE 検体に検査情報の蓄積し、継続的に市内における CRE 感染症の動向を注視していくことが重要と思われる。

#### 参考文献

- 1) 国立感染症研究所 病原体検出マニュアル カルバペネム耐性腸内細菌目細菌 (CRE)
- 2) IASR Vol. 46 No.2 (No. 540)
- 3) 薬剤耐性菌の検査に関する研修資料
- 4) IASR Vol. 39 No.9 (No. 463)

# 新潟市沿岸海域における水質汚濁要因調査（2024 年度） －COD に及ぼす溶存有機物の影響－

環境科学室 岡村 久一・高橋 昌臣・笹川 さゆ理

## 概 要

新潟市では新潟海域及び弥彦・米山地先海域（弥彦地先）の一部の地点において継続的に調査を実施してきた。2024 年度の COD75%値は、新潟海域 No. 10 を除いて環境基準を満たしていた。超過した新潟海域 No. 10 において、COD が基準（2 mg/L 以下）以内の場合、各層（表層、中層及び下層）の塩化物イオン濃度がいずれも約 15,000 mg/L 以上であることが分かった。

新潟海域 No. 6（新潟 No. 6）及び弥彦地先海域 No. 2（弥彦 No. 2）について、溶存有機物の調査を行った結果、いずれの地点においても、溶存有機物中に難分解成分及び生分解成分が確認され、新潟 No. 6 において、難分解成分は COD との間に相関は見られなかったが、生分解成分は COD との間に相関が見られ、COD に影響を及ぼすことが示唆された。また、弥彦 No. 2 では、COD と難分解成分及び生分解成分との間に相関は見られなかった。

腐植物質の評価指標である SUVA（Specific ultraviolet absorbance：有機物中の芳香族性を評価する単位溶存有機物量あたりの吸光度）の測定を行った結果、いずれの地点においても COD と SUVA との間に相関があることがわかった。このことから、市沿岸海域においても、腐植物質が汚濁の一因となりうることが示唆された。

## 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、新潟海域及び弥彦・米山地先海域（弥彦地先）の一部の地点において調査を実施してきた。近年は 1 地点を除き COD75%値が環境基準を満たしている状況であるが、数値的には横ばいである。

新潟海域では 2000 年度から 2006 年度にかけて COD75%値が基準を超える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行ってきた。これまでの調査結果<sup>2-7)</sup>から、新潟海域における COD 超過の要因として、河川からの流入の影響や内部生産による影響等、海域の COD を増加させる要因の調査を実施しており、昨年度は、湖沼などで汚濁の一因とされている腐植物質（難分解性有機物）についての調査を開始し、腐植物質に含まれる芳香族炭素が COD と連動して変化する傾向があることがわかった。一方、弥彦地先海域では、1996 年度及び 2019 年度付近で COD75%値が基準を超えていたが、その他は概ね基準を満たしていた。しかしながら、年々 COD75%値は微増傾向を示している。近辺に影響を与えそうな河川が存在しないことから、内部生産、あるいは海域全体の汚濁の蓄積（腐植物質等）による影響が考えられるが、その原因はわかっていない。

そこで本報では、新潟海域及び弥彦地先海域の環境監視基準点である新潟海域 No. 6 と弥彦地先海域 No. 2 について、腐植物質等の溶存有機物による汚濁の蓄積状況を調べるため、溶存有機物中の難分解成分と生分解成分に分け、COD との関係について検討した。ま

た、腐植物質の指標である SUVA (Specific ultraviolet absorbance : 有機物中の芳香族性を評価する単位溶存有機物量あたりの吸光度) を求め、COD に及ぼす腐植物質の影響についても検討した。

## 2 調査方法

### (1) 調査日及び頻度

2024 年度の調査は、7 月を除く 4 月から 10 月に実施した。頻度は、各月 1 回であり、具体的な調査日は、表 1 のとおりである。

表 1 調査日

	4 月	5 月	6 月	8 月	9 月	10 月
調査日	16 日	14 日	4 日	27 日	3 日	1 日

### (2) 調査地点

調査地点を図 1 に示す。昨年度同様、新潟海域 6 地点 (新潟 No. 1、新潟 No. 3、新潟 No. 4、新潟 No. 6、新潟 No. 7 及び新潟 No. 10)、弥彦・米山地先海域 (弥彦地先) 3 地点 (弥彦 No. 1、弥彦 No. 2 及び弥彦 No. 3) で調査を行った。

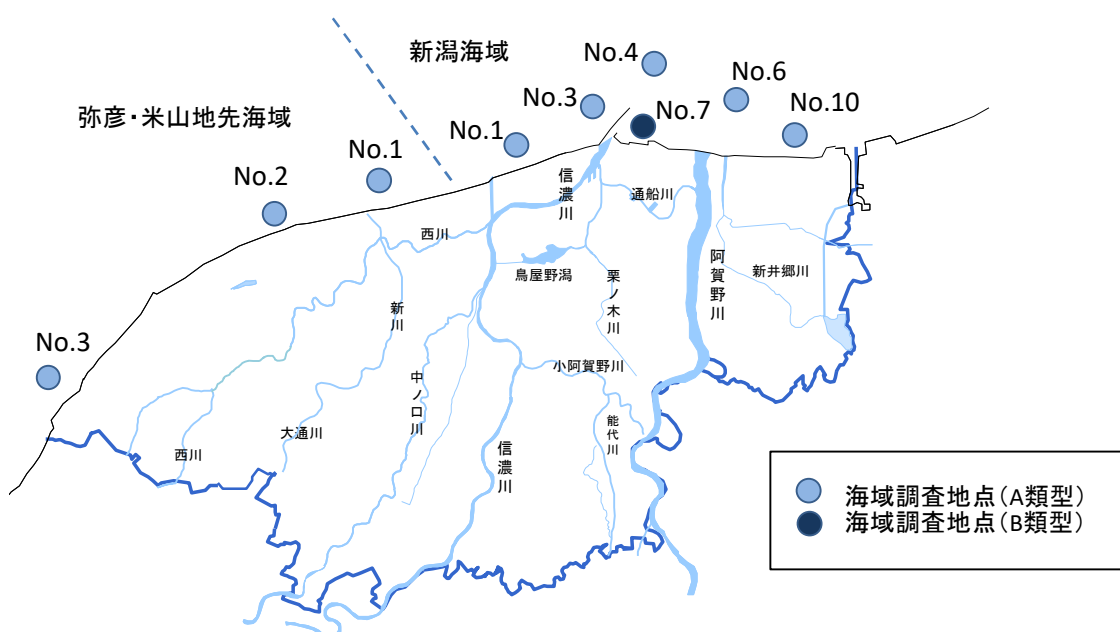


図 1 調査地点図

### (3) 試料の採取

2023 年度の報告<sup>7)</sup>と同じく、試料は、新潟県の水質測定計画に基づき、表層 (0 m) 及び中層 (- 3 m) を等量ずつ採取し、混合した混合物である。また、新潟 No. 6、10 及び弥彦 No. 2 については、表層、中層、下層 (海底 + 1 m) の層別の試料採取も行った。

### (4) 調査項目

調査項目を表 2 に示した。水質測定計画<sup>1)</sup>の項目に加え、昨年度に引き続き腐植物質

の検討のため溶存態における吸光度（254nm）、TOC（全有機炭素）及びDOC（溶存態有機炭素）を調査した。

表2 調査項目一覧

調査地点	項目	電気伝導率	塩化物イオン	COD	TOC	DOC	吸光度 (254nm)	生分解後		
								TOC	DOC	吸光度 (254nm)
新潟No.1	混合物	○	●	●	—	—	—	—	—	—
新潟No.3	混合物	○	●	●	—	—	—	—	—	—
新潟No.4	混合物	○	●	●	—	—	—	—	—	—
新潟No.6	混合物	○	●	●	○	○	○	○	○	○
	表層	○	○	○	—	—	—	—	—	—
	中層	○	○	○	—	—	—	—	—	—
	下層	○	○	○	—	—	—	—	—	—
新潟No.7	混合物	○	●	●	—	—	—	—	—	—
新潟No.10	混合物	○	●	●	—	—	—	—	—	—
	表層	○	○	○	—	—	—	—	—	—
	中層	○	○	○	—	—	—	—	—	—
	下層	○	○	○	—	—	—	—	—	—
弥彦No.1	混合物	○	●	●	—	—	—	—	—	—
弥彦No.2	混合物	○	●	●	○	○	○	○	○	○
	表層	○	○	○	—	—	—	—	—	—
	中層	○	○	○	—	—	—	—	—	—
	下層	○	○	○	—	—	—	—	—	—
弥彦No.3	混合物	○	●	●	—	—	—	—	—	—

●：水質測定計画に定める項目    ○：追加項目

#### (5) 測定方法

上記各項目の測定は、水質測定計画<sup>1)</sup>に記載されている JIS、もしくは告示法で行った。なお、溶存態の各項目の測定には、試料をガラス繊維ろ紙で吸引ろ過したものをを用いた。

#### (6) 溶存有機炭素中の難分解及び生分解成分の推計

溶存有機炭素中の難分解成分は、生分解後に残存していた TOC を測定することにより求めた。また生分解成分は、生分解前後の TOC を差し引くことにより算出した。生分解の方法は、鹿児島県環境保健センター等<sup>8,9)</sup> の手法を参考にし、試料を酸処理したねじロガラスビンに入れ、20℃で直射日光が当たらないように静置した。所定の日数が経過した後、TOC を測定することにより難分解成分を求めた。

### (7) 腐植物質の評価

腐植物質を構成する成分の一部である芳香族が 254 nm の波長を吸収することを利用して、腐植物質の評価に SUVA が用いられている。SUVA は、溶存有機物当たりの吸光度であり、測定及び算出方法は、既報<sup>9)</sup>を参考にした。なお、調査対象海域の溶存鉄濃度は、微量であることが既報<sup>7)</sup>においてわかっていることから、溶存鉄の影響は考慮しないこととした。

## 3 結果と考察

### (1) 今年度の状況

海域の水質汚濁の評価指標である COD の結果を表 3 に示した。この表は表層と中層の混合物の結果である。それぞれの海域の環境基準は、新潟 No.7 が 3 mg/L、その他は 2 mg/L である。文字の色及び背景を赤色にしたものは基準超過を表している。

海域の COD の評価は、年間測定値の 75 %値で行っている。今年度の COD75 %値は、新潟 No.10 を除き、環境基準を達成していた。基準を超過していた新潟 No.10 の COD75 %値は 2.7 mg/L であり、昨年度と比較すると 0.5 mg/L の増加であった。なお、今年度の各月の測定結果については、付録に記載した。

表 3 COD 測定結果

(単位mg/L)

	類型 (基準値)	4月16日	5月14日	6月4日	8月27日	9月3日	10月1日	2024年度 75%値	<参考> 2023年度 75%値
新潟No.1	A (2)	1.4	1.6	1.6	1.1	1.0	1.4	1.6	1.6
新潟No.3		1.2	1.5	1.7	1.1	1.0	1.2	1.5	1.5
新潟No.4		1.4	1.6	2.1	1.1	1.1	1.2	1.6	1.4
新潟No.6		1.5	1.8	2.3	1.9	1.5	1.6	1.9	2.0
新潟No.7	B (3)	1.7	2.2	2.3	1.8	1.8	2.5	2.3	1.9
新潟No.10	A (2)	2.3	1.9	3.0	2.4	1.6	2.7	2.7	2.2
弥彦No.1		1.4	2.0	1.6	1.1	0.9	1.2	1.6	1.5
弥彦No.2		1.5	1.6	1.4	1.3	1.0	1.3	1.5	1.5
弥彦No.3		1.2	1.8	1.5	1.2	1.2	1.6	1.6	1.4



月別のCODは、新潟No. 4、新潟No. 6及び新潟 No. 10 で基準値の超過が見られた。新潟 No. 4 及び新潟 No. 6 の超過は、6月のみであったのに対し、新潟 No. 10 は、4月、6月、8月及び10月の4回であった。

既報<sup>7)</sup>でも触れているように、新潟海域のCODは塩化物イオン濃度(河川水)と関わりがある。ここで、基準超過が確認された地点のCODと塩化物イオンの関係を図2に示す。

新潟 No. 4 及び新潟 No. 10 は、強い負の相関が見られた。このことは、前述のとおり河川水の影響によるものと考えられる。新潟 No. 6 は、弱い負の相関があることから、河川水の影響のほかに、既報<sup>7)</sup>で述べた内部生産等の要因が複合的に影響しているものと思われる。

つぎに、基準超過の月が多かった新潟 No. 10 について、深度別の塩化物イオン濃度の状況を図3に示した。

基準を満たしていた5月及び9月の混合物の塩化物イオン濃度は、それぞれ同月の下層の塩化物イオン濃度以上であり、また、表層、中層及び下層のいずれの層においても塩化物イオン濃度が15,000 mg/L以上であった。このことから、CODを2mg/L以下にするためには、いずれの層においても塩化物イオン濃度が15,000 mg/L以上必要であると考えられる。

新潟 No. 10 の各層におけるCOD及び塩化物イオン濃度の相関(図4)は、中層及び下層では、強い負の相関( $R = -0.96$ 及び $R = -0.94$ )があり、表層でも、やや強い負の相関( $R = -0.67$ )があった。超過したサンプルは、表層と中層を1:1で混合したものであることから、CODを2 mg/L以下にするためには、塩化物イオン濃度が約15,000 mg/L以上必要となることがわかった。

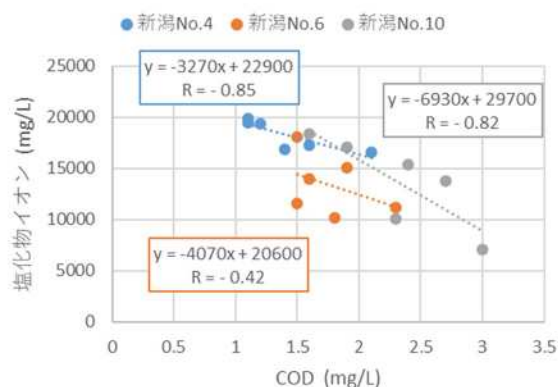


図2 CODと塩化物イオン濃度の関係

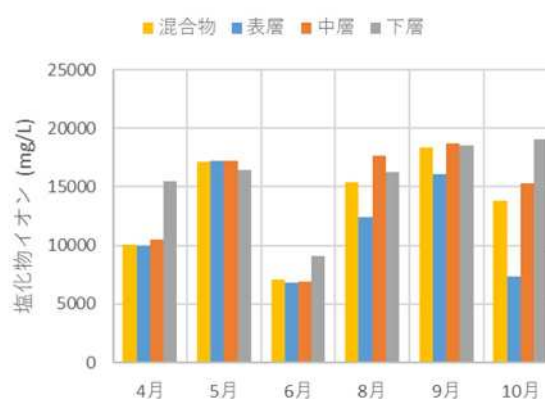


図3 新潟No. 10における各層の塩化物イオン

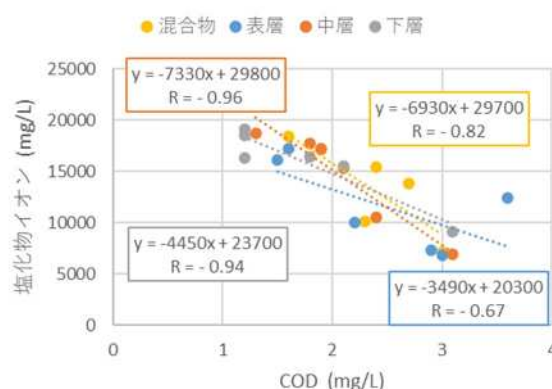


図4 新潟No. 10の各層におけるCODと塩化物イオンの関係

## (2) 溶存有機物について

各海域の代表地点として、新潟 No. 6 及び弥彦 No. 2 の TOC の推移及び難分解成分と生分解成分の内訳をそれぞれ図 5 及び図 6 に示した。

いずれの地点においても、TOC は春季（4 月及び 5 月）から夏季（6 月及び 8 月）にかけて増大し、極大値をとり、秋季（9 月及び 10 月）に向かって減少傾向を示していた。

新潟 No. 6 では、TOC が最も高値（1.7 mg/L）であった 6 月に、COD も最大値（2.3 mg/L）を示した。

つぎに、TOC 中の難分解成分及び生分解成分の内訳を見ると、いずれの月においても難分解成分と生分解成分が存在しており、難分解成分は生分解成分よりも多く存在していた。

一方、弥彦 No. 2 では、TOC が最も高値（1.4 mg/L）を示した月（8 月）と COD が最大値（1.6 mg/L）を示した月（5 月）が異なっていた。また新潟 No. 6 と同じく TOC 中に難分解成分と生分解成分が存在しており、難分解成分は生分解成分よりも多く存在していたが、新潟 No. 6 と比べると 1 割程度少なかった。

つぎに、新潟 No. 6 及び弥彦 No. 2 の COD と TOC 中の難分解成分及び生分解成分の関係について図 7 及び図 8 にそれぞれ示した。

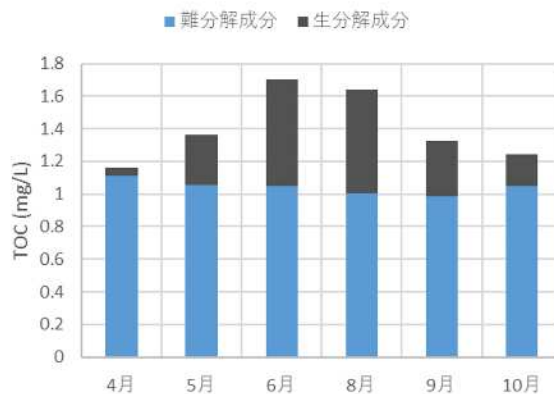


図 5 新潟 No. 6 における TOC 中の推移及び難分解成分と生分解成分の内訳

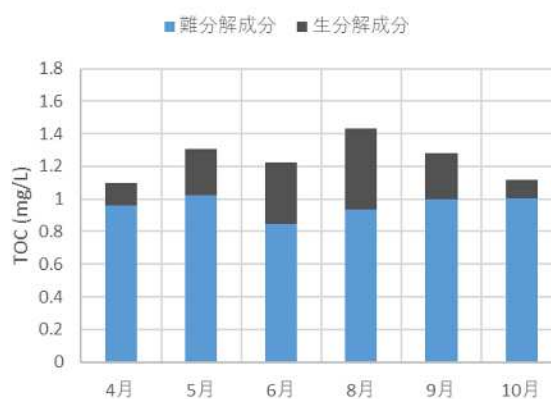


図 6 弥彦 No. 2 における TOC 中の推移及び難分解成分と生分解成分の内訳

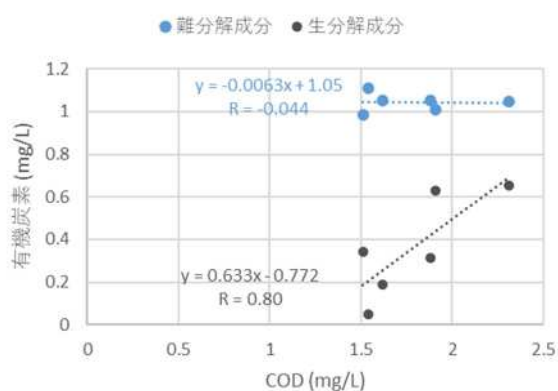


図 7 新潟 No. 6 における COD と難分解成分及び生分解成分の関係

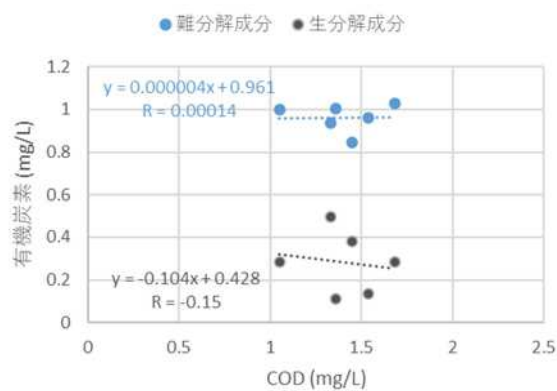


図 8 弥彦 No. 2 における COD と難分解成分及び生分解成分の関係

新潟 No. 6 は、COD と生分解成分との間に強い正の相関が見られた。一方、COD と難分解成分との間には相関は見られず、ほぼ一定値 (1.0 mg/L~1.1 mg/L) を示した。このことから、COD の増加には、生分解成分のみが関与しており、難分解成分の影響はほぼないことがわかった。

弥彦 No. 2 では、COD と難分解成分及び生分解成分との相関が見られなかったことから、溶存有機物が COD に及ぼす影響はないと考えられるが、COD が 1.0 mg/L から 1.6 mg/L の範囲であり、環境基準 (2 mg/L) を上回るデータがないことから、環境基準超過の際も溶存有機物が COD に影響しないかどうかは不明である。

### (3) 腐植物質 (難分解性有機物) について

既報<sup>9)</sup>において腐植物質に代表される難分解性有機物が、COD に影響を与えることが示唆されている。腐植物質は芳香族を含むことから、254 nm の波長を吸収する。そのため溶存有機物中の吸光度 254 nm (SUVA) は、腐植物質の指標として用いられる。そこで、新潟 No. 6 および弥彦 No. 2 の SUVA の推移を調査した (図 9)。両地点ともに、6 月に最大値をとり 8 月に最小値を示した。このことは、溶存有機物全体に対する腐植物質の割合が減少していることを表している。つまり、8 月は芳香族を含まない生分解性有機物が増加していると考えられる。



図 9 SUVA の推移

COD と SUVA の関係を図 10 に示した。新潟 No. 6 では、正の相関 ( $R = 0.58$ ) が見られ、弥彦 No. 2 でも正の相関 ( $R = 0.63$ ) を示していた。このことは、いずれの地点においても芳香族を含む腐植物質のような溶存有機物が COD に影響を及ぼしていることを示唆しており、COD が低値では、溶存有機物中の芳香族有機物は少なく、高値では芳香族有機物が多いことがわかった。

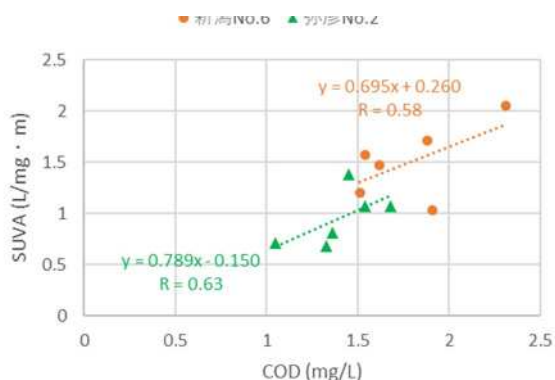


図 10 COD と SUVA の関係

また、新潟 No. 6 は、弥彦 No. 2 に比べ芳香族を多く含む溶存有機物が存在していることがわかった。これは、土壤に含まれる腐植物質等の難分解性溶存有機物が河川等を経由して流入したためと考えられる。

## 4 まとめ

2024 年度の海域調査の結果は、新潟 No. 10 を除いて環境基準を満たしており、昨年度

と同様な結果であった。超過した新潟 No. 10 の COD75%値は、昨年度より増加していた。

また、新潟 No. 10 の COD が 2 mg/L 以下になるためには、各層の塩化物イオン濃度が約 15,000 mg/L 以上必要であった。

新潟 No. 6 及び弥彦 No. 2 において、溶存有機物中に難分解成分及び生分解成分が確認された。新潟 No. 6 では、COD と難分解成分との間に相関は見られなかったが、生分解成分との間には相関があることがわかった。一方、弥彦 No. 2 では、COD と難分解成分及び生分解成分との間に相関はなかった。

また、いずれの海域においても COD と SUVA との間には相関があり、芳香族を含む腐植物質のような難分解性溶存有機物が汚濁の一因となりうることが示唆された。

COD と難分解成分は相関が見られないのに対し、COD と SUVA は相関が見られた。このことは、難分解成分中には、芳香族を含む有機物が少ないためと考えられる。

今後は、腐植物質等の難分解性有機物の蓄積状況を継続的に監視するとともに、環境基準超過の多い新潟 No. 10 について難分解性有機物の影響について同様に検討していきたい。

## 参考文献

- 1) 新潟県, 2024. 令和 6 年度公共用水域及び地下水の水質測定計画.
- 2) 藤田裕美, 松田哲明, 池乗敬昭, 2018. 新潟市沿岸海域における水質汚濁要因調査. 新潟市衛生環境研究所年報 (調査研究編), 43, 57-72.
- 3) 齋藤真, 松田哲明, 藤田裕美, 2019. 新潟市沿岸海域における水質汚濁要因調査 (令和元年度). 新潟市衛生環境研究所年報 (調査研究編), 44, 41-55.
- 4) 中川拓哉, 藤田裕美, 齋藤真, 2020. 新潟市沿岸海域における水質汚濁要因調査 (2020 年度). 新潟市衛生環境研究所年報 (調査研究編), 45, 27-41.
- 5) 青木幹彦, 中川拓哉, 齋藤真, 2021. 新潟市沿岸海域における水質汚濁要因調査 (2021 年度). 新潟市衛生環境研究所年報 (調査研究編), 46, 26-38.
- 6) 高橋昌臣, 2022. 新潟市沿岸海域における水質汚濁要因調査 (2022 年度). 新潟市衛生環境研究所年報 (調査研究編), 47, 26-39.
- 7) 高橋昌臣, 齋藤真, 2023. 新潟市沿岸海域における水質汚濁要因調査 (2023 年度). 新潟市衛生環境研究所年報 (調査研究編), 48, 27-41.
- 8) 前畑健太, 2022. 鹿児島湾及び流入河川の難分解性有機物について. 第 49 回環境保全・公害防止研究会 講演要旨集 (2022.11)
- 9) 吉田美沙子, 坂井香月, 齋藤真, 2023. 弁天橋における溶存有機物の特性評価. 新潟市衛生環境研究所年報 (調査研究編), 47, 40-46.

付 録

環境基準監視（一部を抜粋）

調査地点		COD [mg/L]					
		24/4/16	24/5/14	24/6/4	24/8/27	24/9/3	24/10/1
新潟	No. 1	1.4	1.6	1.6	1.1	1.0	1.4
新潟	No. 3	1.2	1.5	1.7	1.1	1.0	1.2
新潟	No. 4	1.4	1.6	2.1	1.1	1.1	1.2
新潟	No. 6	1.5	1.8	2.3	1.9	1.5	1.6
新潟	No. 7	1.7	2.2	2.3	1.8	1.8	2.5
新潟	No.10	2.3	1.9	3.0	2.4	1.6	2.7
弥彦	No. 1	1.4	2.0	1.6	1.1	0.9	1.2
弥彦	No. 2	1.5	1.6	1.4	1.3	1.0	1.3
弥彦	No. 3	1.2	1.8	1.5	1.2	1.2	1.6

調査地点		塩化物イオン [mg/L]					
		24/4/16	24/5/14	24/6/4	24/8/27	24/9/3	24/10/1
新潟	No. 1	16000	17300	16000	19200	17600	20800
新潟	No. 3	16100	17600	17400	19300	17000	21000
新潟	No. 4	16900	17300	16600	19500	19900	19400
新潟	No. 6	11600	10200	11200	15100	18100	14000
新潟	No. 7	12300	9590	10600	15600	12900	13600
新潟	No.10	10100	17100	7090	15400	18400	13800
弥彦	No. 1	17500	18100	19100	19300	18100	18900
弥彦	No. 2	14100	17900	19100	18500	18700	19500
弥彦	No. 3	12800	16500	14800	18900	17800	18400

調査地点		全窒素 [mg/L]					
		24/4/16	24/5/14	24/6/4	24/8/27	24/9/3	24/10/1
新潟	No. 1	0.21	0.11	0.21	0.12	0.11	0.10
新潟	No. 3	0.11	0.10	0.14	0.11	0.11	0.10
新潟	No. 4	0.15	0.09	0.13	0.10	0.11	0.06
新潟	No. 6	0.20	0.20	0.40	0.16	0.15	0.26
新潟	No. 7	0.29	0.37	0.45	0.21	0.41	0.29
新潟	No.10	---	---	---	---	---	---
弥彦	No. 1	---	---	---	---	---	---
弥彦	No. 2	0.23	0.09	0.08	0.07	0.10	0.07
弥彦	No. 3	---	---	---	---	---	---

調査地点		全リン [mg/L]					
		24/4/16	24/5/14	24/6/4	24/8/27	24/9/3	24/10/1
新潟	No. 1	0.022	0.010	0.019	0.007	0.012	0.011
新潟	No. 3	0.013	0.012	0.014	0.011	0.012	0.010
新潟	No. 4	0.012	0.012	0.016	0.008	0.011	0.009
新潟	No. 6	0.019	0.020	0.027	0.017	0.016	0.024
新潟	No. 7	0.026	0.031	0.036	0.024	0.040	0.030
新潟	No.10	---	---	---	---	---	---
弥彦	No. 1	---	---	---	---	---	---
弥彦	No. 2	0.019	0.011	0.009	0.011	0.016	0.012
弥彦	No. 3	---	---	---	---	---	---

追加調査項目

調査地点	区分	電気伝導率 [mS/m]					
		24/4/16	24/5/14	24/6/4	24/8/27	24/9/3	24/10/1
新潟No.1	混合物	3800	3900	3600	3900	3700	3900
新潟No.3	混合物	3900	3900	3700	3700	3600	3900
新潟No.4	混合物	3900	3800	3700	3800	3600	3800
新潟No.6	混合物	2900	2600	2700	3200	3000	3100
	表層	1600	1700	1300	2600	1700	1700
	中層	4000	3800	3800	3700	3700	3800
	下層	4000	3800	3800	3700	3700	3900
新潟No.7	混合物	3000	2500	2500	3300	2700	2800
新潟No.10	混合物	2600	3700	1800	3200	3300	2700
	表層	2500	3600	1800	2700	3200	1800
	中層	2600	3700	1800	3500	3500	3300
	下層	3600	3700	2300	3600	3500	3700
弥彦No.1	混合物	4100	3900	3800	3700	3600	3800
弥彦No.2	混合物	3300	3900	3900	3700	3600	3800
	表層	2700	3800	3900	3700	3500	3800
	中層	3900	3900	4000	3700	3600	3800
	下層	4000	4000	4000	3700	3600	3800
弥彦No.3	混合物	3100	3800	3400	3600	3300	3700

調査地点	区分	塩化物イオン [mg/L]					
		24/4/16	24/5/14	24/6/4	24/8/27	24/9/3	24/10/1
新潟No.6	表層	6100	6530	5040	11700	7160	6720
	中層	17200	17700	17900	18400	19100	19000
	下層	17800	17900	17500	18400	19000	19600
新潟No.10	表層	10000	17200	6830	12400	16100	7330
	中層	10500	17200	6920	17700	18700	15300
	下層	15500	16400	9090	16300	18500	19100
弥彦No.2	表層	10800	17500	17700	18900	18900	19600
	中層	17100	17300	18500	18800	19000	19300
	下層	17300	19200	19000	19600	18700	19100

調査地点	区分	COD [mg/L]					
		24/4/16	24/5/14	24/6/4	24/8/27	24/9/3	24/10/1
新潟No.6	表層	1.7	2.0	2.6	2.4	1.7	2.3
	中層	1.2	1.6	2.0	1.1	1.1	1.2
	下層	1.4	1.9	1.6	1.1	1.0	1.1
新潟No.10	表層	2.2	1.6	3.0	3.6	1.5	2.9
	中層	2.4	1.9	3.1	1.8	1.3	2.1
	下層	2.1	1.8	3.1	1.2	1.2	1.2
弥彦No.2	表層	1.4	1.6	1.5	1.0	1.1	1.3
	中層	1.4	1.5	1.4	1.0	1.0	1.1
	下層	1.3	1.1	1.5	0.9	1.1	1.3

調査地点	区分	TOC[mg/L]					
		24/4/16	24/5/14	24/6/4	24/8/27	24/9/3	24/10/1
新潟No.6	混合物	1.161	1.366	1.702	1.639	1.326	1.241
弥彦No.2	混合物	1.100	1.309	1.226	1.432	1.281	1.116

追加調査項目（続き）

調査地点	区分	DOC[mg/L]					
		24/4/16	24/5/14	24/6/4	24/8/27	24/9/3	24/10/1
新潟No.6	混合物	0.955	1.096	1.316	1.396	1.173	1.102
弥彦No.2	混合物	0.998	1.132	1.064	1.341	1.195	1.044

調査地点	区分	吸光度(254nm)					
		24/4/16	24/5/14	24/6/4	24/8/27	24/9/3	24/10/1
新潟No.6	混合物	0.0150	0.0188	0.0270	0.0144	0.0141	0.0162
弥彦No.2	混合物	0.0108	0.0122	0.0147	0.0091	0.0085	0.0085

調査地点	区分	生分解後TOC[mg/L]					
		24/4/16	24/5/14	24/6/4	24/8/27	24/9/3	24/10/1
新潟No.6	混合物	1.109	1.052	1.046	1.007	0.983	1.051
弥彦No.2	混合物	0.962	1.026	0.845	0.936	0.997	1.002

調査地点	区分	生分解後DOC[mg/L]					
		24/4/16	24/5/14	24/6/4	24/8/27	24/9/3	24/10/1
新潟No.6	混合物	0.920	0.875	0.930	0.960	0.941	0.997
弥彦No.2	混合物	0.961	0.957	0.827	0.918	0.955	0.979

調査地点	区分	生分解後吸光度(254nm)					
		24/4/16	24/5/14	24/6/4	24/8/27	24/9/3	24/10/1
新潟No.6	混合物	0.0089	0.0132	0.0184	0.0144	0.0108	0.0144
弥彦No.2	混合物	0.0059	0.0064	0.0091	0.0155	0.0069	0.0104

# 鳥屋野潟の水質に及ぼす溶存有機物の影響調査

環境科学室 岡村 久一・坂井 香月・吉田 美沙子

## 概要

鳥屋野潟弁天橋は環境監視基準点となっているが、令和2年度以降、COD75%値が環境基準（5mg/L以下）を上回ることが度々確認された。CODの微増現象については、各地の閉鎖性水域において難分解性溶存有機物との関連性が報告されており、当所でも調査を継続してきた。これまでの調査では、鳥屋野潟弁天橋において難分解性溶存有機物の存在が示唆され、難分解性溶存有機物がCODに影響を及ぼす一因であること、また、難分解性溶存有機物は鳥屋野潟周辺の農業用排水路を経由し、農地から供給されていることがわかってきた。そこで本報では、水質汚濁の原因となる難分解性溶存有機物の流入状況を調査し、鳥屋野潟の水質への影響について検討した。その結果、溶存有機物中の難分解成分はほぼ一定量存在しており、生分解成分の増減がCODの増減に関与していることがわかってきた。また、農業用排水路からの溶存有機物の流入状況については、いずれの排水路から腐植物質の流入が確認できたが、弁天橋のCODが基準を満たしていたこともあり、超過の原因となる特徴的な違いは見られなかった。

## 1 はじめに

鳥屋野潟は新潟市を代表する湖沼の一つであり、信濃川と阿賀野川、そしてその2つを結ぶ小阿賀野川に囲まれた亀田郷と呼ばれた地域の北西に位置しており、肥沃な農地が広がっている。

また、鳥屋野潟は環境監視基準点の一つでもあり、その水質は、戦後の高度経済成長とともに急激に悪化したが、平成14年度に水質汚濁の指標である化学的酸素要求量（COD）が環境基準の5 mg/Lを達成するまでに回復し、その後はほぼ横ばいで推移していたが、近年緩やかな増加傾向を示し、令和2年度以降はCOD75%値が環境基準を上回ることが度々確認された。このようなCODの微増現象について、各地の閉鎖性水域において、難分解性溶存有機物との関連性が報告されている<sup>1)</sup>ことから、当所でも令和4年度より調査を開始した。

これまでの調査では、難分解性溶存有機物について簡易的な方法で調査を行い、その存在が示唆され、難分解性溶存有機物がCODに影響を及ぼす一因であることがわかった。また、難分解性溶存有機物は鳥屋野潟周辺の農業用排水路を経由し、農地から供給されていることが示唆された。

本報では、鳥屋野潟上流の栗ノ木川に流入する農業用排水路について、水質汚濁の原因となる難分解性溶存有機物の流入状況を調査し、鳥屋野潟の水質への影響について検討した。

## 2 方法

### (1) 調査地点及び採水日



図1に調査地点を示す。調査地点は、環境基準点の弁天橋及び農業用排水路5地点（姥ヶ山排水路、大石排水路、本所排水路、大淵排水路、袋津排水路）とした。

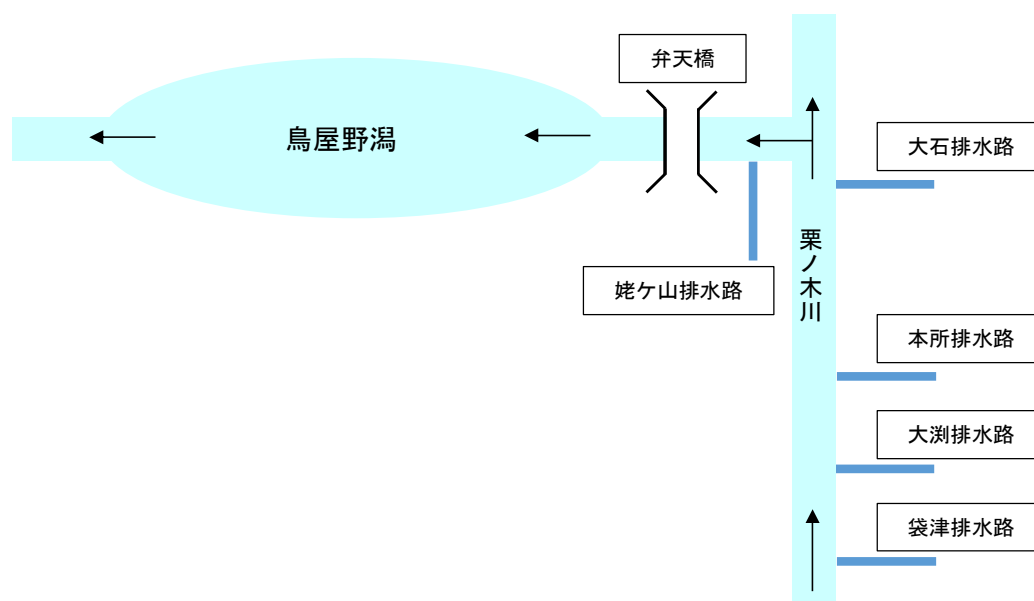


図1 調査地点の概略図

環境基準点である弁天橋は、新潟県が定める公共用水域及び地下水の水質測定計画<sup>2)</sup>の採水日程に基づき採水した。また、各排水路は、4、7、10月及び翌年1月に各月1回ずつ採水を行い、また比較のため同日に弁天橋の採水も行った。

## (2) 調査項目及び分析方法

調査項目は、COD、溶解性COD (D-COD)、全有機炭素 (TOC)、溶存態有機炭素 (DOC)、溶存態鉄 (D-Fe) 及び吸光度とした。

分析方法は、既報<sup>3,4)</sup>と同様な方法で行い、COD及びD-CODは、過マンガン酸カリウムを用いた酸性滴定法で行った。TOC及びDOCの測定は、島津製作所製TOC-VCPHを用いた。D-Feの測定は、アジレントテクノロジー製ICP/MS Agilent 7700Xあるいは7850を用いた。吸光度は、日立製作所製UH5300を用い、試料を10mmセルに入れ、波長254nmの吸収を測定し、鉄錯体の影響を差し引くことにより算出した。なお、D-COD、DOC、D-Fe及び吸光度の測定には、試料をガラス繊維ろ紙 (ADVANTEC GS-25) で、吸引ろ過したろ液を用いた。

また、難分解性有機物に多く含まれている芳香族炭素の割合については、既報<sup>3-5)</sup>と同様な方法で算出した。

生分解試験については、鹿児島県保健環境センターの手法<sup>6)</sup>を参考にした。試料容器は、洗浄後、自然乾燥させ、200℃で2時間加熱処理した2Lガラス瓶を用い、蓋には通気性のないものを使用した。試料は恒温器により20℃に保ち、一時生産を阻止するため暗

所保存とし、自然な有機物の生分解を把握するため、曝気等を行わなかった。所定日に、恒温器から取り出し、手動で振とう後、前述の項目について測定を行った。

### 3 結果及び考察

#### (1) 弁天橋について

##### ア TOC、COD 及び BOD について

図 2 に弁天橋の TOC、COD 及び BOD の推移を示した。各採水日における COD は、4 点を除き、良好な結果であったため、COD75%値は、4.8mg/L となり環境基準を満足していた。TOC 及び BOD については、ほぼ COD と同様な挙動を示していた。

COD が高値になる原因を調べるため、環境基準 (5 mg/L 以下) を上回っていた 4 点 (4/10 : 5.9 mg/L、6/5 : 5.2 mg/L、6/12 : 6.5 mg/L 及び 12/4 : 5.7 mg/L)、及び COD が低値 (4 mg/L 未満) であった 4 点 (4/17 : 3.5 mg/L、10/2 : 3.7 mg/L、11/13 : 3.5 mg/L、3/12 : 3.3 mg/L) の TOC を難分解成分と生分解成分に分け検討した。各 COD における TOC 中の各成分を図 3 に示した。TOC 中の

難分解成分は、生分解試験後に TOC を測定することにより求めた。また、生分解成分は、生分解試験前後の TOC の差である。COD が高値の場合、低値の場合に比べ TOC の値が大きく、TOC 中の生分解成分も多いことがわかった。また、TOC 中の難分解成分は、ほとんどの場合、1 から 2 mg/L の間にあり、平均すると約 1.5 mg/L であった。このことから、TOC は生分解成分の増減に依存していることがわかった。難分解成分が低値 (1 mg/L 以下) の場合、TOC の値も低いことから、希釈されたものと考えられる。気象庁の過去の気象データ<sup>7)</sup> から、採水日当日に 2 mm 程度の降雨が観測されており、雨水による希釈により難分解成分が低値になったものと考えられる。一方、難分解成分が高値 (2 mg/L 以上) の場合、難分解成分が土壌由来であることから、採水地点において底質土壌の巻き上がり等が考えられるが、採水日当日の天候は晴れであり、風も比較的穏やかなことから採水地点での影響は考え難い。しかしながら、採水日が用水期であることから、上流の農地 (農業用排水路) から流入した難分解成分の影響ではないかと思われる。

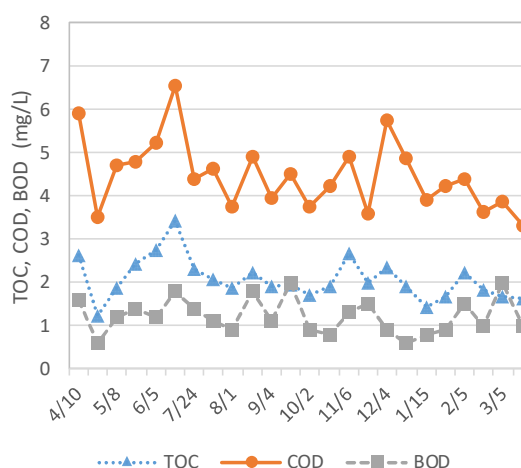


図 2 TOC、COD 及び BOD の推移

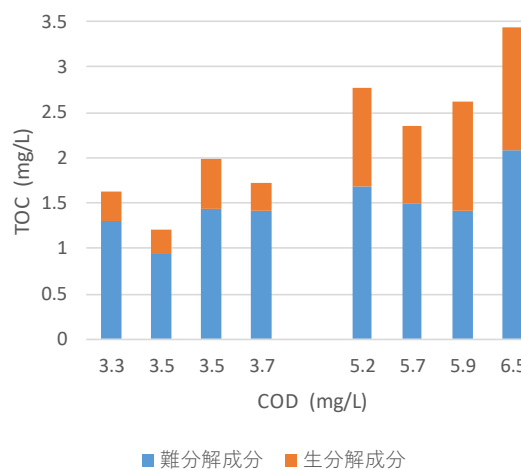


図 3 TOC 中の各成分

既報<sup>3)</sup>において、TOC と COD の間に正の相関があることがわかっている。そこで、TOC 中の難分解及び生分解成分と COD について検討した。その結果を図 4 に示した。COD と TOC 中の各成分は、ともに正の相関があることから、COD は、TOC 中の各成分の増減に影響されることが示唆された。

ここで、得られた COD と難分解及び生分解成分の関係式をそれぞれ実験式①及び②とする。

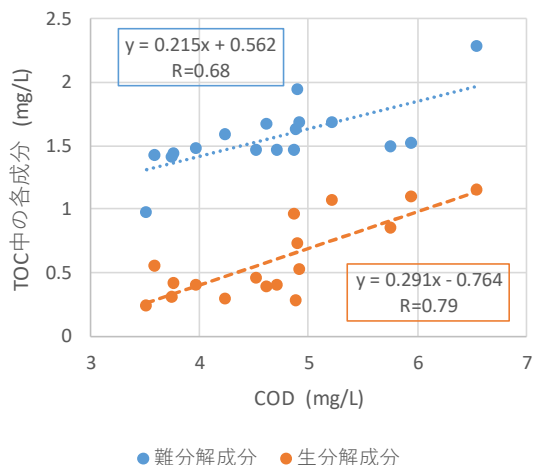


図 4 COD と各成分の相関図

COD と難分解成分の関係式 (相関係数 R=0.68)

$$\text{TOC 中の難分解性成分} = 0.215 \text{ COD} + 0.562 \quad \dots \text{①}$$

COD と生分解成分の関係式 (相関係数 R=0.79)

$$\text{TOC 中の生分解性成分} = 0.291 \text{ COD} - 0.764 \quad \dots \text{②}$$

以上の実験式より、COD が環境基準 (5 mg/L 以下) を満たすためには、TOC 中の難分解成分は約 1.7 mg/L が限界であり、生分解成分は約 0.7 mg/L が限界となる。

また、鳥屋野潟弁天橋の TOC は、難分解成分を平均で約 1.5 mg/L 含んでいることから、COD に換算すると、約 4.4 mg/L となる。そのため、難分解性有機物を削減することにより、COD の低減が期待できるものと考えられる。

## イ D-Fe について

各試料に含まれる D-Fe の推移及び最深積雪を図 5 に示した。D-Fe は、4 月から 12 月上旬までは、0.5~1.1 mg/L の間を推移していたが、1 月から 3 月上旬 (冬季) は、最大で 3.3 mg/L となり、著しく増加していた。また、12 月下旬から 1 月中旬及び 2 月に積雪が観測された<sup>7)</sup>。

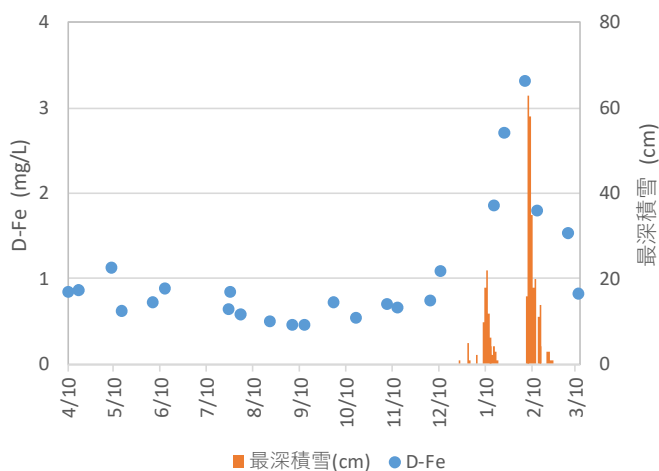


図 5 D-Fe と最深積雪の関係

これらの時期が一致することから、消雪用に利用された地下水に含まれる鉄が流入したため、D-Feが増加したものと考えられる。

#### ウ 難分解性有機物について

既知の難分解性有機物として知られているフルボ酸やフミン酸等の腐植物質は、254nmの波長を吸収する芳香族化合物を多く含み、難分解性有機物量と正の相関にあること<sup>8)</sup>や採取場所によって官能基の割合がことなること<sup>9)</sup>が知られている。

既報<sup>4)</sup>において、CODと254nmの吸光度が正の相関を持っていることを報告している。また、この吸光度から芳香族炭素の割合を算出すると、20%から40%の芳香族炭素で構成される溶存有機物が存在していることが示唆された。しかしながら、この溶存有機物は、生分解性及び難分解性有機物が混在しているものであり、その割合もわかっていなかった。そこで、生分解試験実施後の試料を用い、同様に吸光度から芳香族炭素の割合を算出した。その結果を図6に示す。生分解試験実施後の試料は、難分解性有機物のみを含むものであり、その算出された結果は、難分解性有機物における芳香族炭素の割合となる。CODが4 mg/L未満及び5 mg/Lを上回る場合のいずれにおいても、難分解性有機物の組成として芳香族炭素が、21%から25%の範囲であった。既存の土壤腐植物質標準試料<sup>10)</sup>中のフルボ酸に類似した組成があることから、鳥屋野湯弁天橋の水質中には腐植物質が含まれているものと推測される。

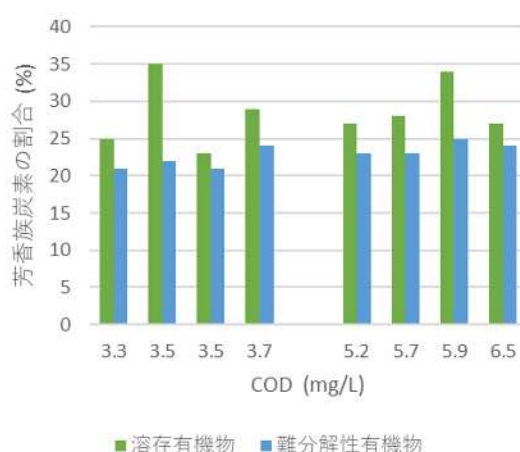


図6 各 COD における芳香族炭素の割合

#### エ COD に影響をする生分解性有機物について

生分解試験前後の試料について COD を測定し、生分解性有機物の割合を調査した結果を図7に示す。CODは、過マンガン酸カリウム法を用いており、酸化還元反応を利用しているため、必ずしも有機物のみが対象となるわけではない。CODが5 mg/Lを上回る場合、生分解性有機物が、3割以上(約2 mg/L以上)を占めていた。また、生分解性有機物以外が占める部分は、CODの増加に伴って、増加する傾向が見とめられた。一方で、CODが4 mg/L未満の場合、生分解性有機物が占める部分が、最大で約2割(約1 mg/L)であり、大部分が生分解性有機物以外の

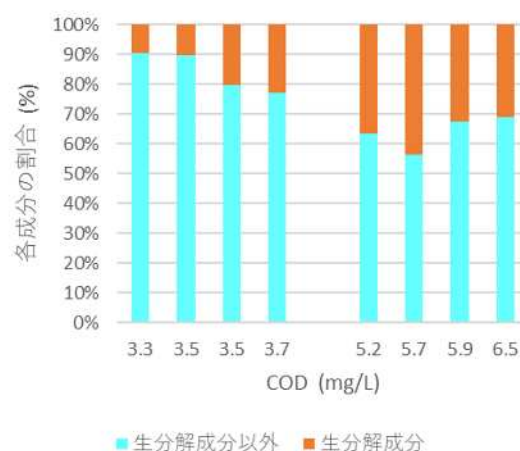


図7 CODの割合

要素であった。

これらのことから、鳥屋野潟弁天橋の COD は、生分解性有機物の量により、増大するものと考えられる。

## (2) 農業用排水路について

### ア COD について

各排水路における COD の変化を図 8 に示した。比較のため、弁天橋についても同日測定した。弁天橋の COD と比較するといずれの排水路の COD も概ね高値を示していた。しかしながら、弁天橋の COD の最大値は、7月の 4.6 mg/L であり、環境基準 (5 mg/L 以下) を超えたデータがないことから、基準超過時の排水路の状況を確認することはできなかった。

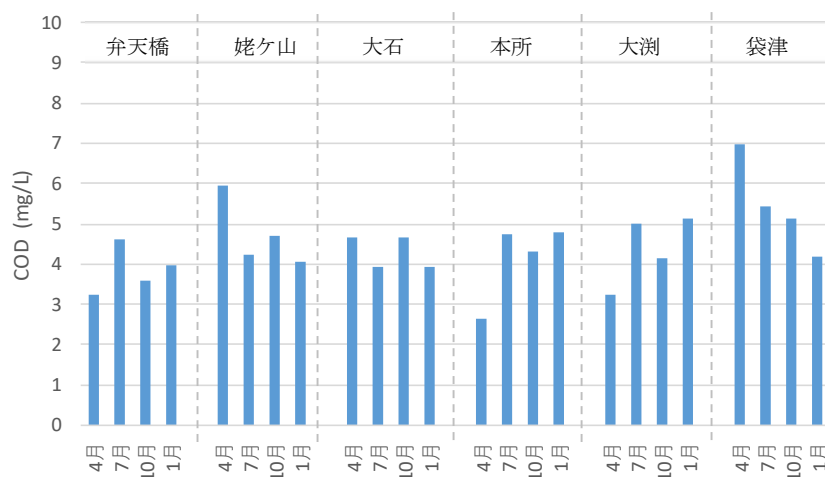


図 8 各排水路における COD の変化

### イ TOC について

弁天橋の COD が最大であった 7 月における各排水路の TOC の結果を図 9 に示した。前述の弁天橋の結果と同様に、難分解成分は、生分解試験後の TOC 測定の結果であり、生分解成分は、生分解試験前後の TOC の差である。

弁天橋の結果と比較すると、難分解成分が多いのは姥ヶ山及び袋津排水路であったが、姥ヶ山と袋津排水路では、周辺の状況が異なる。姥ヶ山排水路は周辺の都市化が進み農地がほぼない状況であり、それに対し袋津排水路は広大な田園を通過している。このことから、姥ヶ山排水路では、都市化以前に流入し蓄積された難分解性有機物が徐々に流出していることや都市化により増加した生活排水等に含まれる難分解性有機物の流出が複合的に影響しているものと思われる。一方、生分解成分は、いずれの排水路もほぼ同じであった。

弁天橋の結果と比較すると、難分解成分が多いのは姥ヶ山及び袋津排水路であったが、姥ヶ山と袋津排水路では、周辺の状況が異なる。姥ヶ山排水路は周辺の都市化が進み農地がほぼない状況であり、それに対し袋津排水路は広大な田園を通過している。このことから、姥ヶ山排水路では、都市化以前に流入し蓄積された難分解性有機物が徐々に流出していることや都市化により増加した生活排水等に含まれる難分解性有機物の流出が複合的に影響しているものと思われる。一方、生分解成分は、いずれの排水路もほぼ同じであった。

弁天橋の COD が基準を満たしていたこともあり、いずれの排水路においても、超過の原因となる特徴的な違いは見られなかった。

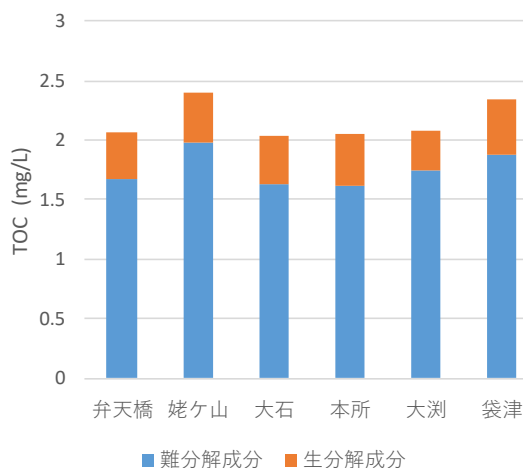


図9 TOC中の各成分

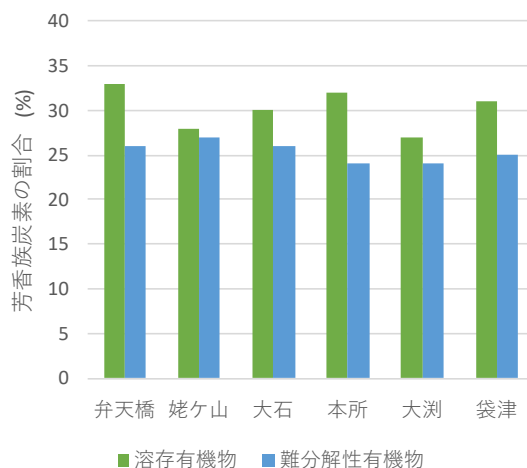


図10 芳香族炭素の割合

#### ウ 難分解性有機物について

7月における各排水路の芳香族炭素の割合を図10に示した。いずれの排水路においても芳香族炭素の割合は25%前後であり、弁天橋の状況と類似していた。

このことから排水路からフルボ酸様の腐植物質が流入していることが示唆された。

#### 4 まとめ及び今後の課題

鳥屋野潟のCODを削減するためには、CODに関与する難分解性有機物及び生分解性有機物の両方の削減が必要であることがわかった。

難分解性有機物の流入が排水路からであることはわかったが、いずれの排水路からの影響が大きいかを判断するには、さらなるデータの蓄積が必要である。

今後も調査を継続し、データの蓄積を行い、水質汚濁の寄与の高い排水路の特定を進めるとともに、鳥屋野潟全域の状況を把握するため、潟内の溶存有機物の調査を実施し、水質向上対策につなげていきたいと思う。

#### 文 献

- 1) 国立環境研究所, 2004. 湖沼における有機炭素の物質収支および機能・影響の評価に関する研究(特別研究)平成13~15年度 SR-62-2004. 国立環境研究所, つくば.
- 2) 新潟県, 2024. 令和6年度公共用水域及び地下水の水質測定計画.
- 3) 吉田美沙子, 坂井香月, 齋藤真, 2023. 弁天橋における溶存有機物の特性評価. 新潟市衛生環境研究所年報(調査研究編), 47, 40-46.
- 4) 吉田美沙子, 坂井香月, 2024. 鳥屋野潟水域弁天橋における溶存有機物調査. 新潟市衛生環境研究所年報(調査研究編), 48, 40-46.
- 5) 保月勇志, 桑野暁, 大久保香澄, 三田村啓太, 上嶋明子, 松永浩美, 熊谷宏之, 2020. 福井県の湖沼における有機物の新たな指標による評価と浄化に関する研究(第2報). 福井県衛生環境研究センター年報, 18, 58-64.
- 6) 前畑健太, 2022. 鹿児島湾及び流入河川の難分解性有機物について. 第49回環境保

全・公害防止研究会 講演要旨集 (2022. 11)

- 7) 気象庁, 過去の気象データ検索. URL. <https://www.data.jma.go.jp/stats/etrn/index.php> (2025年5月時点)
- 8) 国立環境研究所, 2001-2003. 湖沼において増大する難分解性有機物の発生原因と影響評価に関する研究 (特別研究) 平成9~11年度. 国立環境研究所特別研究報告 SR-36-2001.
- 9) J. L. Weishaar, G. R. Aiken, B. A. Bergamaschi, M. S. Fram, R. Fujii and K. Mopper, 2003. Evaluation of Specific Ultraviolet Absorbance as an Indicator of the Reactivity of Dissolved Organic Carbon. *Environ. Sci. Technol.*, 37, 4702-4708.
- 10) 渡邊彰, 藤嶽暢英, 長尾誠也, 2019. 腐植物質分析ハンドブック 第2版. 農山漁村文化協会, 東京.

# 新潟市内のダイコン圃場における土壌調査 ー土壌中の微量元素から見たダイコンの生育不良についてー

環境科学室 吉田 美沙子・小林 華奈子・岡村 久一

## 概要

植物の生長過程において土壌中の無機栄養の過不足は、環境条件の変化や農薬等の影響により生理障害を生じさせることがある。植物の生育に不可欠な必須元素は、互いに吸収を促進する相乗作用と逆に吸収を抑えあう拮抗作用があるため、土壌中のバランスが重要であり、またそれを吸収できる環境が必要となる。

令和元年度に発生した新潟市内のダイコン圃場における生育不良の原因について、新潟市農業活性化研究センターと共同で調査を行い、当所では、土壌及び収穫された植物体について、必須元素の含有量の調査を実施した。その結果、不良圃場の土壌は、亜鉛、ホウ素及びマンガンが不足していることがわかった。また、植物体については、施肥条件による違いは見られなかった。

## 1 はじめに

植物の生長過程において土壌中の無機栄養 (mineral nutrition) の過不足は、環境条件の変化や農薬等の影響により生育に何らかの不具合 (生理障害) を生じさせることがある。生理障害は土壌中の栄養不足が原因で起こる栄養障害が多く、様々な悪影響が現れることが知られている<sup>1)</sup>。例えば、葉や茎の変色や葉の先が茶色く枯れる、果実が小さい、花が咲かない、茎が細く弱いなどの異常が挙げられる。

植物の生育に不可欠な元素 (必須元素) としては、一般的に炭素、酸素、水素、窒素、リン、カリウム、硫黄、カルシウム、マグネシウム、鉄、銅、亜鉛、マンガン、ほう素、モリブデン、塩素の 16 種類<sup>1)</sup>、あるいは、これらにニッケルを加えた 17 種<sup>2)</sup> が挙げられ、互いに吸収を促進する相乗作用と逆に吸収を抑えあう拮抗作用があるため、土壌中のバランスが重要となってくる。また、植物の中でも主に野菜は、一般的に微酸性での生育が良いとされているが、pH が直接生育に障害を与えることはなく、必須元素の不溶化等により吸収を阻害することが原因となる。このように植物の生育には適量の必須元素とそれを吸収できる環境が必要となる。

これまで市内のダイコン圃場における生育不良について、新潟市農業活性化研究センターと共に、その原因の調査を行ってきた。ダイコンの生育不良の原因の一つとして、必須元素の不足が疑われたため、当該圃場の土壌及び収穫された植物体 (ダイコンの葉及び根) について、生育に関係する必須元素の分析を行ってきた<sup>2-4)</sup>。本報では、これまでの当所の調査結果を用い、土壌中の必須元素のうち微量元素 (銅、亜鉛、ホウ素、マンガン及びモリブデン) から見たダイコンの生育不良について考察した。



## 2 方法

### (1) 各圃場と施肥状況

表 1 に調査対象圃場と令和 2 年度から 5 年度の施肥状況を示した。

表 1 調査対象圃場及び施肥状況

年度 圃場	R2 年度	R3 年度	R4 年度	R5 年度
良好圃場①	堆肥			
良好圃場②	堆肥			
不良圃場①	堆肥			
不良圃場②	堆肥	堆肥+緑肥	堆肥	堆肥 + 硫酸マグネシウム
		堆肥+アヅミン	堆肥	堆肥
		堆肥	堆肥+アヅミン	堆肥
前作付け 葉タバコ圃場			葉タバコ収穫 後、ダイコン 用に施肥	葉タバコ収穫 後、ダイコン 用に施肥

令和 2 年度は、令和元年度にダイコンの生育不良が発生した圃場（不良圃場①及び②）と、比較のため生育が良好であった圃場（良好圃場①及び②）を対象に、ダイコンの作付けを行った。令和 3 年度以降は、不良圃場②を対象とし、当該圃場を 3 試験区に分け、土づくり（土壌改良資材や施肥）の条件を変え、ダイコンの作付けを行った。

土壌改良資材については、いずれの圃場及び試験区においても堆肥を基本とした。不良圃場②の各試験区では、良好な土づくりのため、緑肥、アヅミン及び硫酸マグネシウムをそれぞれの条件で追加した。緑肥とは、栽培した植物を成長後に土壌に入れて耕し、肥料としたもののことであり、土壌中の有機物や微生物の活動を促進し、養分循環を改善する役割を果たすとされている。またアヅミンとは、腐植酸を主成分とした腐植酸苦土肥料であり、土壌の保肥力や根の活力を高める効果があるとされている。令和 5 年度の硫酸マグネシウムの施肥については、前年度（令和 4 年度）に収穫されたダイコンで葉縁に黄化が確認され、マグネシウム欠乏が疑われたためである。

また、葉タバコ収穫後の圃場でダイコンの栽培（または作付け）を行うと良好であることが経験上分かっていることから、ダイコンの生育不良が見られた圃場とは別に葉タバコ収穫後にダイコン用に施肥を行った圃場（前作付け葉タバコ圃場）で、ダイコンの作付けを行い、調査対象とした。なお、葉タバコ収穫後の土壌には、地力向上の効果や、根を腐敗させる菌（リゾクトニア菌）による病害抑制効果があるものと考えられている。

## (2) 試料

試料は、令和2年度から5年度の各ダイコン圃場あるいは試験区の土壌及び植物体とした。

土壌試料は、ダイコンの作付け前、生育中及び収穫時の年3回採取した。分析には風乾した土壌を用いた。ただし、交換性マンガンの分析には、風乾せずに、そのまま用いた。

植物体試料は、収穫期に採取した葉及び根とした。試料は、同一条件の圃場あるいは試験区からダイコンを5本ずつ採取し、1本ずつ葉と根（角切状にカット）に分け、乾燥後、ミルで粉砕した。得られた葉の5サンプルの粉末を等量ずつ混合し、分析用の試料とした。また根の粉末も同様に混合し、分析用の試料とした。

## (3) 分析方法

### ア 土壌分析について

#### (ア) 銅 (Cu) 及び亜鉛 (Zn)

風乾した土壌 10.0 g に塩酸溶液 50 mL を加え、1 時間振とうし、30 分間静置した後、ろ紙 (ADVANTEC No.5B) でろ過し、そのろ液を適宜希釈し、原子吸光光度計 (島津製作所製 AA-7700F) で測定した。

#### (イ) 熱水可溶性ホウ素 (B)

風乾した土壌 10.0 g に純水 20 mL を加えて加熱し、5 分間煮沸後、速やかに 0.45 μm シリンジフィルターでろ過し、ICP 質量分析装置 (ICP/MS (アジレントテクノロジー製 Agilent 7700X)) により測定した。

#### (ウ) 交換性マンガン (Mn)

風乾しない土壌 10.0 g に酢酸アンモニウム溶液 100 mL を加え、1 時間振とうし、遠心分離機を用い、固形分を分離した後、上澄み液をろ紙 (ADVANTEC No.6) でろ過し、適宜希釈したものを原子吸光光度計で測定した。

#### (エ) 可給態モリブデン (Mo)

風乾した土壌 5.0 g に酸性シュウ酸アンモニウム溶液を 50 mL 加え、16 時間振とうし、30 分間静置後、ろ紙 (ADVANTEC No.5C) でろ過し、そのろ液を適宜希釈したものに硝酸を加え、加熱分解後、ICP/MS で測定した。

### イ 植物体分析について

#### (ア) 全窒素 (N)

試料 0.5 g を硫酸及び分解促進剤を加えたのちケルダール分解を行い、500 mL に定容した (ケルダール分解液)。このうち 100 mL を分取し、アルカリ状態でアンモニウムイオンとして蒸留、硫酸に溶解したのち 200 mL に定容し、適宜希釈してオートアナライザー (ビーエルテック製 SWAAT28) で測定した (酸化分解-銅カドミカラム還元ナフチルエチレンジアミン吸光光度法)。

(イ) 全りん (P)

全窒素の分析法と同様に操作したケルダール分解液を適宜希釈してオートアナライザーで測定した(モリブデン青吸光光度法)。

(ウ) カルシウム (Ca)

試料 0.5 g に硝酸 5 mL を加えてマイクロウェーブ試料前処理装置 (マイルストーンゼネラル製 STARTD) を用い、分解した後、ろ紙 (ADVANTEC No.5B) でろ過し、そのろ液を 50 mL に定容した (マイクロウェーブ分解液)。塩酸 (1+100) で適宜希釈して原子吸光光度計で測定した。

(エ) カリウム (K)、マグネシウム (Mg)、鉄 (Fe)、Zn、Cu、Mn、B、Mo、硫黄 (S)

マイクロウェーブ分解液を 2 %硝酸で適宜希釈し、ICP/MS を用いて測定した。

### 3 結果

#### (1) 土壌について

令和 2 年度の各圃場における土壌中の微量元素 (Cu、Zn、Mn、B 及び Mo) についての調査結果を図 1 に示す。各圃場における作付け前、生育中及び収穫時、いずれも微量元素の総量が、良好圃場①、良好圃場②、不良圃場①、不良圃場②の順で減少しており、最大量の良好圃場①と最小量の不良圃場②とでは、5 倍程度の差が見られた。また各圃場ごとの作付け前、生育中及び収穫時の含有量については多少の増減はあるものの、いずれの圃場においても大きな変化は見られなかった。

各圃場におけるダイコンの作付け前、生育中及び収穫時の各微量元素の含有量の最大最小の範囲を図 2 から図 6 に示した。Cu では、微量元素の総量が最大の良好圃場①と最小の不良圃場②では、約 4 倍の差があったが、良好圃

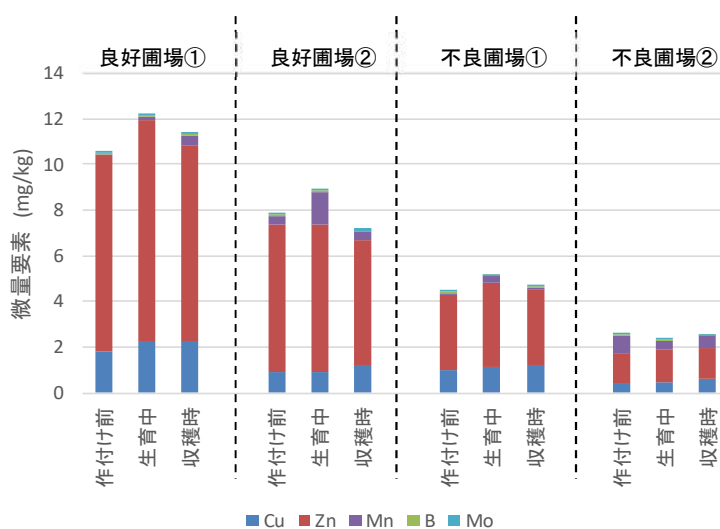


図 1 令和 2 年度の各圃場における土壌中の微量元素

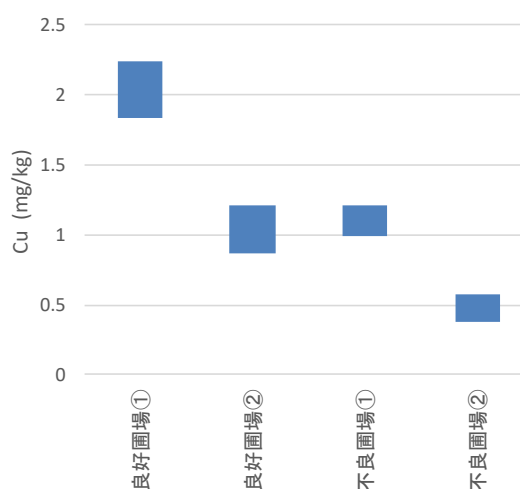


図 2 Cu の含有量の範囲

場②と不良圃場①は同程度であり、良好圃場と不良圃場の明確な差は見られなかった。

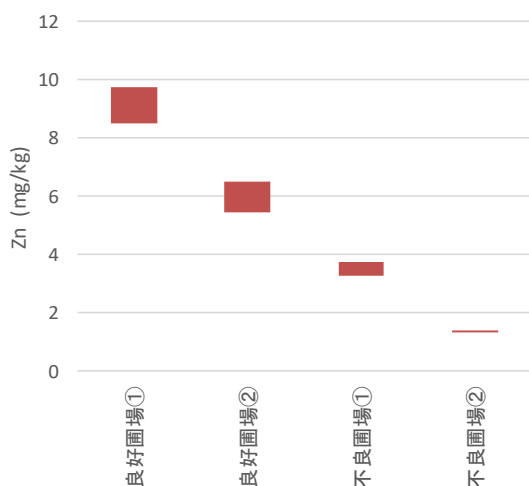


図3 Znの含有量の範囲

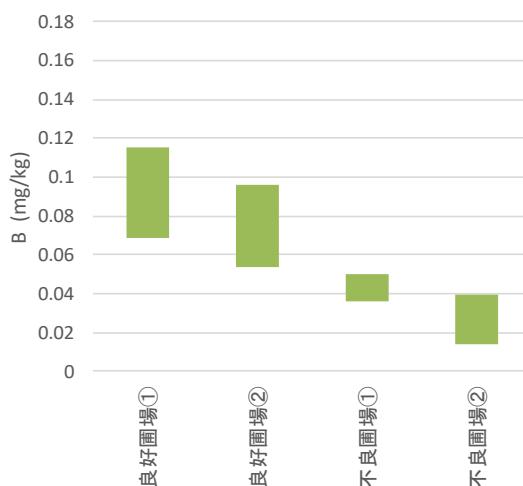


図4 Bの含有量の範囲

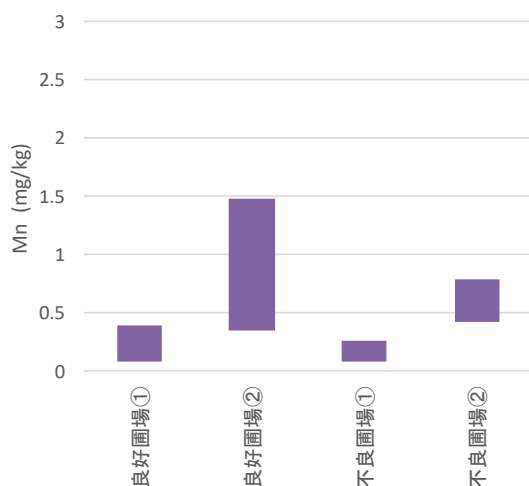


図5 Mnの含有量の範囲

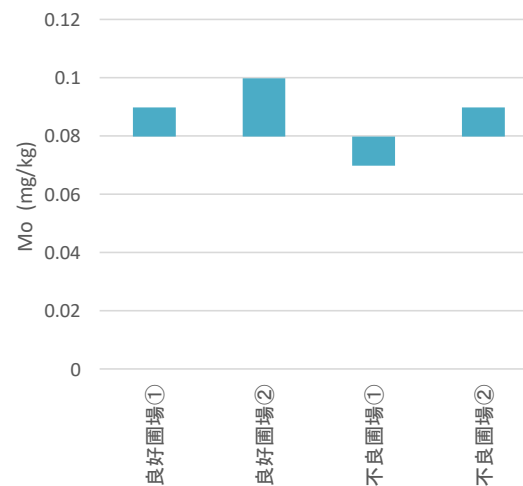


図6 Moの含有量の範囲

Zn及びBでは、微量元素の総量と同じく良好圃場①から不良圃場②の順に含有量が減少していた。Mn及びMoでは、良好圃場と不良圃場の間に有意な差は見られなかった。

つぎに、作物に欠乏症または過剰症の出る各要素の土壌含有量<sup>5)</sup>(表2)と比較すると、不良圃場①及び②において、Znの含有量が欠乏症の出やすい4 mg/kg以下であった。良好圃場①及び②と不良圃場①及び②とでは明らかに差があることから、Znの含有量不足がダイコンの生育不良に影響しているものと考えられる。また、いずれの圃場においても、B及びMnの含有量はそれぞれ欠乏症の出やすい0.4 mg/kg以下及び2～3 mg/kg以下であり、土壌中の含有量が不足していることから、生育不良に何らかの影響があるものと思われる。

表 2 作物に欠乏症または過剰症の出る各要素の土壌含有量 (単位 : mg/kg)

要素名	欠乏症の出やすい含量	健全土壌の含量	過剰症の出やすい含量
Cu	0.5 以下	0.8~1.5	5 以上
Zn	4 以下	8~40	100 以上
B	0.4 以下	0.8~2.0	7 以上
Mn	2~3 以下	4~8	10 以上
Mo	0.03 以下	0.05~0.4	

Zn は、300 以上の酵素の補因子、あるいは亜鉛結合型の転写因子や、タンパク質間相互作用領域に必要な補因子として働き、微量ながらも生命活動に必須の役割を果たしている。植物においては、成長点で絶えず細胞が分裂して新しい細胞が作られているため、亜鉛が不足することにより生育が阻害される。亜鉛の重要性は細胞分裂だけではなく、活性酸素を消去するスーパーオキシドジスムターゼや、気体の二酸化炭素を可溶性の炭酸水素イオンに変換するカーボニックアンヒドラーゼにも亜鉛を補因子として必要とするなど、生命活動の維持に幅広い役割を果たしている。また、世界の農耕地土壌の 30%以上において亜鉛が不足しているとの調査結果を FAO (国連食糧農業機関) が報告しており<sup>6)</sup>、日本においても亜鉛不足による作物の生産量の低下が報告されている。一般に、土壌中の亜鉛は粘土などの鉱物や有機物に沈着するため、植物が吸収できる土壌溶液中の亜鉛は、土壌中の全亜鉛含量のごく一部でしかない<sup>7)</sup>。また、還元が進んだ土壌や pH が高いアルカリ土壌では、さらに植物の利用できる亜鉛の量は少なくなるが、亜鉛は再流転が可能のため、植物組織に運ばれた後、欠乏している組織に再分配され、不足を補うことができる。しかし、土壌中の含量が極めて少ない場合は、再流転しても不足の補填には限界があるため、生育不良が発生したものと考えられる。

B は、植物にとって必須元素であるが、日本のように雨の多い地域では土壌中の B 濃度が低くなりやすい傾向がある。これは、土壌中のホウ素は電荷を持たない形で存在しており、土壌に保持されにくく、雨水により簡単に土壌から溶脱してしまうためである<sup>8,9)</sup>。植物の成長にとって B 不足の感受性は植物種や品種によって異なるが、これは、B の要求量や吸収能の違いによるものである。植物体内における B の分子レベルの役割は、細胞壁の構造維持機能である。そのため、植物の B 欠乏症は、主に成長点付近で起こり、根の伸長が抑制され、葉の中でも若い葉から先に枯れ始めることが知られている<sup>10)</sup>。これは B 濃度の低い土壌で起きやすく、B が根から蒸散流に沿って運ばれ、地上部において蒸散の高い成熟した葉へ優先的に輸送され、蒸散の低い未成熟な若い葉への輸送が相対的に低下してしまうためである。また、一度植物組織に運ばれた B は、ほとんどの植物種で再流転しないことから、B 欠乏症が見られる組織は主に若い葉や生育中の組織となり、熟成した古い葉においては B 過剰症が見られることがある<sup>11)</sup>。これらのことから、土壌中の B の含有量不足は、ダイコンの生育不良に少なからず影響を及ぼしているものと考えられた。

n は、可逆的に酸化と還元状態をとることができ、電子伝達およびエネルギー変換において重要なはたらきをしていることが知られている<sup>12)</sup>。通常、シトクロム、クロロフィル、タンパク質などの大きな分子に結合して存在している。細胞中には Mn イオンによって活性化される酵素がいくつか存在し、特に、クエン酸回路に関わるデカルボキシラーゼやデヒドロゲナーゼは、Mn イオンによって特異的に活性化される。また Mn<sup>2+</sup> の機能として最もよく解明されているのは、光合成の酸素発生反応に関わるものである。Mn 欠乏の主な症状は、葉脈間のクロロシスで小さな壊死斑形成を伴い、植物種やその成長速度により、クロロシスが若い葉に生じる場合と古い葉に生じる場合とがある。これらのことから、土壌中の Mn の含有量不足も、ダイコンの生育に影響していたものと思われる。

つぎに、不良圃場②における令和 3 年度以降の作付け前の土壌中の微量元素の状況を図 7 に示した。施肥条件により若干の増減はあるが、微量元素の総量は、令和 2 年度からほぼ改善されていることがわかった。

施肥条件におけるダイコンの作付け前から収穫時までの各微量元素の含有量の範囲を図 8 から図 12 に示した。比較のために、前作付け葉タバコ圃場についても示した。Cu については、若干の増減はあるが、施肥による影響はほとんどなく、前作付け葉タバコ圃場もほぼ同等の含有量であった。Zn については、令和 2 年度の最大値 1.4 mg/kg より増加しており、前作付け葉タバコ圃場では 5 から 6 倍程度の含有量を有していた。B については、令和 2 年度の最大値 0.04 mg/kg より増加しており、前作付け葉タバコ圃場では 2 から 3 倍程度の含有量を有していた。Mn については、令和 2 年度の最大値 0.8 mg/kg を超えていたのは、令和 3 年度の施肥条件が堆肥及び堆肥+アヅミンの 2 条件だけであり、令和 4 年度にはさらに含有量が減少していた。また、前作付け葉タバコ圃場では、令和 4 年度および 5 年度ともに、令和 2 年度の不良圃場②の最大値より少なかったが、ダイコンの生育は良好であることから、当該圃場

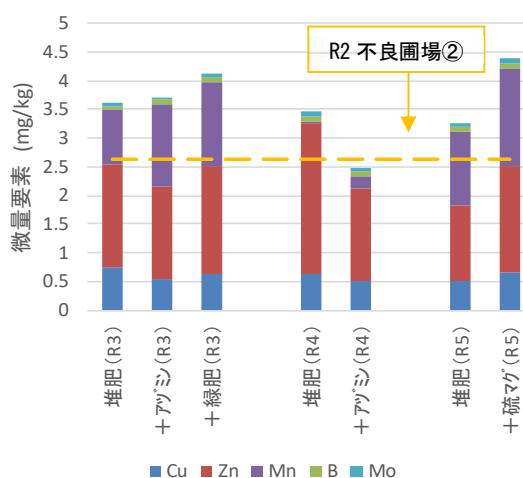


図 7 不良圃場②における令和 3 年度以降の土壌中の微量元素

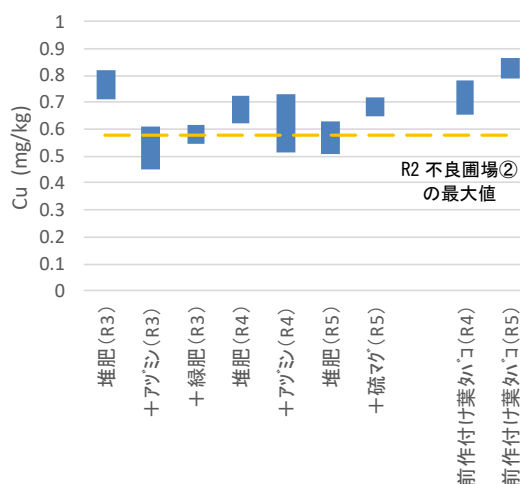


図 8 Cu の含有量の範囲

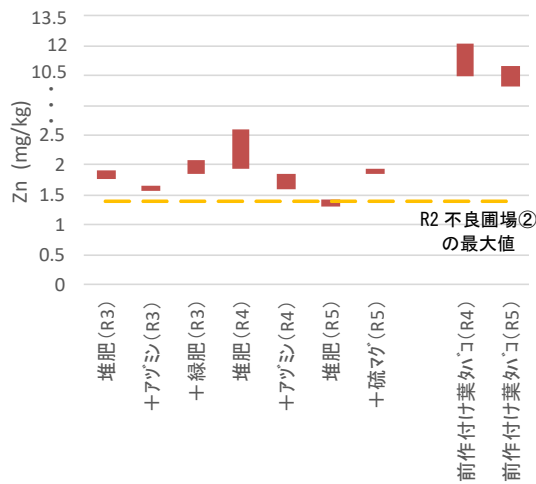


図9 Znの含有量の範囲

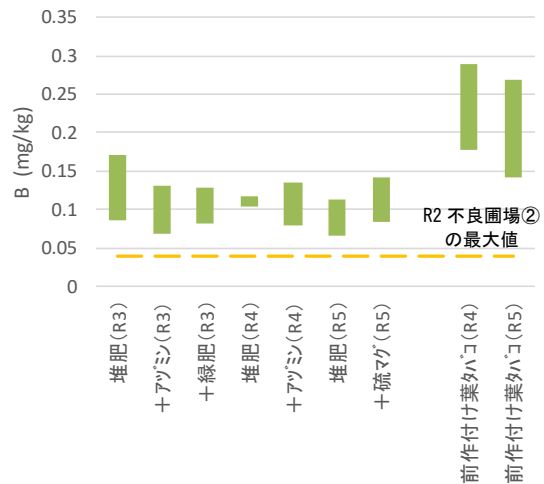


図10 Bの含有量の範囲

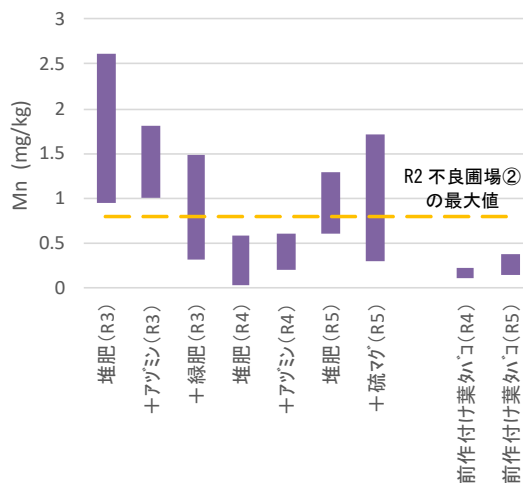


図11 Mnの含有量の範囲

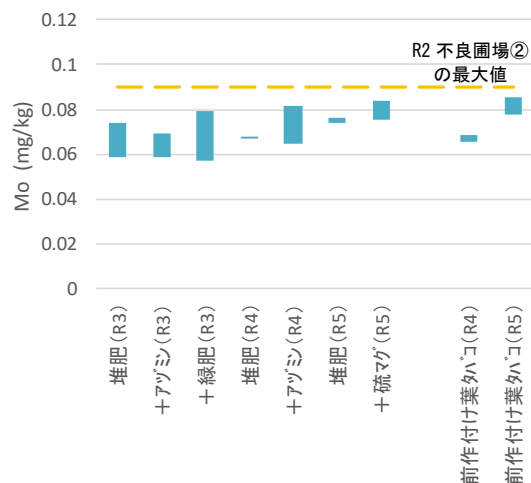


図12 Moの含有量の範囲

で栽培しているダイコンはMnの含有量の影響が少ないものと思われる。Moについては、含有量が微量ということもあり、いずれの施肥条件でもほとんど変化はなく、前作付け葉タバコ圃場についてもほぼ同等の含有量であった。以上から、土壤中の微量元素について、ダイコンの生育が良好である前作付け葉タバコ圃場と不良圃場②の土壤を同等にするためには、Znで5倍、Bで2倍の含有量にする必要があり、それらがダイコンに吸収されやすい土壤環境を整える必要がある。

## (2) 植物体について

令和2年度から令和5年度において、施肥条件を変え、それぞれの圃場、あるいは試験区で生育したダイコンの葉及び根に含まれていた必須元素の含有量の調査結果を図13及び14に示した。必須元素の総量としては、ダイコンの葉は、約800 mg/dry10g以上、根は、約550 mg/dry10g以上であり、大部分がN、K等の多量要素で占められており、いずれの施肥条件においても有意差は見られなかった。これは、ダイコンとして成長するために必要な必須元素量が決まっているからと考えられる。植物種の生育

には、必要量の必須元素が土壌から滞りなく供給される必要があるため、土壌中の無機栄養の管理は非常に重要であると考えられる。

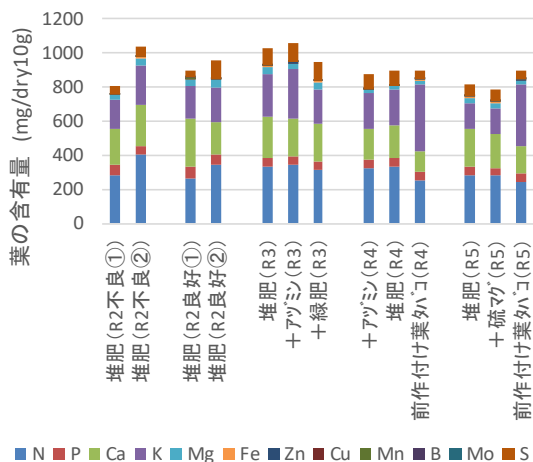


図 13 ダイコンの必須元素含有量 (葉)

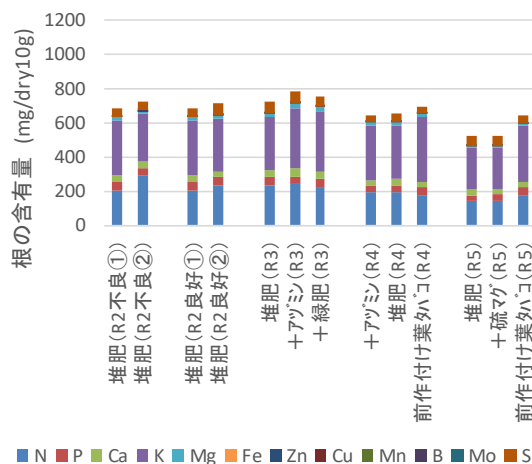


図 14 ダイコンの必須元素含有量 (根)

#### 4 まとめ

土壌調査の結果から、ダイコンの生育不良は土壌中の **Zn** が不足していたためと考えられる。また、いずれの圃場においても、土壌中の **B** 及び **Mn** の含有量が不足しており、これらも生育不良に影響している可能性が高いと思われる。不良圃場②の土壌中の微量元素の含有量は改善されているが、前作付け葉タバコ圃場と同等の含有量にするためには、**Zn** を 5 倍、**B** を 2 倍にする必要がある。

植物体については、施肥条件による違いは見られなかった。

植物種の生育には、必要となる元素及びその含有量がそれぞれ異なるため、適した元素及びその量が供給できるように、土壌中の無機栄養を管理することが重要である。

#### 参考文献

- 1) 秋田県農林水産部, 2007. 秋田県野菜栽培技術指針.
- 2) 環境科学室, 2021. 大根圃場における農地土壌等の調査. 新潟市衛生環境研究所年報 (調査研究編) . 45, 51
- 3) 青木幹彦, 2023. 大根圃場における農地土壌等の調査. 新潟市衛生環境研究所年報 (調査研究編) . 47, 52
- 4) 小林華奈子, 2024. 大根圃場における農地土壌等の調査. 新潟市衛生環境研究所年報 (調査研究編) . 48, 50
- 5) 高橋英一, 吉野実, 前田正男, 1980. 新版原色作物の要素欠乏・過剰症. 農山漁村文
- 6) G. Hacısalihoglu & L. Kochian, 2003. New Phytologist, 159, 341.
- 7) H. Marschner, 1993. Zinc in Soils and Plant, Kluwer Academic Publishers, p. 59
- 8) V.M. Shorrocks, 1997. The occurrence and correction of boron deficiency. Plant Soil, 193,121-148.



- 9) X. Yan, P. Wu, H. Ling, G. Xu, F. Xu, Q. Hang, 2006. Plant nutriomics in China: an overview. *Ann. Bot.*, 98, 473-482.
- 10) H. Marschner, 1995. *Mineral Nutrition of Higher Plants*, 2nd ed., Academic Press, San Diego, CA.
- 11) M. Tanaka, K. Miwa, T. Fujiwara, 2010. 植物におけるホウ酸輸送の分子機構と制御. *生化学*, 82(5), 367-377.
- 12) L. Taiz, E. Zeiger, *Plant Physiology and Development* 6th ed., 講談社, 東京.

# 災害時等における化学物質の網羅的簡易迅速測定法の習得について

環境科学室 小林 華奈子・笹川 さゆ理

## 概 要

本市では、2023（令和 5）年度より国立環境研究所（国環研）と複数の地方環境研究所が共同実施するⅡ型共同研究に参加し、ガスクロマトグラフ質量分析計（GC/MS）を用いた自動同定定量システム（AIQS）手法の習得を目指している。当該年度は装置条件の検討を行ったが、性能評価標準溶液（クライテリア）の測定で装置の評価基準を満たすことができなかった。

2024（令和 6）年度は国環研の指導のもと、クライテリアの測定で評価基準を満たすことができ、Ⅱ型共同研究に参加している 34 の研究機関で行われたラウンドロビンテストに参加した結果、AIQS 手法の習得状況は概ね良好であることがわかった。また、実際の運用を踏まえ、環境水等の測定を行った。

今後は緊急時の対応を強化するため、所有する別の装置においても AIQS が利用できるよう調整を行うとともに、平時データの蓄積を行い、更なる測定技能の向上を目指したい。

## 1 はじめに

近年、地震や豪雨等の自然災害の頻発化、被害の甚大化に伴い、化学物質を取り扱う事業場等で施設の破損や流出等による化学物質の漏えいリスクが高まっている。これまで、災害時の化学物質による健康被害や環境被害に関してはあまり注目されてこなかったが、災害等が多発していることから、平時より被害防止対策に取り組むことが重要である。

現在、緊急時の化学物質モニタリングのよりどころになるものとして、阪神・淡路大震災の後に環境庁が取りまとめた「緊急時における化学物質調査マニュアル（平成 10 年 3 月）」がある<sup>1)</sup>。ここには、ガスクロマトグラフ質量分析計（GC/MS）で測定した 285 種類の化学物質の質量スペクトルや相対保持時間、検量線の情報等が収載されており、標準物質の保有がない場合でも物質の同定・半定量が可能なシステムについて記載されている。この方式は自動同定定量システム（AIQS）として門上らによって開発が進められ<sup>2) 5)</sup>、現在では約 1,000 物質まで拡大されたデータベースシステムとなっている<sup>6)</sup>。

また、災害等の発生時に迅速な環境モニタリングが実施できれば、環境質の把握により事故の早期発見につながり、復旧活動に際する安全・安心の確保にもつながる。本市では災害・事故等発生時に迅速な環境モニタリングが行えるよう、2023（令和 5）年度から国立環境研究所（国環研）と複数の地方環境研究所が共同実施するⅡ型共同研究に参加し、AIQS 手法の習得を目指した。当該年度は装置条件の検討の段階で行き詰まり、装置の評価基準を満たすことができなかった。2024（令和 6）年度は、引き続き評価基準を満たせるよう装置の調整を行うとともに、実際の環境水等の測定についても検討した。

## 2 装置の調整

### (1) 装置の設定・測定条件

使用する装置の設定・測定条件は表1のとおりである。

表1 AIQS で使用する装置の設定・測定条件

装置	GC/MS/MS 7000D(アジレント・テクノロジー(株)製)	
測定モード	MS1 スキャン	
カラム	J&W DB-5MS 内径 0.25mm×30m 膜厚 0.25μm (5%フェニルメチルシリコン系キャピラリーカラム)	
注入モード	スプリットレス(ガラスインサートウール無し)	
イオン化法	EI	
サンプリング時間	1分	
キャリアーガス	ヘリウム	
チューニングメソッド	PFTBA チューン	
チューニングマス(m/z)	69、219、502	
ターゲットマス(69=100%)	m/z	%
	131	45
	219	55
	414	2.4
	502	2
カラムオープン温度	40°C(2min)→8°C/minで昇温→310°C(5min)	
気化室温度	250°C	
インターフェース温度	280°C	
イオン源温度	230°C	
四重極温度	150°C	
キャリアーガス流量	1.2mL/min	
スキャン質量範囲	33~600	
サイクルタイム	0.3~0.4sec	
注入量	1μL	

### (2) 性能評価標準溶液(クライテリア)の測定

AIQSでは試料の測定時に標準物質を測定せず、データベースに収載されている情報を用いて同定・半定量を行うため、試料はデータベース作成時と同一条件で測定する必要がある。そのため、試料測定前に毎回、性能評価標準溶液(以降、「クライテリア」)を測定し、装置が評価基準を満たしている(データベース作成時の装置条件と同一である)ことを確認しなければならない。クライテリア測定の結果、装置が評価基準を満たしていない場合は、カラムカットやイオン源の洗浄等を行い、評価基準を満たすまでクライテリア測定を繰り返す必要がある。

なお、クライテリアの構成成分、評価項目及び評価基準は表2のとおりである。

表2 クライテリアの構成成分、評価項目及び評価基準

構成成分	評価項目	評価基準			
		マススペクトル	リテンション インデックス	定量値 ( $\mu\text{g}/\text{mL}$ )	ピーク テーリング
DFTPP <sup>※1</sup>	主ピークに対する 各質量数の 相対強度比	EPA625 <sup>※2</sup> の マススペクトル パターン の基準 を満たすこと	—	—	—
イソキサチオン カプタホール	注入口または ライナーの汚れ	—	—	0.7 以上	—
2,4-ジクロロアニリン	カラム(注入口側) の汚れ	—	—	0.7 以上	3.0 以下
シマジン		—	—		1.5 以下
ペンタクロロフェノール		—	—	0.5 以上	3.0 以下
2,4-ジニトロアニリン		—	—	—	
フェニトロチオン	カラム(MS 側) の汚れ	—	—	0.7 以上	—
2,6-ジメチルアニリン 2,6-ジクロロフェノール ベンゾチアゾール	イオン源の汚れ	—	—	0.7~1.3 以内	4.0 以下
フタル酸ジエチル リン酸トリブチル フタル酸ブチルベンジル	光電子増倍管の 感度低下	—	—		1.5 以下
クロルピリホスメチル	保持時間のずれ	—	$\pm 10$ 以内	—	—
4-クロロトルエン-d4 1,4-ジクロロベンゼン-d4 ナフタレン-d8 アセナフテン-d10 フェナントレン-d10 フルオランテン-d10 クリセン-d12 ペリレン-d12	内部標準物質	—	—	—	—
アルカン(C9~C33)	リテンション インデックスの 基準物質	—	—	—	—
リン酸トリス(2-クロロエチル) <sup>※3</sup> オクタノール <sup>※3</sup> 2,6-ジメチルフェノール <sup>※3</sup> クロルピリホス <sup>※3</sup>	—	—	—	—	—

※1 本市の装置では、DFTPP による評価の代わりに PFTBA による評価を行っている。具体的には、装置付属のチューニング液を用いて、主ピーク 69 に対する各質量数の相対強度比が表1に示すとおりであることを確認している。

※2 米国環境保護庁による排水中の半揮発性有機化合物の分析手法

※3 データベースによる評価に使用しない成分

### (3) クライテリア測定による評価結果

クライテリア測定の結果、装置が評価基準を満たしていなかったため、本市で行った対応を表3に示す。いずれにおいても表2の評価項目に従って装置の調整を行い、4回目の測定で評価基準を満たすことができた。

しかし、本市では通常の行政依頼検査を AIQS 測定と同一の装置で行っているため、依頼検査の検体由来の夾雑物等で装置が汚染されやすく、AIQS 測定の都度、表3に示すような対応を行う必要があり、実際の運用として現実的ではなかった。

表3 クライテリア測定による評価結果と対応

クライテリア 測定年月日	構成成分	評価結果	対応
2024年 5月20日		一般的に ピーク形状が 悪い	クエンチガス流量を 0mL/min から 2.25mL/min へ変更
	イソキサチオン カプタホール	定量値範囲外	セブタム、ガラスインサート、 ゴールドシールの交換
	2,4-ジクロロアニリン シマジン ペンタクロロフェノール	ピークテーリング 定量値範囲外 積分されていない	カラムの注入口側及び MS 側をそれぞれ 50cm ずつ切断
	フェニトロチオン	定量値範囲外	
	2,6-ジクロロフェノール フタル酸ジエチル リン酸トリブチル フタル酸ブチルベンジル	定量値範囲外 ピークテーリング	
2024年 6月19日	イソキサチオン カプタホール	定量値範囲外	カラムの交換
	シマジン ペンタクロロフェノール	定量値範囲外 ピークテーリング 積分されていない	
	フェニトロチオン	定量値範囲外	
	2,6-ジクロロフェノール フタル酸ジエチル リン酸トリブチル フタル酸ブチルベンジル	定量値範囲外 ピークテーリング	イオン源洗浄
2024年 7月30日	イソキサチオン	定量値範囲外	カラムの注入口側及び MS 側をそれぞれ 50cm ずつ切断
	シマジン	ピークテーリング	
	フェニトロチオン	定量値範囲外	
	2,6-ジクロロフェノール リン酸トリブチル フタル酸ブチルベンジル	定量値範囲外	
2024年 8月20日	イソキサチオン	定量値範囲外	評価基準 0.7 以上のところ 0.618 のため、 許容範囲とした。
	リン酸トリブチル	ピークテーリング	評価基準 1.5 以下のところ 1.7 ではあるが、 許容範囲とした。

### 3 ラウンドロビンテストへの参加

3 年（2022～2024 年度）にわたる II 型共同研究の締めくくりとして、国環研の主催で緊急調査プロトコルを使用したラウンドロビンテストが行われ、34 の研究機関が参加した。本市も AIQS 手法の習得度の確認のため参加した。

#### (1) 使用した試薬等

- ・りん酸緩衝液 1mol/L (pH7.0)
- ・アセトン (残留農薬・PCB 試験用、5000 倍濃縮保証)
- ・ジクロロメタン (残留農薬・PCB 試験用、5000 倍濃縮保証)
- ・ヘキサン (残留農薬・PCB 試験用、5000 倍濃縮保証)
- ・無水硫酸ナトリウム (残留農薬・PCB 試験用)  
(事前に 700℃で 6 時間以上加熱処理し、放冷したもの。)
- ・固相カートリッジカラム  
上段 : Oasis HLB Plus (日本ウォーターズ(株)製)  
下段 : Sep-Pak Plus AC-2 (日本ウォーターズ(株)製)  
(2 種類を連結し、事前にジクロロメタン 10mL、アセトン 10mL 及び超純水 20mL でコンディショニングしたもの。)
- ・内部標準液 10µg/mL : 表 2 に示す内部標準物質の 8 種混合ヘキサン溶液
- ・農薬混合標準液 1µg/mL : 66 種農薬混合標準液 水質-1-2 (富士フィルム和光純薬(株)製) 20µg/mL をアセトンで希釈したもの。  
なお、構成成分は以下のとおりである。

ジクロロボス、ジクロベニル、エトリジアゾール、トリクロロホン、クロロネブ、イソプロカルブ、モリネート、フェノブカルブ、トリフルラリン、ペンフルラリン、ペンシクロン、ジメトエート、シマジン、アトラジン、プロピザミド、ダイアジノン、ピロキロン、クロロタロニル、ジスルホトン、イプロベンホス、テルブカルブ、プロモブチド、アラクロール、トルクロホスメチル、シメトリン、メタラキシル、ジチオピル、フェニトロチオン、エスプロカルブ、マラチオン、クロルピリホス、チオベンカルブ、フェンチオン、フサライド、ペンディメタリン、ジメタメトリン、イソフェンホス、メチルダイムロン、フェントエート、キャプタン、プロシミドン、ジメピペレート、メチダチオン、ブタミホス、ナプロパミド、フルトラニル、プレチラクロール、イソプロチオラン、ブプロフェジン、イソキサチオン、メプロニル、クロルニトロフェン、エディフェンホス、プロピコナゾール、テニルクロール、ピリブチカルブ、ピリダフェンチオン、イプロジオン、EPN、ピペロホス、アニロホス、ビフェノックス、ピリプロキシフェン、メフェナセット、カフェンストロール、エトフェンプロックス

#### (2) 使用した検体及び測定試料

検体は 2024 年 12 月に国環研が採水した茨城県土浦市霞ヶ浦の環境水である。  
測定試料は以下 3 種類である。

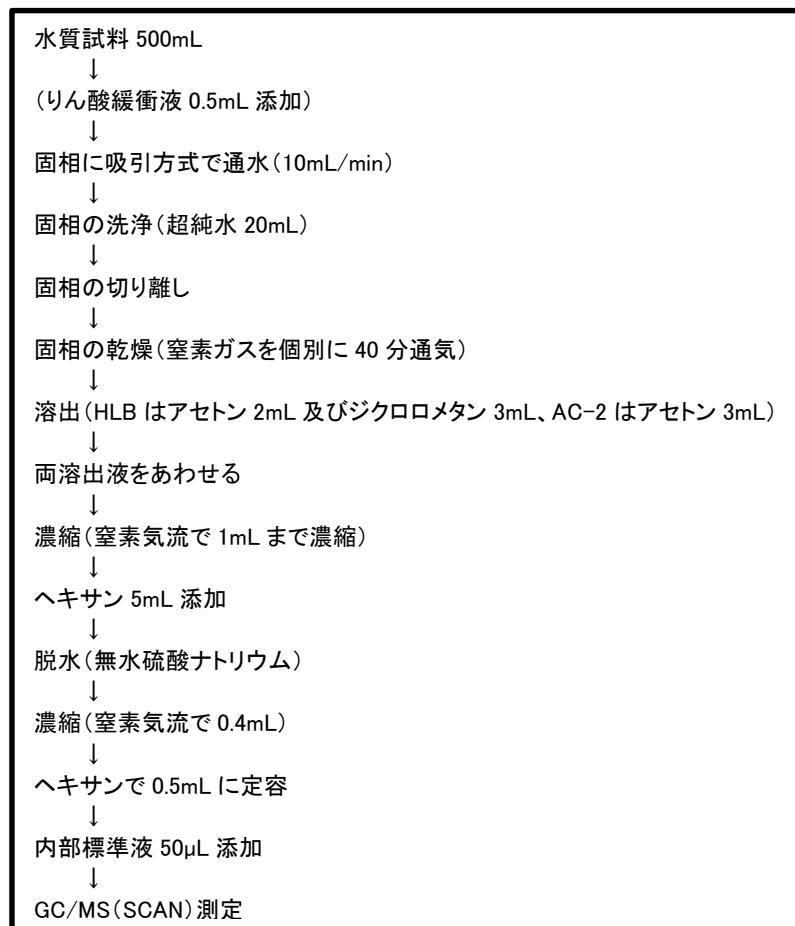
①操作ブランク：超純水 500mL

②試料水：検体 500mL に農薬混合標準液 1 $\mu$ g/mL を 0.5mL 添加したもの（試料水中濃度として 1 $\mu$ g/L）。

③標準溶液：農薬混合標準液 1 $\mu$ g/mL 200 $\mu$ L に、内部標準液 10 $\mu$ g/mL 20 $\mu$ L を添加したもの。

### （3）測定方法

「AIQS-GC によるスクリーニング分析法暫定マニュアル（令和 5 年 3 月 環境省）」に準ずる方法で行った。測定フローを図 1 に示す。なお、II 型共同研究の目的が緊急調査プロトコルの開発であること、検体の pH が 7 付近であることから、りん酸緩衝液の添加は行わなかった。



#### (4) クライテリア測定による評価結果

クライテリア測定による評価結果と対応を表4に示す。リン酸トリブチルのピークにテーリングがみられたが、国環研と協議し、許容範囲とした。

表4 クライテリア測定による評価結果と対応

クライテリア 測定日	構成成分	評価結果	対応
2024年 12月19日	リン酸トリブチル	ピークテーリング	評価基準1.5以下のところ1.5のため、許容範囲とした。

#### (5) 測定結果

##### ア 操作ブランク

使用した超純水や試薬・器具類、試験室雰囲気由来の微量物質として22物質が検出された。詳細は表5のとおりである。

表5 ラウンドロビンテストにおける操作ブランクのAIQS測定結果

化合物名	試料中濃度 ( $\mu\text{g/L}$ )	化合物名	試料中濃度 ( $\mu\text{g/L}$ )
デカン	0.279	トリコサン	0.127
ドデカン	0.534	テトラコサン	0.438
2-フェノキシエタノール	0.044	ペンタコサン	0.631
テトラデカン	0.654	フタル酸ジエチルヘキシル	0.277
フタル酸ジエチル	0.068	ヘキサコサン	0.783
ヘキサデカン	0.748	ヘプタコサン	0.839
オクタデカン	0.459	オクタコサン	0.789
フタル酸ジイソブチル(DIBP)	0.063	ノナコサン	0.679
フタル酸ジブチル	0.574	トリアコンタン	0.646
エイコサン	0.275	ヘントリアコンタン	0.517
ドコサン	0.218	ベンジルアルコール	0.064

なお、国環研が本市の操作ブランクの測定データを解析したところ、本市では同定できなかった微量物質が新たに5物質検出された。詳細は表6のとおりである。今後は平時データの蓄積を通じて、更なる同定技能の向上に努めたい。

表6 本市では同定できなかった操作ブランクに含まれる微量物質

化合物名	試料中濃度 ( $\mu\text{g/L}$ )	化合物名	試料中濃度 ( $\mu\text{g/L}$ )
2,6-ジ-tert-ブチル-1,4-ベンゾキノン	0.035	ヘンエイコサン	0.036
ドトリアコンタン	0.373	ヘプタデカン	0.049
トリトリアコンタン	0.559		

##### イ 添加回収試験

容易に熱分解してジクロロボスに変化するトリクロロホンや、アセトン中で容易に分解するクロロタロニル等、一部回収率が70~120%の範囲内に収まらない農薬もあったが、概ね良好な回収率を得ることができた。詳細は表7のとおりである。



表7 ラウンドロビンテストにおける添加回収試験結果※4

化合物名	試料水※5 (ヘキサン溶液) (μg/mL)	標準溶液1μg/mL (アセトン溶液) (μg/mL)	回収率(%)	化合物名	試料水※5 (ヘキサン溶液) (μg/mL)	標準溶液1μg/mL (アセトン溶液) (μg/mL)	回収率(%)
ジクロロホス	0.616	1.249	49.3	ベンデイメタリン	0.946	0.820	115.3
ジクロロベニル	0.748	1.079	69.3	ジメタリン	1.124	1.142	98.4
エトリジアゾール	0.843	1.041	81.0	イソフェノス	0.963	0.994	96.9
トリクロロホス	0.000	0.254	0.0	メチルダイムロン	0.803	1.144	70.2
クロロネブ	1.036	1.030	100.6	フェントエート	0.893	1.018	87.8
イソプロカルブ	0.948	0.937	101.1	キャプタン	1.152	0.920	125.2
モリネート	0.881	1.008	87.4	プロシトシ	1.155	1.378	83.8
フェノカルブ	1.053	0.982	107.2	ジメベレート	0.873	0.902	96.8
トリフルラリン	0.952	1.171	81.3	メチチオン	1.004	0.962	104.4
ベンフルラリン	0.813	1.136	71.5	プタミホス	1.036	0.854	121.4
ベンシクロン	1.307	1.239	105.5	プロバミド	1.043	0.959	108.8
ジメエート	1.053	0.932	112.9	フルラニル	1.079	1.014	106.5
シマジン	1.027	1.199	85.6	イソプロチオン	0.929	0.984	94.4
アトラジン	0.918	1.055	87.0	プレチラクロール	1.386	1.419	97.7
プロビザミド	1.173	1.101	106.6	プロフェジン	0.903	0.964	93.7
ピロキロン	0.936	0.984	95.1	イソキサチオン	1.034	0.890	116.2
ダイアジノン	1.143	1.185	96.4	メプロル	1.145	0.946	120.9
クロロタニル(TPN)	0.382	0.166	230.6	クロロプロフェン(CNP)	0.925	0.830	111.4
ジスルホトン	1.147	1.254	91.5	エディフェノス	1.544	1.340	115.2
イプロベンホス	1.147	1.039	110.4	プロピコナゾール @2	0.467	0.373	125.1
テルブカルブ	1.085	1.061	102.3	ニルクロール	0.909	0.879	103.4
プロモブチド	1.168	1.093	106.9	ピリブチカルブ	0.931	0.914	101.9
アラクロール	0.849	0.851	99.8	ピリダフェンチオン	1.059	0.978	108.3
トルクロホスメチル	1.236	1.364	90.6	イプロシオン	1.160	0.955	121.4
シメトリ	1.117	1.126	99.3	EPN	0.739	0.675	109.5
メタラキシル	1.148	1.059	108.4	ピロホス	1.336	1.208	110.6
ジチオピル	2.549	2.899	87.9	アニコホス	0.986	0.957	103.0
フェントロチオン	1.117	0.870	128.3	ピフェノックス	1.172	1.063	110.2
エスプロカルブ	1.052	1.156	91.0	ピリロキシフェン	0.977	1.064	91.8
マラチオン	0.968	0.874	110.6	メフェナセット	1.000	0.945	105.7
クロロピリホス	0.955	1.038	92.0	カフェンストロール	1.154	0.976	118.2
チオベンカルブ	0.928	1.017	91.2	ピフェノックス	1.053	1.205	87.3
フェンチオン	1.371	1.423	96.3	プロピコナゾール @1	0.280	0.206	136.5
フサライト	1.044	1.107	94.4				

※4 橙色セルは回収率70%未満、水色セルは回収率120%超過を示す。  
 ※5 試料水の最終濃度は1μg/mL。

ウ 検体中に含まれる未知化合物

試料水から検出された物質のうち、添加回収試験に使用した標準溶液の構成成分以外に、検体由来の微量物質として 39 物質が検出された。詳細は表 8 のとおりである。

表8 本市で検出された検体中に含まれる未知化合物

化合物名	試料中濃度 (μg/L)	化合物名	試料中濃度 (μg/L)
3-メチルピリジン	0.520	イコサン	0.361
フェノール	0.055	ドコサン	0.281
デカン	0.368	リン酸 トリス(1,3-ジクロロ-2-プロピル)	0.519
ベンジルアルコール	0.102	テトラコサン	0.924
3-&4-メチルフェノール(m-&p-クレゾール)	0.046	ペンタコサン	1.400
ドデカン	0.778	フタル酸ジエチルヘキシル	1.053
2-フェノキシエタノール	0.198	ヘキサコサン	1.623
δ-ダマスコン	0.528	ヘプタコサン	1.770
テトラデカン	0.869	オクタコサン	1.597
2,6-ジ-tert-ブチル-1,4-ベンジキノ	0.170	ノナコサン	1.435
ジブチルヒドロキソトルエン (BHT)	0.426	トリアコンタン	1.260
フタル酸ジエチル	0.159	ヘンタリアコンタン	1.035
クロタミト	2.787	ドトリアコンタン	0.781
ヘキサデカン	1.117	トリトリアコンタン	0.555
リン酸 トリス(2-クロロエチル)	0.730	N-メチルアニリン	0.151
3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンズアルデヒド	0.192	アセトフェン	0.084
オクタデカン	0.523	ジエチルトルアミド	0.037
ガラクトリト	2.073	2-(メチルチオ)ベンゾチアゾール	0.048
メフェキサム (メタラキシルM)	1.250	ベンゾフェノ	0.073
フタル酸ジブチル	1.289		

なお、国環研が本市の試料水の測定データを解析したところ、本市では同定できなかった微量物質が新たに 14 物質検出された。詳細は表 9 のとおりである。

表 9 本市では同定できなかった検体中に含まれる未知化合物

化合物名	試料中濃度 ( $\mu\text{g/L}$ )	化合物名	試料中濃度 ( $\mu\text{g/L}$ )
トナリト	0.298	2,4,5-トリクロロフェノール	0.039
$\alpha$ -ダマスコン	0.136	フタル酸ジメチル	0.021
3-クロロフェノール & 4-クロロフェノール	0.064	リン酸 トリス(1-クロロ-2-プロピル) 1	1.130
リン酸 トリエチル	0.047	リン酸 トリス(1-クロロ-2-プロピル) 2	0.587
ビスフェノール A	0.636	フタル酸 ジイソブチル (DIBP)	0.147
トリコサン	0.363	フラムプロップメチル	0.243
アジピン酸ジ(2-エチルヘキシル)	0.039	リン酸 トリフェニル	0.039

## (6) ラウンドロビンテストの結果

### ア 標準溶液の相対定量値

表 10 に示す 11 農薬が全 34 機関のデータの四分位範囲を超えた。

表 10 標準溶液の相対定量値が全参加機関データの四分位範囲を超えた農薬

化合物名	標準溶液 1 $\mu\text{g/mL}$ (アセトン溶液) ( $\mu\text{g/mL}$ )	化合物名	標準溶液 1 $\mu\text{g/mL}$ (アセトン溶液) ( $\mu\text{g/mL}$ )
クロタロニル(TPN)	0.166	イソキサチオン	0.890
トルクロホスメチル	1.364	クロロニトロフェン(GNP)	0.830
ジチオピル	2.899	テニクロール	0.879
フェンチオン	1.423	EPN	0.675
プロシミトン	1.378	プロピコナゾール @1	0.206
プレチラクロール	1.419		

### イ 添加回収率

表 11 に示す 9 農薬が全 34 機関のデータの四分位範囲を超えた。

表 11 添加回収率が全参加機関データの四分位範囲を超えた農薬

化合物名	回収率 (%)	化合物名	回収率 (%)
ジクロルホス	49.3	フェニトロチオン	128.3
トリクロロホン	0.0	キャプタン	125.2
クロネブ	100.6	イプロジオン	121.4
モリネート	87.4	ビフェノックス	110.2
クロタロニル(TPN)	230.6		

#### 4 環境水を実試料とした AIQS 測定

##### (1) 平時データの蓄積

災害等の発生時に迅速な環境モニタリングを実施するうえで、予め比較となる平時のデータが必要となるため、平時の河川水を測定した。

##### ア 使用した試薬等

3 (1) のとおりである。

##### イ 測定試料

2024年9月26日に西川（にじかけ橋）において採水した河川水 500mL を測定試料とした。なお、採水日の天候は曇りであった。

##### ウ 測定方法

図1のとおりである。なお、今回は平時の測定であるため、りん酸緩衝液の添加も行った。

##### エ クライテリア測定による評価結果

クライテリア測定による評価結果と対応を表12に示す。いずれにおいても表2の評価項目に従って装置の調整を行い、3回目の測定で評価基準を満たすことができた。

表12 クライテリア測定による評価結果と対応

クライテリア 測定日	構成成分	評価結果	対応
2024年 9月27日	イソキサチオン	定量値範囲外	セブタム、ガラスインサートの交換
	シマジン	ピークテーリング	
	ペンタクロロフェノール	定量値範囲外	
	フェニトロチオン	定量値範囲外	カラムの使用上限温度で 2時間コンディショニング
	2,6-ジクロロフェノール	定量値範囲外	
フタル酸ジエチル リン酸トリブチル フタル酸ブチルベンジル	ピークテーリング		
2024年 9月30日	イソキサチオン	定量値範囲外	カラムの注入口側及びMS側を それぞれ50cmずつ切断
	シマジン	ピークテーリング	
	ペンタクロロフェノール	定量値範囲外	
	フェニトロチオン	定量値範囲外	カラムの注入口側及びMS側を それぞれ50cmずつ切断
	2,6-ジクロロフェノール	定量値範囲外	
フタル酸ジエチル リン酸トリブチル	ピークテーリング		
2024年 10月3日		全て合格	

##### オ 測定結果

西川河川水の測定結果を表13に示す。当該河川水に含まれる微量物質として29物質が検出された。ドデカン、フタル酸ジエチルヘキシル、デカン、ヘキサデカン及びテ

トラデカンの濃度が他の物質に比べて高かったが、健康影響がある濃度ではなかった。

表 13 平時の西川河川水の AIQS 測定結果

化合物名	試料中濃度 ( $\mu\text{g/L}$ )	化合物名	試料中濃度 ( $\mu\text{g/L}$ )
ベンジルアルコール	0.068	テトラデカン	2.253
3- $\&$ 4-メチルフェノール(m- $\&$ p-クレゾール)	0.045	ドコサン	0.211
フェノール	0.257	ヘキサコサン	0.217
ドデカン	5.465	オクタコサン	0.190
エイコサン	0.292	ノナコサン	0.151
フタル酸ジエチルヘキシル	5.014	ヘンtriaコンタン	0.252
ガラクソリト	0.025	トリコサン	0.052
2-フェノキシエタノール	0.099	triaコンタン	0.265
デカン	3.174	テトラコサン	0.169
リン酸トリ-n-プロピル	0.055	2,6-ジ-tert-ブチル-1,4-ベンゾキノン	0.057
ヘキサデカン	1.097	ビスフェノール A	0.100
ドtriaコンタン	0.346	フタル酸ジエチル	0.034
カフェイン	0.099	フタル酸ジブチル	0.325
オクタデカン	0.625	アセトフェノン	0.082
ヘプタコサン	0.161		

## (2) 着色水の測定

本市環境対策課より持ち込まれた着色水について、AIQS での測定を試みた。

### ア 使用した試薬等

3 (1) のとおりである。

### イ 測定試料

測定試料は以下 2 種類である。

- ①赤色に着色した排水路水 (2024 年 10 月 23 日採水) 500mL
- ②山中の白濁した滞留水 (2024 年 11 月 7 日採水) 500mL

### ウ 測定方法

図 1 のとおりである。なお、今回は緊急調査であることから、りん酸緩衝液の添加は行わなかった。

### エ クライテリア測定による評価結果

着色水の測定はラウンドロビンテストと同時に行ったため、表 4 に同じ。

### オ 測定結果

① からは 26 物質、②からは 29 物質がそれぞれ検出された。その結果を表 14 に示す。

いずれの試料も、表 13 に示した平時の西川河川水の測定結果と比較して特筆すべき物

質は検出されず、着色の原因となるような物質も認められなかった。

表 14 着色水の AIQS 測定結果

①赤色に着色した排水路水		②山中の白濁した滞留水	
化合物名	試料中濃度 ( $\mu\text{g/L}$ )	化合物名	試料中濃度 ( $\mu\text{g/L}$ )
1,4-ジクロロベンゼン	0.178	ベンジルアルコール	0.058
フェノール	0.045	ジシクロヘキシルアミン	0.042
ドデカン	0.554	ドデカン	1.872
エイコサン	0.302	エイコサン	0.301
フタル酸ジエチルヘキシル	0.777	フタル酸ジエチルヘキシル	0.533
2-フェノキシエタノール	0.024	2-フェノキシエタノール	0.055
デカン	0.250	デカン	1.121
リン酸 トリブチル	0.037	1-ノナノール	0.124
ヘキサデカン	1.006	ヘキサデカン	1.113
2,4-ジクロロアニリン	0.156	トリアコンタン	0.334
オクタデカン	0.594	カフェイン	0.086
ヘプタコサン	0.676	オクタデカン	0.614
アニリン	0.145	ヘプタコサン	0.676
テトラデカン	0.809	テトラデカン	1.259
ドコサン	0.277	ヘプタデカン	0.048
ペンタコサン	0.420	ヘンエイコサン	0.041
ヘキサコサン	0.624	ドコサン	0.240
オクタコサン	0.827	ペンタコサン	0.487
ノナコサン	0.629	ヘキサコサン	0.608
トリコサン	0.105	オクタコサン	0.682
トリアコンタン	0.714	ノナコサン	0.599
テトラコサン	0.359	ヘントリアコンタン	0.515
2,6-ジ-tert-ブチル-1,4-ベンゾキノン	0.029	トリコサン	0.123
フタル酸ジエチル	0.045	トリアコンタン	0.563
フタル酸 ジイソブチル (DIBP)	0.059	テトラコサン	0.317
フタル酸ジブチル	0.430	2,6-ジ-tert-ブチル-1,4-ベンゾキノン	0.034
		フタル酸ジエチル	0.096
		フタル酸 ジイソブチル (DIBP)	0.087
		フタル酸ジブチル	0.624

## 5 まとめと今後の課題

国環研の指導により、AIQS 手法を習得することができ、ラウンドロビンテストにおいても概ね良好な結果が得られた。今後は以下のような課題に対処しながら、緊急時の対応を強化していきたい。

### (1) 機器整備

装置が評価基準を満たすまでにかなりの労力を要した。原因として、本市では通常の行政依頼検査と AIQS 測定を同一の装置で行っているため、依頼検査の検体由来の夾雑物等で装置が汚染されやすく、AIQS 測定の都度、装置の調整（ガラスインサートの交換やカラムカット等）が必要となっていたことが挙げられる。今後は使用頻度の少ない別の装置についても条件を整え、AIQS 測定がスムーズに行える環境を整備する必要がある。

## (2) 平時データの蓄積

環境水は、それぞれの河川や湖沼によって水質が異なる。これは、周辺の環境、上流の状況や季節変動等、様々な要因に影響されるためである。そのため、災害等の発生時に迅速な環境モニタリングを実施するためには、予め様々な採水地点において平時のデータを蓄積する必要がある。また、季節変動にも対応できるよう計画的にデータの収集を行う必要がある。

## (3) 測定技能の向上

ラウンドロビンテストにおける操作ブランク及び試料水について、国環研では同定できるが、本市では同定できなかった未知化合物が数多くあった。微量成分になればなるほど、主成分の影響を受けてデータベースの質量スペクトルパターンとの差異や保持時間のずれが大きくなる。場合によっては定量イオンと確認イオンを入れ替える等の工夫も必要となる。平時データの蓄積とあわせ、多くの測定をこなすことで、同定技能の向上に必要な経験値も積み上げていく必要がある。

## 謝辞

本研究の遂行にあたり多大なご指導を賜りました、国立環境研究所 環境リスク・健康領域 副領域長 中島大介氏、環境リスク・健康領域 曝露影響計測研究室 中山崇氏に深謝いたします。

## 参考文献

- 1) 財団法人日本食品分析センター：緊急時における化学物質調査マニュアル 平成 9 年度環境庁公害調査委託費による報告書. pp.212 (1998)
- 2) Kadokami, K., Tanada, K., Taneda, K. and Nakagawa, K.: Development of a novel GC/MS database for simultaneous determination of hazardous chemicals. BUNSEKI KAGAKU, 53, 581-588(2004)
- 3) Kadokami, K., Tanada, K., Taneda, K. and Nakagawa, K.: Novel gas chromatography-mass spectrometry database for automatic identification and quantification of micropollutants. J. Chromatogr. A, 1089, 219-226 (2005)
- 4) 陣矢大助, 岩村幸美, 門上希和夫, 宮川治彦, 中川勝博, 近藤友明, 楠田哲也: 半揮発性化学物質多成分同時分析のためのガスクロマトグラフィー四重極型質量分析計の性能評価標準, 分析化学, 60, 965-975 (2011)
- 5) 特許第 4953175 号, クロマトグラフ / 質量分析装置における定量精度向上方法. 平成 24 年 3 月 23 日
- 6) 中島大介, 鈴木剛, 中山祥嗣, 白石不二雄, 新田裕史, 小山陽介, 柳下真由子, 宮脇崇, 中島寛則, 木村淳子, 門上希和夫: 自動同定定量システム (AIQS) を活用した災害時の環境モニタリング～東日本大震災での活用と技術的展開～, 環境化学 (Journal of Environmental Chemistry) ,29 (3) ,129-137 (2019)

## 下水中の新型コロナウイルスのモニタリングについて

衛生科学室 秋山 諒弥

本調査研究では令和 5 年度より、下水流入水中に含まれる新型コロナウイルスの RNA 濃度と同ウイルスの感染者数の経時変化について調査(モニタリング)を行っている。

令和 6 年度はモニタリングを継続して実施し、また国立保健医療科学院において開催された疫学統計研修に参加し、RNA 濃度と感染者数の関連性について解析を行った。

### 1. 下水流入水中の新型コロナウイルスの RNA 濃度の観測結果について

調査期間全体における RNA 濃度と感染者数の経時変化について図 1 に示す。

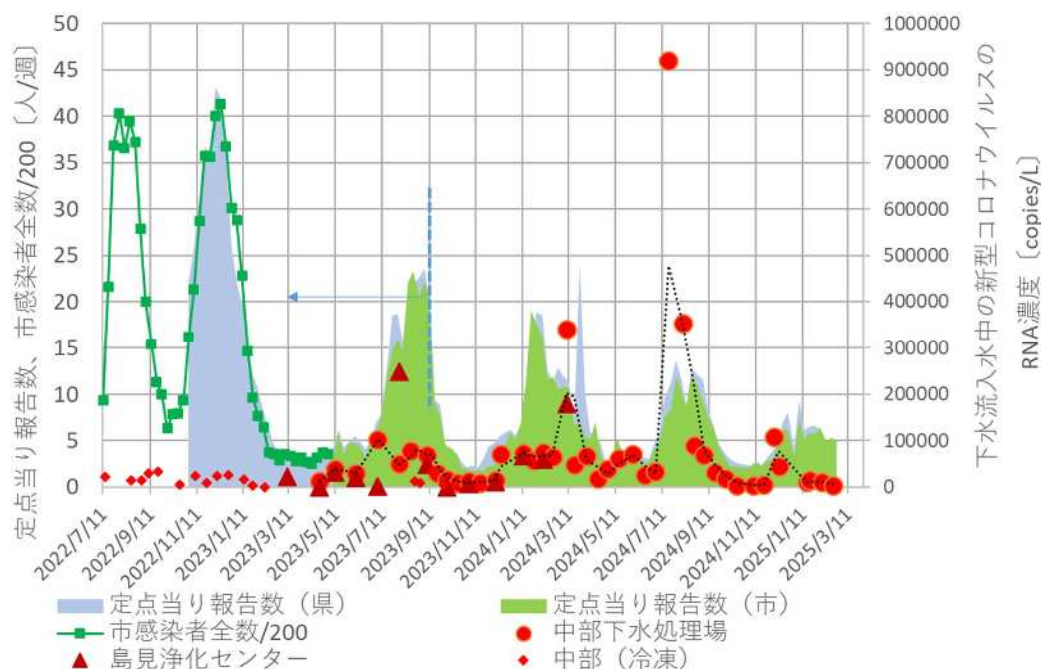


図 1 報告患者数(~2023/5/11:全数、2023/5/12~:定点)及び流入水中の RNA 濃度の時間変化

図 1 中左軸の値について、2022 年 7 月から 2023 年 5 月 11 日までの期間は全数調査による感染者数を示している。また、2023 年 5 月 12 日以降は、市内における一部の医療機関から感染者数を集計する定点調査による値を示している。また、右軸では下水流入水中の RNA 濃度を示しており、2023 年 3 月までは冷凍検体による調査結果を、以降の結果は採水後冷凍せずに検査を実施した結果(生検体による結果)を示している。2023 年 3 月までの RNA 濃度が以降の値と比較して低い結果を示していることについて、検体採水後、RNA の抽出処理前に-4℃程度で数か月～数年保存していたため RNA が分解した可能性が考えられる。

## 2. 疫学統計研修での解析結果について

本研修では、「全数把握による感染者数と下水中の RNA 濃度」及び「定点把握による感染者数と下水中の RNA 濃度」についてそれぞれ関係性を統計学的に分析した。

結果として、前者は因果関係が見られたが、後者には因果関係が見られなかった。

このことから、現状の定点把握は必ずしも市域における感染動向を反映できているわけではないと考えられ、下水サーベイランスを含む多角的な動向調査の必要性が示された。

## ノート

### 保護猫を対象とした急性熱性血小板減少症候群（SFTS）調査

衛生科学室 微生物担当

西日本から感染拡大している急性熱性血小板減少症候群（SFTS）に備え、SFTS をはじめとした動物由来感染症の検査およびサーベイランス体制の確立を目的として、市動物愛護センターに保護収容された猫における SFTS ウイルスの浸淫状況調査を実施した。

対象は、動物愛護センターに保護収容された猫のうち、重度負傷等の理由により獣医学的見地から安楽死処分の対象となった、6 月齢以上かつ屋外生活が想定されたもの、いわゆる SFTS のハイリスク群と考慮される猫とした。結果、期間中に計 4 頭分の検体が収集されたが、いずれの検体も SFTS 遺伝子は陰性であった。

当初計画では年間 20～30 件程の検体搬入を見込んでいたが、予想をかなり下回る実績であった。今後、新潟市内の SFTS 等の動物由来感染症サーベイランスを実施するには、検体待ちの受身的調査ではなく、フィールド調査を組み合わせた積極的な調査体制を構築する必要がある。



## ノート

### LC-MS/MS によるテトラミン分析法の検討

衛生科学室 食品担当 中川 拓哉・田村 拓弥

#### 概要

当所では自然毒による食中毒原因究明のため、LC-MS/MS による一斉分析法を検討してきた<sup>1)</sup>。今回はまだ未整備であるテトラミン（テトラメチルアンモニウムイオン）の LC-MS/MS による分析法開発に着手し<sup>2,3)</sup>、装置条件の最適化に取り組んだ。結果として、2～100ng/mL の濃度範囲における 6 点直線近似で相関係数 0.999 以上の良好な直線性が得られた。

#### 1. 試薬等調整方法

##### (1) 試薬等

テトラメチルアンモニウムクロリド（特級） 富士フィルム和光純薬株式会社製  
1mol/L ぎ酸アンモニウム溶液（HPLC 用） 富士フィルム和光純薬株式会社製  
メタノール（LC/MS 用） 富士フィルム和光純薬株式会社製  
超純水（LC/MS 用） 富士フィルム和光純薬株式会社製  
ぎ酸（約 99%、LC/MS 用） 富士フィルム和光純薬株式会社製  
カラム ZIC-cHILIC Merck 製（カタログ番号 1.50657.0001）  
ガードカラム ZIC-cHILIC Guard Merck 製（カタログ番号 1.50664.0001）

##### (2) 標準溶液調整方法

テトラメチルアンモニウムクロリド（分子量 109.60）73.9mg を水：メタノール＝4：6 で溶解し、50mL としたものを標準原液とした（テトラメチルアンモニウム（分子量 74.1）として 1000  $\mu$ g/mL）。

標準原液を 1mL 採取し、水：メタノール＝4：6 で 100mL にメスアップした（10  $\mu$ g/mL）。

10  $\mu$ g/mL 溶液を 1mL 採取し、水：メタノール＝4：6 で 100mL にメスアップした（100 ng/mL）。

100 ng/mL 溶液を水：メタノール＝4：6 で適宜希釈し、2～50ng/mL とした。これらの溶液を検量線用標準液として用いた。

##### (3) 移動相（50mmol/L ぎ酸アンモニウム溶液）調整方法

1mol/L ぎ酸アンモニウム溶液 25mL を超純水で希釈し 500mL とし、ぎ酸を加えて pH3.5 とした。

## 2.測定条件

使用機種：Waters Xevo TQD LC部 ACQUITY UPLC-H Class

測定条件は表1及び表2に示すとおり。

表1 LC-MS/MS 測定条件

カラム	ZIC-cHILIC (粒径 3 $\mu$ m 2.1 $\times$ 100 mm) 40 $^{\circ}$ C
LC 条件	注入量: 10 $\mu$ L 流量: 0.1mL/min A 液: 50mmol/L ぎ酸アンモニウム水溶液 (pH3.5) B 液: メタノール A 液:B 液 = 4:6
MS 条件	イオン化モード: ESI(+) キャピラリー電圧: 0.75kV イオンソース温度: 150 $^{\circ}$ C 脱溶媒ガス温度: 500 $^{\circ}$ C 脱溶媒ガス流量: 1000L/hr

表2 保持時間及びMRM 条件

項目	保持時間 [min]	Cone Voltage [V]	Collision Energy [V]	Q1 > Q3 [m/z]
テトラミン	3.8	30	20	74.0 > 58.1 (定量)
				74.0 > 42.0 (定性)

## 3.結果

ESI(+)モードによるMRM条件及びLC条件の検討を行い、各種パラメータを設定した。検量線に採用した最低濃度標準液(2ng/mL)の測定で得られたMRMクロマトグラムは図1に示すとおりであり、良好なピーク形状が得られた。また、検量線は2~100ng/mLの濃度範囲(2、5、10、20、50、100ng/mL)における6点直線近似で相関係数0.999以上の良好な直線性が得られた(図2)。

Compound Name: Tetoramin

Sample Name: 20250319\_005\_std002

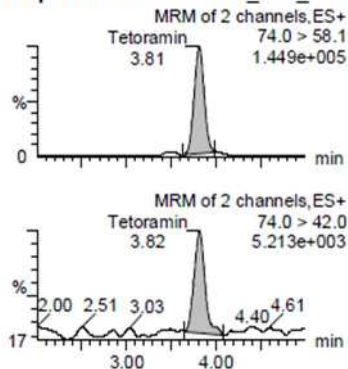


図1 検量線用標準液(2ng/mL)のMRMクロマトグラム

Compound name: Tetoramin  
Correlation coefficient:  $r = 0.999502$ ,  $r^2 = 0.999004$   
Calibration curve:  $9562.91 * x + 304.401$   
Response type: External Std, Area  
Curve type: Linear, Origin: Exclude, Weighting: 1/x, Axis trans: None

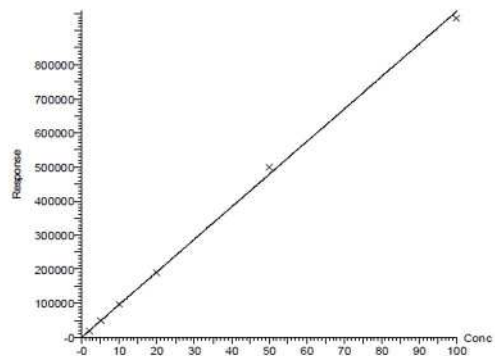


図 2 検量線

#### 参考文献

- 1) LC-MS/MS によるじゃがいも中のソラニン及びチャコニンの分析法の検討  
(令和 5 年度 新潟市衛生環境研究所年報 第 48 号 調査研究編)
- 2) 日本沿岸に生息する 16 種巻貝唾液腺中のテトラミン含量  
(日本食品衛生学雑誌 Vol.62, No.6)
- 3) 大阪市内で発生した巻貝喫食を原因とする食中毒における対応について  
(令和 5 年度地方衛生研究所全国協議会 近畿支部自然毒部会研究発表会 講演要旨集)

## 鳥屋野潟水域弁天橋における溶存有機物調査 有機物と錯体を形成していない鉄の簡易的な除去方法について

環境科学室 坂井香月 吉田美沙子 岡村久一

### 1 はじめに

令和4年度より鳥屋野潟におけるCODに及ぼす溶存有機物の影響について調査を進めてきたが、例年冬季（12月から2月）に鉄の量が増加する傾向が見られた。この原因としては、冬季において融雪等に利用されている地下水に含まれる鉄が鳥屋野潟に流入しているためと考えられる。令和4、5及び6年度の冬季のCODは、令和4年度の12月に7mg/Lを超えたことを除き、5mg/L前後で推移していたことから、地下水の流入が直接CODに影響していないことがわかった。一方、同期間の鉄は、いずれの年度においても増加傾向を示していた。また、溶存有機物の量は減少傾向を示し、令和6年度にはマイナス値として算出された。溶存有機物量は波長254nmの吸光度測定により求めているが、鉄と有機物の錯体が同波長を吸収するため、試料中に含有している全鉄量を測定し補正している。環境水中の溶存有機物は腐植物質を多く含み、酸性官能基など金属配位サイトを多数含有するため、鉄との錯体を形成しやすい。しかし、鉄が多量に存在すると、有機物と錯体を形成できない鉄が存在するようになる。有機物と錯体を形成していない鉄は、吸光度測定に影響を与えないことから、過剰な補正を行ってしまうことがあり、この鉄の除去が必要となる。そこで、このような鉄の簡易的な除去法について検討した。

### 2 方法

試料は、令和7年2月5日及び3月12日に弁天橋で採水したものをを用いた。鉄の除去は、試料をろ過し、そのろ液を適量ビーカーに分取し、所定時間スターラーで攪拌し、再度ろ過することにより行った。鉄除去後のろ液を用い、ICP-MSによる溶存鉄（D-Fe）の測定及び吸光度（波長254nm）測定を行い、鉄除去の効果を確認した。

### 3 結果及び考察

攪拌時間が長いほど溶存鉄の量が減少する傾向を示したが、目視で確認できるような析出等は観察されなかった。一方、吸光度は攪拌時間が増加してもほぼ変化は見られなかった。これらのことから、攪拌により吸光度に関与しない鉄を除去できることがわかった。吸光度に関与しない鉄を全て除去するためには、さらなる検討が必要であるが、溶存有機物を測定する際の鉄と有機物との錯体の影響を補正する上では、非常に有用な方法と考えられる。

新潟市衛生環境研究所は、SDGs の 4 つのゴール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



ゴール 6 : すべての人々の水と衛生の利用可能性と持続可能な管理を確保する

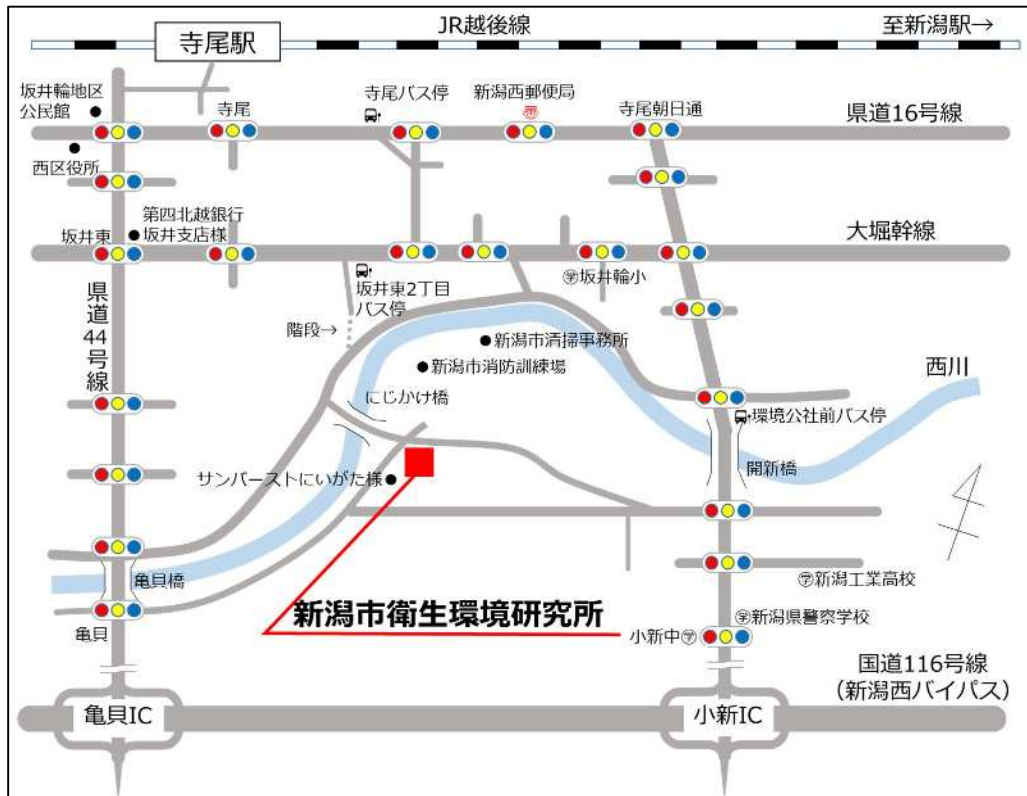


ゴール 11 : 包摂的で安全かつ強靱（レジリエント）で持続可能な都市及び人間居住を実現する



ゴール 14 : 持続可能な開発のために海洋・海洋資源を保全し、持続可能な形で利用する

## 新潟市衛生環境研究所の案内図



- J R : 越後線寺尾駅（新潟駅から15分）下車，徒歩20分
- バス：J R新潟駅前より萬代橋ライン乗車－「青山」下車（乗り換え）  
大堀線W 4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 9 号

令和 6 年度

令和 8 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