

令和元年度

新潟市衛生環境研究所年報

(調査研究編)

第 44 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 2019/20 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 LC-MS/MS によるグリホサート、グルホシネート分析法の検討----- P 7
- 3 不揮発性腐敗アミン類の LC/MS/MS 一斉分析法の妥当性評価----- P10
- 4 漂白剤検査（通気蒸留-アルカリ滴定法）における添加回収試験
に関する検討----- P14
- 5 繊維製品中のアゾ染料に由来する特定芳香族アミン分析法
の検討結果について（第 2 報） ----- P18
- 6 検体の適切な保存方法について～食品添加物の再検査に際して～----- P24

(環境科学室)

- 7 新潟市河川における水生底生生物実態調査（第 18 報） ----- P28
- 8 新潟市沿岸海域における水質汚濁要因調査（令和元年度） ----- P41
- 9 農地土壌の pH 決定因子----- P56

ノート

- ① 有機リン試験（製造用水）における検証結果について----- P61
- ② 農薬一斉分析における装置別回収率の比較について----- P61
- ③ サイクラミン酸の内部精度管理について----- P61
- ④ 着色料 12 項目の内部精度管理結果について----- P61

新潟市における 2019/20 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 高橋優里絵・阿部美緒

概要

新潟市における 2019/20 シーズンのインフルエンザの流行開始時期は 2019 年第 45 週 (2019 年 11 月 4 日～11 月 10 日) で、2019 年第 51 週 (2019 年 12 月 16 日～12 月 22 日) にピークを迎え、定点当たり報告数は 27.31 人であった。その後、警報基準である 30.00 人を超えることなく、報告数は減少し、2020 年第 8 週 (2020 年 2 月 17 日～2 月 23 日) には警報解除基準である 10.00 人を下回り、2020 年第 10 週 (2020 年 3 月 2 日～3 月 8 日) には 1.12 人、2020 年第 11 週 (2020 年 3 月 9 日～3 月 15 日) には 0.19 人と減少し、流行は収束した。

当研究所におけるウイルス分離培養では、流行初期から調査終了期間まで AH1pdm09 亜型が優位に検出された。これらの報告数の推移や亜型の割合は全国および新潟県全体のパターンと類似していた。

1 はじめに

インフルエンザは日本において主に冬季に流行する呼吸器疾患であるが、近年は 6 月中旬ごろまで国内発生が見られている。季節性インフルエンザは、現在 AH1pdm09 亜型、AH3 亜型、B 型山形系統およびビクトリア系統の 4 種類のウイルスが世界中で流行している。

インフルエンザは「感染症の予防及び感染症の患者に対する医療に関する法律」(感染症法)における定点報告対象 (5 類感染症) であり、全国約 5000 か所のインフルエンザ定点医療機関 (小児科約 3,000、内科約 2,000) は、週ごとにインフルエンザと診断した症例の年齢群および性別を地方自治体に報告している。地方衛生研究所では主に病原体定点で採取された検査材料からウイルス分離や遺伝子検出を実施し、抗原性解析などの性状検査を行っている。この検査結果は病原体検出情報システムに登録後、国立感染症研究所 (以下、感染研) 感染症情報センターで集約されて、インフルエンザの流行予測およびワクチン株選定等に活用されている。

また、感染研は全国の地方衛生研究所と共同で、NA 蛋白質を標的とするオセルタミビル (商品名タミフル)、ザナミビル (商品名リレンザ)、ペラミビル (商品名ラピアクタ) およびラニナミビル (商品名イナビル)、キャップ依存性エンドヌクレアーゼ阻害薬のバロキサビルマルボキシル (商品名ゾフルーザ) ならびに M2 蛋白質を標的とするアマンタジン (商品名シンメトレル) などの抗インフルエンザ薬に対する薬剤耐性株サーベイランスを実施している。

なお、2019/20 シーズンのインフルエンザについては、特に 2020 年に入り、世界的な流行となった新型コロナウイルス感染症そのものや、その流行に対する個人の行動や公衆衛生上の対応より、インフルエンザの発生動向や関連する指標への影響が生じていた可能性

もあるため、その解釈に注意が必要であると、感染研および厚生労働省結核感染症課は述べている¹⁾。

当研究所においては、感染症発生動向調査事業の一環としてウイルス分離検出および薬剤耐性遺伝子調査を行っており、本稿では 2019/20 シーズンの調査結果について報告する。

2 材料と方法

2-1 材料

2019 年 9 月から 2020 年 3 月までに、病原体定点医療機関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ぬぐい液等 49 検体を材料とした。

2-2 方法

2-2-1 ウイルス分離培養

24 well のマイクロプレートに単層形成した細胞 (MDCK, LLC-MK2, HEp-2, HeLa, RD-18s, Vero および Caco-2) を用いて行った。

2-2-2 型別同定および抗原性解析

分離された株については、感染研から配布された「2019/20 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、インフルエンザ診断マニュアル(第 4 版)²⁾に準拠し、0.75%モルモット血球を使用して HA 試験および HI 試験を実施した。

2-2-3 薬剤耐性遺伝子変異の解析

AH1pdm09 亜型については、NA 蛋白質の 275 番目のアミノ酸がヒスチジン (H) からチロシン (Y) に変異 (823 番目の塩基が C から T に置換) するとオセルタミビルおよびペラミビルに対して耐性を示すため、インフルエンザ診断マニュアル(第 4 版)に準じ、リアルタイム PCR またはシーケンスにより H275Y の薬剤耐性遺伝子変異の有無を確認した。

3 結果および考察

3-1 発生動向

新潟市における 2019/20 シーズンのインフルエンザの定点当たり報告数は、2019 年第 40 週 (2019 年 9 月 30 日～10 月 6 日) に流行開始の指標である 1.00 人を初めて上回ったが、2019 年第 42 週 (2019 年 10 月 14 日～10 月 20 日) および 2019 年第 44 週 (2019 年 10 月 28 日～11 月 3 日) には 1.00 人を下回った。その後、改めて 1.00 人以上となった 2019 年第 45 週 (2019 年 11 月 4 日～11 月 10 日) を流行開始と判断した。その後流行は徐々に拡大し、2019 年第 51 週 (2019 年 12 月 16 日～12 月 22 日) に定点当たり報告数は 27.31 人となり、ピークを迎えた。なお、ピークの報告数は前シーズン (2018/19 シーズン) と比べて 3 分の 1 以下であった (図 1)³⁾。その後、2020 年第 1 週 (2019 年 12 月 30 日～2020 年 1 月 5 日) に一度下がり、2020 年第 2 週 (2020 年 1 月 6 日～2020 年 1 月 12 日) で再び上昇するも、ピークを更新することなくその後は減少した。2020 年第 8 週 (2020 年 2

月 17 日～2 月 23 日) には警報解除基準である 10.00 人を下回り、2020 年第 11 週 (2020 年 3 月 9 日～3 月 15 日) には 1.00 人を下回った。なお、これらの報告数推移は全国のパターン⁴⁾および新潟県全体のパターンと類似していた (図 1)。

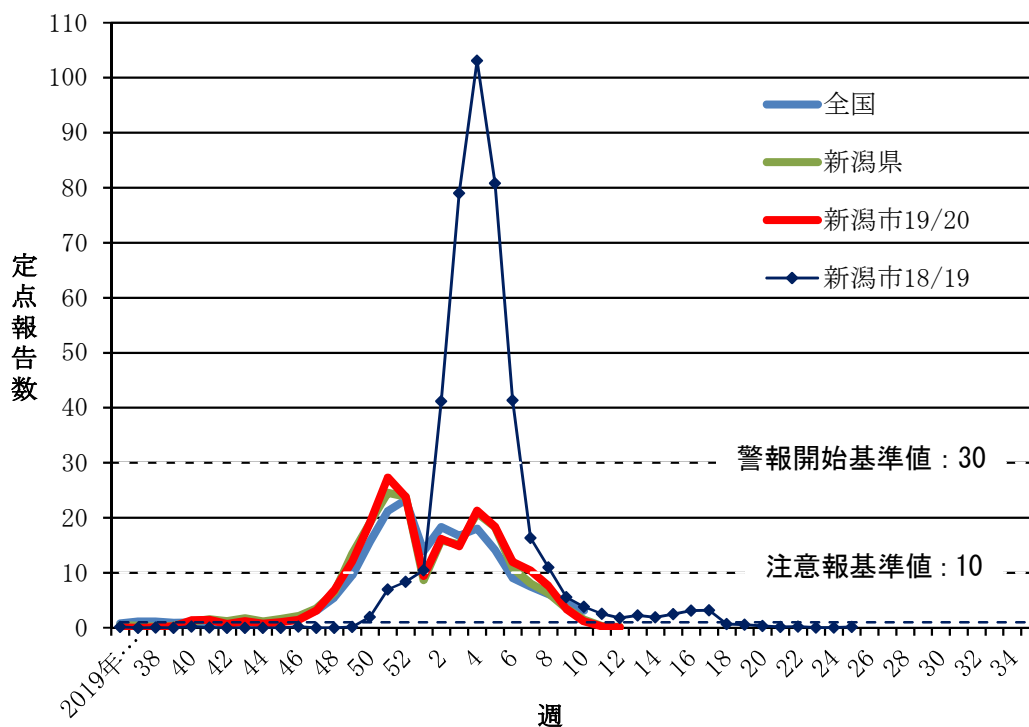


図 1 インフルエンザウイルス定点患者報告数 (2019/20 シーズン)

3-2 分離検出状況

培養の結果、49 検体中 47 検体からウイルスが分離された。型・亜型別割合は、AH1pdm09 亜型が 42 株 (89.4%)、AH3 亜型が 2 株 (4.3%)、B 型ビクトリア系統は 3 株 (6.4%) となり、流行初期から検出した AH1pdm09 亜型が大部分を占めた。なお、B 型山形系統は検出されなかった (図 2)。また、検体採取週別ウイルス分離検出報告数については図 3 のとおりである。

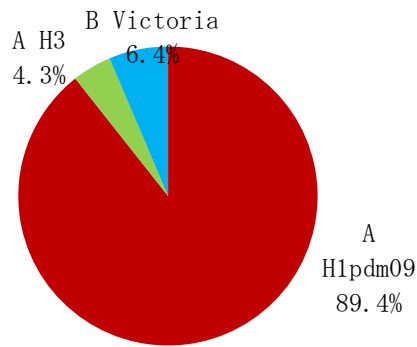


図2 インフルエンザウイルス型・亜型別割合（新潟市 2019/20 シーズン）

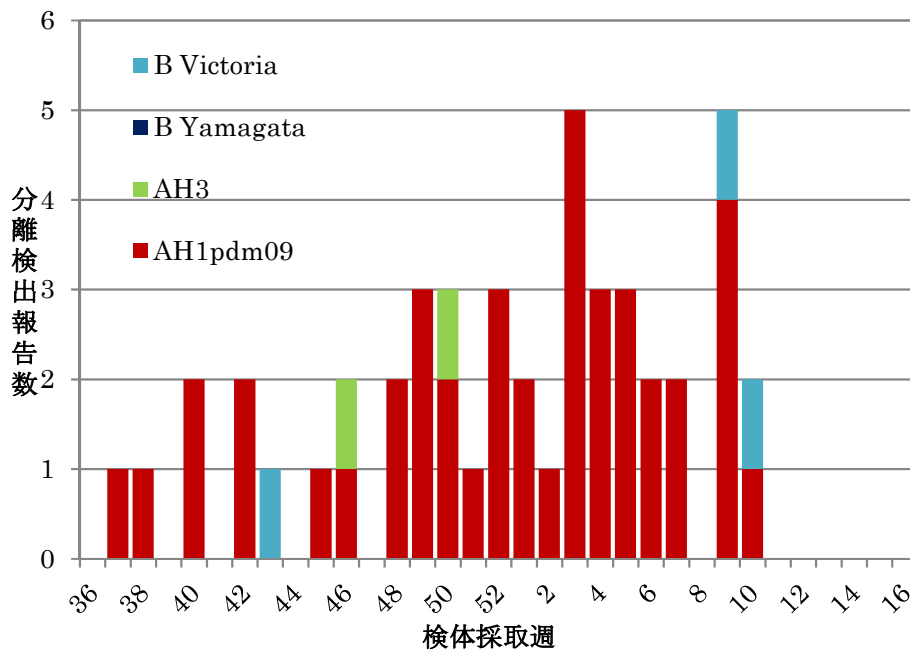


図3 検体採取週別インフルエンザウイルス分離・検出報告数（新潟市 2019/20 シーズン）

3-3 抗原性解析

抗原性解析では、同定キットを用いた HI 試験において、抗血清のホモ価と比べ反応性が 8 倍以上の低下を示した株を抗原性が異なる株と判定した。当研究所での抗原性解析の結果は表 1 のとおりである。

最近の A(H3N2)亜型を MDCK で分離増殖することにより、ノイラミニダーゼ (NA) の D151G, D151N のアミノ酸変異が高頻度に生じ、NA 蛋白による血球凝集活性を示すようになり、詳細な抗原性解析の障害となっている⁵⁶⁾。さらに、A(H3N2)亜型の多くは、HA による赤血球凝集活性が極めて低いため、感染研では HI 試験の代替法として中和試験による抗原性解析が実施されている¹⁶⁾。また、ワクチン製造用に用いられる鶏卵高増殖性株を

用いた解析では、鶏卵馴化による抗原性変化により、流行株と高増殖性株の抗原性が乖離する傾向が認められている¹⁶⁾。これらのことから、正確な抗原性解析はできないが、当研究所での HI 試験の結果では、分離された AH3 亜型 2 株とも 2019/20 シーズンのワクチン株 (A/カンザス/14 /2017) に対して反応性の低下がみられた。なお、感染研が入手した国内および海外 (ミャンマー、ラオス、韓国、台湾) で分離された AH3 亜型 120 株に対する抗原性解析 (中和試験) の結果では、供試株のほぼ全てが 2019/20 シーズンのワクチン株 (A/カンザス/14 /2017) に対して抗原的に乖離したと報告されており¹⁾、当研究所が分与した 2 株についても、ワクチン株とは抗原性が異なる株と判定された。

同様に、感染研へ分与した他の亜型については、HI 試験による抗原性解析の結果、AH1pdm09 亜型の 3 株中 2 株がワクチン類似株、また、B 型ビクトリア系統の 2 株中 2 株がワクチン類似株と判定された。

表 1 当研究所での HI 試験による抗原性解析の結果

	分離された株の総数	抗原性類似株	抗原性が異なる株
AH1pdm09 亜型	42	38	4
AH3 亜型	2	0	2
B 型ビクトリア系統	3	1	2

3-4 薬剤耐性遺伝子変異の解析

HI 試験の結果、AH1pdm09 亜型と判明した 36 検体に対し、NA 蛋白質領域の H275Y の薬剤耐性遺伝子変異の有無についてリアルタイム PCR またはシーケンスにより確認したところ、変異は確認されなかった。

感染研では、全国の地方衛生研究所と共同でノイラミニダーゼ阻害薬耐性株サーベイランスを実施しており、AH1pdm09 亜型に関しては、地方衛生研究所にて、H275Y の薬剤耐性遺伝子変異の有無を確認している。2019 年第 36 週から 2020 年第 14 週までに解析された AH1pdm09 亜型 2,427 株中 38 例 (1.6%) でオセルタミビル・ペラミビル耐性株が検出され、26 例はノイラミニダーゼ阻害薬未投与だが、耐性株の地域への感染拡大は観察されなかったと報告されている¹⁾。

日本は全世界におけるオセルタミビル生産量の 70%以上を使用しており、薬剤耐性株の増加が危惧されている。ワクチンや薬剤有効性などの動向を探る上で、抗原性解析および薬剤耐性株の検索は重要と考える。当研究所では、引き続き、感染研が行っているサーベイランスに協力していきたい。

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) 国立感染症研究所, 厚生労働省結核感染症課;今冬のインフルエンザについて (2019/20シーズン) 令和 2 年 8 月 27 日
<https://www.niid.go.jp/niid/images/idsc/disease/influ/fludoco1920.pdf> (2021 年 1 月 18 日現在)
- 2) 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 4 版), 平成 30 年 12 月
<http://www.niid.go.jp/niid/images/lab-manual/influenza20190116.pdf> (2021 年 1 月 18 日現在)
- 3) 新潟市:新潟市感染症情報 (週報)
https://www.city.niigata.lg.jp/iryo/kenko/yobou_kansen/400kansen/0403shuho_1.html (2021 年 1 月 18 日現在)
- 4) 厚生労働省;インフルエンザに関する報道発表資料
https://www.mhlw.go.jp/stf/seisakunitsuite/bunya/kenkou_iryuu/kenkou/kekkaku-kansenshou01/houdou.html (2021 年 1 月 18 日現在)
- 5) Yi Pu Lin. et al. Neuraminidase Receptor Binding Variants of Human Influenza A(H3N2) Viruses Resulting from Substitution of Aspartic Acid 151 in the Catalytic Site: a Role in Virus Attachment?.Journal of Virology. 2010,vol. 84, no. 13, p 6769-6781. <https://jvi.asm.org/content/84/13/6769>. (2021 年 1 月 21 日現在)
- 6) 国立感染症研究所, 厚生労働省結核感染症課;今冬のインフルエンザについて (2015/16シーズン) 平成 28 年 8 月 31 日
<https://www.niid.go.jp/niid/ja/flu-m/590-idsc/6715-fludoco-2015.html> (2021 年 3 月 16 日現在)

LC-MS/MSによるグリホサート、グルホシネート分析法の検討

衛生科学室 小池 敬信

概 要

グリホサートやグルホシネート、3-(メチルホスフィニコ)プロピオン酸について、HILICカラムを用いたLC-MS/MSによる分析法を検討し、誤飲等を想定した、飲料を対象とした添加回収試験において、一定の量を回収できた。現状での定量試験は難しいものの、定性的な試験には利用可能であると考えられた。

1. 目的

グリホサートやグルホシネートは、入手が容易な除草剤であり、全国的に使用されている。そのため、誤飲事故などの事例も報告されているが、これらは高極性の構造を持つことから、農薬の一斉分析法で測定することは困難である。そこで、この2種及びグルホシネートの代謝物である3-(メチルホスフィニコ)プロピオン酸(以下MPPA)の同時分析法を検討することとした。

2. 方法

(1) 対象化合物

グリホサート、グルホシネート、MPPA

(2) 標準品、試薬

標準品は富士フィルム和光純薬社製のものを使用した。この標準品を、塩を含まない形態に換算して1000 μ g/mLとなるよう、精製水で調製したものを標準液とした。

(3) 測定条件

装置は、LC部はWaters製ACQUITY UPLC H-Class、MS部はXevo TQDを用いた。装置条件については以下の通り。

表1 LC条件

カラム	ZIC-cHILIC 2.1 \times 150mm, 3 μ m (Merck 社製)				
カラム温度	40 $^{\circ}$ C				
注入量	5 μ L				
移動相	A:10mM 酢酸アンモニウム水溶液 B:アセトニトリル				
グラジエント					
Time(min)	0	2	6	6.01	12
A	10	95	95	10	10
B	90	5	5	90	90

表 2 MS 条件

イオン化	ESI(-)			
キャピラリー電圧	2.43kV			
脱溶媒温度	600℃			
脱溶媒ガス	1000L/hr			
イオン源温度	150℃			
MRM 条件				
	Q1	Q3	CV	CE
グリホサート	167.85	80.85	30	15
		62.85	30	16
グルホシネート	179.9	84.85	30	16
		62.85	30	25
MPPA	150.9	132.9	25	10
		62.85	25	20

(4) 試料

緑茶、サイダー、野菜ジュースに標準液を添加し、1000 μ g/mL となるよう調整したものを試料とした。

(5) 試験溶液の調製

試料 1mL を水で 1000 倍に希釈し、0.22 μ m フィルターでろ過したものを試験溶液とした。

3. 結果及び考察

(1) 測定条件について

検討した測定条件で測定したところ、グリホサート、グルホシネート、MPPA について、ピークを確認することができた (図 1)。しかし、グリホサート及びグルホシネートについては、流路等への吸着と思われるメモリーが確認され、感度がやや不安定であった。MPPA では大きな吸着等は確認されなかった。吸着の影響により、現条件においては、グリホサート、グルホシネートは 100ng/mL 未満の濃度での測定は困難であると考えられた。

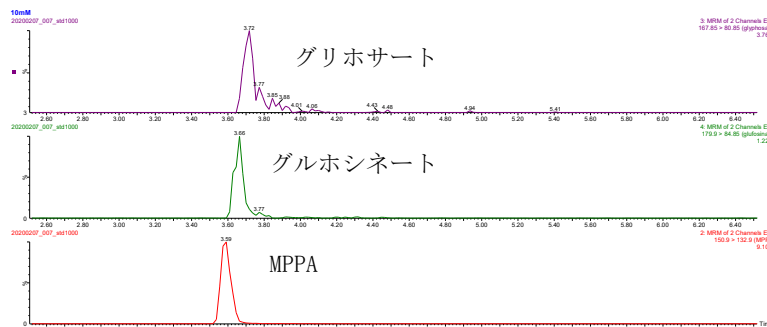


図 1 標準液のクロマトグラフ (1 μ g/mL)

(2) 試料への添加回収試験について

飲料を用いた添加回収試験の結果は下表の通り。

表 3 添加回収試験の回収率

試料	回収率 (%)		
	グリホサート	グルホシネート	MPPA
野菜ジュース	36.6	26.5	40.3
緑茶	60.5	79.8	112.6
サイダー	92.5	156.1	157.2

添加濃度：1000 μ g/mL

野菜ジュースの回収率が特に低く、サイダーではグルホシネート、MPPA で 150%を上回る結果となった。

一方で、すべての検体で、25%以上の回収が認められており、誤飲事故等の際にはより高濃度の検体となることが想定されることから、原因の特定を目的として定性的に検査するには十分に利用できるものと考えられた。

4. まとめ

グリホサート、グルホシネート、MPPA について、LC-MS/MS で同時に分析することが可能となった。

グリホサート、グルホシネートは装置内での吸着により、低濃度での分析は困難であったが、添加回収試験の結果、誤飲事故を想定した濃度においては、定性分析に十分使用できるものと考えられた。

不揮発性腐敗アミン類の LC/MS/MS 一斉分析法の妥当性評価

衛生科学室 池乗敬昭・小池敬信・北 弘美

概 要

ヒスタミンの検査を簡便かつ迅速に行うために構築した、LC/MS/MS による不揮発性腐敗アミン類の一斉分析法について、その性能を確認する目的で妥当性評価を行った。

3 種類の刺身（マグロ、ブリ及びサーモン）について、ヒスタミンを含む 7 種のアミン類の分析に関する妥当性評価を行い、いずれも目標値を満たす結果が得られた。

1 はじめに

ヒスタミンを多く含む食品を摂取した場合、アレルギー様の食中毒を発症することがあり、本市においても同様の食中毒事例が過去に数件発生している。我が国では、食品中のヒスタミンに関する基準値は設定されていないが、一般的に、食品 100g あたりのヒスタミン量が 100mg 以上となった場合に発症すると言われている。

これまで当所では、誘導体化-HPLC 法（食品衛生検査指針）に比べ、簡便かつ迅速な検査が可能な、LC/MS/MS によるヒスタミン等不揮発性腐敗アミン類の一斉分析法の検討を行い、前処理プロセスでカラム精製を必要としない、HILIC カラムを用いた LC/MS/MS 一斉分析法を構築した。

この度、同分析法の性能を確認するため、妥当性評価を行ったので報告する。

2 方 法

(1) 対象物質

不揮発性腐敗アミン類の内、アレルギー様食中毒の主体であるヒスタミンを主要対象としつつ、カダベリン、チラミン、プトレシン、フェネチルアミン、トリプタミン及びアグマチンについても対象とした。（計 7 種）

(2) 試 料

マグロ、ブリ及びサーモンの各刺身用ブロックについて、フードミルを用いて細切均質化したものを試料とした。

(3) 標準溶液

各アミン類の標準物質（塩酸塩又は硫酸塩）を 0.1mol/L 塩酸で溶解し、1w/v%溶液^{注1}としたものを標準原液とした。各標準原液を分取し、0.1mol/L 塩酸で希釈して 1000mg/L 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、0.1mol/L 塩酸で希釈して 10~1000µg/L の溶液としたものを、0.1%ギ酸アセトニトリルで 10 倍に最終希釈し、1~100µg/L とした溶液を検量線用標準溶液として用いた。

(4) 試験溶液の調製方法

試料 5.0g を 5%トリクロロ酢酸（TCA）により抽出し、50mL に定容したものを試料溶

^{注1} 塩を含まない量として調製

液とした。この溶液を分取し、0.1mol/L 塩酸で 50 倍に希釈したのち、0.1%ギ酸アセトニトリルで 10 倍に最終希釈したものを試験溶液とした。(図 1)

なお、対象物質のガラス器具への吸着を避けるため、試験溶液の調製には、プラスチック製の器具を使用した。

(5) 測定条件

表 1 及び表 2 に示すとおり。

(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、各試料について、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、ヒスタミンに関する Codex の基準値を参考に 100µg/g とし、1000mg/L 混合標準液 0.5mL を試料に添加した。

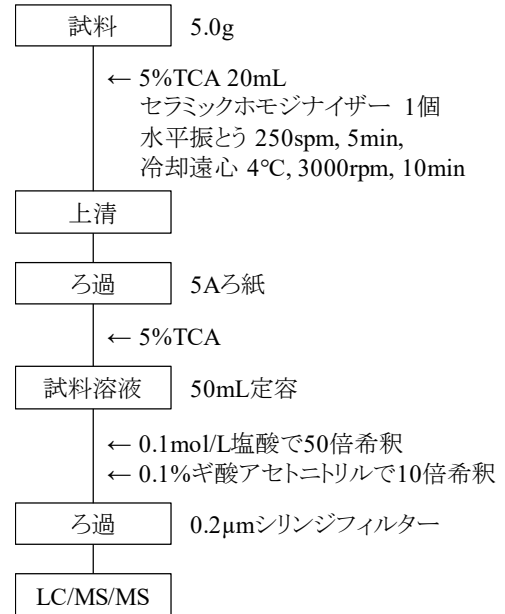


図 1 試験溶液の調製フロー

表 1 測定条件

装置	LC: ACQUITY UPLC H-Class MS: Waters Xevo TQD	
カラム	Waters ACQUITY UPLC BEH HILIC (1.7 µm, 2.1 × 100 mm) 40°C	
LC 条件	注入量: 2µL 流量: 0.2mL/min	
	グラジエント	
	時間 [min]	0.0 2.0 2.4 3.5 5.5 9.5 11.5 14.0 20.0
	A [%]	0 0 0 20 20 89 20 0 0
	B [%]	98 98 90 70 70 1 70 98 98
	C [%]	1 1 9 9 9 9 9 1 1
	D [%]	1 1 1 1 1 1 1 1 1
	A: 水 B: アセトニトリル C: 0.5%ギ酸 D:0.05mol/L 酢酸アンモニウム	
MS 条件	イオン化モード: ESI(+) イオンソース温度: 150°C 脱溶媒ガス温度: 550°C 脱溶媒ガス流量: 1000L/hr	

表2 MRM条件

項目	Mw	CV [V]	CE [eV]	Q1 > Q3 [m/z]
ヒスタミン	111.15	20	10	112.1 > 95.1
カダベリン	102.18	20	10	103.1 > 86.0
チラミン	137.18	20	10	138.1 > 120.8
プトレシン	88.15	20	5	89.1 > 71.9
フェネチルアミン	121.18	20	10	122.1 > 105.1
トリプタミン	160.22	20	10	161.1 > 144.1
アグマチン	130.19	20	15	131.1 > 71.9

3 結果

(1) 選択性及び真度 (添加回収率)

LC/MS/MS 測定において妨害となるピークはなく、良好な選択性が確認された。添加回収試験 (10 試料平均) で評価した真度は、目標値 (70~120%) を満たすものであった。

(表3)

表3 選択性及び真度

項目	添加濃度 [µg/g]	マグロ		ブリ		サーモン	
		選択性	回収率 [%]	選択性	回収率 [%]	選択性	回収率 [%]
ヒスタミン	100	○	98.2	○	98.6	○	101.0
カダベリン	100	○	96.8	○	93.7	○	98.1
チラミン	100	○	92.5	○	79.8	○	89.2
プトレシン	100	○	104.2	○	102.5	○	103.8
フェネチルアミン	100	○	82.7	○	82.4	○	84.3
トリプタミン	100	○	74.2	○	74.5	○	78.3
アグマチン	100	○	103.4	○	102.8	○	104.4

(2) 併行精度及び室内精度

2 併行×5 試験で評価した併行精度及び室内精度は、表4に示すとおり、目標値 (併行 RSD<10%、室内 RSD<15%) を満たすものであった。

表 4 併行精度及び室内精度（相対標準偏差 RSD [%]）

項目	マグロ		ブリ		サーモン	
	併行 [%]	室内 [%]	併行 [%]	室内 [%]	併行 [%]	室内 [%]
ヒスタミン	1.7	2.8	1.2	2.3	4.1	3.9
カダベリン	2.5	2.3	2.7	3.0	5.9	5.7
チラミン	3.1	3.6	3.2	3.4	7.2	5.8
プトレシン	1.1	1.1	2.1	2.0	5.0	5.2
フェネチルアミン	2.8	3.3	1.8	2.0	6.5	5.5
トリプタミン	4.3	3.7	3.9	3.2	9.0	7.7
アグマチン	3.7	2.9	2.4	3.5	5.5	5.5

4 まとめ

ヒスタミンの検査を簡便かつ迅速に行うために構築した、LC/MS/MS による不揮発性腐敗アミン類の一斉分析法について、その性能を確認する目的で妥当性評価を行った。

3 種類の刺身（マグロ、ブリ及びサーモン）について、ヒスタミンを含む 7 種のアミン類の分析における選択性、真度（回収率）、併行精度及び室内精度の評価を行い、いずれも目標値を満たす結果が得られた。

今後は、当該分析法の適用範囲を拡充するため、魚介類加工品等についても妥当性評価を実施していきたい。

漂白剤検査（通気蒸留-アルカリ滴定法）における添加回収試験に関する検討

衛生科学室 池乗敬昭・小池敬信・北 弘美

概 要

漂白剤検査（通気蒸留-アルカリ滴定法）に係る添加回収試験において、通常の添加回収試験による当初評価で目標下限（回収率 70%）を下回った食品試料に対しては、2つの異なる濃度で添加を行い、添加量の差と回収量の差から回収率を算出する方式により回収率を再評価した。この一連の評価を様々な食品試料に対して行ったところ、通常の回収率評価で規定を満たしたのは全体の 56%であったが、2 濃度添加による再評価では全体の 92%が規定を満たす結果が得られた。

このことから、食品試料によっては、添加した亜硫酸の一定量が試料成分により消費されて通常の回収率評価による回収率が低くなっていることが示唆され、2 濃度添加による回収率評価を行うことで、試験操作上はロスがなく、正確に検査が行われたことを担保できるケースが多いことが確認された。

1 はじめに

当所では、加工食品中の亜硫酸塩等に関しては、基本的に通気蒸留-アルカリ滴定法で検査を実施している。同検査に係る内部精度管理の一環として、添加回収試験を行っているが、添加する食品試料によっては、回収率が目標下限 (70%) を下回るケースが散見されていた。回収率が低下する原因としては、添加した亜硫酸が試料成分により消費されてしまうことが考えられた。この場合、当該消費は試験操作上のロスではないものの、通常の添加回収試験では検査の正確性を担保することができない。そこで、当所では、亜硫酸の消費が疑われる食品試料に対し、添加回収試験を 2つの異なる濃度で行い、添加量の差と回収量の差から回収率を算出・評価する方式を考案した。

この度、様々な食品試料を用いて同方式による回収率評価を実施し、検証を行ったので、その結果について報告する。

2 方 法

(1) 試 料

市販の加工食品 50 銘柄を用いた。試料の主な内訳は、表 1 又は表 2 を参照。いずれも試料自体からは二酸化硫黄が検出されなかったものを使用した。

(2) 標準液

亜硫酸水素ナトリウム（特級、和光純薬工業製）について、二酸化硫黄としての力価を標定した上で、二酸化硫黄として 100mg に相当する量を正確にとり、脱気処理した水で 100mL に定容して二酸化硫黄 1000 μ g/mL 標準液とした。標準液は、用時調製して使用した。

(3) 添加回収試験

各試料に対し、同試料に適用される基準値に相当する量の標準液を添加したものについて、通気蒸留-アルカリ滴定法（衛生試験法・注解 2015）により二酸化硫黄含有量を測定し、添加量に対する割合から回収率（以下「絶対回収率」という。）を求めた。

絶対回収率が規定（70%以上 120%以下）を満たさなかった試料については、標準液添加量に差を設けたものを同様に測定し、添加量の差と回収量の差から求めた回収率（以下「相対回収率」という。）で評価した。このとき、添加量の差が基準値に相当するようにした。

$$\text{相対回収率}[\%] = \frac{\text{回収量の差}}{\text{添加量の差}} \times 100$$

3 結果及び考察

(1) 絶対回収率による評価

絶対回収率による評価結果を表 1 及び図 1 に示す。クッキー・ビスケット及びコーンスナックに関しては、ほぼ全試料で絶対回収率が 70%未満であった。一方、スープ、マッシュマロ、果物シラップ漬け、グミ、ジュース、野菜水煮などでは、概ね 90%前後の比較的良好な絶対回収率が得られた。回収率の規定に適合した試料は、全体の 56%であった。

表 1 添加回収試験結果（絶対回収率による評価）

試料の分類	試料数	回収率 適合数	絶対回収率 [%]		
			平均	最大	最小
クッキー・ビスケット	12	1	40.2	76.8	10.7
コーンスナック	4	0	51.2	66.1	21.3
スープ	4	4	90.7	92.8	88.5
ソース	3	2	78.9	86.4	68.3
マッシュマロ	3	3	92.4	96.0	89.6
甘栗	2	2	75.2	80.0	70.4
ジュース	2	2	90.2	93.9	86.4
果物シラップ漬け	2	2	91.8	92.8	90.7
グミ	2	2	92.8	96.0	89.6
パイ菓子	2	1	65.1	78.9	51.2
野菜水煮	2	2	91.5	94.4	88.5
その他加工食品	12	7	70.3	97.1	23.5
全体	50	28	68.4	97.1	10.7

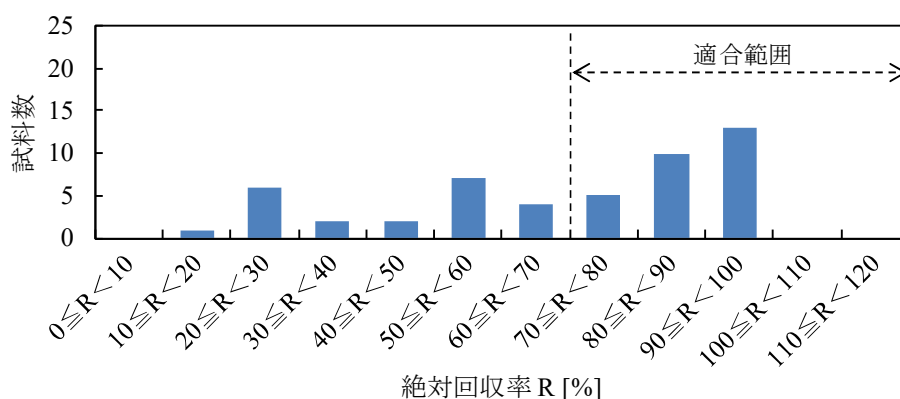


図1 絶対回収率の分布 (N=50)

(2) 相対回収率を踏まえた評価

相対回収率による評価を踏まえた結果を表2及び図2に示す。絶対回収率による評価では回収率の不適合が顕著であったクッキー・ビスケット及びコーンスナックをはじめとして、全体的に回収率適合数が大幅に増加し、結果、全体の92%が回収率の規定に適合した。

表2 添加回収試験結果 (相対回収率を踏まえた評価)

試料の分類	試料数	回収率 適合数	絶対回収率 or 相対回収率 [%]		
			平均	最大	最小
クッキー・ビスケット	12	10	85.0	106.7	59.7
コーンスナック	4	3	72.5	78.9	64.0
スープ	4	4	90.7	92.8	88.5
ソース	3	3	86.0	89.6	82.1
マシュマロ	3	3	92.4	96.0	89.6
甘栗	2	2	75.2	80.0	70.4
ジュース	2	2	90.2	93.9	86.4
果物シラップ漬け	2	2	91.8	92.8	90.7
グミ	2	2	92.8	96.0	89.6
パイ菓子	2	2	80.0	81.1	78.9
野菜水煮	2	2	91.5	94.4	88.5
その他加工食品	12	11	81.0	97.1	56.5
全体	50	46	84.4	106.7	56.5

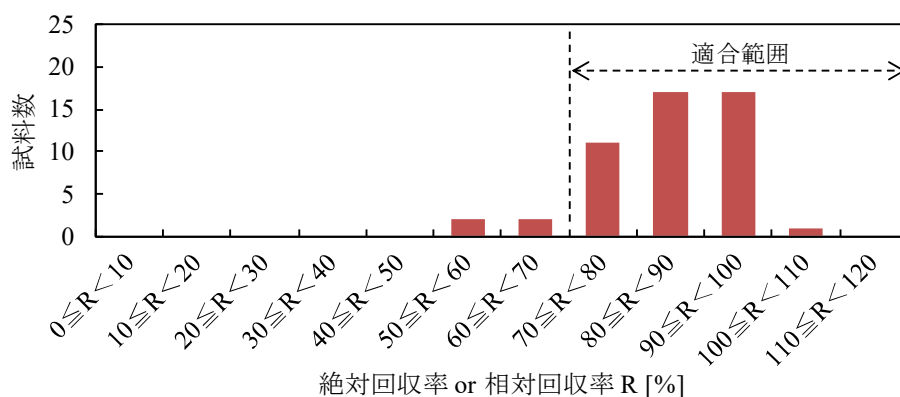


図2 相対回収率を踏まえた回収率の分布 (N=50)

4 食品成分による亜硫酸の消費

添加回収試験結果の一例として、試料（クッキー）に対し、二酸化硫黄添加量を 0.15mg 及び 0.30mg とした場合の測定結果を図 3 に示す。添加量から回収量を差し引いて求まる二酸化硫黄消費量は、両ケースではほぼ等しく、添加した亜硫酸の一定量が試料成分により消費されることが示唆された。また、絶対回収率は、それぞれ 32% 及び 65% であったが、相対回収率は 98% と、添加量の差分が良好に回収されたことから、試験操作に係るロスがなく、当該試料の検査が正確に行われたことを担保できるものと考えられる。

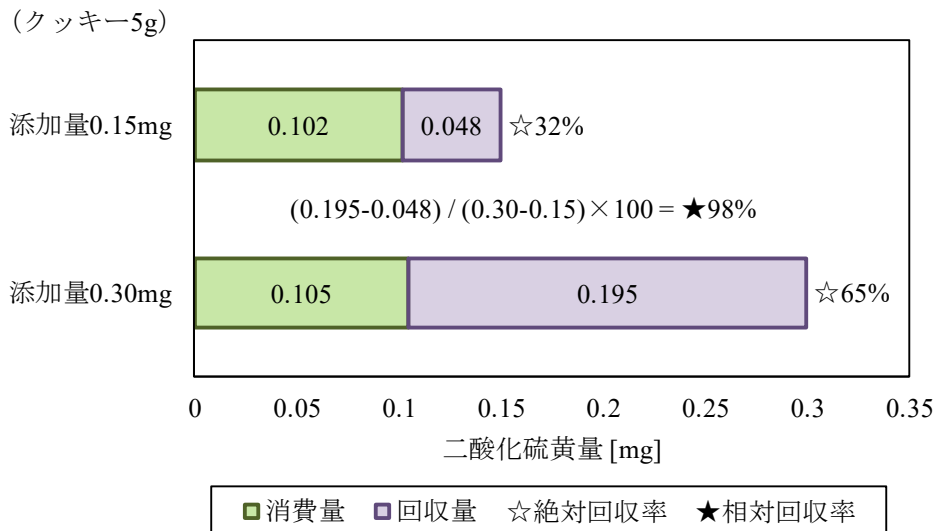


図 3 添加回収試験結果の一例

5 まとめ

漂白剤（亜硫酸塩等）の通気蒸留-アルカリ滴定法における添加回収試験では、食品試料によっては、添加した亜硫酸の一部が消費され、絶対回収率が低くなることが示唆された。

絶対回収率では回収率が低くなる試料であっても、相対回収率の手法を導入することで規定を満たす回収率が得られ、検査の正確性を担保できるケースが多いことが確認された。

試験操作におけるロスがないことのみ確認するのであればブランク添加回収試験で十分であるが、試料由来の夾雑成分存在下でも目的成分の定量が正確に行われていることを確認する手法として、当該検査における相対回収率による評価は、有効な選択肢の一つであると考えられる。

繊維製品中のアゾ染料に由来する 特定芳香族アミン分析法の検討結果について（第2報）

衛生科学室 笹川 さゆ理

概要

平成28年4月1日より、衣類、寝具、カーテンなどの家庭用繊維製品に用いられる染料のうち有害物質としてアゾ化合物が指定され、同時に試験法も定められた。当所においては、当該試験の実施体制の確立を目的として添加回収試験を行ってきた。今回は、前回（第1報）¹⁾において目標回収率を下回った項目について、試験操作内容の見直しを行った上で添加回収試験を実施した。また、試料による試験結果への影響について調べるため、繊維製品に添加し、同様に回収率について確認を行った。

その結果、化学繊維製品を対象とした試験法については、ブランク添加、試料添加共に目標回収率を満たしたのは全体の約半数の項目であった。天然繊維製品を対象とした試験法については、ブランク添加では17項目中16項目が目標回収率を満たし、試料添加では20項目中すべての項目で適合した。

また、試験操作内容を一部変更したことにより、これまで目標回収率を満たさなかった3項目のうち、2項目について適合が確認された。

1. はじめに

家庭用繊維製品に使用されるアゾ染料のうち、一部のアゾ染料から還元分解により発がん性のある「芳香族第一級アミン（PAAs）」が生成される。これを受けて厚生労働省は、平成28年4月1日より「有害物質を含有する家庭用品の規制に関する法律」において、特定芳香族アミン（24種）を生じるアゾ化合物を有害物質として指定している。

試験の実施にあたっては、JIS L 1940(JIS)を参考に特定芳香族アミンの回収率試験を予め実施し、規定の回収率を満たしている等、試験操作手順を確認することとされている。当所では平成30年度に特定芳香族アミンの試験体制を整えた。試験法については繊維製品等の試料を用いない、いわゆるブランク添加によりJIS L 1940に規定されている回収率（目標回収率）を満たしていることを確認した。今回、試料による試験結果への影響について調べるため、繊維製品に添加し回収率の確認を行った。また、これまでの結果において目標回収率を満たしていない3項目（2,4-ジアミノトルエン、2,4-ジアミノフェノール、3,3'-ジメトキシベンゾジジン）については、試験操作の一部を見直した上で、ブランク添加試験（n=3）を行い、同様に回収率の確認を行った。

2. 方法

(ア) 試料について

繊維製品2点（綿100%およびポリエステル100%）を用いた。

(イ) 標準品および試薬等

関東化学製の特定芳香族アミン類混合標準液（21種混合液）及びアニリン/1,4-フェニレンジアミン混合液（2種混合液）を用いた。混合標準液に含まれない3物質（表1 No. 22～24）については、単品標準を使用した。これらを適宜 tert-ブチルメチルエーテル(MTBE)で希釈し標準溶液とした。また、内部標準物質には関東化学製のアントラセン-d₁₀を用いた。ケイソウ土カラムはGLサイエンス製 InertSep K-solute を用いた。

(ウ) 測定対象項目

表1の全24項目を測定対象とした。ただし、No. 2、及びNo. 3については目標回収率が設定されておらず、No. 11, 15については試験法上、測定対象外であるため評価対象から除外した。

表 1 測定対象項目

No	名称	No	名称
1※ ¹	オルトトルイジン	13	4,4'-ジアミノジフェニルエーテル
2	2,4-ジメチルアニリン	14	4,4'-メチレンジアニリン
3	2,6-ジメチルアニリン	15※ ¹	2-メチル-4-(2-トリルアゾ)アニリン
4	オルトアニジン	16	4,4'-ジアミノ-3,3'-ジメチルジフェニルメタン
5	パラクロロアニリン	17	3,3'-ジメチルベンジジン
6	2-メトキシ-5-メチルアニリン	18	4,4'-ジアミノジフェニルスルフィド
7	2,4,5-トリメチルアニリン	19	3,3'-ジクロロ-4,4'-ジアミノジフェニルメタン
8	4-クロロ-2-メチルアニリン	20	3,3'-ジクロロベンジジン
9※ ¹	2,4-ジアミノトルエン	21	3,3'-ジメトキシベンジジン
10	2,4-ジアミノアニソール	22	4-アミノジフェニル
11※ ¹	2-メチル-5-ニトロアニリン	23	2-ナフチルアミン
12	パラフェニルアゾアニリン	24	ベンジジン

※1 一部の特定芳香族アミンは別の特定芳香族アミンへと変化する。(No. 15→No. 1, No. 11→No. 9) このため No. 1 及び No. 9 については単品標準を用いて別途添加回収試験を実施した。

(エ) 回収率試験の実施方法

パラフェニルアゾアニリン（表1 No. 12）の添加量は 30 µg/g とし、その他の項目については 10 µg/g とした（基準値 30 µg/g）。ブランク添加及び試料添加としてそれぞれ実施数を n=3 とし試験を行った。ブランク添加では単品標準（表1 No. 22～24）を除く 17 項目、試料添加では 20 項目を評価の対象とした。

(オ) 試験溶液の調製

試料 1.0g について、平成 27 年厚生労働省令第 124 号（当所の検査実施標準作業書）

に従い実施した。はじめに No. 12 を除く特定芳香族アミン 23 項目を対象とした試験（ここでは「一斉試験」とする）を実施し、GC/MSにより定量した（図2）。また、一斉試験の結果、アニリン又は1,4-フェニレンジアミンが5 μ g/gを超過して検出された場合の追加試験としてNo. 12(パラ-フェニルアゾアニリン)の定量試験を別途実施した（図3）。

また、一斉試験（図2）の試験操作を行う際の減圧濃縮時に損失した可能性を考慮し、真空度を250mmHg(33kPa)程度になるよう注意を払い試験操作を行った。

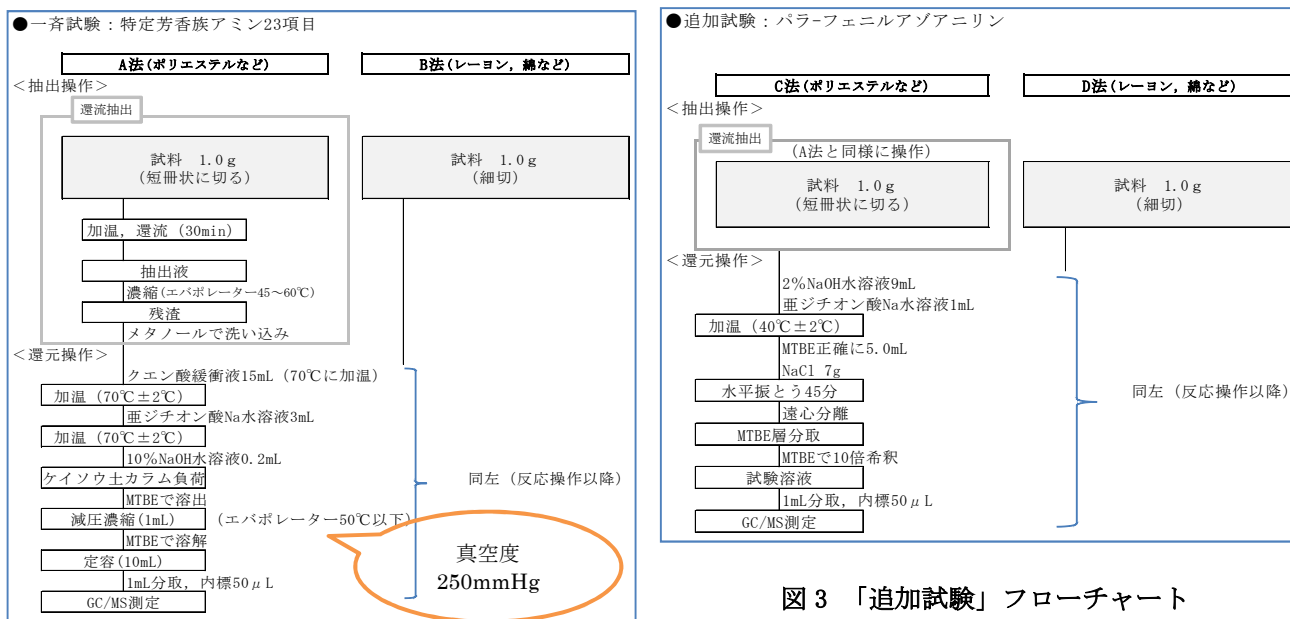


図3 「追加試験」フローチャート

図2 「一斉試験」フローチャート

(カ) 装置及び測定条件

Agilent 社製の GC/MS により SIM モードで定量を行った。測定条件を表2に示す。

表2 測定条件

装置	Agilent 5975
使用カラム	DB-35MS(φ0.25mm,長さ30m,膜厚0.25 μ m)
温度プログラム	55°C(5分保持)→230°C(15°C/分)→ 290°C(5°C/分)→310°C(20°C/分:5分保持)
イオン源温度	230°C
注入口温度	250°C
注入方法	スプリットレス
インターフェース	280°C
キャリアガス	He
キャリアガス流量	1.8mL/min
注入量	2 μ L
カラム流量	1.8
イオン化モード	EI

3. 結果および考察

(ア)A法、C法(添加対象:ポリエステル)添加回収試験の結果(表3)

① ブランク添加について

評価対象とした 17 項目中、No. 1, 4, 5, 7, 8, 9 の 6 項目が適合しなかった。なお、2018 年度の評価結果では No. 1, 4, 5, 7, 8 については適合しており、今回は適合しない項目が目立つ結果となった。

② ポリエステルへの添加回収試験の結果について

評価対象とした 20 項目中、12 項目が適合した。適合しなかった項目としてはブランク添加と同じ No. 1, 4, 5, 9 の他、No. 10, 13, 14, 24 であった。

(イ) B 法、D 法（添加対象：綿）添加回収試験の結果(表 4)

① ブランク添加について

評価対象とした 17 項目中、No. 9 (2, 4-ジアミノトルエン) を除く 16 項目が適合した。なお、前回 2018 年度に n=3 で同様に実施した内容と比較すると、No. 10 (2, 4-ジアミノアニソール) は、今回適合となった（前回の回収率 16.8%→今回 50.5%）。また、No. 21 (3, 3'-ジメトキシベンジジン) については、ばらつきが抑えられた（前回の RSD 13.4%→3.3%）。

② 綿への添加回収試験の結果について

評価対象とした 20 項目中、全ての項目で適合した。ブランク添加における添加回収試験結果と比較すると、試料添加はややばらつきが大きいが、ブランク添加とほぼ同様の回収率となった。

A 法及び B 法におけるブランク添加回収試験については、これまで目標回収率を満たしていなかった 3 項目 (No. 9, 10, 21) のうち、2 項目 (No. 10, 21) が適合した。これは、還元操作後の減圧濃縮時の真空度を前回の 75 kPa から 33kPa 程度に調節したことにより、減圧濃縮過程での損失が抑えられたためと考えられる。

A 法は、前回 2018 年度に n=3 で同様に実施した内容と比較すると、適合しない項目が目立つ結果となった。試験操作上で前回と異なる点としては、前述の還元操作後の減圧濃縮時の真空度を下げた点であるが、同条件で実施した今回の B 法では適合していることから、この減圧濃縮過程での損失によるものではなく、A 法の抽出操作における損失と考えられる。A 法については、損失の原因究明と改善方法など、更に検討が必要である。

4. まとめ

A 法及び C 法（添加対象：ポリエステル）についての添加回収試験の結果として、ブランク添加、試料添加共に目標回収率を満たしたのは約半数の項目であった。また、B 法及び D 法（添加対象：綿）についての添加回収試験の結果、ブランク添加では 17 項目中 16 項目が目標回収率を満たし、試料添加では 20 項目中すべての項目で適合した。

還元操作後の減圧濃縮時の真空度を 250mmHg (33kPa) 程度に調節することにより、これまで目標回収率を満たさなかった 3 項目のうち、2 項目について適合した。

また、いずれの試験方法においても、ブランク添加と試料添加では概ね同様な回収率の傾向を示す事が分かった。

表3 (A法及びC法による添加回収試験結果)

(n=3)

No.	化合物名	2019年度(今回)				2018年度		JIS 目標 回収率 (%)
		ブランク添加		試料(ポリエステル)添加		ブランク添加		
		回収率 (%)	RSD (%)	回収率 (%)	RSD (%)	回収率 (%)	RSD (%)	
1	o-トルイジン	14.8	69.7	34.0	11.4	57.2	10.0	50
2	2,4-ジメチルアニリン	55.0	3.9	61.2	3.0	81.9	1.4	※1
3	2,6-ジメチルアニリン	50.1	2.0	59.6	4.8	80.2	1.0	※1
4	o-アニシジン	59.9	1.9	66.4	2.9	84.8	2.1	70
5	p-クロロアニリン	58.3	4.1	68.7	3.4	86.9	1.8	70
6	2-メトキシ-5-メチルアニリン	71.3	3.3	77.3	1.6	89.8	1.6	70
7	2,4,5-トリメチルアニリン	69.8	3.0	74.8	1.8	87.6	1.5	70
8	4-クロロ-2-メチルアニリン	66.2	4.8	77.6	2.7	91.9	2.0	70
9	2,4-ジアミノトルエン	12.4	24.7	20.6	37.3	36.1	42.5	50
10	2,4-ジアミノアニソール	31.2	30.3	13.7	9.6	8.0	39.5	20
11	2-メチル-5-ニトロソアニリン	29.7	4.3	14.9	1.9	59.3	4.6	※2
12	p-フェニルアゾアニリン ※3	89.3	—	92.4	3.2	90.5	—	60
13	4,4'-ジアミノジフェニルエーテル	80.9	6.2	48.9	27.1	91.5	2.3	70
14	4,4'-メチレンジアニリン	87.3	3.6	56.6	20.4	96.9	1.6	70
15	2-メチル-4-(2-トリルアゾ)アニリン	16.1	2.2	32.8	43.9	105.0	0.6	※2
16	4,4'-ジアミノ-3,3'-ジメチルフェニルメタン	92.1	3.7	88.1	6.3	103.0	1.0	70
17	3,3'-ジメチルベンジジン	83.8	7.2	79.6	12.2	70.9	3.8	70
18	4,4'-ジアミノジフェニルスルフィド	85.8	5.8	89.8	7.4	93.6	0.8	70
19	3,3'-ジクロロ-4,4'-ジアミノフェニルメタン	93.1	3.0	98.5	2.2	108.2	0.9	70
20	3,3'-ジクロロベンジジン	90.7	2.9	97.7	1.2	106.5	1.1	70
21	3,3'-ジメトキシベンジジン	73.7	13.2	88.2	6.0	52.5	8.1	70
22	4-アミノジフェニル	—	—	97.4	—	94.2	1.0	70
23	2-ナフチルアミン	—	—	87.0	—	92.6	2.3	70
24	ベンジジン	—	—	38.9	—	75.8	2.8	70
適合割合		11/17		12/20		17/20		

表4 (B法及びD法による添加回収試験結果)

(n=3)

No.	化合物名	2019年度(今回)				2018年度		JIS 目標 回収率 (%)
		ブランク添加		試料(綿)添加		ブランク添加		
		回収率 (%)	RSD (%)	回収率 (%)	RSD (%)	回収率 (%)	RSD (%)	
1	o-トルイジン	91.2	0.4	87.3	3.8	82.0	9.1	50
2	2,4-ジメチルアニリン	100.3	2.0	91.2	3.8	81.4	7.1	※1
3	2,6-ジメチルアニリン	100.7	2.4	90.9	5.6	82.3	8.8	※1
4	o-アニシジン	98.3	2.7	92.0	2.3	85.8	6.9	70
5	p-クロロアニリン	99.1	2.2	90.8	2.4	89.2	4.9	70
6	2-メトキシ-5-メチルアニリン	100.5	2.0	94.5	1.9	88.0	4.1	70
7	2,4,5-トリメチルアニリン	99.1	1.2	90.3	3.3	81.7	3.8	70
8	4-クロロ-2-メチルアニリン	101.3	1.0	90.5	2.6	86.6	3.3	70
9	2,4-ジアミノトルエン	11.3	53.3	71.9	0.8	3.7	25.3	50
10	2,4-ジアミノアニソール	50.5	10.3	55.6	3.1	16.8	16.9	20
11	2-メチル-5-ニトロソアニリン	13.3	0.2	14.0	8.8	93.6	1.9	※2
12	p-フェニルアゾアニリン ※3	102.0	—	87.5	1.8	97.6	1.4	60
13	4,4'-ジアミノジフェニルエーテル	84.0	4.9	77.1	1.5	72.4	11.7	70
14	4,4'-メチレンジアニリン	86.3	4.9	77.7	1.7	78.7	8.1	70
15	2-メチル-4-(2-トリルアゾ)アニリン	13.6	0.6	23.0	69.7	62.2	4.0	※2
16	4,4'-ジアミノ-3,3'-ジメチルフェニルメタン	90.3	2.8	93.0	3.1	90.9	8.1	70
17	3,3'-ジメチルベンジジン	91.2	3.2	92.5	2.2	90.5	6.3	70
18	4,4'-ジアミノジフェニルスルフィド	85.1	4.6	75.8	6.3	78.5	10.4	70
19	3,3'-ジクロロ-4,4'-ジアミノフェニルメタン	91.7	1.1	83.8	1.7	92.8	5.5	70
20	3,3'-ジクロロベンジジン	91.5	1.5	78.7	1.4	91.5	4.3	70
21	3,3'-ジメトキシベンジジン	84.6	3.3	97.8	4.2	82.2	13.4	70
22	4-アミノジフェニル	—	—	87.3	0.82	93.5	1.6	70
23	2-ナフチルアミン	—	—	86.0	0.99	81.9	2.8	70
24	ベンジジン	—	—	77.6	0.89	77.3	7.1	70
適合割合		16/17		20/20		18/20		

(表3, 表4について)

今回実施のNo. 22~24の単品添加については、標準液不足のため添加量がそれぞれ異なり、参考値とする。(検体1,2は9μg、検体3は7μg添加。)

※1 JIS目標回収率未設定
 ※2 網掛け表示はJIS目標回収率未達を示す。
 ※3 試験法上、測定対象外となっている項目。
 ※3 No. 12についてのブランク添加はn=1で実施した。

文 献

- 1) 「繊維製品中のアゾ染料に由来する特定芳香族アミン分析法の検討結果について」
『新潟市衛生環境研究所年報（2019 調査研究編）』, 43, 32-38

検体の適切な保存方法について ～食品添加物の再検査に際して～

衛生科学室 伊藤千代子

概要

漬物に使用される食品添加物であるソルビン酸の検査において、再検査までの適切な保存方法を探るため、保存温度、保存形状、採取方法の条件を変えてソルビン酸濃度を測定した。

その結果、細切せずに固形のまま冷蔵保存することが適切な保存方法であることが確認された。また、保存していた検体を検査する際は、ソルビン酸濃度を均一にするため、浸出液と検体を混和させることが必要であると思われた。

1. はじめに

当所の GLP では、収去検体の保存期間は3か月と定められており、検体は採取後、冷凍保存されているが、過去に漬物の再検査において、冷凍保存の検体を検査したところ、初回の検査結果の2割程度高い結果となる事例があった。

この事例を契機に、再検査までの検体の適切な保存方法及び再検査時の検体の採取方法の検討を行ったので報告する。

2. 方法

(1) 対象試料 (ソルビン酸が使用されている試料)

- ① 生姜の味噌漬 (漬け液なし、形状：スライス)
- ② 紅しょうが (漬け液あり、形状：千切り)



① 生姜の味噌漬 ② 紅しょうが

(2) 検討内容

① 保存温度	冷凍 (-20℃)
	冷蔵 (4℃)
② 保存形状	細切 (約 5 mm 角、検査において採取する場合の形状)
	固形 (販売されている形状のまま)
③ 採取方法	混和无 (浸出液と検体をなじませずに保存袋の上層部を採取)
	混和有 (浸出液と検体なじむように袋の上から揉んだものを採取)

- ・細切したものと固形のままの検体をそれぞれチャック付保存袋に約 200g 入れる。
- ・漬け液のある場合は捨て、漬け液のない状態で保存する。
- ・袋を立てた状態で1週間冷凍、冷蔵保存し、冷凍保存したものは常温で解凍し、検体を採取する。



生姜の味噌漬
(細切)



生姜の味噌漬
(固形)



紅しょうが
(細切)



紅しょうが
(固形)

(3) 分析項目および方法

・ソルビン酸：透析法

検体 5.0 g を採取し透析内液 20mL と共に透析膜チューブに移し、メートルグラスに入れ透析外液で 200mL とする。24 時間透析後、透析外液を 0.45 μ m フィルターでろ過し、HPLC で測定する。

・水分含量：常圧加熱乾燥法

試料 5.0g をふた付きアルミ製秤量皿に採り、105 $^{\circ}$ C で乾燥させ恒量を得る。

3. 結果

①生姜の味噌漬

保存前の検体濃度を 100 とした時の保存後の検体濃度 (%) を図 1 に示す。冷凍保存の場合、「混和无」では検体濃度が 100% を超えた。「混和有」では、検体濃度が 100% を超えることなく、保存前の値に近くなった。細切、固形保存とも同様な傾向であった。

冷蔵保存の場合、細切の「混和无」「混和有」ともに同程度の値であった。固形の「混和无」では、保存前と同等の値であり、保存後には浸出液が出ておらず、「混和有」は省略とした。

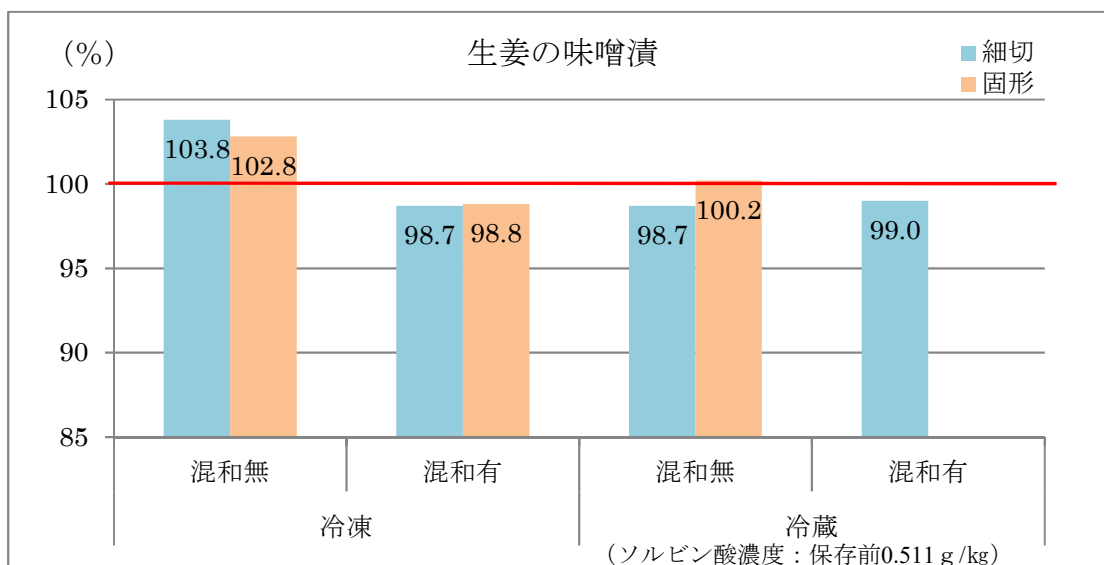


図 1 生姜の味噌漬の初期の検体濃度を 100 とした時の保存後の検体濃度 (%) (n=3)

- ・表1は生姜の味噌漬の水分含量を示しており、保存後は保存前よりすべて高い値となった。また、混和無より混和有の方が高い値となった。

表1 生姜の味噌漬の水分含量 (%) (n = 1)

保存温度	保存前	冷凍				冷蔵			
		混和無		混和有		混和無		混和有	
細切		固形	細切	固形	細切	固形	細切	固形	
水分含量 (%)	78.1	79.8	79.4	80.6	79.6	78.2	80.5	79.6	

②紅しょうが

保存前の検体濃度を100とした時の保存後の検体濃度 (%) を図2に示す。

冷凍保存の場合、「混和無」では保存前より低い値となったが、「混和有」では、保存前の値に近くなった。細切、固形保存とも同様な傾向であるが、固形の方がより保存前の値に近くなった。

冷蔵保存の場合、混和の有無、保存形状にかかわらず、保存前とほぼ同じ値であった。

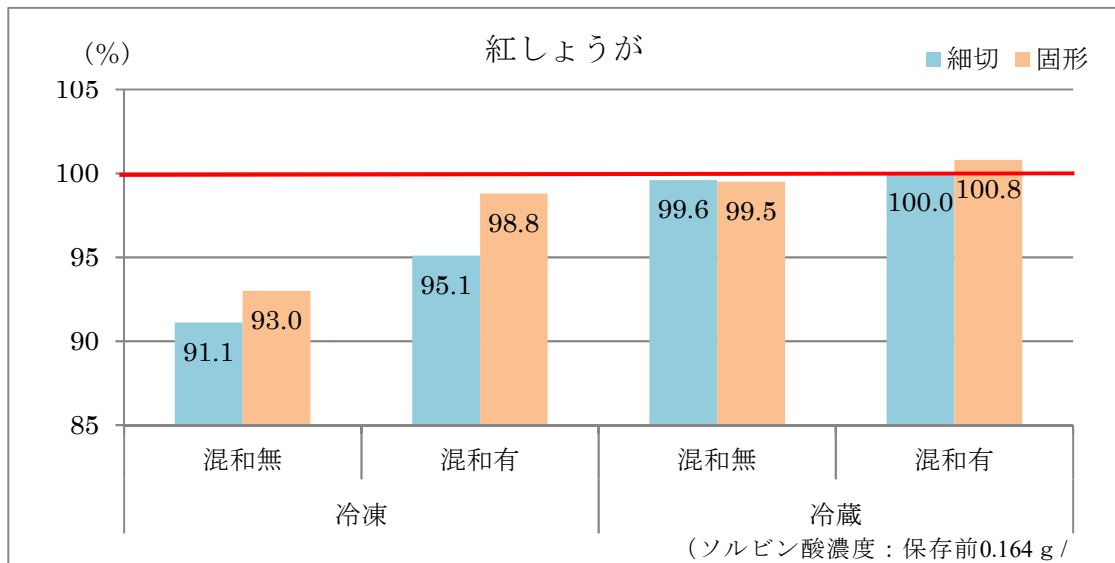


図2 紅しょうがの初期の検体濃度を100とした時の保存後の検体濃度 (%) (n = 3)

- ・表2は紅しょうがの水分含量であり、保存後は保存前よりすべて低い値となった。また、混和無より混和有の方が高い値となった。

表2 紅しょうがの水分含量 (%)

(n = 1)

保存温度	保存前	冷凍				冷蔵			
混和状態		混和无		混和有		混和无		混和有	
保存形状		細切	固形	細切	固形	細切	固形	細切	固形
水分含量 (%)	90.7	88.1	88.1	90.0	88.9	89.1	88.0	89.8	89.9

4. まとめ

2種類の生姜の漬物を用いて、検体の適切な保存方法を調査した。

冷凍保存では、ソルビン酸濃度が100%を超えるものと、保存前の値から低くなるものがあった。この違いは、漬け液の有無や漬け方によるものと思われるが、解凍した際に出た浸出液と検体を混和することにより検体濃度が100%を超えることなく、保存前の値に近くなった。また、冷蔵保存では、細切より固形保存の方がより保存前の値に近いものと、保存形状、混和の有無ともに保存前の値とほぼ同等のものがあった。

このことより、漬物の検体は固形のまま、冷蔵で保存することが適切であり、また、冷凍保存した検体を検査する際には、ソルビン酸濃度を均一にするため、浸出液と検体をよく混和することが必要であると思われた。

当所のGLPでは、検体の保存期間は3か月となっており、冷凍保存しているが、今後は、成績が確定するまでは、検体を冷蔵保存とすることとした。

新潟市河川における水生底生生物実態調査（第 18 報）

環境科学室 藤田裕美 青木幹彦

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、令和元年度（平成 31 年度）は、同様の手法で阿賀野川水系の 3 回目の調査を行った。令和元年度及び平成 29 年度の ASPT 値を平均した値で河川水質の良好性をみると、阿賀野川水系の上流 2 地点では、「良好」と「とても良好」と評価され、下流側では「やや良好」の評価となった。水生生物の種の多様性を示す Shannon 指数でみても上流側 2 地点において比較的高く、様々な生物が生息する水域であると推測された。

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。

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に行っている。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、令和元年度についても引き続き調査を実施した。

2 調査方法

(1)調査日 令和元年 5 月 17 日

(2)調査地点 (図 1)

阿賀野川水系

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)

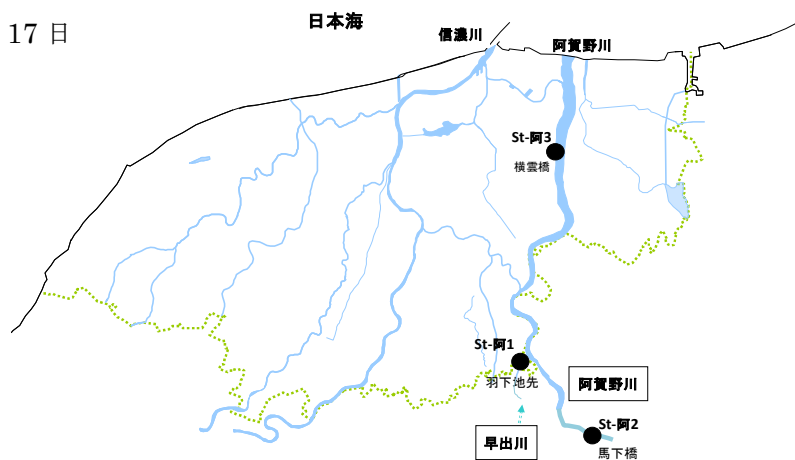


図 1 調査地点

(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、水質階級法の 2 法の他、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

62 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。地点毎に、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、指標生物が 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ため、経年変化を確認する際等に改訂前のスコアによって評価を実施した。【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

阿賀野川水系

① 現場調査結果

河川および周辺の状況を表 2 に示した。表 3 に(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た。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。

①-1 St-阿 1 の早出川羽下地先は、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やカワゲラ目の他、スコア 6~7 のトンボ目、スコア 4 のミミズ及びスコア 2 のヒルなども採集された。

ASPT 値は 6.8 で、表 1 より水質は「良好」と判定された。また、総科数は 12、個体数は指標生物が 43、指標外が 6 と他の地点より高く、Shannon 指数は 2.0 であったことから、生息場所が変化に富んでおり、様々な種に対応していると推測される。

①-2 St-阿 2 の阿賀野川馬下橋の状況は、川幅 50m、採集地点の水深 40 cm で、川底は石で、水深は深いものの、流速は約 50 cm/s と速かった。左岸上流にテトラポットがあり、右岸下流に人工的に礫がまかされていた。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やカワゲラ目、トビケラ目などの他、スコア 6 のユスリカ（腹鰓なし）が採集された。

ASPT 値は 8.0 で 3 地点の中で最も高く、表 1 より水質は「とても良好」と判定された。また、総科数は 10 で個体数は指標生物が 35 と、St-阿 1 の早出川羽下地先よりやや少なかったものの、多様性を示す指標である Shannon 指数は St-阿 1 と同じ 2.0 であった。

①-3 St-阿 3 の阿賀野川横雲橋は例年、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 8 のヒメフタオカゲロウ、スコア 6 のユスリカ（腹鰓なし）、スコア 5 のゲンゴロウ及びスコア 4 のミミズが採集された。

ASPT 値は 5.8 と 3 地点の中で最も低く、表 1 より水質は「やや良好」と判定された。また、総科数は 4 で個体数は指標生物が 7、指標外が 6 と少なく、Shannon 指数は 1.4 と低かった。平成 31 年は暖冬で、かつ下流域であるためか、他の地点より抜け殻が多く散見された。

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, 石, 上流にテトラポット	草, 泥
川床型		瀬	深いが, 流速は速い	淵
川底		泥	石	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（信濃川水系）

(a) スコア法

指標生物			阿賀野川水系					
			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	
目	科	スコア (新)	H29	R1	H29	R1	H29	R1
カゲロウ目	フタオカゲロウ科	8	○		○		○	
	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	○		○	○		
	トビイロカゲロウ科	9	○					
	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	○	○	○			
	ムカシトンボ科	9			○			
	サナエトンボ科	7		○				
カワゲラ目	オナシカワゲラ科	6	○		○			
	アミメカワゲラ科	9		○	○	○		
	カワゲラ科	9	○			○		
トビケラ目	エグリトビケラ科	8	○					
	カクツツトビケラ科	9	○					
	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					○	○
ハエ目	ガガンボ科	8		○				
	ユスリカ科(腹鰓あり)	2					○	
	ユスリカ科(腹鰓なし)	6	○	○	○	○	○	○
	ヌカカ科	7	○					
ハマグリ目	シジミガイ科	3					○	
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	○	○				
総スコア			107	82	77	80	38	23
総科数			14	12	11	10	8	4
ASPT値(平均スコア)			7.6	6.8	7.0	8.0	4.8	5.8

(b) 水質階級法

水質階級	指標生物	阿賀野川水系					
		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	
		H29	R1	H29	R1	H29	R1
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	Ⅳ	Ⅲ

○：採集された生物

●：数が多く採集された生物

表4 総個体数（阿賀野川水系）

指標生物 (新)			阿賀野川水系					
			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	
目	科	スコア	H29	R1	H29	R1	H29	R1
カゲロウ目	フタオカゲロウ科	8	9		21		17	
	ヒメフタオカゲロウ科	8	34	16		4		3
	ヒラタカゲロウ科	9	2	3	1	12		
	コカゲロウ科	6	13		16	6		
	トビイロカゲロウ科	9	1					
	マダラカゲロウ科	8	19		8	2		
	カワカゲロウ科	8						
	モンカゲロウ科	8		1	1	2		
トンボ目	カワトンボ科	6	6	1	5			
	ムカシトンボ科	9			2			
	サナエトンボ科	7		3				
カワゲラ目	オナシカワゲラ科	6	4		3			
	アミメカワゲラ科	9		1	1	1		
	カワゲラ科	9	1			4		
トビケラ目	シマトビケラ科	7						
	ナガレトビケラ科	9						
	エグリトビケラ科	8	2					
	カクツツトビケラ科	9	25					
	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					15	2
ハエ目	ガガンボ科	8		1				
	ユスリカ科(腹鰓あり)	2					7	
	ユスリカ科(腹鰓なし)	6	26	4	43	2	41	1
	ヌカカ科	7	1					
ニナ目	カワニナ科	8						
モノアラガイ目	サカマキガイ科	1						
ハマグリ目	シジミガイ科	3					3	
ミミズ綱	ミミズ綱	4		1			9	1
ヒル綱	ヒル綱	2		1	1		2	
ヨコエビ目	ヨコエビ科	8					33	
	キタヨコエビ科	8	38	10				
総個体数			181	43	102	35	127	7

<ASPT指標外>

生物			阿賀野川水系					
			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	
目	科		H29	R1	H29	R1	H29	R1
トンボ目	イトトンボ科						28	
ワラジムシ目	コツプムシ科		7	6	10		1	6
エビ目	ヌマエビ科		1				12	
ヨコエビ目	ヨコエビ科 (フロリダマミズヨコエビ)						17	
半翅目	ミズムシ科チビミズムシ亜科		2		1			
総個体数			10	6	11	0	58	6

※総個体数は採集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

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、SS は地点や年度で差はなかった。St-阿3は下流域であるため、他の地点と比べ透視度が低いと思われる。

表6に生物指標のまとめについて示した。地点ごとに平成29年度と令和元年度のASPT値を平均した値で河川水質の良好性をみると、St-阿1が7.2で水質階級は「良好」、St-阿2が7.5で「とても良好」と評価された。そして、下流側のSt-阿3では5.3と「やや良好」の評価となった。水質階級法は、該当種が少なく変動はあるものの、ASPT値と類似の傾向を示した。Shannon指数は、St-阿1及びSt-阿2で2.0となり、St-阿3は1.4と他の地点より低くなった。

表5 理化学調査結果（阿賀野川水系）

調査地点 調査項目	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	
	H29	R1	H29	R1	H29	R1
天候	晴れ	晴れ	晴れ	晴れ	晴れ	晴れ
気温(°C)	20.6	26.5	20.1	26.4	21.0	28.6
水温(°C)	15.9	17.0	13.5	19.5	15.4	17.0
透視度(度)	50以上	50以上	43.7	50以上	36.3	44.0
pH	6.8	6.9	6.8	6.9	6.7	6.9
DO (mg/l)	11	11	12	11	11	11
SS (mg/l)	3	3	10	5	10	5
電気伝導率(mS/m)	4.0	4.7	5.0	6.1	6.0	6.1
底質の乾燥減量(%)	40	19	47	---	51	29
底質の強熱減量(%)	1.0	1.8	12.0	---	28	57

表6 生物指標まとめ（阿賀野川水系）

調査地点 調査項目	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	
	H29	R1	H29	R1	H29	R1
ASPT値	7.6	6.8	7.0	8.0	4.8	5.8
ASPT値の平均	7.2		7.5		5.3	
ASPT値(旧)	7.9	6.6	7.1	8.0	4.0	4.5
ASPT値(旧)の平均	7.3		7.5		4.3	
総科数	14	12	11	10	8	4
総科数の平均	13		11		6	
総個体数	181	43	102	35	127	7
多様性指数 (Shannonの式)	2.2	2.0	1.9	2.0	2.2	1.4
水質階級の判定	I	I	I	I	IV	III

※採集範囲が異なるため参考値。また Shannon 指数は、種ではなく科ごとの個体数で算出した。

③ 各地点での BOD75%値および ASPT 値（旧）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 から St-阿 3 までの 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 20 年間を通してみると、ほぼ横ばい傾向だった。

また ASPT 値（旧）については、上流側である St-阿 1 では近年、7 前後で横ばい傾向である。St-阿 2 では 7~8 の間で変動幅も少なく、高めに推移している。下流域の St-阿 3 においては ASPT 値（旧）でみると変動幅はあるがゆるやかに低下しているように見える。

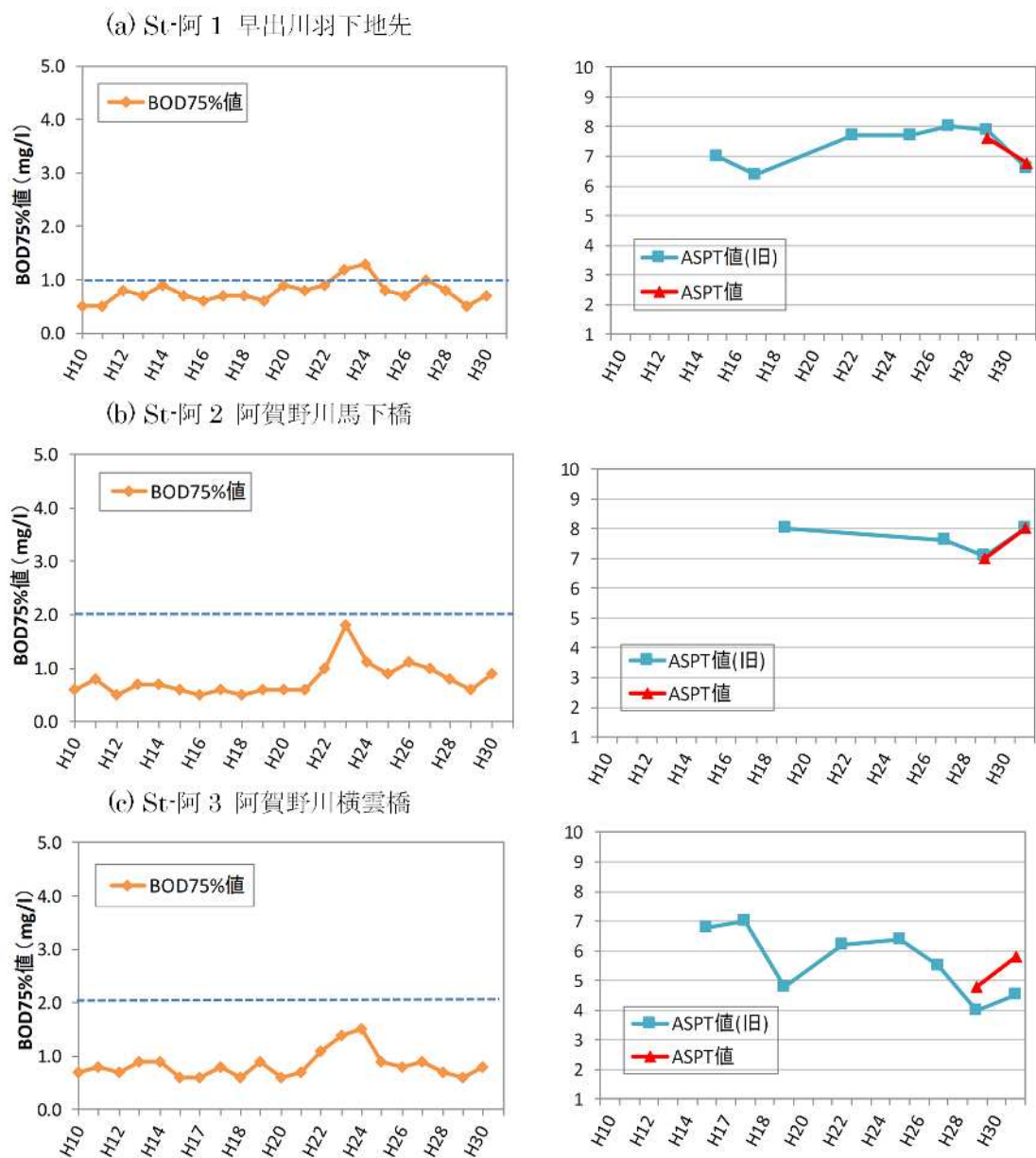


図 2 各河川の BOD 75%値及び ASPT 値（旧）の経年変化（阿賀野川水系）

4 まとめ

令和元年度及び平成 29 年度の ASPT 値を平均した値で河川水質の良好性をみると、St-阿 1 が 7.2 で水質階級は「良好」、St-阿 2 が 7.5 で「とても良好」と評価された。そして、下流側の St-阿 3 では 5.3 と「やや良好」の評価となった。水質階級法は、該当種が少なく変動はあるものの、ASPT 値と類似の傾向を示した。

令和元年度及び平成 29 年度の Shannon 指数(科ごとの個体数で算出)の傾向をみると、阿賀野川及びその支流の St-阿 1 から St-阿 3 で 2 前後と高く、阿賀野川水系は、下流域においても様々な水生生物が生息していると推測される。

5 今後に向けて

今回の調査では、暖冬等の影響ですでに羽化している生物があったとみられ、採集された指標生物の種類が少なくなってしまうと考えられる。次回からは採集時期を早め、個体数を一定程度確保して、調査を継続し、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いる。

今後も、経年変化を見ていくところは継続するとともに、他の河川の調査も検討し、本調査に取り組んでいきたい。

参考文献

- 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



(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	トンボ目
科	カワトンボ科



写真 阿1-2	
分類目	カワゲラ目
科	アミメカワラゲ科



写真 阿1-3	
分類目	トビケラ目
科	キタガミトビケラ科



写真 阿1-4	
分類目	トビケラ目
科	ニンギョウトビケラ科



写真 阿1-5	
分類目	ヨコエビ目
科	キタヨコエビ科



写真 阿1-6	
分類目	ヨコエビ目
科	ユンボヨコエビ科



写真 阿1-7	
分類目	ハエ目
科	ガガンボ科



写真 阿1-8	
分類目	ヒル綱
科	ヒラタビル



写真 阿1-9	
分類目	トンボ目
科	サナエトンボ科



St-阿2 阿賀野川馬下橋

写真 阿2-1	
分類目	カゲロウ目
科	ヒラタカゲロウ科



写真 阿2-2	
分類目	カゲロウ目
科	モンカゲロウ科



写真 阿2-3	
分類目	カゲロウ目
科	コカゲロウ科



写真 阿2-4	
分類目	カゲロウ目
科	タニガワカゲロウ科



写真 阿2-5	
分類目	トビケラ目
科	ヒゲナガトビケラ科



写真 阿2-6	
分類目	トビケラ目
科	ヒゲナガカワトビケラ科



St-阿3 阿賀野川横雲橋

写真 阿3-1	
分類目	ハエ目
科	ユスリカ科 (腹鰓なし)



写真 阿3-2	
分類目	カゲロウ目
科	ヒメフタオカゲロウ科



写真 阿3-3	
分類目	ワラジムシ目
科	コツブムシ科



写真 阿3-4	
分類目	ミミズ綱
科	エラミミズ



写真 阿3-5	
分類目	コウチュウ目
科	ゲンゴロウ科



新潟市沿岸海域における水質汚濁要因調査（令和元年度）

環境科学室 齋藤真 松田哲明 藤田裕美

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、10 年前までは上昇傾向であったが、その後低下に転じ、ここ 2、3 年は若干の上昇傾向がみられている。弥彦・米山地先海域（弥彦地先）は、10 年前までは低下傾向であったが、その後上昇傾向に転じ推移する傾向がみられている。

2019 年度は、環境基準値の超過割合の大きい新潟海域 No.6 及び No.10 に主眼を置いて検討した。層別採水の塩化物イオン、COD、全窒素、全りん等の関係を整理し、海域 COD に占める海域由来、流入河川由来、内部生産量の割合を推計した。その結果、内部生産量は夏季には割合として 30%から 40%程度、値として 1mg/L 程度を占めると推計された。また、下層の Chl.a の値が有意に高いことから、表層で増殖したプランクトンが沈降していること、つまり表層の汚濁が下層に広がっていることが示唆された。

これを受け、弥彦・米山地先海域（弥彦地先）No.1、2、3 の近年の上昇傾向は、より西南の弥彦・米山地先海域（米山地先）の汚濁の影響の可能性があるのではないかと考え、海域と流入河川の COD について整理した。

1 はじめに

新潟市では、新潟県が定める水質測定計画¹⁾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。直近（2018 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 3 地点中 2 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 2 地点であった。過去に遡ると、2000 年度から 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。

以下、これまでの水質測定結果を踏まえ、2019 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

2019 年 4 月～10 月（5 月を除く。）の月 1 回

（2）試料採取

水質測定計画¹⁾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、No.7、No.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に示す通りである。

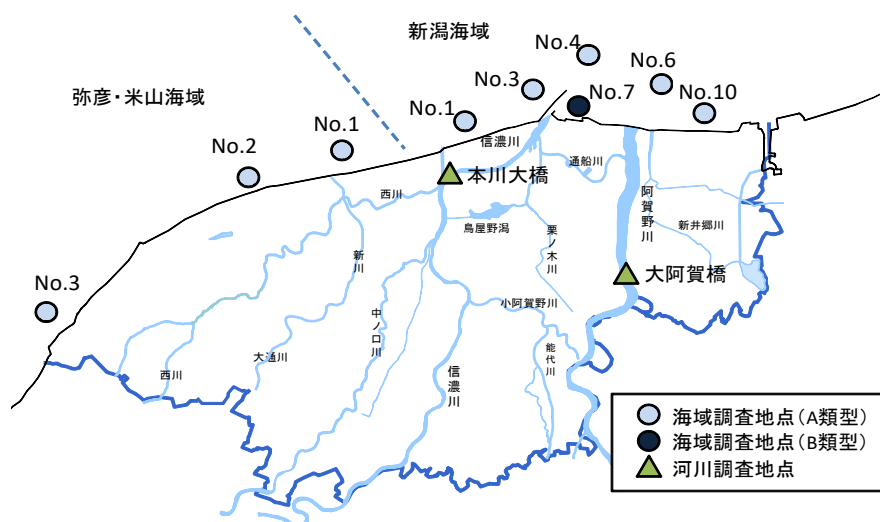


図1 海域及び河川の調査地点図

(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)

項目		電 気 伝 導 率	塩 化 物 イ オ ン	ク ロ ロ フ イ ル a	C O D	全 窒 素	全 リ ン	溶 存 態 C O D	硝 酸 亜 硝 酸 態 窒 素	リ ン 酸 態 リ ン
新潟海域	(乙水域) No.6	表層	○	○	○	○	○	○	○	○
		中層	○	○	○	○	○	○	○	○
		下層	○	○	○	○	○	○	○	○
	(丙水域) No.7	表層	○	○	—	○	—	—	—	—
		中層	○	○	—	○	—	—	—	—
		下層	○	○	—	○	—	—	—	—
	(甲水域) No.10	表層	○	○	○	○	○	○	○	○
		中層	○	○	○	○	○	○	○	○
		下層	○	○	○	○	○	○	○	○
弥彦米山地先海域	(弥彦地先) No.2	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 2019年度 水質測定結果と考察

(1) 2019年度の測定結果について

今年度のCODの結果を表2に示した。測定結果の詳細については付録を参照のこと。

表2 2019年度 COD測定結果一覧 (単位 mg/L)

(色付き背景は基準値を超過したもの)

	類型 (基準値)	4月27日	6月4日	7月2日	8月6日	9月3日	10月1日	75%値
新潟No.1	A (2)	1.4	1.5	2.4	1.7	1.9	2.1	2.1
新潟No.3		1.4	1.8	1.9	2.1	1.7	2.2	2.1
新潟No.4		1.3	1.5	1.9	1.8	1.9	1.8	1.9
新潟No.6		2.0	2.8	2.9	3.6	2.7	2.2	2.9
新潟No.7	B (3)	1.7	2.3	2.4	4.9	2.4	2.3	2.4
新潟No.10	A (2)	1.6	3.0	2.9	3.9	3.3	2.5	3.3
弥彦No.1		1.4	1.5	---*	1.9	2.1	2.2	2.1
弥彦No.2		2.1	1.8	---*	1.8	2.1	2.2	2.1
弥彦No.3		2.0	1.5	---*	2.0	2.1	2.3	2.1

※7月の弥彦海域は天候により採水できなかった

今年度は新潟 No. 4、No. 7 の2地点のみが基準を達成し、ほか7地点は基準値を超過する結果であった。

(2) 2019年度の各海域のCOD概況

ア 新潟海域 No. 1、No. 3、No. 4

いずれの地点も4月には環境基準値と比較して低い値を示しているが、水温の高くなる夏季以降、基準値に近い値で推移した。これまでも夏季に高い値を示す傾向がみられており、今年度は5月の計画が天候により実施できず、7月に追加調査を行ったことがNo. 1の年間75%値に影響した。結果としてNo. 1、No. 3が基準値を超過した。

イ 新潟 No. 6、No. 10

両地点ともに表層で塩化物イオンの低下が見られており、例年と同様に河川水の流入がみられた。夏季にかけて高い値を示す傾向はこれまでの調査と一致していた。両地点ともに基準値を超過しており、またその超過割合が大きい。

ウ 新潟 No. 7

No. 6、No. 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、環境基準値(3mg/L)を達成した。

エ 弥彦 No. 1、No. 2、No. 3

7月調査が欠測であるため明らかではないが、No. 2、No. 3 が4月に比較的高い値を示した。一方、No. 1はその特徴がなく、位置的に近い新潟海域 No. 1 と似た推移を示した。3地点ともわずかではあるが基準値を超過した。

(3) 流入河川の影響について

新潟 No.6、No.10 は環境基準値 (2mg/L) を超過しており、またその超過割合も大きい。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、No.10 に焦点をあて、弥彦 No.2 と比較し考察する。

各地点の層別の塩化物イオン濃度を図2に示した。既報²⁾の通り、新潟 No.6、No.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見られる。一方、流入河川のない弥彦 No.2 では表層、中層、下層に目立った違いは見られなかった。

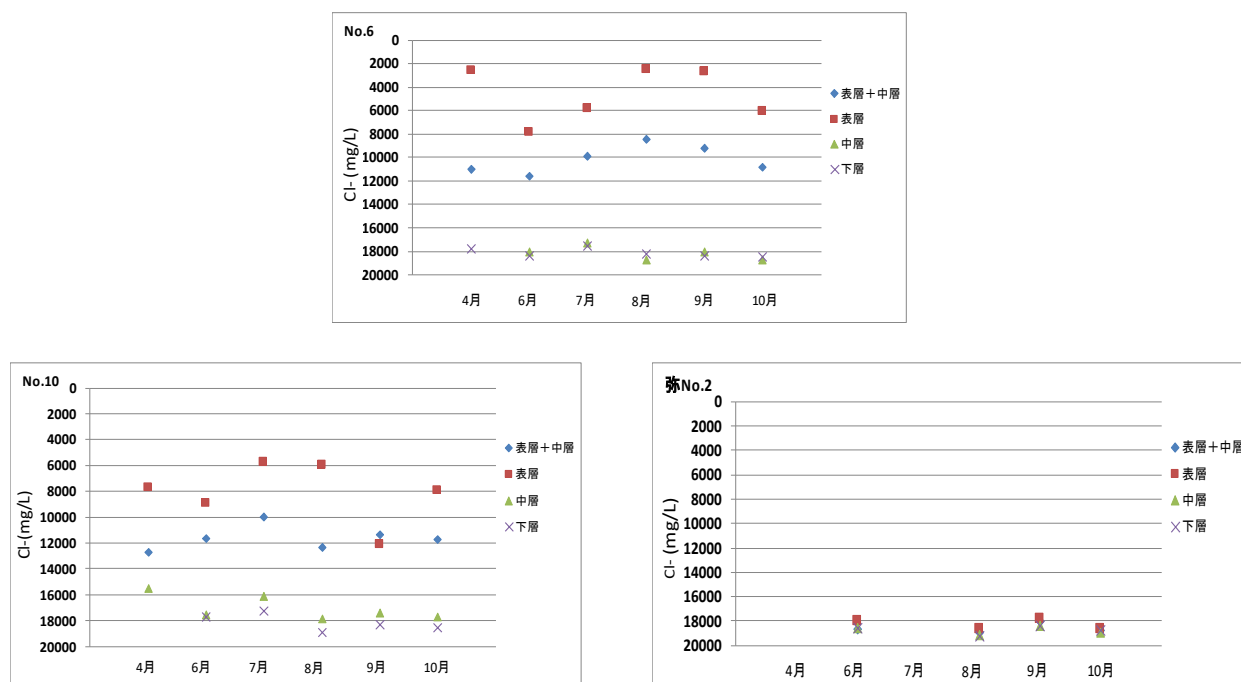


図2 新潟 No. 6、No. 10、弥彦 No. 2 の層別の塩化物イオン濃度
(左上 : No. 6 右上 : No. 10 下左 : 弥彦 No. 2)

各地点の層別のCODを図3に示した。新潟 No.6、No.10 は表層でCODが高い結果が見られたが、弥彦 No.2 はその特徴は見られなかった。

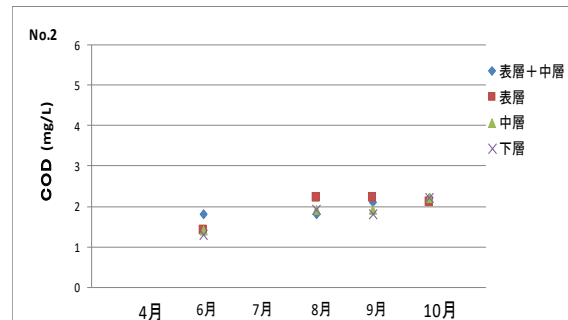
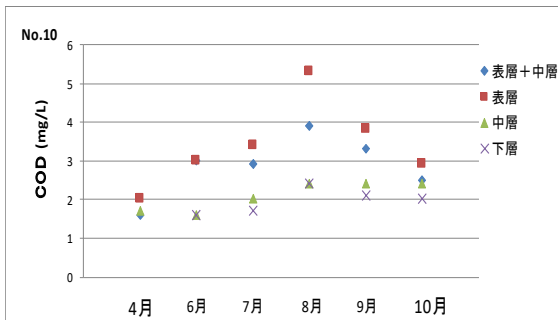
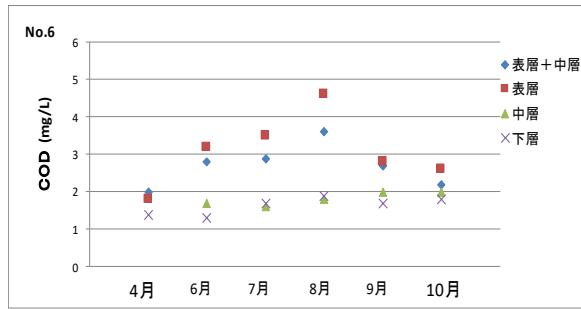
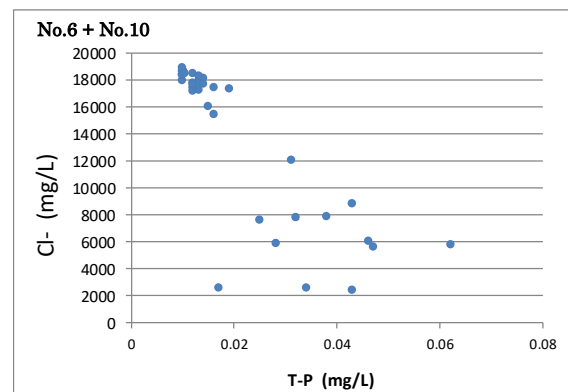
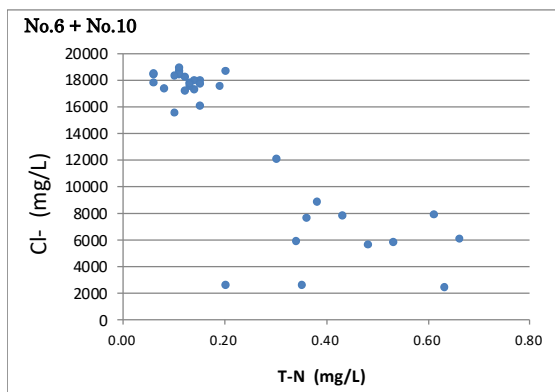


図3 新潟 No. 6, No. 10、弥彦 No. 2 の層別の COD
(左上 : No. 6 右上 : No. 10 下左 : 弥彦 No. 2)

層別に測定した塩化物イオンと全窒素及び全りんの関係を図4に示した。新潟 No.6、No.10 において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および全りんの濃度が高くなっていることがわかる。また、河川水の流入のない弥彦 No.2 ではこの傾向はみられない。これらのことは、窒素及びりんといった植物プランクトンの栄養分が河川から供給されていることを示している。



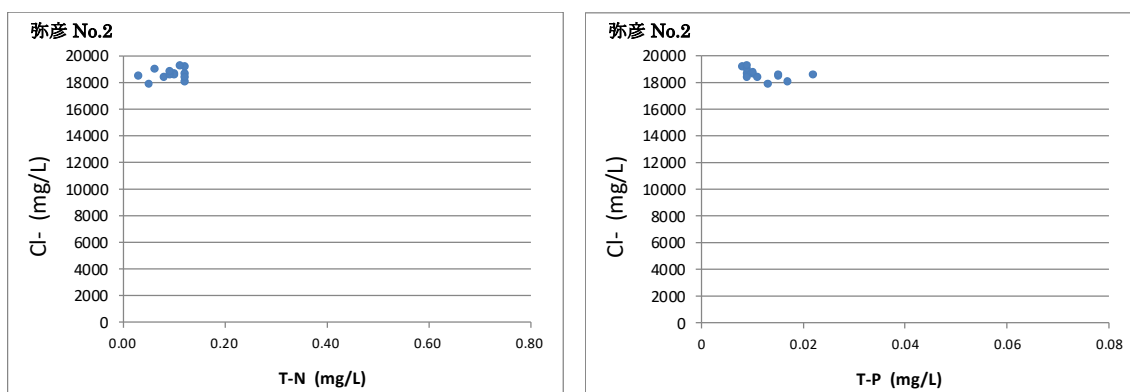


図4 新潟 No. 6, No. 10、弥彦 No. 2 の塩化物イオンと全窒素及び全りんの関係

新潟 No.6、No.10 の層別に測定した COD と Chl.a の関係を図5に示した。両者には強い正の相関($r = 0.812$)が見られ、既報と概ね一致した傾向であった。

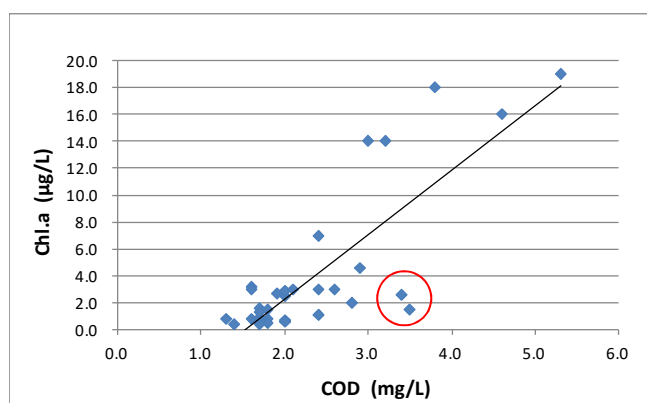


図5 新潟 No. 6, No. 10 の COD と Chl. a の関係

7月のNo.6、No.10の表層で、CODが高い割にChl.aの値が低い事例(図5の円で囲った部分)が見られた。調査日は晴天であったが、その2日前に強い雨が降っており、調査当日も河川に強い濁りが認められた。その影響か海域においても透明度の低下が認められ、採水した検体においても目視で濁りが認められた。平常とは異なる状況であったと考えられた。

新潟海域 No.6, No.10 では河川水の流入によって COD が上昇しており、また COD と Chl.a の相関が強いことから、河川水の流入に伴って Chl.a が増加していると考えられる。Chl.a 増加の原因として、「河川由来の植物プランクトンの流入」が挙げられるほか、河川からの栄養塩類の供給による「海域における植物プランクトンの増加(以下、内部生産)」も原因として挙げられる。

(4) 内部生産量等の推計

昨年度報告にある内部生産の推計方法に基づき、新潟 No.6、No.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6月の結果をみると、表層、中層、下層に COD、T-N の値に大きな違いがないことから、No.6、No.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通りである。

- ① 塩化物イオン濃度、電気伝導率より、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 の内の、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とする

推計にあたり、算出根拠データの不足や、悪天候など平常と違いがあると思われる場合は、算出が適切に行えない結果があった。そのため、一部の検体においては河川の水質データに過去5年間のデータ³⁾の平均値を用いた。

推計した COD の内訳を、No.6 は表3に、No.10 は表4に示した。少なくとも No.6 では夏季に内部生産量が増加している様子がうかがえた。これは水温の上昇や日照の増加など、植物プランクトンの増殖に有利な環境を反映していると考えられた。7月については、採水前の強い降雨による濁りの影響で水中に光が届きにくくなったために内部生産量が少なめになったと考えられた。COD が高い値となる夏季には、内部生産量は 1mg/L 程度、割合にして 30% から 40% 程度を占めていると推計された。

No.6 において最大の COD を示した 8 月を詳しく見てみると、内部生産量も高い値を示しているが、河川由来の COD の割合が最も大きい。COD の環境基準値の超過には河川由来 COD の直接的な流入が大きく寄与しており、仮に内部生産が起こらなかつたとしても、COD 年間 75% 値は 2.4 と推計され、環境基準値を超過する状況であった。

表3 新潟 No.6 の COD 内訳の推計

	海由来		河川由来		内部生産	
	COD(mg/L)	比率(%)	COD(mg/L)	比率(%)	COD(mg/L)	比率(%)
4月	0.91	44.6	0.79	38.7	0.34	16.7
6月	0.89	31.4	0.90	31.8	1.04	36.7
7月	1.02	34.7	1.46	49.7	0.46	15.6
8月	0.97	26.6	1.71	47.0	0.96	26.4
9月	0.89	32.8	1.43	52.8	0.39	14.4
10月	1.14	52.1	0.80	36.5	0.25	11.4

表4 新潟 No. 10 の COD 内訳の推計

	海由来		河川由来		内部生産	
	COD(mg/L)	比率(%)	COD(mg/L)	比率(%)	COD(mg/L)	比率(%)
6月	1.14	36.89	0.75	24.27	1.20	38.8
7月	1.05	35.47	1.21	40.88	0.70	23.6
8月	1.68	42.21	1.19	29.90	1.11	27.9

図6に、新潟 No.6 の COD 内訳と No.6 表層の Chl.a の値の推移を、それぞれ4月の値を1として示した。その推移をみると、海由来の COD は調査期間中に大きな変動はないが、河川由来 COD は緩やかだが夏にピークがある。内部生産は夏季に急上昇する様子が見て取れる。内部生産量と、表層の Chl.a の挙動がよく似ており、一方で河川由来の COD とは挙動が一致しないことから、Chl.a は海域で増殖した植物プランクトン由来が多くを占めると考えられる。

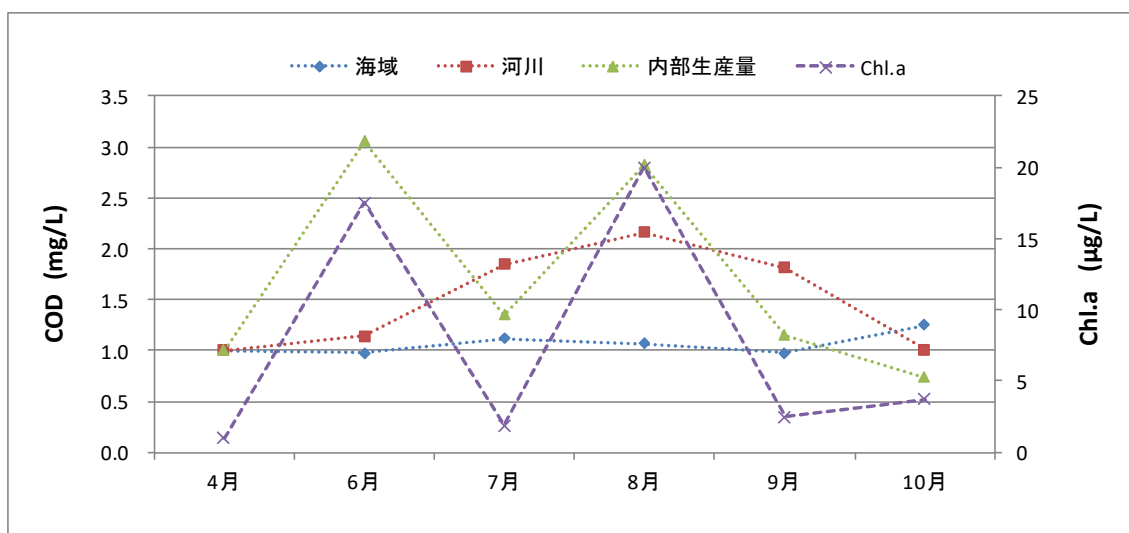


図6 新潟 No. 6 の COD 内訳と表層 Chl. a の値の推移

(5) 植物プランクトンの下降移動について

上記(4)の内部生産の推計においては、表層で生産された物質の下層への移動はないものとした。今年度の新潟 No.6、No.10 の状況を見ると、塩化物イオンの低下が中層でほとんど見られなかった、つまり中層へは河川水の流入が認められず、河川流入による内部生産は表層でのみ行われたと考えられた。新潟 No.6、No.10 の下層の Chl.a の値をみると、弥彦 No.2 に比べて、時に Chl.a に高い値が見られた。この点に着目し、層別に採水を行った 2015 年度以降の新潟 No.6、No.10、弥彦 No.2 の下層の Chl.a について解析を行った。なお、これら 3 地点の平均透明度および下層の採水深度は表 5 の通りであり、弥彦 No.2 は下層まで光が届きやすいことがわかる。

表 5 3地点の水深および採水深度

	新潟海域		弥彦米山 海域
	No. 6	No. 10	No. 2
採水深度 (m)	17	9	11
平均透明度 (m)	3.9	3.5	10

上記3地点の下層における Chl.a の値の分布を図7に示した。河川水の流入のあるグループ (No.6、No.10) の値が、流入のない弥彦 No.2 に比べて高い値を示している傾向が見て取れる。統計的にも有意差 ($p<0.05$) が認められた。

透明度が高く、光の届きやすい弥彦 No.2 の下層で Chl.a の値が低いことは、その水深では光が届いても植物プランクトンの増殖は活発ではないことを示している。また、3地点の下層では水温、全窒素、全りんに大きな違いがない (付録を参照) ため、新潟 No.6、No.10 の下層が植物プランクトンの増殖しやすい環境とは考えにくい。

これらのことと、光の届きにくい新潟 No.6、No.10 の下層で高い値を示していることから、表層で増殖した植物プランクトンが下層に沈降していると考えられた。なお、このことの下層 COD への寄与がどの程度あるかは不明である。

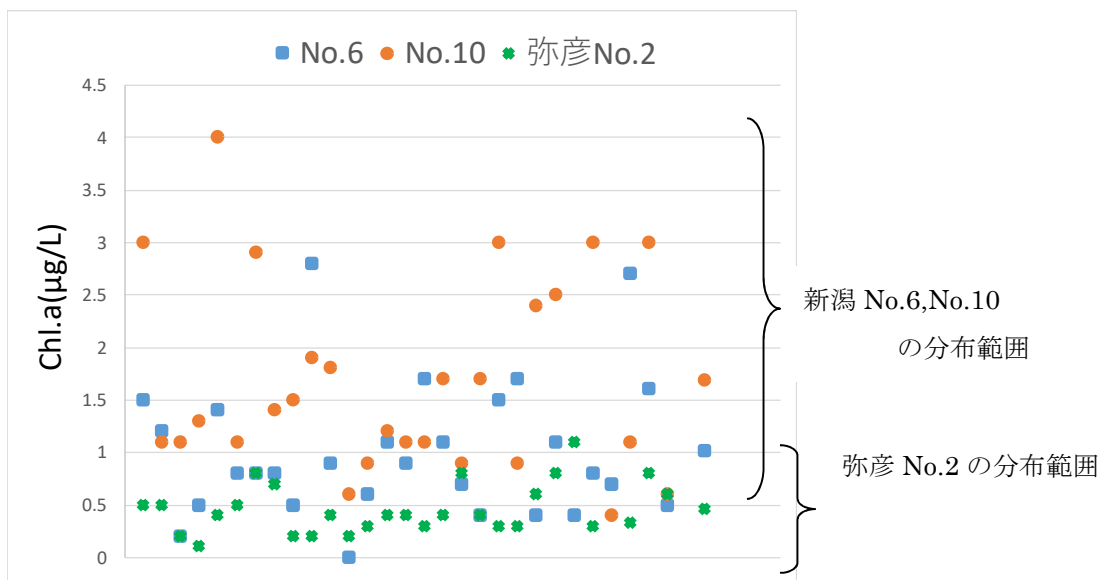


図 7 下層の Chl. a の値の分布

図8に新潟 No.6、No.10、弥彦 No.2 の下層 COD の年間 75%値の経年変化（2012-2019）を示した。流入河川の有無にかかわらず3地点とも似た上昇傾向を示す理由は不明だが、弥彦・米山海域（弥彦地先）の漸増傾向の観点からも注目される。

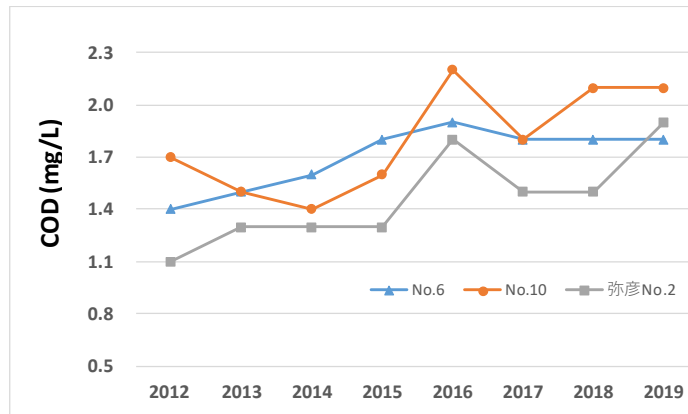


図8 下層 COD の経年変化

(6) 弥彦米山海域の漸増傾向について

弥彦 No.1、No.2、No.3 は近年、漸増傾向ながらも環境基準値以下で推移してきたが、今年度は3地点ともに基準値を超過した。上記(5)で、海域で生産された物質の鉛直方向への移動が示唆されたことから、他海域からの汚濁の広がりについて検討した。

図に調査地点の位置関係を図9に、当該海域と、より西南に位置する弥彦・米山海域 No.4、6、7、8、10 の COD75%値の推移⁴⁾を図10に示した。

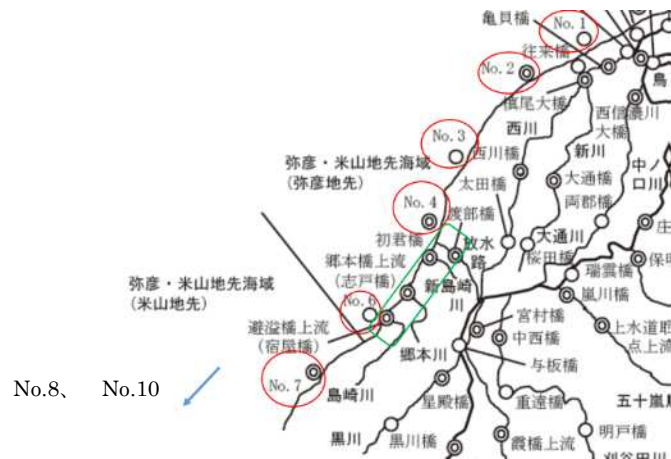


図9 弥彦米山海域と流入河川の位置図（県測定結果⁸⁾より作成）

円：海域 四角：河川

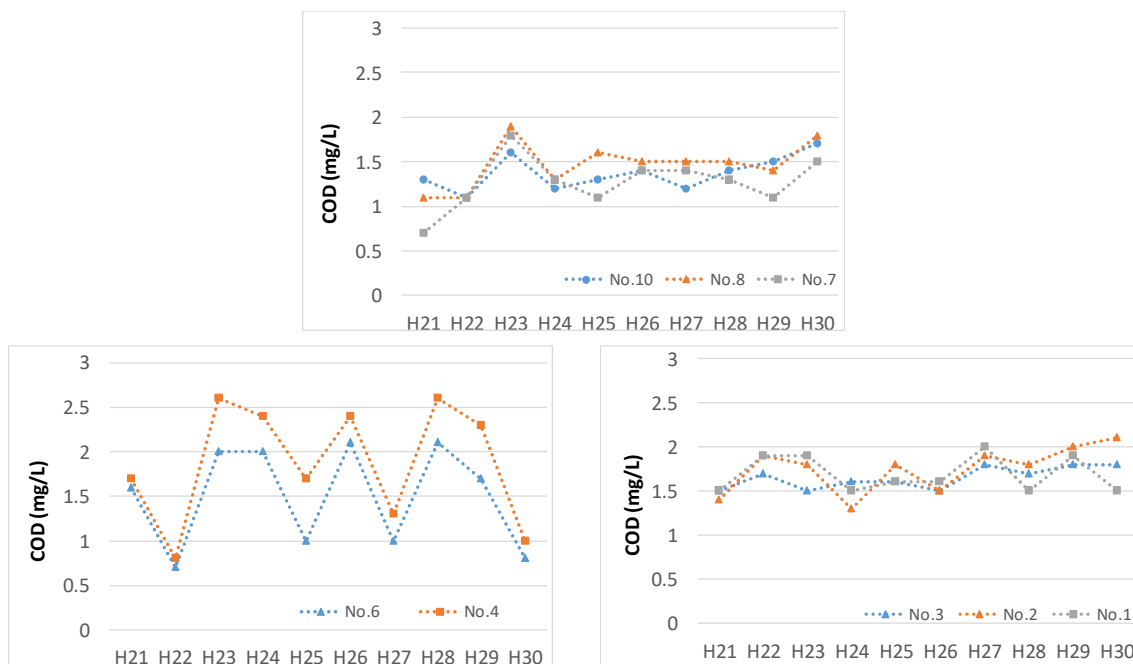


図 10 弥彦米山海域の年間 COD75%値の推移

(上段 : No. 7、8、10 下段左 ; No. 4、6 下段右 : No. 1、2、3)

No.7、8、10 では環境基準値(2mg/L)以下で推移しているが、No.4、6 は値の変動が大きく、環境基準値を超過する年も見受けられる。No.1、2、3 においては、推移としては No.7、8、10 に似ているが、わずかながら高い値を示す傾向が伺える。

No.1、2、3 近傍には直接流入する河川がない一方で、No.7 と No.6、4 の間には複数の河川が流入している。(図 8 の四角で囲った部分)

平成 29 年度の No.4、6、7 および流入河川の COD の結果⁸⁾を表 5 に示した。

表 5 平成 29 年度 弥彦米山海域と流入河川の COD (mg/L)

		4月	5月	6月	7月	8月	9月	10月
弥彦米山海域	No.7	0.9	1.0	0.8	---	1.1	1.3	1.1
	No.6	1.4	1.6	1.6	---	1.7	2.1	1.7
	No.4	2.4	2.1	2.3	---	1.8	1.7	1.7
流入河川	大河津分水路	2.9	2.5	3.8	4.0	3.3	2.9	3.9
	新島崎川	6.4	5.7	6.1	6.0	4.6	7.9	6.8
	郷本川	4.3	6.5	5.8	4.5	3.6	6.1	5.0
	島崎川	4.0	7.8	9.2	4.5	4.6	6.2	4.5

※各海域と河川の調査日は必ずしも一致しない

海域と比較して、河川の COD は高い値を示している。平成 29 年度は、河川が流入することによって No.6、4 の COD が上昇している傾向が伺えたが、平成 30 年度はこの傾向は見られなかった。

今後、河川由来の汚濁物質及び海域での内部生産が、他の海域に広がっていく可能性を考慮して詳細に解析していきたい。

4 検体採取後の取り扱いについて

海域の環境基準監視に用いられる検体は表層と中層の等量混合物であるが、これまで調査を行うなかで、その COD の値が、表層と中層の平均値よりも高めに観測される例がたびたび見られてきた。(図 2 参照) 例えば、6 月の新潟 No.10 の COD の値は 3.0mg/L であるが、表層の 3.0、中層の 1.6 の平均は 2.3 であり、大きく異なっている。

COD の検査は滴定法で行うが、滴定量の少ない検体、すなわち COD の低い検体ほど高めの値となる特徴が指摘⁵⁾されており、当所でも確認している。上記の傾向はこの特徴によるものなのかどうか、8 月調査時に検証を行った。

新潟 No.6 について COD のほか TOC (全有機炭素) の測定を行った。TOC は上記の COD の特徴は見られず、広い範囲でよい直線性を示す。その結果を表 6 に示した。

表層と中層の平均値は、COD、TOC とともに等量混合物よりも低い結果であった。この結果は、「表層と中層を混合すると有機物が生成する」ことを示している。

表 6 8 月 新潟 No. 6 の COD、TOC の結果 (mg/L)

	① 等量混合物	② 表層	③ 中層	④ ②と③の平均
TOC	2.096	2.163	1.505	1.834
COD	3.65	4.61	1.89	3.250

※表中の値は数値処理しない計算値または機器の出力値

等量混合物は、採水した表層と中層を船上で混合している。上記の結果を受け、9 月調査時に通常の等量混合物のほか、試験直前に混合したものを調製し、COD を試験した。その結果、前者の 2.72 に対して後者は 2.30 と低い結果であった。

採水時に混合したものと試験直前に混合したもので COD に差がある原因として、採水後の検体の取り扱いが考えられる。上記 3 (3)、(4) で、「海域に河川水が流入することで植物プランクトンが増殖する」ことを述べた。このことから、河川水を多く含む表層と、海水である中層を混合すると植物プランクトンが増殖する場合があると考えられる。採水・混合後の運搬の間に、採水ビン内で内部生産が起これ、COD の値に影響を与えている可能性があるため、採水後の検体の取り扱い、特に温度や遮光について改めて留意する必要があると考えられた。

5 海域 COD の年間 75%値の長期的な推移について

新潟海域 (A 類型) の年間 COD 75%値の経年推移を図 10 に示した。新潟 No. 1、No. 3 及び No. 4 に関して、近年は環境基準値以下で推移してきたが、今年度は新潟 No. 1、No. 3 が環境基準値 (2mg/L) をわずかながら超過、新潟 No. 6、No. 10 は環境基準値を超過する

状況が続いている。少なくとも新潟 No. 6 では、仮に内部生産がなかったとしても河川水の流入により COD が環境基準値を超過すると推計されたことから、今後も環境基準の達成は難しいと思われる。

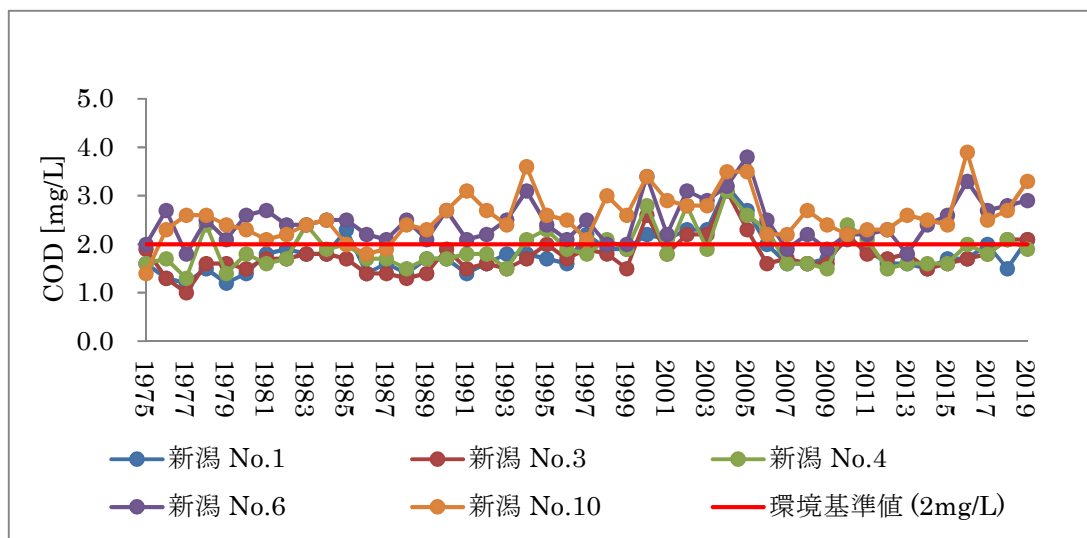


図 1 0 新潟海域（A 類型）の COD 年間 75% 値の推移

新潟海域（B 類型）の COD 75% 値の経年推移を図 1 1 に示した。新潟 No. 7 は他地点と比較して高い値を示しているが、環境基準値以下で推移している。

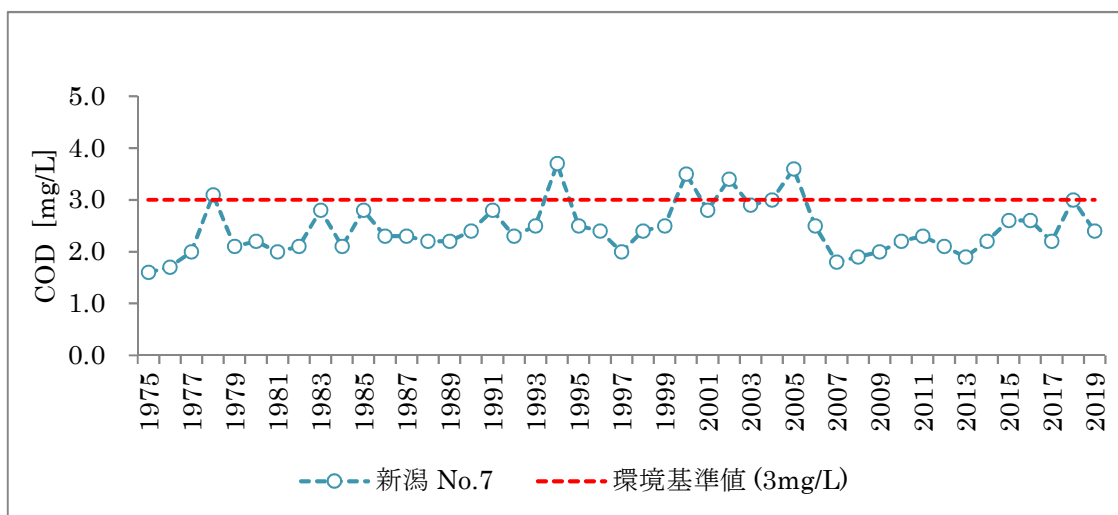


図 1 1 新潟海域（B 類型）の COD 年間 75% 値の推移

弥彦・米山地先海域（A 類型）の COD 75% 値の経年推移を図 1 2 に示した。

弥彦・米山海域 No. 1、No. 2、No. 3 は近年、漸増傾向ながらも環境基準値以下で推移してきたが、今年度は 3 地点ともに基準を超過した。

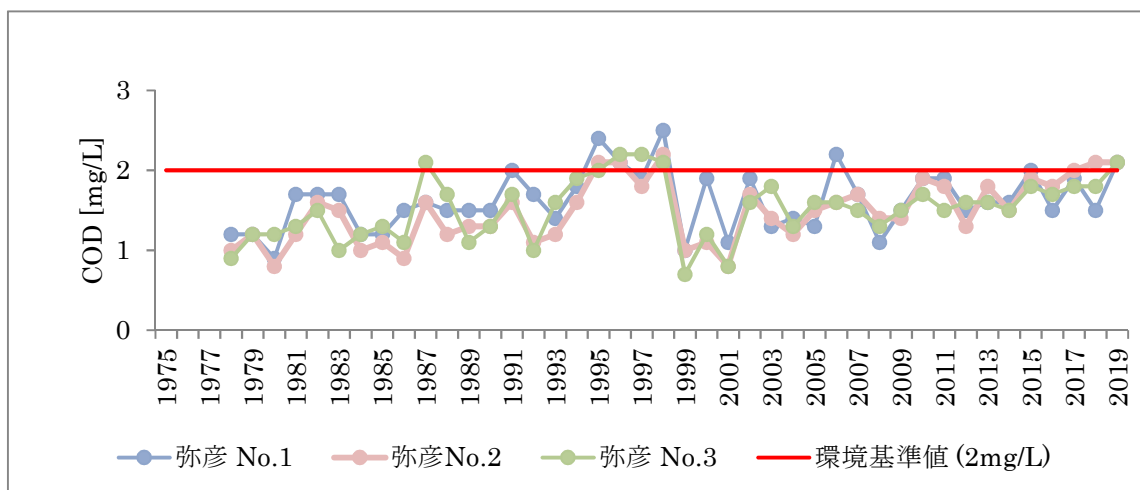


図 1 2 弥彦・米山地先海域（A 類型）の COD 年間 75% 値の推移

6 まとめと今後の展開

2019 年度の調査では、新潟 No.4、No.7 以外の地点において環境基準値(2mg/L)を超過する年間 75%値が観測された。特に、弥彦 No.1、2、3 は近年漸増傾向が続いていたが、今年度わずかに超過する結果であった。

新潟 No.6、10 については、塩化物イオンの低下、すなわち河川水の流入に伴って COD が上昇していた。Chl.a も上昇する傾向がみられ、全窒素、全りんの上昇も見られたことから、COD の上昇に植物プランクtonの寄与があることが改めて確認された。

層別に採水した海域、および河川水の水質測定結果から各海域の内部生産量を推計した。その結果、内部生産は夏季に増加し、最大で COD として 1mg/L 程度、割合にして 40% 程度を占めると考えられた。また、河川から流入する COD の影響も大きく、No.6 においては内部生産がなかったとしても基準を超過する状況であった。

表層のみならず、下層においても比較的高い Chl.a が観測されており、表層で生産された汚濁物質が沈降していること、すなわち下層への汚濁の進行が示唆された。海域 COD のベースアップが懸念されることから、今後も注視していく必要がある。

新潟 No.6、No.10 は継続的に環境基準値を超過していることから、高い COD が観測された際の内部生産量等の割合や、その要因を探る取り組みが必要である。特に、夏季に内部生産量が増加する傾向がみられていることから、今後は水温や日照時間等との関連を整理していきたい。

弥彦 No.2 については、懸念された放水路等の流入は見られず、特段に大きな値は観測されなかったが、環境基準値を超過する結果であった。No.2 を含めた弥彦・米山地先海域（弥彦地先）全体の漸増傾向については、より西南の弥彦・米山地先海域（米山地先）及び流入河川からの汚濁の広がり視野に入れた調査が必要と思われるが、関連が予想される調査地点と当該海域の関係をさらに整理していきたい。

また、一部の検体において採水後に内部生産が起こっている可能性が示唆されたことから、採水後の検体の取り扱いに留意する必要があることがわかった。

参考文献

- 1) 新潟県：平成 31 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(2018 年)
- 3) 新潟市水道局：水質年報（平成 25-29 年度）
<https://www.city.niigata.lg.jp/smph/kurashi/jyogesuido/suido/suishitsu/suishitsunenpo.html> (2019.8.29 閲覧)
- 4) 新潟県：平成 29 年度公共用水域及び地下水の水質測定結果
平成 30 年度公共用水域及び地下水の水質測定結果
<https://www.pref.niigata.lg.jp/sec/kankyotaisaku/1254822231356.html>
(2020.1.14 閲覧)
- 5) 日本規格協会：「詳解 工場排水試験方法 改訂 5 版」（2014 年）

農地土壌の pH 決定因子

環境科学室 高橋昌臣

概 要

新潟市農業活性化研究センターでは、農業従事者が抱えている技術的な課題の解決や農村の活性化を支援する事業を行っており、その一環として土壌診断事業を行っている。この土壌診断に関連する調査を近年、農業活性化研究センターとともに取り組んでいる。

令和元年度は、土壌診断に用いられた農地土壌について、pH、交換性カルシウム及び交換性陰イオンの関わりを確認した。

1 はじめに

農地土壌で pH が 7 を超えるものは、アルカリ性であるといえる。

農業活性化センターでの農地土壌診断において、アルカリ要因である交換性カルシウムが低いにもかかわらず、土壌 pH が 7 をやや超え、ややアルカリ性を示す土壌が若干存在した。

原因が不明であるため、農業活性化研究センターではマグネシウムやカリウムといった項目を測定したが、農業活性化研究センターでは測定できない交換性陰イオンについて当研究所で測定し、上記の根拠について探ることとした。

2 方 法

(1) 対象試料

令和元年度に農業活性化研究センターに持ち込まれ、土壌診断としてあらかじめ交換性カルシウムと pH が測定されている土壌 17 件。

(2) 測定項目

交換性陰イオン（交換性塩化物イオン、交換性硝酸イオン、交換性硫酸イオン）

(3) 測定方法

「土壌、水質及び植物体分析法」（平成 13 年 3 月 財団法人日本土壌協会）によった。

風乾土壌 2g を 250mL 容の振とうビンに入れ、0.01M NaOH 溶液を 100mL 加え、1 時間振とう後、乾燥ろ紙でろ過した。

ろ液を更にポアサイズ 0.2 μ m のメンブランフィルターでろ過し、各イオンをイオンクロマトグラフィーで測定した。

3 結 果

17 件の土壌について、測定した結果は表 1 のとおり。

pH と交換性カルシウムの関係を図 1 に示す。アルカリである交換性カルシウムが多いから pH が高いとはいえない結果であった。

pH と各交換性陰イオン及び交換性陰イオン合計の関係を、図 2 から図 5 に示す。相関係数 (R^2) は 0.0001~0.0038 であり、各交換性陰イオンと pH に相関性は確認されなかった。

交換性カルシウムと各交換性陰イオン及び交換性陰イオン合計の関係を、図 6 から図 9 に示す。相関係数 (R^2) は、0.2839~0.8224 であり、交換性カルシウムについては、交換性硫酸イオ

ン及び交換性陰イオン合計に対して、やや強い正の相関がみられた。

表 1 農地土壌の測定結果

土壌No.	pH	交換性 カルシウム (mg/L)	交換性 塩化物イオン (mg/L)	交換性 硝酸イオン (mg/L)	交換性 硫酸イオン (mg/L)	交換性 陰イオン合計 (mg/L)
1	7.58	239	5.71	6.25	124	136
2	7.45	500	13.5	50.5	43.9	108
3	7.22	132	4.84	2.87	3.8	12
4	7.19	937	48.3	558	601	1207
5	4.53	172	10.1	46.7	38	95
6	4.63	531	82.8	347	704	1134
7	4.76	160	10.8	150	87.4	248
8	4.98	219	11	12.4	24.1	48
9	5.73	869	30.3	43	1170	1243
10	5.82	538	57.3	812	128	997
11	7.02	110	4.94	10.5	6.0	21
12	7.32	536	32.9	118	216	367
13	4.59	12	4.4	3.4	2.2	10
14	4.71	19	4.1	9.4	2.6	16
15	5.35	39	5.2	5.2	3.0	13
16	5.38	88	8.7	2.9	1.6	13
17	5.55	901	51.1	154	1290	1495

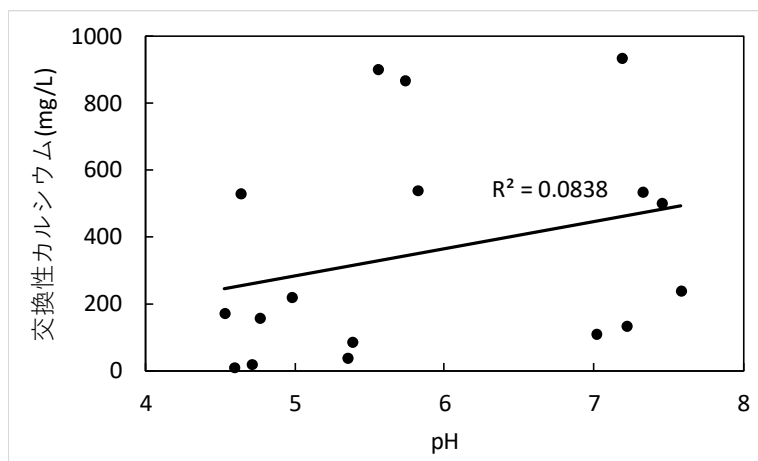


図 1 pH と交換性カルシウムの関係

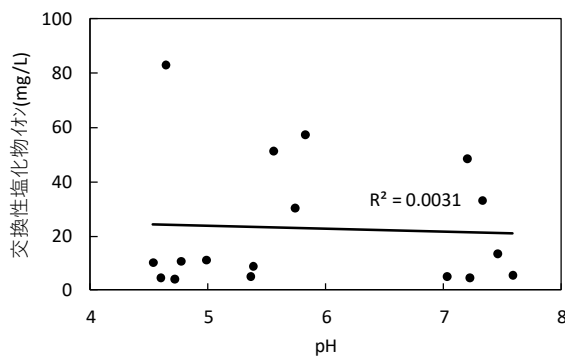


図 2 pH と交換性塩化物イオンの関係

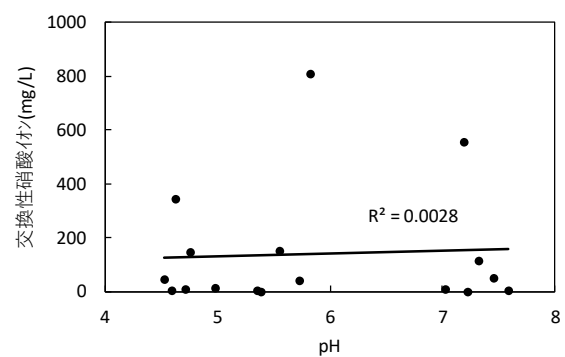


図 3 pH と交換性硝酸イオンの関係

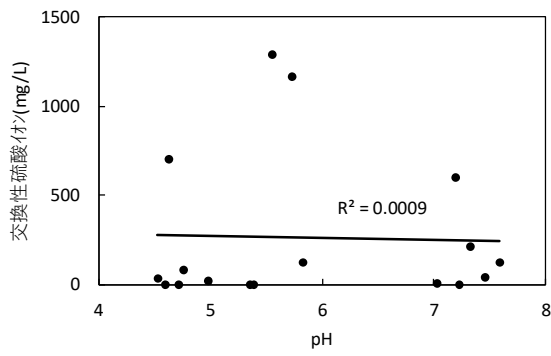


図4 pHと交換性硫酸イオンの関係

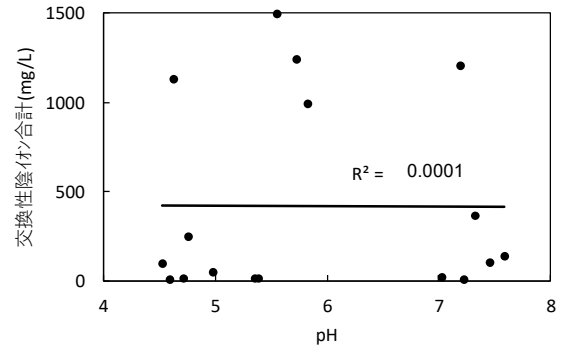


図5 pHと交換性陰イオン合計の関係

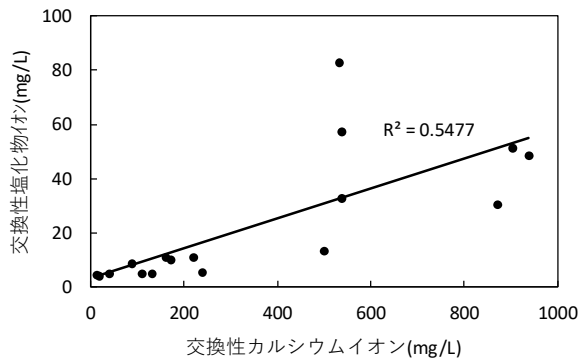


図6 交換性カルシウムイオンと交換性塩化物イオンの関係

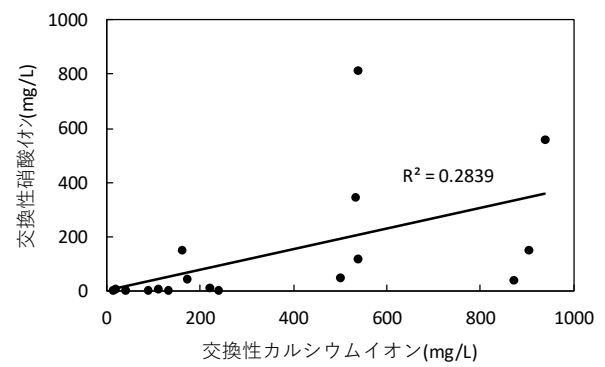


図7 交換性カルシウムイオンと交換性硝酸イオンの関係

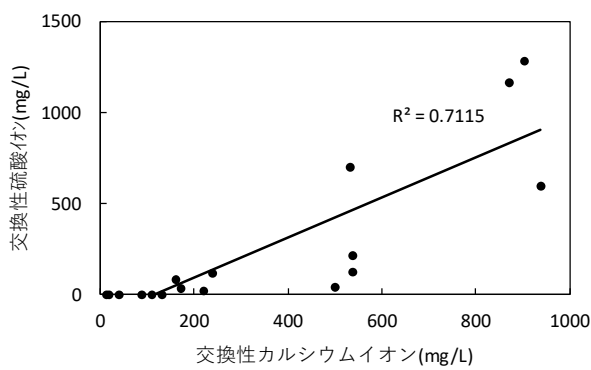


図8 交換性カルシウムイオンと交換性硫酸イオンの関係

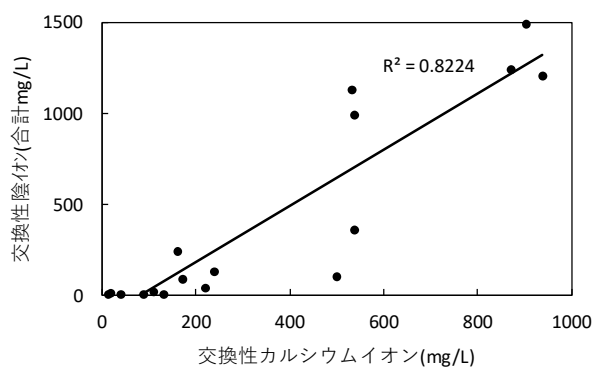


図9 交換性カルシウムイオンと交換性陰イオン合計の関係

続いて、アルカリ性を示した土壌について、その要因に着目するため、pH7を超えた6件の土壌（以下「アルカリ土壌」という。）のデータを抽出し、解析を行った。

アルカリ土壌におけるpHと各交換性陰イオン及び交換性陰イオン合計の関係を、図10から図13に示す。相関係数（ R^2 ）は0.0071～0.0545であり、相関は確認されなかった。

アルカリ土壌における交換性カルシウムと各交換性陰イオン及び交換性陰イオン合計の関係を、図14から図17に示す。相関係数（ R^2 ）は0.8136～0.8924であり、正の相関がみられた。

この6件の測定結果を見ると、アルカリ土壌にもかかわらず交換性カルシウムが少ない土壌については、酸性要因とみられる交換性硝酸イオン及び交換性硫酸イオンも比較的少ないことが確認された。

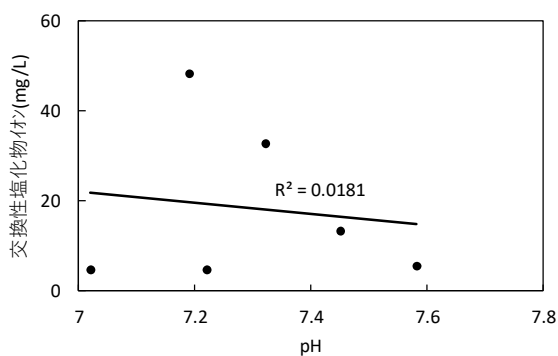


図10 アルカリ土壌におけるpHと交換性塩化物イオンの関係

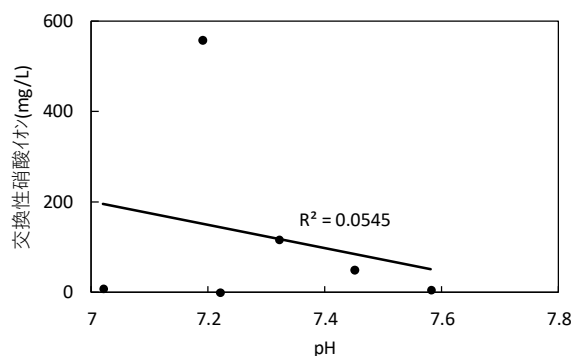


図11 アルカリ土壌におけるpHと交換性硝酸イオンの関係

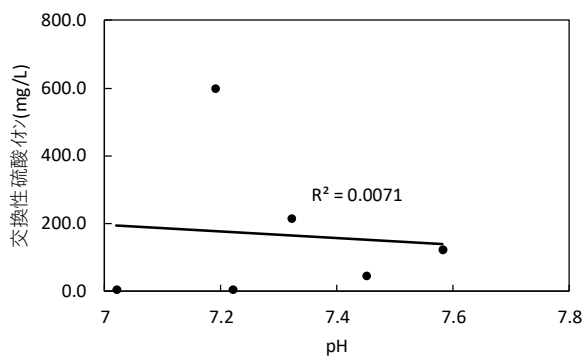


図12 アルカリ土壌におけるpHと交換性硫酸イオンの関係

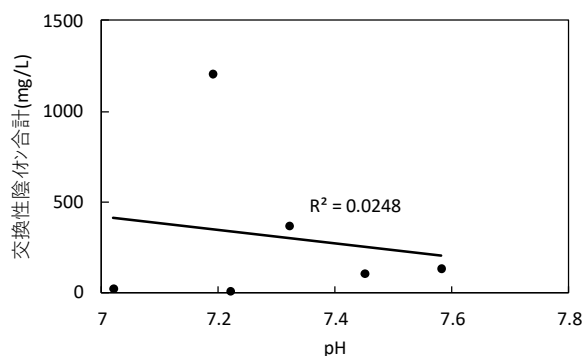


図13 アルカリ土壌におけるpHと交換性陰イオン合計の関係

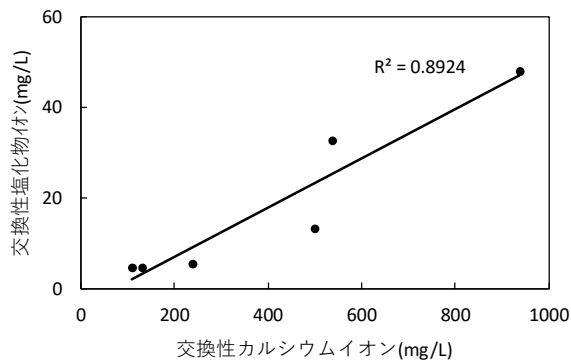


図 14 アルカリ土壌における交換性カルシウムイオンと交換性塩化物イオンの関係

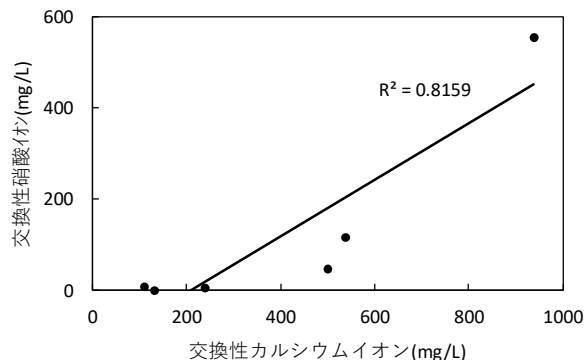


図 15 アルカリ土壌における交換性カルシウムイオンと交換性硝酸イオンの関係

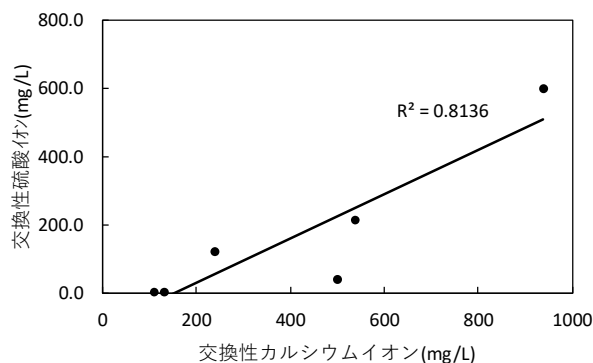


図 16 アルカリ土壌における交換性カルシウムイオンと交換性硫酸イオンの関係

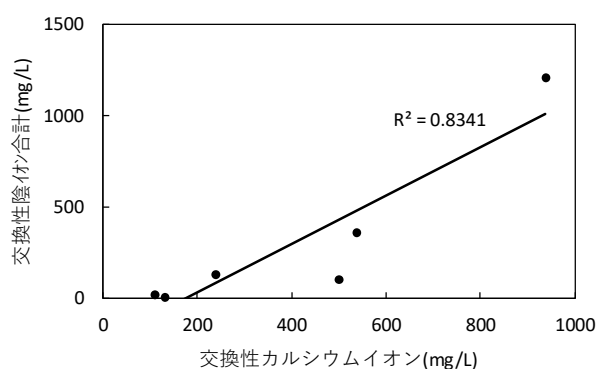


図 17 アルカリ土壌における交換性カルシウムイオンと交換性陰イオン合計の関係

4 まとめ

pH7 を超えるアルカリ土壌において、交換性カルシウムが少ない場合には、酸性要因とみられる交換性陰イオンが少ないことを確認した。

なお、アルカリ土壌については、6件という限られた数の測定結果であるので、正確な考察を行うにはより多くの土壌を測定する必要がある。また、pH自体は土壌を精製水に溶かした結果であるのに対し、交換性カルシウムは酢酸アンモニウム溶液、交換性陰イオンは水酸化ナトリウム溶液に溶け出したものを測定している。別視点から、pH同様に精製水で溶出したイオンを測定する等、より多角的な測定を行い解析する必要があると考える。

当調査結果を農業活性化研究センターにフィードバックし、今後の農業活性化研究センターの土壌診断事業発展の一助としたい。

有機リン試験（製造用水）における検証結果について

<概要>

有機リンの試験中において、溶液に白色の懸濁物質が生じ、発色操作後の目的物を吸着してしまったことから、白濁を除去できる試験操作試験操作を検討した。

その結果、白濁を十分に析出させたのちに、再度ろ過操作を加えることで除去できることが分かった。ろ過操作を加えた試験法で、良好に目的物を回収することができた。

農薬一斉分析における装置別回収率の比較について

<概要>

現在、残留農薬一斉分析において、340項目の検査を実施しており、このうち230項目についてGC-MS/MSにより定量している。この中から新たに120項目についてLC-MS/MSの測定メソッドを作成し8品目について添加回収試験を実施した。この結果、全般的にGC-MS/MSでは正の、LC-MS/MSでは負のマトリックス効果を受ける傾向がみられ、特にネギ、レモン、オレンジについては顕著であった。適合率（回収率70～120%）に顕著な差はみられなかった。

サイクラミン酸の内部精度管理について

<概要>

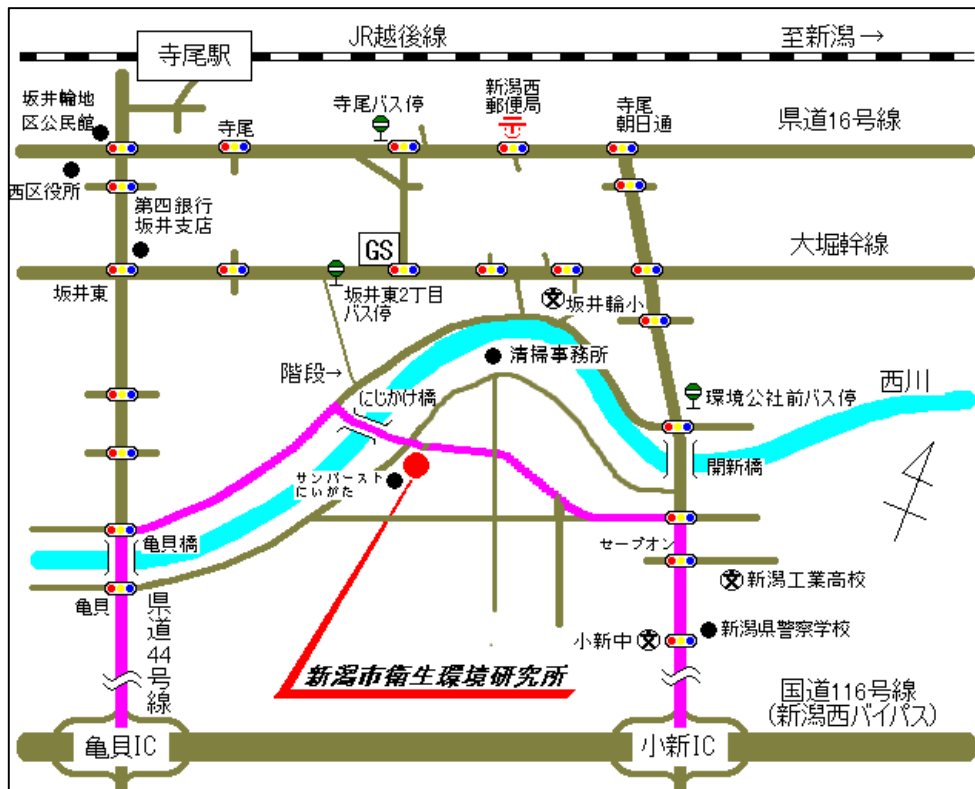
指定外甘味料であるサイクラミン酸の検査法について、平成29年度より抽出方法を水抽出法から透析法に変更した。変更後の3年間（平成29年度から令和元年）の内部精度管理の結果を確認した。内部精度管理の適合率は82.1%（32検体/39検体）であった。適合しなかった検体は、脂肪分を多く含む菓子類が半数以上を占めていた。また、試薬である次亜塩素酸ナトリウム溶液の劣化が原因の一因であったため、年1回標定を行うこととした。

着色料12項目の内部精度管理結果について

<概要>

合成着色料12項目の検査において、現在の検査実施標準作業書に示されている試験法の妥当性を評価するため、直近4年分（平成28年度から令和元年）の内部精度管理の結果として添加回収試験の適合率を各着色料ごとにまとめた。

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 B R T 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 4 号
 令和元年度
 令和3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