

令和 2 年 度

新潟市衛生環境研究所年報

(調査研究編)

第 45 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 食品添加物の効率的な検査法の検討 ----- P1
- 2 LC-MS/MS による植物性自然毒の一斉分析法の検討 ----- P9

(環境科学室)

- 3 新潟市河川における水生底生生物実態調査 (第 19 報) ----- P15
- 4 新潟市沿岸海域における水質汚濁要因調査 (2020 年度) ----- P27
- 5 農作物における香気成分分析の検討 ----- P42

ノート

- ① 指定着色料 (11 種) の検査法の検討について ----- P51
- ② 大根圃場における農地土壌等の調査 ----- P51

食品添加物の効率的な検査法の検討

衛生科学室 伊藤千代子 笹川さゆ理 池乗敬昭 小池敬信

概要

甘味料（サッカリンナトリウム及びアセスルファムカリウム）並びに保存料（ソルビン酸、安息香酸、デヒドロ酢酸及びパラオキシ安息香酸エステル類）の試験溶液を透析法により同時に調製する方法について検討した。

透析外液に 70%メタノール溶液を用いて透析を行い、透析後の外液を固相カラムで精製した。この方法による添加回収試験では、全対象項目で回収率は 70.8~105.8%であった。

また、指定外甘味料であるサイクラミン酸に関しては、同透析法による外液を減圧濃縮し、メタノールを除いた後に N,N-ジクロロシクロヘキシルアミン化の反応操作を行う方法としたところ、回収率は 78.2~98.0%であった。

1 はじめに

輸入食品の多様化に伴い、2017年頃より食品添加物に関する行政検査が強化されている。現在、当所で行っている食品添加物の検査においては、甘味料（サッカリンナトリウム、アセスルファムカリウム及びサイクラミン酸）は透析法、保存料（ソルビン酸、安息香酸、デヒドロ酢酸、パラオキシ安息香酸エステル類）は水蒸気蒸留法により検査を実施している。しかし、保存料については、試料の成分組成によっては溶媒抽出法で行う必要があるなど、食品試料と検査法の関係が複雑化している現状がある。そこで、多種多様な食品試料に対応し、甘味料と保存料の検査を効率よく検査できる方法について検討を行ったので報告する。

2 方法

(1) 試料

甘味料及び保存料が使用されていない、市販の加工食品を用いた。用いた試料中のタンパク質及び脂質の含量を表 1 に示す。

表 1 試料中のタンパク質及び脂質の含量

加工食品	タンパク質 [g/100g]	脂質 [g/100g]
黄桃（缶詰）	0.4	0
ケチャップ	2.6	0
クラッカー*	9.6	25.5
コーンチップス*	6.3	6.3

*高タンパク・高脂質食品：タンパク質と脂質の合計が 10 g/100g 以上の食品

(2) 対象項目

甘味料は、サッカリンナトリウム（SacNa）、アセスルファムカリウム（AK）及びサイクラミン酸（Cyc）の 3 種、保存料は、ソルビン酸（SoA）、安息香酸（BA）、デヒドロ酢酸（DHA）、パラオキシ安息香酸エチル（PHBA-Et）、パラオキシ安息香酸プロピル（PHBA-Pr）、パラオキシ

安息香酸イソプロピル (PHBA-iPr)、パラオキシ安息香酸ブチル (PHBA-Bu) 及びパラオキシ安息香酸イソブチル (PHBA-iBu) の 8 種、計 11 種を対象とした。

(3) 試薬等

標準品：SacNa、AK、Cyc、BA、SoA、PHBA-Pr 及び PHBA-Bu は和光純薬工業(株)製を、PHBA-iPu 及び PHBA-iBu は東京化成工業(株)製をそれぞれ用いた。

標準原液：SacNa、Cyc、BA 及び SoA は、各標準品を 100mg とり、それぞれを水で溶解して 100mL に定容し、各 1000 μ g/mL 溶液を調製した。AK は、標準品を 200mg とり、水で溶解して 100mL に定容し、2000 μ g/mL 溶液を調製した。DHA、PHBA-Et、PHBA-Pr、PHBA-Bu、PHBA-iPr 及び PHBA-iBu は、各標準品を 50mg とり、それぞれをメタノールで溶解して 100mL に定容し、各 500 μ g/mL 溶液を調製した。

透析膜チューブ：Viskase 社製透析用セルロースチューブ 36/32 を用いた。

透析内液用溶液：塩化ナトリウムを 0.01mol/L 塩酸で溶解し 10w/v%としたものを用いた。

透析外液用溶液：水：メタノール (3：7) 混液を用いた。

固相カラム：Waters 社製 Oasis HLB 200mg/6cc を用いた。

0.1mol/L リン酸溶液：リン酸 (特級、85%) を 11.5g とり、水で 1000mL としたものを用いた。

シリンジフィルター：島津 GLC 社製 TRAST Disk PTFE (直径 25mm、孔径 0.45 μ m) を用いた。

硫酸溶液：64%硫酸 (1+1) を用いた。

次亜塩素酸ナトリウム試液：次亜塩素酸ナトリウム溶液 (化学用) を水で 2 倍に希釈したものを用いた。

5%炭酸水素ナトリウム溶液：炭酸水素ナトリウム (特級) 5g を水で溶解し 100mL としたものを用いた。

(4) 測定条件

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

表 2 HPLC 測定条件

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

(5) 添加回収試験方法

試料を次に示す方法により処理し、添加回収試験を行った。添加量は、対象項目の含量が20 μ g/gとなるよう標準液を添加した。処理のフローを図1に示す。

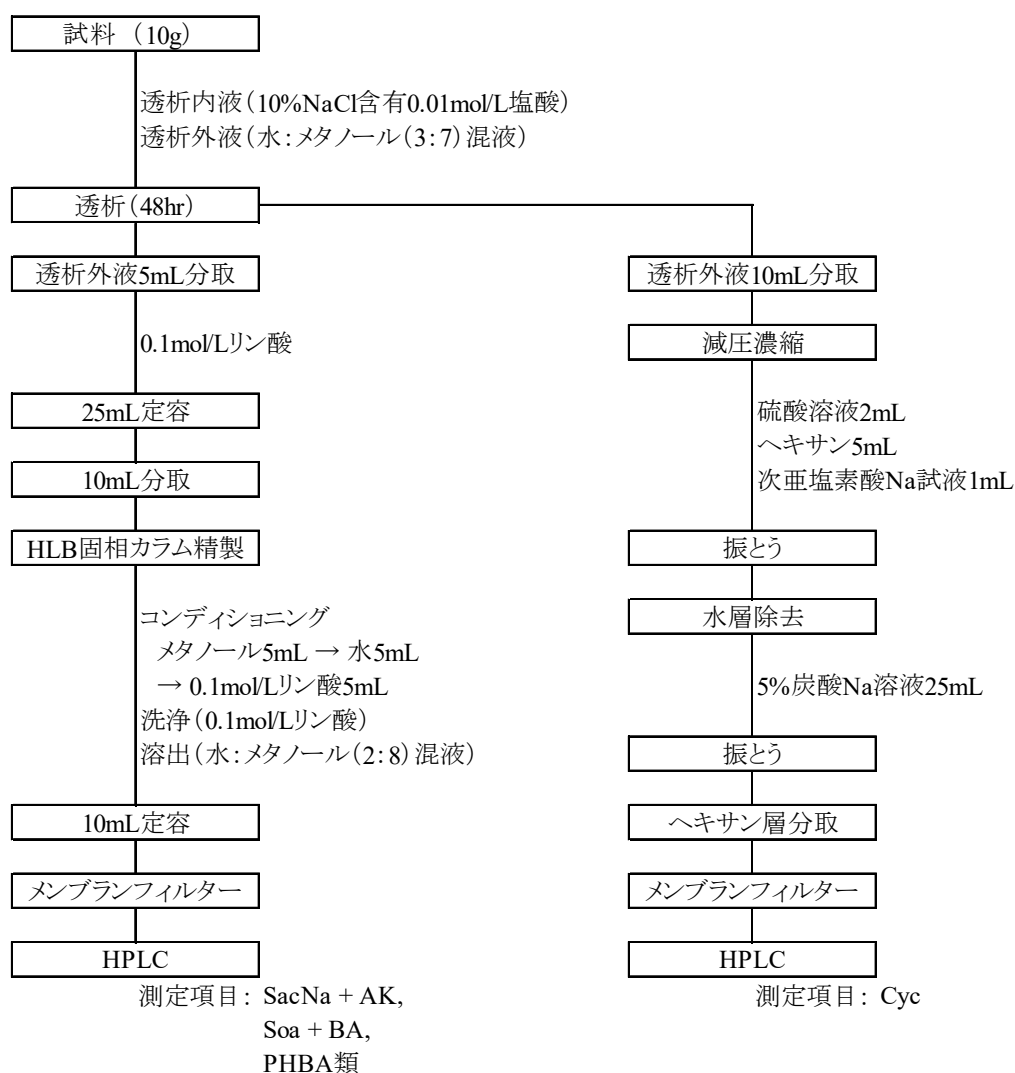


図1 添加回収試験の処理フロー

①透析処理

試料 10g をビーカーにとり、対象項目の添加量が 200 μ g となるよう標準液を添加した。これを、予め水：メタノール（3：7）混液に浸漬し下端を結んだ透析膜チューブ内に入れ、透析内液用溶液 20mL で満たし、極力空気を排除しチューブの上端を結んだものをメスシリンダーに入れ、チューブ外側を透析外液用溶液で満たして 200mL とした。メスシリンダーの口をシールし、随時転倒攪拌しながら室温で 48 時間透析を行った。

②SacNa、AK、BA、SoA、DHA 及び PHBA 類の試験溶液の調製

透析後、得られた透析外液を 5mL 分取し、0.1mol/L リン酸溶液で全量を 25mL とした。これ

を 10mL とり、予めメタノール、水、0.1mol/L リン酸溶液の順に各 5mL を通液しコンディショニングした固相カラムに負荷し、0.1mol/L リン酸 5mL で洗浄後、水：メタノール（2：8）混液で溶出して 10mL に定容したものをシリンジフィルターでろ過し試験溶液とした。

③Cyc の試験溶液の調製

透析後、得られた透析外液 10mL をナスフラスコに分取し、40℃以下で 3mL 程度まで減圧濃縮し、メタノールを留去した。濃縮液を分液ロートに移し、ナスフラスコを水 2.5mL で 3 回洗浄し、洗浄液は分液ロートに合わせた。分液ロートに硫酸溶液 2mL、ヘキサン 5mL、次亜塩素酸ナトリウム試液 1mL を加え 1 分間振とう後、静置した。水層を除去した後、5%炭酸水素ナトリウム溶液 25mL を加え 1 分間振とう後、静置した。水層を除去した後、ヘキサン層を分取してシリンジフィルターでろ過し試験溶液とした。

3 結果及び考察

(1) 精製方法の検討

初期の検討では、透析後の透析外液を 0.1mol/L リン酸溶液で 4 倍に希釈したものを 2.5mL 分取し、予めメタノール 5mL、水 5mL の順に通液しコンディショニングした HLB 固相カラム（60mg）に負荷し、水 5mL で洗浄後に溶出する方法で行っていたが、AK の回収率が 48.3% という結果であった。固相カラム洗浄液を確認したところ、33%相当量が洗浄過程で流出していたことが判明した。

このことを踏まえ、HLB 固相カラムに AK を十分に保持させるため、カラムのコンディショニングの最終段に 0.1mol/L リン酸溶液 5mL の通液を追加するとともに、固相カラム洗浄溶媒にも 0.1mol/L リン酸溶液を用いることとした。

続いて、固相カラムからの溶出溶媒の組成の検討のため、水：メタノール（1：1）混液 5mL で溶出した後、メタノール 5mL で溶出する 2 段階溶出とし、それぞれの溶出液について回収率を算出した。結果を表 3 に示す。

固相カラムのコンディショニング及び洗浄溶媒の変更により、洗浄液への AK の流出は見られなくなった。また、SacNa 及び AK については水：メタノール（1：1）混液で全量が溶出されるが、SoA、BA 及び PHBA 類の溶出には、よりメタノール比率の高い溶媒が必要であることが示唆された。

表 3 固相カラムの洗浄液及び溶出液における対象項目の回収率（%）

項 目	洗浄液	溶出溶媒	
		水：メタノール（1：1）	メタノール
SacNa	0	94	0
AK	0	93	0
SoA	0	81	10
BA	0	49	42
PHBA 類	0	0	102

溶出溶媒についての検討を重ねた結果、水：メタノール（2：8）混液 10mL で溶出することにより、Cyc を除く全対象項目について、表 4 に示すとおり、88.8～103.1%の良好な回収率を得ることができた。

表 4 水：メタノール（2：8）混液による溶出における回収率（%）

	SacNa	AK	BA	SoA	DHA
回収率（%）	94.1	99.1	88.8	101.5	98.8
	PHBA-Et	PHBA-iPr	PHBA-Pr	PHBA-iBu	PHBA-Bu
回収率（%）	102.1	102.8	103.1	102.2	99.4

（2）透析時間に関する検討

高タンパク・高脂質食品試料（コーンチップス）を用いた検討試験において、PHBA 類の一部で、回収率が低く、ばらつきも大きい結果が見られた。そこで、透析時間を 24hr から 48hr に変更したところ、図 2 のとおり回収率及び RSD（n=3）に改善が見られた。

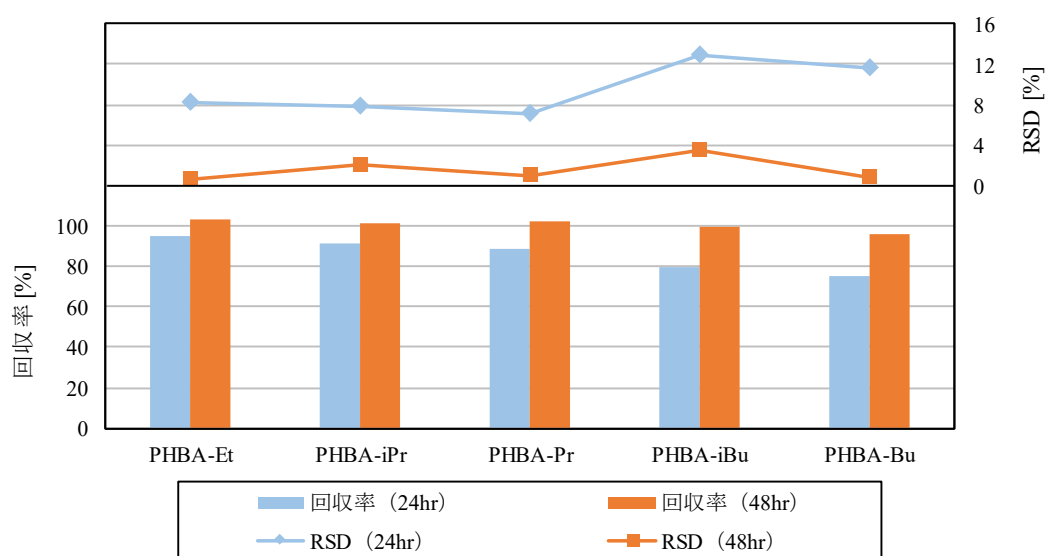


図 2 透析時間と回収率及び RSD の比較（PHBA 類）

（3）透析温度に関する検討

冬季に実施した、高タンパク・高脂質食品試料（クラッカー及びコーンチップス）を用いた検討試験において、PHBA 類の回収率の低下とばらつきがみられた。透析過程における温度の違いが影響した可能性が考えられたため、透析温度の違いによる回収率・ばらつきへの影響について確認を行った。透析温度 4℃と 24℃で比較したところ、図 3 に示すとおり、4℃では先の検討試験と同様に回収率の低下とばらつきが出現し、24℃では良好な回収率と RSD が得られた。

なお、透析温度により回収率及び RSD に影響が出たのは PHBA 類のみであった。

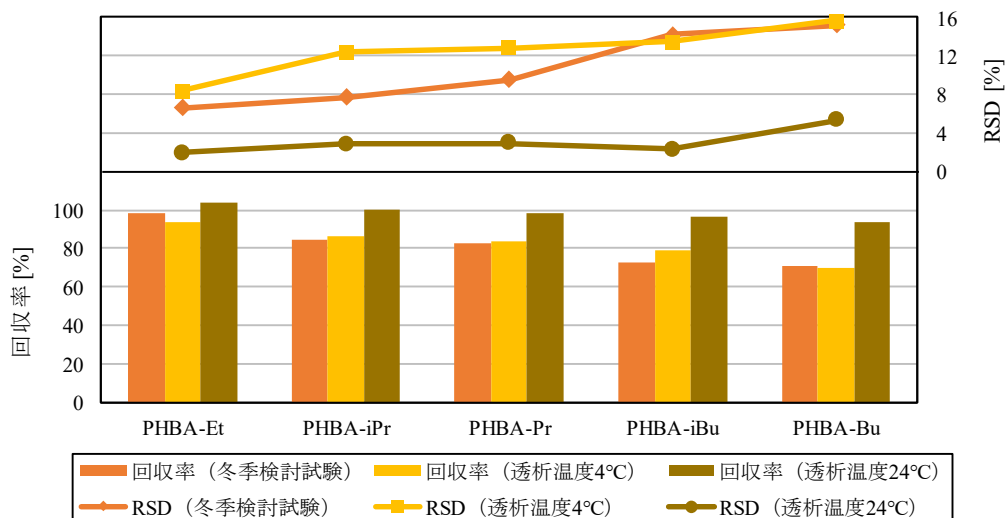


図3 透析温度と回収率及びRSDの比較 (PHBA類)

(4) SacNa 及び AK の HPLC 測定における移動相に関する検討

現行の SacNa 及び AK の HPLC 測定における移動相には、1%リン酸：アセトニトリル (4：6) を用いている。図 1 に示した方法により処理した試験溶液を同移動相比率で測定したところ、SacNa と夾雑物のピークの重なりが認められたため、移動相比率の検討を行った。

1%リン酸の比率を高め、1%リン酸：アセトニトリル (7：3) としたところ、夾雑ピークとの重なりを回避することができた。(図 4)

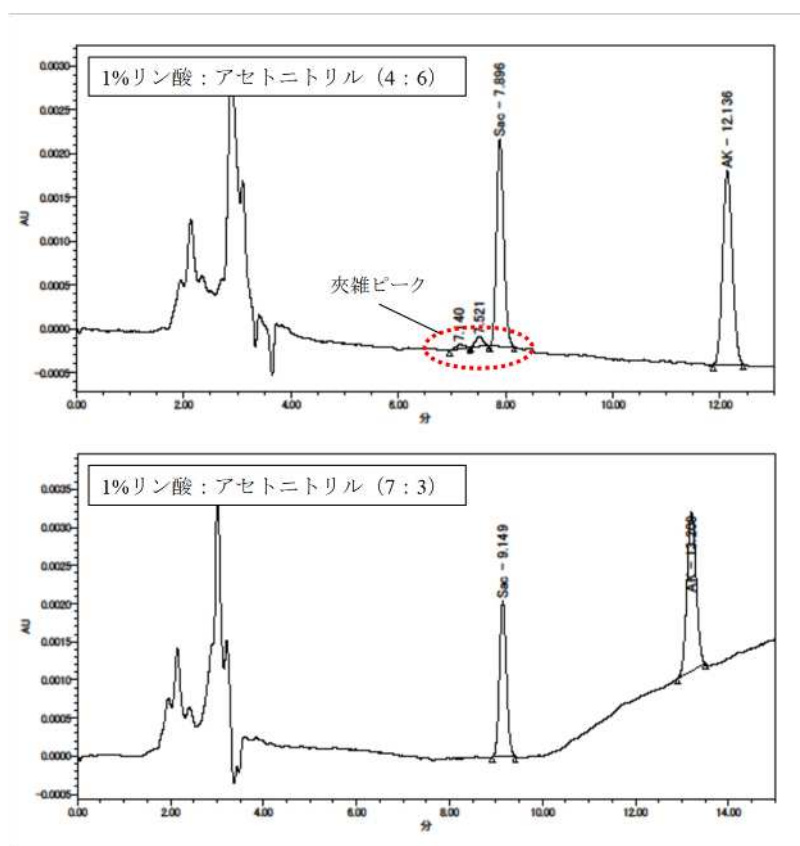


図4 HPLC 移動相比率の変更による夾雑ピークの回避

(5) Cyc の反応操作に関する検討

検討初期段階では、透析後の透析外液（水：メタノール（3：7）混液）を 10mL とり、そのまま N,N-ジクロロシクロヘキシルアミン化の反応操作を行っていたが、Cyc の回収率は 54.5% という結果であった。

透析外液に含まれるメタノールの残存の影響と考え、減圧濃縮によりメタノールを除去した後に反応操作を行ったところ、回収率は 89.1% に改善した。

(6) 添加回収試験結果

表 1 に示した 4 種類の試料を用い、2 (5) に示した方法により実施した添加回収試験の結果を表 5 に示す。対象項目 11 種において、回収率が 78.2~106.1% であった。再現性についても、RSD (n=3) が 0.5~6.7% であった。

表 5 添加回収試験結果一覧（上段：平均回収率%、下段()内：RSD%、n=3）

試料	SacNa	AK	Cyc	SoA	BA	DHA
黄桃缶詰	97.6 (1.3)	94.1 (2.9)	87.9 (3.6)	105.8 (1.3)	102.9 (2.4)	99.1 (0.6)
ケチャップ	95.0 (2.8)	92.0 (1.1)	98.0 (2.5)	103.6 (3.3)	106.1 (0.5)	100.9 (1.5)
クラッカー	93.1 (1.1)	93.7 (2.0)	90.9 (2.4)	102.7 (2.4)	103.5 (4.0)	98.5 (1.3)
コーンチップス	88.7 (0.5)	89.7 (4.4)	78.2 (5.8)	102.7 (0.8)	100.9 (2.1)	95.8 (2.6)

試料	PHBA-Et	PHBA-iPr	PHBA-Pr	PHBA-iBu	PHBA-Bu
黄桃缶詰	100.3 (0.7)	98.2 (1.9)	97.4 (1.6)	96.8 (3.9)	92.7 (6.7)
ケチャップ	92.6 (1.1)	99.0 (0.5)	101.5 (6.1)	99.1 (1.2)	98.3 (1.3)
クラッカー	103.6 (0.8)	101.2 (1.2)	97.1 (2.2)	94.0 (1.4)	86.9 (1.8)
コーンチップス	103.8 (1.9)	99.7 (2.8)	97.8 (3.0)	96.8 (2.3)	93.6 (5.4)

4 まとめ

文献¹⁾を参考に、甘味料（SacNa 及び AK）並びに保存料（SoA、BA、DHA 及び PHBA 類）の試験溶液を透析法により同時に調製する方法について検討した。

甘味料の精製には、現在は、C18 カラム及び強陰イオン交換型カラムの 2 種類の固相カラムを使用しているが、今回検討した方法では、HLB カラムのみで精製が可能のため、簡便かつ省コストな方法であると考えられる。

PHBA 類に関しては、透析温度に注意する必要がある、冬季などには、断熱材で保温するなど、

液温の低下を避ける対策が必要である。

指定外甘味料である Cyc に関しては、透析外液に含まれるメタノールを減圧濃縮により除去した後、N,N-ジクロロシクロヘキシルアミン化の反応操作を行うことにより、良好な回収率が得られた。

文 献

- 1) 澤崎加奈恵, 平井知里, 山岸 浩. 透析及び固相抽出による食品中の保存料および甘味料の分析. 福井県衛生環境センター年報, 14, 40-44 (2015).

LC/MS/MSによる植物性自然毒の一斉分析法の検討

衛生科学室 池乗敬昭 小池敬信

概要

調理食品試料(カレー)中に含まれる植物性自然毒11種のLC/MS/MSによる一斉分析法について検討した。検討した試験法で添加回収試験(n=5)を実施した結果、11項目中8項目で、70~120%を満たす回収率が得られた。残る3項目(ジェルビン、ベラトラミン及びジェサコニチン)は、回収率が70%を下回ったものの、試料中の有毒成分を定性的に検出する用途では十分に使用できるレベルであると考えられた。なお、併行精度は、相対標準偏差(RSD)が10%未満と良好であった。

1 はじめに

有毒植物による食中毒は、毎年、全国各地で発生が報告されており、本市においても、過去にイヌサフランやスイセンの誤食による中毒事故が発生している。

事故発生時の調査において、原因植物の現物が残されていない場合など、理化学検査により調理残品から毒成分を特定するニーズが想定されるが、植物毒の分析に関する公定法は示されていないのが現状である。

当所では、令和2年度、地方衛生研究所全国協議会が日本公衆衛生協会からの委託で実施した地域保健総合推進事業(北海道・東北・新潟ブロックにおける精度管理事業)を通じて、調理食品試料(カレー)中に含まれるコルヒチン(イヌサフランの有毒成分)の分析に取り組み、LC/MS/MSによる分析法を構築した。その後、同分析法をベースとし、他の有毒植物の毒成分の分析についても検討を行ったので報告する。

2 方法

(1) 対象成分

過去に全国で起こった有毒植物による食中毒の中で、誤食事例の多い5種の有毒植物の毒成分11種(表1)を対象とした。

表1 分析対象成分

有毒植物	間違いやすい食用植物	毒成分
イヌサフラン	(葉) ギョウジャニンニク (球根) ジャガイモ	コルヒチン
スイセン	ニラ	リコリン ガランタミン
チョウセンアサガオ	(葉) モロヘイヤ (根) ゴボウ	スコポラミン アトロピン
バイケイソウ	ギョウジャニンニク	ジェルビン ベラトラミン
トリカブト	ニリンソウ	アコニチン ジェサコニチン ヒパコニチン メサコニチン

(2) 試料

調理食品試料にはカレーを用いた。市販のカレールーを、標準的な分量の水(加熱した蒸留水)で溶き、放冷したものを添加回収試験用のベース試料として用いた。

(3) 標準溶液

アコニチン、ジェサコニチン、ヒパコニチン及びメサコニチンについては、4種混合標準物質 0.35mg をメタノール 5mL で溶解し、アコニチン 10 μ g/mL、ジェサコニチン 10 μ g/mL、ヒパコニチン 30 μ g/mL、メサコニチン 20 μ g/mL のアルカロイド 4種混合標準原液とした。

その他 7種は、各標準物質をメタノールで溶解し、100 μ g/mL としたものを各標準原液とした。なお、標準物質が水和物等の化合物であるものについては、水和水等を含まない量として調製した。

アルカロイド 4種混合標準原液及びその他 7種の各標準原液をそれぞれ分取し、1 μ g/mL の 11種混合標準液(メタノール溶液)を調製し、これを段階的に分取し、メタノールで希釈して 0.5~100ng/mL (ヒパコニチンは 1.5~300ng/mL、メサコニチンは 1~200ng/mL) とした溶液を検量線用標準溶液として用いた。

(4) 添加回収試験方法

試料 5.0g を PP 製 50mL 遠沈チューブにとり、対象成分の添加量が 9 μ g (ヒパコニチンは 27 μ g、メサコニチンは 18 μ g) となるよう混合標準溶液を添加し、セラミックホモジナイザー(50mL チューブ用)を 1 個入れた。

そこへ、水:メタノール(8:2)混液を 15mL 加え、250spm で 5 分間水平振とう後、3000rpm で 5 分間遠心分離し、上清を 5B ろ紙で吸引ろ過した。この操作を 3 回繰り返す、ろ液を合わせて 50mL に定容し抽出溶液とした。

抽出溶液を 5mL 分取し、予めメタノール 10mL、水 10mL の順でコンディショニングした固相カラム(Oasis HLB、500mg/6cc)に負荷し、固相カラムを水:メタノール(8:2)混液 10mL で洗浄した後、水:メタノール(2:8)混液で溶出させ、10mL に定容し精製溶液とした。

精製溶液をメタノールで 10 倍に希釈し、孔径 0.22 μ m メンブランフィルターでろ過したものを試験溶液とした。(図 1)

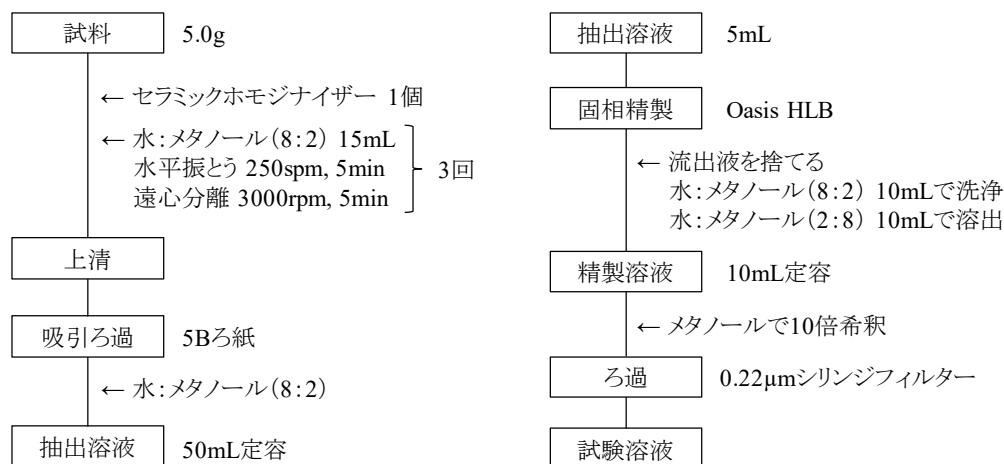


図 1 調理食品試料(カレー)からの対象成分の抽出・精製方法

(5) 装置及び測定条件

対象成分の測定には、高速液体クロマトグラフ質量分析装置（Waters 社製 ACQUITY UPLC H-Class + Xevo TQD）を使用した。各種条件は、表 2 及び表 3 に示すとおり。

表 2 LC/MS/MS 測定条件

カラム	Imtakt Scherzo SM-C18MF (3 μ m, 2 \times 150 mm) 40 $^{\circ}$ C				
LC 条件	注入量: 5 μ L 流量: 0.2mL/min				
	グラジエント				
	時間 [min]	0	10	15	20
	A [%]	90	5	90	90
B [%]	10	95	10	10	
A: 10mmol/L ギ酸アンモニウム水溶液 B: メタノール					
MS 条件	イオン化モード: ESI(+) イオンソース温度: 150 $^{\circ}$ C 脱溶媒ガス温度: 350 $^{\circ}$ C 脱溶媒ガス流量: 1000L/hr				

表 3 保持時間及び MRM 条件 (定量イオン)

項目	保持時間 [min]	CV [V]	CE [eV]	Q1 > Q3 [m/z]
コルヒチン	9.16	30	20	400.2 > 358.2
リコリン	7.70	30	20	288.1 > 147.1
ガランタミン	8.51	20	20	288.1 > 213.1
スコポラミン	8.59	30	30	304.0 > 138.0
アトロピン	9.63	40	20	290.2 > 124.2
ジェルビン	13.27	50	30	426.3 > 114.1
ベラトラミン	12.90	50	30	410.5 > 295.3
アコニチン	11.80	60	50	646.7 > 105.2
ジェサコニチン	11.91	60	50	676.8 > 135.1
ヒパコニチン	11.80	60	60	616.7 > 105.1
メサコニチン	11.53	60	50	632.7 > 105.2

3 結果及び考察

(1) LC/MS/MS 条件の検討

既報^{1,2)}を参考に 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（ヒパコニチン 1.5ng/mL、他 1ng/mL）の測定で得られた MRM クロマトグラムは図 2 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、表 4 に示す濃度範囲における 6 点から成る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。

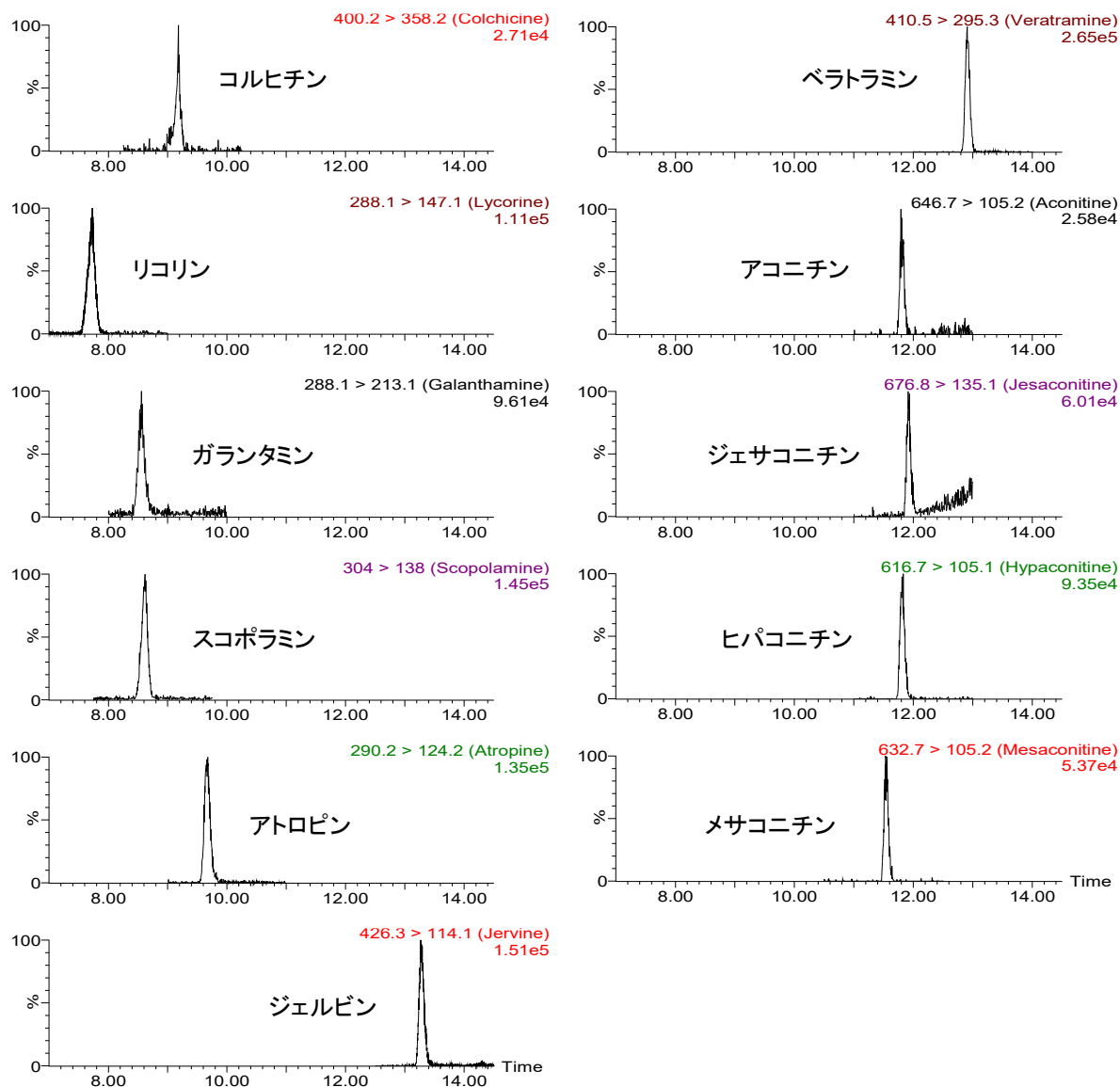


図2 検量線用標準液（ヒパコニチン 1.5ng/mL、他 1ng/mL）のMRMクロマトグラム

表4 検量線濃度範囲と相関係数

項目	検量線範囲 ng/mL	相関係数 R	項目	検量線範囲 ng/mL	相関係数 R
コルヒチン	1 — 50	0.999976	ベラトラミン	1 — 50	0.999990
リコリン	1 — 50	0.999977	アコニチン	1 — 50	0.999987
ガランタミン	1 — 50	0.999994	ジェサコニチン	1 — 50	0.999915
スコポラミン	1 — 50	0.999867	ヒパコニチン	1.5 — 60	0.999986
アトロピン	1 — 50	0.999673	メサコニチン	1 — 40	0.999838
ジェルビン	1 — 50	0.999862			

(2) 抽出・精製方法の検討

今回の検討では、試験用試料に肉や野菜などの固形分を含まないカレールーを使用したため、簡易的にセラミックホモジナイザーを PP チューブに入れて水平振とうする方法で磨砕したが、処理としては十分であると思われた。実際には、試験する試料の状態によって、フードカッター等による細切や回転刃式ホモジナイザーによる磨砕など、適切な方法の選択が望ましいと思われた。

カレールーには塩分、糖分、脂質などが含まれるため、分析装置への負荷を下げ、マトリックス効果を抑制するため、抽出溶液の固相カラム精製を行った。精製用固相カラムについては、普段から食品添加物の検査で使用するため在庫している C18 カラム (Waters 社製 Sep-Pak Vac C18 1g/6cc) 及び HLB カラム (Waters 社製 Qasis HLB 500mg/6cc) を検討したが、抽出溶媒及びカラム洗浄溶媒 (いずれも水・メタノール混液) の溶媒混合比率を様々に変えてみた際に、水：メタノール (8:2) 混液によるカラム洗浄過程で C18 カラムからリコリンが流出してしまったこと、抽出溶媒を水のみから水：メタノール (8:2) 混液としたところ HLB カラムではジェルビン及びベラトラミンの回収率に若干の改善が見られ、リコリンの流出もなかったことなどから、図 1 に示す抽出・精製条件に至った。

(3) 添加回収試験

検討した試験法で実施した添加回収試験 (n=5) の結果を表 5 に示す。11 項目中 8 項目で、79.2%~101%の回収率が得られた。ジェルビン、ベラトラミン及びジェサコニチンの 3 項目は、回収率が 70%を下回る結果となったが、試料中の有毒成分を定性的に検出することは十分に可能と考えられた。

なお、併行精度は、相対標準偏差 (RSD) が 0.5~2.0%と良好な結果が得られた。

表 5 添加回収試験結果 (n=5)

項目	試験溶液理論値	測定値平均	回収率平均	RSD
	ng/mL	ng/mL	%	%
コルヒチン	9	8.44	93.8	2.0
リコリン	9	8.56	95.1	1.2
ガランタミン	9	8.36	92.9	1.0
スコポラミン	9	8.79	97.7	0.6
アトロピン	9	9.08	101	0.5
ジェルビン	9	6.00	66.7	1.0
ベラトラミン	9	4.95	55.0	1.0
アコニチン	9	7.13	79.2	0.7
ジェサコニチン	9	5.27	58.6	0.9
ヒパコニチン	27	21.6	80.0	1.0
メサコニチン	18	15.9	88.3	1.9

4 まとめ

調理食品試料（カレー）中に含まれる植物性自然毒 11 種の LC/MS/MS による一斉分析法について検討した。

検討した方法による添加回収試験（n=5）の結果、11 項目中 8 項目で、一般的に定量試験における真度（回収率）の目標値とされる 70～120%を満たす結果が得られた。残る 3 項目（ジェルビン、ベラトラミン及びジェサコニチン）は、定量試験に係る同目標値は満たさなかったものの、試料中の有毒成分を定性的に検出する用途では十分に使用できるレベルであると考えられた。併行精度は、相対標準偏差（RSD）が 10%未満と良好であった。

今回の検討で使用した、標準品以外の試薬類、精製用固相カラム、器具等は、普段から試験室に常備されているものばかりである。食中毒事故調査に係る検査は、依頼があった際には速やかに実施できる必要があり、常備品で対応可能であることは、本検討分析法の一つのメリットであると思われる。

文 献

- 1) Oishi, A., Nagatomi, Y., Suzuki K. Simultaneous LC-MS/MS Determination of 18 Plant Toxins in Beverages. *Shokuhin Eiseigaku Zasshi*, 60, 108-112 (2019).
- 2) 茶屋真弓, 原田卓也, 吉田純一. LC/MS/MSによる植物性自然毒の迅速一斉分析法の検討. *鹿児島県環境保健センター所報*, 19, 67-71 (2018).

新潟市河川における水生底生生物実態調査（第 19 報）

環境科学室 青木幹彦 松田哲明 藤田裕美

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 2 年度は、同様の手法で信濃川水系の 4 回目の調査を行った。令和 2 年度の ASPT 値で河川水質の良好性をみると、中ノ口川の地点では「良好」、能代川の地点では「良好」の評価となった。採集時期を 5 月上旬と早めたため、羽化する前に水生生物を採集でき、ASPT 値が高くなったと推測された。

信濃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、調査対象を検討しつつも、今後も調査を継続して行っていきたい。また、令和 2 年度は、西川の上流である矢川についても調査を行った。

1 はじめに

当所では、新潟市内の公共用水域の水質検査を定期的に行っている。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、これまでも市内の主な河川について水生底生生物調査を実施してきたが、令和 2 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 2 年 5 月 1 日

(2)調査地点 (図 1)

信濃川水系

St-1 両郡橋

(中ノ口川, 西蒲区)

St-2 結地先

(能代川, 秋葉区)

St-3 弥彦麓一区

(矢川, 西蒲原郡弥彦村)

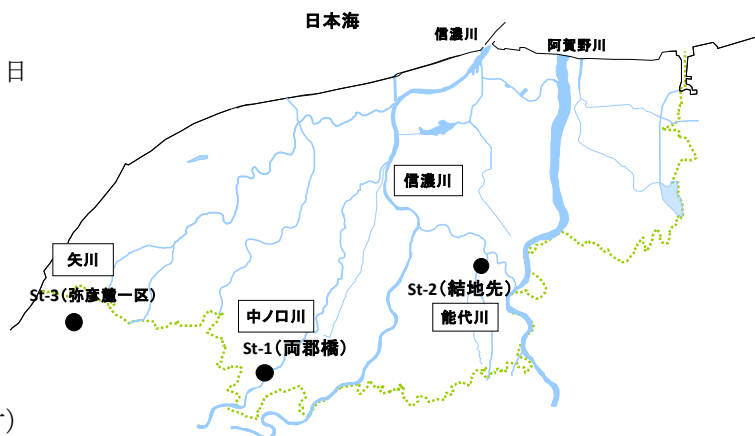


図 1 調査地点

(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検査を行った。

(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 法その他、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

信濃川水系

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-1 の中ノ口川両郡橋は、川幅 30m、採集地点の水深 20cm で、滞留していた。川底は泥で水草が生え、両岸とも草や低木が繁り、河畔は畑地や住宅だった。指標生物はスコア 8 のフタオカゲロウ科、キタヨコエビ科、スコア 6 のユスリカ科(腹鰓なし)や、スコア 4 のガムシ科が採集された。令和 2 年度は平成 30 年度と比べ、総科数は 4 と変わらないが、ASPT 値は 4.8 から 6.5 となり、Shannon 指数は 1.6 から 1.8 となった。指標生物の個体数は 5、指標外では 6 であった。

① -2 St-2 の能代川結地先は、川幅 20m、採集地点の水深 40cm で、流速約 30 cm/s だった。川底は泥で水草が生え、両岸とも草や低木が繁り、河畔には住宅が見られた。指標生物はスコア 8 のフタオカゲロウ科、キタヨコエビ科、スコア 6 のカワトンボ科、ユスリカ科(腹鰓なし)、スコア 2 のミズムシ科が採集された。ASPT 値は 6.0、総科数は 5 であった。平成 30 年度と比較して ASPT 値は 5.6 から 6.0 とほぼ変化はなかったが、総科数は 8 から 5 へと減り、Shannon 指数も 2.0 から 1.7 となった。

① -3 St-3 の矢川弥彦麓一区は、弥彦村から西蒲区をへて西川に合流する矢川の上流域にある。川幅約 1m、水深約 10cm、流速約 50cm/sec で、川底は礫である。岸には木や草が茂っている。周辺に人家は見られない。指標生物はスコア 9 のヒラタカゲロウ科やトビイロカゲロウ科、アミメカワゲラ科が採集されたが、スコア 3 のオニヤンマ科やスコア 2 のヒル綱も採集された。平成 22 年度と比べ、ASPT 値は 8.0 から 7.1 とやや低くなっている。総科数は 8 から 12 へと増え、Shannon 指数は 2.1 から 2.2 となった。

表2 河川及び周辺の状況

調査項目	調査地点		St-1	St-2	St-3	
			中ノ口川両郡橋	能代川結地先	矢川弥彦麓一区	
			西蒲区六分	秋葉区荻島	西蒲原郡弥彦村	
川幅(m)			30	20	1	
水深(cm)			20	40	10	
採集範囲(m)			約5m, 左岸	約5m, 左岸	約5m, 左岸～右岸全て	
流速(cm/s)			調査地点は滞留	30	50	
水際線	(右岸)			泥, 水草	泥, 水草	石, 土, 水草
	(左岸)			泥, 水草	泥, 水草	石, 土, 水草
川床型			淵	淵	瀬・淵 両方	
川底			泥	泥	礫	
河原	(右岸)			泥, 低木, 草	泥, 低木, 草	低木, 草
	(左岸)			泥, 低木, 草	泥, 低木, 草	低木, 草
河畔の状況	(右岸)			草・木まばら 畑地まばら, 住宅地	草まばら 住宅地	草・木 山の中
	(左岸)			草・木まばら 畑地まばら, 住宅地	草まばら 住宅地	草・木 山の中

表3 水質評価結果（信濃川水系）

(a) スコア法

指標生物			中ノロ川 両郡橋		能代川 結地先		矢川 弥彦麓一区	
目	科	スコア	H30	R2	H30	R2	H22	R2
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					○	
	オニヤンマ科	3						○
カワゲラ目	オナシカワゲラ科	6						
	アミメカワゲラ科	9					○	○
トビケラ目	シマトビケラ科	7					○	○
コウチュウ目	ガムシ科	4		○				
ハエ目	ガガンボ科	8					○	○
	チョウバエ科	1						
	ユスリカ科(腹鰓あり)	2			○			
	ユスリカ科(腹鰓なし)	6	○	○	○	○		○
モノアラガイ目	サカマキガイ科	1						
ミミズ綱	ミミズ綱(エラミミズ)	1	○					
	ミミズ綱(その他)	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		○		○		○
ワラジムシ目	ミズムシ科	2			○	○		
総スコア			19	26	45	30	64	85
総科数			4	4	8	5	8	12
ASPT値			4.8	6.5	5.6	6.0	8.0	7.1

(b) 水質階級法

水質階級	指標生物	中ノロ川 両郡橋		能代川 結地先		矢川 弥彦麓一区	
		H30	R2	H30	R2	H22	R2
I (きれいな水)	ヒラタカゲロウ類					○	○
	カワゲラ類					○	●
	ヨコエビ類		●	●	○	○	○
II (ややきれいな水)	コオニヤンマ等					○	
III (きたない水)	イソコツブムシ類		○		○		
	ミズムシ			○	○		
IV (とてもきたない水)	アメリカザリガニ	●		○			
	サカマキガイ						
	チョウバエ類						
	エラミミズ	○					
	ユスリカ類(腹鰓あり)			○			
水質階級の判定		IV	I	I	I	I	I

○：採取された生物 ●：数が多く採取された生物

表4 総個体数(信濃川水系)

指標生物			St-1		St-2		St-3	
			中ノ口川 両郡橋		能代川 結地先		矢川 弥彦麓一区	
目	科	スコア	H30	R2	H30	R2	H22	R2
カゲロウ目	フタオカゲロウ科	8	7	1	3	1		
	ヒメフタオカゲロウ科	8						9
	ヒラタカゲロウ科	9					1	19
	コカゲロウ科	6						
	トビイロカゲロウ科	9						2
	マダラカゲロウ科	8					1	13
	モンカゲロウ科	8					1	15
トンボ目	カワトンボ科	6			13	1		
	ムカントンボ科	9			1			
	サナエトンボ科	7					1	
	オニヤンマ科	3						3
カワゲラ目	オナシカワゲラ科	6						
	アミメカワゲラ科	9					1	21
トビケラ目	シマトビケラ科	7					1	2
コウチュウ目	ガムシ科	4		1				
ハエ目	ガガンボ科	8					1	6
	チョウバエ科	1						
	ユスリカ科(腹鰓あり)	2			1			
	ユスリカ科(腹鰓なし)	6	8	1	3	2		5
モノアラガイ目	サカマキガイ科	1						
ミミズ綱	ミミズ綱(エラミミズ)	1	1					
	ミミズ綱(その他)	4	1		3			
ヒル綱	ヒル綱	2					5	
ヨコエビ目	ヨコエビ科	8			15		1	
	キタヨコエビ科	8		2		1		2
ワラジムシ目	ミズムシ科	2			1	1		
総個体数			17	5	40	6	8	102

<ASPT指標外>

			St-1		St-2		St-3	
			中ノ口川 両郡橋		能代川 結地先		矢川 弥彦麓一区	
目	科		H30	R2	H30	R2	H22	R2
トンボ目	イトトンボ科		1					
エビ目	ザリガニ科		6		2			
	ヌマエビ科		1	4	2			
	ユンボヨコエビ科			1				
ワラジムシ目	コツブムシ科			1	5	1		
	アメンボ		1					
ハエ目	オドリバエ科							1

※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 理化学検査結果及び生物指標のまとめ

表5に理化学検査結果を示した。概ね例年と同じであったが、St-3の今年度のpHが8.0とやや高くなっていた。また、St-1及びSt-2の透視度及びSSから、この2地点では、底質の巻き上げなどにより、濁りの状況が変動しやすいと思われた。

表6に生物指標のまとめについて示した。ASPT値においてSt-1及びSt-2を2年前の値と比較すると、両地点とも改善が見られた。St-3は10年前よりやや低くなったものの、7.1と良好な値であった。ここで、St-3のShannon指数は2.2と今年度の調査で最も高く、水環境が良好なだけでなく、生息場所が比較的变化に富んでおり、様々な種に対応していると推測された。また、水質階級法では、指標種が少ないため変動はあるものの、今年度は3地点とも「きれいな水」を示す水質階級Iとなった。

表5 理化学検査結果(信濃川水系)

調査地点 調査項目	St-1		St-2		St-3	
	中ノ口川 両郡橋		能代川 結地先		矢川 弥彦麓一区	
	H30	R2	H30	R2	H22	R2
天候	晴れ	曇り	晴れ	曇り	小雨	曇り
気温(°C)	25.3	24.1	21.9	20.8	12.2	20.8
水温(°C)	16.5	16.5	14.8	14.8	12.2	14.6
透視度(度)	21.8	50 \leq	34.2	19	100 \leq	50 \leq
pH	7.3	7.5	6.9	7.0	7.4	8.0
DO (mg/l)	11	11	9.4	8.9	9.6	11
SS (mg/l)	32	8	13	35	-	2
電気伝導率(mS/m)	10	11	10	11	24	27
底質の乾燥減量(%)	47	45	40	38	-	37
底質の強熱減量(%)	4.7	25	4.5	3.4	-	6.8

表6 生物指標まとめ(信濃川水系)

調査地点 調査項目	St-1		St-2		St-3	
	中ノ口川 両郡橋		能代川 結地先		矢川 弥彦麓一区	
	H30	R2	H30	R2	H22	R2
ASPT値	4.8	6.5	5.6	6.0	8.0	7.1
ASPT値の平均	5.7		5.8		7.6	
総科数	4	4	8	5	8	12
総科数の平均	4.0		6.5		10	
総個体数	17	5	40	6	8	102
多様性指数 (Shannonの式)	1.6	1.8	2.0	1.7	2.1	2.2
水質階級の判定	IV	I	I	I	I	I

※採集範囲が異なるため参考値。

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%値及び ASPT 値の経年変化

図 2 に、各河川の BOD75%値、ASPT 値及び ASPT 値（旧）の経年変化を示した。どちらの地点も変動はあるものの、平成 10 年度から令和元年度までの 22 年間を通してみると、ほぼ横ばい傾向だった。

ASPT 値については、平成 18 年以降、図 2 (a) より、St-1 の中ノ口川両郡橋では 4.8～6.7 の範囲内で変動していた。一方、図 2 (b) より、St-2 の能代川結地先では、緩やかではあるものの、改善している傾向がうかがえた。ASPT 値（旧）でも同様の傾向がみられた。

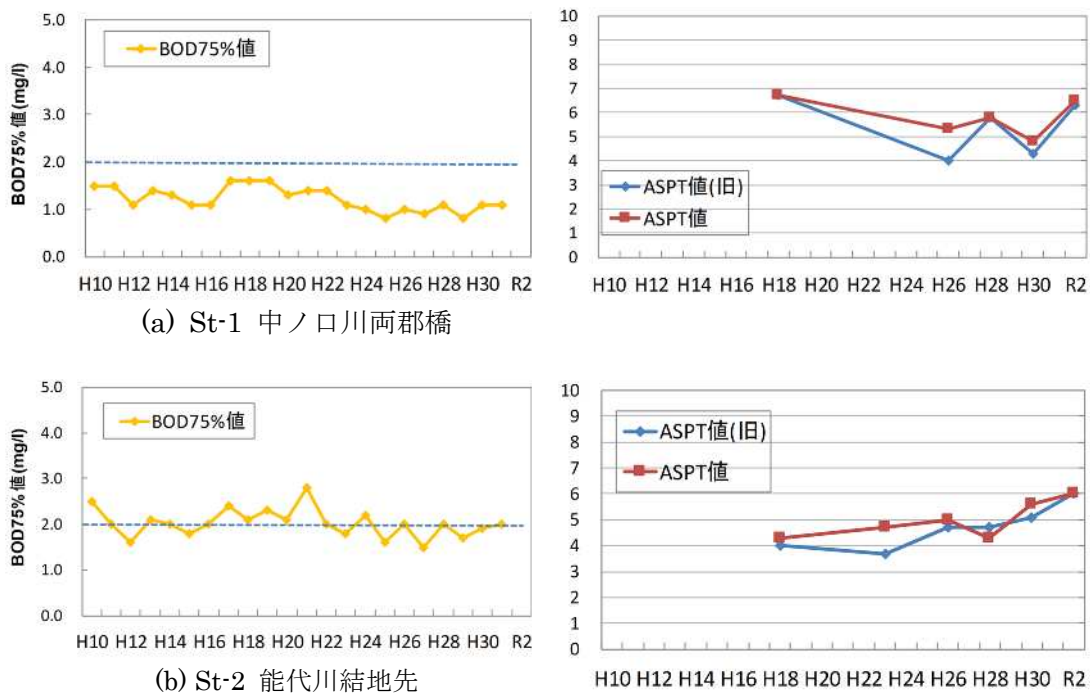


図 2 各河川の BOD75%値及び ASPT 値（旧）の経年変化（信濃川水系）

4 まとめ

令和 2 年度の ASPT 値で河川水質の良好性をみると、St-1 は 6.5、St-2 は 6.0、St-3 は 7.1 となり、全ての地点で「良好」と評価された。水質階級法は、3 地点ともに水質階級 I（きれいな水）であった。

平成 30 年度及び令和 2 年度の ASPT 値を比較すると、St-1 は 4.8 から 6.5、St-2 は 5.6 から 6.0 と、両地点ともに「やや良好」から「良好」の評価となった。採集時期を 5 月上旬と早めたため、羽化する前に水生生物を採集でき、ASPT 値が高くなったと推測された。

令和 2 年度の Shannon 指数（科ごとの個体数で算出）の傾向をみると、St-1 は 1.8、St-2 は 1.7 と同程度であり、St-3 は 2.2 と高く、上流域においては様々な水生生物が生息していると推測された。

5 今後に向けて

今回の調査は、暖冬等の影響を考慮し、羽化する前に採集しようと5月上旬に実施した。調査に必要な指標生物を採集できたと考えられる。次回以後も採集時期を早めに設定し、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、信濃川や阿賀野川では、引き続き調査を継続するとともに、他の河川の調査も検討し、本調査に取り組んでいきたい。

一方、矢川は西川に合流する河川であるが、溪流ということもあり、市内の下流域ではあまり見られない指標生物を採集することができた。また、個体数も多く確保できた。今回の調査で得られた矢川でのデータや標本は、過去の調査に基づく西川下流域の情報を補完するものとして、環境教育等で活用できると考えている。

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：河川の生物学的水域環境評価基準の設定に関する研究，全国公害研究会誌 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

信濃川水系

(1) 調査地点写真



St-1 中ノ口川 両郡橋



St-2 能代川 結地先



St-3 弥彦麓一区



(2) 採取生物写真

St-1 中ノ口川 両郡橋

写真 1-1	
分類目	ワラジムシ目
科	コツプムシ科



写真 1-2	
分類目	コウチュウ目
科	ガムシ科



写真 1-3	
分類目	ハエ目
科	ユスリカ科(腹鰓なし)



写真 1-4	
分類目	カゲロウ目
科	フタオカゲロウ科



写真 1-5	
分類目	ヨコエビ目
科	ヌマエビ科



写真 1-6	
分類目	ヨコエビ目
科	ユンボヨコエビ科



St-2 能代川 結地先

写真 2-1	
分類目	ヨコエビ目
科	キタヨコエビ科



写真 2-2	
分類目	トンボ目
科	カワトンボ科



写真 2-3	
分類目	ワラジムシ目
科	ミズムシ科



St-3 矢川 弥彦麓一区

写真 3-1	
分類目	ハエ目
科	ガガンボ科



写真 3-2	
分類目	ヒル綱
科	ヒラタビル



写真 3-3	
分類目	トビケラ目
科	ナガレトビケラ科



写真 3-4	
分類目	トビケラ目
科	シマトビケラ科



写真 3-5	
分類目	目
科	オドリバエ科



写真 3-6	
分類目	カワゲラ目
科	アミメカワゲラ科



写真 3-7	
分類目	トンボ目
科	オニヤンマ科



写真 3-8	
分類目	カゲロウ目
科	モンカゲロウ科



写真 3-9	
分類目	カゲロウ目
科	ヒラタカゲロウ科



写真 3-10	
分類目	カゲロウ目
科	マダラカゲロウ科



写真 3-11	
分類目	カゲロウ目
科	トビロカゲロウ科



写真 3-12	
分類目	カゲロウ目
科	ヒメフタオカゲロウ科



新潟市沿岸海域における水質汚濁要因調査（2020年度）

環境科学室 中川拓哉 藤田裕美 齋藤真

概 要

新潟市では2009年度より海域の汚濁要因調査を実施してきた。新潟海域は、10年前まではCODが上昇傾向であったが、その後低下に転じ、ここ2、3年は再び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している。

2020年度の調査では、新潟海域No.6、10のCOD年間75%値は環境基準(2mg/L)を超過した。また、新潟海域No.1、3、4、7及び弥彦・米山地先海域No.1～3は環境基準を達成した。

新潟海域No.6では環境基準は超過したものの、前年度と比較するとCODは低く推移した。内部生産量を推計し比較したところ、河川流入の影響が少なかったことが大きな要因であると考えられた。

また、弥彦・米山地先海域No.1～4の地点において、No.4付近に流入する大河津分水路の渡部橋下流での流量等と海域の各種測定項目との相関を調べたが、弥彦海域のCOD漸増傾向の原因は明らかとはならなかった。

1 はじめに

新潟市では、新潟県が定める水質測定計画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。過去に遡ると、2000～2006年度にかけて市沿岸海域のCODが高い状況が続いた時期があり、その状況を受け、2009年度から海域の汚濁要因調査を開始し、これまで継続してきたところである。直近（2019年度）の環境基準値への適合状況は、市内河川に関しては、全調査地点で適合していたが、海域については、弥彦・米山地先海域（弥彦地先）では全3地点がわずかではあるが基準超過となり、新潟海域で適合していたのは6地点中2地点であった。

以下、これまでの水質測定結果を踏まえ、2020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

2020年4月～10月（7月を除く。）の月1回

(2) 試料採取

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

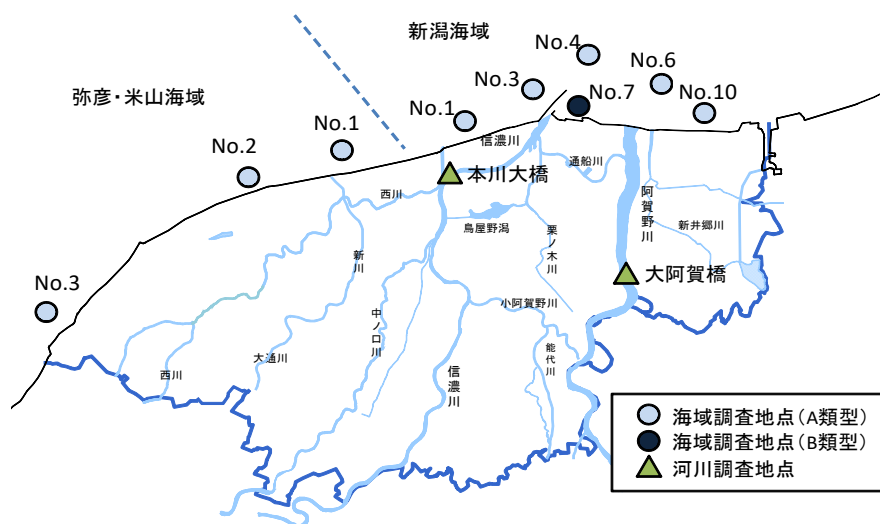


図 1 海域及び河川の調査地点図

(3) 調査項目

水質測定計画 Ⅱ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	クロロフィル a	COD	全窒素	全りん	溶解態 COD	硝酸亜硝酸態窒素	リン酸態リン	BOD
新潟	No.6	混合物	○	○	○	○	○	○	○	○	○
		表層	○	○	—	○	○	○	—	—	—
		中層	○	○	—	○	○	○	—	—	—
		下層	○	○	—	○	○	○	—	—	—
	No.10	混合物	○	○	○	○	○	○	○	○	○
		表層	○	○	—	○	○	○	—	—	—
		中層	○	○	—	○	○	○	—	—	—
		下層	○	○	—	○	○	○	—	—	—
弥彦	No.2	混合物	○	○	○	○	○	○	○	○	
		表層	○	○	—	○	○	○	—	—	—
		中層	○	○	—	○	○	○	—	—	—
		下層	○	○	—	○	○	○	—	—	—
流入河川	阿賀野川	大阿賀橋	○	—	○	○	○	—	○	○	
	信濃川	本川大橋	○	—	○	○	○	—	○	○	

3 結果と考察

(1) 2020 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。測定結果の詳細は付録を参照のこと。
今年度は新潟 No.6、10 の 2 地点が基準を超過し、他 7 地点は基準値を達成した。

表 2 2020 年度 COD 測定結果一覧 (単位 mg/L)

	類型 (基準値)	4月28日	5月25日	6月2日	8月4日	9月29日	10月12日	75%値
新潟No.1	A (2)	1.3	1.4	1.2	2.1	1.9	1.5	1.9
新潟No.3		1.1	1.4	1.2	1.7	1.4	1.5	1.5
新潟No.4		1.1	1.2	1.2	1.9	1.6	1.3	1.6
新潟No.6		1.2	1.5	1.6	2.5	2.5	1.9	2.5
新潟No.7	B (3)	1.4	1.9	1.7	2.7	2.2	1.9	2.2
新潟No.10	A (2)	1.5	2.3	2.3	3.2	1.8	1.8	2.3
弥彦No.1		1.1	1.5	1.5	1.5	1.4	1.1	1.5
弥彦No.2		1.2	1.2	1.3	1.4	1.4	1.3	1.4
弥彦No.3		0.9	1.2	1.3	1.4	1.4	1.5	1.4

色付き背景は基準値を超過したものの

(2) 2020 年度の各海域の COD 概況

ア 新潟 No.1、3、4

いずれの地点も 4 月には環境基準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いたが、環境基準は達成した。

イ 新潟 No.6、10

夏季にかけて高値を示す傾向はこれまでの調査と一致していた。両地点とも基準を超過したが、前年度よりは低い値で推移した。

ウ 新潟 No.7

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

エ 弥彦 No.1~3

No.1、2 は 4 月及び 10 月に低い値を示し、夏季にかけて若干高い値を示した。No.3 は 4 月には低い値で夏から秋にやや高い値となった。3 地点とも環境基準を達成した。

(3) 流入河川の影響について

新潟 No.6、10 は環境基準 (2mg/L) を超過しており、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、10 に焦点をあて、弥彦 No.2 と比較し考察した。

各地点の層別の塩化物イオン濃度を図2に示した。平成29年度既報²⁾の通り、新潟No.6、10においては表層で塩化物イオン濃度の低下、すなわち河川水の流入が見られる。なお、新潟No.6の5、6月では表層の塩化物イオン濃度の低下が少ないようであった。一方、流入河川のない弥彦No.2では8月を除き表、中、下層に目立った違いは見られなかった。

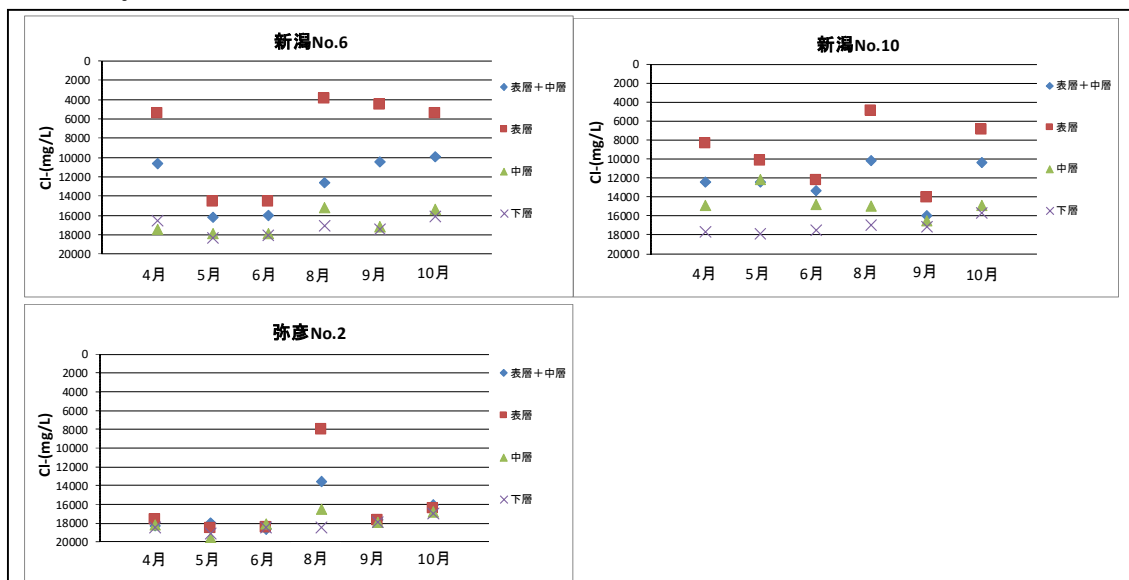


図2 層別の塩化物イオン濃度

各地点の層別のCODを図3に示した。新潟No.6、10は概ね表層でCODが高い結果が見られた。新潟No.10の5、6月で表層+中層の測定値が表層のみの測定値より高値であったが原因は不明であった。また、弥彦No.2は塩化物イオンが低下した8月も含め、その特徴は見られなかった。

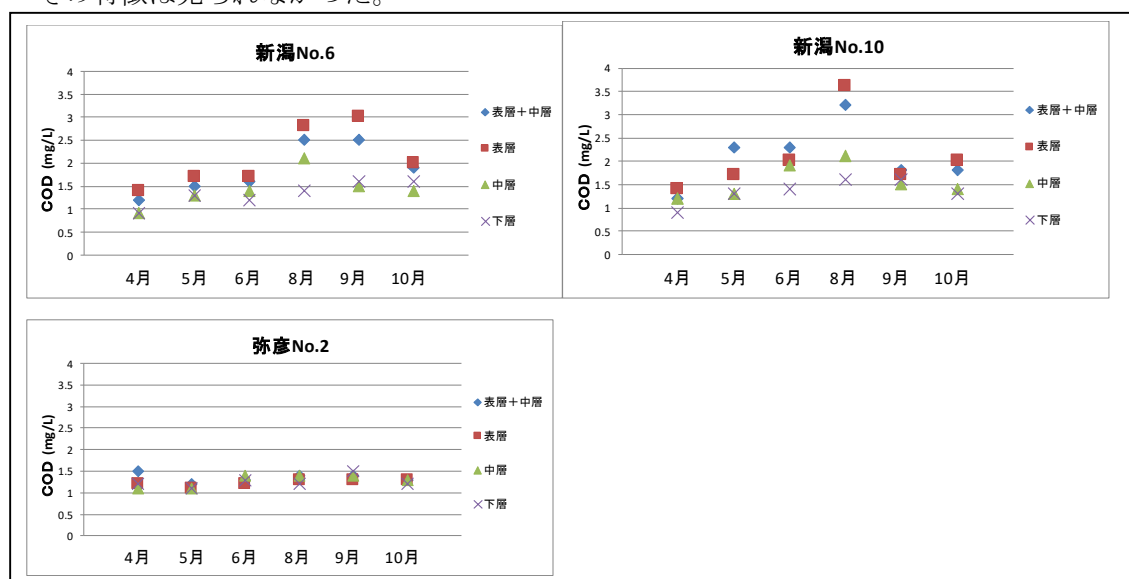


図3 層別のCOD

層別に測定した塩化物イオンと全窒素の関係を図4に示した。新潟 No.6、10 は塩化物イオンの低下、すなわち河川水の流入に伴って全窒素が高くなっている。一方、河川水の流入が基本的のない弥彦 No.2 は、例外的に塩化物イオンが低下した8月の表層を除くと明確な傾向はみられなかった。なお、全りんは全窒素と同様の傾向を示した。

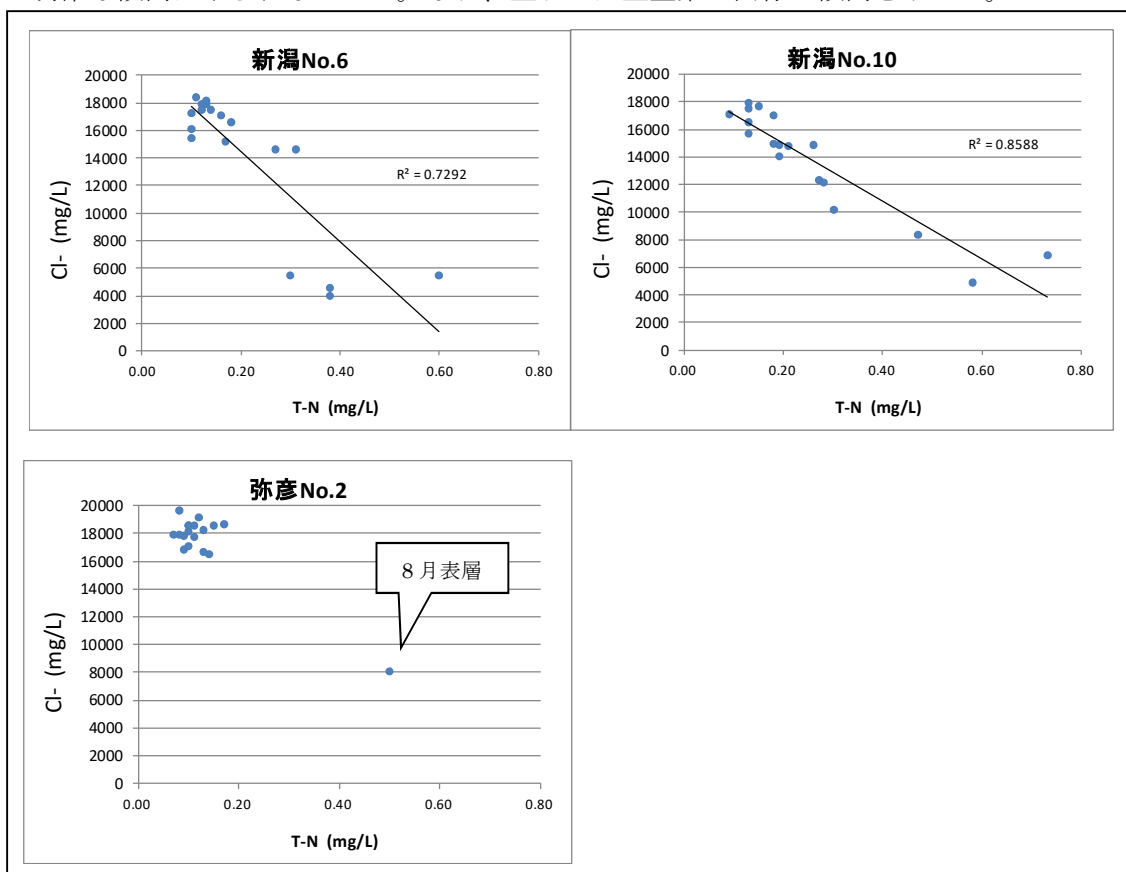


図4 新潟No.6、10、弥彦No.2の塩化物イオンと全窒素の関係

新潟 No.6、10、弥彦 No.2 のCODとChl.aの関係を図5に示した。河川流入の影響が大きい新潟 No.6、10 のCODとChl.aは平成29年度既報²⁾で述べたとおり、正の相関 ($r=0.7738$) が見られた。なお、表層の塩化物イオンが低下した8月の弥彦 No.2 のCODとChl.aは他の月と比べて大きな差はなかった。

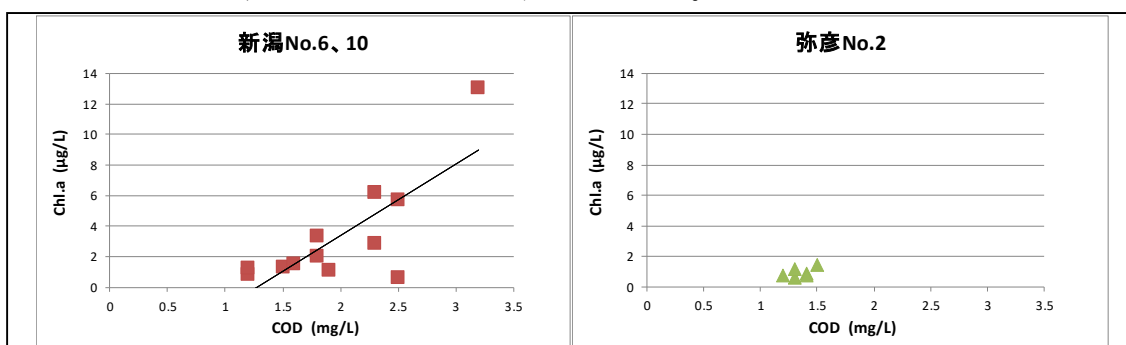


図5 新潟No.6、10、弥彦No.2のCODとChl.aの関係

8月の弥彦 No.2 では塩化物イオンが低下し、全窒素及び全りんが高値にも関わらず、COD 及び Chl.a は8月以外の月と大きな差がなかった。このことから、通常とは異なる状況であったと推察された。原因追及のため、弥彦 No.2 以北の弥彦 No.1 及び以南の弥彦 No.3 の塩化物イオン濃度を確認したが異常はなく、弥彦 No.2 周辺で塩化物イオンが低下する要因が発生したと思われた。このことから、採水日付近の降雨状況を確認したが、採水日2日程度前までの大雨はなく、弥彦 No.2 付近の矢川放水路及び大通川放水路の放水も確認できなかったため、明確な低下理由は不明であった。

(4) 内部生産量の推計

平成30年度既報³⁾にある内部生産量の推計方法に基づき、新潟 No.6、10 の内部生産量の割合を推計した。河川水の流入がない弥彦 No.2 の結果をみると、表層、中層、下層に COD、T-N (8月を除く) の値に大きな違いがないことから、No.6、10 においても、河川水の流入がない下層のデータを「海本来の値(河川水の流入が無い場合の値)」ととらえ、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 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、海水由来、河川由来(阿賀野川、信濃川)を算出
- ④ 実測値と、③の合計値との差を内部生産量とする

図6、7に両地点の内部生産量の2016～2020年度の推計値を、図8、9に両地点の表層塩化物イオンの2016～2020年度の数値を示した。

前年に比べ、新潟 No.6 は図8のとおり、10月を除き表層の塩化物イオンが高めで、これは河川水の影響が少なかったことを示している。このことが図6のとおり、河川由来 COD が低めに推移した大きな要因であると考えられた。また、河川水の影響が少ないことで、河川からの栄養塩類の供給量が減少し、植物プランクトンの増殖が抑制されたことが、内部生産も低め推移した要因の一つとして考えられた。新潟 No.10 は表層の塩化物イオン(図9)に明確な特徴は見られなかった。

なお、両地点とも夏季に内部生産が増加している傾向があった。

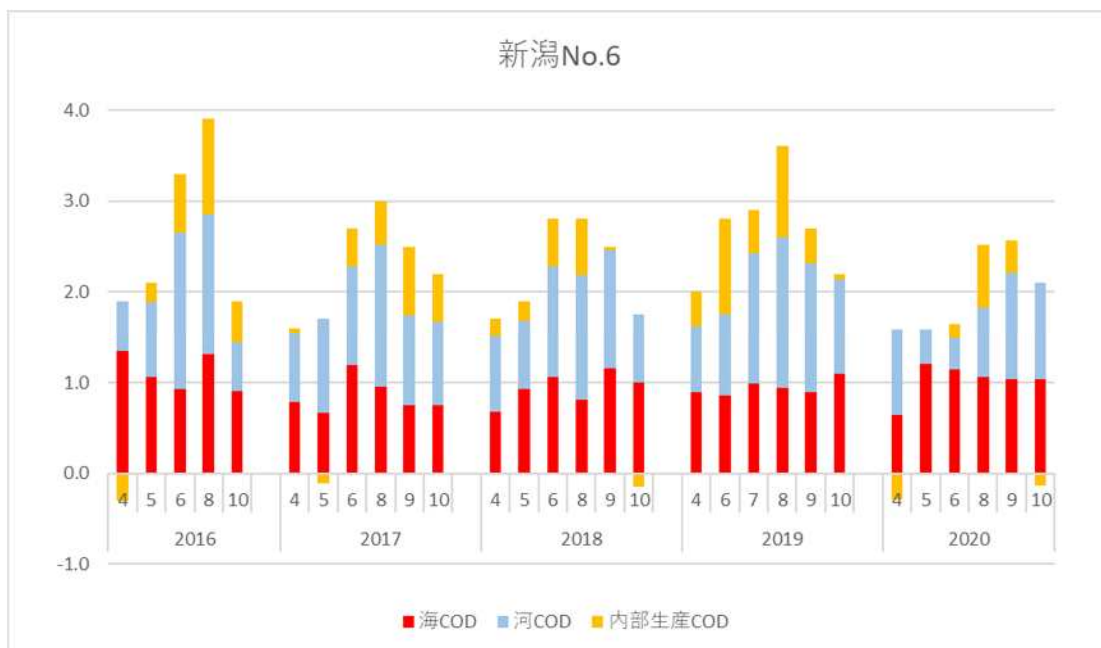


図6 新潟No.6COD内訳推計

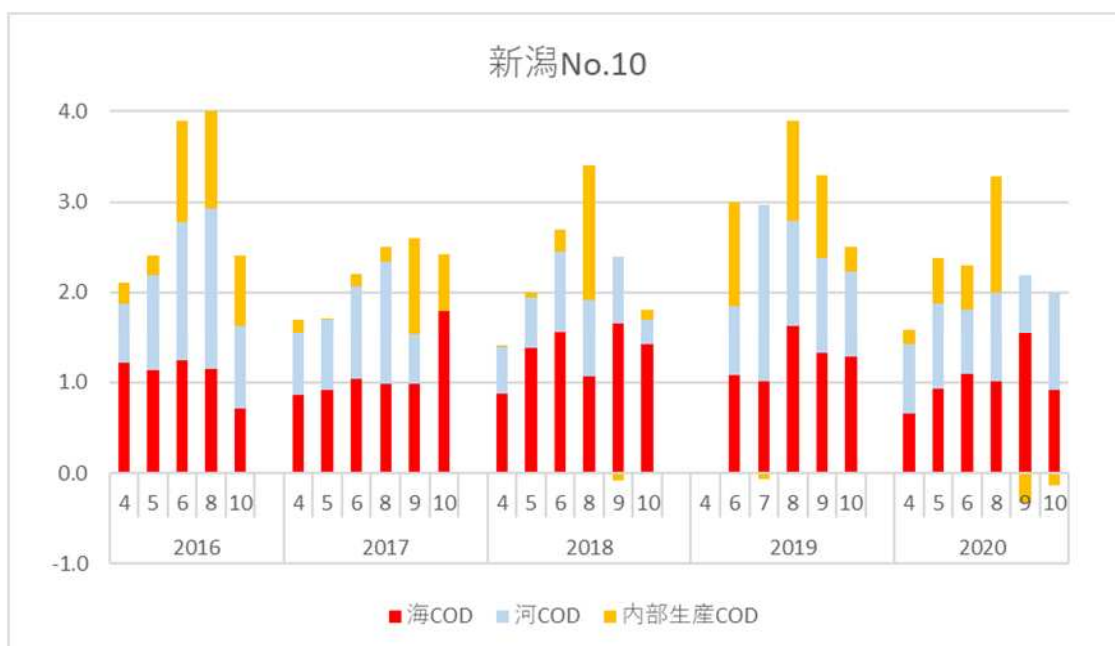


図7 新潟No.10COD内訳推計

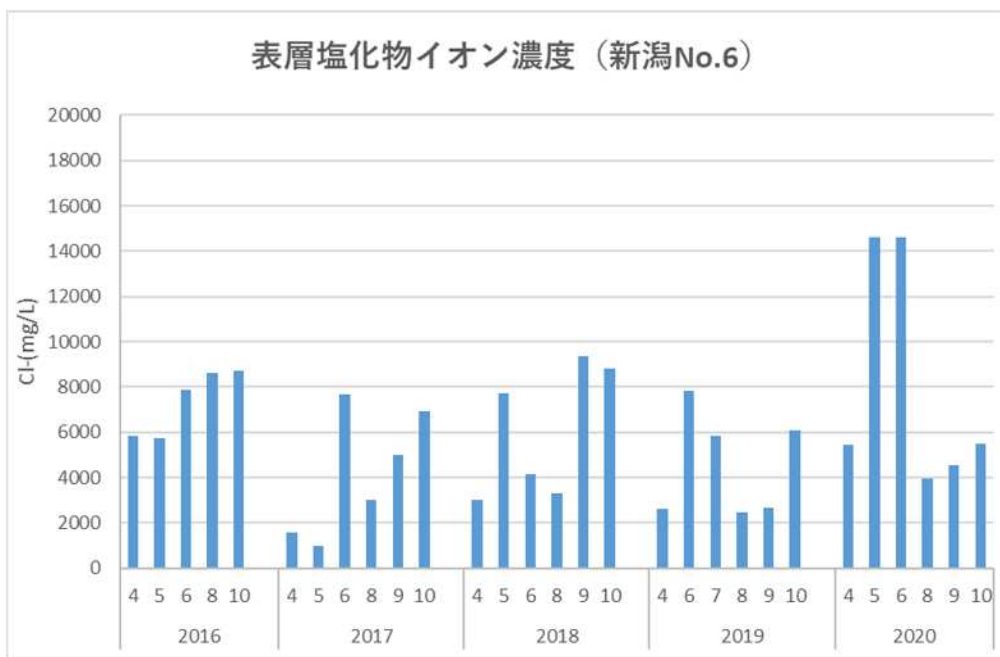


図8 表層塩化物イオン濃度（新潟No.6）

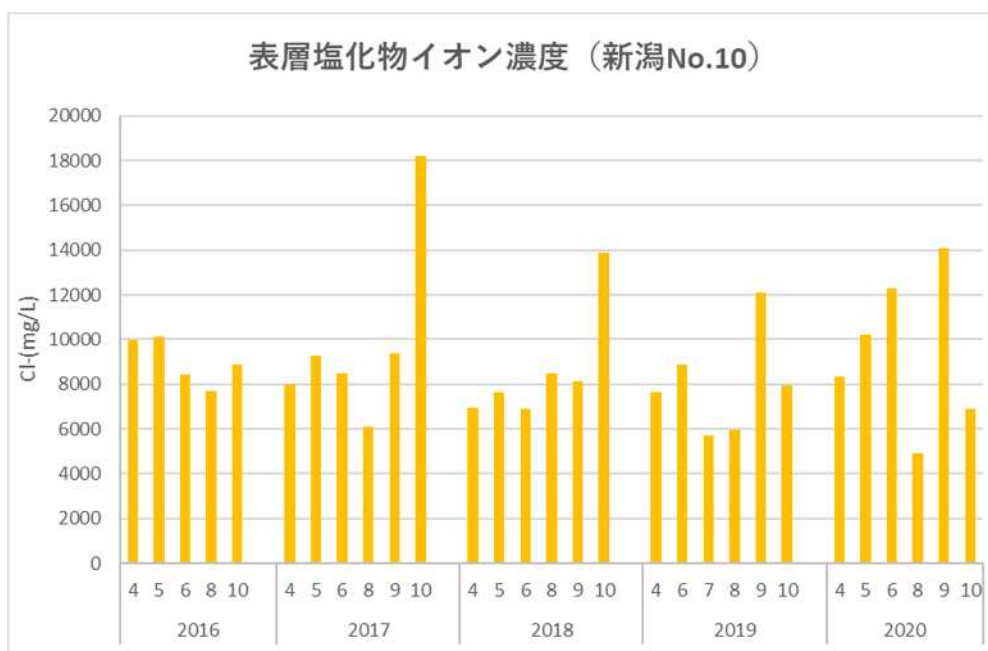


図9 表層塩化物イオン濃度（新潟No.10）

(5) 弥彦海域について

弥彦 No.1～3 は近年、漸増傾向ながらも環境基準(2mg/L)以下で推移してきたが、2019年度は3地点ともに基準を超過した。なお、今年度は3地点とも環境基準を達成した。図10に調査地点の位置関係を、当該海域とより西南に位置する弥彦No.4、6、7、8、10のCOD75%値の推移を図11に示した。



図10 弥彦米山海域と流入河川の位置図（県測定結果⁶⁾より作成） 円：海域 四角：河川

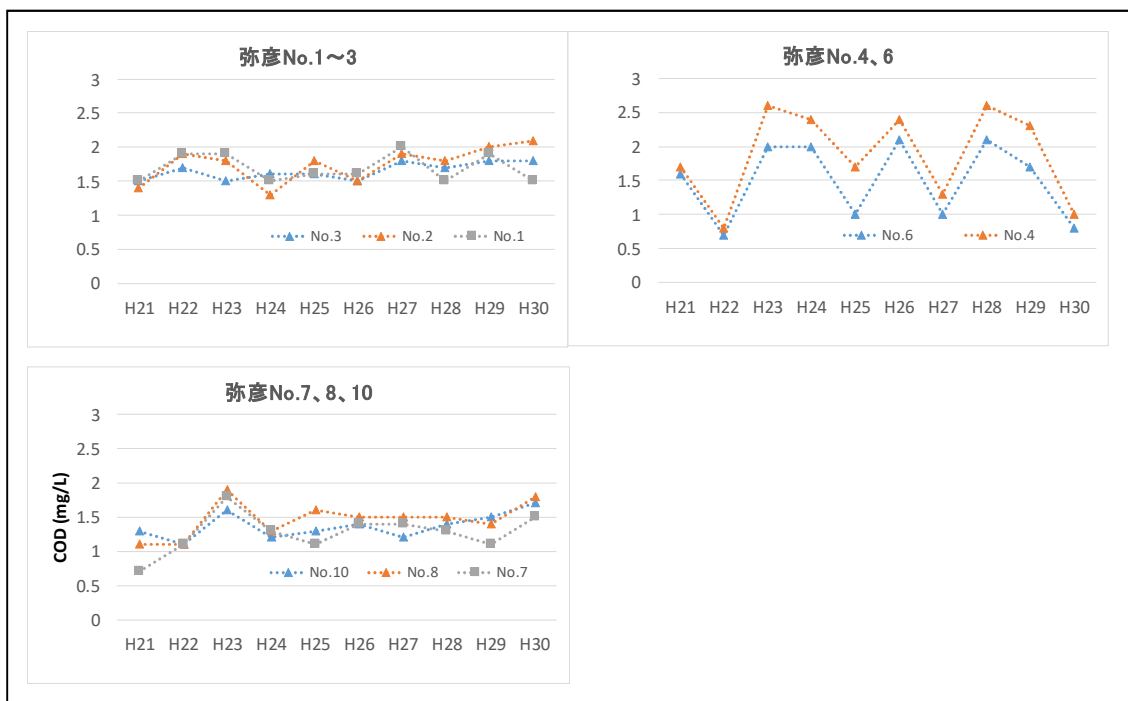


図11 弥彦海域の年間COD75%値の推移

弥彦 No.7、8、10 では環境基準(2mg/L)以下で推移しているが、弥彦 No.4、6 は値の変動が大きく、環境基準を超過する年も見受けられる。弥彦 No.1～3 においては、推移としては弥彦 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。

弥彦 No.1～3 近傍には直接流入する河川がない一方で、弥彦 No.4、6、7 の間には複数の河川が流入しており、弥彦 No.4、6 は河川の影響を受けていると考えられた。(図 10 の四角で囲った部分)

気象庁ホームページの日別海流⁶⁾によると日本海における海流は基本的に南から北へ流れている。弥彦 No.1～3 の近年の漸増傾向の原因を探るため、弥彦 No.1～3 以南で流量が多いと思われる大河津分水路の渡部橋下流の「渡部」の流量(国土交通量ホームページ:水文水質データベース⁷⁾、渡部橋 COD⁸⁾及び渡部 COD 負荷量(渡部の流量に渡部橋 COD を乗じた値)と海域の各種測定項目との関係性を整理した。なお、対象は弥彦 No.1～4 の 2012～2018 年度とし、渡部の流量は海域調査日から起算して 4 日前までの平均値とした。

結果、弥彦 No.1～4 全ての地点において、渡部の流量と海域の塩化物イオンとの間に負の相関がみられた(相関係数-0.6～-0.7 程度)。また、渡部の流量は海域の透明度とも負の相関が見られたが、大河津分水路の河口と最も近い弥彦 No.4 で-0.6 程度、最も遠い弥彦 No.1 では-0.4 程度と、距離が離れるにつれて相関が弱まっていった。このことから、大河津分水路の流入水は弥彦 No.4 以北の弥彦海域に影響を及ぼしているが、濁りのもととなる粒子状の物質は徐々に沈降していると思われた。

しかし、渡部の流量と弥彦 No.1～4 の COD との間に相関はみられなかった。

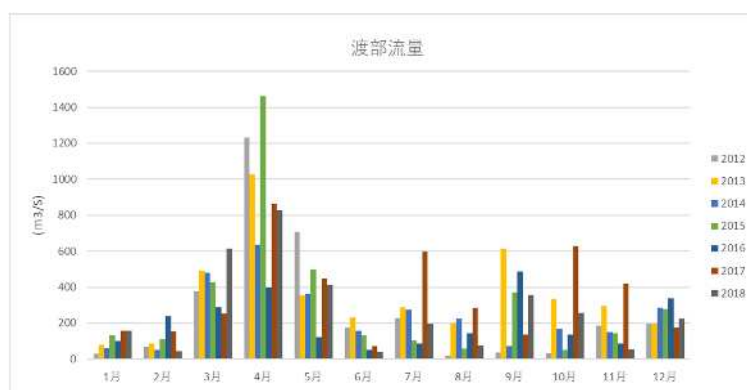


図 1 2 各月の渡部の平均流量

4 まとめ及び今後の展開

2020 年度の調査では、新潟 No.6、10 の地点において COD の年間 75%値は環境基準(2mg/L)を超過した。また、弥彦 No.1～3 は近年漸増傾向が続いていたが、今年度は環境基準を達成した。

新潟 No.6、10 は既報 2.4)のとおり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、全窒素、全りんの上昇も見られたことから、COD 上昇に植物プランクトンの寄与があると推測された。

新潟 No.6 は前年度に比べ河川及び内部生産 COD が低い傾向で、表層の塩化物イオン濃度の傾向から、河川水の流入の影響が少なかったことが大きな要因であると考えられた。今後も環境基準を超過している新潟 No.6、10 の内部生産量の推計を継続し、新潟海域の状況を注視していきたい。

弥彦 No.1～3 における漸増傾向について、弥彦 No.1～4 と大河津分水路に着目して検討した。大河津分水路の渡部橋下流の流量と弥彦 No.1～4 全ての地点の塩化物イオン、透明度の間に負の相関があり、大河津分水路の河川水の影響と考えられた。しかし、弥彦 No.1～4 の COD と渡部の流量、渡部 COD 負荷量の間には相関は確認できず、弥彦海域の漸増傾向の原因は明らかとはならなかった。今後は今回の知見を加味し、COD 上昇要因について調査方法等の検討を進めていきたい。

参考文献

- 1) 新潟県：令和 2 年度 公共用水域及び地下水の水質測定計画
- 2) 新潟市衛生環境研究所：平成 29 年度新潟市衛生環境研究所年報（調査研究編）,42,72-87
- 3) 新潟市衛生環境研究所：平成 30 年度新潟市衛生環境研究所年報（調査研究編）,43,57-72
- 4) 新潟市衛生環境研究所：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
- 5) 新潟県：平成 24～30 年度公共用水域の水質測定結果（2020.6.15、2020.7.6 アクセス）
<https://www.pref.niigata.lg.jp/site/opendata/1254822231356.html>
- 6) 気象庁：日別海流（2020.11.2 閲覧）
http://www.data.jma.go.jp/gmd/kaiyou/data/db/kaikyo/daily/current_HQ.html
- 7) 国土交通省：水文水質データベース（2020.11.2 アクセス）
<http://www1.river.go.jp/>

付 録

環境基準監視（一部を抜粋）

調査地点			COD [mg/L]					
			20/4/28	20/5/25	20/6/2	20/8/4	20/9/29	20/10/12
新潟海域	(甲水域)	No.1	1.3	1.4	1.2	2.1	1.9	1.5
新潟海域	(甲水域)	No.3	1.1	1.4	1.2	1.7	1.4	1.5
新潟海域	(乙水域)	No.4	1.1	1.2	1.2	1.9	1.6	1.3
新潟海域	(乙水域)	No.6	1.2	1.5	1.6	2.5	2.5	1.9
新潟海域	(丙水域)	No.7	1.4	1.9	1.7	2.7	2.2	1.9
新潟海域	(甲水域)	No.10	1.5	2.3	2.3	3.2	1.8	1.8
弥彦・米山海域	(弥彦地先)	No.1	1.1	1.5	1.5	1.5	1.4	1.1
弥彦・米山海域	(弥彦地先)	No.2	1.2	1.2	1.3	1.4	1.4	1.3
弥彦・米山海域	(弥彦地先)	No.3	0.9	1.2	1.3	1.4	1.4	1.5

調査地点			塩化物イオン [mg/L]					
			20/4/28	20/5/25	20/6/2	20/8/4	20/9/29	20/10/12
新潟海域	(甲水域)	No.1	17000	16300	17400	15700	16300	16200
新潟海域	(甲水域)	No.3	17600	17900	18300	16100	17300	17000
新潟海域	(乙水域)	No.4	17100	18000	18300	16100	17700	16800
新潟海域	(乙水域)	No.6	10700	16200	16000	12600	10500	9960
新潟海域	(丙水域)	No.7	12500	14200	13200	12300	13900	11900
新潟海域	(甲水域)	No.10	12400	12400	13300	10200	16000	10400
弥彦・米山海域	(弥彦地先)	No.1	18100	16900	17600	16700	17600	16600
弥彦・米山海域	(弥彦地先)	No.2	18300	18000	18700	13600	17700	16100
弥彦・米山海域	(弥彦地先)	No.3	18100	17900	18200	16100	17700	15400

調査地点			全窒素 [mg/L]					
			20/4/28	20/5/25	20/6/2	20/8/4	20/9/29	20/10/12
新潟海域	(甲水域)	No.1	0.21	0.19	0.17	0.20	0.18	0.18
新潟海域	(甲水域)	No.3	0.25	0.14	0.11	0.19	0.10	0.12
新潟海域	(乙水域)	No.4	0.18	0.24	0.10	0.16	0.08	0.10
新潟海域	(乙水域)	No.6	0.42	0.22	0.20	0.27	0.25	0.23
新潟海域	(丙水域)	No.7	0.40	0.37	0.32	0.31	0.25	0.41
新潟海域	(甲水域)	No.10	0.34	0.35	0.25	0.39	0.22	0.51
弥彦・米山海域	(弥彦地先)	No.1	---	---	---	---	---	---
弥彦・米山海域	(弥彦地先)	No.2	0.10	0.15	0.098	0.32	0.008	0.15
弥彦・米山海域	(弥彦地先)	No.3	---	---	---	---	---	---

調査地点			全リン [mg/L]					
			20/4/28	20/5/25	20/6/2	20/8/4	20/9/29	20/10/12
新潟海域	(甲水域)	No.1	0.019	0.022	0.008	0.015	0.023	0.015
新潟海域	(甲水域)	No.3	0.012	0.013	0.005	0.012	0.011	0.009
新潟海域	(乙水域)	No.4	0.012	0.009	0.005	0.011	0.008	0.010
新潟海域	(乙水域)	No.6	0.021	0.015	0.012	0.024	0.020	0.015
新潟海域	(丙水域)	No.7	0.036	0.033	0.026	0.025	0.024	0.035
新潟海域	(甲水域)	No.10	0.028	0.032	0.021	0.025	0.014	0.033
弥彦・米山海域	(弥彦地先)	No.1	---	---	---	---	---	---
弥彦・米山海域	(弥彦地先)	No.2	0.009	0.010	0.006	0.016	0.008	0.010
弥彦・米山海域	(弥彦地先)	No.3	---	---	---	---	---	---

調査項目

調査地点	区分	電気伝導率 [mS/m]					
		20/4/28	20/5/25	20/6/2	20/8/4	20/9/29	20/10/12
新潟海域(乙水域)No.6	混合物	3000	4300	4260	3400	2900	2900
	表層	1600	3900	3900	1200	1370	1700
	中層	4400	4500	4600	4000	4400	4300
	下層	4300	4700	4700	4400	4500	4400
新潟海域(甲水域)No.10	混合物	3400	3410	3570	2800	4100	3000
	表層	1200	2800	3300	1400	3800	2100
	中層	3900	3300	3900	3800	4200	4100
	下層	4500	4500	4500	4300	4400	4400
弥彦米山海域(弥彦地先)No.2	混合物	4600	4690	4760	3300	4500	4500
	表層	4600	4600	4700	2300	4500	4400
	中層	4600	4600	4700	4200	4500	4500
	下層	4600	4700	4700	4400	4500	4600
阿賀野川(大阿賀橋流心)	表層	6	8	8	6	8	9
信濃川(本川大橋流心)	表層	10	13	14	10	10	15

調査地点	区分	塩化物イオン [mg/L]					
		20/4/28	20/5/25	20/6/2	20/8/4	20/9/29	20/10/12
新潟海域(乙水域)No.6	表層	5450	14600	14600	3960	4550	5480
	中層	17500	17900	17900	15200	17200	15400
	下層	16600	18400	18100	17100	17500	16100
新潟海域(甲水域)No.10	表層	8350	10200	12300	4900	14100	6880
	中層	14900	12200	14800	15000	16500	14900
	下層	17700	17900	17500	17000	17100	15700
弥彦米山海域(弥彦地先)No.2	表層	17700	18600	18500	8030	17800	16500
	中層	18200	19600	18100	16600	17900	16800
	下層	18500	19100	18500	18500	17900	17000

調査地点	区分	クロロフィルa [μ g/L]					
		20/4/28	20/5/25	20/6/2	20/8/4	20/9/29	20/10/12
新潟海域(乙水域)No.6	混合物	0.8	1.3	1.5	5.7	0.6	1.1
新潟海域(甲水域)No.10	混合物	1.2	2.8	6.2	13	3.3	2.0
弥彦米山海域(弥彦地先)No.2	混合物	1.5	0.8	0.6	0.9	0.8	1.2
阿賀野川(大阿賀橋流心)	表層	0.9	3.8	9.7	0.8	1.5	1.5
信濃川(本川大橋流心)	表層	1.6	9.5	9.8	0.8	2.5	3.3

調査地点	区分	COD [mg/L]					
		20/4/28	20/5/25	20/6/2	20/8/4	20/9/29	20/10/12
新潟海域(乙水域)No.6	表層	1.4	1.7	1.7	2.8	3.0	2.0
	中層	0.9	1.3	1.4	2.1	1.5	1.4
	下層	0.9	1.3	1.2	1.4	1.6	1.6
新潟海域(甲水域)No.10	表層	1.4	1.7	2.0	3.6	1.7	2.0
	中層	1.2	1.3	1.9	2.1	1.5	1.4
	下層	0.9	1.3	1.4	1.6	1.6	1.3
弥彦米山海域(弥彦地先)No.2	表層	1.2	1.1	1.2	1.3	1.3	1.3
	中層	1.1	1.1	1.4	1.4	1.4	1.3
	下層	1.2	1.1	1.3	1.2	1.5	1.2
阿賀野川(大阿賀橋流心)	表層	2.0	2.4	2.6	3.6	3.1	2.8
信濃川(本川大橋流心)	表層	2.6	3.1	3.3	2.5	4.5	3.2

調査地点	区分	全窒素 [mg/L]					
		20/4/28	20/5/25	20/6/2	20/8/4	20/9/29	20/10/12
新潟海域(乙水域)No.6	表層	0.60	0.31	0.27	0.38	0.38	0.30
	中層	0.14	0.13	0.12	0.17	0.10	0.10
	下層	0.18	0.11	0.13	0.16	0.12	0.10
新潟海域(甲水域)No.10	表層	0.47	0.30	0.27	0.58	0.19	0.73
	中層	0.26	0.28	0.21	0.18	0.13	0.19
	下層	0.15	0.13	0.13	0.18	0.09	0.13
弥彦米山海域(弥彦地先)No.2	表層	0.11	0.17	0.10	0.50	0.09	0.14
	中層	0.13	0.08	0.10	0.13	0.08	0.09
	下層	0.10	0.12	0.11	0.15	0.07	0.10
阿賀野川(大阿賀橋流心)	表層	0.29	0.45	0.33	0.42	0.46	0.38
信濃川(本川大橋流心)	表層	0.77	0.83	0.79	0.75	0.78	1.1

調査地点	区分	全リン [mg/L]					
		20/4/28	20/5/25	20/6/2	20/8/4	20/9/29	20/10/12
新潟海域(乙水域)No.6	表層	0.030	0.022	0.017	0.041	0.029	0.023
	中層	0.009	0.013	0.007	0.015	0.007	0.010
	下層	0.012	0.015	0.006	0.009	0.011	0.008
新潟海域(甲水域)No.10	表層	0.037	0.027	0.020	0.039	0.017	0.049
	中層	0.020	0.027	0.017	0.014	0.012	0.015
	下層	0.013	0.013	0.007	0.011	0.009	0.011
弥彦米山海域(弥彦地先)No.2	表層	0.007	0.009	0.005	0.023	0.008	0.010
	中層	0.007	0.012	0.007	0.006	0.008	0.009
	下層	0.008	0.011	0.007	0.006	0.010	0.009
阿賀野川(大阿賀橋流心)	表層	0.29	0.036	0.026	0.054	0.029	0.024
信濃川(本川大橋流心)	表層	0.77	0.075	0.073	0.084	0.081	0.090

調査地点	区分	溶存態COD [mg/L]					
		20/4/28	20/5/25	20/6/2	20/8/4	20/9/29	20/10/12
新潟海域(乙水域)No.6	混合物	1.1	1.2	1.3	1.6	2.0	1.7
新潟海域(甲水域)No.10	混合物	1.0	1.6	1.8	2.0	1.4	1.7
弥彦米山海域(弥彦地先)No.2	混合物	0.8	1.2	1.1	1.3	1.3	1.1

調査地点	区分	硝酸態-亜硝酸態窒素 [mg/L]					
		20/4/28	20/5/25	20/6/2	20/8/4	20/9/29	20/10/12
新潟海域(乙水域)No.6	混合物	0.15	0.069	0.067	0.051	0.14	0.12
新潟海域(甲水域)No.10	混合物	0.12	0.10	0.065	0.10	0.059	0.33
弥彦米山海域(弥彦地先)No.2	混合物	0.002	0.01	0.003	0.18	0.016	0.021
阿賀野川(大阿賀橋流心)	表層	0.23	0.22	0.14	0.27	0.34	0.29
信濃川(本川大橋流心)	表層	0.61	0.53	0.51	0.59	0.55	0.98

調査地点	区分	リン酸態リン [mg/L]					
		20/4/28	20/5/25	20/6/2	20/8/4	20/9/29	20/10/12
新潟海域(乙水域)No.6	混合物	0.005	0.002	<0.001	0.001	0.006	0.004
新潟海域(甲水域)No.10	混合物	0.003	0.007	<0.001	0.001	0.001	0.016
弥彦米山海域(弥彦地先)No.2	混合物	0.002	0.001	<0.001	0.005	<0.001	0.001
阿賀野川(大阿賀橋流心)	表層	0.008	0.006	0.002	0.008	0.013	0.011
信濃川(本川大橋流心)	表層	0.015	0.018	0.019	0.019	0.030	0.044

調査地点	区分	BOD[mg/L]					
		20/4/28	20/5/25	20/6/2	20/8/4	20/9/29	20/10/12
新潟海域(乙水域)No.6	混合物	0.5	<0.5	<0.5	0.7	<0.5	<0.5
新潟海域(甲水域)No.10	混合物	0.8	0.9	1.0	1.3	<0.5	<0.5
弥彦米山海域(弥彦地先)No.2	混合物	0.8	<0.5	<0.5	0.7	0.5	<0.5
阿賀野川(大阿賀橋流心)	表層	<0.5	0.5	0.8	<0.5	<0.5	<0.5
信濃川(本川大橋流心)	表層	0.7	0.7	1.0	<0.5	0.5	<0.5

弥彦海域相関表

弥彦No.1	COD (mg/L)	透明度	Cl- (mg/L)	全窒素 (mg/L)	全りん (mg/L)	水温(°C)	渡部流量 (m3/S)	渡部COD (mg/L)	渡部COD 負荷量 (m3/S・mg/L)
COD(mg/L)	1								
透明度	-0.21	1							
Cl-(mg/L)	0.00	0.56	1						
全窒素(mg/L)	---	---	---	---					
全りん(mg/L)	---	---	---	---	---				
水温(°C)	0.33	0.00	0.14	---	---	1			
渡部流量(m3/S)	-0.17	-0.45	-0.63	---	---	-0.64	1		
渡部COD(mg/L)	0.15	0.14	0.14	---	---	0.16	0.00	1	
渡部COD負荷量(m3/S・mg/L)	-0.19	-0.36	-0.48	---	---	-0.59	0.92	0.34	1

弥彦No.2	COD (mg/L)	透明度	Cl- (mg/L)	全窒素 (mg/L)	全りん (mg/L)	水温(°C)	渡部流量 (m3/S)	渡部COD (mg/L)	渡部COD 負荷量 (m3/S・mg/L)
COD(mg/L)	1								
透明度	0.01	1							
Cl-(mg/L)	0.13	0.60	1						
全窒素(mg/L)	-0.05	-0.30	-0.41	1					
全りん(mg/L)	-0.06	-0.28	-0.34	0.46	1				
水温(°C)	0.42	0.22	0.30	-0.28	-0.21	1			
渡部流量(m3/S)	-0.28	-0.48	-0.69	0.08	0.04	-0.67	1		
渡部COD(mg/L)	0.21	0.16	-0.19	-0.17	0.15	0.15	0.00	1	
渡部COD負荷量(m3/S・mg/L)	-0.29	-0.37	-0.67	0.05	0.04	-0.62	0.92	0.34	1

弥彦No.3	COD (mg/L)	透明度	Cl- (mg/L)	全窒素 (mg/L)	全りん (mg/L)	水温(°C)	渡部流量 (m3/S)	渡部COD (mg/L)	渡部COD 負荷量 (m3/S・mg/L)
COD(mg/L)	1								
透明度	0.12	1							
Cl-(mg/L)	0.17	0.67	1						
全窒素(mg/L)	---	---	---	---					
全りん(mg/L)	---	---	---	---	---				
水温(°C)	0.35	0.30	0.51	---	---	1			
渡部流量(m3/S)	-0.31	-0.63	-0.72	---	---	-0.68	1		
渡部COD(mg/L)	0.30	0.17	-0.02	---	---	0.15	0.00	1	
渡部COD負荷量(m3/S・mg/L)	-0.24	-0.53	-0.70	---	---	-0.64	0.92	0.34	1

弥彦No.4	COD (mg/L)	透明度	Cl- (mg/L)	全窒素 (mg/L)	全りん (mg/L)	水温(°C)	渡部流量 (m3/S)	渡部COD (mg/L)	渡部COD 負荷量 (m3/S・mg/L)
COD(mg/L)	1								
透明度	-0.23	1							
Cl-(mg/L)	0.06	0.46	1						
全窒素(mg/L)	0.17	-0.11	-0.44	1					
全りん(mg/L)	0.42	-0.54	-0.27	0.33	1				
水温(°C)	-0.16	0.45	0.41	-0.14	-0.15	1			
渡部流量(m3/S)	0.09	-0.64	-0.72	0.19	0.33	-0.67	1		
渡部COD(mg/L)	0.07	0.11	0.40	-0.41	-0.48	0.18	-0.05	1	
渡部COD負荷量(m3/S・mg/L)	0.06	-0.50	-0.60	0.14	0.28	-0.53	0.90	0.17	1

農作物における香気成分分析の検討

環境科学室 坂井香月 齋藤真

1. 概要

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

そこで、主に新潟市の名産品であるチューリップ等の花きや、イチゴ・梅等の果実について香気成分を分析することにより、他品種との香りの違いを明らかにし、農業関連所管課に情報提供することで、それらのブランド化・高付加価値化の一助としたい。

今年度は、香気成分分析の需要検討及び、分析方法の検討に取り組んだ。その中で、西区の特産品である「くろさき茶豆」の香気成分分析を行い、西区の所管課に情報提供することができた。

2. はじめに

新潟市の名産品であるチューリップ等の花きや、イチゴ・梅等の果実について、香気成分を分析することにより、他品種との香りの違いを明らかにし、農業関連所管課に情報提供することで、それらのブランド化・高付加価値化の一助となるよう、香気成分の分析に取り組んだ。初年度となる令和2年度は、香気成分分析の需要検討及び、分析方法の検討を行った。

3. 方法

(1) 捕集方法：捕集材の添付資料を参考に実施した。

- ① 測定対象試料を、密閉できる容器(ガラスバイアルやチャック付きのビニール袋)に入れる。
- ② その上部空間に捕集材(Monotrap RCC18、GLサイエンス製)を設置し、室温または加温状態で静置し、香気成分を捕集する。

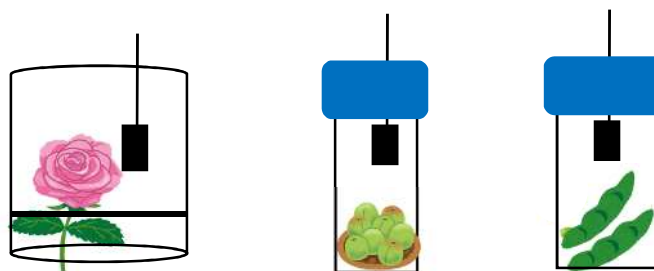


図1 捕集の様子(例:バラ・梅・枝豆)

- ③ 捕集材を別の容器に移し、ジクロロメタンを 200 μ L 加えて超音波を 5 分照射し、香気成分を抽出する。
- ④ 得られたジクロロメタン抽出液を GC/MS で測定した。
- ⑤ 検出されたピークに対してライブラリー検索を行い、ライブラリーのデータとマススペクトルの一致率が 80%以上となった化合物をその成分と推定した。
- ⑥ 成分名をインターネットで文献等を検索し、どのような香りかを調べた。
なお、標準物質等を用いた同定は実施していない。

(2) 測定条件

- ・測定機器：GC/MS Agilent5973
- ・カラム：DB-WAX 30m, 0.25mm, 0.25 μ m
- ・昇温条件：40°Cから 5°C/min で昇温し、Max240°Cで 5min 保持
- ・注入量：1.0 μ L
- ・スキャンレンジ(m/z)：30-450

(3) 測定対象

① 梅

梅の実（自家栽培の梅）を 2 種類（青梅と熟して黄色くなった梅）用意し、それぞれから無作為に選び汚れを洗い流した。種を除去し 2cm 角程度に刻んだ試料を、それぞれ約 10 g と 20 g 分取した。室温で約 6 時間放置し香気成分を捕集した。

② 枝豆

枝豆（新潟市黒鳥産くろさき茶豆、湯上り娘：市販品）をパンフレット（新潟市黒埼地区茶豆組合・新潟市西区農業振興協議会・JA 越後中央）に示された方法により茹で、莢と豆をわけ、豆は軽くつぶし、莢は軽く刻んだものを試料とし、それぞれ 8g 分取し、室温と 60°Cでそれぞれ約 4 時間放置し香気成分を捕集した。

③ バラ

バラ 1 輪の花の部分を、簡易的に密閉状態にし、室温で約 7 時間放置し香気成分を捕集した。

④ かりん

熟したかりん丸ごと 1 個（約 800g）を、簡易的に密閉状態にし、室温で約 6 時間放置し香気成分を捕集した。

4. 結果

検出されたピークに対しライブラリー検索（WILEY、NIST）し、一致率が 80%以上となった化合物をその成分と推定した。以下、各試料におけるクロマトグラムとライブラリー検索結果を示す。



図2 香気成分捕集の様子(梅の実)

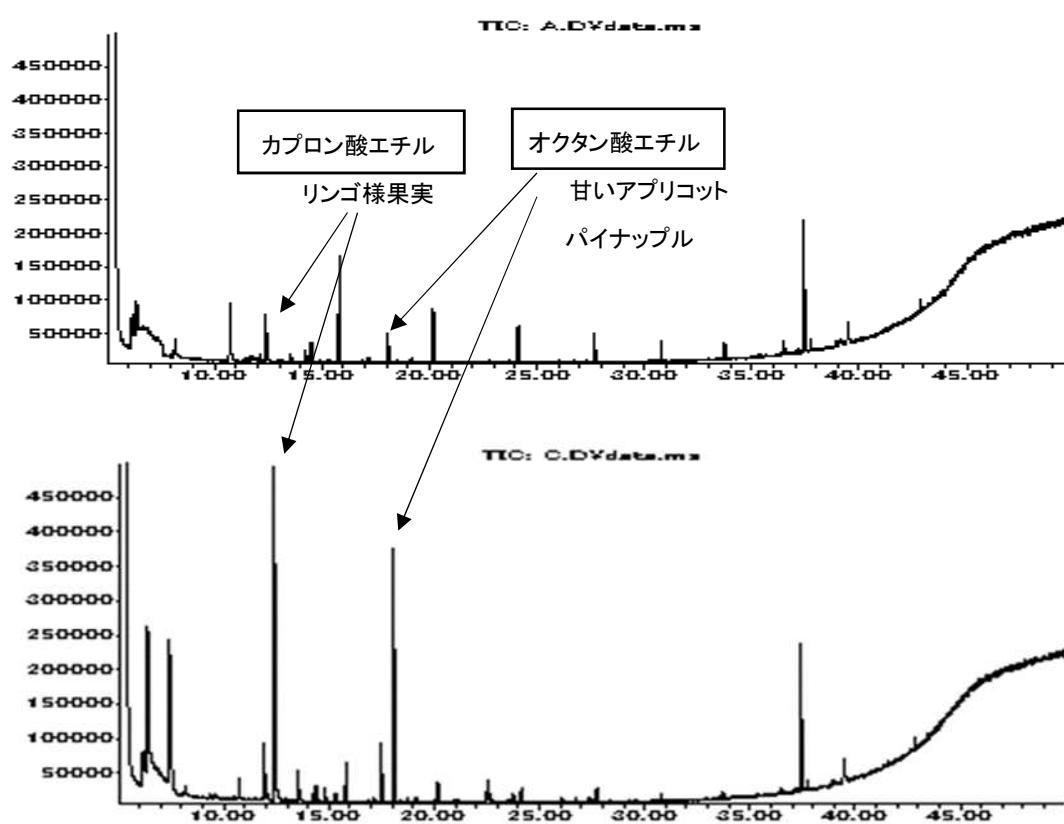


図3 梅の实の香気成分クロマトグラム(上:青梅 下:黄色い梅)

《ライブラリー検索結果》

- ・カプロン酸エチル：リンゴ様果実を示す成分
- ・オクタン酸エチル：発酵を想起させる甘いアプリコット臭、パイナップル様フルーティ香を示す成分

同じ成分でも熟した黄色い梅の方が多く検出された。また、試料量が多いほど、香気成分は多く検出することができた。



図4 香気成分捕集の様子(枝豆)

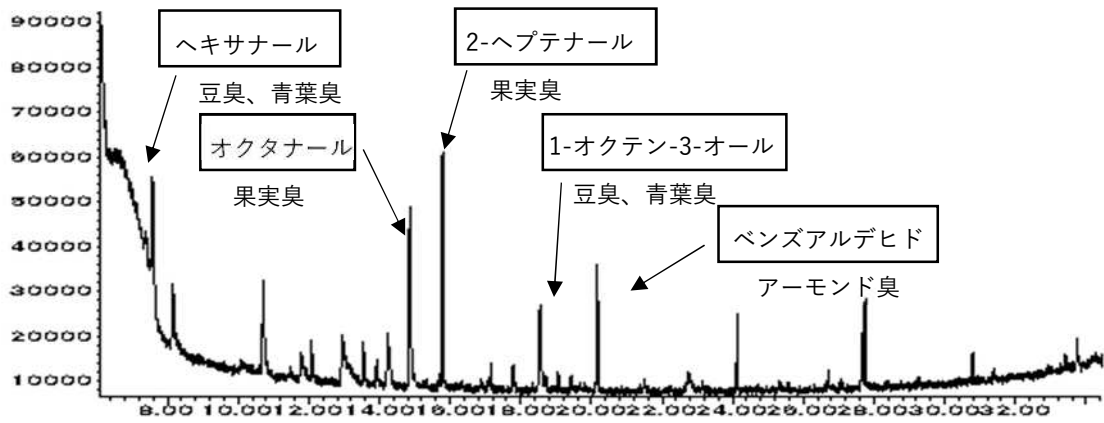


図5 枝豆の香気成分クロマトグラム(湯上り娘:室温4時間捕集)

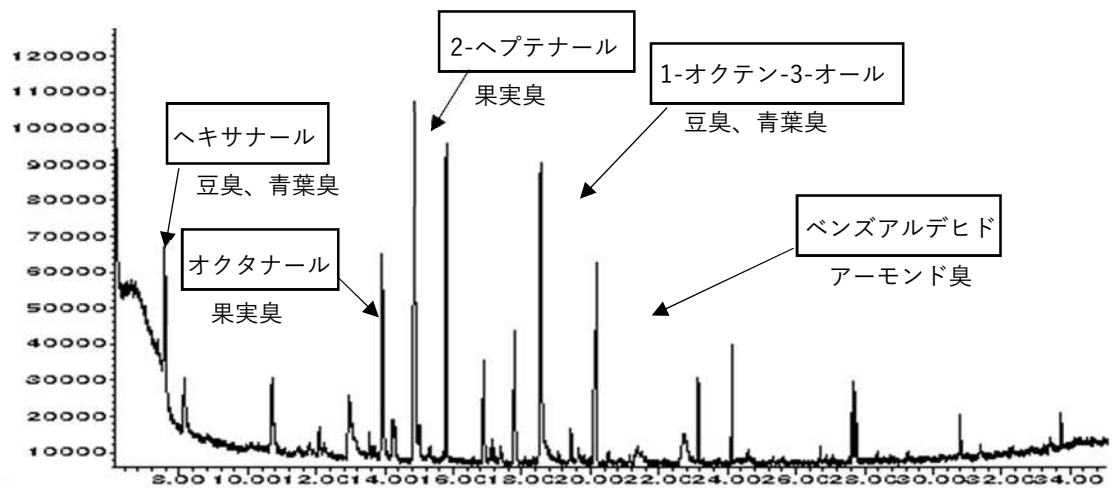


図6 枝豆の香気成分クロマトグラム(新潟市黒鳥産茶豆:60℃ 4時間捕集)

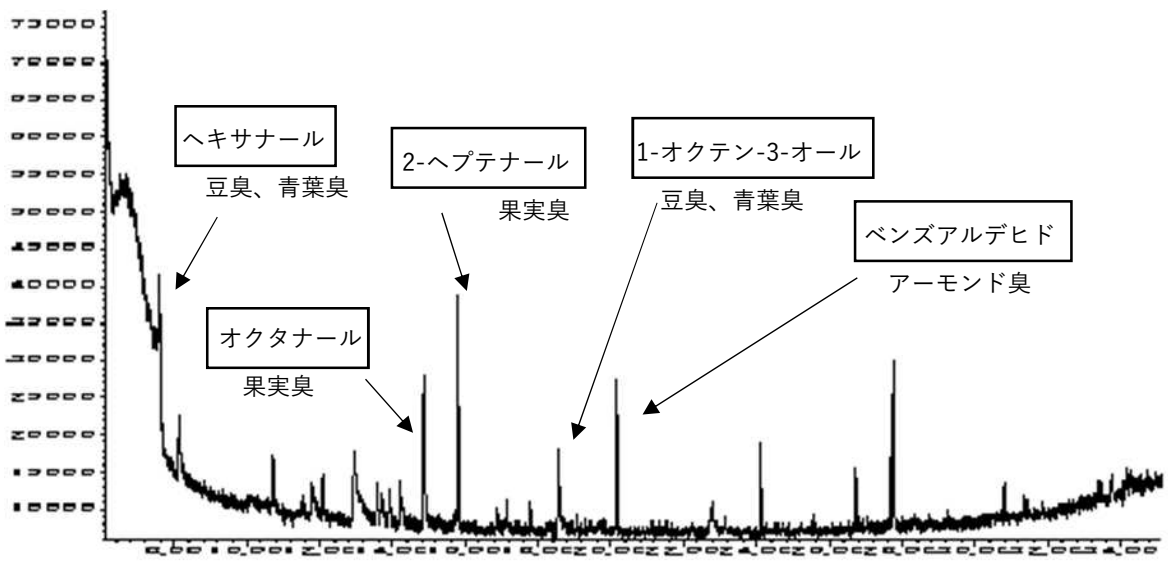


図7 枝豆の香気成分クロマトグラム(新潟市黒鳥産茶豆:室温 4時間捕集)

《ライブラリー検索結果》

- ・ヘキサナール、1-オクテン-3-オール：豆臭や青葉臭の代表的な成分で、枝豆の香りの主成分
- ・2-ヘプテナールやオクタナール、ベンズアルデヒド：果実臭やアーモンド臭
- ・茶豆の特徴的な成分とされる2-アセチルピロリン（ポップコーン様の香り）は、今回の手法では検出されなかった。
- ・図6, 7から、室温下よりも60℃で捕集した方が成分の強度が強くと検出された。
- ・図5, 7から、枝豆の品種によりクロマトグラムの波形に違いが見られたが主成分は同様に検出された。



図8 香気成分捕集の様子(バラ)

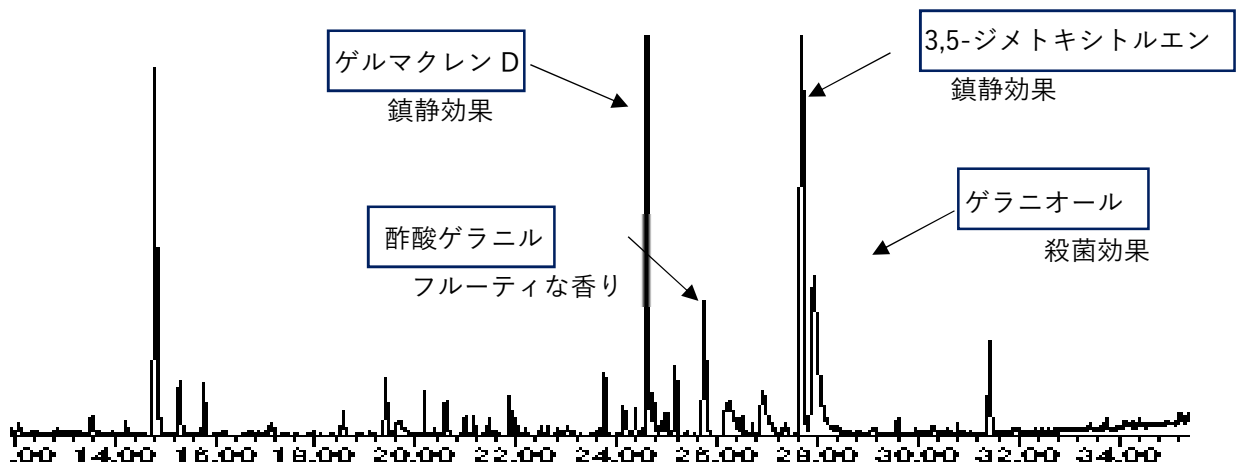


図9 バラの香気成分クロマトグラム

《ライブラリー検索結果》

- ・ゲルマクレン D、3,5-ジメトキシトルエン：鎮静効果
- ・酢酸ゲラニル：フルーティな香り
- ・ゲラニオール：殺菌効果

などアロマセラピーの分野でよく見られる成分を検出した。



図 10 香気成分捕集の様子(かりん)

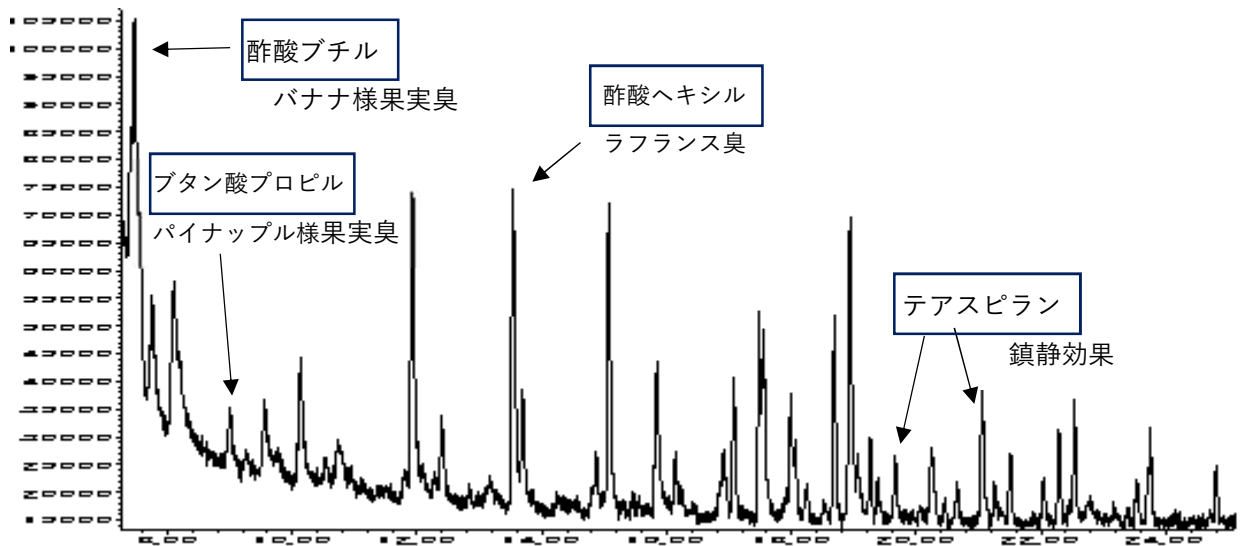


図 11 かりんの香気成分クロマトグラム

《ライブラリー検索結果》

- ・ 酢酸ブチル： バナナ様果実臭
- ・ ブタン酸プロピル： パイナップル様果実臭
- ・ 酢酸ヘキシル： ラフランスの香り
- ・ テアスピラン： 鎮静効果(紅茶に含まれる成分)…異性体があるためピークが2種類検出された。
- ・ 上記の他、エステル類を多数検出した。

5. 試験の精度について

捕集材による捕集量の差や測定機器による測定値の差が生じないか確認するため、枝豆試料(湯上り娘)の莢、豆部分を用いて、捕集および測定段階の再現性を調べた。

対象とする香気成分は、それなりにピークが大きく確認できるものとし、1-オクテン-3 オール(豆臭)とした。

(1) 方法

- ① 捕集容器に同量ずつ試料を分取したものを3本用意して、検体と同様に室温下で捕集する。操作ブランクも含め4本を測定する。
- ② そのうち1本を3回繰り返し測定する。

(2) 結果

① 捕集のバラつきについて

	面積値	試料分取量(g)	gあたり
豆①	700667	13.78	50516.8
豆②	703159	14.69	47866.5
豆③	捕集材破損により測定不可		
		平均	49357
		標準偏差	2107.3
		RSD(%)	4.3

	面積値	試料分取量(g)	gあたり
莢①	1056125	6.82	154857.0
莢②	1177691	6.44	182871.3
莢③	993183	6.25	158909.3
		平均	165545.9
		標準偏差	15140.4
		RSD(%)	9.1

以下の②測定機器でのバラつきを考慮すれば、良好な再現性を示した。

② 測定機器のバラつきについて

	面積値	試料分取量(g)	gあたり
豆①-1	700667	13.78	50516.8
豆①-2	662772		
豆①-3	724924		
平均	696121		
標準偏差	31324.4		
RSD(%)	4.5		

良好な再現性を示した。よって、内部標準がなくとも同日の試料を測定して比較することは可能と考えられた。

6. まとめと今後の課題

市内の園芸作物のブランド化・高付加価値化の一助を目的として、園芸作物の香気成分分析の検討を行った。

梅や枝豆等4種類について、市販の捕集材で捕集し、GC/MSで測定することによって、いずれの作物からも4~5種類の香気成分を確認することができた。標準品の入手が難しいため定量は行っていないものの、捕集、測定の実現性についても調査したところ、一定の再現性が得られたことから、この方法による香気成分分析は有用であると考えられた。

捕集時の温度や試料量等によって香気成分の強度に違いがみられるため、今後の課題として、検出される成分の種類を増やす方法や強度を高める捕集方法の検討が挙げられる。

また、香りに限らず、鎮静効果や殺菌効果などを示す機能性成分がみられる場合があることから、これらも合わせて調査することにより、園芸作物の高付加価値の幅が広がる可能性も考えられた。

今回の調査結果の一部は、新潟市西区の特産品である「くろさき茶豆」の香気成分分析の結果として、西区の所管課に情報提供することができた。引き続き調査を行うとともに、様々な検討を行うことで農業関連部署に興味をもってもらえるようなデータ等を提供していきたいと考えている。

ノート

指定着色料（11種）の検査法の検討について

< 概要 >

着色料の試験方法として、まず検体をアンモニア・エタノール混液で抽出し、最終溶液として水溶液の試験溶液を得たのち、メンブランフィルターでろ過して HPLC により測定するが、検体由来の抽出物に色素が吸着し、メンブランフィルターによるろ過の過程で除去される場合がある。主にキサントゲン系色素と呼ばれる色素（R3, R104, R105）でその傾向が見られ、その解決法としてメンブランフィルターろ過前の試験液（水溶液）を等量のエタノールで希釈し、再溶出させている。但しエタノールで希釈した場合には、別の色素（Y4, R2）が検出されにくくなる傾向があるため、現在の SOP では 1 検体につき水溶液の試験溶液及び 50%エタノール希釈溶液の 2 種の試験溶液を測定し、検出の有無を判断している。

今回、1 種の試験溶液で検査可能となるよう、最適な混合割合を検討した。また、エタノールだけではなく、メタノールやアセトニトリルといった、他の溶媒による希釈での検討も同時に行った。

検討した結果、キサントゲン系色素の回収率は溶媒濃度が高いほど回収率が良く、全ての色素の回収率を満たす条件としては、50%メタノールを用いた場合が最適な条件であることが分かった。

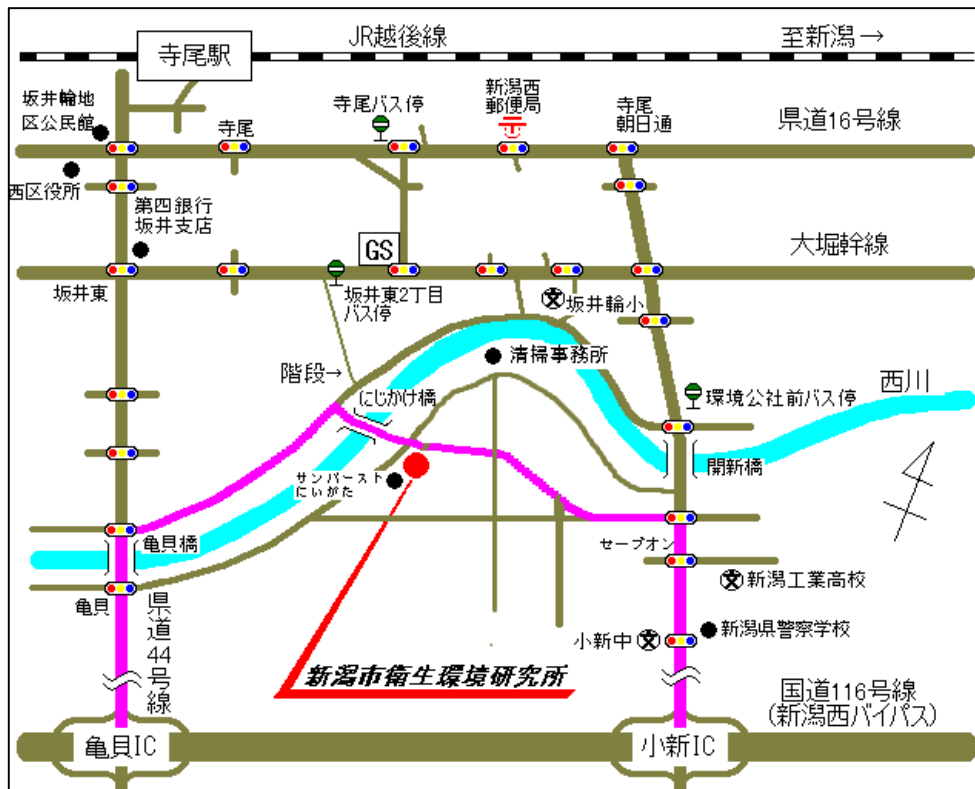
大根圃場における農地土壌等の調査

< 概要 >

令和元年に市内で収穫された大根について生育不良が見られた。そこで、令和 2 年夏から秋にかけて栽培開始する大根圃場の土壌について、新潟市農業活性化研究センターにて実施不可能な項目の成分分析を当所で行った。検体は生育不良の箇所及び生育良好の箇所の土壌である。当所で測定実施した項目は、交換性マンガン、熱水可溶性ほう素、銅及び亜鉛。結果として顕著な傾向はみられなかった。結果のデータを同センターに報告した。

その後、詳細な解析は同センターで行っているところである。今後は大根本体の成分分析についても進める計画である。

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 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 5 号
令和 2 年度
令和 4 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
