

令和 5 年 度

新潟市衛生環境研究所年報

(調査研究編)

第 48 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 2023/24 シーズンのインフルエンザウイルス検出状況について ----- P1
- 2 レジオネラ生菌の遺伝子検査法の検討 ----- P6
- 3 下水中の新型コロナウイルスのモニタリングについて ----- P9
- 4 キャピラリー電気泳動による結核菌 VNTR 型別 24 領域解析法導入に際しての検討 ----- P12
- 5 食用タール色素検査法の検証について ----- P15
- 6 LC/MS/MS によるじゃがいも中のソラニン及びチャコニンの分析法の検討 --- P23

(環境科学室)

- 7 新潟市沿岸海域における水質汚濁要因調査 (2023 年度) ----- P27
- 8 鳥屋野潟水域弁天橋における溶存有機物調査 ----- P42

ノート

- 1 ノロウイルス検出キットの妥当性確認 ----- P47
- 2 呼吸器感染症ウイルスのマルチプレックス PCR 法の検討について ----- P48
- 3 カルバペネム耐性腸内細菌目細菌における AmpC 遺伝子の保有状況の実態調査 ----- P49
- 4 大根圃場における農地土壌等の調査 ----- P50
- 5 災害時等における化学物質の網羅的簡易迅速測定法を活用した緊急調査プロトコルの開発 ----- P51
- 6 大気粉じん中の六価クロム測定法およびイオンクロマトグラフ-ポストカラム法による水質および廃棄物試料中の六価クロム測定法の検討について ----- P52

新潟市における 2023/24 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 池田 彩理・北 弘美

概 要

新潟市における 2023/24 シーズンのインフルエンザは、シーズンの開始と同時に 1 医療機関あたりの患者報告数が 1.00 を超え流行開始となり、2024 年 3 月にピークを迎え、4 月末に 1.00 を下回った。流行開始が早く、流行期間が 34 週間継続し、長期間となったため、2022/23 シーズンよりも患者報告数は大幅に増加した。

2024 年初め頃までは、A/H1pdm09 亜型及び A/H3 亜型が検出されたが、以降は B/Victoria 系統が主に検出された。分離ウイルス 80 株の HI 試験による抗原性解析では、すべてワクチン株と抗原性類似株であることを確認した。また、抗インフルエンザ薬剤耐性サーベイランスでは、変異株は確認されなかった。

1 はじめに

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

新型コロナウイルス感染症の流行以降、当市において、5 シーズンぶりに警報レベルを上回る流行がみられた 2023/24 シーズン発生動向と分離状況について報告する。

2 2023/24 シーズン患者発生状況

全国における 2023/24 シーズンのインフルエンザは、2023 年第 36 週（9 月 4 日～）の時点で定点当たり報告数が 4.48 であり、前シーズンからの流行が続いていた。第 49 週（12 月 4 日～）に 33.73 となりピークを迎え、以降は年末に向かって減少したが、2024 年第 1 週（1 月 1 日～）以降再び増加し、第 6 週（2 月 5 日～）に 2 回目のピークとなった。その後、減少し、第 18 週（4 月 29 日～）に 1.0 を下回った。¹⁾

当市においても 2023 年第 36 週に 1.58 と、シーズン開始と共に流行が始まった。流行は拡大し、第 48 週（11 月 27 日～）に警報レベルの 30 を上回った。その後、第 49 週の 36.83 をピークに減少し、2024 年第 1 週には 7.38 となり警報解除となったが、第 8 週（2 月 19 日～）には増加に転じ、第 10 週（3 月 4 日～）にシーズン最大の 45.79 となり 2 回目のピークを迎えた。以降、報告数は急激に減少し、2024 年第 18 週には 1.0 を下回った。

2022/23 シーズンと比較し、流行開始が 17 週、収束が 6 週早く、この動向は新潟県や全国の推移と類似していた。（図 1）

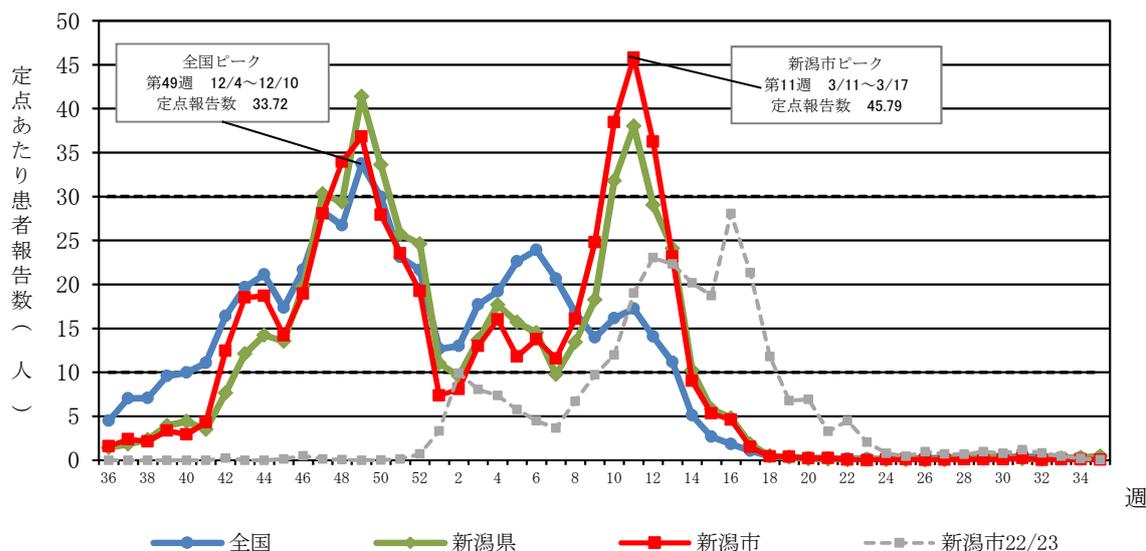


図1 2023/24 シーズンインフルエンザウイルス定点患者報告数(全国・新潟県・新潟市)²⁾³⁾

3 病原体サーベイランス

3.1 材料

2023年9月から2024年8月までに、病原体定点医療機関等2施設でインフルエンザあるいはインフルエンザ様疾患と診断された患者より採取された咽頭拭い液78件、鼻腔拭い液10件を材料とした。

3.2 方法

3.2.1 インフルエンザウイルスの分離

分離方法は、原則として病原体検出マニュアル「インフルエンザ診断マニュアル(第5版)」⁴⁾(以下「病原体検出マニュアル」)に従って実施した。24穴プレートに4日間単層培養したMDCK細胞、CaCo-2細胞等に臨床検体100 μ Lを接種し、維持培地を用いて5%CO₂、33°Cで培養した。

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

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

3.2.2 分離ウイルスの亜型同定および抗原性解析

HA価が8HA/mL以上得られた分離ウイルス株については、感染研から配布された「2023/24シーズン用インフルエンザウイルス亜型系統同定キット」(以下、同定キット)を用い、赤血球凝集抑制(HI)試験による亜型同定試験を実施した。

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

3.2.3 抗インフルエンザ薬耐性マーカー(NA H275Y)の同定

分離されたA/H1pdm09亜型ウイルスについて、感染研から配布された

「A/H1N1pdm09 H275Y 耐性株検出法 実験プロトコール (2023年5月 ver.3)」に従って、Taq Man RT-PCR 法によりノイラミニダーゼ阻害薬耐性マーカである NA 遺伝子上の H275Y 変異の有無を調べた。

3.2.4 抗インフルエンザ薬 耐性マーカ (PA I38X) の同定

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

4 結果

4.1 ウイルスの分離検出状況

培養の結果、88 検体中 80 検体からウイルスが分離された。型・亜型別割合は、A/H1pdm09 亜型が 31 株 (38.8%)、A/H3 亜型が 22 株 (27.5%)、B/Victoria 系統が 27 株 (33.8%) であった。B/山形系統は検出されなかった。(図 2)

検体採取週別のウイルス分離検出数は、流行初期は A/H1pdm09 亜型と A/H3 亜型が検出され、第 3 週以降に B/Victoria 系統が検出され始めた。(図 3)

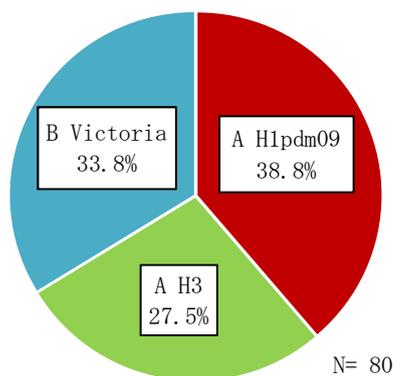


図 2 分離ウイルス亜型割合 (新潟市 2023/24 シーズン)

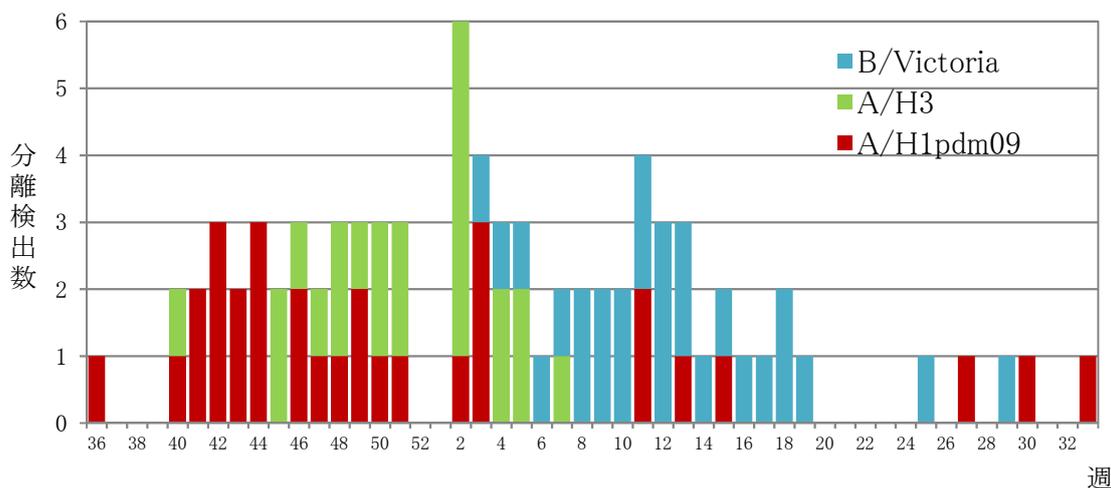


図 3 検体採取週別インフルエンザウイルス分離・検出数 (新潟市 2023/24 シーズン)

4.2 分離ウイルスの抗原性解析

分離株 80 株のうち、HA 価が 8 HA/mL 以上得られた分離株 A/H1pdm09 亜型 31 株、A/H3 亜型 22 株、B/Victoria 系統 27 株について、同定キットを用いた HI 試験を実施した。

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

また、感染研へ分与した A/H1pdm09 亜型 5 株、A/H3 亜型 2 株、B/Victoria 系統 6 株については感染研による HI 試験により、すべてワクチン株と抗原性が類似していると判定された。

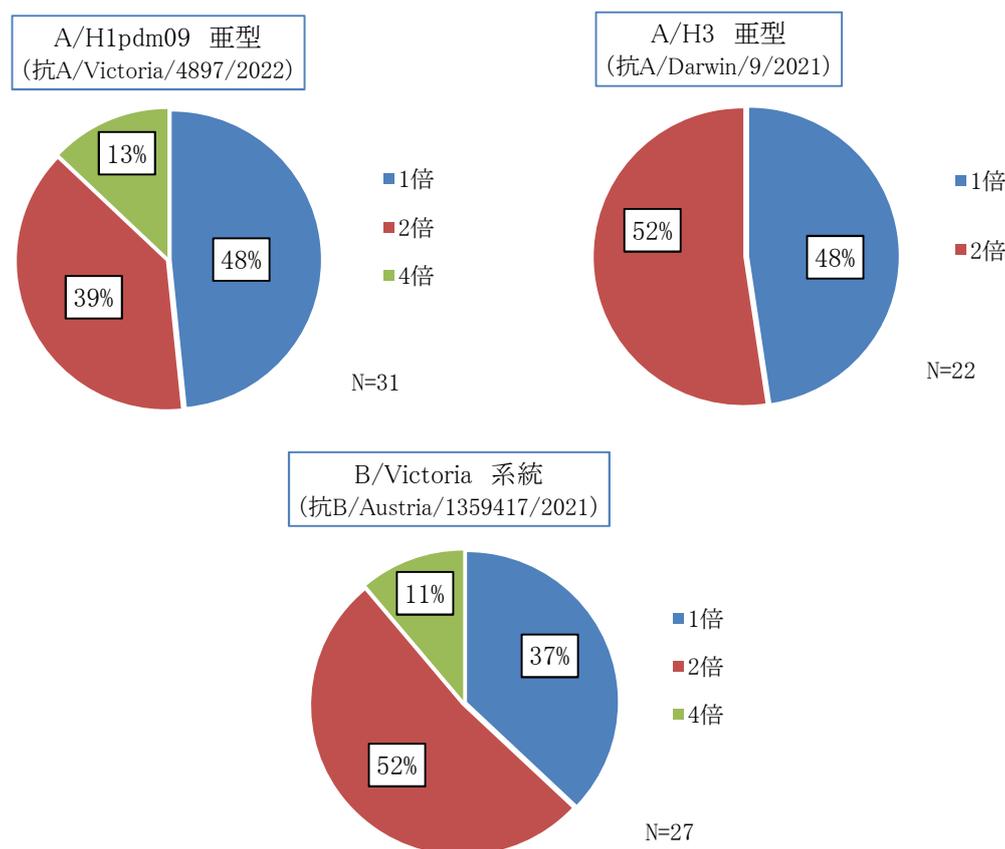


図 4 ホモ HI 価と分離株 HI 価の比較

4.3 抗インフルエンザ薬耐性マーカーの同定

A/H1pdm09 亜型 31 株について、ノイラミニダーゼ阻害薬耐性マーカーである NA 遺伝子上の H275Y 変異の有無を調べた結果、変異は確認されなかった。

PA 遺伝子上の I38X 変異のシーケンス解析では、解析を実施した A/H1pdm09 亜型 10 株、A/H3 亜型 11 株、B/Victoria 系統 3 株について変異は確認されなかった。

5 まとめと考察

新潟市における 2023/24 シーズンのインフルエンザ患者の発生状況は、二峰性のピークが確認された。全国の推移と比較すると、新潟市の 1 回目のピークは全国と同時期であったが、2 回目のピークは全国より 5 週遅く、最大のピークとなる時期については、全国が 1 回目、新潟市は 2 回目であった。

当所が分離検出したウイルスは、1回目のピーク時には、A/H1pdm09 亜型及び A/H3 亜型が、2回目のピーク時には B/Victoria 系統が多く、HI 試験を実施した 80 株すべてがワクチン株と抗原性が類似していた。

また、感染研が実施した HA 遺伝子系統樹解析によると、国内では A/H1pdm09 亜型はサブクレード D.2、A/H3 亜型は J.1、B/Victoria 系統は C.5.7 が主流となった。¹⁾ 当所が感染研へ分与した A/H1pdm09 亜型 4 株（検体採取日：9 月 10 日～12 月 24 日）は D.2、2 株（検体採取日：3 月 14 日、4 月 14 日）は C.1.9 であった。A/H3 亜型 2 株（検体採取日：10 月 8 日、1 月 8 日）は全て J.1 であった。B/Victoria 系統は 1 株（検体採取日：1 月 15 日）が C.5.1、1 株（検体採取日：3 月 10 日）が C.5.6、4 株（検体採取日：2 月 11 日～5 月 5 日）が C.5.7 であった。各亜型・系統について、国内の流行株と一致していた。

A/H3 亜型ウイルスに関しては、MDCK 細胞での分離効率の低下⁴⁾ やワクチン株と流行株との抗原的乖離⁵⁾ が報告されているが、当所が 2023/24 シーズンに分離した株については、認められなかった。

抗インフルエンザ薬耐性株サーベイランスでは、オセルタミビル耐性 H275Y 変異及びバロキサビル耐性 I38X 変異を有するウイルスの検出は、これまで国内では散発的ではあるが、日本は世界最大の抗インフルエンザ薬使用国であることから、薬剤耐性株の検出状況を迅速に把握することは、公衆衛生上重要である。⁶⁾

当所では、今後も引き続き、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) 病原微生物検出情報（月報）Vol.45 No.11（No.537）2024 年 11 月発行
- 2) 厚生労働省 インフルエンザウイルスに関する報道発表資料
https://www.mhlw.go.jp/stf/seisakunitsuite/bunya/kenkou_iryuu/kenkou/kekaku-kansenshou01/houdou_00014.html
- 3) 新潟市:新潟市感染症情報（週報）
https://www.city.niigata.lg.jp/iryuu/kenko/yobou_kansen/400kansen/0403shuho_1.html
- 4) 国立感染症研究所 病原体検出マニュアル インフルエンザ診断マニュアル（第 5 版）
令和 5 年 8 月
- 5) 病原微生物検出情報（月報）Vol.41 No.11（No.489）2020 年 11 月発行
- 6) 抗インフルエンザ薬耐性株サーベイランス（2024 年 11 月 13 日現在）
<https://www.niid.go.jp/niid/ja/influ-resist/>

レジオネラ生菌の遺伝子検査法の検討

衛生科学室 濱岡 明子・眞柄 由香里・北 弘美

1 はじめに

浴槽水のレジオネラ属菌検査は、培地上でコロニーを計数する培養検査法が一般的である。一方、近年は検水中に含まれるレジオネラ属菌由来の遺伝子を直接検出する遺伝子検査法が普及しており、令和元年に厚生労働省より発出された通知（以下「厚労省通知」）¹⁾ には、水質基準の適合判断に使用可能な迅速検査法として、生菌の遺伝子を定量的に検出する方法（以下「LC EMA-qPCR 法」）が記載された。

LC EMA-qPCR 法は、レジオネラ属菌の生菌の遺伝子を選択的かつ定量的に検出する方法であり、従来から採用されている培養検査法が判定日までに 8 日間要するのに対し、2 日間で判定できるため、迅速性に優れている。しかしながら、現在のところ行政検査への活用例が極めて少なく、導入にあたっては慎重に検討する必要がある。

本調査では、LC EMA-qPCR 法について、培養検査法の結果と比較し精度を検証することにより、浴槽水のレジオネラ属菌の検査法としての有用性を検討した。

2 材料と方法

材料には 2022 年 6 月から 2023 年 11 月までに採水された浴槽水 82 検体を用い、メンブレんフィルターろ過濃縮法によって 100 倍濃縮検水を作製した。

LC EMA-qPCR 法は、タカラバイオの *Legionella* LC Medium Base Ver.2、Viable *Legionella* Selection Kit for LC EMA-qPCR、Lysis buffer for *Legionella* Ver.2、CycleavePCR *Legionella* (16S rRNA) Detection Kit を用いて実施した。製品プロトコルに従い 100 倍濃縮検水を再濃縮し、酸処理、液体培養、EMA 処理、DNA 抽出、リアルタイム PCR を実施後、得られた定量値（コピー数）をレジオネラ属菌数に換算した²⁾。

培養検査法は、厚労省通知に従い、100 倍濃縮検水（熱処理、酸処理、未処理）および非濃縮検水を GVPC 寒天培地（選択培地）に塗布し、100mL あたりのレジオネラ属菌数を求めた。なお、培養検査法の結果は、LC EMA-qPCR 法の前処理と同様である酸処理の結果を優先的に採用し、酸処理の結果が得られなかった場合には未処理、熱処理、非濃縮の順に採用した。

LC EMA-qPCR 法のカットオフ値は、先行研究によって推奨されている 1CFU/100mL とした³⁾。培養検査法は、検出下限値である 10CFU/100mL 以上を陽性とした。

3 結果と考察

a 陽性と陰性の一致率

培養検査法と LC EMA-qPCR 法との陽性と陰性の一致率を比較した結果を表 1 に示す。浴槽水 82 検体において、培養検査法では 7 検体 (8.5%) が陽性となり、LC EMA-qPCR 法では 14 検体 (17.1%) が陽性となった。LC EMA-qPCR 法の培養検査法に対する感度は 85.7%、特異度は 89.3 %、全体の一致率は 89.0 %であり、概ね良好な結果が得られた。

また、陰性的中率は 98.5 %であり、LC EMA-qPCR 法による陰性判定は培養検査法の結果とほぼ一致した。一致しなかった 1 検体からは、培養検査法により菌種不明のレジオネラ属菌が低濃度 (10CFU/100mL) で検出された。LC EMA-qPCR 法で検出できなかった要因として、分取量のばらつきや遠心操作等による損失が考えられた。また、タカラバイオは菌種によって PCR キットによる検出効率に差があることを示しており⁴⁾、検出されにくい菌種であった可能性もある。

一方、陽性的中率は 42.9%であり、培養検査法で陰性となった 8 検体が LC EMA-qPCR 法では陽性となった。このうち 5 検体は、培養検査法の検出限界値 (10CFU/100mL) を下回っていたために培養検査法では陰性であったと考えられる。この他 2 検体は同じ施設の検体であり、LC EMA-qPCR 法では、19 CFU/100mL (2022 年採水)、206 CFU/100mL (2023 年採水) のレジオネラが検出された。GVPC 寒天培地に含まれる抗菌剤は、夾雑細菌だけでなくレジオネラの発育も抑制し、その影響は株によって異なるため⁵⁾、この施設には GVPC 寒天培地で発育しにくい種類のレジオネラが存在していた可能性がある。残りの 1 検体は GVPC 寒天培地上に夾雑細菌が多数検出され、レジオネラ属菌の検出が困難であった。

表 1 LC EMA-qPCR 法と培養検査法との比較(カットオフ値:1CFU/100mL)

		培養検査法			感 度 (%)	85.7	6/7 × 100
		≥10	<10	計			
LC EMA-qPCR 法	≥1	6	8	14	特異度 (%)	89.3	67/75 × 100
	<1	1	67	68			
計		7	75	82	陽性的中率 (%)	42.9	6/14 × 100
					陰性的中率 (%)	98.5	67/68 × 100
					一致率 (%)	89.0	(6+67)/82 × 100

b 陽性検体の定量値の比較

培養検査法と LC EMA-qPCR 法のいずれか又は両者が陽性となった 15 検体の菌数を表 2 に示す。LC EMA-qPCR 法では、培養検査法の菌数に近い値を検出できた検体は全体の半分程度にとどまり、特に菌が高濃度の検体において培養検査法の値を大きく下回る結果となった。

4 まとめ

LC EMA-qPCR 法について、培養検査法の結果と比較し精度を検証することにより、浴槽水のレジオネラ属菌の検査法としての有用性を検討した。

LC EMA-qPCR 法は、レジオネラ生菌の定量目的では更なる検討が必要であるが、陽性と陰性の判定においては培養検査法と概ね一致する結果を得られることがわかった。特に陰性判定の精度は高く、スクリーニング検査等の陰性確認を迅速に行う必要がある場合に有用な方法であると考えられる。

表 2 培養検査法と LC EMA-qPCR 法の菌数 (CFU/100mL)

	培養検査法	LC EMA-qPCR 法
1	<10	2.34
2	<10	3.73
3	<10	4.10
4	<10	8.45
5	<10	8.55
6	<10	19.3
7	<10	27.7
8	<10	206
9	10	不検出
10	10	3.44
11	10	78.2
12	20	9.55
13	40	16.7
14	3,580	827
15	110,000	4,250

参考文献

- 1) 公衆浴場における浴槽水等のレジオネラ属菌検査方法について (令和元年 9 月 19 日付 薬生衛発 0919 第 1 号)
- 2) タカラバイオ株式会社. 2022. レジオネラ属菌の遺伝子検査 ～生菌検出法(LC EMA-qPCR)～ 2022 年 6 月改訂版.
- 3) 磯部順子,飯高順子,金谷潤一,武藤千恵子,山口友美,倉文明. 2015. Liquid Culture EMA qPCR によるレジオネラ生菌迅速検査法の改良と評価. 厚生労働科学研究費補助金(健康安全・危機管理対策総合研究事業) レジオネラ検査の標準化及び消毒等に係る公衆浴場等における衛生管理手法に関する研究 平成 26 年度分担研究報告書.
- 4) タカラバイオ株式会社. 2019. TaKaRa CycleavePCR Legionella (16S rRNA) Detection Kit 説明書.
- 5) 財団法人ビル管理教育センター. 1999. 新版レジオネラ症防止指針.

下水中の新型コロナウイルスのモニタリングについて

衛生科学室 藤田 裕美・秋山 諒弥

1 背景・目的

新型コロナウイルス（SARS-CoV-2）の感染者は、症状の有無にかかわらず、唾液やふん便にウイルスのRNAを排出することが知られている。したがって、下水中のSARS-CoV-2を調査することで、受診行動や検査数等の影響を受けることなく、無症状者を含めた感染状況を反映する客観的指標が得られることが期待できる。

また、令和5年5月8日より新型コロナウイルス感染症（COVID-19）が5類感染症へ移行し、感染者の把握方法が全数把握から定点把握に変更されたため、データの補完の意味で下水サーベイランスが注目されている。¹⁾

そこで、新潟市内の感染状況の把握や感染症対策への活用のため、下水中のSARS-CoV-2のモニタリングに適切な地点の検討を行った。

2 調査方法

(1) 試料採取

下水道管理センター施設管理課水質係の協力を得て、市内処理区2か所の下水流入水を採水した。表1に、採水した各処理場の特徴を示す。

表1 採水した下水処理場の特徴

	下水処理場①	下水処理場②
計画面積 [ha]	4,600 (広い)	56 (狭い)
計画人口 [人]	235,300 (多い)	2,300 (少ない)
備考	合流式下水道 (事業所排水・雨水等の影響あり)	分流式下水道 (ほぼ住宅地、生活排水が多く雨水の影響なし)

(2) 調査期間及び頻度

2023年3月より実施し月1回採水。下水処理場①のみ同年8月から採水頻度を月2回とした。

(3) 検査方法

下水流入水から1000倍濃縮したRNA溶液を抽出し、リアルタイム-PCRで定量した。²⁾

4 結果・考察

図1及び図2に、下水処理場①及び②における流入水中の新型コロナウイルスのRNA濃度及び感染者の定点当たり報告数（新潟県及び新潟市）の推移を示した。

図1より、定点把握に移行後、市の定点当たり報告数は5前後で増減していたが、7月上旬から急激に増加し、8月中旬から9月上旬までは20を上回った。その後減少して10月上旬以降12月上旬まで5を下回ったが、1月中旬に急激な増加が見られた。

また、新型コロナウイルスのRNA濃度は、感染者数と同様の時期に増減が見られた。夏季の感染者数増加に対しては、市の定点当たり報告数のピークより早い7月5日採水時に調査期間中で高い値を示した。この変動については下水処理場②においても同様の傾向を示した。

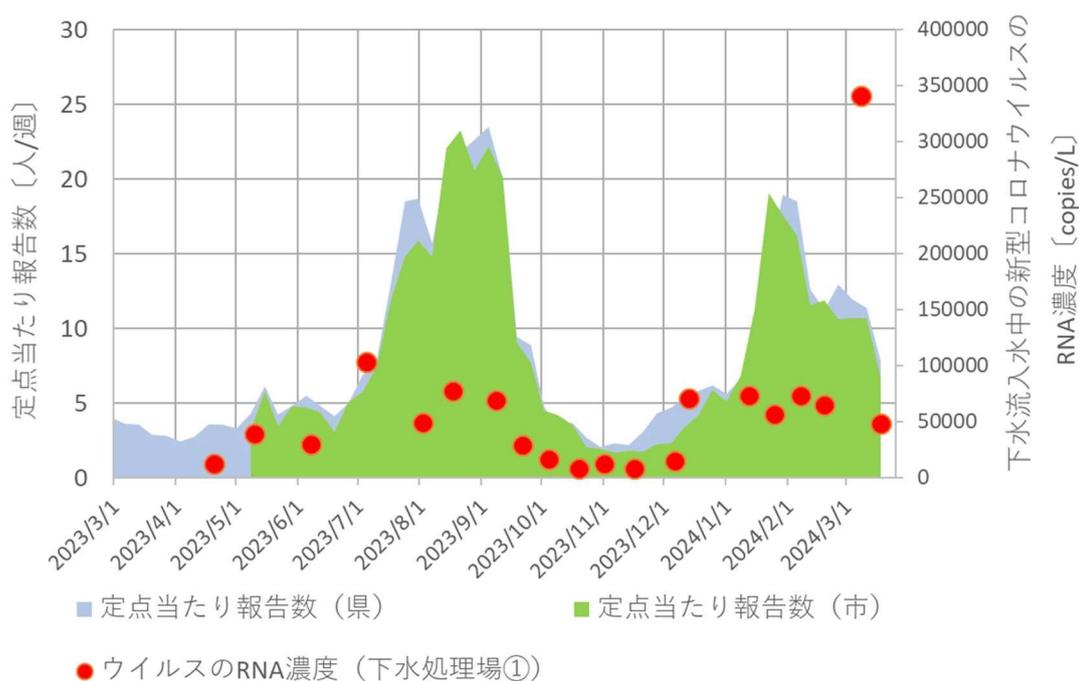


図1 新型コロナウイルスの下水流入水中のRNA濃度(下水処理場①)及び感染者の定点当たり報告数(新潟県及び新潟市)の推移

次に、下水流入水中のウイルスのRNA濃度と市の定点当たり報告数の関連性について調べるために、スピアマンの順位相関法による分析を行った。その際、新規感染者がウイルスを排出し始めてから発症し、医療機関を受診するまでに時間差が発生すると考え、下水流入水中のウイルスのRNA濃度に対し、採水日当日を含む週を0週後、さらに1週後と2週後の感染者の定点当たりの報告数についてそれぞれ相関の有無を検討した。

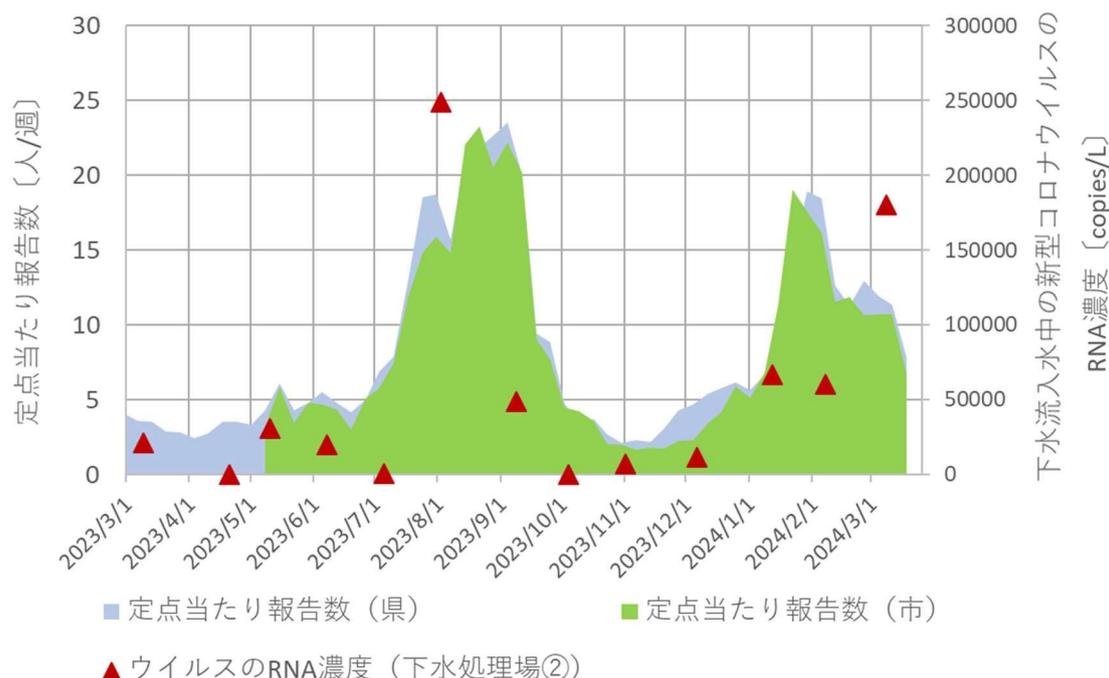


図2 新型コロナウイルスの下水流入水中のRNA濃度(下水処理場②)及び感染者の定点当たり報告数(新潟県及び新潟市)の推移

下水処理場①について、下水流入水中のウイルスのRNA濃度と定点当たり報告数に相関関係が確認された。特に採水日から1週後の定点当たり報告数において最も強い相関が見られた。これらから、下水流入水を分析することで、採水日より少し後の定点把握による患者数の増減を推測できる可能性があると考えられる。

一方、下水処理場②については、有意な相関は見られなかった。これは、下水処理場①と比べて採水頻度や計画人口が少ないこと等が影響していると考えられる。

5 まとめ

新潟市内の2か所の下水処理場について、流入水中の新型コロナウイルスのRNA濃度を分析したところ、感染者の定点当たり報告数と概ね連動して推移していた。

また、スピアマンの順位相関法による分析では、下水処理場①におけるウイルスのRNA濃度は、採水日から1週後の感染者の定点当たり報告数と、最も強い相関を示した。今後、下水処理場①の下水流入水中の新型コロナウイルスをモニタリングすることで、採水日より少し後の市内の新規感染者の動向を捉えられる可能性があると考えられる。

参考文献

- 1) 厚生労働省：第75回厚生科学審議会感染症部会、資料1-1、令和5年4月27日
- 2) 国立感染症研究所：下水中の新型コロナウイルス検出マニュアル (ver. 1.1)、令和3年6月

キャピラリー電気泳動による結核菌 VNTR 型別 24 領域解析法導入に際しての検討

衛生科学室 北 弘美・高橋 優里絵・坂井 裕生

1 はじめに

結核菌の遺伝子型別法として、VNTR 法が汎用されている。当室ではこれまでアガロースゲル電気泳動による JATA (12) -VNTR 分析法により解析を実施してきた。

一方、迅速性に優れたキャピラリー・シーケンサーを用いた電気泳動法が開発されており、結核菌 VNTR ハンドブック (地研協議会 保健情報疫学学会 マニュアル作成ワーキンググループ編) に記載のある Life Technology 社製品を用いて、多くの地方衛生研究所が解析を実施している。

今回、当室では、このハンドブックに記載のない他社の装置及び解析ソフトを使用し、24 領域を対象を拡大したキャピラリー電気泳動による解析手法を検討した。PCR 反応条件から解析データの取得まで、一連の検討結果や課題等について報告する。

2 方法

操作は、公益財団法人結核研究所のプロトコル「キャピラリー・シーケンサーを用いた結核菌 VNTR 法の標準作業手順書」(以下「結核研プロトコル」) に準じて行った。

材料は、衛生微生物協議会結核レファレンス委員会主催の外部精度管理事業 (2021、2022 年) で送付されたリポート数が既知の試料 7 株を 1ng/ μ L に調製し使用した。

使用した菌株 (7 株)

2021 外部精度管理 : 外精株 1

2022 外部精度管理 : H37Rv、内精株 A、内精株 B、外精株 1、外精株 2、外精株 3

キャピラリー電気泳動は、DS3000 (株日立ハイテック) を使用し、キャピラリー長 36 cm、ポリマーは Polymer7 (株日立ハイテック)、泳動時電圧 13kV (泳動時間 1950 秒) で行った。

解析にあたり、解析ソフトは Gene Marker (Soft Genetics 社) を使用し、Bin を設定した。

分析条件を整備後、臨床分離株の検査を試みた。

3 結果

結核研プロトコルに準じて操作した結果及び改変した点は次のとおりである。

(1) PCR 反応試薬等

結核研プロトコルで示されている PCR 反応試薬で実施したところ、ピーク割れや感度不良がみられたため、Platinum Multiplex PCR Master Mix (Thermo Fisher Scientific) に変更した。1 反応あたり、Platinum Multiplex PCR Master Mix (2 \times) 5 μ L、GC Enhancer 2 μ L、プライマー混合液 2 μ L、テンプレート DNA1.6 μ L、計 10.6 μ L に調整した。PCR 反応は、初期変性 95 $^{\circ}$ C2 分の後、95 $^{\circ}$ C30 秒、60 $^{\circ}$ C1 分 30 秒、72 $^{\circ}$ C30 秒を 35 サイクル、最終 72 $^{\circ}$ C 7 分間で伸長反応を行った。

増幅産物は水で 20 倍希釈後、1 μ L につき、GeneScan 1200 LIZ (Thermo Fisher Scientific) 0.3 μ L、HiDi formamide (Thermo Fisher Scientific) 10 μ L を混合し、その後の操作は SOP のとおり行った。この結果、ピーク強度が増すとともに、ピーク割れも改善した。

(2) プライマー濃度及びプライマー混合液の調製

プライマーはプライマーペアセット小スケール品(終濃度各 5 μ M) (Thermo Fisher Scientific) を使用した。結核研プロトコル記載の濃度で実施したところ、プライマーの余剰が確認されたため、希釈を試みた。検討後の濃度は表 1 のとおりである。

また、結核研プロトコルでは PCR を 1 反応あたり 2 領域、12 反応で 24 領域実施することとなっているが、D 以外の 5 領域は 4 種類混合した場合でも良好な結果が得られた。

表1 プライマー調製濃度

JATA 番号	領域名	μ M	プライマー混合液	JATA 番号	領域名	μ M	プライマー混合液
16	QUB3232	0.33	A	14	QUB11a	0.33	D-1
1	Mtub04	0.33		18	VNTR4120	0.33	
3	Mtub21	0.33		5	QUB11b	0.33	D-2
12	QUB4156	0.33		11	QUB26	0.33	
8	QUB15	0.33	B	21	MIRU04	0.33	E
17	VNTR3820	0.33		13	QUB18	0.33	
6	VNTR2372	0.33		20	MIRU40	0.33	
4	Mtub24	0.33		23	MIRU16	0.33	
10	QUB3336	0.33	C	15	ETR-A	0.33	F
9	MIRU31	0.33		22	Mtub30	0.33	
2	MIRU10	0.33		24	ETR-C	1	
7	MIRU26	0.33		19	Mtub39	0.33	

プライマー配列および標識色素は結核研プロトコルのとおり

(3) 実測値と理論値の相関

シーケンサーによる増幅産物サイズの実測値は、計算上の理論値よりも総じて小さい値となった。しかしながら、リピート数とは良好な相関があることが確認できた。

表2 理論値と実測値の相関

JATA 番号	領域名	相関式	R ²	JATA 番号	領域名	相関式	R ²
16	QUB3232	$y=0.66x+63.39$	1.00	14	QUB11a	$y=1.00x-6.05$	1.00
1	Mtub04	$y=0.98x+2.44$	1.00	18	VNTR4120	$y=0.73x+88.58$	1.00
3	Mtub21	$y=0.91x+15.36$	1.00	5	QUB11b	$y=0.99x+2.46$	1.00
12	QUB4156	$y=0.94x-299.12$	1.00	11	QUB26	$y=1.01x+115.36$	1.00
8	QUB15	$y=0.96x+4.63$	1.00	21	MIRU04	$y=0.96x-1.27$	1.00
17	VNTR3820	$y=0.70x+73.00$	1.00	13	QUB18	$y=1.03x-30.81$	1.00
6	VNTR2372	$y=0.65x+135.45$	1.00	20	MIRU40	$y=0.91x+25.78$	1.00
4	Mtub24	$y=0.88x+15.75$	1.00	23	MIRU16	$y=0.93x+29.14$	1.00
10	QUB3336	$y=0.86x+97.26$	1.00	15	ETR-A	$y=1.01x+2.34$	1.00
9	MIRU31	$y=0.94x+20.13$	1.00	22	Mtub30	$y=0.98x+2.26$	1.00
2	MIRU10	$y=0.94x+17.35$	1.00	24	ETR-C	$y=0.91x-0.99$	1.00
7	MIRU26	$y=0.99x-4.74$	1.00	19	Mtub39	$y=0.71x+72.80$	1.00

x=理論値、Y=実測値

(4) 臨床分離株の検査

上記検討により、測定可能な状況となったと思われたが、搬入された臨床分離株を検査した結果、JATA11 (QUB26) 及び HV1 (QUB3232) の増幅産物で 1,000 塩基を超えるものが多くあり、サイジングに支障が生じた。

キャピラリー電気泳動では、ほとんどの機種において高分子領域の分解能と再現性に問題を残すことが知られており、当該装置においても internal control として使用している LIZ1200 が 700 塩基付近から直線性がなくなり、歪みが生じた。この結果を受け、泳動時電圧を 13kV から 6kV (泳動時間 4650 秒) に下げて泳動したところ、やや歪みはあるものの直線性は延び、これによって概ね支障なくサイジングできるようになった。(図 1)

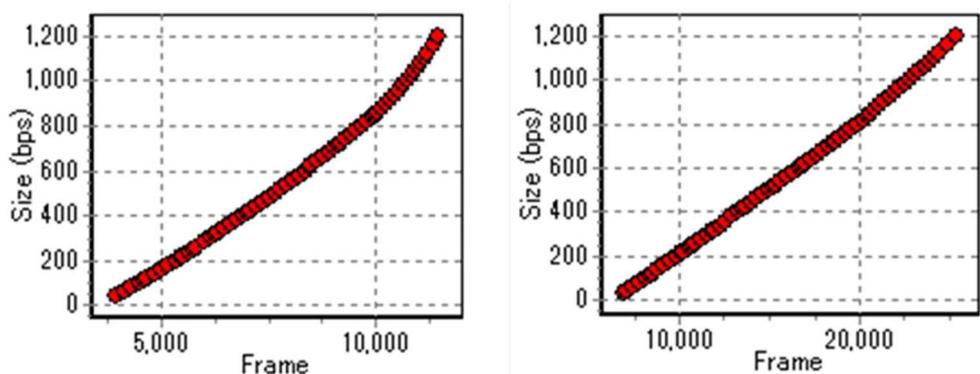


図1 サイズスタンダード LIZ1200 検量線 左:13kV、右 6kV

4 まとめ

結核菌 VNTR 型別分析について、キャピラリー電気泳動による 24 領域を対象とした解析条件を整備した。VNTR 型別分析を行うことで、保健所等担当課へ情報を迅速に提供することが可能となり、疫学調査や感染予防対策への一助となるものと期待できる。

今後は、搬入された株について正確な解析を実施するとともに、データの集積を図り、必要時に担当課へデータを還元できるよう努めていきたい。

参考文献

- 1) 公益財団法人 結核予防会結核研究所:キャピラリー・シーケンサーを用いた結核菌 VNTR 法の標準作業書(2021年3月)
- 2) 結核菌 VNTR ハンドブック 地研協議会 保健情報疫学部会 マニュアル作成ワーキンググループ編 第一版(2012年10月編)
- 3) 結核菌 VNTR ハンドブック 地研協議会 保健情報疫学部会 マニュアル作成ワーキンググループ編 追補版(2014年3月編)
- 4) 青木順子ほか:新潟県保健環境科学研究所年報 37 56-59(2022)
- 5) 氏家絢子ほか:愛媛衛生環境研年報 11-18(2022)

食用タール色素検査法の検証について

衛生科学室 食品担当 伊藤 千代子・大王 沙織

概 要

令和5年5月29日付けの通知で「第2版 食品中の食品添加物分析法」における「食用タール色素の分析法（以下通知法）」が示された。これに伴い当所で行っている現行法が引き続き実用可能であることを確認するため、通知法との性能比較を実施した。

代表食品8品目を対象にそれぞれの試験法において食用タール色素11項目の添加回収試験を実施した結果、現行法は一部を除いて通知法と同等もしくはそれ以上の性能を有することが確認された。通知法と比較して回収率が低い色素においても現行法で10%以上の回収率を有し、当所の精度管理要領の規定「定性試験における目標回収率は10%以上」を満たしていたことから、現行法は適切な検査法として実用可能であることが確認された。

また、通知法において、ポリアミド精製工程でエタノール洗浄を行う際に一部の着色料が漏出することを確認し、さらに、試料から抽出する工程での加温の有無による回収率の比較を行ったので報告する。

1 はじめに

食品添加物は多種多様な加工食品に使用され、その分析法の妥当性確認が求められる。令和6年3月8日付で「食品中の食品添加物分析法の妥当性確認ガイドライン」が発出され、各検査機関で導入する試験法（通知法や独自法など）の妥当性確認が必要とされた。着色料は定性試験であるため、このガイドラインの対象外とされているが、通知法に代わる方法を採用する場合、食品中の食品添加物分析法の通則8に基づき「通知法と同等以上の性能を有することを確認しなければならない」とされている。

通知法では、液状食品、半流動食品、固形食品、油脂を多く含む食品など、食品の性状に応じて抽出法が異なる手法が定められている。これに対して、現行法ではすべての食品に対して同一の抽出法を用いている。また、通知法では精製工程にエタノール洗浄が追加されており、この違いが回収率に与える影響についても調査した。

2 方法

(1) 試料

着色料不使用の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。

加工食品	タンパク質 [g/100g]	脂質 [g/100g]
クッキー	6.0	28.0
たくあん漬け	0.9	0.2
かまぼこ	9.8	0.4
ドレッシング*	1.3	37.3
いくら*	34.4	10.3
ウインナー*	10.4	27.7
油揚げ麺*	10.1	18.6
ポテトチップス*	4.3	36.7

表 1 試料中のタンパク質及び脂質の含量

※油脂を多く含む食品（クッキーは固形食品とした）

(2) 標準品及び試薬

1) 標準品

黄色 4 号（タートラジン：以下、「Y4」）、黄色 5 号（サンセトイエローFCF：以下、「Y5」）、赤色 2 号（ボルドーS：以下、「R2」）、赤色 102 号（ニューコクシン：以下、「R102」）、赤色 104 号（フロキシソ B：以下、「R104」）、赤色 105 号（ローズベンガル：以下、「R105」）、赤色 106 号（アシッドレッド 52：以下、「R106」）は富士フイルム和光純薬株式会社製を使用した。

青色 1 号（ブリリアントブルーFCF：以下、「B1」）、緑色 3 号（ファストグリーン FCF：以下、「G3」）、は関東化学株式会社製を使用した。

赤色 3 号（エリスロシン：以下、「R3」）は純正化学株式会社製を使用した。

赤色 40 号（アルラレッド AC：以下、「R40」）は東京化成株式会社製を使用した。

2) 標準原液

各標準品 25.0 mg を正確に量り、水を加えて溶かし 50mL とした。

3) 混合標準溶液

各標準原液を正確に 5mL ずつ採り、水を加えて 100mL とした。

4) 抽出液および溶出液

1%アンモニア・エタノール混液（4：6）

5) その他の試薬

ポリアミド C-100 はカラムクロマトグラフ用、メタノール、アセトニトリルは HPLC 用、エタノール、25%アンモニア水、酢酸、酢酸アンモニウムは特級品を用いた。

(3) 装置及び測定条件

1) 装置

高速液体クロマトグラフ（島津製作所 Prominence）

2) 測定条件

カラム TSKgel ODS-80ST (4.6×150nm、5μm)
 カラム温度 40℃
 移動相 A 0.01M 酢酸アンモニウム
 移動相 B アセトニトリル
 グラジエント A/B 95/5 (0min) →50/50 (30min) →95/5 (45min)
 注入量 20μL
 検出波長 450nm : Y4、Y5
 520nm : R2、R3、R40、R102、R103、R104、R105、R106
 620nm : G3、B1

(4) 添加回収試験

試料に 5μg/g となるよう混合標準液を加え、30 分放置後、試験を行った。

(5) 試験溶液の調製

試料を次に示す抽出及び精製方法により処理し、添加回収試験を行った。

1) 抽出方法

【現行法】

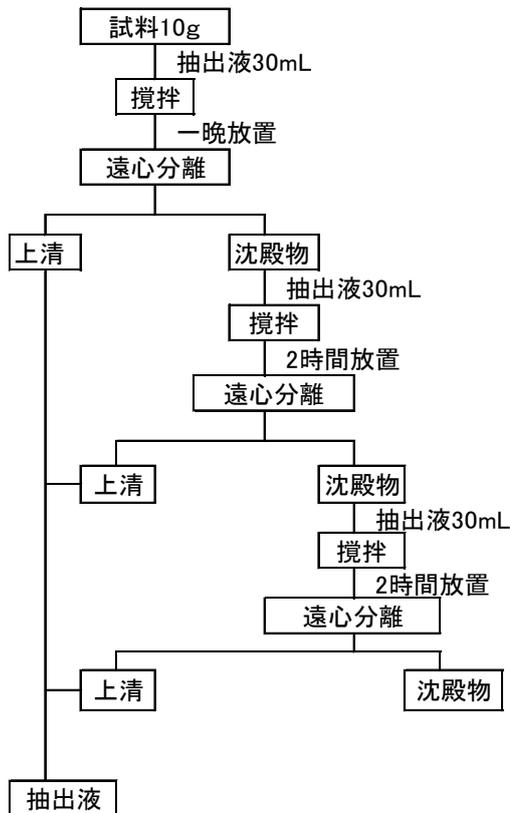


図1 現行法による抽出方法

【通知法】

<油脂を多く含む固形食品以外>

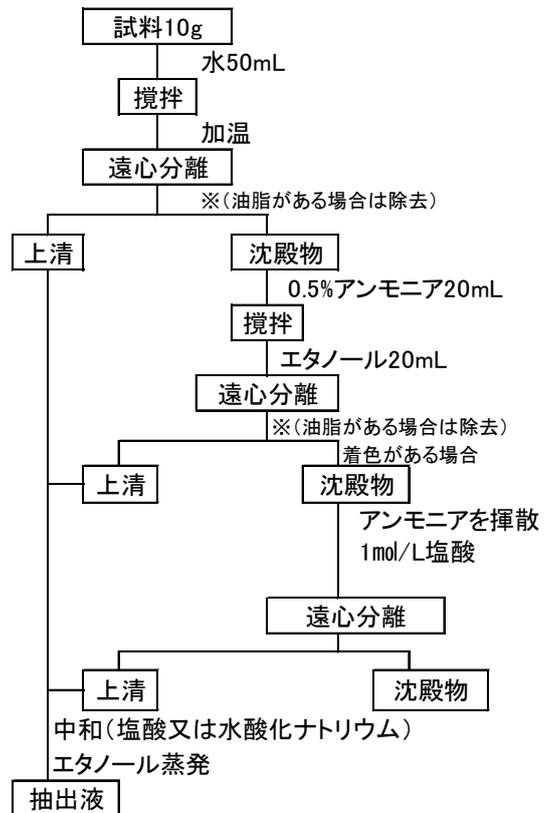


図2 通知法による抽出方法(1)

3 結果及び考察

(1) 精製方法について

抽出効率の確認に向けて、精製方法の統一を図るため、ポリアミドへの吸着時間、ポリアミドの使用量及びエタノールによる洗浄の3点について検討を行った。

1) 吸着時間について

コーヒー牛乳に添加し、吸着時間を変えて通知法の精製方法（ポリアミド1g、エタノール洗浄有）を用いて回収率の比較を行った。結果は図6に示すとおりであった。

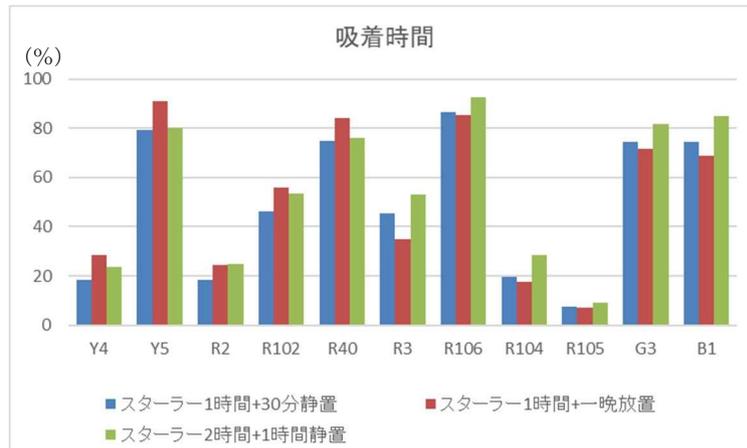


図6 吸着時間について

吸着時間について検討した結果、明確な違いは確認されなかった。作業の流れを踏まえ、吸着時間を短縮しても1日以内に検査を完了できないため、現行法のスターラーで1時間攪拌した後、一晩放置する手順を採用することとした。また、吸着時間に関係なく、R105の回収率は10%以下であったため、ポリアミドの量について検討することとした。

2) ポリアミドの量について

吸着させるポリアミドの量について、通知法の1g、現行法の5g、さらに中間の2.5gで比較を行った。なお、ポリアミドから溶出させる前にエタノールで洗浄を行う通知法で行った。結果は図7に示すとおりであった。

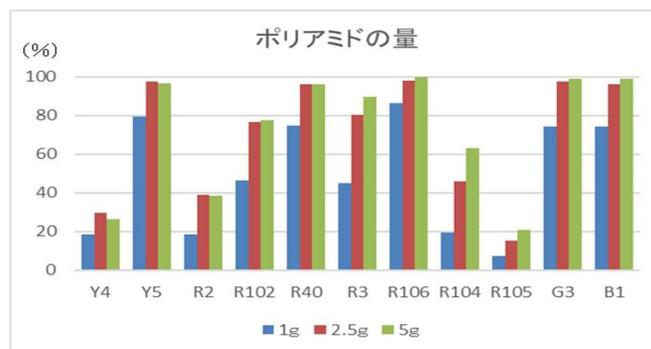


図7 ポリアミドの量について

ポリアミドの量について比較したところ、R105の回収率は1gでは7.3%、2.5gでは15.0%、5gでは21.0%であった。

3) エタノール洗浄

通知法では、アンモニア・エタノール試液で色素を溶出する前にエタノールで洗浄を行っている。かまぼことクッキーを対象とした試験では、ポリアミド 1g を用いたエタノール洗浄時には色素の溶出は見られなかったが、ポリアミド 5g を用いた場合には、エタノール洗浄時に Y5 および R102 の色素が漏出し、回収率が 0% となった (図 8)。これは、ポリアミド 1g の場合にはエタノールが速やかに流れ、洗浄効果が発揮されたのに対し、ポリアミド 5g の場合にはエタノールがゆっくりと通過したことで、洗浄ではなく色素の漏出が起こったものと考えられる。

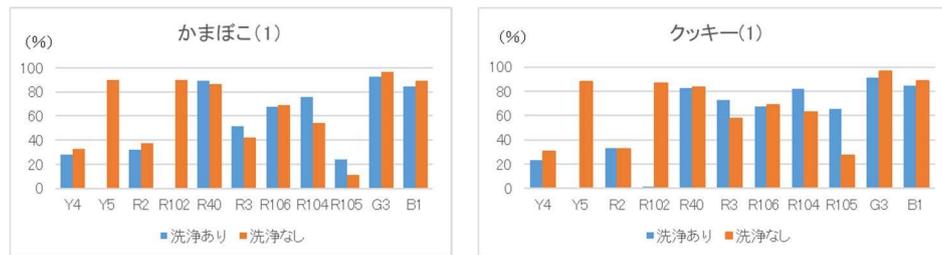


図8 エタノール洗浄について(ポリアミド 5g)

精製方法の検討の結果、抽出効率を確認するために精製方法を完全に統一することは難しいことが分かった。そのため、吸着時間については、スターラーで 1 時間攪拌した後、一晚静置する方法を統一することとした。一方、ポリアミドの量およびエタノール洗浄に関しては、通知法ではポリアミド 1g を使用し、エタノール洗浄を行う方法とし、現行法ではポリアミド 5g を使用し、エタノール洗浄を行わない方法を採用することとした。

(2) 食品性状の違いによる現行法と通知法の添加回収率の比較

「固形食品」、「油脂を多く含む液状又は半流動状食品」及び「油脂を多く含む固形食品」について、2 (5) 試験溶液の調製により添加回収試験を実施し、それぞれを比較した。

1) 固形食品

固形食品として、たくあん漬け、かまぼこ、クッキーを対象に試験を実施した。結果は図 9 に示すとおりである。中には通知法が現行法を上回る結果を示した項目もあったが、(たくあん漬け R106、かまぼこ Y4、クッキー Y4)、現行法の回収率は全て 10% 以上を確保しており、現行法は通知法と同等 (±5% 以内) か、それを上回る性能を示した。

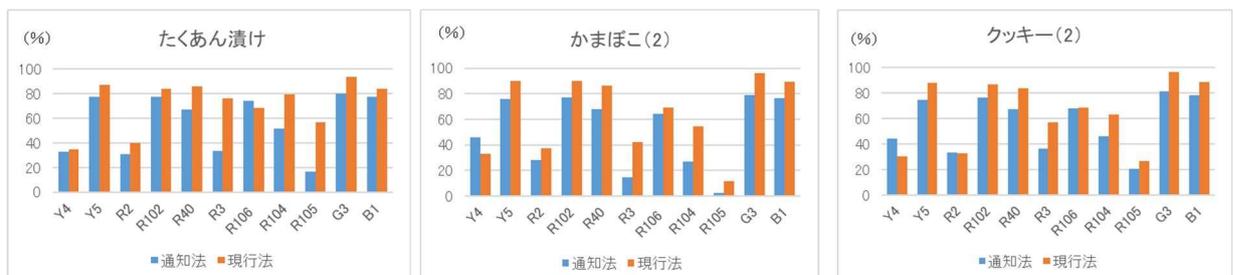


図9 固形食品

2) 油脂を多く含む液状又は半流動状食品

油脂を多く含む液状または半流動状食品として、ドレッシングおよびいくらを対象に試験を実施した。結果は図 10 に示すとおり、現行法は通知法と同等（±5%）もしくはそれを上回る性能を示した。

いくらにおいては、現行法で R104 の回収率が 10%未満であったため、ポリアミドの精製工程にエタノール洗浄操作を追加した。その結果、R104 の回収率は 58.5%まで改善された。しかし一方で、Y5 および R102 は洗浄時に漏出し、回収率が 0%となった。通常、魚卵に用いられる着色料は Y5、R102、R3、R106 が多いことから、エタノール洗浄を行わない現行法がより適していると考えられる。

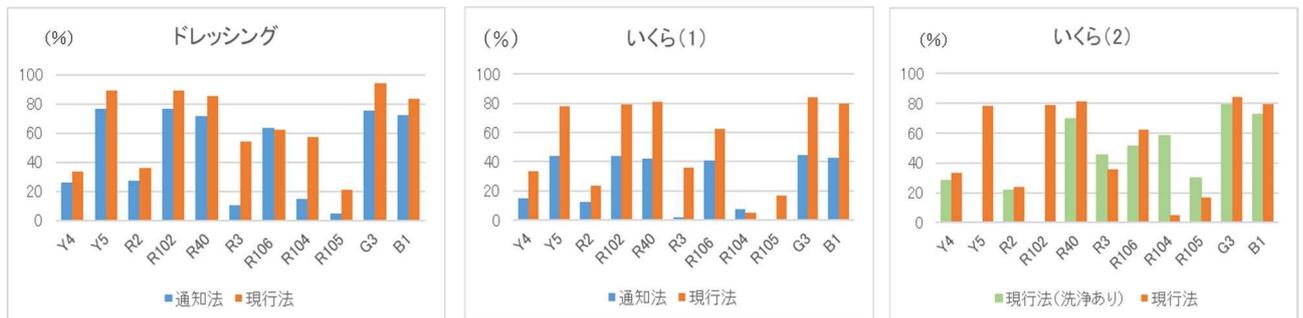


図 10 油脂を多く含む液状又は半流動状食品

3) 油脂を多く含む固形食品

油脂を多く含む固形食品として、ウインナー、油揚げめん、ポテトチップスを対象に試験を実施した。結果は図 11 に示すとおりであった。また、ウインナーについては、通知法で試料からの抽出時における加温の有無についても実施した。(図 12)

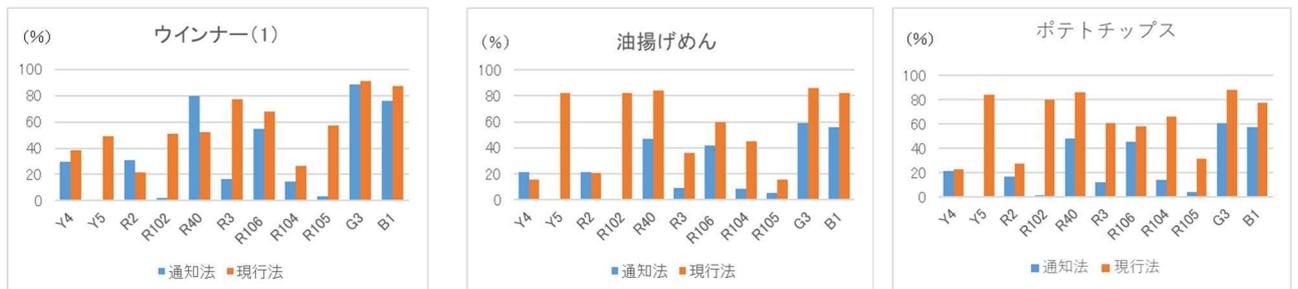


図 11 油脂を多く含む固形食品

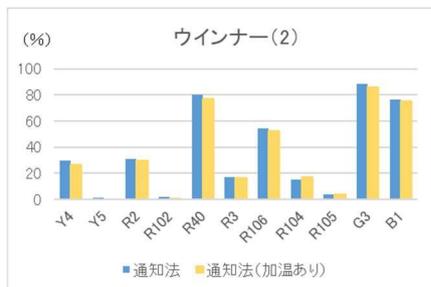


図 12 抽出時の加温の有無

通知法では、ウインナー、ポテトチップス、油揚げめんのいずれにおいてもエタノール洗浄時に Y5、R102、R105 の漏出が確認された。一方、中には通知法が現行法を上回る結果を示した項目もあったが（ウインナーR2、R40、乾麺 Y4）、現行法の回収率は全て 10%以上を確保しており、通知法は現行法と同等（±5%以内）か、それを上回る性能を示した。

また、ウインナーについて、通知法の試料からの抽出工程での加温の有無について検討したが、回収率にほとんど差（±3%以内）は認められなかった。

4 まとめ

食用タール色素の検査方法について、通知法と現行法の性能比較を実施した。通知法は食品ごとに異なる抽出方法を採用しているため、操作が煩雑になるという課題があるが、一方、現行法では食品の性状に関わらず同じ抽出方法が使用できるため、操作が簡便である。

結果は、現行法が通知法と同等、もしくは上回ることが確認された。ただし、一部の食品では通知法が現行法を上回る結果を示す項目もあったが、その際でも現行法の回収率が 10%以上であり、当所の精度管理要領では、定性試験の目標回収率は 10%以上となっていることから、特に問題はないと考えている。

ポリアミド精製時のエタノール洗浄について、通知法を適用した油脂を多く含む固形食品では、一部の着色料（Y5、R102、R105）の漏出が確認された。一方、現行法を適用した油脂を多く含む半流動食品（いくら）では、エタノール洗浄を追加することで、回収率が回復する項目（R104）が認められたが、逆に漏出が確認された項目（Y5、R102）もあった。

さらに、抽出時の加温の有無について、通知法を適用した油脂を含む固形食品（ウインナー）における回収率を比較したところ、加温の有無による明確な差はほとんど見られなかった。

これらの結果から、現行法は食品の性状に左右されず、信頼性の高い分析手法であることが確認できた。しかし、今後は加工食品の多様性を考慮し、回収率が低い場合には現行法に加えて通知法も併用して検出を試みながら信頼性を確保していきたい。

LC/MS/MSによるじゃがいも中のソラニン及びチャコニンの分析法の検討

衛生科学室 食品担当 中川 拓哉・伊藤 千代子・松田 哲明

概 要

じゃがいも中のソラニン及びチャコニン（以下、「ソラニン類」という。）の LC/MS/MS による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、ソラニンは 109%、チャコニンは 116% の回収率が得られた。生じゃがいも中の添加回収の併行精度は、相対標準偏差 (RSD) が 10% 未満と良好であった。

1 はじめに

じゃがいも中のソラニン類による食中毒は、全国で発生が報告され、多くは学校で発生しており、事故発生時の調査において、食品残品からソラニン類を定量する理化学的検査のニーズが想定される。

当所では、令和 5 年度、地域保健総合推進事業北海道・東北・新潟ブロック「精度管理事業」を通じて、じゃがいも中に含まれるソラニン類の分析に取り組み、LC/MS/MS による分析法を検討した。

2 方 法

(1) 試料

ソラニン類による食中毒は学校の調理実習などで多く発生しており、原因の多くは皮付きのまま茹でたじゃがいもであった。よって、分析対象物はその調理前の食品残品を想定し、皮付き生じゃがいもとし、これをフードプロセッサーで可能な限り均質化したものを用いた。なお、添加回収試験では皮を厚く剥き、芽を深く除去した生のじゃがいもをベース試料として用いた。

(2) 標準溶液

α -ソラニン及び α -チャコニンをメタノールで溶解し、100 $\mu\text{g}/\text{mL}$ としたものを各標準原液とした。標準原液をそれぞれ分取し、10 $\mu\text{g}/\text{mL}$ の混合標準液（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 0.5~100 ng/mL とした溶液を検量線用標準溶液として用いた。

(3) 試験方法

試料 5.0g を 100mL トールビーカーに採取し、メタノール 30mL を加え 2 分間ホモジナイズし、吸引ろ過（5B ろ紙）し、ろ液を 50mL メスフラスコに受けた。ろ紙上残留物をメタノール 10mL で再度ホモジナイズし、ろ液を合わせ、50mL に定容し、抽出溶液とした。

抽出液を 5mL 分取し、そこに水 8mL を加え混合した。それを、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（Sep-Pak Vac C18、1g/6cc）に負荷し、40%メタノールで洗浄した後、メタノール 15mL で溶出させた。溶出液を減圧乾固し、10mL に定

容したものを精製溶液とした。

精製溶液をシリンジフィルタ (TrastDisc Nylon 0.22 μ m ϕ 13mm) でろ過し、ろ液を適宜メタノールで希釈したものを測定溶液とした。(図 1)

(4) 添加回収方法

皮及び芽を除去した生じゃがいもをフードプロセッサーで均質化し、試料を調製した。その試料 5.0g にソラニン類の添加量が各々 2.5 μ g となるよう混合標準液を添加し、2 (3) と同様の方法で測定溶液を調製した。

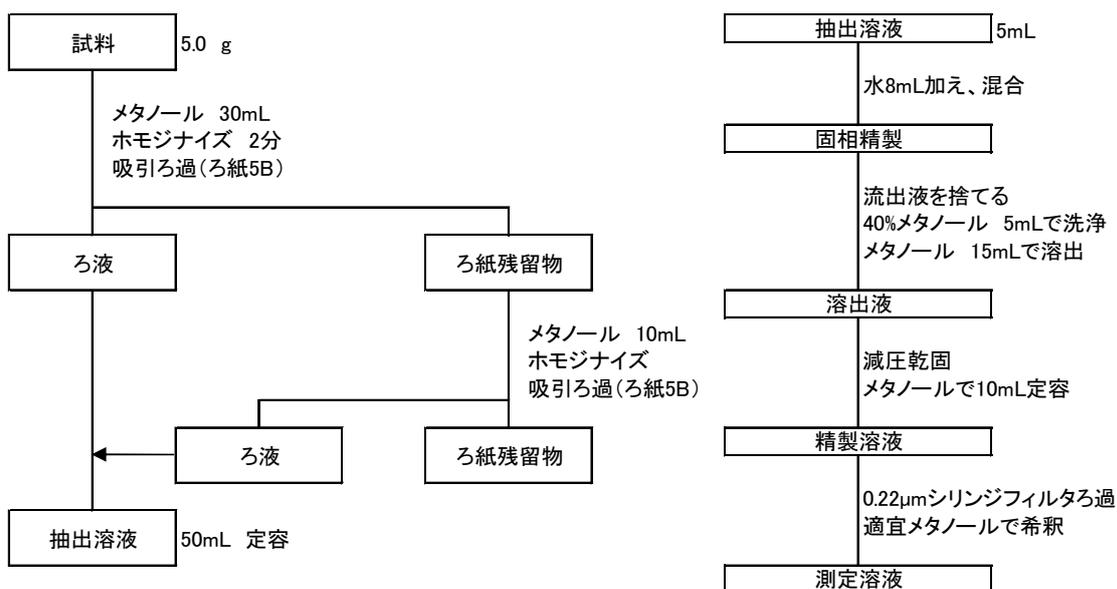


図 1 抽出・精製方法

(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 1 及び表 2 に示すとおり。

表 1 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	15.01	20
	A [%]	90	5	5	90	90
B [%]	10	95	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 2 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]
ソラニン	12.91	90	80	868.7 > 98.1
チャコニン	12.98	90	80	852.6 > 98.1

3 結果及び考察

(1) LC/MS/MS 条件の検討

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 (1 ng/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、各検量線は、1~100 ng/mL の濃度範囲における 6 点直線近似で相関係数 0.999 以上の良好な直線性が得られた。

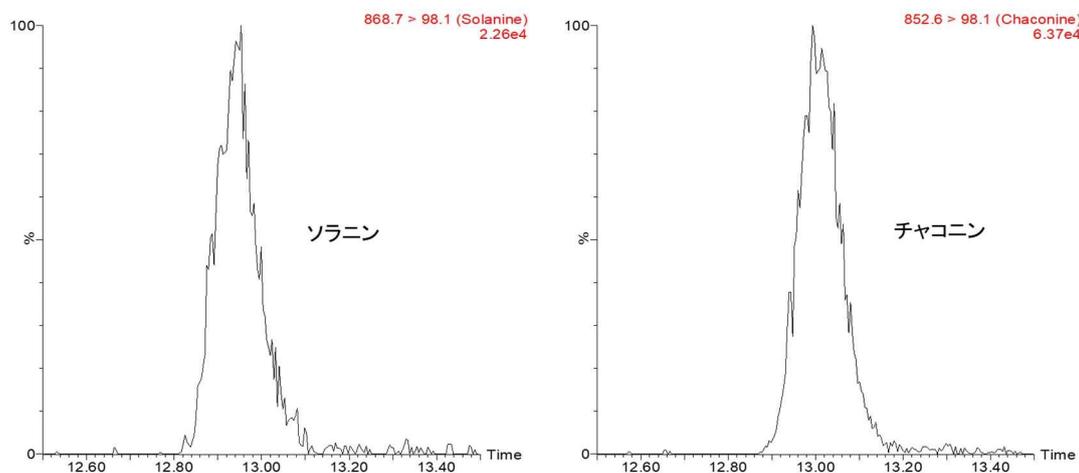


図 2 検量線用標準液(1ng/mL)の MRM クロマトグラム

(2) 装置定量下限値

混合標準溶液から標準系列 0.5、1、2、5、10、20、50 ng/mL となるよう調製し、検討した測定条件で検量線の直線性を確認し、1 ng/mL で 5 回連続測定を行い、定量下限値等を求めた。(表 3)

表 3 ソラニン類の定量下限値等

項目	検量線の直線性 R	標準偏差(σ) (ng/mL)	検出下限値(3 σ) (ng/mL)	定量下限値(10 σ) (ng/mL)
ソラニン	0.999	0.0663	0.199	0.663
チャコニン	0.999	0.0242	0.0727	0.242

(3) 抽出・精製方法の検討

食品衛生検査指針¹⁾を参考に検討し、下記に示す添加回収試験の結果から図 1 に示す抽出・精製条件に至った。

(4) 添加回収試験

じゃがいも中のソラニン類は芽に多く含まれることが知られているが、その3~8割が皮の周辺に存在し、可食部100gあたり平均7.5mg含まれている²⁾。

添加回収試験では陰性検体の確保ができないため、可能な限り添加検体のソラニン類の低減を図る必要があると考えられた。そのため、緑化していない大きめの生じゃがいもを選別し、皮を厚めに剥き、芽を深く除去したものをフードプロセッサーで均質化したものを使用した。

検討した試験法で実施した生じゃがいもの添加回収試験(n=5)の結果を表4に示す。添加量は測定溶液に25ng/mL添加されたこととなるように試料5.0gに混合標準液を添加し試験操作を実施した。ソラニンで109%、チャコニンで116%の回収率が得られた。なお、相対標準偏差(RSD)がソラニンで8.1%、チャコニンで7.1%であり、良好な結果が得られた。

表4 生じゃがいもの添加回収試験結果(n=5)

項目	試料	測定溶液添加量 ng/mL	測定値平均 ng/mL	回収率平均 %	RSD %
	ブランク ng/mL				
ソラニン	27.9	25	55.1	109	8.1
チャコニン	43.2	25	72.1	116	7.1

4 まとめ

生じゃがいもに含まれるソラニン類のLC/MS/MSによる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、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、併行精度も相対標準偏差(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、器具等は日常的に試験室で使用しているものばかりである。食中毒事故調査に係る検査依頼があった際は速やかに対応する必要があり、常備品で対応可能であることは、本検討分析法の大きなメリットであると思われる。

文献

- 1) 食品衛生検査指針 理化学編 2015
- 2) ジャガイモによる食中毒を予防するために (農林水産省ホームページ)

新潟市沿岸海域における水質汚濁要因調査（2023 年度）

環境科学室 高橋 昌臣・齋藤 真

概 要

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

2023 年度の調査では、新潟海域 No.10 の COD75%値は環境基準(2mg/L)を超過した。また、新潟海域 No.1、3、4、6、7 及び弥彦・米山地先海域 No.1～3 は環境基準を達成した。

環境基準を超過あるいは基準値近辺の新潟海域 No.6、10 について、詳細に調査したところ、これまでと同様に河川水や植物プランクトンの影響が確認された。近年では、COD が上昇するときの原因を確認するために内部生産量の推計を行っており、2023 年度も内部生産による COD の増加が確認された。

また、新潟海域 No.6 及び弥彦・米山地先海域 No.2 において、腐植物質の存在が確認されたことから、その蓄積による COD の上昇が懸念される。

1 はじめに

新潟市では、新潟県が定める水質測定計画に基づき、水質汚濁防止法第 15 条第 1 項に規定する水質測定を実施してきた。

1975 年度から 2023 年度までの海域調査全地点における COD75%値の推移を図 1 に示した。新潟海域では 2000～2006 年度にかけて COD が基準を超える状況が続いた時期があり、その状況を受け、2009 年度から海域の汚濁要因調査を開始し、これまで継続してきたところである。

本報では、これまでの水質測定結果を踏まえ、2023 年度に行った調査結果について報告する。また、閉鎖性水域において COD 増加の一因とされている腐植物質についても検討した。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。

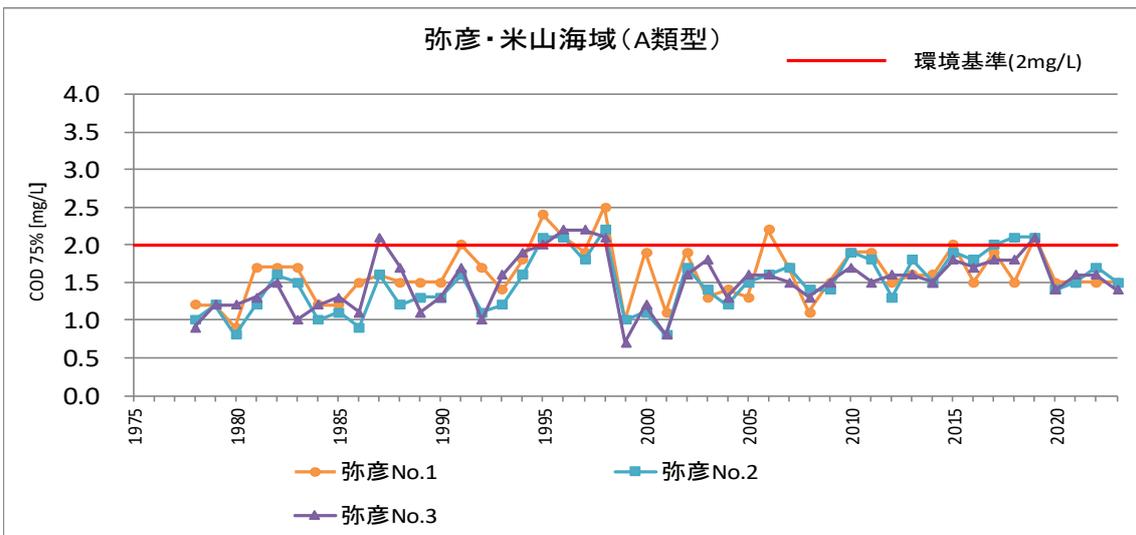
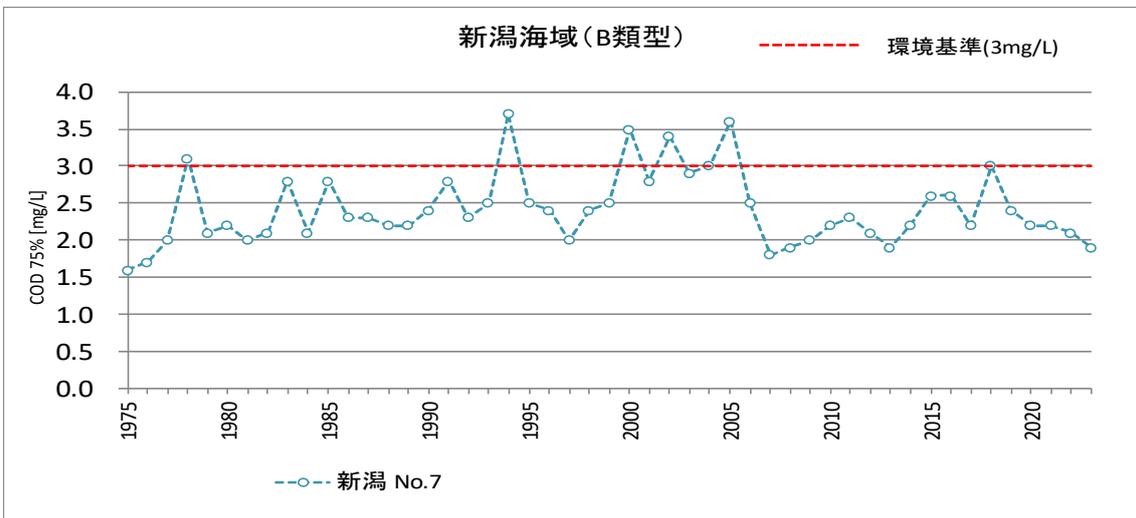
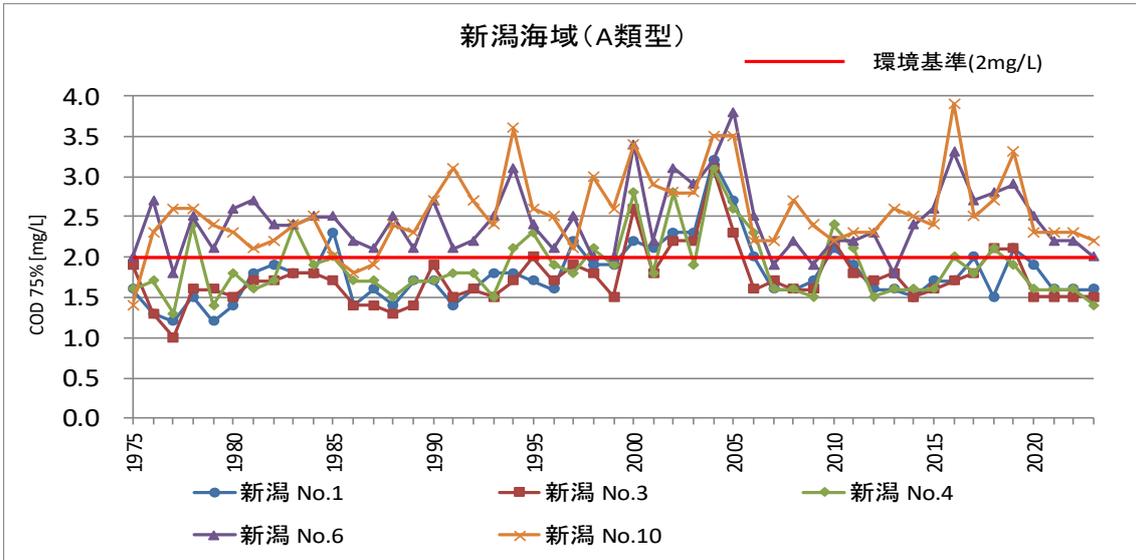


図1 全地点のCOD75%値

2 調査方法

(1) 調査期間及び頻度

2023年は4月～10月（7月を除く。）の月1回試料採取を実施した。

(2) 試料採取

新潟県の水質測定計画に基づき試料採取（表層及び中層（-3m）を等量ずつ混合（以下、「表層+中層」という。））を実施し、加えて新潟 No.6、10 及び弥彦 No.2 に関しては、表層、中層、下層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。

(3) 調査地点

調査地点は図2に示すとおりである。

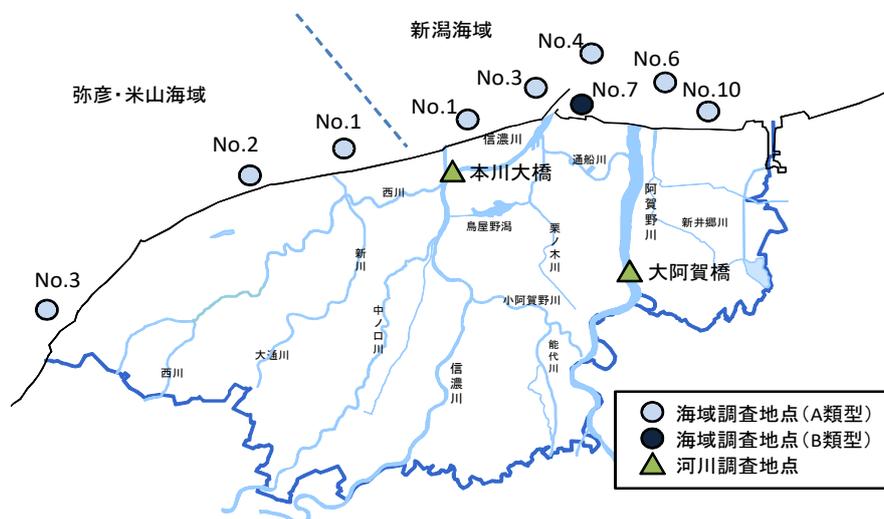


図2 海域及び河川の調査地点図

(4) 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

○：従来からの実施項目 ●：2023 年度新規実施項目

水域・調査地点		項目	pH	水温	電気伝導率	塩化物イオン	クロロフィルa	COD	COD 7 日後	全窒素	全りん	溶存態COD	溶存態COD7	硝酸亜硝酸態窒素	リン酸態リン	溶存酸素	TOC	DOC	UV254nm	鉄	ケイ素	
新潟海域	(乙水域) No.6	表層+中層	○	○	○	○	○	○	●	○	○	○	●	○	○	○	●	●	●	●	●	
		表層	—	—	○	○	—	○	—	○	○	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
		中層	—	—	○	○	—	○	—	○	○	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
		下層	—	○	○	○	—	○	—	○	○	—	—	—	—	○	—	—	—	—	—	—
	(甲水域) No.10	表層+中層	○	○	○	○	○	○	—	○	○	○	—	○	○	○	—	—	—	—	—	—
		表層	—	—	○	○	—	○	—	○	○	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
		中層	—	—	○	○	—	○	—	○	○	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
		下層	—	—	○	○	—	○	—	○	○	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
弥彦米山地先海域	(弥彦地先) No.2	表層+中層	○	○	○	○	○	○	●	○	○	○	●	○	○	○	●	●	●	●	●	
		表層	—	—	○	○	—	○	—	○	○	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
		中層	—	—	○	○	—	○	—	○	○	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
		下層	—	○	○	○	—	○	—	○	○	—	—	—	—	○	—	—	—	—	—	—
阿賀野川	大阿賀橋	表層	—	○	○	—	○	○	—	○	○	—	○	○	—	—	—	—	—	—	—	
信濃川	本川大橋	表層	—	○	○	—	○	○	—	○	○	—	○	○	—	—	—	—	—	—	—	

(5) 測定方法

上記各項目の測定は、新潟県が発出する「令和 5 年度公共用水域及び地下水の水質測定計画」に記載されている方法で行った。なお、鉄及び溶存ケイ素は誘導結合プラズマ質量分析計で測定した。

(6) 内部生産量等の推計

平成 30 年度既報¹⁾にある内部生産量の推計方法に基づき、新潟 No.6、10 の内部生産量等の割合を推計した。

(7) 腐植物質の推計

腐植物質を構成する成分の一部である芳香族炭素濃度の算出については、福井県環境センター等の方法²⁾³⁾⁴⁾⁵⁾⁶⁾とする。(令和 4 年度既報⁹⁾を参照されたい。)

なお、腐植物質を調査するにあたり溶存鉄、UV254nm 吸光度、TOC (全有機炭素)、DOC (溶存態有機炭素) を測定した。

3 結果と考察

(1) 2023年度のCODの測定結果

2023年度のCODの結果を表2に示した。測定結果は付録を参照のこと。
 今年度のCODの結果は、夏季に高い値となり、4月と10月は概ね低い値であった。
 新潟No.10が環境基準(2mg/L)を超過し、他8地点は環境基準を達成した。

表2 COD測定結果 (単位 mg/L)

	類型 (基準値)	4月25日	5月9日	6月6日	8月1日	9月5日	10月24日	2023年度 75%値	<参考> 2022年度 75%値
新潟No.1	A (2)	1.0	1.3	1.8	1.6	1.3	1.3	1.6	1.6
新潟No.3		1.0	1.5	1.5	1.5	1.2	1.1	1.5	1.5
新潟No.4		1.0	1.3	1.4	1.3	1.4	1.0	1.4	1.6
新潟No.6		1.6	2.0	2.0	1.7	1.8	1.3	2.0	2.2
新潟No.7	B (3)	1.3	1.9	1.8	2.3	1.9	1.4	1.9	2.1
新潟No.10	A (2)	1.3	2.6	2.2	1.7	2.1	1.6	2.2	2.3
弥彦No.1		1.3	1.3	1.5	2.3	1.1	1.5	1.5	1.5
弥彦No.2		1.0	1.5	1.3	1.5	1.0	1.3	1.5	1.7
弥彦No.3		1.4	1.5	1.4	0.9	1.2	1.4	1.4	1.6

(色付き背景は基準値を超過したもの)

(2) 流入河川の影響について

新潟No.6、10は環境基準を超過する年が多い状況が続いていることから、ここではこの2地点に焦点をあて、弥彦No.2と比較し考察した。

2023年度における各地点の層別の塩化物イオン濃度(Cl-)の推移を図3に示した。

2017(平成29年)度既報⁷⁾のとおり、新潟No.6、10においては表層で塩化物イオン濃度の低下、すなわち河川水の流入による影響が多くみられる。

弥彦No.2は高い濃度で推移したが、5月に新潟No.6、10と同様に表層の濃度がやや低めであった。若干距離が離れているが、5月採水日近辺の弥彦・米山海域西側に位置する大河津分水路の水位変化を図4に示した。新潟県内は5月6日から約3日間まとまった降水が観測され、大河津分水路の放水量がかなり増加している。弥彦No.2もこの時、陸域の影響を受けた可能性がある。

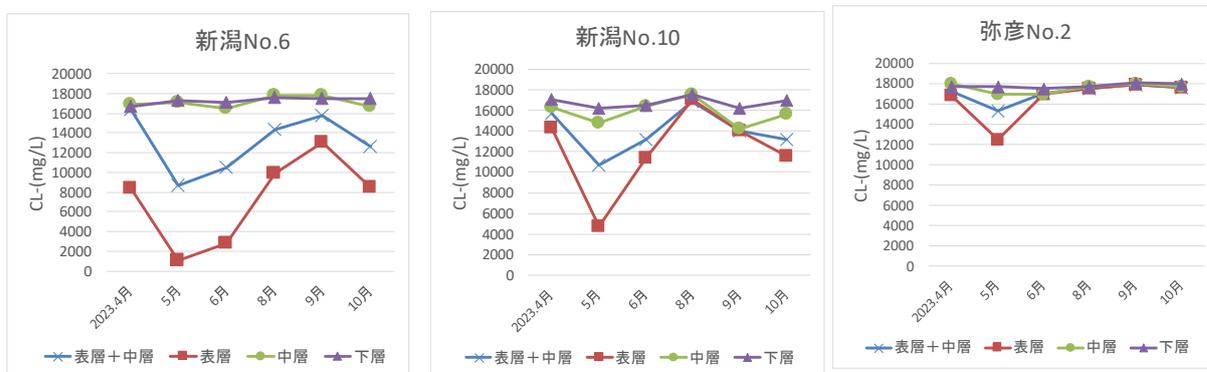
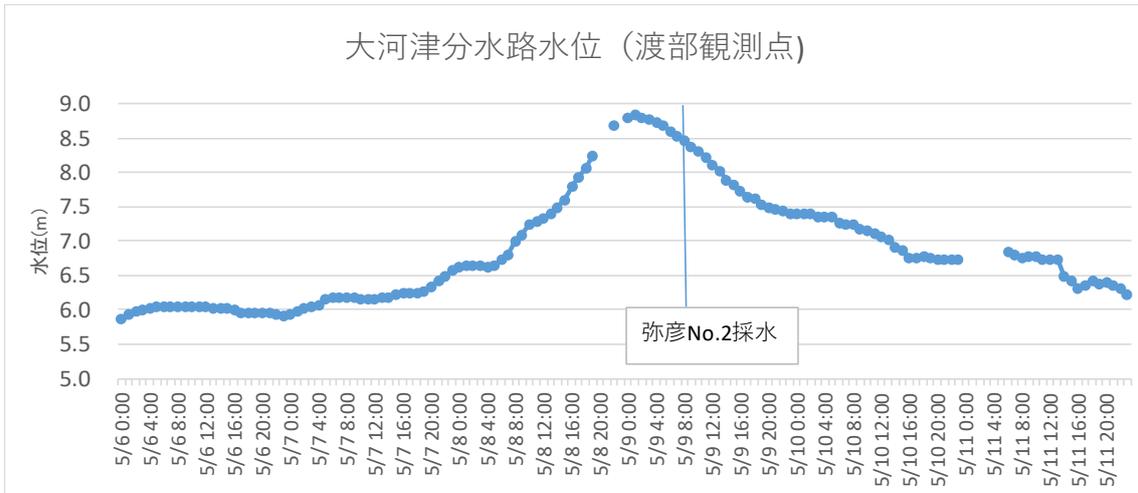


図3 層別の塩化物イオン濃度



引用：国土交通省 HP 水文水質データベース

図 4 大河津分水路水位

図 5 に、各地点における COD を示した。新潟 No.6、10 については同日に採水した流入河川の COD を重ねて示した。

新潟 No.6 について、5 月から 10 月の表層 COD は特に信濃川の COD 増加に引き上げられた様子がうかがえる。

新潟 No.10 については 5 月及び 6 月のみ同様な状況がみられた。

弥彦 No.2 について、前記 2 地点と比較し、層別の COD に大差が見られない傾向であった。

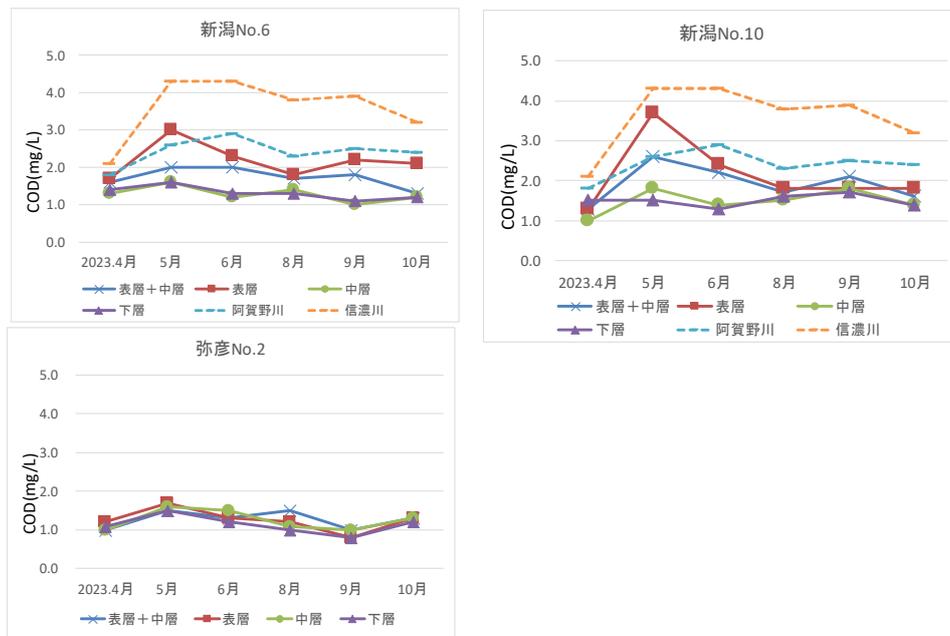


図 5 層別及び流入河川の COD

新潟 No.6、10 及び弥彦 No.2 は表層+中層の、信濃川及び阿賀野川は表層のクロロフィル a を図 6 に示した。

新潟 No.6、10 は、9月に高い値であった。信濃川では8月、9月と極端に高く、9月については前記海域2地点への影響が現れた可能性がある。

弥彦 No.2 は、採水期間を通じて安定して推移していた。

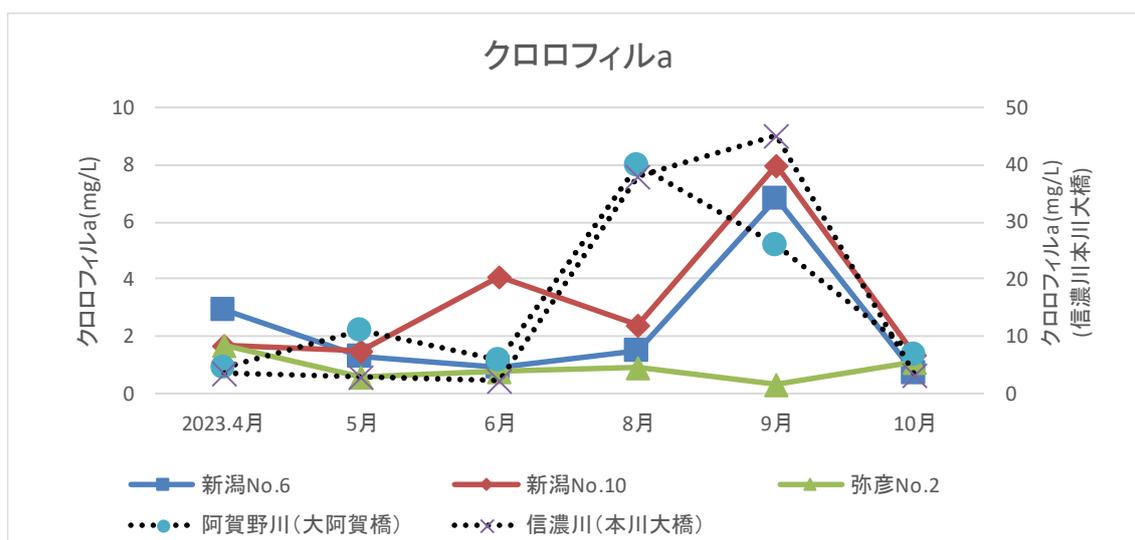


図 6 新潟 No.6、10、弥彦 No.2 及び河川水のクロロフィル a

新潟 No.6、10、弥彦 No.2 (表層+中層) COD とクロロフィル a の関係を図 7 に示した。新潟 No.6、10 において、前年まで見られていた正の相関が見られなかった。これは 2023 年 9 月に COD が高濃度でない割にクロロフィル a が極端に高かったことが影響している。

なお、弥彦 No.2 の COD とクロロフィル a は、例年どおり相関はみられなかった。

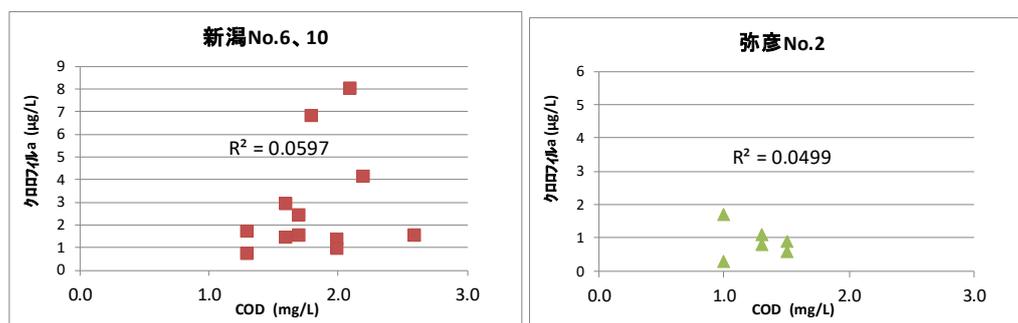


図 7 COD とクロロフィル a の関係

(3) 内部生産量等の推計

図 8、9 に、新潟 No.6 及び新潟 No.10 の表層+中層 COD 内部生産量の 2017 から 2023 年度の推計値を示した。

2023 年度について、両地点とも内部生産による COD 上昇が若干見積もられる月があった。上昇分は COD 測定値に対して、新潟 No.6 が 1~18%、新潟 No.10 が 1~10% であった。過年度の計算値と併せて見ると、海域 COD 中の内部生産の影響はそれほど多くないようである。なお、内部生産量のマイナス値が見られたが、あくまで推計の域を出ず、計算値が実態と一致しなかったものである。

調査期間を通して、両地点とも河川由来の COD の割合に大きく変動がみられ、降水等気候的要因を伴う河川水の影響であると考えられる。例えば、新潟 No.6 の 2021 年 7 月は河川由来の COD が約 3.0mg/L とかなり大きく見積もられているが、当該採水日直近 10 日間の雨量が気象庁のデータによると新潟測定局で 223.5mm であり、相当量の降雨による流入河川水の懸濁による海水 COD の上振れが伺える。

一方、海由来の COD は、2023 年度において新潟 No.6 において 0.8~1.3mg/L、新潟 No.10 において 1.0~1.6mg/L 見積もられた。

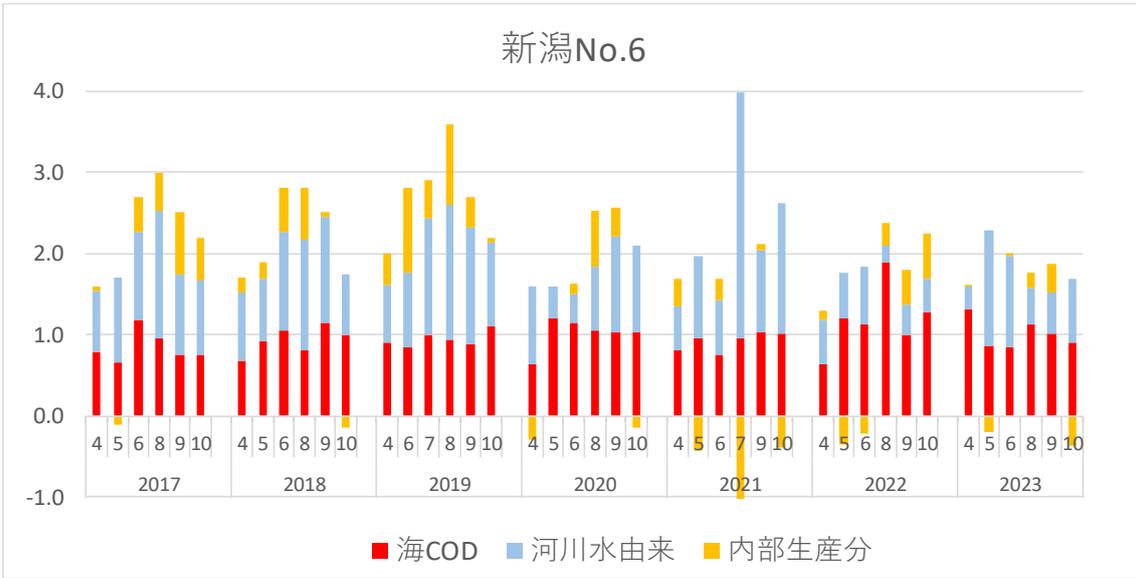


図8 COD内訳推計(新潟No.6)

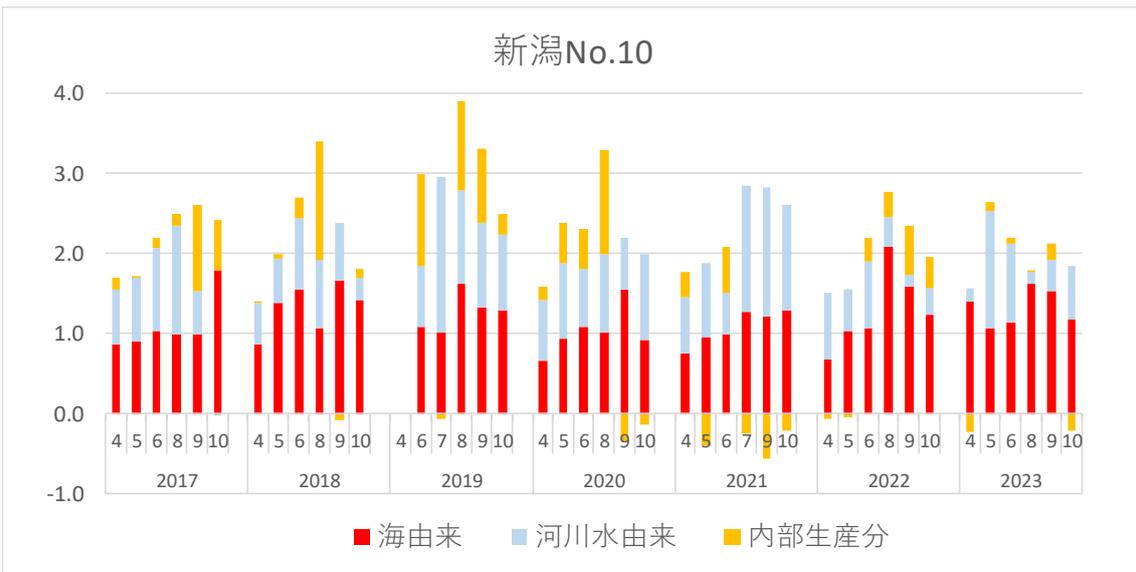


図9 COD内訳推計(新潟No.10)

(4) 腐植物質の推計

腐植物質は、環境中で生物の遺体や代謝産物から生化学反応、化学反応によって二次的に合成される暗色不定形有機物の総称であり⁸⁾、当研究所既報⁹⁾では、閉鎖系水域において腐植物質が COD に影響を与えることを示唆している。そこで、逆に海域という開かれたフィールドではあるが、腐植物質に代表される難分解性溶存有機物の水質影響を確認した。

2023 年度の新潟 No.6 及び弥彦 No.2 における、COD 及び溶存態（以下「D-COD」という。）と芳香族炭素濃度の経年変化を図 10 に示した。

芳香族炭素濃度は弥彦 No.2 よりも新潟 No.6 の方が高い傾向があり、その変動幅も大きかった。新潟 No.6 は COD 及び D-COD 濃度に連動して推移した。信濃川および阿賀野川の影響によるものと思われる。腐植物質は難分解性とされていることから、その蓄積による COD の上昇が懸念される。

また、腐植物質を調査するにあたり溶存鉄の濃度を測定したが、新潟 No.6、弥彦 No.2 ともに定量下限値（10 μ g/L）付近であり、吸光度への影響は無視できる程度であった。

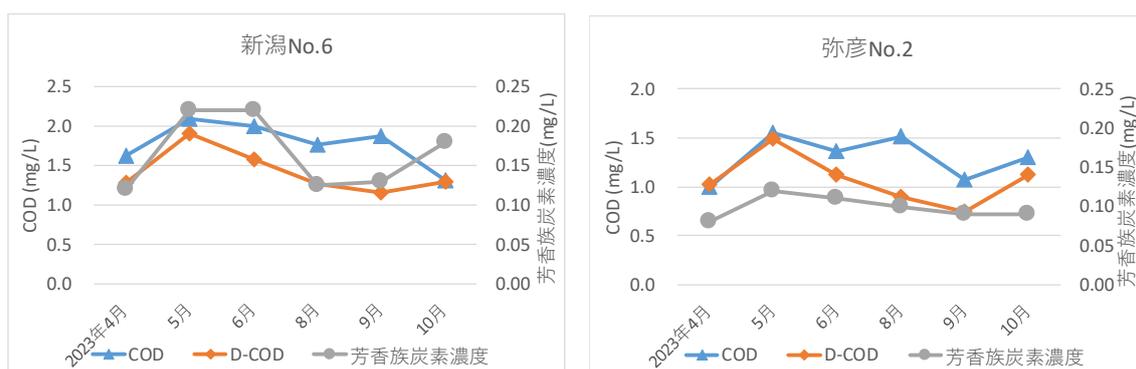


図 10 COD 及び D-COD と芳香族炭素濃度

(5) 溶存ケイ素

2023 年度の新潟 No.6 及び弥彦 No.2 における、溶存ケイ素の濃度を表 3 に示した。

新潟 No.6 は弥彦 No.2 よりも高い値であり、河川影響の大きさが示唆された。弥彦 No.2 はほぼ定量下限値未満の値であったが、5月のみ高い値を示した。前述のとおり、5月は塩化物イオンの濃度が他の調査日よりも低下しており、陸域からの負荷の増大と考えられた。

表 3 溶存ケイ素濃度（単位 mg/L）

	4月25日	5月9日	6月6日	8月2日	9月5日	10月24日
新潟No.6	1.7	2.5	2.3	1.2	1.0	2.0
弥彦No.2	0.5未満	1.2	0.5未満	0.5未満	0.5未満	0.5未満

4 まとめ

新潟 No.10 において COD75%値は環境基準(2mg/L)を超過した。新潟 No.6 及び新潟 No.10 の 2 地点は河口に近接していることから、他の地点と比較して流入河川の影響を強く受けていると考えられる。弥彦 No.2 はまとまった降雨が観測された 5 月を除けば、目立った傾向はなかった。

新潟 No.6、10 における COD の内部生産量等の割合を推計した結果、過年度ほど内部生産による COD 増分は見積もられず、河川由来の COD 増分はある程度見積もられた。

腐植物質については調査初年度であり、弥彦 No.2 よりも新潟 No.6 において、今後継続して芳香族炭素推計濃度をモニタリングする必要がある。

参考資料

- 1) 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
- 2) 福井県衛生環境研究センター：福井県の湖沼における有機物の新たな指標による評価と浄化に関する研究
- 3) 国立環境研究所 国立環境研究所特別研究報告 SR-36-2001：湖沼において増大する難分解性有機物の発生原因と影響評価に関する研究（特別研究）平成 9～11 年度
- 4) Environ. Sci. Technol.48, 10098-10106(2014)：Effects of Iron on optical properties of dissolved organic matter.
- 5) PLOS ONE, February 13(2019)：Iron influence on dissolved color in lakes of the upper great lakes states
- 6) Environ. Sci. Technol., 37, 4702-4708(2003)：Evaluation of Specific Ultraviolet Absorbance as an Indicator of the Reactivity of Dissolved Organic Carbon.
- 7) 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
- 8) 一般社団法人農山漁村文化協会：腐植物質分析ハンドブック第 2 版－標準試料を例にして
- 9) 新潟市衛生環境研究所：令和 4 年度新潟市衛生環境研究所年報（調査研究編）、47、40-46

付 録

環境基準監視（一部を抜粋）

調査地点			COD [mg/L]					
			23/4/25	23/5/9	23/6/6	23/8/1	23/9/5	23/10/24
新潟海域	(甲水域)	No.1	1.0	1.3	1.8	1.6	1.3	1.3
新潟海域	(甲水域)	No.3	1.0	1.5	1.5	1.5	1.2	1.1
新潟海域	(乙水域)	No.4	1.0	1.3	1.4	1.3	1.4	1.0
新潟海域	(乙水域)	No.6	1.6	2.0	2.0	1.7	1.8	1.3
新潟海域	(丙水域)	No.7	1.3	1.9	1.8	2.3	1.9	1.4
新潟海域	(甲水域)	No.10	1.3	2.6	2.2	1.7	2.1	1.6
弥彦・米山海域	(弥彦地先)	No.1	1.3	1.3	1.5	2.3	1.1	1.5
弥彦・米山海域	(弥彦地先)	No.2	1.0	1.5	1.3	1.5	1.0	1.3
弥彦・米山海域	(弥彦地先)	No.3	1.4	1.5	1.4	0.9	1.2	1.4

調査地点			塩化物イオン [mg/L]					
			23/4/25	23/5/9	23/6/6	23/8/1	23/9/5	23/10/24
新潟海域	(甲水域)	No.1	17100	16800	15900	17600	17900	16100
新潟海域	(甲水域)	No.3	17000	16400	16500	17500	18100	17300
新潟海域	(乙水域)	No.4	16300	16200	16400	17600	17600	17500
新潟海域	(乙水域)	No.6	16400	8700	10500	14300	15700	12600
新潟海域	(丙水域)	No.7	12700	13000	14700	13800	15800	15000
新潟海域	(甲水域)	No.10	15700	10700	13200	16900	14000	13200
弥彦・米山海域	(弥彦地先)	No.1	17000	17500	16100	17600	18000	17300
弥彦・米山海域	(弥彦地先)	No.2	17200	15300	17000	17500	17900	17600
弥彦・米山海域	(弥彦地先)	No.3	17400	14200	16900	17500	17800	17300

調査地点			全窒素 [mg/L]					
			23/4/25	23/5/9	23/6/6	23/8/1	23/9/5	23/10/24
新潟海域	(甲水域)	No.1	0.09	0.13	0.14	0.07	0.11	0.17
新潟海域	(甲水域)	No.3	0.07	0.15	0.11	0.05	0.09	0.09
新潟海域	(乙水域)	No.4	0.10	0.14	0.08	0.05	0.14	0.09
新潟海域	(乙水域)	No.6	0.22	0.23	0.17	0.09	0.23	0.22
新潟海域	(丙水域)	No.7	0.23	0.29	0.22	0.21	0.27	0.21
新潟海域	(甲水域)	No.10	0.11	0.35	0.31	0.10	0.27	0.25
弥彦・米山海域	(弥彦地先)	No.1	---	---	---	---	---	---
弥彦・米山海域	(弥彦地先)	No.2	0.08	0.21	0.05	0.07	0.11	0.07
弥彦・米山海域	(弥彦地先)	No.3	---	---	---	---	---	---

調査地点			全リン [mg/L]					
			23/4/25	23/5/9	23/6/6	23/8/1	23/9/5	23/10/24
新潟海域	(甲水域)	No.1	0.012	0.017	0.030	0.010	0.009	0.018
新潟海域	(甲水域)	No.3	0.013	0.017	0.013	0.013	0.009	0.013
新潟海域	(乙水域)	No.4	0.013	0.017	0.012	0.012	0.011	0.011
新潟海域	(乙水域)	No.6	0.025	0.028	0.018	0.012	0.015	0.019
新潟海域	(丙水域)	No.7	0.024	0.036	0.039	0.035	0.029	0.024
新潟海域	(甲水域)	No.10	0.015	0.058	0.026	0.019	0.031	0.028
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	0.023	0.011	0.010	0.010	0.015
弥彦・米山海域	(弥彦地先)	No.3	---	---	---	---	---	---

追加調査項目

調査地点	区分	電気伝導率 [mS/m]					
		23/4/25	23/5/9	23/6/6	23/8/1	23/9/5	23/10/24
新潟海域(乙水域) No.6	混合物	3100	2300	2800	3500	3700	3500
	表層	2200	360	880	2500	3100	2400
	中層	4000	4200	4000	4000	3900	4500
	下層	4000	4200	4100	4000	3900	4600
新潟海域(甲水域) No.10	混合物	3800	2800	3400	4000	3300	3600
	表層	3400	1300	3000	3900	3200	3200
	中層	3900	3700	4000	4000	3300	4200
	下層	4100	3900	4000	4000	3600	4500
弥彦米山海域(弥彦地先) No.2	混合物	4100	3800	4100	4000	4000	4700
	表層	4000	3200	4100	3900	4000	4600
	中層	4100	4000	4100	4000	4000	4600
	下層	4100	4200	4200	4000	4000	4700
阿賀野川(大阿賀橋流心)	表層	5.87	5.78	6.77	8.15	134.3	12.35
信濃川(本川大橋流心)	表層	10.16	7.91	9.85	16.39	18.43	7.32

調査地点	区分	塩化物イオン [mg/L]					
		23/4/25	23/5/9	23/6/6	23/8/1	23/9/5	23/10/24
新潟海域(乙水域) No.6	表層	8410	1060	2820	9840	13000	8510
	中層	16900	17100	16500	17800	17800	16700
	下層	16700	17300	17100	17600	17500	17500
新潟海域(甲水域) No.10	表層	14300	4690	11400	17100	14000	11600
	中層	16300	14800	16400	17500	14200	15600
	下層	17100	16200	16500	17500	16200	17000
弥彦米山海域(弥彦地先) No.2	表層	16800	12500	16900	17500	17900	17600
	中層	18000	16900	16900	17700	18000	17700
	下層	17700	17700	17500	17700	18100	18000

調査地点	区分	クロロフィルa [µg/L]					
		23/4/25	23/5/9	23/6/6	23/8/1	23/9/5	23/10/24
新潟海域(乙水域) No.6	混合物	2.9	1.3	0.9	1.5	6.8	0.7
新潟海域(甲水域) No.10	混合物	1.7	1.5	4.1	2.4	8.0	1.4
弥彦米山海域(弥彦地先) No.2	混合物	1.7	0.6	0.8	0.9	0.3	1.1
阿賀野川(大阿賀橋流心)	表層	0.9	2.2	1.2	8.0	5.2	1.4
信濃川(本川大橋流心)	表層	3.5	3.1	2.4	38	45	3.3

調査地点	区分	COD [mg/L]					
		23/4/25	23/5/9	23/6/6	23/8/1	23/9/5	23/10/24
新潟海域(乙水域) No.6	表層	1.7	3.0	2.3	1.8	2.2	2.1
	中層	1.3	1.6	1.2	1.4	1.0	1.2
	下層	1.4	1.6	1.3	1.3	1.1	1.2
新潟海域(甲水域) No.10	表層	1.3	3.7	2.4	1.8	1.8	1.8
	中層	1.0	1.8	1.4	1.5	1.8	1.4
	下層	1.5	1.5	1.3	1.6	1.7	1.4
弥彦米山海域(弥彦地先) No.2	表層	1.2	1.7	1.3	1.2	0.8	1.3
	中層	1.0	1.6	1.5	1.1	1.0	1.3
	下層	1.1	1.5	1.2	1.0	0.8	1.2
阿賀野川(大阿賀橋流心)	表層	1.8	2.6	2.9	2.3	2.5	2.4
信濃川(本川大橋流心)	表層	2.1	4.3	4.3	3.8	3.9	3.2

調査地点	区分	全窒素 [mg/L]					
		23/4/25	23/5/9	23/6/6	23/8/1	23/9/5	23/10/24
新潟海域(乙水域)No.6	表層	0.36	0.31	0.28	0.13	0.26	0.28
	中層	0.07	0.09	0.07	0.08	0.10	0.10
	下層	0.09	0.09	0.06	0.05	0.11	0.09
新潟海域(甲水域)No.10	表層	0.13	0.60	0.36	0.15	0.27	0.31
	中層	0.08	0.19	0.10	0.10	0.32	0.17
	下層	0.08	0.13	0.10	0.06	0.22	0.12
弥彦米山海域(弥彦地先)No.2	表層	0.08	0.32	0.06	0.04	0.08	0.07
	中層	0.07	0.16	0.08	0.06	0.09	0.07
	下層	0.07	0.14	0.08	0.06	0.08	0.07
阿賀野川(大阿賀橋流心)	表層	0.21	0.29	0.27	0.12	0.25	0.29
信濃川(本川大橋流心)	表層	0.59	0.73	0.84	0.73	0.73	0.72

調査地点	区分	全リン [mg/L]					
		23/4/25	23/5/9	23/6/6	23/8/1	23/9/5	23/10/24
新潟海域(乙水域)No.6	表層	0.032	0.043	0.020	0.018	0.022	0.025
	中層	0.011	0.007	0.010	0.009	0.009	0.014
	下層	0.011	0.007	0.012	0.012	0.010	0.013
新潟海域(甲水域)No.10	表層	0.014	0.075	0.036	0.020	0.030	0.030
	中層	0.012	0.018	0.014	0.017	0.031	0.023
	下層	0.022	0.013	0.013	0.014	0.024	0.019
弥彦米山海域(弥彦地先)No.2	表層	0.011	0.020	0.010	0.014	0.008	0.012
	中層	0.007	0.037	0.009	0.010	0.009	0.011
	下層	0.010	0.011	0.009	0.011	0.008	0.009
阿賀野川(大阿賀橋流心)	表層	0.018	0.034	0.021	0.021	0.018	0.018
信濃川(本川大橋流心)	表層	0.051	0.095	0.080	0.080	0.091	0.068

調査地点	区分	溶存態COD [mg/L]					
		23/4/25	23/5/9	23/6/6	23/8/1	23/9/5	23/10/24
新潟海域(乙水域)No.6	混合物	1.2	1.9	1.5	1.2	1.1	1.3
新潟海域(甲水域)No.10	混合物	1.0	2.0	1.8	1.5	1.6	1.5
弥彦米山海域(弥彦地先)No.2	混合物	1.0	1.4	1.1	0.8	0.7	1.1

調査地点	区分	硝酸態-亜硝酸態窒素 [mg/L]					
		23/4/25	23/5/9	23/6/6	23/8/1	23/9/5	23/10/24
新潟海域(乙水域)No.6	混合物	0.078	0.10	0.087	0.008	0.045	0.10
新潟海域(甲水域)No.10	混合物	0.023	0.13	0.093	0.005	0.033	0.12
弥彦米山海域(弥彦地先)No.2	混合物	0.001	0.11	0.003	0.002	0.001	0.006
阿賀野川(大阿賀橋流心)	表層	0.33	0.20	0.23	0.046	0.12	0.23
信濃川(本川大橋流心)	表層	0.44	0.45	0.65	0.46	0.55	0.60

調査地点	区分	リン酸態リン [mg/L]					
		23/4/25	23/5/9	23/6/6	23/8/1	23/9/5	23/10/24
新潟海域(乙水域)No.6	混合物	0.002	0.007	0.008	0.003	0.002	0.009
新潟海域(甲水域)No.10	混合物	0.001	0.014	0.008	0.003	0.003	0.013
弥彦米山海域(弥彦地先)No.2	混合物	<0.001	0.009	0.004	0.002	0.003	0.003
阿賀野川(大阿賀橋流心)	表層	0.004	0.006	0.013	0.001	0.003	0.008
信濃川(本川大橋流心)	表層	0.015	0.015	0.029	0.011	0.018	0.023

調査地点	区分	水温 [°C]					
		22/4/5	22/5/10	22/6/14	22/8/2	22/9/6	22/10/27
新潟海域(乙水域)No.6	混合物	13.5	14.6	19.5	30.0	29.1	18.5
	下層	12.8	13.4	20.1	28.4	28.4	21.6
新潟海域(甲水域)No.10	混合物	13.5	15.6	20.5	30.5	29.2	19.2
	下層	13.0	14.5	20.1	29.8	29.2	21.9
弥彦米山海域(弥彦地先)No.2	混合物	13.5	12.9	19.5	29.8	29.0	20.8
	下層	12.5	12.0	19.7	29.1	28.5	20.4
阿賀野川(大阿賀橋流心)	表層	10.7	11.6	16.5	26.1	26.7	14.9
信濃川(本川大橋流心)	表層	12.0	13.0	19.4	29.0	27.7	14.7

調査地点	区分	溶存酸素 [mg/L]					
		23/4/25	23/5/9	23/6/6	23/8/1	23/9/5	23/10/24
新潟海域(乙水域)No.6	混合物	10	10	9.1	7.3	7.6	8.4
	下層	6.4	8.1	8.8	6.4	7.9	6.5
新潟海域(甲水域)No.10	混合物	9.5	9.3	8.7	6.6	7.5	8.2
	下層	7.6	7.7	8.5	6.0	6.9	7.1
弥彦米山海域(弥彦地先)No.2	混合物	9.2	9.6	8.0	7.0	7.1	7.4
	下層	7.7	8.4	8.7	5.8	6.7	7.1

調査地点	区分	pH					
		23/4/25	23/5/9	23/6/6	23/8/1	23/9/5	23/10/24
新潟海域(乙水域)No.6	混合物	8.1	8.1	8.1	8.2	8.2	8.2
新潟海域(甲水域)No.10	混合物	8.1	8.0	8.1	8.2	8.2	8.1
弥彦米山海域(弥彦地先)No.2	混合物	8.1	8.0	8.1	8.2	8.2	8.2

調査地点	区分	TOC[mg/L]					
		23/4/25	23/5/9	23/6/6	23/8/1	23/9/5	23/10/24
新潟海域(乙水域)No.6	混合物	1.085	1.325	1.262	1.300	1.738	1.189
弥彦米山海域(弥彦地先)No.2	混合物	1.015	1.064	1.083	1.327	1.406	1.024

調査地点	区分	DOC[mg/L]					
		23/4/25	23/5/9	23/6/6	23/8/1	23/9/5	23/10/24
新潟海域(乙水域)No.6	混合物	0.9777	1.167	1.238	1.143	1.491	1.111
弥彦米山海域(弥彦地先)No.2	混合物	0.9427	1.022	1.088	1.095	1.404	0.9794

調査地点	区分	溶存鉄[mg/L]					
		23/4/25	23/5/9	23/6/6	23/8/1	23/9/5	23/10/24
新潟海域(乙水域)No.6	混合物	0	0.011	0.013	0	0	0
弥彦米山海域(弥彦地先)No.2	混合物	0	0	0	0	0	0

調査地点	区分	吸光度254nm[ABS]					
		23/4/25	23/5/9	23/6/6	23/8/1	23/9/5	23/10/24
新潟海域(乙水域)No.6	混合物	0.01346	0.02828	0.02762	0.01278	0.01200	0.02066
弥彦米山海域(弥彦地先)No.2	混合物	0.00741	0.01239	0.01083	0.00909	0.00560	0.00865

調査地点	区分	COD7日後[mg/L]					
		23/4/25	23/5/9	23/6/6	23/8/1	23/9/5	23/10/24
新潟海域(乙水域)No.6	混合物	1.6	2.3	1.9	1.5	1.7	1.9
弥彦米山海域(弥彦地先)No.2	混合物	1.5	1.6	1.7	1.1	1.2	1.5

調査地点	区分	溶存態COD7日後[mg/L]					
		23/4/25	23/5/9	23/6/6	23/8/1	23/9/5	23/10/24
新潟海域(乙水域)No.6	混合物	1.7	1.9	2.1	1.5	1.4	1.9
弥彦米山海域(弥彦地先)No.2	混合物	1.4	1.5	1.8	1.1	1.3	1.6

鳥屋野潟水域弁天橋における溶存有機物調査

環境科学室 吉田 美沙子・坂井 香月

概 要

近年、鳥屋野潟では、COD75%値が緩やかな増加傾向にあり、環境基準値の 5 mg/L を超過する年が見られ始めたことから、閉鎖性水域において COD の微増原因の一つとして考えられる難分解性溶存有機物（腐植物質）について、令和 4 年度より調査を開始した。その結果、鳥屋野潟においても、難分解性溶存有機物が COD に影響を及ぼしていることが示唆された。

鳥屋野潟の水質を用水期及び非用水期に分けて検討した結果、農地経由の排水を多く含む用水期の水質は、難分解性及び生分解性有機物を多く含んでおり、それらは農地から供給されることが示唆された。また、農業排水路においても、鳥屋野潟より COD が高い傾向があり、COD を上昇させる原因物質が、農地から供給されていることが示唆された。

1 はじめに

鳥屋野潟は、新潟県が定める水質測定計画¹⁾に基づき、常時監視を行っている水域の一つであり、環境基準点は弁天橋である。ここで、図 1 に鳥屋野潟周辺図を示す。鳥屋野潟には栗ノ木川や農業排水路（10 排水路）からの流入がある。

鳥屋野潟を取り巻く周辺環境は、戦後の高度経済成長とともに人口が増加し、都市化が進んだ。その結果、農業排水だけでなく、未処理の生活排水や工場・事業場排水が鳥屋野潟に流入するようになり、水質が急激に悪化した。その後、下水道の普及や潟の浚渫などの保全活動が進み、水質は徐々に改善し、平成 14 年度には水質汚濁の指標である化学的酸素要求量（以下、COD）が環境基準を達成するまでに至った。

現在の鳥屋野潟の水質保全活動としては、大規模な浚渫は完了しており、フラッシング水による浄化のみとなっている。このフラッシング水は、非用水期（10～翌年 3 月）に阿賀野川から農地を経由することなく農業排水路を流れ、栗ノ木川を経由し、鳥屋野潟に導水されるものである。環境基準を達成してからは、経済的な理由等によりフラッシング水の導水量も減少傾向にあり、鳥屋野潟の水質を良好に保つことが難しくなっている。

一方、環境基準達成後の COD はほぼ横ばい傾向を示していたが、令和に入ってから、環境基準を超えるようになり、緩やかな増加傾向が見られるようになった。そこで、各地の閉鎖性水域で散見され、COD 微増の原因の一つとして挙げられている難分解性溶存有機物（腐植物質）に着目し、令和 4 年度より調査を開始した。これまでの調査から、溶存有機物が鳥屋野潟の水質に影響を与えていることが分かっている²⁾。また、腐植物質は、土壌に特有な有機物であることから、農地を経由し農業排水路から鳥屋野潟へと流出している可能性がある。

そこで、本報では農業用水の使用時期別（用水期及び非用水期）に、鳥屋野潟の水質について検討する。また、腐植物質をはじめとする溶存有機物は、農地から流出することが知られていることから、農業排水路の水質について調査を実施する。

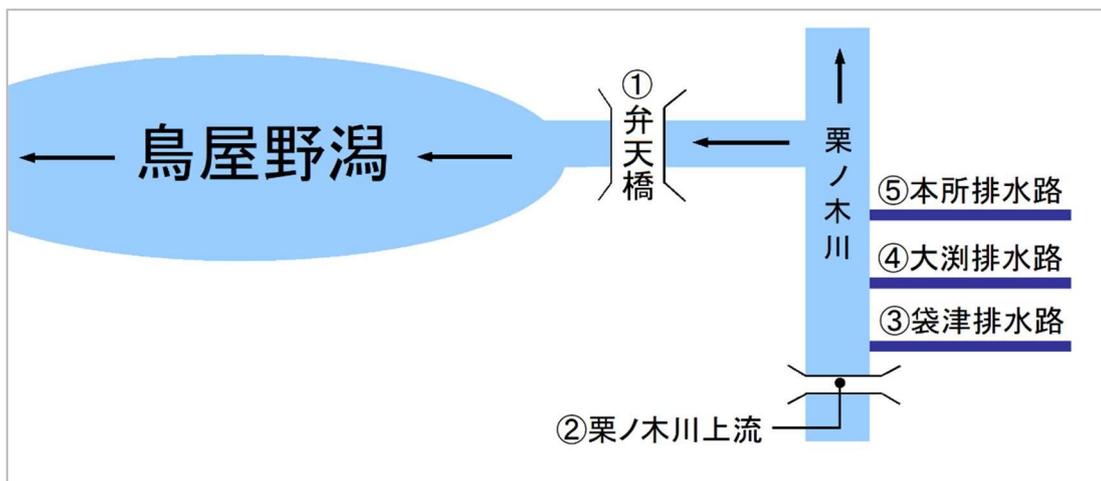


図1 鳥屋野潟周辺図

2 調査方法

(1) 調査地点

①弁天橋、②栗ノ木川上流、③袋津排水路、④大湊排水路、⑤本所排水路（図1）
鳥屋野潟の環境監視基準点である弁天橋を調査地点とした。

鳥屋野潟には栗ノ木川が合流しており、栗ノ木川には山崎、袋津、大湊、本所、山二ツ、大石、姥ヶ山排水路の順に流入し、鳥屋野潟に至る（弁天橋は鳥屋野潟の入口である）。栗ノ木川に流入する排水路の中では、本所排水路、大湊排水路、袋津排水路の流量が多く、3つの排水路で栗ノ木川に流入する排水路水量の8割程度を占めている。排水路水の及ぼす影響について把握するため、合流前の栗ノ木川上流及び前述した主要な3排水路を調査地点とした。

(2) 調査日

弁天橋：新潟県が定める公共用水域及び地下水の水質測定計画¹⁾に基づき、2023年4月から2024年3月の間の月2回。また下記排水路等の月1回の調査と同日にも実施。

排水路及び栗ノ木川上流：2023年4月、7月、10月、2024年1月の月1回。

(3) 調査項目及び分析方法

調査項目は、COD、溶解性COD（以下、D-COD）、全有機炭素（TOC）、溶存有機炭素（DOC）、溶存鉄、波長254nmの吸光度である。分析方法は既報のとおりとした²⁾。なお、溶存態の測定については、試料をろ紙（ADVANTEC GS-25）でろ過したものを検液とした。

3 結果と考察

(1) 弁天橋について

ア TOC、COD及びBODについて

TOC、COD及びBODの推移を図2に示した。COD75%値は、5.4 mg/Lであり、昨年度より2年連続で環境基準を超過した。各採水日におけるTOC、COD、BODは、いずれも同じような挙動を示したが、CODは、BODと比べ明らかに高い値を示しており、生分解性の

有機物以外に COD を増加させる要因が含まれていることが分かる。

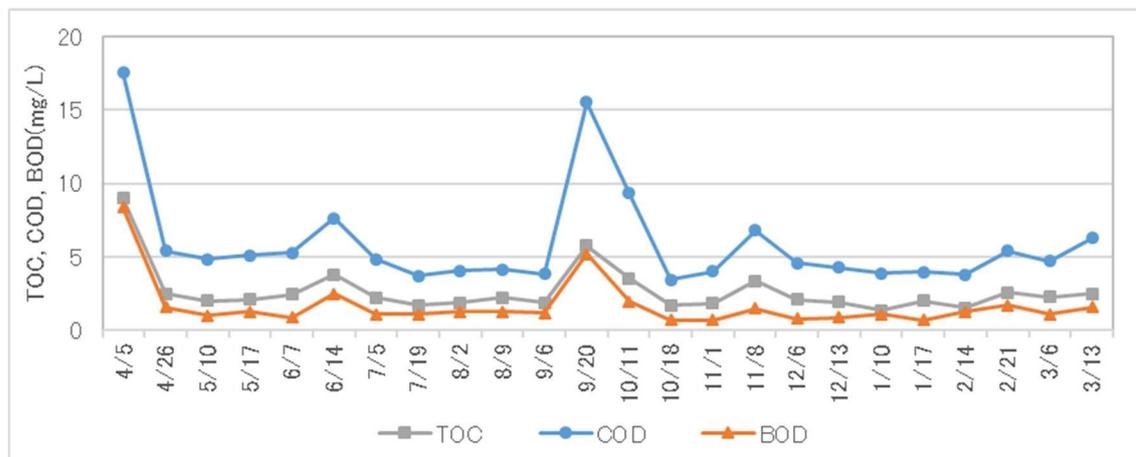


図 2 TOC、COD 及び BOD の推移

農地からの影響を確認するために、農地からの影響が大きい用水期（4月～9月）と比較的影響の少ない非用水期（10月～翌年3月）に分け、検討を行った。

TOC と COD の関係を図 3 に示した。用水期、非用水期に関わらず TOC の増加に伴い、COD は増加していた。ここで、COD の測定において全ての有機物が酸化されると仮定した場合、有機物の炭素 C（分子量 12）は酸素 O₂（分子量 32）と結びついて分解することから、TOC-COD の傾きは 2.67 となる (COD/TOC=32/12=2.67)。

用水期及び非用水期とも、傾きは 2.67 より小さいことから、過マンガン酸カリウムで酸化されにくい有機物（難分解性有機物）を含むと考えられる。

また、用水期の方が傾きは小さいことから、用水期の方が難分解性有機物を多く含んでいると考えられ、用水期は、農地を経由した排水が多いことから、難分解性有機物は農地経由で供給されることが示唆された。

TOC と BOD の関係を図 4 に示した。TOC の増加に伴い、BOD も増加して

おり、用水期及び非用水期ともに正の相関を示した。COD の場合とは異なり、用水期の傾きは、非用水期の傾きに比べ大きかった。このことは、用水期の方が生分解性の有機

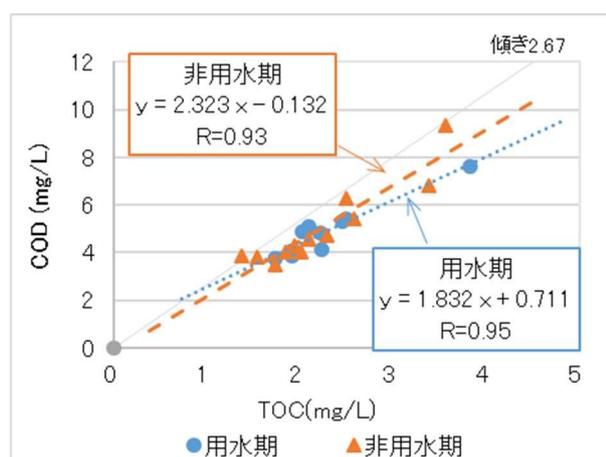


図 3 TOC と COD の相関図

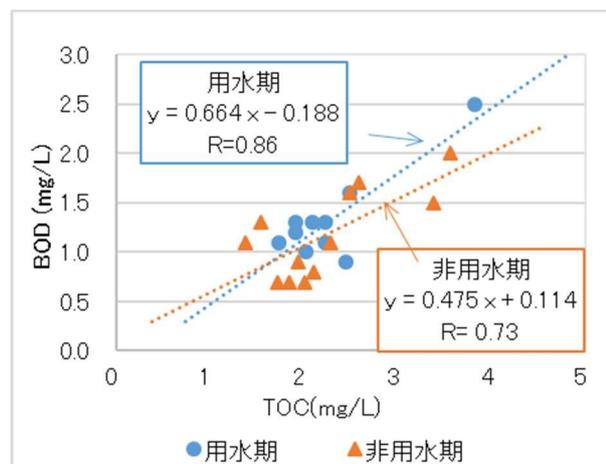


図 4 TOC と BOD の相関図

物をより多く含んでいることを意味しており、農地から生分解性の有機物が供給されることを意味している。

以上のことから、難分解性及び生分解性有機物は、いずれも農地から供給されることが示唆された。

イ 難分解性有機物について

COD と BOD の差の要因を明らかにするため、TOC 中の難分解性有機物について検討した。既知の難分解性有機物としては、フルボ酸やフミン酸等に代表される腐植物質が挙げられる。これらはフェノール基やベンゼン-カルボキシル基を持つ化合物や多環芳香族化合物を構成成分としている。254 nm の吸光度は、芳香族に特有な吸収を含み、難分解性有機物と正の相関がある³⁾とされることから、腐植物質等の難分解性有機物の指標となる。

COD と吸光度の関係を図 5 に示した。COD と吸光度との間には正の相関が見られることから、難分解性有機物が COD に影響を及ぼす一因であることが示唆された。

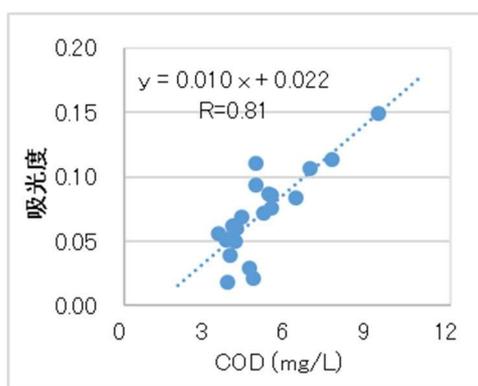


図 5 COD と吸光度の相関図

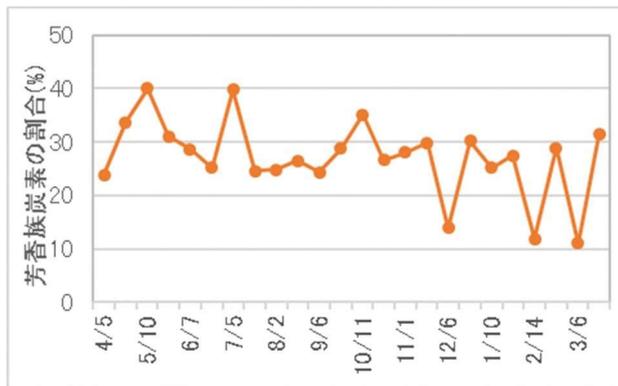


図 6 芳香族炭素の割合の変化

腐植物質については、様々な研究が行われており、採取場所によって官能基の割合が異なることが知られている⁴⁾。

弁天橋における芳香族炭素の割合の変化を図 6 に示した。用いた試料は環境水であり、各腐植物質の混合物であるため、平均化された結果が得られることになるが、芳香族炭素の割合は 20 から 40 % の範囲にあることが分かる。湖水中の溶存有機物は土壌起源の外来性と水域由来の内部生産性に分類され、土壌由来は主に芳香族性有機物であり、生物活動による内部生産性は主に炭水化物やタンパク質など脂肪族性有機物とされる³⁾。芳香族炭素の割合が 20 % 未満の調査日は、いずれも非用水期にあたり、阿賀野川からのフラッシング水の影響が大きいため、土壌起源の有機物が減少したと考えられる。

(2) 農業排水路について

農業排水路が合流する前の栗ノ木川上流及び栗ノ木川に合流する直前の各排水路の COD の結果を図 7 示した。いずれの調査日においても、栗ノ木川上流より、流れ込む農業排水路の COD 値が高い傾向にあったことから、COD を上昇させる原因は、農地から供給

されていることが示唆された。

また、排水路の TOC と COD の関係を図 8 に示した。排水路の TOC と COD にも正の相関が見られ、TOC-COD の傾きは 1.1 であり、図 3 に示した弁天橋の傾きよりも小さかった（用水期 1.8、非用水期 2.3）。このことから、弁天橋よりも排水路の方が、腐植物質を多く含んでいると考えられ、腐植物質は農地から供給されることが示唆された。また図 8 の回帰直線は、原点を通らないことから、COD は有機物以外の影響を受けていることが分かった。

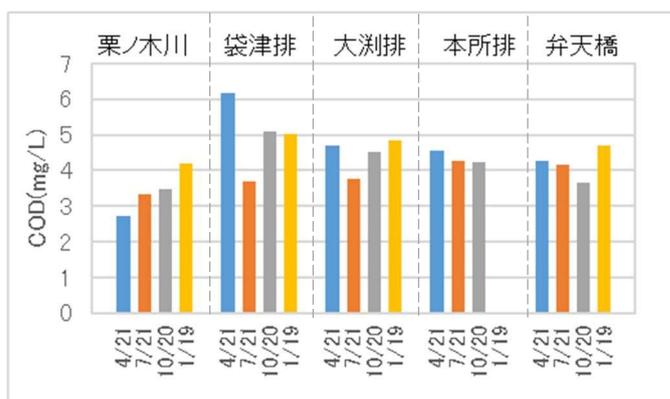


図 7 排水路ごとの COD の変化

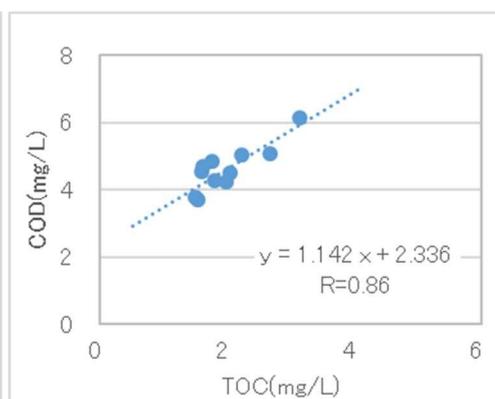


図 8 TOC と COD の相関図(排水路)

4 まとめと今後の課題

用水期、非用水期に分けて整理したところ、難分解性及び生分解性有機物は用水期の方が多く、農地から供給されることが示唆された。吸光度から溶存有機物の起源を推測したところ、弁天橋においては年間の多くの期間は土壌由来の有機物が多いと考えられた。また調査対象とした排水路においては、弁天橋よりも腐植物質が多く、腐植物質は農地から供給されることが示唆された。

また、鳥屋野潟の水質は排水路の影響が大きいことから、より詳細な調査が必要と思われる。今後は排水路を都市型排水路、農地型排水路のように区分して、腐植物質の流入状況を調査することで、各排水路の鳥屋野潟の水質への影響を把握して、より細やかな鳥屋野潟の水質向上対策につなげていくことが期待される。

文 献

- 1) 新潟県, 2023. 令和 5 年度公共用水域及び地下水の水質測定計画.
- 2) 吉田美沙子, 坂井香月, 齋藤真, 2023. 弁天橋における溶存有機物の特性評価. 新潟市衛生環境研究所年報 (調査研究編) 第 47 号, 40-46.
- 3) 国立環境研究所, 2001-2003. 湖沼において増大する難分解性有機物の発生原因と影響評価に関する研究 (特別研究) 平成 9~11 年度. 国立環境研究所特別研究報告 SR-36-2001.
- 4) J. L. Weishaar, G. R. Aiken, B. A. Bergamaschi, M. S. Fram, R. Fujii and K. Mopper, 2003. Evaluation of Specific Ultraviolet Absorbance as an Indicator of the Reactivity of Dissolved Organic Carbon. Environ. Sci. Technol., 37, 4702-4708.

ノート

ノロウイルス検出キットの妥当性確認

衛生科学室 高橋 優里絵・北 弘美

1 はじめに

令和 5 年度の調査研究にて、市販試薬ノロウイルス検便検査キットを用いること（以下「キット法」）で、従前の通知法に比して、大幅な迅速化と省力化を図れることを報告した。

今回、キット法の導入に向けた妥当性確認として、実際の食中毒事案で収集された検体で比較検証を行ったところ、通知法とキット法で結果が一致しない事例が認められた。そこで、その原因について追及し、今後の検査方針について検討を加えた。

2 方法・結果

検体は生便 4 件およびスワブ 1 件を使用した。通知法では便乳剤の遠心上清を核酸抽出・精製後、qPCR を実施した。一方、キット法では、便乳剤の遠心上清を反応試薬に直接添加し、qPCR を実施した。

両法による qPCR の結果、4 件（生便 3、スワブ 1）は方法を問わず陽性となり同等の Ct 値が得られたが、残り 1 件（生便）は通知法では早い Ct 値で陽性になったにも関わらず、キット法では陰性となった。

結果が一致しない原因として、当該検体による PCR 阻害の可能性が推察された。そこで、便乳剤の希釈ならびに比較対照として精製検体を用いた qPCR を実施した。*

この結果、希釈検体（10 倍、100 倍希釈）で結果は陽転したものの、Ct 値は通知法に比べて 7.6 から 10 サイクル程度遅いままであった。一方、カラム精製を実施した後、キットの qPCR に供した場合では通知法と同等の Ct 値が得られた。

3 考察

キット法の操作は極めて簡便であり、迅速性が強く求められる事案、とくに大規模食中毒や集団感染におけるハイスループットなスクリーニング法として非常に有効である。しかし、PCR 阻害により偽陰性となる可能性が残されることから、確定的検査や事案規模が小さい場合には、不用意な過誤を防ぐためにも、通知法を採用すべきである。また、通知法とキット法の結果を混じて判断に供してはならないことが留意点として挙げられる。

※ キット販売元の助言を基に実施した。

ノート

呼吸器感染症ウイルスのマルチプレックス PCR 法の検討について

衛生科学室 池田 彩理

呼吸器感染症の遺伝子検査では、多種のウイルスが対象となる場合が多いが、当所の標準作業書はウイルス毎に規定されていることもあり、その所要時間と操作の煩雑さに苦慮している。そこで検査の効率化を目的とした、呼吸器感染症ウイルスのマルチプレックス PCR 法について検討した。

福岡県保健環境研究所の方法（ライノウイルスの分子疫学解析 年報 第 40 号）を参考に、5 種類のウイルスに対応するプライマーセットについて条件検討を行った。その結果、ライノ V、ヒトメタニューモ V、インフルエンザ V-A 及びインフルエンザ V-B については同一条件で検出可能であったが、RSV については RSV-A 及び RSV-B ともに増幅は認められなかった。そこで、RSV の代わりに小児の呼吸器感染症として重要度の高いアデノウイルスに入れ替えて試行した。その結果、表の 5 種のウイルスについてマルチプレックス PCR で検出可能となった。

令和 7 年 4 月から急性呼吸器感染症（ARI）サーベイランスが始まることで、これまでより多くの原因不明な呼吸器感染症検体が搬入されることが予想される。今後とも多種のプライマーセットの組み合わせについて検討し、より省力的かつ有効なサーベイランスの実施に寄与していきたい。

表 プライマーセット

ウイルス	PCR産物(bp)
ライノウイルス	501
ヒトメタニューモウイルス	416
アデノウイルス	134
インフルエンザウイルスA	212
インフルエンザウイルスB	362

ノート

カルバペネム耐性腸内細菌目細菌における AmpC 遺伝子の保有状況の実態調査

衛生科学室 坂井 裕生・岩本 幸

当所に搬入されたカルバペネム耐性腸内細菌目細菌 (CRE) 感染症検体の AmpC 遺伝子の保有状況の実態調査とし、6 種類 (MOX、CIT、DHA、ACC、EBC、FOX) の AmpC 遺伝子について PCR 検査及びシーケンス解析を行った。

令和 5 年度に搬入された CRE 感染症 7 菌株 (*Klebsiella aerogenes* 3 株、*Enterobacter cloacae* 2 株、*Klebsiella pneumoniae* 1 株、*Klebsiella oxytoca* 1 株) を検査した。

Klebsiella aerogenes 1 件の PCR 産物から、アガロースゲル電気泳動でバンドが得られ、シーケンス解析を行った結果、EBC 型 AmpC β ラクタマーゼ遺伝子を検出した。他 6 株からは AmpC 遺伝子の増幅はみられなかった。

ノート

大根圃場における農地土壌等の調査

環境科学室 小林 華奈子

当所では、令和元年度に発生した西区大根圃場における生育不良の原因を探るため、農業活性化研究センターと共同で、令和 2 年度から同センターが調査対象と定めた圃場の土壌及びその圃場で収穫された大根（植物体）について、大根の生育に関する微量元素等の成分について分析を行っている。^{1)、2)}

令和 5 年度は、令和元年度に生育不良であった圃場を 2 つの試験区に分け、施肥条件を「堆肥のみ」又は「堆肥＋硫酸 Mg」とし、それぞれ調査を行った。また、生産者の過去の経験上、大根の生育が良好になる葉タバコ栽培後の圃場も調査対象とした。検体のサンプリングについて、土壌は、作付け前（8 月）、生育中（10 月）、収穫時（11、12 月）の 3 回、植物体は、生育中（10 月）、収穫時（11、12 月）の 2 回行った。

分析項目は、土壌においては、交換性 Mn、熱水可溶性 B、可給態 Mo、可給態 S、Cu、Zn を、植物体においては、N、P、K、Ca、Mg、Fe、S、Cu、Zn、Mn、Mo、B を行うこととした。なお、植物体においては試料の乾燥、粉碎に時間を要したため、分析は次年度に持ち越しとなった。

各圃場における土壌分析の結果は、前作葉タバコの圃場において、作付け前の Zn、B 及び S の含有量が他の圃場に比べ高い傾向にあった。収穫時の B 及び S の含有量は他の圃場と同程度まで減少していた。なお、「堆肥のみ」及び「堆肥＋硫酸 Mg」とした圃場においては、特筆すべき変化は見いだせなかった。

参考文献

- 1) 新潟市衛生環境研究所：令和 2 年度新潟市衛生環境研究所年報（調査研究編）、45、51
- 2) 新潟市衛生環境研究所：令和 4 年度新潟市衛生環境研究所年報（調査研究編）、47、52

災害時等における化学物質の網羅的簡易迅速測定法を 活用した緊急調査プロトコルの開発

環境科学室 笹川 さゆ理

近年、大規模災害をもたらす豪雨や暴風雨に加え、大きな地震といった自然現象が増加しており、化学物質を取り扱う事業所等で施設の破損等による化学物質の漏洩等のリスクが高まっている。これまで災害時の化学物質による健康被害や環境被害に関しては、あまり注目されてこなかったが、災害等が多発していることから、平時より被害防止対策に取り組むことが重要である。

現在、緊急時の化学物質モニタリングのよりどころになるものとして、阪神・淡路大震災の後に環境庁が取り纏めた「緊急時における化学物質調査マニュアル（平成 10 年 3 月）」がある¹⁾。ここには、285 種類の化学物質の質量スペクトル等の情報が収録されており、標準物質の保有がない場合でも物質の同定・半定量が可能なシステムについて記載されている。この方式は自動同定定量システム（AIQS）として門上らによって開発が進められ²⁻⁵⁾、現在では約 1,000 物質まで拡大されたシステムとなっている⁶⁾。

また、災害等の発生時に迅速な環境モニタリングが実施できれば、環境質の把握により事故の早期発見につながり、また復旧活動に際する安全・安心の確保にもつながる。

そこで、本市では災害・事故等発生時に迅速な環境モニタリングが行えるよう「国立環境研究所と複数の地方環境研究所が共同実施するⅡ型共同研究」に参加し AIQS 手法の習得を目指す。

2023（令和 5）年度は、装置条件の検討を行ったが、性能評価標準溶液（クライテリア）の測定で評価基準を満たすことができなかった。今後も、国環研の指導を継続して受けながら、装置条件を整え、平時データの蓄積を行う。

参考文献

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

ノート

大気粉じん中の六価クロム測定法およびイオンクロマトグラフ-ポストカラム法による水質および廃棄物試料中の六価クロム測定法の検討について

環境科学室 齋藤 真

1 はじめに

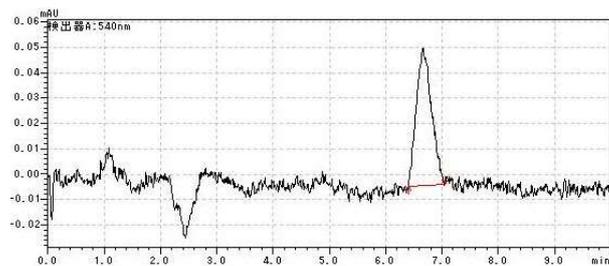
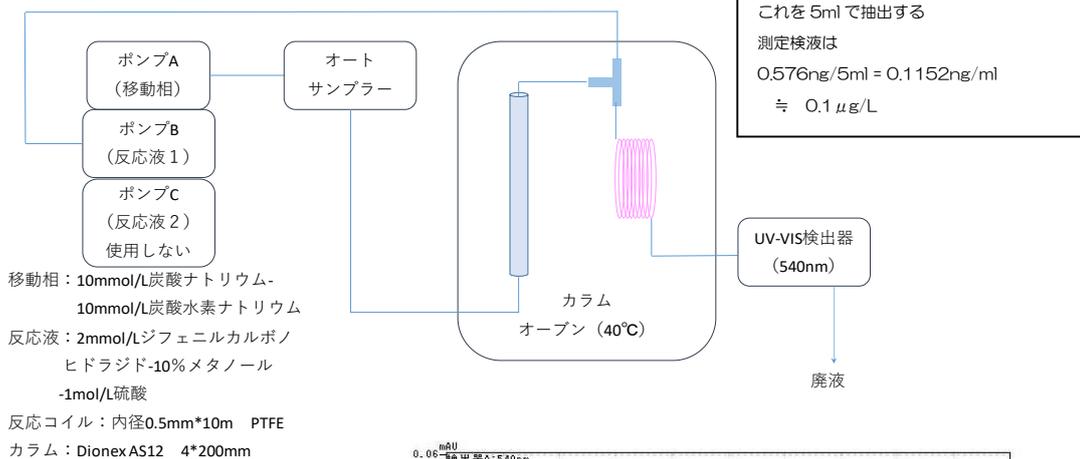
大気粉じん中の六価クロム測定法は令和5年5月19日に改訂され、今後のモニタリングの為の予算措置等の準備をするよう事務連絡があった。これを受けて、「大気粉じん中クロムの形態別測定方法」(以下、マニュアルという)の検討を行った。また、水質中の六価クロムのジフェニルカルバジド法による測定法は、試料によっては困難な場合があるため、本測定法が適用できるか調査した。

2 測定機器

マニュアルではイオンクロマトグラフ-誘導結合プラズマ質量分析法とイオンクロマトグラフ-ポストカラム吸光光度法が指定されているが、実際の運用を考慮した場合、夜間運転が可能な後者を選択するのが望ましいことから、島津製作所製 HPLC シアン分析装置(平成18年導入)を使用した。

以下の流路と条件で測定が可能となり、マニュアルに記載の目標定量下限 $0.1 \mu\text{g/L}$ を満足した。そのクロマトグラムを示した。

イオンクロマトグラフ-ポストカラム法による六価クロム分析システム 流路図



3 大気捕集試料の前処理の確認

マニュアルでは、大気捕集の前に捕集ろ紙を洗浄、アルカリ処理し、ブランク値が低いことを確認して使用することとされている。ブランク値の低減が重要とのことから、実際にろ紙の準備作業を行った。その結果、作成したろ紙からは六価クロムは検出されず、マニュアルに記載の測定が可能となった。

4 水質中の六価クロムの測定について

イオンクロマトグラフ-ポストカラム法による六価クロムの測定法は、JISK0102 などの水質試料への適用はない。しかしながら、ジフェニルカルバジド法と原理的には違いがなく、三価クロムを除去する必要がないこと、感度も1桁程度高いこと、検体数が多い場合にも対応できることから、水質試料にも有用であると考えられる。ジフェニルカルバジド法が検体によっては困難である実態があることから、いくつかの検体でその適用の可否について検討を行った。河川水、地下水の定量下限値が $10 \mu\text{g/L}$ であることを考慮し、試料を50倍に希釈し、基準値程度となるよう標準液を添加して添加回収試験を実施した。

その結果、河川水、海水、埋立地浸出水等において100%前後の良好な結果を得たが、一部の還元性を示す検体においては7%と極めて低い結果であった。これは添加した標準液が速やかに3価クロムに還元されたためと考えられた。

5 廃棄物試料の六価クロムの測定について

廃棄物試料中の六価クロムの測定は環境庁告示第13号に基づくジフェニルカルバジド法で実施している。廃棄物試料は妨害成分が多いため、JISK0102 に記載の方法とは若干の違いがある。当所で試験を実施している飛灰処理物の溶出液において上記4と同じく添加回収試験を実施した結果、85~113%の良好な回収率であった。

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



ゴール3：あらゆる年齢のすべての人々の健康的な生活を確保し、福祉を促進する

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

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



ゴール6：すべての人々の水と衛生の利用可能性と持続可能な管理を確保する

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



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

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



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

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

新潟市衛生環境研究所の案内図



- JR : 越後線寺尾駅 (新潟駅から15分) 下車, 徒歩20分
- バス : JR新潟駅前より萬代橋ライン乗車—「青山」下車 (乗り換え)
大堀線W4乗車—「坂井東2丁目」下車, 徒歩7分
- 自家用車:新潟西バイパス 小新インターまたは亀貝インターから5分

新潟市衛生環境研究所年報

(調査研究編)

第 4 8 号

令和 5 年度

令和 7 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