

表-46 農薬検出状況(平成10年4~9月)

原水及び浄水(高度処理)と浄水(通常処理)

項目	試料数 (回)	検出数 (回)	最高値 (mg/L)	最低値 (mg/L)	平均値 (mg/L)	頻度分布 (vs: 指針値等)			
						定量下限値以下	~10%	~30%	~50%
ベンタゾン (指: 0.2)	原水	15	0.00150	<0.00001	0.000506	0	15		
	高度浄水	12				12			
	通常浄水	5	0.00002	<0.00001	0.000004	4	1		
カルボフラン (指: 0.005)	原水	14	0.00025	<0.00005	0.000045	10	4		
	高度浄水	12				12			
	通常浄水	5	0.00010	<0.00005	0.000046	2	3		
2,4-D (指: 0.03)	原水	15	0.00068	<0.00002	0.000217	0	15		
	高度浄水	12				12			
	通常浄水	5	0.00009	<0.00002	0.000034	3	2		
トリクロピル (指: 0.006)	原水	15				15			
	高度浄水	12				12			
	通常浄水	5				5			
アセフェート (目: 0.08)	原水	15				15			
	高度浄水	12				12			
	通常浄水	5				5			
メタラキシル (目: 0.05)	原水	15				15			
	高度浄水	12				12			
	通常浄水	5				5			
ジチオピル (目: 0.008)	原水	15				15			
	高度浄水	12				12			
	通常浄水	5				5			
ピリブチカルブ (目: 0.02)	原水	15				15			
	高度浄水	12				12			
	通常浄水	5				5			
シアナジン (評: 0.004)	原水	15				15			
	高度浄水	12				12			
	通常浄水	5				5			
ジクワット (評: 0.005)	原水	9				9			
	高度浄水	9				9			
	通常浄水	0				0			
グリホサート (評: 2.0)	原水	0				0			
	高度浄水	0				0			
	通常浄水	0				0			

指: 指針値, 目: 目標値, 評: 評価値。

表-47 農薬検出状況(平成10年4~9月)

原水及び浄水(地下水)

項目	試料数 (回)	検出数 (回)	最高値 (mg/L)	最低値 (mg/L)	平均値 (mg/L)	頻度分布 (vs: 指針値等)			
						定量下限値以下	~10%	~30%	~50% ~100%
ベンタゾン (指:0.2)	14	6	0.00038	<0.00001	0.000100	8	6		
	3	0				3			
カルボフラン (指:0.005)	14	0				14			
	3	0				3			
2,4-D (指:0.03)	14	0				14			
	3	0				3			
トリクロピル (指:0.006)	14	0				14			
	3	0				3			
アセフェート (目:0.08)	14	0				14			
	3	0				3			
メタラキシル (目:0.05)	22	0				22			
	7	0				7			
ジチオピル (目:0.008)	22	0				22			
	7	0				7			
ピリプチカルブ (目:0.02)	22	0				22			
	7	0				7			
シアナジン (評:0.004)	22	0				22			
	7	0				7			
ジクワット (評:0.005)	14	0				14			
	3	0				3			
グリホサート (評:2.0)	14	0				14			
	3	0				3			

指:指針値, 目:目標値, 評:評価値.

表-48 検出率比較

項目		通常処理		高度処理			地下水	
		原水	浄水	原水	高度処理 浄水	通常処理 浄水	原水	浄水
ベンタゾン	試料数	211	194	15	12	5	14	3
	検出数	159	77	15	0	1	6	0
	検出率 (%)	75	40	100	—	20	43	—
カルボフラン	試料数	190	174	14	12	5	14	3
	検出数	20	15	4	0	3	0	0
	検出率 (%)	11	9	29	—	60	—	—
2,4-D	試料数	211	194	15	12	5	14	3
	検出数	74	37	15	0	2	0	0
	検出率 (%)	35	19	100	—	40	—	—
トリクロピル	試料数	211	194	15	12	5	14	3
	検出数	17	8	0	0	0	0	0
	検出率 (%)	8	4	—	—	—	—	—
アセフェート	試料数	155	136	15	12	5	14	3
	検出数	0	0	0	0	0	0	0
	検出率 (%)	—	—	—	—	—	—	—
メタラキシル	試料数	224	206	15	12	5	22	7
	検出数	1	1	0	0	0	0	0
	検出率 (%)	0.4	0.5	—	—	—	—	—
ジチオピル	試料数	224	206	15	12	5	22	7
	検出数	0	0	0	0	0	0	0
	検出率 (%)	—	—	—	—	—	—	—
ピリプチカルブ	試料数	222	204	15	12	5	22	7
	検出数	21	0	0	0	0	0	0
	検出率 (%)	9	—	—	—	—	—	—
シアナジン	試料数	226	208	15	12	5	22	7
	検出数	5	0	0	0	0	0	0
	検出率 (%)	2	—	—	—	—	—	—
ジクワット	試料数	131	120	9	9	0	14	3
	検出数	0	0	0	0	—	0	0
	検出率 (%)	—	—	—	—	—	—	—
グリホサート	試料数	136	133	—	—	—	14	3
	検出数	10	1	—	—	—	0	0
	検出率 (%)	7	0.8	—	—	—	—	—

表-49 地域別農薬検出状況

水道事業体 項目	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O	P
ペンタゾン	測定数	30	12	6	28	26	11	30	3	0	0	10	18	15	20	8
	検出数	30	9	6	6	12	11	17	0	0	6	8	18	15	20	7
カルボフラン	測定数	30	12	6	26	26	11	30	3	0	8	10	0	14	20	8
	検出数	0	2	0	0	1	5	1	0	0	0	0	0	4	7	0
2,4-D	測定数	30	12	6	28	26	11	30	3	0	8	10	18	15	20	8
	検出数	0	0	0	4	8	5	4	0	0	6	6	12	15	14	0
トリクロピル	測定数	30	12	6	28	26	11	30	3	0	8	10	18	15	20	8
	検出数	0	7	0	0	0	4	5	0	0	0	1	0	0	0	0
アセフェート	測定数	0	12	6	24	26	5	22	3	8	4	8	0	15	20	8
	検出数	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
メタラキシル	測定数	30	12	6	26	26	11	30	3	17	8	10	18	15	20	8
	検出数	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
ジチオピル	測定数	30	12	6	26	26	11	30	3	17	8	10	18	15	20	8
	検出数	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
ピリプロチカルブ	測定数	30	12	6	24	26	11	30	3	17	8	10	18	15	20	8
	検出数	2	1	0	0	3	5	1	0	2	2	4	0	0	1	0
シアナジン	測定数	30	12	6	28	26	11	30	3	17	8	10	18	15	20	8
	検出数	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	5	0	0	0	0
ジクワット	測定数	0	12	6	16	26	5	22	3	0	8	10	0	9	20	8
	検出数	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
グリホサート	測定数	0	12	6	24	26	5	8	3	0	8	8	18	0	20	8
	検出数	0	0	0	0	0	0	0	0	0	3	4	3	0	0	0

表-50 最高検出状況

項目		最高値	検出年月日	水道事業体
ベンタゾン	原水	0.00360	平成10年7月6日	F
	浄水	0.00210	平成10年7月6日	F
	地下水	0.00038	平成10年8月3日	C
カルボフラン	原水	0.00025	平成10年6月10日	N
	浄水	0.00014	平成10年5月8日	O
2,4-D	原水	0.00100	平成10年5月18日	E
	浄水	0.00040	平成10年5月18日	E
トリクロピル	原水	0.00034	平成10年7月16日	B
	浄水	0.00019	平成10年7月16日	B
アセフェート	原水			
	浄水			
メタラキシル	原水	0.0005	平成10年6月22日	B
	浄水	0.0002	平成10年6月22日	B
ジチオピル	原水			
	浄水			
ピリプチカルブ	原水	0.00020	平成10年6月10日	I
	原水	0.00020	平成10年6月10日	F
	原水	0.00020	平成10年6月17日	I
	浄水			
シアナジン	原水	0.00005	平成10年7月13日	L
	浄水			
ジクワット	原水			
	浄水			
グリホサート	原水	0.0036	平成10年6月18日	L
	浄水	0.0010	平成10年6月11日	L

単位：mg/L。

表-51 月別検出状況

項目		4月	5月	6月	7月	8月	9月	4~9月
ベンタゾン	原水	2/4	27/40	46/61	42/51	29/34	13/21	159/211
	浄水	1/4	6/38	27/56	24/47	18/31	1/18	77/194
	地下水原水	—	1/2	2/4	2/4	1/3	0/1	6/14
カルボフラン	原水	0/6	8/37	11/52	1/47	0/28	0/20	20/190
	浄水	0/6	9/36	6/47	0/43	0/25	0/17	15/174
2,4-D	原水	0/4	18/40	18/61	18/51	15/34	5/21	74/211
	浄水	0/4	6/38	11/56	11/47	8/31	1/18	37/194
トリクロピル	原水	0/4	7/40	7/61	2/51	0/34	1/21	17/211
	浄水	0/4	3/38	3/56	2/47	0/31	0/18	8/194
アセフェート	原水	—	0/28	0/40	0/34	0/31	0/22	0/155
	浄水	—	0/28	0/37	0/28	0/25	0/18	0/136
メタラキシル	原水	0/4	0/44	1/62	0/55	0/36	0/23	1/224
	浄水	0/4	0/42	1/56	0/51	0/33	0/20	1/206
ジチオピル	原水	0/4	0/44	0/62	0/55	0/36	0/23	0/224
	浄水	0/4	0/42	0/56	0/51	0/33	0/20	0/206
ピリプチカルブ	原水	0/4	6/42	14/62	1/55	0/36	0/23	21/222
	浄水	0/4	0/40	0/56	0/51	0/33	0/20	0/204
シアナジン	原水	0/6	2/44	1/62	2/55	0/36	0/23	5/226
	浄水	0/6	0/42	0/56	0/51	0/33	0/20	0/208
ジクワット	原水	0/2	0/29	0/32	0/29	0/21	0/18	0/131
	浄水	0/2	0/29	0/31	0/26	0/17	0/15	0/120
グリホサート	原水	—	0/25	4/39	3/30	2/24	1/18	10/136
	浄水	—	0/25	1/37	0/30	0/23	0/18	1/133

検出数/試料数

#### 4. 結論

農薬研究班では、今度新たに監視項目に追加された農薬 4 種類、新たにゴルフ場使用農薬に係わる水質目標に追加された 4 農薬、WHO 飲料水水質ガイドラインの設定が検討されたが、我が国では基準を設定しないことになった 3 農薬、計 11 農薬を対象に、本研究班員が所属する水道事業体において、農薬使用量と検出実態、ならびに浄水処理による低減化について調査を実施した。また、農薬検出実態調査については、本研究班メンバー以外の 10 水道事業体の協力をいただいた。

今年度の調査結果を要約すると以下のような結論となる。

- ①農薬検出調査に用いた農薬試験法は昨年度に策定した方法に従った。N-メチルカルバマート系農薬のカルボフランについては、採用した GC/MS 法では一部熱で加水分解する可能性が生じたため、新たにポストカラム誘導化/蛍光検出器/HPLC 法を検討したが、他の農薬との分離が不完全であったため、従来どおりに GC/MS 法で行うこととした。また、熱分解性農薬など、従来の測定技術では計測が不十分なものについては、今後は誘導化することなく分子量が確認でき、高感度で測定ができる LC/MS 法などの導入を検討する必要がある。
- ②農薬使用量調査の結果は全国の農薬原体生産量、または輸入量をほぼ反映し、6 水道事業体、いずれにおいてもグリホサート、ベンタゾン、カルボフラン、ピリブチカルブ、ジクワット、アセフェートなどの農薬販売量・使用量が多く、トリクロピル、シアナジン、ジチオピルなどの農薬販売量・使用量が少ない傾向にあった。
- ③農薬検出実態調査結果は各地域の農薬使用量を反映しており、新たに監視項目に追加されたベンタゾン、カルボフラン、トリクロピル、2,4-D とゴルフ場使用農薬のピリブチカルブの検出頻度が高い傾向が見られた。しかしながら、使用量が多い農薬の中でもグリホサート、ジクワット、アセフェート等は検出頻度が低い傾向にあった。
- ④ベンタゾン、カルボフラン、2,4-D、トリクロピルは塩素処理と凝集沈殿処理ではほとんど除去できず、最大除去率が得られたトリクロピルでも除去率は 30%程度であった。しかし、粉末活性炭処理（注入量 5~10mg/L）、またはオゾン/活性炭による高度浄水処理を行えば、これらの農薬はほぼ除去できることが明らかになった。
- ⑤本調査の結果、地下水を水源とする水道原水からベンタゾンが継続的に検出された。過去のデータにおいて地下水から農薬が検出されたケースは希であるので、汚染源、汚染ルート、汚染濃度の推移など、今後も継続的に調査を行う必要がある。
- ⑥平成 10 年 4 月から 9 月までに 16 事業体が測定した全データを集計すると、原水からはベンタゾン、カルボフラン、トリクロピル、2,4-D、メタラキシル、ピリブチカルブ、シアナジン、グリホサートの 8 農薬が検出された。このうち検出率が高い農薬はベンタゾン 75% (159/211)、カルボフラン 11% (20/190)、2,4-D 35% (74/211)、トリクロピル 8% (17/211)、ピリブチカルブ 9% (21/222)、グリホサート 7% (10/136) などであった。

また、浄水からはベンタゾン、カルボフラン、トリクロピル、2,4-D、メタラキシル、グ

リホサートの 6 農薬が検出された。浄水の検出率はいずれも原水より低くなっているが、ベンタゾン 40% (77/194)、カルボフラン 9% (15/174)、2,4-D 19% (37/194) の検出率が高い傾向にあった。また、各農薬濃度の頻度分布は原水、浄水共に指針値、または目標値の 10%未満であった。



## Ⅱ. ミクロキスティンの水系における挙動及び水道における存在状況調査

### 1. 水道原水・浄水中の濃度の実態調査

昨年度に引き続き、富栄養化が進み *Microcystis* の発生が認められる湖沼・貯水池を水源としている水道の原水・浄水を対象として、ミクロキスティン濃度の実態調査を実施した。

#### 1.1 調査地点

以下に示す全国 16 浄水場の原水・浄水を調査対象とした。

- ①印旛沼系原水・浄水（千葉県）
- ②霞ヶ浦系原水・浄水（茨城県、3 浄水場）
- ③相模湖系原水・浄水（神奈川県）
- ④琵琶湖系原水・浄水（京都市）
- ⑤       "               (滋賀県)
- ⑥       "               (大津市、3 浄水場)
- ⑦鳥原貯水池系原水・浄水（神戸市）
- ⑧\*\*ダム系原水・浄水（兵庫県）
- ⑨\*\*貯水池系原水・浄水（山口県）
- ⑩\*\*ダム系原水・浄水（広島市、2 浄水場）
- ⑪\*\*貯水池系原水・浄水（長崎県）

#### 1.2 調査期間及び調査頻度

調査期間は、貯水池に *Microcystis* の発生が認められると予想される平成 10 年 7 月～10 月とし、調査頻度は、原則として月 2 回とした。

#### 1.3 分析項目

ミクロキスティン-LR、RR、YR 及び *Microcystis* 細胞数とした。

#### 1.4 分析の実施方法

調査地点①～⑦については、各水道事業者が分析を実施した。

調査地点⑧～⑪については、各水道事業者が採水を行い、ミクロキスティン濃度等の測定は分析機関に委託した。分析機関への試料水の送付方法、資料の前処理及び分析方法は次のとおりである。

##### 1.4.1 試料水の送付方法

原水（ミクロキスティン分析用）

4L ポリ容器に約 3L 採水し、直ちに宅配便（冷凍）にて送付。

原水（*Microcystis* 計数用）

0.5L ポリ容器に空隙を残して採水し、直ちに宅配便（冷蔵）にて送付。

浄水（マイクロキスティン分析用）

4L ポリ容器に約 3L 採水し、チオ硫酸ナトリウムを約 0.05g 添加して残留塩素を除去した後、直ちに宅配便（冷凍）にて送付。

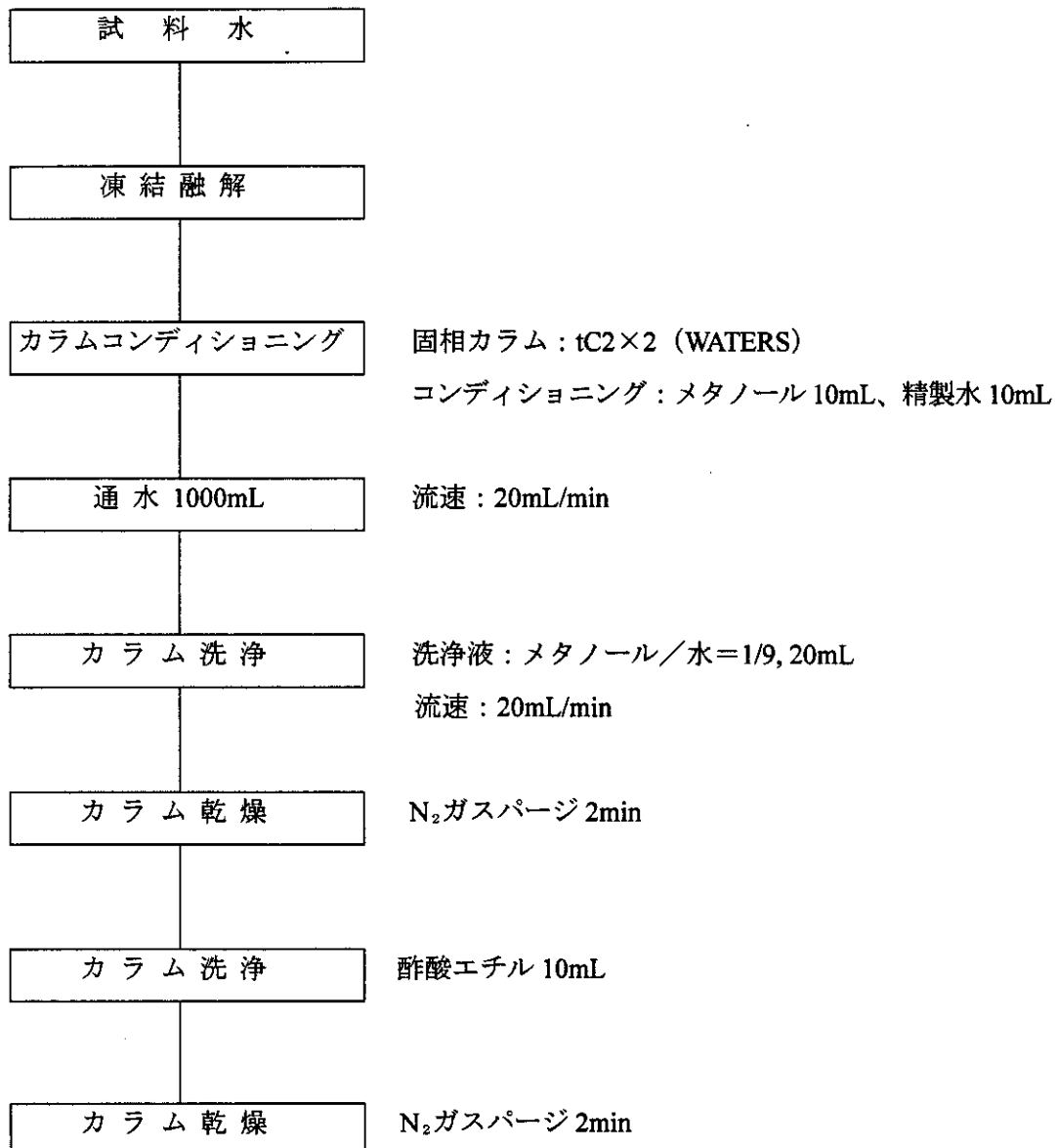
#### 1.4.2 試料水の前処理及び分析方法

マイクロキスティン-LR、RR、YR

試料水を凍結融解した後に、図-1 のフローに従い前処理（固相抽出）を行い、HPLC/UV 法により定量を行った。（定量下限値 0.0001mg/L）

*Microcystis* 細胞数

試料水に次亜塩素酸ナトリウム 10mg/L（有効塩素濃度として）を添加し、1 時間放置した。続いて 10 分間超音波処理を行い、群体を破壊してから顕微鏡で *Microcystis* 細胞数を計測した。



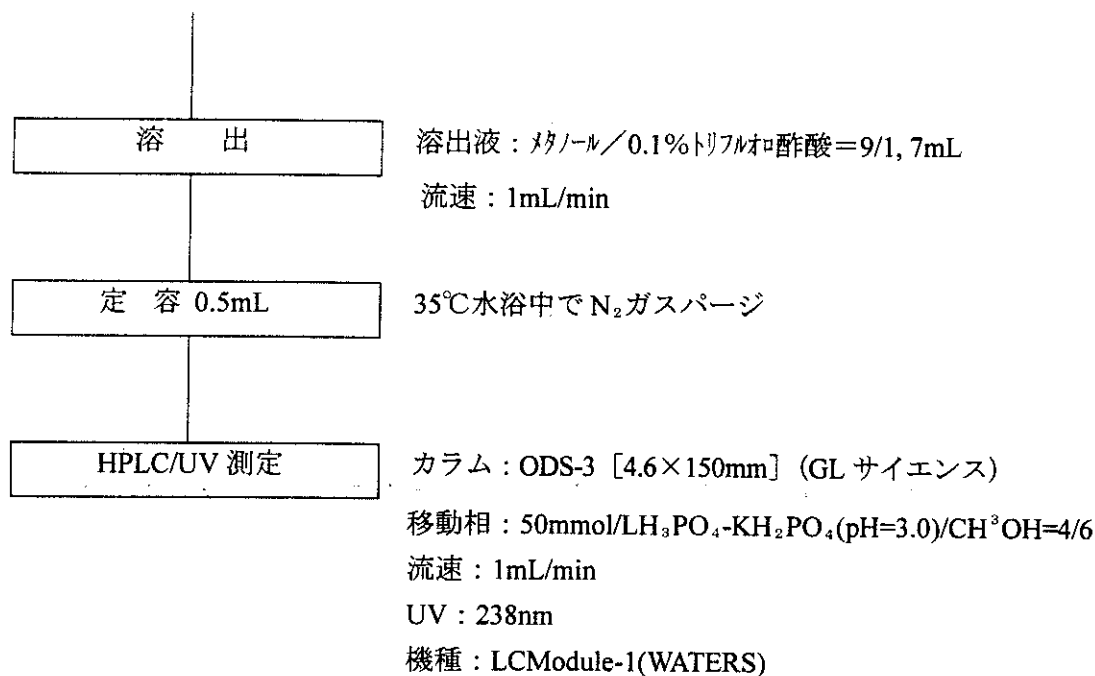


図-1 ミクロキスティン分析フロー

## 1.5 調査結果

### 1.5.1 原水

水道原水の調査結果を表-1-1～表-1-3 に示す。

試料水 121 検体中 16 検体からミクロキスティンが検出された。

ミクロキスティン-LR が検出されたのは 3 検体、検出濃度は 0.1～1.1 μg/L であった。

ミクロキスティン-RR が検出されたのは 14 検体、検出濃度は 0.1～1.1 μg/L であった。

ミクロキスティン-YR が検出されたのは 9 検体、検出濃度は 0.1～0.6 μg/L であった。

また、ミクロキスティン濃度と *Microcystis* 数との間には明確な関係は認められなかった。

### 1.5.2 浄水

浄水の調査結果を表-2-1～表-2-3 に示す。

どの試料水からもミクロキスティンは検出されなかった。

表-1-1 平成10年度 水道原水中のマイクロキスティン測定結果(1)

水源又は県	採水日	マイクロキスティン( $\mu\text{g/L}$ )			Microcystis(個/mL)	
		LR	RR	YR	群体	細胞
印旛沼 (千葉県)	7.15	1.1	1.1	<0.1	86	4300
	7.27	<0.1	<0.1	<0.1	8	4700
	8.12	<0.1	<0.1	<0.1	4	37000
	8.31	<0.1	<0.1	<0.1	8	8500
	9.9	<0.1	<0.1	<0.1	73	15000
	9.22	<0.1	<0.1	<0.1	38	12000
	10.9	<0.1	<0.1	<0.1	16	4500
	10.21	<0.1	<0.1	<0.1	13	2500
霞ヶ浦A-1 (茨城県)	7.6	<1	<1	<1	350	
	7.21	<1	<1	<1	950	
	8.3	<1	<1	<1	1600	
	8.18	<1	<1	<1	1200	
	9.8	<1	<1	<1	300	
	9.22	<1	<1	<1	0	
	10.5	<1	<1	<1	0	
	10.20	<1	<1	<1	0	
霞ヶ浦A-2 (茨城県)	7.6	<1	<1	<1	250	
	7.21	<1	<1	<1	1100	
	8.3	<1	<1	<1	1150	
	8.18	<1	<1	<1	750	
	9.8	<1	<1	<1	250	
	9.22	<1	<1	<1	0	
	10.5	<1	<1	<1	0	
	10.20	<1	<1	<1	0	
霞ヶ浦B (茨城県)	7.6	<1	<1	<1	20	
	7.21	<1	<1	<1	40	
	8.4	<1	<1	<1	200	
	8.18	<1	<1	<1	100	
	9.1	<1	<1	<1	360	5840
	9.28	<1	<1	<1	0	0
	10.5	<1	<1	<1	100	4860
	10.19	<1	<1	<1	0	0
霞ヶ浦C (茨城県)	7.7	<1	<1	<1	250	10000
	7.22	<1	<1	<1	150	6000
	8.4	<1	<1	<1	350	10200
	8.18	<1	<1	<1	100	2200
	9.2	<1	<1	<1	100	1400
	9.28	<1	<1	<1	0	0
	10.6	<1	<1	<1	150	14500
	10.20	<1	<1	<1	0	0
相模湖 (神奈川県)	7.13	<0.1	<0.1	<0.1		0
	7.28	<0.1	<0.1	<0.1		0
	8.11	<0.1	<0.1	<0.1		0
	8.25	<0.1	<0.1	<0.1		0
	9.8	<0.1	<0.1	<0.1		0
	9.21	<0.1	<0.1	<0.1		0
	10.6	<0.1	<0.1	<0.1		0
	10.20	<0.1	<0.1	<0.1		0

表-1-2 平成10年度 水道原水中のマイクロキスティン測定結果(2)

水源又は県	採水日	マイクロキスティン( $\mu\text{g}/\text{L}$ )			Microcystis(個/mL)	
		LR	RR	YR	群体	細胞
琵琶湖 (京都市)	8.5	<0.1	<0.1	<0.1	4	
	8.25	<0.1	<0.1	<0.1	16	
	9.9	<0.1	<0.1	<0.1	56	
	9.24	<0.1	<0.1	<0.1	10	
	10.8	<0.1	<0.1	<0.1	0	
	10.21	<0.1	<0.1	<0.1	0	
琵琶湖 (滋賀県)	7.9	<0.5	<0.5	<0.5	0	
	7.22	<0.5	<0.5	<0.5	0	
	8.3	<0.5	<0.5	<0.5	0	
	9.1	<0.5	<0.5	<0.5	0	
	9.28	<0.5	<0.5	<0.5	0	
琵琶湖A (大津市)	7.13	<0.2	<0.2	<0.2	0	
	7.27	<0.2	<0.2	<0.2	0	
	8.3	<0.2	<0.2	<0.2	3	
	8.17	<0.2	0.4	0.5	3	
	9.1	<0.2	0.3	0.3	3	
	9.21	<0.2	<0.2	0.6	0	
	10.6	<0.2	<0.2	<0.2	0	
	10.19	<0.2	<0.2	<0.2	0	
琵琶湖B (大津市)	7.13	<0.2	<0.2	<0.2	0	
	7.27	<0.2	<0.2	<0.2	6	
	8.3	<0.2	<0.2	<0.2	0	
	8.17	<0.2	0.5	0.3	15	
	9.1	<0.2	0.7	0.4	0	
	9.17	<0.2	<0.2	0.4	37	
	10.5	<0.2	<0.2	<0.2	3	
	10.19	<0.2	<0.2	<0.2	3	
琵琶湖C (大津市)	7.14	<0.2	<0.2	<0.2	0	
	7.28	<0.2	<0.2	<0.2	3	
	8.4	<0.2	<0.2	<0.2	3	
	8.18	<0.2	0.8	0.3	0	
	9.2	<0.2	0.3	0.3	12	
	9.17	<0.2	<0.2	<0.2	12	
	10.5	<0.2	<0.2	<0.2	0	
	10.20	<0.2	<0.2	<0.2	0	
烏原貯水池 (神戸市)	5.4	<0.1	<0.1	<0.1		
	6.1	<0.1	<0.1	<0.1		
	6.23	0.6	0.9	<0.1		
	7.6	<0.1	<0.1	<0.1		
	7.21	<0.1	<0.1	<0.1		
	8.3	<0.1	<0.1	<0.1		
	8.17	<0.1	<0.1	<0.1		
	9.1	<0.1	<0.1	<0.1		
	9.16	<0.1	<0.1	<0.1		
	10.5	<0.1	<0.1	<0.1		
	10.19	<0.1	<0.1	<0.1		
	11.4	<0.1	<0.1	<0.1		
	12.1	<0.1	<0.1	<0.1		

表-1-3 平成10年度 水道原水中のマイクロキスティン測定結果(3)

水源又は県	採水日	マイクロキスティン( $\mu\text{g}/\text{L}$ )			Microcystis(個/mL)	
		LR	RR	YR	群體	細胞
兵庫県	7.22	<0.1	0.2	<0.1		0
	7.28	<0.1	<0.1	<0.1		1560
	8.11	<0.1	0.2	<0.1		450
	8.25	<0.1	<0.1	<0.1		6520
	9.17	<0.1	<0.1	<0.1		1870
山口県	7.22	<0.1	<0.1	<0.1		0
	7.27	<0.1	0.1	<0.1		3830
	8.11	<0.1	0.4	<0.1		5090
	8.25	0.1	0.2	0.1		2900
	9.16	<0.1	<0.1	<0.1		0
	9.29	<0.1	<0.1	<0.1		0
	10.12	<0.1	<0.1	<0.1		0
	10.26	<0.1	<0.1	<0.1		0
広島市A	7.22	<0.1	<0.1	<0.1		0
	7.28	<0.1	<0.1	<0.1		0
広島市B	8.20	<0.1	<0.1	<0.1		0
	8.24	<0.1	<0.1	<0.1		1870
長崎県	7.28	<0.1	<0.1	<0.1		0
	8.10	<0.1	<0.1	<0.1		320
	8.25	<0.1	0.2	<0.1		1070
	9.9	<0.1	<0.1	<0.1		0
	9.16	<0.1	<0.1	<0.1		0
	9.29	<0.1	<0.1	<0.1		0
	10.13	<0.1	<0.1	<0.1		900
	10.27	<0.1	<0.1	<0.1		0

表-2-1 平成10年度 水道浄水中のマイクロキスティン測定結果(1)

水源又は県	採水日	マイクロキスティン( $\mu\text{g/L}$ )		
		LR	RR	YR
印旛沼 (千葉県)	7.15	<0.1	<0.1	<0.1
	7.27	<0.1	<0.1	<0.1
	8.12	<0.1	<0.1	<0.1
	8.31	<0.1	<0.1	<0.1
	9.9	<0.1	<0.1	<0.1
	9.22	<0.1	<0.1	<0.1
	10.9	<0.1	<0.1	<0.1
	10.21	<0.1	<0.1	<0.1
霞ヶ浦A (茨城県)	7.6	<1	<1	<1
	7.21	<1	<1	<1
	8.3	<1	<1	<1
	8.18	<1	<1	<1
	9.8	<1	<1	<1
	9.22	<1	<1	<1
	10.5	<1	<1	<1
	10.20	<1	<1	<1
霞ヶ浦B (茨城県)	7.6	<1	<1	<1
	7.21	<1	<1	<1
	8.4	<1	<1	<1
	8.18	<1	<1	<1
	9.1	<1	<1	<1
	9.28	<1	<1	<1
	10.5	<1	<1	<1
	10.19	<1	<1	<1
霞ヶ浦C (茨城県)	7.7	<1	<1	<1
	7.22	<1	<1	<1
	8.4	<1	<1	<1
	8.18	<1	<1	<1
	9.2	<1	<1	<1
	9.28	<1	<1	<1
	10.6	<1	<1	<1
	10.20	<1	<1	<1
相模湖 (神奈川県)	7.13	<0.1	<0.1	<0.1
	7.28	<0.1	<0.1	<0.1
	8.11	<0.1	<0.1	<0.1
	8.25	<0.1	<0.1	<0.1
	9.8	<0.1	<0.1	<0.1
	9.21	<0.1	<0.1	<0.1
	10.6	<0.1	<0.1	<0.1
	10.20	<0.1	<0.1	<0.1
琵琶湖 (京都市)	8.5	<0.1	<0.1	<0.1
	8.25	<0.1	<0.1	<0.1
	9.9	<0.1	<0.1	<0.1
	9.24	<0.1	<0.1	<0.1
	10.8	<0.1	<0.1	<0.1
	10.21	<0.1	<0.1	<0.1

表-2-2 平成10年度 水道浄水中のマイクロキスティン測定結果(2)

水源又は県	採水日	マイクロキスティン( $\mu\text{g/L}$ )		
		LR	RR	YR
琵琶湖 (滋賀県)	7.9	<0.5	<0.5	<0.5
	7.22	<0.5	<0.5	<0.5
	8.3	<0.5	<0.5	<0.5
	9.1	<0.5	<0.5	<0.5
	9.28	<0.5	<0.5	<0.5
琵琶湖A (大津市)	7.13	<0.2	<0.2	<0.2
	7.27	<0.2	<0.2	<0.2
	8.3	<0.2	<0.2	<0.2
	8.17	<0.2	<0.2	<0.2
	9.1	<0.2	<0.2	<0.2
	9.21	<0.2	<0.2	<0.2
	10.6	<0.2	<0.2	<0.2
	10.19	<0.2	<0.2	<0.2
琵琶湖B (大津市)	7.13	<0.2	<0.2	<0.2
	7.27	<0.2	<0.2	<0.2
	8.3	<0.2	<0.2	<0.2
	8.17	<0.2	<0.2	<0.2
	9.1	<0.2	<0.2	<0.2
	9.17	<0.2	<0.2	<0.2
	10.5	<0.2	<0.2	<0.2
	10.19	<0.2	<0.2	<0.2
琵琶湖C (大津市)	7.14	<0.2	<0.2	<0.2
	7.28	<0.2	<0.2	<0.2
	8.4	<0.2	<0.2	<0.2
	8.18	<0.2	<0.2	<0.2
	9.2	<0.2	<0.2	<0.2
	9.17	<0.2	<0.2	<0.2
	10.5	<0.2	<0.2	<0.2
	10.20	<0.2	<0.2	<0.2
烏原貯水池 (神戸市)	5.4	<0.1	<0.1	<0.1
	6.1	<0.1	<0.1	<0.1
	6.23	<0.1	<0.1	<0.1
	7.6	<0.1	<0.1	<0.1
	7.21	<0.1	<0.1	<0.1
	8.3	<0.1	<0.1	<0.1
	8.17	<0.1	<0.1	<0.1
	9.1	<0.1	<0.1	<0.1
	9.16	<0.1	<0.1	<0.1
	10.5	<0.1	<0.1	<0.1
	10.19	<0.1	<0.1	<0.1
	11.4	<0.1	<0.1	<0.1
	12.1	<0.1	<0.1	<0.1
兵庫県	7.22	<0.1	<0.1	<0.1
	7.28	<0.1	<0.1	<0.1
	8.11	<0.1	<0.1	<0.1
	8.25	<0.1	<0.1	<0.1
	9.17	<0.1	<0.1	<0.1



表-2-3 平成10年度 水道浄水中のマイクロキスティン測定結果(3)

水源又は県	採水日	マイクロキスティン( $\mu\text{g}/\text{L}$ )		
		LR	RR	YR
山口県	7.22	<0.1	<0.1	<0.1
	7.27	<0.1	<0.1	<0.1
	8.11	<0.1	<0.1	<0.1
	8.25	<0.1	<0.1	<0.1
	9.16	<0.1	<0.1	<0.1
	9.29	<0.1	<0.1	<0.1
	10.12	<0.1	<0.1	<0.1
	10.26	<0.1	<0.1	<0.1
広島市A	7.22	<0.1	<0.1	<0.1
	7.28	<0.1	<0.1	<0.1
広島市B	8.20	<0.1	<0.1	<0.1
	8.24	<0.1	<0.1	<0.1
長崎県	7.28	<0.1	<0.1	<0.1
	8.10	<0.1	<0.1	<0.1
	8.25	<0.1	<0.1	<0.1
	9.9	<0.1	<0.1	<0.1
	9.16	<0.1	<0.1	<0.1
	9.29	<0.1	<0.1	<0.1
	10.13	<0.1	<0.1	<0.1
	10.27	<0.1	<0.1	<0.1

## 2. Microcystin のオゾン処理による分解と分解生成物の毒性

### 2.1 目的

本研究では、上水処理の一つであるオゾン処理による microcystin の分解挙動及び分解生成物の毒性について検討を行った。

### 2.2 実験方法

#### 2.2.1 試料

Microcystin-LR は和光純薬製を購入した。Microcystin-RR は天然産の藻より単離、精製したものをを用いた。

#### 2.2.2 オゾン処理

オゾン処理は、酸素をオゾン発生装置 (ブリティ O<sub>3</sub>、Fuji Electric)に通してオゾンを発生させ、ポールフィルターから流速 1L/min で反応槽内に吹き込んだ。本処理ではすべて超純水を用い、反応液量は 1~1.2L とした。反応開始前に反応液を 0.1N HCl と 0.1N NaOH により pH6.5 に調整した。反応は、オゾン注入停止とともにアスコルビン酸を添加することにより停止させた。なお、毒性試験 (変異原性、急性毒性及び細胞毒性) 用試料については、He ガスを 30 分注入することにより反応を停止した。

#### 2.2.3 オゾン処理による経時変化

溶存オゾン初期濃度を 0.12 mg/L、0.51mg/L とした水 1 L にそれぞれ microcystin-LR を 1.0 mg/L となるように添加後、25 分間オゾン処理した。Microcystin-RR(1.0 mg/L) 溶液 1L も溶存オゾン初期濃度 0.47mg/L で同様に 20 分間オゾン処理した。

#### 2.2.4 毒性試験用試料の調製

Microcystin-LR (2.7mg/L)溶液 1.16 L、microcystin-RR (3.27mg/L)溶液 1L 及びそれぞれのブランクとして超純水 2L を、溶存オゾン濃度が 0.5mg/L となるように流速 1L/min で反応槽内にオゾンを 30 分間吹き込んだ。反応を停止させた後、反応液を凍結乾燥し、毒性試験用試料とした。Microcystin-LR、-RR 及び各々のブランクの 30 分後の溶存オゾン濃度は、それぞれ 0.41 mg/L、0.42 mg/L、0.7mg/L、0.7mg/L であった。

#### 2.2.5 分析方法

##### 1) 残留オゾン濃度

上水試験方法インジゴカルミンによる吸光光度法に準じた。

あらかじめインジゴ溶液を 2 mL 入れておいた 20 mL メスフラスコに試料 10 mL を入れ、20 mL にメスアップした。試料を入れずに精製水のみでメスアップしたものとの吸光度 (600 nm) の差から残留オゾン濃度を算出した。

##### 2) Microcystin 濃度

以下の HPLC 条件で分析を行った。

HPLC ポンプ; 島津 LC-9A  
検出器; 島津 SPD-M10A フォトダイオードアレイ検出器  
カラム; Inertsil ODS, 150 X 4.6 mm I.D.  
移動相; MeOH : 0.05Mリン酸緩衝液 (pH 3.0) (57/43)  
流速; 1 mL/min  
検出波長; UV 210,、238 nm

### 3) Microcystin の分解生成物の分析

以下の方法で、microcystin の酸化分解生成物である 3-methoxy-2-methyl-4-phenylbutyric acid (mmpb)の分析を行った。

オゾン処理試料を 10~25mL とり、減圧乾固した後、BF<sub>3</sub>-MeOH を添加して、75°C、1 時間でメチル化した。次に、水を加え、ヘキサンで抽出後、GC/MS により分析した。

#### GC/MS 条件

GC/MS; HP 5972,  
カラム; DB-17 (30 m x 0.25 mm, 0.25 μ m),  
注入口温度; 250°C  
昇温温度; 50°C (hold, 1 min) -(10°C/min) -140°C -(1°C/min) - 160°C  
-(40°C/min) - 280°C (hold, 3 min)  
キャリアーガス; He 0.8 mL/min  
試料注入量; 1 μ L  
イオン化法; EI (70 eV)、モニターイオン; m/z 131, 75

### 2.2.6 変異原性試験

高感度 Ames 法<sup>1)</sup> に準じて行った。

試験菌株は、S. typhimurium TA98 菌及び TA100 菌を使用し、S9mix 無添加及び添加条件で行った。試験菌株を 37°C で約 13 時間振とう培養して得た菌懸濁液 (100mL) 中の菌を遠心分離 (9000 g, 4 °C, 15 min) により集めた後、0.015M のリン酸緩衝液 (pH7.4, 10mL) に再懸濁し、10 倍濃度の菌懸濁液を調製した。次に、予めジメチルスルフォキシド 2 μ L を加えた小試験管に変異原性測定溶液 50~200 μ L をそれぞれ分注し、40°C 以下で溶媒変換した。この小試験管に菌懸濁液 50 μ L、S9mix または 0.015M リン酸緩衝液 50 μ L を加え、Kado ら<sup>2)</sup>の方法に準じてインキュベーション及びその後の操作を行った。

### 2.2.7 急性毒性試験

#### 1) 試験液

2.2.4 で調製した試料を、生理食塩水で 100、250、500 μg/mL の濃度に希釈し、試験液とした。なお、試験液の濃度調製は、オゾン処理に使用した microcystin 量を基に希釈を行った。

#### 2) 実験動物

ddY 系雄性マウス (体重 27.5 - 31.0g)

### 3) 投与方法

投与量が 1.0 mg/kg の場合は、100 $\mu$ g/mL の試験液を次式に従い腹腔内に注射した。

$$\text{注射量 (mL)} = \text{マウスの体重 (g)} / 100$$

同様に、2.5mg/kg、5.0mg/kg の場合は、それぞれ 250 $\mu$ g/mL、500 $\mu$ g/mL の試験液を注射した。

### 4) 観察期間

投与後 24 時間

### 5) LD<sub>50</sub> の算出法

Up-and-down 法で 3 回繰り返し実験を行い、LD<sub>50</sub> を算出した。

## 2.3 結果

### 2.3.1 オゾン処理による microcystin の分解

Microcystin-LR (1mg/L) 溶液を溶存オゾン初期濃度 0.12mg/L、0.51mg/L で処理し、その反応液を HPLC で分析した結果、接触時間 1 分で microcystin-LR は定量下限値以下となった。Microcystin-RR も同様の結果が得られ、microcystin-RR (1mg/L) 溶液を溶存オゾン初期濃度 0.47mg/L で処理した場合、30 秒後ですでに microcystin-RR が検出されなかった。このことから、microcystin はオゾン処理により容易に分解することが判明した。また、その時の溶存オゾン濃度を表-3 に示したが、microcystin-LR は 1 分間で分解するものの、完全に溶存オゾン濃度が初期値に戻るには時間を要していることから、オゾン酸化中間体の存在が考えられた。

表-3 オゾン処理と溶存オゾン濃度\*

接触時間 (min)	0	1	5	10	25
溶存オゾン濃度(mg/L)	0.12	<0.05	<0.05	0.07	0.08
	0.51	0.40	0.40	0.43	

\*反応液はmicrocystin-LR( 1mg/L)水溶液1Lを用いた。

そこで、microcystin を酸化分解することにより生成する Adda,(2S,3S,8S,9S)-3-amino-9-methoxy-2,6,8-trimethyl-10-phenyldeca-4,6-dienoic acid 由来の生成物 3-methoxy-2-methyl-4-phenylbutyric acid (mmpb)の分析を行った。その結果、mmpb が 0.8~1.2  $\mu$ g/L の範囲で検出され、分解生成物の 1 つを確認することができた。

### 2.3.2 変異原性

Microcystin-LR のオゾン処理生成物の S9mix 無添加及び添加条件下での *S. typhimurium* TA98 菌に対する変異原性の量-反応曲線を図-2 に、TA100 菌に対する変異原性の量-反応曲線を図-3 に示す。図-2、図-3 に示すように、フレームシフト型の突然変異を引き起こす有