

表2.9.2 全国の殺菌剤使用量

(単位 : t 又は kL)

順位	平成9年度		平成10年度		平成11年度	
	原体名	使用量	原体名	使用量	原体名	使用量
1	マンゼブ	4,143.11	硫酸銅	4259.68	硫酸銅	4,080.04
2	硫酸銅	3,186.90	マンゼブ	3029.55	マンゼブ	3,226.28
3	多硫化石灰	2,797.33	多硫化石灰	2747.28	ダゾメット	2,675.37
4	ダゾメット	1,898.40	ダゾメット	2161.81	多硫化石灰	2,184.97
5	ブローナゾール	1,450.26	ブローナゾール	1224.71	ブローナゾール	1,116.40
6	マンネブ	830.25	マンネブ	766.13	マンネブ	732.33
7	TPN	647.79	TPN	608.45	キャブタン	608.76
8	イソプロチオラン	637.59	フサライト	589.67	TPN	583.13
9	フサライト	636.28	キャブタン	574.17	チオファネートメチル	549.33
10	キャブタン	619.49	チオファネートメチル	547.95	フサライト	509.42
11	チオファネートメチル	550.99	イソプロチオラン	521.71	イソプロチオラン	500.35
12	硫黄	531.80	オキシ銅	428.00	オキシ銅	442.07
13	オキシ銅	427.03	硫黄	404.69	ジラム	352.16
14	チウラム	407.93	チウラム	355.60	チウラム	347.09
15	ジラム	356.82	ジラム	320.48	塩基性硫酸銅	342.22
16	ビロキロン	354.46	塩基性硫酸銅	319.94	硫黄	319.56
17	IBP	321.35	ビロキロン	312.70	塩基性塩化銅	285.39
18	塩基性塩化銅	291.29	IBP	296.66	IBP	250.20
19	塩基性硫酸銅	283.89	塩基性塩化銅	251.59	ビロキロン	242.94
20	ブローネブ	275.19	ブローネブ	250.80	ホセチル	223.48
21	フルトラニル	264.40	フェリムゾン	233.74	ブローネブ	212.41
22	EDDP	224.91	フルトラニル	206.85	フルトラニル	201.97
23	フェリムゾン	219.72	EDDP	193.17	ホリカーバート	192.03
24	メブロニル	204.55	ホセチル	189.62	フェリムゾン	187.04
25	トリシクラゾール	202.76	メブロニル	189.55	ヘノミル	175.68
26	ホリカーバート	202.13	トルクロホスチル	184.43	トルクロホスチル	167.36
27	トルクロホスチル	200.65	ベンシクロン	177.06	ベンシクロン	166.90
28	ベンシクロン	196.12	ヘノミル	176.09	EDDP	158.64
29	ヘノミル	190.05	イミノクタジン酢酸塩	166.34	トリシクラゾール	148.54
30	ホセチル	180.03	トリシクラゾール	164.82	ジネブ	142.27
31	イプロシオン	161.57	イプロシオン	146.23	メブロニル	140.17
32	ジネブ	160.13	ジネブ	146.23	イプロシオン	135.05
33	イミノクタジン酢酸塩	159.95	ホリカーバート	135.18	イミノクタジン酢酸塩	117.21
34	ヒドロキシイソキサゾール	130.92	フルアジナム	116.25	ジチアノン	116.23
35	フルアジナム	116.93	ヒドロキシイソキサゾール	116.15	フルアジナム	113.48
36	ジチアノン	111.86	ジチアノン	97.51	ヒドロキシイソキサゾール	108.97
37	PCNB	96.48	チアシジン	82.04	硫酸亜鉛	96.83
38	ミルネブ	90.93	ブロミドソン	81.71	イミノクタジンアルベシル酸塩	80.90
39	ブロミドソン	86.52	イミノクタジンアルベシル酸塩	74.87	ブロミドソン	80.31
40	ストレプトマイシン	62.47	ストレプトマイシン	69.49	チアシジン	77.00
41	イミノクタジンアルベシル酸塩	62.08	水酸化第二銅	62.26	ストレプトマイシン	68.75
42	チアシジン	59.45	クロネブ	57.53	水酸化第二銅	58.14
43	水酸化第二銅	53.79	メタラキシル	54.71	メタラキシル	52.95
44	メタラキシル	52.98	ジクロメジン	51.67	オキソリニック酸	52.04
45	トリフルミゾール	51.46	トリフルミゾール	46.79	ジクロメジン	46.12
46	オキソリニック酸	46.66	オキソリニック酸	46.52	チアシジン	45.30
47	ジクロメジン	44.23	チアシジン	45.20	トリフルミゾール	39.42
48	バリタマイシンA	40.73	バリタマイシンA	38.41	バリタマイシンA	37.88
49	ホリオキシ	36.99	ホリオキシ	35.00	カスカマイシン	28.85
50	クロネブ	36.08	カスカマイシン	28.30	ホリオキシ	27.47

表2.9.3 全国の除草剤使用量

(単位：t 又は kL)

順位	平成9年度		平成10年度		平成11年度	
	原剤名	使用量	原剤名	使用量	原剤名	使用量
1	ベンデメタリン	5,417.94	ベンデメタリン	5,069.47	ベンデメタリン	5,479.16
2	MCPB	4,889.20	MCPB	4,866.34	MCPB	4,134.46
3	塩素酸ナトリウム	2,374.05	塩素酸ナトリウム	2,426.82	塩素酸ナトリウム	2,225.28
4	グリホサートイソプロピルアミン塩	1,634.83	グリホサートイソプロピルアミン塩	1,973.11	グリホサートイソプロピルアミン塩	1,900.69
5	グリホサート	1,601.38	グリホサート	1,923.47	グリホサート	1,866.53
6	ベンチオカーブ	734.47	ベンチオカーブ	476.12	ダムロン	479.85
7	メフェナゼット	711.00	ジクワット	458.63	メフェナゼット	471.18
8	ジクワット	476.27	メフェナゼット	449.39	ベンチオカーブ	469.99
9	グルホシネート	442.21	グルホシネート	446.30	グルホシネート	382.27
10	ダムロン	432.18	ダムロン	427.85	エスプロカルブ	311.77
11	エスプロカルブ	421.10	エスプロカルブ	335.76	ブレチラクロール	271.70
12	モリネート	312.98	ブレチラクロール	285.83	DCMU	268.73
13	ブレチラクロール	294.58	ハラコート	276.78	モリネート	258.14
14	ハラコート	281.76	モリネート	270.60	ベンタゾン	225.16
15	DCMU	270.16	DCMU	256.78	DPA	219.97
16	DPA	245.95	DPA	249.54	トリフルラリン	184.07
17	ベンタゾン	222.61	ベンタゾン	202.54	ジクワット	173.01
18	ビリフチカルブ	213.90	トリフルラリン	198.95	アシュラム	148.89
19	トリフルラリン	205.95	2-4D	159.54	2-4D	145.58
20	グリホサートトリメシウム塩	151.33	アシュラム	141.67	MCPP	126.67
21	2-4D	151.32	ビフェノックス	120.57	ビリフチカルブ	117.34
22	MCPP	142.26	ビリフチカルブ	120.45	ビフェノックス	113.54
23	ジメビヘレート	139.41	MCPP	119.06	DBN	101.43
24	ビフェノックス	138.87	カフェンストール	101.97	ベンゾフェナップ	96.74
25	アシュラム	132.28	DBN	98.15	カフェンストール	93.69
26	シメトリン	104.44	ジメビヘレート	96.41	シメトリン	86.77
27	ベンゾフェナップ	103.27	シメトリン	91.90	ACN	85.82
28	ACN	90.44	ACN	85.95	メトラクロール	81.37
29	DBN	86.43	ベンゾフェナップ	82.45	シハロホップブチル	80.92
30	アラクロール	83.21	アラクロール	79.21	アラクロール	80.54
31	シマジン	82.58	シアン酸ナトリウム	75.36	ビラゾレート	77.11
32	アトラジン	79.45	グリホサートトリメシウム塩	75.11	MCP	76.17
33	ヘスロジン	76.60	プロマシル	74.13	ハラコート	75.63
34	MCP	75.79	メトラクロール	72.63	ジメビヘレート	74.88
35	リニユロン	73.06	アトラジン	71.58	リニユロン	70.72
36	プロモブチド	67.04	シハロホップブチル	71.51	シアン酸ナトリウム	70.40
37	メトラクロール	65.87	シマジン	70.48	プロマシル	63.80
38	ビラゾレート	65.07	リニユロン	70.26	レナシル	63.60
39	レナシル	64.80	MCP	69.96	シマジン	63.02
40	ナプロエリト	64.69	レナシル	69.56	フェンメデイファム	61.58
41	ヘンズルフロンメチル	64.64	ビラゾレート	62.89	シクロスルファミロン	61.35
42	プロマシル	64.57	フェンメデイファム	59.57	ヘンズルフロンメチル	60.97
43	DCBN	63.58	ヘンズルフロンメチル	57.72	アトラジン	54.14
44	フェンメデイファム	58.72	DCBN	56.91	DCBN	53.37
45	ビラゾキシフェン	57.09	テニルクロール	55.92	グリホサートトリメシウム塩	52.14
46	テニルクロール	53.78	ヘスロジン	49.68	テニルクロール	51.39
47	ビアラホス	49.91	シクロスルファミロン	48.22	プロモブチド	50.29
48	ブタミホス	46.65	ブタミホス	45.98	ヘスロジン	44.05
49	SAP	44.67	アイオキシニル	45.72	ブタミホス	43.68
50	アイオキシニル	44.40	プロモブチド	44.74	PAC	41.23

3) 調査期間：概ね5月～10月に随時、調査を実施した。

### 2.9.3 調査結果

農薬実態調査結果については表 2.9.5 に示す。農薬検出状況については次のとおりである。

#### 2.9.3.1 原水の農薬検出状況

1) 基準項目 4 項目：シマジン(CAT)及びチオベンタゾフが検出された。シマジン(CAT)は検出最大値 0.14 $\mu$ g/L、検出平均値 0.06 $\mu$ g/L、検出率 4.4%、チオベンタゾフは検出最大値 2.10 $\mu$ g/L、検出平均値 0.23 $\mu$ g/L、検出率 38.1%であった。

2) 監視項目 15 項目：10 農薬が検出され、検出最大値はベンタゾン 3.7 $\mu$ g/L、検出率の高かった農薬は、ベンタゾン 77.9 %、イプロチオラン 61.1 %、BPMC 54.9 %であった。

3) ゴルフ場使用農薬 26 項目：11 農薬が検出され、検出最大値はメブロニル 2.91 $\mu$ g/L、検出率の高かった農薬はフルトラニル 36.3 %、ペンシクロン 24.2 %であった。

4) 内分泌攪乱化学物質 10 項目：4 農薬が検出され、検出最大値はマラチオン 0.18  $\mu$ g/L、検出率の高かった農薬は、カルバリル(NAC) 13.1 %であった。

5) WHO ドラフト農薬 11 項目：エリネトが検出され、検出最大値 0.32  $\mu$ g/L、検出率 16.1 %であった。

6) その他 45 項目：18 農薬が検出され、検出最大値はブレチクロール 3.48  $\mu$ g/L、検出率の高かった農薬は、ブプロピト 61.7 %、ビロキロン 47.3 %、ブプロフェジン 38.9 %、ブプロピトブト 38.5 %であった。

#### 2.9.3.2 浄水の農薬検出状況

1) 基準項目 4 項目：シマジン(CAT)が1検出され、検出最大値 0.07 $\mu$ g/L、検出率 0.4 %であった。

2) 監視項目 15 項目：9 農薬が検出され、検出最大値はベンタゾン 1.36 $\mu$ g/L、検出率の高かった農薬はベンタゾン 52.6 %、BPMC 47.3 %、2,4-D 22.1 %であった。

3) ゴルフ場使用農薬 26 項目：5 農薬が検出され、検出最大値はフルトラニル 0.20  $\mu$ g/L、検出率の高かった農薬はフルトラニル 24.6 %であった。

4) 内分泌攪乱化学物質 23 項目：3 農薬が検出され、検出最大値はアラクロール 0.06  $\mu$ g/L、検出率は3農薬とも 2.5 %以下で低かった。

5) WHO ドラフト農薬 12 項目：全て不検出であった。

6) その他 45 項目：9 農薬が検出され、検出最大値はビロキロン 2.0  $\mu$ g/L、検出率の高か

表2.9.5a 農業実態調査結果(1)

単位 :  $\mu\text{g/L}$

農薬名	農薬種別	分析法	基準値・ 指針値	基準値		原水						浄水					
				定量下限値	検出率	検出数	検出率	検出最大値	検出最小値	検出平均値	検出数	検出率	検出最大値	検出最小値	検出平均値		
				最大値	最小値	最大値	最小値	平均値	最大値	最小値	平均値	最大値	最小値	平均値			
チウラム	基準B	SPE-HPLC	6	1	0.5	0	82	0.0				0	74	0.0			
シマジン (CAT)	基準H	SPE-GC/MS	3	0.3	0.01	11	252	4.4	0.14	0.03	0.06	1	245	0.4	0.07	0.07	0.07
α-ヘンダメトン(α-HDメタフ)	基準H	SPE-GC/MS	20	2	0.01	96	252	38.1	2.10	0.01	0.23	0	245	0.0			
1,3-ジクロロベン(D-D)	基準P	P&T-GC/MS	2	0.2	0.2	0	68	0.0				0	60	0.0			
イソキサチオン	監視P	SPE-GC/MS	8	0.8	0.01	0	252	0.0				0	245	0.0			
ダイアジノン	監視P	SPE-GC/MS	5	0.5	0.01	119	252	47.2	1.10	0.01	0.07	4	245	1.6	0.71	0.16	0.39
フェトキシメチル	監視P	SPE-GC/MS	3	0.3	0.01	35	252	13.9	0.60	0.02	0.11	0	245	0.0			
イソプロチオラン	監視B	SPE-GC/MS	40	4	0.01	154	252	61.1	1.30	0.01	0.20	3	245	1.2	0.13	0.07	0.09
クロタロニル(TPN)	監視B	SPE-GC/MS	50	5	0.01	0	252	0.0				0	245	0.0			
プロピザミド	監視H	SPE-GC/MS	50	5	0.01	3	252	1.2	0.11	0.03	0.08	2	245	0.8	0.12	0.06	0.09
ジクロロメス(DOVP)	監視P	SPE-GC/MS	8	0.8	0.01	20	215	9.3	0.18	0.01	0.09	23	201	11.4	0.18	0.01	0.05
フェノキサリル(BPMC)	監視P	SPE-GC/MS	30	3	0.01	118	215	54.9	0.51	0.01	0.11	95	201	47.3	0.33	0.01	0.11
フェトキシメチル(CNP)	監視H	SPE-GC/MS	0.1	0.5	0.01	0	215	0.0		0.01	0.01	0	201	0.0			
イソキサチオン(IBP)	監視B	SPE-GC/MS	8	0.8	0.01	99	252	39.3	3.00	0.04	0.33	32	245	13.1	1.30	0.02	0.16
E P N	監視P	SPE-GC/MS	6	0.6	0.05	0	215	0.0				0	201	0.0			
ペンタゾン	監視H	SPE-der. GC/MS	200	20	0.01	81	104	77.9	3.70	0.03	0.37	50	95	52.6	1.36	0.01	0.15
カルボフラン	監視P	SPE-GC/MS	5	0.1	0.01	15	38	39.5	0.07	0.01	0.03	4	32	12.5	0.04	0.02	0.03
		SPE-HPLC	5	0.5	0.05	0	68	0.0				0	58	0.0			
2,4-ジクロロフェノール/酢酸(2,4-D)	監視H	SPE-der. GC/MS	30	3	0.01	34	104	32.7	0.52	0.01	0.08	21	95	22.1	0.16	0.01	0.07
トリクロピル	監視H	SPE-der. GC/MS	6	0.6	0.01	0	104	0.0				0	95	0.0			
アセフェート	コメP	SPE-HPLC	80	8	0.2	0	70	0.0				0	70	0.0			
イソフェンホス	コメP	SPE-GC/MS	1	0.1	0.01	0	240	0.0				0	233	0.0			
クロルピリホス	コメP	SPE-GC/MS	4	0.4	0.01	0	240	0.0				0	233	0.0			
トリクロロホン(DEP)	コメP	SPE-GC/MS	30	3	0.1	0	76	0.0				0	62	0.0			
ピリダフェンチオン	コメP	SPE-GC/MS	2	0.2	0.01	14	240	5.8	1.28	0.06	0.35	0	233	0.0			
イプロジオン	コメB	SPE-GC/MS	300	0.1	0.01	0	226	0.0		0.38	0.38	0	219	0.0			
		SPE-HPLC	300	30	2	0	14	0.0				0	14	0.0			
イソプロパネ(イソプロ)	コメB	SPE-GC/MS	4	0.4	0.01	0	240	0.0				0	233	0.0			
オキシニル	コメB	SPE-HPLC	40	5	0.5	0	74	0.0				0	74	0.0			
キャブタン	コメB	SPE-GC/MS	300	30	0.01	0	240	0.0				0	233	0.0			
クロロネブ	コメB	SPE-GC/MS	50	5	0.01	0	240	0.0				0	233	0.0			
トルクロホスメチル	コメB	SPE-GC/MS	80	8	0.01	9	240	3.8	0.15	0.01	0.06	0	233	0.0			
フルトラニル	コメB	SPE-GC/MS	200	20	0.01	87	240	36.3	2.54	0.01	0.29	58	233	24.9	0.20	0.01	0.07
ベンシクロン	コメB	SPE-GC/MS	40	4	0.01	58	240	24.2	0.45	0.02	0.14	4	233	1.7	0.05	0.02	0.04
メタラキシル	コメB	SPE-GC/MS	50	5	0.01	11	232	4.7	0.13	0.01	0.10	3	233	1.3	0.12	0.01	0.08
メフロニル	コメB	SPE-GC/MS	100	10	0.01	15	240	6.3	2.91	0.02	0.65	2	233	0.9	0.17	0.09	0.13
アシュラム	コメB	SPE-HPLC	200	20	0.05	0	74	0.0				0	74	0.0			
ジチオピル	コメH	SPE-GC/MS	8	0.8	0.01	1	109	0.9	0.01	0.01	0.01	0	116	0.0			
テルブカルブ(MBPMC)	コメH	SPE-GC/MS	20	2	0.01	10	240	4.2	0.05	0.01	0.02	7	233	3.0	0.05	0.01	0.03
ナプロバミド	コメH	SPE-GC/MS	30	3	0.01	0	240	0.0				0	233	0.0	0.03	0.03	0.03
ピリプチカルブ	コメH	SPE-GC/MS	20	2	0.01	19	232	8.2	0.14	0.03	0.06	0	233	0.0			
ブタミホス	コメH	SPE-GC/MS	4	0.4	0.02	1	240	0.4	0.10	0.10	0.10	0	233	0.0			
		SPE-GC/MS	100	0.2	0.2	0	42	0.0				0	36	0.0			
ペンシリド(SAP)	コメH	SPE-HPLC	100	10	1	0	44	0.0				0	44	0.0			
ベンフルラリン		SPE-GC/MS	80	8	0.01	0	240	0.0				0	233	0.0			
ペンディメタリン	コメH	SPE-GC/MS	50	5	0.01	1	240	0.4	0.03	0.03	0.03	0	233	0.0			
メコプロップ(MCPP)	コメH	SPE-HPLC	5	0.5	0.5	0	40	0.0				0	44	0.0			
		SPE-der. GC/MS	5	0.5	0.01	0	52	0.0				0	51	0.0			
メチルダイムロン	コメH	SPE-GC/MS	30	3	0.01	0	224	0.0				0	233	0.0			
α-ヘンダメトン(α-HDメタフ)	環境P	SPE-GC/MS		1	0.01	0	54	0.0				0	48	0.0			
β-ヘンダメトン(β-HDメタフ)	環境P	SPE-GC/MS		1	0.01	0	54	0.0				0	48	0.0			
エンドスルファンシルフェート	環境P	SPE-GC/MS		1	0.01	0	46	0.0				0	40	0.0			
マラチオン	環境P	SPE-GC/MS	0.5	0.01	13	195	6.7	0.18	0.01	0.06	0	189	0.0				
メソミル	環境P	SPE-HPLC		1	0.01	0	32	0.0				0	32	0.0			
ベノミル(MBCとして)	環境B	SPE-HPLC		0.5	0.1	0	26	0.0				0	26	0.0			
カルバリル(NAC)	環境P	SPE-HPLC		1	0.5	0	16	0.0				0	16	0.0			
		SPE-GC/MS		0.1	0.01	23	175	13.1	0.13	0.01	0.08	4	169	2.4	0.06	0.01	0.03
アラクロール	環境H	SPE-GC/MS		1	0.01	16	165	9.7	0.15	0.01	0.04	4	159	2.5	0.04	0.02	0.03
トリフルラリン	環境H	SPE-GC/MS		1	0.01	10	165	6.1	0.05	0.03	0.04	1	159	0.6	0.03	0.03	0.03
ニトロフェン(NIP)	環境H	SPE-GC/MS		0.05	0.05	0	26	0.0				0	26	0.0			

< 凡例 > 基準 : 基準項目, 監視 : 監視項目, コメP : ゴルフ場使用農薬, 環境P : 環境ホルモン農薬

WHO : WHOドラフト農薬, その他 : その他農薬

P : 殺虫剤, B : 殺菌剤, H : 除草剤, 他 : それ以外

P&T-GC/MS : パーシッドトップGC/MS法, SPE-GC/MS : 固相抽出GC/MS法, SPE-der. GC/MS : 固相抽出誘導体化GC/MS法

SPE-HPLC : 固相抽出HPLC法, SPE-post. HPLC : 固相抽出ポストメソHPLC法, SPE-LC/MS : 固相抽出LC/MS法

表2.9.3b 農薬実態調査結果(2)

単位 :  $\mu\text{g/L}$ 

農薬名	農薬種別	分析法	基準値 指針値	実態下検出最大値		原水			浄水								
				検出数	検出率	検出最大値	検出最小値	検出平均値	検出数	検出率	検出最大値	検出最小値	検出平均値				
アメトリン	WHO-H	SPE-GC/MS		0.1	0.01	0	51	0.0			0	51	0.0				
アミトラス	WHO-P	SPE-GC/MS		0.05	0.01	0	25	0.0			0	25	0.0				
ジメトエート	WHO-P	SPE-GC/MS		1	0.01	0	28	0.0			0	28	0.0				
ピリプロキシフェン	WHO-P	SPE-GC/MS		0.05	0.01	0	25	0.0			0	25	0.0				
ジクロロプロップ	WHO-他	SPE-GC/MS		0.01	0.01	0	2	0.0			0	2	0.0				
ジフルベンズロン	WHO-P	SPE-HPLC		2.5	2.5	0	2	0.0			0	2	0.0				
ジクロベニル(DBN)	WHO-H	SPE-GC/MS		0.05	0.01	0	25	0.0			0	25	0.0				
ダイムロン	WHO-H	SPE-GC/MS		0.2	0.2	0	26	0.0			0	26	0.0				
シアナジン	WHO-H	SPE-GC/MS	4	1	0.01	0	103	0.0			0	104	0.0				
モリネート	WHO-H	SPE-GC/MS		1	0.01	24	149	16.1	0.32	0.01	0.06	0	143	0.0			
アトラジン	WHO-H	SPE-GC/MS		1	0.01	0	6	0.0			0	6	0.0				
フェンチオン(MFP)	その他P	SPE-GC/MS		1	0.01	12	176	6.8	0.08	0.02	0.05	0	169	0.0			
ピロキロン	その他B	SPE-GC/MS		0.1	0.01	80	169	47.3	2.30	0.02	0.33	17	163	10.4	2.00	0.01	0.53
シメトリン	その他H	SPE-GC/MS		1	0.01	56	216	25.9	0.85	0.01	0.16	0	217	0.0			
ブロメトリン	その他H	SPE-GC/MS		0.05	0.05	0	26	0.0			0	26	0.0				
ブレチラクロール	その他H	SPE-GC/MS		1	0.01	64	216	29.6	3.48	0.01	0.23	45	217	20.7	0.58	0.01	0.08
ジメビレレート	その他H	SPE-GC/MS		0.02	0.01	9	157	5.7	0.96	0.01	0.28	0	157	0.0			
イソプロカルフ(MIPC)	その他P	SPE-GC/MS		0.02	0.02	0	26	0.0			0	26	0.0				
プロボキシル(PHC)	その他P	SPE-GC/MS		0.01	0.01	0	26	0.0			0	26	0.0				
フェントエート(PAP)	その他P	SPE-GC/MS		0.05	0.05	0	157	0.0			0	157	0.0				
メチダチオン(DATP)	その他P	SPE-GC/MS		0.2	0.01	53	157	33.8	0.12	0.01	0.07	1	157	0.6	0.01	0.01	0.01
プロバホス(DPMP)	その他P	SPE-GC/MS		0.1	0.1	0	157	0.0			0	157	0.0				
ブプロフェジン	その他P	SPE-GC/MS		0.1	0.01	61	157	38.9	0.66	0.01	0.12	0	157	0.0			
エチルチオメトン	その他P	SPE-GC/MS		0.02	0.02	0	157	0.0			0	157	0.0				
ジメチルピンプオス	その他P	SPE-GC/MS		0.05	0.05	0	26	0.0			0	26	0.0				
ブサライド	その他P	SPE-GC/MS		0.05	0.01	58	206	28.2	1.01	0.01	0.15	13	207	6.3	0.14	0.03	0.06
キントゼン(PCNB)	その他P	SPE-GC/MS		1	0.02	0	32	0.0			0	32	0.0				
エディフェンホス(EDDP)	その他P	SPE-GC/MS		0.1	0.01	16	173	9.2	0.27	0.05	0.15	2	167	1.2	0.08	0.08	0.08
メトルカルブ(MTMC)	その他P	SPE-GC/MS		1	1	0	18	0.0			0	12	0.0				
ブタクロール	その他H	SPE-GC/MS		1	0.01	0	179	0.0			0	173	0.0				
スウェップ(MCC)	その他H	SPE-GC/MS		0.02	0.01	0	42	0.0			0	36	0.0				
プロパニル(DCPA)	その他H	SPE-GC/MS		0.2	0.2	0	26	0.0			0	26	0.0				
プロベナゾール	その他H	SPE-GC/MS		0.1	0.05	0	169	0.0			0	163	0.0				
クロタルジメチル(TCTP)	その他H	SPE-GC/MS		0.02	0.02	0	26	0.0			0	26	0.0				
クロメトキシニル(X-52)	その他H	SPE-GC/MS		1	0.05	0	175	0.0			0	169	0.0				
オキサジアゾン	その他H	SPE-GC/MS		1	0.01	2	179	1.1	0.04	0.02	0.03	0	173	0.0			
メフェナセツ	その他H	SPE-GC/MS		1	0.01	42	224	18.8	3.30	0.07	0.71	13	225	5.8	0.70	0.02	0.27
エスプロカルブ	その他H	SPE-GC/MS		0.02	0.01	41	169	24.3	0.18	0.01	0.06	0	163	0.0			
グリホサート	その他H	SPE-HPLC	2000	1	0.5	0	50	0.0			0	50	0.0				
ブロモブチド	その他H	SPE-GC/MS		1	0.01	117	190	61.6	0.56	0.01	0.10	86	191	45.0	0.17	0.01	0.06
ピフェノックス	その他H	SPE-GC/MS		1	0.02	0	153	0.0			0	147	0.0				
ペンシルフロメチル	その他H	SPE-GC/MS		0.1	0.1	1	147	0.7	1.1	1.1	1.1	0	141	0.0			
ジクワット	その他H	SPE-HPLC	5	1	1	0	30	0.0			0	30	0.0				
クロルピリホスメチル	その他H	SPE-GC/MS		0.01	0.01	7	131	5.3	0.08	0.03	0.05	0	131	0.0			
デニルクロール	その他H	SPE-GC/MS		0.01	0.01	32	131	24.4	0.34	0.01	0.09	0	131	0.0			
フェニチン(MEP)剤	その他P	SPE-GC/MS		0.02	0.02	0	147	0.0			5	141	3.5	0.06	0.04	0.05	
ダイアジノン剤	その他P	SPE-GC/MS		0.01	0.01	0	147	0.0			13	141	9.2	1.20	0.01	0.16	
イソキサチオン剤	その他P	SPE-GC/MS		0.1	0.1	0	16	0.0			0	10	0.0				
E.P.N剤	その他P	SPE-GC/MS		0.05	0.05	0	16	0.0			0	10	0.0				
CNPアミノ体	その他H	SPE-GC/MS		0.1	0.1	0	16	0.0			0	10	0.0				
ブロモブチドデプロモ	その他H	SPE-GC/MS		0.05	0.05	55	143	38.5			0.04	0	137	0.0			
ジクロフェンチオン(ECP)	その他P	SPE-GC/MS		0.02	0.02	0	12	0.0			0	6	0.0				
トリシクラゾール	その他B	SPE-GC/MS		0.1	0.1	2	12	16.7	1.4	0.8	1.1	0	6	0.0			
ピペロホス	その他H	SPE-GC/MS		0.05	0.05	0	12	0.0			0	6	0.0				
ジウロン	その他H	SPE-GC/MS		0.05	0.05	0	12	0.0			0	6	0.0				
エトフェンブックス	その他P	SPE-GC/MS		0.02	0.02	0	12	0.0			0	6	0.0				

&lt;凡例&gt; 基準 : 基準項目, 監視 : 監視項目, ゴルフ : ゴルフ場使用農薬, 農ホ : 環境ホルモン農薬

WHO : WHOドラフト農薬, その他 : その他農薬

P : 殺虫剤, B : 殺菌剤, H : 除草剤, 他 : それ以外

P&amp;T-GC/MS : パーティクルトラップGC/MS法, SPE-GC/MS : 固相抽出GC/MS法, SPE-der.GC/MS : 固相抽出誘導体化GC/MS法

SPE-HPLC : 固相抽出HPLC法, SPE-post.HPLC : 固相抽出ポストHPLC法, SPE-LC/MS : 固相抽出LC/MS法

った農薬はプロモプロト 45.0 %、フレチクロール 20.7 %であった。

#### 2.9.4 まとめ

農薬使用量調査として、農薬要覧により平成9年度から3年間の使用区分別農薬使用量調査を行った。

農薬検出実態調査として、基準項目、監視項目、ゴルフ場使用農薬、内分泌攪乱化学物質7農薬、WHOドラフト7農薬及び分科会に参加している各水道事業体で調査している農薬について、調査を実施した。調査結果をまとめると次のようになる。

##### 2.9.4.1 検出農薬について

調査した111農薬のうち、原水で検出されたのは45農薬で、使用区分内訳は殺虫剤11農薬、殺菌剤11農薬、除草剤23農薬であった。検出率が10%を超えた農薬は、以下の24農薬であった。

殺虫剤：ダイジノン(47.2%)、MEP(13.9%)、BPMC(54.9%)、カルボフラン(39.5%)、カルハリル(13.1%)、メタチオン(33.8%)、プロプロキシ(38.9%)

殺菌剤：イプロチオラン(61.1%)、IBP(39.3%)、フルトラニル(36.3%)、ペンシクロン(24.2%)、ヒロキロン(47.3%)、フサイト(28.2%)、トリシラゾール(16.7%)

除草剤：チオベンカルブ(38.1%)、ベンタゾン(77.9%)、2,4-D(32.7%)、モネート(16.1%)、シメトリン(25.9%)、フレチクロール(29.6%)、メフェナセット(18.8%)、エスプロカルブ(24.3%)、プロモプロト(61.6%)、テニルクロール(24.4%)、プロモプロトプロム(38.5%)

浄水では、27農薬が検出され、使用区分内訳は殺虫剤8農薬、殺菌剤9農薬、除草剤10農薬であった。検出率が10%を超えた農薬は、次の10農薬であった。

殺虫剤：DDVP(11.4%)、BPMC(47.3%)、カルボフラン(12.5%)

殺菌剤：IBP(13.1%)、フルトラニル(24.9%)、ヒロキロン(10.4%)

除草剤：ベンタゾン(52.6%)、2,4-D(22.1%)、フレチクロール(20.7%)、プロモプロト(45.0%)

##### 2.9.4.2 検出濃度について

原水で検出値が1 $\mu$ g/Lを超えた農薬は、次の18農薬であった。

チオベンカルブ(2.1 $\mu$ g/L)、ダイジノン(1.1 $\mu$ g/L)、イプロチオラン(7.0 $\mu$ g/L)、TPN(2.19 $\mu$ g/L)、IBP(3.0 $\mu$ g/L)、ベンタゾン(7.01 $\mu$ g/L)、DEP(3.0 $\mu$ g/L)、ヒリダフェンチオン(1.28 $\mu$ g/L)、フルトラニル(5.66 $\mu$ g/L)、メプロニル(2.91 $\mu$ g/L)、ヒロキロン(3.90 $\mu$ g/L)、シメトリン(1.11 $\mu$ g/L)、フレチクロール(3.48 $\mu$ g/L)、プロプロキシ(1.48 $\mu$ g/L)、フサイト(1.01 $\mu$ g/L)、メフェナセット(3.30 $\mu$ g/L)、ペンシルフロニメチル(1.1 $\mu$ g/L)、トリシラゾール(1.4 $\mu$ g/L)

浄水では、以下の4農薬であった。

IBP(1.3 $\mu$ g/L)、ベンダリン(1.36 $\mu$ g/L)、ピロキロン(3.1 $\mu$ g/L)、ダイズリンホキシム(1.2 $\mu$ g/L)

### 2.9.4.3 基準値等との関係

基準値等がある農薬で基準値等の10%を超えて検出された農薬は、原水でホロンカルブ、ダイズリン、MEP、IBP及びピリダフェンチオンの5農薬、浄水ではダイズリン、IBPの2農薬であった。

### 2.9.4.4 使用量と検出状況について

調査した111農薬のうち、過去3年間の使用量上位20以内で検出されなかった農薬は、以下の12農薬であった。検出されなかった理由として散布時期、散布地域、環境水中での分解性、水溶解度等の物性、分析の定量下限値等によるものと思われる。

殺虫剤：D-D、イソキサチオン、アセフェート、エチオキサトロン、PAP

殺菌剤：オキシ銅、チラム

除草剤：ペンタメタリン、グリホサート、ダイムロン、アシュラム、ジウロン(DCMU)

### 2.9.4.5 毒性評価について

個別の農薬については、水道法等により基準値等が設定されており、それらを超えて検出された農薬はなかったが、農薬散布時期には10種類以上の農薬が検出されている。EUの農薬指針では、個々の農薬検出農薬合計以下としているが、毒性が加味されていないこと等が問題とされている。そこで、平成12年度の各水道事業体で調査した農薬検出最大値からADI値の割合を求め、表2.9.6に示す。

表2.9.6 8水道事業体の検出最大値のADI値割合合計百分率

水道事業体名	原水	浄水
八戸圏域水道企業団	8.14	1.02
仙台市水道局	0.21	0.06
埼玉県企業局	2.94	1.40
神奈川県内広域水道企業団	5.82	3.41
佐久水道企業団	0.00	—
大阪市水道局	1.00	0.00
奈良県水道局	15.07	3.94
福岡県南広域水道企業団	14.98	1.48

各水道事業体の調査時期、頻度、調査農薬の種類（ADI値が設定されていない農薬がある）、項目数等の要素があるので、単純に比較できないが、原水では、2水道事業体の検出最大値がADI値の水配分率10%（暫定最大許容摂取量：PMADI）を超えている。浄水では、活性炭処理等により低減化している。

農薬散布直後の降雨等、条件が揃えば、どこの水道事業体でも原水でPMADIを超える可能性があると考えられる。

### 3 本研究のまとめ

平成 12 年度の農薬使用量調査は統計資料の関係から平成 11 年度「農薬要覧」による農薬出荷量を用いて行った。平成 11 年度調査では、殺虫剤、殺菌剤、除草剤、その他の農薬の全国出荷総量は 338,000 t で、平成 10 年度 365,000 t に比べ減少傾向が認められた。しかしながら、農薬使用量の順位が上位にあるものはこれまでと大きな変化はなく、殺虫剤では、D-D、MEP、アセフェート、ダイアジノン、DDVP、エチルチオメトン等 23 農薬、殺菌剤では、TPN、イソプロチオラン、フサライド、キャプタン等 18 農薬、除草剤では、ペンディメタリン、グリホサート、ベンチオカルブ、メフェナセット、ダイムロン等 28 農薬が 50 位以内に入っていた。内分泌かく乱化学物質 7 農薬はすべて、WHO ドラフト 7 農薬はジメトエート、ジクロベニル(DBN)の 2 農薬が 50 位以内に入っていた。

また、上位 20 位以内にある農薬のうち増加傾向を示したのは、殺菌剤の硫酸銅、ドゾメット、塩基性硫酸銅、ホセチル、除草剤のグリホサート、グリホサートイソプロピルアミン塩であり、殺虫剤では特になかった。減少傾向にある農薬は、殺虫剤の臭化メチル、カルタップ、BPMC、NAC、殺菌剤のマンゼブ、多硫化石灰、プロペナゾール、イソプロチオラン、硫黄、IBP、ピロキロン、プロビネブ、フルトナニル、PCNB、除草剤ではメフェナセット、ベンチオカルブ、ジクワット、パラコート、グリホシネートトリメシウム塩、ジメピペレートであった。

また、全国の農薬使用量調査を反映して、各水道事業体が所属する都道府県の農薬使用量も減少傾向が求められた。

農薬検出実態調査は 8 水道事業体において基準項目 4 項目、監視項目 15 項目、ゴルフ場使用農薬 26 項目、内分泌攪乱化学物質関連 10 項目、WHO ドラフト農薬 11 項目及びその他各水道事業体独自の農薬 45 項目、計 111 項目について概ね 5 月～10 月の調査期間内に随時実施した。

農薬測定結果では、調査した 111 農薬のうち、原水では 45 農薬が検出され、その内訳は殺虫剤 11 農薬、殺菌剤 11 農薬、除草剤 23 農薬であった。調査回数に対して検出率が 10% を超過した農薬は、殺虫剤 7 農薬、殺菌剤 7 農薬、除草剤 11 農薬であった。とくに水稻用除草剤のベンタズンは多くの水道事業体の原水から長期間に渡って検出される傾向が認められた。また、農薬の検出濃度が高くなるのは、散布直後の降雨など気象条件による影響が大きいことも明らかになった。

浄水では 27 農薬が検出さ、その内訳は殺虫剤 8 農薬、殺菌剤 9 農薬、除草剤 10 農薬で、検出率が 10% を超過した農薬は、殺虫剤 3 農薬、殺菌剤 3 農薬、除草剤 4 農薬であった。農薬の検出傾向は各水道事業体によって差異が見られ、農薬使用状況を反映する傾向が認められた。

基準値等が示されている農薬で、検出濃度が基準値等を超過して検出された農薬はなかったが、基準値等の10%値を超過して検出された農薬は、原水ではチベンカルブ、ダイズリン、MEP、IBP及びピリダフェンチオンの5農薬、浄水ではダイズリン、IBPの2農薬であった。個々の農薬については、水道法等の基準値等を超過して検出された農薬はなかったが、農薬散布時期には10種類以上の農薬が同時に検出されたケースも見られた。そこで、ADI値の水配分率10%を暫定最大許容摂取量(PMADI)として、各水道事業体で調査した農薬検出最大値から各農薬ADI値の比率の合計値を計算し、PMADI値と比較した。2水道事業体では、原水で農薬検出最大値によるADI値との比率の合計値が約15%となり、一時的であれPMADI(暫定最大許容摂取)を超過するケースが見られた。農薬散布直後の降雨等、条件が揃えば農薬流出濃度が上昇することから、どこの水道事業体でも原水でPMADIを超える可能性があると考えられた。

通常処理を行っている各水道事業体では、凝集沈殿ろ過処理による農薬の低減効果が低いことから水道原水中に農薬が検出される期間、粉末活性炭を注入して対処するケースが多く見られた。粉末活性炭注入率は農薬濃度などの水質によって異なるが、概ね10mg/l程度添加されていた。粉末活性炭の注入によって、原水中から検出される農薬の多くはほぼ良好に除去されるが、ベンタゾンのような水溶性の高い農薬は完全に除去されず、浄水中から検出されるケースも見られた。また、高度浄水処理を導入している水道事業体で農薬の除去性を調べた結果では、生物接触ろ過や凝集沈殿処理で原水に検出される農薬はほとんど除去されないが、その後のオゾン処理と粒状活性炭処理による農薬除去効果は著しく、5年間使用の活性炭でも処理水から検出される農薬はなかった。したがって、高度浄水処理は農薬除去に非常に有効な手段であり、活性炭吸着能も長期間保持できると期待された。

また、原水中の農薬濃度がPMADI(暫定最大許容摂取量)を超過するケースでも、浄水処理で粉末活性炭処理、ならびに高度浄水処理で対応すれば、水道水からの総農薬摂取量はADI値の数%以下に制御できることも明らかになった。

## 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・浄水中のミクロキスティン、アナトキシン濃度の実態調査

国包章一（国立公衆衛生院水道工学部）

伊藤雅喜（国立公衆衛生院水道工学部）

秋葉道宏（国立公衆衛生院水道工学部）

#### 1.1 研究目的

富栄養化が進み *Microcystis*、*Anabaena* 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、アナトキシン-a 濃度の実態調査を実施した。

#### 1.2 研究方法

調査地点は、ミクロキスティンについては霞ヶ浦、印旛沼、相模湖、琵琶湖の水源から取水している7浄水場の原水・浄水を、アナトキシンについては霞ヶ浦、印旛沼、相模湖から取水している3浄水場の原水・浄水である。調査期間は、水源に *Microcystis*、*Anabaena* の発生が認められると予想される平成12年8月から11月とし、調査頻度は、原則として月2回とした。

分析項目は、ミクロキスティンについてはミクロキスティン-LR、RR、YR 及び *Microcystis* の群体又は細胞数とし、アナトキシンについてはアナトキシン-a 及び *Anabaena* 群体、細胞数とした。試料の前処理及び分析は、ミクロキスティン-LR、RR、YR が、固相抽出-HPLC/UV法、アナトキシン-a が固相抽出-HPLC/蛍光分析法により定量を行った。

なお、ミクロキスティン-LR、RR、YR の分析及び *Microcystis* 群体、細胞数の計測については各水道事業者が、アナトキシン-a の分析及び *Anabaena* 群体、細胞数の計測については（財）千葉県薬剤師会検査センターが実施した。

#### 1.3 結果及び考察

##### (1) ミクロキスティン

水道の原水・浄水中のミクロキスティン-LR、RR、YR の調査結果をそれぞれ表-1、表-2に示した。

ミクロキスティンについては原水試料35検体中1検体からミクロキスティン-LR、RRが検出され、その濃度はそれぞれ0.59、0.95 µg/Lであった。浄水試料（35検体）からは検出されなかった。ミクロキスティンが検出された原水試料には *Microcystis* 細胞数が約9万個/mL存在した。原水中に存在してもこの程度の濃度であれば、通常の塩素処理で十分分解されることから浄水中に不検出となった。WHOガイドライン値（暫定）1 µg/Lであり、この値を浄水中では通常の浄水処理を行っていれば全てクリアできると考えられる。

##### (2) アナトキシン-a

水道の原水・浄水中のアナトキシン-aの調査結果をそれぞれ表-3に示した。

アナトキシン-aについては原水・浄水の全試料（48検体）から検出されなかった。原

水中に *Anabaena* が認められた水源は、印旛沼、霞ヶ浦であり、印旛沼では *Anabaena* 細胞数が 8 月 28 日に 78000 個/mL 存在した。

*Anabaena* 属の中でもアナトキシン-a を産生する種は限られている。本調査では *Anabaena* の同定は属レベルであるため検討を要するが、1 つの理由として、原水中に存在した *Anabaena* はアナトキシン-a を産生しない種であったと考えられた。なお、アナトキシン-a は WHO ガイドライン値等で基準値として設けてされていない。

#### 1.4 まとめ

富栄養化が進み *Microcystis*、*Anabaena* 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、マイクロキスティン、アナトキシン濃度の実態調査を実施した。その結果、マイクロキスティンについては原水試料 35 検体中 1 検体からマイクロキスティン-LR、RR が検出され、その濃度はそれぞれ 0.59、0.95  $\mu\text{g/L}$  であった。浄水試料 (35 検体) からは検出されなかった。一方、アナトキシン-a については原水・浄水の全試料 (48 検体) から検出されなかった。

表-1 平成12年度 水道原水中のミクロキスティン測定結果

水源又は県	採水日	ミクロキスティン( $\mu\text{g/L}$ )			Microcystis (個/mL)	
		LR	RR	YR	群体	細胞
霞ヶ浦 (茨城県)	8.9	<0.1	<0.1	<0.1		0
	8.28	<0.1	<0.1	<0.1		0
	9.12	<0.1	<0.1	<0.1		0
	9.26	<0.1	<0.1	<0.1		0
	10.11	<0.1	<0.1	<0.1		0
	10.25	<0.1	<0.1	<0.1		0
	11.14	<0.1	<0.1	<0.1		0
	11.27	<0.1	<0.1	<0.1		0
印旛沼 (千葉県)	8.21	<0.1	<0.1	<0.1		112200
	8.29	<0.1	<0.1	<0.1		160000
	9.20	0.59	0.95	<0.1		93600
	9.26	-	-	-		82800
	10.24	<0.1	<0.1	<0.1		-
	10.31	<0.1	<0.1	<0.1		4050
	11.24	<0.1	<0.1	<0.1		0
	11.29	<0.1	<0.1	<0.1		610
相模湖 (横浜市)	8.8	<0.1	<0.1	<0.1		0
	8.29	<0.1	<0.1	<0.1		0
	9.12	<0.1	<0.1	<0.1		0
	9.26	<0.1	<0.1	<0.1		0
琵琶湖 (京都市)	8.23	<0.1	<0.1	<0.1	5	-
	9.20	<0.1	<0.1	<0.1	2	240
	9.27	<0.1	<0.1	<0.1	7	960
	10.5	<0.1	<0.1	<0.1	-	-
	10.25	<0.1	<0.1	<0.1	2	650
	11.9	<0.1	<0.1	<0.1	-	-
	11.21	<0.1	<0.1	<0.1	0	0
琵琶湖 (滋賀県)	8.1	<0.5	<0.5	<0.5	1	
	8.17	<0.5	<0.5	<0.5	0	
	9.5	<0.5	<0.5	<0.5	1	
	9.18	<0.5	<0.5	<0.5	1	
	10.11	<0.5	<0.5	<0.5	0	
	10.16	<0.5	<0.5	<0.5	0	
	11.7	<0.5	<0.5	<0.5	0	
	11.15	<0.5	<0.5	<0.5	0	

表-2 平成12年度 水道浄水中のマイクロキスティン測定結果

水源	採水日	マイクロキスティン ( $\mu\text{g/L}$ )		
		LR	RR	YR
霞ヶ浦 (茨城県)	8.9	<0.1	<0.1	<0.1
	8.28	<0.1	<0.1	<0.1
	9.12	<0.1	<0.1	<0.1
	9.26	<0.1	<0.1	<0.1
	10.11	<0.1	<0.1	<0.1
	10.25	<0.1	<0.1	<0.1
	11.14	<0.1	<0.1	<0.1
	11.27	<0.1	<0.1	<0.1
印旛沼 (千葉県)	8.21	<0.1	<0.1	<0.1
	8.29	<0.1	<0.1	<0.1
	9.20	<0.1	<0.1	<0.1
	9.26	<0.1	<0.1	<0.1
	10.24	<0.1	<0.1	<0.1
	10.31	<0.1	<0.1	<0.1
	11.24	<0.1	<0.1	<0.1
	11.29	<0.1	<0.1	<0.1
相模湖 (横浜市)	8.8	<0.1	<0.1	<0.1
	8.29	<0.1	<0.1	<0.1
	9.12	<0.1	<0.1	<0.1
	9.26	<0.1	<0.1	<0.1
琵琶湖 (京都市)	8.23	<0.1	<0.1	<0.1
	9.20	<0.1	<0.1	<0.1
	9.27	<0.1	<0.1	<0.1
	10.5	<0.1	<0.1	<0.1
	10.25	<0.1	<0.1	<0.1
	11.9	<0.1	<0.1	<0.1
	11.21	<0.1	<0.1	<0.1
琵琶湖 (滋賀県)	8.1	<0.5	<0.5	<0.5
	8.17	<0.5	<0.5	<0.5
	9.5	<0.5	<0.5	<0.5
	9.18	<0.5	<0.5	<0.5
	10.11	<0.5	<0.5	<0.5
	10.16	<0.5	<0.5	<0.5
	11.7	<0.5	<0.5	<0.5
	11.15	<0.5	<0.5	<0.5

表-3 平成12年度 水道原水・浄水中のアトキシン測定結果

水源	採水日	アトキシン-a ( $\mu\text{g/L}$ )		原水 <i>Anabaena</i> (個/mL)	
		原水	浄水	群体	細胞
霞ヶ浦 (茨城県)	8.9	<0.1	<0.1	640	5550
	8.28	<0.1	<0.1	80	920
	9.12	<0.1	<0.1	0	0
	9.26	<0.1	<0.1	30	900
	10.11	<0.1	<0.1	10	50
	10.25	<0.1	<0.1	10	70
	11.14	<0.1	<0.1	0	0
	11.27	<0.1	<0.1	0	0
印旛沼 (千葉県)	8.8	<0.1	<0.1	420	7700
	8.28	<0.1	<0.1	1120	78700
	9.12	<0.1	<0.1	0	0
	9.26	<0.1	<0.1	40	1320
	10.10	<0.1	<0.1	120	4700
	10.24	<0.1	<0.1	10	330
	11.14	<0.1	<0.1	30	660
	11.28	<0.1	<0.1	0	0
相模湖 (横浜市)	8.8	<0.1	<0.1	0	0
	8.29	<0.1	<0.1	20	260
	9.12	<0.1	<0.1	0	0
	9.26	<0.1	<0.1	0	0
	10.11	<0.1	<0.1	0	0
	10.24	<0.1	<0.1	0	0
	11.14	<0.1	<0.1	0	0
	11.28	<0.1	<0.1	0	0

## 2. Anatoxin-a の塩素処理による分解挙動及びその分解生成物の毒性に関する研究

中澤裕之 星薬科大学

辻 清美 神奈川県衛生研究所

近藤文雄 愛知県衛生研究所

### 2.1 研究目的

富栄養化の進行した湖沼、河川に発生するアオコは、魚類のへい死、カビ臭の発生、浄水工程におけるろ過障害など様々な問題を引き起こすとともに、アオコの一部が microcystin や anatoxin-a (図1) といった毒素を産生することが明らかとなっている<sup>1)</sup>。有毒アオコの発生は日本を始め世界各地で見られ、海外ではそれを摂取した家畜や野生動物が死亡する事件が頻繁に起こっている<sup>2)</sup>。

我々は一昨年度の本研究において、microcystin がオゾン処理によって容易に酸化分解され、その急性毒性が消滅するとともに、分解生成物に変異原性を示さないことを明らかにした<sup>3)</sup>。また、昨年度は、microcystin 及び anatoxin-a が二酸化塩素処理によって分解されるものの、anatoxin-a の分解速度が microcystin と比べて遅いことを明らかにした<sup>4)</sup>。さらに、分解により microcystin の急性毒性が消滅すること及び分解生成物に変異原性を示さないことも明らかにした。今回、塩素処理による anatoxin-a の分解挙動と、その分解生成物の毒性について検討を行った。

### 2.2 研究方法

#### (1) 試薬

Anatoxin-a は SIGMA 製 (anatoxin-a 塩酸塩 ; anatoxin-a として 82%)、その他については、和光純薬製の試薬特級を使用した。

次亜塩素酸ナトリウム溶液は、残留塩素濃度が 2000 mg/L となるように超純水で希釈した溶液を原液とし、使用時に超純水で 1~20 mg/L の濃度に希釈した。

#### (2) Anatoxin-a の塩素処理

##### a) 分解挙動

初期残留塩素濃度 1~20 mg/L の次亜塩素酸ナトリウム溶液 50 mL に、濃度が 0.08~1.6 mg/L の anatoxin-a を添加し、25 °C で最長 6 日後までの分解挙動を調べた。

##### b) 毒性試験用分解生成物の調製

初期残留塩素濃度 2 mg/L の次亜塩素酸ナトリウム溶液 4 L に、anatoxin-a 塩酸塩 2.0 mg (anatoxin-a として 1.6 mg) を添加し、25 °C で 6 日間反応させた。反応は、アスコ

ルビン酸ナトリウム 7 mg を添加することにより停止させた。反応液は凍結乾燥後、毒性試験用試料とした。また、anatoxin-a を添加しないブランクについても、同様に操作を行った。

なお、塩素処理終了時の反応液中の anatoxin-a 濃度は、electrospray ionization-liquid chromatography/mass spectrometry (ESI-LC/MS) 分析により、0.01 µg/mL (絶対量として 40 µg、残存率として 2%) であることを確認した。また、反応終了時 (6 日後) における残留塩素濃度は、0.56 mg/L であった。

### (3) 分析方法

#### a) 残留塩素濃度

残留塩素濃度は、上水試験法<sup>5)</sup> (ジエチル-p-フェニレンジアミン法) により測定を行った。

#### b) Anatoxin-a 及びその塩素処理分解生成物の質量分析

Anatoxin-a 及びその塩素処理分解生成物は、ESI-LC/MS 及び ESI-LC/MS/MS を用いて測定を行い、その条件は以下の通りである。

HPLC システム ; Waters Alliance 2690

カラム ; Symmetry Shield RP18 5 µm, 150 x 2.1 mm I.D.

移動相 ; メタノール : 0.01M 酢酸アンモニウム水溶液 (10/90)

流速 ; 0.2 mL/min

カラム温度 ; 40 °C

試料注入量 ; 10 µL

質量分析計 ; Quattro-LC

イオンモード ; ESI (+)

コーン電圧 ; 39 V

測定モード ; SIR ( $m/z$  166, 182)

MRM (プリカーサーイオン  $m/z$  166、プロダクトイオン  $m/z$  149)

スキャン ( $m/z$  50-500)

コリジョンエネルギー ; 13 eV

### (4) 分解生成物の急性毒性試験

#### a) 試験液の調製

2-b で調製した分解生成物を、注射用蒸留水で 100、250、500 µg/mL の濃度に希釈して試験液とした。なお、試験液の濃度調製は、塩素処理に使用した anatoxin-a 量を基に行った。

Anatoxin-a は、生理食塩水で 20、40、60、80 µg/mL の濃度に希釈して試験液とした。

## b) 投与試験

実験動物は ddY 系雄マウス（体重 22.0-27.5 g）を 31 匹用いた。投与量は、塩素処理分解物は 1.0、2.5、5.0 mg/kg、anatoxin-a は 200、400、600、800 µg/kg とした。注射量は、1.0 mg/kg の場合、100 µg/mL の試験液を次式に従い腹腔内に注射した。

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

また、他の投与量についても同様に試験液を注射した。

個体数は各群 3-7 匹、観察期間は投与後 1 週間とした。

## c) LD<sub>50</sub> の算出

LD<sub>50</sub> は、Van Der Waerden 法<sup>6)</sup> により算出した。

(倫理面への配慮)

急性毒性試験により LD<sub>50</sub> を推定する標準的な方法はプロビット法とするのが現在の大勢である。しかし、この方法では一群約 10 匹のマウスを使用する必要があり、その個体数の多さが、動物愛護の面から問題点として指摘されている。そこで今回、使用する個体数が少なくすむ Van Der Waerden 法により、LD<sub>50</sub> を算出した。

## (5) 分解生成物の変異原性試験

### a) 試験液の調製

2-b で調製した分解生成物にメタノール 0.6 mL を添加し、変異原性試験用溶液（820 µg/mL）とした。Anatoxin-a は 1.0 mg に対してメタノール 1.25 mL を添加した。

### b) 変異原性試験

高感度 Ames 法<sup>7)</sup> に準じて以下の通り行なった。試験菌株は、TA98 菌株及び TA100 菌株を使用し、anatoxin-a は S9mix 無添加及び添加条件で、分解生成物は S9mix 無添加で行った。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（100 mL）中の菌を遠心分離（9000 g、4 °C、15 分）により集めた後、0.015M のリン酸緩衝液（pH 7.4）に再懸濁し、10 倍濃度の菌懸濁液を調製した。次に、予めジメチルスルホキシド 2 µL を加えた小試験管に変異原性測定溶液 10-100 µL 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 µL、S9mix または 0.015M リン酸緩衝液 50 µL を加え、Kado ら<sup>8)</sup> の方法に準じてプレインキュベーション及びその後の操作を行った。

## 2.3 研究結果

### (1) Anatoxin-a の塩素処理による分解挙動

初期残留塩素濃度 0.5~20 mg/L の次亜塩素酸ナトリウム溶液 50 mL に、anatoxin-a を濃度が 0.8 mg/L となるように添加して反応を行なった時の分解挙動を図 2-1 に示した。初期残留塩素濃度 20 mg/L で処理した場合には、1 時間後にはその残存率が 15% にまで急速に減少したが、その後の減少は遅く、3 時間後に 11%、5 時間後に 10%、それに

21 時間後においても 7%が残存していた。初期残留塩素濃度が 0.5、1 mg/L の場合には 20 mg/L と比べて減少が遅く、5 時間後でそれぞれ、90%、60%が残存し、21 時間後においてもそれぞれ、37%、30%が残存していた。

次に、anatoxin-a の濃度を 1/2 (0.4 mg/L) にし、初期残留塩素濃度 1~20 mg/L で処理したが、その分解挙動は anatoxin-a 濃度が 0.8 mg/L の場合とほぼ同様であった(図 2-2)。例えば、初期残留塩素濃度 2 mg/L で処理した場合の残存率は、3 時間後で 84%、1 日後で 52%、3 日後で 18%、それに 6 日後で 2%であった。また、anatoxin-a の残存率が 1%以下になるまでに要する時間は、初期残留塩素濃度 20 mg/L で 3 日間、5 及び 10 mg/L で 5 日間となり、初期残留塩素濃度が 1 及び 2 mg/L では 6 日後でも残存率が 5 及び 2%であった。以上の結果より、通常の浄水処理濃度範囲 (2 mg/L 以下) では、短時間のうちに anatoxin-a を分解するのは困難であることが明らかとなった。

続いて、初期残留塩素濃度を 20 mg/L と高濃度にして、anatoxin-a の濃度を 0.08、0.4、0.8 mg/L と変化させて処理を行った時の分解挙動を図 3 に示した。いずれの anatoxin-a 濃度においても 1 時間後には残存率が 15-40%にまで急速に減少したが、その後はほとんど減少せず、4 時間後でも残存率が 10-30%であった。

ところで、初期残留塩素濃度が 20 mg/L と高濃度の場合には、反応液の pH が 8 とアルカリ性になり、酸化力が弱まることも考えられた。そこで、pH を調整しない溶液 (pH 8) 中と、リン酸緩衝液を用いて pH 7 に調整した溶液中における anatoxin-a (濃度 0.4 mg/L) の分解挙動について検討を行ったが、pH の違いによる分解挙動の違いは認められなかった (図 4)。従って、塩素を高濃度にした場合においても anatoxin-a の分解速度が遅いのは、pH がアルカリ性になることによるものではないと考えられた。

Anatoxin-a (0.4 mg/L) を初期残留塩素濃度 2 mg/L で 5 日間処理したときの反応液を ESI-LC/MS で分析した結果を図 5 に示した。Anatoxin-a (分子量 165) のピーク (保持時間 4.2 分) は減少し、代わりに anatoxin-a と同じ分子量を持つと考えられるピーク (保持時間 2.2 分)、さらには、分子量が 181 と考えられるピークが 2 本 (保持時間 3.4 分と 5.2 分) 検出された。

## (2) Anatoxin-a の塩素処理による分解生成物の毒性

### a) 急性毒性

Anatoxin-a、anatoxin-a の塩素処理分解生成物及びブランク (anatoxin-a を加えないで同様に塩素処理を行なったもの) について、マウスによるバイオアッセイを行なった。その結果、anatoxin-a の LD<sub>50</sub> 値が 400 µg/kg を示したのに対して、その塩素処理分解生成物の LD<sub>50</sub> 値は 4.0 mg/kg 以上であり、anatoxin-a の急性毒性は消滅していることが明らかとなった。

## b) 変異原性

Anatoxin-a、anatoxin-a の塩素処理分解生成物及びブランクについて、Ames 変異原性試験を行なった。Anatoxin-a については TA98 と TA100 の両菌株で、S9mix による代謝活性時及び非代謝活性時で試験した結果、いずれも変異原性を示さなかった(図 6-1)。また、塩素処理分解生成物について TA98 菌株と TA100 菌株の非代謝活性時で試験した結果、変異原性を示さなかった(図 6-2)。

## 2.4 考察

塩素処理による anatoxin-a の分解挙動に関する研究は、これまでにほとんど行われておらず、Rositano and Nicholson (1994)<sup>8)</sup> の報告があるのみである。それによると、anatoxin-a (0.02 mg/L) を塩素濃度 15 mg/L で処理した場合、30 分後の残存率が 85% であることが報告されている。この実験条件は、塩素濃度が 15 mg/L と通常の浄水処理濃度範囲 (2 mg/L 以下) よりもかなり高く、また、処理時間も 30 分間と短い。そこで今回我々は、通常の浄水処理濃度範囲を含めた、種々の条件での実験を実施した。

その結果、anatoxin-a を通常の浄水処理濃度範囲 (2 mg/L 以下) で塩素処理した場合、microcystin よりも分解されにくいことが明らかとなった。すなわち、濃度 0.4 mg/L の anatoxin-a を初期残留塩素濃度 2 mg/L で処理した場合の残存率は、1 日後で 52%、3 日後で 18%、それに 6 日後で 2%であった。これに対して、microcystin の塩素処理に関する過去の報告例<sup>9)</sup> では、初期残留塩素濃度 1.4 mg/L で処理した場合の残存率は、1 時間後で 28%、3 時間後で 22%、また、初期残留塩素濃度 2.8 mg/L では 30 分後にほとんどすべての microcystin が分解されている。

我々は昨年度の本研究において、二酸化塩素処理による anatoxin-a 及び microcystin の分解挙動について検討を行った。その結果、二酸化塩素による anatoxin-a の分解速度は microcystin と比べて遅く、初期二酸化塩素濃度 0.8 mg/L で処理した場合、残存率が 10%以下になるのに要する時間は、anatoxin-a が 6 日 (150 時間) と、microcystin の 15 時間よりも約 10 倍かかることを明らかにしている。従って、塩素、二酸化塩素ともに、通常の浄水処理濃度範囲において microcystin の分解には非常に有効であるが、anatoxin-a に対しては高濃度あるいは長時間の塩素、二酸化塩素処理が必要と考えられた。

Anatoxin-a の塩素処理による分解生成物を解析するために ESI-LC/MS 分析を行ったところ、anatoxin-a と同じ分子量を持つと考えられるピーク (保持時間 2.2 分)、さらには、分子量が 181 (anatoxin-a + 18) と考えられるピークが 2 本 (保持時間 3.4 分と 5.2 分) 検出された(図 5)。これらのうち、保持時間 3.4 分のピークは、anatoxin-a の酸化生成物であるエポキシ体と考えられた<sup>10)</sup>。しかし、anatoxin-a と同じ分子量

(165) を持つと考えられるピーク（保持時間 2.2 分）及び分子量 181 と考えられるピーク（保持時間 5.2 分）の構造は不明であった。なお、同様の分解生成物と考えられる構造不明の化合物が、Harada ら（1993）及び Stevens and Krieger（1991）によって報告されている。

毒性試験に用いた anatoxin-a の塩素処理分解生成物中からは、上述の 3 種の化合物が検出されている。その分解生成物について毒性試験を行った結果、急性毒性及び変異原性ともに認められなかったことから、それらの化合物は、毒性を有しないと考えられた。

## 2.5 結論

(1) Anatoxin-a を通常の浄水処理濃度範囲（2 mg/L 以下）で塩素処理した場合、短時間のうちに anatoxin-a を分解するのは困難であることが明らかとなった。例えば、濃度 0.4 mg/L の anatoxin-a を初期残留塩素濃度 2 mg/L で処理した場合の残存率は、1 日後で 52%、3 日後で 18%、それに 6 日後で 2%であった。

(2) Anatoxin-a の塩素処理反応液を ESI-LC/MS で分析した結果、anatoxin-a の酸化生成物であるエポキシ体と考えられるピーク、さらには、構造不明の 2 本のピークが検出された。

(3) 濃度 0.5 mg/L の anatoxin-a を初期残留塩素濃度 2 mg/L で 6 日間処理したところ、anatoxin-a が有する急性毒性が消滅（LD<sub>50</sub> ; 4.0 mg/kg 以上）するとともに、分解生成物には変異原性は認められなかった。

## 2.6 研究発表

辻 清美、森 康明、近藤文雄、齋藤寛史、中澤裕之、秋葉道宏、国包章一：オゾン及び二酸化塩素処理によるマイクロシスチンの分解、日本薬学会第 121 年会、2001. 3.

## 2.7 参考文献

- 1) 原田健一、楠見武徳（1994）毒素の化学と分析、アオコーその出現と毒素（渡辺ら編）、pp 117-164、東京大学出版会.
- 2) 渡辺真利代（1994）有毒藍藻の出現、アオコーその出現と毒素（渡辺ら編）、pp 55-73、東京大学出版会.
- 3) 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—Microcystin のオゾン処理による分解と分解生成物の毒性—厚生科学研究補助金・生活安全総合研究事業「水道における化学物質の毒性、挙動及び低減化に関する研究」報告書、（平成 10 年度）
- 4) 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—Microcystin、