

シアノトキシンに関する情報提供

浅田安廣(国立保健医療科学院)

1

WHO飲料水水質ガイドライン第4版の更新

令和4年3月、更新されたWHO 飲料水水質ガイドライン第4版(第1及び第2補遺を含む)を公表



シアノトキシンに関連する変更点

Microcystin-LR → Total Microcystins* に変更

* Totalとは、多様なMicrocystinを全て合わせたという意味

Cyanobacterial toxinsとしてanatoxin-a variants、Cylindrospermopsins、Saxitoxinsのガイドライン値の追加

Cyanobacterial toxinsに対して短期ガイドライン値を設定

シアノトキシン

(参照 : Toxic cyanobacteria in water - 2nd edition)

- ミクロキスチン (MCs) 肝臓毒

– 構造の違いによって250種類 :

MC-LR, MC-RR, MC-YR等

– 藻類の細胞内に存在→死滅後に細胞外に放出

- シリンドロスパーマプシン (CYLs) 肝臓毒

– 多くが藻類の細胞外に存在

- アナトキシン-a (ATXs) 神経毒

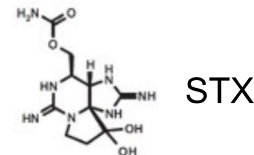
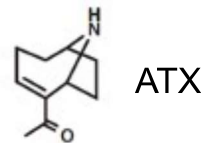
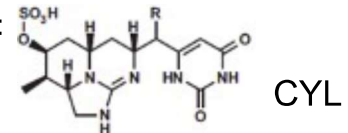
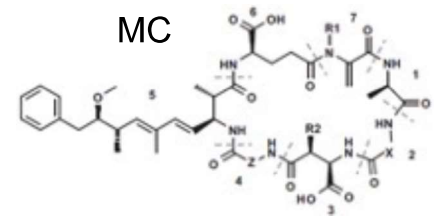
– 神経毒性を持つ物質

– 藻類の細胞内に存在→死滅後に細胞外に放出

- サキシトキシン (STXs) 神経毒

– 貝毒としてよく知られる

– 海洋の藻類だけでなく、淡水の藻類からも産生



シアノトキシン産生藻類

- ミクロキスチン (MCs)

– *Microcystis* 属、*Planktothrix*属等から産生

- シリンドロスパーマプシン (CYLs)

– *Raphidiopsis*属、*Aphanizomenon*属等から産生

- アナトキシン-a (ATXs)

– *Anabaena*属、*Aphanizomenon*属等から産生

- サキシトキシン (STXs)

– *Anabaena*属、*Aphanizomenon*属等から産生

シアノトキシン（ガイドライン値）

参照: Guidelines for drinking-water quality: Fourth edition
incorporating the first and second addenda

	MCs	CYNs	ATXs	STXs
	(μg/L)			
AL1 (長期曝露 を想定)	1 (lifetime pGV)	0.7 (lifetime pGV)	3* (1/10 of AL2)	0.3* (1/10 of AL2)
AL2 (短期曝露 を想定)	12 (short-term pGV)	3 (short-term pGV)	30 (short-term provisional reference)	3 (acute GV)

*注意: 長期曝露に対するガイドライン値ではなく、短期曝露の1/10の濃度である

5

シアノトキシン分析方法

参照: Guidelines for drinking-water quality: Fourth edition
incorporating the first and second addenda

	PPA	RBA	ELISA	HPLC- UVPAD	LC- MS/PAD	HPLC-FD (ポストカラム 誘導化法、プレカラム 誘導化法)	LC- MS/MS*
MCs	+		++	++	++		+++
CYLs			++	++	++		+++
ATXs		+	++			+++	+++
SXTs		++	+			+++	+++

検出下限: +(ガイドライン値(GV)の1/10からGV)、++(GVの1/50から1/10)、
+++ (GVの1/100以下)

PPA: Protein Phosphatase assay RBA: Receptor-binding assay
PAD: Photodiode Array Detector FD: Fluorescence Detector

*各化学物質ごとに標準物質による検量線が必要

6

シアノトキシシン分析方法

サンプル前処理方法

溶媒抽出(メタノール)-固相抽出:マイクロキスチンの抽出方法で長年使用
(USEPAの方法などに記載)

凍結再融解:LC-MS/MSの感度が向上したため、濃縮せずに測定

マイクロキスチン(Greenstein *et al.*, 2021):-20℃で一晩置き、25℃で溶解

アナトキシシン、
シリンドロスパーモプシン(USEPA, Method 545):-30℃で1時間置き、
40℃5分で溶解

マイクロキスチン
アナトキシシン、
シリンドロスパーモプシン(Matsuki *et al.*, 2022):5%となるように酢酸を添加後、
凍結・融解

参照: Greenstein *et al.*, *Toxins*, 13(9), 2021, USEPA, Method 545, 2015,
Matsuki *et al.*, *Journal of Water and Environment Technology*, Vol.20(6), 2022.

7

シアノトキシシン分析方法

LC-MS/MSによる分析:基本的にはMCs、CYLs、ATXs、STXsごとに分析条件が
分かれる



一斉分析に向けた検討も進む

EPA, Method545:アナトキシシン、シリンドロスパーモプシンを同時に測定可能

Matsuki *et al.*, 2022 :マイクロキスチン、アナトキシシン、シリンドロスパーモプシンを
同時に測定可能
(+サキシトキシシンも測定可能(国立環境研究所開発手法))

総マイクロキスチン量の測定:ガイドライン値の対象がMC-LRからTotal MCsに変更

MCsの共通骨格Adda残基の2-Methyl-3-methoxy-4-phenylbutyricacid(MMPB)
に着目した分析手法を用いて、Total MCsを定量



田中ら、2013;LC-MS/MS によるTotal MCsの迅速分析法を検討、有用性を評価

参照:USEPA, Method 545, 2015, Matsuki *et al.*, *Journal of Water and Environment Technology*, Vol.20(6), 2022.,
田中ら, *全国環境研究会誌*, 38(3), 2013.

8

シアノトキシン（処理方法）

参照：WHO, Toxic cyanobacteria in water – 2nd edition

	粉末活性炭	凝集沈澱 ・砂ろ過	膜ろ過	オゾン	粒状活性炭	生物処理	塩素処理
シアノバクテリア 本体	na	+++	+++	- (溶出)	na	na	- (溶出)
溶存シアノトキシン MC-LR	++	na	-	+++	++	+++	+++
MC-LA	+	na	-	+++	+	+++	++
MC-YR	+++	na	-	+++	+++	ie	+++
MC-RR	+++	na	-	+++	+++	ie	+++
CYL	++	na	-	+++	ie	+++	+++
ATX	ie	na	-	+++	ie	ie	-
STX	++	na	-	++	++	-	++

+++：>80%除去、++：50-80%除去、+：20-50%、-：処理方法として推奨しない
ie：根拠不十分、na：不適用

シアノトキシンの処理方法

- ①シアノバクテリア除去+溶存シアノトキシン除去
- ②シアノバクテリアからシアノトキシン溶出(酸化処理)→溶存シアノトキシン除去