

令和2年度伊藤光昌氏記念学術助成金(研究助成)成果報告書

研究課題番号	R2-R10
研究課題名	瀬戸内海における農薬の物質収支およびリスクアセスメントに関する研究
研究代表者	佐久川 弘
所属・職 (または学年)	広島大学大学院統合生命科学研究科・特任教授

本研究は、陸、河、空、海にわたる物質循環を考慮しながら、瀬戸内海における農薬汚染の空間的分布や歴史の変遷を解明することで、瀬戸内海産水産食品の安全性および海洋生物への生態学的リスクを評価する。

船底塗料には、藻類や貝類の付着を防止するための防汚剤が含まれている。数十年前まではトリブチルスズ($(n-C_4H_9)_3SnH$)などの有機スズ化合物が使用されてきた。しかし、トリブチルスズは毒性が高く、環境ホルモン作用等を有することにより、現在は代替の防汚剤が使用されている。ジウロン(国連GHS水生環境急性・慢性有害性区分1の尿素系農薬)やイルガロール1051(トリアジン系農薬)は代表的な代替防汚剤である。これらの防汚剤は、農地等の陸地でも使用されている。ジウロンは農地のみならず、道路沿いや線路沿いの除草剤として使用されている。瀬戸内海においては、航行する船舶が多く、多くの港や造船所が立地し、これに加えて淀川などの多くの河川が流入するので、海水中のジウロンやイルガロール1051濃度が高い(数百 $ng L^{-1}$ –数 $\mu g L^{-1}$)ことが先行研究によって明らかにされている(Okamura et al., 2003; Harino et al., 2005; Balakrishnan et al. 2012)。Kaonga et al (2015)は、瀬戸内海で採取した13種類の魚類、甲殻類、貝類等のジウロン、イルガロール1051、フェニトロチオン濃度が高いことを示し、日本の食品残留最大基準値を高い頻度で上回ることを報告した。フェニトロチオンは、人や甲殻類などの水生生物に対して特に毒性を示す有機リン系殺虫剤であり、動物用医薬品としても用いられる。ジウロンは、

クロダイ、キュウセン、トラエビで基準値を超えていた。イルガロール1051やフェニトロチオンではほとんどの魚類、養殖カキ、エビ類などの海洋生物において基準値を上回ることが示された。生物濃縮係数は数千から数万の範囲であった。魚の部位や臓器ごとの測定では、内臓や肝臓に主に濃縮されていることが示された。

本研究において、瀬戸内海への農薬流入量および除去量の収支計算を行った。ジウロン、イルガロール1051、フェニトロチオンの年間流入量は104, 7.65, 5.14トンであった(Kaonga et al., 2016)。海水中の存在量はそれぞれ27.3, 2.8, 0.9トンである。ジウロンの流入源は、船底塗料からの溶出が87%、河川からの流入が13%であるのに対し、イルガロール1051では船底塗料からの溶出が99%、河川からの流入が1%、フェニトロチオンでは陸地から河川を通して63%が、降雨を通して37%供給される。三つの農薬とも主な除去過程は、海底堆積物への移行(74–87%)であり、外洋への流出は8–17%であった。光化学的分解および生物分解の寄与率はそれぞれ数%以下であった。

従来、農薬の分解過程には不明な点が多かった。特に光化学的分解の機構にはOHラジカル(OH)などの活性酸素種が関与するので、活性酸素種の存在状態や溶存有機物の分解過程への関与の機構を明らかにする必要がある。そこで、本研究では、農薬に加えて瀬戸内海海水中の活性酸素種の濃度測定も行った。対象とした活性酸素種はOH、スーパーオキシド(O_2^-)、一重項酸素(1O_2)、一酸化窒素(NO)、過酸化水素(H_2O_2)である。ま

ず、これらの活性酸素種の海水中の光化学的生成速度、消失速度、定常状態濃度を求めた (Anifowose et al. 2015, Adesina et al. 2018, Sunday et al., 2020). そして、個々の農薬との反応速度定数を別途求めることにより、瀬戸内海における農薬の光化学的分解速度や半減期を求めた。その結果、農薬の分解に関与する活性酸素種は主に OH であるが、一部の農薬に関しては $^1\text{O}_2$ が関与することが明らかとなった (Sunday et al. 2020).

大阪湾の淀川河口付近で 2015 年に採取した柱状堆積物試料を分析した結果、ジウロンやイルガロール 1051 は 1990 年代に堆積した堆積物コア中でもっと高く、この時代に海水中濃度が最も高かったと考えられる (Kaonga et al., 2017). ジウロンやイルガロール 1051 の船底防汚剤としての使用量を、船底塗料としての出荷量などから推定すると、1990 年代後半に最も高く、その後減少している。したがって、海水中濃度と使用量のピークがほぼ一致した。このことから、瀬戸内海におけるこれらの船底防汚剤の溶出量が 1990 年代をピークにして、2000 年代および 2010 年代の過去 20 年間の間に大きく減少した可能性がある。結論すれば、ジウロンやイルガロール 1051 の水産食品の安全性や海洋生物に与える負の影響は、今後軽減すると推定される。フェニトロチオンに関してもその使用量が減少傾向であるが、日本の多くの地域において「人や水生生物に対する毒性を考慮した使用量が最大の 5 つの農薬」(エコケミストリー研究会, 2021) の一つであり、引き続き要監視の農薬である。

本研究では、上記の三つの農薬以外にも、シアナジン (トリアジン系除草剤)、シメトリン (トリアジン系除草剤)、フェナリモル (ピリミジン系殺菌剤)、イソプロチオレン (ジチオラン系殺菌剤)、ダイアジノン (有機リン系殺虫剤)、カルバリル (カーバメート系殺虫剤) の 6 つの農薬に関して、瀬戸内海の海域による農薬汚染の分布、動態調査、物質収支推定を実施した。その結果、

瀬戸内海ではダイアジノン、シメトリン、カルバリルが数十 - 数百 ng L^{-1} の濃度で比較的高かった (論文投稿中)。ダイアジノンやシメトリンは、瀬戸内周辺の府県の農地等で多く使用される農薬の一つであり、陸地から河川を通しての供給が考えられた。ただし、過去数十年間の使用量の推移を見ると、いずれも 1980 年代に使用量のピークがあり、その後減少している。したがって、今後は流入量の減少とともに、海水中濃度も減少し、水産食品の安全性への懸念や海洋生物への生態学的リスクは減少するものと推定される。しかしダイアジノンは、フェニトロチオンと同様に「人や水生生物に対する毒性を考慮した使用量が最大の 5 つの農薬」の一つであり、引き続き要監視の農薬である。一方、カルバリルは瀬戸内海海水中に、 $0.21 \mu\text{g L}^{-1}$ の平均濃度で存在した。カルバリルは発がん性が疑われる殺虫剤であり、米国では河川水などで多く検出される。カルバリルは、農薬として用いられるほかに、鶏や牛などの衛生害虫を駆除するための動物医薬品として用いられる。瀬戸内海周辺の 12 府県では、2016 年に農薬として計 6.26 トン用いられ、日本全体の 13% を占めている。瀬戸内海におけるカルバリルの物質収支は、主に河川から年間 217 トン流入し、光化学的および生物学的分解により 44% が消失し、18% が堆積物に移行、残りの 28% が外洋に流出すると見積もられた (Derbalah et al. 2020)。室内実験の結果、光化学的分解性は半減期が数日と早く、生物学的分解性は数百日と遅いので、大部分が光分解で消失すると考えられる。カルバリルは今後も使用量にあまり変化がないと考えられるので、水産食品安全性や生態学的リスクを注意深く監視する必要がある。

引用文献

Adesina, A.O., Anifowose, A.J., Takeda, K., Sakugawa, H., (2018) Photogeneration and interactive reactions of three reactive species in the Seto Inland Sea, Japan.

Environ. Chem., 15, 236–245.

Anifowose, A.J., Takeda, K., Sakugawa, H., (2015)

A Novel fluorometric method for the determination of production rate and steady-state concentration of photochemically generated superoxide radical in Seawater using 3',6'-(diphenylphosphinyl) fluorescein (PF-1). *Anal. Chem.*, 87, 11998–12005.

Balakrishnan, S., Takeda, K. and Sakugawa, H.

(2012) Occurrence of Diuron and Irgarol in seawater, sediments and planktons of Seto Inland Sea, Japan. *Geochem. J.* 46, 169–177.

Derbalah, A., Chidya, R., Kaonga, C., Iwamoto, Y.,

Takeda, K., Sakugawa, H., (2020) Carbaryl residue concentrations, degradation, and major sinks in the Seto Inland Sea, Japan. *Environmental Science and Pollution Research* 27, 14668–14678.

エコケミストリー研究会 (2021) 有害化学物質情報. <http://www.ecochemi.jp/PRTR.html>.

Harino, H., Mori, Y., Yamaguchi, Y., Shibata, K.

and Senda, T. (2005) Monitoring of antifouling booster biocides in water and sediment from the port of Osaka, Japan. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 48, 303–310.

Kaonga, C.C., Takeda, K. and Sakugawa, H. (2015)

Antifouling agents and fenitrothion contamination in seawater, sediment, plankton, fish and selected marine animals from the Seto Inland Sea, Japan. *Geochem. J.* 49, 23–37.

Kaonga, C.C., Takeda, K. and Sakugawa, H. (2016)

Concentration and degradation of alternative biocides and an insecticide in surface waters and their major sinks in a semi-enclosed sea, Japan. *Chemosphere* 145, 256–264.

Kaonga, C.C., Takeda, K., Sakugawa, H. and

Yamazaki, H. (2017). Pesticides and heavy metals in sediment core samples from a coastal area in Japan. *Geochemical J.* 51, 525–536.

Okamura, H., Aoyama, I., Ono, Y. and Nishida, T.

(2003) Antifouling herbicides in the coastal waters of western Japan. *Mar. Pollut. Bull.* 47, 59–67.

Sunday, O., Takeda, K., Sakugawa, H. (2020)

Singlet oxygen photogeneration in coastal seawater: prospect of large-scale modeling in seawater surface and its environmental significance. *Environ. Sci. Technol.* 54, 10, 6125–6133.