

令和元年6月24日現在

機関番号：15401

研究種目：基盤研究(C)（特設分野研究）

研究期間：2016～2018

課題番号：16KT0149

研究課題名（和文）瀬戸内海における船底防汚剤および陸地由来の複合農薬汚染による水産食品安全性の評価

研究課題名（英文）Evaluation of seafood safety in Seto Inland Sea, where impacted by pesticide pollution from the land and use of antifouling agents

研究代表者

佐久川 弘 (SAKUGAWA, Hiroshi)

広島大学・生物圏科学研究科・教授

研究者番号：80263630

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,500,000円

研究成果の概要（和文）：瀬戸内海において海水、堆積物、生物試料を採取し、海域による農薬汚染の進行度の評価を行い、瀬戸内海全域にわたる汚染の歴史の変遷を明らかにした。生物試料中の農薬濃度の測定から、食用魚等の食品としての安全性を評価し、水生生物へのリスクアセスメントを行った。さらに、瀬戸内海の海水等の農薬濃度、農地等での農薬使用量、船底塗料の出荷量から、過去の農薬の物質収支の変遷に関して解析を行った。その結果、測定した8種類の農薬のうちで、陸地で使用されるダイアジノン（有機リン系殺虫剤）がすべての試料において、比較的高濃度で存在し、水産食品としての安全性への懸念や水生生物に対する負の影響が認められることを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

瀬戸内海の農薬汚染の分布、海洋生物への濃縮、海底堆積物に移行した農薬の動態調査を実施することにより、船底防汚剤由来や陸地由来の農薬の汚染の歴史や今後の推移について予測したことに学術的意義がある。従来の食品安全性のみの評価研究では、農薬汚染の発生、進行、今後の見通しに関する情報が得られないので有効な対策を取ることができなかった。本研究により、陸、河、空、海にわたる物質循環を考慮しながら、瀬戸内海産水産食品の安全性を総合的に評価し、持続的かつ安全な食料生産を実現するための基礎資料を得たことに意義がある。有機リン系殺虫剤であるダイアジノンが、水産食品安全性や海洋生物に負のリスクを与えることを示した。

研究成果の概要（英文）：Seawater, bottom sediment and biological samples were collected in Seto Inland Sea to elucidate pesticides pollution in various areas of Seto Inland Sea, and to clarify historical changes of the pollution during the last decades. Seafood safety and risk assessment to marine organisms were evaluated by the analysis of pesticides concentrations in biological samples such as fishes and plankton. The historical changes of pesticides pollution were elucidated using mass balance data such as pesticides concentrations, amount of pesticides from the use at land and shipbottom paintings and sinks to sediment and open ocean. Among eight pesticides examined, diazinon (organic phosphorus insecticide) showed highest concentrations and possesses mild risks to marine organisms and negative effects on seafood safety.

研究分野：環境化学

キーワード：農薬 瀬戸内海 船底防汚剤 歴史の変遷 ダイアジノン

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

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(日本植物防疫協会, 農薬要覧, 2008)。イルガロール 1051 は、除草剤や建材塗料等に含まれていると考えられる。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、吉野川、加古川、高梁川、芦田川、太田川など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 ~ 数 $\mu\text{g/L}$) ことが先行研究および申請者の準備研究によって明らかにされている(Okamura et al. Mar. Pollut. Bull. 47, 59, 2003; Harino et al. Contam. Toxicol. 48, 303, 2005; Balakrishnan et al. Geochem. J., 46(3), 169-177, 2012)。申請者は準備研究(Kaonga et al., Geochem J., 49(1), 23-37, 2015)において、瀬戸内海から採取した 13 種類の魚類、甲殻類、貝類等のジウロン、イルガロール 1051、フェントロチオン(甲殻類を中心に水生生物に対して特に毒性を示す有機リン系農薬)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。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 やフェン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。申請者はさらに準備研究において、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、フェン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. Chemosphere, 145, 256-264, 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%、フェン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。

瀬戸内海においては、これらの 3 つの農薬以外に、他の多くの農薬濃度も高いことが知られており、水産食品の安全性や海洋生物への生態学的リスクに関して懸念があるので、調査が必要である。

2. 研究の目的

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的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総合的に評価するのが目的である。

本研究では、

1) ジウロン、イルガロール 1051、フェントロチオン以外にも、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)の合計 8 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、海底堆積物に移行した農薬のその後の動態調査を実施した。

2) 食用魚、食用エビ、養殖カキ等の食品としての安全性評価およびプランクトン、魚類、貝類、甲殻類などの海洋生物への生態学的リスク評価を行った。

3) 日本における船底塗料の出荷量、農地等での使用量などの行政データをもとに、瀬戸内海における過去 20 年間の農薬の流入量を求め、海洋生物の農薬汚染との関連性を明らかにするとともに今後の農薬汚染の推移についても予測した。

従来の食品安全性のみでの評価では、農薬汚染の発生、進行、今後の見通しに関する情報が得られないので有効な対策を取ることができない。そこで、農薬の環境中での動態や運命に関する生物地球化学的、環境化学的な視点から、持続的かつ安全な食料生産を実現するための基礎資料を得ることを目指した。

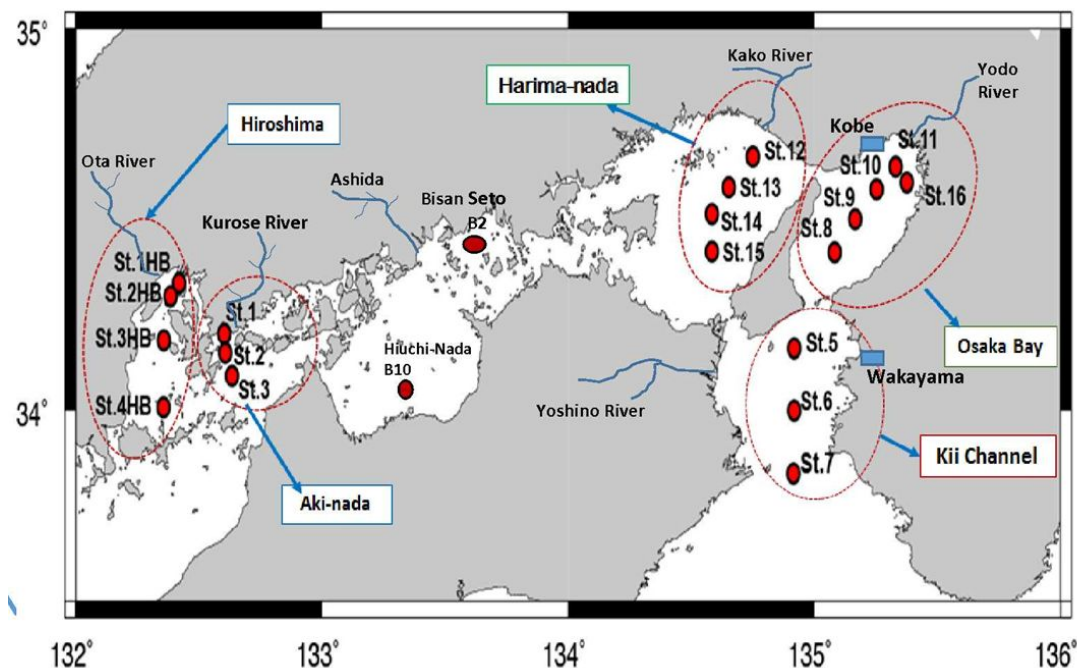
3. 研究の方法

海水、堆積物、生物試料の採取:

広島大学生物生産学部練習船の豊潮丸航海(平成 28~30 年度の各 2 回)において瀬戸内海の 21 地点(広島湾、安芸灘、燧灘、備讃瀬戸、播磨灘、大阪湾、紀伊水道)において表層、底層海水をニスキン採水器で採取した(図 1)。CTD、水中光量子、GPS、気象データ等は船の観測システムから得た。海底堆積物は、スミスマッキンタイヤ採泥器により採取した。プランクトン試料は、プランクトンネットを用いて採取した。魚類等の海洋生物は、釣り竿を用いて採取し、

また漁師から購入・譲渡などの提供を受けた。瀬戸内海に流入する広島県黒瀬川などの河川水採取し、農薬濃度を測定することにより、瀬戸内海への農薬流入経路を調査した。また、河川底質に生息する付着藻類の農薬濃度も調べた。

図1 瀬戸内海における海水、堆積物、プランクトン採取地点（2016 - 2017年）



農薬の測定、水産食品安全性および生態学的リスク評価(実験1)：

ジウロン、イルガロール 1051、フェニトロチオン、シアナジン、シメトリン、フェナリモル、イソプロチオレン、ダイアジノンの8種類の農薬の測定は以下のように行った。海水や河川水からは固相抽出カラムを用いて抽出し、堆積物およびプランクトン試料からは有機溶媒による抽出、生物試料からは生物体の一部もしくは全体をブレンダーにより粉砕した後、有機溶媒による抽出を行った。農薬の分析は、高速液体クロマトグラフ（HPLC）紫外可視分光検出器を用いて行った。大気からの農薬の沈着量を見積もるために、降雨試料を航行時あるいは停泊中に随時採取し、農薬濃度を測定した。生物試料中の農薬濃度の測定から生物濃縮係数を求め、部位や器官ごとの濃縮の大小を比較検討した。食用魚、食用エビ、養殖カキ等の食品としての安全性を、日本、米国、欧州の食品残留最大基準値をもとに評価を行った。農薬の海水中濃度や生物濃縮係数の数値をもとに、魚類などの海洋生物への生態学的リスク評価を行った。コアサンプラーを用いて、大阪湾などの海底堆積物の柱状試料を採取し、2~3 cm間隔のコアに切断した後に農薬を測定し、過去数十年間の農薬汚染の変遷を調査した。堆積物コアの210Pb法による年代測定は、近畿大学工学部の山崎秀夫教授に測定をお願いした。

農薬以外の化学物質として、海水中の溶存有機炭素濃度を全有機体炭素計で測定し、硝酸イオンや亜硝酸イオンは吸光光度法により定量した。

農薬の物質収支、変遷、将来予測(実験2)：

瀬戸内海の海水、堆積物、プランクトン、魚類、甲殻類などの海洋生物の農薬濃度、河川水中濃度、降雨中濃度、各府県の農地等での農薬使用量、船底塗料の出荷量や防汚剤の含有量、船舶航行数などの観測、実験、行政データを入力・解析し、過去20年間の農薬の物質収支の変遷を明らかにした。近年の農薬使用量や出荷量の見通しなどをもとに農薬汚染の推移に関する将来予測を行った。また、海域による農薬汚染の進行度の評価を行い、瀬戸内海全域にわたる汚染の分布を明らかにした。

4. 研究成果

農薬の測定、水産食品安全性および生態学的リスク評価(実験1)：

瀬戸内海における海水中の農薬濃度は大阪湾で最も高く、紀伊水道で最も低かった。測定した農薬の中でダイアジノンの平均濃度が101 ng/Lと最も濃度が高く、シメトリンが73 ng/Lであり、他の農薬は11 - 20 ng/Lのレベルであった（表1）。ジウロン、イルガロール 1051は2010年代前半の測定値（Kaonga et al., *Geochem J*, 49(1), 23-37, 2015）に比べて、半分以下の濃度であった。一方、フェニトロチオンは濃度変化が認められなかった。淀川などの河口付近で最も農薬濃度が高いことから、農薬が主に河川により瀬戸内海に供給されていることが明らかとなった。ただし、ジウロンやイルガロール 1051は港や造船所周辺で濃度が高いことが

ら、船底塗料からの溶出が主な発生源であると思われる。海水中で検出される 8 つの農薬のほとんどが堆積物、プランクトン、海洋生物において検出された。全ての農薬において、プランクトンの生物濃縮係数は $10^3 \sim 10^4$ と高い値であった。

海水中で最も多く存在するダイアジノンやシメトリンは、堆積物、プランクトン、海洋生物にも比較的高濃度で検出された。ダイアジノンは、タイやアイナメのヒレ肉や内臓の部位において、日本や米国の水産食品残留最大基準値(100ng/g)を数%から数百%上回ることが確認された。瀬戸内海におけるダイアジノンの海洋生物への生態学的リスクアセスメントを行った結果、ダイアジノンの水生生物への影響は無視できないレベルであることが明らかとなった。

広島県黒瀬川河川水中の 5 つの農薬(シアナジン、シメトリン、フェナリモル、イソプロチオレン、ダイアジノン)濃度を測定した結果、瀬戸内海海水中濃度の数倍から数十倍高い濃度であった。このことから、農地等で使用された農薬が、河川を通して瀬戸内海に供給される実態が明らかとなった。また、河川水中の藻類、無脊椎動物、魚類などの水生生物への生態学的リスクアセスメントを行った結果、ダイアジノン、フェナリモルが、予測無影響濃度(PNEC)を上回ることが明らかとなった。河川底質の紅藻類や珪藻類などの付着藻類のダイアジノンやシアナジン濃度は、数十から数百 ng/g と特に高く、生物濃縮が起こっていることが示された。

表 1 瀬戸内海における 2017 年採取試料中の農薬濃度

農薬	海水, ng/L	堆積物, ng/g dw	プランクトン, ng/g dw	海洋生物, ng/g dw
シアナジン	20(8-47)	8(bd-13)	187(66-441)	2.7-41.9
シメトリン	73(bd-238)	bd	219(25-959)	1.0-34.3
フェナリモル	13(bd-52)	15(bd-29)	183(17-567)	bd
イソプロチオレン	bd	8(bd-46)	64(bd-207)	bd
ダイアジノン	101(63-187)	187(bd-387)	1733(100-2497)	6.3-385
ジウロン	14(8-25)	na	614(66-1431)	na
イルガロール 1051	11(bd-31)	na	369(34-1310)	na
フェニトロチオン	17(bd-54)	na	448(77-826)	na

bd: below detection limit

na: not analyzed

農薬の物質収支、変遷、将来予測(実験 2) :

本研究において、準備研究で調査を行った 3 つの農薬(ジウロン、イルガロール 1051、フェニトロチオン)以外に、5 つの農薬(シアナジン、シメトリン、フェナリモル、イソプロチオレン、ダイアジノン)を調査した結果、ダイアジノンやシメトリンなどの農薬濃度が比較的高いことが明らかとなった。ダイアジノンやシメトリンは、瀬戸内周辺の 11 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、その後大きく減少している。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。

2010 年代前半に行った準備研究で調査したジウロンやイルガロール 1051 は、本研究では半分以下の濃度であり、海水中濃度は減少していた。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. *Geochemical J.*, 51(6), 525-536, 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、200 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。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計 6 件)

(1) Temporal trends in organophosphorus pesticides use and concentrations in river water in Japan, and risk assessment

A. Derbalah, R. Chidya, W. Jadoon, H. Sakugawa

Journal of Environmental Sciences, **79**, 132-152, 2019. 査読有

<https://doi.org/10.1016/j.jes.2018.11.019>

(2) Kinetics of photocatalytic removal of imidacloprid from water by advanced oxidation processes with respect to nanotechnology

A. Derbalah, M. Sunday, R. Chidya, W. Jadoon, H. Sakugawa

Journal of Water and Health, **17**(2), 254-264, 2019. 査読有
DOI: 10.2166/wh.2019.259

- (3) Trends in usage of selected fungicides in Japan between 1962 and 2014: a review
C. C. Kaonga, R. C. G. Chidya, I. B. M. Kosamu, S. M. Abdel-dayem, H. W. T. Mapoma,
B. Thole, R. Mbewe, H. Sakugawa
International Journal of Environmental Science and Technology, **15**(8),
1801-1814, 2018. 査読有
DOI: 10.1007/s13762-017-1565-y
- (4) Spatio-temporal variations of selected pesticide residues in the Kurose River in
Higashi-Hiroshima City, Japan
R. C. G. Chidya, S. M. Abdel-dayem, K. Takeda, H. Sakugawa
Journal of Environmental Science and Health, Part B, **53**(9), 602-614, 2018.
査読有
DOI: 10.1080/03601234.2018.1473972
- (5) Pesticides and heavy metals in sediment core samples from a coastal area in Japan
C. C. Kaonga, K. Takeda, H. Sakugawa, H. Yamazaki
Geochemical Journal, **51**(6), 525-536, 2017. 査読有
DOI: 10.2343/geochemj.2.0489
- (6) Concentration and degradation of alternative biocides and an insecticide in surface
waters and their major sinks in a semi-enclosed sea, Japan
C. C. Kaonga, K. Takeda, H. Sakugawa
Chemosphere, **145**, 256-264, 2016. 査読有
<http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.11.100>

〔学会発表〕(計5件)

- (1) Ecological and human health risk assessment of pesticides in Kurose River,
Higashi-Hiroshima city (Japan)
Russel C.G. Chidya, Sherif M. Abdel-dayem, Chikumbusho C. Kaonga, Kazuhiko
Takeda and Hiroshi Sakugawa
日本地球化学会 2018 年度年会 2018 年 9 月 琉球大学
- (2) Spatial studies and risk assessment of selected pesticide residues in marine samples
from the Seto Inland Sea, Japan
Russel C.G. Chidya, Sherif M. Abdel-dayem, Kazuhiko Takeda, Hiroshi Sakugawa
Ocean Sciences Meeting (American Geophysical Union) 2018 年 2 月 米国ポート
ランド市
- (3) Simultaneous analysis of pesticides in marine samples using HPLC system
Russel C.G. Chidya, Timothy T. Biswick, Sherif M. Abdel-dayem, Kazuhiko Takeda,
Hiroshi Sakugawa
日本海洋学会 2017 年度秋季大会 2017 年 10 月 東北大学
- (4) Distribution and spatial studies on selected pesticide residues in marine samples
from the Seto Inland Sea, Japan
Sherif M. Abdel-dayem, Russel C.G. Chidya, Kazuhiko Takeda, Hiroshi Sakugawa
日本化学会 2017 年春季大会 2017 年 3 月 慶応義塾大学
- (5) Method validation and assessment of selected pesticide residues (Diazinon, Fenarimol,
Cyanazine, Isoprothiolane, Simetryn) in water samples from Kurose River, Hiroshima
prefecture, Japan
Russel Chidya, Sherif M. Abdel-dayem, Kazuhiko Takeda, Hiroshi Sakugawa
日本地球化学会 2016 年度年会 2016 年 9 月 大阪市立大学

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕

出願状況 (計0件)

取得状況 (計 0 件)

〔その他〕

ホームページ: <https://home.hiroshima-u.ac.jp/eac/>

6 . 研究組織

(1)研究分担者

研究分担者氏名: 竹田 一彦

ローマ字氏名: TAKEDA, Kazuhiko

所属研究機関名: 広島大学

部局名: 大学院生物圏科学研究科

職名: 准教授

研究者番号 (8 桁): 00236465

(2)研究協力者

研究協力者氏名: 山崎 秀夫

ローマ字氏名: YAMAZAKI, Hideo

研究協力者氏名: チドヤ ラッセル

ローマ字氏名: CHIDYA, Russel

研究協力者氏名: サンデー マイケル

ローマ字氏名: SUNDAY, Michael

研究協力者氏名: アデシナ アデニユイ

ローマ字氏名: ADESINA, Adeniyi

研究協力者氏名: ダ`バラ` アリー

ローマ字氏名: DERBALAH, Aly

研究協力者氏名: アブデルダム シェリフ モハメド モハメド アリ

ローマ字氏名: ABDELDAEM, Sherif Mohamed Mohamed Ali

研究協力者氏名: カオンガ チクムブスコ チジワ

ローマ字氏名: KAONGA, Chikumbusko Chiziwa