

(様式第13号)

学 位 論 文 要 旨

氏名: 安東 大介

題目: Study on Metabolic Behavior of Pesticides in Aquatic Plants: Uptake, Translocation and Metabolism by Water Milfoil

(水生植物における農薬の代謝挙動に関する研究: フサモにおける取込み、植物内移行、代謝を中心に)

圃場で使用された農薬は、散布時のドリフト及び降雨による流亡・排水により自然水域へ移入する可能性が想定されるため、水圏生態系への影響評価が必要である。多様な生物から成る水圏生態系の中でも、光合成や栄養素循環により生態系へ貢献する水生植物への安全性が近年益々注目されている。除草剤及び植物成長調節剤は水生植物への直接影響が懸念されるため、農薬登録基準が厳格な欧州では、従来、藻類及び浮遊植物の毒性試験が必須のデータ要求項目であった。しかし、これらの対象生物は多様な水生植物の中では限定的であり、特に底質へ移行した農薬により沈水有根植物が根経由で暴露されるリスクを評価するため、2013年にフサモが対象種に加わった。フサモは水層から茎葉経由及び底質層から根経由の異なる経路で農薬に同時暴露され、各部位からの取込み後の植物内移行/代謝により複雑な動態を示すと推測される。各挙動は毒性メカニズムの理解及び精緻なリスク評価(各暴露経路の寄与、毒性代謝物などの把握)の基盤となるが、知見は殆ど無い。本研究ではフサモ影響評価の一助として、陸生植物との農薬挙動を比較した後、茎葉及び根からの取込み/移行/代謝を個別に評価可能な試験系を構築し、単純化合物における挙動のキネティクス、除草剤の代謝挙動における水生植物種間差を明らかとした。

陸生植物とフサモにおける農薬挙動比較のため、殺虫剤メトフルスリンのキャベツ/フサモ及び殺菌剤マンデストロビンのコムギ/フサモ代謝試験を実施した。 ^{14}C 標識した本殺虫剤をキャベツ葉面に塗布し、フサモについては水層(底質無し)へ添加後、各植物における ^{14}C /代謝物分布を分析した。本剤はキャベツ葉面でオゾン酸化に続くアルデヒド/カルボン酸の生成、水層中でエステル加水分解に続く酸化(化学反応及び微生物による生物反応)を受け、これら分解物と共にキャベツ及びフサモにそれぞれ暴露された結果、キャベツではエステル結合を保った種々の分解物が残留し、フサモでは加水分解物の糖抱合体が主に蓄積した。マンデストロビン試験では ^{14}C 標識した被験物質をコムギ表面に散布し、フサモについては水層(底質無し)へ添加した。本剤はコムギ内部へ浸透後、種々の代謝反応を受けた。フサモでは、被験物質の一部は水層中で光及び微生物分解を受けながら取込まれ、フサモ内では光転移体の特異的に検出された他、コムギ同様の代謝物が認められたが、水酸化体は2種のみであった。これら試験より、陸生植物とフサモの暴露環境及び農薬の化学的性質が取込み及びその後の挙動に与える影響、植物間の異なる代謝様式が明らかとなった。

フサモ茎葉及び根からの農薬取込み/移行/代謝を個別に把握するため、茎葉/根を隔離して培養・暴露可能な試験容器を作成し、3-phenoxybenzoic acid (PBacid)をモデル化合物として試験系を評価した。¹⁴C 標識した PBacid を水層あるいは底質へ添加し、¹⁴C/代謝物分布を経時確認した。水層暴露において PBacid は茎葉に速やかに取込まれ、グルコース抱合及びカルボキシル基の還元を受けてアルコールへ変換された。茎葉から根への ¹⁴C 移行は僅かであった。一方、底質暴露では PBacid は根に徐々に取込まれ、同還元に加えて β 環の水酸化を受けた。また、根から茎葉への ¹⁴C 移行は取込まれた総放射能の 1/4 と顕著であった。本試験系により、各経路での動態を個別に評価する事が可能であり、試験系の有用性が明らかとなった。

5種類のフェノールを被験物質に用い、フサモによる取込み/移行/代謝のキネティクスを求めた。¹⁴C 標識した各化合物を水層あるいは底質に添加後、¹⁴C/代謝物分布を分析した。各化合物はいずれの経路においてもフサモに徐々に取込まれた。中でも *p*-ヒドロキシル安息香酸の取込みは両経路で最も多く、根から茎葉への移行も認められた。茎葉への取込み後、各化合物はグルコース抱合体及びその他微量代謝物へ変換された。茎葉暴露における各動態のキネティクスと化合物の物理化学的パラメータを比較したところ、取込みは脂溶性 ($\log K_{ow}$) が中程度の相関を示し、抱合はフェノール水酸基におけるハメット定数ならびに最高被占軌道エネルギーが高い相関を示す事が明らかとなった。

フサモ、藻類及びウキクサを用いて、除草剤フルミオキサジンの蓄積及び代謝挙動を水生植物間で比較した。欧州地域の池における本剤の環境予測濃度（水層、底質）を現実的な暴露濃度として適用した。¹⁴C 標識した被験物質をフサモの水層あるいは底質に添加後、¹⁴C/代謝物分布を分析した。藻類及びウキクサについては水層（底質無し）に被験物質を添加した。本剤は水層及び底質にて加水分解を受けながらフサモ茎葉に徐々に取込まれた。各植物における取込み/蓄積量に顕著な差は認められなかった。茎葉中の主要代謝反応は、テトラヒドロフタロイルの水酸化に続くグルコース抱合、ベンゾオキサジンのアミノ基におけるマロン酸、乳酸及びアセチル抱合であった。マロン酸及び乳酸抱合は藻類で認められず、ウキクサでは各生成割合が異なり、抱合様式の種差が明らかとなった。

以上の結果から、新たに構築した試験系を用いて、フサモによる農薬の代謝挙動の特長を明らかにすることができた。