

A-2 オゾン層破壊物質及び代替物質の排出抑制技術システムに関する研究

(4) 臭化メチルと代替物質の放出抑止技術システムに関する研究

独立行政法人農業環境技術研究所

環境化学分析センター 石井康雄

環境化学分析研究室 殷熙洙

化学環境部有機化学物質研究グループ農薬動態評価ユニット

遠藤正造・小原裕三・石原悟

平成 11～13 年度合計予算額 15,425 千円

(うち、平成 13 年度予算額 4,799 千円)

[要旨]

土壌くん蒸からの臭化メチルの処理量と大気放出量を削減するため、二酸化チタン光触媒含有積層シートを作成し、夏季における実証試験を行った。二酸化チタン光触媒含有積層シートを用いることで、大気への放出量は、処理量(32.8g/m²)の 0.9%にまで削減でき、対照として行ったガスバリアー性フィルムの場合でも 3.7%に削減できた。一般に用いられているポリエチレンフィルム(厚さ:0.05mm)で行った結果では、処理量の 63.8%に達していた。この被覆資材の改良による大気への放出量削減技術は、これまで農家が行ってきた土壌くん蒸処理作業と同様に行えること、新たな機械類を要しないことが特徴である。また、被覆資材下部の臭化メチルの濃度時間積から、現行の処理量(30g/m²)の 2/3 程度にまで削減の可能性があることが示された。また、臭化メチルを含めた土壌くん蒸剤の大気中濃度連続一斉モニタリング方法を検討し、カーボン系吸着剤を充填した捕集管による大気捕集と、熱脱離導入装置を備えたガスクロマトグラムイオントラップ質量分析計の最適化を行った。茨城県下の園芸地帯の阿見町と伊奈町で 2000 年 2～5 月に、銚田町で 9～11 月に大気環境中くん蒸剤濃度の推移を測定した。阿見町では 1,3-ジクロロプロペンが頻繁に検出され、最大で 600μg/m³(8 時間加重平均濃度)を越えた。伊奈町のサンプリング地点は苗生産農家に隣接しており、臭化メチルが土壌くん蒸処理ごとに頻繁に検出され、最大で 900μg/m³を超えた。銚田町では 1,3-ジクロロプロペンとメチルイソチオシアネートが数μg/m³以上の濃度で測定期間中常に検出された。さらに、土壌くん蒸処理されたクロルピクリンと 1,3-ジクロロプロペンの大気放出量を、実際の農耕地条件下で評価する方法の確立と、大気放出量を評価した。処理直後には、くん蒸剤の地表面への拡散が進んでいないため、大きな放出は観測されなかったが、処理 2 日後にクロルピクリンで 353mg/m²/hr、1,3-ジクロロプロペンで 160mg/m²/hr の最大の放出フラックスが観測され、その後漸減していった。被覆期間が 13 日間と長かったため、被覆期間中に被覆資材を通じた大気放出と土壌中での分解が進行し、被覆資材撤去時に大きな放出フラックスは観測されなかった。有効成分処理量に対する積算放出量割合は、クロルピクリンで 24.6%、1,3-ジクロロプロペンで 16.6%であった。

[キーワード]

臭化メチル、土壌くん蒸、オゾン層破壊、放出抑制技術、代替薬剤

1. はじめに

第9回モントリオール議定書締約国会議（1997年）において、臭化メチルの規制に対するさらなる強化の合意がなされ、1991年（日本での生産量10418.9t）を基準年として1999年には25%削減、2001年には50%削減、2003年には70%削減、2005年には全廃されることが決定された。我が国の園芸農業は臭化メチル土壌くん蒸により、その集約的生産体系が維持されているが、未だに臭化メチルに代わり得る現実的な代替薬剤や技術は得られていない。臭化メチルの全廃後には、不可欠用途として規制除外の対象となる余地が残されているが、その条件として臭化メチルの大気への放出量を最小限にする措置や経済的な評価が必要とされており、日本にとってはかなり厳しい状況である。

既に、農業現場では臭化メチルの需要を満たせない状況になっており、主な臭化メチル使用地域の農家は、供給不足に対してこれまでのストックの利用や、単位面積当たりの処理量を減らすことで対処していた。今後は、効果は劣るもののクロルピクリン、1,3-ジクロロプロペン、メチルイソチオシアネート（有効成分）等の既存薬剤で対処しなければならず、これら薬剤の使用量増加が予想される。これら薬剤は、臭化メチルに比べて毒性が5倍から50倍強いにもかかわらず、大気環境中濃度の実態やヒトや環境への影響に関する知見は十分とは言えず、臭化メチルに代わって使用量が増加した場合には、種々の影響が懸念され、大気質に影響を及ぼし得ることが大気シミュレーション等の実験結果により明らかになっている。例えば、1,3-ジクロロプロペンは、大気環境への影響のため、米国カリフォルニア州で1991年に一時使用が禁止されたが、臭化メチルの全廃に対処するために厳しい使用条件を付した上で再度使用が許可された。また、クロルピクリンについては、都市近郊、すなわちVOCs（揮発性有機化学物質）の存在する条件下では対流圏オゾンの生成に無視できない影響があり、光化学スモッグの原因物質としての能力は平均的なVOCsの0.4から1.5倍であるとの報告がある。

土壌くん蒸用臭化メチルの全廃に向けてより安全で効果的な代替技術が望まれており、今後使用量増加が予想される代替薬剤の大気環境中濃度の実態の把握、土壌くん蒸剤全般に関わるリスクの評価、管理及び削減が必要とされている。

2. 研究目的

臭化メチルと代替薬剤の使用方法、使用量等の実態を把握するとともに、日本で一般的に行われている土壌くん蒸方法に適した薬剤施用量と大気放出量の削減技術を開発すること、さらに土壌くん蒸剤使用地域周辺における大気中くん蒸剤濃度の連続モニタリング方法を検討し、環境影響評価を行うことを目的とする。

具体的には、

(1) 臭化メチルによる土壌くん蒸からの臭化メチル大気放出量削減技術の評価、くん蒸時に用いる被覆資材として光触媒含有積層シートを作成し、ガスバリアー性フィルムと比較することで夏季における大気放出量削減効果の実証試験を行った。

(2) 臭化メチルと代替土壌くん蒸剤としてクロルピクリン、1,3-ジクロロプロペン、メチルイソチオシアネート等の大気環境中濃度連続一斉モニタリング法を検討し、茨城県下の園芸地帯における大気環境中濃度の実態を把握することを目的とする。

(3) 土壌くん蒸処理されたクロルピクリンと1,3-ジクロロプロペンの大気放出量を、農耕地条

件下で測定するための方法の確立と、実際に大気放出量を評価し、薬剤の大気放出量削減技術のための基礎的な情報を得ることを目的とする。

3. 研究方法

(1) 臭化メチルと代替薬剤の使用実態調査

世界と日本（都道府県レベル）における臭化メチルと代替薬剤の使用量と使用実態の調査を行った。世界については、UNEP や US.EPA 等から、日本については農林水産省生産局植物防疫課等から情報を入手した。

(2) 夏季における光触媒含有積層シートを用いた臭化メチル大気放出量削減効果の検討

二酸化チタン光触媒含有積層シートは、上部よりガスバリアー層として EVOH (ethylene-vinyl alcohol copolymer 0.06 mm 厚)、二酸化チタン光触媒層 (石原産業 : ST-01、 $3\text{g}/\text{m}^2$)、光触媒粒子支持と光反射層として高密度ポリエチレン繊維製不織シートを用いて、加熱圧着することで一体化を行った。試作した積層シートを用いて本研究所試験圃場 (Hydric Hapludand) において、ガスバリアー性フィルム (Orgalloy film : elf atochem) を対照として実証試験を行なった。臭化メチルの放出量は、クローズドチャンバー法を用いた GC-FID で、また被覆下の臭化メチルと分解生成物はフーリエ変換赤外光音響分光計と GC-FID により測定した。土壌ガス中臭化メチル濃度は、土壌中 30、60、90、120、150cm 深さにサンプリングプローブを各々 2カ所ずつ設置し、ガスタイトシリンジでサンプリングを行った。試験終了後、深さ 100cm まで土壌を採取し、臭化メチル分解生成物の臭素イオン濃度増加量を測定することで、マスバランスの確認を行った。圃場試験は、1999 年 8 月 4 日に行い、臭化メチル土壌くん蒸剤施用量は 500g 缶/ 15m^2 とし、被覆期間は 7 日間とした。

(3) 土壌くん蒸剤の大気中濃度連続モニタリング方法の検討

土壌くん蒸剤使用周辺地域における大気中臭化メチル、クロロピクリン、1,3-ジクロロプロペン、メチルイソチオシアネート等について、1 日より小さな時間分解能で、連続 1 週間以上サンプリングが可能なモニタリング方法の検討を行った。大気サンプリングには、非多孔性高純度グラファイトカーボンブラック ($100\text{m}^2/\text{g}$, 60/80mesh, 190mg) とマクロ孔を有するカーボンモレキュラーシーブ ($1200\text{m}^2/\text{g}$, 60/80mesh, 100mg) をガラス管中に積層充填した捕集管を作成し用いた。捕集管は、連続大気サンプリング装置 (PERKIN ELMER : STS25) に 24 本まで装填可能で、吸引流量 $10\text{ml}/\text{min}$ で 8 時間又は 12 時間吸引捕集し、捕集管は 1 週間毎に交換した。

大気捕集後回収した大気捕集管は、熱脱離濃縮導入装置 (PERKIN ELMER : ATD400) を装備したガスクロマトグラムイオントラップ質量分析計 (VARIAN : 3800GC, Saturn 2000R) を用いて分析した。熱脱離濃縮導入装置の操作条件は、1 次デソープション温度 290°C 、デソープション時間 10 分、2 次のコールドトラップには Air Monitoring Trap (PERKIN ELMER) を用い、コールドトラップ低温温度 4°C 、コールドトラップデソープション温度 300°C 、デソープション時間 5 分、スプリット比は 10 : 1 とした。標準試薬は、EPA 542.2 VOC Mix (SPELCO) にクロロピクリン、メチルイソチオシアネート、ヨウ化メチルを加えたものを用い、土壌くん蒸剤以外の大気汚染物質についても同時に分析を行った。

(4) 大気サンプリング地点と捕集時期

茨城県下の園芸作地帯の阿見町と伊奈町の農家各1戸の住居隣接箇所に、百葉箱の中に納めた連続大気サンプリング装置を各1台設置して、2000年の2～5月にモニタリングを行った。また、2000年の9～11月には、同じく茨城県銚田町にある4戸の農家に連続大気サンプリング装置を各1台、同様に設置してモニタリングを行った。

(5) 土壌くん蒸処理されたクロルピクリンと1,3-ジクロロプロペンの大気放出量の評価

クロルピクリンと1,3-ジクロロプロペンの農耕地からの大気放出量測定には、ポリカーボネート製チャンバー(内容積7.5L)を4個用いた自動ガスクロマトグラフ装置(FID検出器を装備)を製作し、クローズドチャンバー法により測定することを検討した。さらに、ホウケイ酸ガラス製チャンバー(内容積5L)を用いたフロースルーチャンバー法を検討し、くん蒸剤の捕集には高純度グラファイトカーボンブラック(190mg)とマクロ孔をカーボンモレキュラーシーブ(100mg)をガラス管中に積層充填した捕集管を使用し、熱脱離濃縮導入装置(PERKIN ELMER: ATD400)を装備したガスクロマトグラムイオントラップ質量分析計(VARIAN: 3800GC、Saturn 2000R)を用いて分析した。土壌ガス中くん蒸剤のサンプリング方法を検討し、土壌表面、および30、60、90、120、150cmの深さにおける土壌ガス中くん蒸剤濃度の経時変化を測定した。

クロルピクリンと1,3-ジクロロプロペンによる土壌くん蒸からの大気放出量の測定は、当研究所の畑圃場(Hydric Hapludand soil)において行った。くん蒸方法は日本で一般的なマニュアル式灌注器を用いて各々30m²(5m×6m)の圃場に千鳥格子上、17cm深さに注入した(2001年9月26日)。ドロクロール(クロルピクリン80%含有)の場合には1穴当たり3ml(実際の有効成分注入量: 82.0g/m²)、D-Dの場合には1穴当たり2ml(実際の有効成分注入量: 38.2g/m²)であった。注入終了後直ぐに、ポリエチレン製フィルム(厚さ0.05mm)で被覆を行い、くん蒸期間は13日間とし、くん蒸終了後被覆資材を撤去した(10月9日)。試験終了後(10月16日)には、土壌を深さ150cmまで採取し、各くん蒸剤の分解生成物の塩素イオン濃度と生成量を測定し、各くん蒸剤のマスバランスを確認した。また、ホウレンソウを2000年10月18日に播種し、2001年3月4日に収穫後、JA全農ふくれん出荷規格を参考に収量調査を行った。

4. 結果・考察

(1) 土壌くん蒸用臭化メチルと現在代替として考えられている主な薬剤の適用範囲と効果を表1に示す。臭化メチルに比較していずれの薬剤も適用範囲と効果が劣り、ウィルスに対して効果のある薬剤は臭化メチルのみである。また、土壌くん蒸剤の種類による作物収量への影響が非常に大きいため、諸外国では臭化メチルをこれら薬剤で代替した場合における作物収量等の経済的影響評価が盛んに行われている。さらに、いずれの薬剤も日本での登録年度は比較的古く、新規土壌くん蒸剤の開発は困難であることが理解できる。米国産業衛生専門家会議(ACGIH)による8時間加重平均暴露限界値(TLV-TWA)で毒性の程度を比較すると、臭化メチルに比べて1,3-ジクロロプロペンでは5倍、クロルピクリンでは50倍毒性が強く、単に臭化メチルに代わって、これら薬剤の使用量が増加した場合には種々の影響が懸念される。

表1 臭化メチルと代替薬剤の比較

	臭化メチル クロルピクリン 1,3-ジクロロプロペン メチルイソチオシアネート ³⁾			
分子式	CH ₃ Br	CCl ₃ NO ₂	C ₃ H ₄ Cl ₂	C ₂ H ₃ NS
日本での登録年	1957	1948	1950	1976
適用範囲と効果 ¹⁾				
ウイルス	○	×	×	×
細菌	○	○	×	◎
糸状菌	◎	◎	×	◎
線虫	◎	○	◎	◎
土壌害虫	◎	◎	○	○
雑草	◎	△	×	○
毒劇物の分類	劇物	劇物	普通物	劇物
許容濃度 ²⁾ ppm (mg/m ³)	5 (60)	0.1 (0.67)	1 (4.5)	-

¹⁾ ◎ 効果高い；○ 有効；△ 効果があるが不十分；× 効果なし
(社)日本くん蒸技術協会による一般的な評価。

²⁾ ACGIH (米国産業衛生専門家会議)の TLV-TWA (8時間加重平均曝露限界値)。

³⁾ 有効成分でまとめた。

日本における臭化メチルと代替薬剤の原体出荷量の推移を表2に示す。臭化メチルは、1994年に原体出荷量が11,414tに達し、2000年には6648.3tまで減少した。臭化メチルを用いた主な農薬として、土壌くん蒸用臭化メチルくん蒸剤(97.5～99.5%)、検疫専用臭化メチルくん蒸剤(98～99.5%)があり、1998年出荷量は各々5736t、1659.1tで、臭化メチルくん蒸剤のうち77.5%が土壌くん蒸用途であった。2000年には、土壌くん蒸用4039.6t、検疫専用1625.2tと依然71.3%が土壌くん蒸用途であった。日本全体では、臭化メチルの出荷量減少に伴い、他のくん蒸剤が増加している傾向が見られる。しかし、都道府県レベルで各くん蒸剤の有効成分出荷量を集計して解析を行った結果、代替薬剤への移行、普及とは関連するものではなかった。これは、臭化メチルと代替薬剤で使用対象作物や地域が異なっていることが原因であり、2000年までの出荷量の推移は互いに独立したものであった。そのうち臭化メチルの使用量の大きな上位6県について、各くん蒸剤の有効成分出荷量推移を表3に示す。

農家等を現地調査した結果、代替薬剤への移行は対象病虫害への効果が十分でないために進んでおらず、以前に購入保管した臭化メチルの使用や処理量の削減等の工夫による結果であった。日本における臭化メチルの標準的な施用量は15～30g/m²と欧米の60～100g/m²に比較すると既に十分に小さい。以前は、作業性や効果等の面で過剰な処理量の場合があり、これまではある程度の処理量の削減の余地があった。しかし、臭化メチルを入手できなかった農家も既にでており、臭化メチル出荷量の一層の削減が行われることへの対応がより困難となること予想される。

2001年度、高知県窪川町の露地栽培ショウガにおける代替薬剤普及状況の調査結果を表4に示す。臭化メチル以外の薬剤を使用している例の殆どが農業改良普及センター等による現地実証試験であり、使用面積比率ではわずかに7.2%であり、この結果からも代替薬剤への移行・普及が進んでいないことがわかる。

表2 日本の臭化メチルと代替薬剤原体¹⁾の出荷量推移

年度 ²⁾	臭化メチル	クロルピルリン	D-D	ダゾメット	メチルイソチオシアネート	カーバム
1981	5069.6	7011.0	6105.0	0.0	149.0	0.0
1982	5555.0	4602.0	6780.0	0.0	63.0	0.0
1983	6427.0	4241.0	7035.0	0.0	110.0	0.0
1984	7374.0	6570.0	10061.0	48.0	254.0	0.0
1985	6852.0	9301.0	6315.0	93.0	268.0	0.0
1986	6893.0	5284.0	5295.0	83.0	207.0	0.0
1987	8220.0	7554.0	5606.0	43.0	79.0	0.0
1988	8377.0	7903.0	8025.0	102.0	173.0	0.0
1989	8502.0	7772.0	9460.0	76.0	277.0	0.0
1990	9881.0	7800.0	7808.0	73.0	223.0	0.0
1991 ³⁾	10418.0	7178.0	8343.0	107.0	257.0	0.0
1992	10312.0	6951.0	7604.0	205.0	214.0	0.0
1993	10623.0	8695.0	6932.0	1064.0	202.0	0.0
1994	11414.0	7656.0	11285.0	1152.0	222.0	10.0
1995	10659.0	8627.0	10311.0	1272.0	209.0	145.0
1996	9330.0	8408.0	8696.0	1615.0	219.0	1183.0
1997	8384.8	9989.0	8122.4	1932.0	222.6	670.2
1998	7755.6	8746.7	13892.1	2620.1	183.2	463.0
1999	6806.6	8275.8	13992.1	2839.7	160.2	311.7
2000	6648.3	9314.2	10699.7	3129.0	221.8	361.8

¹⁾ (国内原体出荷量) = (国内原体生産量) + (原体輸入量) - (原体輸出量)

²⁾ 年度とは、農薬年度であり1998年度とは1997年10月から1998年9月までを示す。

³⁾ モントリオール議定書締約国会議での基準年。

農薬要覧をもとに作成。

表3 臭化メチル出荷数量上位5県における臭化メチル製剤と代替薬剤の出荷量推移

年度	臭化メチル ¹⁾	クロルピクリン ²⁾	D-D ³⁾	MITC ⁴⁾	臭化メチル ¹⁾	クロルピクリン ²⁾	D-D ³⁾	MITC ⁴⁾
高知県					千葉県			
1994	1221.9	56.5	25.9	44.3	464.3	345.7	1983.7	83.3
1995	1194.4	114.0	27.6	38.5	486.5	418.5	1807.0	72.3
1996	1184.6	36.8	19.1	33.6	448.7	402.4	1896.7	87.9
1997	1217.6	90.0	18.7	43.7	396.3	443.3	1810.1	94.0
1998	1080.4	116.9	18.7	60.3	369.7	396.3	2015.7	103.9
1999	831.9	48.9	17.9	90.6	379.8	451.5	1965.8	164.6
2000	788.5	86.6	15.4	125.7	304.9	483.0	1953.4	150.3
熊本県					愛知県			
1994	521.1	307.5	666.9	36.4	643.9	209.5	614.1	62.5
1995	485.1	256.0	538.0	47.3	579.1	192.4	558.1	61.9
1996	351.5	257.5	696.1	57.5	547.9	178.2	631.6	78.1
1997	458.5	270.1	734.6	56.3	500.9	177.2	598.2	107.1
1998	569.1	468.7	747.9	79.0	415.6	237.5	606.5	144.5
1999	446.6	567.2	679.2	96.8	385.0	229.7	602.9	139.0
2000	354.0	547.7	666.9	116.1	322.9	213.1	630.3	135.6
宮崎県					茨城県			
1994	570.6	423.4	1222.0	31.8	484.6	519.9	1171.0	135.2
1995	611.8	547.3	1136.0	32.6	591.4	686.3	891.4	130.4
1996	557.8	522.5	1076.1	29.4	473.7	700.1	1109.4	148.9
1997	524.0	485.1	1022.0	36.4	261.3	825.1	1047.2	184.2
1998	487.0	450.4	980.3	48.0	315.5	721.5	990.5	209.4
1999	381.7	440.2	774.1	36.5	290.8	799.9	1085.4	265.1
2000	333.9	344.9	980.0	40.6	216.8	770.8	1312.6	254.9

¹⁾ 臭化メチルくん蒸剤 (97.5~99.5%)、臭化メチルくん蒸剤 (検疫専用98~99.5%) の合計。

²⁾ クロルピクリンくん蒸剤 (80、99.5%)、クロルピクリンくん蒸剤 (70%錠剤) の合計。

³⁾ D-D剤 (55、92%)

⁴⁾ カーバム剤 (50%)、メチルイソチオシアネート油剤 (20%)、カーバムナトリウム塩液剤 (30%)、ダゾメット粉粒剤 (95、98%) の合計。

農薬要覧をもとに作成。

表4 臭化メチル代替薬剤の普及状況（高知県窪川町における露地ショウガ栽培、2001年*）

薬 剤 名	使用面積 (ha)	農家戸数 (戸)	備考
ダゾメット剤	6.30	20	一部試験圃場
クロルピクリン	錠剤	2	一部試験圃場
	テープ剤	1	試験圃場
カーバムナトリウム塩	0.50	1	一部試験圃場
ソイリーン	0.15	2	一部試験圃場
サイロン**	6.00	-	団体
全 体	約 100.00	約120	

*高知県高幡農業改良普及センター 原 守男 調べ

**臭化メチル (32%) +クロルピクリン (14%) +ゲル化剤等 (54%)

(2) 臭化メチルによる土壌くん蒸からの大気放出量は、処理量に対する積算放出割合で光触媒含有積層シートの場合には0.9%、ガスバリアー性フィルム (Orgalloy film:elf atochem) の場合には3.8%であった (図1, 表5)。従来のポリエチレンフィルム (厚さ 0.05mm) で同時季に行った結果では、大気放出量が63.8%に達していたので、光触媒含有積層シートとガスバリアー性フィルムのどちらも十分な大気放出削減効果が得られることが確認できた。また、ガスバリアー性フィルムを用いて冬季に行った結果では、大気への放出量は25%であったことから、ガスバリアー性フィルムのみでも夏季には大きな放出削減効果が得られることが確認できた。これは土壌表面における光分解以外に、土壌表面温度が70℃に達したため、臭化メチルの分解反応が促進した結果である (図2, 図4)。被覆資材下の臭化メチル濃度は、夏季にはバリアー性フィルム、光触媒含有積層シートのいずれの場合にも投薬初期に20,000ppm 近くに達し、その後2～3日間は両者に顕著な濃度差は認められなかった (図3)。被覆資材撤去直前には、臭化メチル濃度はいずれの場合にも数 ppm にまで削減されていた。気温が高く日射の強い夏季においても、薬効を得るための十分な臭化メチルの濃度時間積が確保できることから (図3)、夏季においてもこの技術の適用が可能であると考えられる。図4と表5から判断すると、被覆期間中に大気への放出と土壌中での分解がほぼ完結しており、被覆資材の撤去による臭化メチルの大きな放出は観測されなかった。また、臭化メチルの濃度時間積から判断すると、ガスバリアー性フィルムと光触媒含有積層シートのどちらの場合においても、現行のポリエチレンフィルム (厚さ 0.05mm) を用いた薬剤処理量 (30g/m²) の2/3程度にまで処理量の削減の可能性があることが示された。

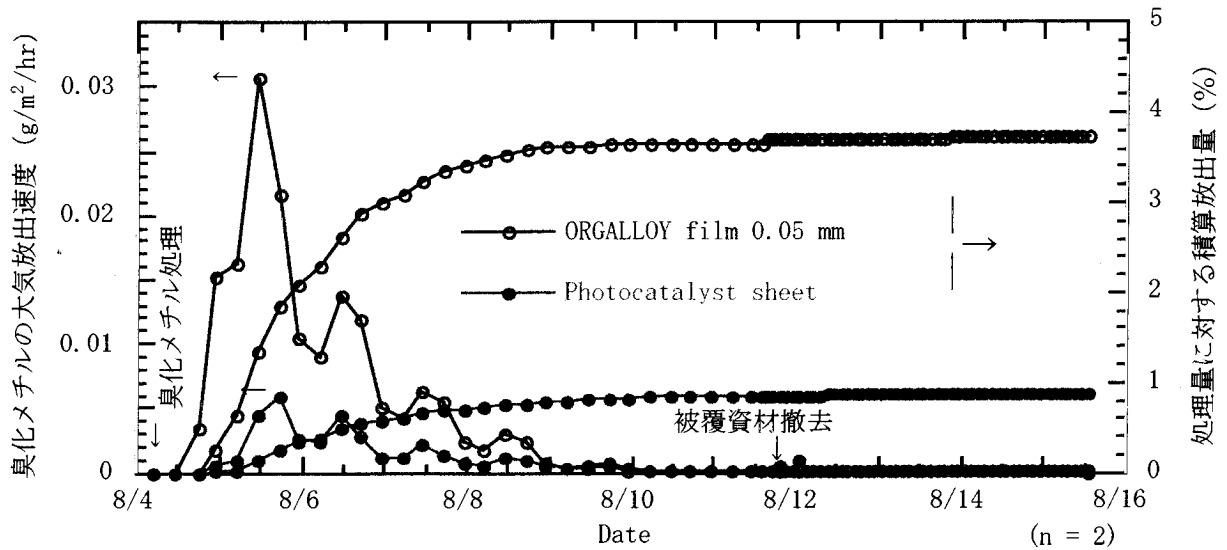


図1 光触媒担持積層シートを用いた臭化メチル放出抑制実験結果
 (対照：バリアー性のORGALLOY film 0.05mm)
 (農業環境技術研究所：1999年8月4日～)

表5 光触媒含有積層シートによる臭化メチルの大気放出量削減効果

(%)	バリアー性フィルム (ORGALLOY film)	光触媒含有積層シート
大気への積算放出割合	3.74	0.89
被覆期間中	3.69	0.85
被覆資材撤去後	0.05	0.04
土壌中での分解	88.65	90.20
マスバランス合計	92.39	91.09

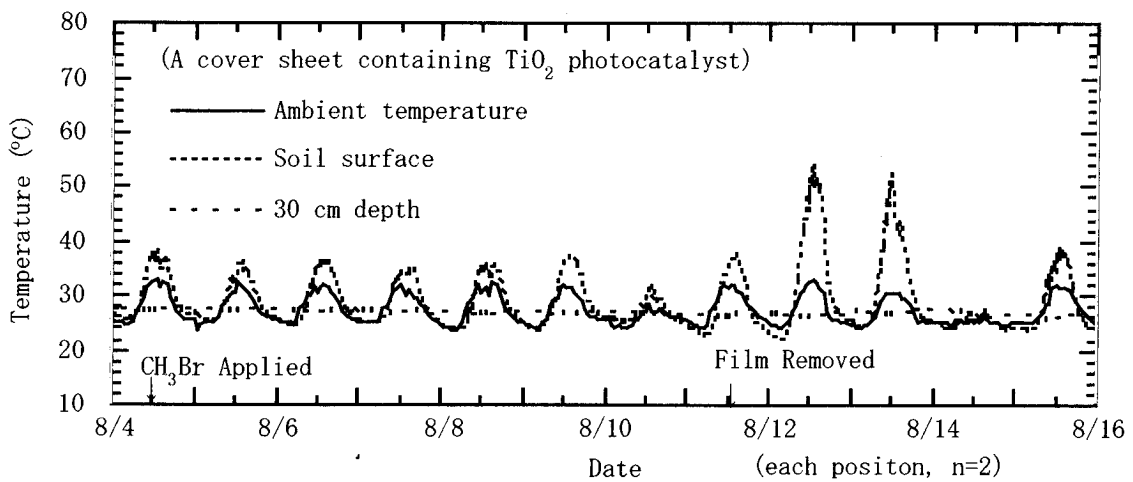
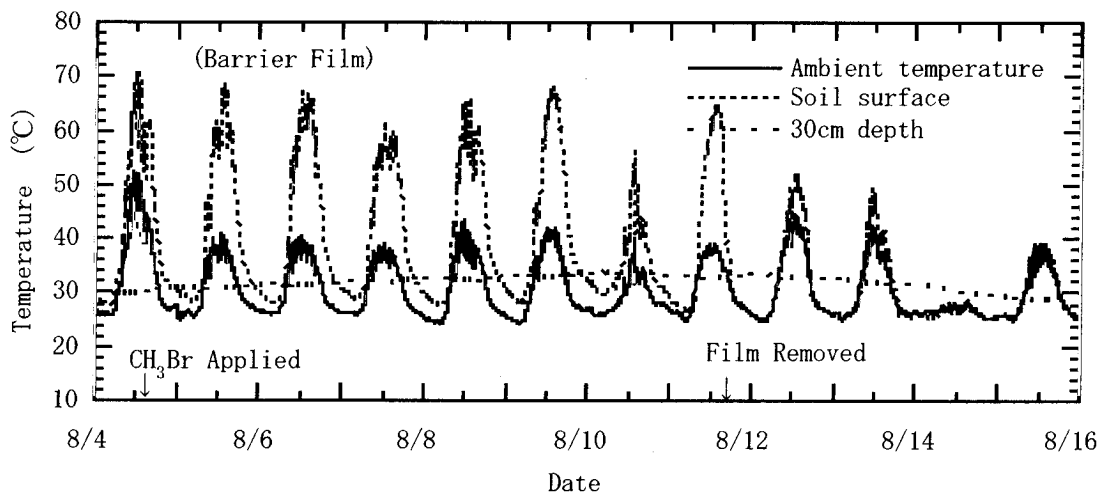
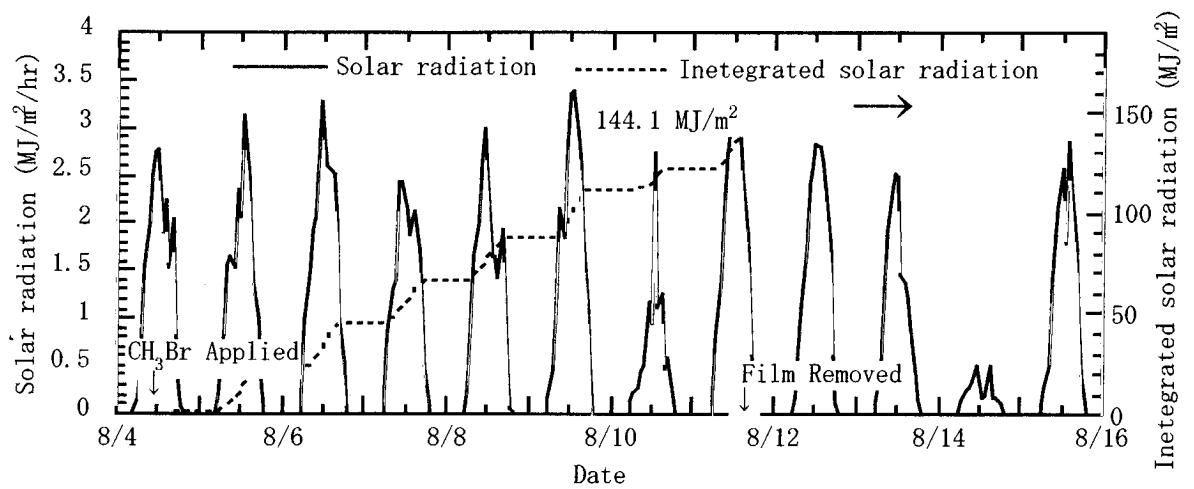


図2 試験期間中の日射量、外気温、地温などの気象条件

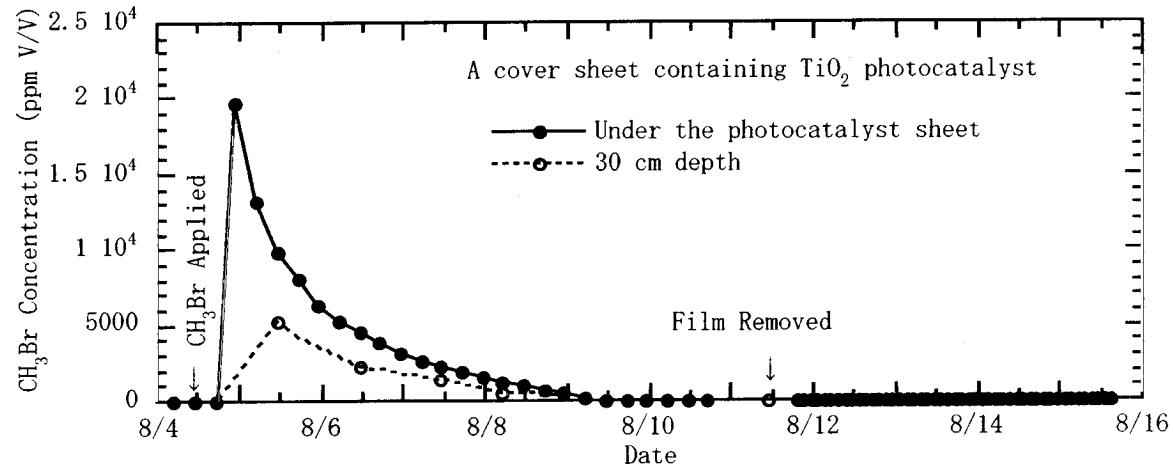
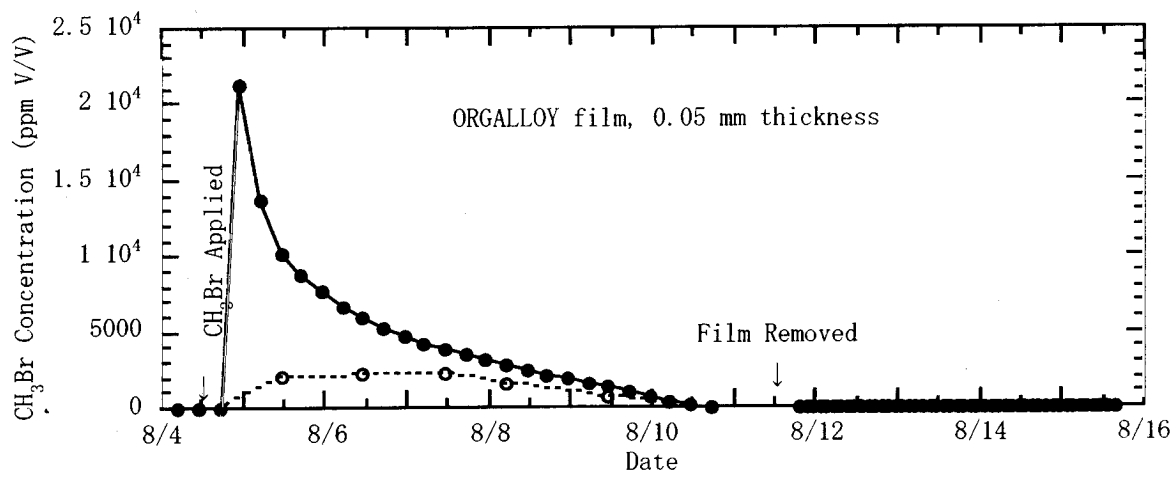


図3 土壤ガス中の臭化メチル濃度の推移

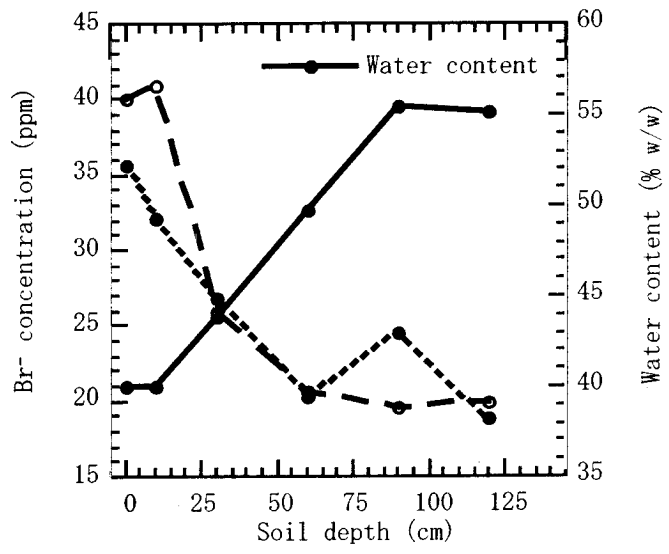


図4 臭化メチル土壤くん蒸処理後の土壤中臭素イオン (Br⁻) 濃度 (生土当たり) と土壤水分含量

- - -○- - ORGALLOY film
- ● - Photocatalyst sheet

(3) 大気中くん蒸剤濃度モニタリング法として、熱脱離型のカーボン系吸着剤の捕集管を用いた連続大気サンプリングと加熱脱離導入装置を備えたガスクロマトグラムイオントラップ質量分析計が適当であると判断し、最適化を行った(図5)。カーボン系吸着剤は、非多孔性高純度グラファイトカーボンブラック(100m²/g, 60/80mesh, 190mg)とマクロ孔を有するカーボンモレキュラーシーブ(1200m²/g, 60/80mesh, 100mg)のマルチベッド型とすることで幅広い揮発性を持つくん蒸剤の一斉捕集が可能となり、捕集管を25本まで装填できるサンプリング装置を用いて、8時間/1本の吸引時間で連続8日間のモニタリングが可能となった。大気捕集後回収した大気捕集管は、熱脱離濃縮導入装置(PERKIN ELMER: ATD400)を装備したガスクロマトグラムイオントラップ質量分析計(VARIAN: 3800GC、Saturn 2000R)を用いて分析した。熱脱離濃縮導入装置の操作条件は、1次デソープション温度290℃、デソープション時間10分、2次のコールドトラップにはAir Monitoring Trap(PERKIN ELMER)を用い、コールドトラップ低温温度4℃、コールドトラップデソープション温度300℃、デソープション時間5分、スプリット比は10:1とした。標準試薬は、EPA 542.2 VOC Mix(SPELCO)にクロロピクリン、メチルイソチオシアネート、ヨウ化メチルを加えたものを用い、土壌くん蒸剤以外の大気汚染物質についても同時に分析を行った。臭化メチル、1,3-ジクロロプロペン、クロロピクリン、メチルイソチオシアネート等の物理化学的性質が大きく異なるものを、ppb(v/v)又はµg/m³以下のレベルまで同時モニタリング可能であった。多湿条件においても、水による捕集・分析への影響を小さくすることが可能であり、雨天時の大気中くん蒸剤濃度を得ることができた。また、ベンゼン、トルエン等は、比較的大気中濃度が一定であるので、サンプリングや分析時のエラーの指標に使用可能であった。

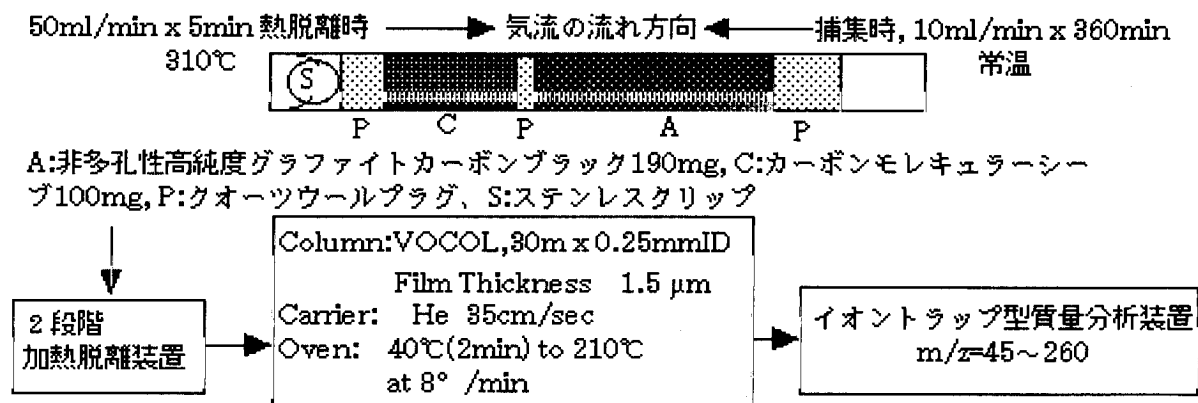


図5 作成したマルチベッド熱脱離型捕集管と大気中くん蒸剤一斉分析法の概要

(4) 園芸作地域における大気中土壌くん蒸剤濃度のモニタリング

①茨城県阿見町と伊奈町での土壌くん蒸剤の大気モニタリング

阿見町のサンプリング地点周辺には、1,3-ジクロロプロペンを使用している農家が多く、1,3-ジクロロプロペンが頻繁に検出され、1,3-ジクロロプロペンの物理化学的性質から検出期間は週の単位で長期持続し、最大検出濃度は600µg/m³(8時間加重平均濃度)を越えた(図6)。伊奈町のサンプリング地点は、苗生産農家に隣接しており、臭化メチルが土壌くん蒸処理ごとに検出された。最大検出濃度は900µg/m³を超えたが、臭化メチルの物理化学的性質から比較的短時間で減衰した(図7)。気象観測の結果から、測定期間中、特に優先する風向はなかったが、捕集地点は最近隣の土壌くん蒸処理圃場に対して風上側になる頻度が高く、最近隣の土壌くん蒸処理

圃場の影響は相対的に小さいと思われる(図8)。このモニタリングの結果は、1,3-ジクロロプロペンが1991年に米国カリフォルニア州で使用禁止になった濃度の数倍も高く、代替薬剤による大気汚染が予想以上に進行していることを確認した。

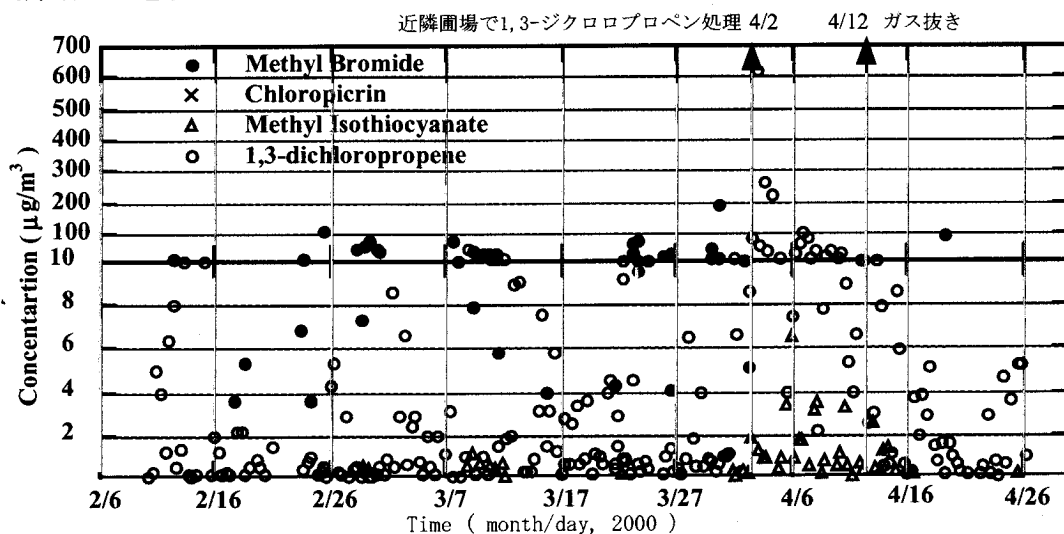


図6 大気環境中土壌くん蒸剤濃度の推移、茨城県阿見町 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、8時間加重平均濃度)

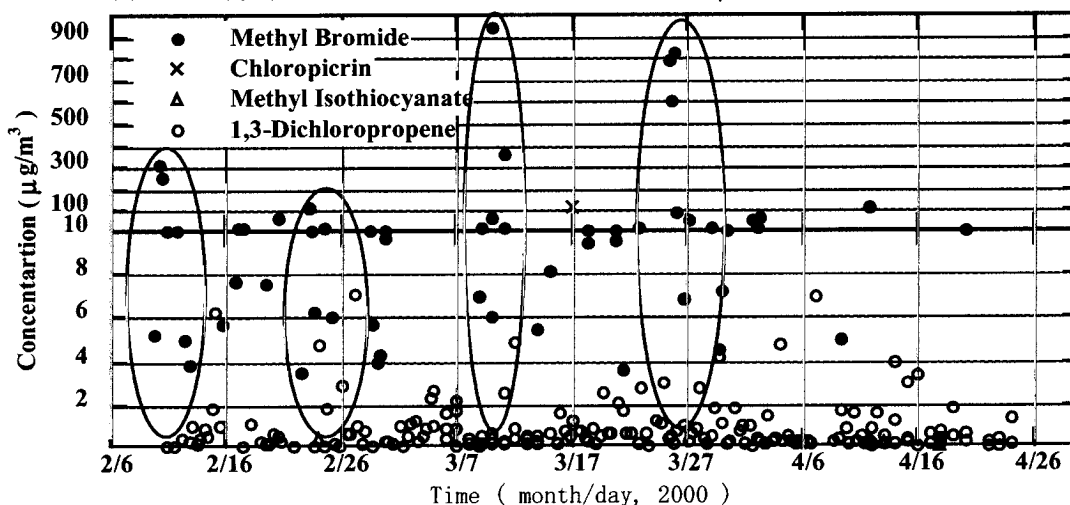
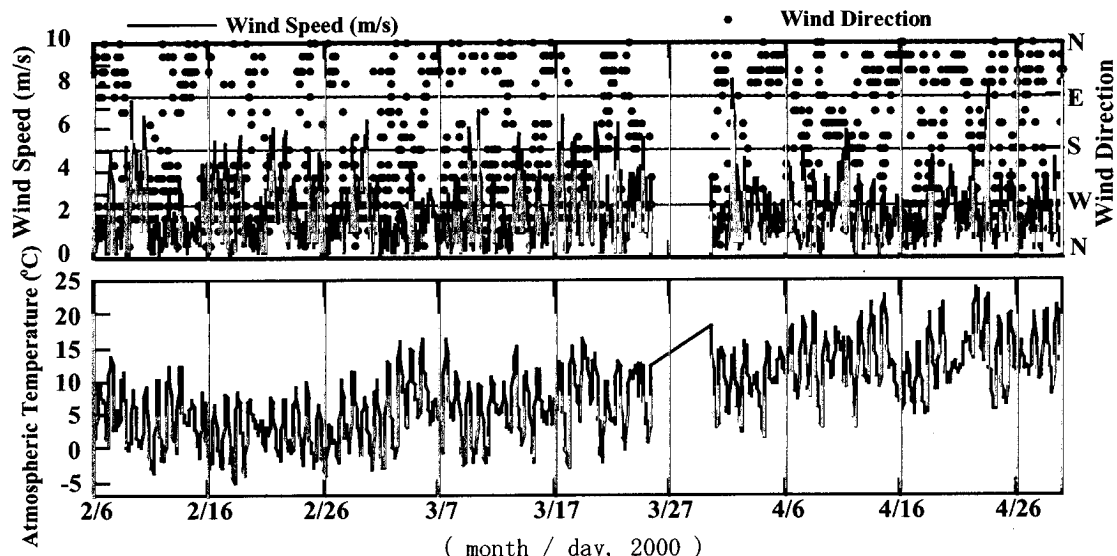


図7 大気環境中土壌くん蒸剤濃度の推移、茨城県伊奈町 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、8時間加重平均濃度)



(阿見町と伊奈町のほぼ中間に位置する農業環境技術研究所で観測)

②茨城県銚田町での土壌くん蒸剤濃度の大気モニタリング

銚田町でのモニタリングの結果、1,3-ジクロロプロペン、クロロピクリン、メチルイソチオシアネートが測定期間中、数 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 以上の濃度で検出された(図9-1)。これは、銚田町のサンプリング地点周辺では多くの作物種が栽培され、各農家が異なった時期に土壌くん蒸処理を行っているためである。サンプリング地点(A農家の母屋近く)では、クロロピクリンが検出頻度は低いけれども突発的に高濃度で検出され最高で $300\mu\text{g}/\text{m}^3$ に達し、D-Dは検出頻度も高く常に数 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ から $10\mu\text{g}/\text{m}^3$ で推移し、 $10\mu\text{g}/\text{m}^3$ を長い期間超えることもあり、最高で $230\mu\text{g}/\text{m}^3$ に達した。この地区での特徴は、メチルイソチオシアネートの検出頻度が高いことで、これは茨城県でダゾメット(dazomet)の使用量が大きいことと関係があると考えられる。

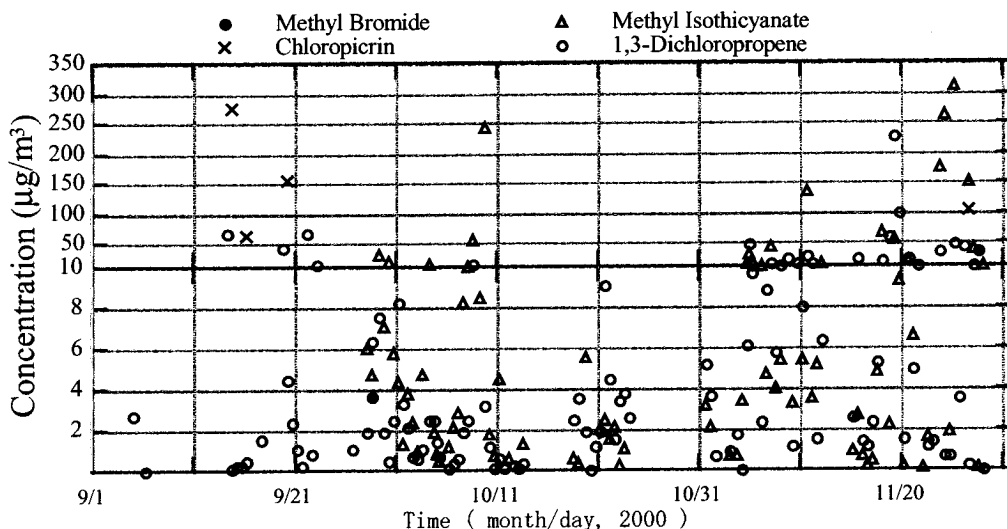


図9-1 大気環境中土壌くん蒸剤濃度の推移、茨城県銚田町A農家 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、8時間加重平均濃度)

サンプリング地点(B農家)では、1,3-ジクロロプロペンが一時的に $1400\mu\text{g}/\text{m}^3$ に達し、他の地点(C農家、D農家)でも同様な傾向であった(図9-2,3,4)。このモニタリングの結果は、1,3-ジクロロプロペンが1991年に米国カリフォルニア州で使用禁止になった濃度よりも高く、代替薬剤による大気汚染が予想以上に進行していることをこの地域でも確認した。

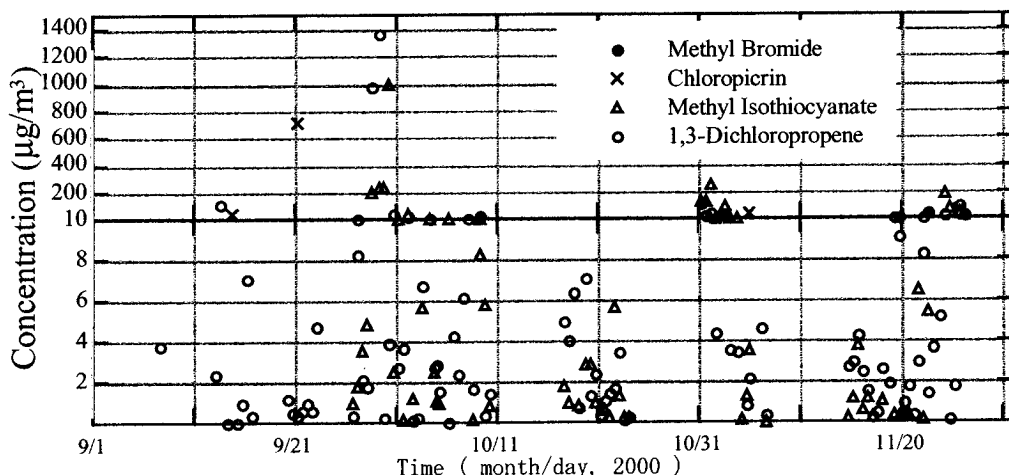


図9-2 大気環境中土壌くん蒸剤濃度の推移、茨城県銚田町B農家 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、8時間加重平均濃度)

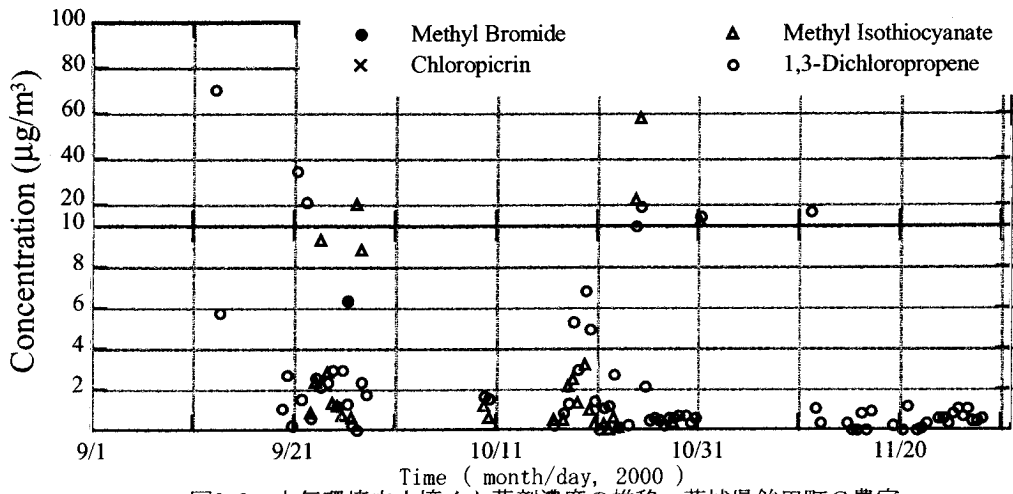


図9-3 大気環境中土壌くん蒸剤濃度の推移、茨城県銚田町C農家
($\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、8時間加重平均濃度)

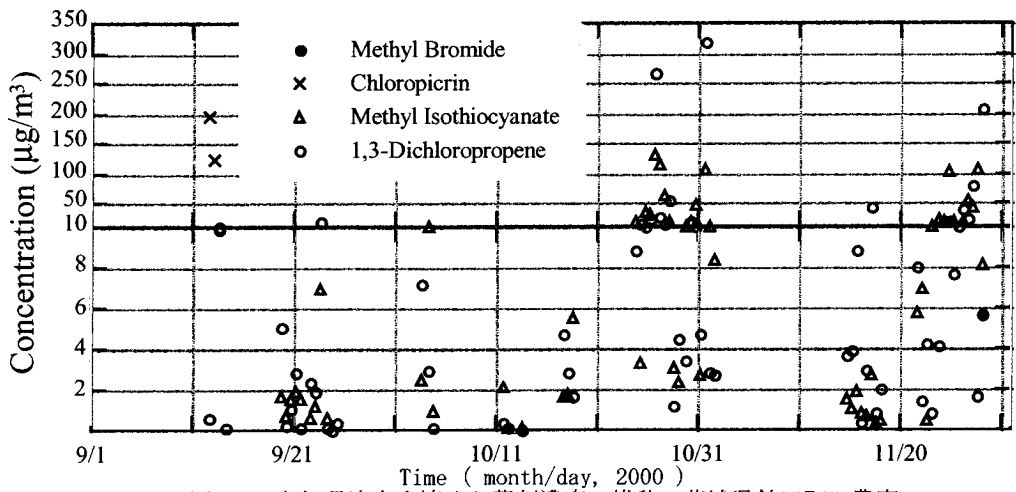


図9-4 大気環境中土壌くん蒸剤濃度の推移、茨城県銚田町D農家
($\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、8時間加重平均濃度)

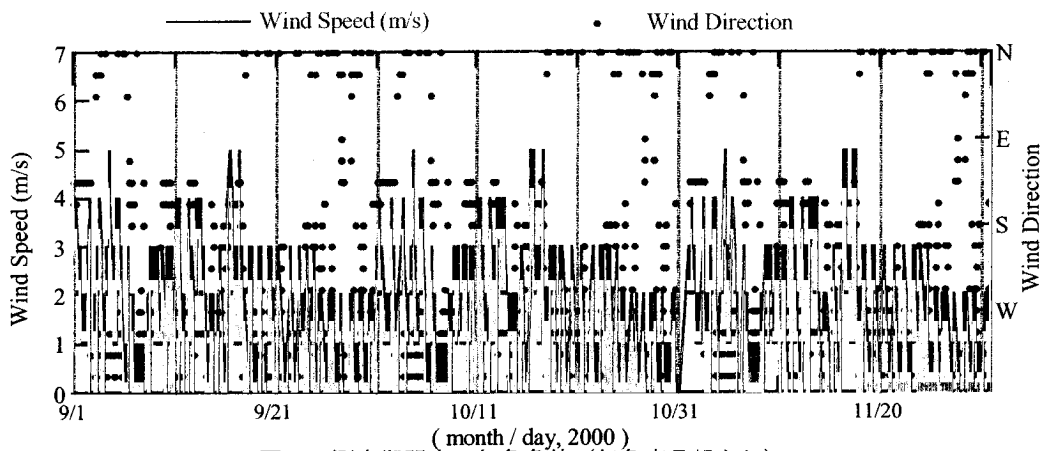


図10 測定期間中の気象条件 (気象庁月報より)

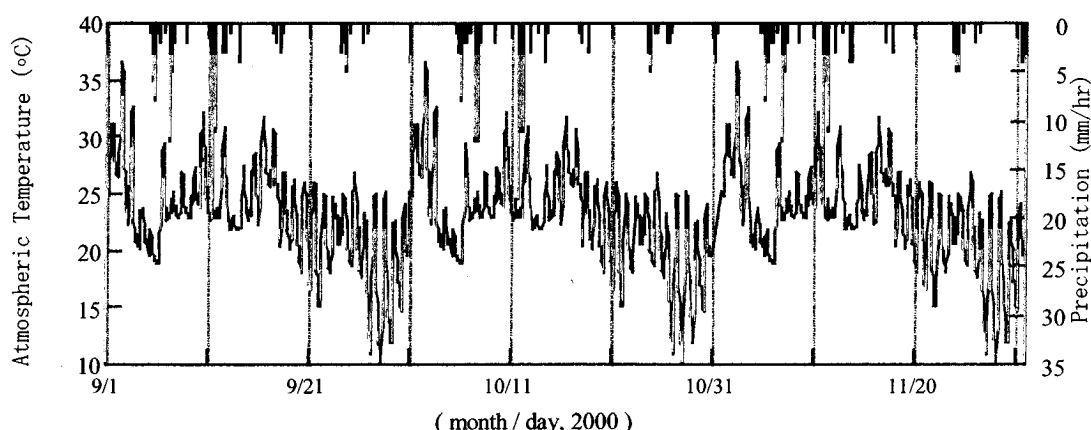


図11 測定期間中の気象条件（気象庁月報より）

(5) 土壌くん蒸処理されたクロルピクリンと 1,3-ジクロロプロペンの大気放出量の評価

クロルピクリンと 1,3-ジクロロプロペンの大気放出量の測定方法を検討した。フロースルーチャンバー法では、流通する大気中のくん蒸剤の濃度レベルが低いいため、捕集剤を用いてくん蒸剤を濃縮捕集する必要があるが、捕集装置内で水蒸気が凝縮し、GC-MS 分析への影響が見られた。クローズドチャンバー法を用いた場合には、1 時間のチャンバー設置時間で GC-FID による分析にも十分な感度を得ることができ、水の凝縮に関する問題も生じなかった。

クローズドチャンバー法によって測定したクロルピクリンと 1,3-ジクロロプロペンの大気放出フラックスの推移と有効成分処理量に対する積算放出量割合を図 12 に示す。処理直後には、くん蒸剤の地表面への拡散が進んでいないため、大きな放出は観測されなかった。処理 2 日後に、クロルピクリンで $353\text{mg}/\text{m}^2/\text{hr}$ 、1,3-ジクロロプロペンで $160\text{mg}/\text{m}^2/\text{hr}$ の最大の放出フラックスが観測され、その後漸減していった。臭化メチルの放出挙動とは異なり、放出フラックスへの日射の影響は小さく、日内変動も比較的小さかった。これは、臭化メチルに比較して、分子量が大きいこと等によってポリエチレンフィルムに対する透過速度への温度の影響が比較的小さいためと考えられる。また、被覆期間が 13 日間と長かったため、被覆期間中に被覆資材を通した大気への放出と土壌中での分解が十分に進行したために、被覆資材撤去による大きな放出フラックスは観測されなかった。有効成分処理量に対する積算放出量割合は、クロルピクリンで 24.6%、1,3-ジクロロプロペンで 16.6%に達した。土壌中でくん蒸剤が分解し生成する塩素イオンを分析することで、処理した土壌くん蒸剤のマスバランスを確認したところ、クロルピクリンで 93.1%、1,3-ジクロロプロペンで 79.6%となり、今回の結果は信頼できるデータと考える。

1,3-ジクロロプロペンの場合には、一般的に無被覆でくん蒸処理が行われているので、実際の農耕地からの放出量は今回の結果と比較して実際にはかなり大きいことが予測される。今後、これらのくん蒸剤の使用量増加が予想される状況下、以上の結果をもとにして、さらに種々の条件下での放出量評価と、大気放出量を削減する技術が望まれる。大気へ放出した大部分は、被覆期間中であることから、ガスバリアー性被覆資材の応用が、大気への放出抑制技術として有望であると考えられる。

また、土壌くん蒸処理後ハウレンソウを栽培し、クロルピクリンと 1,3-ジクロロプロペンの収量への影響を調査したが、耕作歴がなく連作障害が発生しない、土壌病害虫の発生もなかったに

もかかわらず、顕著な収量への影響が認められ、クロロピクリン>1,3-ジクロロプロペン>無処理の順であった(図15と図16)。試験区の都合で臭化メチルによる処理が行えなかったが、一般的に臭化メチルの効果がこれら薬剤より優れているため、収量への効果はより大きいものと思われる。

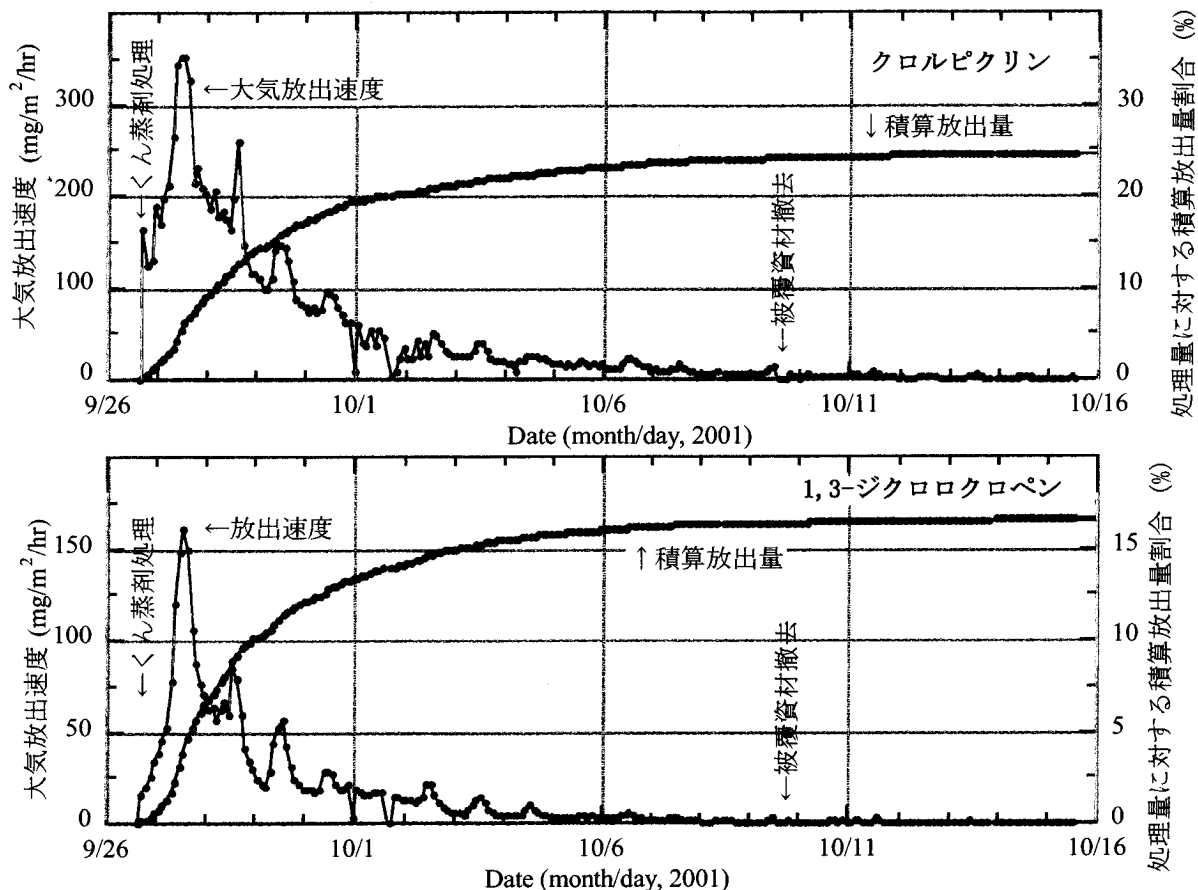


図12 土壌くん蒸処理されたクロロピクリンと1,3-ジクロロプロペンの大気への放出
(ポリエチレンフィルム:厚さ0.05mm)
1,3-dichloropropene = cis-1,3-dichloropropene + trans-1,3-dichloropropene

表6 土壌深さによるくん蒸剤の濃度時間積* (C*T: mg L⁻¹ hr)

土壌深さ (cm)	クロロピクリン		1,3-ジクロロプロペン	
	C*T	最大濃度** (mg/L)	C*T	最大濃度** (mg/L)
0	6.3x10 ²	7.86	2.4x10 ²	5.27
15	6.8x10 ²	7.24	3.2x10 ²	5.10
30	1.7x10 ²	1.42	5.9x10 ²	1.38x10
60	1.8x10 ⁻¹	5.00x10 ⁻³	9.2x10	1.90
90	-	N. D.	2.0x10	9.08x10 ⁻¹
120	3.7x10 ⁻¹	7.78x10 ⁻³	6.8x10	1.32

*C被覆期間: 306 hrs

**定量限界: クロロピクリン: 0.005 mg/L

cis-1,3-ジクロロプロペン: 0.0005 mg/L

trans-1,3-ジクロロプロペン: 0.0006 mg/L

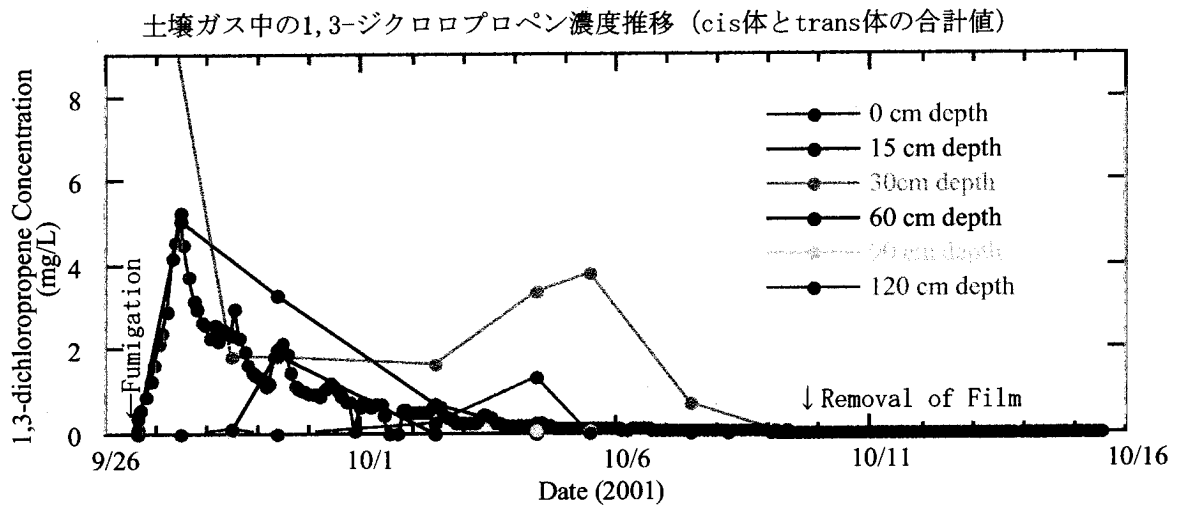
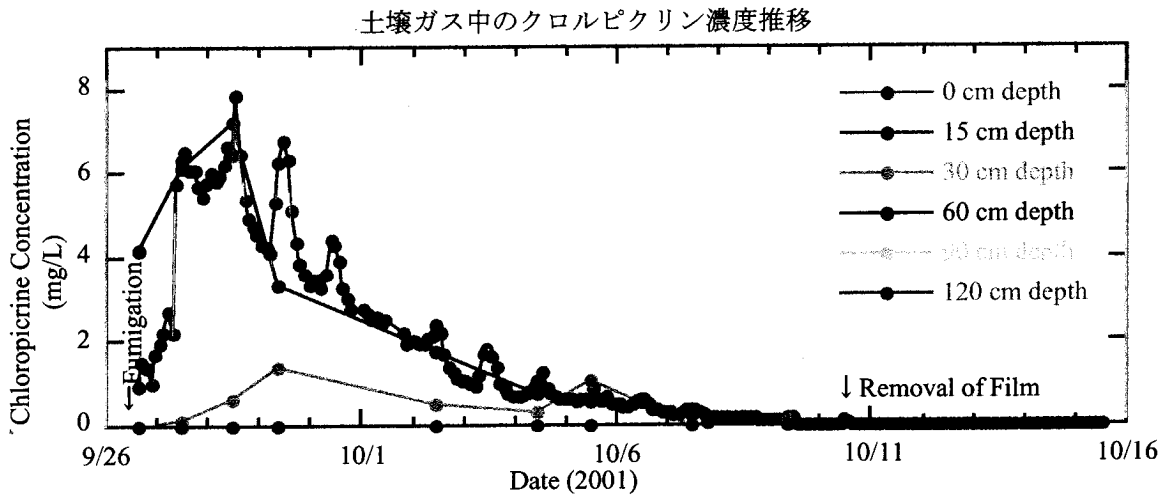


図13 土壤ガス中のくん蒸剤濃度の推移

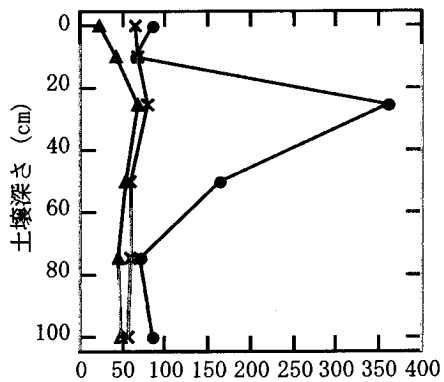


図15 くん蒸処理後Cl⁻濃度 (mg/kg, 乾土当たり)

● クロルピクリン処理区
 × 1,3-ジクロロプロペン処理区
 ▲ 無処理区

表7 くん蒸処理における薬剤のマスバランス (%)

(%)	クロルピクリン	1,3-ジクロロプロペン
大気への放出	24.5	16.6
被覆期間中	24.1	16.4
被覆資材撤去後	0.4	0.2
土壤中での分解*	68.6	63.0
計	93.1	79.6

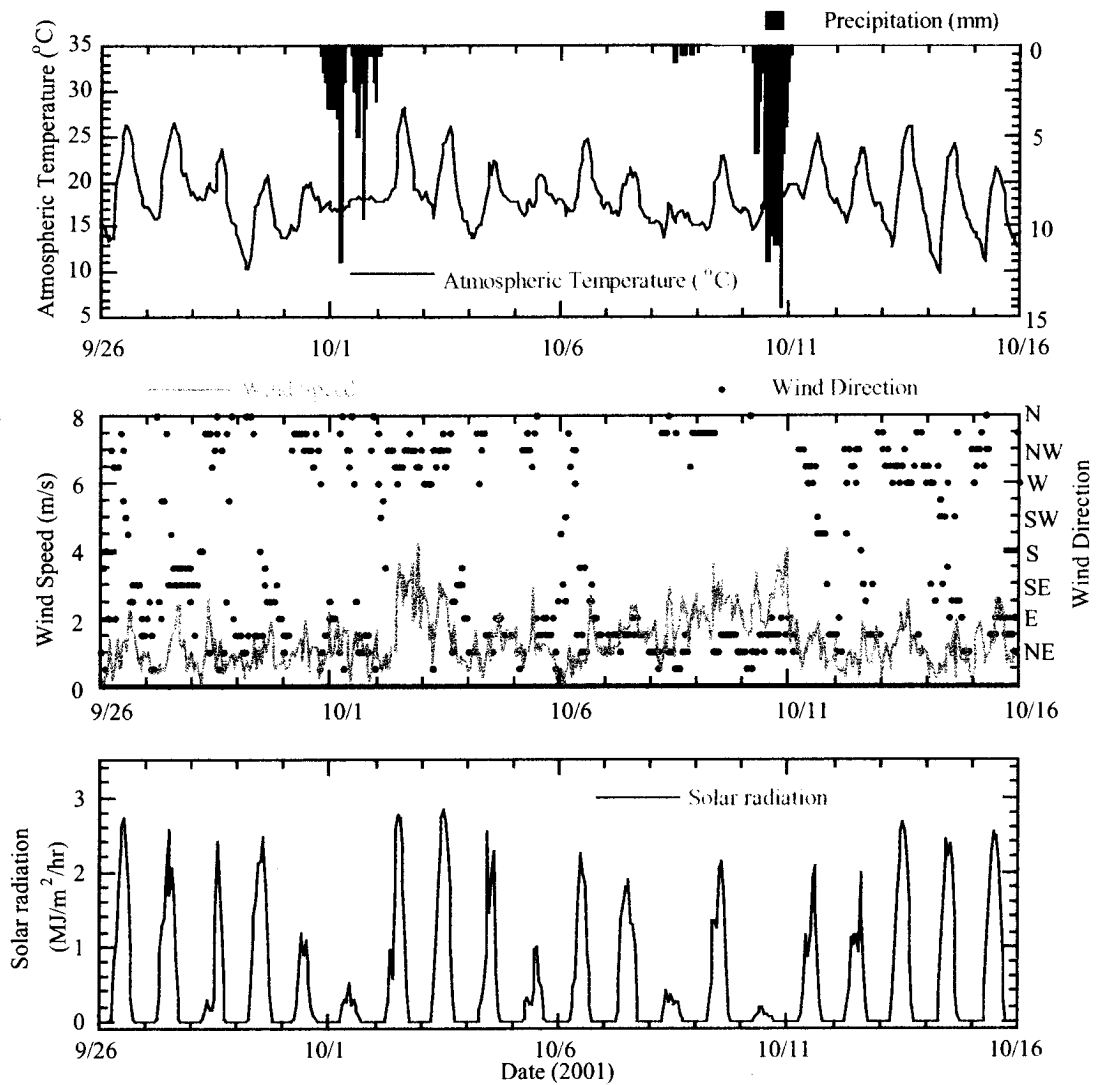


図14 測定期間中の気象条件

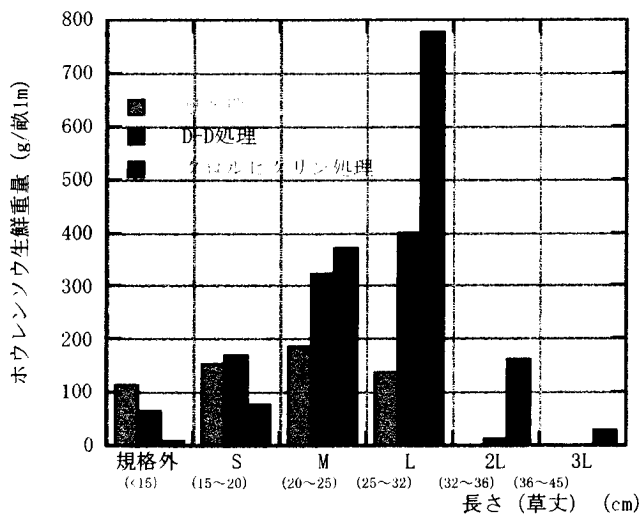


図15 異なる土壌くん蒸処理によるホウレンソウの規格別収量調査 (農業環境技術研究所圃場) 2000年10月18日播種 2001年 3月4日収量調査 (規格は、JA全農ふくれん出荷規格による)

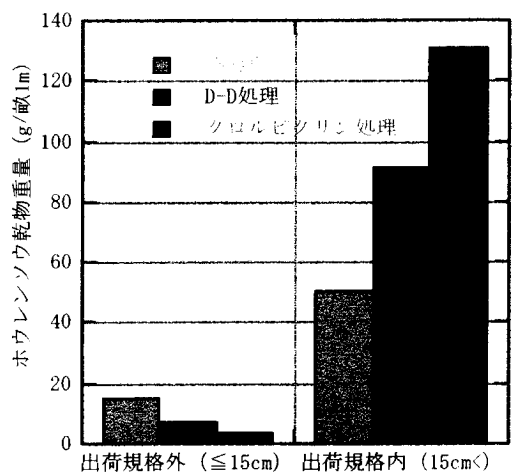


図16 異なる土壌くん蒸処理によるホウレンソウの出荷規格別収量調査 (農業環境技術研究所圃場) 2000年10月18日播種 2001年 3月4日収量調査 (規格は、JA全農ふくれん出荷規格を参考)

5. 本研究により得られた成果

本研究では、臭化メチルの処理量と大気放出量削減のため、二酸化チタン光触媒含有積層シートを作成し、夏季における実証試験を行い、大気への放出量が二酸化チタン光触媒含有積層シートを用いることで、処理量の0.9%までに削減でき、対照として行ったガスバリアー性フィルムの場合でも3.7%にまで削減できることを明らかにした。

また、種々の問題が懸念されている代替薬剤の使用地域における大気中濃度を連続的にモニタリングするために、カーボン系吸着剤を用いた捕集管を作成し、熱脱離導入装置を備えたガスクロマトグラムイオントラップ質量分析計による分析条件の最適化を行った。

園芸作地帯の大気環境中くん蒸剤濃度のモニタリングを行った結果、高い頻度で $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 以上のくん蒸剤を検出した。現在のところ、日本においてこれらくん蒸剤の一般大気環境中濃度の基準値は制定されていないが、最大でACGIH(米国産業衛生専門家会議)のTLV-TWA(時間加重平均曝露限界値)に近い濃度が検出された。このモニタリングの結果、1,3-ジクロロプロペンが1991年に米国カリフォルニア州で使用禁止になった濃度よりも高い濃度で検出されており、代替薬剤による大気汚染が予想以上に進行していることを確認した。

土壌くん蒸処理されたクロルピクリンと1,3-ジクロロプロペンの大気放出量評価を行った結果、有効成分処理量に対する積算放出量割合は、クロルピクリンで24.6%、1,3-ジクロロプロペンで16.6%であった。被覆期間が13日間と長かったため、被覆期間中に被覆資材を通した大気への放出と土壌中での分解が十分に進行したために、被覆資材撤去による大きな放出フラックスは観測されなかった。また、大気へ放出したくん蒸剤の大部分は、被覆期間中であったことから、ガスバリアー性被覆資材の適用等が、大気への放出量削減技術として有望であると考えられる。

6. 引用文献

なし

[国際共同研究等の状況]

特になし

[研究成果の発表状況]

(1) 誌上発表(学術誌・書籍)

① Y. Kobara: Farming Japan, 33, 41-44 (1999)

“Use of Photocatalysis for Agriculture”

② Y. Kobara, Y. Ishii, S. Ishihara and K. Inao: Methyl Bromide Alternatives Newsletter, United State

Department of Agriculture, July (1999) <http://www.ars.usda.gov/is/np/mba/july99/dioxide.htm>

“Reducing Methyl Bromide Emission with a Sheet Containing Titanium Dioxide”

③ 小原裕三: 農業技術体系 1999年版(追録第10号) 土壌肥料編第5-1巻8-15

「臭化メチルの使用削減・放出抑制技術」

④ Yuso Kobara, Yasuo Ishii, Heesoo Eun, Satoru Ishihara and Keiya Inao: Organohalogen Compounds, 54, 238-240 (2001)

“Estimation of some techniques of reducing methyl bromide emission form soil fumigation under the

Japanese horticultural conditions”

- ⑤ 小原裕三、Science & Technonews Tsukuba, 19-23, 61 (2002)
「光触媒を用いた土壌くん蒸剤の大気への放出量抑制方法の開発」
(2) 口頭発表
- ① Y. Kobara, Y. Ishii, S. Ishihara and K. Inao: 1999 Annual International Research Conference on Methyl Bromide Alternatives and Emissions Reductions, San Diego. USA (1999)
“Reducing Methyl Bromide Emissions from Field with a Sheet Containing Titanium Dioxide”
- ② 小原裕三、稲生圭哉、殷熙洙、石原悟、石井康雄：日本農薬学会第 25 回大会 (2000)
「二酸化チタン光触媒含有積層光触媒シートを用いた土壌くん蒸用臭化メチルの大気放出抑制技術の異なる季節での適用」
- ③ 小原裕三：第 17 回農薬環境動態研究会 (2000)
「土壌くん蒸剤の放出抑制技術」
- ④ Y. Kobara, S. Ishihara, H. Eun and Y. Ishii: 2000 Annual International Research Conference on Methyl Bromide Alternatives and Emissions Reductions, Orlando. USA (2000)
“Monitoring of Methyl Bromide Alternative Compounds in the Atmosphere”
- ⑤ 小原裕三、石井康雄、殷熙洙、石原悟：日本農薬学会第 26 回大会 (2001)
「茨城県南部園芸作地域における大気中土壌くん蒸剤濃度の測定」
- ⑥ 小原裕三、石井康雄、殷熙洙、石原悟：第 10 回環境化学討論会 (2001)
「茨城県下園芸作地域における大気中土壌くん蒸剤濃度の測定」
- ⑦ Y. Kobara, S. Ishihara, H. Eun and Y. Ishii, 2001 Annual International Research Conference on Methyl Bromide Alternatives and Emissions Reductions, San Diego. USA (2001)
“Monitoring of atmospheric fumigants in the horticultural area of Ibaraki, Japan”
- ⑧ 小原裕三、石井康雄、殷熙洙、石原悟：日本農薬学会第 27 回大会 (2002)
「茨城県下園芸作地域 (鉾田町) における大気中土壌くん蒸剤の長期連続モニタリング」
- ⑨ 小原裕三・遠藤正造・石原悟・堀尾剛・大津和久、：第 11 回環境化学討論会 (2002)
「農耕地で使用されるクロルピクリンと 1,3-ジクロロプロペンの大気放出量の圃場試験による評価」
(3) 出願特許
- ① 小原裕三、石井康雄：農業環境技術研究所；「薬剤の放出制御・抑制方法およびその資材」、特許第 2987422 号
(4) 受賞等
なし
(5) 一般への公表・報道等
なし
(6) その他の成果の普及、政策的な寄与・貢献について
特になし